

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

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

Реактивы: Метилметакрилат (перегранный), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (перекристаллизованный), раствор ингибитора 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксила (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 инициирования 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 c=0.004 г/мл	чистого ММА	исх. раствора ТЕМПО в ММА c=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 _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/(лс))			V ₂ = (моль/(лс))			V ₃ = (моль/(лс))		

Обработка результатов.

В одних осях координат строят три графика зависимостей h_i-h_o (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/(лс). По кинетическим кривым полимеризации в присутствии ингибитора находят индукционные периоды. Для определения скорости иницирования 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 иницирования и далее рассчитывают константу распада ДАК при 60°C, приняв эффективность иницирования $f=0.5$, согласно соотношениям: $V_{ин} = \frac{d([ТЕМПО])}{d(\tau_{инг})}$ и

$$k_{расп} = \frac{V_{ин}}{2f[ДАК]}$$

Зная скорость неингибированной полимеризации и скорость иницирования, 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.