

Министерство высшего и среднего специального образования СССР

Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени
химико-технологический институт имени Д. И. Менделеева

13125

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ
ПО ХИМИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Москва — 1985 г.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени
химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева

13425

Л Б О Р А Т О Р Н Й Е Р А Б О Т Н
ПО ХИМИИ
высокомолекулярных соединений

Москва - 1985

УЧК 541.64(076.5)

Лабораторные работы по химии высокомолекулярных соединений.-
М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1985.- 48 с.

Лабораторные работы по химии высокомолекулярных соединений предназначены для студентов IV курса дневного отделения и V курса вечернего отделения МХТИ им.Д.И.Менделеева по специальности 0810. В пособии приводятся две работы, которые охватывают раздел полимеризации. Первая работа посвящена определению порядка реакции полимеризации, вторая - изучению кинетических и энергетических параметров полимеризации. В работах показана возможность планирования эксперимента при изучении кинетических и энергетических параметров процесса полимеризации. Математическая обработка результатов экспериментов проводится на мили-ЭВМ "Электроника ДЭ-28" с использованием транслятора "ВТ-7-МХТИ". В пособии приводятся блок-схемы алгоритмов расчетов и листы программ.

Пособие может быть также рекомендовано для студентов специальностей 0811 и 0828.

Ил. 4, табл. 2, список литературы - 10 назв.

Составители: Прульков Б.М., Кудашов А.А.

Рецензенты: проф. Ю.И.Лотманцев (МХТИ им.Д.И.Менделеева)

проф. В.В.Киреев (МИИТ им.М.В.Ломоносова)

С

Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева,

1985

Введение

В решении многих практических задач на первом до 1990 года большая роль отводится развитию отраслей, обеспечивающих существоенное ускорение научно-технического прогресса. Развернувшаяся в мире научно-техническая революция значительно ускорила механизацию и автоматизацию процессов производства. Доля затрат на автоматизацию постоянно растет. Быстро расширяется выпуск и применение ЭВМ, роботов, микропроцессоров, контрольно-измерительной аппаратуры. Электронно-вычислительная техника начинает играть чрезвычайно важную роль в экономике. Сегодня ЭВМ являются основным инструментом в задачах обработки экспериментальных данных, при построении математических моделей процессов, в проектировании.

В настоящее время совершенствование методов обучения и повышение эффективности учебного процесса является одной из важнейших задач высшей школы. Решение этой задачи непосредственно связано с внедрением технических средств обучения и их активного использования в учебном процессе, что неоднократно подчеркивалось в ряде правительственныеых документов.

В предложенном лабораторном практикуме для обработки получаемых экспериментальных данных используются средства вычислительной техники. По каждой работе дана соответствующая математическая формулировка задачи обработки эксперимента и необходимые методические указания по выполнению расчётов.

Общепринята следующая последовательность решения изложенной задачи:

1. Анализ задачи.
2. Алгоритм.
3. Составление блок-схемы.
4. Составление программы на одном из языков.
5. Подготовка программы и данных.

6. Трансляция на машинный язык.

7. Выполнение.

8. Проверка и отладка.

Задачи, предложенние в лабораторном практикуме, решаются с использованием ЭВМ "Электроника Д3-28" с применением транслятора "ВТ-7-МХТИ", разработанного на кафедре вычислительной техники МХТИ им. Д.И.Менделеева.

Процесс полимеризации в блоке в первом приближении может быть описан уравнением:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \kappa [M]^\alpha [I]^{\beta}, \quad (1)$$

где α и β - порядок реакции мономеру и инициатору;

$[M]$ - концентрация мономера, моль/л;

$[I]$ - концентрация инициатора, моль/л;

κ - обобщенная константа скорости.

Это уравнение выводится при использовании допущений, упрощающих кинетическую схему процесса, т.е.:

1. Полимеризация включает в себя лишь три элементарных процесса, протекающих одновременно:

- инициирование;

- рост цепи;

- обрыв цепи.

2. Реакционная способность радикалов не зависит от длины цепи.

3. Мономер расходуется только в результате реакции роста цепи.

4. Через несколько секунд после начала реакции наступает "стационарное состояние", т.е. скорость образования и гибели радикалов равны.

5. Обрыв цепи протекает только в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования.

Определение порядка реакции по мономеру и инициатору (α и

β) позволяет установить, протекают ли полимеризационные процессы, которые не были учтены при выводе основного кинетического уравнения, т.е. перенос цепи, мономолекулярный обрыв или какиелибо особые условия реакции.

Обобщение результатов кинетических исследований позволило представить уравнение (I) в виде:

$$W = K [M][H]^{1/2} \quad (2)$$

Для определения энергии активации процесса полимеризации используют уравнение Аррениуса:

$$K = A e^{-E/RT}$$

где K - константа скорости реакции;

E - энергия активации;

A - предэкспоненциальный множитель;

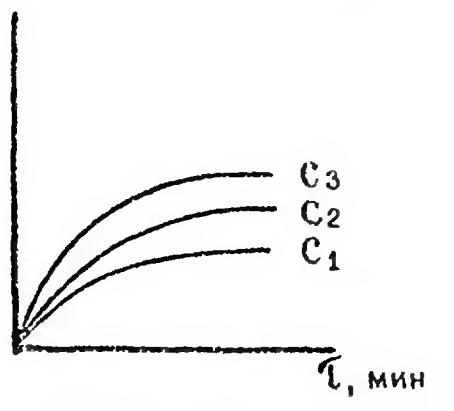
R - универсальная газовая постоянная;

T - абсолютная температура.

Это уравнение связывает обобщенную константу скорости процесса и эффективную энергию активации.

На рис. I представлена зависимость степени превращения от продолжительности реакции полимеризации.

Степень превращения, масс. %



Зависимость степени превращения от продолжительности реакции (C₁, C₂, C₃ - концентрации инициатора; C₁ > C₂ > C₃)

Определять кинетические и энергетические параметры процесса полимеризации, используя уравнения (I) и (2), можно на начальной стадии реакции, где зависимость степени превращения от времени

имеет прямолинейный характер. .

Определение констант скорости, порядка реакции полимеризации по кономеру и по инициатору, а также определение энергии активации процесса дает возможность оценить реакционную способность исследуемой системы в данных условиях и сделать предположение о механизме процесса.

Решение данной задачи осуществляется методом регрессионного анализа, который позволяет изучить зависимость между входными параметрами, и определять форму связи, т.е. уравнение регрессии:

$$y = F(X_i),$$

где y - выходной параметр;
 X_i - входной параметр.

Р а б о т а I

Определение порядка реакции полимеризации по инициатору
дилатометрическим методом

Цель работы: Определение порядка реакции по инициатору.

I. Постановка задачи исследования

В общем виде скорость реакции радикальной полимеризации в блоке описывается уравнением:

$$W = K [M] [I]^n, \quad (I.I)$$

где K - обобщенная константа скорости, равная $K_p \cdot \left(\frac{K_{ин}}{K_{обр}}\right)^{1/2}$;
[M] - концентрация мономера, моль/л;
[I] - концентрация инициатора, моль/л.

Уравнение (I.I) справедливо с достоверной точностью для невысоких степеней превращения (до 10-15 масс.%). Значение часто равно 0,5, эта зависимость подтверждается на большом числе систем мономер - инициатор. При больших концентрациях инициатора возможны и отклонения от $n = 0,5$. Эти отклонения возникают в результате реакции микrorадикала с примесями или в особых случаях протекания реакции (образование нерастворимого полимера и другие).

Выяснить каков порядок реакции по инициатору очень важно, так как это позволяет сделать предположение о механизме реакции и о реакционной способности компонентов в условиях реакции.

Для того чтобы определить порядок реакции по инициатору проводится ряд экспериментов по полимеризации в блоке при одинаковом количестве мономера с различным содержанием инициатора.

Для каждой концентрации инициатора определяют кинетическую кривую, причем степень превращения не должна превышать 10-15 масс.% (прямолинейный участок кинетической кривой). Уравнение, описывающее этот участок кинетической кривой, есть уравнение прямой

линей, проходящей через начало координат, и имеет вид:

$$Y = B \cdot X , \quad (1.2)$$

где Y – степень превращения, масс. %;

X – время реакции, мин.

Скорость реакции для каждой величины концентрации инициатора легко вычислить по значениям степени превращения, которые рассчитываются для отдельного промежутка времени процесса полимеризации.

Если прологарифмировать основное уравнение скорости реакции полимеризации, то выражение (1.1) примет вид:

$$\log W = \log(K[M]) + n \log[I] \quad (1.3)$$

Пусть в этом уравнении:

$$Y = \log W$$

$$A = \log(K[M])$$

$$B = n$$

$$X = \log[I]$$

следовательно, уравнение (1.3) является выражением прямой линии:

$$Y = A + BX \quad (1.4)$$

Таким образом, по зависимости $\log W = f(\log C_{ин})$ графическим методом можно определить порядок реакции по инициатору, который численно равен коэффициенту B в уравнении (1.4).

Всё вышеизложенное ложится в основу при проведении экспериментальной части лабораторной работы.

Результаты эксперимента обрабатываются методом математической статистики, которая позволяет решить обратную задачу моделирования: по заданному виду уравнения математического описания определить коэффициенты, имея входные и выходные значения откликов.

Решение данной задачи осуществляется методом наименьших квадратов. Суть этого метода заключается в том, что наилучшими значениями коэффициентов в уравнениях математического описания будут

те значения, при которых сумма квадратов отклонений расчетных величин от опытных оказывается наименьшей, т.е.

$$S = \sum (Y_{i\text{эксп}} - Y_{i\text{расч}})^2 \rightarrow \min$$

2. Экспериментальная часть

Экспериментальное определение порядка реакции по инициатору при полимеризации в блоке проводят дилатометрическим методом, который основан на уменьшении объема реакционной массы в процессе полимеризации.

Исходные вещества:

- | | |
|---------------------------------|----------------------|
| 1. Стирол (или метилметакрилат) | - 15 мл x 3 = 45 мл. |
| 2. Перекись бензоила (или ДАК) | - по расчету. |

Оборудование:

- | | |
|---|---------|
| 1. Термостат стеклянный с нагревателем и мешалкой | - 1 шт. |
| 2. Катетометр КМ-6 | - 1 шт. |
| 3. Секундомер | - 1 шт. |
| 4. Колба коническая на 50 мл | - 3 шт. |
| 5. Воронка стеклянная с оттянутым концом | - 1 шт. |
| 6. Дилатометр | - 1 шт. |
| 7. Камера с инертным газом и капилляром | - 1 шт. |

2.1. Калибровка капилляра дилатометра

В чистый и сухой дилатометр с помощью воронки заливают дистиллированную воду так, чтобы её уровень находился в нижней части капилляра дилатометра. После этого отмечают положение воды и взвешивают дилатометр на аналитических весах. Затем в дилатометр добавляют воду так, чтобы её уровень находился в верхней части капилляра. После этого дилатометр снова взвешивают. Затем измеряют расстояние между первым и вторым уровнем воды и рассчитывают сечение капилляра дилатометра по формуле:

$$S = \frac{G_2 - G_1}{H},$$

где S — сечение капилляра, см^2 ;

G_1, G_2 — результаты первого и второго взвешивания, г;

H — расстояние между уровнями воды, см.

Затем дилатометр сушат в термокамере. Далее переходят к полимеризации в откалиброванном дилатометре.

2.2. Полимеризация исходного мономера

Для определения порядка реакции по инициатору определяют скорость полимеризации при нескольких концентрациях инициатора. Для этого готовят растворы инициатора в мономере с концентрациями 0,075; 0,15; 0,225 масс.%; объем каждого раствора составляет 20 мл.

Одни из растворов заливают в предварительно взвешенный пе-
реносимых весах сухой дилатометр так, чтобы уровень раствора
находился в нижней части капилляра. Раствор заливают с помощью
шприца. Дилатометр с реакционной массой снова взвешивают на ана-
литических весах. Измеряют массу реагционной смеси в дилатометре.

Затем в дилатометр вводят тонкую трубку, соединенную с каме-
рой инертного газа, и раствор продувают слабым током инертного
газа в течение 10 мин. Трубку вынимают, дилатометр закрывают проб-
кой и помещают в термостат, нагретый до 70°C . При этом уровень
жидкости в шарике дилатометра поднимается в капилляр из-за эфек-
та объемного расширения.

Измерение изменения уровня реакционной массы в капилляре ди-
латометра проводят с помощью катетометра.

Через пять минут после начала термостатирования объектив ка-
тетометра наводят на мениск жидкости в капилляре дилатометра и
заливают показания по шкале катетометра ($H_0 =$, $t = 0$).

С этого момента ($t = 0$) включают секундомер и по мере по-
нижения уровня реакционной массы в капилляре дилатометра в тече-

кже тридцати минут снимают показания через каждые три минуты, каводя объектив катетометра на мениск^{х/}.

х/ Примечание: Работа с катетометром проводится в соответствии с инструкцией к нему.

Измерения проводятся для растворов с различными концентрациями инициатора.

Для успешного выполнения работы в правильного использования экспериментальных данных в дальнейших расчетах составляют таблицы для каждого из трех измерений.

Ниже приведен образец подобной таблицы.

Таблица

№/п	$T = 0$	$H_0 =$	$C_{ини}$, МОЛ/Л	V_m , см ³	S , см ²
	t_i , мин	H_i , см			
1					
2					
3					
•					
•					
10					

1) V_m - объем вещества в дилатометре при 70°C:

$$V_m = \frac{G}{\rho_m^{70}},$$

где G - масса вещества в дилатометре, г;

ρ_m^{70} - плотность мономера при 70°C, г/см³.

2) $C_{ини}$ - концентрация инициатора.

Для получения молярной концентрации инициатора в мономере воспользуемся переходной формулой, допустив при этом, что плотность раствора не отличается от плотности чистого мономера:

$$c_{i\text{ин}} = \frac{C_i \% \cdot 10 \cdot \beta_m^{70}}{M_i} ,$$

где $C_i \%$ - концентрация инициатора, масс. %;

M_i - молекулярная масса инициатора;

β^{70} - переходной коэффициент.

Значения констант соединений, которые используются в работе, приведены в приложении I.

Следующим этапом является математическая обработка полученных результатов.

3. Математическая обработка результатов

Расчет по уравнениям (I.2) и (I.4) проводят на ЭВМ "Электроника Д3-28" по программе "DILAT". Блок-схема алгоритма программы расчета по данным уравнениям представлена на рис. I.2.

Степень превращения для каждого измерения определяют по формуле:

$$\chi = \frac{S \cdot (h_i - h_0)}{V_m \left(1 - \frac{\beta_m^{70}}{\beta_n^{70}} \right)} ,$$

где S - площадь поперечного сечения капилляра дилатометра, см^2 ;

h_0 - начальное показание катетометра, соответствующее $t=0$, т.е. первое измерение после термостатирования;

h_i - показания катетометра при данном измерении в момент времени t_i ;

χ - степень превращения, масс. %;

V_m - объем вещества в дилатометре при 70°C , см^3 .

Введенная в ЭВМ и обработанная ею исходная информация вызо-

дется на печать в виде таблиц:

таблица 1 - зависимость степени превращения от времени;

таблица 2 - зависимость расчетной степени превращения от времени.

Кроме этих данных на печать выдается коэффициент уравнения (I.2) В, дисперсия коэффициента В и корреляции ХУ. Далее по полученным данным строят график зависимости расчетной степени превращения от времени для трех опытов с различной концентрацией индикатора в мономере (рис. I.1).

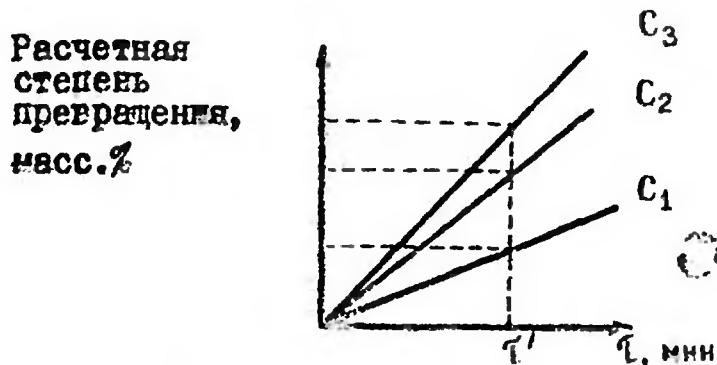


Рис. I.1. Зависимость расчетной степени превращения от продолжительности реакции

На втором этапе работы с помощью ЭВМ рассчитывают коэффициенты уравнения (I.4).

Для расчета скоростей реакции при разной величине концентрации индикатора в мономере преподаватель задает любое значение времени реакции t' , отличное от нуля. Этому (одному) значению времени реакции будут соответствовать три значения степени превращения, которые определяются по графику зависимости расчетной степени превращения от времени реакции.

Скорость реакции рассчитывается по уравнению:

$$W = \frac{1000 \cdot X \cdot \rho_m^{70}}{t' \cdot M_m \cdot 60},$$

X - степень превращения, масс.%;

t' - время реакции, соответствующее степени превращения X , с;

M_m - молекулярная масса мономера;

W - скорость реакции полимеризации, моль/л²с.

Введенная в ЭВМ и обработанная ею информация выводится на печать в виде таблицы:

таблица 3 - зависимость расчетного логарифма скорости реакции от логарифма концентрации инициатора.

Кроме этих данных, на печать выдаются коэффициенты A и B в уравнении (I.4), дисперсия коэффициентов A и B и корреляция R^2 .

По значениям логарифма концентрации инициатора и расчетным значениям логарифма скорости реакции строят зависимость:

$$P \cdot \log V_p = f(\log C_{in})$$

Тангенс угла наклона этой зависимости к оси абсцисс будет численно равен порядку реакции по инициатору.

Таким образом, порядок реакции полимеризации по инициатору определяется путем решения обратной задачи моделирования методом наименьших квадратов на ЭВМ.

Если проводят несколько параллельных опытов в каждой точке, то далее определяют доверительный интервал коэффициентов в уравнении (I.4), который будет равен:

$$\Delta = t \cdot S_i,$$

где S_i - корень квадратный из дисперсии коэффициентов уравнения регрессии;

t - критерий Стьюдента, определяемый по таблице в приложении 4, исходя из уровня значимости и числа точек ($f = N$).

Обычно уровень значимости принимают 0,05, т.е. вероятность

бит в уравнении регрессии по абсолютной величине меньше доверительного интервала (Δ), то это значит, что он с вероятностью 95% может быть равен нулю, т.к. в интервалах, в которых может быть истинное значение коэффициента, попадает нуль. Истинное значение коэффициента выражается:

$$B_{\text{ист}} = B_i \pm \Delta,$$

где B_i - вычисленные значения коэффициентов;

Δ - доверительный интервал.

Определение адекватности выбранной модели проверяют, исходя из F - критерия Фишера.

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{оп}}^2}; \quad S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i \text{ эксп}} - Y_{i \text{ расч}})^2}{N},$$

где $S_{\text{ад}}^2$ - дисперсия адекватности;

$S_{\text{оп}}^2$ - опытная дисперсия;

N - число опытов;

$Y_{i \text{ эксп}}$ - экспериментальное значение отклика;

$Y_{i \text{ расч}}$ - расчетное значение отклика.

Значения F - критерия сравниваются с таблицами в приложении 5 и в случае, если F - критерий не превышает табличной величины, то с высокой вероятностью можно считать, что линейное уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый процесс.

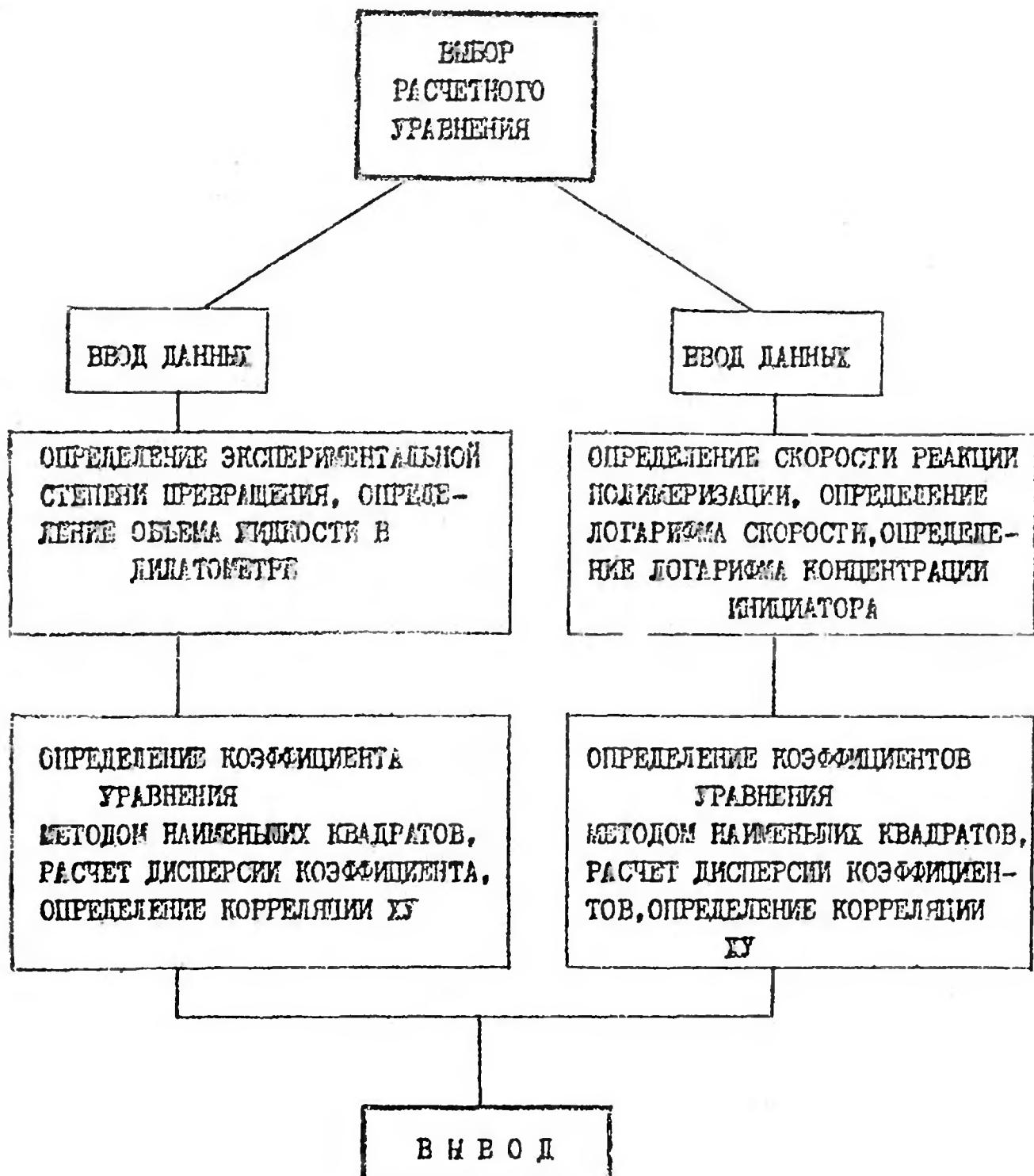


Рис. I.2. Блок-схема алгоритма расчета порядка реакции по инициатору

Программа расчета порядка реакции по интегратору при полиграфии в блоке

MAIN PROGRAM DILAT

```
1 TEXT(//5X'ПРОГРАММА    DILA')
2 20 TEXT(//10X'Y=B*X          Y=A+B*X')
3 READ(1,17)NN
4 17 FORMAT(/'ВВЕДИ НОМЕР НУЖНОГО УРАВНЕНИЯ NN='I2)
5 READ(1,2)N
6 2 FORMAT(/'ЧИСЛО ЭКС.ТОЧЕК N='I3)
7 REAL X[N],Y[N]
8 REAL U[N]
9 READ(1,3)X
10 3 FORMAT(/'ВРЕМЯ РЕАКЦИИ'/X[N]='E6(E',',')))
11 IF(NN=2)
12 .GOTO 27
13 .END
14 READ(1,4)Y
15 4 FORMAT(/'ПОКАЗАНИЯ КАТЕТОМЕТРА'/Y[N]='E6(E',',')))
16 READ(1,45)HO
17 45 FORMAT(/'НАЧ. ПОКАЗАНИЕ КАТЕТОМЕТРА HO='E)
18 READ(1,41)VIL
19 41 FORMAT(/'ОБЪЕМ ЖИДКОСТИ В ДИЛАТОМЕТРЕ VIL='E)
20 READ(1,42)PM,PP
21 42 FORMAT(/'ПЛОТН. МОНОМЕРА PM='E/'ПЛОТ.ПОЛИМЕРА PP='E)
22 READ(1,44)S
23 44 FORMAT(/'ПЛОЩАДЬ ПОПЕР. СЕЧ. КАПИЛ. S='E)
24 TEXT(////10X'ПРОГРАММА    DILA')
25 TEXT(//10X'ВРЕМЯ РЕАК.'15X'ПОКАЗ.КАП.'15X'СТНН.ПРЕВ.')
26 DO I=1,N
```

```
27      . U[I]=S*(Y[I]-HO):(VM*(1-PM:PE))
28      . WRITE(1,7)I,X[I],Y[I],U[I]
29      7 .FORMAT(/I3,4(1XE))
30      .ENDI
31 35   X1=0
32      X2=0
33      XY=0
34      Y1=0
35      DO I=1,M
36      . XX=X[I]
37      . YY=U[I]
38      . X1=X1+XX
39      . X2=X2+XX**2
40      . XY=XY+XX*YY:
41      . Y1=Y1+YY
42      .ENDI
43      S2=M*X2-X1**2
44      A=(X2*Y1-X1*XY):S2
45      B=(M*XY-X1*Y1):S2
46      SA=X2:S2
47      SB=M:S2
48      CO=-X1:SQR(M*X2)
49      IF(NN=1)
50      . A=0
51      . SA=0
52      . CO=0
53      . B=XY:X2
54      . SB=1:X2
55      .END
```

56 S2=0
57 S1=0
58 YZ=0
59 IF(NN=1)
60 .TEXT("//10X'PACH. YP. Y=B*X')
61 .TEXT("//10X'ВРЕМЯ'15X'CT.П.'15X'Р.СТ.П.'15X'C'.П.-Н.СТ.Н.')
62 .END
63 IF(NN=2)
64 .TEXT("//10X'PACH. YP. Y=A+B*X')
65 .TEXT("//10X'L.КОНЦ.'15X'L.CK.'15X'PL.CK.'15X'L.CH.-PL.CH.')
66 .END
67 DO I=1,M:
68 . XX=X[I]
69 . YY=U[I]
70 . YP=A+B*XX
71 . S2=S2+(YY-YP)**2
72 . YZ=YZ+(YY-Y1:I)**2
73 . D=U[I]-YP
74 . S1=S1+D**2
75 .WRITE(1,24)I,X[I],U[I],YP,D
76 24 .FORMAT(/I3,A(2XE))
77 .ENDI
78 IF(NN=1)
79 . I=M-1
80 .ELSE
81 . I=M-2
82 .END
83 S2=S2:I
84 S1=S1:I
85 SA=SQR(SA*S2)

```
86      SB=SQR(SB*S2)
87      S2=(K*XY-X1*Y1):SQR((K*X2-X1)*Z)*K*YZ)
88      WRITE(1,9)A,SA,B,SB
89      9 FORMAT('ПАРАМЕТР А='E3X'SA='E/'ПАРАМЕТР В='E3X'SB 'E)
90      WRITE(1,10)S1
91      10 FORMAT('ДИСПЕРСИЯ ПЕРЕМЕННОГО' E)
92      WRITE(1,11)S2,CO
93      11 FORMAT('КОРРЕЛЯЦИЯ ХХ' E3X'КОРРЕЛЯЦИЯ АВ' E)
94      GOTO 20
95
96      27 READ(1,12)Y
97      12 FORMAT('СТЕПЕНЬ ПРЕОБРАЗЕНИЯ' /'Y[I]='E(6(E',''))/))
98      READ(1,103)MM
99      103 FORMAT('МОЛЕК. МАССА ИОНОМЕРА MM='E)
100     READ(1,55)PM
101     55 FORMAT('ИЗУЧНОСТЬ ИОНОМЕРА PM='E)
102     TEXT('//10X'ВРЕМЯ'15X'СТЕП.ПРЕВ.'15X'СКОРОСТЬ')
103     DO I=1,M
104     . U[I]=(1000*Y[I]*PM):(60*X[I]*MM)
105     . WRITE(1,15)I,X[I],Y[I],U[I]
106     15 .FORMAT(/I3,4(4XE)))
107     .ENDI
108     READ(1,111)X
109    111 FORMAT('КОНЦЕНТРАЦИЯ' /'X[M]='E(6(E',''))/))
110     DO I=1,M
111     . X[I]=LOG(X[I])
112     . U[I]=LOG(U[I])
113     .ENDI
114     GOTO 35
115     28 END
```

Вопросы к лекции № 1 лабораторной работы I.

1. Начертить схему и рассказать принцип работы на катодометре.
2. Суть метода наименных квадратов.
3. Написать механизм реакции радикальной полимеризации на примере полимеризации метилметакрилата или стирола.
4. Что такое реакция полимеризации? Привести несколько примеров гомополимеров.
5. Что такое эффективность иницирования?
6. Что такое принцип стационарного состояния при радикальной полимеризации в массе?
7. Какие реакции могут приводить к обрыву кинетической цепи при радикальной полимеризации?
8. Что такое порядок реакции и что он показывает?
9. Как влияет повышение температуры на молекулярную массу полимера, образующегося при радикальной полимеризации в массе?
10. Как влияет повышение температуры на скорость радикальной полимеризации в массе?

Вопросы к залите лабораторной работы I

1. Вызвести уравнение скорости радикальной полимеризации в массе.
2. Что такое реакция передачи цепи при радикальной полимеризации и через какие вещества она осуществляется? Привести примеры передачи цепи на растворитель и иономер.
3. Что такое длина кинетической цепи? Привести уравнение определения кинетической длины цепи.
4. Как зависит молекулярная масса полимера от концентрации инициатора?
5. Что такое гель-эффект при радикальной полимеризации в массе?
6. Как различаются по активности в реакции полимеризации стирол и метилметакрилат?
7. Написать механизм реакции полимеризации стирола (метилметакрилата).

Р а б о т а 2

Определение кинетических и энергетических параметров процесса полимеризации

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: 1) определение энергии активации реакции полимеризации и предэкспоненциального множителя;
2) определение порядка реакции по инициатору.

1. Постановка задачи исследования

Блочная полимеризация легко протекает в присутствии инициаторов, растворимых в мономере. Известны основные закономерности процесса полимеризации, которые можно приближенно описать уравнением скорости:

$$W = K [M]^{\alpha} \cdot [I]^{\beta}, \quad (2.1)$$

где K – обобщенная константа скорости, равная:

$$K_{\text{роста}} \cdot \left(\frac{K_{\text{ини}}}{K_{\text{сбр}}} \right)^{1/2};$$

$[M]$ и $[I]$ – концентрации мономера и инициатора соответственно, моль/л.

Известно, что зависимость константы скорости реакции (K) от абсолютной температуры (T) устанавливается уравнением Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-E/RT},$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации реакции;

R – универсальная газовая постоянная.

Учитывая это, энергию активации процесса полимеризации можно рассчитать, если представить обобщенную константу скорости уравнением Аррениуса, тогда:

$$W = A \cdot e^{-E/RT} [M]^{\alpha} \cdot [I]^{\beta} \quad (2.2)$$

К линейному виду, удобному для расчетов, это уравнение приводят логарифмически.

$$\lg W = \lg A - \frac{E}{4,575} \cdot \frac{1}{T} + \alpha \lg [M] + \beta \lg [I] \quad (2.3)$$

Для этой зависимости уравнение регрессии может быть представлено в виде:

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2 + B_3 x_3 ,$$

где

$$y = \lg W ;$$

$$B_0 = \lg A ; \quad B_1 = -\frac{E}{4,575} ; \quad B_2 = \alpha ; \quad B_3 = \beta ;$$

$$x_1 = \frac{1}{T} ; \quad x_2 = \lg [M] ; \quad x_3 = \lg [I]$$

Исходя из условий исследования (блочная полимеризация) можно предположить, что концентрация мономера будет изменяться неизменительно по сравнению с концентрацией инициатора, при этом принимая, что в блочной полимеризации $\alpha = 1$, а показатель степени концентрации инициатора в реальных условиях может отличаться от $1/2$. Учитывая эти допущения, уравнение (2.3) можно представить в виде:

$$\lg W = (\lg A + \lg [M]) - \frac{E}{4,575} \cdot \frac{1}{T} + \beta \lg [I] \quad (2.4)$$

Тогда уравнение регрессии можно упростить, оставив вместо трех переменных две — температуру и концентрацию инициатора. И это примет вид:

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2$$

где

$$B_0 = \lg A + \lg [M] ;$$

$$B_1 = -\frac{E}{4,575} ; \quad B_2 = \beta ;$$

$$x_1 = \frac{1}{T} ; \quad x_2 = \lg [I]$$

Планирование эксперимента

Исследуемое уравнение (2.4) содержит только линейные члены, поэтому в уравнении регрессии все произведения факторов могут быть отброшены и для планирования опыта может быть использован план первого порядка с варированием двух переменных по двум уровням,

т.е. используется план полного двухфакторного эксперимента типа 2^2 .

Условие опытов по плану 2^2 можно представить в виде табл. 2.1, в которой изменение параметра записано по формуле:

$$x_i = \frac{X_i - X_i^0}{\Delta_i},$$

где x_i — кодированное значение i -й переменной;
 X_i — натуральное значение i -й переменной;
 X_i^0 — i -я координата нулевой точки;
 Δ_i — интервал варьирования i -й переменной.

В табл. 2.1 также представлена в кодированном виде и фактическая переменная $x_0 = I$.

Таблица 2.1

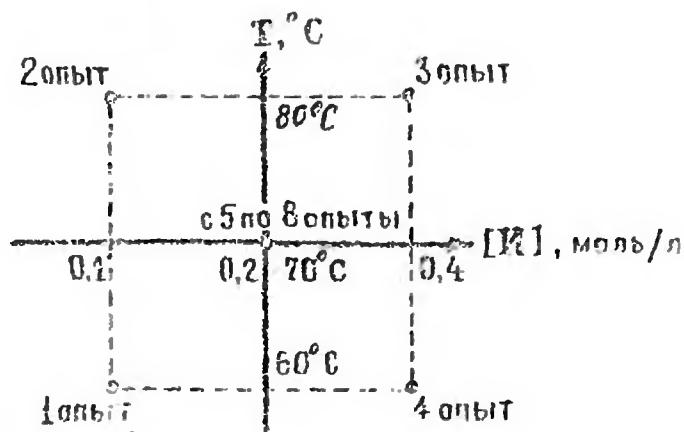
Условие опытов по плану 2^2

№ опыта	x_0	x_1	x_2
1	+ I	- I	- I
2	+ I	+ I	- I
3	+ I	- I	+ I
4	+ I	+ I	+ I
с 5 по 8	0	0	0

Таким образом, необходимо поставить четыре опыта с переменными параметрами на верхних и нижних уровнях, а опыты с 5 по 8 — в центре плана, т.е. с параметрами нулевого уровня.

Пример. Если нулевой уровень по температуре равен 70°C , а интервал варьирования равен 10°C и нулевой уровень концентрации индикатора составляет $0,2$ моль/л, а интервал варьирования

$\lg C = 0,301$, то план 2² такого эксперимента можно графически представить следующей схемой:



и в виде таблицы будет выглядеть так:

Таблица 2.2

Параметры	$X_1 \left(\frac{1}{T}, \text{°C} \right)$	$X_2 (\lg [H])$
Нулевой уровень X_i^0	0,002916 ($\frac{I}{343}$)	-0,699 ($\lg 0,2$)
Опыт		
1	0,003003 ($\frac{-I}{333}$)	- I ($\lg 0,1$)
2	0,002833 ($\frac{I}{353}$)	- I ($\lg 0,1$)
3	0,002833 ($\frac{I}{353}$)	-0,3980 ($\lg 0,4$)
4	0,003003 ($\frac{I}{333}$)	-0,3981 ($\lg 0,4$)
С 5 по 8	0,002916 ($\frac{I}{343}$)	-0,699 ($\lg 0,2$)
Интервал варьирования Δ_i	0,000085	0,301

2. Экспериментальная часть

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА:

- | | |
|---------------------------------|---------------------|
| 1. Стирол (или метилметакрилат) | - 5 мл x 8 = 40 мл. |
| 2. Перекись бензоила (или ДАК) | - по расчету. |

ОБОРУДОВАНИЕ:

- | | |
|---|---------|
| 1. Пробирки со щипцами и с притертными пробками | - 8 шт. |
| 2. Стеклянные палочки | - 8 шт. |
| 3. Термостаты | - 5 шт. |
| 4. Рефрактометр | - 1 шт. |

Для получения отклика в каждом из запланированных опытов на изменения параметров процесса, согласно принятому для исследования уравнению, нам необходимо в каждом из опытов определить начальную скорость реакции. Скорость реакции в любой момент времени может быть определена путем дифференцирования зависимости выхода полимера или степени превращения мономера во времени. Координаты центра плана и интервалы варьирования переменных задаются преподавателем.

В четыре пробирки с пришлифованными пробками помещают по 5 мл мономера и растворяют расчетное количество инициатора, для получения в двух пробирках концентрации $C = 0,01$ моль/л, в двух других — $C = 0,04$ моль/л. Пробирки продувают инертным газом, помещают в четыре термостата, нагретых до требуемой температуры и через пять минут после начала термостатирования из каждой пробирки стеклянной палочкой отбирают несколько капель реакционной массы для определения показателя преломления на рефрактометре. По значению показателя преломления, при помощи таблиц в приложениях 2 и 3, определяют конверсию мономера в данный момент времени. Реакцию ведут до конверсии 15 масс.%.

Аналогичным образом проводят четыре опыта в центре плана,

т.е. для концентрации $C = 0,02$ моль/л.

3. Математическая обработка результатов исследования

3.1. Вычисление начальной скорости реакции

На основании исследований, проведенных по разработанному плану, для каждого опыта находят зависимость изменения концентрации во времени. Для нахождения начальной скорости реакции необходимо проанализировать эту зависимость графической или аналитической интерполяцией, найти кулевую скорость. Этой задаче легко решить при помощи интерполяционных формул Ньютона и Стерлинга, для которых необходимым условием является равномерный шаг по оси абсцисс. Таким шагом в наших исследованиях является время или промежутки времени, через которые определяют концентрацию.

Найденные начальные скорости будут отражением па изменение параметров Y_{1-4} и полученные в центре плана - Y_{5-8} .

3.2. Расчет коэффициентов регрессии

В исследуемом уравнении регрессии

$$Y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2$$

найдены значения Y_i при различных значениях кодированных переменных x_1 и x_2 .

Для нахождения коэффициентов регрессии необходимо воспользоваться уравнением:

$$B_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij} \cdot Y_i}{N},$$

где N - число опытов.

Индекс i относится к номеру независимого переменного, а j к номеру опыта.

Необходимо определить три коэффициента B_0, B_1 и B_2 .

Согласно приведенному уравнению:

$$B_0 = \frac{y_1 x_0 + y_2 x_0 + y_3 x_0 + y_4 x_0}{4}, \quad (2.5)$$

но так как x_0 – фиктивная переменная, равная во всех четырех опыта плана единице, то B_0 будет среднеарифметическим значением начальной скорости из этих опытов, т.е.

$$B_0 = \frac{\sum_{i=1}^4 y_i}{4} = \bar{y}$$

$$B_1 = \frac{y_1 x_{1(1)} + y_2 x_{1(2)} + y_3 x_{1(3)} + y_4 x_{1(4)}}{4} \quad (2.6)$$

$$B_2 = \frac{y_1 x_{2(1)} + y_2 x_{2(2)} + y_3 x_{2(3)} + y_4 x_{2(4)}}{4} \quad (2.7)$$

где $x_{1(1-4)}$ и $x_{2(1-4)}$ – фиктивные переменные в соответствующих опытах I-4.

Для подсчета коэффициентов используется соответствующий коэффициенту вектор-столбец кодированной переменной (для $B_0 - x_0$, для $B_1 - x_1$, для $B_2 - x_2$), умноженной на отклик соответствующего опыта, т.е.

$$B_1 = \frac{y_1(-1) + y_2(+1) + y_3(-1) + y_4(+1)}{4}$$

$$B_2 = \frac{y_1(-1) + y_2(-1) + y_3(+1) + y_4(+1)}{4}$$

Допускается, а иногда при недостаточности точных опытах, просто необходимо повторение опытов не только в центре плана, но и на каждом из уровней варьирования переменных. Тогда отклик (Y_i) можно брать усредненный для вычисления коэффициентов регрессии, но в знаменателе при этом должна стоять не сумма всех опытов, а лишь число опытов по плану без учета повторных и проведенных в центре плана. Если используется не усредненное значение отклика, тогда в знаменателе используется общее число опытов за исключением опытов, проведенных в центре плана. Причем каждое значение Y_i , в том числе и повторно, берутся со своей фактической переменной.

3.3. Определение доверительного интервала коэффициентов регрессии

Для оценки значимости коэффициентов регрессии и влияния соответствующего коэффициенту (B_i) переменного параметра (x_i) на определяемую величину Y_i необходимо определить дисперсию воспроизводимости или опытную дисперсию ($S_{\text{оп}}^2$), дисперсию коэффициентов регрессии ($S_{B_i}^2$) и доверительный интервал коэффициентов (Δ).

Дисперсия воспроизводимости определяется на основании проведенных опытов, поставленных в центре плана (опытов 5-8).

$$S_{\text{оп}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1},$$

где \bar{Y} - среднее арифметическое значение опытов в центре плана,

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n},$$

где y_i - соответствующие опыты в центре плана (y_{5-8});
 n - число параллельных опытов в центре плана (с 5 по 8);
 $f_2 = n - 1$ - число степеней свободы дисперсии опытов. Здесь
одна степень свободы использована для вычисле-
ния среднего.

Дисперсия коэффициентов регрессии определяется по уравне-
нию:

$$S_{B_i}^2 = \frac{S_{\text{оп}}^2}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{N(n-1)},$$

где N - число опытов, поставленных для подсчета коэффици-
ентов регрессии, т.е. опытов с переменными парамет-
рами;
 n - число параллельных опытов в центре плана.

Доверительный интервал коэффициентов уравнения регрессии
будет равен:

$$\Delta = t \cdot S_{B_i},$$

где t - критерий Стьюдента, зависящий только от числа опытов
и уровня значимости. Обычно уровень значимости принимают 0,05
(или 95% вероятность), смотри приложение 4.

Число опытов выражается в виде числа степеней свободы, кото-
рое для каждого табличного значения t - критерия Стьюден-
та вычисляют из уравнения $f = N - (K + 1)$, где N - число опы-
тов, участвующих в подсчете коэффициентов регрессии, $K = 2$ - чис-
ло независимых переменных ($X_1; X_2$), единица представляет со-
бой фиктивную переменную, которую также необходимо учитывать.

Вычислив доверительный интервал коэффициентов регрессии, можно приступить к их оценке.

Если мы обнаружим, что какой-то из коэффициентов B_i по абсолютной величине меньше доверительного интервала (d), то это значит, что он с вероятностью 95% может быть равным нулю, так как истинное значение коэффициента будет равно:

$$\beta_i = B_i \pm d \quad \text{или} \quad B_i - d < \beta_i < B_i + d,$$

т.е. в интервал, в котором может быть истинное значение коэффициента, попадает нуль. В таком случае из уравнения регрессии исключается соответствующий коэффициент и, естественно, переменный параметр. Это значит, что этот параметр либо не оказывает влияния на отклик, либо выбран небольшой интервал вариирования, либо неправильно выбран критерий уровня этого переменного параметра.

3.4. Проверка адекватности уравнения

Для проверки гипотезы об адекватности уравнения используем F - критерий Фишера.

$$F = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{оп}}^2}$$

В этом уравнении дисперсия адекватности ($S_{\text{ад}}^2$) определяется по следующей формуле:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_j - \hat{y}_j)^2}{N - (K + 1)},$$

где N - число опытов, участвующих в подсчете коэффициентов регрессии;

K - число независимых переменных;

$f_1 = N - (K+1)$ - число степеней свободы;

y_j - опытное значение отклика;

\hat{y}_j - расчетное значение отклика для данного опыта, полученное путем решения уравнения регрессии соответствующего опыта с использованием найденных коэффициентов регрессии и соответствующих задированных переменных параметров.

Вычисленное значение F - критерия сравнивают с табличным (приложение 5), которое находят, используя степени свободы $S_{ad}^2(f_1)$ и $S_{op}^2(f_2)$ при уровне значимости, равном 0,05.

В приложении 5 вертикальный столбец f_1 связан с числом степеней свободы дисперсии адекватности, а горизонтальный - f_2 - с дисперсией опытов.

Если рассчитанное значение F - критерия не превышает табличного, то с вероятностью 95% можно считать, что полученная математическая модель адекватно описывает исследуемую область процесса.

Если модель неадекватно описывает некоторую область, т.е. F - критерий расчетный больше табличного, то это значит, что в математической модели использованы не все возможные члены регрессивного уравнения, которые представляют собой парные квадратичные или взаимодействия параметров высших порядков. Другими словами, модель не линейная, а криволинейная. Существуют в действительности эффекты взаимодействия одного фактора на другой.

Если обнаружена неадекватность модели, следует достроить один парный взаимодействия $x_1 \cdot x_2$, т.е. добавить один столбец с кодированными параметрами, значения которых получаются пересечением значений переменных соответствующих опытов. Все

расчеты повторяются с использованием ранее полученных оптимальных значений y_j .

Расчет значений коэффициентов уравнения регрессии, энергии активации и порядка реакции по индикатору проводят на ЭВМ "Электроника ДЗ-28" по программе " PLAN ".

Расколгрование переменных проводится по формуле:

$$x_i = \frac{x_i^0 - \bar{x}_i}{\Delta_i}$$

Тогда уравнение регрессии примет вид:

$$y = B_0 + B_1 x_1 + B_2 x_2$$

$$y = B_0 + B_1 \frac{x_1 - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + B_2 \frac{x_2 - \bar{x}_2^0}{\Delta_2}$$

$$y = \left(B_0 - \frac{B_1 \bar{x}_1^0}{\Delta_1} - \frac{B_2 \bar{x}_2^0}{\Delta_2} \right) + \frac{B_1 x_1}{\Delta_1} + \frac{B_2 x_2}{\Delta_2}$$

В соответствии с целью работы уравнения (2.6) и (2.7) при расколгровании примут вид:

I) Энергия активации реакции полимеризации:

$$\frac{E}{-4,575} = \frac{y_1 \frac{x_{1(1)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + y_2 \frac{x_{1(2)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + y_3 \frac{x_{1(3)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + y_4 \frac{x_{1(4)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1}}{4}$$

или

$$E = -4,575 \left(\frac{y_1 \frac{x_{1(1)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + y_2 \frac{x_{1(2)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + y_3 \frac{x_{1(3)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1} + y_4 \frac{x_{1(4)} - \bar{x}_1^0}{\Delta_1}}{4} \right)$$

2) Порядок реации полимеризации по индикатору:

$$\frac{y_1 \frac{X_{2(1)} - X_2^0}{\Delta_2} + y_2 \frac{X_{2(2)} - X_2^0}{\Delta_2} + y_3 \frac{X_{2(3)} - X_2^0}{\Delta_2} + y_4 \frac{X_{2(4)} - X_2^0}{\Delta_2}}{4}$$

На рис. 2.1 представлена блок-схема алгоритма вычисления энергии активации, порядка реакции по индикатору и предэкспоненциального множителя в уравнении Арреньюса для реакции полимеризации в озере.

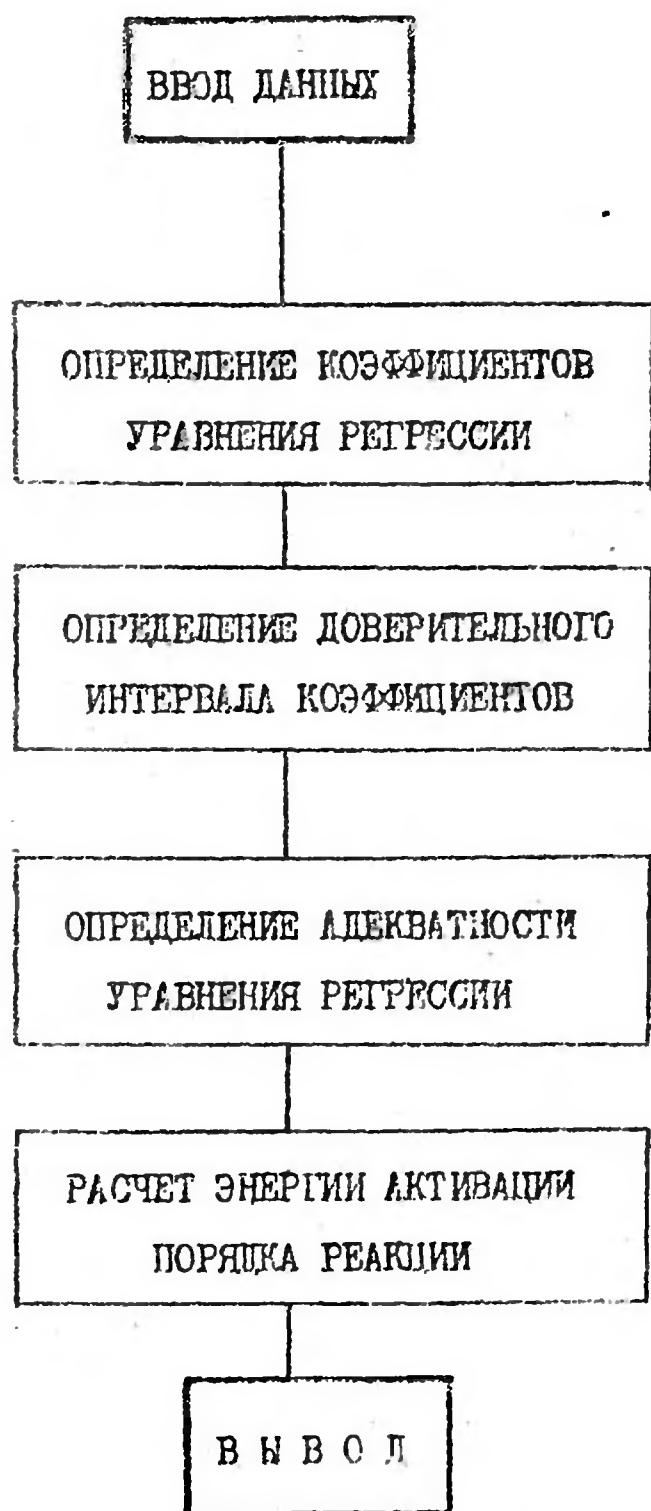


Рис.2.1. Блок-схема алгоритма расчета коэффициентов уравнений регрессии

Программа расчета коэффициентов уравнения регрессии

MAIN PROGRAM PLAN

```
1 TEXT(///10Х: ПРОГРАММА PLAN)
2 READ(1,2)N
3 2 FORMAT(/'ЧИСЛО ОПЫТОВ ДЛЯ ОПР. КОЭФ. N='I3)
4 READ(1,3)N1
5 3 FORMAT(/'ЧИСЛО ОПЫТОВ В ЦЕНТРЕ ПЛАНА N1='I3)
6 READ(1,4)K
7 4 FORMAT(/'ЧИСЛО КОДИРОВАННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ +; K='I3)
8 DIMENSION Y[N],Y1[N1],Y2[N]
9 DIMENSION X[N,K],B[K]
10 . DIMENSION Y6[N],Y7[N1]
11 DIMENSION X1[K]
12 READ(1,5)X
13 5 FORMAT(/'КОДИР. НЕЗАВ. ДЕРЕМ. ./'Y[N,K]='N(K(3(E,'/))))
14 READ(1,6)Y6
15 6 FORMAT(/'ЭКСП. ДАННЫЕ В ПРОЦЕНТАХ'/N(9(E,'/)))
16 READ(1,7)Y7
17 7 FORMAT(/'ЭКСП. ДАННЫЕ В ЦЕНТРЕ ПЛАНА В ПРОЦЕНТАХ'/N1(9(E,'/)))
18 READ(1,16)T
19 16 FORMAT(/'КРИТЕРИЙ СТЬЮДЕНТА T='E)
20 READ(1,33)M
21 33 FORMAT(/'МОЛЕК.МАССА МОНОМЕРА MM='E)
22 READ(1,22)BP,PM
23 22 FORMAT(/'ВРЕМЯ РЕАКЦИИ В МИН BP='E/'ПЛОТНОСТЬ МОНОМЕРА PM='E)
24 READ(1,42)T1,C1
25 42 FORMAT(/'ЦЕНТР ПЛАНА'/'ТЕМПЕР.= 'E/'КОНЦ.ИНИЦ.= 'E)
26 READ(1,43)D3,D4
27 43 FORMAT(/'ИНТЕРВАЛЫ ВАРЫРОВАНИЯ В ОТНОС. ЕД.'/'ТЕМПЕР.= 'E/'И
    НИЦ.= 'E)
```

```
28      TEXT(//////10Х° ПРОГРАММА      PLAN°)
29      WRITE(1,33)MM
30      WRITE(1,22)BP,PM
31      TEXT(//13Х° КОНВЕРСИЯ 14Х° СКОРОСТЬ 12Х° ЛОГ. СКОРОСТИ)
32      DO I=1,N
33      . Y[I]=Y6[I]*PM:MM:BP:6
34      . WRITE(1,27)I,Y6[I],Y[I]
35      27 .FORMAT(/I3,2(4XE))
36      . Y[I]=LOG(Y[I])
37      . WRITE(1,28)Y[I]
38      28 .FORMAT(4XE)
39      .ENDI
40      DO I=1,N
41      . Y1[I]=Y7[I]*PM:MM:BP:6
42      . K1=N+I
43      . WRITE(1,31)K1,Y7[I],Y1[I]
44      31 .FORMAT(/I3,2(4XE))
45      . Y1[I]=LOG(Y1[I])
46      . WRITE(1,32)Y1[I]
47      32 .FORMAT(4XE)
48      .ENDI
49      DO J=1,K
50      . B[J]=0
51      .DO I=1,N
52      .. B[J]=B[J]+Y[I]*X[I,J]
53      ..ENDI
54      . B[J]=B[J]:N
55      .ENDJ
56      S1=0
```

57 DO I=1,N1
58 . S1=S1+Y1[I]
59 .ENDI
60 S1=S1:N1
61 S2=0
62 DO I=1,N1
63 . S2=S2+(Y1[I]-S1)**2:
64 .ENDI
65 S2=S2:(N1-1)
66 S3=S2:N
67 S4=SQR(S3)
68 D=T*S4
69 DO I=1,N
70 . Y2[I]=0
71 .DO J=1,K
72 .. Y2[I]=Y2[I]+B[J]*X[I,J]
73 ..ENDJ
74 .ENDI
75 S5=0
76 DO I=1,N
77 . S5=S5+(Y[I]-Y2[I])**2
78 .ENDI
79 S5=S5:(N-K)
80 WRITE(1,2)N
81 WRITE(1,3)N1
82 WRITE(1,16)T
83 TEXT(' //15Х'МАТРИЦА ПЛАНИРОВАНИЯ')
84 DO I=1,N

```
85      .WRITE(1,24)I
86 24 .FORMAT(/I3)
87      .DO J=1,K
88      .. X1(J)=X(I,J)
89      .. WRITE(1,25)X1(J)
90 25 ..FORMAT(2XI1)
91      ..ENDJ
93      .WRITE(1,26)Y(I)
94 26 .FORMAT(2XE)
95      .ENDI
96      TEXT('//14Х'У АКСН.'15Х'У РАСЧ.')
97      DO I=1,N
98      .WRITE(1,9)I,Y(I),Y2(I)
99 9 .FORMAT(/I3,2(4XE))
100     .ENDI
101     TEXT('//5Х'КОЭФ. УРАВН. РЕГРЕССИИ У:В1+В2*Х1+В3*Х2')
102     DO I=1,K
103     .WRITE(1,11)I,B(I)
104 11 .FORMAT(/I3,4XE)
105     .ENDI
106     WRITE(1,12)S2,S3
107 12 FORMAT(/'ДИСП. ВОСПР. SOH='E/'ДИСП. КОЭФ. РЕГР. SB='E")
108     WRITE(1,14)D
109 14 FORMAT(/'ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ D='E)
110     WRITE(1,15)S5
111 15 FORMAT(/'ДИСП. АДЕКВАТНОСТИ SAD='E)
112     WRITE(1,42)T1,C1
113     WRITE(1,43)D3,D4
```

```
114      E=ABS(B[2]:D3=4.575)
115      V=ABS(B[3]:D4)
116      WRITE(1,41)E,V
117 41 FORMAT(/'ВНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ  Ъ='E/'ПОРЯД.РЕАКЦ.НО ИНИЦ.  Н='E')
118      END
```

Вопросы к допуску на лабораторную работу 2

1. Начертить схему и рассказать принцип работы на рефрактометре.
2. Написать уравнение Аррениуса.
3. Дать физический смысл термина - энергия активации.
4. Как преобразуется кинетическое уравнение к виду, удобному для планирования эксперимента?
5. Начертить и объяснить графическую схему плана 2^2 .
6. Объяснить, почему измерения проводят до конверсии Монсона 15 масс. %?
7. Написать механизмы реакции радикальной полимеризации стирола (метакрилата).
8. Написать основное кинетическое уравнение реакции радикальной полимеризации.
9. Что такое порядок реакции полимеризации по кинкатору?
10. Что такое суммарная энергия активации радикальной полимеризации?

Вопросы к защите лабораторной работы 2

1. Как рассчитываются коэффициенты в уравнение регрессии?
2. Как рассчитывается дисперсия воспроизводимости и дисперсия коэффициентов уравнения регрессии?
3. Что такое доверительный интервал и каким образом он определяется?
4. Как проверяют адекватность уравнения регрессии?
5. Вывести основное кинетическое уравнение для реакции радикальной полимеризации в масце.
6. Какие допущения и для чего применяют при выводе основного кинетического уравнения?
7. Как зависит молекулярная масса полимера от концентрации кинкатора?

Список рекомендуемой литературы

1. Колесников Г.С. Полимеризация и поликонденсация. - И.: ИУТИ км. Д.И.Менделеева, 1970. - 125 с.
2. Оуджан Дж. Основы химии полимеров. - И.: Мир, 1974. - 614 с.
3. Энциклопедия полимеров. - М.: Советская энциклопедия, 1972, т.1 , 1224 с.; 1974, т.2 , 1032 с.; 1977, т.3 , 1150 с.
4. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. - М.: Наука, 1970. - 644 с.
5. Налимов В.В. Теория эксперимента. - М.: Наука, 1971. - 207 с.
6. Глушченок И.Н. Применение ЭВМ для расчета кинетических параметров процессов полимеризации. - Л.: ЛТИ им. Денсовета, 1976. - 25 с.
7. Джонсон К. Численные методы в химии. - М.: Мир, 1983.- 504 с.
8. Писаренко В.Н., Погорев А.Г. Планирование кинетических исследований. - М.: Наука, 1969. - 176 с.
9. Торощева А.М., Белогородская Е.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - Л.: Химия, 1972. - 416 с.
10. Кузнецов Е.В., Девгуч С.М., Бударина Л.А., Авакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. - М.: ИУТИ, 1977. - 256с.

Приложения

Приложение I

Значения коэффициентов, которые
используются в работах

1. Плотность стирола при 70°C - $0,8668 \text{ г}/\text{см}^3$.
2. Плотность метилметакрилата при 70°C - $0,935 \text{ г}/\text{см}^3$.
3. Плотность полистирола при 70°C - $1,0479 \text{ г}/\text{см}^3$.
4. Плотность полиметилметакрилата при 70°C - $1,19 \text{ г}/\text{см}^3$.
5. Молекулярная масса стирола - 104.
6. Молекулярная масса метилметакрилата - 128.
7. Молекулярная масса перекиси бензоила - 242.
8. Молекулярная масса динитрила азобизомасляной кислоты - 164.

Приложение 2

Зависимость n_D^{20} от степени превращения стирола в полистирол

Степень превра- жения стирола, масс.%	Показатель преломления n_D^{20}	Степень превра- жения стирола, масс.%	Показатель преломления n_D^{20}
0,0	1,5470	11,0	1,5525
1,0	1,5475	12,0	1,5530
2,0	1,5480	13,0	1,5535
3,0	1,5485	14,0	1,5540
4,0	1,5490	15,0	1,5545
5,0	1,5495	16,0	1,5550
6,0	1,5500	17,0	1,5550
7,0	1,5505	18,0	1,5560
8,0	1,5510	19,0	1,5565
9,0	1,5515	20,0	1,5570
10,0	1,5520		

Приложение 3

Зависимость n_D^{20} от степени превращения метакометакрилата в поликометакрилат

Степень превращения метакометакрилата, масс.%	Показатель преломления n_D^{20}	Степень превращения метакометакрилата, масс.%	Показатель преломления n_D^{20}
0,0	1,4150	11,0	1,4230
1,0	1,4158	12,0	1,4238
2,0	1,4165	13,0	1,4245
3,0	1,4172	14,0	1,4252
4,0	1,4179	15,0	1,4259
5,0	1,4187	16,0	1,4267
6,0	1,4194	17,0	1,4274
7,0	1,4202	18,0	1,4281
8,0	1,4209	19,0	1,4289
9,0	1,4216	20,0	1,4296
10,0	1,4223		

Критерий Стьюдента t

P	Критические значения t при значениях f от 1 до ∞												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞	
0,05	2,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23	2,09	1,96	
0,1	6,31	2,92	2,35	2,13	2,01	1,94	1,89	1,86	1,83	1,81	1,72	1,65	
0,2	3,08	1,89	1,64	1,53	1,48	1,44	1,41	1,40	1,38	1,37	1,33	1,28	

f - число степеней свободы;

P - уровень значимости. Для нашего случая уровень значимости принимается равным 0,05.

Критерий Фишера F при P = 0,05

f_2	Критические значения F при значениях f_1 от 1 до ∞											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	248	254
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,66	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,80	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,56	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	3,87	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,44	3,22
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,15	2,93
9	5,12	4,26	3,84	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	2,94	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,77	2,54
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,12	1,84
	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,57	1,00

F - критерий Фишера;

 f_1 - число степеней свободы дисперсии адекватности;

P - уровень значимости;

 f_2 - число степеней свободы дисперсии остатков.

Содержание

Введение	3
Работа 1	7
Работа 2	22
Список рекомендуемой литературы	42
Приложения	43

Св. план 1985, поз. 50

Лабораторные работы
по химии высокомолекулярных соединений

Корректор М. Е. Смелова

Подписано в печать 22.04.85 г. Формат 60×84 1/16. Бумага типографская.
Ротапринт. Усл. печ. л. 3. Уч.-изд. л. 3. Тираж 500 экз. Заказ 667
Бесплатно

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., д. 9