

Задача 3. Радикальная сополимеризация.

Цель работы: Определение констант радикальной сополимеризации системы стирол — метилметакрилат.

Реактивы: Стирол ($M_1=104$, $\rho_1=0.906$ г/мл), метилметакрилат ($M_2=100$, $\rho_1=0.936$ г/мл), динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), четыреххлористый углерод, хлороформ, смесь этанола с изопропанолом (1:3 об.).

Приборы и посуда: Спектрофотометр (СФ-26), весы аналитические, термостат, вакуумный сушильный шкаф, груша резиновая, ампула на 15-20 мл (3 шт.), цилиндры мерные на 10 и 50 мл, пипетки на 5 мл (2 шт.) и 0.15 мл, стаканы на 50 и 100 мл (по 3 шт.), стеклянные палочки, часовые стекла, шпатель.

Теоретическая часть

Для расчета констант сополимеризации целесообразно использовать аналитический метод, описанный ниже. Широко известные методы Файнмана-Росса и Майо-Люиса, хотя и приводят к правильным значениям искомых параметров (r_1 и r_2), но из-за несимметричности основных уравнений этих методов относительно величин констант сополимеризации, соответствующие расчеты приводят к различной точности в их определении.

Основное уравнение аналитического метода, предложенного А.И.Езриелевым, Е.Л.Брохиной и Е.С.Роскиным (Высокомолек.соед. А11, №7, с.1670-1680 (1969)) имеет следующий вид:

$$\sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} - r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}} = 0 \quad (9)$$

где $x=[M_1]/[M_2]$, $k = [m_1][M_1]/[m_2][M_2]$, а $[m_i]$ и $[M_i]$ — концентрации i -ого компонента в полимере и исходной мономерной смеси. Уравнение (9) уже симметрично относительно величин r_1 и r_2 , поэтому обе константы определяются с одинаковой точностью. Это уравнение также удобно для вычисления констант сополимеризации методом наименьших квадратов (МНК). В последнем случае соответствующие уравнения имеют вид:

$$\begin{cases} r_1 A_1 - r_2 n = C_1 \\ -r_1 n + r_2 A_2 = C_2 \end{cases} \quad (10)$$

где $A_1 = \sum_i^n \frac{x_i}{k_i}$, $A_2 = \sum_i^n \frac{k_i}{x_i}$, $C_1 = \sum_i^n (x_i - \frac{1}{k_i})$, $C_2 = \sum_i^n (\frac{1}{x_i} - k_i)$, а n — число опытов. Тогда

выражение для относительных активностей мономеров записывается как

$$r_1 = \frac{A_2 C_1 + n C_2}{A_1 A_2 - n^2} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{A_1 C_2 + n C_1}{A_1 A_2 - n^2} \quad (11)$$

Аналитический метод позволяет рассчитать среднеквадратичную ошибку определения констант сополимеризации

$$\Delta_{r_1}^2 = \frac{\Delta^2 A_1}{A_1 A_2 - n^2}, \quad \Delta_{r_2}^2 = \frac{\Delta^2 A_2}{A_1 A_2 - n^2},$$

где $\Delta^2 = \frac{\sum_i^n \Delta_i^2}{n-2}$ дает среднеквадратичную ошибку опыта, т.е.

$$\Delta_i^2 = \left(r_1 \sqrt{\frac{x_i}{k_i}} - r_2 \sqrt{\frac{k_i}{x_i}} + \frac{1}{\sqrt{k_i x_i}} \right)^2 \quad (12)$$

Эксперимент состоит в проведении радикальной сополимеризации смесей разных составов стирола и метилметакрилата, выделении сополимера и анализе его состава при поглощении в УФ-области спектра.

Методика работы.

Включают термостат, предварительно установив на контактном термометре 65°C. В каждую из 3-х чистых, сухих пронумерованных ампул помещают инициатор — ДАК, хлороформ и четыреххлористый углерод в количествах, указанных в таблице. ДАК взвешивают на аналитических весах, хлороформ и четыреххлористый углерод отмеряют соответственно цилиндром и пипеткой.

ДАК, г	хлороформ, мл	Четыреххлористый углерод, мл
0.01	6	0.15

Мономеры — стирол (Ст) и метилметакрилат (ММА) — вносят в зависимости от выполняемого варианта в количествах согласно таблице:

№ ампул	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3		Вариант 4		Вариант 5	
	Ст	ММА	Ст	ММА	Ст	ММА	Ст	ММА	Ст	ММА
	в мл		в мл		в мл		в мл		в мл	
1	1.3	5.2	1.0	5.5	1.6	4.9	1.6	4.9	2.2	4.3
2	2.3	4.2	3.0	3.5	2.6	3.9	3.4	3.1	3.4	3.1
3	3.3	3.2	4.0	2.5	3.6	2.9	4.9	1.6	4.3	2.2

Содержимое ампул взбалтывают до растворения инициатора. Закрывают ампулы стеклянными пробками, закрепив пробки резинками, и помещают в термостат, нагретый до 65°C на 1 час.

По истечении указанного времени ампулы вынимают из термостата и дают им остыть до комнатной температуры. Содержимое каждой ампулы медленно выливают при перемешивании стеклянной палочкой в отдельный стакан с 40 мл осадителя (смесь этанола с изопропанолом). Для лучшего выделения полимера потереть стеклянной палочкой о внутренние стенки стакана. Маточный раствор сливают с осадка в склянку для слива, а к

осадку добавляют 10 мл чистого осадителя. С помощью стеклянной палочки переносят осадки на пронумерованные часовые стекла и сушат в вакуумном шкафу при 60°C в течение 1 часа. Ампулы моют хлороформом и сушат на воздушной сушилке.

Для определения состава сополимеров готовят их растворы в хлороформе концентрации 0.1 мг/мл. Для этого сначала готовят 5-10 мл раствора каждого сополимера концентрации 1 мг/мл, затем взяв 1 мл этого раствора, разбавляют его в 10 раз хлороформом. Измеряют коэффициент пропускания приготовленных растворов на спектрофотометре при длине волны 269 нм.

Обработка результатов.

Зная взятые объемы мономеров (V_1, V_2), их плотности (ρ_1, ρ_2) и молекулярные массы (M_1, M_2) рассчитывают содержание стирола в мономерной смеси в мольных долях: $[M_1] = N_1 / (N_1 + N_2)$, где $N_i = V_i \rho_i / M_i$. Содержание Ст в сополимере (в мольных долях) определяют по калибровочной кривой. Результаты расчетов и измерений вносят в таблицу:

№ ампул	Содержание Ст в мономерной смеси, мол. доли $[M_1]$	Коэффициент пропускания растворов сополимеров при 269 мкм	Содержание Ст в сополимере, мол. доли $[m_1]$

Для расчета констант сополимеризации используют программу "copolym-1", подставляя экспериментально определенные значения $[M_1]$, $[M_2]$, $[m_1]$ и $[m_2]$.

Задание: На основании полученных значений r_1 и r_2 сделать вывод о характере распределения мономерных звеньев стирола и метилметакрилата в цепи сополимера. Построить теоретическую кривую зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси для системы стирол — метилметакрилат, принимая константы сополимеризации $r_1(St) = 0.52$ и $r_2(MMA) = 0.46$. Нанести на график полученные экспериментальные точки для трех составов.