

## Задача 2. Радиальная полимеризация стирола в эмульсии

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

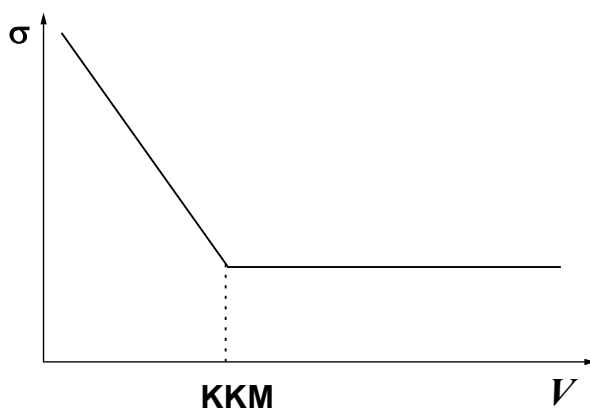
Реактивы: Стирол (перегнанный), персульфат калия, олеат натрия чистый, 1.3 % водный раствор дигидрофосфата натрия, 15 % водный раствор хлористого натрия, ацетон.

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  $50 \text{ \AA}^2$ ; 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 ( $50 \text{ \AA}^2$ ),  $N_A$  – число Авогадро ( $6.02 \times 10^{23}$ ),  $n$  – 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  $S_\Sigma$ , 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 стирола. 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 $\sigma$ , 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 ( $\text{Å}^2$ )	$S_{уд}$ , $\text{Å}^2/100$ г полимера	$S_{\Sigma}$ , $\text{Å}^2/100$ 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.