

Введение

Изучение кинетики радикальной полимеризации позволяет ответить на ряд вопросов, касающихся молекулярно-массовых характеристик синтезируемых полимеров. В частности, можно сделать заключение о механизме обрыва кинетических цепей и целенаправленно изменить условия синтеза таким образом, чтобы получить полимеры в заданном диапазоне молекулярных масс.

С этой целью в работе экспериментально проверяются основные кинетические закономерности радикальной полимеризации: зависимость скорости полимеризации V_p и длины кинетической цепи от концентрации компонентов смеси (инициатора I и мономера M).

В первой части задачи определяется порядок реакции по инициатору (1-й вариант) или мономеру (2-й вариант) и устанавливается, насколько полученные значения соответствуют теоретическим представлениям. Формальное рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на начальных степенях превращения мономера в полимер (не более 15-20% от исходной концентрации мономера) предсказывает, что скорость полимеризации $V_p \sim [I]^{0.5} \cdot [M]$. Таким образом, на основании полученных данных в 1-м варианте задачи делается заключение о доминирующем механизме гибели макрорадикалов.

Во второй части задачи методом контролируемого ингибирования полимеризации оценивается длина кинетической цепи $\gamma_{кин}$, которая определяется как отношение скорости полимеризации к скорости обрыва цепи V_p/V_o .

Дилатометрический метод исследования скорости полимеризации

Оба варианта задачи исследования кинетики радикальной полимеризации ММА основаны на дилатометрическом методе измерения объема реакционной массы в ходе реакции. Поскольку плотность образующегося полимера выше плотности мономера, полимеризация виниловых мономеров по $C=C$ связи сопровождается уменьшением исходного объема смеси (порядка 20% объема при 100% конверсии мономера в полимер). Следя по мере протекания реакции за усадкой полимеризующейся системы в специальном сосуде – дилатометре, можно в любой момент времени определить степень превращения мономера в полимер, и, следовательно, оценить скорость реакции полимеризации.

Дилатометр представляет собой шарикообразный сосуд с длинной капиллярной трубкой. За изменением объема реакционной смеси следят по положению мениска

жидкости в капиллярной трубке (h_t), фиксируя его перемещения с помощью фотокамеры или катетометра.

По результатам измерений строят график зависимости смещения мениска Δh (в см) от времени t (с). Смещение мениска определяют как разницу $\Delta h = h_t - h_0$, где h_t – положение мениска в момент времени t и h_0 – максимальная высота мениска в капилляре. По углу наклона соответствующей прямой (строится только для тех значений, где идет процесс полимеризации, т.е. когда $\Delta h/\Delta t > 0$) определяется значение $\Delta h/\Delta t$ (см/с), которое позволяет рассчитать абсолютное значение скорости полимеризации V_p по уравнению:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = \frac{\Delta V \cdot \delta_M \cdot M}{V_0 \cdot \delta_M \cdot M \cdot \Delta t} = \frac{\pi \cdot r^2}{V_0 \cdot \delta_M \cdot M} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta t} \quad (1)$$

Здесь:

ΔV – изменение объема реакционной массы;

V_0 – начальный объем реакционной массы в л при 70°C, рассчитываемый из объема при 20°C (V_0') с учетом коэффициента объемного термического расширения ММА $\alpha = 0,001/\text{град}$ по формуле: $V_0 = V_0' \cdot [1 + \alpha \cdot (70 - 20)]$;

r – радиус капилляра, равный 0,2 см;

δ_M – Параметр контракции мономера при полимеризации равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера: $\delta_M = \frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_P}$;

При 70°C $\rho_M = 0,899 \text{ г/см}$ для ММА, и $\rho_P = 1,190 \text{ г/см}$ для ПММА;

M – Молекулярная масса мономера г/моль.

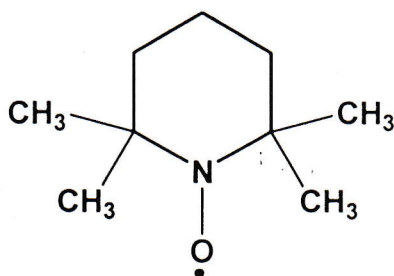
Определение скорости иницирования

Метод контролируемого ингибирования радикальной полимеризации позволяет исследовать закономерности процесса иницирования кинетических цепей и провести оценку их длины.

Для этого в реакционную массу добавляют заданное количество ингибитора радикальной полимеризации, молекулы которого могут эффективно реагировать с радикальными частицами. Образующиеся при распаде инициатора радикалы поначалу взаимодействуют с молекулами ингибитора и не дают начало кинетическим цепям. Пока накопленная концентрация образовавшихся радикальных частиц не превышает исходную концентрацию ингибитора, не наблюдается масштабной картины полимеризации и не происходит уменьшения объема реакционной смеси. Как только все молекулы ингибитора погибают на осколках инициатора, в системе появляются свободные радикалы, стартует полимеризация и наблюдается уменьшение исходного объема компонентов смеси.

Зафиксировав моменты начала полимеризации в экспериментах с ингибитором и без него, можно определить время, в течение которого сравнивались концентрация радикалов, образующихся при термическом распаде молекул инициатора, и заданная концентрация ингибитора. Таким образом можно рассчитать скорость иницирования радикальной полимеризации $V_{ин}$.

Для измерения скорости иницирования используется стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО):



Вариант 1

Цель работы: *Определение порядка реакции по инициатору и оценка длины кинетической цепи при полимеризации метилметакрилата в массе.*

Реактивы *Метилметакрилат (ММА), инициатор (ДАК), раствор ингибитора ТЕМПО в ММА ($c=0,005$ моль/л), хлороформ.*

Приборы и посуда *Термостат, катетометр, секундомер, дилатометр (с объемом около 10 мл), колба плоскодонная на 50 мл, цилиндры мерные на 10 и 25 мл, стакан на 50 мл, пипетки на 2 и 10 мл, дозаторы на 5 и 10 мл, часовое стекло, воронка коническая, воронка капиллярная, весы аналитические, шпатель.*

Методика работы

Включение термостата

Включить термостат и установить температуру 60°C, при которой исследуется кинетика полимеризации ММА.

Приготовление исходного раствора инициатора в ММА

Исходный раствор А с концентрацией ДАК 0,01 г/мл готовят в 15 мл ММА. Необходимую для этого навеску ^{инициатора} (ПБ) взвесить на часовом стекле на аналитических весах и пересыпать, используя коническую воронку, в плоскодонную колбу на 50 мл. Затем смыть инициатор с воронки 15 мл ММА. Перемешивая раствор, добиться полного растворения инициатора.

Приготовление составов для исследований

Составы для исследований готовят в стаканчике на 50 мл смешением частей исходного раствора (А), чистого ММА (В) и раствора ингибитора (ТЕМПО) в ММА (С) непосредственно перед каждым испытанием.

Соответствующие объемы компонентов А, В, и С отбирают с помощью мерных пипеток и дозаторов и переносят в стаканчик, после чего раствор перемешивают для достижения однородности. Объем состава для исследований всегда равен 10 мл.

Составы для исследований приведены в таблице ниже.

	<i>A</i> , мл	<i>B</i> , мл	<i>C</i> , мл
I эксперимент	2	8	-
II эксперимент	4	5	1
III эксперимент	8	2	-

Внимание: после использования пипеток необходимо их промыть хлороформом и высушить. Каждый последующий компонент можно отбирать только чистой и сухой пипеткой!

Заполнение дилатометра

Состав для исследований из стаканчика на 50 мл переливают в дилатометр. Для этого используют капиллярную воронку. Аккуратно заполняют шарик дилатометра, следя за тем, чтобы в капилляре не возникало пробок жидкости, а воздух свободно выходил наружу. Заполнение прекращают, когда мениск жидкости в капилляре поднимается примерно на 1 см над шариком дилатометра.

Помещение дилатометра в термостат

Заполненный исследуемым составом дилатометр строго вертикально закрепить в лапке штатива. Затем лапку с дилатометром аккуратно опустить по штативу в термостат и включить секундомер.

Положение мениска в капилляре дилатометра следует проводить с интервалом 1 - 2 минуты.

В первые минуты эксперимента подъем мениска по капилляру дилатометра обусловлен тепловым расширением жидкости. После начала полимеризации реакционный объем в дилатометре будет уменьшаться, вследствие чего мениск в капилляре станет перемещаться вниз.

Завершение эксперимента

Эксперимент заканчивают, когда мениск опускается не менее чем на 10 мм от уровня своего максимального положения (**или когда преподаватель сообщает о завершении эксперимента!**).

После окончания измерений, необходимо как можно скорее удалить реакционную массу из дилатометра. Затем промыть дилатометр и всю посуду, которую использовали, хлороформом и высушить на сушилке. После чего переходят к исследованию следующего состава или завершают работу.

Оформление результатов

Определение порядка реакции

В программе EXCEL, для каждого эксперимента строят следующую табличку 1:

№1 (номер эксперимента).

1	2	3
Время (с)	h_t (см)	$(h_t - h_0)$ (см)

Здесь h_t – это положение мениска в момент времени t , а h_0 – минимальное значение высоты мениска, зарегистрированное за все время эксперимента.

Далее на одном графике построить зависимости Δh (3-ый столбец) от t (1-ой столбец) для каждого эксперимента.

Затем добавить уравнения линейной регрессии, и вывести значения на график 1.

Важно! Начальные точки положения мениска, которые не ложатся на прямолинейную зависимость необходимо исключить из расчета, чтобы получить хороший коэффициент корреляции.

Соответственно, для каждого эксперимента определить величину тангенса угла наклона прямолинейной зависимости $\Delta h / \Delta t$, которую используют для расчета скорости полимеризации по формуле 3.

Далее заполнить следующую таблицу 2:

	1	2	3	4
Номер эксперимента	$[I]$ (моль/л)	$\text{LOG}[I]$ (моль/л)	V_p (моль/л*с)	$\text{LOG}(V_p)$ (моль/л*с)

По данным таблицы 2 построить график 2 зависимости $\text{LOG}(V_p)$ от $\text{LOG}[I]$ и по наклону определить порядок реакции полимеризации MMA по инициатору.

Определение времени ингибирования и оценка скорости инициирования

Из уравнений линейной регрессии зависимости Δh от t для 2-го и 3-го экспериментов найти время, отсекаемое на оси абсцисс t , при условии $\Delta h = 0$

Для 3-го эксперимента полученная величина будет соответствовать времени термостатирования реакционной смеси до начала реакции полимеризации.

Для 2-го эксперимента, рассчитанное значение будет также включать, кроме времени термостатирования, время ингибирования. Из разницы t_2 и t_3 , определить $t_{инг}$, которое используется для расчета скорости инициирования $V_{ин}$ по формуле:

$V_{ин} = [\text{ТЕМПО}] / t_{инг}$, где $[\text{ТЕМПО}]$ – мольная концентрация ингибитора в реакционной смеси (необходимо учесть разбавление исходного раствора ТЕМПО!).

Определив величину скорости инициирования $V_{ин}$, рассчитать значение константы распада $k_{расп.}$ по формуле:

$$k_{расп.} = \frac{V_{ин}}{2 \cdot f \cdot [I]},$$

приняв f (эффективность инициирования) за 0,5.

Определение длины кинетической цепи

Длину кинетической цепи $\Upsilon_{кин}$ определяют из отношения скорости роста цепи V_p к скорости обрыва V_o :

$$\Upsilon_{кин} = V_p / V_o.$$

Поскольку условие квазистационарности концентрации макрорадикалов предполагает равенство скоростей инициирования и обрыва, V_o заменяют на скорость инициирования $V_{ин}$.

Задание

1. Для сдачи задачи представить графики 1, 2 и таблицу 2.
2. Сделать выводы по полученным результатам.
3. Дать ответы на следующие вопросы:

а). На чем основано определение скорости инициирования?

б). В чем отличие константы инициирования от константы распада инициатора?

в). Какую информацию дает величина длины кинетической цепи?