

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет**

кафедра высокомолекулярных соединений

М.Б.Лачинов, Б.А.Королев, А.В.Оленин

**Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры высокомолекулярных соединений**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ К ПРАКТИЧЕСКИМ
РАБОТАМ ПО СИНТЕЗУ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

(часть 2)

**Под редакцией
проф. д.х.н В.П.Шибеева**

Москва -2002

"Методические разработки к практическим работам по синтезу полимеров" предназначены для внутреннего пользования в общем практикуме по высокомолекулярным соединениям на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова. Разработки содержат методические указания для выполнения студентами практических работ в разделе синтеза полимеров и состоят из 2 частей. Экспериментальным работам (часть 2) предшествует теоретический раздел (часть 1), в котором содержатся основные сведения, необходимые для выполнения работ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
<u>Экспериментальная часть</u>	
Задача 1. Кинетика радикальной полимеризации на начальных стадиях превращения.....	5
<u>Вариант 1.</u> Определение порядка скорости радикальной полимеризации по скорости инициирования.....	9
<u>Вариант 2.</u> Определение порядка скорости радикальной полимеризации по концентрации мономера.....	10
<u>Вариант 3.</u> Определение скорости инициирования радикальной полимеризации методом ингибирования.....	12
Задача 2. Радикальная полимеризация стирола в эмульсии.....	14
Задача 3. Радикальная сополимеризация.....	19
Задача 4. Математическое моделирование бинарной сополимеризации при больших степенях превращения.....	22
Задача 5. Катионная полимеризация.....	32
Задача 6. Полиэтерификация.....	34
Задача 7. Полиамидирование.....	38
Задача 8. Неравновесная поликонденсация на границе раздела фаз.....	39

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задача 1. Кинетика радикальной полимеризации на начальных стадиях превращения

Теоретическая часть

Задача состоит из трех самостоятельных вариантов:

1 - определение порядка скорости реакции полимеризации по концентрации инициатора; **2** - определение порядка скорости реакции полимеризации по концентрации мономера; **3** - измерение скорости реакции иницирования методом ингибирования.

Все три варианта объединены общей целью изучения кинетики радикальной полимеризации на начальных стадиях превращения и общим dilatометрическим методом измерения скорости реакции. Совместные результаты этих работ позволяют экспериментально проверить основное уравнение скорости радикальной полимеризации:

$$V_{nm} = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_o^{0.5}} V_{ин}^{0.5} [M] \quad (1)$$

и определить его параметры: порядок реакции по концентрации инициатора и мономера, скорость иницирования и отношение констант $k_p / k_o^{0.5}$. Эти данные позволяют судить о механизме элементарных актов реакции и рассчитать длину кинетической цепи:

$$\nu = \frac{V_{nm}}{V_{ин}}, \quad (2)$$

которая равна среднему числу мономерных звеньев, присоединяющихся к фрагменту инициатора за время развития цепи.

В качестве мономера используется метилметакрилат (ММА) или стирол (СТ), в качестве инициатора динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) или пероксид бензоила (ПБ). При определении порядка реакции по мономеру растворителем является толуол. При измерении скорости иницирования методом ингибированной полимеризации ингибитором служит стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО).

Дилатометрический метод измерения скорости полимеризации

Полимеризация виниловых мономеров по С=C связи сопровождается уменьшением объема (порядка 20% от объема мономера при 100% конверсии) реакционной смеси, что обусловлено разностью в плотностях мономера и полимера. Поэтому, следя за усадкой полимеризующейся системы в реакционном сосуде (дилатометре) в ходе

реакции, можно определить степень превращения к данному моменту времени, а, следовательно, и скорость реакции. По результатам измерений строят график $h=h(t)$ и по углу наклона соответствующей прямой находят значение dh/dt , которое позволяет рассчитать скорость реакции по уравнению:

$$V_{nm} = \frac{10^3 \pi r^2}{V \delta_M M} \cdot \frac{dh}{dt} \quad (\text{моль/лс}) \quad (3)$$

где M – молекулярная масса мономера, V – начальный объем реакционной массы в мл при температуре T , получаемый из объема при $T_o=20^\circ\text{C}$ (V_o) с учетом коэффициента теплового расширения мономера (для ММА $\alpha=0.001$ мл/град) по формуле: $V = V_o(1 + \alpha(T - T_o))$, r – радиус дилатометра в см, δ_M – параметр, связанный с контракцией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, т.е. $\delta_M = 1/\rho_M - 1/\rho_{\text{п}}$. При 60°C для ММА $\rho_M=0.899$ г/см³, для ПММА $\rho_{\text{п}}=1.190$ г/см³. При 70°C для Ст $\rho_M=0.860$ г/см³, для ПС $\rho_{\text{п}}=1.046$ г/см³.

Методика дилатометрического метода исследования.

1. Подготовка катетометра к работе.

Катетометр состоит из вертикальной колонки на треножнике, по которой перемещается измерительная каретка (4) со зрительной трубой (2) и расположенным внутри нее микроскопом для регистрации измеряемых параметров.¹

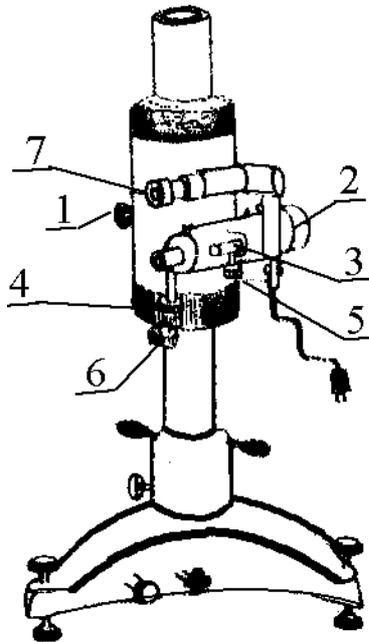


Рис. 1. Общий вид катетометра КМ-6.

- 1- фиксирующий винт,
- 2 - зрительная труба,
- 3 – окуляр для установки горизонтального уровня,
- 4 – измерительная каретка,
- 5 – винт установки горизонтального уровня,
- 6 – регулирующий винт шкалы катетометра,
- 7 – окуляр шкалы катетометра.

¹ Цифры указаны на катетометрах, установленных на рабочих столах.

Предварительно проверяют вертикальность установки колонки катетометра по круглому уровню в нижней части станины прибора и регулируют ее с помощью винтов на концах треножника. Расстояние объектива зрительной трубы от измеряемого объекта должно быть 34—38 см для КМ-6 и 71—85 см для КМ-5. Включают катетометр в сеть переменного тока 220В.

Далее, пользуясь винтом (1), устанавливают измерительную каретку так, чтобы зрительная труба была направлена на среднюю часть узкой трубки дилатометра.

Устанавливают зрительную трубу в горизонтальное положение по цилиндрическому уровню. Для этого, наблюдая в лупу (3), винтом (5) совмещают изображения половинок пузырька в одну общую дугу. Фокусируют зрительную трубу на трубку дилатометра вращением маховика (6).

2. Заполнение дилатометра.

С помощью воронки с оттянутым концом заполняют дилатометр, не вынимая его из термостатирующей жидкости, приготовленным раствором так, чтобы после теплового расширения мениск жидкости находился в средней части узкой трубки дилатометра. Объем введенного раствора записывают в рабочий журнал. Закрывают дилатометр стеклянной пробкой и включают секундомер.

В первые минуты после заполнения дилатометра смещение мениска обусловлено, в основном, увеличением объема реакционной смеси из-за расширения жидкости при нагревании. Поэтому измерения начинают через 5-6 минут после заполнения дилатометра.

3. Выполнение измерений.

Точную наводку зрительной трубы на мениск жидкости в дилатометре производят с помощью микрометрического винта 6 при закрепленном винте 1. Трубу наводят так, чтобы середина мениска располагалась посередине углового биссектора на уровне горизонтального штриха сетки зрительной трубы.

Осуществив точную наводку, записывают время и снимают показание высоты (h) с помощью зрительной трубы катетометра. На рис. 2 приведены шкалы для обоих типов катетометров КМ-5 и КМ-6.

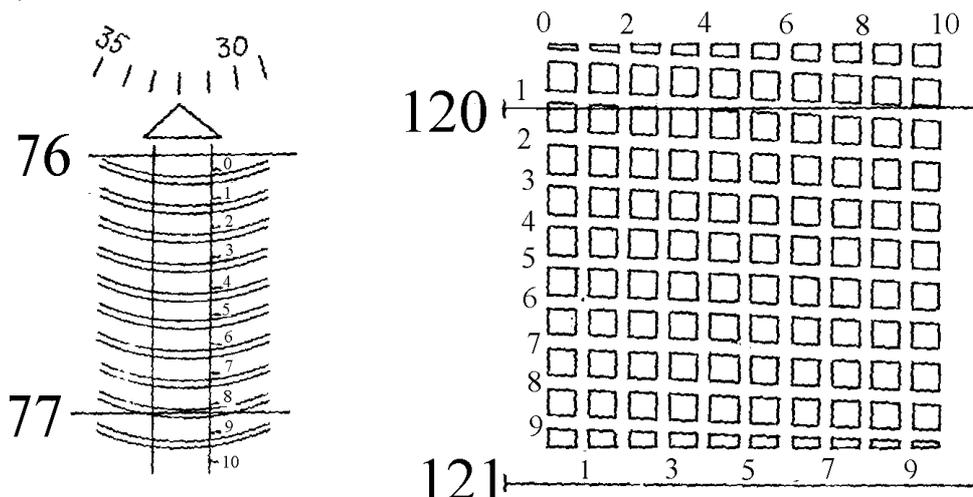


Рис.2 Вид шкалы катетометра КМ-5 (а) и КМ-6 (б).

В поле зрения микроскопа катетометра КМ-5 (рис.2а) видны два штриха миллиметровой шкалы, обозначенные крупными цифрами (например, "76" и "77"), неподвижная вертикальная шкала десятых долей миллиметра с делениями от "0" до "10", круговая шкала сотых и тысячных долей миллиметра и десять двойных витков спирали. Чтобы произвести отсчет, необходимо посредством маховичка б подвести двойной виток спирали так, чтобы миллиметровый штрих, находящийся в зоне двойных витков, оказался посередине между линиями витка. Цифра около миллиметрового штриха даст целые мм, десятые доли читаются по малой вертикальной шкале от "0" до миллиметрового штриха в зоне двойных витков, сотые и тысячные доли мм – по верхней круговой шкале. Например, на рис.2а отсчет: 76.832.

В поле зрения микроскопа катетометра КМ-6 (рис. 2б) видны два штриха миллиметровой шкалы, обозначенные крупными цифрами (например, "120" и "121") и масштабная сетка. Целые миллиметры читаются против миллиметрового штриха, десятые доли мм – по вертикальной шкале (0 – 9) сетки от нулевого биссектора до миллиметрового штриха, сотые и тысячные доли мм – по горизонтальной шкале сетки там, где миллиметровый штрих располагается посередине биссектора. Например, на рис.2б отсчет: 120.160.

Измерения производят через произвольные интервалы времени (примерно через 1-3 мин) в течение 30 мин, чтобы получить 10-15 точек. При обработке результатов измерений использовать МНК.

Первый и второй варианты задачи могут быть выполнены по заданию преподавателя с заменой мономера на стирол, а инициатора на пероксид бензоила.

Вариант 1. *Определение порядка скорости радикальной полимеризации по скорости инициирования.*

Цель работы: Проверка уравнения скорости радикальной полимеризации. Определение порядка скорости реакции полимеризации метилметакрилата в массе по концентрации инициатора.

Реактивы: Метилметакрилат (перегнаный), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (перекристаллизованный), толуол, инертный газ (Ar или N₂).

Приборы и посуда: Термостат, катетометр, секундомер, дилатометр стеклянный на 10 мл, колбы конические на 30-50 мл (2 шт.), цилиндры мерные на 10 и 25 мл, воронка с оттянутым концом, часовое стекло, груша резиновая.

Методика работы.

Включают термостат, установив предварительно на контактном термометре температуру 60°C.

Для определения порядка скорости реакции полимеризации по концентрации инициатора последовательно измеряют скорости полимеризации метилметакрилата (ММА) в блоке при трех концентрациях инициатора (ДАК). Сначала готовят 25 мл исходного раствора ДАК в ММА концентрации 0.005 г/мл. Необходимую для этого навеску ДАК взвешивают на часовом стекле на аналитических весах и растворяют в ММА. Другие рабочие растворы готовят перед их измерением из исходного раствора согласно таблице:

Концентрация инициатора в рабочем растворе		Объем в мл	
г/мл	моль/л	исх. раствора ДАК в ММА (с=0.005 г/мл)	чистого ММА
0.005		12	—
0.003		9	6
0.001		3	12

Пустой чистый, сухой дилатометр закрепляют в лапке штатива (обязательно используя резиновую прокладку) так, чтобы шарик и нижняя часть (не более 1 см) трубки дилатометра были погружены в термостатирующую жидкость. Далее готовят катетометр к работе, заполняют дилатометр (предварительно продувают рабочий раствор инертным газом в течение 10-15 мин) и проводят измерения по методике, описанной выше. По завершении измерений реакционную смесь быстро выливают из дилатометра, выдавливая жидкость с помощью груши с капилляром, споласкивают дилатометр и

капилляр растворителем, просушивают и готовят к измерениям с другим составом реакционной смеси.

Выполняют аналогичные измерения с раствором инициатора в мономере концентраций 0.003 и 0.001 г/мл. После окончания всех измерений выливают содержимое дилатометра в банку для слива, моют дилатометр, капилляр и другую использованную посуду растворителем и сушат на воздушной сушилке.

Результаты измерений для трех концентраций инициатора записывают в таблицу:

[I ₁]= , log[I ₁]=			[I ₂]= , log[I ₂]=			[I ₃]= , log[I ₃]=		
t, мин	h(t), мм	h _i -h _o , мм	t, мин	h(t), мм	h _i -h _o , мм	t, мин	h(t), мм	h _i -h _o , мм
V ₁ = (моль/(л·с)) log V ₁ =			V ₂ = (моль/(л·с)) log V ₂ =			V ₃ = (моль/(л·с)) log V ₃ =		

Обработка результатов.

В одних осях координат строят три графика зависимостей h_i-h_o (мм) от времени t (мин) для трех концентраций инициатора. Для каждой прямой находят тангенс угла наклона dh/dt (мм/мин), пересчитав полученные значения в (см/с), подставляют их в формулу (3) и рассчитывают скорости полимеризации в моль/(л·с).

Для определения порядка скорости реакции по концентрации инициатора строят зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора в логарифмических координатах, тангенс угла наклона этой прямой равен искомой величине порядка.

Задание: Написать уравнение реакций всех элементарных стадий полимеризации ММА в присутствии ДАК. На основании полученного значения порядка реакции по концентрации инициатора сделать вывод о механизме обрыва растущих цепей.

Вариант 2. *Определение порядка скорости радикальной полимеризации по концентрации мономера.*

Цель работы: Проверка уравнения скорости радикальной полимеризации. Определение порядка скорости реакции полимеризации метилметакрилата в толуоле по концентрации мономера в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты.

Реактивы: Метилметакрилат (перегнаный), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (перекристаллизованный), толуол, инертный газ (Ar или N₂).

Приборы и посуда: Термостат, катетометр, секундомер, дилатометр стеклянный на 10 мл, колбы конические на 30-50 мл (2 шт.), цилиндры мерные на 10 и 25 мл, воронка с оттянутым концом, часовое стекло, груша резиновая.

Методика работы.

Включают термостат, установив предварительно на контактном термометре температуру 60°C.

Для определения порядка скорости реакции полимеризации по концентрации мономера необходимо приготовить реакционные смеси с постоянной концентрацией инициатора (ДАК) и разными концентрациями мономера (ММА). Сначала готовят по 20 мл растворов одинаковой концентрации (0.002 г/мл) инициатора в мономере и в растворителе – толуоле.

Необходимые для этого навески ДАК взвешивают на часовом стекле на аналитических весах и растворяют одну в ММА, другую в толуоле. Другие рабочие растворы готовят перед их измерением, смешивая в разных соотношениях исходные растворы ДАК в ММА и в толуоле согласно таблице:

Концентрация мономера в рабочем растворе, моль/л	Объем в мл	
	исх. раствора ДАК в ММА с=0.002 г/мл	исх. Раствора ДАК в толуоле с=0.002 г/мл
	6	6
	3	9
	9	3

Пустой чистый, сухой дилатометр закрепляют в лапке штатива (обязательно используя резиновую прокладку) так, чтобы шарик и нижняя часть (не более 1 см) трубки дилатометра были погружены в термостатирующую жидкость. Далее готовят катетометр к работе, заполняют дилатометр (предварительно продувают рабочий раствор инертным газом) и проводят измерения по методике, описанной выше. По завершении измерений реакционную смесь быстро выливают из дилатометра, выдавливая жидкость с помощью груши с капилляром, споласкивают дилатометр и капилляр растворителем, просушивают и готовят к измерениям с другим составом реакционной смеси.

Выполняют аналогичные измерения с растворами двух других концентраций мономера. После окончания всех измерений выливают содержимое дилатометра в банку для слива, моют дилатометр, капилляр и другую использовавшуюся посуду растворителем и сушат на воздушной сушилке.

Результаты измерений для трех концентраций мономера записывают в таблицу:

[M ₁] = , log[M ₁] =			[M ₂] = , log[M ₂] =			[M ₃] = , log[M ₃] =		
t, мин	h(t), мм	h ₁ -h ₀ , мм	t, мин	h(t), мм	h ₁ -h ₀ , мм	t, мин	h(t), мм	h ₁ -h ₀ , мм
V ₁ = (моль/(л·с))			V ₂ = (моль/(л·с))			V ₃ = (моль/(л·с))		
log V ₁ =			log V ₂ =			log V ₃ =		

Обработка результатов.

В одних осях координат строят три графика зависимостей h_1-h_0 (мм) от времени t (мин) для трех концентраций инициатора. Для каждой прямой находят тангенс угла наклона dh/dt (мм/мин), пересчитав полученные значения в (см/с), подставляют их в формулу (3) и рассчитывают скорости полимеризации в моль/(л·с).

Для определения порядка скорости реакции по концентрации мономера строят зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в логарифмических координатах, тангенс угла наклона этой прямой равен порядку реакции по концентрации мономера. При обработке результатов измерений использовать МНК.

Задание: Написать уравнение реакций всех элементарных стадий полимеризации ММА в присутствии ДАК. На основании полученного значения порядка скорости реакции по концентрации мономера сделать вывод об участии мономера в элементарных стадиях полимеризации.

Данный вариант задачи, как и предыдущий, могут быть выполнены по заданию преподавателя с заменой мономера на стирол, а инициатора на пероксид бензоила.

Вариант 3. *Определение скорости инициирования радикальной полимеризации методом ингибирования.*

Цель работы: Измерение скорости реакции инициирования методом ингибированной полимеризации. Определение длины кинетической цепи.

Реактивы: Метилметакрилат (перегнаный), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (перекристаллизованный), раствор ингибитора 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) в мономере концентрации 0.0032 моль/л, толуол, инертный газ (Ar или N₂).

Приборы и посуда: Термостат, катетометр, секундомер, дилатометр стеклянный на 10 мл, колбы конические на 30-50 мл (2 шт.), цилиндры мерные на 10 и 25 мл, воронка с оттянутым концом, часовое стекло, груша резиновая.

Методика работы.

Включают термостат, установив предварительно на контактном термометре температуру 60°C.

Для определения скорости иницирования методом ингибирования необходимо приготовить реакционные смеси с постоянной концентрацией инициатора (ДАК) и разными концентрациями ингибитора (ТЕМПО). Для этого готовят 20 мл раствора ДАК в мономере концентрации 0.004 г/мл. Необходимую навеску ДАК взвешивают на часовом стекле на аналитических весах и растворяют в ММА.

Рабочие растворы с разными концентрациями ингибитора готовят перед их измерением, смешивая в разных соотношениях исходный раствор ДАК в ММА, чистый ММА и раствор ТЕМПО в ММА согласно таблице:

Концентрация ингибитора в рабочем растворе, моль/л	Объем в мл		
	исх. раствора ДАК в ММА с=0.004 г/мл	чистого ММА	исх. раствора ТЕМПО в ММА с=0.002 г/мл
	6	6	—
	6	5.5	0.5
	6	5.25	0.75

Пустой чистый, сухой дилатометр закрепляют в лапке штатива (обязательно используя резиновую прокладку) так, чтобы шарик и нижняя часть (не более 1 см) трубки дилатометра были погружены в термостатирующую жидкость. Далее готовят катетометр к работе, заполняют дилатометр (предварительно продувают рабочий раствор инертным газом) и проводят измерения по методике, описанной выше. По завершении измерений реакционную смесь быстро выливают из дилатометра, выдавливая жидкость с помощью груши с капилляром, споласкивают дилатометр и капилляр растворителем, просушивают и готовят к измерениям с другим составом реакционной смеси.

Выполняют аналогичные измерения с растворами двух других концентраций ТЕМПО. После окончания всех измерений выливают содержимое дилатометра в банку для слива, моют дилатометр, капилляр и другую использовавшуюся посуду растворителем и сушат на воздушной сушилке.

Результаты измерений для трех рабочих растворов записывают в таблицу:

[ТЕМПО] = 0			[ТЕМПО] =			[ТЕМПО] =		
t, мин	h(t), мм	h _i -h ₀ , мм	t, мин	h(t), мм	h _i -h ₀ , мм	t, мин	h(t), мм	h _i -h ₀ , мм
V ₁ = (моль/(лс))			V ₂ = (моль/(лс))			V ₃ = (моль/(лс))		

Обработка результатов.

В одних осях координат строят три графика зависимостей h_t-h_0 (мм) от времени t (мин) для неингибированной полимеризации и двух концентраций ингибитора. Для случая неингибированной полимеризации находят тангенс угла наклона dh/dt (мм/мин), пересчитав полученные значения в (см/с), подставляют их в формулу (3) и рассчитывают скорость полимеризации в моль/(л·с). По кинетическим кривым полимеризации в присутствии ингибитора находят индукционные периоды. Для определения скорости инициирования строят зависимость индукционного периода от концентрации ингибитора. Эта зависимость отсекает на оси ординат отрезок порядка 5-8 минут, который обусловлен начальным расширением реакционной смеси при термостатировании. Из этой зависимости определяют скорость инициирования и далее рассчитывают константу распада ДАК при 60°C, приняв эффективность инициирования $f=0.5$, согласно соотношениям: $V_{ин} = \frac{d([ТЕМПО])}{d(\tau_{инг})}$ и $k_{расп} = \frac{V_{ин}}{2f[ДАК]}$.

Зная скорость неингибированной полимеризации и скорость инициирования, определяют длину кинетической цепи по уравнению (2) и величину отношения $k_p/k_o^{0.5}$ из формулы (1).

Задание: Написать уравнение реакций всех элементарных стадий полимеризации ММА в присутствии ДАК и ТЕМПО. Объяснить ход кинетических зависимостей радикальной полимеризации в присутствии ингибитора и без него.

Задача 2. Радикальная полимеризация стирола в эмульсии

Цель работы: Исследование кинетики эмульсионной полимеризации стирола в присутствии персульфата калия методом определения размера и числа частиц латекса.

Реактивы: Стирол (перегнанный), персульфат калия, олеат натрия чистый, 1.3 % водный раствор дигидрофосфата натрия, 15 % водный раствор хлористого натрия, ацетон.

Приборы и посуда: Весы торсионные (ВТ) с подвижным столиком и колечком, термостат типа Т-16, шкаф сушильный вакуумный, магнитная мешалка типа ММ-3М, электромеханическая мешалка, колба трехгорлая на 100 мл, колба коническая на 100 мл, обратный холодильник, бюретка на 15 мл, пипетки на 10 мл и на 5 мл, цилиндр, мерный стакан на 50 мл, шпатель, часовое стекло.

Теоретическая часть

Изучение кинетики эмульсионной полимеризации в предлагаемой задаче основано на определении числа и размера частиц латекса на промежуточной и конечной стадиях процесса.

Размеры частиц латекса определяют исходя из того, что их поверхность заполнена молекулами эмульгатора не полностью, а частично. Это происходит потому, что при полимеризации объем частиц значительно увеличивается в сравнении с объемом исходных мицелл. Поверхностное натяжение таких частиц существенно больше поверхностного натяжения частиц латекса, полностью насыщенных эмульгатором. Следовательно, титруя латекс раствором эмульгатора и определяя минимальное значение поверхностного натяжения, можно определить момент насыщения латекса эмульгатором. Это состояние называется точкой критической концентрации мицеллообразования (ККМ). При дальнейшем увеличении концентрации эмульгатора в системе эмульгатор будет расходоваться уже на образование собственных мицелл. Типичная кривая титрования латекса эмульгатором методом поверхностного натяжения приведена на рис.3

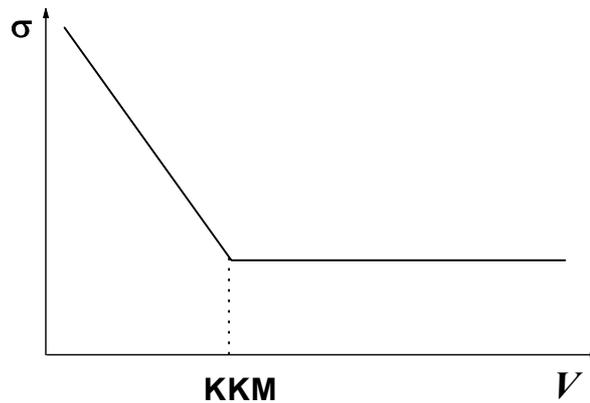


Рис. 3 Кривая титрования латекса.

Если известна исходная концентрация эмульгатора в реакционной среде и количество эмульгатора, пошедшее на титрование до ККМ, то можно вычислить количество эмульгатора (в молях), необходимое для насыщения поверхности латексных частиц.

Далее предполагается, что площадь, которую занимает одна молекула эмульгатора в насыщенном адсорбированном слое латексных частиц, составляет 50 \AA^2 ; исходя из этого определяют удельную поверхность частиц 1 г латекса — $S_{y\partial}$.

$$S_{y\partial} (\text{\AA}^2 / \text{г}) = A_S * N_A * n \quad (4)$$

где A_S – площадь, занимаемая 1 молекулой эмульгатора (50 \AA^2), N_A – число Авогадро (6.02×10^{23}), n – количество молей эмульгатора, необходимое для насыщения поверхности 1 г частиц латекса.

При определении $S_{y\partial}$ из данных титрования необходимо учесть количество эмульгатора, содержащегося в исходной реакционной смеси.

Полученная величина $S_{y\partial}$ однозначно определяет средний диаметр частиц латекса d_v , поскольку плотность их равна плотности аморфного полистирола ($\rho_n = 1.071 \text{ г/см}^3$)

$$d_v = \frac{6}{S_{y\partial} \rho_n} \quad (5)$$

Это отношение можно получить, зная, что площадь и объем одной сферической частицы соответственно равны:

$$S_0 = \pi d_v^2 \quad V = \frac{\pi d_v^3}{6} \quad (6)$$

Величина, обратная плотности $1/\rho_n = V_{y\partial}$, равна объему 1 г сферических частиц латекса диаметром d_v , общая площадь которых равна $S_{y\partial}$.

Определив d_v и поверхность одной частицы S_0 , рассчитывают общую поверхность S_{Σ} , занимаемую молекулами эмульгатора в 100 мл водной фазы:

$$S_{\Sigma} (\text{\AA}^2 / 100 \text{ мл H}_2\text{O}) = A_S * N_A * n \quad (7)$$

где n – число молей эмульгатора, необходимое для насыщения поверхности частиц латекса в 100 мл водной фазы.

Для нахождения n учитывают количество эмульгатора (m_1) и воды, содержащихся в пробе, а также количество эмульгатора (m_2) и воды, добавленные при титровании.

В последнюю очередь определяют число частиц латекса в 100 мл водной фазы к моменту отбора пробы:

$$N = \frac{S_{\Sigma}}{S_0} \quad (8)$$

Методика работы

Выполнение работы начинают с приготовления водного раствора эмульгатора: 2 г олеата натрия растворяют в 33 мл дистиллированной воды при перемешивании с помощью магнитной мешалки при температуре 30–40°C. В трехгорлую колбу, снабженную электромеханической мешалкой и обратным холодильником, при энергичном перемешивании приливают 33 мл приготовленного раствора эмульгатора и 20 мл сти-

рола. После образования эмульсии в колбу добавляют 3.5 мл 1.3 % водного раствора дигидрофосфата натрия для стабилизации реакционной смеси и 0.25 г инициатора – персульфата калия (инициатор с часового стекла в колбу следует перенести количественно!), а также 9.5 мл дистиллированной воды.

Реакционную колбу помещают в водяной термостат, нагретый до температуры 75°C, и отмечают время начала реакции. Через 45, 60, 75, 90 мин от начала реакции отбирают пробы, каждую объемом 10 мл. Для взятия проб пользуются пипетками, снабженными резиновыми грушами. Перед отбором каждой пробы выключают мешалку. Затем опускают пипетку до дна колбы, отбирают 10 мл раствора и выливают 5 мл в предварительно взвешенный стаканчик емкостью 50 мл для определения выхода полимера, а другие 5 мл пробы – в специальный стаканчик для определения поверхностного натяжения. Снова включают мешалку и продолжают реакцию.

Поверхностное натяжение и выход полимера определяют согласно методике, описанной ниже.

Для определения числа частиц латекса в процессе полимеризации взятые пробы титруют 8.1 % водным раствором эмульгатора. Титрование проводят, параллельно измеряя поверхностное натяжение раствора по методу отрыва кольца с помощью торсионных весов. В стаканчик при перемешивании на магнитной мешалке добавляют по 0.3 мл раствора эмульгатора и через 2-3 мин измеряют поверхностное натяжение.

Порядок работы на торсионных весах

1. Устанавливают весы в вертикальное положение по сферическому уровню с помощью двух установочных весов на концах треножника.
2. Освобождают арретир, сдвигая рычаг в направлении надписи “открыто”.
3. На коромысло с правой стороны весов помещают крючок и тонкое металлической кольцо. Под кольцо на подъемный столик ставят чашечку с рабочим раствором.
4. Приводят измерительную стрелку весов к нулевому значению, для чего вручную поворачивают по часовой стрелке кольцо в центре перед защитным стеклом прибора.
5. Включают весы в сеть переменного тока 220 В.
6. С помощью маховичка, расположенного под подъемным столиком, поднимают стакан с пробой так, чтобы металлической кольцо погрузилось в рабочий раствор; затем медленно спускают столик с раствором на несколько рисок (число рисок запомнить! Оно должно быть постоянным!), добиваются такого положения кольца, при котором кольцо покоится на поверхности жидкости, но не отрывается от нее.

7. Дальнейший подъем кольца осуществляют плавно с помощью моторчика, для чего нажимают и держат нажатой кнопку на передней выступающей части прибора. В момент отрыва кольца, который фиксируют визуально, кнопку отпускают. Отсчет снимают по внешней круговой шкале.

8. Измерение необходимо повторить до полной сходимости результатов.

9. По окончании работы необходимо выключить прибор, застопорить стрелку и промыть колечко бензолом.

Этим методом определяют силу, необходимую для отрыва стандартного металлического кольца от поверхности жидкости. Отобранную пробу в стаканчике ставят на подвижный столик, укрепленный под рычагом весов, и производят измерение поверхностного натяжения. Каждое измерение проводят пять раз. Титрование ведут до тех пор, пока поверхностное натяжение не перестанет изменяться. Данные заносятся в таблицу.

Время взятия пробы, мин	№ пробы	Количество эмульгатора m , израсходованного на титрование (мл)	Поверхностное натяжение σ , мГ

Определение выхода полимера: для осаждения полистирола к оставшимся 5 мл пробы добавляют при перемешивании 0.5 мл насыщенного раствора алюмоаммонийных квасцов. Осадок полимера фильтруют и сушат до постоянного веса. При расчете выхода полимера необходимо учитывать массу алюминиевого мыла, осаждающегося вместе с полистиролом.

Обработка результатов

По данным таблицы строится график, точка перегиба на котором соответствует ККМ. Зная общее количество эмульгатора, адсорбированного 1 г полимера при достижении ККМ в растворе, определяют зависимость размера и числа частиц латекса от степени превращения. Для этого необходимо рассчитать следующие величины:

1. m_1 – исходное количество эмульгатора в пробе (в г);
2. m_2 – количество эмульгатора, пошедшее на титрование пробы до достижения ККМ (в г);
3. q_i – степень превращения стирола в пробах, учесть, что с полимером соосаждается эмульгатор (в %);
4. n – количество молей эмульгатора, адсорбированного 1г полимера $n=(m_1+m_2)/M_э$, где $M_э$ – молекулярная масса эмульгатора;

5. d_V – диаметр частиц латекса по формуле (5);
6. $S_{уд}$ – удельную поверхность 1 г частиц по формуле (4);
7. S_o – поверхность одной частицы латекса по формуле (6);
8. S_Z – общую поверхность частиц в 100 мл водной фазы по формуле (7);
9. N – число частиц, содержащихся в 100 мл водной фазы по формуле (8).

Полученные результаты вносят в таблицу.

Время отбора пробы (мин)	Выход полимера (%)	Диаметр частиц латекса (Å^2)	$S_{уд}$, $\text{Å}^2/100$ г полимера	S_{Σ} , $\text{Å}^2/100$ мл водной фазы	Число частиц латекса в 100 мл водной фазы N

Задание: Написать уравнения реакции всех элементарных стадий полимеризации стирола в присутствии персульфата калия, сделать выводы о количестве и размерах частиц в ходе полимеризации стирола.

Задача 3. Радикальная сополимеризация.

Цель работы: Определение констант радикальной сополимеризации системы стирол — метилметакрилат.

Реактивы: Стирол ($M_1=104$, $\rho_1=0.906$ г/мл), метилметакрилат ($M_2=100$, $\rho_2=0.936$ г/мл), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), четыреххлористый углерод, хлороформ, смесь этанола с изопропанолом (1:3 об.).

Приборы и посуда: Спектрофотометр (СФ-26), весы аналитические, термостат, вакуумный сушильный шкаф, груша резиновая, ампула на 15-20 мл (3 шт.), цилиндры мерные на 10 и 50 мл, пипетки на 5 мл (2 шт.) и 0.15 мл, стаканы на 50 и 100 мл (по 3 шт.), стеклянные палочки, часовые стекла, шпатель.

Теоретическая часть

Для расчета констант сополимеризации целесообразно использовать аналитический метод, описанный ниже. Широко известные методы Файнмана-Росса и Майо-Люиса, хотя и приводят к правильным значениям искомых параметров (r_1 и r_2), но из-за несимметричности основных уравнений этих методов относительно величин констант сополимеризации, соответствующие расчеты приводят к различной точности в их определении.

Основное уравнение аналитического метода, предложенного А.И.Езриелевым, Е.Л.Брохиной и Е.С.Роскиным (Высокомолек.соед. А11, №7, с.1670-1680 (1969)) имеет следующий вид:

$$\sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} - r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}} = 0 \quad (9)$$

где $x = [M_1]/[M_2]$, $k = [m_1][M_1]/[m_2][M_2]$, а $[m_i]$ и $[Mi]$ – концентрации i -ого компонента в полимере и исходной мономерной смеси. Уравнение (9) уже симметрично относительно величин r_1 и r_2 , поэтому обе константы определяются с одинаковой точностью. Это уравнение также удобно для вычисления констант сополимеризации методом наименьших квадратов (МНК). В последнем случае соответствующие уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} r_1 A_1 - r_2 n = C_1 \\ -r_1 n + r_2 A_2 = C_2 \end{cases} \quad (10)$$

где $A_1 = \sum_i \frac{x_i}{k_i}$, $A_2 = \sum_i \frac{k_i}{x_i}$, $C_1 = \sum_i (x_i - \frac{1}{k_i})$, $C_2 = \sum_i (\frac{1}{x_i} - k_i)$, а n — число опытов. Тогда

выражение для относительных активностей мономеров записывается как

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + n C_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{A_1 C_2 + n C_1}{A_1 A_2 - n^2} \quad (11)$$

Аналитический метод позволяет рассчитать среднеквадратичную ошибку определения констант сополимеризации

$$\Delta_{r_1}^2 = \frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - n^2}, \quad \Delta_{r_2}^2 = \frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - n^2},$$

где $\Delta^2 = \frac{\sum_i \Delta_i^2}{n - 2}$ дает среднеквадратичную ошибку опыта, т.е.

$$\Delta_i^2 = \left(r_1 \sqrt{\frac{x_i}{k_i}} - r_2 \sqrt{\frac{k_i}{x_i}} + \frac{1}{\sqrt{k_i x_i}} \right)^2 \quad (12)$$

Эксперимент состоит в проведении радикальной сополимеризации смесей разных составов стирола и метилметакрилата, выделении сополимера и анализе его состава при поглощении в УФ-области спектра.

Методика работы.

Включают термостат, предварительно установив на контактном термометре 65°C. В каждую из 3-х чистых, сухих пронумерованных ампул помещают инициатор — ДАК, хлороформ и четыреххлористый углерод в количествах, указанных в таблице. ДАК взвешивают на аналитических весах, хлороформ и четыреххлористый углерод отмеряют соответственно цилиндром и пипеткой.

ДАК, г	хлороформ, мл	Четыреххлористый углерод, мл
0.01	6	0.15

Мономеры — стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА) — вносят в зависимости от выполняемого варианта в количествах согласно таблице:

№ ампул	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4		Вариант 5	
	Ст	ММА								
	в мл		в мл		в мл		в мл		в мл	
1	1.3	5.2	1.0	5.5	1.6	4.9	1.6	4.9	2.2	4.3
2	2.3	4.2	3.0	3.5	2.6	3.9	3.4	3.1	3.4	3.1
3	3.3	3.2	4.0	2.5	3.6	2.9	4.9	1.6	4.3	2.2

Содержимое ампул взбалтывают до растворения инициатора. Закрывают ампулы стеклянными пробками, закрепив пробки резинками, и помещают в термостат, нагретый до 65°C на 1 час.

По истечении указанного времени ампулы вынимают из термостата и дают им остыть до комнатной температуры. Содержимое каждой ампулы медленно выливают при перемешивании стеклянной палочкой в отдельный стакан с 40 мл осадителя (смесь этанола с изопропанолом). Для лучшего выделения полимера потереть стеклянной палочкой о внутренние стенки стакана. Маточный раствор сливают с осадка в склянку для слива, а к осадку добавляют 10 мл чистого осадителя. С помощью стеклянной палочки переносят осадки на пронумерованные часовые стекла и сушат в вакуумном шкафу при 60°C в течение 1 часа. Ампулы моют хлороформом и сушат на воздушной сушилке.

Для определения состава сополимеров готовят их растворы в хлороформе концентрации 0.1 мг/мл. Для этого сначала готовят 5-10 мл раствора каждого сополимера концентрации 1 мг/мл, затем взяв 1 мл этого раствора, разбавляют его в 10 раз хлороформом. Измеряют коэффициент пропускания приготовленных растворов на спектрофотометре при длине волны 269 нм.

Обработка результатов.

Зная взятые объемы мономеров (V_1, V_2), их плотности (ρ_1, ρ_2) и молекулярные массы (M_1, M_2) рассчитывают содержание стирола в мономерной смеси в мольных долях: $[M_1] = N_1 / (N_1 + N_2)$, где $N_i = V_i \rho_i / M_i$. Содержание Ст в сополимере (в мольных долях) определяют по калибровочной кривой. Результаты расчетов и измерений вносят в таблицу:

№ ампул	Содержание Ст в мономерной смеси, мол. доли $[M_1]$	Коэффициент пропускания растворов сополимеров при 269 ммк	Содержание Ст в сополимере, мол. доли $[m_1]$

Для расчета констант сополимеризации используют программу "sopolym-1", подставляя экспериментально определенные значения $[M_1]$, $[M_2]$, $[m_1]$ и $[m_2]$.

Задание: На основании полученных значений r_1 и r_2 сделать вывод о характере распределения мономерных звеньев стирола и метилметакрилата в цепи сополимера. Построить теоретическую кривую зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси для системы стирол — метилметакрилат, принимая константы сополимеризации $r_1(St) = 0.52$ и $r_2(MMA) = 0.46$. Нанести на график полученные экспериментальные точки для трех составов.

Задача 4. Математическое моделирование бинарной сополимеризации при больших степенях превращения.

Цель работы: В результате машинного эксперимента по радикальной сополимеризации необходимо найти условия проведения этой реакции для получения определенного сополимера с заданными характеристиками.

Теоретическая часть.

Свойства бинарных сополимеров зависят от трех параметров: суммарного (среднего) состава сополимера; его композиционной неоднородности и от распределения мономерных звеньев в макромолекулах. При одном и том же составе распределение звеньев по цепи может быть совершенно различным: например, блочным, статистическим или чередующимся. Одновременно с этим состав отдельной макромолекулы может отличаться от среднего состава всего образца, что приводит к композиционной неоднородности сополимера. Различают мгновенную и конверсионную неоднородность сополимеров. Первая возникает в результате статистического характера процесса на элементарной стадии роста цепи и, как правило, проявляется в значительно меньшей

степени, чем вторая, которая обусловлена закономерным изменением состава мономерной смеси в ходе сополимеризации. Рассмотрим причины конверсионного изменения состава сополимера и его композиционной неоднородности.

Состав бинарных сополимеров, полученных на начальных конверсиях радикальной сополимеризации, описывается в рамках модели "концевого звена" уравнением Майо-Льюиса:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (13)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации мономеров M_1 и M_2 , а $[M_i]$ и $[m_i]$ – концентрации i -го компонента в мономерной смеси и в сополимере, соответственно. Часто вместо концентраций используют соответствующие им мольные доли. Обозначим через f_1 и f_2 мольные доли сомономеров в смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли звеньев M_1 и M_2 в сополимере:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (14)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[m_1]}{[m_1] + [m_2]} \quad (15)$$

Комбинируя (13) – (15), получаем:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (16)$$

$$F_2 = \frac{r_2 f_2^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Система уравнений (16) эквивалентна уравнению (13) и позволяет выразить состав сополимера в мольных долях.

Уравнения (13) и (16) справедливы на начальных стадиях превращения, когда можно пренебречь изменением концентрации сомономеров в ходе реакции. При сополимеризации на глубоких стадиях превращения состав мономерной смеси (кроме случая азеотропной сополимеризации, см. ниже) непрерывно меняется по ходу реакции: относительное содержание более активного мономера убывает, а менее активного – возрастает. Для учета изменения концентрации сомономеров в ходе реакции необходимо использовать интегральную форму уравнения (13), которая будет рассмотрена ниже. Дифференциальная же форма уравнения (13) в случае глубоких конверсий применима

для описания взаимосвязи "мгновенного" сополимера (т.е. сополимера, образующегося в достаточно узком интервале конверсий) с текущими концентрациями сомономеров.

Разберем примеры изменения "мгновенного" состава сополимера в ходе реакции для различных случаев бинарной сополимеризации.

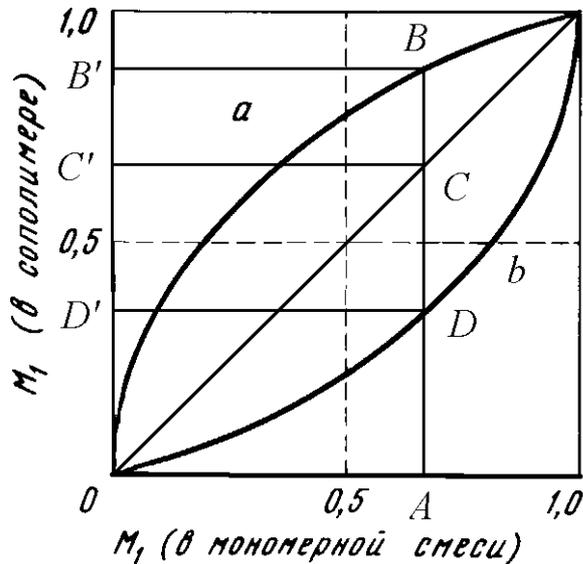


Рис.5. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси для случаев

- а) одностороннего обогащения ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$),
- б) одностороннего обеднения ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$),

В обоих случаях для одного и того же состава мономерной смеси (точка А) образуются продукты с различным содержанием 1-го компонента: в первом случае — соответствующего точке В', а во втором — точке D'. В ходе реакции мольная доля M_1 будет постоянно изменяться: в первом случае - уменьшаться, во втором - увеличиваться. Одновременно с этим будут изменяться мгновенные составы образующихся сополимеров: для первого случая будет происходить постоянное обеднение сополимера звеньями M_1 , во втором — обогащение звеньями M_1 . В обоих случаях накапливаются продукты различных "мгновенных" составов, что и приводит к возникновению конверсионной композиционной неоднородности образующегося сополимера. Однако средний состав конечного продукта в обоих случаях будет одним и тем же: при 100% превращения он равен составу мономерной смеси и соответствует точке С'.

При сополимеризации с тенденцией к чередованию (см. рис.6) для произвольного состава исходной мономерной смеси на кривой состава имеется две области составов: одна, лежащая выше диагонали, вторая лежащая ниже этой диагонали. Их разделяет точка азеотропа (В), которая находится на пересечении кривой состава с диагональю. Для обеих областей, за исключением точки азеотропа, в ходе сополимеризации происходит смещение "мгновенных" составов сополимера по кривой вправо либо влево

в зависимости от расположения исходной точки на кривой составов (см. рис.6). Таким образом, и в этом случае сополимеризация на глубоких конверсиях приводит к композиционно-неоднородным продуктам.

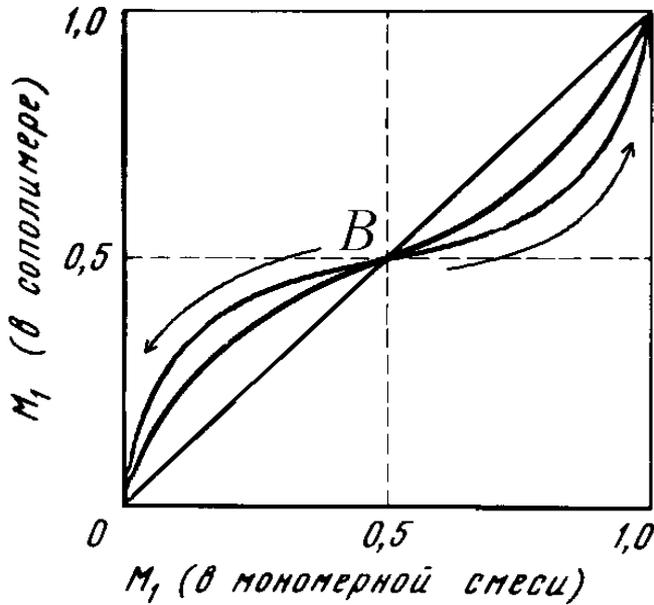


Рис. 6. Зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси при сополимеризации с тенденцией к чередованию ($r_1 < 1$, $r_2 < 1$).

Исключение составляет так называемая "азеотропная" сополимеризация мономерной смеси, состав которой отвечает точке В (рис.6). В последнем случае составы сополимера и мономерной смеси не меняются по ходу реакции и остаются вплоть до полного исчерпания сомономеров равными исходному составу мономерной смеси. Неизменность состава сополимера в ходе азеотропной сополимеризации приводит к получению однородных продуктов, композиционная неоднородность которых минимальна и связана только с ее мгновенной составляющей. Условие образования азеотропного состава имеет вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad (17)$$

что в совокупности с (13) дает:

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \quad (17a)$$

$$\frac{f_1^*}{f_2^*} = \frac{r_1 - 1}{r_2 - 1} \quad (18)$$

где f_1^* , f_2^* — соответствуют азеотропному составу. Можно показать, что для азеотропного состава соблюдаются равенства:

$$\begin{aligned}
 f_1^* &= \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \\
 f_2^* &= \frac{1-r_1}{2-r_1-r_2}
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Следует отметить, что рассмотренный выше случай азеотропной сополимеризации неустойчив, т.к. любое малое отклонение системы от азеотропного состава не будет возвращать ее в исходное состояние, а, напротив, будет уводить систему от точки азеотропа.

Азеотропная полимеризация возможна также в случае, когда $r_1=r_2=1$ либо $r_1>1$ и $r_2>1$. Однако эти случаи практически не реализуются и поэтому здесь не рассматриваются.

Важным случаем получения однородных сополимеров является чередующаяся (альтернативная) сополимеризация, когда оба сомономера не способны к гомополимеризации, но образуют сополимер со строгим чередованием мономерных звеньев ($r_1=r_2=0$). При этом для любого состава исходной мономерной смеси в ходе реакции постоянно образуется однородный сополимер состава 1:1 пока не останется один из мономеров, взятый в избытке.

Рассмотренный материал приводит к заключению, что получение однородных сополимеров при больших степенях превращения возможно лишь в частных случаях азеотропной сополимеризации. В общем случае для этих целей требуется поддерживать постоянный состав реакционной смеси, что выражается следующим условием:

$$[M_1]/[M_2]=const \quad \text{либо} \quad f_1=1-f_2=const$$

Перейдем к рассмотрению количественных соотношений, позволяющих определить состав и характеристики композиционной неоднородности сополимеров, полученных на глубоких конверсиях. Выше отмечалось, что для учета расхода мономеров в ходе реакции необходимо использовать интегральную форму уравнения (15). Она имеет следующий вид:

$$\ln \frac{[m_2]}{[m_1]} = \frac{r_2}{1-r_2} \ln \frac{[M_2]_t [M_1]_0}{[M_1]_t [M_2]_0} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \ln \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]_t}{[M_2]_t} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} - r_2 + 1}
 \tag{20}$$

где индексы "0" и "t" соответствуют начальному и текущему моменту времени.

При наличии точки азеотропа, т.е. при сополимеризации с тенденцией к чередованию, уравнение (20) преобразуется к виду:

$$\ln(1-p) = \frac{r_2}{1-r_2} \ln \frac{f_{1t}}{f_{10}} + \frac{r_1}{1-r_1} \ln \frac{f_{2t}}{f_{20}} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \ln \frac{f_{1t} - f_1^*}{f_{2t} - f_2^*} \quad (20a)$$

где $p = ([M]_0 - [M]_t) / [M]_0$ — общая степень превращения.

Уравнения (20) и (20a) связывают мгновенный состав сополимера с исходными и текущими концентрациями мономеров в реакционной смеси. Однако сополимер, полученный при некоторой степени превращения, представляет собой смесь продуктов, которые были образованы при разных конверсиях. Поэтому для определения среднего состава $\langle F_1 \rangle$ и $\langle F_2 \rangle$ необходимо усреднить его мгновенные значения F_1 и F_2 по всем степеням превращения, меньшим, чем искомая:

$$\begin{aligned} \langle F_1 \rangle &= \frac{1}{p} \int_0^p F_1 dp = \frac{f_{10} - f_{1t}(1-p)}{p} \\ \langle F_2 \rangle &= \frac{1}{p} \int_0^p F_2 dp = \frac{f_{20} - f_{2t}(1-p)}{p} \end{aligned} \quad (21)$$

Последние соотношения позволяют определить зависимость среднего состава сополимера от глубины превращения.

В качестве характеристики конверсионной композиционной неоднородности сополимеров используют дисперсию его состава, определяемую по соотношению:

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle F_1^2 \rangle - \langle F_1 \rangle^2 \quad (22)$$

где значение среднего состава $\langle F_1 \rangle$ определяется по уравнению (21), а величину $\langle F_1^2 \rangle$ находят из уравнения (23):

$$\langle F_1^2 \rangle = \frac{1}{p} \int_0^p F_1^2 dp \quad (23)$$

Для сравнения величину дисперсии удобно относить к ее максимально возможному значению $\langle \sigma^2 \rangle_{\max} = \langle F_1 \rangle \langle F_2 \rangle$, которое она принимает в случае смеси гомополимеров того же среднего состава. Уравнения (22) и (23) позволяют рассчитать конверсионные зависимости композиционной неоднородности получаемых сополимеров.

В данной работе на основе математического эксперимента — моделирования радикальной сополимеризации двух мономеров с известными константами сополимеризации находят конверсионные зависимости среднего и мгновенного составов образующихся сополимеров, определяют композиционную неоднородность сополимера, а также его диадный состав, характеризующий распределение звеньев в макромолекулах. В результате поставленного эксперимента необходимо найти условия проведения би-

нарной сополимеризации, при которых возможен максимальный выход продукта определенного состава и заданной композиционной неоднородности.

Методика работы.

Получите у преподавателя задание, т.е. название сополимера и его требуемые характеристики (средний состав и значение дисперсии его композиционной неоднородности). В работе предполагается проведение расчетного эксперимента бинарной сополимеризации в рамках схемы конечного звена. Необходимые значения констант сополимеризации находят из следующей таблицы.

Мономер 1	Мономер 2	r_1	r_2
Акрилонитрил	хлоропрен	0.01	6.07
Акрилонитрил	винилацетат	5.6	0.03
Винилацетат	метакриловая кислота	0.01	20.0
Винилацетат	метилметакрилат	0.035	28.6
Метилакрилат	винилацетат	9.0	0.1
Метилметакрилат	акрилонитрил	1.35	0.18
Метилметакрилат	1,3-бутадиен	0.25	0.75
Метилметакрилат	стирол	0.46	0.52
стирол (70°C)	акриловая кислота	0.22	0.35
стирол (60°C)	акриловая кислота	0.15	0.25
Стирол	акрилонитрил	0.41	0.04
Стирол	изопрен	1.38	2.05
Стирол	метилакрилат	0.75	0.2
Стирол	1,3-бутадиен	0.80	1.4
Стирол	винилацетат	55.0	0.01

Вызовите программу "SOPOL". Ввод программ и числовых величин завершается нажатием клавиши "ENTER". При ошибочном вводе какого-либо числа или символа его можно стереть, используя клавишу "←".

Зная константы сополимеризации ориентировочно оцените, с какого состава мономерной смеси следует начать машинный эксперимент, чтобы получить сополимер заданного состава.

Задав максимальную конверсию $P=0.98$, константы сополимеризации и состав мономерной смеси, нажмите на "ENTER", и через некоторое время на экране появится результат в виде таблицы, содержащей 11 столбцов цифр:

1. $conv(p)$ — конверсия или степень превращения
2. f_1 — мгновенный состав мономерной смеси в мольных долях мономера 1
3. F_1 — мгновенный состав образующегося сополимера в мольных долях мономерных звеньев 1

4. $\langle F_1 \rangle$ — усредненный по всем предыдущим степеням превращения состав сополимера в мольных долях мономерных звеньев 1
- 5, 6, 7 AA, AB, BB — мгновенные и
- 8, 9, 10 $\langle AA \rangle, \langle AB \rangle, \langle BB \rangle$ и, соответственно, усредненные по всем предыдущим степеням превращения мольные доли разных диад мономерных звеньев в составе сополимера
11. $D10^3$ — дисперсия композиционной неоднородности, отнесенная к ее максимальному значению.

Поскольку целиком таблица не помещается на экране, посмотреть все результаты расчета для данной исходной смеси мономеров можно, пользуясь клавишами "Page Up" и "Page Down". Посмотрите внимательно результат, выведенный на экран. Если в этом эксперименте не образуется сополимер состава и дисперсии, близких к требуемым, то, нажав клавишу "F4", Вы можете провести математический эксперимент с другим составом мономерной смеси.

Если же при данном составе исходной смеси мономеров образуется сополимер с параметрами, близкими к искомым, то напечатайте полученную таблицу на бумагу. Подготовьте к печати печатающее устройство и нажмите клавишу "F3" или одновременно две клавиши: "Shift" + "PrtSc" для печати всей таблицы.

После этого снова нажмите клавишу "F4" и выполните эксперимент с другими составами мономерной смеси. Всего желательно получить 4 распечатки для разных исходных данных, содержащих продукт реакции с характеристиками, близкими к заданным.

Целью расчетной задачи является нахождение оптимальных условий проведения бинарной сополимеризации (исходного состава мономерной смеси (f_1^*) и предельной конверсии (p^*)) для получения сополимера, удовлетворяющего заданным свойствам (среднему составу сополимера, образующегося на глубоких степенях превращения ($\langle F_1^* \rangle$) и дисперсии функции его композиционной неоднородности по составу (D^*) — значения этих параметров задаются преподавателем).

Задача оптимизации в нашем случае может быть решена следующим образом. В зависимости от численного значения относительных активностей сомономеров (r_1 и r_2), конверсионные зависимости среднего состава сополимера будут, в общем случае, выглядеть так, как показано на рис.7 а или б.

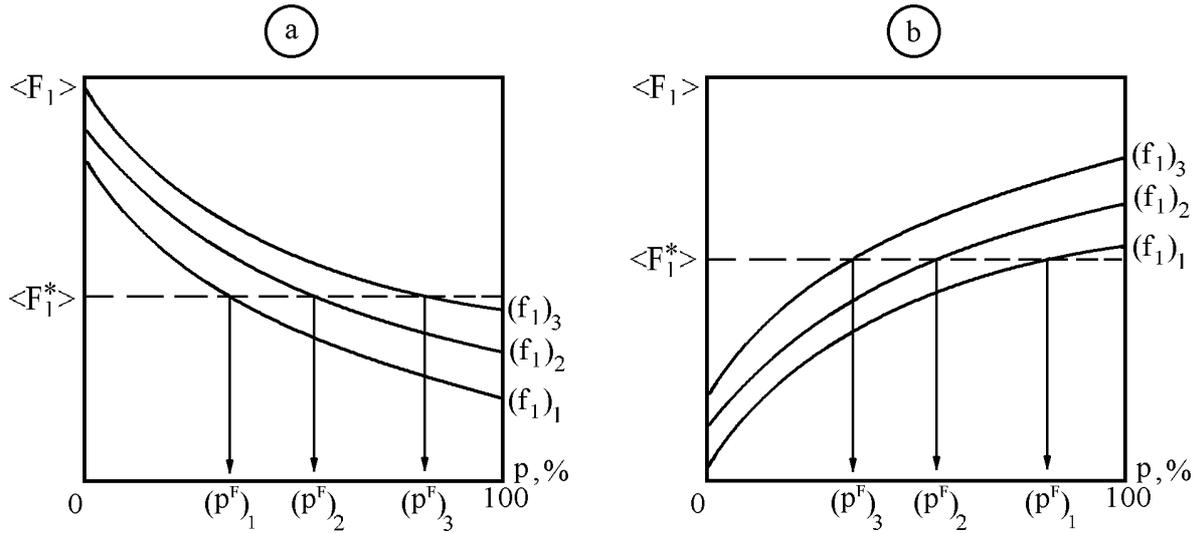


Рис. 7. Конверсионные зависимости среднего состава сополимера :

a) $r_1 > 1, r_2 < 1$; b) $r_1 < 1, r_2 > 1$.

Понятно, что при 100%-ной глубине превращения средний состав сополимера ($\langle F_I \rangle_i$) будет равен исходному составу мономерной смеси ($(f_I)_i$) так как все мономеры должны войти в ту или иную полимерную цепь. Однако конверсии $((p^F)_i)$, при которых достигается заданный состав сополимера ($\langle F_I^* \rangle$) будут различаться. С другой стороны зависимости дисперсии функции композиционной неоднородности сополимера по составу (D) от конверсии всегда (кроме случая азеотропной сополимеризации) будут монотонно возрастающими функциями (рис. 8). Также, как и в случае со средним составом сополимера, конверсии $((p^D)_i)$, при которых достигается заданное значение дисперсии (D^*) будут иметь разные значения.

Естественно, что зависимости $(p^F)_i = f((f_I)_i)$ и $(p^D)_i = f((f_I)_i)$ также будут разными (рис. 9). Понятно, что вид этих зависимостей обусловлен параметрами r_1 и r_2 заданной сополимеризующейся системы, но несмотря на это, общей закономерностью для любых систем будет являться факт пересечения кривых $(p^F)_i = f((f_I)_i)$ и $(p^D)_i = f((f_I)_i)$. Условием же оптимума будет соответствовать точка их пересечения. Таким образом, в результате будет получен оптимальный исходный состав мономерной смеси (f_I^*) , полимеризация которого до рассчитанной конверсии (p^*) позволяет получить сополимер с заданными свойствами (с заданным средним составом сополимера $\langle F_I^* \rangle$ и его дисперсией (D^*)).

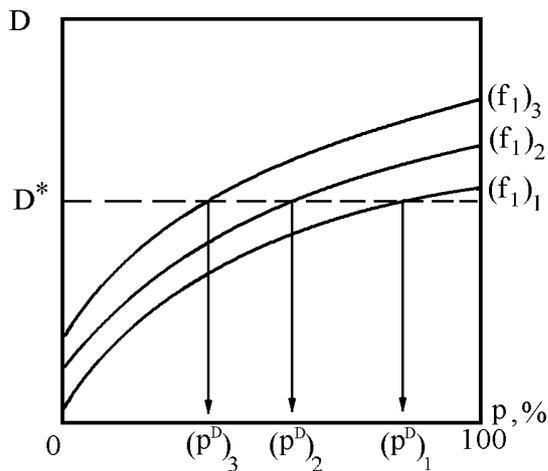


Рис. 8. Конверсионные зависимости дисперсии функции композиционной неоднородности сополимера по составу.

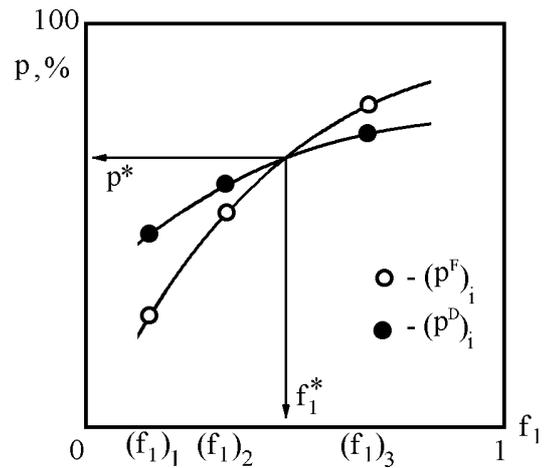


Рис. 9. Зависимости $(p^F)_i = f((f_i)_i)$ и $(p^D)_i = f((f_i)_i)$.

На основании полученных распечаток постройте две серии кривых:

1. четыре зависимости состава сополимера (например, $\langle F_1 \rangle$) от степени превращения (p) для четырех исходных смесей мономеров;
2. четыре зависимости дисперсии композиционной неоднородности (D) от степени превращения (p) также для четырех исходных смесей мономеров.

Затем, пользуясь этими графиками, в одних координатах постройте две зависимости:

1. максимальной степени превращения (p) от исходного состава мономерной смеси (например, от f_1) для сополимера заданного Вам состава $\langle F_1 \rangle$;
2. максимальной степени превращения (p) от исходного состава мономерной смеси (например, от f_1) для сополимера заданной Вам дисперсии (D).

Точка пересечения этих двух зависимостей и дает ответ на вопрос, какого исходного состава смесь мономеров надо взять и до какой максимальной степени превращения надо довести реакцию сополимеризации, чтобы получить сополимер данного состава с дисперсией композиционной неоднородности, не превышающей заданную величину.

Если Ваше задание состоит в подборе условий сополимеризации для получения максимально композиционно однородного продукта реакции, то по уравнению (19)

теоретической части задачи рассчитайте исходный состав мономерной смеси, отвечающей случаю азеотропной сополимеризации, или оцените этот состав по диаграмме состава сополимера, высвечиваемой на экране после ввода констант сополимеризации. Затем выполняйте машинный эксперимент, меняя исходный состав мономерной смеси, пока не получите сополимер постоянного состава и с дисперсией композиционной неоднородности, равной нулю независимо от степени превращения. Полученный результат распечатайте на бумагу.

Задание: Сделайте вывод о том, как изменяется состав мономерной смеси, мгновенный и средний составы сополимера, а также содержание различного рода диад в сополимере при увеличении степени превращения в реакции радикальной сополимеризации; что такое композиционная неоднородность сополимера и от чего она зависит; в каких условиях даже при больших степенях превращения можно получить композиционно однородный продукт сополимеризации?

Задача 5: Катионная полимеризация

Цель работы: Получение полистирола методом катионной полимеризации.

Реактивы: Стирол (Ст), четыреххлористый титан, дихлорэтан, метанол, охлаждающая смесь (лед с поваренной солью), инертный газ.

Приборы и посуда: Центрифуга типа ЦЛС-3, электромеханическая мешалка, водяная баня, трехгорлая колба на 500 мл, капельная воронка на 10 мл, термометр со шкалой от -5° до $+50^{\circ}$, пипетка на 5 мл, стакан на 250 мл (2 шт), часовое стекло (2 шт), резиновая груша с трубкой и стеклянным краном.

Теоретическая часть

Кинетика катионной полимеризации существенно зависит от способа обрыва цепи в каждой данной системе. Наиболее частая реакция обрыва цепи при катионной полимеризации — передача цепи на мономер. При этом комплекс катализатор—сокатализатор переходит к молекуле мономера: $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- + \text{M} \rightarrow \text{M}_{n+1} + \text{HM}^+\text{V}^-$. Другой вариант протекания этой реакции — отрыв гидрид-иона от мономера растущей частицей. Обе эти реакции кинетически неотличимы, а различаются лишь концевые группы в макромолекуле.

Обрыв цепи может происходить путем перестройки растущей ионной пары. При этом первоначальный комплекс катализатор—сокатализатор регенерируется выделением из ионной пары и кинетическая цепь не обрывается: $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- \rightarrow \text{M}_{n+1} + \text{H}^+\text{V}^-$.

Обрыв цепи в результате комбинации растущего карбокатиона с противоионом (или его фрагментом) происходит тогда, когда последний достаточно нуклеофилен, и происходит образование ковалентной связи: $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- \rightarrow \text{HM}_n\text{V}$.

Различные агенты переноса, присутствующие в качестве растворителя, примесей или намеренно добавленные в систему, могут обрывать растущую полимерную цепь путем переноса и образования ковалентной связи с отрицательно заряженным фрагментом A^- : $\text{HM}_n\text{M}^+\text{V}^- + \text{XA} \rightarrow \text{HM}_n\text{MA} + \text{X}^+\text{V}^-$.

В данной работе ПС получают полимеризацией под действием катализатора (четырёххлористого титана), сокатализатора (дихлорэтана) в присутствии растворителя (метанола) — агента передачи цепи.

Методика работы

Полимеризацию проводят в трехгорлой колбе, снабженной электромеханической мешалкой с затвором, термометром и капельной воронкой на водяной бане. Четырёххлористый титан разлагается под влиянием влаги воздуха. Поэтому необходимо использовать тщательно высушенную посуду и реактивы. Растворителем для полимеризации служит чистый, тщательно высушенный дихлорэтан.

В реакционную колбу, предварительно продутую сухим инертным газом, заливают 140 мл дихлорэтана (рекомендуется применять сифонирование) и охлаждают до 0°C в бане с охлаждающей смесью. Затем сухой пипеткой с резиновой грушей набирают 1.5 – 2 мл TiCl_4 (записывают точное количество) и вносят в колбу. Сразу же после введения TiCl_4 через капельную воронку начинают медленно, по каплям, добавлять 6.35 г (7 мл) Ст. Указанное количество мономера вводят в течение 0.5 – 1 час. Реакцию ведут при 0°. Реакционная смесь при полимеризации нагревается и приобретает окраску. После введения всего мономера реакционную смесь выдерживают еще 30 – 40 мин при перемешивании. Затем ее разлагают метанолом (150 – 200 мл), центрифугируют, выделяют полимер, промывают метанолом, вновь центрифугируют и высушивают до постоянного веса.

Задание: Написать уравнения реакций элементарных стадий полимеризации стирола и вывести для данной системы уравнения для скорости и степени полимеризации. Рассчитать степень превращения и определить выход полимера в г/г катализатора и в осново-моль/моль катализатора.

Задача 6. Полиэтерификация.

Цель работы: Исследование кинетики каталитической линейной поликонденсации этиленгликоля и дикарбоновой кислоты в расплаве. Определение энергии активации процесса.

Реактивы: Этиленгликоль ($M=62$ г/моль, $\rho=1.116$ г/мл), диэтиленгликоль ($M=106$ г/моль, $\rho=1.118$ г/мл), адипиновая кислота ($M=146$ г/моль, $\rho=1.366$ г/мл), *n*-толуолсульфокислота ($M=172$ г/моль), хлороформ, этанол, спиртовой раствор КОН (1н), раствор фенолфталеина.

Приборы и посуда: Электроплитка, соединенная с реле и контактнм термометром, электромеханическая мешалка, подъемный столик, баня со сплавом Вуда, термометр, колба двугорлая на 150 мл, колбы конические на 100 мл (6 шт.), груша резиновая, мерные цилиндры на 10 и 25 мл, пипетка на 5 мл, бюретка на 25 мл, часовые стекла, аналитические весы.

Теоретическая часть

Скорость линейной поликонденсации дикарбоновой кислоты и гликоля измеряют по изменению концентрации одной из функциональных групп, расходуемых в реакции:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k[\text{X}][\text{COOH}][\text{OH}]$$

где k — константа скорости реакции третьего порядка ($\text{л}^2/(\text{моль}^2\cdot\text{с})$), $[\text{X}]$ — концентрация катализатора, которую в случае сильной кислоты принимают постоянной.

Если исходные реагенты взяты в эквимольных количествах, т.е. $[\text{COOH}]=[\text{OH}]=C$, то

$$-\frac{dC}{dt} = k_x C^2, \quad (24)$$

где $k_x=k[\text{X}]$ — константа скорости реакции второго порядка ($\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$), зависящая от концентрации катализатора. После интегрирования уравнение (24) принимает вид:

$$\bar{P}_n = \frac{C_o}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + k_x C_o t, \quad (25)$$

где \bar{P}_n — степень полимеризации полимера, C_o и C — начальная и текущая концентрации одной из функциональных групп, $q=(C_o-C)/2$ — степень превращения реакции.

Уравнение (25) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции.

Равновесные и неравновесные реакции поликонденсации различаются кинетическими характеристиками. Скорости равновесных процессов невелики (10^{-3} — 10^{-5} л/(моль·с)), а их энергии активации достаточно высоки (84—167 кДж/моль), они могут быть как экзо-, так и эндотермическими. Для реакций неравновесной поликонденсации характерны высокие скорости (до 10^5 л/(моль·с)) и низкие энергии активации (8—42 кДж/моль), они обычно сильно экзотермичны.

Для определения кинетических параметров линейной поликонденсации в ходе реакции последовательно отбирают ряд проб реакционной смеси и титрованием определяют содержание в них непрореагировавших групп карбоксильных групп. Рассчитывают степень полимеризации, степень превращения и константу скорости реакции. Из температурной зависимости константы скорости оценивают энергию активации полиэтерификации.

Методика работы.

Собрать прибор для проведения реакции, представляющий собой двугорлую колбу, снабженную электромеханической мешалкой. Одно горло остается открытым и используется для взятия проб реакционной смеси.

Включают в сеть электроплитку с баней со сплавом Вуда, предварительно установив на контактном термометре требуемую температуру. Реакцию полиэтерификации проводят одновременно на двух рабочих местах: на одном при 130°C , а на другом при 150°C .

В реакционные колбы загружают реагенты согласно таблице:

Реагенты	Количество			Концентрация (моль/л) в исходной смеси
	моль	грамм	мл	
<i>n</i> -толуолсульфокислота	0.0016	0.275	—	[X]=
адипиновая кислота	0.2	29.2	21.4	$C_0=[\text{COOH}]$ =
этиленгликоль	0.2	12.4	11.1	—
(или) диэтиленгликоль	0.2	21.2	19.0	—

Сухие реагенты взвешивают на часовом стекле на аналитических весах. Рассчитывают концентрации в исходной смеси карбоксильных групп и катализатора.

Когда сплав Вуда в бане полностью расплавится, осторожно поднимают подъемный столик до погружения реакционной смеси в термостатирующую жидкость. Включают мешалку.

В каждом опыте отбирают по 6 проб в пронумерованные колбы, которые надо предварительно взвесить на аналитических весах. Первую пробу берут через 30 мин.

после расплавления реакционной массы, последующие 5 проб берут с интервалом 15 мин.

Перед взятием пробы выключают мешалку, вводят в реактор пипетку, в течение нескольких секунд дают ей прогреться и с помощью резиновой груши затягивают в нее 1—2 мл реакционной смеси. Во избежание застывания массы ее быстро выдувают во взвешенную колбу. Колбе с пробой дают остыть и взвешивают.

Затем в каждую пробу приливают по 10 мл хлороформа и 10 мл этанола, растворяют полимер и титруют спиртовым раствором КОН по фенолфталеину до бледно розовой окраски.

Результаты измерений записывают в таблицу:

Температура опыта:		Время расплавления смеси:							
№ проб	Время t, с	Вес колбы		Вес пробы g (г)	КОН		Ge	$\frac{1}{1-q}$	q
		Пустой (г)	с пробой (г)		V (мл)	B (г-экв)			

По окончании измерений разберите прибор, вылейте остатки реакционной смеси и оттитрованные растворы в склянку для слива (под тягой), вымойте и просушите стеклянную посуду, которой Вы пользовались, и вновь соберите прибор.

Обработка результатов.

Каждая проба, отобранная в момент времени t , содержит как прореагировавшие, так и непрореагировавшие молекулы мономеров и катализатор. Поэтому уравнение материального баланса для пробы имеет вид: $g = M_{36} \cdot N_o + (1-q)M_6 \cdot N_o + M_x \cdot N_o \cdot \alpha$, где g — вес пробы (г), M_{36} , M_6 , M_x — молекулярные массы соответственно повторяющегося звена в цепи полимера на одну эфирную связь, воды и катализатора, N_o — число молей карбоксильных групп в исходной смеси, $\alpha = N_x/N_o$ — отношение числа молей катализатора к числу молей карбоксильных групп в исходной смеси.

При титровании пробы щелочь расходуется на нейтрализацию молекул непрореагировавших карбоксильных групп адипиновой кислоты и нейтрализацию катализатора. Поэтому $b = VT10^{-3} = (1-q)N_o + \alpha N_o$, где b и V — количество щелочи, пошедшей на титрование пробы соответственно в г-эквивалентах и в мл, T — титр раствора щелочи (г-экв/л).

Введем нейтральный эквивалент пробы: $G_e = g/b$ и, решая суммарное уравнение относительно $1/(1-q)$, получаем основное уравнение для построения кинетической кривой реакции поликонденсации:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - M_{\%}}{M_{\%} + M, \alpha - \alpha G_e}, \quad (26)$$

которое для системы этиленгликоль — адипиновая кислота принимает вид:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - 18}{86.7 - 0.004G_e}, \quad (27)$$

а для системы диэтиленгликоль — адипиновая кислота:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{G_e - 18}{108.7 - 0.004G_e}. \quad (28)$$

В одних координатах строят два графика зависимости $1/(1-q)$ от времени для двух температур. На ось координат наносят также значения степеней превращения (q), соответствующие первой и последней пробам. Из угла наклона прямых, зная исходную концентрацию карбоксильных групп, находят константу скорости (k_x) бимолекулярной реакции. Затем, зная концентрацию катализатора, определяют константу скорости (k), не зависящую от концентрации катализатора.

Из значений констант скоростей (k), определенных при разных температурах, рассчитывают энергию активации реакции на основании уравнения Аррениуса:

$$E = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (29)$$

где T — температура эксперимента (К), $R=8.31$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная.

Результаты расчетов представляют в виде таблицы:

T(К)	k_x , л/(моль·с)	k , л ² /(моль ² ·с)	E_a , кДж/моль

Задание: Написать реакцию образования полиэфира для данной пары мономеров. Проанализировать кинетические зависимости реакции полиэтерификации. Из полученного значения E_a определить тип процесса (равновесный или неравновесный).

Задача 7: Полиамидирование

Цель работы: Исследование кинетики линейной поликонденсации соли адипиновой кислоты и гексаметилендиамина (соли АГ) в растворе.

Реактивы: Соль АГ, *m*-крезол, муравьиная кислота, 0.1 н соляная кислота, 0.1 н водный раствор едкого кали, 5 % водный раствор аммиака, фенолфталеин, инертный газ.

Приборы и посуда: Электромеханическая мешалка, баня со сплавом Вуда, колба четырехгорлая на 100 мл, термометр на 200°C (2шт), колбы Эрленмейера на 100 мл (8шт), груша резиновая со стеклянной трубкой (длина 200 мм, диаметр 6 мм), бюретка, пипетка на 10 мл, часовое стекло, центрифуга типа ЦЛС-3, водоструйный насос, шкаф сушильный вакуумный, холодильники прямой и обратный, приемник, стаканы термостойкие на 200 мл и на 500 мл.

Методика работы

В реакционную колбу, снабженную электромеханической мешалкой и обратным холодильником, помещают 26.6 г (0.1 моль) соли АГ и 25 мл крезоло. Реактивы взвешивают на аналитических весах. Реакцию полиамидирования проводят при температуре 210 – 220°C на бане со сплавом Вуда. Непосредственно перед растворением соли в реактор пускают ток инертного газа. Через 60 и 120 минут после растворения соли по методике, описанной в задаче 6, берут по две пробы реакционной смеси. После отбора последних проб убирают мешалку, к реактору присоединяют водоструйный насос и при откачке нагревают смесь еще в течение 1 часа. Затем расплав выливают в термостойкий стакан (на 200 мл) и добавляют 100 мл муравьиной кислоты. После растворения полимера раствор небольшими порциями переливают в стакан емкостью 500 мл, содержащий 250 мл водного раствора аммиака. Выпавший осадок отделяют центрифугированием, отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушат до постоянного веса. Методом концевых (карбоксильных) групп определяют молекулярную массу отобранных в ходе реакции проб полученного полимера. Для этого в колбу Эрленмейера, где находится образец, наливают 25 мл 0.1 н спиртового раствора КОН. После растворения образца проводят титрование 0.1 н раствором HCl до нейтральной реакции по фенолфталеину. Параллельно проводят контрольное титрование 25 мл раствора КОН для определения его титра.

Обработка результатов

Из данных, полученных путем титрования, рассчитывают кислотное число. Кислотное число (*К.Ч.*) – это количество мг щелочи, необходимое для связывания свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г вещества $KЧ = \frac{(a - b) * T * 10^3}{G}$, где *a* – количество мл 0.1 н раствора HCl, пошедшее на титрование 25 мл 0.1 н раствора

КОН в контрольном опыте, b – количество мл HCl, пошедшее на титрование 25 мл раствора с пробой, G – навеска пробы полимера в граммах за вычетом присутствующего растворителя ($\rho = 1.034$ г/см³), T – титр раствора HCl по КОН (г/мл).

Коэффициент 10^3 в формуле необходим для выражения концентрации раствора КОН в мг на 1 г полимера. Из двух определений берут среднее значение. Зная кислотное число, можно определить среднечисловую массу полимера (\bar{M}_n): $\bar{M}_n = \frac{56 * 10^3}{KЧ}$, где 56 – молекулярная масса едкого кали.

Результаты расчетов оформить в виде таблицы.

№ пробы	Время реакции (мин)	a, мл	b, мл	G, г	К.Ч. (мг КОН/г полимера)	\bar{M}_n	\bar{P}_n

На основании расчетов построить кинетическую кривую зависимости изменения степени полимеризации (\bar{P}_n) полимера от времени проведения реакции.

Задание: Написать реакцию образования полиамида и объяснить ее механизм, проанализировать ход зависимости степени полимеризации от продолжительности реакции.

Задача 8. Неравновесная поликонденсация на границе раздела фаз.

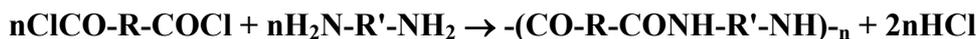
Цель работы: Получение найлона–6,6 поликонденсацией гексаметилендиамина (ГМДА) и дихлорангидрида адипиновой кислоты (ДХАК) на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей и изучение влияния добавки монофункционального соединения (аллиламина) на процесс поликонденсации и образование пленки.

Реактивы: ГМДА, раствор ДХАК в четыреххлористом углероде с концентрацией 0.1 моль/л, едкий кали, аллиламин, 1%-ный водный раствор HCl, дистиллированная вода.

Приборы и посуда: Химические стаканы емкостью 50 мл – 5 шт, химические стаканы емкостью 0.5 л – 2 шт, часовые стекла - 2 шт, мерные цилиндры емкостью 50 мл – 2шт, пинцет, шпатель, пористый стеклянный фильтр, пипетка, резиновая груша, стеклянная палочка, аналитические весы.

Теоретическая часть

Многие полимеры, которые в промышленности получают высокотемпературной поликонденсацией, можно синтезировать также, заменяя дикарбоновую кислоту на более реакционноспособное производное — дихлорангидрид, например:



Константа скорости такой реакции на несколько порядков больше, чем константа скорости реакции соответствующей кислоты. Поликонденсация двух исходных веществ (дихлорангидрида и диамина) проводится на границе раздела двух жидких фаз, каждая из которых содержит один из реагентов. Скорость этого процесса определяется диффузией реагентов к границе раздела фаз. При этом мономеры, диффундирующие к поверхности раздела фаз, реагируют только с концевыми группами полимерных цепей. Это приводит к тому, что вероятность образования более высокомолекулярного продукта становится выше, чем при других способах проведения поликонденсации. Кроме того, стехиометрия автоматически поддерживается на границе раздела двух фаз, где идет поликонденсация. Таким образом, степень полимеризации образующегося полимера определяется выражением: $\bar{P}_n = \frac{1}{1-q}$.

При добавлении в такую систему монофункционального агента происходит обрыв растущей цепи и молекулярная масса полимера уменьшается. В этом случае необходимо учитывать величину стехиометрического разбаланса r : $r = \frac{N_A}{N_B + 2N_M}$, где N_A и N_B — концентрация бифункциональных мономеров, N_M — концентрация монофункционального соединения и степень полимеризации определяется выражением: $\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq}$. В данной работе синтезируют полиамид методом межфазной конденсации и изучают влияние добавки монофункционального агента.

Методика работы

На часовых стеклах с помощью аналитических весов взвешивают 0.464 г ГМДА (0.004 моля) и 0.896 г едкого кали (0.016 моля). Навеску КОН помещают в стеклянный стакан и добавляют туда 40 мл дистиллированной воды. После растворения КОН в тот же стакан добавляют навеску ГМДА. В случае выделения на поверхности полученного раствора нерастворимых продуктов, их отделяют путем фильтрации через стеклянный фильтр при атмосферном давлении. В дальнейших экспериментах используют отфильтрованный прозрачный раствор. В пустой стакан помещают 10 мл раствора ДХАК в CCl_4 , затем туда **осторожно** по стеклянной палочке приливают 10 мл водного раствора ГМДА и КОН, не допуская перемешивания жидкостей. При этом на границе раздела

фаз несмешивающихся между собой жидкостей образуется пленка полимера, которую захватывают в центре пинцетом и аккуратно наматывают на стеклянную палочку (см. рис. 10). После чего пленку помещают в стакан с 1%-ным водным раствором HCl. Затем полимер промывают водой до нейтрального значения pH промывных вод и несколько раз промывают ацетоном, после чего помещают полимер в сушильный шкаф и сушат при 70-80°C до постоянной массы.

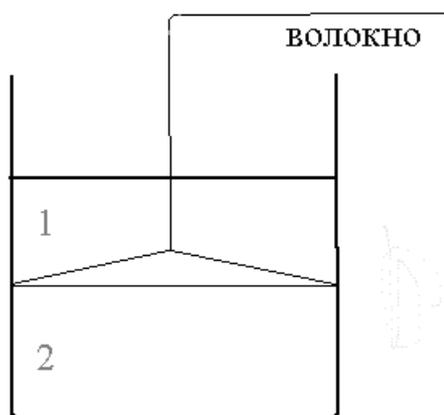


Рис. 10. Схема образования полиамидного волокна на границе раздела фаз (1 – водный раствор ГМДА, 2 - раствора ДХАК в CCl_4).

В другой стакан помещают 25 мл ранее приготовленного раствора ГМДА и КОН в воде и с помощью пипетки и резиновой груши капают туда 1 каплю аллиламина в качестве монофункционального соединения, и затем хорошо перемешивают полученную смесь с помощью стеклянной палочки. Дальнейший эксперимент проводят по вышеописанной методике, используя 10 мл полученного раствора ГМДА, аллиламина и КОН в воде и новую порцию в 10 мл раствора ДХАК в CCl_4 . При этом обращают внимание на то, как добавка монофункционального соединения влияет на длину вытягиваемой за один раз полимерной пленки и на скорость ее образования.

Работу следует проводить в вытяжном шкафу!

Задание: Написать реакцию образования полиамида. Рассмотреть необходимость введения в водную фазу избытка едкого кали. Принимая во внимание, что плотность аллиламина 0.76 г/л и считая объем одной его капли равным 0.02 мл, рассчитать концентрацию аллиламина в водной фазе во втором эксперименте. Рассчитать степень полимеризации образующегося полиамида в первом и втором эксперименте, принимая значение конверсии равным 0.9. Проанализировать влияние добавок монофункционального соединения на процесс межфазной поликонденсации и на молекулярную массу образующегося полимера.