

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 (перегнанный), 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 использовавшуюся 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.