

Univerza v Ljubljani

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Katedra za polimerno inženirstvo, organsko kemijsko tehnologijo in  
materiale

*Urška Šebenik, Branko Alič*

# **OSNOVE POLIMERNEGA INŽENIRSTVA**

Skripta za vaje

2013

# UVOD

## Seznam vaj

### Verižna radikalska polimerizacija:

Vaja 1: Šaržna polimerizacija vinil acetata v raztopini

Vaja 2: Kontinuirna polimerizacija 2-etilheksil akrilata v masi

Vaja 3: Polimerizacija vinil acetata v suspenziji v šaržnem reaktorju

Vaja 4: Polimerizacija vinil acetata v emulziji v šaržnem reaktorju

## Navodilo za izdelavo poročila

Študent je dolžan v sedmih dneh po eksperimentalno opravljeni vaji oddati čitljivo poročilo o vaji. **Poročilu morajo biti priloženi originalni rezultati meritev, ki ste jih opravili na vaji, podpisani s strani asistenta na dan opravljanja vaje.** Vaja je opravljena, ko poročilo o vaji podpiše asistent. Če asistent zahteva popravilo poročila, je le-to potrebno oddati v sedmih dneh skupaj s prvotnim poročilom (originalno poročilo s priloženo popravilo).

Poročilo na prvi strani vsebuje sledeče podatke:

- Ime in priimek študenta
- Študijski program, smer in letnik
- Naslov vaje, datum izvedbe vaje in datum oddaje poročila

Poročilo naj vsebuje naslednje točke:

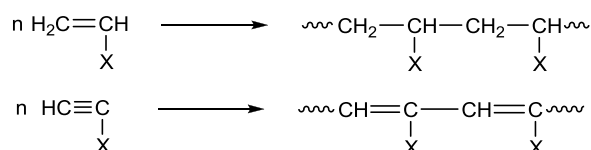
- 1. Namen vaje:** Študent na kratko napiše namen vaje, to je, katera bistvena znanja naj bi pri vaji osvojil.
- 2. Teoretične osnove:** V tem delu se na podlagi razpoložljive literature in lastnega predhodnega znanja na kratko poda teoretične osnove, ki so potrebne za razumevanje vaje, izvedbo eksperimentalnega dela in izračunov.
- 3. Opis aparature, uporabljenih materialov in postopkov:** Študent na kratko našteje in opiše aparaturo in naprave, ki jih je uporabljal. Našteje materiale, ki jih je uporabljal in **opiše postopek** izvedbe vaje.
- 4. Meritve in izračuni:** V tem poglavju študent navede vse med eksperimentom izmerjene vrednosti, izračune in izračunane vrednosti. **PRILOŽITE LIST Z EKSPERIMENTALNIMI MERITVAMI IN PODPISOM ASISTENTA.** Izmerjene in izračunane vrednosti so urejene v tabelah, ki naj prikazujejo ustrezno odvisnost. Tabele naj imajo naslov.
- 5. Rezultati:** Rezultati so podani v tabelah in grafih. Tabele in grafi naj imajo naslov, ki natančno pove, za kakšno odvisnost gre. Graf naj ima označene osi, na katerih so vedno izpisane tudi enote. Če je potrebno, graf opremite z legendo.
- 6. Komentar:** Komentirajte dobljene rezultate. Ne pišite povzetka poteka eksperimenta, pač pa razložite dobljene rezultate. **V razlagi se sklicujte na grafe in tabele podane pod točko Rezultati.** Če je prišlo pri eksperimentalnem delu do napake, jo navedite in poskusite pojasniti, kako je to vplivalo na potek in rezultate vaje.

## TEORETIČNE OSNOVE O POLIMERIH IN POLIMERIZACIJAH

Polimeri so makromolekule, ki jih sestavlja veliko število istovrstnih ponavljajočih se enot z nizko molsko maso. Število ponavljajočih se monomernih enot je med nekaj deset in tudi do nekaj milijonov. Produkti s samo nekaj monomernimi enotami so vmesni produkti reakcije in jih imenujemo oligomere. Kemijsko reakcijo, pri kateri se monomeri med seboj povežejo v polimerne verige s kovalentnimi kemijskimi vezmi, imenujemo **polimerizacija**.

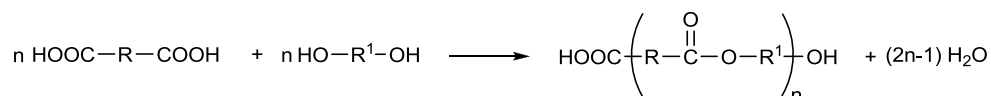
### Vrste polimerizacij

Glede na naravo monomerov razlikujemo **dve vrsti polimerizacije**. Monomere, ki imajo dvojno oz. trojno vez, polimeriziramo z razcepom teh vezi in dobimo v prvem primeru enojno, v drugem pa konjugirano dvojno vez:

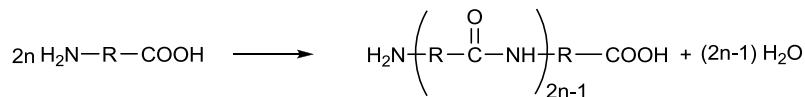


To polimerizacijo imenujemo **adicijska ali verižna polimerizacija**, dobljene polimere pa **adicijske ali verižne polimere**.

Drugi način polimerizacije je reakcija dveh različnih funkcionalnih skupin, ki sta lahko na istem ali različnem monomeru.



Staro ime za take polimerizacije je polikondenzacija, sedaj pa jo imenujemo **stopenjska polimerizacija**, ker poteka v stopnjah iz monomerov v dimere, trimere, oligomere in končno v polimer. Produkti so skoraj vedno kopolimeri, sestavljeni iz dveh ali več vrst monomerov. Le v primeru, ko sta obe funkcionalni skupini na enem monomeru, dobimo homopolimere, kot npr.:



### VERIŽNA (ADICIJSKA) POLIMERIZACIJA

Pri verižni polimerizaciji aktivno mesto na koncu verige reagira z nenasičeno molekulo monomera tako, da se po reakciji aktivno mesto na koncu verige obnovi.

Glede na vrsto aktivnega mesta ločimo dve vrsti polimerizacije: **radikalno** in **ionsko**. Aktivna mesta so lahko:

- **prosti radikal (nevezani elektron) pri polimerizaciji s prostimi radikali,**
- **karboanion pri anionski polimerizaciji,**
- **karbokation pri kationski polimerizaciji,**
- **koordinativna vez s kovinami prehoda pri koordinativni polimerizaciji.**

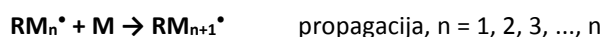
Snovi, ki sprožijo adicijsko polimerizacijo, imenujemo **iniciatorji**. To so snovi, ki razpadejo na aktivne delce, radikale ali ione. Za adicijsko polimerizacijo so značilne štiri vrste reakcij: **začetek** (iniciacija), **rast verige** (propagacija), **zaključek** (terminacija) in **reakcije prenosa**. Vse reakcije, iniciacija, propagacija, terminacija in prenos verige, potekajo istočasno.

## Verižna (adicijska) polimerizacija s prostimi radikali

ZAČETEK ALI INICIACIJA: Inicijacija je prva reakcija s prostimi radikali. Pri razpadu iniciatorja nastanejo primarni radikali ( $R^\bullet$ ), ki reagirajo z molekulo monomera ( $M$ ) v monomerni radikale ( $RM^\bullet$ ). Primarni radikali nastanejo pri razpadu iniciatorjev ( $I$ ) pod vplivom toplote, UV svetlobe, sevanja visokih energij ali pa nastanejo v oksidacijsko-redukcijskih reakcijah (z uporabo akceleratorjev). Proces iniciacije tako vključuje dve reakciji:

- razpad (disociacija) iniciatorja na primarne radikale:  $I \rightarrow 2R^\bullet$
- inicijacija  $R^\bullet + M \rightarrow RM^\bullet$

RAST VERIGE ALI PROPAGACIJA: Na monomerni radikal ( $RM^\bullet$ ) se adirajo molekule monomera, nastane polimerni radikal ( $RM_n^\bullet$ ), ki vsebuje  $n$  monomernih enot. Aktivno mesto (radikal) se po vsaki adiciji monomera premakne na konec polimerne verige.



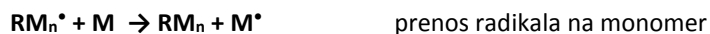
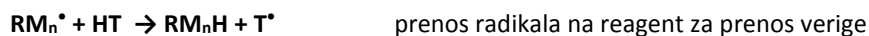
ZAKLJUČEK ALI TERMINACIJA: Z reakcijo terminacije se zaključi rast polimerne verige. Po medsebojni reakciji dveh rastočih polimernih radikalov (makroradikalov) se aktivna mesta uničijo. Polimerna radikala lahko medsebojno reagirata na dva načina. Tako ločimo terminacijo s kombinacijo ali sklopitvijo ter terminacijo z disproporcionacijo. Vrsta terminacije pa močno vpliva na molsko maso polimera. Zaradi reakcij terminacije rasti verige, ki so hitre, je koncentracija polimernih radikalov v reakcijski zmesi zelo nizka.

- terminacija s kombinacijo (sklopitev)  $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \rightarrow RM_{n+m}R$
- terminacija z disproporcionacijo  $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \rightarrow RM_n + RM_m$

Pri terminaciji s kombinacijo neaktivni polimer nastane z nastankom kovalentne vezi dvema polimernima radikaloma. Nastane ena molekula.

Pri terminaciji z disproporcionacijo nastaneta dve neaktivni polimerni molekuli. Ena ima dvojno vez. Pri reakciji med dvema polimernima radikaloma pride do prenosa vodikovega atoma iz ene verige na drugo. To pomeni, da ima vrsta terminacije velik vpliv na molekulsko maso in polidisperznost polimera.

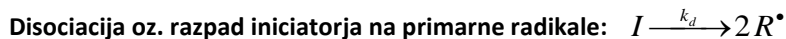
REAKCIJE PRENOSA: Makroradikali oz. rastoče polimerne verige lahko reagirajo tudi z molekulami topila ( $S$ ), iniciatorja ( $I$ ), monomera ( $M$ ), polimera ( $P$ ) ali reagenta za prenos verige (CTA – angl. chain transfer agent) tako, da se rast verige prekine. Pri reakcijah prenosa se aktivno mesto (radikal) premakne z makroradikala oz. polimernega radikala (rast le-tega se s tem preneha) na drugo molekulo (monomer, polimer, topilo, iniciator), kjer se rast verige ponovno začne. Število vseh aktivnih radikalov se pri reakcijah prenosa ne spremeni. Če se radikal prenese na drugo polimerno verigo, nastajajo razvejani polimeri. Število aktivnih centrov (radikalov) se pri tem ne spremeni.



Reakcije prenosa aktivnega mesta ne vplivajo na hitrost polimerizacije, saj se koncentracija radikalov zaradi reakcij prenosa ne spreminja. Reakcije prenosa radikala pa pomembno vplivajo na povprečno molekulsko maso polimera, saj po prenosu aktivnega mesta z rastočega polimernega radikala le-ta preneha rasti.

## MATEMATIČNI ZAPIS HITROSTI RADIKALSKE POLIMERIZACIJE

### Iniciacija:



$k_d$  je konstanta reakcijske hitrosti disociacije iniciatorja na primarne radikale. Hitrost disociacije iniciatorja zapišemo:

$$R_d = k_d[I] \quad \text{hitrost razpada iniciatorja na primarne radikale.}$$

Hitrost nastajanja primarnih radikalov pa zapišemo:

$$R_R = 2k_d[I] \quad \text{hitrost nastanka primarnih radikalov.}$$



$k_i$  je konstanta reakcijske hitrosti iniciacije in je bistveno večja od  $k_d$ .

$$R_i = k_i[R^\bullet][M] \quad \text{hitrost iniciacije}$$

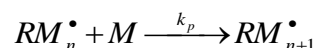
Ker poteka reakcija med prostimi radikali in monomerom bistveno hitreje, kot nastajajo radikali, je hitrost iniciacije določena s hitrostjo nastanka tistih prostih radikalov, ki se učinkovito porabijo za iniciacijo. Le del primarnih radikalov ( $f$  – učinkovitost iniciatorja) sodeluje pri iniciaciji, ostali se porabijo v drugih reakcijah. Ker je hitrost reakcije disociacije iniciatorja bistveno nižja od hitrosti reakcije iniciacije ( $k_i \gg k_d$ ), je hitrost iniciacije odvisna oz. enaka hitrosti nastanka primarnih radikalov:

### Hitrost iniciacije zato zapišemo:

$$R_i = 2fk_d[I]$$

Učinkovitost iniciatorja ( $f$ ) je definirana kot verjetnost, da bo primarni radikal reagiral z molekulo monomera.

### Rast verige:



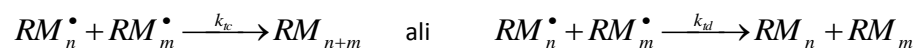
$k_p$  je konstanta reakcijske hitrosti propagacije. Hitrost propagacije ali rasti verige zapišemo:

$$R_p = k_p[M][M^\bullet]$$

kjer je  $[M^\bullet]$  koncentracija aktivnih mest, ne glede na njihovo velikost:  $[M^\bullet] = \sum_i [M_i^\bullet]$

Predpostavka: rast verige je neodvisna od njene dolžine.

### Zaključek ali terminacija:



Hitrost terminacije zapišemo:

$$R_t = k_{tc}[M^\bullet]^2 + k_{td}[M^\bullet]^2 = k_t[M^\bullet]^2$$

kjer je  $k_{tc}$  konstanta reakcijske hitrosti za kombinacijo,  $k_{td}$  konstanta reakcijske hitrosti za disproporcionacijo in  $k_t$  konstanta reakcijske hitrosti za terminacijo s kombinacijo in disproporcionacijo.

Na začetku polimerizacije koncentracija makroradikalov hitro naraste. Potem se vzpostavi ravnotežje med koncentracijo nastalih in koncentracijo izginulih makroradikalov. Tako lahko predpostavimo, da je koncentracija makroradikalov konstantna, kar pomeni, da se število makroradikalov ne spreminja. Kolikor

novih radikalov nastane z disociacijo iniciatorja, toliko jih tudi izgine s terminacijo. Zato lahko predpostavimo, da sta hitrosti iniciacije in terminacije v takšnem stacionarnem stanju enaki.

$$2fk_d[I] = k_t[M]^2$$

Dobimo izraz za koncentracijo rastočih makroradikalov oz. aktivnih mest v stacionarnem stanju:

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}}$$

Velika večina monomera se porablja pri rasti verige, zato lahko zapišemo, da je hitrost polimerizacije enaka hitrosti rasti verige (hitrosti propagacije)  $R_p$ , v primeru, ko v reakcijskem sistemu ni difuzijskih omejitev.

$$R_p = k_p[M]\sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}}$$

V enačbi sta  $[M]$  in  $[I]$  trenutni koncentraciji monomera in iniciatorja ter  $R_p$  trenutna hitrost polimerizacije pri določeni konverziji monomera  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

$[M]_0$  je začetna koncentracija monomera.

Ker pa je disociacija iniciatorja izredno počasna kemijska reakcija (razpolovni čas iniciatorja je navadno velik v primerjavi s časom polimerizacije), se koncentracija iniciatorja med polimerizacijo navadno le zanemarljivo spremeni (če le-ta ni uporabljen v izredno nizki koncentraciji). Zato lahko v večini primerov predpostavimo, da je koncentracija iniciatorja konstantna in ves čas enaka njegovi začetni koncentraciji  $[I]_0$ . Torej je v večini primerov:

$$R_p = k_p[M]\sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}$$

Enačba za hitrost polimerizacije je 1. reda glede na monomer.

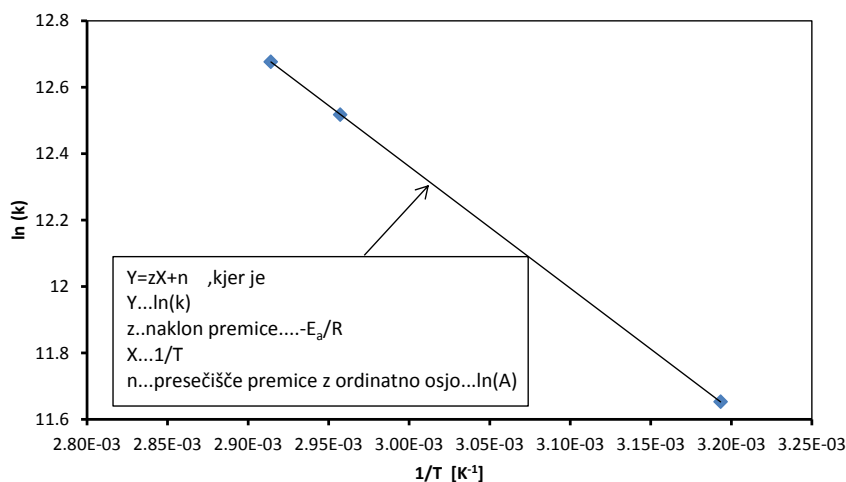
Konstante reakcijske hitrosti za disociacijo, propagacijo in terminacijo pri določeni reakcijski temperaturi lahko določimo s pomočjo Arrheniusove enačbe:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

kjer je  $A$  predeksponentni faktor in  $E_a$  aktivacijska energija za določeno reakcijo (disociacijo, propagacijo oz. terminacijo),  $T$  temperatura v **kelvinih** in  $R$  splošna plinska konstanta (8,314 J/mol K). Z logaritmiranjem dobimo:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

V Arrheniusovem diagramu ( $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ) tako naklon premice predstavlja  $-\frac{E_a}{R}$ , odsek na ordinati pa  $\ln A$ .



Slika: Arrheniusov diagram

## POVPREČNA MOLEKULSKA MASA POLIMERA

### Kinetična dolžina verige ( $\nu$ )

Kinetična dolžina verige je v primeru odsotnosti reakcij prenosa radikala definirana kot povprečno število monomernih enot, ki se povežejo med seboj v času, ko je radikal aktiven – od njegovega nastanka pa do zaključka. Podajamo jo z razmerjem med hitrostjo propagacije in hitrostjo iniciacije oz. terminacije.

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p[M][M']}{2fk_d[I]} = \frac{k_p[M][M']}{k_t[M]^2} = \frac{k_p[M]}{k_t[M']} = \frac{k_p[M]}{k_t \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}}} = \frac{k_p[M]}{\sqrt{2fk_t k_d[I]}}$$

Tukaj je potrebno poudariti, da je kinetična dolžina verige v zgornji enačbi **TRENUTNA kinetična dolžina verig**, ki nastajajo, ko je koncentracija monomera enaka  $[M]$ . Z naraščanjem konverzije koncentracija monomera in zato tudi trenutna kinetična dolžina verige padata.

**POVPREČNO kinetično dolžino verige**  $\langle \nu \rangle$  vseh verig, ki so do nekega trenutka nastale, izračunamo s pomočjo enačbe:

$$\langle \nu \rangle = \frac{1}{t_k} \int_0^{t_k} \frac{k_p[M]}{\sqrt{2fk_t k_d[I]}} dt = \frac{\alpha_k [M]_0}{2fk_d[I]t_k}$$

kjer sta  $t_k$  in  $\alpha_k$  čas in konverzija v danem trenutku.

### Številčna povprečna stopnja polimerizacije ( $\bar{P}_n$ )

Številčna povprečna stopnja polimerizacije je definirana kot povprečno število monomernih molekul v polimerni molekuli in je v tesni povezavi s kinetično dolžino verige in načinom zaključka rasti verige oz. terminacije.

V primeru **odsotnosti reakcij prenosa radikala** velja, da je v primeru terminacije s kombinacijo oziroma s sklopitvijo:

$$\bar{P}_n = 2\nu$$

Če pa se rast verige zaključi z disproporcijacijo, velja:

$$\bar{P}_n = \nu$$

V primeru prisotnosti reakcij prenosa radikala pa je dolžina verige definirana kot razmerje med hitrostjo dodajanja monomernih enot v polimerno verigo (hitrost propagacije) in hitrosti reakcij, s katerimi veriga preneha rasti, kot so terminacija in reakcije prenosa radikala na monomer, topilo, iniciator ali na reagent za prenos radikala (CTA). Zaradi omenjenih reakcij prenosa radikala je povprečna molekulska masa polimera, ki nastaja nižja.

Enačbo za izračun kinetične dolžine zapišemo:

$$\nu = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,M} + R_{tr,S} + R_{tr,I} + R_{tr,CTA}} = \frac{k_p[M][M']}{k_t[M]^2 + k_{tr,M}[M][M'] + k_{tr,S}[S][M'] + k_{tr,I}[I][M'] + k_{tr,CTA}[CTA][M']}$$

kjer so  $R_{tr,M}$ ,  $R_{tr,S}$ ,  $R_{tr,I}$  in  $R_{tr,CTA}$  hitrosti reakcij prenosa radikala na monomer, topilo, iniciator in reagent za prenos radikala in  $k_{tr,M}$ ,  $k_{tr,S}$ ,  $k_{tr,I}$ ,  $k_{tr,M}$  reakcijske konstante za prenos radikala na monomer, topilo, iniciator in reagent za prenos radikala,  $k_t$  je reakcijska konstanta za terminacijo.

Pri zapisu enačbe za številčno povprečno stopnjo polimerizacije moramo upoštevati na kakšen način poteka terminacija:

$$\bar{P}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,M} + R_{tr,S} + R_{tr,I} + R_{tr,CTA}} = \frac{k_p[M][M']}{\frac{k_t[M]^2}{2a} + k_{tr,M}[M][M'] + k_{tr,S}[S][M'] + k_{tr,I}[I][M'] + k_{tr,CTA}[CTA][M']}$$

$a = 0,5$ , ko terminacija poteka izključno z disproporcijacijo in  $a = 1$ , ko terminacija poteka izključno s kombinacijo ( $k_t = k_{td} + k_{tk}$ ;  $k_{td}$  in  $k_{tk}$  sta reakcijski konstanti za terminacijo z disproporcijacijo in s kombinacijo).

### Številčna povprečna molekulska masa polimera ( $\bar{M}_n$ )

Številčna povprečna molekulska masa polimera je definirana kot:

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{P}_n$$

kjer je  $M_0$  molekulska masa ponavljajoče se enote.

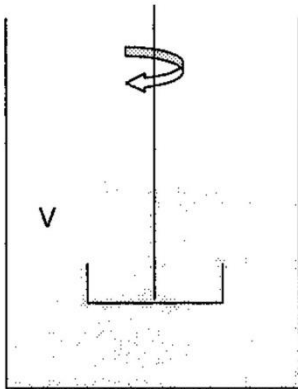
## Postopki za sintezo polimerov

Postopke za sintezo polimerov lahko razdelimo na vrsto procesa in glede na medij. Glede na vrsto procesa ločimo šaržne, kontinuirne in polšaržne postopke. Glede na medij pa ločimo homogene in heterogene postopke, katere pa lahko nadalje razdelimo na:

- a) **Homogene postopke:** Reaktanti (monomer in iniciator) in polimer so topni v topilu – imamo eno fazo.
  - homogena polimerizacija v masi
  - homogena polimerizacija v raztopini
- b) **Heterogeni postopki** - ko imamo dvofazni sistem:
  - heterogena polimerizacija v masi
  - heterogena polimerizacija v raztopini
  - suspenzijska polimerizacija
  - emulzijska polimerizacija
  - polimerizacija v plinski fazi
  - medfazna polimerizacija

Na vajah bomo uporabljali šaržni reaktor z idealnim mešanjem ter kontinuirni reaktor s čepastim tokom.

### Šaržni reaktor z idealnim mešanjem



$$t=0, [M]=[M]_0$$

$$t=t, [M]=[M]$$

$$\frac{d[M]}{dt} \neq 0$$

Kontrolni volumen je volumen vsebine reaktorja. Šaržni reaktor deluje nestacionarno. Sestava vsebine reaktorja se spreminja s časom.  $V$  je volumen reaktorja.  $[M]$  je koncentracija monomera (mol/L).

Hitrost verižne radikalne polimerizacije zapišemo:

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}$$

Ko obravnavamo kemijske procese s kemijsko reakcijo zapišemo komponentno bilanco za monomer.

**vstop – izstop + nastajanje – izginevanje = akumulacija**

$$0 - 0 + 0 - R_p V = \frac{d(V[M])}{dt}$$

Komponentno diferencialno molsko bilanco za monomer tako zapišemo:

$$-k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}} \cdot V = \frac{d(V \cdot [M])}{dt}$$

Če je volumen šaržnega reaktorja konstanten ( $\frac{dV}{dt} = 0$ ), lahko bilanco zapišemo:

$$-k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}} \cdot V = V \frac{d[M]}{dt}$$

in

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}$$

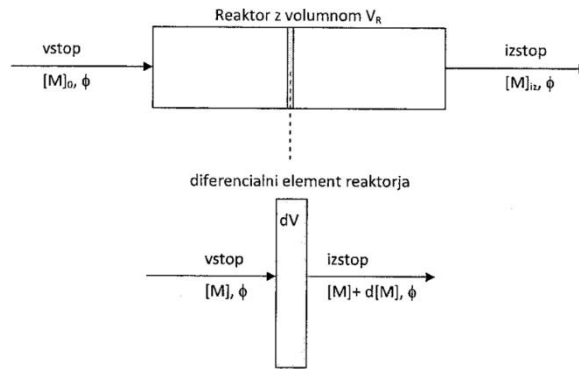
Z integriranjem enačbe dobimo zvezo za odvisnost trenutne koncentracije od reakcijskega časa in odvisnost konverzije od časa.

$$[M] = [M]_0 \cdot e^{-k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}} \cdot t} = [M]_0 \cdot (1 - \alpha)$$

$$\alpha = 1 - e^{-k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}} \cdot t}$$



## Kontinuirni reaktor s čepastim tokom



Reaktor deluje stacionarno. Pretok na vstopu v reaktor je enak pretoku na izstopu iz reaktorja. Sestava v reaktorju, na vstopu in izstopu se s časom ne spreminja. Koncentracija monomera v toku, ki vstopa v reaktor je  $[M]_0$ . V reaktorju poteka polimerizacija, pri kateri se porablja monomer. Koncentracija monomera vzdolž reaktorja pada. Na izstopu iz reaktorja je  $[M]_{iz}$ .

Hitrost verižne radikalne polimerizacije zapišemo:

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}$$

Kontrolni volumen je diferencialni element reaktorja z volumnom  $dV$ .

Ko obravnavamo procese s kemijsko reakcijo pišemo komponentno bilanco za monomer:

**vstop – izstop + nastajanje – izginevanje = akumulacija**

$$\Phi \cdot [M] - \Phi \cdot ([M] + d[M]) + 0 - R_p \cdot dV = 0$$

Komponentno diferencialno molsko enačbo za monomer zapišemo:  $-\Phi \cdot d[M] - k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}} \cdot dV = 0$

Sledi

$$\frac{d[M]}{[M]} = -\frac{k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}}{\Phi} \cdot dV = -\frac{k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}}{\Phi} \cdot S \cdot dL$$

Z integriranjem zgornje enačbe dobimo zvezo za odvisnost trenutne koncentracije monomera ( $[M]$ ) od preseka reaktorja ( $S$ ), njegove dolžine ( $L$ ) in pretoka ( $\Phi$ ) ter odvisnost konverzije ( $\alpha$ ) od preseka reaktorja, njegove dolžine in pretoka.

$$[M] = [M]_0 \cdot e^{-\frac{k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}}{\Phi} \cdot S \cdot L}$$

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]_0}{k_t}}}{\Phi} \cdot S \cdot L}$$

Na vajah bomo sintetizirali polimer s homogeno polimerizacijo v raztopini, homogeno kontinuirno polimerizacijo v masi, suspenzijsko polimerizacijo in emulzijsko polimerizacijo.

## **Homogena polimerizacija v raztopini**

Pri polimerizaciji v raztopini uporabljamo topila. Monomer in polimer sta topna v topilu. Pri verižnih polimerizacijah je tudi iniciator, ki ga uporabljamo topen v topilu. Prednosti pred homogeno polimerizacijo v masi so: nižja viskoznost reakcijskega medija, lažje odvajanje toplote, nižja polidisperznost molekulske mase produkta (polimera). Slabosti homogene polimerizacije v raztopini so: prisotnost organskih topil (ki so lahko sporna iz ekološkega, zdravstvenega in ekonomskega vidika), lahko je potrebno odstranjevanje topil po polimerizaciji, pri verižni polimerizaciji so mogoče stranske reakcije prenosa aktivnega mesta na topilo

## **Homogena polimerizacija v masi**

Pri polimerizaciji v masi ne uporabljamo nobenih topil, ampak v monomeru raztopimo iniciator ter pri povišani temperaturi sprožimo polimerizacijo. Nastajajoči polimer pa je topen v monomeru.

## **Suspenzijska polimerizacija**

Osnovne komponente pri suspenzijski polimerizaciji so: voda, emulgator, v vodi slabo topen monomer, v monomeru topen iniciator. Verižna polimerizacija poteka v kapljicah monomera, ki so dispergirane v vodnem mediju in so stabilizirane z emulgatorjem. Njihova velikost je od 1  $\mu\text{m}$  do 1 mm. Iniciator je topen v monomeru. Vsaka kapljica se obnaša kot samostojen šaržni reaktor za polimerizacijo v masi. Produkt suspenzijske polimerizacije so polimerni delci dispergirani v vodni fazi. Velika prednost suspenzijske polimerizacije je lažje odvajanje toplote, enostavna regulacija temperaturem nizka viskoznost suspenzije in dokaj enostavno ločevanje polimera iz suspenzije. Slabost suspenzijske polimerizacije je možnost zlepljanja (koagulacije) delcev, kar navadno preprečimo z intenzivnim mešanjem in dodatkom površinsko aktivnih snovi – emulgatorjev.

Na stabilnost suspenzije ter velikost in strukturo delcev polimera vplivajo vrsta in koncentracija emulgatorja, hitrost mešanja, oblika mešala, hitrost reakcije in razmerje monomera in vode.

## **Emulzijska polimerizacija**

Osnovne komponente pri emulzijski polimerizaciji so: voda, emulgator, v vodi slabo topen monomer, v vodi topen iniciator. Verižna polimerizacija poteka v aktivnih micelah, ki so dispergirane v vodnem mediju. Njihova velikost je od 10 nm do 300 nm. Iniciator je topen v vodi. Produkt je lateks – koloidna disperzija polimernih delcev v vodi.

### **Osnove emulzijske polimerizacije**

Emulzijska polimerizacija je kompleksen heterogen proces, ki poteka po verižnem mehanizmu. V procesu istočasno nastopajo vse reakcije, značilne za verižno polimerizacijo: iniciacija, propagacija, terminacija in prenos radikala. V klasični emulzijski polimerizaciji se kot materiali uporabljajo: monomer ali mešanica monomerov, ki so v vodi zelo slabo topni, vodotopen iniciator, emulgator ter voda.

Monomer je pred začetkom polimerizacije v sistemu prisoten v treh oblikah: v monomernih kapljicah (velikosti 1 - 10  $\mu\text{m}$ ), v micelah emulgatorja (velikosti 5 - 10 nm) in nekaj ga je, kljub njegovi slabi topnosti, raztopljenega v vodi.

Koncentracija emulgatorja je običajno nad kritično micelno koncentracijo (CMC). Takrat molekule emulgatorja tvorijo skupke – micelle. Del emulgatorja je raztopljenega v vodi in del ga je adsorbiranega na površini monomernih kapljic. V tipičnem sistemu je število micel približno  $10^{17}$  do  $10^{18}$  v litru, število monomernih kapljic pa je približno  $10^{10}$  do  $10^{11}$  v litru, tako da je površina micel mnogo večja od površine monomernih kapljic.

Z razpadom iniciatorja nastanejo primarni prosti radikali (v vodi). Običajna hitrost nastajanja je  $10^{16}$  do  $10^{18}$  radikalov/(L·s). Le-ti inicirajo v vodi raztopljene molekule monomera in nastanejo oligoradikali, ki lahko vstopajo v hidrofobno okolje (micelle, kapljice monomera in/ali delce lateksa oz. aktivne micelle).

Pri klasični emulzijski polimerizaciji polimerni delci nastajajo pretežno s t.i. micelno nukleacijo, ko oligoradikal vstopi v micelo emulgatorja, kjer se nahaja glavnina monomera.

Propagacija oziroma rast polimernih verig poteka v polimernih delcih (aktivne micelle). V posameznem delcu poteka propagacija tako dolgo, dokler v delec ne vstopi oligoradikal, ki terminira reakcijo. Polimerizacija se v istem delcu nadaljuje po vstopu novega oligoradikala. Zato teoretično poteka polimerizacija samo v polovici delcev (omenjeni primer sta Smith in Ewart označila kot »Primer 2«). Ciklus izmenične propagacije in terminacije se nadaljuje vse do popolne konverzije monomera v polimer.

Po končani polimerizaciji dobimo lateks, ki vsebuje polimerne delce, dispergirane v vodni fazi. Velikost delcev je največkrat v območju med 10 nm in 300 nm. Polimerne emulzije so nizko viskozne in imajo tudi do 60 % polimera.

Šaržno emulzijsko polimerizacijo je prvi kvalitativno opisal Harkins. Proces je opisal s pomočjo treh intervalov, ki so opredeljeni v spodnji tabeli in spodnjih slikah. Originalni Harkinsov mehanizem iz leta 1947 ostaja temelj teorije o emulzijski polimerizaciji, čeprav so ga kasneje dopolnili številni avtorji.

#### Interval I – faza nukleacija delcev

V prvem intervalu nastajajo novi delci. Harkinsov mehanizem predpostavlja, da delci nastajajo izključno z micelno nukleacijo v micelah emulgatorja. Z novonastalimi polimernimi delci se v sistemu ustvarja nova površina na katero se adsorbira emulgator. Faza nukleacije se zaključi, ko je celokupna površina delcev dovolj velika, da se nanjo adsorbira ves prisoten emulgator.

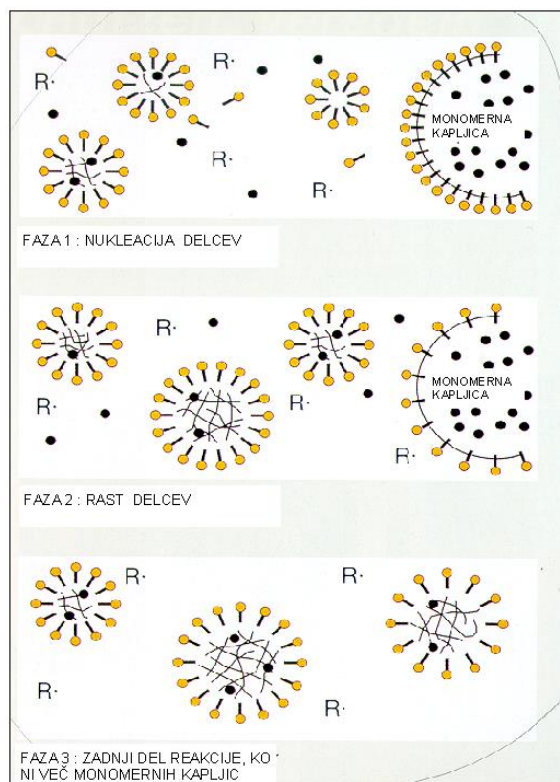
#### Interval II – faza rasti delcev

Druga faza je faza rasti delcev in se prične pri približno 10 % konverziji monomera. Monomer prehaja iz kapljic preko vodne faze v polimerne delce (aktivne micelle), kjer poteka polimerizacija. Ustvarijo se pogoji, ki so tipični za emulzijsko polimerizacijo. Bistveni sta dve okoliščini:

- Polimerizacija poteka v polimernih delcih. Delci se obnašajo kot samostojni kemijski reaktorji.
- Število delcev je več velikostnih redov večje od števila prostih radikalov. Za vstop radikala v delec zato velja večja verjetnost.

#### Interval III – faza rasti delcev

Tretja faza se prične, ko ni več transporta monomera iz kapljic v delce. Takrat je razmerje med monomerom in polimerom v delcih enako njenemu razmerju v celotnem reaktorju. Poenostavljeno bi lahko rekli, da transporta ni, ko ni več monomernih kapljic.

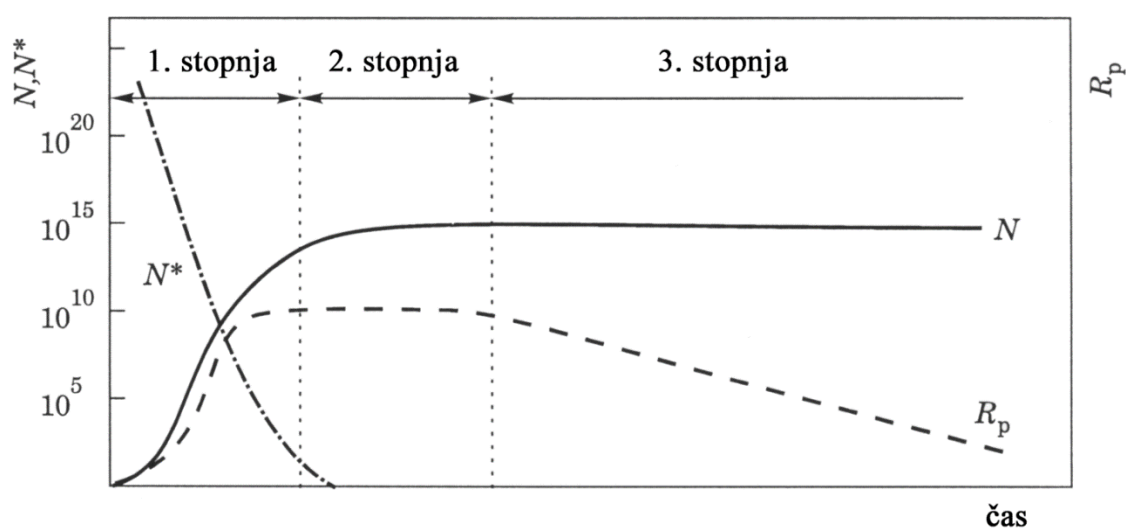


Slika : Trije intervali šaržne emulzijske polimerizacije

Tabela: Kvalitativni prikaz treh intervalov šaržne emulzijske polimerizacije

Interval	% konverzije	Neaktivne micelle	Kapljice monomera	Število delcev	Velikost delcev	Opombe
I	0-10	prisotne	prisotne	narašča	narašča	nukleacija
II	10-70	niso prisotne	prisotne	konstantno	narašča	$[M]_p$ je konstantna, rast delcev
III	70-100	niso prisotne	niso prisotne	konstantno	skoraj konstantna	$[M]_p$ pada

Opomba:  $[M]_p$  je koncentracija monomera v polimernih delcih.



Slika: Trije intervali šaržne emulzijske polimerizacije: število monomernih kapljic ( $N^*$ ), število polimernih delcev ( $N$ ) in hitrost polimerizacije ( $R_p$ ).

Enačba za hitrost emulzijske polimerizacije je v osnovi sestavljena iz dveh delov:

$$R_p = k_p [M]_p \left[ \frac{\bar{n} N_p}{N_A} \right] + k_p [M]_w [R]_w$$

kjer je  $R_p$  hitrost polimerizacije v mol/(L·min),  $k_p$  konstanta propagacije v L/(mol·min),  $[M]_p$  koncentracija monomera v polimernem delcu v mol/L,  $\bar{n}$  povprečno število radikalov na delec,  $N_p$  število delcev na volumen **reakcijske mešanice**,  $N_A$  Avogadrovo število,  $[M]_w$  koncentracija monomera v vodni fazi v mol/L in  $[R]_w$  koncentracija radikalov v vodni fazi v mol/L. Vrednost konstante reakcijske hitrosti za propagacijo je enaka kot za homogeno polimerizacijo.

Drugi člen zgornje enačbe se nanaša na reakcijo v vodni fazi. Ta del je običajno majhen, razen v primeru, ko je topnost monomera v vodi visoka. Kljub temu, da je prispevek člena za polimerizacijo v vodni fazi majhen, pa ni nepomemben, saj iniciacija in rast oligoradikala potekata v vodni fazi.

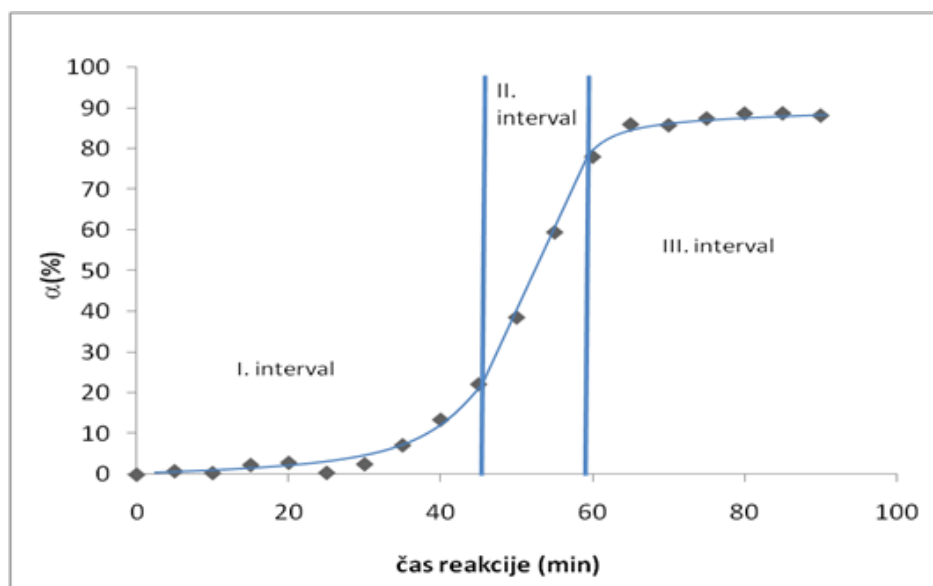
Običajno se prispevek reakcije v vodni fazi zanemari. Hitrost emulzijske polimerizacije tako zapišemo z enačbo:

$$R_p = k_p [M]_p \left[ \frac{\bar{n} N_p}{N_A} \right] = - \frac{d[M]}{dt} = - \frac{[M]_0 d(1-\alpha)}{dt} = [M]_0 \frac{d(\alpha)}{dt}$$

kjer je  $[M]_0$  začetna in  $[M]$  trenutna koncentracija monomera v celotni reakcijski zmesi.

Z upoštevanjem Smith-Ewartove teorije in zgornje enačbe za hitrost emulzijske polimerizacije, se lahko zaključi, da  $R_p$  v prvem Harkinsovem intervalu narašča, ker nastajajo novi delci. V drugem intervalu je  $R_p$  konstantna, zaradi konstantnega števila delcev in koncentracije monomera v polimernih delcih. V tretjem intervalu pa  $R_p$  pada, ker

se znižuje koncentracija monomera v delcih. Spreminjanje konverzije s časom skozi tri intervale je prikazano na spodnji sliki.



Slika: Primer spreminjanje konverzije s časom pri emulzijski polimerizaciji.

### Povprečno število radikalov na delec

Povprečno število radikalov na delec ( $\bar{n}$ ) je odvisno od velikosti delcev, fizikalnih in kemijskih značilnosti medija v delcih, hitrosti različnih reakcij, ki tu potekajo, in od hitrosti transporta različnih specij v in iz delcev. Ko radikal vstopi v delec, se lahko zgodi sledeče:

- radikal se desorbira nazaj v vodno fazo
- radikal nadaljuje reakcijo propagacije z monomerom v delcu
- radikal se terminira z radikalom, ki je že prisoten v delcu
- radikal vstopi v reakcijo prenosa radikala na monomer, polimer, emulgator, topilo ali na sredstvo za prenos radikala.

Povprečno število radikalov v delcu je odvisno od ravnotežja med zgoraj naštetimi procesi. Smith in Ewart sta podala tri primere:

#### Primer 1: $\bar{n} \ll 1$

V primeru, ko je hitrost prenosa radikala iz polimerne verige na bolj gibljive specije velika (glede na hitrost vstopanja radikala v delec) in je difuzija specij s prostim radikalom iz delca v vodno fazo hitra, je povprečno število radikalov na delec majhno ( $\bar{n} \ll 1$ ). Transport oz. difuzija prostih radikalov v vodno fazo je še hitrejša v primeru, ko je velikost delca majhna.

#### Primer 2: $\bar{n} \approx 0,5$

Rešitev primera 2 je najbolj poznana rešitev, ki sta jo podala Smith in Ewart. Suži kot osnova za Smith-Ewartovo teorijo o številu delcev. Rešitev je osnovana na dveh predpostavkah in sicer:

- radikali se ne desorbirajo iz delcev v vodno fazo,
- ko oligoradikal vstopi v delec, ki že vsebuje prosti radikal, nastopi terminacija.

Iz navedenega sledi, da v kateremkoli trenutku polovica delcev vsebuje en prosti radikal, druga polovica pa nobenega.

#### Primer 3: $\bar{n} \gg 1$

V tem primeru je povprečno število prostih radikalov na delec večje od 1. Ta rešitev velja, ko je terminacija v delcu počasna in ko je desorpcija prostih radikalov v vodno fazo zanemarljiva. Tako je lahko v delcu prisotnih več prostih radikalov hkrati, še posebej, če so delci relativno veliki.

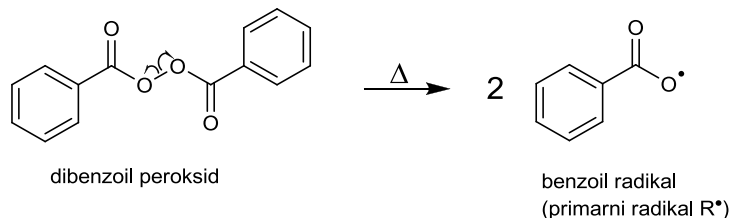
# NAVODILA ZA PRAKTIČNO IZVEDBO VAJ

## Vaja 1: Šaržna polimerizacija vinil acetata v raztopini

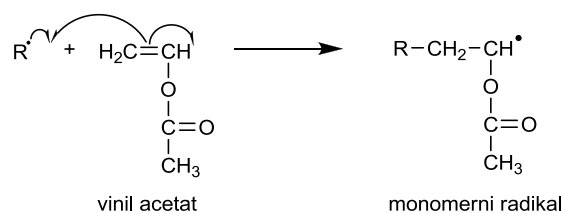
Reakcijski mehanizem radikalne verižne polimerizacije vinil acetata z dibenzoil peroksidom

### Inicijacija:

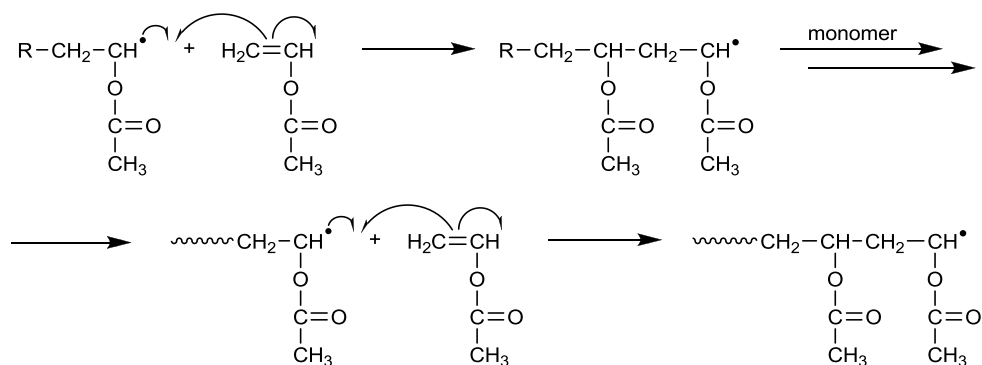
Razpad iniciatorja pod vplivom temperature na primarne radikale:



Inicijacija vinil acetata (monomera):

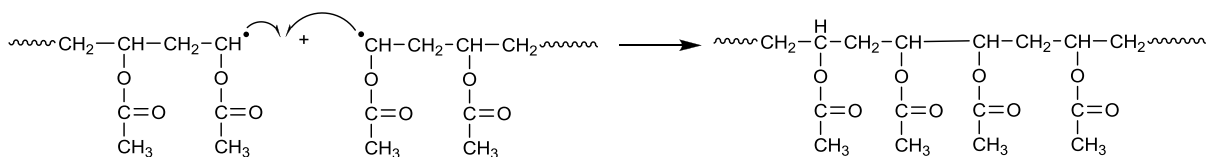


### Rast verige ali propagacija:

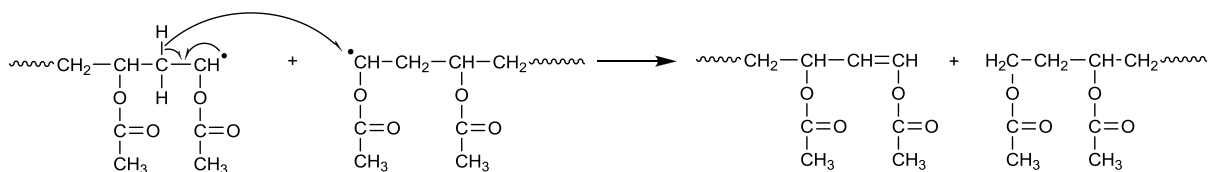


### Zaključek verige ali terminacija:

- terminacija s sklopitvijo



- terminacija s disproporcijajo



**Konverzija monomera** ( $\alpha$ ) je definirana kot razmerje med množino (maso) zreagirane monomera in množino (maso) celotnega monomera, ki ga uporabimo pri polimerizaciji. Izrazimo jo lahko v deležih ali v %.

**Vsebnost suhe snovi** pove delež nehlapnih komponent v analiziranem vzorcu polimerizacije.

## NALOGA

1. Na osnovi eksperimentalnih podatkov zrišite graf konverzije v odvisnosti od časa ( $\alpha = f(t)$ ), graf trenutne koncentracije monomera v odvisnosti od časa ( $[M] = f(t)$ ) in graf hitrosti polimerizacije v odvisnosti od časa ( $R_p = f(t)$ ). Predpostavite, da se gostota raztopine z naraščajočo konverzijo ne spreminja.
2. S pomočjo Arrheniusovih diagramov določite aktivacijsko energijo ( $E_a$ ) in predeksponentni faktor ( $A$ ), zapišite enačbe za izračun konstant reakcijske hitrosti ter izračunajte iz te enačbe konstante reakcijske hitrosti za disociacijo ( $k_d$ ), propagacijo ( $k_p$ ) in terminacijo ( $k_t$ ) pri delovni temperaturi. Podatki za  $k_d$ ,  $k_p$  in  $k_t$  pri temperaturah 40 °C, 65 °C in 70 °C so sledeči:  
 $k_d(40\text{ °C}) = 9,83 \cdot 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_d(65\text{ °C}) = 4,04 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_d(70\text{ °C}) = 7,96 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$   
 $k_p(40\text{ °C}) = 1,15 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ ,  $k_p(65\text{ °C}) = 2,73 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ ,  $k_p(70\text{ °C}) = 3,20 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$   
 $k_t(40\text{ °C}) = 5,55 \cdot 10^9 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ ,  $k_t(65\text{ °C}) = 1,03 \cdot 10^{10} \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ ,  $k_t(70\text{ °C}) = 1,16 \cdot 10^{10} \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$
3. Z uporabo konstant reakcijskih hitrosti, ki ste jih izračunali v točki 2 zrišite grafe  $\alpha = f(t)$ ,  $[M] = f(t)$  in  $R_p = f(t)$  pri delovni temperaturi (vrednosti izračunajte za vsakih 10 minut). Za učinkovitost iniciatorja vzemite vrednost 0,7. Primerjajte dobljene teoretične rezultate z eksperimentalnimi in jih komentirajte.
4. S pomočjo podatkov iz točke 3 izračunajte trenutno kinetično dolžino verig  $\nu$ , ki nastajajo, ko je koncentracija monomera enaka  $[M]$  in številčno povprečno molekulsko maso polimera. Upoštevajte, da terminacija poteka izključno s kombinacijo ter da reakcije prenosa aktivnega mesta ne potekajo.
5. S pomočjo podatkov izračunanih v točkah 2 izračunajte povprečno kinetično dolžino vseh verig  $\langle \nu \rangle$ , ki so nastale do zaključka polimerizacije in številčno povprečno molekulsko maso produkta. Upoštevajte, da terminacija poteka izključno s sklopitvijo ali izključno z disproporcionacijo (izračunajte vrednosti za oba možna načina terminacije) ter ob predpostavki, da reakcije prenosa aktivnega mesta ne potekajo.

## POTEK DELA

**Laboratorijski pribor:** Reaktorski komplet (reaktor - 250 mL, pokrov, tesnilo, obroč, nosilec, stojalo, pogonski motor mešala, propelersko mešalo iz nerjavnega jekla, vodilo mešala), vodni hladilnik, grelni plašč, dvižna mizica, digitalni termometer, čaše, steklen lij, steklene palčke, laboratorijska žlica, steklena cevka, petrijevke, ledena kopel (led v vodi), sušilnik, eksikator, precizna tehtnica, tehtnica.

**Materiali:** vinil acetat ( $\rho(20\text{ °C}) = 0,932 \text{ g/mL}$ ,  $M = 86 \text{ g/mol}$ ), etil acetat ( $\rho(20\text{ °C}) = 0,902 \text{ g/mL}$ ,  $M = 88 \text{ g/mol}$ ), dibenzoil peroksid (BPO, 70 % zmes, ostalo predstavlja voda,  $M = 242 \text{ g/mol}$ ).

**Potek dela:** V reaktorju pripravite 120 g 50 % raztopine vinil acetata v etil acetatu tako, da najprej v ločeni čaši zatehtate ustrezni masi vinil acetata in etil acetata. Od 60 g zatehtanega etil acetata odvzemet približno 10 mL le-tega in v majhni čašici v njem raztopite 1 % BPO glede na maso monomera (zatehtajte ga na papirček). Pozor – iniciator je 70 %. Čašico z raztopljenim iniciatorjem dobro pokrijte z alu folijo, da preprečite izhlapevanje topila. Monomer (60 g) in preostanek topila ( $\approx 51 \text{ g}$ ) vlijete v reaktor in raztopino med mešanjem segrejte na 75°C. Ob dosegu 75°C vlijete v reaktor raztopino iniciatorja (začetek reakcije –  $t_0$ ) in vzdržujte temperaturo na 75°C še 90 minut. Med sintezo iz reaktorja s stekleno cevko na 10 minut jemljete vzorce za določevanje vsebnosti suhe snovi (glejte spodaj) in konverzije. Pred odvzemom vzorca ne pozabite prekiniti mešanja. Pri jemanju vzorcev in tehtanju bodite hitri, ker topilo in monomer hlapita. Po odvzemu vzorca ne pozabite ponovno vključiti mešala. Po koncu sinteze produkt polimerizacije med mešanjem ohladite z ledeno kopeljo na 30 °C. Razstavite reaktor in izlijte produkt v posodo za odpadna topila. Očistite reaktor in steklovino, ki je bila v stiku s produktom z etil acetatom. Uporabljen etil acetat izlivajte v posodo za odpadna topila!

Suho snov produktu določite tako, da iz reaktorja s stekleno cevko odvzemet približno 0,5 g vzorca in ga zatehtate na čisto petrijevko znane mase (stehtana na vsaj 3 decimalna mesta natančno) in hitro ohladite na plošči iz nerjavečega jekla, ohlajeni z ledom v fotobanjici. Ohlajene petrijevke z odvzetim vzorcem odlagajte v digestorij oz. na drugo ustrezno mesto do odvzema zadnjega vzorca. Petrijevke z vzorci nato sušite v navadnem sušilniku še 30 minut pri temperaturi 105°C. V eksikatorju ohlajeno petrijevko s suhim vzorcem ponovno stehtate. Petrijevke ohlajate v eksikatorju 10 minut.

(Opomba: Za natančno določitev suhe snovi je potrebno vzorec sušiti do konstantne mase.)

**PO OPRAVLJENEM EKSPERIMENTALNEM DELU VAJE ODDAJTE ASISTENTU LIST Z REZULTATI MERITEV V PODPIS.**

### IZRAČUN VSEBNOSTI SUHE SNOVI, KONVERZIJE IN HITROSTI POLIMERIZACIJE

Iz reakcijske posode vzamemo vzorec z maso ( $m_{vz}$ ) (sestava vzorca je enaka sestavi v reaktorju) in ga posušimo do konstantne mase. Med sušenjem iz vzorca odhlapijo vse hlapne komponente kot so topilo in monomer. V vzorcu ostanejo nehlapne komponente kot so polimer in iniciator. Ko posušen vzorec stehtamo, dobimo maso suhega ostanka ( $m_{ss}$ ). Ker vzorec tehtamo na petrijevki, je potrebno za določitev suhe snovi (**ss**) in izračun konverzije ( **$\alpha$** ) poznati tudi maso petrijevke ( $m_{pet}$ ).

#### Izračun vsebnosti suhe snovi in konverzije za polimerizacijo v raztopini:

Sestavo vsebine v reaktorju pred začetkom polimerizacije poznamo, z gravimetrično analizo (s tehtanjem) pa dobimo sledeče podatke: maso petrijevke ( $m_{pet}$ ), maso petrijevke in vzorca ( $m_{pet+vz}$ ) in maso petrijevke in suhega vzorca ( $m_{pet+ss}$ ).

Maso vzorca ( $m_{vz}$ ) izračunamo:  $m_{vz} = m_{pet+vz} - m_{pet}$

Maso suhe snovi ( $m_{ss}$ ) izračunamo:  $m_{ss} = m_{pet+ss} - m_{pet}$

Vsebnost suhe snovi (**ss**) v vzorcu izračunamo:  $ss = \frac{m_{ss}}{m_{vz}}$  ali  $ss (\%) = \frac{m_{ss}}{m_{vz}} \cdot 100$

Iz mase suhe snovi v vzorcu ( $m_{ss}$ ) lahko izračunamo maso suhe snovi za celoten produkt oz. celotno vsebino reaktorja ( $m_{ssR}$ ):

$$m_{ssR} = m_{ss} \cdot \frac{m_R}{m_{vz}}$$

kjer je  $m_R$  masa celotne vsebine reaktorja oz. skupna masa vseh uporabljenih kemikalij.

$m_{ssR}$  vključuje poleg mase polimera (mase zreagiranega monomera) še maso iniciatorja ( $m_{Ri}$ ). Za izračun  **$\alpha$**  potrebujemo maso polimera v reaktorju ( $m_{PR}$ ).  $m_{PR}$  izračunamo:

$$m_{PR} = m_{ssR} - m_{Ri}$$

kjer je  $m_{Ri}$  masa iniciatorja v reaktorju in jo izračunamo iz mase zatehtane zmesi iniciatorja ( $m_{zmes\ BPO}$ ) in utežnega deleža iniciatorja v tej zmesi ( $w_{BPO}$ ). Enačba se glasi  $m_{Ri} = m_{zmes\ BPO} \cdot w_{BPO}$ .

Iz razmerja mase polimera v reaktorju ( $m_{PR}$ ) in začetne mase monomera v reaktorju ( $m_{RM_0}$ ) izračunamo konverzijo ( **$\alpha$** ), ki nam pove koliko monomera je zreagiralo:

$$\alpha = \frac{m_{PR}}{m_{RM_0}}$$

Trenutno koncentracijo monomera [M] izračunamo po enačbi:

$$\alpha = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

Hitrost polimerizacije pa izračunamo po enačbi:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta[M]}{\Delta t}$$

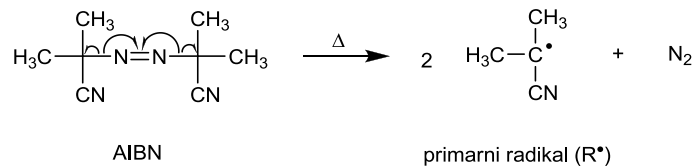


## Vaja 2: Kontinuirna polimerizacija 2-etilheksil akrilata v masi

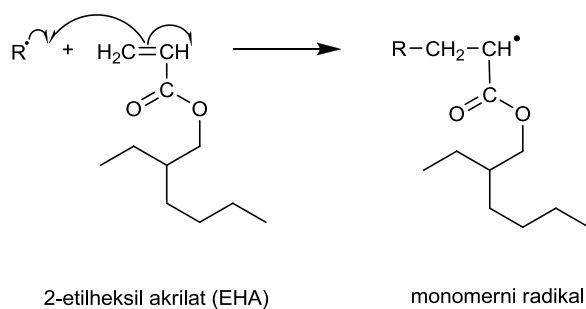
### Kemijski mehanizem radikalske verižne polimerizacije 2-etilheksil akrilata z 2,2-azobisizobutironitrilom (AIBN)

#### Iniciacija:

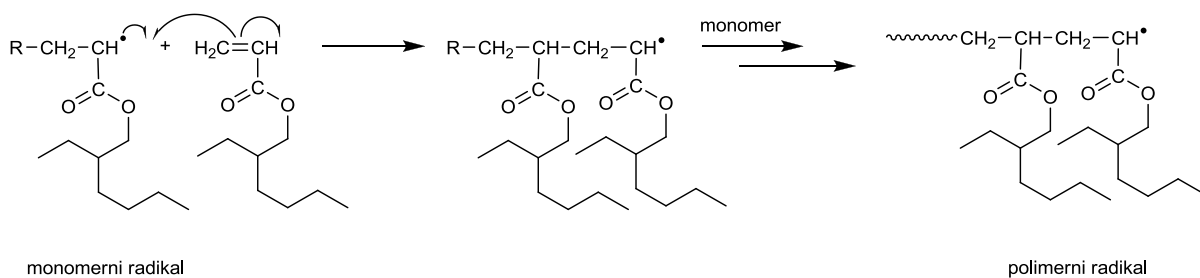
Razpad iniciatorja pod vplivom temperature na primarne radikale:



Iniciacija 2-etilheksil akrilata (monomera):

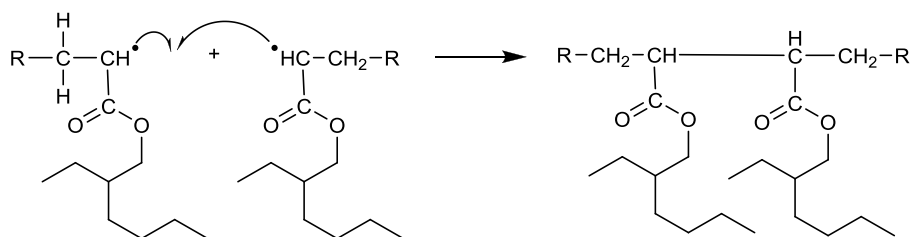


#### Rast verige ali propagacija:

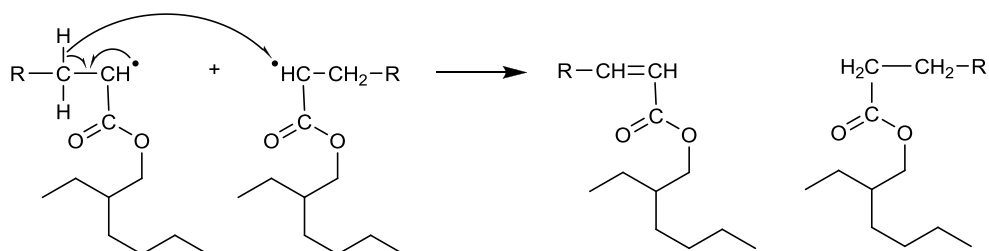


#### Zaključek verige ali terminacija:

- terminacija s sklopitvijo



- terminacija s disproporcionacijo



**Konverzija monomera** ( $\alpha$ ) je definirana kot razmerje med množino (maso) zreagirane monomera in množino (maso) celotnega monomera, ki ga uporabimo pri polimerizaciji. Izrazimo jo lahko v deležih ali v %.

**Vsebnost suhe snovi** pove delež nehlapnih komponent v produktu (vzorcu) polimerizacije.

## NALOGA

1. Izračunajte zadrževalni čas ( $\tau$ ), konverzijo ( $\alpha$ ) in koncentracijo monomera ( $[M]$ ) na izstopu iz reaktorja. Zrišite graf konverzije v odvisnosti od zadrževalnega časa ( $\alpha = f(\tau)$ ) in graf koncentracije monomera v odvisnosti od zadrževalnega časa ( $[M] = f(\tau)$ ).
2. S pomočjo Arrheniusovih diagramov določite aktivacijsko energijo ( $E_a$ ) in predeksponentni faktor ( $A$ ), zapišite enačbe za izračun konstant reakcijske hitrosti ter izračunajte iz te enačbe konstante reakcijske hitrosti za disociacijo ( $k_d$ ), propagacijo ( $k_p$ ) in terminacijo ( $k_t$ ) pri delovni temperaturi. Podatki za  $k_d$ , in  $k_p$  pri temperaturah 40 °C, 65 °C in 70 °C so sledeči:  
 $k_d(40\text{ °C}) = 9,54 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_d(65\text{ °C}) = 3,87 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_d(70\text{ °C}) = 7,62 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$   
 $k_p(40\text{ °C}) = 1,47 \cdot 10^6 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ ,  $k_p(65\text{ °C}) = 2,29 \cdot 10^6 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ ,  $k_p(70\text{ °C}) = 2,48 \cdot 10^6 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$   
Za  $k_t$  imamo že podano enačbo  $k_t = 2,8 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}} \cdot 10^{11} e^{-\frac{22000\text{ J/mol}}{RT}}$ , kjer je  $T$  temperature v kelvinih in  $R$  splošna plinska konstanta (8,314 J/mol K). Pozor!! Iz enačbe izračunani  $k_t$  ima enote  $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{s}}$ . Za nadaljnje izračune jih pretvorite v  $\frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$ .
3. S pomočjo rezultatov iz točke 2 zrišite graf konverzije v odvisnosti od zadrževalnega časa ( $\alpha = f(\tau)$ ) in graf koncentracije monomera v odvisnosti od zadrževalnega časa ( $[M] = f(\tau)$ ). Konverzije in koncentracije monomera izračunajte za zadrževalne čase od 0 do 20 minut (vrednosti izračunajte za vsako 2 minuto). Za učinkovitost iniciatorja vzemite vrednost 0,5.
4. Zrišite graf konverzije v odvisnosti od dolžine reaktorja ( $\alpha = f(L)$ ), graf koncentracije monomera v odvisnosti od dolžine reaktorja ( $[M] = f(L)$ ) in graf hitrosti polimerizacije v odvisnosti od dolžine reaktorja ( $R_p = f(L)$ ) za reaktor z istim presekom in dolžino za pretoke  $\Phi = 0,01 \text{ L/min}$ ,  $\Phi = 0,005 \text{ L/min}$  in  $\Phi = 0,0014 \text{ L/min}$ . Uporabite v točki 2 izračunane konstante reakcijske hitrosti. Za učinkovitost iniciatorja vzemite vrednost 0,5.

## POTEK DELA

**Laboratorijski pribor:** Reaktorski komplet (peristaltična črpalka, teflonska cev premera 4 mm in dolžine 3 m, termostatisirana vodna kopel), dvizna mizica, magnetno mešalo, čaše, steklene palčke, laboratorijska žlica, steklena cevka, petrijevke, ledena kopel (led v vodi), sušilnik, eksikator, precizna tehtnica, tehtnica.

**Materiali:** 2-etilheksil akrilat ( $\rho(20\text{ °C}) = 0,887 \text{ g/mL}$ ,  $M = 184,3 \text{ g/mol}$ ), 2,2-azobisisobutironitril (AIBN, 100 %,  $M = 164,2 \text{ g/mol}$ ), 1-dodekantiol ( $M = 202,4 \text{ g/mol}$ ,  $\rho(25\text{ °C}) = 0,845 \text{ g/mL}$ ).

**Potek dela:** V 500 mL visoko mešalno posodo dodajte 150 g 2-etilheksil akrilata, 0,1 ut.% iniciatorja AIBN glede na monomer in 1,2 ut.% 1-dodekantiola glede na monomer. Temperaturo termostatisirane vodne kopeli v kateri je potopljen reaktor nastavite na 80°C. Reakcijsko zmes 15 minut intenzivno prepihujte z dušikom ob zmernem mešanju. Po zaključenem prepihanju mešalno posodo postavite na tehtnico in vključite peristaltično črpalko. Z nastavljanjem regulatorja obratov na črpalki spreminjajte pretok reakcijske zmesi skozi pretočni reaktor (reaktor je dolžine 230 cm in premera 4 mm) tako, da bodo zadrževalni časi reakcijske zmesi v reaktorju  $\approx 2$  min (oznaka med 5 in 6),  $\approx 4$  min (oznaka 4),  $\approx 6$  min (oznaka 3) in  $\approx 10$  min (oznaka 2). Točne masne pretoke določite z določevanjem spremembe mase reakcijske mešanice v mešalni posodi postavljene na tehtnici v določenem časovnem intervalu. Iz masnih pretokov, gostote reakcijske zmesi (gostote monomera) in volumna pretočnega reaktorja izračunajte zadrževalni čas reakcijske mešanice v pretočnem reaktorju pri določenem pretoku. Za vsak pretok oz. zadrževalni čas določite vsebnost suhe snovi v reakcijski mešanici na izstopu iz reaktorja. **(Opomba: vzorec za določanje suhe snovi začnete zbirati šele po preteku zadrževalnega časa reakcijske zmesi v celotni dolžini teflonske cevi od trenutka spremembe pretoka.)**

Po odvzemu vzorcev reakcijske zmesi pri vseh zadrževalnih časih ohladite vodno kopel na 50 °C in očistite reaktor s 75 mL acetona.

**Vsebnost suhe snovi** določite tako, da v predhodno stehtano posodico iz Alu pločevine zatehtate  $\approx 1$  g vzorca reakcijske zmesi zbrane na izhodu pretočnega reaktorja pri določenem pretoku (tri paralelke za vsak pretok).

Posodice z vzorci sušite v vakuumskem sušilniku 15 minut pri 50 °C in 15 minut pri 90 °C. V eksikatorju ohlajeno posodico s posušenim vzorcem ponovno stehtate. Vzorce ohlajate v eksikatorju 10 minut. Izračunajte vsebnost suhe snovi in konverzijo monomera.

(Opomba: Za natančno določitev suhe snovi je potrebno vzorec sušiti do konstantne mase.)

**PO OPRAVLJENEM EKSPERIMENTALNEM DELU VAJE ODDAJTE ASISTENTU LIST Z REZULTATI MERITEV V PODPIS.**

### IZRAČUN VSEBNOSTI SUHE SNOVI, KONVERZIJE IN HITROSTI POLIMERIZACIJE

Iz reakcijske posode vzamemo vzorec z maso  $m_{vz}$  in ga posušimo do konstantne mase. Med sušenjem iz vzorca odhlapijo vse hlapne komponente, kot so monomer in topilo. V vzorcu ostanejo nehlapne komponente, kot so polimer in iniciator. Ko posušen vzorec stehtamo dobimo maso suhega ostanka ( $m_{ss}$ ). Ker vzorec tehtamo v posodici iz ALU pločevine, je potrebno za določitev suhe snovi (**ss**) in izračun konverzije ( **$\alpha$** ) poznati tudi maso posodice ( $m_{pos.}$ ).

#### Izračun vsebnosti suhe snovi in konverzije za raztopinsko polimerizacijo:

Sestavo vsebine na vtoku v reaktor pred začetkom polimerizacije poznamo, z gravimetrično analizo (s tehtanjem) pa dobimo sledeče podatke: maso posodice -  $m_{pos.}$ , maso posodice z vzorcem -  $m_{pos.+vz}$  in maso posodice s suhim vzorcem -  $m_{pos.+ss}$ .

Maso vzorca ( $m_{vz}$ ) izračunamo:  $m_{vz} = m_{pos.+vz} - m_{pos.}$

Maso suhe snovi ( $m_{ss}$ ) izračunamo:  $m_{ss} = m_{pos.+ss} - m_{pos.}$

Vsebnost suhe snovi (**ss**) v vzorcu izračunamo:  $ss = \frac{m_{ss}}{m_{vz}}$  ali  $ss (\%) = \frac{m_{ss}}{m_{vz}} \cdot 100$

Iz mase suhe snovi v vzorcu ( $m_{ss}$ ) lahko izračunamo maso suhe snovi za celoten produkt pri prečrpanju celotne vsebine v mešalni posodi ( $m_{RZ}$ ):

$$m_{ssR} = m_{ss} \cdot \frac{m_R}{m_{vz}}$$

kjer je  $m_R$  masa celotne vsebine mešalne posode oz. skupna masa vseh uporabljenih kemikalij.

$m_{ssR}$  vključuje poleg mase polimera (ali mase zreagirane monomera) še maso iniciatorja ( $m_{Ri}$ ) in CTA ( $m_{RCTA}$ ). Za izračun  **$\alpha$**  pa potrebujemo samo maso polimera v reaktorju ( $m_{PR}$ ).  $m_{PR}$  izračunamo:

$$m_{PR} = m_{ssR} - m_{Ri} - m_{CTA}$$

$m_{CTA}$  in  $m_{Ri}$  sta masa emulgatorja oz. masa iniciatorja v reaktorju.

Iz razmerja mase polimera ( $m_{PR}$ ) in začetne mase monomera v mešalni posodi ( $m_{RM_0}$ ) izračunamo konverzijo ( **$\alpha$** ), ki nam pove koliko monomera je zreagiralo:

$$\alpha = \frac{m_{PR}}{m_{RM_0}}$$

Trenutno koncentracijo monomera  $[M]$  izračunamo po enačbi:

$$[M] = [M]_0 \cdot (1 - \alpha)$$

Hitrost polimerizacije pa izračunamo po enačbi:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta[M]}{\Delta t}$$

### Vaja 3: Polimerizacija vinila acetata v suspenziji v šaržnem reaktorju

#### Reakcijski mehanizem radikalne polimerizacije vinil acetata z 2,2-azobisisobutironitrilom (AIBN)

Glej Vajo 1 in 2.

**Konverzija monomera** ( $\alpha$ ) je definirana kot razmerje med množino (maso) zreagiranega monomera in množino (maso) celotnega monomera, ki ga uporabimo pri polimerizaciji. Izrazimo jo lahko v deležih ali v %.

**Vsebnost suhe snovi** pove delež nehlapnih komponent v produktu polimerizacije.

#### NALOGA

1. Na osnovi eksperimentalnih podatkov zrišite graf konverzije v odvisnosti od časa ( $\alpha = f(t)$ ), graf koncentracije monomera v odvisnosti od časa ( $[M] = f(t)$ ) in graf hitrosti polimerizacije v odvisnosti od časa ( $R_p = f(t)$ ), kjer sta koncentracija monomera  $[M]$  in hitrost polimerizacije  $R_p$  definirani za dogajanje znotraj organske (suspendirane) faze.
2. S pomočjo Arrheniusovih diagramov določite aktivacijsko energijo ( $E_a$ ) in predeksponentni faktor ( $A$ ), zapišite enačbe za izračun konstant reakcijske hitrosti ter izračunajte iz te enačbe konstant reakcijske hitrosti ter izračunajte iz te enačbe konstante reakcijske hitrosti za disociacijo ( $k_d$ ), propagacijo ( $k_p$ ) in terminacijo ( $k_t$ ) pri delovni temperaturi. Podatki za  $k_d$ ,  $k_p$  in  $k_t$  pri temperaturah 40 °C, 65 °C in 70 °C so sledeči:  
 $k_d(40\text{ °C}) = 2,82 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_d(65\text{ °C}) = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_d(70\text{ °C}) = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$   
 $k_p(40\text{ °C}) = 1,15 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ ,  $k_p(65\text{ °C}) = 2,73 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ ,  $k_p(70\text{ °C}) = 3,20 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$   
 $k_t(40\text{ °C}) = 5,55 \cdot 10^9 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ ,  $k_t(65\text{ °C}) = 1,03 \cdot 10^{10} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$ ,  $k_t(70\text{ °C}) = 1,16 \cdot 10^{10} \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$
3. S pomočjo izračunanih podatkov v točki 2 zrišite graf konverzije v odvisnosti od časa ( $\alpha = f(t)$ ), graf koncentracije monomera v odvisnosti od časa ( $[M] = f(t)$ ) in graf hitrosti polimerizacije v odvisnosti od časa ( $R_p = f(t)$ ), kjer sta  $[M]$  in  $R_p$  definirani za organsko (suspendirano) fazo. Za učinkovitost iniciatorja vzemite vrednost 0,7.
4. Ugotovite vpliv koncentracije iniciatorja in temperature na konverzijo. Iz podatkov izračunanih v točkah 1, 2 in 3 zrišite graf konverzije v odvisnosti od časa pri temperaturi 50 °C, 60 °C in 70 °C, in graf konverzije v odvisnosti od časa za koncentracije iniciatorja  $[I]_0 = 0,05 \text{ mol/L}$  in  $[I]_0 = 0,005 \text{ mol/L}$  za temperature 60 °C.

#### POTEK DELA

**Laboratorijski pribor:** Reaktorski komplet (reaktor - 250 mL, pokrov, tesnilo, obroč, nosilec, stojalo, pogonski motor mešala, stekleno sidrasto mešalo, vodilo mešala), vodni hladilnik, grelni plašč, dvižna mizica, digitalni termometer, dispergirno mešalo, čaše, steklen lij, steklene palčke, laboratorijska žlica, steklena cevka, petrijevke, ledena kopel (led v vodi), sušilnik, eksikator, precizna tehtnica, tehtnica.

**Materiali:** vinil acetat ( $\rho(20\text{ °C}) = 0,932 \text{ g/mL}$ ,  $M = 86 \text{ g/mol}$ ), 2,2-azobisisobutironitril (AIBN, 100 %,  $M = 164 \text{ g/mol}$ ), raztopina polivinilalkohola (10 % vodna raztopina) – raztopina emulgatorja, demineralizirana voda.

**Potek dela:** V 250 mL visoko čašo zatehtajte 45 g vinil acetata in v njem raztopite 0,3 % iniciatorja AIBN (100 %) glede na maso monomera (iniciator zatehtate na papirček). V čašo dodajte 45 g 10 % raztopine polivinilalkohola in 60 g demineralizirane vode. Vsebino v čaši dispergirajte 15 minut z dispergirnim mešalom pri hitrosti 750 rpm. Pripravljeno suspenzijo zlijte v 250 mL reaktor in jo ob mešanju (250 rpm) s steklenim sidrastim mešalom 15 minut prepihujte z dušikom. Uvajalko za pline namestite tako, da ne ovira mešanja. Pretok plina uravnajte z reducirnim ventilom na jeklenki tako, da izhajajo približno trije mehurčki dušika na sekundo. Po 5 minutah prepihovanja z dušikom reakcijsko zmes že začnite segrevati na 60 °C. Za začetek polimerizacije vzemite trenutek, ko reakcijska zmes doseže temperaturo 60 °C. Polimerizacijo vinil acetata vodite pri danih reakcijskih pogojih 90 minut. Med sintezo iz reaktorja s stekleno cevko jemljete vzorce za določevanje vsebnosti suhe snovi in konverzije. Pred samim vzorčenjem ne pozabite prekiniti mešanja. Vzorce jemljete na 10 minut. Cevko po vsaki uporabi sprerete z vročo vodo, nato še z acetonom in posušite s fenom.

Po pretečenem času reakcije produkt polimerizacije med mešanjem s pomočjo ledene kopeli ohladite na 30 °C. Mešala med ohlajanjem NE izključite. Med sušenjem vzorcev za določanje suhe snovi razstavite reaktor in izlijte produkt v posodo za odpadna topila. Operite pribor z vročo vodo in detergentom ter ga obrišite s papirnato brisačo.

Vsebnost suhe snovi določite tako, da iz reaktorja s stekleno cevko odzimate približno 0,5 g vzorca in ga zatehtate na petrijevko znane mase (stehtana na vsaj 3 decimalna mesta natančno). Stehtanemu vzorcu dodajte 3 kapljice raztopine inhibitorja (0,5 % vodna raztopina hidrokinona) in ponovno stehtajte. Petrijevko z vzorcem in dodanim inhibitorjem sušite v sušilniku pri 105 °C 30 minut. V eksikatorju ohlajeno petrijevko s suhim vzorcem ponovno stehtate. Petrijevke ohlajate v eksikatorju 10 minut. Izračunajte vsebnost suhe snovi in konverzijo monomera.

(Opomba: Za natančno določitev suhe snovi, bi morali vzorec sušiti do konstantne mase.)

**PO OPRAVLJENEM EKSPERIMENTALNEM DELU VAJE ODDAJTE ASISTENTU LIST Z REZULTATI MERITEV V PODPIS.**

### IZRAČUN VSEBNOSTI SUHE SNOVI IN KONVERZIJE

Iz reakcijske posode vzamemo vzorec z maso  $m_{vz}$  (sestava vzorca je enaka sestavi v reaktorju) in ga posušimo do konstantne mase. Med sušenjem iz vzorca odhlapijo vse hlapne komponente, kot so monomer in voda. V vzorcu ostanejo nehlapne komponente, kot so polimer, iniciator in emulgator ter k odvzetemu vzorcu dodani inhibitor. Ko posušen vzorec stehtamo dobimo maso suhega ostanka -  $m_{ss}$ . Ker vzorec tehtamo na petrijevki, je potrebno za določitev suhe snovi -  $ss$  in izračun konverzije -  $\alpha$  poznati tudi maso petrijevke -  $m_{pet}$ .

Pri sušenju produkta emulzijske polimerizacije izhlapevata monomer in voda, v suhem vzorcu ostanejo polimer, emulgator in iniciator ter dodani inhibitor.

#### Izračun vsebnosti suhe snovi in konverzije za suspenzijsko polimerizacijo:

Sestavo vsebine v reaktorju pred začetkom polimerizacije poznamo, z gravimetrično analizo (s tehtanjem) pa dobimo sledeče podatke: maso petrijevke ( $m_{pet}$ ), maso petrijevke in vzorca ( $m_{pet+vz}$ ) in maso petrijevke in suhega vzorca ( $m_{pet+ss}$ ).

Maso vzorca ( $m_{vz}$ ) izračunamo:  $m_{vz} = m_{pet+vz} - m_{pet}$

Maso suhe snovi ( $m_{ss}$ ) izračunamo:  $m_{ss} = m_{pet+ss+hidrokinon} - m_{pet} - m_{hidrokinon}$   
kjer je  $m_{hidrokinon}$  masa dodanega hidrokinona k vzorcu in ga izračunamo po enačbi:

$$m_{hidrokinon} = m_{razt. hidrokinon} \cdot W_{hidrokinon}$$

Maso suhe snovi ( $m_{ss}$ ) izračunamo:  $m_{ss} = m_{pet+ss} - m_{pet}$

Vsebnost suhe snovi ( $ss$ ) v vzorcu izračunamo:  $ss = \frac{m_{ss}}{m_{vz}}$  ali  $ss (\%) = \frac{m_{ss}}{m_{vz}} \cdot 100$

Iz mase suhe snovi v vzorcu ( $m_{ss}$ ) lahko izračunamo maso suhe snovi za celoten produkt oz. celotno vsebino v reaktorju ( $m_{ssR}$ ):

$$m_{ssR} = m_{ss} \cdot \frac{m_R}{m_{vz}}$$

kjer je  $m_R$  masa celotne vsebine reaktorja oz. skupna masa vseh uporabljenih kemikalij.

$m_{ssR}$  vključuje poleg mase nastalega polimera (mase zreagiranega monomera) še maso iniciatorja ( $m_{Ri}$ ) in emulgatorja ( $m_{Re}$ ). Za izračun  $\alpha$  pa potrebujemo maso polimera v reaktorju ( $m_{PR}$ ).  $m_{PR}$  izračunamo:

$$m_{PR} = m_{ssR} - m_{Ri} - m_{Re}$$

$m_{Re}$  je masa emulgatorja in  $m_{Ri}$  je masa iniciatorja v reaktorju.  $m_{Ri}$  poznamo,  $m_{Re}$  pa moramo izračunati, ker smo v reaktor zatehtali vodno raztopino emulgatorja:

$$m_{Re} = m_{ReR} \cdot W_{eR},$$

kjer je  $W_{eR}$  utežni delež emulgatorja v vodni raztopini emulgatorja in  $m_{ReR}$  masa raztopine emulgatorja v reaktorju. Iz razmerja mase polimera v reaktorju ( $m_{PR}$ ) in začetne mase monomera v reaktorju ( $m_{RM_0}$ ) izračunamo konverzijo ( $\alpha$ ), ki nam pove koliko monomera je zreagiralo:

$$\alpha = \frac{m_{PR}}{m_{RM_0}}$$

Trenutno koncentracijo monomera  $[M]$  izračunamo iz trenutne konverzije po enačbi:

$$[M] = [M]_0 \cdot (1 - \alpha)$$

Hitrost polimerizacije pa izračunamo po enačbi:

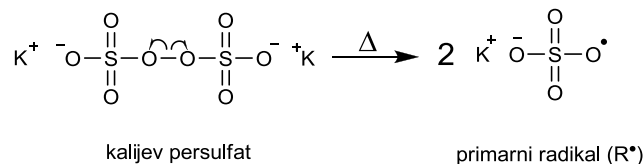
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta[M]}{\Delta t}$$

## Vaja 4: Polimerizacija vinil acetata v emulziji v šaržnem reaktorju

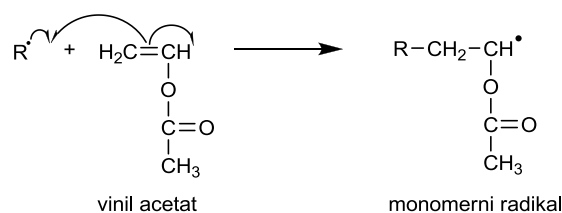
### Reakcijski mehanizem radikalne verižne polimerizacije vinil acetata s kalijevim persulfatom

#### Iniciacija:

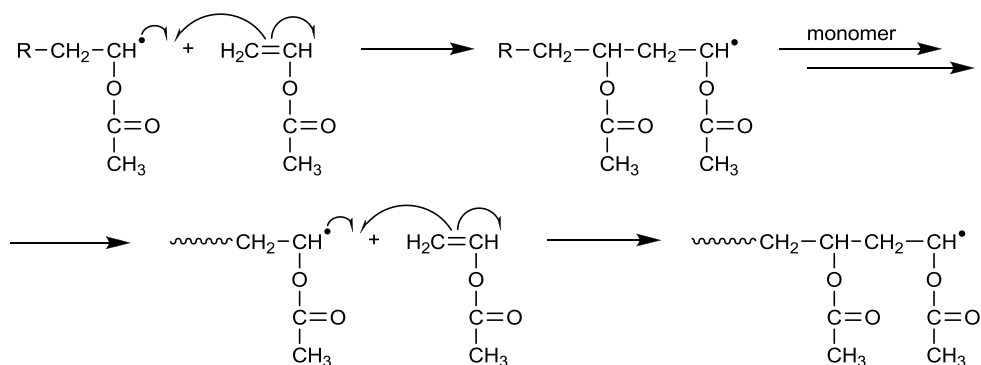
Razpad iniciatorja pod vplivom temperature na primarne radikale:



Iniciacija vinil acetata (monomera):

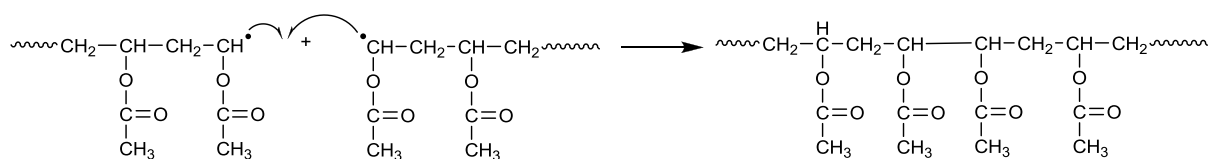


#### Rast verige ali propagacija:

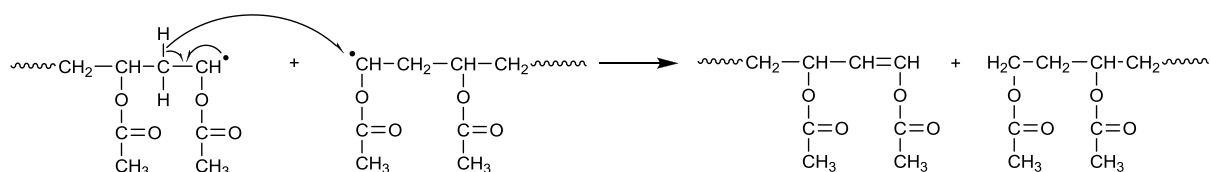


#### Zaključek verige ali terminacija:

- terminacija s sklopitvijo



- terminacija s disproporcijacijo



**Konverzija monomera** ( $\alpha$ ) je definirana kot razmerje med množino (maso) zreagirane monomera in množino (maso) celotnega monomera, ki ga uporabimo pri polimerizaciji. Izrazimo jo lahko v deležih ali v %.

**Vsebnost suhe snovi** pove delež nehlapnih komponent v produktu polimerizacije.

## NALOGA

1. Na osnovi eksperimentalnih podatkov zrišite graf konverzije v odvisnosti od časa ( $\alpha = f(t)$ ) in graf hitrosti polimerizacije v odvisnosti od časa ( $R_p = f(t)$ ). Na grafih ustrezno označite vse tri intervale značilne za emulzijsko polimerizacijo v šaržnem reaktorju. S pomočjo enačbe  $R_p = k_p [M]_p \left[ \frac{\bar{n} N_p}{N_A} \right]$  razložite obliko krivulj.
2. S pomočjo Arrheniusovega diagrama določite aktivacijsko energijo ( $E_a$ ) in predeksponentni faktor ( $A$ ), zapišite enačbo za izračun konstante reakcijske hitrosti za propagacijo ter izračunajte iz te enačbe konstanto reakcijske hitrosti za propagacijo ( $k_p$ ) pri delovni temperaturi. Konstante reakcijske hitrosti za propagacijo pri temperaturah 40 °C, 65 °C in 70 °C so:  
$$k_p(40\text{ °C}) = 1,15 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}, k_p(65\text{ °C}) = 2,73 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}, k_p(70\text{ °C}) = 3,20 \cdot 10^5 \frac{\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{min}}$$
3. Izračunajte koncentracijo monomera v  $[M]_p$  v drugem intervalu. Predpostavite, da je povprečna velikost delcev 200 nm in povprečno število radikalov na delec enako 0,5.

## POTEK DELA

Laboratorijski pribor: Reaktorski komplet (reaktor - 500 mL, pokrov, tesnilo, obroč, nosilec, stojalo, pogonski motor mešala, stekleno mešalo, vodilo mešala), vodni hladilnik, grelni plašč, dvižna mizica, digitalni termometer, čaše, merilna valja (50 ml in 10 ml), steklen lij, steklene palčke, laboratorijska žlica, steklena cevka, petrijevke, ledena kopel (led v vodi), sušilnik, eksikator, precizna tehtnica, tehtnica.

Materiali: vinil acetat ( $\rho(20\text{ °C}) = 0,932\text{ g/mL}$ ,  $M = 86\text{ g/mol}$ ), demineralizirana voda ( $\rho(20\text{ °C}) = 0,998\text{ g/mL}$ ), kalijev persulfat (100 %,  $M = 270\text{ g/mol}$ ), raztopina polivinilalkohola (10 % vodna raztopina) – raztopina emulgatorja.

Potek dela: V reaktor preko steklena lija ob stekleni palčki vlijete 45 g 10 % raztopine polivinilalkohola, 50 g demineralizirane vode in 50 g vinilacetata, ki ste jih predhodno vsako v svojo časo zatehtali na natančni analitski tehnici in zapisali natančno maso le-teh. Da zmanjšate izgube pri prenosu kemikalij v reaktor, najprej vlijete v reaktor monomer in raztopino emulgatorja, z zatehtano demineralizirano vodo pa sperete preostali dve čaši. Uvajalko za pline namestite tako, da ne ovira mešanja in med mešanjem prepihujete vsebino v reaktorju z dušikom 20 minut. Pretok plina uravnajte z reducirnim ventilom na jeklenki tako, da izhajajo približno štirje mehurčki dušika na sekundo. Med prepihovanjem segrejte reakcijsko zmes na 65 °C. Med prepihovanjem in segrevanjem reakcijske zmesi pripravite raztopino 0,06 g kalijevega persulfata (zatehtajte ga na papirček) v 10 g demineralizirane vode. Po končanem 20 minutnem prepihovanju z dušikom in konstantni temperaturi reakcijske zmesi (65 °C) dodajte v reaktor raztopino iniciatorja ter vodite reakcijo pri temperaturi **63 °C** še 100 minut. Med polimerizacijo iz reaktorja s pomočjo steklene cevke jemljete vzorce za določevanje vsebnosti suhe snovi (glej spodaj) in konverzije. Ne pozabite pred odvzemom vzorca izključiti mešala in ga po odvzemu vzorca ponovno vključiti. **Vzorce jemljite na vsakih 5 minut.** Cevko po vsaki uporabi sperete najprej z vročo vodo, nato še z acetonom in posušite s fenom.

Po koncu sinteze produkt polimerizacije ohladite s pomočjo ledene kopeli med mešanjem na 30 °C. Mešala med ohlajanjem NE izključite. Med sušenjem vzorcev za določanje suhe snovi ob pomoči asistenta razstavite reaktor in izlijte produkt v posodo za odpadna topila. Operite reaktor in steklovino z vročo vodo in detergentom, ga obrišite s papirnato brisačo ter ob pomoči asistenta ponovno sestavite.

Vsebnost suhe snovi določite tako, da iz reaktorja s stekleno cevko odzimate približno 0,5 g vzorca in ga zatehtate na petrijevko znane mase (stehtana na vsaj 3 decimalna mesta natančno). Stehtanemu vzorcu dodate 2-3 kapljici 0,5 % raztopine hidrokinona (inhibitorja) in ponovno stehtate. Petrijevko z vzorcem in dodanim inhibitorjem sušite v sušilniku 30 minut pri 105 °C. V eksikatorju ohlajeno petrijevko s suhim vzorcem ponovno stehtate. Petrijevke ohlajate v eksikatorju 10 minut. Izračunajte vsebnost suhe snovi in konverzijo monomera. (Opomba: Za natančno določitev suhe snovi je potrebno vzorec sušiti do konstantne mase.)

**PO OPRAVLJENEM EKSPERIMENTALNEM DELU VAJE ODDAJTE ASISTENTU LIST Z REZULTATI MERITEV V PODPIS.**

## IZRAČUN VSEBNOSTI SUHE SNOVI, KONVERZIJE IN HITROSTI POLIMERIZACIJE

Glejte vajo 3. (Opomba: Hitrost polimerizacije izračunajte iz eksperimentalno dobljenih konverzij). Pozor:  $[M]_0$  je **koncentracija monomera v celotni reakcijski zmesi**, medtem ko je  $[M]_p$  koncentracija monomera v polimernem delcu.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d([M]_0(1-\alpha))}{dt} = -\frac{[M]_0 d(1-\alpha)}{dt} = \frac{[M]_0 d(\alpha)}{dt} \approx [M]_0 \frac{\Delta(\alpha)}{\Delta t}$$