

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Утверждаю
Проректор-директор ИПР

_____ А.Ю. Дмитриев
«___» _____ 2011 г.

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Методические указания к выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Инновационное развитие химической технологии»
для студентов I курса, обучающихся
по направлению подготовки 240100 «Химическая технология»,
квалификация – магистр

Составитель Л. И. Бондалетова

Издательство
Томского политехнического университета
2011

УДК 541.6

ББК 24.7

И00

И00 **Исследование кинетики радикальной полимеризации стирола:** методические указания к выполнению лабораторной работы по дисциплине «Инновационное развитие химической технологии» для студентов I курса, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология», квалификация – магистр / сост. Л.И. Бондалетова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 24 с.

УДК 541.6

ББК 24.7

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии органических веществ и полимерных материалов и кафедры высокомолекулярных соединений
«25» октября 2011 г.

Зав. кафедрой ТОВ и ПМ

доктор хим. наук,

профессор

_____ *А.Н. Пестряков*

Председатель

учебно-методической комиссии ИПР

кандидат хим. наук, доцент

_____ *Н.В. Ушева*

Рецензент

Кандидат химических наук,

доцент кафедры ТОВ и ПМ

В.В. Бочкарев

© Бондалетова Л.И., составление, 2011

© Составление. Томский политехнический университет, 2011

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	4
1.1 Общие положения.....	4
1.2 Радикальная полимеризация.....	7
1.2.1 Элементарные стадии радикальной полимеризации.....	7
1.2.2 Инициирование радикальной полимеризации	8
1.2.3 Стадия роста цепи	11
1.2.4 Обрыв цепи.....	11
1.2.5 Кинетическое уравнение скорости полимеризации	12
1.2.6 Влияние основных факторов на процесс полимеризации винильных соединений	14
1.3 Способы проведения радикальной полимеризации.....	16
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	18
2.1 Полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора.....	18
2.2 Обработка результатов.....	20
2.3 Задание.....	21
3 СТРУКТУРА ОТЧЕТА И ПРАВИЛА ЕГО ОФОРМЛЕНИЯ	21
Приложение А Форма титульного листа отчета	22
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	23

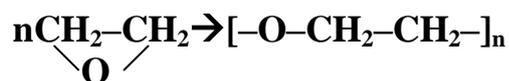
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Общие положения

Синтез полимеров можно осуществить *либо из низкомолекулярных соединений* (мономеров), *либо из высокомолекулярных соединений* (полимеров).

Примером реакции синтеза полимеров *из низкомолекулярных соединений* являются цепная *полимеризация* и *ступенчатая поликонденсация*.

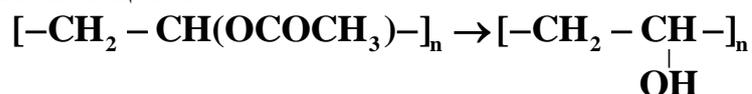
При *полимеризации* мономеров образуются макромолекулы в результате раскрытия ненасыщенных связей в алкенах или разрыве химических связей в циклических соединениях. В обоих случаях химический остов мономера и повторяющегося звена одинаков.



В процессе *ступенчатой поликонденсации* би- и полифункциональные соединения реагируют друг с другом. Реакция идет ступенчато с постепенным нарастанием молекулярной массы полимера.



Примером реакции синтеза полимеров *из высокомолекулярных соединений* (реакции в цепях полимеров) является синтез поливинилового спирта из поливинилацетата:

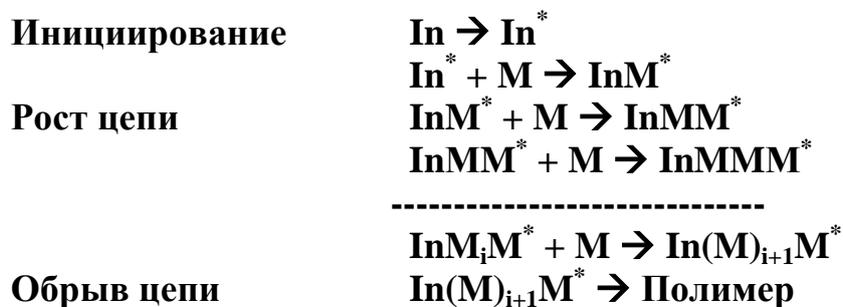


Широкое распространение среди методов синтеза полимеров получила *цепная полимеризация*. Причины столь значительного интереса к одному из методов получения полимеров определяются несколькими обстоятельствами. Во-первых, это развитие промышленных процессов получения полимеров методами полимеризации (полиолефины, полистирол, полиформальдегид, полиакрилаты и др.). Если учесть, что из общего количества производимых полимеров около 75 % являются термопластами, из которых большая часть полиолефинов (около 50 %), все поливинилхлоридные и полиакрилатные полимеры и сополимеры, синтетические каучуки получают полимеризацией, такое внимание вполне оправдано.

Во-вторых, полимеризация дает широкие возможности химикотехнологу. Существуют сотни мономеров, способных к полимеризации, и структурное разнообразие этих мономеров также необычайно велико (алкены всех видов, циклические соединения, альдегиды, кетоны и др.). Наиболее распространена и изучена полимеризация мономеров винильного и диенового рядов.

Под полимеризацией понимают цепную реакцию, в ходе которой молекулы мономера последовательно присоединяются к активному центру, находящемуся на конце растущей цепи.

В зависимости от природы активного центра различают ионную и радикальную полимеризации. Общая схема полимеризации, независимо от природы активных центров, может быть представлена следующим образом:



Полимеризация вызывается первичными активными центрами, образующимися из специально вводимых соединений: инициаторов при радикальной полимеризации и катализаторов при ионной, или в результате физического воздействия на систему, например, путем облучения мономера. Способность мономеров полимеризоваться под действием тех или иных инициаторов показана в табл. 1.

Таблица 1

Способность к полимеризации ненасыщенных мономеров

Мономер	Тип инициирования		
	радикальный	катионный	анионный
Этилен	+	+	+
1-алкилолефин	-	-	-
1,1-диалкилолефин	-	+	-
Диены-1,3	+	+	+
Стиролы	+	+	+
Галогенированные оле-	+	-	-

Мономер	Тип инициирования		
	радикальный	катионный	анионный
фины			
Сложные виниловые эфиры	+	–	–
Акрилаты, метакрилаты	+	–	+
Акрилонитрил	+	–	+
Акриламид	+	–	+
Простые виниловые эфиры	–	+	–
Альдегиды, кетоны	–	+	+
Изоцианаты	–	–	+
Нитрилы	–	–	+
Ацетиленовые соединения	–	–	+

Можно отметить следующие основные отличия ионной полимеризации от радикальной.

1. В отличие от гомолитической радикальной полимеризации ионные процессы носят гетеролитический характер актов превращения молекул мономера в составные повторяющиеся звенья полимерных молекул. В целом ионные процессы являются более универсальными, чем радикальные.

2. Скорость ионной полимеризации и строение образующихся макромолекул зависят от природы реакционной среды – ее полярности и сольватирующей способности. В случае радикальной полимеризации природа растворителя практически не влияет на характер кинетических уравнений и может оказывать влияние только на молекулярную массу вследствие возможного участия растворителя в реакции передачи или обрыва цепи.

3. В условиях радикальной полимеризации обрыв цепи – это, как правило, бимолекулярное взаимодействие двух макрорадикалов. В случае ионной полимеризации реакции обрыва, как правило, являются мономолекулярными, а могут вообще отсутствовать (безобрывная полимеризация с образованием «живущих» полимеров).

4. При проведении ионной полимеризации существует возможность более тонкого регулирования размеров и структуры макромолекул; в этом случае удастся синтезировать полимеры с заданной молекулярной массой и сравнительно узким молекулярно-массовым распреде-

лением (ММР), а также стереорегулярные полимеры, которые при радикальной полимеризации вообще не образуются.

5. Ионные процессы полимеризации соответствуют различным кинетическим схемам, справедливым для определенных условий (природа среды, активность реагирующих мономеров), тогда как радикальный процесс полимеризации можно описать общей схемой.

Таким образом, цепные реакции (радикальная и ионная полимеризация) приводят к образованию макромолекул. В первую очередь рассмотрим радикальную полимеризацию, механизм которой достаточно хорошо понят, и теория носит количественный характер.

1.2 Радикальная полимеризация

1.2.1 Элементарные стадии радикальной полимеризации

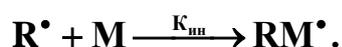
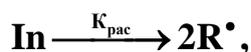
Радикальной полимеризацией называется цепная реакция, протекающая через образование свободных радикалов.

Реакция является одной из основных реакций получения высокомолекулярных соединений.

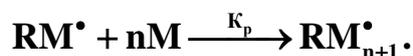
В простейшем случае схема радикальной полимеризации включает три стадии, которым соответствуют нижеследующие элементарные реакции: инициирование, рост цепи и обрыв цепи.

В случае химического инициирования эта схема может быть представлена следующим образом.

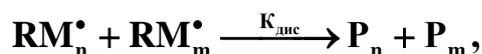
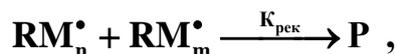
Инициирование :



Рост цепи :

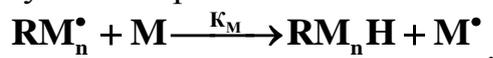


Обрыв цепи :

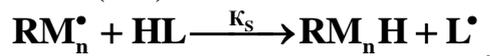


где $K_{рас}$, $K_{ин}$, K_p , $K_{рек}$, $K_{дис}$ – константы скорости распада инициатора (**In**), инициирования полимеризации, роста и обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно.

Кроме указанных реакций могут протекать другие, такие как передача цепи через молекулу мономера:



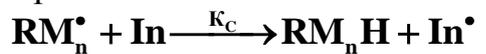
через молекулу растворителя (HL):



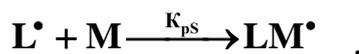
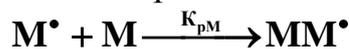
через молекулу полимера (P):



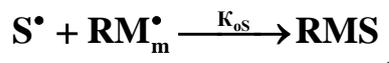
через молекулу инициатора:



Возможны также процессы генерации цепи:



реакции обрыва по схемам вида:



где **RMnH**, **RMS** – образующиеся в результате реакций передачи цепи полимеры; **MM[•]**, **LM[•]** – образующиеся в результате реакций передачи цепи радикалы различной активности; **LL** – неактивный продукт.

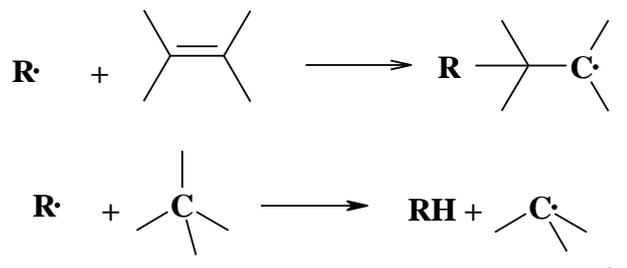
Протекание радикальной полимеризации зависит от присутствия даже ничтожного количества примесей в системе, а иногда и от материала реактора и его формы. Примеси могут вступать в реакцию с растущей макромолекулой, прекращая или замедляя процесс полимеризации.

Таким образом, число элементарных реакций в реальной полимеризующейся системе может быть очень большое.

1.2.2 Инициирование радикальной полимеризации

Инициирование радикальной полимеризации – это процесс образования свободно-радикальных центров **R[•]**. Вследствие наличия неспаренных электронов на внешних орбитах они характеризуются электро-

фильными свойствами, способность атаковать электронные пары π - и даже σ -связей мономера и превращать его в свободный радикал:



Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на системы **физических факторов**: в результате теплового воздействия (*термическое инициирование*), под действием света (*фотоиницирование*), радиоактивного облучения (*радиационное инициирование*), а также чисто **химическим путем** – при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи или в результате протекания окислительно-восстановительных процессов.

Например, при фотохимическом инициировании радикалы образуются при облучении мономера УФ-светом ($\lambda < 400$ нм) по общей схеме:



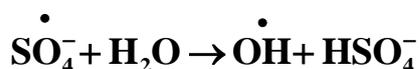
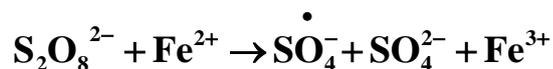
где \mathbf{M}^* – возбужденная молекула мономера.

В промышленных условиях наиболее часто применяют метод химического инициирования, при котором используют вещества (инициаторы), легко распадающиеся с образованием свободных радикалов. К ним относятся пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения (табл. 2), окислительно-восстановительные системы.

При необходимости проведения полимеризации в условиях более низких температур (до 0°C) используют окислительно-восстановительные системы, типичным представителем которых является реактив Фентона:



Широко применяется окислительно-восстановительная система персульфат- \mathbf{Fe}^{2+}



Характеристика некоторых инициаторов

Инициатор	Температура использования	Эффективность инициирования
Пероксид третбутила (ПТБ) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	120–140	1,00 (стирол)
Пероксид бензоила (ПБ) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	60–80	0,83 (стирол)
Динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})-\text{N}=\text{N}-(\text{CN})\text{C}(\text{CH}_3)_2$	40–70	0,5–0,7
Гидропероксид изопропилбензола (кумола) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$	60–100	–

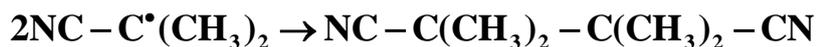
Процесс инициирования характеризуется двумя последовательными реакциями: разложение инициатора (In) с образованием свободных радикалов R^\bullet и взаимодействие радикала с мономером (M) с образованием активного центра свободно-радикального типа RM^\bullet . Лимитирующей реакцией является стадия разложения инициатора.

Скорость инициирования может быть описана формулой:

$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}}[\text{In}],$$

где $[\text{In}]$ – концентрация инициатора.

Радикалы, образующиеся при распаде инициаторов, могут вновь соединиться в той краткий период времени, когда они находятся в «клетке», образованной молекулами мономера и растворителя, т.е. не успели разойтись. Этот эффект называется *эффектом клетки* или первичной рекомбинацией. Так, при распаде ДАК 60...80 % возникающих цианопропильных радикалов соединяются с молекулами мономера, образуя активные центры – первичные радикалы. Остальные радикалы могут взаимодействовать между собой с образованием низкомолекулярных соединений:



Отношение числа радикалов, иницирующих полимеризацию к общему числу радикалов, образовавшихся при распаде инициатора, называют *эффективностью инициирования* f (табл. 2).

1.2.3 Стадия роста цепи

Рост цепи в радикальной полимеризации заключается в последовательном присоединении молекул мономера к активному центру (первичному радикалу), который продолжается до тех пор, пока растущая цепь сохраняет свойства свободного радикала.

На стадии роста цепи мономеры могут присоединяться к активным центрам несколькими способами:

- к концу одного звена («хвосту») присоединяется начало («голова») другого – присоединение называется «голова к хвосту»;
- конец одного мономерного звена присоединяется к концу другого – присоединение называется «хвост к хвосту»;
- начало одного мономерного звена соединяется с началом другого – присоединение «голова к голове».

Структурно-регулярным считается полимер, в котором звенья присоединяются преимущественно по типу «голова к хвосту». Присоединение «голова к голове» или «хвост к хвосту» является структурно-нерегулярными участками цепи.

Строение образующегося полимера определяется как строением мономера, так и условиями его синтеза. Получение полимеров с регулярным расположением звеньев при радикальной полимеризации затруднительно.

Скорость реакции роста полимерной цепи зависит от реакционной способности мономера и активности растущего полимерного радикала и определяется выражением:

$$V_p = K_p [R_n^\bullet] [M].$$

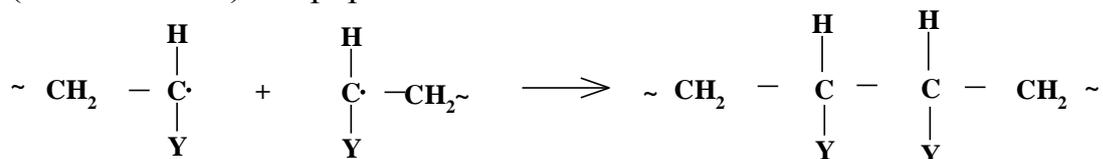
Величина K_p для большинства мономеров равна $10^2 \dots 10^4$ л/(моль·с).

1.2.4 Обрыв цепи

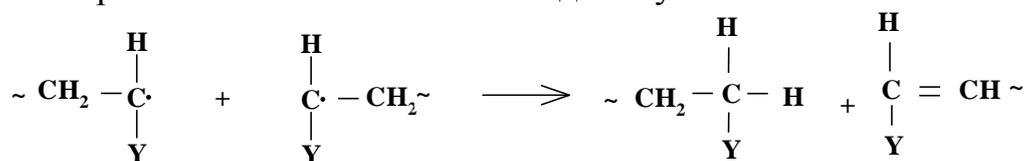
Процесс роста каждой макромолекулы не длится бесконечно. В некоторый момент времени реакции происходит исчезновение свободной валентности и наблюдается обрыв полимерной цепи.

Реакция обрыва цепи осуществляется различными путями в зависимости от природы макрорадикала, его величины и строения, вязкости среды, температуры, состава реакционной среды и т.д.

Чаще всего обрыв происходит за счет соединения двух макрорадикалов между собой. Такой процесс обрыва называется *рекомбинацией* (соединением) макрорадикалов:



Взаимодействие двух макрорадикалов может происходить и вследствие отщепления атома водорода или галоида от конечного звена одного макрорадикала и перевода его к другому с насыщением его свободной валентности. В этом случае образуются две макромолекулы, одна из которых имеет в конечном звене двойную связь:



Такой процесс обрыва цепи называется *диспропорционированием* макрорадикалов.

Обрыв цепи в радикальных процессах – бимолекулярная реакция, скорость которой определяется выражением:

$$V_o = K_o [RM_n^*]^2,$$

где K_o – константа скорости реакции обрыва цепи, $[RM_n^*]$ – концентрация макрорадикалов.

Константы скорости реакций обрыва цепи составляют $10^6 \dots 10^8$ л/(моль·с). Следует заметить, что от характера обрыва цепи зависит молекулярная масса образующегося полимера: в случае обрыва цепи путем рекомбинации размер цепей будет в 2 раза больше. Установлено, что при полимеризации стирола обрыв цепи происходит путем рекомбинации, метилметакрилата – преимущественно диспропорционированием, а в случае полимеризации винилацетата – по обоим направлениям с преобладанием диспропорционирования.

1.2.5 Кинетическое уравнение скорости полимеризации

Вывод кинетического уравнения скорости полимеризации выполнен без учета реакций передачи цепи.

Для вывода уравнения используем *принцип стационарного состояния*, сущность которого такова: в реакционной системе с какого-то момента времени образуются активные центры (свободные радикалы),

дающие начало цепной реакции. Одновременно, в результате обрыва цепи, активные центры (в случае радикальной полимеризации – макро-радикалы) начинают исчезать. Концентрация радикалов возрастает во времени, что приводит и к росту скорости обрыва цепи. Через определенный промежуток времени число исчезающих макро-радикалов сравняется с числом образующихся радикалов. В системе установится постоянная, стационарная концентрация растущих радикалов.

В момент установления стационарного состояния скорость инициирования цепи будет равна скорости обрыва цепи:

$$V_{ин} = V_o.$$

Следовательно, $K_{ин}[In] = K_o[RM_n^*]^2$.

Из этого уравнения находим концентрацию макро-радикалов

$$[RM_n^*] = \frac{K_{ин}^{0,5}[In]^{0,5}}{K_o^{0,5}}.$$

Скорость реакции (V_n) в стационарном состоянии равна скорости роста цепи (V_p):

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_n = V_p = K_p[RM_n^*][M].$$

Подставляя выражение $[RM_n^*]$ в уравнение скорости роста цепи, получаем:

$$V_p = K_p \frac{K_{ин}^{0,5}}{K_o^{0,5}} [In]^{0,5} [M].$$

Из полученного уравнения вытекает важнейшее правило, которое является следствием бимолекулярного обрыва цепи при радикальной полимеризации и служит характерной особенностью процесса, позволяющей отличить радикальный механизм полимеризации от ионного. В ионных процессах это правило не соблюдается.

Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора («правило квадратного корня»).

Следует отметить, что пропорциональность скорости полимеризации концентрации мономера в первой степени не всегда соблюдается. Как правило, эта величина несколько больше единицы, что связано с участием мономера на стадии инициирования и в реакции передачи цепи.

Скорость полимеризации можно оценить путем определения изменения какого-либо параметра системы: плотности, показателя преломления, вязкости, светопоглощения, выделения тепла и др. Конверсия может контролироваться химическими методами по числу непрореагировавших двойных связей йодометрическим или бромметрическим титрованием и др.

1.2.6 Влияние основных факторов на процесс полимеризации винильных соединений

а) Влияние температуры и давления на радикальную полимеризацию

Повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей всех элементарных стадий процесса полимеризации. Существенное влияние температура оказывает на стадию инициирования, поскольку ее энергия активации является наибольшей по сравнению с другими стадиями. Суммарная энергия активации процесса полимеризации определяется энергией активации стадии инициирования ($E_{инн}$), роста (E_p) и обрыва (E_o):

$$E_a = \frac{1}{2} E_{инн} + (E_p - \frac{1}{2} E_o).$$

При полимеризации винильных мономеров $E_{инн}$ равна 80...120 кДж/моль, E_p – 16...25 кДж/моль, E_o – 5...14 кДж/моль.

Повышение скорости полимеризации обусловлено главным образом увеличением скорости инициирования. Последнее приводит к увеличению стационарной концентрации радикалов, что вызывает уменьшение длины цепи полимера.

Увеличение $V_{инн}$ приводит также к росту концентрации активных центров, т.е. к возрастанию скорости роста цепи в соответствии с уравнением $V_p = K_p [RM_n^*][M]$.

Одновременно с температурой растет и скорость обрыва цепи $V_o = K_o [RM_n^*]^2$.

Поскольку концентрация активных центров входит в уравнение скорости роста цепи в первой степени, а в уравнение скорости обрыва цепи – в квадрате, это означает, что с повышением температуры скорость обрыва возрастает в большей степени, чем скорость роста. Следовательно, с повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярная масса полимера уменьшается.

При очень высоких температурах возможно наличие равновесия в системе: полимеризация – деполимеризация. Это происходит при предельной температуре, при которой суммарная скорость полимеризации равна нулю. Для каждой концентрации мономера есть своя предельная температура, для чистого стирола она составляет 310 °С, для метилметакрилата – 220 °С.

Давление, как правило, увеличивает скорость и степень полимеризации. Так, увеличение давления в 1000 раз по сравнению с атмосферным приводит к возрастанию скорости инициированной полимеризации стирола на порядок, а степени полимеризации – в два раза. Это явление связано со значительной разницей молярных объемов мономера и полимера. При превращении мономера в полимер объем системы уменьшается на 20...25 % вследствие возникновения новых химических связей, поэтому, в соответствии с принципом Ле Шателье, давление увеличивает скорость реакции, приводящей к уменьшению объема системы (реакции роста).

б) Влияние концентрации инициатора

Как уже отмечалось ранее, зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы полимера от концентрации инициатора определяется «правилом квадратного корня». Чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации, но ниже молекулярная масса образующегося полимера.

в) Влияние концентрации мономера

Установлено, что с увеличением концентрации мономера повышается скорость полимеризации и увеличивается средняя степень полимеризации.

г) Зависимость скорости полимеризации от времени. Гель-эффект

При полимеризации винильных мономеров вязкость системы изменяется на много порядков. Когда она возрастает на 4...5 порядков, что означает 15...25 % превращения, скорость полимеризации многих мономеров самопроизвольно увеличивается. Этот эффект получил название *гель-эффекта*. Обычно он проявляется при полимеризации мономера в массе или в виде концентрированного раствора и особенно характерен для полимеризации метилметакрилата.

Природу гель-эффекта объясняют тем, что в высоковязких средах заметно уменьшается подвижность макрорадикалов, тогда как подвижность молекул мономера вплоть до стеклования системы изменяется мало. Это приводит к уменьшению частоты столкновения радикалов и

скорости бимолекулярного обрыва. Следовательно, увеличиваются среднее время жизни радикалов, их стационарная концентрация, возрастают общая скорость и степень полимеризации. После стеклования системы на завершающей стадии полимеризации (80...95 %) скачкообразно уменьшается подвижность мономера, и реакция полимеризации останавливается.

Степень превращения, при которой проявляется гель-эффект, и величина его зависят от природы мономера, температуры, наличия растворителей.

1.3 Способы проведения радикальной полимеризации

Радикальную полимеризацию проводят в основном в блоке (массе), растворе, эмульсии, суспензии и газовой фазе. При этом процесс может протекать в гомогенных или гетерогенных условиях. Каждый метод имеет свои характерные особенности и различное аппаратное оформление. Выбор способа проведения процесса определяется совокупностью свойств и требований к полимеру, а также кинетическими закономерностями.

Полимеризация в блоке (в массе) проводится в отсутствие растворителя, благодаря чему не происходит загрязнения полимера. Это является основным достоинством блочной полимеризации. Однако процесс трудно поддается регулированию вследствие высокой экзотермичности полимеризации. По мере полимеризации увеличивается вязкость среды и затрудняется отвод тепла, вследствие чего возникают местные перегревы, приводящие к деструкции полимера, неоднородности его по молекулярной массе.

Полимеризация в растворе лишена многих недостатков блочной полимеризации. При ее проведении устраняется возможность местных перегревов, поскольку теплота реакции легко снимается растворителем, выполняющим также роль разбавителя, уменьшается вязкость реакционной системы, что облегчает ее перемешивание. Однако данный способ полимеризации имеет и недостатки. При проведении полимеризации в ряде растворителей возрастает доля реакций передачи цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера. Кроме того, полимер может быть загрязнен остатками растворителя, который не всегда легко удаляется из полимера.

Полимеризацию в растворе проводят двумя способами.

По первому способу для полимеризации применяют растворитель, в котором растворяется и мономер, и полимер. Получаемый раствор

используют как таковой или выделяют полимер осаждением либо испарением растворителя.

По второму способу полимеризацию в растворе проводят в жидкости, в которой растворяется мономер, но не растворяется полимер. Полимер по мере образования выпадает в твердом виде и может быть отделен фильтрованием.

Полимеризация в суспензии (бисерная или гранульная) широко используется для синтеза различных полимеров. При этом мономер диспергируют в воде в виде мелких капелек, а используемый инициатор растворим в мономере. Устойчивость дисперсии достигается механическим перемешиванием и введением в реакцию систему специальных добавок – стабилизаторов суспензии. Достоинством этого способа является хороший отвод тепла, а недостатком – возможность загрязнения полимера остатками стабилизатора.

Полимеризация в эмульсии также является широко распространенным способом получения полимеров. При эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды обычно используют воду, в качестве эмульгатора – различные мыла. Для иницирования процесса чаще всего применяют водорастворимые инициаторы, окислительно-восстановительной системы. Полимеризация может протекать в молекулярном растворе мономера в воде, на поверхности раздела капли мономера – вода, на поверхности или внутри мицелл мыла, на поверхности или внутри образующихся полимерных частиц, набухших в мономере.

Достоинством эмульсионной полимеризации является возможность осуществления процесса с высокими скоростями с образованием полимера высокой молекулярной массы, а также легкость теплоотвода. Недостатками эмульсионной полимеризации являются необходимость удаления остатков эмульгаторов и большое количество сточных вод, требующих специальной очистки.

При газофазной полимеризации мономер находится в газообразном состоянии. В качестве инициаторов могут использоваться кислород и пероксиды. Процесс протекает при высоком давлении.

Таким образом, радикальная полимеризация, механизм которой достаточно понятен, а теория носит количественный характер, является весьма эффективным методом получения полимеров.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Полимеризация стирола в массе при различных концентрациях инициатора

Цель работы:

определить скорость радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора и оценить порядок реакции по инициатору.

Реактивы:

стирол, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты, петролейный эфир или гексан, азот или аргон.

Приборы и посуда:

рефрактометр, термостаты на 20 и 70 °С, пробирки с пришлифованными пробками емкостью 20...25 см³ (5 шт.), бюксы (5 шт.), стаканы емкостью 100 см³ (5 шт.), пипетки на 10 см³, шприц с длинной иглой, шпатель, часовое стекло.

Порядок работы:

- 1) проведение радикальной полимеризации стирола при различных концентрациях инициатора;
- 2) определение выхода полимера в пробах реакционной смеси рефрактометрическим методом;
- 3) построение кинетических кривых полимеризации, определение скорости процесса и оценка порядка реакции по инициатору.

Методика работы

В пробирки с пришлифованными пробками помещают по 5 г стирола. Затем в них вносят навески инициатора, взвешенные на часовом стекле с точностью до четвертого знака после запятой, в количестве 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 % (от массы мономера). Приготовленные растворы продувают инертным газом в течение 10 мин и термостатируют при 70 °С. Через 10 мин после начала термостатирования из каждой пробирки с помощью шприца с длинной иглой отбирают в бюксы пробы реакционной смеси для определения выхода полимера рефрактометрическим методом. Последующие пробы отбирают из пробирок через каждые 10 мин. Рефрактометрический метод определения выхода полимера основан на изменении показателя преломления реакционной сме-

си в ходе полимеризации. Перед началом измерений показателя преломления рефрактометр термостатируют при 20 °С в течение 10...15 мин.

Для каждой концентрации инициатора при данной температуре отбирают не менее 5 проб. Время, через которое определяют выход полимера, зависит от скорости полимеризации мономера; оно выбирается с таким расчетом, чтобы степень превращения мономера в последней пробе не превышала 15 %.

Измерив показатель преломления в пробах реакционной смеси, определяют выход полимера (x) к моменту отбора проб с помощью данных табл. 1. Полученные значения вносят в табл. 2.

Таблица 1 – Зависимость n^{20} от выхода полимера

Выход полимера x , %	n^{20}	Выход полимера x , %	n^{20}	Выход полимера x , %	n^{20}
0	1,5420	11	1,5475	21	1,5518
2	1,5429	12	1,5482	22	1,5520
3	1,5435	13	1,5488	23	1,5523
4	1,5441	14	1,5492	24	1,5525
5	1,5446	15	1,5495	25	1,5528
6	1,5451	16	1,5500	26	1,5531
7	1,5455	17	1,5504	27	1,5534
8	1,5461	18	1,5508	28	1,5537
9	1,5465	19	1,5511	29	1,5540
10	1,5468	20	1,5515	30	1,5543

Таблица 2 – Форма записи результатов

Загрузка, г		Концентрация инициатора [In], % (масс.)	Время полимеризации τ , мин	n^{20}	Выход полимера x	
мономер	инициатор				г	%

2.2 Обработка результатов

На основании полученных данных (табл. 2) строят кинетические кривые зависимости выхода полимера x от времени полимеризации при исследуемых значениях концентрации инициатора. По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к начальному участку кинетической кривой, находят изменение выхода полимера за единицу времени и определяют скорость полимеризации (моль/(л·с)) по формуле:

$$v = \frac{x \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot \tau \cdot 60 \cdot 100},$$

где x – выход полимера за время τ , %; ρ – плотность мономера при начальной температуре полимеризации, г/см³; τ – время реакции, соответствующее выходу полимера x , мин; M – молекулярная масса мономера, г/моль.

Концентрацию инициатора (в моль/л) рассчитывают по формуле:

$$[In] = \frac{g \cdot 1000}{V \cdot M_{In}},$$

где g – навеска инициатора, г; V – объем стирола в реакционном сосуде, см³; M_{In} – молекулярная масса инициатора, г/моль.

Рассчитанные значения скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора вносят в табл. 3.

Таблица 3 – Форма записи результатов

Концентрация инициатора [In]		lg [In]	v, моль/(л·с)	lg v
% (масс.)	моль/л			

По полученным данным строят график в координатах $\lg v - \lg [In]$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой к оси абсцисс определяют порядок реакции полимеризации по инициатору.

2.3 Задание

Написать схемы реакций всех элементарных стадий процесса полимеризации стирола, инициируемого динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты.

На основании найденного порядка реакции по инициатору сделать заключение о механизме обрыва цепей.

3 СТРУКТУРА ОТЧЕТА И ПРАВИЛА ЕГО ОФОРМЛЕНИЯ

Отчет является документом, свидетельствующим о выполнении студентом лабораторной работы и должен включать:

- титульный лист, оформленный в соответствии с приложением А;
- цель лабораторной работы;
- используемые материалы, технические и программные средства;
- термины и определения (при необходимости);
- описание основной части (краткая теоретическая часть; методика исследования; результаты измерений, наблюдений и расчетов, представленные в форме таблиц, графиков, диаграмм и т.д.);
- обсуждение полученных результатов в виде кратких, но принципиально необходимых доказательств, обоснований, разъяснений, анализов, оценок, обобщений и выводов;
- список литературных источников;
- приложения (при необходимости).

Оформление текста отчета выполняется в соответствии с общими требованиями СТО ТПУ 2.5.01-2006.

Отчет составляется каждым студентом индивидуально.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Форма титульного листа отчета

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт природных ресурсов
Направление – Химическая технология
Кафедра – Технологии органических веществ и полимерных мате-
риалов

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
Отчет по лабораторной работе
по дисциплине «Инновационное развитие химической технологии»

Исполнитель

Студент, номер группы

(подпись)

(дата)

И. О. Фамилия

Руководитель

(должность, ученая степень, звание)

(подпись)

(дата)

И. О. Фамилия

Томск – 2011

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Тагер А.А. и др. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. Учебник. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
3. Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 208 с.
4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высш. школа, 1992. – 512 с.
5. Дувакина Н.И. Чуднова В.М. и другие Химия и физика высокомолекулярных соединений. Учебное пособие. – Л.: ЛТИ, 1984. – 284 с.
6. Практикум по химии и физике полимеров: учеб. Изд. / Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др.; под редакцией В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
7. СТО ТПУ 2.3.05-2006. Система образовательных стандартов. Занятия лабораторные. Общие требования к организации и проведению.
8. СТО ТПУ 2.5.01- 2006 Система образовательных стандартов. Работы выпускные квалификационные, проекты и работы курсовые. Структура и правила оформления.

Учебное издание

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Методические указания к выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Инновационное развитие химической технологии»
для студентов I курса, обучающихся
по направлению подготовки 240100 «Химическая технология»,
квалификация – магистр

Составитель

БОНДАЛЕТОВА Людмила Ивановна

Научный редактор
кандидат хим. наук,
доцент

В.В. Бочкарев

Редактор	И.О. Фамилия
Верстка	И.О. Фамилия
Дизайн обложки	И.О. Фамилия

Подписано к печати 00. 00.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».

Печать Хегох. Усл. печ. л. 000. Уч.-изд. л. 000.

Заказ XXX. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.