

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И ПОЛИМЕРОВ

Сабурова Луиза Саламаткызы

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТ(АКРИЛОВОЙ)
КИСЛОТЫ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

по образовательной программе 5В072100 – Химическая технология
органических веществ

Алматы 2019

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И. САТПАЕВА

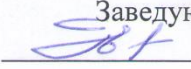
СЭТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОЛОГИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИМЕРОВ

«Допущен к защите»
Заведующий кафедрой

 Г.Ж.Елигбаева

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
МЕТ(АКРИЛОВОЙ) КИСЛОТЫ»

по образовательной программе 5В072100 – Химическая технология
органических веществ

Выполнил выпускник



Сабурова Л.С.

Научный руководитель, к.х.н.,
ассоц.профессор



Чугунова Н.И.

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Жоба 35 беттен, 3 суреттен, 12 кестеден және 21 дереккөзден тұрады.

Кілт сөздер: сополимеризация, сополимеризация константасы, акрил қышқылы, акриламид, радикалды сополимеризация, инициатор, мономер.

Зерттеу немесе әзірлеу объектілері: калий персульфатының қатысуымен акриламидпен радикалды сополимерлеу жолымен акрил қышқылы негізінде полимерлер алу.

Жұмыстың мақсаты: жаңа полимерлерді алу және олардың қасиеттерін зерттеу кезінде әр түрлі қатынаста мономерлерді алу.

Жұмыстарды жүргізу әдістері мен әдіснамасы: Титірлеудың аналитикалық әдісімен сополимерлер құрамындағы карбоксил топтарын анықтау.

Жұмыс нәтижелері және олардың жаңалығы: ұсынылған жұмыста мономерлердің әр түрлі белсенділігі салдарынан сополимерлеу барысында бастапқы мономерлік қоспаның құрамының өзгеруі есептелген. Бөлінген сополимерлер карбоксильді топтарды титрлеудің аналитикалық әдісімен талданған. Алынған мәліметтер негізінде синтезделген сополимерлердің құрамы анықталды. Сополимерлердің құрамы мономерлердің бастапқы арақатынасына байланысты және барлық жағдайларда сополимерлер бастапқы мономерлік қоспадағы бастапқы құрамымен салыстырғанда акрил қышқылымен байытылған.

Өтемдік әдісті қолдану арқылы мономерлерді конверсиялаудың жоғары дәрежесіне дейін тұрақты құрамның сополимерін алу мүмкіндігі көрсетілген.

РЕФЕРАТ

Проект содержит 35 страниц, 3 рисунков, 12 таблиц и 21 источник.

Ключевые слова: сополимеризация, константа сополимеризации, акриловая кислота, акриламид, радикальная сополимеризация, инициатор, мономер.

Объекты исследования или разработки: получение полимеров на основе акриловой кислоты путем радикальной сополимеризации с акриламидом в присутствии персульфата калия.

Цель работ: приобретение новых полимеров и при изучении их свойств, приобретая мономеры в различных соотношениях.

Методы или методология проведения работ: провести анализ сополимеров на содержание карбоксильных групп аналитическим методом титрования.

Результаты работы и их новизна: в предложенной работе рассчитано изменение состава исходной мономерной смеси по ходу сополимеризации вследствие различной активности мономеров. Выделенные сополимеры анализированы на содержание карбоксильных групп аналитическим методом титрования. На основании полученных данных определен состав синтезированных сополимеров. Показано, что состав сополимеров зависит от исходного соотношения мономеров и во всех случаях сополимеры обогащены акриловой кислотой по сравнению с исходным содержанием ее в исходной мономерной смеси.

Показана возможность получения сополимера постоянного состава до высоких степеней конверсии мономеров путем применения компенсационного метода.

ESSAY

The project contains 35 pages, 3 figures, 12 tables and 21 sources.

Key words: copolymerization, copolymerization constant, acrylic acid, acrylamide, radical copolymerization, potassium persulfate, initiator, monomer.

Objects of research or development: preparation of polymers based on acrylic acid by radical copolymerization with acrylamide in the presence of potassium persulfate.

The purpose of the work: the acquisition of new polymers and the study of their properties, acquiring monomers in different ratios.

Methods or methodology of work: to analyze copolymers for the content of carboxyl groups by analytical titration method.

Results and their novelty: in the proposed work, the change in the composition of the initial monomer mixture during copolymerization due to different activity of monomers is calculated. The selected copolymers were analyzed for the content of carboxyl groups by the analytical titration method. The composition of the synthesized copolymers was determined on the basis of the obtained data. It is shown that the composition of copolymers depends on the initial ratio of monomers and in all cases the copolymers are enriched with acrylic acid in comparison with its initial content in the initial monomer mixture.

The possibility of obtaining a copolymer of constant composition to high degrees of conversion of monomers by applying the compensation method is shown.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
1 Литературный обзор	8
1.1 Радикальная сополимеризация винильных мономеров	8
1.1.1 Бинарная сополимеризация	9
1.1.2 Уравнения состава сополимеров	9
1.1.3 Дифференциальное уравнение бинарной сополимеризации	10
1.1.4 Интегральные уравнения бинарной сополимеризации	12
1.2 Радикальная сополимеризация акриловой кислоты с винильными мономерами	13
2 Экспериментальная часть	16
2.1 Применяемые реактивы.	16
2.2 Определение наличия карбоксильных групп	16
3 Результаты и обсуждение	18
3.1 Определение состава сополимера	18
3.1.1 Определение констант сополимеризации по методу Майо-Льюиса.	20
3.1.2 Определение констант сополимеризации по методу Файнемана-Росса.	21
3.2 Состав сополимера при глубоких степенях превращения	23
3.2.1 Определение конверсии мономерной смеси по ходу реакции	23
3.3 Расчет дозировки для компенсационного метода	30
Заключение	33
Список сокращений	34
Список использованной литературы	35

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры и сополимеры производные акриловой и метакриловой кислот – их эфиров, акрилонитрила и акриламида – благодаря своим ценным свойствам нашли широкое применение в современной технике. В особенности это относится к полиметакрилатам, которые отличаются очень высокой светостойкостью, прозрачностью, высокими физико-механическими свойствами [1].

Акриловая кислота легко полимеризуется по радикальному механизму в присутствии перекисей и азосоединений. Процесс проводят в разбавленных водных растворах. Проводить полимеризацию в массе опасно из-за высокого экзотермического эффекта реакции и возможности взрыва.

Для пропитки специальных сортов бумаги, а также в качестве флокулянтов применяют полимеры и сополимеры акриловой кислоты. А соли полиакриловой кислоты используют в качестве эмульгаторов и загустителей [2].

Полиакриламид – белый порошок, который растворяется в воде и применяется для пропитки бумаги для повышения ее прочности, как высокоэффективный флокулянт в химической и горнодобывающей промышленности, добавляется к клеям для того, чтобы их загустить. Соплимеры акриламида с акриловой кислотой используют как структурообразователи для закрепления грунтов [3].

Одним из простых способов получения таких ценных полимеров является способ радикальной сополимеризации. Этот метод относительно простой, меняя природу мономера, реакционной среды, состав сополимера можно регулировать структуру и свойства полученных полимерных продуктов. Процессы радикальной сополимеризации многих наиболее часто применяемых мономеров имели отражение в многочисленных научных работах. При рассмотрении сополимеризации новых систем обычно сначала оценивают их относительную реакционную способность в выбранных условиях. Значения их относительных активностей применяются, как справочные данные и они позволяют дальше охарактеризовывать другие их параметры. Однако приведенные значения r_1 и r_2 позволяют оценить их относительные активности только при низких степенях превращения мономеров в полимер. При увеличении конверсии мономеров из-за изменения состава мономерной смеси возникает композиционная неоднородность сополимеров. Для получения сополимеров определенного состава до высоких степеней превращения по ходу реакции необходимо учитывать изменения состава мономерной смеси.

В данной дипломной работе проведена сополимеризация акриловой кислоты с акриламидом и рассмотрена возможность применения компенсационного метода для получения композиционно однородного сополимера.

1 Литературный обзор

1.1 Радикальная сополимеризация винильных мономеров

Сополимеризация – это цепной процесс совместной полимеризации двух и более различных мономеров, который приводит к образованию высокомолекулярных соединений (сополимеров), содержащих в цепных макромолекулах звенья исходных мономеров.

Полимеризацию в массе (в блоке) проводят в реакторах-полимеризаторах или в специальных формах. Если образующийся полимер нерастворим в исходном мономере, то он получается в виде порошка или пористых частиц. Если полимер растворим в мономере, образуется сплошная масса (блок) запolyмеризовавшегося материала.

Полимеризацией в массе получают полистирол, поливинилхлорид, полиметил-метакрилат. Процесс полимеризации может проводиться по периодической или непрерывной схеме. Для инициирования полимеризации чаще всего применяют вещественные инициаторы; при получении полистирола используют также термическое инициирование.

Основным недостатком полимеризации в массе является трудность отвода выделяющейся при полимеризации теплоты, так как расплавы полимеров обладают плохой теплопроводностью.

Преимуществом полимеризации в массе является возможность получать чистые, прозрачные, отличающиеся повышенными диэлектрическими и оптическими свойствами материалы, которые широко используются для электроизоляции и в качестве органических стекол.

В зависимости от числа сомономеров, вступающих в реакцию, сополимеризацию подразделяют на двухкомпонентную (бинарную) и многокомпонентную. Наиболее распространены бинарные сополимеры (примерно 90%). Широко используются также терполимеры – продукты трёхкомпонентной сополимеризации (терполимеризации). По механизму реакции различают радикальную, катионную и анионную (включая анионно-координационную) сополимеризацию. Механизм реакции определяется типом используемых инициаторов (катализаторов) полимеризации.

Сополимеризация имеет исключительно важное практическое значение благодаря широким возможностям для целенаправленного синтеза полимеров с заданными свойствами и расширения ассортимента полимерных материалов на базе ограниченного числа основных промышленных (крупнотоннажных) мономеров. Изменяя сочетание мономеров различной природы, варьируя соотношение и распределение мономерных звеньев в макромолекулах сополимеров, можно регулировать такие характеристики полимерных материалов, как тепло- и термостойкость, эластичность, прочность, адгезия, прозрачность, способность к вулканизации, стойкость к действию растворителей, ионообменные свойства и т. п. [4].

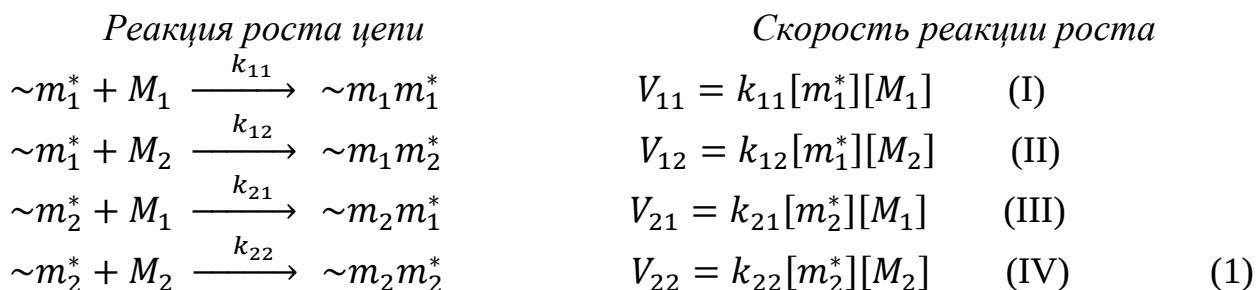
Сополимеризация представляет также научный интерес как надежный метод количественной оценки реакционной способности мономеров.

Приобретение знаний о сущности процесса сополимеризации

необходимо для работы в области химии полимеров. Понимание особенностей и возможностей этого процесса требует четких представлений о его химических закономерностях и математическом аппарате теории сополимеризации, умения выполнять расчеты различных параметров и прогнозировать конечный результат.

1.1.1 Бинарная сополимеризация

Согласно модели концевго звена при сополимеризации двух мономеров M_1 и M_2 рассматриваются четыре элементарные реакции роста цепи, в которых участвуют эти мономеры и два растущих активных центра $\sim m_1^*$ (цепь с концевым звеном мономера M_1) и $\sim m_2^*$ (цепь с концевым звеном M_2). Символ $*$ может означать неспаренный электрон, положительный или отрицательный заряд.



где k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} – константы скоростей реакций присоединения мономеров к растущим активным центрам (первая цифра индекса относится к активному центру, вторая – к мономеру); $[m_1^*]$, $[m_2^*]$, $[M_1]$, $[M_2]$ – мольные концентрации реагентов.

Если необходим учет влияния предпоследнего мономерного звена на реакционную способность активного центра, то число существенных реакций роста при бинарной сополимеризации может увеличиться до 8-ми, и в кинетическую схему необходимо включать константы скоростей соответствующих реакций: k_{111} , k_{112} , k_{121} , k_{122} , k_{222} , k_{221} , k_{212} , k_{211} [5].

1.1.2 Уравнения состава сополимеров

Важной задачей при синтезе сополимеров с заданными свойствами является установление связи между составом сополимера и составом исходной смеси мономеров. Для нахождения количественных соотношений при цепной сополимеризации принимают ряд допущений, которые позволяют значительно упростить вывод соответствующих уравнений.

1. Все стадии сополимеризации необратимы.
2. Сополимеризация происходит в условиях псевдостационарного состояния, когда скорость образования активных центров равна скорости их гибели (принцип стационарности Боденштейна). Это состояние достигается,

если в ходе необратимых реакций образуются неустойчивые промежуточные частицы, а именно таковыми являются растущие активные центры $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$. При этом концентрация активных центров каждого типа быстро достигает постоянного значения и далее не изменяется (состояние квазистационарных концентраций).

3. Реакционная способность растущих активных центров не зависит от длины цепи (принцип Флори).

4. Мономеры расходуются только на стадии роста цепи. Это следует из того, что молекулярная масса образующихся макромолекул высока, и поэтому расходом мономеров в реакциях инициирования и передачи цепи можно пренебречь.

5. Скорость инициирования не зависит от состава мономерной смеси.

Эти допущения получили широкое экспериментальное подтверждение в основном для радикальной сополимеризации. В случае обратимости реакций как в ионной, так и в радикальной сополимеризации [6].

1.1.3 Дифференциальное уравнение бинарной сополимеризации

На стадии роста цепи формируется цепи материальные полимеров, что приводит зависимость в сополимере содержание звеньев M_1 и M_2 с соотношениями скоростных элементарных роста реакций (I-IV), которые приведены выше для модели концевое звена. В реакциях (I) и (III) участвует только мономер M_1 , а в остальных (II) и (IV) реакциях участвует мономер M_2 . В результате, можно выразить скорость изменения мольных концентраций мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ в ходе процесса таким образом:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1], \quad (2)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2], \quad (3)$$

или в виде отношения

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[m_1^*][M_1] + k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{22}[m_2^*][M_2] + k_{12}[m_1^*][M_2]}. \quad (4)$$

При выполнении условий стационарности согласно приближению: квазистационарных концентраций в реакциях роста цепи:

$$k_{12}[m_1^*][M_2] = k_{21}[m_2^*][M_1] \quad (5)$$

В результате, $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ скорости взаимопревращений равны и концентраций активных центров обоих типов постоянны. Это нам дает, при выводе уравнения состава сополимера, возможность исключить

стационарные концентраций $[m_1^*]$ и $[m_2^*]$.

Из уравнения (5) находим:

$$[m_1^*] = \frac{k_{21}[m_2^*][M_1]}{k_{12}[M_2]} \quad (6)$$

и подставляем $[m_1^*]$ в уравнение (4):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](k_{11}k_{21}[M_1] + k_{12}k_{21}[M_2])}{[M_2](k_{12}k_{22}[M_2] + k_{12}k_{21}[M_1])} \quad (7)$$

Если правую часть этого выражения разделим числитель и знаменатель на произведения $k_{12} \cdot k_{21}$, то в результате получим дифференциальное уравнение сополимеризаций или так называемой уравнением Майо-Льюиса:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_1] + [M_2]} \quad (8)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{21}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации или относительные активности мономеров. Данные константы представляют собой отношение констант скоростей присоединения к активному данному центру «своего» и «чужого» мономеров, характеризую избирательность реакций роста.

Связывающее состав сополимера с составом мономерной смеси, дифференциальное уравнение сополимеризации, применяется в следующем виде при малой глубине превращения (5-7% конверсии):

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_1] + [M_2]} \quad (9)$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ – содержание мономерных звеньев M_1 и M_2 в сополимере, выражаемое в тех же единицах, что и концентрации мономеров $[M_1]$ и $[M_2]$ в исходной смеси (в мольных долях, мол.% или в молях).

Справедливость уравнения (9) получена на основе допущении, который при незначительном изменении во время реакций, концентрации мономеров и состав мономерной смеси выполняется равенством «мгновенных» составов:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\Delta[M_1]}{\Delta[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} \quad (10)$$

Если при сополимеризации наблюдается влияние предпоследнего звена на реакционную способность растущих активных центров (эффект предпоследнего звена), используется уравнение состава сополимера в виде:

$$[m_1]:[m_2] = \left[1 + \frac{r'_1 X(r_1 X + 1)}{r'_1 X + 1}\right] : \left[1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X(r'_2 + X)}\right] \quad (11)$$

где $X = [M_1]/[M_2]$, $r_1 = k_{111}/k_{112}$, $r'_1 = k_{211}/k_{212}$, $r_2 = k_{222}/k_{221}$, r'_2

$$= k_{122}/k_{121}.$$

При условии, в ходе процесса, когда константы сополимеризации не изменяются, то дифференциальное уравнение состава применяется в узких интервалах конверсии на любой глубине превращения. В расчетах при этом принимаются не исходные, а используют текущие концентрации мономеров в данный момент реакций.

Дифференциальное уравнение сополимеризации, который отражает зависимость «мгновенного» состава сополимера от состава мономерной смеси, а также относительной активности мономеров, в широком применении для определения состава синтезируемых сополимеров. А в расчетах мономерной смеси используют для получения сополимера заданного состава и для определения констант сополимеризации r_1 и r_2 по экспериментальным данным [7].

1.1.4 Интегральные уравнения бинарной сополимеризации

Так как последний во время процесса изменяется: уменьшается содержание активного мономера, менее активного мономера растет. В результате состав сополимера изменяется в пределе, при конверсии 100%, средний состав сополимера равен составу мономерной смеси). И по этой причине уравнение сополимеризации для расчета суммарного состава сополимера при высоких степенях превращения использовать в интегральной форме. Интегрирование уравнения в общем виде невозможен. При помощи урощений получаем интегральное уравнение Абкина:

$$r_1 = \frac{\lg[M_1]/[M_{01}]}{\lg[M_2]/[M_{02}]} \left\{ \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} r_2 + 1 \right\} - \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} \quad (12)$$

или более полное уравнение Майо-Льюиса:

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_{02}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}][M_1]}{[M_{01}][M_2]} - \frac{1-r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1} \quad (13)$$

где $[M_{01}]$, $[M_{02}]$ – молярные концентрации соответственно мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси; $[M_1]$, $[M_2]$ – молярные концентрации M_1 и M_2 в реакционной смеси на данной глубине превращения.

Для того что бы определить состав сополимера и мономерной смеси применяем еще интегральное уравнение Скейста в зависимости от конверсии:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{[M]_0}^{[M_1]} \frac{d[M_1]}{[m_1] - [M_1]} \quad (14)$$

где $[M]$ и $[M]_0$ – число молей (молярные доли или молярные концентрации)

обоих мономеров при данной степени превращения и в начальный момент времени; $[m_1]$ и $[M_1]$ – «мгновенные» составы сополимера и мономерной смеси [8].

1.2 Радикальная сополимеризация акриловой кислоты с винильными мономерами

Одной из основных проблем высокомолекулярных соединений является получение растворимых слабокислотных катионитов с различными эксплуатационными характеристиками. Наиболее распространенным методом получения таких растворимых полиэлектролитов является полимеризация ненасыщенных карбоновых кислот или их производных. В этих целях практически находят широкое применение метакриловой кислоты и ее производных. Акриловые мономеры хорошо полимеризируются по радикальному механизму и предназначены для изучения закономерностей этих реакций. Радикальная полимеризация метакриловой кислоты проводят в присутствии различных солей аммония, пероксидных инициаторов при температуре 323-353 К в течение 20-25 минут. Использование двух обменного фосфорнокислого аммония позволяет получить ионит, содержащий не только группы: $-\text{COOH}$, $-\text{COONH}_2$, $-\text{CONH}_2$ но и группу $\text{COOP}(\text{NH}_2)_2$. Также применяют карбонат аммония, гидрокарбонат натрия и акрилат аммония.

Таким же образом получают полиакрилаты анионного происхождения. Большинство из них находят практическое применение полимеров солей щелочных металлов акриловой и метакриловой кислот и их сополимеры винилацетатом, малеиновым ангидридом, акриламидом и другими винильными мономерами [9].

В присутствии пероксидного инициатора (мет)акриловой кислоты в 50%- ном водном растворе Na –мономалеината ($\text{pH} = 4,1$) в течение 6 часов синтезируются полимеры, применяемые в качестве связующего агента ионов кальция путем полимеризации в течение 373 К 6 часов. После окончания реакции, добавляя аскорбиновую кислоту, водный раствор щелочи, молекулярная масса $M_p=2500\%$ раствора натриевой соли сополимера (малеиновая кислота: акриловая кислота =1,85).

Винилацетатом акриловой кислоты получен сополимер, содержащий 47,7% винилацетата и 52,3% акриловой кислоты при сополимеризации в присутствии азобисизобутиронитрила в смеси алканов и водородных растворителей при температуре 313-363 К [10].

На основе (мет)акриловой кислоты и акриламида и ее производных получены полимеризационные катиониты, отражающие антистатические и флокуляционные свойства. Процесс проводится в водном растворе или органической среде в потоке инертного газа с помощью радикальных инициаторов.

Наличие пропионамидных групп способствует снижению стерильного сопротивления и позволяет получить (со)полимеры с высокой молекулярной

массой при полимеризации. Эти мономеры получают очень растворимые полимеры в воде, которые используются в качестве контрастной среды при рентгенографии путем сополимеризации метакриламиддиметилолметаном.

Таким образом, можно понять химизм процессов, протекающих с помощью соединений, приведенных из литературных данных по синтезу слабокислотных полиэлектролитов.

Еще одна особенность полимеризации мономеров с функциональными группами, ионогенные мономеры или их радикалы могут создавать комплекс с растворителями или специально соединенными веществами. Такие комплексообразующие влияют на простые реакции химических процессов, способствующие изменению его направления и скорости.

Следовательно, в отличие от простых закономерностей радикальной полимеризации характерны несколько особенностей ионизационных мономеров. Склонность таких мономеров (а также растущих радикалов, образованных из них) к реакциям зависит от состава и термодинамических качеств растворителя, кислотности среды, ионной силы и любого фактора, способствующего образованию заряда, или наоборот, его подавлению.

Специфическая особенность функциональных мономеров, зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера и природы растворителя является сложной [11].

Кинетические параметры водородной связи ненасыщенных карбоновых кислот были исследованы в данной работе. В работе показано, что скорости полимеризации акриловой, метакриловой и фторакриловой кислот, растет по ряду диметилсульфоксид < формамид < вода [12]. Авторы названных работ сделали вывод, что константа скорости растет из-за влияние ряда таких факторов как конформационных, сольватационных и полюсных. Понижение активности сильных электродонорных растворителей не насыщенных кислот, в полимеризации, зависит от мономер-растворителя и Н-комплексных двух параллельных факторов. Эти два фактора не могут исчезнуть, так как микромолекулярная воздействия между собой сильнее. В таких случаях равновесие сдвигается в сторону создания комплекса между молекулами мономера и растворителя, и будет причиной повышения энергии активации простой стадии.

Особенностью Радикальной полимеризации полюсных мономеров является то, что к значениям констант простых реакций роста цепей и разрыва цепей относится характер межмолекулярного взаимодействия в реакционной среде, а также комплексообразование, сольватирование, ионизация, специальные связи, конформационное преобразование и т. д.

Кинетические данные, включая спектроскопические и вискозиметрические исследования, позволяют выявить основные факторы, влияющие на радикальную полимеризацию ненасыщенных кислот и амидов, прогнозировать механизм действия растворителя на радикальную полимеризацию. ИК-спектроскопический показывает, что уменьшение концентрации акриловой кислоты к полимеризации в электродонорной среде через температуру затвердевания соединений акриловой кислоты и

метакриловой кислоты с растворителями связано с двумя параллельными процессами: образование Н-комплексов кислот и растворителя и образование π -комплексов между растущими макрорадикалами и растворителем.

Молекулярная масса с пониженным содержанием в сополимере акриловой и метакриловой кислот при сополимеризации метилметакрилата и стирола под действием растворителей посредством водородных связей-71,08. Карбоновые кислоты образуются в димеризованном виде в массе или инертных растворителях, которые характеризуются более высокой стабилизацией по сравнению с мономерным состоянием или Н-комплексами, образованными в полюсных мономерях. В связи с тем, что в димере кислот каждая молекула выполняет роль как доната протона, так и акцептора. В этом случае индуктивный эффект, возникающий из водородной связи, равный между собой. При создании комплекса с растворителями основного происхождения молекула кислоты является донорской [13].

2 Экспериментальная часть

2.1 Применяемые реактивы.

Акриловая кислота (этенкарбоновая кислота или пропеновая кислота) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. Молекулярная масса - 72. Бесцветная жидкость, имеющая резкий и неприятный запах. d_4^{20} - 1,051 г/см³, Тпл - 13 °С, Ткип 141 °С [14].

Акриламид (2-пропенамид) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ — амид акриловой кислоты. Молекулярная масса - 71,08. Бесцветные кристаллы. Тпл - 84,5°С, Ткип.- 215°С, 125°С/25 мм рт. ст., 87 °С/2 мм рт. ст. Применяли марки хч. Для достижения высокой степени чистоты подвергали очистке перекристаллизацией из этилового спирта [15].

Для перекристаллизации 30г акриламида добавляли 100мл этанола. Смесь акриламид в растворе бензола нагреваем при 64°С. Полученный раствор отфильтровывали фильтровальной бумагой и полученную жидкость оставляли на 2 дня для удаления некоторого количества растворителя. За это время раствор с кристаллами по объему уменьшился. Смесь отфильтровывали фильтровальной бумагой. Полученные кристаллы из фильтровальной бумаги помещали в чашку петрии, для получения белого хлопьевидного акриламида [16].

Персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - мелкие триклинические призмы или, при медленной кристаллизации, большие пластинчатые кристаллы. Молекулярный вес – 270,33.

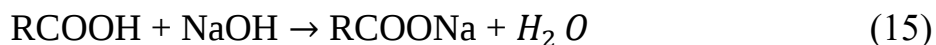
Растворители и осадители применяли со стандартными и характеристиками, соответствующие литературным данным [17].

Сополимеризацию проводили водно-спиртовом растворе, в присутствии 0,5% инициатора персульфата калия, а в качестве осадителя использовали нормальный бутиловый спирт.

Константу сополимеризации определяли методами Майо-Льюиса и Файнемана- Росса [18].

2.2. Определение наличия карбоксильных групп

Содержание карбоксильных групп определяли титрованием растворенной навески исследуемого вещества щелочью [19].



В колбу помещая 0,3-1г исследуемого вещества, взвешенного с точностью до 0,0002г (величина навески варьировали содержанием COOH -групп), добавляли 15-30 мл растворителя и после растворения навески титровали из микробюретки 0,1н раствором KOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Анализируя две пробы, параллельно провели контрольный опыт с тем же количеством растворителя. Из полученных результатов принимали среднее значение.

Содержание карбоксильных групп X (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,0045 \times 100}{g} \quad (16)$$

где V_1 – объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера, $см^3$

V_2 – объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с контрольной пробы, $см^3$

g – масса навески, г

F – поправочный коэффициент 0,1н. раствора щелочи;

0,0045 – количество СООН-групп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора щелочи, г.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Определение состава сополимера

В соответствии с целью работы были получены сополимера акриловой кислоты и акриламида при различных исходных соотношениях мономеров. Сополимеризация была проведена в водно-спиртовом растворе в присутствии инициатора персульфата калия. Полученные сополимеры осаждали в спирте. Высушенные сополимеры до постоянной массы были анализированы на содержание карбоксильных групп титрованием образцов 0,1 н раствором КОН.

Содержание карбоксильных групп X (в %) вычисляли по формуле (16).

Для титрования брали несколько навесок одного и того же сополимера, и для дальнейших расчетов применяли средние значения содержания карбоксильных групп. Результаты титрования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные титрования сополимеров акриловой кислоты (M_1) с акриламидом (M_2)

[M1]:[M2] моль %	Первый опыт			Второй опыт			$X_{\text{ср}}$, %
	g, г	V, мл	X	g, г	V, мл	X	
10:90	0.3021	6.7	10.1	0.2910	6.5	10.2	10.1
25:75	0.2540	8.3	14.7	0.2825	9.2	14.6	14.65
50:50	0.1640	12.9	35.3	0.1125	8.9	35.6	35.45
75:25	0.1026	11.9	52.2	0.1010	11.7	52.1	52.15

По найденным значениям карбоксильных групп был определен состав сополимеров [20].

Расчеты производили по формуле:

$$a = \frac{45X \times 100}{100 \cdot m_2 - X(m_2 - m_1)} \quad (17)$$

где 45- молярная масса карбоксильных групп,
 m_2 - молярная масса акриловой кислоты,
 m_1 - молярная масса акриламида.

Таблица 2

Состав сополимеров акриловой кислоты и акриламида

Состав исходной мономерной смеси, моль. %		Состав сополимера, моль. %		$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	$\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^2$	$\frac{[m_2]}{[m_1]}$	$\frac{[m_1]}{[m_2]}$
$[M_1]$	$[M_2]$	$[m_1]$	$[m_2]$				
10	90	16,0	84,0	0,111	0,012	5,25	0,19
25	75	35,00	65,00	0,333	0,111	1,86	0,54
50	50	56,27	43,73	1,00	1,00	0,78	1,87
75	25	82,47	17,53	3,00	9,0	0,21	4,65

Из данных таблицы 2 следует, что состав сополимеров зависит от исходного соотношения мономерной смеси и содержание каждого мономера в сополимере меняется симбатно его первоначальному содержанию, взятому для реакции, т.е. его исходному содержанию. Ход изменения состава сополимеров можно наглядно увидеть из диаграммы состава сополимеров (рис.1). Как следует из рисунка 1, кривая состава проходит выше диагонали, и состав сополимеров обогащен звеньями акриловой кислоты. Следовательно, акриловая кислота при сополимеризации проявляет большую активность по сравнению с акриамидом.

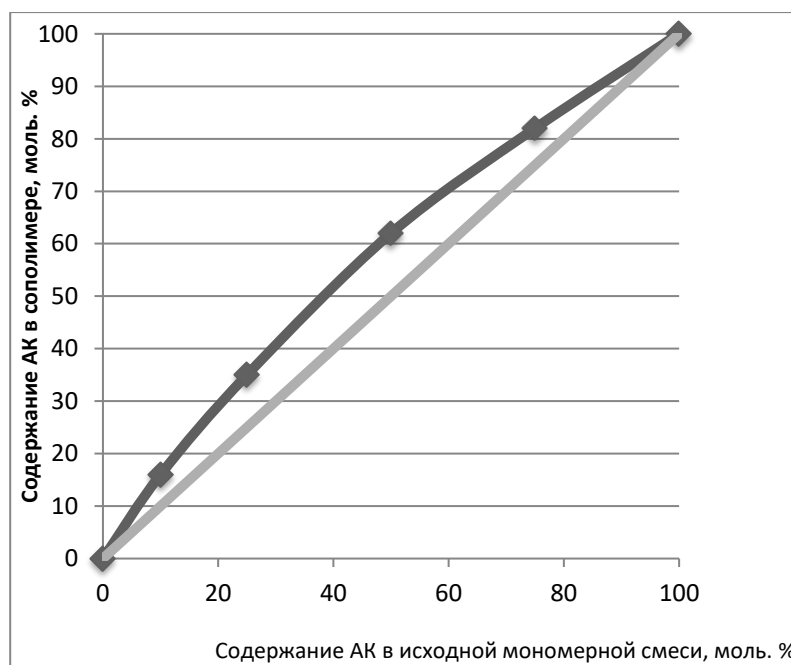


Рисунок 1. Кривая состава сополимеров акриловой кислоты (M_1) с акриламидом (M_2).

Для оценки относительной активностей мономеров были рассчитаны значения констант сополимеризации акриловой кислоты и акриламида. При различных активностях реагирующих мономеров по ходу сополимеризации можно ожидать заметного изменения состава мономерной смеси. Поэтому для анализа были использованы сополимеры, полученные при низких степенях полимеризации, не превышающие 7 %.

Существуют различные методы определения констант сополимеризации. Нами были выбраны как наиболее простые и достоверные методы Майо-Льюиса и Файнемана-Росса.

3.1.1 Определение констант сополимеризации по методу Майо-Льюиса

Это классический метод пересекающихся кривых. Основой является дифференциальное уравнение Майо и Льюиса:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (18)$$

где $[m_1]$ и $[m_2]$ – содержание мономеров M_1 и M_2 в сополимере, моль. %

$[M_1]$ и $[M_2]$ – содержание мономеров M_1 и M_2 в исходной мономерной смеси, моль. %.

Для расчета применяется уравнение (18) преобразованное относительно

r_2 .

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right\} \quad (19)$$

Подставляя в данное уравнение (19) значения $[M_1]/[M_2]$, $[m_1]/[m_2]$ из таблицы 2 и задаваясь произвольными значениями r_1 находили значения r_2 для полученных сополимеров различного состава (таблица 3).

Таблица 3

Данные для нахождения констант сополимеризации по графическому методу Майо-Льюиса

r_1	r_2			
	10:90	25:75	50:50	75:25
1,0	0,50	0,50	0,56	-0,43
1,6	0,56	0,70	1,00	0,35
1,8	0,58	0,75	1,15	1,10
2,0	0,60	0,88	1,34	1,41
3,0	0,70	1,25	2,12	3,30
4,0	0,80	1,63	2,98	5,18

На основании данных таблицы 3 строили график в координатах r_2 - r_1 . Для каждого соотношения мономеров была получена одна прямая, и все прямые пересекались образуя небольшие многоугольники (рис.2). По центру полученных треугольников находили искомые значения $r_1 = 1,6 \pm 0,2$ и $r_2 = 0,6 \pm 0,1$.

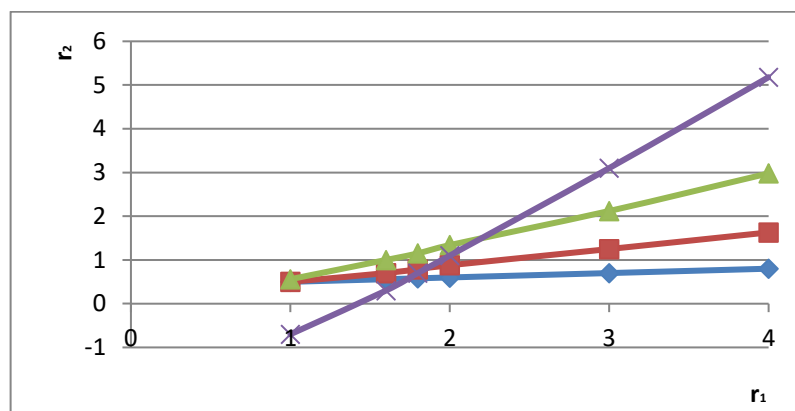


Рисунок 2. Определение констант сополимеризации акриловой кислоты и акриламида r_2 и r_1 по методу пересечения Майо-Льюиса.

3.1.2 Определение констант сополимеризации по методу Файнемана-Росса

Графическое решение по данному методу дает одну прямую линию. В этом методе уравнение Майо-Льюиса преобразовывается в такое уравнение:

$$\frac{F}{f} (f - 1) = \frac{F^2}{f} r_1 - r_2, \quad (20)$$

где, $F = [M_1] / [M_2]$; $f = [m_1] / [m_2]$.

Выражение (20) соответствует уравнению прямой:

$$y = ax + b, \quad (21)$$

Соответственно обозначаем:

$$y = \frac{F}{f} (f - 1), \quad a \quad x = \frac{F^2}{f}. \quad (22)$$

Значения $F = [M_1] / [M_2]$, $f = [m_1] / [m_2]$ и F^2 приведены в таблице 2. Рассчитанные данные значени x и y представлены в таблице 4.

Таблица 4

Значения x и y для расчета констант сополимеризации по методу Файнемана-Росса

$x = \frac{F^2}{f}$	$y = \frac{F}{f}(f-1)$
0,063	-0,473
0,363	0,1
0,535	0,4
1,935	2,355

В координатах $y=f(x)$ построили график (рис.3). Значение r_1 находят по тангенсу угла наклона полученной прямой. А отсекаемый на оси ординат отрезок соответствует значению r_2 с обратным знаком.

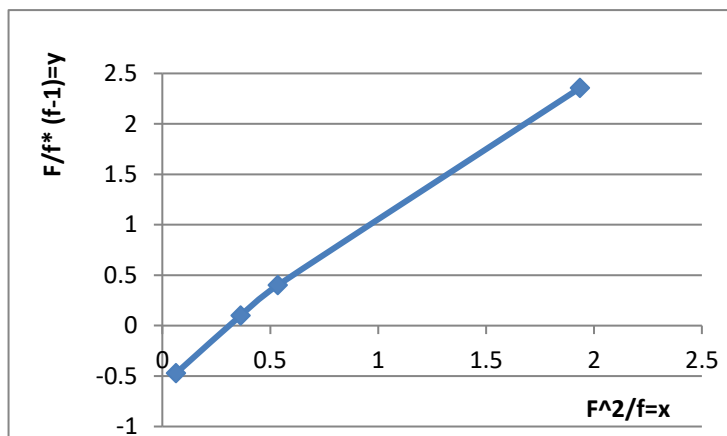


Рисунок 3. Определение констант сополимеризации акриловой кислоты и акриламида r_1 и r_2 по методу пересечения Файнемана-Росса.

Тангенс угла наклона прямой дает значение константы сополимеризации акриловой кислоты, равной $r_1 = 1,4$. Прямая отсекает ось ординат при значении $-0,6$, следовательно константа сополимеризации акриламида равняется $r_2 = 0,6$.

Как следует из таблицы 5, значения констант сополимеризации, полученные различными методами удовлетворительно совпадают.

Таблица 5

Значения констант сополимеризации акриловой кислоты и акриламида

Константы сополимеризации	По методу	
	Майо-Льюиса	Файнемана-Росса
r_1	$1,6 \pm 0,2$	1,4

r_2	$0,61 \pm 0,1$	$0,58$
-------	----------------	--------

3.2 Состав сополимера при глубоких степенях превращения

Для определения состава мономерной смеси как функции мольной степени превращения, а также степени превращения как функции состава мономерной смеси и для решения других можно пользоваться интегральной формой уравнения сополимеризации, выведенной Скейстом и Майером [21]:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{d f_1}{F_{1-f_1}} \quad (23)$$

где $[M]$ и $[M]_0$ – число молей обоих мономеров при заданной степени превращения и в начальный момент времени (а также их мольная концентрация или мольная доля).

Уравнение (23) можно подвергнуть числовому или графическому интегрированию. Известна также простая форма аналитического интегрирования этого уравнения, пригодная при условии, что константы сополимеризации не меняются в ходе процесса:

$$\left(1 - \frac{[M]}{[M]_0}\right) = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0}\right]^\alpha \times \left[\frac{f_2}{(f_2)_0}\right]^\beta \times \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta}\right]^\gamma = X_\mu \quad (24)$$

где

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}; \beta = \frac{r_1}{1-r_1}; \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}; \gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}.$$

При проектировании производств, составлении материальных балансов, других расчетах важно знать не мгновенный состав сополимера в каждый момент времени, а средний состав, соответствующий заданной степени превращения мономеров. Средний состав сополимера определяют по формуле:

$$F_{1cp} = \frac{(f_1)_0 - f_1[M]/[M]_0}{1 - [M]/[M]_0} \quad (25)$$

3.2.1 Определение конверсии мономерной смеси по ходу реакции

Определяем мольную долю акриловой кислоты в исходной мономерной смеси:

1. Расчеты для состава АК:АА = 50:50 (моль.%)

$$[M] : [M]_0 = 1 : 1 \text{ (мол.)}, (f_1)_0 = \frac{1}{1+1} = 0,5, (f_2)_0 = 0,5.$$

Из значений констант сополимеризации ($r_1 = 1,4, r_2 = 0,6$) видно, что первый мономер – акриловая кислота – является более реакционноспособным, следовательно, содержание его в мономерной смеси в ходе сополимеризации уменьшается. Поэтому при вычислениях следует брать значения $f_1 < (f_1)_0$. Составляем вспомогательные данные (таблица 6):

Таблица 6

Значения мгновенного состава сополимера и состава мономерной смеси

f_1	0	0,1	0,2	0,3	0,4
F_1	0	-0,144	-0,257	-0,35	-0,429
$1 - \frac{[M]}{[M]_0}$	1	0,665	0,286	-0,394	2,76

На основании по данных таблицы 6 по уравнениям 24 и 25 делаем расчет:

$$(F_1 r_1 - 2 F_1 + F_1 r_2 - r_1 + 1) f_1^2 + (2 F_1 r_2 - 1) f_1 + F_1 r_2 = 0 \quad (26)$$

$$F_1 = x$$

$$1) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0 + 0,6x = 0 \quad (27)$$

$$x = 0$$

$$2) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,1^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,1 + 0,6x = 0 \quad (28)$$

$$-0,004 + 0,12x - 0,1 + 0,6x = 0$$

$$0,72x = -0,104$$

$$x = -0,144$$

$$3) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,2^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,2 + 0,6x = 0 \quad (29)$$

$$-0,016 + 0,24x - 0,2 + 0,6x = 0$$

$$0,84x = -0,216$$

$$x = -0,257$$

$$4) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,3^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,3 + 0,6x = 0 \quad (30)$$

$$-0,036 + 0,36x - 0,3 + 0,6x = 0$$

$$0,96x = -0,336$$

$$x = -0,35$$

$$5) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,4^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,4 + 0,6x = 0 \quad (31)$$

$$-0,064 + 0,48x - 0,4 + 0,6x = 0$$

$$1,08x = -0,464$$

$$x = -0,429$$

Для различных значений f_1 в интервале от 0 до $f_1 = (f_1)_0$ определяем степень превращения, используя для расчета уравнение Скейста (18), в котором:

$$\alpha = \frac{0,6}{1-0,6} = 1,5; \beta = \frac{1,4}{1-1,4} = -3,5; \delta = \frac{1-0,6}{2-1,4-0,6} = 0; \gamma = \frac{1-1,4 \times 0,6}{(1-1,4)(1-0,6)} = 1$$

$$f_1 = 0, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1, \quad F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,5 - 0(1-1)}{1} = 0,5, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,5 \quad (32)$$

$$f_1 = 0,1, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,1}{0,5}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,9}{0,5}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,5-0}{0,1-0}\right)^1 = 0,944, \quad (33)$$

$$F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,5 - 0,1(1-0,056)}{0,944} = 0,42966, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,571$$

$$f_1 = 0,2, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,2}{0,5}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,8}{0,5}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,5-0}{0,2-0}\right)^1 = 0,878, \quad F_{1 \text{ cp}} = \quad (34)$$

$$\frac{0,5 - 0,2(1-0,122)}{0,878} = 0,369, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,631$$

$$f_1 = 0,3, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,3}{0,5}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,7}{0,5}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,5-0}{0,3-0}\right)^1 = 0,762, \quad F_{1 \text{ cp}} = \quad (35)$$

$$\frac{0,5 - 0,3(1-0,238)}{0,762} = 0,356, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,644$$

$$f_1 = 0,4, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,4}{0,5}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,6}{0,5}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,5-0}{0,4-0}\right)^1 = 0,528 \quad F_{1 \text{ cp}} = \quad (36)$$

$$\frac{0,5 - 0,4(1-0,472)}{0,528} = 0,547, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,453$$

Составляем таблицу из данных расчетов (таблица 7):

Таблица 7

Зависимость состава мономерной смеси, мгновенного и среднего состава сополимеров от конверсии

X	$(f_1)_0$	$(f_2)_0$	f_1	f_2	F_1 ср	F_2 ср
1	0,5	0,5	0	0	0,5	0,5
0,944	0,5	0,5	0,1	-0,144	0,429	0,571
0,878	0,5	0,5	0,2	-0,257	0,369	0,631
0,762	0,5	0,5	0,3	-0,35	0,356	0,644
0,528	0,5	0,5	0,4	-0,429	0,547	0,453

2. Расчеты для состава АК:АА = 25:75(моль.%)

Определяем мольную долю акриловой кислоты в исходной мономерной смеси:

$$[M] : [M]_0 = 1 : 3 \text{ (мол.)}, (f_1)_0 = \frac{1}{1+3} = 0,25, (f_2)_0 = 0,75.$$

Из значений констант сополимеризации ($r_1 = 1,4$, $r_2 = 0,6$) видно, что первый мономер – акриловая кислота – является более реакционноспособным, следовательно, содержание его в мономерной смеси в ходе сополимеризации уменьшается. Поэтому при вычислениях следует брать значения $f_1 < (f_1)_0$. Составляем вспомогательные данные (таблица 8):

Таблица 8

Значения мгновенного состава сополимера и состава мономерной смеси

f_1	0	0,1	0,2	0,3	0,4
F_1	0	-0,144	-0,257	-0,35	-0,429
$1 - \frac{[M]}{[M]_0}$	1	0,665	0,286	-0,394	2,76

На основании по данных таблицы 8 по уравнениям 24 и 25 делаем расчет:

$$(F_1 r_1 - 2 F_1 + F_1 r_2 - r_1 + 1) f_1^2 + (2 F_1 r_2 - 1) f_1 + F_1 r_2 = 0 \quad (37)$$

$$F_1 = x$$

$$1) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0 + 0,6x = 0 \quad (38)$$

$$x = 0$$

$$2) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,1^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,1 + 0,6x = 0 \quad (39)$$

$$-0,004 + 0,12x - 0,1 + 0,6x = 0$$

$$0,72x = -0,104$$

$$x = -0,144$$

$$3) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,2^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,2 + 0,6x = 0 \quad (40)$$

$$-0,016 + 0,24x - 0,2 + 0,6x = 0$$

$$0,84x = -0,216$$

$$x = -0,257$$

$$4) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,3^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,3 + 0,6x = 0 \quad (41)$$

$$-0,036 + 0,36x - 0,3 + 0,6x = 0$$

$$0,96x = -0,336$$

$$x = -0,35$$

$$5) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,4^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,4 + 0,6x = 0 \quad (42)$$

$$-0,064 + 0,48x - 0,4 + 0,6x = 0$$

$$1,08x = -0,464$$

$$x = -0,429$$

Для различных значений f_1 в интервале от 0 до $f_1 = (f_1)_0$ определяем степень превращения, используя для расчета уравнение Скейста, в котором:

$$\alpha = \frac{0,6}{1-0,6} = 1,5; \beta = \frac{1,4}{1-1,4} = -3,5; \delta = \frac{1-0,6}{2-1,4-0,6} = 0; \gamma = \frac{1-1,4 \times 0,6}{(1-1,4)(1-0,6)} = 1$$

$$f_1 = 0, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1, \quad F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0(1-1)}{1} = 0,25, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,75 \quad (43)$$

$$f_1 = 0,1, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,1}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,9}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,1-0}\right)^1 = 0,665, \quad (44) \quad F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0,1(1-0,665)}{0,665} = 0,325, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,675$$

$$f_1 = 0,2, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,2}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,8}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,2-0}\right)^1 = 0,286, \quad (45) \quad F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0,2(1-0,286)}{0,286} = 0,374, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,626$$

$$f_1 = 0,3, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,3}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,7}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,3-0}\right)^1 = -0,394, \quad (46) \quad F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0,3(1-(-0,394))}{-0,394} = 0,426, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,574$$

$$f_1 = 0,4, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,4}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,6}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,4-0}\right)^1 = 2,760, \quad (47)$$

$$F_{1 \text{ ср}} = \frac{0,25 - 0,4(1-2,76)}{2,76} = 0,345, \quad F_{2 \text{ ср}} = 0,655$$

Составляем таблицу из данных расчетов (таблица 9):

Таблица 9

Зависимость состава мономерной смеси, мгновенного и среднего состава сополимеров от конверсии

X	$(f_1)_0$	$(f_2)_0$	f_1	f_2	$F_{1 \text{ ср}}$	$F_{2 \text{ ср}}$
1	0,25	0,75	0	0	0,25	0,75
0,665	0,25	0,75	0,1	-0,144	0,325	0,675
0,286	0,25	0,75	0,2	-0,257	0,374	0,626
-0,394	0,25	0,75	0,3	-0,35	0,426	0,574
2,76	0,25	0,75	0,4	-0,429	0,345	0,655

3. Расчеты для состава АК:АА = 75:25 (моль.%)

Определяем мольную долю акриловой кислоты в исходной мономерной смеси:

$$[M] : [M]_0 = 3 : 1 \text{ (мол.)}, \quad (f_1)_0 = \frac{1}{3+1} = 0,25, \quad (f_2)_0 = 0,75.$$

Из значений констант сополимеризации $r_1 = 1,4$, $r_2 = 0,6$ составляем вспомогательные данные (таблица 10):

Таблица 10

Значения мгновенного состава сополимера и состава мономерной смеси

f_1	0	0,1	0,2	0,3	0,4
F_1	0	-0,144	-0,257	-0,35	-0,429
$1 - \frac{[M]}{[M]_0}$	1	0,665	0,286	-0,394	2,76

На основании по данным таблицы 10 по уравнениям 24 и 25 делаем расчет:

$$(F_1 r_1 - 2 F_1 + F_1 r_2 - r_1 + 1) f_1^2 + (2 F_1 r_2 - 1) f_1 + F_1 r_2 = 0 \quad (48)$$

$$f_1 = x$$

$$1) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0 + 0,6x = 0 \quad (49)$$

$$x = 0$$

$$2) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,1^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,1 + 0,6x = 0 \quad (50)$$

$$-0,004 + 0,12x - 0,1 + 0,6x = 0$$

$$0,72x = -0,104$$

$$x = -0,144$$

$$3) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,2^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,2 + 0,6x = 0 \quad (51)$$

$$-0,016 + 0,24x - 0,2 + 0,6x = 0$$

$$0,84x = -0,216$$

$$x = -0,257$$

$$4) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,3^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,3 + 0,6x = 0 \quad (52)$$

$$-0,036 + 0,36x - 0,3 + 0,6x = 0$$

$$0,96x = -0,336$$

$$x = -0,35$$

$$5) (1,4x - 2x + 0,6x - 1,4 + 1) 0,4^2 + (2x \times 0,6 - 1) 0,4 + 0,6x = 0 \quad (53)$$

$$-0,064 + 0,48x - 0,4 + 0,6x = 0$$

$$1,08x = -0,464$$

$$x = -0,429$$

Для различных значений f_1 в интервале от 0 до $f_1 = (f_1)_0$ определяем степень превращения, используя для расчета уравнение Скейста, в котором:

$$\alpha = \frac{0,6}{1-0,6} = 1,5; \beta = \frac{1,4}{1-1,4} = -3,5; \delta = \frac{1-0,6}{2-1,4-0,6} = 0; \gamma = \frac{1-1,4 \times 0,6}{(1-1,4)(1-0,6)} = 1$$

$$f_1 = 0, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1, \quad F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0(1-1)}{1} = 0,25, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,75 \quad (54)$$

$$f_1 = 0,1, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,1}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,9}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,1-0}\right)^1 = 0,66588931, \quad (55)$$

$$F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0,1(1-0,665)}{0,665} = 0,325556, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,675$$

$$f_1 = 0,2, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,2}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,8}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,2-0}\right)^1 = 0,28642599, \quad (56)$$

$$F_{1 \text{ cp}} = \frac{0,25 - 0,2(1-0,286)}{0,286} = 0,37482517, \quad F_{2 \text{ cp}} = 0,626$$

$$f_1 = 0,3, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,3}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,7}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,3-0}\right)^1 = -0,39463917, \quad (57)$$

$$F_{1 \text{ ср}} = \frac{0,25 - 0,3 (1 - (-0,394))}{-0,394} = 0,42690355, \quad F_{2 \text{ ср}} = 0,574$$

$$f_1 = 0,4, \quad 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \left(\frac{0,4}{0,25}\right)^{1,5} \times \left(\frac{0,6}{0,75}\right)^{-3,5} \times \left(\frac{0,25-0}{0,4-0}\right)^1 = 2,7605694, \quad (58)$$

$$F_{1 \text{ ср}} = \frac{0,25 - 0,4 (1 - 2,76)}{2,76} = 0,34565217, \quad F_{2 \text{ ср}} = 0,655$$

Составляем таблицу из данных расчетов (таблица 11):

Таблица 11

Зависимость состава мономерной смеси, мгновенного и среднего состава сополимеров от конверсии

X	$(f_1)_0$	$(f_2)_0$	f_1	f_2	$F_{1 \text{ ср}}$	$F_{2 \text{ ср}}$
1	0,25	0,75	0	0	0,25	0,75
0,665	0,25	0,75	0,1	-0,144	0,325	0,675
0,286	0,25	0,75	0,2	-0,257	0,374	0,626
-0,394	0,25	0,75	0,3	-0,35	0,426	0,574
2,76	0,25	0,75	0,4	-0,429	0,345	0,655

3.3 Расчет дозировки для компенсационного метода

Проводя реакцию акриловой кислоты и акриламида с целью получения сополимера, состоящего из макромолекул по возможности одинакового состава (85 масс. % звеньев акриловой кислоты), в реактор загружают весь акриламида и часть более активного мономеров - акриловой кислоты. По мере протекания полимеризации в реактор подают дополнительное количество акриловой кислоты. (Подача регулируется автоматически и обусловлена уменьшением упругости паров в реакторе вследствие изменения соотношения между мономерами). Вычислите первоначальную загрузку акриловой кислоты, а также содержание и состав смеси мономеров в реакторе при конверсии по акриламиду 0,94 (в массовых долях), если первоначальная загрузка акриламида была 100кг. Нужно составить материальный баланс сополимеризации при той же степени конверсии в расчёте на 10кг сополимера (без учёта присутствия воды и используемых вспомогательных веществ). Определяем состав сополимера в мольных долях:

$$F_1 = \frac{G_1 + M_1}{G_1 : M_1 + G_2 : M_2} \quad (59)$$

$$F_1 = \frac{85:72}{(85:72)+(15:71)} = 0,85, \quad F_2 = \frac{15:71}{(85:72)+(15:71)} = 0,15.$$

Из значений констант сополимеризации, что $r_1 = 1,4$, $r_2 = 0,6$. Чтобы определить, какому составу мономерной смеси соответствует указанный состав сополимера, пользуемся уравнением (26), которое записываем в виде

$$\begin{aligned} (F_1 r_1 - 2 F_1 + F_1 r_2 - r_1 + 1) f_1^2 + (2 F_1 - 2 F_1 r_2 - 1) f_1 + F_1 r_2 &= 0 \quad (60) \\ (0,85 \cdot 1,4 - 2 \cdot 0,85 + 0,85 \cdot 0,6 - 1,4 + 1) f_1^2 + (2 \cdot 0,85 - 2 \cdot 0,85 \\ \cdot 0,6 - 1) f_1 + 0,85 \cdot 0,6 &= 0 \\ -0,4 f_1^2 - 0,32 f_1 + 0,51 &= 0 \\ 0,4 f_1^2 + 0,32 f_1 - 0,51 &= 0 \end{aligned}$$

$$f_1 = \frac{-0,32 + \sqrt{0,32^2 + 4 \cdot 0,4 \cdot 0,51}}{2 \cdot 0,4} = 0,8, \quad f_2 = 1 - 0,8 = 0,2$$

Содержание более активного мономера в мономерной смеси можно рассчитать согласно уравнению (59):

$$g_1 = \frac{f_1 + M_1}{f_1 : M_1 + f_2 : M_2} \quad (61)$$

$$g_1 = \frac{0,8 \cdot 72}{(0,8 \cdot 72) + (0,2 \cdot 71)} = 0,8, \quad g_2 = \frac{0,2 \cdot 71}{(0,8 \cdot 72) + (0,2 \cdot 71)} = 0,2.$$

Поскольку степень конверсии по акриlamиду 0,95 (масс.), то в состав сополимера вошло $100 \cdot 0,95 = 95$ кг акриlamида, в мономерной смеси его осталось $100 - 95 = 5$ кг

Содержание звеньев акриlamида в сополимере составляет 15% (масс.), т.е. в состав сополимера вошло $95 \cdot \frac{85}{15} = 538,33$ кг акриловой кислоты, а всего образовалось $95 + 538,33 = 633,33$ кг сополимера.

Поскольку для поддержания постоянного «мгновенного» состава сополимера необходимо поддерживать постоянный состав мономерной смеси – 80:20 (по массе), то начальная загрузка акриловой кислоты составит $100 \cdot \frac{80}{20} = 400$ кг, а содержание акриловой кислоты в мономерной смеси после полимеризации будет $5 \cdot \frac{80}{20} = 20$ кг. Общее количество акриловой кислоты, взятого для сополимеризации, равно $538,33 + 20 = 558,33$ кг, из которого $558,33 - 400 = 158,33$ кг добавлено в процессе дозировки. Полученные данные сводим в таблицу материального баланса (таблица 12).

Таблица 12
Материальный баланс сополимеризации акриловой кислоты с акриламидом

Приход					Расход				
№ п/п	Наименование	кг	кг/т	%	№ п/п	Наименование	кг	кг/т	%
1	Акриламид	100	10,5	15,2	1	Сополимер, в том числе:	633,3	66,6	96,2
2	Акриловая кислота, в том числе:	558,3	58,7	84,8		звенья акриламида	95	10	14,4
	начальная загрузка	400	42,1	60,8		звенья акриловой кислоты	538,3	56,	81,7
	при дозировке	158,3	16,6	24	2	Мономеры, в том числе:	25	2,6	3,8
						акриламид	5	0,5	0,8
						акриловая кислота	20	2,1	3
	Всего:	658,3	69,2	100		Всего:	658,3	69,2	100

Общая степень конверсии составляет:

$$\chi = \frac{633,3 \cdot 100}{658,3} = 96,2 \% \text{ (масс.)}$$

или

$$\chi_{\mu} = \frac{(538,3 : 72) + (95 : 71)}{(558,3 : 72) + (100 : 71)} 100 = \frac{8,81}{9,16} 100 = 96,19 \% \text{ (мол.)}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена радикальная сополимеризация акриловой кислоты с акриламидом при различных исходных соотношениях мономеров методом радикальной сополимеризации в присутствии вещественного инициатора – персульфата калия в водно-спиртовой среде.

2. Выделенные сополимеры анализированы на содержание карбоксильных групп аналитическим методом титрования. На основании полученных данных определен состав синтезированных сополимеров. Показано, что состав сополимеров зависит от исходного соотношения мономеров и во всех случаях сополимеры обогащены акриловой кислотой по сравнению с исходным содержанием ее в исходной мономерной смеси.

3. Определены относительные активности акриловой кислоты и акриламида методами Маио-Льюиса и Файнемана-Росса. Рассчитанные значения констант сополимеризации показали хорошую сходимость. Найденные значения констант сополимеризации составляют соответственно $r_1 = 1,4$ и $r_2 = 0,6$.

4. Рассчитано изменение состава исходной мономерной смеси по ходу сополимеризации вследствие различной активности мономеров. Показана возможность получения сополимера постоянного состава до высоких степеней конверсии мономеров путем применения компенсационного метода.

5. Составлен материальный баланс сополимеризации акриловой кислоты с акриламидом. Рассчитана общая степень конверсии в процентах по массе и в молярных процентах.

Список сокращений

АК – акриловая кислота

АА – акриламид (амид акриловой кислоты)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология пластических пластмасс: Учебное пособие для техникумов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982.
2. Брахыхин Е.А., Шульгина Э.С. Сополимеризация: учебное пособие – Самара: Издательство Самарский университет, 2013.
3. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А. Высокомолек. соед. Б, 1982, Т.24Б № 6.
4. Белов П.С., Голубаева И.А., Низова С.А. Производство химических продуктов из углеродов нефти и газа: учебное пособие. – М: Химия, 1991,
5. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
6. Куренков В.Ф. Химия высокомолекулярных соединений: учебное пособие. – Л.: Химия, 2004.
7. Кирпичников П.А, Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. – Л.: Химия, 1970.
8. Кабанов А.В. Энциклопедия полимеров. 1977.
9. Павлов Д.Н., Дородных Т.Ю., Заборова О.В., Мелик-Нубаров Н.С. Высокомолекулярные соединения. Серия А. Л.: Химия. 2009.
10. Куренков В.Ф. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
11. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Л.: Химия, 1964.
12. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. // Синтез и свойства олигомеров (мет)акрилатов. – М.: Химия, 2000. – 341 с.
13. Усманов С.М., Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М. // Пластмассовые массы. – 2005. – 39 с.
14. Берлин А.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1978. – Т.20.
15. Сивергин Ю.М., Перникис Р.Я. Поликарбонат(мет)акрилаты. – Рига: Зинтатне. 1988. – 213 с.
16. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-массового распределения полимеров. М.: Химия. 1964.
17. Осипова Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры. Соросовский образовательный журнал. 1999.
18. Гуламова М. Б., Рахимов Б. Б., Фозилов Ф. М. Свойства плёнок на основе синтезированных сополимеров // Молодой ученый. — 2015. — 222-225 с.
19. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
20. Н. И. Дувакина, В. М. Чуднова, К. В. Белгородская, Э. С. Шульгина. Химия и Физика высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1984. – 284с.
21. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. — М.: Химия, 1986.

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

На Дипломную работу
(наименование вида работы)
Сабуровой Луизы Саламатқызы
(Ф.И.О. обучающегося)

Специальность 5B072100 – Химическая технология органических веществ

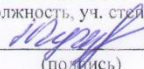
Тема: «Синтез и свойства полимеров на основе мет(акриловой) кислоты»

Дипломная работа Сабуровой Луизы посвящена актуальной теме синтеза полимерных продуктов на основе акриловых мономеров. В качестве объекта исследования выбраны акриловая кислота и акриламид, полимеры на основе которых находят применение в различных областях народного хозяйства. Ею получены сополимеры различного состава на их основе, определен состав полученных сополимеров путем химического анализа функциональных групп и на их основе дана характеристика полученным сополимерам. Учитывая, что относительные активности мономеров при сополимеризации отличаются, Сабуровой Луизой применен компенсационный метод сополимеризации, которая позволяет путем дополнения расхода активного мономера получить сополимер необходимого состава до глубокой степени превращения.

Во время выполнения научной работы дипломантка показала умение применять теоретические знания, полученные во время обучения в университете на практике. Самостоятельно обработала литературные данные, касающиеся ее тематики, провела экспериментальные опыты, смогла обсудить полученные данные.

Считаю, что по объему и содержанию, по существу проделанной работы дипломная работа Сабуровой Луизы на тему «Синтез и свойства полимеров на основе мет(акриловой) кислоты» заслуживает высокой оценки.

Научный руководитель
ассоц. профессор, канд. хим. наук,
(должность, уч. степень, звание)

 Чугунова Н. И.
(подпись)

«14» мая 2019г.

Отчет подоби́я



Университет:	Satbayev University
Название:	СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТ(АКРИЛОВОЙ) КИСЛОТЫ
Автор:	Сабурова Луиза Саламатқызы
Координатор:	Нина Чугунова
Дата отчета:	2019-05-16 16:36:05
Коэффициент подоби́я № 1: ?	11,8%
Коэффициент подоби́я № 2: ?	0,8%
Длина фразы для коэффициента подоби́я № 2: ?	25
Количество слов:	6 513
Число знаков:	42 301
Адреса пропущенные при проверке:	
Количество завершенных проверок: ?	32



К вашему сведению, некоторые слова в этом документе содержат буквы из других алфавитов. Возможно - это попытка скрыть позаимствованный текст. Документ был проверен путем замещения этих букв латинским эквивалентом. Пожалуйста, уделите особое внимание этим частям отчета. Они выделены соответственно.
Количество выделенных слов 4

>>

Самые длинные фрагменты, определенные, как подобные