

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков,  
О.М. Новопольцева

# **КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА ВМС**

Электронное учебное пособие



Волжский  
2018

УДК 544.7(07)+678.6(07)  
ББК 24.6я73  
С 722

Рецензент:  
зам. директора ООО «Эластохим»  
*Ожогина О.В.*,  
директор ООО «Эластомерные композиционные материалы»  
*Куцов Д.А.*

Издается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

Спиридонова, М.П.

Кинетика и термодинамика синтеза ВМС [Электронный ресурс] :  
учебное пособие / М.П. Спиридонова, А.Ф. Пучков,  
О.М. Новопольцева ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Электрон. текстовые  
дан. (1 файл: 491КБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа:  
<http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-3100-7

Учебное пособие содержит теоретический материал, основные сведения и  
рекомендации к лабораторным работам по определению кинетических  
закономерностей поликонденсации, сополимеризации, средства для контроля  
освоения дисциплины и предназначены для студентов, обучающихся по  
направлению «Химическая технология».

Ил. 6, табл. 6, библиограф.: 7 назв.

ISBN 978-5-9948-3100-7

© Волгоградский  
государственный  
технический  
университет, 2018  
© Волжский  
политехнический  
институт, 2018

## Содержание

	Стр.
1. Теоретическая часть.	4
1.1. Предмет изучения термодинамики и кинетики.	4
1.2. Кинетика радикальной полимеризации.	5
1.3. Кинетические закономерности радикальной сополимеризации.	6
1.4. Уравнение состава сополимера. Дифференциальный состав сополимера.	7
1.5. Определение констант сополимеризации.	8
1.6. Анионная полимеризация.	11
1.7. Катионная полимеризация.	14
1.8. Ионно-координационная полимеризация.	16
1.9. Кинетика поликонденсации.	19
1.10. Уравнения обратимой гомополиконденсации.	20
1.11. Зависимость молекулярной массы от некоторых факторов.	21
1.12. Термодинамика полимеризации. Тепловые эффекты полимеризации и энергия связей.	22
1.13. Энтропия полимеризации.	23
1.14. Механизм процесса и структура полимерного продукта при синтезе мономеров и полимеров.	25
2. Лабораторный практикум.	27
2.1. Лабораторная работа №1 «Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина».	27
2.2. Лабораторная работа №2 «Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля».	33
2.3. Лабораторная работа №3 «Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации».	37
2.4. Лабораторная работа №4 «Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации».	44
2.5. Контрольные вопросы к лабораторным работам.	47
3. Тестовые задания для подготовки к промежуточной аттестации	48
4. Комплект заданий оценочного средства «Контрольная работа».	50
5. Вопросы для самоконтроля при подготовке к промежуточной аттестации по дисциплине.	52
Библиографический список.	55

## 1. Теоретическая часть.

1.1. **Предмет изучения термодинамики** – изменение энергии реакционной системы, обусловленное превращением мономера в полимер.

Термодинамика рассматривает условия, при которых принципиально возможно образование полимера с определенной структурой, предельные глубины превращения мономера в полимер, состояние равновесия в полимеризационной системе, а также тепловые эффекты полимеризации.

**Предмет изучения кинетики** – раздел объединяющий динамику и статику, применительно к синтезу полимеров.

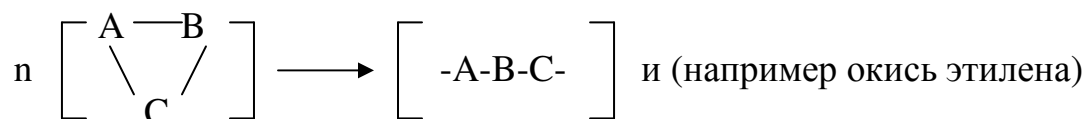
Кинетика изучает процесс превращения мономера в полимер во времени.

Два основных процесса высокомолекулярных веществ.

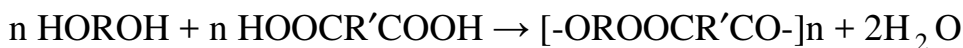
1. *Полимеризация* – процесс получения высокомолекулярных веществ, при которых макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру.

2. *Поликонденсация* – процесс синтеза полимеров из би- или полидифункциональных соединений (мономеров), в котором рост макромолекул происходящий путем химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с  $\gamma$ -лучами, а также сопровождающийся (к слову процесс) выделением низкомолекулярных продуктов.

Полимеризация происходит за счёт раскрытия крайних связей по схеме: (Пример:  $n A = B \rightarrow [-A-B-]$  и этилен, либо вследствие раскрытия



Типичный пример поликонденсации – синтез сложного полимера из гликоля и дикарбоновой кислоты:



Принципиальное различие между полимеризацией и поликонденсацией лежит в механизме этих процессов: полимеризация – ценный процесс, кинетическая особенность каждого заключается в том, что в реакционной среде одновременно присутствуют мономер и полимер; при поликонденсации в системе присутствуют димеры, тримеры, тетрамеры,

## 1.2. Кинетика радикальной полимеризации.

Закономерности стадии инициирования.

Лимитирующей стадией инициирования является образование нервных радикалов, и скорость инициирования определяется за счет распада инициатора:

$$R_u = 2fR_i[J] = K_u[J] \quad (1)$$

где  $f$  – эффективность инициирования, т. е. доля активных частиц, участвующих в реакции роста;

Чаще всего  $f = 0,6 \div 0,8$ ;

$R_i$  – константа скорости гомолитического распада инициатора

$K_u$  – кинетическая скорость реакции инициирования

$J$  – инициатор.

При известном количестве радикалов ( $N_p$ )

$$R_u = \frac{N_p}{N_A}, \text{ где } N_A \text{ - число Авагадро (число молекул в моле } 6,023 \cdot 10^{23} \text{)}$$

При химическом инициировании

$$R_u = 2\Phi J_a$$

где:  $\Phi$  – квантовый выход инициирования (число закрывающихся цепей на 1 квант)

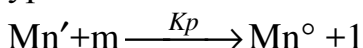
$J_a$  – интенсивность поглощенного света

$$J_a = J_0(1 - e^{-\epsilon[M]^b})$$

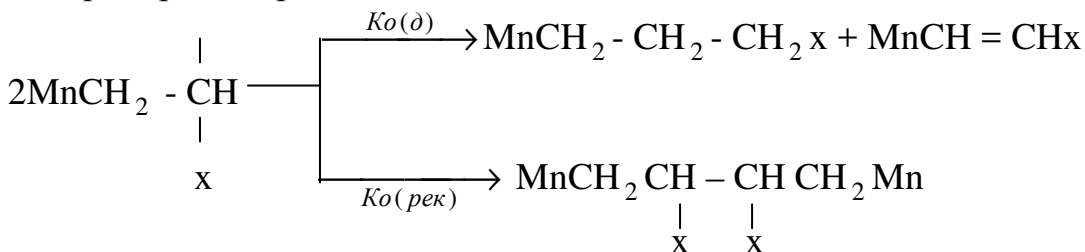
где:  $J_0$  – интенсивность подающего света;

где  $\epsilon$  - коэффициент экстинкции

Многokrатно повторяющиеся элементарные акты роста описывает уравнение:



Стадия обрыва протекает за счет бимолекулярного взаимодействия посредством рекомбинации макрорадикалов или их диспропорционирования



Скорость реакции роста и обрыва выражается уравнениями

$$R_p = K_p[M^\cdot][M] \quad (2)$$

$$R_o = 2k_o[M^\cdot]^2 \quad (3)$$

где  $M^{\cdot}$  - макрорадикал

$k_0$  – суммарная константа обрыва

$$k_0 = K_0(\partial) + K_0(\text{рек})$$

Практически вследствие постоянства концентрации свободных радикалов скорость радикальной полимеризации постоянна до глубины превращения мономера в несколько десятков процентов, поэтому заменяем

$$R_u = R_0 \quad (4)$$

При этом :

$$[M^{\cdot}] = \left( \frac{R_{\Gamma f}[J]}{R_0} \right)^{0,5} \quad (5)$$

Подстановка этого выражения в уравнение скорости роста реакции позволяет получить общую скорость реакции полимеризации.

$$R_p = K_p \left( \frac{R_{\Gamma f}[J]}{R_0} \right)^{0,5} \cdot [M] \quad (6)$$

Половинный порядок по инициатору – типичная характеристика Р.И. Из констант  $K_p$ ,  $K_t$ ,  $K_0$ , непосредственно определяется  $K_{\Gamma}$ ; константы  $K_p$  и  $K_0$  определяются косвенными способами, один из которых мы будем рассматривать на практическом занятии (Пример 43), (Домашнее задание 44)

### 1.3. Кинетические закономерности радикальной сополимеризации.

1. Схема роста для сополимеризации мономеров.

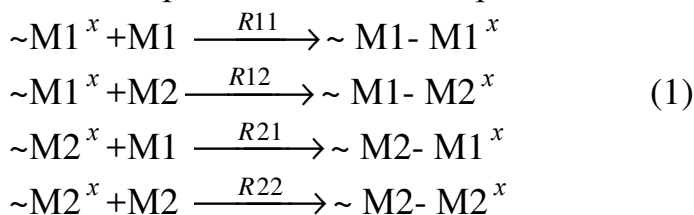
2. Скорость роста реакции в условиях стационарного состояния.

При выводе кинетических уравнений принимают ряд допущений:

- 1) скорость инициирования не зависит от состава смеси мономеров;
- 2)  $K_p$  и  $K_0$  не зависят от длины радикалов;
- 3) мономер расходуется только в реакции роста цепи;
- 4) все стадии сополимеризации необратимы;
- 5) сополимеризация происходит в условиях стационарного состояния, т. е.

$$R_p(12) = R_p(21).$$

В соответствии с этими допущениями скорость роста, вытекающей из схемы роста для сополимеризации мономеров  $M_1$  и  $M_2$ :



Примет вид:

$$R_p = R_p(11) + R_p(12) + R_p(21) + R_p(22) \text{ или}$$

$$R_p = R_{11} [M_1^x][M] + 2R_{12} [M_1^x][M_2] + R_{22} [M_1^x][M_2]$$

В настоящее время общепринято, что реакция обрыва контролируется диффузией, характеризующейся единой константой скорости обрыва  $R_o(12)$ . Тогда условие стационарности состояния для общей концентрации радикалов принимает вид:

$$R_u = 2k_o(12)([M_1^x] + [M_2^x])^2$$

Тогда согласно уравнениям реакции роста получаем

$$R_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)R_u^{0,5}}{k_o^{0,5}(12)(r_1[M_1]/k_{11} + r_2[M_2]/k_{21})}$$

где  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  и  $r_2 = k_{22}/k_{21}$

константа скорости сополимеризации (пример 418)

#### 1.4. Уравнение состава сополимера. Дифференциальный состав сополимера.

Для определения дифференциального или "мгновенного" состава сополимера, т. е. состава сополимера, образовавшегося из данной смеси исходных мономеров при бесконечно малых системах превращения (25%), пользуется уравнением состава - уравнение Майо-Льюиса

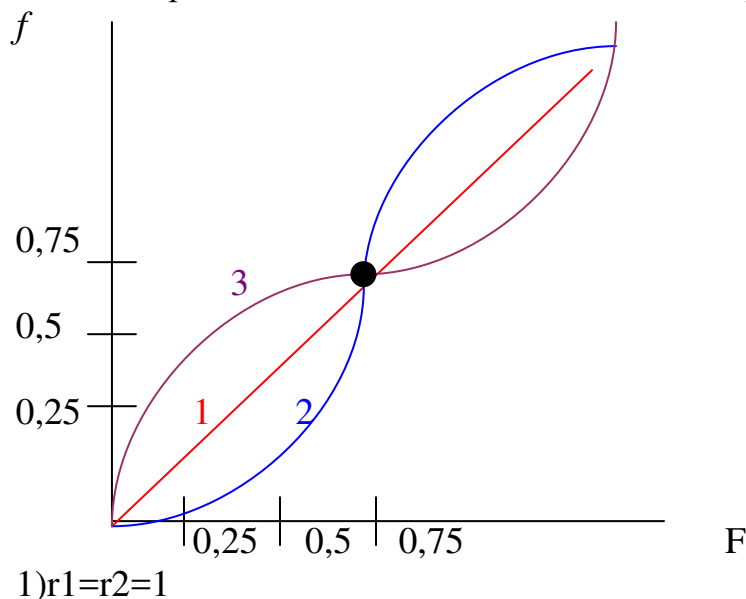
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (2)$$

где  $m_1$ ,  $m_2$  и  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  соответственно мольные концентрации мономеров  $M_1$ ,  $M_2$ .

$r_1 = k_{11}/k_{12}$  и  $r_2 = k_{22}/k_{21}$

константы сополимеризации, которые характеризуют относительные активности мономеров при присоединении к "своему" и "чужому" радикалам.

**Зависимость состава сополимера.** Характер кривых состава начального сополимера зависимый от констант сополимеризации.



2)  $r_2 > 1, r_1 > 1$

3)  $r_2 < 1, r_1 < 1$

$f = [m_1]/[m_2]$

$F = [M_1]/[M_2]$

При  $r_1 > 1$  и  $r_2 < 1$  сополимер обогащен  $M_2$

При  $r_2 > 1$  и  $r_1 < 1$  сополимер обогащен  $M_1$

При  $r_1 < 1$  и  $r_2 > 1$  – тенденция к чередованию мономерных звеньев.

При  $r_2 < 1, r_1 > 1$  – смесь гомополимеров

$r_1 \approx 0, r_2 \approx 0$  – эквимолекулярный сополимер с регулярным чередованием звеньев независимо от состава мономерной смеси.

$r_1 = r_2 = 1$  – состав сополимер при всех соотношениях равен составу мономерной смеси.

В точке пересечения кривой с диагональю состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси, сополимеризацией называется азотированный, если состав мономерной смеси и сополимера одинаково.

При азеотропной сополимеризации, когда  $r_1$  или  $r_2$  меньше (или больше) единицы, в точке азеотропичности  $F_1 = f_1$ , а

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1}$$

### 1.5. Определение констант сополимеризации

Для определения констант сополимеризации пользуются графическими способами:

Методом пересечения (метод Майо-Льюса), решая уравнение Майо-Льюса относительно  $r_2$

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{[m_1]}{[m_2]} - 1 \right) + r_1 \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{[m_2]}{[m_1]}$$

Произведение  $r_1, r_2$  определенной склонности звеньев к чередованию

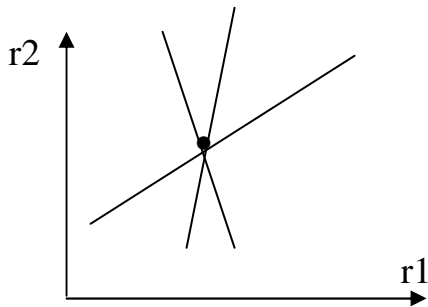
1. При  $r_1, r_2 = 1$  – звенья размещаются в полимерной цепи по закону случая.
2. При  $r_1, r_2 < 1$  вероятность чередование звеньев увеличивается
3. При  $r_1, r_2 \rightarrow 0$  можно получить регулярно чередующийся мономер.
4.  $r_1 > 1, r_2 > 1$  – разделение гомополимеризации мономеров в смеси.
5.  $r_1 = r_2 = 1$  – состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси.

Мономерные смеси в цепи сополимера располагаются случайно.

Для нахождения  $r_1$  и  $r_2$  определенными составами сополимеров для различных соотношений мономеров (не менее трех).



Затем, по уравнению Майо-Льюиса, относительно  $r_2$ , рассчитываем  $r_2$ , задаваясь произвольно выбранными значениями  $r_1$ . Каждая сопряженная пара значений  $[M1]$ ,  $[M2]$  с  $[m1]$ ,  $[m2]$  даёт прямую линию в системе координат  $r_1 \rightarrow r_2$



Графический способ определения констант сополимеризации

По координатам точки пересечения нескольких прямых определенной константы  $r_1$  и  $r_2$ . Погрешность опыта приводит к тому, что прямые не пересекаются в одной точке, а ограничивают область значений  $r_1$  и  $r_2$  в каждой можно рассчитать среднее значение.

Чем больше число опытов проделано при различных соотношениях  $[M1]$  и  $[M2]$ , тем точнее определены данные  $r_1$  и  $r_2$ . Рассчитывают произведение  $r_1$  и  $r_2$  и оценивают характер чередования звеньев.

Метод наклонной прямой Файмана-Росса.

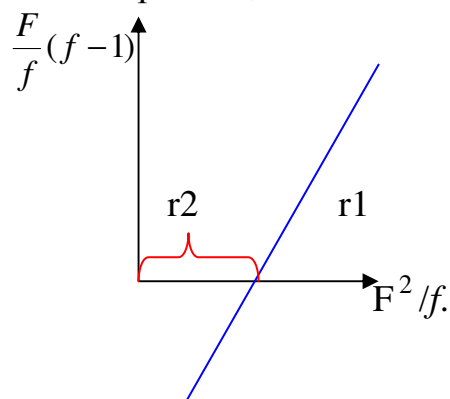
Уравнение Майо-Льюиса преобразуют к виду:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (\text{Вид уравнения } y=kx-a)$$

где  $F=[M1]/[M2]$  и  $f=[m1]/[m2]$

Так как вид уравнения  $y=kx+a$ , то строят график зависимости  $\frac{F}{f}(f-1)$  от  $F^2/f$ .

Пара значений  $F$  и  $f$  даёт точку на графике, а серия охватывает прямую. Угловой коэффициент соответствует значению  $r_1$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – значению  $r_2$  с обратным знаком.



По произведению  $r_1$  и  $r_2$ , оценивают характер чередования звеньев в сополимере. Уравнение Майо-Льюиса позволяет определить состав

сополимера при малых системах конверсии, когда состав мономерной смеси мало отличается от исходной смеси.

С увеличением конверсии происходит изменение состава мономерной смеси (кроме азеотропной сополимеризации) вследствие первоначального преимущественного расхода более реакционно-способного мономера, а после его исчерпания – увеличение расхода менее реакционно-способного мономера.

Для определения состава сополимера в данный момент времени  $t$  как функцию конверсии используют нейтральное уравнение состава, полученное при интегрировании уравнения Майо-Льюиса.

$$\lg \frac{[M2]}{[M1]} = \frac{r2}{(1-r1)} \lg \frac{[M2^o][M1]t}{[M1^o][M2]t} - \frac{1-r1r2}{(1-r1)(1-r2)} \lg \frac{(r1-1)([M1]t/[M2]t)-r2+1}{(r2-1)([M1^o]/[M2^o])-r2+1}$$

где  $[M1^o]$ ,  $[M2^o]$ , и  $[M1]t$ ,  $[M2]t$  – концентрации мономеров в начальный реакционной смеси и в момент времени  $t$ . Вследствие статистического, в большинстве случаев, характера образования макромолекул сополимера получается необходимым по составу. Для определения ожидаемого распределения сополимера по составу при различных конверсиях чаще всего и используют метод Скейста.

Метод основан на использовании уравнения

$$\lg([M]/[M^o]) = \int_{F1^o}^{F1} [dF1/(f1 - F1)]$$

где  $F1$  и  $f1$  доли мономера  $M1$ , находящегося в данный момент сополимеризации в мономерной смеси и в сополимере соотношения; "ноль" относит  $[M]$  и  $F$  исходными значениями  $f1 = d[M1]/d[M]$ ;  $F1 = [M1]/[M]$ ;  $[M] = [M1] + [M2]$

На основании известных значений  $r1$  и  $r2$  по уравнению для метода Скейста можно определить зависимость  $f1$  от  $F1$ , а также зафиксировать изменение состава мономерной смеси и состава сополимера в зависимости о степени конверсии.

Распределение сополимеров по составу удобно представить в виде интегральных и дифференциальных кривых распределенных по составу НКР и ДКРС соответственно.

Для построения экспериментальных НКРС и ДКРС используют кинетические данные по сополимеризации, а также данные фракционирования сополимеров по составу. Анализирую положение, ширину и форму НКРС и ДКРС, а также сопоставляя теоретические и экспериментальные кривые, можно оценить неоднородность сополимеров по составу, а также механизмы и особенности процесса сополимеризации. НКРС и ДКРС является качественной характеристичной неоднородности мономеров по составу. Для количественной характеристики неоднородности сополимеров по составу применяются параметры

неоднородности –  $\Phi$ . Его можно определить по НКРС. Для этого НКРС разбивают на ряд участков, а затем для каждого участка определяют состав сополимера,  $\alpha$  и массовую долю  $\omega_i$ . Находят  $\Phi$  из выражения  $\Phi =$

$$\sum_{i=1}^n \omega_i \alpha^2 - \left( \sum_{i=1}^n \omega_i \alpha \right)^2$$

Для однородного по составу сополимера  $\Phi=0$ . Чем больше  $\Phi$ , тем больше неоднородности полимера по составу.

## 1.6. Анионная полимеризация

Общая характеристика анионной полимеризации.

Концевой атом углерода расширяет цепи, имеет отрицательный заряд. Иницирующими агентами являются щелочные металлы и производные металлов I и II групп (алкины, амиды и др.).

Анионная полимеризация может вызвать электрическое поле и ионизирующее излучение. В анионной полимеризации могут вступать

1. соединения типа  $\text{CH}_2 = \text{CXY}$ ,

где x – группа, понижающая электронную плотность у двойной связи ( $\text{NO}_2$ , CN, COOR,);

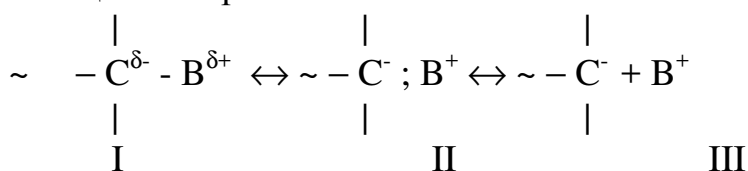
Y-водород или водородная группа типа x.

2. Карбонильные соединения

3. Ряд гетероциклических соединений  $\alpha$ ,  $\beta$  - и  $\alpha$ ,  $\omega$  - окиси, лактоны и др.)

В общем случае в анионных системах возможно существование различных форм активных центров, находящихся в состоянии равновесия.

Реакция необратимая.



I- поляризованная молекула

II- ионная пара

III- свободные ионы

B- противоион

Преимущества по сравнению с радикальной полимеризацией

1. образование оптически активных полимеров

2. благодаря "живущим" полимерам можно получить полимеры с заданной M. n. и синтезировать блок – и привитые сополимеры.

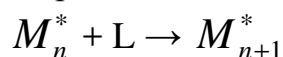
Механизм и кинетика элементарных актов анионной полимеризации.

Общая схема процесса

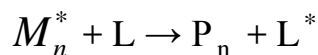
1. акт иницирования



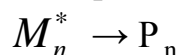
2. рост цепи



3. передача цепи

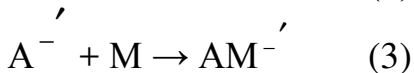


4. обрыв цепи



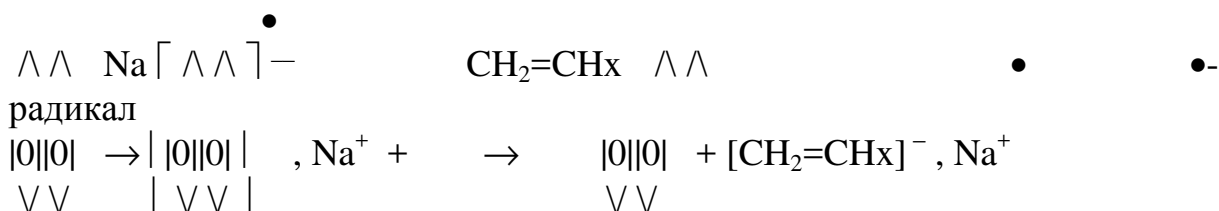
где: C – инициатор, M – мономер,  $M^*$  - активные центр,  $P_n$  - молекула, L- агент передачи цепи,  $L^*$  - активный центр, образующийся при передаче цепи.

### Иницирование анионной полимеризации.

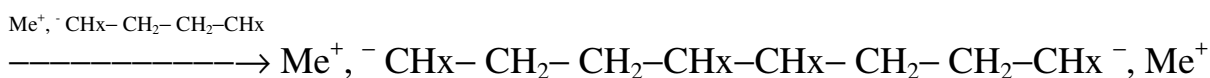
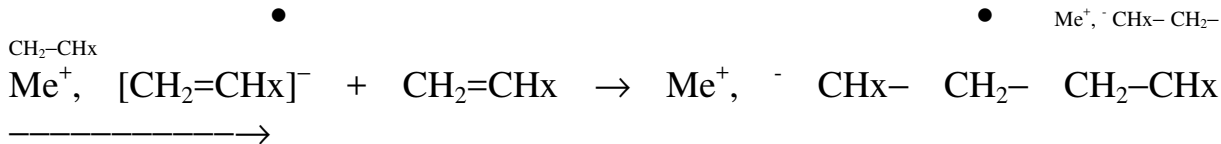


Уравнение (1) рассматривает использование – металлкатионов, щелочей и др. реагентов щелочного характера.

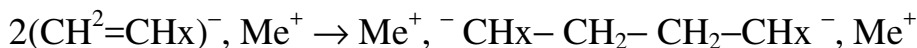
Реакция (2) иницируется амидами щелочных металлов. Для осуществления иницирования по реакции (3) необходимы акцепторы электронов, которыми могут быть: антрацен, ароматические кетоны и др. органические соединения, образующие большими средствам к электрону. Акцептор превращается в ион-радикал, который затем переходит на мономер.



Переход к растущим анионным цепям возможен после присоединения второй молекулы мономера с последующей рекомбинацией растущих центров



либо соединения двух анион – радикалов:



В отличие от актов рекомбинации свободных радикалов, взаимодействие анион – радикалов характеризуется высокой энергией активации, т. к. оно затруднено силами электрического отталкивания. Тем не менее, рекомбинация неизбежна. По аналогичному механизму происходит иницирование по реакции (4).

Скорость иницирования анионной полимеризации может быть изменена по кинетике исчезновения инициатора или возникновения растущих цепей.

Более пригодным для установления константы является последний метод.

Реакционная способность инициатора зависит от свойств среды, прежде всего от её сольватирующей способности. Поэтому константы реакции иницирования по кинетике исчезновения инициатора для каждой конкретной системы. Общий характер анионной полимеризации определяется, прежде всего, тем, что содержит ли мономер функциональные группы, способные к различным побочным реакциям. Для ненасыщенных углеводородов характерно образование так называемых "живущих полимеров".

В простейшем случае характер кинетики такого процесса определяется реакцией иницирования ( $k_1$ ) и роста ( $k_2$ ).

При  $k_1 \gg k_2$  и  $k_1 \ll k_2$  скорость полимеризации может быть определена из уравнения:

$$V = k_2 [M][C_o],$$

где  $[M]$  - концентрация мономера в данный момент;  $[C_o]$  - исходная концентрация инициатора.

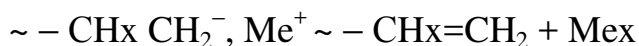
Средне численная степень ионизации:

$$\bar{P}_n = x \frac{\alpha[M]}{[C_o]}; \quad x - \text{конверсия, } \alpha - \text{число растущих концов.}$$

При  $k_1 \gg k_2$  возможно образование с узким ММР

При  $k_1 \ll k_2$  процесс протекает не стационарно и уравнение для скорости соблюдается лишь после завершения инициирования.

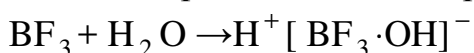
Полимеры образуются с широким ММР. Для неполярных ненасыщенных мономеров полимеризация протекает с сохранением иницирующей активности по окончанию процесса. Для анионной полимеризации ненасыщенных полимеров с полярными заместителями характерны реакции дезактивации инициатора и растущих цепей. Так "гибель" активного центра характерна для хлоропрена, винилхлорида по схеме:



(например, за счет элиминирования (отщепление) Cl с конца растущей цепи).

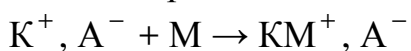
### 1.7. Катионная полимеризация

Концевой атом углерода растущей цепи имеет положительный заряд. Иницирующим агентами чаще всего являются катализаторы Фриделя – Крафта  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ , т.е. соединения общей формулы  $\text{Me}_x$ , где Me – металл, а x – галоген. Могут быть и протонные катализаторы в виде кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и т. д. Энергия активации катионной полимеризации не превращает 63 кДж/ моль, поэтому скорость её очень высока. Для возбуждения катионной полимеризации протонами катализаторами необходимо присутствие очень малого количества другого ионогенного вещества – сокатализатора. Поэтому механизму катионная полимеризация включает образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты.

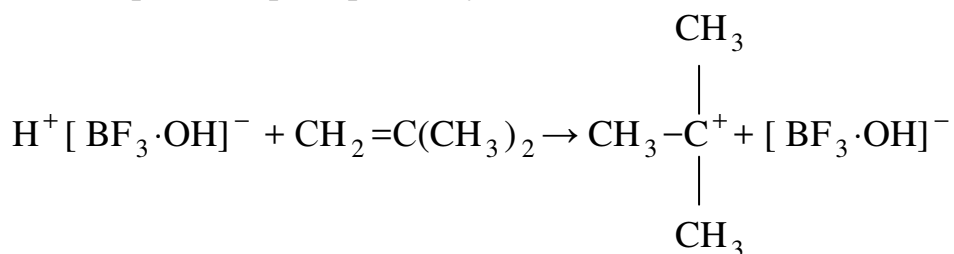


#### Иницирование катионной полимеризации.

На стадии иницирования протон к молекуле мономера, и образуется ионная пара по схеме.



Рассмотрим на примере изобутилена



Как следует, протон присоединяется в соответствии с правилом Марковников к наиболее гидрогенизированному атому С.

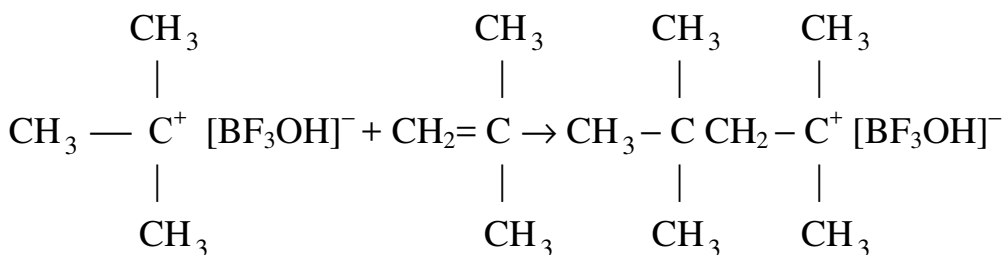
Таким образом, в ходе катионной полимеризации возможно изменение соотношения между активными центрами, находящиеся в виде ионных пар и свободных по изменению диэлектрической проницаемости среды. Активные центры могут находиться в несольватированной форме, а также в форме, а сольватированной мономером, полимером и растворителем. Уравнение баланса активных центров в момент времени  $t$  для этой системы имеет вид:

$$[A'_o] = [A'] + (k_M [A'][M] + k_{II} [A'][II] + k_s [A'][S])t$$

где  $k_M, k_{II}, k_s$  - константы скорости комплексообразования центров с мономером, полимером и растворителем;  $[A']$  - концентрация несольватированных центров;  $[A'_o]$  - общая концентрация активных центров.

Рост цепи катионной полимеризации.

На конце реагирующей цепи может находиться карбокатион с противоанионом. Так, в рассматриваемом случае полимеризации Изобутилен:



и т.д.

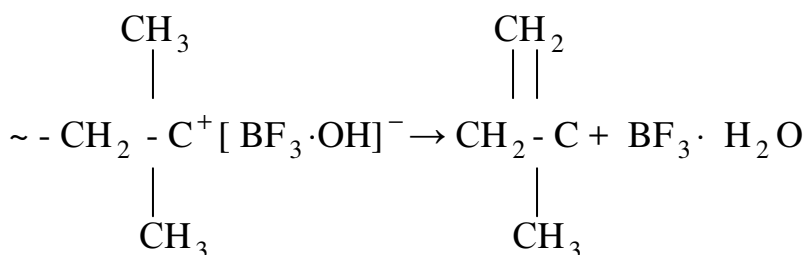
При росте цепи на центрах сольватированных мономером для данной системы уравнение скорости полимеризации можно записать следующим образом:

$$-dM/dt = k_p [M] [A'_M] = \frac{k_p k_M [M]^2 [A'_o]}{1 + k_M [M] + k_{II} [II] + k_s [S]}$$

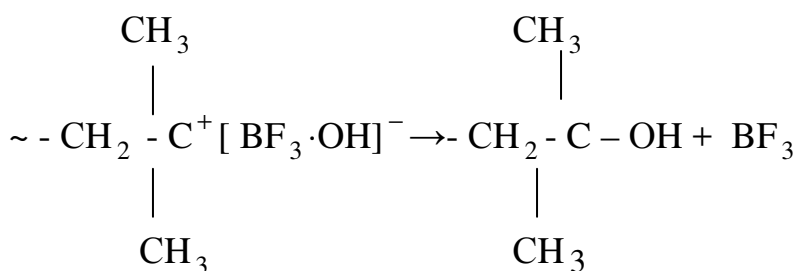
Из этого следует, что константа скорости роста  $k_p$  зависит от концентрации и сольватирующей способности всех компонентов системы. Благодаря образованию поляризованной молекулы обеспечиваются регулярные присоединения звеньев по типу "голова к хвосту", так как другой тип присоединения здесь просто невозможен. Поэтому цепь полимера имеет химически регулярную структуру.

Обрыв цепи катионной полимеризации.

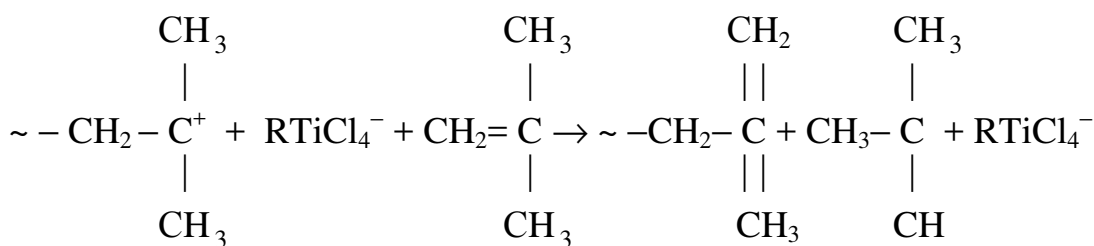
Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов не возможен и происходит благодаря перестройки ионной пары при уменьшении кинетической подвижности макро иона вследствие увеличения его размеров. При этом возможно образование нейтральной молекулы с двойной связью на конце и генерация исходного комплекса катализатор – сокатализатор



Возможно такие соединения сокатализатора с растущей цепью с образованием ковалентной связи и генерирующей катализатора.



Может происходить обрыв реакционной цепи с передачей её на мономер.



### 1.8. Ионно-координационная полимеризация.

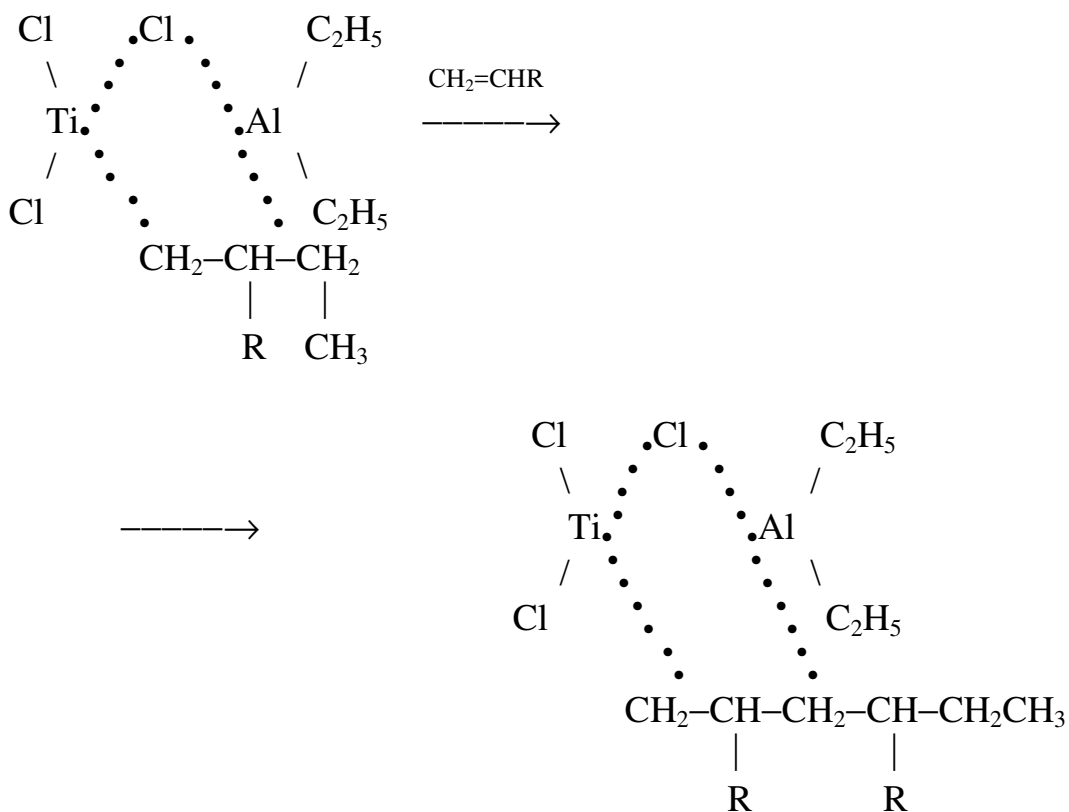
Катализаторы ИКП

Наибольшее применение находят катализаторы Циглера-Натта. Они представляют собой би-металлические комплексы, образующиеся при взаимодействии металлоорганических соединений алюминия с соединениями переходных металлов (главным образом галогенами металлов IV – VIII групп периодической системы элементов).









Стереоспецифичность такого синтеза обеспечивается влиянием структуры поверхности гетерогенного катализатора на соответствующую ориентацию мономерных звеньев в цепи. Внедрение каждого следующего мономерного звена происходит в комплексе и таким образом, растущая цепь мономера как бы отодвигается от катализатора, чего не наблюдается при радикальной или других видах ионной полимеризации.

При координационной полимеризации в случае  $\alpha$ -олефинов происходит не только химически регулярное соединение по типу "голова к хвосту", но и одновременно обеспечивается правильно чередующееся в пространстве расположение заместителей при атомах углерода основной цепи полимера, т.е. полимер получается изотактического или синдиотактического строения.

Обрыв цепи ионно-координационной полимеризации.

Основным видом реакции обрыва цепей на  $\pi$ -комплексах переходных металлов, является гидроидный перенос с образованием полимерной молекулы и регенерацией иницирующего комплекса. Олефины, в частности этилен, можно использовать в качестве регуляторов ИКП.

### 1.9. Кинетика поликонденсации.

Уравнение для необратимых процессов поликонденсации.

Для поликонденсации характерно исчезновение мономера на сравнительно ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса полимера еще очень мала.

При полимеризации на всех стадиях наряду с высокомолекулярным полимером присутствует мономер.

При расширении кинетики поликонденсации используются понятие "глубина превращения" - доля прореагировавших к данному времени функциональных групп.

Уравнения для изменения концентрации функциональных групп мономеров А и В взятых в эквимольных количествах заменяются:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

где  $k$  – константа скорости реакции после интегрирования и введение начальной концентрации функциональных групп  $[A_0]$  и глубины превращения  $X$  получим:

$$kt[A_0] = \frac{1}{1-x}$$

Это уравнение справедливо для необратимых процессов и для начальных стадий обратимых процессов, когда можно пренебречь обратной реакцией.

Для ряда простейших случаев это уравнение может быть преобразовано

$$\bar{n} \in k[A_0]t$$

где  $\bar{n}$  – средне численная степень поликонденсации, т.е. среднее число звеньев в макромолекуле.

При количественном анализе кинетики поликонденсации используют принцип Флори, согласно которому активность реагирующих групп не зависит от длины, присоединенной к ним части макромолекулы. Это позволяет сократить количество кинетических уравнений практически до одного.

В отличие от необратимых реакций, обратимые реакции протекают с малыми скоростями. Для сравнения  $k_o = 10^{-3} - 10^{-5}$  л/моль·с;  $k_{н.о.} = 10^5$  л/моль·с;

$E_o = -84 - 168$  кДж/моль;  $E_{н.о.} = 18 - 42$  кДж/моль.

Обратимые могут быть как экзо-, так и эндотермическими, необратимые, как правило, экзотермическими.

### 1.10. Уравнения обратимой гомополиконденсации.

Для обратимой реакции при гомополиконденсации характерно исследуемое соотношение

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{k}{[Z]}}$$

где  $Z$  – концентрация побочного продукта в реакционной системе.

Из этого соотношения следует, что для получения высокомолекулярных продуктов процесс следует проводить в условиях, когда в системе не накапливается низкомолекулярный продукт, т.е. в вакууме, при высоких температурах веществ.

Особенности проведения гетерогенной поликонденсации.

В гетерогенных системах кинетика поликонденсации осложняется рядом явлений, связанных с наличием границы раздела между фазами.

Это распределение реагентов между фазами, поверхностная активность реагентов (абсорбируемость), различные процессы массопереноса (например, диффузия мономера через слой образовавшегося полимера).

Лимитирующей стадией поликонденсации в таких системах может быть не только химическое взаимодействие функциональных групп мономеров (как, например, в гомогенных системах), но и различные процессы переноса реагентов и продуктов.

### 1.11. Зависимость молекулярной массы от некоторых факторов.

Приближенную зависимость молекулярной массы от глубины превращения можно выразить уравнением, которое достаточно хорошо описывает экспериментальные данные:

$$\bar{n} \cong 1/(1 - x)$$

Из уравнения следует, что высокомолекулярный продукт может быть получен лишь при значительной глубине процесса. Так, полимер  $n=100$  образуется при завершении процесса в области более чем 95% превращения.

Необходимым условием образования высокомолекулярных полимеров при линейной поликонденсации является эквивалентность реагирующих между собой исходных соединений (правило эквивалентности функциональных групп). При избытке одного из исходных веществ, все образовавшиеся макромолекулы будут иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы, что приведет к остановке процесса полимеризации.

Молекулярную массу полимера в этом случае находят из уравнения

$$\bar{n} \cong \frac{q+1}{q-1}$$

где  $q$  – относительное количество мономера, взятого в избытке.

Но более резко молекулярная масса уменьшается от присутствия в системе монофункционального соединения.

### **Полиприсоединение.**

Подобно полимеризации является механизм, состоящий из отдельных независимых стадий, и подчиняется основным законам процесс.

## **1.12. Термодинамика полимеризации (ТП). Тепловые эффекты полимеризации и энергия связей.**

Тепловой эффект реакции обусловлен изменением внутренней энергии системы при химическом превращении. В результате реакции разрываются одни и образуются другие химические связи, изменяется межмолекулярное взаимодействие. При полимеризации винильных соединений и диенов происходит разрыв двойной углерод – углеродной связи и образование двух одинарных связей в полимере.

Тепловой эффект ( $Q$ ) этой реакции при постоянном давлении можно рассчитать по разности энергий этих связей:

$$Q = 2D_{од} - D_{дв}$$

При этом энергия диссоциации углерод – углеродной связи зависит от природы и расположение заместителей. Объемные боковые заместители при образовании полимерной цепи создают стерический эффект отталкивания. Это приводит к ослаблению связей C-C в полимере и тем самым к уменьшению теплового эффекта полимеризации.

Например, алифатический заместитель у ненасыщенной связи независимо от его размера понижает теплоту полимеризации приблизительно на 8 кДж/моль.

Второй алифатический заместитель в  $\beta$  - положении дополнительно понижает теплоту полимеризации. Как правило, заместители в транс – положении, в большей степени понижают теплоту полимеризации, чем заместители в цис- положении.

Введение второго заместителя в  $\alpha$  - положение приводит к дальнейшему снижению теплоты реакции. Это происходит также при введении второго заместителя в молекулы стирола, метилакрилата, акриламида. Кроме стерических эффектов, существенное влияние на  $Q$  может оказывать взаимодействие электронов заместителя и двойной связи. Если заместитель обладает сильным отрицательным индуктивным эффектом, то плотность электронов на двойной связи уменьшается и энергия двойной связи в мономере снижается.

Сопряжение  $\pi$  - электронов двойной связи с  $\pi$  - нейтронами бензольного кольца приводит к увеличению энергии диссоциации двойной связи

примерно на 10, что в свою очередь является фактором, приводящим к снижению  $Q$ .

При полимеризации циклических соединений с разрывом цикла природа связей не изменяется, и  $Q$  определяется напряженностью цикла, которая зависит от его размера.

Увеличение размера цикла (от 3 до 6-и численно) приводит к падению  $Q$  практически до нуля. Затем  $Q$  может вновь повышаться, за счет взаимодействия валентно несвязанных групп атомов.

Теплота полимеризации такого мономера лучше превысит теплоту полимеризации этилена.

Относительно наибольшее значение  $Q$  для винилденхлорида (101 кДж/моль) объясняется тем, что кроме индуктивности эффекта, объемные атомы хлора создают сферический эффект понижающий  $Q$ . Сопряжение двойных связей в полимере приводит к увеличению прочности связи и соответственно  $Q$ . Напряженность малых циклов (3 или 4) определяется в основном деформацией валентных циклов и связей.

По определению, напряженность – разность внутренних энергий цикла и соответствующей линейной структуры при ОК. Поэтому экспериментальное значение  $Q$ , измеренное при температуре полимеризации, не совпадает с напряженностью. Замещение атома углерода на атом кислорода не сказывается на напряженности, но увеличивает реакционную способность цикла, что объясняет большей пластичностью гетерогенной связи.

### **1.13.Энтродия полимеризации.**

Термодинамическая возможность образования полимера при постоянном давлении описывается уравнением изменения изобарно – изотермического потенциала реакционной системы  $G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии системы ( $\Delta H = -Q$ );  $T$  – абсолютная температура,  $\Delta S$  – изменение энтропии системы.

При  $\Delta G < 0$  процесс термодинамически возможен

При  $\Delta G = 0$  соответствует состоянию термодинамического равновесия в системе.

В большинстве случаев полимеризация носит экзотермический характер ( $\Delta H < 0$ )

Энтропия характеризует степень упорядоченности системы.

Величина  $\Delta S$  складывается из 4 компонентов

1. изменение энтропии поступательного движения молекул  $\Delta S_{\text{пост}}$ .
2. вращательного движения молекул  $\Delta S_{\text{вр}}$ .
3. внутренних вращений групп в них  $\Delta S_{\text{вн. вр}}$ .
4. колебательного движения молекул  $\Delta S_{\text{кол}}$ .

При полимеризации исчезают степени свободы внутренних вращений звеньев полимерной цепи, но они характеризуются меньшей энтропией. т.е  $S_2 < S_1$ , где  $S_2$  - это  $\Delta S_{\text{кол.}}$ ,  $\Delta S_{\text{вн. вр.}}$  звеньев полимерной цепи:

$$S_2 = \Delta S_{\text{кол.}} + \Delta S_{\text{вн. вр.}}$$

$S_1$  - сумма  $\Delta S_{\text{кол.}}$ ,  $\Delta S_{\text{вр.}}$ ,  $\Delta S_{\text{вн. вр.}}$ .

Таким образом, уменьшение энтропии системы при полимеризации происходит главным образом вследствие уменьшения степеней свободы. Влияние различных факторов на положение равновесия в полимеризационной системе

#### 1. Температура полимеризации.

В большинстве случаев полимеризация происходит с выделением тепла ( $\Delta H^\circ < 0$ ) и уменьшением энтропии системы ( $\Delta S^\circ < 0$ ). При этом с повышением температуры  $\Delta G^\circ$  системы будет увеличиваться и при определенной, называемой предельной температурой полимеризации  $T_{np}$ , станет равной нулю.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T_{np} \Delta S^\circ_T = 0 \quad \Rightarrow \quad T_{np} = \Delta H^\circ_T / \Delta S^\circ_T$$

где индексы "Т" и "°" означают, что соответствующие величины относятся к температуре Т и стандартному соотношению.

Ниже  $T_{np}$  образование полимера термодинамически возможно.

Выше  $T_{np}$  термодинамически более выгодно деполимеризация высокомолекулярного соединения. Полимеризационно – деполимеризационное равновесие аналогично фазовому равновесию при переходе первого рода, а  $T_{np}$  - температура этого фазового переход.

Известны примеры эндотермической полимеризации, протекающие с возрастанием энтропии ( $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) Например при полимеризации серы и селена. При обычной температуре эти вещества существуют в виде восьмичленных циклов, а при нагревании выше  $160^\circ\text{C}$  -  $180^\circ\text{C}$  переходят в пластическое высокомолекулярное состояние. Для этих систем при повышении температуры  $\Delta G^\circ$  уменьшается и при  $T_{np}$   $\Delta G^\circ = 0$ . Если для системы, рассмотренных выше,  $T_{np}$  ограничивала возможность образования полимеров сверху, то здесь – снизу. Выше нее полимеризация термодинамически возможна. Если при полимеризации  $\Delta H^\circ > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то такие системы ни при каких температурах полимеризоваться не будут, так как всегда  $\Delta G^\circ > 0$ . Если при полимеризации  $\Delta H^\circ < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то для таких систем всегда  $\Delta G^\circ < 0$ .

Давление.



Зависимость  $\Delta G^\circ$  от давления выражается уравнением

$$\Delta G^\circ = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы,  $p$  – давление,  $\Delta V$  – изменение объема системы при полимеризации.

Если при полимеризации объем системы уменьшается, то увеличение  $p$  будет сдвигать равновесие в сторону образования полимера.

Природа растущей среды.

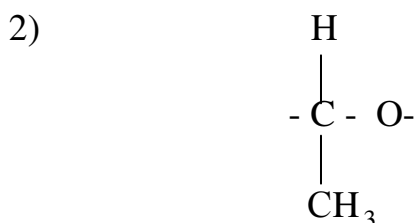
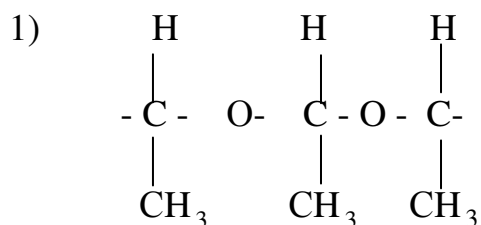
Для смещения равновесия в сторону образования полимера необходимо взаимодействие среды с полимером увеличить, а с мономером – уменьшить. Благоприятно влияет на сдвиг полимера его кристаллизация.

#### 1.14. Механизм процесса и структура полимерного продукта при синтезе мономеров и полимеров.

В химической термодинамике считают, что путь реакции не влияет на термодинамику процесса. Это справедливо, если несколькими способами можно одни и те же начальные вещества превратить в одни и те же конечные.

В случае синтеза полимеров это условие трудно выполнимо, т.к. полимеры при одинаковой химической структуре практически всегда будут отличаться средними молекулярными массами, молекулярно – массовыми распределениями (ММР), стерео регулярностью, кристалличностью, природой концевых групп и др.

Например, при полимеризации ацетил – дегида возможно образование (в зависимости от природы применяемых катализаторов и температуры реакции) изостатических (1) или аморфных полимеров (2)



с беспорядочным расположением заместителей у атомов С

В случае образования изотактического продукта  $T_{np}$  на  $8^\circ\text{C}$  меньше.

$T_{np}$  - предельная температура полимеризации.

Влияние термодинамических свойств реакционной системы на кинетику полимеризации.

1)Зависимость скорости полимеризации от температуры.

Скорость полимеризации можно записать как разность скоростей прямой (рост цепи) и обратной (деполимеризация) реакции:

$$\omega = \omega_p - \omega = k_p [M] - k_d [A^*]$$

где  $k_p$  - константа скорости роста цепи,  $[A^*]$  – концентрация активных центров,  $k_d$  - константа скорости деполимеризации.

Для экзотермических процессов энергия активации деполимеризации ( $E_d$ ) больше энергии активации роста цепи ( $E_p$ ) на величину  $\Delta H$ . При  $T \ll T_p$ ,

где  $T_p$  - равновесие температуры для данной концентрации мономера

$k_p [M] \gg k_d$  и при увеличении температуры скорость полимеризации будет возрастать. Но при действующем повышении температуры вклад деполимеризации в скорость процесса будет увеличиваться. В результате  $\omega$  при  $T_p$  будет равна нулю.

В равновесии  $\omega=0$  и  $[M]_p = k_d / k_p$

$k_d / k_p$  есть константа равновесия  $k_p$ . Следовательно  $[M]_p = 1 / k_p$

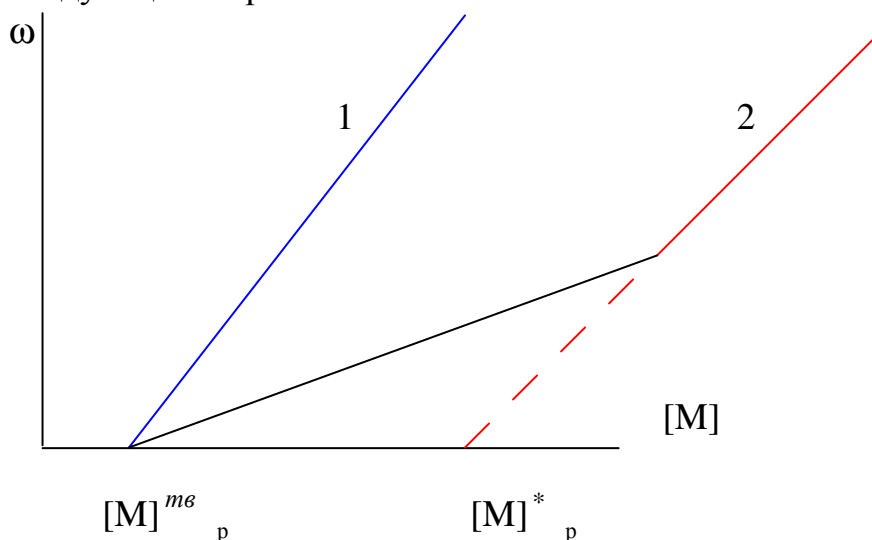
2) Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера.

Скорость полимеризации определяется соотношением

$$\omega = k_p [A^*] ([M] - [M]_p)$$

Если при полимеризации образуется твёрдый полимер, который выпадает в отдельную фазу, то следует учитывать две обратные реакции: между мономером и растворённым полимером и между мономером и твёрдым полимером.

При этом зависимость скорости полимеризации  $\omega$  от концентрации мономера  $[M]$  для гетерогенного процесса можно выразить графически следующим образом.



1. Скорость кристаллизации больше скорости роста цепи. Все активные центры будут находиться на поверхности твердого полимера. Тогда

$$\omega = k_p [A^*]^{m_6} ([M] - [M]_{p}^{m_6})$$

2. Скорость кристаллизации меньше скорости роста цепи.

$[M]_{p}^{m_6}$  и  $[M^*]_p$  - равновесные концентрации мономера соответственно по отношению к твердому и растворенному полимеру.

$$\omega = k_p^m [A^*] ([M] - [M]_{p}^m)$$

Правая часть прямой 2 соответствует области больших концентраций мономера.

Левая – уменьшения концентраций, когда скорость роста может стать меньше скорости кристаллизации.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### Получение разветвленных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина

#### 1. Цель работы

Получить полиэфир на основе фталевого ангидрида и глицерина, определить его состав, молекулярную массу и растворимость в различных растворителях.

#### 2. Содержание работы

Поликонденсация – ступенчатый процесс взаимодействия молекул, содержащих функциональные группы, приводящий в результате химического взаимодействия этих групп к образованию высокомолекулярного соединения и сопровождающийся в ряде случаев выделением низкомолекулярного вещества (воды, спирта, аммиака и т.д.).

В зависимости от характера взаимодействующих функциональных групп могут быть осуществлены различные типы реакций поликонденсации: полиэтерификация, полиамидирование, полисульфидирование, образование уретанов и др.

Для реакции поликонденсации характерно быстрое исчерпание исходных реагентов (мономеров) на сравнительно ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса полимера еще очень мала. Реакция поликонденсации протекает ступенчато через образование димеров, тримеров, тетрамеров и т.д., образовавшихся на начальной стадии реакции. Поэтому основной реакцией роста является взаимодействие  $n$ -меров. При

полимеризации же наряду с высокомолекулярным полимером, образующимся на начальной стадии, присутствует мономер. Молекулярная масса не зависит от степени завершенности реакции, которая влияет только на выход полимера. При поликонденсации образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершенности реакции (более 98%), и выход и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции. Поэтому при рассмотрении кинетики поликонденсации пользуются понятием «глубина превращения» – доля прореагировавших к данному времени функциональных групп.

Процесс поликонденсации может быть равновесным (обратимым) и неравновесным (практически необратимым). При равновесной поликонденсации наряду с реакцией роста полимерной цепи, протекают процессы ее распада под влиянием низкомолекулярных продуктов реакции, реакций межцепного обмена и других факторов.

При рассмотрении кинетики поликонденсации принимают, что реакционная способность функциональных групп одинакова, не зависит от размера молекул (принцип Флори, согласно которому активность реагирующих групп не зависит от длины присоединенной к ним части макромолекулы) и вязкости реакционной среды.

Скорость реакции поликонденсации можно выразить через скорость изменения концентрации одной из функциональных групп (А или В):

$$d[A]/dt = -d[B]/dt = k[A][B],$$

где  $k$  - константа скорости реакции;  $[A]$  и  $[B]$  - концентрации реагирующих групп в данный момент времени.

При эквимолекулярном соотношении реагирующих групп в любой момент времени  $[A] = [B]$ , тогда:

$$d[A]/dt = k[A]^2 \text{ или } -d[A]/[A]^2 = k dt.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от  $A_0$  до  $A$  и от нуля до данного времени  $t$  и вводя глубину превращения  $x$ , получим:

$$k \cdot t \cdot [A_0] = x/(1 - x), \quad (1)$$

где  $x = (A_0 - A)/A_0$ ;  $A_0$  - начальная концентрация функциональных групп в мономерах;  $A$  - текущая концентрация функциональных групп в продуктах взаимодействия мономеров.

Это уравнение справедливо для необратимых процессов и для начальных стадий обратимых процессов, когда можно пренебречь обратной реакцией.

Среднее число звеньев мономера, приходящееся на одну молекулу полимера в данный момент времени  $t$ , будет равно средней степени

поликонденсации в данный момент времени. Средняя степень поликонденсации образующегося полимера  $\bar{n}$  равна:

$$\bar{n} = A_0 / A = k \cdot t \cdot [A_0] + 1 = \frac{1}{1-x}, \quad (2)$$

где  $\bar{n}$  - среднечисленная степень поликонденсации, т.е. среднее число звеньев в макромолекуле.

Как видно из уравнения (2), величина  $\bar{n}$  линейно возрастает от времени. Однако при  $x > 0,99$ , наблюдается отклонение от линейной зависимости (рис.1). Высокомолекулярные продукты могут быть получены при степенях превращения  $x > 0,95$ , при меньших конверсиях образуются олигомерные соединения.

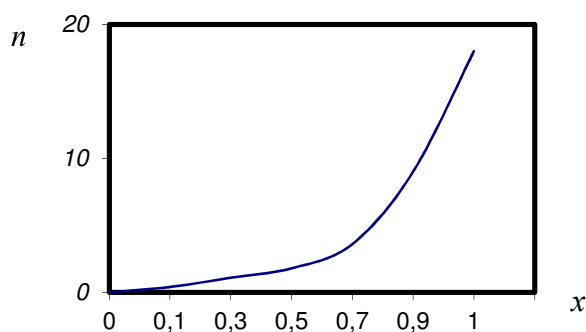


Рис.1. Зависимость степени линейной поликонденсации ( $\bar{n}$ ) от глубины их превращения ( $x$ )

Необходимое условие образования высокомолекулярных полимеров при линейной поликонденсации является эквивалентность реагирующих между собой исходных соединений. При избытке одного из исходных веществ все образовавшиеся макромолекулы будут иметь на концах цепи одинаковые функциональные группы, что приведет к остановке процесса поликонденсации. В случае неравенства функциональных групп в исходной смеси предельное значение  $\bar{n}$  при  $x=1$  определяют по уравнению

$$\bar{n} = (1+r)/(1-r),$$

где  $r = [A_0]/[B_0]$  - отношения начальных концентраций функциональных групп.

Выделяющиеся в процессе поликонденсации низкомолекулярные вещества способны реагировать с образовавшимися макромолекулами. Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации низкомолекулярного вещества выражается уравнением поликонденсационного равновесия

$$\bar{n} = \sqrt{k/[z]},$$

где  $[z]$  - концентрация низкомолекулярного вещества в реакционной системе;  $k$  - константа поликонденсационного равновесия.

Следовательно, для получения высокомолекулярных продуктов процесс необходимо проводить в условиях, когда в системе не накапливается низкомолекулярный продукт, т.е. в вакууме, при высокой температуре, в тонком слое реагирующих веществ.

### 3. Реактивы, приборы и посуда

*Реактивы:* фталевый ангидрид, глицерин (безводный), ацетон, 0,1 N раствор гидроксида калия.

*Приборы и посуда:* фарфоровый стакан, стеклянная воронка, баня со сплавом Вуда, тигли (6 шт.), контактный термометр, колбы Эрленмейера (3 шт.), шпатель, часовое стекло.

### 4. Порядок работы

1. Проведение поликонденсации фталевого ангидрида и глицерина.
2. Определение кислотного числа и молекулярной массы полимера в пробах реакционной смеси.
3. Построение кривых зависимости кислотных чисел и молекулярной массы от продолжительности поликонденсации.
4. Определение растворимости полиэфира.

### 5. Методика работы

В фарфоровый стакан помещают 11,0 г фталевого ангидрида и 6,7 г глицерина и прикрывают его опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают на воздушной бане или в бане со сплавом Вуда (возможна вазелиновая или силиконовая баня) до температуры 180°C и поддерживают эту температуру в течение двух часов. Затем реакционную смесь нагревают до 200-220 °C и выдерживают при этой температуре до образования полимера трудно растворимого в ацетоне. В процессе синтеза полиэфира отбирают пробы реакционной смеси для определения кислотного числа. Первую пробу отбирают сразу после плавления фталевого ангидрида, следующие через 15, 30, 45 мин и через 1, 2, 3 ч. Фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках воронки, перед отбором пробы его счищают в реакционный сосуд и тщательно перемешивают реакционную смесь. По мере отбора проб определяют в них кислотные числа.

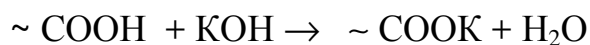
Затем определяют растворимость полученного полиэфира.

#### 5.1. Определение растворимости

Небольшие количества полиэфира (около 0,5 г) помещают в пробирки с шлифованными пробками. В каждую пробирку приливают по 5 см<sup>3</sup> растворителей различной природы и оставляют пробирки в штативе при комнатной температуре, периодически наблюдая за изменениями, происходящими в них. При этом возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание полимера.

## 5.2. Определение кислотного числа

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



В зависимости от растворимости полимера и применяемого растворителя используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителей можно применять спирт, ацетон, диоксан, воду, смеси органических растворителей и т.д.

Две навески полученного полиэфира (0,3 - 1,0 г), взвешенного с точностью до четвёртого знака, помещают в конические колбы, приливают 15 - 20 см<sup>3</sup> растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н. раствором KOH в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески полимера) и рассчитывают кислотное (К.Ч.). Из анализа результатов двух проб принимают среднее значение.

Кислотное число характеризуется количеством мг KOH, необходимым для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества:

$$\text{К.Ч.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 5,61}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - объем 0,1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см<sup>3</sup>;  $f$  - поправочный коэффициент 0,1 н. раствора KOH;  $g$  - навеска вещества, г; 0,00561 - титр 0,1 н. раствора KOH, г/см<sup>3</sup>.

## 6. Обработка результатов

### Определение молекулярной массы полиэфира.

Молекулярную массу полиэфира, имеющих карбоксильные и гидроксильные концевые группы, находят по кислотному и гидроксильному числам. В настоящей работе среднечисловая молекулярная масса определяется по кислотному числу по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.Ч.},$$

Обычно химический метод позволяет определить  $\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4$ .

Данные по определению кислотных чисел и молекулярной массы полиэфира вносят в таблицу 1.

Таблица 1

<i>№ п/п</i>	<i>Время от начала опыта, мин</i>	<i>Объем 0,1 н. раствора KOH, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup></i>	<i>Навеска полимера, г</i>	<i>Кислотное число</i>	<i>Молекулярная масса</i>

Данные наблюдений за растворимостью полученного полиэфира вносят в таблицу 2

Таблица 2

<i>Тип растворителя</i>	<i>Растворимость полиэфира</i>

На основании полученных данных строят кривые изменения кислотного числа и молекулярной массы от продолжительности поликонденсации.

Написать схему реакции образования разветвленного полиэфира, проанализировать изменение состава и молекулярной массы в ходе поликонденсации.

## 7. Содержание отчета

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть работы.
4. Описание методики проведения эксперимента.
5. Полученные и обработанные результаты эксперимента.
6. Схема проведенной реакции поликонденсации. Выводы по результатам эксперимента.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля

1. **Цель работы:** определить влияния температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса.

2. **Теоретическое содержание работы** (см. лабораторную работу №1)

*Влияние температуры на скорость реакции.*

Скорость химической реакции, в том числе и реакции поликонденсации, обычно растет с повышением температуры. Как показывает опыт, при повышении температуры на 10 °С скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

Уравнение Аррениуса (1) показывает зависимость скорости реакции от температуры.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (1)$$

где  $k$  - константа скорости реакции;  $T$  - абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E$  – энергия активации.

Энергию активации химической реакции можно определить как избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы вступить в химическую реакцию.

Интегрируя уравнение (1), взяв неопределенный интервал и принимая, что  $E$  есть величина постоянная, получим

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln C, \quad (2)$$

где  $\ln C$  – константа интегрирования.

Если в качестве переменных выбрать  $\ln k$  и  $1/T$  и значения их отложить на координатных осях (рис.2), то графически уравнение (2) выразится прямой линией. Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат, соответствует  $\ln C$ , а тангенс угла наклона прямой  $\operatorname{tg} \alpha = -E/R$  (3). Равенство (3) позволяет определить энергию активации химической реакции.

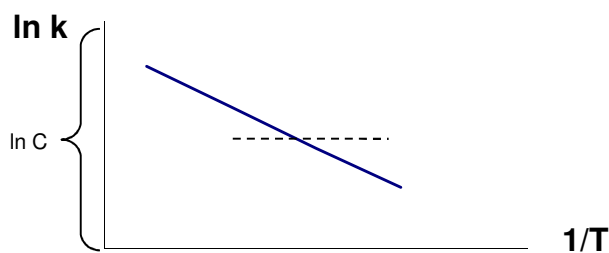


Рис.2. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции ( $\ln k$ ) от обратной температуры ( $1/T$ )

### 3. Реактивы приборы и посуда

*Реактивы:* адипиновая кислота, диэтиленгликоль, *n*-толуолсульфокислота, этиловый спирт, ацетон, диметилформаид, гидроксид калия (0,1 н. водный или спиртовой раствор), фенолфталеин.

*Приборы и посуда:* трехгорлая колба емкостью 100 см<sup>3</sup> с механической мешалкой, контактный термометр на 200 °С, обратный холодильник, трубка для ввода инертного газа (азота), силиконовая или вазелиновая бани, химические стаканы или колбы Эрленмейера емкостью 100 см<sup>3</sup> - 16-20 шт., резиновая груша со стеклянным капилляром длиной 20 см и внутренним диаметром 6-8 мм, шпатель, часовое стекло.

### 4. Порядок работы

1. Проведение поликонденсации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля при различных температурах.
2. Определение концентрации реагирующих веществ в пробах реакционной смеси.
3. Построение кинетических кривых поликонденсации.
4. Определение энергии активации поликонденсации.

### 5. Методика работы

В реакционную колбу помещают 4,75 см<sup>3</sup> (0,05 моль) диэтиленгликоля, 7,3 г (0,05 моль) адипиновой кислоты и 0,076 г (0,4 моль) *n*-толуолсульфокислоты. Колбу помещают в предварительно нагретую баню и собирают установку для проведения поликонденсации, представленную на рис.3.

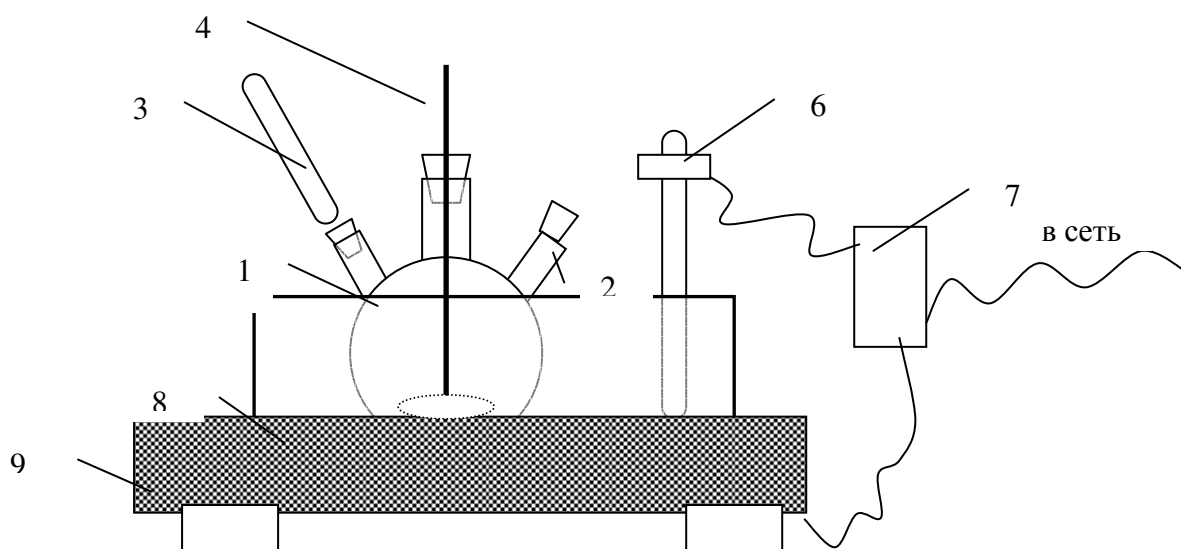


Рис. 3. Схема установки для проведения поликонденсации.

1- трехгорлая колба; 2- трубка для подачи инертного газа; 3-обратный холодильник; 4- мешалка; 5- электромотор; 6-контактный термометр; 7- реле контактного термометра; 8- силиконовая или вазелиновая баня; 9- электроплитка с закрытой спиралью.

Проводят поликонденсацию при 160°С. Один из отводов колбы соединяют с обратным холодильником, в другой – через трубку подают ток инертного

газа. Отвод, через который подают инертный газ, служит также для отбора проб. В процессе поликонденсации после плавления исходных веществ через определенные промежутки времени отбирают пробы для определения концентрации СООН-групп.

Первую пробу отбирают через 30 мин, а затем через каждые 10-15 мин в течение 2-2,5 часов от начала реакции поликонденсации.

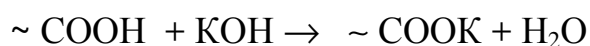
Во время отбора проб мешалку останавливают. В стеклянный капилляр набирают примерно 1 см<sup>3</sup> реакционной смеси и быстро выдувают ее в предварительно взвешенный с точностью до 0,001 г стакан (или колбу) емкостью 100 см<sup>3</sup>. Затем определяют в пробе содержания карбоксильных групп в соответствии с п.б.1

Аналогично проводят поликонденсацию при 170 и 180 °С.

## 6. Обработка результатов

### 6.1. Определение содержания карбоксильных групп

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп со щелочью:



В зависимости от растворимости полимера и применяемого растворителя используют спиртовой или водный раствор щелочи.

Стакан с пробой реакционной массы охлаждают на воздухе и снова взвешивают с точностью до 0,001 г. Затем в стакан наливают 10 см<sup>3</sup> диметилформамида (или ацетона), растворяют полимер и титруют 0,1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески полимера).

Содержание карбоксильных групп (А, %) определяют по формуле

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см<sup>3</sup>;

$f$  - поправочный коэффициент 0,1 н. раствора КОН;

$g$  - навеска вещества, г;

0,0045 – количество СООН-групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н. раствора КОН, г.

### 6.2. Построение кинетических кривых и определение энергии активации поликонденсации

Для построения кинетических кривых поликонденсации необходимо рассчитать среднюю степень поликонденсации  $\bar{n}$ . Среднюю степень поликонденсации можно определить по формуле:

$$\bar{n} = A_0 / A,$$

где  $A_0$  - начальная концентрация СООН-групп в реакционной массе;  $A$  - текущая концентрация СООН-групп в продукте взаимодействия адипиновой кислоты и диэтиленгликоля.

Начальную концентрацию карбоксильных групп ( $A_0$ , %) в реакционной массе можно определить, руководствуясь методикой описанной в п. 6.1. Для этого необходимо отобрать пробу реакционной массы сразу после того, как смесь компонентов, загруженных в трехгорлую колбу, расплавилась и стала гомогенной. Кроме того, начальную концентрацию карбоксильных групп можно рассчитать теоретически, пользуясь уравнением:

$$A_0 = \frac{2 M_{\text{к.г.}} \cdot m_{\text{а.к.}}}{M_{\text{а.к.}} \cdot m} \times 100,$$

где  $M_{\text{к.г.}}$  - молекулярная масса СООН-групп;  $m_{\text{а.к.}}$  - масса адипиновой кислоты, взятой для синтеза, г;  $M_{\text{а.к.}}$  - молекулярная масса адипиновой кислоты;  $m$  - суммарная масса всех компонентов, взятых для синтеза, г.

На основании экспериментальных данных строят график зависимости  $\ln$  от времени. По тангенсу угла наклона полученной прямой находят константу скорости реакции, которую определяют при двух - четырех температурах. Далее строят зависимость  $\lg k = f(1/T)$ . Тангенс угла наклона полученной прямой численно равен  $E/R$ , т.е.  $E = \text{tg}\alpha \cdot R$ , кДж/моль,  $E = 19,15 \cdot \text{tg}\alpha$ , кДж/моль.

### 6.3. Задание

Написать схему реакции образования полиэфира и объяснить влияние температуры на степень завершенности поликонденсации.

## 7. Содержание отчета

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть работы.
4. Описание методики проведения эксперимента.
5. Полученные и обработанные результаты эксперимента.
6. Схема проведенной реакции поликонденсации. Выводы по результатам эксперимента.

## Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации

### 1. Цель работы

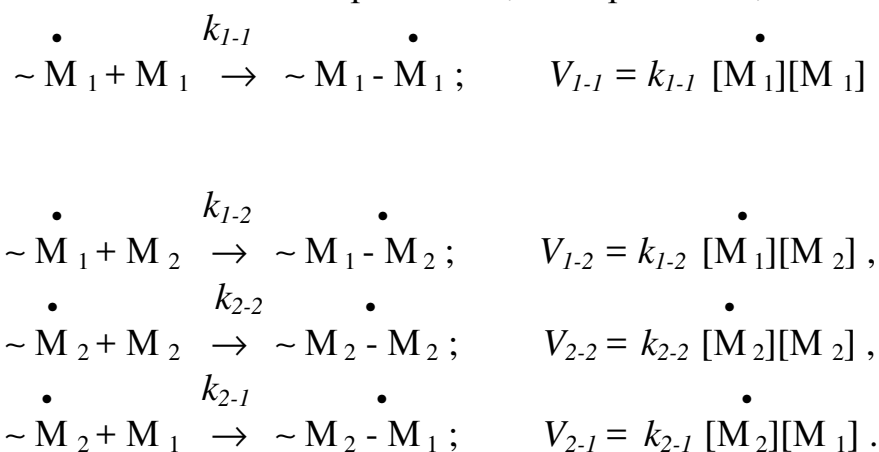
Определить константы сополимеризации стирола с метакриловой кислотой по методу Майо-Льюиса.

### 2. Содержание работы

Подбором исходных мономеров при сополимеризации и изменением их соотношения, варьированием условий проведения синтеза и степени конверсии можно получать сополимеры с различными характеристиками (средний состав и неоднородность макромолекул по составу, среднее значение молекулярных масс и молекулярно-массовое распределение, химическое строение макромолекул). В зависимости от условий синтеза могут быть получены статистические сополимеры, альтернативные сополимеры и блочные сополимеры.

Состав сополимеров, получаемых методами полимеризации, может существенно отличаться от состава исходной смеси мономеров. Это связано не только с различной активностью мономеров, но может определяться механизмом полимеризации, природой среды и активного центра.

Рассмотрим изменение состава сополимера в ходе полимеризации на примере радикального процесса, считая, что приводимый ниже ход рассуждений в равной степени относится и к ионным процессам сополимеризации. Если допустить, что реакционная способность активного центра зависит только от природы последнего звена, то можно предположить четыре возможные реакции роста цепи, каждая из которых характеризуется своей константой сополимеризации  $k_i$  и скоростью  $V_i$ :



Примем допущение, что в стационарном периоде процесса скорости расходования радикалов типа  $\sim M_1^\bullet$  и  $\sim M_2^\bullet$  близки, т.е.  $V_{1-2} = V_{2-1}$ , откуда

$$\frac{[M_1^\bullet]}{[M_2^\bullet]} = \frac{k_{2-1}[M_1]}{k_{1-2}[M_2]}.$$

Тогда общая скорость присоединения  $M_1$  и  $M_2$  к растущей цепи равна сумме индивидуальных скоростей:

$$-d[M_1]/dt = k_{1-1}[M_1][M_1^\bullet] + k_{2-1}[M_2][M_1^\bullet], \quad (1)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{2-2}[M_2][M_2^\bullet] + k_{1-2}[M_1][M_2^\bullet]. \quad (2)$$

Следовательно, дифференциальный или «мгновенный» состав сополимера определяется соотношением:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{k_{1-1}[M_1^\bullet][M_1] + k_{2-1}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{2-2}[M_2^\bullet][M_2] + k_{1-2}[M_1^\bullet][M_2]} \quad (3)$$

Исключив из этого уравнения значения концентраций активных центров, получаем уравнение Майо - Льюиса (уравнение состава сополимера):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (4)$$

где  $r_1 = k_{1-1}/k_{1-2}$ ;  $r_2 = k_{2-2}/k_{2-1}$  - константы сополимеризации или относительные активности мономеров при присоединении к «своему» и «чужому» радикалам.

$m_1$ ,  $m_2$  и  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  - соответственно мольные концентрации мономеров  $M_1$  и  $M_2$  в макромолекулах сополимера и в исходной реакционной смеси.

Уравнение Майо - Льюиса, описывающее состав сополимера, образовавшегося из данной смеси исходных мономеров справедливо при бесконечно малых степенях превращения (< 5 %) , т.е. при получении низкомолекулярных сополимеров.

При радикальных процессах  $r_1$  и  $r_2$  мало зависят от природы инициатора, характера среды и температуры. При сополимеризации по ионному механизму на значения  $r_1$  и  $r_2$  определяющее влияние оказывает тип катализатора, полярность среды, наличие полярных примесей.

Зависимость дифференциального состава сополимера от соотношения мономеров в полимеризуемой смеси обычно выражается в виде диаграммы, а форма кривой зависит от значений констант сополимеризации (рис.1).

#### **Частные случаи уравнения состава сополимера.**

Система, в которой  $r_1 = r_2 = 1$ , следовательно,

$m_1 / m_2 = [M_1] / [M_2]$ , т.е. все четыре реакции роста цепи протекают с равными скоростями. В этом случае состав сополимера отвечает составу смеси мономеров во всем интервале соотношений (см. рис. 1, кривая 5). Такая

сополимеризация получила название *азеотропной*. Мономерные звенья в цепи сополимера располагаются случайно.

В случае, если  $r_1 < 1$  и  $r_2 < 1$ , радикалы предпочтительно присоединяют «чужие» мономеры (см. рис.4., кривая 3).

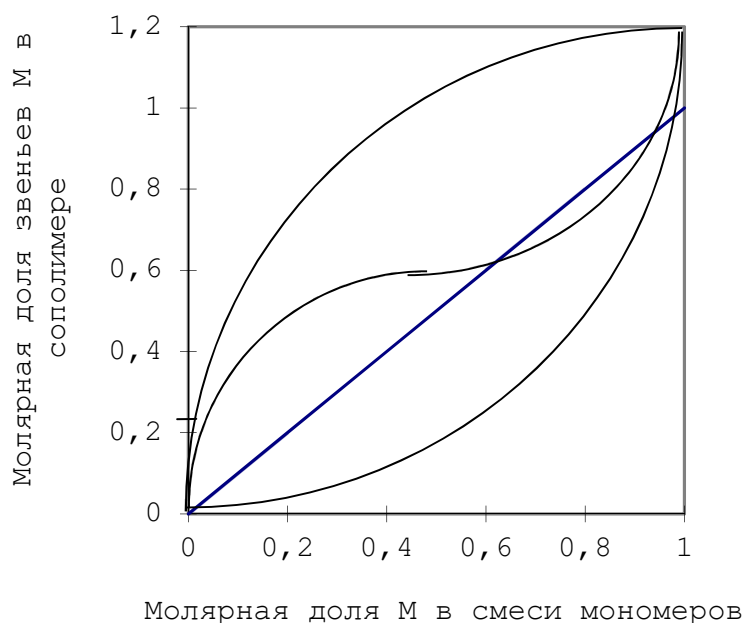
Если  $r_1 > 1$  и  $r_2 > 1$ , то в этом случае протекает раздельная гомополимеризация мономеров в смеси (см. рис.4., кривая 4).

В точке пересечения кривых 3 и 4 с диагональю (азеотропной линией) состав сополимера равен составу исходной мономерной смеси. В точке азеотропности  $m_1 / m_2 = 1 - r_1 / 1 - r_2$ .

В отсутствии азеотропного состава возможно несколько разновидностей сополимеризации в зависимости от соотношения  $r_1$  и  $r_2$ .

1. *Статистические сополимеры*, при  $r_1 r_2 = 1$  (идеальная сополимеризация) обе растущие частицы в одинаковой мере могут присоединять мономеры разного типа:  $r_2 = 1 / r_1$ .

При этом распределение мономерных звеньев по цепи полимеров имеет статистический (случайный) характер.



- 1** -  $r_1 < 1, r_2 > 1$ ; **2** -  $r_1 > 1, r_2 < 1$ ; **3** -  $r_1 < 1, r_2 < 1$ ;  
**4** -  $r_1 > 1, r_2 > 1$ ; **5** -  $r_1 = r_2 = 1$

*Рис.4.* Зависимость дифференциального состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси и их относительных активностей.

При статистической сополимеризации чаще всего встречаются случаи  $r_1 > 1, r_2 < 1$  или  $r_1 < 1, r_2 > 1$ , т.е. когда один из мономеров обладает более высокой активностью по отношению к обоим растущим центрам. В первом случае сополимер обогащается звеньями  $M_1$  (кривая 1 на рис.4), во втором - звеньями  $M_2$  (кривая 2 на рис.4). Подобные системы не образуют азеотропных

смесей ни при каком соотношении, и кривая состава не пересекает линию азеотропа.

2. *Альтернативные сополимеры.* При условии  $r_1 = r_2 = 0$ , следовательно,  $m_1 / m_2 = 1$ , звенья разного типа регулярно чередуются по цепи.

3. *Блочные сополимеры.* Если  $r_1 r_2 > 1$  или  $r_1$  и  $r_2$  больше единицы, то наблюдается склонность к образованию блоксополимеров, но при очень высоких значениях  $r_1$  или  $r_2$ , наряду с блоксополимерами, обязательно образуются и гомополимеры.

По уравнению (4) на основании известных констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  и по составу исходной мономерной смеси рассчитывают мольный состав сополимера.

Одним из методов определения констант сополимеризации является метод Майо - Льюиса (метод пересечений). Для определения констант сополимеризации используют уравнение (4), решая его относительно  $r_2$  :

$$r_2 = ([M_1]/[M_2]) \cdot [m_1/m_2(1+[M_1]r_1/[M_2]) - 1] \quad (5)$$

Для нахождения значений  $r_1$  и  $r_2$  определяют составы сополимеров для различных соотношений мономеров в исходной смеси (не менее трех). Затем по уравнению (5) рассчитывают  $r_2$  задаваясь произвольно выбранным значением  $r_1$ . Каждая сопряженная пара значений  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  с  $[m_1]$ ,  $[m_2]$  дает прямую линию в системе координат  $r_1 - r_2$ . По координатам точки пересечения нескольких прямых определяют константы  $r_1$  и  $r_2$ . Вследствие погрешностей опытов и анализов (на основании которых определяют  $m_1$  и  $m_2$ ) эти прямые, как правило, не пересекаются в одной точке, а ограничивают некоторую наиболее вероятную область значений  $r_1$  и  $r_2$ , в которой можно рассчитать средние значения (рис.5). За истинные значения  $r_1$  и  $r_2$  принимают координаты центра треугольника, образованного пересечением прямых.

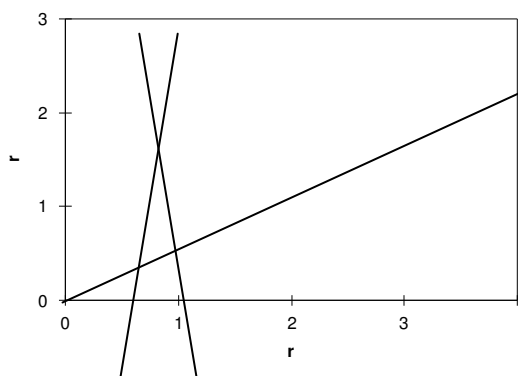


Рис.5. Графический способ определения констант сополимеризации



### 3. Реактивы, приборы и посуда

*Реактивы:* стирол, метакриловая кислота, азобисизобутиронитрил, толуол, петролейный эфир или гексан, диметилфомамид, азот или аргон, 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

*Приборы:* термостат, вакуум-сушильный шкаф, весы торсионные, весы аналитические.

*Посуда:* ампулы или пробирки со штифтами (3 шт.), пипетки на 10 см<sup>3</sup> (2 шт.), стаканы химические емкостью 100 см<sup>3</sup> (3 шт.), палочки стеклянные (3 шт.), часовое стекло (3 шт.), колбы конические (3 шт.), пробирка емкостью 10 см<sup>3</sup>, шпатель.

### 4. Порядок работы

1. Проведение радикальной сополимеризации смесей стирола с метакриловой кислотой различного состава в толуоле.

2. Определение состава сополимера по содержанию карбоксильных групп.

3. Расчет констант сополимеризации.

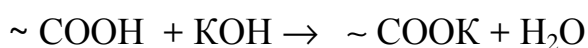
### 5. Методика проведения работы.

В три тщательно вымытые, высушенные и пронумерованные ампулы (или пробирки с пришлифованными пробками) помещают по 0,025 г (0,5 % мас.) инициатора – азобисизобутиронитрила и приливают по 5 см<sup>3</sup> смеси стирола и метакриловой кислоты (МАК) следующих мольных составов: 1/4, 1/2, 4/1. Работу можно выполнить с другими соотношениями мономеров - 1/3, 1/1, 3/1 и 1/2, 1/1, 2/1. Затем в каждую ампулу добавляют по 5 см<sup>3</sup> толуола. После растворения инициатора содержимое ампул продувают инертным газом (азотом или аргоном), запаивают или закрывают стеклянными пробками и помещают в термостат, нагретый до 60 °С. Реакцию проводят до достижения системой сиропообразного состояния (примерно 10-30 мин.). Затем ампулы быстро охлаждают водопроводной водой до комнатной температуры; вскрывают и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с осадителем (петролейный эфир или гексан). Пустую ампулу споласкивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан с осажденным полимером. Осадок полимера отделяют от раствора декантацией, промывают свежей порцией осадителя и сушат на предварительно взвешенном часовом стекле в вакуум – сушильном шкафу до постоянной массы.

Состав сополимера определяют по содержанию карбоксильных групп.

#### 5.1. Определение содержания карбоксильных групп

Определение основано на взаимодействии карбоксильных групп МАК со щелочью:



В зависимости от растворимости полимера и применяемого растворителя используют спиртовой или водный раствор щелочи. В качестве растворителей можно применять спирт, ацетон, диоксан, воду, смеси органических растворителей и т.д.

Две навески полученного и отсушенного сополимера (0,3-1,0 г), взвешенного с точностью до четвертого знака, помещают в конические колбы, приливают 15 - 20 см<sup>3</sup> растворителя и после растворения оттитровывают 0,1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно ставят контрольный опыт (без навески полимера) и рассчитывают содержание карбоксильных групп (X). Из анализа результатов двух проб принимают среднее значение.

Содержание карбоксильных групп (в %) определяют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g},$$

где  $V_1$  и  $V_2$  - объем 0,1 н. раствора КОН, израсходованного на титрование пробы с навеской полимера и контрольной пробы, см<sup>3</sup>;

$f$  - поправочный коэффициент 0,1 н. раствора КОН ;

0,0045 - количество COOH - групп, соответствующее 1 см<sup>3</sup> точно 0,1 н. раствора КОН, г;

$g$  - навеска вещества, г.

*Все работы с растворителями и выделение полимера проводить под тягой.*

## 6. Обработка результатов

Состав сополимера по содержанию функциональных групп рассчитывают по формуле

$$x_1 = X \cdot A_1 / A_{\text{ф.г.}},$$

где  $x_1$  - содержание мономера  $M_1$  в сополимере, % мас.;

$A_1$  - молекулярная масса мономера  $M_1$  ;

$A_{\text{ф.г.}}$  - молекулярная масса функциональной группы;

$X$  - содержание функциональных групп, %.

Например, состав сополимера, содержащего карбоксильные группы метакриловой кислоты (МАК), рассчитывают по формуле

$$x_{\text{МАК}} = X \cdot 86,09 / 45.$$

Содержание мономера  $M_2$  в сополимере равно:  $100 - x_1 = x_2$  .

Пересчет состава сополимера из % мас. в % мол. проводят по формулам

:

$$m_1 = (x_1/A_1) \cdot 100 / (x_1/A_1 + x_2/A_2),$$

$$m_2 = (x_2/A_2) \cdot 100 / (x_1/A_1 + x_2/A_2),$$

где  $x_1$  и  $x_2$  - содержание мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , % мас.;  
 $m_1$ ,  $m_2$  - содержание мономеров  $M_1$  и  $M_2$ , % мол.;  
 $A_1$  и  $A_2$  - молекулярные массы мономеров  $M_1$  и  $M_2$ .

Данные расчета вносят в табл.3.

Таблица 3

№ n/n	Состав исходной смеси		Выход сополимера		Состав сополимера, % (мол.)		
	$M_1/M_2$ , моль	% (мол.)		g	%	[ $m_1$ ]	[ $m_2$ ]
		[ $M_1$ ]	[ $M_2$ ]				

По мольной доле каждого мономера в исходной смеси и составу сополимера для трех соотношений компонентов рассчитывают константы сополимеризации по методу Майо - Льюиса [ уравнение (4) ] .

Результаты вносят в табл.4.

Таблица 4

№ n/n	[ $M_1$ ]/[ $M_2$ ]	[ $m_1$ ]/[ $m_2$ ]	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$

На основании полученных данных строят график зависимости  $r_1 = f(r_2)$  и по пересечению прямых определяют значения констант сополимеризации. Рассчитывают произведение  $r_1 \cdot r_2$  и оценивают характер чередования звеньев мономеров в сополимере.

## 7. Содержание отчета

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Содержание работы с указанием задания. Теоретические положения к данной работе объемом 1-2 стр.
4. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.
5. Выводы по результатам эксперимента.

## Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой и оценка констант сополимеризации

### 1. Цель работы

Определить константы сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой по методу Файмана - Росса.

### 2. Содержание работы

Все способы определения констант сополимеризации мономеров заключаются в экспериментальном определении составов сополимеров, полученных для нескольких смесей мономеров  $M_1$  и  $M_2$ . Поскольку определение дифференциального состава сополимера при различных степенях превращения представляет значительные трудности, обычно процесс сополимеризации обрывают при малых степенях превращения (менее 5 %).

Метод Файмана - Росса (метод наклонной прямой) отличается от метода Майо - Льюиса тем, что уравнение состава сополимера

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}, \quad (1)$$

преобразуют к виду

$$(F/f) \cdot (f - 1) = r_1 \cdot (F^2/f) - r_2, \quad (2)$$

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

Определяют составы сополимеров для различных соотношений мономеров в исходной смеси (не менее трех). Затем по данным эксперимента строят график зависимости  $(F/f) \cdot (f - 1)$  от  $F^2/f$ .

Каждый опыт (т.е. пара значений  $F$  и  $f$ ) дает точку на этом графике, а серия опытов – прямую. Угловым коэффициентом прямой соответствует значению  $r_1$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, – значению  $r_2$  с обратным знаком.

Уравнение состава сополимера Майо - Льюиса и основанные на нем методы Файмана - Росса и Майо - Льюиса могут быть использованы для описания большого числа мономерных систем. Однако существенным ограничением применению этих методов является образование низкомолекулярных продуктов ( $M_n \ll 10^4$ ), влияние на состав сополимера предконцевого звена и более удаленных от конца цепи звеньев у макрорадикала, обратимость процесса сополимеризации, протекание его в гетерофазных условиях, сополимеризация, осложненная процессами комплексообразования и др.

### 3. Реактивы, приборы, посуда

*Реактивы:* метилметакрилат, метакриловая кислота, азобисизобутиронитрил, диоксан, петролейный эфир или гексан, азот или аргон, 0,1 н. спиртовой раствор КОН.

*Приборы:* весы аналитические, весы торсионные, термостат, вакуум-сушильный шкаф.

*Посуда:* ампулы или пробирки со стеклянными пробками (4 шт.), пипетки на 10 см<sup>3</sup> (2 шт.), стаканы химические емкостью 100 см<sup>3</sup> (4 шт.), стеклянные палочки (4 шт.), часовое стекло (4 шт.), колбы конические с шлифованными крышками (4 шт.).

### 4. Порядок работы

1. Проведение радикальной сополимеризации смесей метилметакрилата с метакриловой кислотой различного состава в диоксане.
2. Определение состава сополимера по содержанию карбоксильных групп.
3. Расчет констант сополимеризации.

### 5. Методика работы

В четыре тщательно вымытые и высушенные ампулы (или пробирки) помещают по 0,025 г инициатора азобисизобутиронитрила и приливают по 5 см<sup>3</sup> смеси метилметакрилата и метакриловой кислоты следующих мольных составов: 4/1, 3/2, 2/3, 1/4. (Работу можно выполнить с другими соотношениями мономеров: 1/3, 1/1, 3/1, и 1/2, 1/1, 2/1.) Затем в каждую ампулу добавляют по 5 см<sup>3</sup> диоксана. Смеси перемешивают до растворения инициатора, затем ампулы или пробирки продувают инертным газом, запаивают или закрывают стеклянными пробками и помещают в термостат при 60 °С. Сополимеризацию проводят до степени конверсии 5-10 %, которую определяют по достижению реакционной системой сиропообразного состояния (примерно 10-30 мин). Затем ампулы извлекают из термостата, быстро охлаждают водопроводной водой до комнатной температуры, осторожно вскрывают и содержимое медленно выливают при перемешивании в стакан с порцией (20-30 см<sup>3</sup>) осадителя (петролейный эфир или гексан). Ампулы споласкивают небольшим количеством осадителя, который также выливают в стакан с осажденным полимером. Осадок полимера декантируют, тщательно промывают свежей порцией осадителя и сушат на предварительно взвешенном часовом стекле в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 30-40 °С.

Содержание метакриловой кислоты в сополимере определяют по содержанию карбоксильных групп (см. работу №3).

Результаты заносят в табл.5.

Таблица 5

№ n/n	Состав исходной смеси		Выход сополимера		Состав сополимера, % (мол.)		
	$M_1/M_2,$ моль	% (мол.)		$z$	%	$[m_1]$	$[m_2]$
		$[M_1]$	$[M_2]$				

### 5.Обработка результатов

По данным эксперимента для каждого опыта по уравнению состава сополимера (2) рассчитывают значения  $F^2 / f = x$  и  $(F / f)(f - 1) = y$ . Результаты вносят в табл.6.

Таблица 6

№ n/n	$F = [M_1]/[M_2]$	$f = [m_1]/[m_2]$	$(F / f)(f - 1) = y$	$F^2 / f = x$

На основании полученных данных строят график зависимости  $y = \varphi(x)$ .

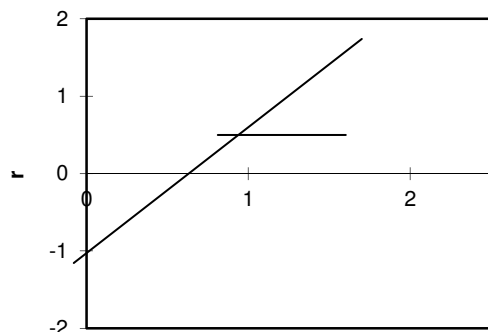


Рис.6. График зависимости  $(F/f) \cdot (f - 1)$  от  $F^2/f$ .

Угловой коэффициент прямой соответствует значению  $r_1$  ( $r_1 = \operatorname{tg} \alpha$ ), а отрезок, отсекаемый на оси ординат, - значению  $r_2$  с обратным знаком (рис.6).

На основании рассчитанных констант сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой сделать вывод о сравнительной активности исследованных мономеров при сополимеризации и характере распределения звеньев в цепи сополимера.

### 6. Содержание отчета

1. Название работы.
2. Цель работы.

3. Содержание работы с указанием задания. Основные теоретические положения к данной работе (объем 1-2 стр.).
4. Методика проведения эксперимента и обработка результатов.
5. Выводы по результатам эксперимента.

### 2.5. Контрольные вопросы к лабораторным работам №1-4

Контрольные вопросы к лабораторной работе №1

1. Указать отличия реакции поликонденсации от полимеризации.
2. Уравнение скорости реакции поликонденсации, чем определяется скорость реакции поликонденсации.
3. При каких условиях возможно получение высокомолекулярного полиэфира.
4. Степень поликонденсации. Выражение степени поликонденсации для различных условий проведения реакции.
5. «Глубина превращения» - смысл данного понятия. Зависимость молекулярной массы от степени поликонденсации и глубины превращения

Контрольные вопросы к лабораторной работе №2

1. Указать отличия реакции поликонденсации от полимеризации.
2. Уравнение скорости реакции поликонденсации, чем определяется скорость реакции поликонденсации.
3. При каких условиях возможно получение высокомолекулярного полиэфира.
4. Степень поликонденсации. Выражение степени поликонденсации для различных условий проведения реакции.
5. «Глубина превращения» - смысл данного понятия. Зависимость молекулярной массы от степени поликонденсации и глубины превращения.
6. Как определить энергию активации процесса поликонденсации?

Контрольные вопросы к лабораторной работе №3

1. Привести схему реакции роста цепи Майо - Льюиса для сополимеризации мономеров  $M_1$  и  $M_2$ . Уравнение состава сополимера.
2. Какие факторы могут оказывать влияние на состав сополимера.
3. Что такое дифференциальный состав сополимера.
4. Константы сополимеризации, что они характеризуют.
5. Привести частные случаи уравнения состава сополимера.
6. Условия протекания азеотропной полимеризации.
7. Методы определения констант сополимеризации при небольших степенях превращения.

Контрольные вопросы к лабораторной работе №4

1. Типы сополимеров в зависимости от распределения звеньев различной природы в макромолекуле.

2. Схема реакции роста цепи при бинарной сополимеризации и уравнение состава сополимера Майо-Льюиса.
3. Типы сополимеризации. Кривые состава сополимера при различных значениях констант сополимеризации.
4. Идеальная сополимеризация.
5. Сополимеризация с тенденцией к чередованию звеньев. Азеотропная сополимеризация.
6. Влияние эффекта сопряжения и полярности заместителей на реакционную способность мономеров в радикальной сополимеризации.
7. Методика экспериментального определения констант сополимеризации.

### 3. Тестовые задания для подготовки к промежуточной аттестации

Вопрос 1

Как можно выразить скорость реакции поликонденсации?

- 1) через эквимолекулярное соотношение реагирующих групп
- 2) через скорость изменения концентрации одной из функциональных групп
- 3) *через текущую концентрацию функциональных групп*

Вопрос 2

Выберите уравнение, выражающее поликонденсационное равновесие

- 1)  $\bar{n} = \sqrt{k/[z]}$
- 2)  $k \cdot t \cdot [A_0] = x/(1 - x)$
- 3)  $F = [M_1] / [M_2]$

Вопрос 3

Реакция поликонденсации протекает через образование димеров, тримеров, тетрамеров и т.д

- 1) параллельно
- 2) ступенчато
- 3) последовательно

Вопрос 4

Что выражает уравнение Аррениуса в кинетике полимеризационных и поликонденсационных процессов

- 1) зависимость скорости реакции от температуры
- 2) зависимость скорости реакции от концентрации
- 3) зависимость скорости реакции от энергии активации



### Вопрос 5

Что необходимо рассчитать для построения кинетических кривых поликонденсации

- 1) среднюю степень поликонденсации
- 2) среднюю вязкость
- 3) скорость реакции

### Вопрос 6

Состав сополимеров, получаемых методами полимеризации

- 1) может существенно отличаться от состава исходной смеси мономеров
- 2) не может существенно отличаться от состава исходной смеси мономеров
- 3) должен быть одинаковым

### Вопрос 7

Уравнение Майо - Льюиса выражает

- 1) концентрацию реагирующих мономеров
- 2) степень сополимеризации
- 3) состав сополимера

### Вопрос 8

При рассмотрении кинетики поликонденсации пользуются понятием «глубина превращения», которая характеризуется

- 1) долей прореагировавших к данному времени функциональных групп
- 2) степенью поликонденсации
- 3) выходом полимера

### Вопрос 9

Ступенчатый процесс взаимодействия молекул, содержащих функциональные группы, приводящий в результате химического взаимодействия этих групп к образованию высокомолекулярного соединения и сопровождающийся в ряде случаев выделением низкомолекулярного вещества

- 1) полимеризация
- 2) поликонденсация
- 3) сополимеризация

### Вопрос 10

Метод Файмана – Росса в кинетике и термодинамике высокомолекулярных соединений позволяет

- 1) определить константы сополимеризации
- 2) рассчитать скорость полимеризации
- 3) рассчитать выход полимера

### Вопрос 11

Приведите уравнение изобарно – изотермического потенциала реакционной системы:

- 1)  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- 2)  $\Delta G \cong \Delta H / (1 - x)$
- 3)  $\int_{F1^0}^{F1} [dF1 / (f1 - F1)]$

### Вопрос 12

Какими способами пользуются для определения констант сополимеризации

- 1) графическими
- 1) аналитическими
- 2) теоретическими

### Вопрос 13

Что означает понятие "глубина превращения" в кинетике поликонденсации

- 1) доля прореагировавших к данному времени функциональных групп
- 2) концентрация катализатора к данному времени
- 3) время реакции

### Вопрос 14

Высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат мономерные звенья разных типов

- 1) полимер
- 2) сополимер
- 3) мономер

### Вопрос 15

Химические реакции функциональных групп макромолекул или отдельных атомов основной цепи, в ходе которых длина и строение скелета макроцепи сохраняются, но изменяются состав и строение боковых групп

- 1) поликонденсация
- 2) полимеризация
- 3) полимераналогичные превращения

## 4. Комплект заданий оценочного средства «Контрольная работа».

### Темы:

1. Соплимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой. Расчет констант сополимеризации методом Майо-Льюиса. Использование  $\epsilon$ -капролактама для вулканизации и модификации эластомеров.
2. Соплимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой. Расчет констант сополимеризации интегральным методом (при степени

- превращения больше 10%). Резорцино-формальдегидные полимеры. Получение, свойства и применение.
3. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой. Расчет констант сополимеризации методом Файнмена-Росса. Полиэтилентерефталат. Свойства, области применения.
  4. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией фталевого ангидрида и глицерина. Определить энергию активации процесса. Определить константу скорости реакции. Полипирометиллитимид. Схема получения полимера на основе пирометиллитовой кислоты и 4,4'-диаминдифенилоксида. Свойства, области применения.
  5. Получение линейного полиэфира поликонденсацией фталевой кислоты и глицерина. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации. Определить энергию активации. Аминосмолы. Схемы реакций карбаминоформальдегидных, меламиноформальдегидных и анилиноформальдегидных смол. Свойства.
  6. Получение линейного полиэфира поликонденсацией фталевой кислоты и глицерина. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации. Определить энергию активации процесса. Полиформальдегид. Получение, свойства, применение.
  7. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой. Расчет констант сополимеризации методами Майо-Льюиса и Файнмена-Росса. Сравнение констант сополимеризации, полученных двумя методами. Полиакрилонитрил. Свойства, применение.
  8. Получение линейного полиэфира поликонденсацией фталевой кислоты с диэтиленгликолем. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации. Определить энергию активации процесса. Полиформальдегид. Получение, свойства, области применения.
  9. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой. Расчет констант сополимеризации методами Майо-Льюиса и Файнмена-Росса. Сравнение констант сополимеризации, полученных двумя методами. Полиакрилонитрил. Получение, условия полимеризации, свойства, применение.
  10. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой. Расчет констант сополимеризации методом Файнмена-Росса. Ненасыщенные полиэфирные смолы: полималеинаты, полифумираты, полиэфиракрилаты, форполимеры аллиловых эфиров. Свойства, применение.
  11. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса. Эпоксидные смолы. Получение, свойства, применение.
  12. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса. Литьевые полиуретаны. Свойства, применение.

13. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса. Кремнийорганические полимеры. Получение, свойства, применение.

14. Получение линейных полиэфиров поликонденсацией адипиновой кислоты и диэтиленгликоля. Определить влияние температуры на скорость поликонденсации и оценить энергию активации процесса. Ненасыщенные полиэфирные смолы:

полималеинаты и полифумираты, полиэфиракрилаты. Схема получения, свойства, применение.

### 5. Вопросы к промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

1. Для чего необходимы термодинамические расчеты? Какие параметры технологического процесса можно определить с помощью термодинамических расчетов?

2. Каким образом можно определить тепловой эффект реакции полимеризации

алкенов? От чего тепловой эффект диссоциации двойной связи в алкенах? Как изменяется энтальпия системы при полимеризации?

3. Каким образом влияет объем заместителя на тепловой эффект реакции,

4. Каким образом влияют заместители с положительным и отрицательным индукционным эффектом на тепловой эффект реакции полимеризации?

5. Каким образом влияет сопряжение двойных связей в полимере на тепловой эффект реакции полимеризации?

6. От чего зависит тепловой эффект полимеризации циклических мономеров?

7. Что такое энтропия? Из каких составляющих она складывается и каким образом изменяется при полимеризации?

8. Какими уравнениями описывается зависимость энтропии и энтальпии от температуры? Что такое теплоемкость и от чего она зависит.

9. Как влияет температура на изменение энергии Гиббса и положение равновесия при полимеризации? Что такое предельная температура полимеризации с точки зрения термодинамики?

10. Как влияет температура на скорость процесса полимеризации и положение равновесия? Что такое предельная температура полимеризации с точки зрения кинетики?

11. Приведите уравнение изотермы реакции полимеризации.

12. Каким уравнением можно установить взаимосвязь между изменением стандартной энергии Гиббса и константы равновесия? Каким образом влияет концентрация мономера на положение равновесия при полимеризации?
13. Каким уравнением можно выразить предельный выход полимера?
14. Как зависит скорость от концентрации мономера?
15. Влияние давления на положения равновесия при полимеризации.
16. Какие допущения принимаются при кинетическом анализе процесса полимеризации.
17. Вывести кинетическое уравнение для реакции полимеризации (на примере дикарбоновая кислота и диол) в присутствии катализатора. В том числе, используя среднечисловую степень полимеризации и степень завершенности.
18. Вывести кинетическое уравнение для самокатализируемой реакции полимеризации (на примере дикарбоновая кислота и диол). В том числе, используя среднечисловую степень полимеризации и степень завершенности.
19. Назвать основные отличия поликонденсации от полимеризации.
20. Назвать типы реакций полконденсации и привести примеры.
21. Каким образом можно определить молекулярный вес полимера полученного при полконденсации? Как связаны между собой средняя степень полимеризации и молекулярный вес полимера?
22. Способы инициирования радикальной полимеризации. Что означает понятие «эффективность инициирования»? Назвать возможные способы непроизводительного расходования инициаторов.
23. Привести примеры инициаторов радикальной полимеризации.
24. Кинетика инициирования в присутствии инициаторов.
25. Фотохимическое инициирование полимеризации чистого мономера. Кинетика процесса.
26. Фотохимическое инициирование полимеризации в присутствии инициаторов. Кинетика процесса.
27. Механизм инициирования ионизирующими излучениями. Кинетика процесса.
28. Окислительно-восстановительные инициирующие системы.
29. Кинетические закономерности начальной стадии полимеризации. Вывести кинетическое уравнение и назвать основные допущения, которые принимаются при этом.
30. Длина кинетической цепи. Уравнение для ее определения.
31. Как связаны понятия «длина кинетической цепи» и «среднечисловая степень полимеризации»?

32. Каким образом может осуществляться обрыв полимеризации? Роль реакций передачи цепи при полимеризации. Какие вещества могут использоваться в качестве агентов передачи цепи?
33. Влияние передачи цепи на скорость полимеризации и среднюю степень полимеризации?
34. Кинетика передачи цепи. Как будет определяться среднечисловая степень полимеризации при наличии реакций передачи цепи?
35. Особенности передачи цепи на полимер. Понятие плотность ветвления.
36. Ингибирование радикальной полимеризации. Вещества, являющиеся ингибиторами.
37. Кинетика полимеризации в присутствии ингибитора (рассмотреть различные случаи соотношения скоростей ингибирования и обрыва).
38. Как определяется длина кинетической цепи полимера, получаемого в присутствии ингибиторов.
39. Полимеризация при глубоких степенях превращения. Эффект аутоускорения (гель-эффект). Чем он обусловлен, как сказывается на скорости процесса и степени полимеризации?
40. Как влияют условия ведения процесса полимеризации на проявление гель-эффекта?
41. Кинетическое уравнение при глубоких степенях превращения.
42. Кинетическое описание сополимеризации. Что такое константы сополимеризации.
43. Какими методами можно определить константы сополимеризации?
44. Как влияют значения констант сополимеризации на состав сополимера?
45. Ионная полимеризация, ее отличия от радикальной.
46. Катионная полимеризация. Инициаторы катионной полимеризации.
47. Механизм инициирования, роста и обрыва цепи при катионной полимеризации.
48. Что такое ионные пары. Влияние растворителей, типа мономера на состояние ионных пар.
49. Как влияет строение мономера на возможность ионной полимеризации (заместители, тип двойной связи, эффект резонанса).
50. Кинетика катионной полимеризации.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н.И. Аввакумова, Л.А. Бударина, С.М. Дивгун и др. ; Под ред. В.Ф. Куренкова. - М.: Химия, 1990. - С.73-96.
2. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров: 2-е изд., перераб. и доп.- Москва: КолосС, 2007.
3. Шутилин Ю.Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж, 2012.
4. Бажин Н.М., Иванченко В.А. Термодинамика для химиков: 2-е изд., перераб и доп. Москва: Химия, 2004.
5. Глазов В.И, Духанин Г.П. Химическая кинетика. Волгоград: ВолгГТУ, 2007.
6. Радченко С.С., Кочнов А.Б., Радченко Ф.С. Сборник лабораторных работ по химии полимеров Волгоград: ВолгГТУ, 2013.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. 2-е изд. - М.: Изд. центр "Академия", 2005. - 499 с.

Электронное учебное издание

Александр Федорович **Пучков**  
Марина Петровна **Спиридонова**  
Оксана Михайловна **Новопольцева**

## **Кинетика и термодинамика синтеза ВМС**

*Учебное пособие*

*Электронное издание сетевого распространения*

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 10.

Подписано к использованию 26.10.2018. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,5.

Волгоградский государственный технический университет.  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.  
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.