

Задачи практикума по химии полимеров

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ (2 работы)

Работа 1: Полиэтерификация

Цель работы:	Исследование кинетики каталитической линейной поликонденсации гликоля и дикарбоновой кислоты в расплаве. Определение энергии активации процесса.
Реактивы:	Этиленгликоль ($M = 62$, $d = 1.116$ г/мл), диэтиленгликоль ($M = 106$, $d = 1.118$ г/мл), адипиновая кислота ($M = 146$, $d = 1.366$ г/см ³), <i>n</i> -толуолсульфо кислота ($M = 172$), хлороформ, этанол, спиртовой раствор КОН (1N), раствор фенолфталеина.
Приборы и посуда:	Электроплитка, соединенная с реле и контактным термометром, электромеханическая мешалка, подъемный столик, баня со сплавом Вуда, термометры на 200°C, колба двугорлая на 100 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.

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

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

где k – константа скорости третьего порядка [л²/(моль²*сек)],

$[X]$ – концентрация катализатора, которую в случае сильной кислоты принимают постоянной.

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

$$-\frac{dC}{dt} = k_x * C^2, \quad (1)$$

где $k_x = k * [X]$ – константа скорости второго порядка [л/(моль*сек)], зависящая от концентрации катализатора.

После интегрирования уравнение (1) принимает вид:

$$P_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - q} = 1 + k_x * C_0 * t, \quad (2)$$

где P_n – степень полимеризации полимера,

C_0 и C – начальная и текущая концентрации одной из функциональных групп,

$q = (C_0 - C) / C_0$ – степень превращения в реакции.

Уравнение (2) справедливо для неравновесных и начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции.

Равновесные и неравновесные реакции поликонденсации различаются кинетическими характеристиками. Скорости равновесных процессов невелики ($10^{-3} - 10^{-5}$ моль/(л*сек), 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 моль/(л*сек)) 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 карбоксильных групп. Рассчитывают степень полимеризации, степень превращения и константу скорости реакции. Из температурной зависимости константы скорости оценивают энергию активации полиэтерификации.

Методика работы

Прибор для проведения реакции представляет собой двугорлую колбу, снабженную электромеханической мешалкой. Боковое горло остается открытым и служит 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 , на другом – при 150°C .

В реакционные колбы загружают реагенты согласно таблице:

Реагенты	Количество			Концентрация (моль/л) в исходной смеси
	моль	грамм	мл	
п-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.

По ходу реакции отбирают 6 проб в пронумерованные колбы. Первую пробу берут через 20 минут после расплавления реакционной массы, последующие – с интервалом 15 мин. За время до взятия первой пробы взвешивают на аналитических весах все пронумерованные колбы.

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 снова взвешивают.

Затем в каждую пробу приливают 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 (час, сек)	Вес колбы, г		Вес пробы, г	КОН			$\frac{1}{1-q}$	q
		пустой	с пробой		V, мл	b, г-экв	Ge		

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:

$$g = M_{3B} * N_0 + (1 - q) * M_B * N_0 + M_X * N_0 * \alpha, \quad (3)$$

- где g – вес пробы (г),
 M_{3B}, M_B, M_X – молекулярные массы соответственно повторяющегося звена в цепи полимера на одну эфирную связь, воды и катализатора,
 N_0 – число молей карбоксильных групп в исходной смеси,
 $\alpha = N_X / N_0$ – 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

$$b = V * T * 10^{-3} = (1 - q) * N_0 + \alpha * N_0, \quad (4)$$

где b и V – количество щелочи, пошедшей на титрование пробы соответственно в г-эквивалентах и в мл,
 T – титр раствора щелочи (г-экв/л).

Объединяя уравнения (3) и (4) введением так называемого нейтрального эквивалента пробы: $Ge = g / b$ и решая суммарное уравнение относительно $1 / (1 - q)$, получим основное уравнение для построения кинетической кривой реакции поликонденсации:

$$\frac{1}{1 - q} = \frac{Ge - M_B}{M_{зв} + M_X * \alpha - \alpha * Ge},$$

которое для системы этиленгликоль – адипиновая кислота принимает вид:

$$\frac{1}{1 - q} = \frac{Ge - 18}{86.7 - 0.004 * Ge},$$

а для системы диэтиленгликоль – адипиновая кислота:

$$\frac{1}{1 - q} = \frac{Ge - 18}{108.7 - 0.004 * Ge}.$$

В одних координатах строят два графика зависимости $1 / (1 - q)$ от времени (сек) для двух температур. На ось ординат 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:

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

где T – абсолютная температура (К),
 $R = 8.31$ Дж/(моль*К) – газовая постоянная.

Результаты расчетов представляют в виде таблицы:

T (К)	k_X , л/(моль*сек)	k , л ² /(моль ² *сек)	E , кДж/моль

Задание: Написать реакцию образования полиэфира для данной пары мономеров. Проанализировать кинетические зависимости реакции полиэтерификации.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Работа 2: Кинетика радикальной полимеризации

Работа состоит из трех самостоятельных вариантов:

- 1) определение порядка реакции полимеризации по инициатору,
- 2) определение порядка реакции полимеризации по мономеру,
- 3) измерение скорости инициирования методом ингибирования.

Все три варианта объединены общей целью изучения кинетики радикальной полимеризации дилатометрическим методом. Совместные результаты этих работ позволяют экспериментально проверить основное уравнение скорости радикальной полимеризации:

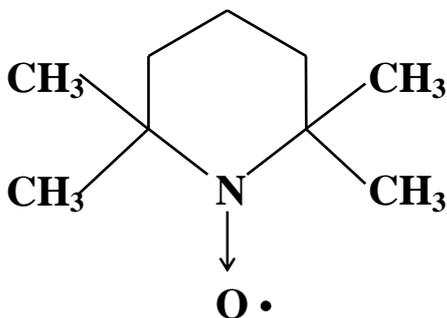
$$V_{nm} = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_o^{0.5}} * V_{ин}^{0.5} * [M], \quad (1)$$

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

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

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). При определении порядка реакции по мономеру растворителем является бензол. При измерении скорости инициирования методом ингибированной полимеризации ингибитором служит стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксил (ТЕМПО):



Дилатометрический метод измерения скорости полимеризации

Полимеризация виниловых мономеров по C=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. Дилатометр представляет собой шарик с относительно узкой трубкой. За изменением объема реакционной смеси следят по изменению высоты (h) уровня рабочей жидкости в узкой трубке дилатометра с помощью катетометра. 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:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{\Delta V}{V_o * \delta_M * \Delta t} = \frac{\pi * r^2 * \Delta h}{V_o * \delta_M * M * \Delta t} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} * \text{сек}} \right) \quad (3)$$

где ΔV – изменение объема реакционной массы,

M – молекулярная масса мономера,

V_o – начальный объем реакционной массы в л при 60°C, получаемый из объема при 20°C (V_o') с учетом коэффициента теплового расширения мономера (для ММА и СТ $\alpha = 0.001/\text{град}$) по формуле:

$$V_o = V_o' [1 + \alpha * (60 - 20)]$$

r – радиус дилатометра, равный 0.19 см,

δ_M – параметр, связанный с контракцией мономера при полимеризации и равный разности обратных величин плотностей мономера и полимера, т.е.

$$\delta_M = \frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_P}$$

При 60°C для ММА $\rho_M = 0.899 \text{ г/см}^3$, для ПММА $\rho_P = 1.190 \text{ г/см}^3$.

При 65°C для СТ $\rho_M = 0.906 \text{ г/см}^3$, для ПС $\rho_P = 1.060 \text{ г/см}^3$.

Порядок работы с дилатометром и катетометром

Включают термостат, установив предварительно на контактном термометре температуру 60°C для полимеризации ММА и 65°C при работе со стиролом.

Пустой чистый, сухой дилатометр закрепляют в лапке штатива, обязательно используя резиновую прокладку. При этом шарик и нижняя часть (не более 1см) трубки дилатометра должны быть погружены в термостатирующую жидкость.

Подготовка катетометра к работе

Катетометр состоит из вертикальной колонки, по которой перемещается измерительная каретка со зрительной трубкой (1) и отсчетным микроскопом (2). Устанавливают колонку катетометра в

вертикальное положение по круглому уровню с помощью винтов на концах треножника. Расстояние от объектива зрительной трубы до объекта должно составлять 34 – 38 см для КМ-6 и 71 – 85 см для КМ-5.

Включают катетометр в сеть. Пользуясь винтом 3, устанавливают измерительную каретку так, чтобы зрительная труба была направлена на среднюю часть узкой трубки дилатометра. Фокусируют зрительную трубу на трубку дилатометра вращением винта 4.

До начала измерений ознакомьтесь с порядком снятия показаний катетометра, что делается по-разному в зависимости от типа прибора: КМ-5 или КМ-6.

Катетометр КМ-5

В поле зрения микроскопа видны два штриха миллиметровой шкалы, обозначенные крупными цифрами (например, на рис.1 «76», «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 6 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.1 отсчет: 76.832.

Рис.1

Рис.2

Катетометр КМ-6

В поле зрения микроскопа видны два штриха миллиметровой шкалы, обозначенные крупными цифрами (например, на рис.2 «120», «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.2 отсчет: 121.160.

Заполнение дилатометра

Рабочий раствор наливают в мерный цилиндр и, не вынимая дилатометра из термостатирующей жидкости, с помощью воронки с оттянутым концом заполняют дилатометр рабочим раствором так, чтобы после теплового расширения мениск жидкости находился в средней части узкой трубки дилатометра. Объем введенного раствора записывают в тетрадь. Закрывают дилатометр стеклянной пробкой и включают секундомер.

В первые минуты после заполнения дилатометра смещение мениска обусловлено тепловым расширением жидкости. Поскольку зрительная труба катетометра дает перевернутое изображение объекта, то при тепловом расширении мениск жидкости будет смещаться вниз, а уменьшение объема характеризуется движением мениска вверх.

Выполнение измерений

Наводку зрительной трубы на мениск жидкости в дилатометре производят сначала грубо вручную при открепленном винте 3, затем точно с помощью микрометрического винта 5 при закрепленном винте 3. 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) мениска с помощью измерительной трубы. Последующие измерения производят через произвольные интервалы времени (2 – 3 мин) в течение ~30 минут, чтобы получить 10 – 15 точек. По завершении измерений реакционную смесь быстро выливают из дилатометра в склянку для слива, споласкивают дилатометр бензолом, сушат на воздушной сушилке и готовят к измерениям с другим составом реакционной смеси.

После окончания всех измерений по возможности быстрее выливают содержимое дилатометра в банку для слива, моют и сушат дилатометр и всю посуду, которой пользовались. Выключают термостат.

Вариант 1: Кинетика полимеризации метилметакрилата или стирола в массе

Цель работы: Определение порядка реакции полимеризации в массе по инициатору.

Реактивы: Метилметакрилат (ММА) или стирол (СТ), динитрил азо-бис-изо-масляной кислоты (ДАК), бензол.

Приборы и посуда: Термостат, катетометр, секундомер, dilatometer стеклянный на 10 мл, колба плоскодонная на 50 мл, цилиндры мерные на 10 и 25 мл, стакан на 50 мл, часовое стекло, воронка с оттянутым концом, весы аналитические, сушилка воздушная, шпатель.

Методика работы

Для определения порядка реакции полимеризации по инициатору последовательно измеряют скорости полимеризации ММА или СТ в блоке при трех концентрациях инициатора. Для этого готовят 20 мл раствора ДАК в мономере концентрации 0.005 г/мл. Необходимую для этого навеску ДАК взвешивают на часовом стекле на аналитических весах, переносят в плоскодонную колбу и растворяют в соответствующем мономере. Другие рабочие растворы готовят в стаканчике непосредственно перед их измерением из исходного раствора согласно таблице:

Концентрация инициатора в рабочем растворе		Объем в мл	
г/мл	моль/л	исходного раствора ДАК в ММА, $c = 0.005$ г/мл	чистого ММА
0.005		10	0
0.003		6	4
0.001		2	8

Выполняют измерения для трех рабочих растворов с разными концентрациями ДАК в мономере, как описано выше в разделе «**Порядок работы**», записывая результаты измерений в таблицу:

[I]=			lg[I]=			[I]=			lg[I]=		
t, МИН	h _t , ММ	h _t -h ₀ , ММ	t, МИН	h _t , ММ	h _t -h ₀ , ММ	t, МИН	h _t , ММ	h _t -h ₀ , ММ	t, МИН	h _t , ММ	h _t -h ₀ , ММ
$v \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} * \text{СЕК}} \right) =$ lg v =			$v \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} * \text{СЕК}} \right) =$ lg v =			$v \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} * \text{СЕК}} \right) =$ lg v =					

Оформление результатов

В одних осях координат строят три графика зависимостей $h_t - h_0$ (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/сек), подставляют их в формулу (3) и рассчитывают скорости полимеризации в моль/(л*сек). Для определения порядка реакции по инициатору строят зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по концентрации инициатора.

Задание: Написать уравнения реакций всех элементарных стадий полимеризации ММА или СТ в присутствии ДАК. На основании полученного значения порядка реакции по инициатору сделать вывод о механизме обрыва растущих цепей.

Вариант 2: Кинетика полимеризации метилметакрилата или стирола в растворе

Цель работы: Определение порядка реакции полимеризации в растворе по мономеру.

Реактивы: Метилметакрилат (ММА) или стирол (СТ), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), бензол.

Приборы и посуда: Термостат, катетометр, секундомер, дилатометр стеклянный на 10 мл, колбы конические на 50 мл (2 шт), цилиндры мерные на 10 и 25 мл, воронка с оттянутым концом, часовое стекло, стакан на 50 мл, весы аналитические, сушилка воздушная, шпатель.

Методика работы

Для определения порядка реакции по мономеру измеряют скорости полимеризации ММА или СТ при постоянной концентрации инициатора и разных концентрациях мономера. Для этого готовят по 20 мл растворов одинаковой концентрации (0.003 г/мл) инициатора в мономере и в растворителе – бензоле. Необходимые навески ДАК взвешивают на часовом стекле на аналитических весах, переносят в две конические колбы и растворяют соответственно одну навеску в мономере, другую – в бензоле.

Рабочие растворы с разными концентрациями мономера готовят в стаканчике непосредственно перед их измерением, смешивая в разных соотношениях исходные растворы ДАК в мономере и в бензоле согласно таблице:

Концентрация мономера в рабочем растворе, моль/л	Объем в мл	
	исходного раствора ДАК в ММА, с = 0.003 г/мл	исходного раствора ДАК в бензоле, с = 0.003 г/мл
	9	3
	6	6
	3	9

Выполняют измерения для трех рабочих растворов с разными концентрациями мономера, как описано выше в разделе «**Порядок работы**», записывая результаты измерений в таблицу:

[M]= lg[M]=			[M]= lg[M]=			[M]= lg[M]=		
t, мин	h _t , мм	h _t -h ₀ , мм	t, мин	h _t , мм	h _t -h ₀ , мм	t, мин	h _t , мм	h _t -h ₀ , мм
$v \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} * \text{сек}} \right) =$			$v \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} * \text{сек}} \right) =$			$v \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} * \text{сек}} \right) =$		
lg v =			lg v =			lg v =		

Оформление результатов

В одних осях координат строят три графика зависимостей h_t - h₀ (мм) от времени t (мин) для трех концентраций мономера. Для каждой прямой находят тангенс угла наклона dh/dt (мм/мин), пересчитав полученные

значения в (см/сек), подставляют их в формулу (3) и рассчитывают скорости полимеризации в моль/(л*сек).

Для определения порядка реакции по мономеру строят зависимость логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации мономера, тангенс угла наклона которой равен порядку реакции по концентрации мономера.

Задание: Написать уравнения реакций всех элементарных стадий полимеризации ММА или СТ в присутствии ДАК. Из полученного значения порядка реакции по мономеру сделать вывод об участии мономера в элементарных стадиях полимеризации.

Вариант 3. Кинетика ингибированной полимеризации метилметакрилата

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

Реактивы: Метилметакрилат, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), раствор ингибитора 2,2',6,6'-тетраметилпиперидин-N-оксида (ТЕМПО) в мономере концентрации 0,0032 моль/л, бензол.

Приборы и посуда: Термостат, катетометр, секундомер, дилатометр стеклянный на 10 мл, колба коническая на 30-50 мл, цилиндры мерные на 10 и 25 мл, воронка с оттянутым концом, часовое стекло, стакан на 50 мл, груша резиновая, пипетка на 1 мл, весы аналитические, сушилка воздушная, шпатель.

Методика работы

Для определения скорости инициирования методом ингибирования измеряют скорости полимеризации метилметакрилата (ММА) при постоянной концентрации инициатора (ДАК) и разных концентрациях 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, переносят в коническую колбу и растворяют в ММА.

Рабочие растворы с разными концентрациями ингибитора готовят в стаканчике непосредственно 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		
	исходного раствора ДАК в ММА, с = 0.004 г/мл	чистого ММА	исходного раствора ТЕМПО в ММА, с = 0.0032 моль/л
	6	6	0
	6	5.5	0.5
	6	5.25	0.75

Выполняют измерения для трех рабочих растворов (без ингибитора и с двумя концентрациями ингибитора), как описано выше в разделе «*Порядок работы*», записывая результаты измерений в таблицу:

[ТЕМПО] = 0			[ТЕМПО] =			[ТЕМПО] =		
t, мин	h _t , мм	h _t -h ₀ , мм	t, мин	h _t , мм	h _t -h ₀ , мм	t, мин	h _t , мм	h _t -h ₀ , мм
$v \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} * \text{сек}} \right) =$			τ ₁ =			τ ₂ =		

Оформление результатов

В одних осях координат строят три графика зависимостей h_t - h₀ (мм) от времени t (мин) для неингибированной полимеризации и для двух концентраций ингибитора. Для случая неингибированной полимеризации находят тангенс угла наклона dh/dt (мм/мин), пересчитав его в (см/сек), подставляют в формулу (3) и рассчитывают скорость полимеризации в моль/(л*сек).

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 мин, 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:

$$V_{ин} = \frac{d([TEMPO])}{d(\tau_{инг})},$$

$$k_{расп} = \frac{V_{ин}}{2 * f * [ДАК]}$$

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

Задание: Написать уравнения реакций всех элементарных стадий полимеризации ММА в присутствии ДАК. Объяснить ход кинетических зависимостей радикальной полимеризации в присутствии ингибитора и без него. На чем основано определение скорости инициирования ?