

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени Р.Е. АЛЕКСЕЕВА  
ДЗЕРЖИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)

**Р.А. НАВОЛОКИНА, Е.Н. ЗИЛЬБЕРМАН**

**ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ:**

**ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ  
И СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

*Рекомендовано Ученым советом  
Нижегородского государственного технического университета  
имени Р.Е. Алексеева  
в качестве учебного пособия  
для студентов специальности  
240401 – «Химическая технология органических веществ»*

Нижний Новгород 2008

**УДК 541.64**  
**ББК 24.7**  
**Н 154**

**Рецензент**

доктор химических наук, профессор С.В. Хитрин

**Наволокина, Р.А.**

**Н 154** Химия высокомолекулярных соединений: поликонденсация и ступенчатая полимеризация: учеб. пособие для студентов вузов / Р.А. Наволокина, Е.Н. Зильберман. – 2-е изд., перераб. и доп. - Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2008. - 117 с.

**ISBN 978-5-93272-413-2**

Приводятся теоретические положения поликонденсации и ступенчатой полимеризации мономеров. Рассмотрены кинетические закономерности синтеза линейных полимеров в равновесных и неравновесных реакциях. Приведены уравнения и примеры расчетов по ним состояний равновесия, средней степени полимеризации и молекулярной массы, а также молекулярно-массового распределения. Рассмотрены вопросы трехмерной поликонденсации и получения сшитых полимеров. По всем разделам приведены примеры расчетов, контрольные вопросы и задачи для решения.

Пособие предназначено для студентов химико-технологических специальностей 240401 и 240403 всех форм обучения.

Рис. 11. Табл. 16. Библиогр.: 7 назв.

**УДК 541.64**  
**ББК 24.7**

**ISBN 978-5-93272-413-2**

© Нижегородский государственный  
технический университет  
им. Р.Е.Алексеева, 2008  
© Наволокина Р.А., Зильберман Е.Н., 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Основные обозначения .....</b>	<b>4</b>
<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Реакции поликонденсации и ступенчатой полимеризации .....</b>	<b>5</b>
1.1. Поликонденсация .....	5
Контрольные вопросы.....	17
1.2. Ступенчатая полимеризация .....	18
Контрольные вопросы.....	24
<b>Глава 2. Получение линейных полимеров.....</b>	<b>24</b>
2.1. Кинетические закономерности и равновесие.....	25
Контрольные задачи.....	36
Контрольные вопросы.....	42
2.2. Степень полимеризации .....	42
Контрольные задачи.....	53
Контрольные вопросы.....	58
<b>Глава 3. Молекулярная масса .....</b>	<b>59</b>
3.1. Среднечисловая, среднемассовая, средневязкостная молекулярная масса.....	59
Контрольные задачи.....	66
Контрольные вопросы .....	70
3.2. Вычисление молекулярной массы по данным анализа.....	70
Контрольные задачи .....	79
<b>Глава 4. Молекулярно–массовое распределение в линейной поликонденсации.....</b>	<b>81</b>
Контрольные задачи .....	89
Контрольные вопросы.....	92
<b>Глава 5. Трёхмерная поликонденсация и получение сшитых полимеров .....</b>	<b>92</b>
Контрольные задачи.....	106
Контрольные вопросы.....	110
<b>Глава 6. Определение химического строения полимеров на основании данных анализа .....</b>	<b>110</b>
Контрольные задачи.....	115
Контрольные вопросы .....	116
<b>Список литературы.....</b>	<b>116</b>

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$[C], [C]_0$	- текущая и исходная концентрации катализатора, моль/л или моль/г
$C_i$	- масса (вес) $i$ -го полимергомолога, г или кг
$C_{\text{ц}}$	- относительная константа циклизации, моль/л
$f, f_{\text{ср}}$	- функциональность мономера, средняя функциональность смеси мономеров
$k_p, k_{\text{ц}}$	- константы скорости реакций поликонденсации и циклизации, л/(моль·с) и с <sup>-1</sup> соответственно
$K$	- константа равновесия
$[M], [M]_0$	- текущая и начальная концентрации мономера (носителя функциональных групп), моль/л или моль/г
$M_n, M_w$	- среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса полимера, молярная масса полимера, г/моль
$M_v$	- средневязкостная молекулярная масса полимера, молярная масса полимера, г/моль
$M_{\text{п.э}}$	- молярная масса повторяющегося элемента (звена, отрезка) в макромолекуле полимера, г/моль
$M_k$	- молярная масса концевых групп макромолекулы, г/моль
$m_i$	- масса $i$ -го вещества, г или кг
$n_i$	- мольная (числовая) доля $i$ -го компонента ( $i=1, 2, \dots$ )
$N_i, (N_i)_0$	- число молекул (носителей функциональных групп) в смеси в данный момент времени и в начале процесса ( $i=X, Y, X'Y'$ )
$N_i$	- число молей полимергомологов
$N_i'$	- число функциональных групп определенного типа ( $i=X, Y$ )
$p$	- степень завершенности реакции поликонденсации
$p_k$	- критическая степень завершенности реакции поликонденсации
$R_p, R_{\text{ц}}$	- скорости реакций равновесной поликонденсации и циклизации, моль/(л·с) или моль/(г·с)
$t, \tau$	- время, с или ч
$w_i$	- массовая доля $i$ -го компонента ( $i=1, 2, \dots$ )
$\bar{X}$	- число структурных единиц в полимере
$\bar{X}_n, \bar{X}_w$	- среднечисловая и среднемассовая степени полимеризации
$[X], [Y]$	- молярная концентрация функциональных групп $[X]$ и $[Y]$ , моль/л или моль/г
$[z]$	- молярная концентрация низкомолекулярного вещества, моль/л или моль/г
$n_z$	- мольная доля низкомолекулярного вещества, выделяющегося в реакции поликонденсации

## **ВВЕДЕНИЕ**

П о л и к о н д е н с а ц и я широко применяется для синтеза многочисленных гетероцепных полиэфиров (полиэтилентерефталата, поликарбонатов, алкидных смол, ненасыщенных полиэфиров и др.), большей части гетероцепных полиамидов, эпоксидных, фенол-формальдегидных и карбамидоформальдегидных смол, полисульфидов, полисилоксанов, а также других полимеров. Процессы поликонденсации лежат в основе биосинтеза белков, нуклеиновых кислот. Это один из важных, наиболее изученных и наиболее старых способов получения синтетических полимеров. Примерно треть полимеров в промышленности получают методом поликонденсации.

С т у п е н ч а т а я п о л и м е р и з а ц и я - это другой способ синтеза полимеров – полимеризационный, но по механизму он похож на поликонденсацию, хотя при образовании полимера, как и в цепной полимеризации, сохраняется химический состав и нового низкомолекулярного вещества не выделяется. Методом ступенчатой полимеризации получают полиуретаны, полиэтиленоксид, полиамиды, полиимины и другие полимеры.

## **Глава 1. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

### **1.1. Поликонденсация**

Поликонденсация – это реакция превращения полифункциональных низкомолекулярных веществ в высокомолекулярные, сопровождающаяся изменением химического состава полимера и образованием нового низкомолекулярного вещества.

Реакция поликонденсации основана на взаимодействии функциональных групп, входящих в состав мономеров. Каждый мономер должен иметь, как правило, две реакционноспособные функциональные группы. Иногда используют и более многофункциональные мономеры.

В зависимости от функциональности мономеров и конфигурации макромолекулярной цепи поликонденсация может быть л и н е й н о й или т р е х м е р н о й, а также п о л и ц и к л о к о н д е н с а ц и е й.

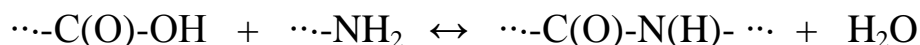
Если в цепной полимеризации в подавляющем большинстве случаев промежуточные продукты не удается выделить из-за высокой реакционной способности их активных центров, то в поликонденсации промежуточные продукты вполне устойчивы. Они могут быть выделены из реакционной смеси и вновь возвращены в реакцию.

Молекулярная масса полимеров, получаемых способом поликонденсации, существенно ниже, чем в цепной полимеризации, и увеличивается постепенно с нарастанием степени превращения мономеров, достигая высоких значений при глубокой степени превращения, близкой к 100 %.

Реакции поликонденсации, как правило, равновесные. Хотя есть и практически неравновесные, характеризующиеся высоким значением константы равновесия. Например, константа равновесия

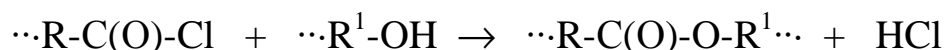
$$K = \{[-C(O)-N(H)-]_p[H_2O]_p\} / \{[-C(O)-OH]_p[-NH_2]_p\}$$

в реакции синтеза полиамидов



невелика (не более 10), и в этом случае пренебречь равновесием нельзя.

А в реакции синтеза полиэфиров из хлорангидридов двухосновных кислот и гликолей



константа равновесия  $K = \{[-C(O)-O-]_p[HCl]_p\} / \{[-C(O)-Cl]_p[-OH]_p\}$

более  $10^3$ , и в этом случае равновесным характером реакции можно пренебречь.

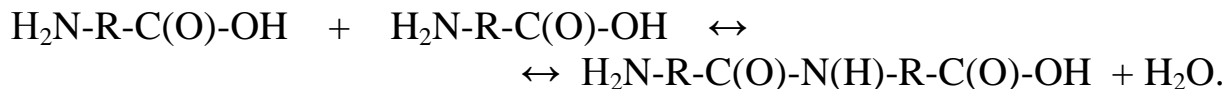
Скорость поликонденсации существенно ниже скорости цепной полимеризации. Если в цепных процессах константа скорости роста цепи варьируется в пределах  $10^2 - 10^4$  л/(моль·с), то в поликонденсации константа скорости реакции находится в пределах  $10^{-2} - 10^{-4}$  л/(моль·с). Кинетика поликонденсации, как правило, подчиняется уравнению второго порядка (см. гл. 2).

В зависимости от принадлежности функциональных групп одному или разным мономерам и получаемой конфигурации цепи различают реакции:

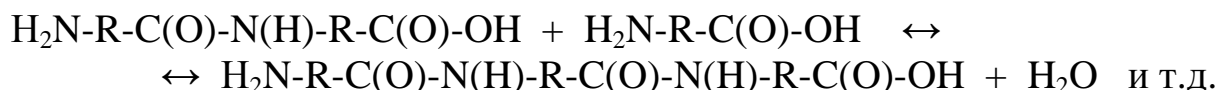
- гомополиконденсации;
- гетерополиконденсации;
- сополиконденсации;
- интерсополиконденсации.

Если обе реагирующие функциональные группы принадлежат одному мономеру (гетерофункциональный мономер типа X-R-Y), то протекает реакция гомополиконденсации. Например, один

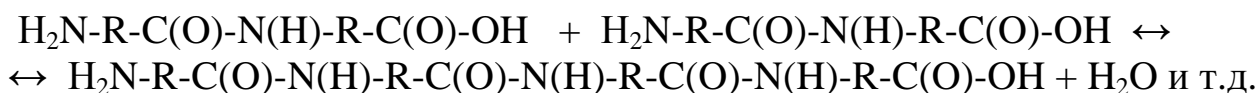
акт равновесной конденсации при синтезе л и н е й н о г о гетероцепного полиамида можно изобразить так:



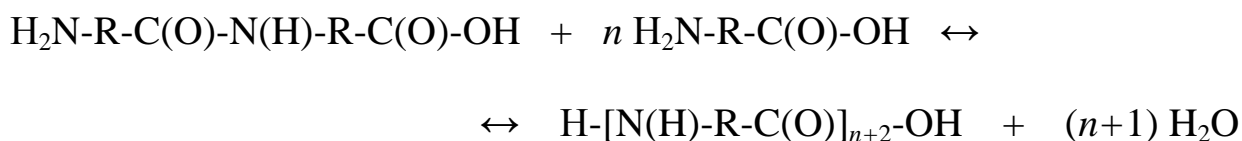
Эти акты повторяются так:



и/или так:



Сначала образуются олигомеры, а в результате многократной конденсации получается полимер (в данном примере гетероцепной полиамид):

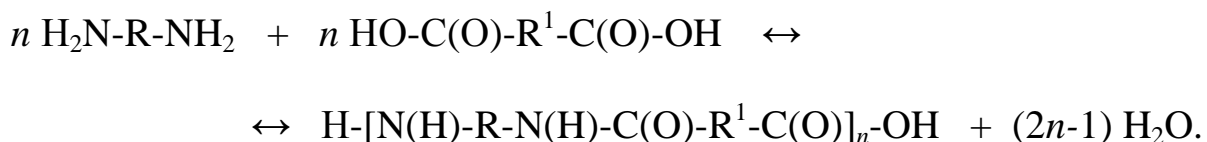


или



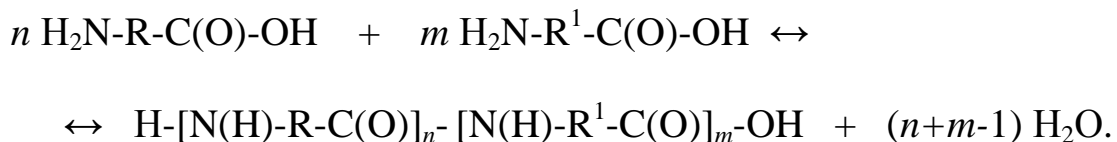
Образующийся линейный полимер имеет регулярное строение.

Если реакционные функциональные группы принадлежат разным мономерам, каждый из которых в отдельности не образует гомополимера (гомофункциональные мономеры типа  $\text{X-R-X}$  и  $\text{Y-R}'\text{-Y}$ ), то между ними протекает реакция г е т е р о п о л и к о н д е н с а ц и и. Например, образование линейного гетероцепного полиамида можно представить реакцией



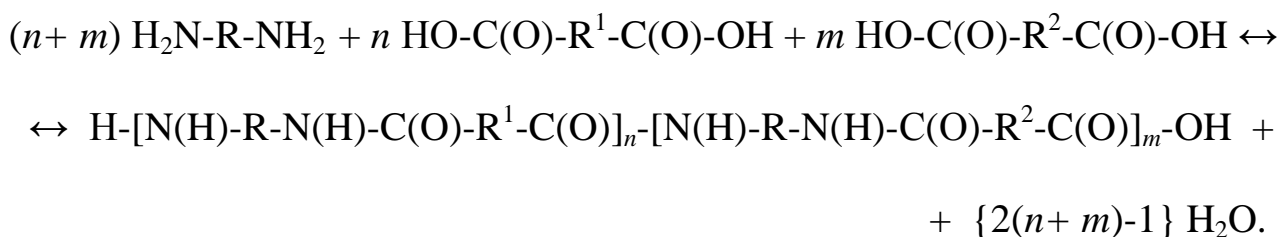
При этом также образуются макромолекулы регулярного строения с чередованием в цепи пар звеньев, содержащих фрагменты диамина и двухосновной кислоты.

С о п о л и к о н д е н с а ц и я протекает (по механизму гомополиконденсации), если в реакции участвуют, два разных гетерофункциональных мономера типа  $X-R-Y$  и  $X-R'-Y$ , каждый из которых способен образовать собственный полимер. Например, образование линейного гетероцепного полиамида можно представить реакцией:



При этом регулярное строение линейного полиамида нарушается, поскольку звенья, содержащие фрагменты каждого из мономеров, распределены по цепи статистически.

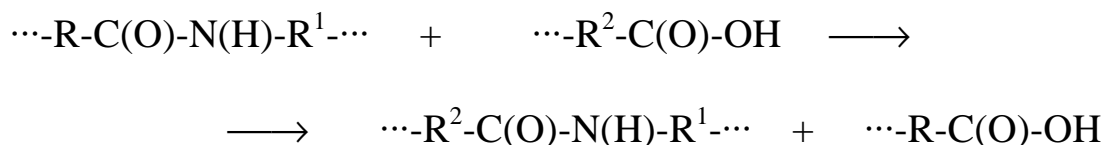
И н т е р с о п о л и к о н д е н с а ц и я протекает (по механизму гетерополиконденсации) при участии трех гомофункциональных мономеров типа  $X-R-X$ ,  $Y-R'-Y$  и  $Y-R''-Y$  за счет взаимодействия, например, функциональных групп  $X$  одного мономера ( $X-R-X$ ), не способного к образованию собственного полимера и именуемого и н т е р м о н о м е р о м, с функциональными группами  $Y$  двух других разных мономеров, не способных к образованию собственного полимера ни индивидуально, ни друг с другом, и называемых с о м о н о м е р а м и. При этом в макромолекулярной цепи образующегося линейного сополимера статистически расположены повторяющиеся пары звеньев, состоящие из фрагмента интермономера (в данном примере диамина) и каждого из сомономеров (в данном примере соответствующих двухосновных кислот):



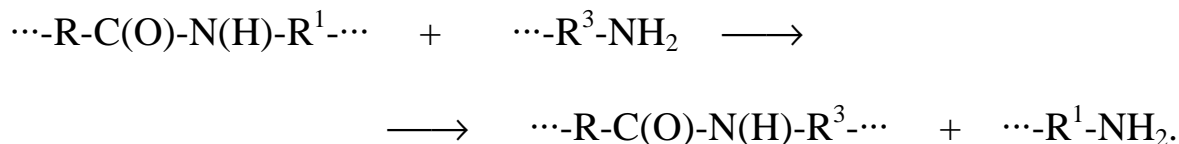
Образовавшийся полимер, как и в реакции сополиконденсации, не имеет регулярного строения.

Ввиду жесткого температурного режима в процессах поликонденсации возможно параллельное протекание реакций образовавшихся функциональных групп с исходными функциональными группами, например в синтезе полиамидов возможно протекание реакций переацилирования:

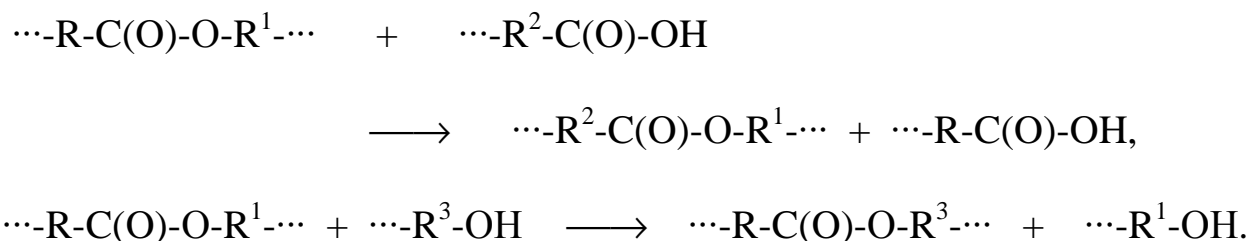




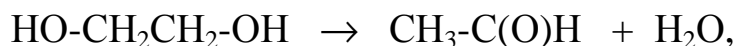
и реакций переамидирования:



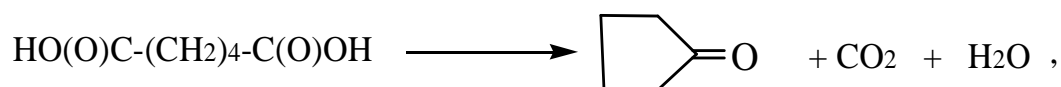
Аналогичные реакции - переацилирования и переалкилирования – наблюдаются и в синтезе гетероцепных полиэфиров:



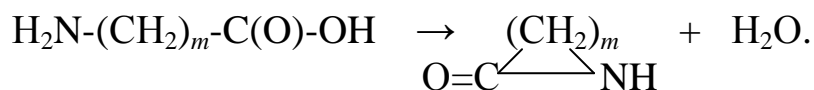
Кроме того, при высоких температурах поликонденсации возможно протекание побочных реакций деструкции мономеров, например дегидратации этиленгликоля:



декарбоксилирования адипиновой кислоты:

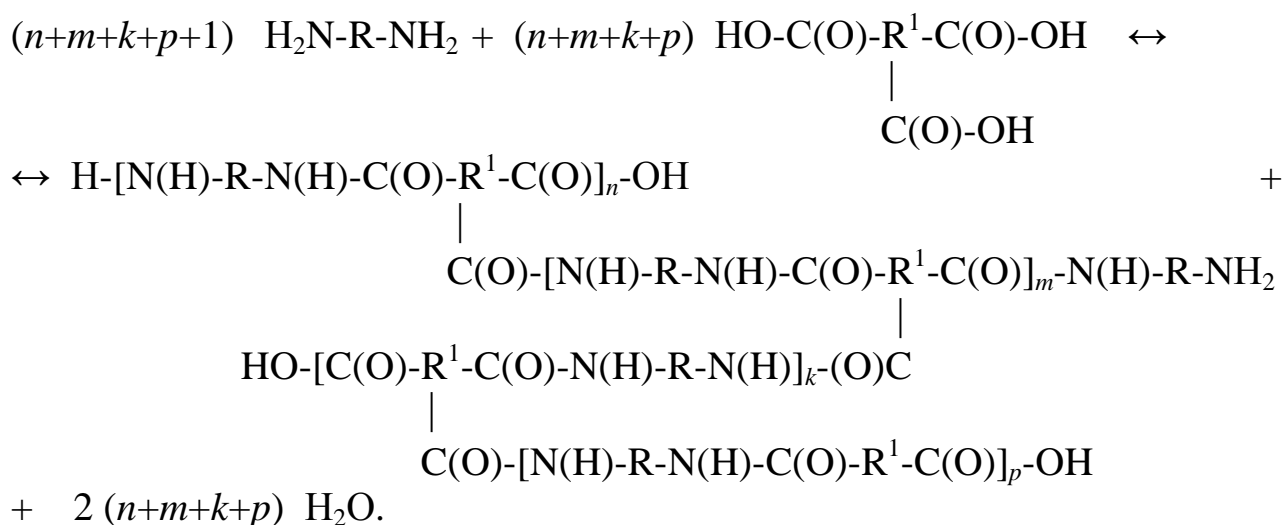


а также реакций внутримолекулярной циклизации некоторых мономеров с образованием (в основном) малонапряженных пяти- и шестизвенных циклов и (в очень малой степени) семизвенных, например гетерофункциональный мономер (алифатическая аминокислота с числом метиленовых групп  $m=3$  или 4) способен сам себя «укусить за хвост», образовав пяти или шестизвенный цикл лактама:



Поскольку скорость поликонденсации относительно невысока и реакция в большинстве случаев равновесна, технологически процесс осуществляют при высокой температуре, нередко в присутствии катализатора, в массе конденсированных мономеров, т.е. при максимально возможных концентрациях их в смеси, с удалением образующегося низкомолекулярного вещества в ходе процесса. В таких условиях и доля продуктов циклизации минимальна, поскольку кинетический порядок реакции поликонденсации равен 2, а реакции циклизации – 1. Иногда реакцию завершают в вакууме, сдвигая практически полностью равновесие в сторону образования полимера. Для синтеза некоторых полимеров освоена межфазная технология их получения (на границе раздела фаз).

В трехмерной поликонденсации участвуют мономеры с тремя и более функциональными группами, что способствует росту цепи в разных направлениях и приводит к образованию сшитого полимера. Например, в реакции диамина и трехосновной кислоты при достижении критической степени завершенности реакции (см. гл. 5) может образоваться сшитый гетероцепной полиамид:



Сшитые полимеры обладают высокой механической прочностью и их используют в качестве конструкционных материалов. Они ни в чем не растворимы и нетекучи, что исключает возможность их переработки, поэтому процесс сшивания ведется одновременно с переработкой или формованием при повышенной температуре. В результате полимеры отверждаются необратимо, превращаясь фактически в одну огромную макромолекулу.

Полимеры, сшивающиеся при нагревании необратимо, называются **термореактивными**. К ним относятся

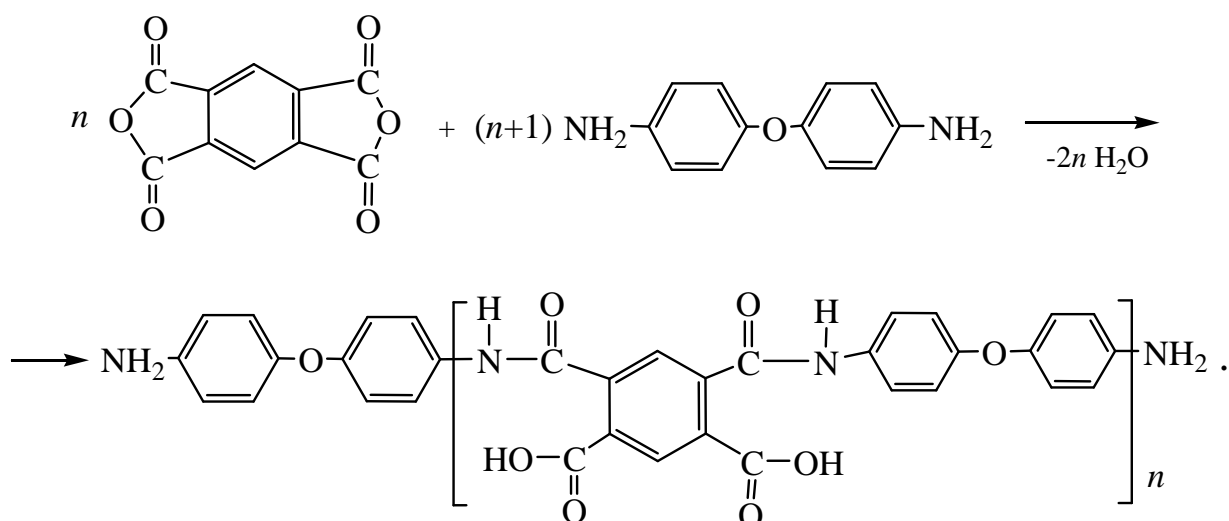
фенолформальдегидные, карбаминоформальдегидные, эпоксидные смолы и некоторые другие, так называемые преполимеры, т.е. нетвердые, растворимые, относительно низкомолекулярные полимеры, которые после сшивания становятся твердыми, нерастворимыми и высокопрочными.

В отличие от них термопластичные полимеры при нагревании размягчаются и текут, а при охлаждении обратимо затвердевают. К таким можно отнести линейные гетероцепные полиэфиры (полиэтилентерефталат, поликарбонаты и др.), линейные гетероцепные полиамиды (полиамид 6, полиамид 66 и др.) и другие линейные полимеры.

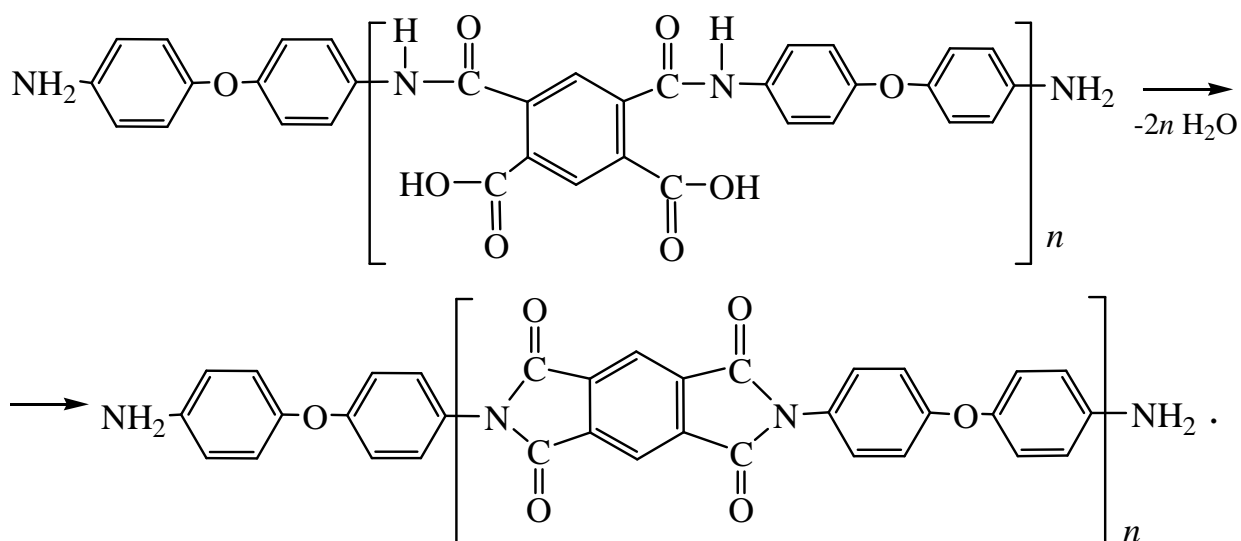
Циклополиконденсация протекает в две стадии:

- первая – это реакции, аналогичные реакциям линейной поликонденсации;
- вторая – реакции внутримолекулярной циклизации полимерного продукта первой стадии.

Циклополиконденсацию применяют для получения термостойких полимеров. Например, поли-(N,N'-дифениленоксидпиромеллитимид) можно получить циклополиконденсацией тетрафункционального диангидрида пиромеллитовой кислоты (диангидрида 1, 2, 4, 5 – бензолтетракарбоновой кислоты) с 4,4'-диаминодифениловым эфиром. На первой стадии поликонденсацией мономеров при 25 °С в растворе амидного растворителя получают линейный полиамид – поли-(n,n'-дифенил-оксид)пиромеллитовую кислоту:



На второй стадии в результате нагревания твердого полиамида при пониженном давлении и температуре выше 200 °С происходит замыкание амидного цикла:



Среди полимеров, получаемых методом поликонденсации, наиболее известны гетероцепные полиамиды, получаемые в реакциях гетерополиконденсации из алифатических диаминов  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  и алифатических двухосновных кислот  $\text{HO}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  или их производных: сложных диэфиров –  $\text{R-O}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{O-R}$  или дихлорангидридов –  $\text{Cl}-(\text{O})\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$ . При участии таких производных кислот в реакции гетерополиконденсации с аминами в качестве нового низкомолекулярного вещества образуются соответственно спирт и гидрохлорид. Если число метиленовых групп в диамине равно  $n$ , а в двухосновной кислоте  $m$ , то получаемые из них полиамиды носят название «полиамид  $[n(m+2)]$ », например полиамид 66 ( $n=6$ ,  $m=4$ ), более известный как анид (а также найлон 66, родианайлон, ниплон); полиамид 68 ( $n=6$ ,  $m=6$ ), полиамид 610 ( $n=6$ ,  $m=8$ ) и т.д.

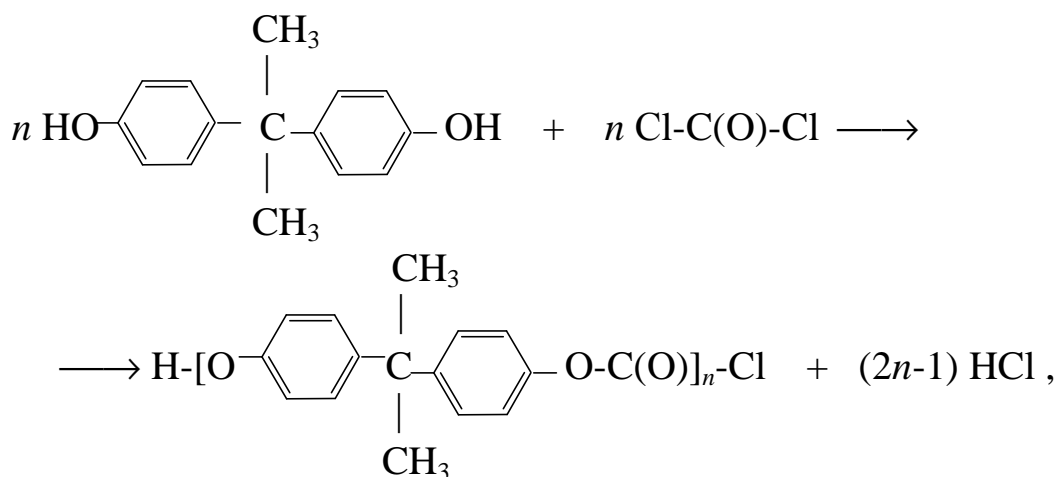
Гетероцепные полиамиды, получаемые в реакциях гомополиконденсации (например из алифатических аминокислот  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ ) или в реакциях (например гидролитической ступенчатой полимеризации) лактамов, называют «полиамид  $(n+1)$ ». Так, полиамид 6, широко известный как капрон (а также как найлон 6, перлон, дедерон, амилан, стилон) получается при  $n=5$ , полиамид 11 - при  $n=10$ .

Гетероцепные полиамиды – кристаллические, трудно растворимые, высокоплавкие полимеры, перерабатываемые в высокопрочные и высокоэластичные волокна, из которых изготавливают ткани, канаты.

Кроме того, полиамиды перерабатывают в трубы, емкости, изделия ширпотреба, а также в прозрачные, износостойкие, с хорошей сопротивляемостью к излому, устойчивые в щелочных средах, растворителях и маслах пленки, применяемые для упаковки пищевых

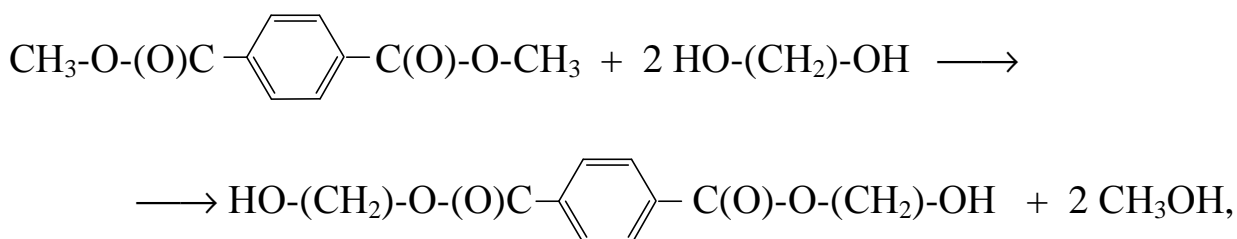
продуктов, изготовления оболочек колбас, электроизоляционных оболочек и других целей.

Методом поликонденсации получают не только полиамиды, но также и многие гетероцепные полиэфиры. Например, из дифенилолпропана и фосгена получают поликарбонат

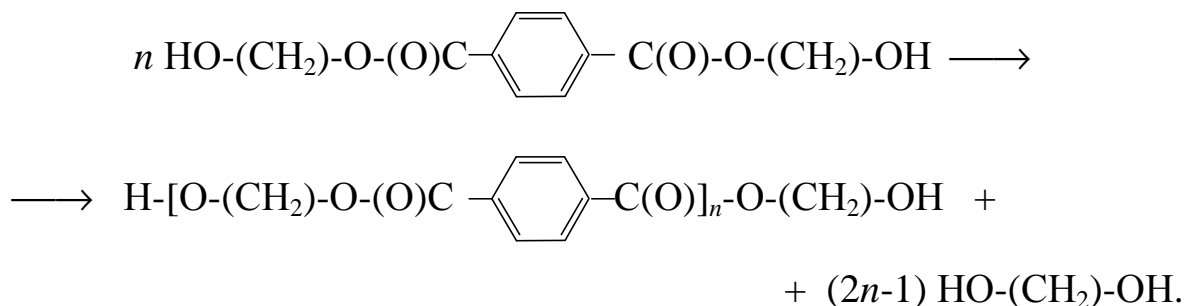


обладающий уникальными механическими свойствами, оптической прозрачностью, морозостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами и пригодный для изготовления прозрачных пуленепробиваемых материалов, пленок, смотровых стекол, корпусов счетных машин и т.д.

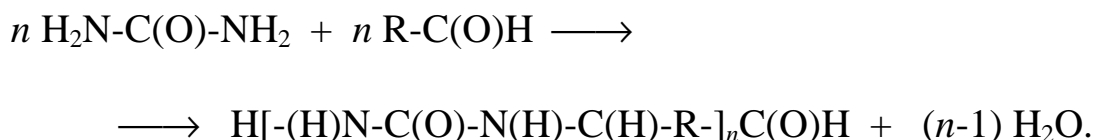
Из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля получают волокнообразующий полимер - полиэтилентерефталат, более известный как лавсан (а также терилен, дакрон, тетерон, элан, тергаль, тесил). Он был получен в **лаборатории высокомолекулярных соединений академии наук**, отсюда и получил название. Полимер обладает высокой свето- и атмосферостойкостью, устойчивостью к сминанию и широко применяется для производства тканей, канатов, синтетического меха, шинного корда, поскольку хорошо сочетается с шерстяными волокнами, обладает высокой прочностью и хорошей износоустойчивостью. Процесс синтеза полиэтилентерефталата двухстадийный: предварительно проводится реакция алкоголиза диметилтерефталата этиленгликолем с образованием диэтиленгликольтерефталата и метанола:



а затем гомополиконденсация полученного мономера:



Конденсацией карбамида с альдегидом получают а м и н о п л а с т (карбамидоальдегидную смолу), нашедший широкое применение в электротехнической промышленности, как материал для изготовления корпусов приборов, телефонов, как пропиточный материал при изготовлении текстолита и древесно-стружечных плит, а также в различных композициях лаковых покрытий:



Реакцией гомополиконденсации силандиолов получают п о л и с и л о к с а н ы, характеризующиеся высокими хладо- и термостойкостью, гидрофобностью, хорошими диэлектрическими свойствами, физиологической инертностью и применяемые, в зависимости от молекулярной массы, или в качестве каучуков, используемых при изготовлении протезов, медицинских шлангов, оболочек кабелей, или в качестве пластиков, используемых в производстве стеклопластика, термореактивных электроизоляционных лаков и клеев для электродвигателей и приборов, эксплуатируемых при высокой температуре, или в качестве жидкостей (силиконовых масел), используемых в гидравлических системах, смазках трущихся деталей:



Реакцией гетерополиконденсации дигалогенпроизводных парафинов с серосодержащими соединениями получают п о л и с у л ь ф и д ы:

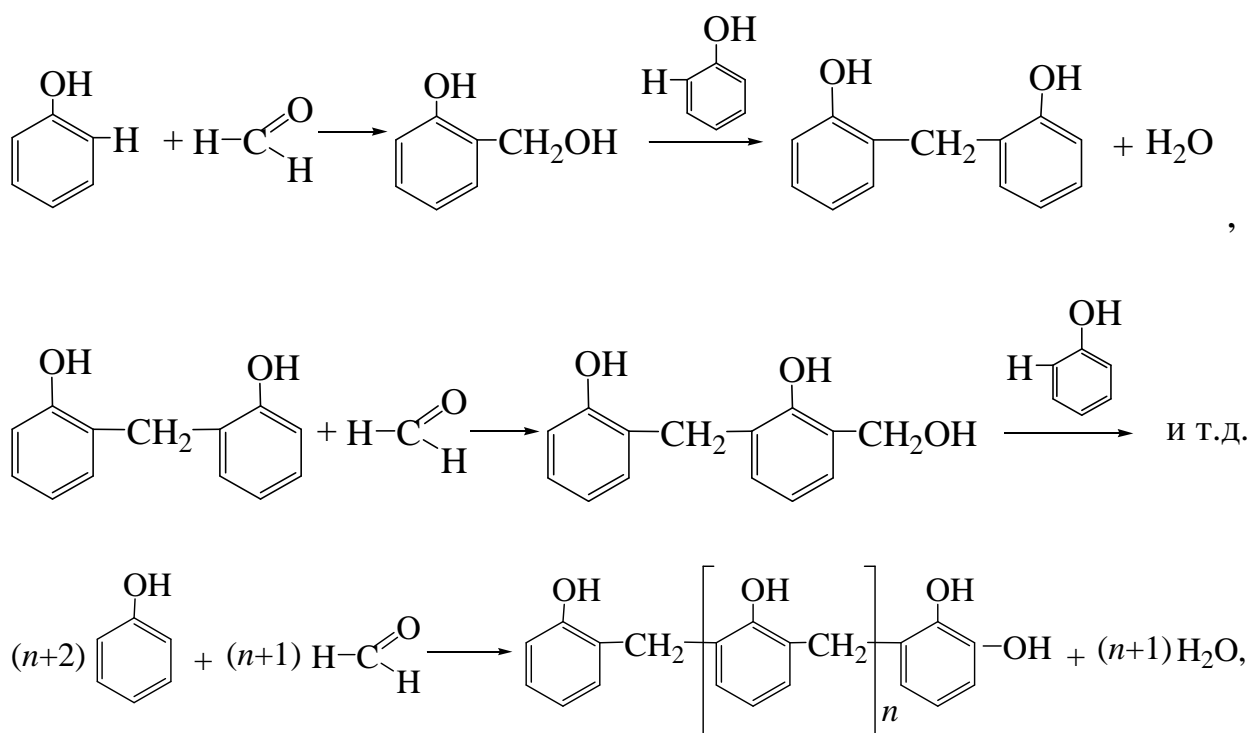


Полисульфидные каучуки (тиоколы) используют для изготовления бензо- и маслостойкой, газонепроницаемой резины, для гуммирования поверхностей, производства шлангов, диафрагм. Жидкие полисульфиды являются основой герметиков.

Из фенола и формальдегида при гетерополиконденсации образуются фенолформальдегидные смолы (ф е н о п л а с т ы). Области применения фенопластов те же, что и аминопластов: различные виды пластмасс, связующее в стеклопластиках, разные клеи и лаки, эмали, герметики и т.д.

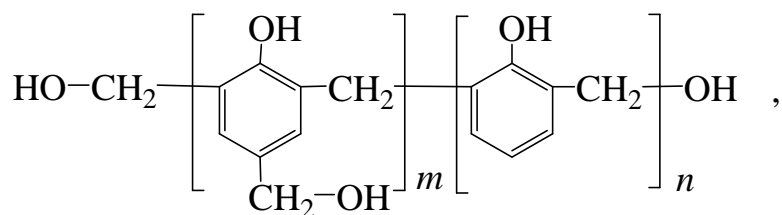
Среди фенолформальдегидных смол различают н о в о л а ч н ы е, получаемые в кислой среде, и р е з о л ь н ы е, получаемые в щелочной среде.

Например, на первой стадии в избытке фенола в кислой среде за счет взаимодействия формальдегида с атомом водорода фенола, находящимся в *орто*-положении к гидроксильной группе, образуется растворимый низкомолекулярный линейный полимер (новолак):



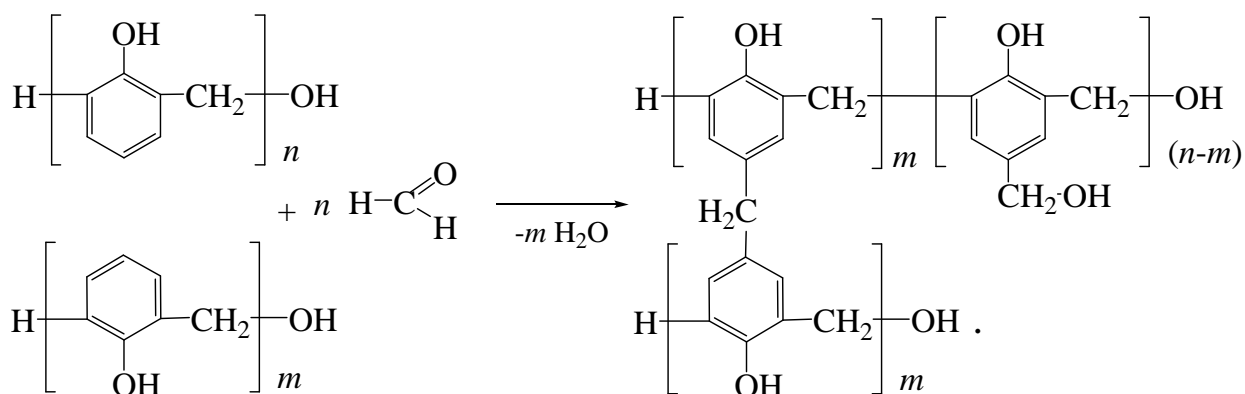
где  $n=4-8$ .

В щелочной среде, как и в случае кислотного катализа, сначала образуются *орто*-гидроксиметилфенолы и *пара*-гидроксиметилфенолы, затем 2,4- и 2,6-дигидроксиметилфенолы и тригидроксиметилфенолы, которые взаимодействуют между собой. Образующиеся резолы представляют собой смесь линейных и разветвленных преполимеров общей формулы:



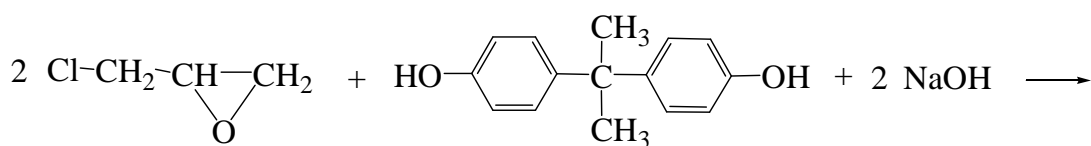
где  $n=2,5$ ,  $m=4-10$ .

На второй стадии при нагревании преполимера с избытком альдегида происходит взаимодействие формальдегида с атомами водорода звеньев фенола, находящимися в *пара*-положении к гидроксильной группе, и в результате полимер сшивается, превращаясь в нерастворимый (резит).

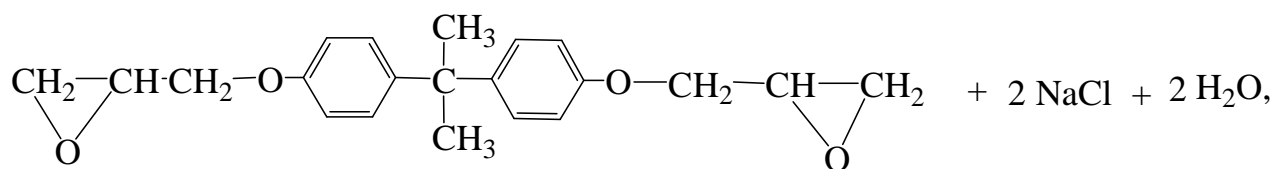


Из эпихлоргидрина и дифенилолпропана в присутствии щелочи получают эпоксидные смолы, широко применяемые как высокопрочные конструкционные материалы в ракетной и космической технике, авиации, судостроении, машиностроении, как электроизоляционные и герметизирующие материалы в радиоэлектронике, как клеи, лаки, связующие для стеклопластиков и т.д.

Эпоксидные смолы получают в виде преполимеров, впоследствии необратимо отверждаемых химическим путем, т.е. за счет взаимодействия функциональных групп полимера с другими реагентами (например, на холоду - с аминами, при нагревании - с многоосновными кислотами или их ангидридами и т.д.). На первой стадии синтеза эпоксидных смол образуются диглицидиловые эфиры дифенилолпропана:

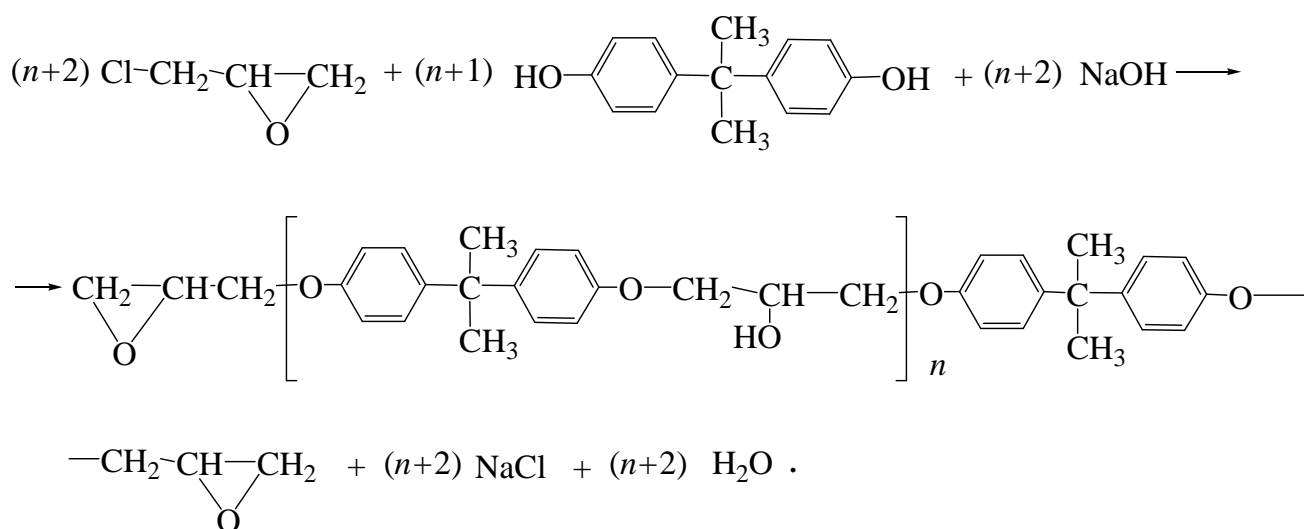






а на второй протекает поликонденсация.

Суммарно процесс синтеза эпоксидных смол можно изобразить так:



## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е   В О П Р О С Ы

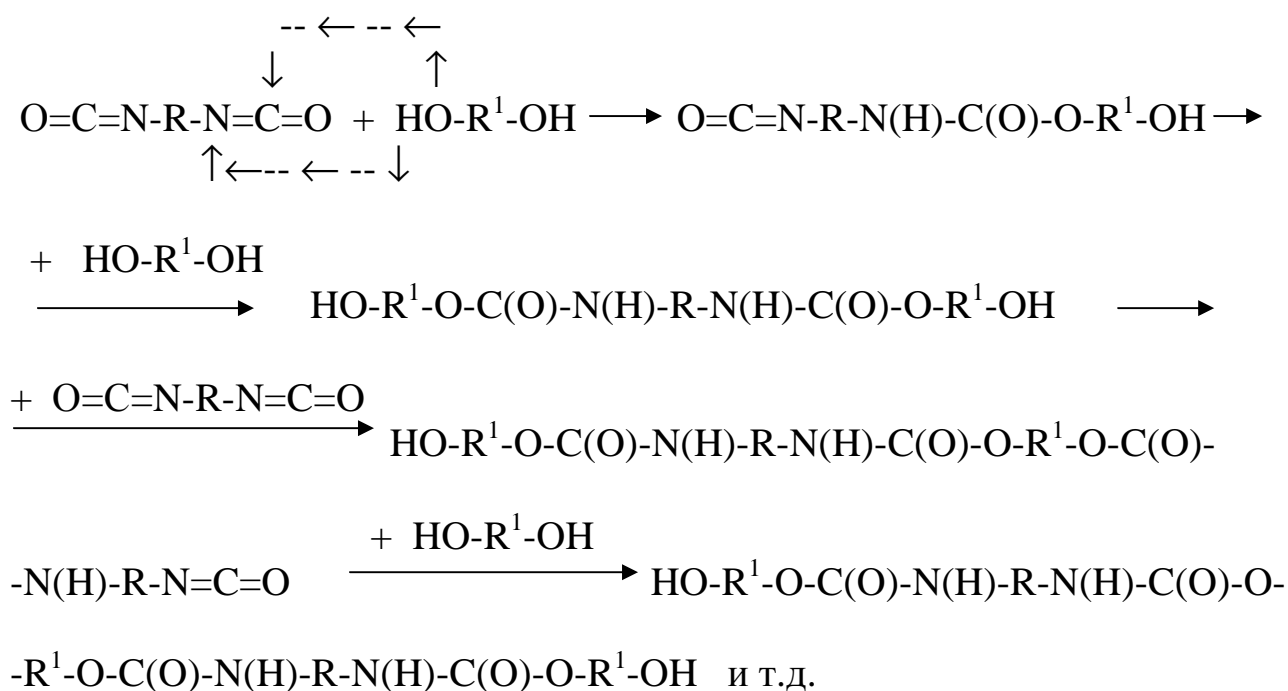
1. Поликонденсация как метод получения полимеров.
2. Классификация реакций поликонденсации.
3. Типы полимеров, получаемых методом поликонденсации.
4. Механизм поликонденсации.
5. Равновесные и практически неравновесные реакции поликонденсации.
6. Побочные реакции в поликонденсации.
7. Реакции циклизации.
8. Необратимые реакции поликонденсации.
9. Линейная, трехмерная и циклополиконденсация.
10. Гомополиконденсация. Полимеры, синтезируемые методом гомополиконденсации.
11. Гетерополиконденсация. Полимеры, синтезируемые методом гетерополиконденсации.
12. Сопликонденсация, интерсополиконденсация.
13. Термореактивные и термопластичные полимеры.
14. Гетероцепные полиэфиры.

15. Гетероцепные полиамиды.
16. Аминопласты.
17. Эпоксидные смолы.
18. Полисилоксаны.
19. Полисиликоны.
20. Фенолформальдегидные смолы.
21. Новолaki и резолы, резиты.
22. Поликонденсационные полимеры и преполимеры.
23. Мономеры для синтеза полимеров методом поликонденсации.
24. Области применения наиболее важных полимеров, синтезированных методом поликонденсации.

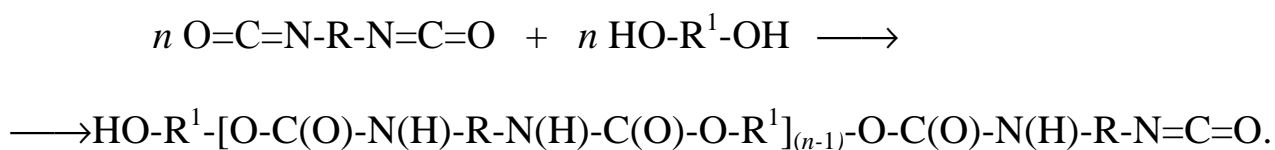
## 1.2. Ступенчатая полимеризация

Ступенчатая полимеризация – это реакция образования полимера из гомофункциональных мономеров без выделения нового низкомолекулярного вещества с сохранением химического состава. Молекулярная масса полимера нарастает, как и в поликонденсации, постепенно, промежуточные продукты – олигомеры – вполне устойчивы и могут быть отделены и возвращены в реакцию.

Практическое значение имеют **полиуретаны**, получаемые реакцией ступенчатой полимеризации диизоцианатов с гликолями. Такую полимеризацию называют миграционной, поскольку в процессе реакции наблюдается как бы миграция  $H^+$ . Образующиеся в реакции группировки  $-N(H)-C(O)-O-$  называются уретановыми, отсюда и название получаемого полимера.

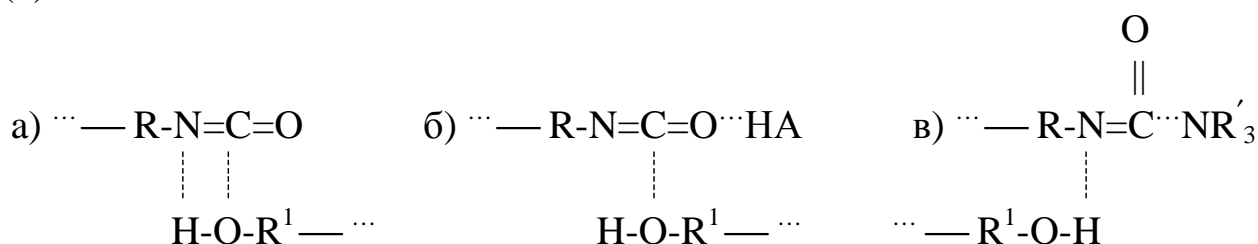


В результате многократных присоединений образуется полимер

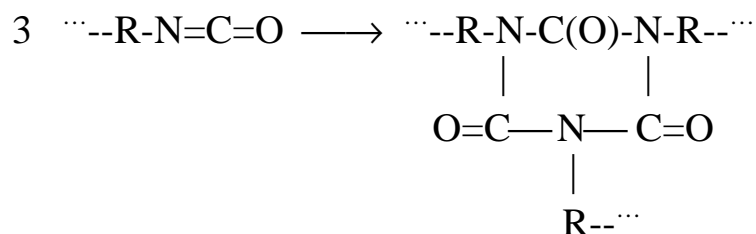


Кинетика реакции подчиняется уравнению второго порядка (первый порядок по концентрации каждой из функциональных групп). Реакция может протекать как без катализатора, так и в присутствии кислотных (НА), основных ( $\text{R}'_3\text{N}$ ) и металлоорганических катализаторов, поскольку изоцианатная группа одновременно проявляет и электрофильную, и нуклеофильную активность. Применение катализатора позволяет снизить температуру процесса и увеличить скорость реакции. В каждом случае использования катализатора механизм реакции специфичный.

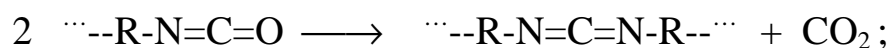
Без катализатора вероятен синхронный механизм взаимодействия реакционных групп (а), при кислотном катализе облегчается нуклеофильная атака углерода изоцианатной группы (б), а при основном катализе - за счет образования комплекса, например, с амином - облегчается электрофильная атака по атому азота изоцианатной группы (в):



В силу высокой реакционной способности функциональных групп при синтезе полиуретанов протекает много побочных реакций: взаимодействие изоцианатных групп с образованием триазиновых гетероциклов



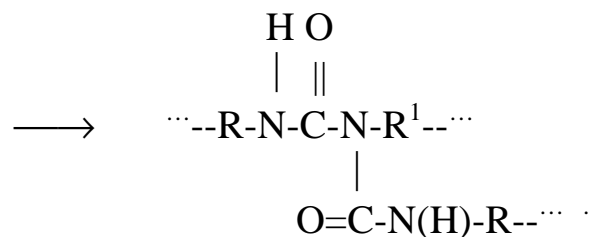
и карбодиимидов



$$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1-\cdots \\ | \\ \cdots-\text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{O} \end{array} + \cdots-\text{R}^2-\text{N}=\text{C}=\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1-\cdots \\ | \\ -\text{R}-\text{N}-\text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{H})-\text{R}^2-\cdots \end{array} ;$$
$$\begin{array}{l} \cdots\text{--R-N(H)-C-O-CH}_2\text{CH}_2\text{--}\cdots \longrightarrow \cdots\text{--R-NH}_2 + \text{CO}_2 + \text{CH}_2=\text{CH--}\cdots \longrightarrow \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{O} \\ \longrightarrow \cdots\text{--R-N(H)-C(O)-OH} + \text{CH}_2=\text{CH--}\cdots \end{array}$$

Тепловой эффект реакции синтеза полиуретанов высокий, поэтому для более легкого снятия тепла, в отличие от реакций поликонденсации, этот процесс проводят в среде растворителя (хлорбензола).

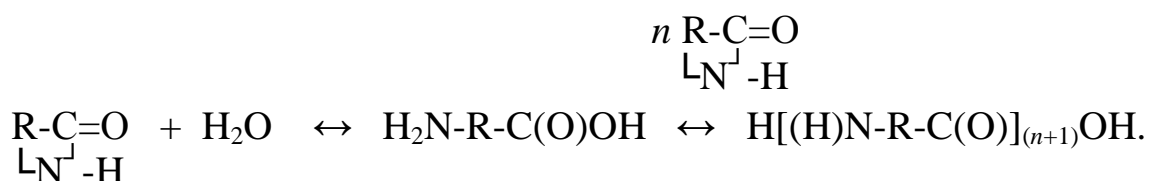
$$\begin{array}{c} \cdots\text{-R-N=C=O} + \text{HO-(O)C-R}'\cdots \longrightarrow [\cdots\text{-R-N(H)-}\underset{\overset{\parallel}{\text{O}}}{\text{C}}\text{-}\underset{\overset{\parallel}{\text{O}}}{\text{C}}\text{-R}'\cdots] \longrightarrow \\ \longrightarrow \cdots\text{-R-N(H)-C(O)-R}'\cdots + \text{CO}_2\uparrow. \end{array}$$
$$\cdots\text{--R--N=C=O} + \text{H}_2\text{N--R}^1\text{--}\cdots \longrightarrow \begin{array}{c} \cdots\text{--R--N--C--N--R}^1\text{--}\cdots \\ | \quad || \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array} \longrightarrow$$



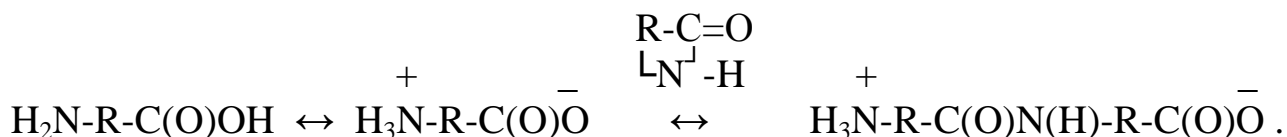
В качестве изоцианатных мономеров чаще всего применяют ароматические: 2,4-толуилендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, редко алифатический гексаметилендиизоцианат, а в качестве гликолей – чаще применяют алифатические: этиленгликоль, диэтиленгликоль, бутандиол-1,4, а также низкомолекулярные гетероцепные полиэфиры ( $M \approx 1000-3000$ ), полученные поликонденсацией двухосновной кислоты с избытком гликоля, например  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n\text{H}$  (полиэтиленадипинат) и др.

В зависимости от того, какие исходные мономеры использованы для синтеза полиуретанов, образующийся полимер применяют для получения эластомеров (алифатические) или пластических масс (ароматические).

Наиболее часто по ступенчатому механизму протекает и полимеризация гетероциклических соединений, например лактамов, лактонов и др. Легко полимеризуются напряженные малые циклы: трех- и четырехзвенные, в которых сильно искажены углы между валентными связями (Байеровское напряжение). Подвержены полимеризации и 8 – 11-звенные циклы, которые также крайне напряжены за счет взаимного «расталкивания» атомов внутри цикла (Питцеровское напряжение). Для 7-звенных циклов характерно наличие равновесия «полимеризация – циклизация». Для полимеризации более крупных циклов термодинамических ограничений нет. Под действием активатора (воды или других добавок) гетероциклы на стадии инициирования «раскрываются», превращаясь в гетерофункциональные соединения. Существование этой стадии объясняет наличие индукционного периода. В частности, из лактама образуется аминокислота, которая «раскрывает» следующий цикл, образуя амидную группу и наращивая молекулярную цепь, на концах которой амино- и карбоксильная группы.



Наиболее вероятная схема роста молекулярной цепи следующая:



Атака цикла может осуществляться как одним концом внутренней соли аминокислоты (аминным - по атому углерода цикла), так и другим (карбоксильным - по атому азота цикла).

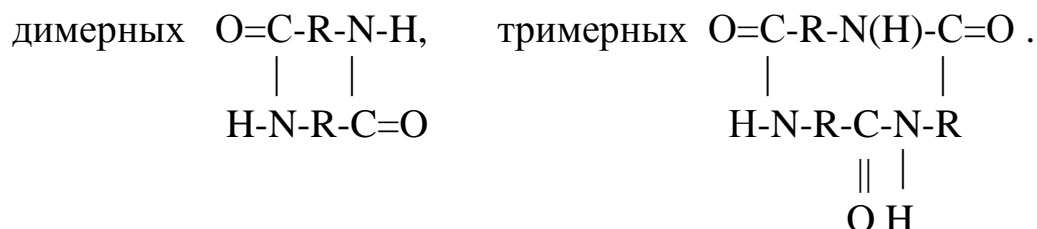
Закономерности полимеризации с раскрытием цикла определяются равновесиями: «амидным», «мономер – полимер» и др.

Амидное равновесие определяет молекулярную массу полимера. С ростом температуры реакции константа амидного равновесия

$$K = \frac{[-\text{C(O)N(H)-}]_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]_p}{[-\text{C(O)OH}]_p \cdot [-\text{NH}_2]_p}$$

уменьшается и молекулярная масса полимера снижается.

Равновесие «мономер – полимер» определяет выход полимера. С ростом температуры процесса увеличивается равновесное содержание в реакционной смеси исходного циклического мономера, а также образующихся в ходе полимеризации более крупных циклов:

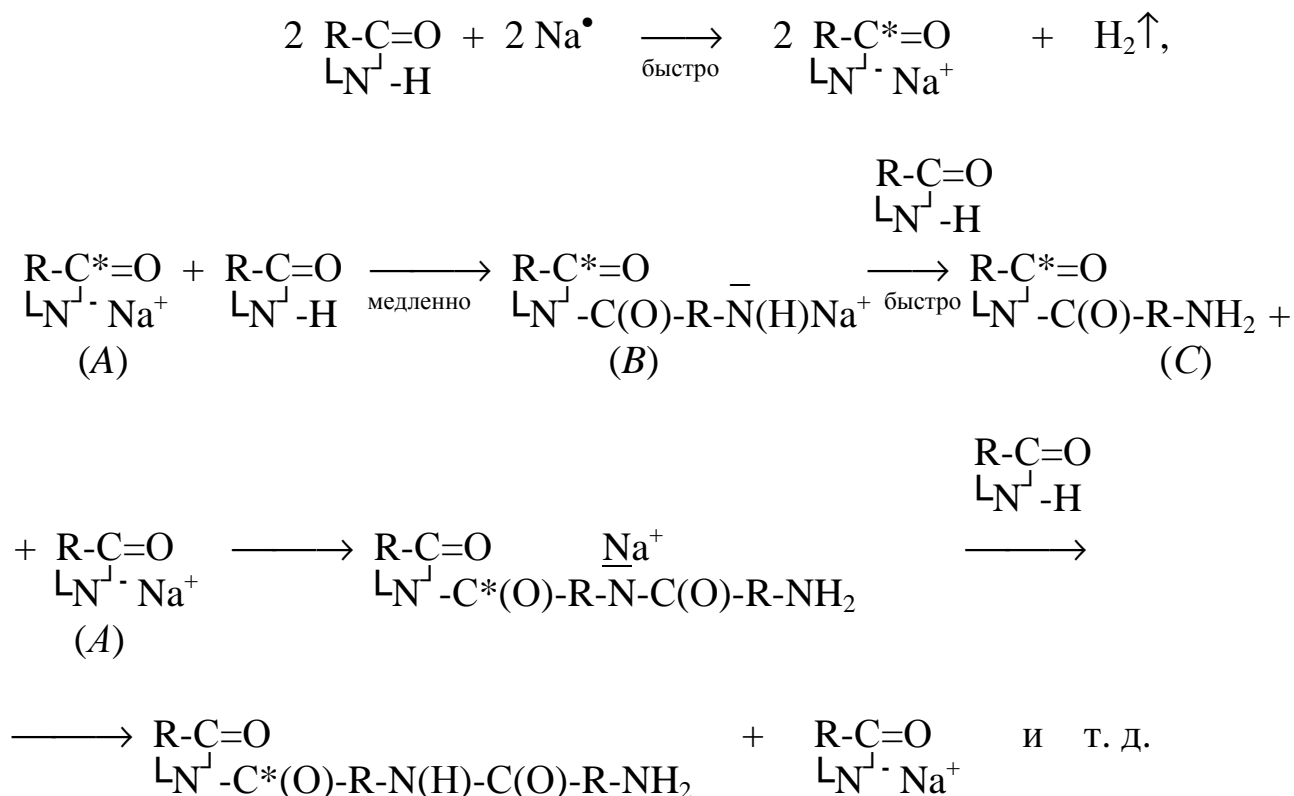


Поэтому увеличение температуры не способствует росту выхода полимера, а снижение температуры ниже 220 °С приводит к гетерогенизации процесса (мономер начинает кристаллизоваться) и существенному уменьшению скорости полимеризации.

При полимеризации высших гетероциклов равновесие «мономер – полимер» сильно смещено в сторону полимера, поэтому им можно пренебречь. Образующийся при этом полимер не требует очистки от мономера, как в случае малых циклов, где необходима экстракция мономера (например ε-капролактамы экстрагируют водой).

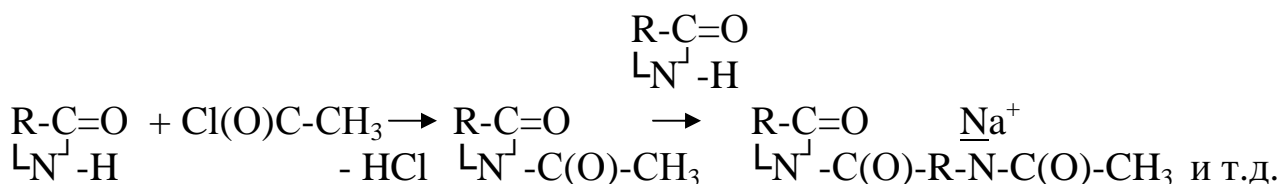
Полимеризация с раскрытием цикла возможна и по другому механизму – ионному, который реализуется в разных вариантах: как обычная цепная полимеризация, например анионная полимеризация оксида этилена или катионная полимеризация этиленимина, и как ионная полимеризация, где активный реакционный центр находится на мономере,

а не на полимерной цепи, например анионная полимеризация  $\epsilon$ -капролактама в присутствии металлического натрия:



Образующийся при взаимодействии натрия с лактамом анион (A) медленно присоединяется к молекуле лактама с образованием аниона (B), который очень нестабилен и быстро активирует следующую молекулу лактама, превращая ее в анион (A), а сам превращаясь в электронейтральную молекулу (C) с вторичноамидной группой  $-\text{C}(\text{O})-\text{N}-\text{C}(\text{O})-$ , которая уже легко атакуется анионом (A) с образованием нового аниона, и т. д. Все реакции практически необратимы.

Как видно из схемы, лимитирующей стадией является та, которая приводит к образованию вторичноамидной группы, т.е. реакция мономера с анионом (A). Поскольку предпосылкой протекания реакции без индукционного периода является наличие соединения с вторичноамидной группой, то часто до начала полимеризации к лактаму добавляют, например, хлорангидрид уксусной кислоты, получая N-ацетилкапролактam, который легко взаимодействует с мономером, и дальше полимеризация идет с высокой скоростью в условиях более низкой температуры ( $\approx 40^\circ\text{C}$ ), чем гидролитическая полимеризация (выше  $220^\circ\text{C}$ ), и с образованием полиамида более высокой молекулярной массы.



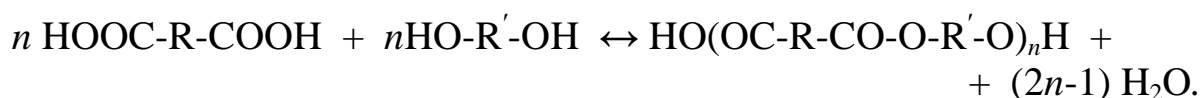
Кроме того, при таком механизме не требуется очистка полимера от мономера, как в равновесной гидролитической полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, поскольку реакция протекает количественно, и полимеризацию можно вести непосредственно в формах необходимых изделий, получая товарный продукт, в то время как гидролитический полиамид требует операций экстракции, гранулирования, расплавления, выдавливания волокна (капрон).

## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е   В О П Р О С Ы

1. Ступенчатая полимеризация как способ получения полимеров.
2. Механизм ступенчатой полимеризации.
3. Полимеризация с раскрытием цикла.
4. Термодинамика полимеризации циклических соединений.
5. Полимеризация под действием активаторов и катализаторов.
6. Механизм гидролитической полимеризации циклических соединений.
7. Равновесие «мономер – полимер», «амидное» равновесие в гидролитической полимеризации лактамов.
8. Механизм анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама.
9. Полиуретаны.

## Глава 2. ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Поликонденсация бифункциональных соединений, например двухосновных кислот и гликолей, приводящая к образованию линейных полимеров и низкомолекулярного вещества, называется л и н е й н о й.



Закономерности линейной поликонденсации в целом применимы и для ступенчатой полимеризации, отличающейся от поликонденсации тем, что при её протекании низкомолекулярные вещества не образуются.



## 2.1. Кинетические закономерности и равновесие

При выводе кинетических уравнений, описывающих процесс гетерополиконденсации мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R'-Y$ , делают следующие допущения:

а) обе функциональные группы в каждом из мономеров обладают одинаковой реакционной способностью;

б) константа скорости реакции не зависит от длины макромолекулы, участвующей в реакции.

Следует отметить, что поскольку поликонденсация обычно проводится в высококонцентрированных растворах (как правило, в массе мономеров), то в ходе процесса резко меняются свойства реакционной среды, и поэтому в реальных системах константы скорости нередко изменяются по мере протекания поликонденсации.

в) реакция практически необратима, поскольку в жестком температурном режиме образующееся низкомолекулярное вещество практически полностью выводится из зоны реакции (испаряется), сдвигая равновесие реакции в сторону образования полимера.

При практически н е о б р а т и м о й поликонденсации двухосновных кислот и гликолей (константа равновесия велика) скорость реакции часто описывается уравнением (2.1), если она протекает в присутствии кислого катализатора, и уравнением (2.2) при отсутствии катализатора, когда роль катализатора выполняет кислота-мономер:

$$R_p = -d[X]/dt = k_1[X][Y]\phi[H^+] = k'_1[X][Y], \quad (2.1)$$

$$R_p = -d[X]/dt = k_1[X]^2[Y], \quad (2.2)$$

где  $[X]$  и  $[Y]$  - молярные концентрации исходных реагентов, в частности карбоксильных и гидроксильных групп, моль/л или моль/г;  $\phi[H^+]$  - функция активности катионов водорода катализатора;  $k'_1 = k_1\phi[H^+]$  - эффективная константа скорости, л/(моль·с). (Концентрации  $[X]$  и  $[Y]$  обычно выражают в молях на единицу объема, в редких случаях размерность концентрации – моль или моль на единицу массы.)

При рассмотрении гетерополиконденсации и других реакций полифункциональных соединений в данном учебном пособии понятие «м о л ь» означает выраженную в граммах молекулярную массу соединения, деленную на количество однотипных функциональных групп, т. е. размерность м о л ь в отношении концентрации

функциональных групп тождественна размерности  $m o l$  в отношении “носителя” этих функциональных групп.

Уравнения (2.1) и (2.2) используют и для описания кинетики поликонденсации систем, образованных не только двухосновными кислотами и гликолями. При условии, что концентрации функциональных групп одинаковы и равны  $[M]$ , выражения для скорости поликонденсации будут выглядеть так:

$$R_p = -d[M]/dt = k'_1[M]^2, \quad (2.1, a)$$

$$R_p = -d[M]/dt = k_1[M]^3. \quad (2.2, a)$$

Интегральная форма уравнений (2.1, a) и (2.2, a) соответствует выражениям (2.3) и (2.4) соответственно:

$$1/[M] - 1/[M]_0 = k'_1 \tau \quad \text{или} \quad 1/(1-p) = k'_1 [M]_0 \tau + 1, \quad (2.3)$$

$$1/[M]^2 - 1/[M]_0^2 = 2k_1 \tau \quad \text{или} \quad 1/(1-p) = 2k_1 [M]_0^2 \tau + 1, \quad (2.4)$$

$$\text{где } p = ([M]_0 - [M])/[M]_0. \quad (2.5)$$

Зависимость среднечисловой степени полимеризации от времени реакции в присутствии кислого катализатора определяется уравнением (2.6), а в отсутствие катализатора - уравнением (2.7):

$$\bar{X}_n = k'_1 [M]_0 \tau + 1, \quad (2.6)$$

$$\bar{X}_n = (2k_1 [M]_0^2 \tau + 1)^{0.5}. \quad (2.7)$$

При о б р а т и м о й поликонденсации (константа равновесия мала) скорость реакции определяется как

$$R_{\Pi} = R_p - R_{\text{деп}}, \quad (2.8)$$

если  $[X] = [Y] = [M]$ , то

$$R_{\Pi} = -d[M]/dt = k_1[M]^2 - k_{-1}([M]_0 - [M])[z], \quad (2.9)$$

где  $R_p$  и  $R_{\text{деп}}$  - скорости прямой и обратной реакций, моль/(л·с) или моль/(г·с);  $k_1$  и  $k_{-1}$  - константы скоростей прямой и обратной реакций, л/(моль·с) или л/(моль·г);  $[z]$  - текущая концентрация низкомолекулярного вещества, равная  $([M]_0 - [M])$  при отсутствии его в исходной мономерной смеси и  $\{[z]_0 + ([M]_0 - [M])\}$  при нахождении его в исходной смеси с концентрацией  $[z]_0$ , моль/л или моль/г.

Интегрирование уравнения (2.9)

$$\int_{[M]_0}^{[M]} -d[M]/(A[M]^2 + B[M] + C) = \int_0^{\tau} k_1 dt, \quad (2.10)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  - коэффициенты квадратного (относительно  $[M]$ ) многочлена правой части уравнения (2.9), приводит к различным выражениям, в зависимости от соотношения величин  $B^2$  и  $4AC$ , входящих в формулы для определения корней квадратного уравнения:

$$A[M]^2 + B[M] + C = 0; \quad (2.11)$$

$$q_1 = (-B + \sqrt{B^2 - 4AC}) / (2A)$$

и 
$$q_2 = (-B - \sqrt{B^2 - 4AC}) / (2A). \quad (2.12)$$

Поликонденсационное равновесие характеризуется константой равновесия

$$K = k_1/k_{-1} = [P]_p[z]_p / ([X]_p[Y]_p), \quad (2.13)$$

где  $[P]_p$  - равновесная концентрация вновь образовавшихся групп в полимере, моль/л или моль/г.

Если  $[X] = [Y] = [M]$ , то

$$K = ([M]_0 - [M]_p) \{ ([M]_0 - [M]_p) + [z]_0 \} / [M]_p^2. \quad (2.14)$$

Среднечисловая степень полимеризации в состоянии равновесия связана со значением константы равновесия выражением

$$\bar{X}_n = 2K / [(n_z^2 + 4Kn_z)^{0.5} - n_z]. \quad (2.15)$$

При малых значениях  $n_z$  уравнение (2.15) приобретает следующий вид:

$$\bar{X}_n \approx (K/n_z)^{0.5}. \quad (2.15, a)$$

В некоторых случаях протекание реакции поликонденсации сопровождается параллельно идущими реакциями циклизации. Наиболее часто протекание циклизации наблюдается при гомополиконденсации мономеров типа X-R-Y (где X и Y - функциональные группы).

Образование цикла, как правило, происходит внутримолекулярно, и скорость циклизации определяется уравнением первого порядка (порядок по мономеру может быть и больше 1, если образование цикла происходит межмолекулярно)

$$R_{\text{ц}} = -d[M]/dt = k_{\text{ц}}[M], \quad (2.16)$$

тогда как скорость поликонденсации определяется уравнением второго (2.1) или третьего (2.2) порядков.

При подчинении скоростей поликонденсации и циклизации уравнениям (2.1) и (2.16) соответственно отношение скоростей циклизации и поликонденсации равно

$$R_{\text{ц}}/R_{\text{п}} = k_{\text{ц}}/k_{\text{п}}[M] = C_{\text{ц}}/[M], \quad (2.17)$$

где  $C_{\text{ц}}$  - относительная константа циклизации, моль·л<sup>-1</sup>.

Примеры решения конкретных задач представлены ниже.

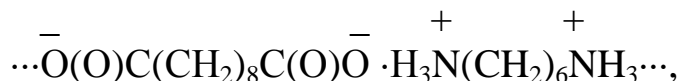
### Пример 2.1.1

Вычислите степень завершённости реакции и среднечисловую степень полимеризации при поликонденсации 5 и 50 %-ного растворов себадиновокислого гексаметилендиамина (СГ-соли) под действием кислого катализатора в *n*-крезоле в течение 5 ч, если константа скорости реакции равна  $7,4 \cdot 10^{-2}$  кг·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

### Решение

Зависимость  $\bar{X}_n$  от  $\tau$  в данном случае, когда поликонденсация протекает в присутствии катализатора и при одинаковых концентрациях

функциональных групп, определяется уравнением (2.6), что видно также из размерности константы скорости реакции. Формула СГ-соли



молярная масса её 318 г·моль<sup>-1</sup>.

Начальную концентрацию функциональных групп каждого типа ( $[M]_0$ , моль·кг<sup>-1</sup>) определяем следующим образом: в исходной смеси содержится 5 % СГ-соли, т.е. 50 г в 1 кг раствора. А поскольку в 1 молекуле СГ-соли содержится по 2 карбоксильных и аминных группы, то

$$[M]_0 = 2 \cdot 50 / 318 = 0,314, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

При использовании 50 %-ного раствора соли

$$[M]_0 = 2 \cdot 500 / 318 = 3,14, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Тогда среднечисловая степень полимеризации составит соответственно

$$\bar{X}_n = k'_1 \cdot [M]_0 \cdot \tau + 1 = 7,4 \cdot 10^{-2} \cdot 0,314 \cdot 5 \cdot 60 + 1 = 7,97$$

и

$$\bar{X}_n = 7,4 \cdot 10^{-2} \cdot 3,14 \cdot 5 \cdot 60 + 1 = 70,7.$$

Для определения степени завершённости реакции воспользуемся уравнениями (2.3) и (2.6), из которых следует, что

$$p = 1 - 1/\bar{X}_n = 1 - 1/7,97 = 0,875 \quad \text{и}$$

$$p = 1 - 1/70,7 = 0,986.$$

$$\text{Ответ: } \bar{X}_n = 7,97 \quad \text{и} \quad 70,7, \\ p = 0,875 \quad \text{и} \quad 0,986.$$

### Пример 2.1.2

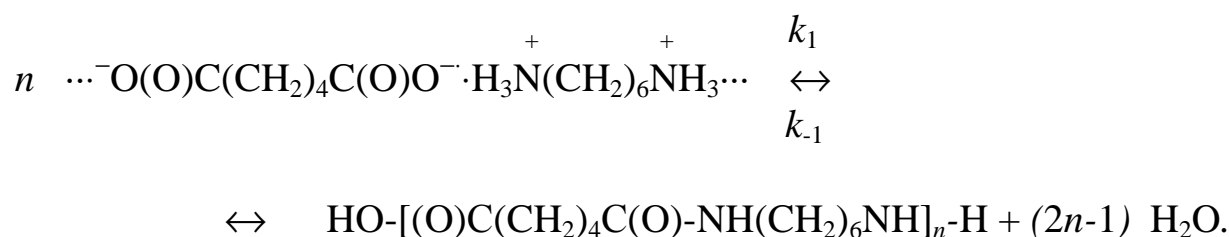
Вычислите константы скорости (в г·моль<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>) прямой и обратной реакций поликонденсации соли АГ, протекающих при 483 К в замкнутом пространстве, если в качестве исходной смеси применяется 70 %-ный раствор соли в воде. Кинетические данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические данные к примеру 2.1.2

Время, ч	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	$\infty$
-C(O)ОН-группы, ммоль/г	3,00	2,26	1,65	1,49	1,18	1,01

### Решение

Изобразим поликонденсацию АГ-соли следующей схемой:



Запишем кинетическое уравнение скорости поликонденсации в виде

$$dx/dt = k_1 ([M]_0 - x)^2 - k_{-1} x(x + [z]_0), \quad (2.9, a)$$

где  $x$  - количество образовавшихся амидных ( $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ) групп и выделившейся в реакции воды в каждый момент времени, ммоль·г<sup>-1</sup>;  $[z]_0$  - исходное количество воды в системе, ммоль·г<sup>-1</sup>.

Согласно уравнению (2.13) константу скорости обратной реакции выразим через константу скорости прямой реакции и константу равновесия:

$$k_{-1} = k_1 / K. \quad (2.13, a)$$

Подставив уравнение (2.13, a) в уравнение (2.9, a), получаем

$$dx/dt = k_1 ([M]_0 - x)^2 - k_1 / K x(x + [z]_0). \quad (2.9, б)$$

Разделив переменные, имеем

$$dx / \{ (1 - 1/K)x^2 - (2[M]_0 + [z]_0/K)x + [M]_0^2 \} = k_1 dt.$$

Для интегрирования полученного уравнения необходимо определить корни (2.12) квадратного (относительно  $x$ ) уравнения вида (2.11),

где  $A = 1 - 1/K$ ,  $B = -(2[M]_0 + [z]_0/K)$ ,  $C = [M]_0^2$ .

Определяем численные значения величин, входящих в выражения (2.9, б) и (2.11).

Молярная масса АГ-соли составляет 262 г/моль, содержание её в растворе 70 % (масс.), т.е. 0,7 г на 1 г раствора. А поскольку в 1 молекуле АГ-соли содержится по 2 карбоксильных и аминных группы, то

$$[M]_0 = 2 \cdot 0,7 / 262 \cdot 1000 = 5,34, \text{ ммоль} \cdot \Gamma^{-1}.$$

Исходное количество воды составляет

$$[z] = 0,3 / 18 \cdot 1000 = 16,67 \text{ ммоль} \cdot \Gamma^{-1}.$$

Величину  $K$  определяем по уравнению (2.14)

$$K = \{(5,34 - 1,01)(5,34 - 1,01 + 16,67)\} / 1,01^2 = 89,1,$$

тогда

$$A = 1 - 1/89,1 = 0,989,$$

$$B = -(2 \cdot 5,34 + 16,67/89,1) = -10,867,$$

$$C = 5,34^2 = 28,516,$$

$$q_{1,2} = (10,867 \pm \sqrt{10,867^2 - 4 \cdot 0,989 \cdot 28,516}) / (2 \cdot 0,989),$$

$$q_1 = 6,656, \quad q_2 = 4,332.$$

Поскольку  $B^2 > 4AC$ , то интегрирование уравнения (2.9, б)

$$\int_0^x dx / (Ax^2 + Bx + C) = \int_0^\tau k_1 dt$$

приводит к выражению вида

$$[1/(A(q_1 - q_2))] \ln \left| \frac{(q_2(x - q_1))}{(q_1(x - q_2))} \right| = k_1 \tau. \quad (2.18)$$

Подставив в выражение (2.18) численные значения величин  $A$ ,  $q_1$  и  $q_2$ , получаем

$$1/[0,989(6,656 - 4,332)] \cdot \ln \left| \frac{(4,332(x - 6,656))}{(6,656(x - 4,332))} \right| = k_1 \tau.$$

Обозначим левую часть уравнения буквой  $S$  и, используя приведённые в условии задачи кинетические данные, определяем при каждом времени  $\tau$  значение  $S$ , сводя полученные результаты в табл. 2.

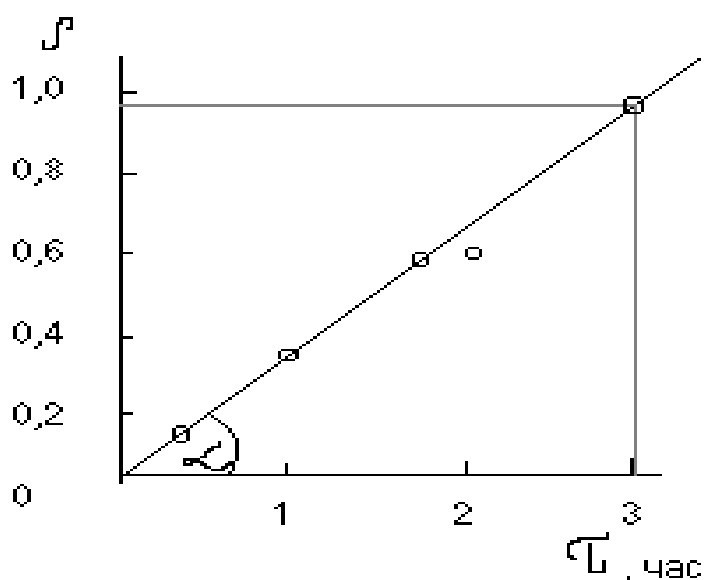
**Таблица 2. Результаты расчета  $S$  при разных  $\tau$**

$\tau$ , ч	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	$\infty$
$S$	0,150	0,270	0,480	0,581	0,980	3,186

Например, при  $\tau=0$   $S=0$ , а при  $\tau=0,5$  ч

$$S=0,435 \ln |0,651[(5,34-3,00-6,656)/(5,34-3,00-4,332)]| = 0,150.$$

По полученным данным строим график в координатах « $S - \tau$ » (рис. 1).



**Рис. 1. Зависимость  $S=1/[A(q_1-q_2)] \ln |(q_2(x-q_1))/(q_1(x-q_2))|$  от  $\tau$**

Из графика видно, что

$$k_1 = \operatorname{tg} \alpha = 0,950/3 = 0,317 \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \text{ч}^{-1} \quad \text{или} \quad 317 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ч}^{-1}.$$

Согласно уравнению (2.13, а)

$$k_{-1} = 317/89,1 = 3,56 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ч}^{-1}.$$

$$\text{Ответ: } k_1 = 317 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ч}^{-1}; \quad k_{-1} = 3,56 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ч}^{-1}.$$

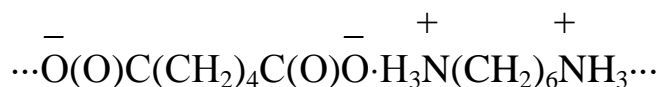


### Пример 2.1.3

Константа равновесия реакции поликонденсации АГ-соли при 493 К в присутствии воды (21 % по массе от соли) равна 267. Вычислите степень превращения функциональных групп исходного мономера в состоянии равновесия. Какова при этом среднечисловая степень полимеризации?

#### *Решение*

Поликонденсация АГ-соли



осуществляется по уравнению, приведенному в примере 2.1.2. Молярная масса соли 262 г/моль. Тогда масса воды должна составить

$$0,21 \cdot 262 = 55,02 \text{ г или } 3,057 \text{ моль,}$$

а общая масса смеси  $262 + 55,02 = 317,02 \text{ г.}$

Исходное количество функциональных групп обоих типов равно между собой и составляет

$$[M_0] = 2/317,02 \cdot 1000 = 6,309 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1},$$

а количество воды  $[z]_0 = 3,057/317,02 \cdot 1000 = 9,643 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}.$

Для определения равновесных концентраций функциональных групп воспользуемся уравнением (2.14)

$$267 = \{ (6,309 - [M]_p)(6,309 - [M]_p + 9,643) \} / [M]_p^2,$$

решая которое, получаем  $[M]_p = 0,575 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}.$

Степень превращения функциональных групп (2.5) в состоянии равновесия составит

$$p = 1 - [M]_p / [M]_0 = 1 - 0,575 / 6,309 = 0,909,$$

а среднечисловая степень полимеризации (2.23) будет равна

$$\bar{X}_n = 1/(1-0,909) = 1000.$$

$$\text{Ответ: } p=0,909, \bar{X}_n=1000.$$

### Пример 2.1.4

Вычислите доли молекул  $\epsilon$ -оксикапроновой кислоты, которые при нагревании лактонизируются, если концентрация мономера 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 и 6,0 моль·л<sup>-1</sup>, а относительная константа циклизации  $C_{\text{ц}}=1,9$  моль·л<sup>-1</sup>. Полученные данные изобразите графически. Скорость поликонденсации описывается уравнением второго порядка.

### Решение

Согласно выражению (2.17) доля молекул кислоты, участвующих в лактонизации, определяется как

$$n_{\text{ц}} = R_{\text{ц}}/(R_{\text{ц}}+R_{\text{р}}) = (R_{\text{ц}}/R_{\text{р}})/[(R_{\text{ц}}/R_{\text{р}})+1] = 1/\{1+([M]/C_{\text{ц}})\} \quad (2.19)$$

или

$$1/n_{\text{ц}} = 1 + ([M]/C_{\text{ц}}). \quad (2.19, a)$$

Например, при  $[M]=0,5$  моль·л<sup>-1</sup>

$$n_{\text{ц}} = 1/[1+(0,5/1,9)] = 0,79.$$

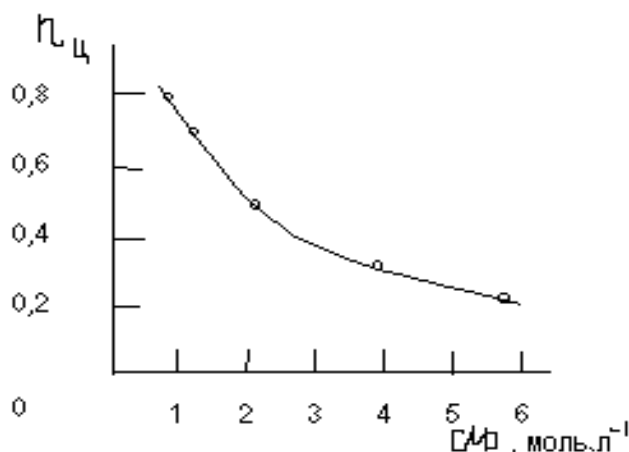
Значения  $n_{\text{ц}}$  для других  $[M]_0$  представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Доля лактонизирующихся молекул в зависимости от  $[M]_0$

$[M]_0$ , моль·л <sup>-1</sup>	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
$n_{\text{ц}}$	0,79	0,66	0,49	0,32	0,24

Графически найденная зависимость представлена на рис. 2.

Из полученных данных можно сделать вывод, что с целью подавления реакции циклизации в процессе поликонденсации мономеров типа X-R-Y, способных к циклизации, их гомополиконденсацию следует осуществлять при повышенных концентрациях мономера в реакционной смеси.



**Рис. 2.** Зависимость доли молекул ε-оксикапроновой кислоты, подвергающихся циклизации, от исходной концентрации её в реакционной смеси

Ответ: рис. 2.

### Пример 2.1.5

Средняя степень полимеризации продукта поликонденсации насыщенной двухосновной кислоты и гликоля, определенная криоскопическим методом, равна 6,4. Вычисленное значение среднечисловой степени полимеризации по результатам анализа на концевые группы равно 8,0. Полученное несоответствие объясняется тем, что параллельно с поликонденсацией протекает реакция циклизации. Вычислите долю мономеров, израсходованных на образование продуктов циклизации, если средняя степень полимеризации образующихся гетероциклов равна 2,0.

### Решение

Обозначим истинную среднечисловую степень полимеризации полимера, степень полимеризации, определенную по концевым группам, и степень полимеризации гетероцикла соответственно через

$\bar{X}_n$ ,  $\bar{X}_{нк}$  и  $\bar{X}_{нц}$ , тогда величина  $1/\bar{X}_n$  пропорциональна общему числу

молекул в единице массы, величина  $1/\bar{X}_{нк}$  пропорциональна числу линейных молекул, имеющих концевые группы, в единице массы,

а величина  $(1/\bar{X}_n - 1/\bar{X}_{нк})$  пропорциональна числу циклических молекул

в единице массы.

Доля циклических молекул от общего количества молекул составит

$$n_m = [(1/\bar{X}_n) - (1/\bar{X}_{нк})] / (1/\bar{X}_n) = 1 - (\bar{X}_n / \bar{X}_{нк}), \quad (2.20)$$

а мольная доля мономеров, пошедших на образование циклических молекул, будет равна

$$n_{ц} = \{ (1 - [\bar{X}_n / \bar{X}_{нк}]) \bar{X}_{нк} \} / \{ 1 \bar{X}_n \} = ([1/\bar{X}_n] - [1/\bar{X}_{нк}]) \bar{X}_{нк}, \quad (2.21)$$

$$n_{ц} = ([1/6,4] - [1/8,0]) 2,0 = 0,0625.$$

Ответ:  $n_{ц} = 0,0625$ .

## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е    З А Д А Ч И

**2.1.1.** Сколько времени следует проводить полиэтерификацию эквимольных количеств дикарбоновой кислоты и гликоля в отсутствие каких-либо ускоряющих добавок, если начальная концентрация мономера  $[M]_0$  моль·л<sup>-1</sup>, константа скорости реакции при температуре опыта равна  $8,2 \cdot 10^{-3}$  л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·мин<sup>-1</sup> и остаётся постоянной до глубоких степеней превращения, а заданная среднечисловая степень полимеризации соответствует одному из вариантов, приведенных в табл. 4?

Таблица 4. Исходные данные к задаче 2.1.1

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[M]_0$ , моль/л	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	2,8	2,6	2,5
$\bar{X}_n$	9,5	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0

**2.1.2.** Константа скорости полиамидирования себациновой кислоты и *n*-ксилилендиаминa под действием кислого катализатора в *m*-крезоле при 164 °С равна  $1,9 \cdot 10^{-2}$  г·ммоль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. Вычислите, каковы скорость реакции и степень её завершённости через  $\tau$  ч после начала нагрева при 180 °С, если исходная смесь представляет собой *w* %-ный раствор соли двухосновной кислоты

и диамина в мольном соотношении 1:1, энергия активации реакции  $81200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Исходные данные для расчета представлены в табл. 5.

**Таблица 5. Исходные данные к задаче 2.1.2**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\tau$ , ч	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
$w$ , % (масс.)	47	46	45	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34

**2.1.3.** Поликонденсация АГ-соли проводится в гомофазных условиях замкнутого пространства при  $200^\circ\text{C}$  и молярном соотношении воды и соли 3,05:1. Скорость реакции соответствует данным, приведенным в табл. 6.

**Таблица 6. Исходные данные к задаче 2.1.3**

Время, ч	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	$\infty$
$\text{NH}_2$ -группы, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	4,32	2,87	2,45	1,92	1,57	1,19	1,08

Вычислите начальную скорость гидролиза полиамида 66 (в  $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) в присутствии 5,05 молей воды на моль полиамида.

**2.1.4.** При поликонденсации гликоля и двухосновной кислоты, взятых в эквимольных количествах с исходной концентрацией  $[M]_0$ , начальная скорость реакции пропорциональна концентрации мономеров в третьей степени и равна  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Оцените, сколько времени потребуется для достижения степени завершенности реакции, равной  $p$ , если образующаяся в ходе реакции вода непрерывно удаляется? Данные, необходимые для решения задачи, приведены в табл. 7.

**Таблица 7. Исходные данные к задаче 2.1.4**

№ варианта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$[M]_0$ , моль/л	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1
$p$	0,95	0,96	0,97	0,98	0,97	0,96	0,98	0,98	0,97	0,99	0,96	0,98	0,97	0,96

**2.1.5.** Среднечисловая степень полимеризации эквимольных количеств двухосновной кислоты и двухатомного спирта через 4,6 ч после начала поликонденсации реакционной смеси равна 80. Вычислите скорость гетерополиконденсации в данный момент времени и в начале процесса, если известно, что она прямо пропорциональна концентрации каждого из мономеров, а  $[M]_0 = 0,8$  моль·л<sup>-1</sup>. Допускается, что, ввиду удаления образующейся воды, обратная реакция практически не протекает.

**2.1.6.** Определите, чему равна константа равновесия процесса гомополиконденсации мономера типа X-R-Y, протекающего с образованием полимера и воды, если начальная концентрация мономера 3,2 моль·л<sup>-1</sup>, исходная смесь содержала воду в концентрации 8,8 моль·л<sup>-1</sup>, константа скорости прямой реакции  $5,6 \cdot 10^{-2}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, а скорость реакции в момент достижения 50 %-ной степени завершённости поликонденсации равна 0,11 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>.

**2.1.7.** Зная константу равновесия линейной гомополиконденсации мономера типа X-R-Y, равную 35, и скорость прямой реакции при степени завершённости 0,3 и той же температуре, равную  $8,5 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, оцените значения констант скоростей прямой и обратной реакций при этой температуре, если порядок прямой реакции по мономеру - второй, процесс реализуется технологией «в массе мономера», плотность мономера 0,95 г·мл<sup>-1</sup>,  $M = 148$  г/моль.

**2.1.8.** Для гетерополиконденсации взяты эквимольные количества мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y с начальной концентрацией  $[M]_0 = 4,0$  моль·л<sup>-1</sup>. Константа скорости прямой реакции равна  $1,5 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. При степени завершённости реакции, равной 40 %, её скорость составляет  $1,8 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Оцените значение константы скорости обратной реакции, если образующегося при гетерополиконденсации низкомолекулярного вещества в исходной смеси не было.

**2.1.9.** Оцените значение константы равновесия при гомополиконденсации мономера типа X-R-Y, если после достижения 80 %-ной степени завершённости реакции скорость поликонденсации уменьшилась в 28 раз. Прямая реакция имеет второй порядок по мономеру. Образующегося низкомолекулярного вещества в исходной смеси не было. Допускается, что значения констант скорости в ходе поликонденсации не меняются.

**2.1.10.** Вычислите среднечисловую степень полимеризации продукта равновесной гетерополиконденсации мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y после достижения состояния равновесия, если константа

равновесия при температуре реакции равна 4,0, а мольная доля воды, образовавшейся в ходе реакции, составляет 0,01.

**2.1.11.** Оцените значение константы равновесия гомополиконденсации мономера типа  $X-R-Y$ , если среднечисловая степень полимеризации в состоянии равновесия равна 40, а содержание в реакционной смеси образовавшегося в ходе реакции низкомолекулярного вещества составляет 0,001 мольных доли.

**2.1.12.** Рассчитайте, до какого значения следует довести содержание низкомолекулярного продукта реакции при гомополиконденсации мономера типа  $X-R-Y$  до достижения состояния равновесия, чтобы при константе равновесия процесса, равной 10, получить полимер со среднечисловой степенью полимеризации 50, 100, 150, 200.

**2.1.13.** Константа равновесия процесса гетерополиконденсации мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$  при двух разных температурах  $T_1$  и  $T_2$  составляет 10 и 9,22 соответственно. Как изменится равновесная среднечисловая степень полимеризации полимера при переходе её от первой температуры реакции ко второй, если в обоих случаях мольная доля низкомолекулярного продукта реакции в состоянии равновесия одинакова?

**2.1.14.** Оцените значение константы равновесия гетерополиконденсации мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$ , если равновесная среднечисловая степень полимеризации полученного полимера равна 80, а содержание образовавшегося при этом низкомолекулярного вещества составляет 0,0013 мольных доли.

**2.1.15.** а) Выведите уравнение (2.15), связывающее среднечисловую степень полимеризации полимера с константой равновесия реакции гетерополиконденсации двух бифункциональных мономеров и мольной долей низкомолекулярного продукта поликонденсации в реакционной смеси.

б) Каково условие, при котором вместо уравнения (2.15) можно пользоваться упрощенным уравнением (2.15, а)?

в) Пользуясь уравнениями (2.15) и (2.15, а), вычислите среднечисловую степень полимеризации для  $n_z$ , равной 0,5, 0,25, 0,1, 0,05, 0,02, 0,001 и 0,002, если  $K=10,0$ .

**2.1.16.** Поликонденсацию адипата гексаметилендиаммония (АГ-соли) проводили при 483 К в запаянной ампуле в присутствии равного количества молекул воды. По достижении состояния равновесия в реакционной смеси содержалось  $0,438 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  концевых аминогрупп. Вычислите константу равновесия реакции, соответствующую указанным условиям.

**2.1.17.** Константа равновесия реакции гомополиконденсации оксикислоты ( $M=160$  г/моль) в присутствии воды, взятой в массовой доле 25 % от мономера, равна 128. Определите степень завершённости реакции в состоянии равновесия.

**2.1.18.** Константа равновесия при гомополиконденсации гетерофункционального мономера ( $[M]_0=5,5$  ммоль·г<sup>-1</sup>) в присутствии 10,2 ммоль·г<sup>-1</sup> низкомолекулярного вещества, образующегося также в ходе реакции, равна 188. Какова равновесная концентрация мономера (моль·кг<sup>-1</sup>)? До какой степени завершённости протекает поликонденсация в замкнутом пространстве?

**2.1.19.** Сколько воды (в процентах мольных от мономера) необходимо взять для осуществления гомополиконденсации оксикислоты ( $[M]_0=3,85$  ммоль·г<sup>-1</sup>) до степени завершённости в состоянии равновесия 0,927, если известно, что константа равновесия реакции равна 238?

**2.1.20.** Какова степень завершённости реакции, если при гетерополиконденсации эквимольных количеств двухосновной кислоты и диаминна константа равновесия равна 9,25, а равновесное содержание воды составляет 0,025 мольных доли?

**2.1.21.** Вычислите отношение скоростей лактонизации и поликонденсации при нагревании 5 М раствора  $\delta$ -оксивалериановой кислоты, если константа циклизации кислоты равна 1250 моль·л<sup>-1</sup>, а поликонденсация описывается уравнением второго порядка.

**2.1.22.** При поликонденсации ненасыщенной двухосновной кислоты и гликоля получен продукт реакции со средней степенью полимеризации 6,2 (определено криоскопическим методом). Вычисленное значение степени полимеризации по концевым группам равно 5,5. Какими побочными реакциями можно объяснить полученное несоответствие? В какой степени протекают эти побочные реакции, если гидроксильные и карбоксильные группы не участвуют в параллельных реакциях циклизации, а также в других побочных реакциях?

**2.1.23.** В продукте гетерополиконденсации ненасыщенной двухосновной кислоты и гликоля вследствие частичной полимеризации по двойным связям содержание двойных связей составляет 86 % от рассчитанного теоретически, а вычисленная по количеству концевых групп среднечисловая степень полимеризации полиэфира равна 7,0. Оцените значение истинной среднечисловой степени полимеризации полимера, если допустить, что в реакцию вступает только одна двойная связь первичной молекулы олигомера, а при полимеризации по двойным



связям не образуются тримеры и продукты с более высокой степенью полимеризации.

**2.1.24.** Продукт гомополиконденсации  $\omega$ -оксикислоты, которая в условиях реакции частично превращается в лактон и олигомерные макроциклы (2,5 % по массе), характеризуется значениями средней степени полимеризации, определёнными анализом концевых групп и осмометрически, равными 30 и 21 соответственно. Вычислите среднее содержание элементарных звеньев в продуктах циклизации, содержащихся в исследуемом образце.

**2.1.25.** Определите значение относительной константы циклизации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, если мольная доля продуктов циклизации, образующихся в процессе ее гомополиконденсации, равна 0,05, а исходная концентрация мономера –  $2,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

**2.1.26.** Константа скорости каталитической гомополиконденсации термически малостойкого мономера типа X-R-Y при температуре реакции равна  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . До какой концентрации необходимо разбавить мономер растворителем, чтобы в условиях процесса, длительностью 4 ч, получить полимер со среднечисловой молекулярной массой 2500, если молярная масса элементарного звена 200 г/моль, а вкладом массы концевых групп можно пренебречь?

**2.1.27.** В процессе гетерополиконденсации мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y в отсутствие катализатора в течение 5 ч получен полимер со среднечисловой степенью полимеризации, равной 21,3. Константа скорости реакции в условиях процесса равна  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Возможно ли в условиях реакции получение полимера с более высокой степенью полимеризации, равной 26,9? Если да, то в течение какого времени необходимо вести реакцию?

**2.1.28.** Вычислите константу скорости каталитической реакции линейной гетерополиконденсации мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y, взятых в эквимольном соотношении, если известно, что в условиях процесса, протекающего в течение 3 ч при начальной концентрации функциональных групп каждого типа  $4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ , получается полимер со среднечисловой молекулярной массой 4500. Молярная масса элементарных звеньев мономеров  $228 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , массой концевых групп можно пренебречь.

**2.1.29.** В течение какого времени необходимо вести процесс каталитической гетерополиконденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля до образования полиэтилентерефталата со среднечисловой степенью полимеризации 40 при начальной концентрации мономеров  $3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ , если константа скорости реакции равна  $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ?

**2.1.30.** Поликарбонат с молекулярной массой 12000 получен из дифенилолпропана и дихлорангидрида угольной кислоты. Определите длительность процесса, если начальные концентрации мономеров равны  $2,3 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ , константа скорости реакции  $5 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , процесс гетерополиконденсации идет в присутствии катализатора.

**2.1.31.** Продукт гомополиконденсации  $\omega$ -аминокислоты, в условиях реакции частично (2,8 % по массе) превращающейся в лактам и олигомерные макроциклы, характеризуется разными значениями величины среднечисловой степени полимеризации, определёнными осмометрическим анализом и химическим анализом концевых групп, равными 31 и 22 соответственно. Вычислите среднее содержание элементарных звеньев в продуктах циклизации, содержащихся в исследуемом образце.

## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е   В О П Р О С Ы

1. Кинетические закономерности реакции поликонденсации.
2. Синтез линейных полимеров методом поликонденсации.
3. Поликонденсационное равновесие.
4. Факторы, определяющие поликонденсационное равновесие.
5. Реакции циклизации.
6. Факторы, определяющие долю побочных продуктов в реакции поликонденсации.
7. Факторы, влияющие на скорость полимеризации и выход полимера в гидролитической полимеризации лактама.

## 2.2. Степень полимеризации

Величина среднечисловой степени полимеризации  $\bar{X}_n$  полимера, полученного из стехиометрических количеств бифункциональных мономеров, определяется соотношением общего числа молекул в исходной смеси ( $N_0$ ) к числу молекул в смеси в данный момент времени ( $N$ ), т.е

$$\bar{X}_n = N_0 / N = [M]_0 / [M]. \quad (2.22)$$

С учётом выражения для степени завершенности реакции (2.5) среднечисловая степень полимеризации определяется по формуле

$$\bar{X}_n = 1 / (1 - p). \quad (2.23)$$

Степень полимеризации  $\bar{X}_n$  можно регулировать путём изменения соотношения между функциональными группами.

При нестехиометрическом соотношении реагентов  $\bar{X}_n$  определяется по уравнению

$$\bar{X}_n = (1+r)/(1+r-2rp). \quad (2.24)$$

Коэффициент  $r$ , который не превышает единицу, характеризует соотношение между функциональными группами.

Если при гетерополиконденсации регулирование  $\bar{X}_n$  проводят изменением соотношения бифункциональных мономеров, то

$$r = N_Y / N_X = N'_Y / N'_X, \quad (2.25)$$

где  $N_Y$  и  $N_X$  - число молекул гетерофункционального мономера  $Y-R^1-Y$  и  $X-R-X$  соответственно;  $N'_Y$  и  $N'_X$  - число функциональных групп  $Y$  и  $X$ .

Если при гетерополиконденсации регулирование  $\bar{X}_n$  осуществляется добавлением монофункционального соединения, то

$$r = N'_Y / (N'_X + 2N_{X'}), \quad (2.26)$$

где  $N_{X'}$  - число молекул монофункционального соединения с группой  $X$ .

При регулировании  $\bar{X}_n$  в процессе гомополиконденсации путем введения монофункционального соединения с группой  $X$

$$r = N_{XY} / (N_{XY} + 2N_{X'}), \quad (2.27)$$

где  $N_{XY}$  - число молекул гетерофункционального мономера типа  $X-R-Y$ .

При полимеризации гетероциклических соединений по ступенчатому механизму среднечисловая степень полимеризации для полимера определяется по уравнению

$$\bar{X}_n = ([M]_0 - [M]) / ([C]_0 - [C]), \quad (2.28)$$

где  $[M]_0$  и  $[M]$  - исходная и текущая концентрации мономера (в данном случае равные концентрациям функциональных групп), моль·л<sup>-1</sup> или моль·г<sup>-1</sup>.

Среднечисловая степень полимеризации для всей полученной реакционной смеси, образованной при ступенчатой полимеризации гетероциклического соединения, определяется по общему уравнению (2.22).

Среднечисловая молекулярная масса полимеров при бинарной гетерополиконденсации определяется по уравнению

$$\bar{M}_n = M_{п.э} n + M_k, \quad (2.29, a)$$

где  $M_{п.э}$  - масса обоих звеньев, образующих повторяющиеся элементы (отрезки) в полимере, г·моль<sup>-1</sup>;  $M_k$  - масса концевых групп макромолекулы, как правило, отличающихся по составу от состава элементарных звеньев, г·моль<sup>-1</sup>;  $n$  - число повторяющихся отрезков в макромолекуле.

А при гомополиконденсации  $\bar{M}_n$  определяется по уравнению

$$\bar{M}_n = M_э n + M_k, \quad (2.29, б)$$

где  $M_э$  - масса элементарного звена, г·моль<sup>-1</sup>;  $n$  - число элементарных звеньев в макромолекуле.

### Пример 2.2.1

Вычислите среднечисловую степень полимеризации и кислотность (кислотное число, мг<sub>кОН</sub>·г<sup>-1</sup>) полимера, полученного реакцией гетерополиконденсации эквимолекулярных количеств адипиновой кислоты и гександиола-1,6 при степенях завершённости реакции 0,500, 0,750, 0,920, 0,970, 0,980, 0,990 и 0,995. Вода по мере образования удаляется из реакционной смеси.

Полученные данные изобразите графически.

### Решение

Поскольку и адипиновая кислота, и гександиол-1,6 являются бифункциональными соединениями и взяты в эквимолекулярных количествах, то соотношение карбоксильных и гидроксильных функциональных групп является стехиометрическим, и для определения среднечисловой степени полимеризации полиэфира можно воспользоваться уравнением (2.23). Например, при  $p=0,500$

$$\bar{X}_n = 1/(1-0,500)=2,0.$$

Значения  $\overline{X}_n$  для других  $p$  представлены в табл. 8.

Для определения кислотности необходимо оценить среднечисловую молекулярную массу полимера при каждом значении  $p$  по уравнению, полученному комбинацией уравнений (2.23) и (2.29, а) с учётом того, что  $\overline{X}_n = 2n$ :

$$\overline{M}_n = M_{\text{п.э}}(\overline{X}_n/2) + M_{\text{к}} = \{M_{\text{п.э}}/[2(1-p)]\} + M_{\text{к}} . \quad (2.29, в)$$

Например, при  $p=0,500$

$$\overline{M}_n = \{228/[2(1-0,500)]\} + 18 = 246,$$

где 228 - масса повторяющегося элемента  $\text{—O—(CH}_2\text{)}_6\text{—O—C—(CH}_2\text{)}_4\text{—C—}$ , содержащего 2 фрагмента мономеров, г моль<sup>-1</sup>.

Величины  $\overline{M}_n$  для других значений  $p$  представлены в табл. 8.

**Таблица 8. Зависимость  $\overline{X}_n$ ,  $\overline{M}_n$  и кислотного числа полимера от степени завершенности реакции  $p$**

$p$	0,500	0,750	0,920	0,970	0,980	0,990	0,995
$\overline{X}_n$	2,0	4,0	12,5	33,3	50,0	100,0	200,0
$\overline{M}_n$	246	474	1440	3810	5720	11400	22800
<b>К.ч., мг·г<sup>-1</sup></b>	228	118	38,8	14,7	9,8	4,9	2,4

Для нейтрализации 1 моля макромолекул полимера (массой  $\overline{M}_n$  г) необходим 1 моль (56 г) КОН, тогда на 1 г полимера должно быть затрачено  $x$  г КОН:

$$x = (56 \cdot 1) / \overline{M}_n,$$

а кислотное число (в мг КОН на 1 г полимера) составит

$$\text{К.ч.} = (56 \cdot 1 \cdot 1000) / \overline{M}_n .$$

При  $p=0,500$  К.ч. =  $(56 \cdot 1 \cdot 1000) / 246 = 228$ , мг·г<sup>-1</sup>.

Для других значений  $p$  величины кислотного числа приведены в табл. 8.

Полученные данные изображены графически на рис. 3.

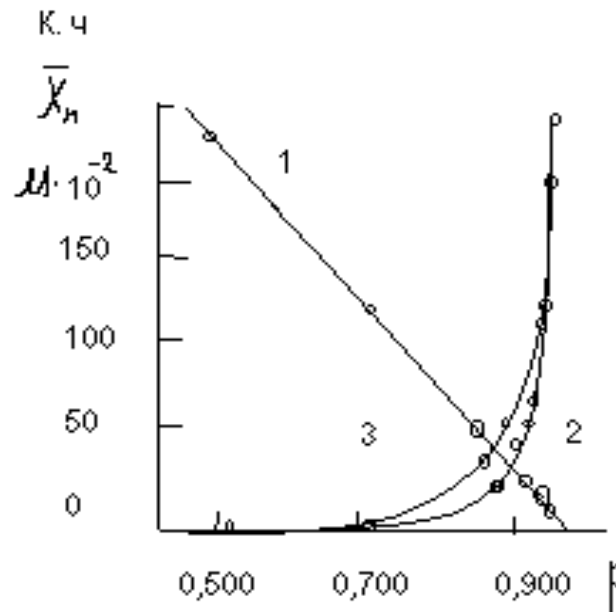


Рис. 3. Зависимости кислотного числа (1), среднечисловой степени полимеризации (2) и среднечисловой молекулярной массы полимера (3) от степени завершенности реакции поликонденсации

Ответ: рис. 3.

### Пример 2.2.2

Рассчитайте состав (в процентах по массе) смеси азелаиновой кислоты и бутадиола-1,4, из которой при степени завершенности реакции 0,995 можно получить полимер со среднечисловой молекулярной массой 9000.

### Решение

Среднечисловую степень полимеризации определяем из уравнения (2.29, в):

$$\bar{X}_n = 2(\bar{M}_n - M_K) / M_{п.э}. \quad (2.29, з)$$

Уравнение (2.24) преобразуем к виду

$$r = (\bar{X}_n - 1) / [1 + \bar{X}_n(2p - 1)] = [2(\bar{M}_n - M_K) - M_{п.э.}] / [M_{п.э.} + 2(\bar{M}_n - M_K)(2p - 1)]. \quad (2.30)$$

Образующийся сополимер можно изобразить формулой



из которой видно, что  $M_{п.э}=242$  г/моль,  $M_k=18$  г/моль. Тогда

$$r=(2(9000-18)-242)/(242+2(9000-18)(2\cdot 0,995-1))=0,983.$$

Поскольку оба исходных мономера бифункциональны, то согласно уравнению (2.25)  $0,983 = N_Y/N_X$ , т.е. мольные доли компонентов составят

$$n_1=0,983/(0,983+1)=0,496 \quad \text{и} \quad n_2=1/1,983=0,504.$$

Молярная масса азелаиновой кислоты равна  $188$  г·моль<sup>-1</sup>, бутандиола-1,4 –  $90$  г·моль<sup>-1</sup>. Если в смеси находится в недостатке кислота, т.е. ее мольная доля  $n_1=0,496$ , а мольная доля диола  $n_2=0,504$ , то массовые доли кислоты и диола составят соответственно

$$w_1=188\cdot 0,496/(188\cdot 0,496+90\cdot 0,504)=0,673,$$

$$w_2=90\cdot 0,504/(188\cdot 0,496+90\cdot 0,504)=0,327,$$

а если в смеси находится в недостатке диол, т.е. мольная доля кислоты  $n_1=0,504$ , а диола  $n_2=0,496$ , то массовые доли их составят соответственно

$$w_1=188\cdot 0,504/(188\cdot 0,504+90\cdot 0,496)=0,680,$$

$$w_2=90\cdot 0,496/(188\cdot 0,504+90\cdot 0,496)=0,320.$$

*Ответ:* 67,3:32,7 и 68,0:32,0 (% по массе).

### Пример 2.2.3

Определите минимальные величины степени завершённости реакции и мольные отношения между реагентами, при которых возможно получение полиамидов со среднечисловой молекулярной массой 8000, 11000 и 15000 гетерополиконденсацией себаценовой кислоты и гексаметилендиамина. Вычислите зависимости степени завершённости реакции от мольного отношения между реагентами и изобразите их графически.

### Решение

Согласно уравнению (2.29, з) величины  $\bar{X}_n$ , соответствующие указанным в условии задачи молекулярным массам, равны

$$\bar{X}_n=2(8000-18)/282=56,6, \quad \bar{X}_n'=2(11000-18)/282=77,9$$

и 
$$\bar{X}_n''=2915000-18)/282=106,$$

где  $M_{п.э}=282 \text{ г·моль}^{-1}$ ,  $M_k=18 \text{ г·моль}^{-1}$ .

При  $r=1$  минимальные значения степени завершенности реакции  $p$ , обеспечивающие получение полимеров с указанными величинами  $\bar{X}_n$ , согласно уравнению (2.23) составят

$$p_{\min}=(\bar{X}_n-1)/\bar{X}_n,$$

$$p_{\min}=(56,6-1)/56,6=0,982, \quad p'_{\min}=(77,9-1)/77,9=0,987$$

и 
$$p''_{\min}=(106-1)/106=0,991.$$

При  $p=1$  минимальные значения мольных отношений между реагентами, обеспечивающие получение полимеров с указанными величинами  $\bar{X}_n$ , согласно уравнению (2.24) составят

$$r_{\min}=(\bar{X}_n-1)/(\bar{X}_n+1), \quad (2.24, a)$$

$$r_{\min}=(56,6-1)/(56,6+1)=0,965, \quad r'_{\min}=(77,9-1)/(77,9+1)=0,975$$

и 
$$r''_{\min}=(106-1)/(106+1)=0,981.$$

Находим значения степеней завершенности реакции  $p$  для мольных соотношений мономеров  $r$ , превышающих  $r_{\min}$ . Исходим из уравнения (2.24), преобразовав его к виду (2.24, б). Полученные данные сводим в табл. 9.

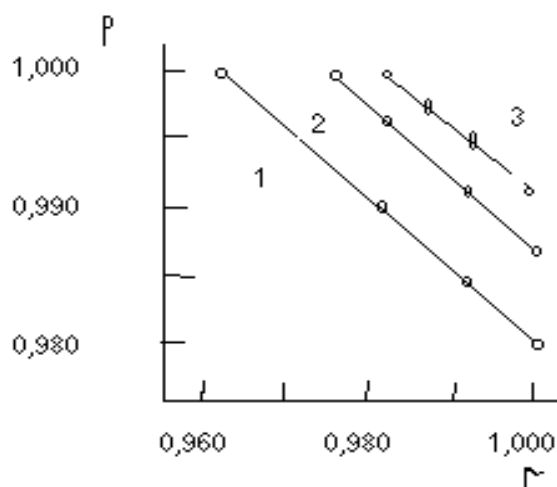
$$p=(1+r)(\bar{X}_n-1)/2\bar{X}_nr. \quad (2.24, б)$$

**Таблица 9. Зависимость  $p$  от  $r$  при различных  $\bar{X}_n$**

$\bar{X}_n=56,6$	$r$	0,965	0,980	0,990	1,000
	$p$	1,000	0,992	0,987	0,982
$\bar{X}_n=77,9$	$r$	0,975	0,980	0,990	1,000
	$p$	1,000	0,997	0,992	0,987
$\bar{X}_n=106$	$r$	0,981	0,985	0,990	1,000
	$p$	1,000	0,998	0,996	0,991



Графическое изображение найденной зависимости приведено на рис. 4.



**Рис. 4.** Зависимости степени завершенности реакции  $p$  от мольного отношения между реагентами  $r$  при получении полиамидов со среднечисловой молекулярной массой, равной 8000 (1), 11000 (2) и 15000 (3)

*Ответ:*  $p_{\min}=0,982, 0,987, 0,991$ ;  $r_{\min}=0,965, 0,975, 0,981$ .

### Пример 2.2.4

Гетерополиконденсацией эквимольных количеств адипиновой кислоты и декаметилендиамина необходимо получить полиамиды со среднечисловой молекулярной массой 8000, 16000 и 24000. Степень полимеризации рекомендуется регулировать при помощи бензойной кислоты. Поликонденсацию осуществлять до степеней завершенности реакции 1,000, 0,995 и 0,990. Вычислите, в каких случаях возможно получение полимеров с заданными молекулярными массами.

Если задача выполнима, то какое количество бензойной кислоты (в процентах мольных от каждого из основных реагентов) следует добавить?

### Решение

Согласно уравнению (2.29,  $z$ ) молекулярным массам, указанным в условии задачи, соответствуют среднечисловые степени полимеризации, равные

$$\bar{X}_n = 2(8000 - 18)/282 = 56,6,$$

$$\bar{X}'_n = 2(16000 - 18)/282 = 113$$

и 
$$\bar{X}''_n = 2(24000 - 18)/282 = 170,$$

где  $M_{\text{п.э}} = 282 \text{ г·моль}^{-1}$ ,  $M_{\text{к}} = 18 \text{ г·моль}^{-1}$ .

Если получение полимера возможно при заданных степенях завершенности реакции, то по уравнению (2.30) получим, что  $r \leq 1$ .

Для  $\bar{X}_n = 56,6$  при  $p = 1,000$   $r = (56,6 - 1)/[1 + 56,6(2 \cdot 1,000 - 1)] = 0,965$ ,  
 при  $p = 0,995$   $r = 0,975$ ,  
 при  $p = 0,990$   $r = 0,984$ ,

т.е. образование полимера с заданной молекулярной массой возможно при всех указанных степенях завершенности реакции.

Для  $\bar{X}_n = 113$  при  $p = 1,000$   $r = (113 - 1)/[1 + 113(2 \cdot 1,000 - 1)] = 0,982$ ,  
 при  $p = 0,995$   $r = 0,992$ ,  
 при  $p = 0,900$   $r = 1,003$ ,

т.е. в последнем случае (при  $p = 0,900$ ) образование полимера указанной молекулярной массы невозможно.

Для  $\bar{X}_n = 170$  при  $p = 1,000$   $r = (170 - 1)/[1 + 170(2 \cdot 1,000 - 1)] = 0,988$ ,  
 при  $p = 0,995$   $r = 0,998$ ,  
 при  $p = 0,990$   $r = 1,008$ ,

т.е. так же, как и в предыдущем случае, при  $p = 0,990$  образование полимера заданной молекулярной массы невозможно.

При регулировании молекулярной массы полимера добавлением монофункционального соединения коэффициент  $r$  определяется выражением (2.26).

Поскольку бифункциональные соединения взяты в эквимольных количествах, то можно записать, что

$$r = 2N_Y / (2N_X + 2N_{X'}) = N_Y / (N_X + N_{X'}), \quad (2.26, a)$$

где  $N_Y$  – число молекул декаметиленадиамина, равное числу молекул ( $N_X$ ) адипиновой кислоты;  $N_{X'}$  – число молекул бензойной кислоты.

Из уравнения (2.26, a) находим

$$N_{X'} = (N_Y - rN_Y) / r = [(1 - r) / r] N_Y. \quad (2.26, б)$$

Для  $\bar{X}_n=56,6$  при  $r=0,965$   $N_{X'}=[(1-0,965)/0,965]N_Y=0,036N_Y$  или 3,6 % (мол.);  
 при  $r=0,975$   $N_{X'}=0,026N_Y$  или 2,6 % (мол.),  
 при  $r=0,984$   $N_{X'}=0,016N_Y$  или 1,6 % (мол.) от каждого из основных реагентов.

Для  $\bar{X}_n=113$  при  $r=0,982$   $N_{X'}=0,018N_Y$  или 1,8 % (мол.),  
 при  $r=0,992$   $N_{X'}=0,008N_Y$  или 0,8 % (мол.) от каждого из основных реагентов.

Для  $\bar{X}_n=170$  при  $r=0,988$   $N_{X'}=0,012N_Y$  или 1,2 % (мол.),  
 при  $r=0,998$   $N_{X'}=0,002N_Y$  или 0,2 % (мол.) от каждого из основных реагентов.

Ответ: возможно во всех случаях, кроме двух:  $\bar{M}_n=16000$  и  $\bar{M}_n=24000$  при  $p=0,990$ ; мольная доля бензойной кислоты (% от каждого из реагентов): 3,6, 2,6 и 1,6 при  $\bar{M}_n=8000$ ; 1,8 и 0,8 при  $\bar{M}_n=16000$ ; 1,2 и 0,2 при  $\bar{M}_n=24000$ .

### Пример 2.2.5

В продукте гидролитической полимеризации, полученном нагреванием  $\epsilon$ -капролактама в присутствии 0,723 % по массе (от мономера) воды, найдено 0,572 % воды. Содержание непрореагировавшего мономера и циклических олигомеров в полученной смеси составило 8,1 %. Вычислите среднечисловую степень полимеризации полученного полиамида 6.

### Решение

Допустим, что в полимеризации участвует 100 г мономера или

$$100/113=0,885 \text{ моль,}$$

где 113 – молярная масса  $\epsilon$ -капролактама, г·моль<sup>-1</sup>.

Тогда мольное количество мономера, превратившегося в полимер, равно

$$0,885[(1-0,081)100 \cdot 723/100]=0,819 \text{ моль,}$$

при этом масса израсходованной воды равна

$$0,723-0,572(100 \cdot 723/100)=0,147 \text{ г,}$$

мольное ее количество составит

$$0,147/18=8,17\cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

А поскольку каждая молекула воды приводит к образованию одной растущей молекулярной цепи полимера, то число образовавшихся цепей, равное числу молей израсходованной воды, составит общее число образовавшихся молей макромолекул, тогда среднечисловую степень полимеризации можно определить по уравнению (2.28)

$$\bar{X}_n=8,17\cdot 10^{-3}/0,819=100.$$

Ответ:  $\bar{X}_n=100$ .

### Пример 2.2.6

Вычислите ожидаемую среднечисловую степень полимеризации  $\epsilon$ -капролактама (в условиях достижения амидного равновесия) при 543 K в присутствии 1,0 % масс. воды. Константа равновесия  $K=385$ . Содержанием низкомолекулярных циклических продуктов можно пренебречь.

### Решение

Согласно выражению (1.14) уравнение для определения константы амидного равновесия можно записать так:

$$K=([-C(O)N(H)-]_p \cdot [H_2O]_p)/([-C(O)OH]_p \cdot [-NH_2]_p)= \\ =[-C(O)N(H)-]_p \cdot [H_2O]_p/[-C(O)OH]_p^2,$$

где  $[-C(O)N(H)-]_p$ ,  $[H_2O]_p$ ,  $[-C(O)OH]_p$  и  $[-NH_2]_p$  – мольные концентрации образующихся амидных групп, активатора реакции – воды, карбоксильных и аминных групп в состоянии равновесия.

Пусть среднечисловая степень полимеризации полиамида  $\bar{X}_n$ , тогда для получения 100 г полимера необходимо израсходовать воды

$$100/(113 \cdot \bar{X}_n) \text{ моль,}$$

где 113 – молярная масса элементарного звена, г·моль<sup>-1</sup>.

При этом количество  $[-C(O)OH]_p$  и  $[-NH_2]_p$  групп в равновесной смеси будет одинаково и равно количеству молей израсходованной

воды, а количество  $[-C(O)N(H)-]_p$  групп будет равно числу молей мономера, израсходованного для получения 100 г полимера, т. е. 100/113 моль.

Равновесное содержание воды составит

$$(1,0/18) - (100/113\bar{X}_n) \text{ моль.}$$

Подставив \_ известные величины в уравнение (2.14), решаем его относительно  $\bar{X}_n$ :

$$385 = (100/113)(1,0/18 - 100/113\bar{X}_n) / (100/113\bar{X}_n)^2, \quad \bar{X}_n = 86,6.$$

Ответ:  $\bar{X}_n = 86,6$ .

## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е   З А Д А Ч И

**2.2.1.** Вычислите среднечисловую молекулярную массу полимера на основе  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты при степени завершенности поликонденсации 0,95.

**2.2.2.** Определите значение степени завершенности реакции при гомополиконденсации  $\omega$ -аминоэнантовой кислоты, если среднечисловая молекулярная масса полимера равна 5800.

**2.2.3.** Вычислите, какой степени завершенности  $p$  при линейной поликонденсации соответствует среднечисловая степень полимеризации ( $\bar{X}_n$ ), равная 60. Как следует изменить степень завершенности реакции, чтобы увеличить среднечисловую степень полимеризации в 2 раза?

**2.2.4.** Продукт линейной поликонденсации имеет среднечисловую степень полимеризации 100. Как следует изменить степень завершенности реакции, чтобы получить полимер со среднечисловой степенью полимеризации 125?

**2.2.5.** Продукты гетерополиконденсации эквимольных количеств пробковой кислоты и бутдиола-1,4 имели кислотные числа 83, 31, 16,2, и 3,5 ( $\text{мг}_{\text{КОН}} \cdot \text{г}^{-1}$ ). Вычислите среднечисловые молекулярные массы, среднечисловые степени полимеризации ( $\bar{X}_n$ ) и степени завершенности реакции. Полученные данные изобразите графически.

**2.2.6.** Вычислите минимальные степени завершенности реакции, при которых возможно получение полиамида со среднечисловой молекулярной массой 10000, 13000, 16000 и 20000 гетерополиконденсацией эквимолекулярных количеств себадиновой кислоты и гексаметилендиамина. Полученные данные изобразите графически.

**2.2.7.** Вычислите мольные соотношения себациновой кислоты и бутдиола-1,4, необходимые для получения гетероцепного полиэфира со среднечисловой молекулярной массой 5000 при степенях завершённости реакции 0,984, 0,990, 0,996 и 0,997. При каких из перечисленных степеней завершённости возможно получение полимера с молекулярной массой ( $M_n$ ) 20000?

**2.2.8.** Рассчитайте состав (в процентах по массе) смеси азелаиновой кислоты и бутдиола-1,4, из которой при степени завершённости реакции 0,990 получен полиэфир со среднечисловой молекулярной массой 12000.

**2.2.9.** Вычислите, как изменяется молекулярная масса ( $\overline{M}_n$ ) полимера, получаемого гетерополиконденсацией эквимолекулярных количеств адипиновой кислоты и этиленгликоля при степенях завершённости реакции 1,000, 0,995, 0,990, 0,980 и 0,970 в присутствии капроновой кислоты в количестве 0,3, 0,8, 1,5 и 3,0 % (масс.) от содержания адипиновой кислоты и без этой добавки. Полученные данные изобразите графически.

**2.2.10.** Рассчитайте и изобразите графически зависимость степени завершённости реакции поликонденсации эквимолекулярных количеств себациновой кислоты и гексаметилендиамина при получении полиамидов со среднечисловой молекулярной массой 8000, 13000 и 19000 от добавок бензойной кислоты (% мол. от себациновой кислоты). Каковы предельные содержания бензойной кислоты при получении полимеров с указанной молекулярной массой?

**2.2.11.** Покажите, что в смеси бифункциональных мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y и монофункционального соединения R<sup>2</sup>-Y средняя функциональность  $f_{cp}$  связана с составом реакционной смеси зависимостями (а) и (б), при условии, что обе функциональные группы находятся в смеси в одинаковых количествах:

$$а) f_{cp} = 4/(2 + \rho);$$

$$б) f_{cp} = (2n_Y)/\rho,$$

где  $\rho$  - доля групп Y, входящих в состав монофункционального соединения, по отношению к сумме этих групп;  $n_Y$  - доля молекул монофункционального соединения в реакционной смеси. Понятие средней функциональности  $f_{cp}$  следует смотреть в главе 5.

**2.2.12.** Вычислите  $X_n$  полимеров, полученных из себациновой кислоты и гексаметилендиамина в присутствии уксусной кислоты при степенях завершённости реакции, равных 0,985 и 1,000, если молекулярные соотношения указанных исходных соединений 1:0,99:0,02 и 0,99:1:0,02.

**2.2.13.** Мономеры  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$ , взятые в молекулярном соотношении 1:0,99, подвергаются гетерополиконденсации до достижения максимально возможной степени полимеризации. Сколько следует взять монофункционального соединения с группами  $Y$  и  $X$ , чтобы получить ту же среднечисловую степень полимеризации поликонденсацией тех же мономеров, взятых в молекулярном соотношении 1:1?

**2.2.14.** Поликонденсация двухосновной кислоты, диамина и моноамина, взятых в молекулярном соотношении 0,99:1:0,01, проводится до достижения максимальной степени полимеризации. Каким должно быть соотношение мономеров, обеспечивающее сохранение  $M_n$ , если поликонденсацию проводить:

- а) без монофункционального соединения;
- б) с заменой моноамина эквимолекулярным количеством одноосновной кислоты?

**2.2.15.** Молекулярная масса полимера, получаемого реакцией гомополиконденсации мономера типа  $X-R-Y$ , регулируется с помощью добавок монофункционального соединения  $R^1-Y$ , взятого в массовой доле 1,1 % (от мономера). Процесс проводится до степени завершённости реакции 0,991. До какой степени завершённости реакции следует проводить поликонденсацию, чтобы получить ту же среднюю молекулярную массу полимера ( $M_n$ ) в присутствии 0,55 % (от мономера) монофункционального соединения?

**2.2.16.** Гетерополиконденсация мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$  в молекулярном соотношении 1:1 проводится до степени завершённости реакции 0,995 в присутствии монофункционального соединения  $R^2-X$ , взятого в мольной доле 0,2 % от каждого из мономеров. При каком содержании монофункционального соединения можно получить полимер с тем же значением  $X_n$ , если реакцию вести до степени завершенности  $p=0,998$ ?

**2.2.17.** Как при нестехиометрической реакции поликонденсации двух бифункциональных мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$  среднечисловая степень полимеризации образующегося полимера ( $X_n$ ) зависит от соотношения между реагентами  $q$  (при условии, что  $q>1$ ) и степени завершенности реакции  $p$ ? Как  $X_n$  зависит от значения  $q$  и количеств обоих реагентов ( $N_X$  и  $N_Y$ ), если реакцию довести практически до конца ( $p=1$ )?

**2.2.18.** Какому составу (% мол.) исходной реакционной смеси, состоящей из хлорангидрида двухосновной кислоты и диола, соответствует среднечисловая степень полимеризации образующегося

полимера, равная 98, 75, 64, 49, 24, 12, если степень завершённости реакции поликонденсации 0,90, 0,95, 0,97, 0,99?

**2.2.19.** Сколько бутиламина необходимо добавить к эквимолекулярной смеси гексаметилендиамина и себациновой кислоты, чтобы при гетерополиконденсации, проведенной до степени завершённости реакции 0,997, получить полиамид с молекулярной массой ( $M_n$ ), равной 28000?

**2.2.20.** В каком молекулярном соотношении необходимо взять аминокислоту и моноамин, чтобы в процессе поликонденсации получить полиамид со среднечисловой степенью полимеризации 88, если степень завершённости реакции 0,990? Образованием циклических олигомеров в ходе реакции можно пренебречь.

**2.2.21.** При какой степени завершённости реакции гомополиконденсации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты можно получить полиамид молекулярной массы 22000, если для регулирования  $M_n$  использовать уксусную кислоту в мольной доле 0,23 % от содержания мономера? Образованием циклических соединений в процессе поликонденсации можно пренебречь.

**2.2.22.** Оцените предельную молекулярную массу полимера ( $\bar{M}_n$ ), получаемого поликонденсацией фталевого ангидрида и этиленгликоля, взятых в мольном соотношении 48:52.

**2.2.23.** Как изменится  $X_n$  образующегося полимера, если для поликонденсации использовать аминокислоту с добавленным к ней пропиламином, взятым в мольной доле 0,30, 0,15, 0,07 %, и реакцию вести до одной и той же степени завершённости поликонденсации, равной 0,980?

**2.2.24.** Вычислите максимально возможную среднечисловую степень полимеризации продукта гидролитической поликонденсации дихлорсилана, если молекулярное соотношение дихлорсилана и активатора реакции - воды 1:0,98, а циклические продукты в процессе реакции не образуются.

**2.2.25.** Смесь 10 г безводного олигомера со среднечисловой степенью полимеризации  $X_n=8,0$ , полученного реакцией гидролитической полимеризации  $\omega$ -энантиолактама, нагревали с 90 г  $\epsilon$ -капролактама. Продукт реакции не содержал непрореагировавшего  $\epsilon$ -капролактама и циклических олигомеров. Вычислите среднечисловую молекулярную массу полученного полимера.

**2.2.26.** Продукт гидролитической полимеризации лактама содержит 4,0 % (масс.) смеси мономера и циклических олигомеров со средней степенью полимеризации 1,3. Какова истинная среднечисловая степень полимеризации полученного продукта



реакции, если по анализу на содержание концевых групп ее величина равна 80?

**2.2.27.** Гидролитическую полимеризацию 80 г лактона начали в присутствии 0,98 г воды. После определённой степени превращения воду удалили и продолжили полимеризацию до исчерпания всего мономера. Получили полимер со среднечисловой молекулярной массой 5500. Сколько воды удалили? Образование циклических олигомеров незначительно, и им можно пренебречь.

**2.2.28.** Полимеризация 17,0 г  $\epsilon$ -капролактама проводилась в присутствии 4,2 г линейного олигомера того же химического состава и элементами воды на концах макромолекул с  $X_n=3,5$  без добавок каких-либо активаторов или катализаторов. Какова среднечисловая молекулярная масса полученного полимера, если реакционная смесь содержала 5,0 % непрореагировавшего мономера?

**2.2.29.** К 43,2 г додекалактама добавили воду и 1,41 г олигомера  $\text{H}[\text{HN}(\text{CH}_2)_{11}\text{C}(\text{O})]_n\text{OH}$ , где  $n=5,0$ . Вычислите среднечисловую молекулярную массу полученного полимера, если продукт реакции содержал 0,50 г лактама, а количество воды, вступившей в реакцию, 0,12 г.

**2.2.30.** Сколько воды необходимо добавить к  $\epsilon$ -капролактаму, чтобы в процессе его полимеризации до достижения равновесия в системе при 513 К получить полимер со среднечисловой степенью полимеризации 100? Константа амидного равновесия в этих условиях равна 590. Наличием в равновесной смеси низкомолекулярных продуктов реакции можно пренебречь.

**2.2.31.** Вычислите значения равновесных концентраций воды и величины соответствующих среднечисловых степеней полимеризации полимеров ( $X_n$ ), образующихся в процессе гидролитической полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в интервале температур 493 – 553 К, если массовая доля воды в исходной смеси 0,8 % (от мономера), а зависимость константы равновесия от температуры имеет вид  $\lg K=1761/T-0,661$ . Образованием низкомолекулярных циклических продуктов пренебрегите. Полученные данные изобразите графически.

**2.2.32.** Вычислите среднечисловую молекулярную массу полиамидов, полученных гидролитической полимеризацией лактамов (энантолактама, каприлолактама и лауринолактама), если в процессе каждой реакции израсходовано по 0,12 г воды на 100 г мономера. Образованием циклических олигомеров пренебрегите.

**2.2.33.** При гидролитической полимеризации лактона с начальной концентрацией  $[M]_0=3,78 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  израсходовано  $0,03 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  воды,

при этом получен полимер со среднечисловой степенью полимеризации 112. Какая часть мономера не вступила в реакцию?

**2.2.34.** При полимеризации лактама в реакцию вступило 95 % исходного мономера. Расход активатора реакции - воды на полимеризацию составил 1,25 моля на 100 молей лактама. Циклические олигомеры не образовались. Вычислите среднее содержание элементарных звеньев в полученном полимере, среднечисловую степень полимеризации системы и степень завершённости реакции.

**2.2.35.** Продукт гомополиконденсации мономера X-R-Y имеет среднечисловую степень полимеризации 66,7. Каково будет значение  $X_n$  после удаления из полученного продукта непрореагировавшего мономера, если массовая доля его 0,7 %?

## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е   В О П Р О С Ы

1. Среднечисловая степень полимеризации и среднечисловая молекулярная масса полимеров, получаемых методом поликонденсации.
2. Факторы, определяющие среднечисловую степень полимеризации и молекулярную массу конденсационных полимеров.
3. Молекулярная масса полимеров, получаемых по ступенчатому механизму.
4. Методы определения молекулярной массы полимеров.
5. Особые методы оценки молекулярной массы конденсационных полимеров.
6. Влияние монофункциональных примесей на величину среднечисловой степени полимеризации конденсационных полимеров.
7. Влияние низкомолекулярного вещества, образующегося в ходе поликонденсации, на среднечисловую степень полимеризации.
8. Зависимость молекулярной массы полимера, получаемого равновесной поликонденсацией мономеров, от температуры.
9. Влияние степени завершённости реакции на молекулярную массу образующегося полимера.
10. Влияние соотношения реакционных функциональных групп мономеров на величину молекулярной массы образующихся полимеров.
11. Влияние катализатора на молекулярную массу конденсационных полимеров.
12. Факторы, определяющие молекулярную массу полимеров, получаемых методом гидролитической полимеризации с раскрытием цикла.

### Глава 3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

Говоря о молекулярной массе полимера, имеют ввиду её среднестатистическую величину, так как полимер, как правило, представляет собой смесь макромолекул различной молекулярной массы, т.е. является неоднородным или полидисперсным. Чтобы полностью охарактеризовать полимер, необходимо знать кроме его средней молекулярной массы и распределение по молекулярным массам отдельных макромолекул данного полимера.

Различают среднечисловую ( $\bar{M}_n$ ), среднемассовую ( $\bar{M}_w$ ) и средневязкостную ( $M_v$ ) молекулярные массы.

#### 3.1. Среднечисловая, среднемассовая, средневязкостная молекулярные массы

Величину среднечисловой молекулярной массы полимера определяют по уравнению

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^k (N_i M_i)}{\sum_{i=1}^k N_i} = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i M_i)}{\sum_{i=1}^k n_i} = \frac{\sum_{i=1}^k (C_i)}{\sum_{i=1}^k (C_i / M_i)} = 1 / \sum_{i=1}^k (w_i / M_i), \quad (3.1)$$

где  $N_i$  - число моль  $i$ -го полимергомолога;  $M_i$  - молекулярная масса  $i$ -го полимергомолога;  $n_i$  - молярная (числовая) доля  $i$ -го полимергомолога;  $C_i$  - масса (вес)  $i$ -го полимергомолога;  $w_i$  - массовая (весовая) доля  $i$ -го полимергомолога;  $k=1, 2, \dots, \infty$  - число полимергомологов.

$$n_i = N_i / \sum_{i=1}^k N_i, \quad (3.2)$$

$$C_i = N_i M_i, \quad (3.3)$$

$$w_i = C_i / \sum_{i=1}^k C_i. \quad (3.4)$$

Среднемассовую молекулярную массу вычисляют по уравнению

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^k (C_i M_i)}{\sum_{i=1}^k C_i} = \frac{\sum_{i=1}^k (w_i M_i)}{\sum_{i=1}^k w_i} = \frac{\sum_{i=1}^k (N_i M_i^2)}{\sum_{i=1}^k (N_i M_i)} =$$

$$\overline{M_v} = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i M_i^2)}{\sum_{i=1}^k (n_i M_i)} = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i M_i^2)}{\overline{M_n}} \quad (3.5)$$

Средневязкостная молекулярная масса определяется как

$$\overline{M_v} = \left( \sum_{i=1}^k w_i M_i^a \right)^{1/a} = \frac{\sum_{i=1}^k (N_i M_i^{a+1})}{\sum_{i=1}^k (N_i M_i)^{1/a}}, \quad (3.6)$$

где  $a$  – константа для системы «полимер – растворитель». На практике для разных систем «полимер – растворитель»  $a=0,5 - 0,9$ .

При  $a=1$  средневязкостная и среднемассовая молекулярные массы равны между собой, при  $a<1$

$$\overline{M_v} < \overline{M_w}.$$

Отношение  $\overline{M_w}/\overline{M_n}$  является характеристикой ширины кривой молекулярно-массового распределения и применяется в качестве критерия полидисперсности полимера

$$K = \overline{M_w}/\overline{M_n}, \quad (3.7)$$

где  $K$  – коэффициент полидисперсности.

Для полностью однородного полимера  $K=1$ . Для реальных полимеров обычно  $K>1$  и возрастает с увеличением полидисперсности.

### Пример 3.1.1

При фракционировании\* полимера установлен следующий его состав (даны массовая доля фракции в процентах и её молекулярная масса): 11, 9000; 14, 21000; 26, 33000; 28, 48000; 8, 65000; 8, 94000; 5, 121000.

а) Постройте кривую молекулярно-массового распределения полимера в координатах: массовая доля ( $w_i$ ) – молекулярная масса ( $M_i$ ) полимергомолога.

б) Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности полимера.

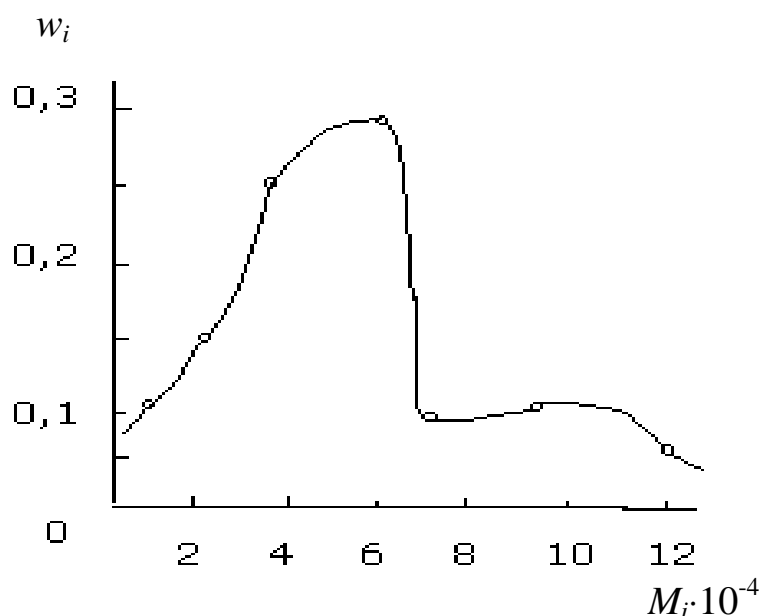
---

\* В рассматриваемых примерах, а также задачах данного раздела допускается, что при фракционировании получают практически монодисперсные полимеры.

в) Вычислите, как изменится  $M_n$ ,  $M_w$  и коэффициент полидисперсности, если к 100 г полимера добавить 1, 3, 6 и 10 г мономера (молекулярная масса 113). Полученные данные изобразите графически.

### ***Решение***

а) По приведённым в условии задачи данным строим кривую молекулярно-массового распределения (рис. 5).



**Рис. 5. Кривая молекулярно-массового распределения полимера**

б) Для определения  $\bar{M}_w$  воспользуемся уравнением (3.5)

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^k (C_i M_i)}{\sum_{i=1}^k C_i} = \frac{(11 \cdot 9000 + 14 \cdot 21000 + 26 \cdot 33000)}{100} + \frac{(28 \cdot 48000 + 8 \cdot 65000 + 8 \cdot 94000 + 5 \cdot 121000)}{100} = 44720 \approx 45000.$$

С учётом допущения о монодисперсности отдельных фракций среднечисловую молекулярную массу определяем по уравнению (3.1)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^k C_i}{\sum_{i=1}^k (C_i / M_i)} = \frac{100}{(11/9000 + 14/21000 + 26/33000 + 28/48000 + 8/65000 + 8/94000 + 5/121000)} = 29201 \approx 29000.$$

Коэффициент полидисперсности в соответствии с уравнением (3.7) равен

$$K=45000/29000=1,6.$$

в) Если к 100 г полимера добавить 1 г мономера ( $M=113$  г/моль), то общая масса составит 101 г, и тогда  $M_w$  полученного полимера согласно уравнению (3.5) составит

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{k=8} (C_i M_i)}{\sum_{i=1}^{k=8} C_i} = (11 \cdot 9000 + 14 \cdot 21000 + 26 \cdot 33000) / 101 +$$

$$+ (28 \cdot 48000 + 8 \cdot 65000 + 8 \cdot 94000 + 5 \cdot 121000 + 1 \cdot 113) / 101 = 44287 \approx 44000,$$

а среднечисловая молекулярная масса в соответствии с уравнением (3.1) будет равна

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{k=8} C_i}{\sum_{i=1}^{k=8} (C_i / M_i)} = 101 / (11/9000 + 14/21000 + 26/33000 +$$

$$+ 28/48000 + 8/65000 + 8/94000 + 5/121000 + 1/113) = 7695 \approx 7700.$$

Коэффициент полидисперсности в соответствии с уравнением (3.7) составит

$$K=44000/7700=5,7.$$

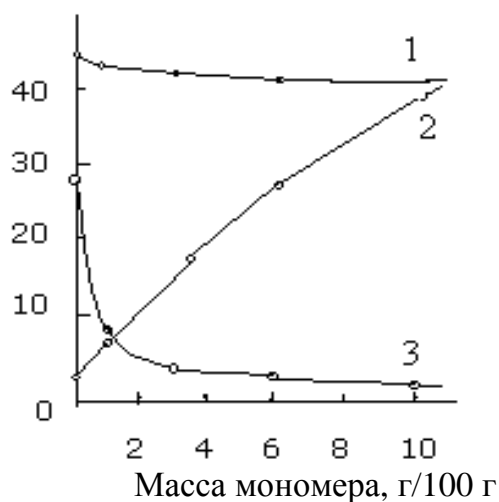
Аналогичные расчёты проводим для случаев, когда к 100 г полимера добавлено 3, 6 и 10 г мономера. Полученные данные сводим в табл. 10.

**Таблица 10. Зависимость  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  и  $K$  полимера от количества добавляемого мономера**

Масса мономера, г/100 г	0	1	3	6	10
$\overline{M}_w \cdot 10^{-3}$	45	44	43	42	41
$\overline{M}_n \cdot 10^{-3}$	29	7,7	3,2	1,7	1,1
$K$	1,6	5,7	13,4	24,7	37,3

Графическое изображение найденной зависимости представлено на рис. 6.

$$\overline{M} \cdot 10^{-3}, K$$



**Рис. 6. Зависимость среднемассовой молекулярной массы (1), коэффициента полидисперсности (2) и среднечисловой молекулярной массы (3) полимера от количества добавляемого мономера (г на 100 г полимера)**

Из табл. 10 и рис. 6 видно, что с увеличением количества мономера, добавляемого к полимеру, среднемассовая молекулярная масса уменьшается незначительно (не более чем на 10 %), в то время как среднечисловая молекулярная масса резко уменьшается уже при добавлении 1 % мономера, а коэффициент полидисперсности значительно возрастает.

Ответ: рис. 6.

### Пример 3.1.2

При переосаждении полимера с  $\overline{M}_n=60000$  в маточном растворе осталось 6,2 % (масс.)\_\_низкомолекулярной фракции. Вычислите  $\overline{M}_n$  этой фракции, если  $\overline{M}_n$  переосаждённого полимера 150000.

### Решение

Согласно уравнению (3.1) можно записать

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{k=2} C_i}{\sum_{i=1}^{k=2} (C_i/M_i)} = 100 / [C_i/(\overline{M}_n)_1 + (100-C_i)/(\overline{M}_n)_2],$$

откуда 
$$(\bar{M}_n)_1 = [\bar{M}_n C_1] / [100 - \bar{M}_n(100 - C_1) / (\bar{M}_n)_2] =$$
  

$$= 60000 \cdot 6,2 / [100 - 60000 (100 - 6,2) / 150000] = 5954 \approx 6000.$$

Ответ:  $(\bar{M}_n)_1 = 6000.$

### Пример 3.1.3

Средневязкостная молекулярная масса полимера равна 91200 ( $a=0,63$ ). После переосаждения  $M_v$  полимера увеличилась до 100000, а масса его уменьшилась на 7,2 %. Определите средневязкостную молекулярную массу низкомолекулярной фракции.

#### Решение

Согласно уравнениям (3.6) и (3.4)

$$\bar{M}_v = [C_1 / (C_1 + C_2) (\bar{M}_v)_1^a + C_2 / (C_1 + C_2) (\bar{M}_v)_2^a]^{1/a},$$

где  $C_1 + C_2 = 100$ ,

$$91200 = [0,928 \cdot 100000^{0,63} + 0,072 (\bar{M}_v)_2^{0,63}]^{1/0,63},$$

откуда определяем  $(\bar{M}_v)_2^{0,63} = 291,7$ , а  $(\bar{M}_v)_2 = 8200.$

Ответ:  $(\bar{M}_v)_2 = 8200.$

### Пример 3.1.4

Гипотетический полимер состоит из равных мольных долей полимергомологов с числом элементарных звеньев  $k$ ! Вычислите коэффициент полидисперсности этого полимера.

#### Решение

Согласно уравнению (3.1)

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^k (N_i M_i) / \sum_{i=1}^k N_i.$$

При достаточно большом  $k$  и величинах  $N_i$ , равных между собой, т. е. при  $N_1 = N_2 = \dots = N_k$ , можно записать



$$\overline{M_n} = \frac{\int_0^{M_k} (NM) dM}{\int_0^{M_k} (N dM)} = N \frac{\int_0^{M_k} (M dM)}{\int_0^{M_k} dM} = (M_k^2/2)/M_k = M_k/2, \quad (3.8)$$

где  $M_k$  – максимально возможная величина молекулярной массы полимергомолога с числом элементарных звеньев  $k$ !

Согласно уравнению (3.5)

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_{i=1}^k (N_i M_i^2)}{\sum_{i=1}^k (N_i M_i)}$$

или можно записать, что

$$\overline{M_w} = \frac{\int_0^{M_k} (NM^2 dM)}{\int_0^{M_k} (NM dM)} = [M_k^3/3]/[M_k^2/2] = 2M_k^3/3.$$

Отношение величин  $\overline{M_w}$  и  $\overline{M_n}$  согласно уравнению (3.7) даёт численное значение коэффициента полидисперсности

$$K = (2M_k/3)/(M_k/2) = 4/3 \approx 1,33.$$

Ответ:  $K \approx 1,33$ .

### Пример 3.1.5

Массовая и числовая доли 90-мера составляют соответственно  $0,35 \cdot 10^{-2}$  и  $0,72 \cdot 10^{-2}$ . Какова массовая доля 150-мера, если его числовая доля равна  $0,54 \cdot 10^{-2}$ ?

#### ***Решение***

Пусть массовая доля 150-мера  $X$ , тогда числовая доля 150-мера пропорциональна величине  $X/150$ , а числовая доля 90-мера пропорциональна величине  $(0,35 \cdot 10^{-2})/90$ , т.е. можно записать отношение числовых долей 150- и 90-меров, равное

$$0,54 \cdot 10^{-2} / (0,72 \cdot 10^{-2}) = (X/150) / (0,35 \cdot 10^{-2} / 90),$$

откуда

$$X = (150 \cdot 0,54 \cdot 0,35 \cdot 10^{-2}) / (90 \cdot 0,72) = 0,44 \cdot 10^{-2}.$$

Ответ:  $0,44 \cdot 10^{-2}$ .

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ \*

**3.1.1.** Сколько полимера с  $\overline{M}_w=20000$  следует добавить к 1 кг полимера с  $\overline{M}_w=90000$ , чтобы полученная смесь имела  $\overline{M}_w=80000$ ?

**3.1.2.\*** Полимер состоит из трёх фракций полимергомологов (даны масса в граммах и молекулярная масса): 0,1095, 5000; 0,2374, 9000; 0,1929, 15000. Определите числовые доли фракций и среднечисловую молекулярную массу полимера.

**3.1.3.\*** Определите коэффициент полидисперсности полимера, состоящего из четырёх фракций полимергомологов (даны массовая доля фракции и её молекулярная масса): 0,13, 12000; 0,24, 15000; 0,37, 23000; 0,26, 37000.

**3.1.4.** Полимер с  $\overline{M}_w=40000$  и  $\overline{M}_n=20000$  пластифицировали олигомером с  $\overline{M}_w \approx \overline{M}_n \approx 400$ . Вычислите среднемассовую и среднечисловую молекулярные массы полимерного продукта после пластификации, если масса олигомера составляет 10 % от массы полимера.

**3.1.5.** Сколько мономера извлекается методом экстракции из 2 кг полимерного продукта с  $\overline{M}_w=50000$ , если молекулярная масса мономера 86, а  $\overline{M}_w$  полимерного продукта увеличилась до 55000?

**3.1.6.\*** Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности полимера, имеющего следующий состав полимергомологов (даны мольная доля и молекулярная масса): 0,41, 2500; 0,26, 6000; 0,15, 13000; 0,08, 19000; 0,05, 27000; 0,03, 34000; 0,02, 40000. Какими станут вышеуказанные показатели полимера, если удалить первую фракцию:

а) частично (на 50 %);

б) полностью?

**3.1.7.** Числовые доли полимергомологов с числом элементарных звеньев 100 и 200 составляют соответственно 0,02 и 0,015. Каково отношение массовых долей этих полимергомологов?

**3.1.8.** Гипотетический полимер состоит из полимергомолога (40 % по массе) с молекулярной массой 30000 и полимергомолога (60 % по массе) с молекулярной массой 10000. Вычислите числовые доли каждой из фракций, среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы.

**3.1.9.** Гипотетический полимер имеет состав (даны числовая доля и молекулярная масса полимергомолога) 0,3, 50000; 0,7, 100000.

---

\* В контрольных задачах, помеченных звёздочкой, допускается, что при фракционировании получают практически монодисперсные полимеры.

Вычислите массовые доли фракций, а также среднемассовую и среднечисловую молекулярную массы.

**3.1.10.** После переосаждения среднемассовая молекулярная масса полимера увеличилась от 85000 до 89000. При этом низкомолекулярная фракция (5,0 % от массы исходного полимера) осталась в маточном растворе. Вычислите  $M_w$  низкомолекулярной фракции.

**3.1.11.\*** Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности полимера, имеющего следующий состав (даны проценты по массе фракции и её молекулярная масса): 5, 3000; 10, 11000; 30, 18000; 32, 27000; 18, 35000; 5, 41000. Какими будут значения тех же показателей для полимеров, отличающихся по составу от состава предыдущего полимера:

а) отсутствием первой фракции;

б) значением молекулярной массы первой фракции (в данном случае 1000)?

**3.1.12.\*** Образец полимера имеет состав, приведенный в табл. 11.

**Таблица 11. Исходные данные к задаче 3.1.12**

№ фракции	1	2	3	4	5	6	7
Массовая доля	0,03	0,11	0,15	0,25	0,31	0,11	0,04
Молекулярная масса	1000	5000	9000	13000	19000	29000	41000

а) Постройте кривую молекулярно-массового распределения полимера в координатах: массовая доля ( $w_i$ ) – молекулярная масса ( $M_i$ ).

б) Как изменятся  $M_n$ ,  $M_w$  и коэффициент полидисперсности, если экстракцией удалить из полимера:

1) фракцию № 1?

2) фракции № 1 и № 2?

в) Как изменятся  $M_n$ ,  $M_w$  и коэффициент полидисперсности, если путём экстракции и осаждения полимер освободить от фракций № 6 и № 7?

**3.1.13.\*** Образец полимера имеет состав, приведенный в табл. 12.

**Таблица 12. Исходные данные к задаче 3.1.13**

№ фракции	1	2	3	4	5	6	7
Числовая доля	0,35	0,20	0,15	0,13	0,09	0,05	0,03
Молекулярная масса	15000	32000	52000	85000	108000	140000	170000

а) Постройте кривую молекулярно–массового распределения в координатах: молекулярная масса полимергомолога ( $M_i$ ) – массовая доля ( $w_i$ ).

б) Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы и коэффициент полидисперсности полимера.

в) Вычислите, как изменятся  $M_n$ ,  $M_w$  и коэффициент полидисперсности, если содержание фракции № 4 увеличить:

1) в 1,5 раза;

2) в 2 раза;

3) в 3 раза.

Полученные данные изобразите графически.

**3.1.14.** Гипотетический полимер состоит из двух полимергомологов: 3 % (масс.) с молекулярной массой 150 и 97 % (масс.) с молекулярной массой 15000.

а) Вычислите среднемассовую и среднечисловую молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности полимера.

б) Вычислите, как изменятся эти характеристики, если массовая доля низкомолекулярного полимергомолога увеличится:

1) в 1,5 раза;

2) в 3 раза.

в) Вычислите, как изменятся эти характеристики, если массовая доля низкомолекулярного полимергомолога уменьшится:

1) в 1,5 раза;

2) в 3 раза.

**3.1.15.\*** Ряд гипотетических полимеров (№ 1 - 4) состоит из трёх полимергомологов (А, Б, В) в массовом соотношении 0,5:1,0:0,5, молекулярные массы которых приведены в табл. 13.

**Таблица 13. Исходные данные к задаче 3.1.15**

№ образца полимера	Молярная масса полимергомолога, г/моль		
	А	Б	В
1	75000	100000	125000
2	50000	100000	150000
3	25000	100000	175000
4	10000	100000	199000

Вычислите и сравните среднечисловую и среднемассовую массы, а также коэффициенты полидисперсности всех образцов полимеров. Полученные данные изобразите графически.

**3.1.16.\*** При фракционировании полимера установлено его молекулярно-массовое распределение, приведенное в табл. 14.

**Таблица 14. Исходные данные к задаче 3.1.16**

<b>№ фракции</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
<b>Масса, г</b>	0,0314	0,1408	0,2380	0,2903	0,2133	0,1089
<b>Молярная масса, г/моль</b>	125000	27000	47000	65000	88000	105000

а) Постройте кривые молекулярно-массового распределения в координатах: массовая доля ( $w_i$ ) – молекулярная масса полимергомолога ( $M_i$ ), числовая доля ( $n_i$ ) – молекулярная масса ( $M_i$ ).

б) Вычислите  $M_w$ ,  $M_n$  и коэффициент полидисперсности полимера.

в) Вычислите, как изменятся эти характеристики, если масса фракции № 1 или масса фракции № 6 увеличится на 0,08 г.

**3.1.17.** Гипотетический полимер состоит из равных массовых долей полимергомологов с числом элементарных звеньев  $k!$ . Вычислите коэффициент полидисперсности этого полимера.

**3.1.18.** Полимер, характеризуемый средневязкостной молекулярной массой 185000, пластифицировали олигомером с  $M_v=2000$ . Определите средневязкостную молекулярную массу пластифицированного полимера, если массовое соотношение полимера и олигомера 100:4,  $a=0,87$ .

**3.1.19.** Сколько низкомолекулярной фракции полимера (в процентах по массе от массы высокомолекулярного полимера) с  $M_v=8000$  нужно взять для пластификации высокомолекулярного полимера с  $M_v=200000$ , чтобы получить продукт с  $M_v=190000$ , если  $a=0,93$ .

**3.1.20.\*** Полимер состоит из четырёх фракций полимергомологов (даны проценты по массе и молекулярная масса фракции): 17, 25000; 21, 37000; 29, 44000; 33, 84000. Определите  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_v$  и сравните между собой. Постоянная  $a$  для данной системы «полимер – растворитель» равна 0,75.

**3.1.21.** Сколько пластификатора со средневязкостной молекулярной массой ( $M_v$ ) 1000 необходимо добавить к полимеру с  $M_v=600000$ , чтобы снизить средневязкостную молекулярную массу полимера на 7,0 %, если для данной системы «полимер-растворитель» константа  $a$  равна 0,73?

**3.1.22.** Определите состав (в процентах по массе) полимерного продукта с  $M_v=750000$ , полученного смешением полимера с  $M_v=820000$  и олигомера с  $M_v=3000$ , если постоянная  $a$  для данной системы «полимер - растворитель» равна 0,85.

**3.1.23.** Полимер, средневязкостная молекулярная масса которого равна 200000 ( $\alpha=0,50$ ), пластифицировали олигомером, содержащим 3 % (масс.) исходного мономера. Определите средневязкостную молекулярную массу полученного продукта, если известно, что содержание исходного полимера 90 % (масс.), молекулярная масса мономера 113, средневязкостная молекулярная масса пластификатора 3000. Определите также молекулярную массу олигомера.

**3.1.24.** Докажите, что  $\bar{M}_n = 1 / (\sum_{i=1}^k w_i / M_i)$ , а  $\bar{M}_w = (\sum_{i=1}^k n_i M_i^2) / \bar{M}_n$ .

**3.1.25.** Мольная и массовая доли фракции с  $\bar{X}_n=200$  и узким молекулярно-массовым распределением равны соответственно 0,10 и 0,06, массовая доля фракции с  $\bar{X}_n=550$  составляет 0,18. Какова мольная доля этой фракции в полимере? \_

**3.1.26.** Фракции со значениями  $\bar{M}_n$ , равными 20000 и 40000, составляют соответственно 6 и 15 % (масс.) от всего полимера. Вычислите отношение числовых долей этих фракций.

**3.1.27.** Содержание узкой фракции полимергомологов с  $\bar{M}=25000$  выражается массовой долей 0,12 и числовой долей 0,08. Содержание другой фракции характеризуется массовой долей 0,06 и числовой долей 0,09. Какова молекулярная масса этой фракции?

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Полимергомологи.
2. Массовая и числовая доли макромолекул.
3. Понятие молекулярной массы полимера.
4. Среднечисловая молекулярная масса.
5. Среднемассовая (средневесовая) молекулярная масса.
6. Средневязкостная молекулярная масса.
7. Молекулярно-массовое распределение.

### 3.2. Вычисление молекулярной массы полимера по данным анализа

Среднечисловая молекулярная масса полимера может быть определена по уравнению

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^k (M_{gi} n_i) + M_k, \quad (3.9)$$

где  $M_{zi}$  – масса элементарного звена, г/моль;  $M_k$  – масса концевых групп макромолекулы, отличающихся по составу от элементарных звеньев, г/моль;  $n_i$  – число элементарных звеньев  $i$ -го типа;  $k$  – число типов элементарных звеньев, образующих полимер.

А среднечисловая степень полимеризации может быть определена по уравнению

$$\bar{X}_n = \sum_{i=1}^k n_i. \quad (3.10)$$

Если полимер регулярного строения состоит из звеньев одного гетерофункционального мономера (гомополиконденсация), то

$$\bar{M}_n = M_z n + M_k, \quad (3.9, a)$$

$$\bar{X}_n = n. \quad (3.10, a)$$

Если полимер регулярного строения состоит из звеньев двух разных чередующихся гомофункциональных мономеров (гетерополиконденсация), то

$$\bar{M}_n = M_{п.э} n + M_k, \quad (3.9, б)$$

где  $M_{п.э}$  – масса обоих звеньев, образующих повторяющиеся элементы (отрезки) в полимере, г/моль,  $n$  – число этих элементов в макромолекуле.

В полимерах регулярного строения с чередующимися звеньями, в которых концевые группы представляют собой элементы вещества, не являющегося ни одним из исходных мономеров,

$$\bar{X}_n = 2n. \quad (3.10, б)$$

Если в таких полимерах концевые группы представляют собой элементы одного из мономеров (взятого в избытке), то

$$\bar{X}_n = 2n + 1. \quad (3.10, в)$$

Если полимер состоит из двух типов макромолекул, отличающихся между собой концевыми группами, то

$$\bar{M}_n = M_{п.э} n + M_{k1} l_1 + M_{k2} l_2, \quad (3.9, в)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  – числовые доли макромолекул, имеющих на концах элементы одного и другого низкомолекулярного вещества;  $M_{к1}$  и  $M_{к2}$  – соответствующие массы концевых групп в макромолекулах.

Если статистический полимер состоит из звеньев двух разных гетерофункциональных мономеров (сополиконденсация), то

$$\overline{M}_n = M_{\text{э}1} n_1 + M_{\text{э}2} n_2 + M_{\text{к}}, \quad (3.9, \text{з})$$

$$\overline{X}_n = n_1 + n_2. \quad (3.10, \text{з})$$

Если статистический полимер состоит из разных пар звеньев гомофункционального интермономера с каждым их двух разных гомофункциональных сомономеров (интерсополиконденсация), то

$$\overline{M}_n = M_{\text{п.э}1} n_1 + M_{\text{п.э}2} n_2 + M_{\text{к}}, \quad (3.9, \text{д})$$

$$\overline{X}_n = 2(n_1 + n_2). \quad (3.10, \text{д})$$

При достаточно больших значениях  $n$  вкладом концевых групп  $M_{\text{к}}$  в среднечисловую молекулярную массу полимера  $\overline{M}_n$ , определяемую по уравнениям (3.9) – (3.9, д), можно пренебречь.

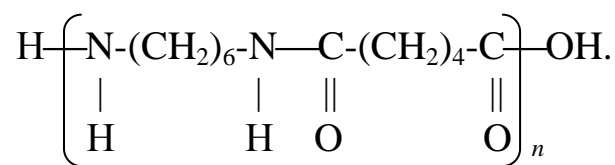
### Пример 3.2.1

В 1 г полигексаметиленадипамида найдено  $0,25 \cdot 10^{-3}$  моль карбоксильных групп. Вычислите, какой степени полимеризации соответствует это содержание карбоксильных групп, если допустить, что содержание концевых аминогрупп такое же. Как изменится степень полимеризации, если количество аминогрупп будет в 2 раза больше или в 2 раза меньше, чем количество карбоксильных групп? Какой степени полимеризации соответствует то же содержание карбоксильных групп, если для синтеза полимера вместо гексаметилендиамин использовать дакаметилендиамин?

### Решение

а) Если содержание концевых карбоксильных групп и аминогрупп в полимере одинаково, то макромолекула полимера имеет следующее строение:





Каждая макромолекула в среднем содержит одну концевую  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{OH}$  группу, т. е. общее число молей макромолекул в 1 г полимера равно числу молей карбоксильных групп, следовательно,

$$\overline{M}_n = 1/0,25 \cdot 10^{-3} = 4000, \text{ г/моль}.$$

Согласно уравнениям (3.9, б) и (3.10, б) среднечисловая степень полимеризации будет равна

$$\overline{X}_n = 2(\overline{M}_n - M_{\text{к}})/M_{\text{п.э}},$$

где  $M_{\text{к}}$  – масса элементов воды, образующих концевые группы, г/моль;  $M_{\text{п.э}}$  – масса звеньев  $\begin{array}{c} \text{—N}-(\text{CH}_2)_6\text{—N—} \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$  и  $\begin{array}{c} \text{—C}-(\text{CH}_2)_4\text{—C—} \\ || \quad \quad || \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ , образующих повторяющиеся отрезки, г/моль;  $M_{\text{к}}=18$  г/моль,  $M_{\text{п.э}}=226$  г/моль.

$$\overline{X}_n = 2(4000-18)/226=35,2.$$

б) Если количество аминогрупп будет в 2 раза больше, чем количество карбоксильных групп, то часть макромолекул будет иметь на концах по две аминогруппы. Общее количество концевых групп в таком случае в 1 г полимера составит

$$l = 0,25 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} = 0,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

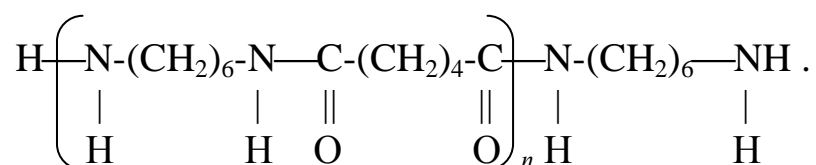
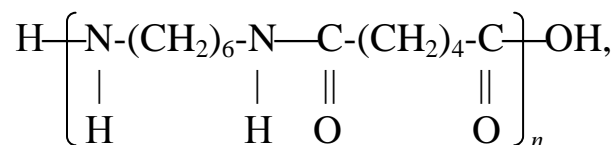
а число молей макромолекул, имеющих по 2 моля концевых групп, будет равно

$$0,5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3} = 0,375 \cdot 10^{-3}.$$

Среднечисловая молекулярная масса в таком случае равна

$$\overline{M}_n = 1/0,375 \cdot 10^{-3} = 2667 \text{ г/моль}.$$

Можно принять, что полимер состоит из макромолекул двух видов:



Согласно уравнению (3.9, в) среднечисловую молекулярную массу полимера можно определить как

$$\overline{M}_n = M_{\text{п.э}} n + M_{\text{к1}} l_1 + M_{\text{к2}} l_2,$$

где  $l_1 = (0,25 \cdot 10^{-3}) / (0,375 \cdot 10^{-3}) = 0,67$  и  $l_2 = [0,5 \cdot (0,5 - 0,25) \cdot 10^{-3}] = 0,33$ ;  $M_{\text{к1}}$  – масса элементов воды, образующих концевые остатки макромолекул первого вида, г/моль;  $M_{\text{к2}}$  – масса элементов гексаметилендиамина, образующих концевые остатки макромолекул второго вида, г/моль;  $M_{\text{к1}} = 18$  г/моль,  $M_{\text{к2}} = 116$  г/моль.

Поскольку  $M_{\text{к2}}$  по составу совпадает с составом одного из мономеров (гексаметилендиамина), то среднечисловая степень полимеризации определяется по уравнению

$$\overline{X}_n = 2n + 1l_2, \quad (3.10, e)$$

и в соответствии с уравнением (3.9, в) составит

$$\overline{X}_n = 2(\overline{M}_n - M_{\text{к1}} l_1 - M_{\text{к2}} l_2) / M_{\text{п.э}} + l_2, \quad (3.10, e)$$

$$\overline{X}_n = 2(2667 - 18 \cdot 0,67 - 116 \cdot 0,33) / 226 + 0,33 = 23,5.$$

в) Если количество аминогрупп будет в 2 раза меньше, чем карбоксильных групп, то общее количество концевых групп будет равно

$$l = 0,25 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 0,25 \cdot 10^{-3} = 0,375 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

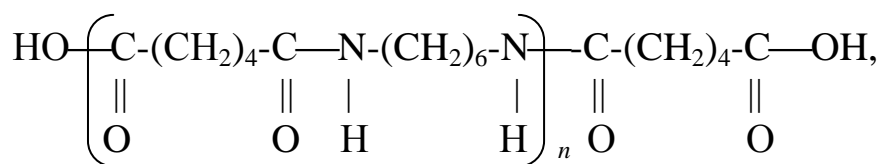
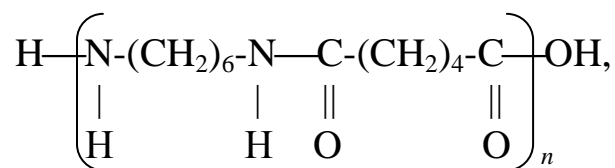
а количество молей макромолекул полимера в 1 г составит

$$0,375 \cdot 10^{-3} / 2 = 0,1875 \cdot 10^{-3}.$$

Среднечисловая молекулярная масса в таком случае равна

$$\bar{M}_n = 1 / 0,1875 \cdot 10^{-3} = 5333 \text{ г/моль}.$$

Можно принять, что полимер состоит из макромолекул двух видов:



имеющих различные концевые группы.

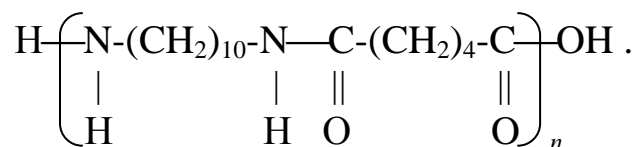
В таком случае доля макромолекул первого вида ( $l_1$ ) будет равна 0,67, а доля макромолекул второго вида ( $l_2$ ) – 0,33.

Согласно уравнению (3.10 e) среднечисловая степень полимеризации составит

$$\bar{X}_n = 2[(5333 - 18 \cdot 0,67 - 146 \cdot 0,33) / 226] + 0,33 = 47,0,$$

где 146 – масса элементов адипиновой кислоты, образующих концевые фрагменты макромолекул второго вида, г/моль.

г) Если для синтеза полимера использовать декаметилендиамин вместо гексаметилендиамина, то макромолекула полимера будет иметь следующее строение:



Среднечисловая молекулярная масса такого полимера будет такой же, как и в пункте а, т. е. 4000 г/моль, а среднечисловая

степень полимеризации согласно уравнениям (3.9, б) и (3.10, б) составит

$$\bar{X}_n = 2[(4000-18)/282] = 28,2,$$

где 282 – масса звеньев  $\begin{array}{c} \text{—N—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—N—} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$  и  $\begin{array}{c} \text{—C—(CH}_2\text{)}_4\text{—C—} \\ || \qquad \qquad || \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ ,  
образующих повторяющиеся отрезки, г/моль.

Ответ:  $\bar{X}_n = 35,2; 23,5; 47,0; 28,2$ .

### Пример 3.2.2

В полиамиде 610 найдено 0,16 % (масс.) аминного азота. Кислотное число полимера составляет 10,5. Вычислите  $M_n$  и  $X_n$  данного полимера.

#### Решение

В 100 г полимера содержится 0,16 г аминного азота или

$$0,16/14 = 0,0114 \text{ молей}$$

концевых аминогрупп (где 14 – атомная масса азота, г/моль).

В 100 г полимера содержится также

$$(10,5 \cdot 100)/(1000 \cdot 56) = 0,0188 \text{ молей}$$

концевых карбоксильных групп (где 56 – молярная масса KOH, г/моль).

Общее содержание концевых групп обоих типов в 100 г полимера равно

$$0,0114 + 0,0188 = 0,0302 \text{ моль,}$$

а на 1 моль макромолекул полимера ( $\bar{M}_n$  г) приходится 2 моля концевых групп, т.е. величина среднечисловой молекулярной массы полимера составит

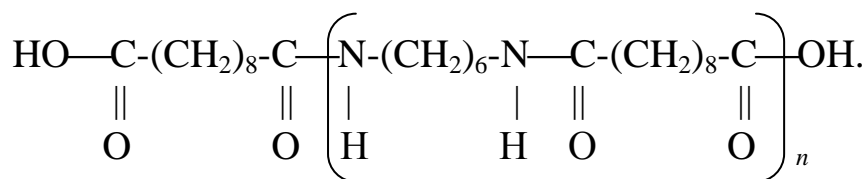
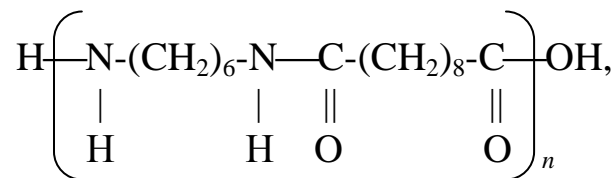
$$\bar{M}_n = 2 \cdot 100 / 0,0302 = 6622 \approx 6600 \text{ г/моль.}$$

Поскольку молекулярная масса полимера довольно высокая, поправку на концевые группы можно не вводить и приближённое значение среднечисловой степени полимеризации согласно уравнениям (3.9, б) и (3.10, б) составит

$$\bar{X}_n = 2 \cdot 6622 / 282 = 47,0,$$

где  $M_{п.э} = 282$  г/моль.

Но поскольку в полимере наблюдается избыток концевых карбоксильных групп, то можно произвести более точный расчёт среднечисловой степени полимеризации, допустив, что полимер состоит из макромолекул двух типов:



Тогда среднечисловая степень полимеризации может быть определена по уравнению (3.10, д), в котором  $M_{к1}=18$ ,  $M_{к2}=202$ ,  $M_{п.э}=282$  г/моль,

$$l_1=0,0144/0,5 \cdot 0,0302=0,75,$$

$$l_2=0,5(0,0188-0,0144)/0,5 \cdot 0,0302=0,25.$$

В данном случае общее количество молей макромолекул полимера в 100 г равно  $0,5 \cdot 0,0302$ , количество молей макромолекул первого типа равно количеству молей концевых аминогрупп, а количество молей макромолекул второго типа равно половине избыточных концевых карбоксильных групп, т.е.

$$0,5(0,0188-0,0144),$$

тогда

$$\bar{X}_n=2(6622-18 \cdot 0,75-202 \cdot 0,25)/282+0,25=46,8.$$

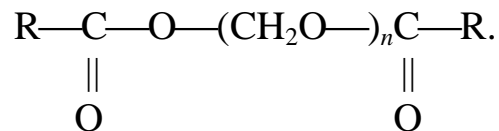
$$\text{Ответ: } \bar{M}_n=6600, \bar{X}_n=46,8.$$

### Пример 3.2.3

В продукте полимеризации формальдегида найдено 85,50 % звеньев формальдегида, 41,03 % углерода, 6,55 % водорода. По данным ИК-спектров для стабилизации полимера концевые группы обработаны ангидридом кислоты. Вычислите степень полимеризации и установите химическое строение концевых групп.

### *Решение*

Запишем формулу полиформальдегида, стабилизированного ангидридом кислоты в виде



В состав формальдегидных групп ( $M=30$  г/моль) полимера входит углерода (атомная масса 12 г/моль)

$$85,50 \cdot 12/30 = 34,20 \%,$$

а в состав концевых групп полимера входит углерода

$$41,03 - 34,20 = 6,83 \, \%.$$

Содержание водорода в формальдегидных группах составляет

$$85,50 \cdot 2/30 = 5,70 \%,$$

а в концевых группах

$$6,55 - 5,70 = 0,85 \, \%.$$

На концевые группы в полимере приходится

$$100 - 85,50 = 14,50 \%,$$

в том числе на кислород, содержащийся в концевых группах, приходится

$$14,50 - 6,83 - 0,85 = 6,82 \, \%.$$

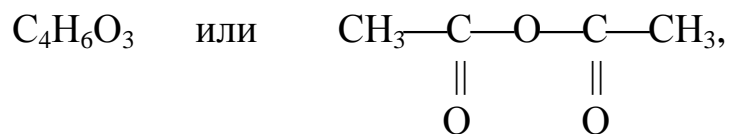
Принимаем, что для стабилизации полимера использован ангидрид карбоновой кислоты общей формулы  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ , где  $z=3$ .

Процентное (масс.) отношение элементов, входящих в концевые группы, равно

$$\text{C:H:O} = 6,83/14,50 : 0,85/14,50 : 6,82/14,50 = 47,10 : 5,86 : 47,04,$$

т. е.  $x : y : z = 47,10/12 : 5,86/1 : 47,04/16 = 3,925 : 5,86 : 2,94 = 4 : 6 : 3.$

Поскольку  $z=3$ , то химическая формула ангидрида, образующего концевые группы полимера, следующая:



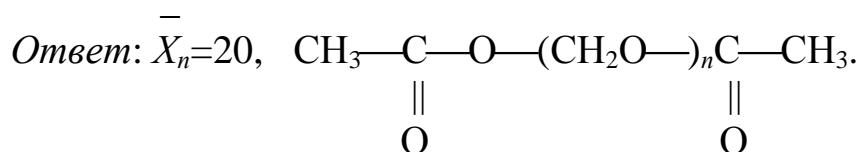
т.е. для стабилизации полимера взят уксусный ангидрид ( $M=102$  г/моль).

Среднечисловую молекулярную массу полимера определяем из следующих рассуждений: в 100 г полимера содержится 14,50 г концевых ангидридных групп, а в одном моле макромолекул полимера – 102 г концевых групп, т.е.

$$\bar{M}_n = 100 \cdot 102 / 14,5 = 703 \text{ г/моль.}$$

Тогда согласно уравнениям (3.9, а) и (3.10, а)

$$\bar{X}_n = (703 - 102) / 30 = 20.$$



## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

**3.2.1.** В продукте гомополиконденсации в щелочной среде мономера N,N'-диметилолкарбамида, имеющем следующую формулу  $\text{HO}[\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ , найдено 9,5 % метилольных групп (в расчёте на формальдегид). Вычислите среднечисловую молекулярную массу полимера. Проверочный расчёт проведите по общему содержанию формальдегидных фрагментов 57,0 % (в расчёте на формальдегид).

**3.2.2.** В продукте поликонденсации карбамида и формальдегида общей формулы  $\text{HO}[\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})]_n\text{H}$  найдено 4,5 % метилольных групп (в пересчёте на формальдегид). Вычислите среднечисловую молекулярную массу полученного продукта.

**3.2.3.** В продукте гомополиконденсации в щелочной среде мономера N,N'-диметилолкарбамида, имеющем следующую общую формулу  $\text{HO}[\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ , найдено 56,3 % метиленовых и метилольных групп (в расчёте на формальдегид). Вычислите

среднечисловую молекулярную массу полимера. Проверочный расчёт проведите по содержанию  $-\text{CH}_2\text{OH}$ -групп - 14,8 %.

**3.2.4.** Кислотное число полимера, полученного реакцией гетерополиконденсации бутандиола-1,4 с большим избытком адипиновой кислоты, составляет 56. Вычислите  $M_n$  и  $\bar{X}_n$ , если полимер практически не имеет концевых гидроксильных групп.

**3.2.5.\*** Вычислите ожидаемое число концевых групп в 5,3 г полиэтиленсебацата с  $\bar{X}_n=29$ .

**3.2.6.** Вычислите кислотное число полиамида 66, полученного гетерополиконденсацией эквимольных количеств исходных реагентов, если среднечисловая степень полимеризации равна 52.

**3.2.7.** Вычислите, во сколько раз в высокомолекулярном полиамиде 66 больше концевых групп, чем в такой же массе полиамида 68 и полиамида 610 (при одинаковой степени полимеризации всех трёх полимеров).

**3.2.8.** Продукт гетерополиконденсации гексаметилендиамина и двухосновной алифатической кислоты нормального строения содержит 10,45 % азота, в том числе 0,11 % аминного азота. Найдите, какая кислота использована для получения полиамида, и вычислите среднечисловую степень полимеризации, допустив, что содержание  $-\text{NH}_2$ -групп и  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ -групп в полимере одинаково.

**3.2.9.** В новолачной фенолформальдегидной смоле найдено 16,3 % (масс.) гидроксильных групп. Вычислите приближённое значение молекулярной массы ( $M_n$ ) полимера.

**3.2.10.** В полиформальдегиде найдено 93,96 % (масс.) звеньев формальдегида. Вычислите среднечисловую молекулярную массу образца, если концевые группы макромолекул представляют собой осколки воды.

**3.2.11.** Вычислите степень полимеризации ( $\bar{X}_n$ ) формальдегида при получении полиформальдегида  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , если содержание в нём углерода составляет 38,80 %. Проверочный расчёт проведите по содержанию водорода 6,80 %.

**3.2.12.** При гидролизе 5 г полимера, полученного реакцией гетерополиконденсации диметилтерефталата с этиленгликолем и содержащего на концах макромолекул метокси-группы, образовалось 0,151 г метанола. Вычислите среднечисловую молекулярную массу полимера.

---

\* Если в задаче нет указаний о соотношении двух типов функциональных групп, нужно считать, что полимер образован из стехиометрических количеств мономеров.



**3.2.13.** В продукте гетерополиконденсации дибутилового эфира адипиновой кислоты с гексаметилендиамином, содержащем на концах макромолекул  $C_4H_9O$ -группы, найдено 8,97 % (масс.) азота. Вычислите среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ) полимера.

**3.2.14.** При анализе продукта гетерополиконденсации адипиновой кислоты и этиленгликоля карбоксильных групп не найдено. В 15,6 г образца полимера определено  $1,75 \cdot 10^{-2}$  моль гидроксильных групп. Вычислите среднечисловую молекулярную массу полимера, среднечисловую степень полимеризации.

## Глава 4. МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Распределение бывает числовым и массовым. Для его оценки можно пользоваться статистической теорией Флори. При выводе уравнений, дающих наиболее вероятное числовое и массовое распределение по молекулярным массам, исходят из допущения, согласно которому размеры молекул не влияют на их реакционную способность.

Числовая доля  $X$ -меров в полимерной смеси, полученной из эквимолекулярных количеств мономеров, т.е. доля молекул, состоящих из  $X$  структурных единиц, составляет

$$n_X = p^{X-1}(1-p), \quad (4.1)$$

а число  $X$ -меров равно

$$N_X = N p^{X-1}(1-p), \quad (4.2)$$

где  $N_X$  и  $N$  - число  $X$ -меров и общее число молекул в полимерной смеси.

Если известно общее число структурных единиц в исходной смеси  $N_0$ , то

$$N_X = N_0(1-p)^2 p^{X-1}. \quad (4.3)$$

Массовая доля  $X$ -меров равна

$$w_X = XN_X/N_0, \quad (4.4)$$

или

$$w_X = X(1-p)^2 p^{X-1}. \quad (4.5)$$

В формулах (4.4) и (4.5) вклад концевых групп в массу макромолекул не учтён.

Максимум на кривой массового распределения соответствует

$$X = -(1/\ln p). \quad (4.6)$$

Суммарная массовая доля  $I_X$  всех полимерных молекул со степенью полимеризации до  $X$  включительно определяется по уравнению

$$I_X = 1 - [1 + (1-p)X] p^X. \quad (4.7)$$

Среднечисловая степень полимеризации определяется как

$$\bar{X}_n = (\sum X N_X) / (\sum N_X) = \sum X n_X, \quad (4.8)$$

$$\bar{X}_n = \sum X p^{X-1} (1-p), \quad (4.9)$$

а после суммирования по всем значениям  $X$  среднечисловая степень определяется по уравнению (2.23).

Среднемассовая степень полимеризации равна

$$\bar{X}_w = \sum X w_X, \quad (4.10)$$

$$\bar{X}_w = \sum X^2 p^{X-1} (1-p)^2, \quad (4.11)$$

или

$$\bar{X}_w = (1+p)/(1-p). \quad (4.12)$$

Мерой полидисперсности полимера является ширина кривой молекулярно-массового распределения, характеризующаяся (наряду с отношением  $M_w/M_n$ )

отношением 
$$\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1+p. \quad (4.13)$$

С незначительными изменениями приведенные выше уравнения применимы и к реакциям поликонденсации, протекающим в присутствии монофункционального соединения или избытка одного из

бифункциональных мономеров. Так, в обоих случаях отношение  $X_w: X_n$  характеризуется величиной

$$\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1 + pr^{0,5}, \quad (4.13, a)$$

где  $r$  – коэффициент, определяемый соотношениями (2.25), (2.26) или (2.27).

### Пример 4.1

Рассчитайте наиболее вероятные массовую и числовую доли непрореагировавшего гетерофункционального мономера типа X-R-Y в продукте его гомополиконденсации со среднечисловой степенью полимеризации 20.

### Решение

Содержание функциональных групп X и Y в реакции гомополиконденсации гетерофункционального мономера типа X-R-Y одинаково, поэтому согласно уравнению (2.23) степень завершенности реакции определяется как

$$p = 1 - 1/\bar{X}_n = 1 - 1/20 = 0,950.$$

Числовая доля мономера ( $X=1$ ) в продукте поликонденсации определяется по уравнению (4.1), которое преобразуется к виду

$$n_1 = 1 - p, \quad (4.1, a)$$

$$n_1 = 1 - 0,950 = 0,050.$$

Массовая доля мономера определяется по уравнению (4.5), преобразованному к виду

$$w_1 = (1 - p)^2, \quad (4.5, a)$$

$$w_1 = (1 - 0,950)^2 = 0,0025.$$

Ответ:  $w_1 = 0,0025$ ,  $n_1 = 0,050$ .

## Пример 4.2

Рассчитайте наиболее вероятное распределение макромолекул по числу и по массе в реакции линейной гомополиконденсации гетерофункционального мономера типа X-R-Y для степеней завершённости реакции 0,965 и 0,990. Полученные данные изобразите графически.

### Решение

Числовые доли X-меров в продукте поликонденсации определяем по уравнению (4.1):

при  $X=1$   $n_1=1-0,965=0,035$  и  $n_1'=1-0,990=0,010$ ,

при  $X=5$   $n_5=0,965^4(1-0,965)=0,030$  и  $n_5'=0,990^4(1-0,990)=0,0096$   
и т.д.

Массовые доли X-меров определяем по уравнению (4.5):

при  $X=1$   $w_1=(1-0,965)^2=0,0012$  и  $w_1'=(1-0,990)^2=0,0001$ ,

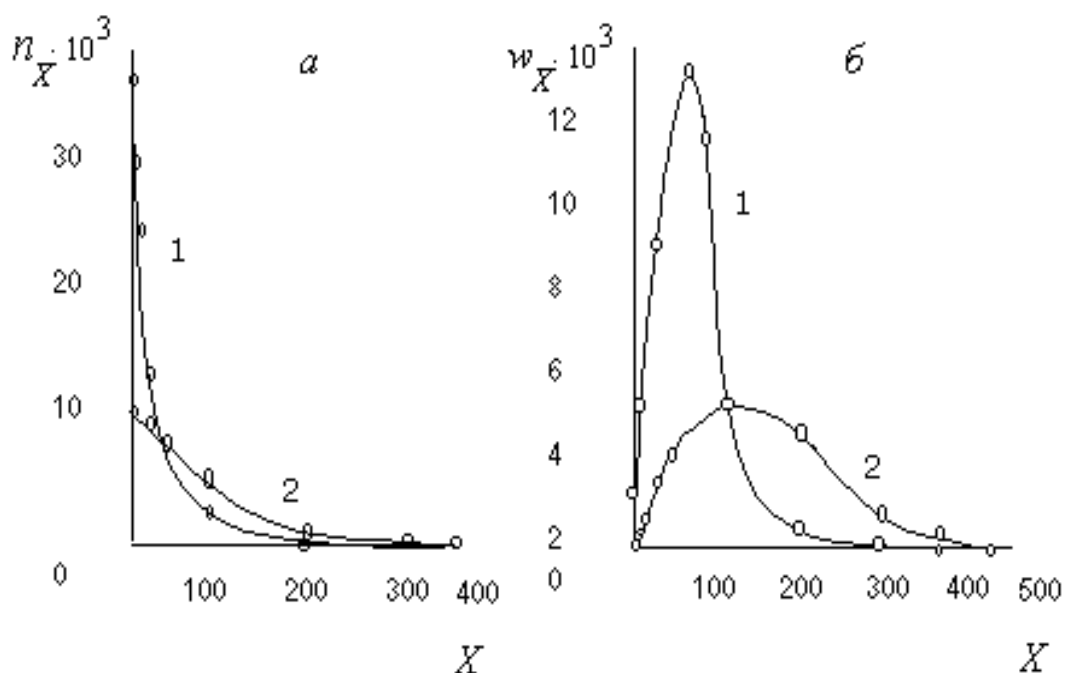
при  $X=5$   $w_5=5(1-0,965)^20,965^4=0,0053$  и  $w_5'=5(1-0,990)^20,990^4=0,0005$   
и т.д.

Полученные данные сводим в табл. 15.

**Таблица 15. Наиболее вероятное распределение макромолекул по числу и по массе в линейной поликонденсации мономера типа X-R-Y для различных степеней завершённости реакции**

$p$	$10^3$	$X$									
		1	5	10	30	50	70	200	300	400	500
<b>0,965</b>	$n_X$	35	30	25	12	6,1	1,0	0,03	0,0008	0,00002	0,000006
	$w_X$	1,2	5,3	8,9	13	11	3,6	0,2	0,008	0,0003	0,00001
<b>0,990</b>	$n_X$	10	9,6	9,1	7,4	6,1	3,7	1,3	0,48	0,18	0,06
	$w_X$	0,1	0,5	0,9	2,2	3,0	3,7	2,7	1,4	0,70	0,32

Графическое изображение найденных зависимостей представлено на рис. 7.



**Рис. 7. Кривые наиболее вероятного распределения макромолекул по числу (а) и по массе (б) для степеней завершенности 0,965 (1) и 0,990 (2)**

*Ответ: рис. 7.*

### Пример 4.3

В продукте линейной гомополиконденсации гетерофункционального мономера типа  $X-R-Y$  найдено 1,50 % непрореагировавших функциональных групп. Выделенная экстракцией низкомолекулярная фракция составляет 45,3 % от массы полимера. Вычислите наиболее вероятную максимальную степень полимеризации продукта в экстракте.

### Решение

Согласно уравнению (4.7) суммарная массовая доля всех полимерных молекул со степенью полимеризации до  $X$  включительно определяется как

$$I_X = 1 - [1 + (1-p)X] p^X.$$

По условию задачи  $I_X = 0,453$  и  $p = 1 - 0,0150 = 0,985$ . Подставив известные величины в уравнение (4.7), получаем

$$0,453 = 1 - [1 + (1 - 0,985)X] 0,985^X, \quad 1,015 \cdot X \cdot 0,985^X - 0,547 = 0. \quad (*)$$

Уравнение (\*) решаем на ЭВМ. В результате находим, что наиболее вероятная максимальная степень полимеризации продукта составляет  $X=100$ .

Ответ:  $X=100$ .

#### Пример 4.4

Вычислите, как относятся среднемассовые степени полимеризации фракции полимера с показателем полидисперсности 1,15 и продукта поликонденсации того же химического состава с наиболее вероятным распределением по Флори. Среднечисловая степень полимеризации обоих полимеров равна: а) 5; б) 20; в) 500.

#### Решение

Для фракции с показателем полидисперсности 1,15 среднемассовая степень полимеризации согласно уравнению (3.13) составит

$$\bar{X}_w = 1,15 \bar{X}_n.$$

Для продукта с распределением по Флори  $\bar{X}'_w$  согласно уравнению (4.13) составит

$$\bar{X}'_w = (1+p) \bar{X}_n.$$

Из уравнения (2.23) определяем степени завершённости реакции, соответствующие указанным  $X_n$ :

$$\text{а) } p = 1 - 1/5 = 0,8; \quad \text{б) } p = 1 - 1/20 = 0,95; \quad \text{в) } p = 1 - 1/500 = 0,998.$$

Тогда отношение среднемассовых степеней полимеризации будет равно:

$$\bar{X}'_w / \bar{X}_w = [(1+p) \bar{X}_n] / 1,15 \bar{X}_n = (1+p) / 1,15,$$

$$\text{а) } \bar{X}'_w / \bar{X}_w = (1+0,8) / 1,15 = 1,56;$$

$$\text{б) } \bar{X}'_w / \bar{X}_w = 1,95 / 1,15 = 1,70;$$

$$\text{в) } \bar{X}'_w / \bar{X}_w = 1,998 / 1,15 = 1,74.$$

Из полученных данных видно, что с увеличением  $\bar{X}_n$  отношение  $\bar{X}'_w / \bar{X}_w$  стремится к пределу, равному  $2/1,15 = 1,74$ .

Ответ: а) 1,56; б) 1,70; в) 1,74.

### Пример 4.5

Полиамид 66 с  $\bar{X}_w=120$  и молекулярно-массовым распределением, соответствующим наиболее вероятно, полученный реакцией гетерополиконденсации из эквимолекулярных количеств реагентов, обработали при нагревании (до прекращения изменения вязкости) олигомером того же химического состава, полученным при степени завершённости реакции 0,9, в массовом соотношении 4:1. Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы смеси, полученной в результате нагревания, если молекулярно-массовое распределение полученного продукта соответствует наиболее вероятно по Флори и допускается, что при нагревании количество молекул не изменилось.

### Решение

Степень завершённости реакции при получении исходного полиамида 66 согласно уравнению (4.12) составляет

$$p=(\bar{X}_w-1)/(\bar{X}_w+1), \quad (4.12, a)$$

а среднечисловая степень полимеризации его согласно уравнениям (4.13) и (4.12, a) равна

$$\bar{X}_n=\bar{X}_w/(1+p)=\bar{X}_w/[1+(\bar{X}_w-1)/\bar{X}_w+1)]=(\bar{X}_w+1)/2, \quad (4.14)$$

$$\bar{X}_n=(120+1)/2=60,5.$$

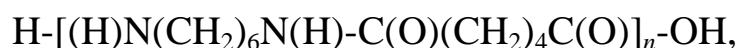
Среднечисловая степень полимеризации олигомера согласно уравнению (2.23) при  $p'=0,9$  составляет

$$\bar{X}'_n=1/(1-0,9)=10,$$

а среднемассовая степень его полимеризации согласно уравнению (4.12) равна

$$\bar{X}'_w=(1+0,9)/(1-0,9)=19.$$

Формула гетероцепного полиамида



где  $M_{\text{п.э}}=226$  г/моль и  $M_{\text{к}}=18$  г/моль.

При достаточно высоких значениях  $\bar{X}_n$  и  $\bar{X}_w$  и  $M_{п.э} \gg M_k$  вкладом концевых групп в молекулярную массу полимера можно пренебречь. Тогда для исходной смеси полимера и олигомера, характеризующейся массовым отношением  $w:w'=0,80:0,20$ , среднemasсовая степень полимеризации составит

$$\bar{X}'_w = w\bar{X}_w + w'\bar{X}'_w,$$

$$\bar{X}''_w = 0,80 \cdot 120 + 0,20 \cdot 19 = 99,8,$$

а среднечисловая степень полимеризации исходной смеси полимера и олигомера равна

$$\bar{X}''_n = 1/(w/\bar{X}_n + w'/\bar{X}'_n),$$

$$\bar{X}''_n = 1/(0,80/60,5 + 0,20/10) = 30,1.$$

Поскольку после нагревания смеси количество молекул в ней не изменилось, то среднечисловая степень полимеризации осталась неизменной и равной 30,1, а среднечисловая молекулярная масса полученного продукта согласно уравнениям (2.29, а) и (2.29, в) составила

$$\bar{M}_n = 30,1/2 \cdot 226 = 3401 \approx 3400.$$

Степень завершенности, соответствующую  $\bar{X}''_n = 30,1$ , находим по уравнению (2.23)

$$p'' = 1 - 1/\bar{X}''_n = 1 - 1/30,1 = 0,967,$$

тогда согласно уравнению (4.12) среднemasсовая степень полимеризации полученного продукта составит

$$\bar{X}''_w = (1 + 0,967)/(1 - 0,967) = 59,6,$$

а среднemasсовая молекулярная масса равна

$$\bar{M}_w = 226 \cdot 59,6/2 = 6735 \approx 6700.$$

Ответ:  $\bar{M}_n = 3400$ ,  $\bar{M}_w = 6700$ .



## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

**4.1.** В продукте гомополиконденсации мономера типа X-R-Y содержится непрореагировавший мономер в массовой доле 1,21 %. Вычислите наиболее вероятные среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы, а также коэффициент полидисперсности полимера, если вкладом концевых групп в молекулярную массу полимера можно пренебречь, а масса повторяющегося звена в полимере равна  $141 \text{ г·моль}^{-1}$ .

**4.2.** Определите зависимость числовой и массовой долей гептамера в продуктах линейной поликонденсации при степенях завершённости реакции 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 0,98, 0,99, 0,995. Полученные данные изобразите графически.

**4.3.** Вычислите наиболее вероятные степени полимеризации (среднечисловую и среднемассовую) полимера, полученного в реакции гомополиконденсации мономера типа X-R-Y до степени завершённости реакции 0,970. Какой степени полимеризации соответствует максимум на кривой распределения макромолекул по массе.

**4.4.** Вычислите наиболее вероятную массовую долю полимерных молекул с  $X_n$  от 2 до 7 включительно для степеней завершённости полимеризации 0,60, 0,80, 0,95.

**4.5.** Рассчитайте наиболее вероятную степень завершённости реакции поликонденсации, если при обработке полимера растворителем, растворяющим фракцию со степенью полимеризации от 1 до 9, убыль массы полимера составляет 6,0 %.

**4.6.** Вычислите среднемассовую и среднечисловую молекулярные массы полиамида 68, полученного реакцией гетерополиконденсации из соответствующей двухосновной кислоты и диамин, взятых в молекулярном соотношении 1:1,020 при степени завершённости реакции 0,995. Как изменится  $M_n$ , если избыток диамин увеличить на 50, 100 и 200 %?

**4.7.** Вычислите наиболее вероятные значения среднемассовых молекулярных масс полигексаметиленадипамида, полученного реакцией гетерополиконденсации из эквимолекулярных количеств двухосновной кислоты и диамин, если среднечисловые молекулярные массы образцов полимера составляют 6000, 8000 и 10000.

**4.8.** Смесь, состоящую из равных массовых количеств двух образцов полиэнантамида со среднечисловой степенью полимеризации 110 и 190, нагревали до прекращения изменения её вязкости. Предполагается, что при нагревании степень завершённости реакции полимеризации практически не изменилась, а в результате реакции

переамидирования установлено молекулярно-массовое распределение, соответствующее наиболее вероятному по Флори. Рассчитайте среднемассовую молекулярную массу полиэнантамида после нагревания.

**4.9.** К линейному гетероцепному полиамиду, полученному гетерополиконденсацией адипиновой кислоты и гексаметилендиамина при степени завершённости реакции 0,900 и строго эквивалентном соотношении функциональных групп, добавили олигомер такого же строения, полученный при степени завершённости реакции 0,800, в массовой доле 33,33 % от первого продукта. Вычислите среднечисловую и среднемассовую молекулярные массы для полученной смеси и для смеси с той же степенью завершённости реакции, в которой соблюдается молекулярно-массовое распределение по Флори.

**4.10.** Рассчитайте наиболее вероятные массовую и числовую доли непрореагировавшего мономера (типа X-R-Y), а также тетрамера в продукте гомополиконденсации со среднечисловой степенью полимеризации, равной 40.

**4.11.** Определите наиболее вероятные массовые доли димера, тримера и тетрамера при гомополиконденсации мономера типа X-R-Y до степени завершённости реакции, равной 0,965.

**4.12.** Какой степени полимеризации соответствует максимум на кривой молекулярно-массового распределения полимера, полученного гетерополиконденсацией эквимолекулярной смеси мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y до степени завершённости реакции, равной 0,985?

**4.13.** Определите наиболее вероятную максимальную степень полимеризации низкомолекулярной фракции полимерного продукта гомополиконденсации мономера типа X-R-Y, если степень завершённости поликонденсации составляет 0,985, а масса низкомолекулярной фракции равна 17,8 % от массы всего полимера.

**4.14.** Полиамид, полученный из эквимолекулярных количеств мономеров типа X-R-X и Y-R<sup>1</sup>-Y при степени завершённости гетерополиконденсации 0,990, с молекулярно-массовым распределением, соответствующим наиболее вероятному, обработали при нагревании до прекращения изменения вязкости олигомером того же химического состава, полученным при степени завершённости 0,900. Массовые доли полиамида и олигомера в смеси составляют 60 и 40 %. Вычислите среднечисловую и среднемассовую степени полимеризации продукта, полученного в результате переамидирования, если количество макромолекул при этом не изменилось, а молекулярно-массовое распределение соответствует наиболее вероятному по Флори.

**4.15.** Максимальная степень полимеризации низкомолекулярной фракции, выделенной из полимерной смеси при степени завершённости реакции гомополиконденсации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты 0,900, равна 20. Определите массу этой фракции, если масса всего полимера 120 г.

**4.16.** Покажите, что при наиболее вероятном молекулярно-массовом распределении (по Флори) справедливы зависимости:

$$\text{а) } \bar{X}_n n_1 = \bar{X}_n w_1^{0.5} = 1; \quad \text{б) } \bar{X}_w n_1 = 2 - n_1; \quad \text{в) } \bar{X}_w w_1^{0.5} = 2 - w_1^{0.5},$$

где  $n_1$  и  $w_1$  – числовая и массовая доли мономера в продукте реакции.

**4.17.** Каким должно быть содержание непрореагировавшего мономера типа X-R-Y (в процентах по массе) при наиболее вероятном молекулярно-массовом распределении продуктов гомополиконденсации, если коэффициент полидисперсности равен 1,98?

**4.18.** Массовая доля всех линейных полимерных молекул со степенью полимеризации до 80 включительно равна 0,483. Определите степень завершённости поликонденсации.

**4.19.** Полимер с  $X_n=35,0$  и  $X_w=45,5$  смешали с полимером, полученным из того же гетерофункционального мономера типа X-R-Y при степени завершённости реакции гомополиконденсации 0,85 и молекулярно-массовом распределении, соответствующем наиболее вероятному по Флори. Вычислите среднечисловую и среднемассовую степени полимеризации смеси, полученной при смешении:

- а) равных массовых количеств полимеров;
- б) равных молекулярных количеств полимеров.

**4.20.** Каковы среднечисловая и среднемассовая степени полимеризации продукта гомополиконденсации мономера типа X-R-Y, если молекулярно-массовое распределение соответствует наиболее вероятному (по Флори), а массовая доля непрореагировавшего мономера в смеси равна 0,25 % ?

**4.21.** Чему равна среднемассовая молекулярная масса полиэфира, полученного при практически полной завершённости реакции гетерополиконденсации гександиола-1,6 и адипиновой кислоты, взятых в молекулярном соотношении 1:0,990, если молекулярно-массовое распределение соответствует наиболее вероятному?

**4.22.** Вычислите наиболее вероятные среднечисловую и среднемассовую степени полимеризации полимера, полученного гомополиконденсацией оксикислоты, если в продукте поликонденсации содержится 3,24 % непрореагировавшего мономера.

**4.23.** Вычислите и изобразите графически зависимость числовой доли  $X$ -меров (для  $X=1, 2, 10$ ) от степени завершённости реакции (до  $p=0,990$ ) при линейной гомополиконденсации мономера типа  $X-R-Y$ , если молекулярно-массовое распределение подчиняется теории Флори.

**4.24.** Вычислите и изобразите графически зависимость массовой доли  $X$ -меров (для  $X=1, 2, 5, 10$ ) от степени завершённости реакции (до  $p=0,999$ ) при линейной гетерополиконденсации мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$ , если молекулярно-массовое распределение является наиболее вероятным.

**4.25.** Найдите, при каких степенях завершённости линейной поликонденсации, подчиняющейся теории Флори, среди различных полимергомологов преобладают (массовая доля максимальна)  $X$ -меры, если  $X=5, 50, 200, 500$ .

## К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Е   В О П Р О С Ы

1. Молекулярно-массовое распределение в линейной поликонденсации.
2. Положения статистической теории Флори.
3. Числовая доля  $X$ -меров в полимерной смеси.
4. Массовая доля  $X$ -меров в полимерной смеси.
5. Среднечисловая степень полимеризации.
6. Среднемассовая степень полимеризации.
7. Мера полидисперсности полимера.

## Глава 5. ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Внешним признаком образования сшитых полимеров в реакции поликонденсации является гелеобразование, которое наступает в определённый момент реакции, называемый точкой гелеобразования. Гель соответствует образованию молекулярной сетки, в которой линейные цепочки соединены друг с другом за счёт поперечных связей (сшивок).

К а р о з е р с вывел важное соотношение между среднечисловой степенью полимеризации, степенью завершённости реакции и средней функциональностью, согласно которому среднечисловая степень полимеризации определяется по уравнению

$$\bar{X}_n = 2 / (2 - pf_{cp}). \quad (5.1)$$

Для систем с эквивалентным (стехиометрическим, эквивалентным) соотношением функциональных групп X и Y средней функциональностью смеси мономеров называется среднее число функциональных групп, приходящихся на одну молекулу мономера, определяемое как

$$f_{\text{cp}} = [\sum_{i=1}^k (f_i N_i)] / [\sum_{i=1}^k N_i], \quad (5.2)$$

где  $N_i$  - число молекул  $i$ -го мономера с функциональностью  $f_i$ .

Для неэквивалентной (нестехиометрической, неэквивалентной) смеси функциональных групп среднюю функциональность подсчитывают по модифицированному уравнению, где  $f_{\text{cp}}$  равна отношению удвоенного количества функциональных групп (X), содержащихся в меньшем количестве, к общему числу всех присутствующих в системе молекул:

$$f_{\text{cp}} = [2 \sum_{i=1}^l (f_{Xi} N_{Xi})] / [\sum_{i=1}^k N_i], \quad (5.3)$$

где  $i=1, \dots, k$ ;  $l < k$ .

Степень завершённости реакции в точке гелеобразования ( $p_k$ ) в таком случае относится к степени завершённости реакции по функциональным группам X, находящимся в смеси в недостатке по отношению к функциональным группам Y. А степень завершённости реакции по функциональным группам Y в таком случае составит величину  $rp_k$ , где

$$r = [\sum_{i=1}^l (f_{Xi} N_{Xi})] / [\sum_{i=l+1}^k (f_{Yi} N_{Yi})] \leq 1. \quad (5.4)$$

В точке гелеобразования  $X_n \rightarrow \infty$ , а критическая степень завершённости реакции равна

$$p_k = 2/f_{\text{cp}}. \quad (5.5)$$

Флори и Штокмайер при выводе уравнения для определения степени завершенности реакции в точке гелеобразования применили статистический подход. Степень завершенности реакции (по функциональным группам X) в точке гелеобразования равна

$$p_k = 1/[r + r\rho(f-2)]^{0.5}, \quad (5.6)$$

где  $r$  определяется по уравнению (5.4);  $\rho$  - доля функциональных групп X, принадлежащих разветвляющему реагенту (мономеру с числом функциональных групп больше двух), от общего числа функциональных групп X в смеси

$$\rho = (f_{Xl} N_{Xl}) / (\sum_{i=1}^l f_{Xi} N_{Xi}) \leq 1; \quad (5.7)$$

$f = f_{Xl}$  - функциональность мономера с числом функциональных групп больше двух; если в системе присутствует несколько разветвляющих реагентов, то вместо  $f$  следует поставить среднюю величину функциональностей разветвляющих мономеров.

При эквивалентном (стехиометрическом, эквивалентном) соотношении функциональных групп ( $r=1$ ) уравнение (5.6) преобразуется к виду

$$p_k = 1/[1 + \rho(f-2)]^{0.5}, \quad (5.8)$$

при поликонденсации мономеров типа X-R-Y и Y-R<sup>1</sup>-Y ( $\rho=1$  и  $r<1$ ) к виду

$$p_k = 1/[r + r(f-2)]^{0.5}, \quad (5.9)$$

а при соблюдении того и другого условий, т.е. при  $r=\rho=1$ , к виду

$$p_k = 1/(f-1)^{0.5}. \quad (5.10)$$

Если в реакционной смеси присутствуют только мономеры с функциональностью, большей двух, то

$$p_k = 1/(f-1), \quad (5.11)$$

где  $f$  - среднее значение функциональностей разветвляющих мономеров.

В реакции поликонденсации гомофункциональных мономеров типа  $X-R-X$  и  $Y-R^1-Y$  в присутствии монофункционального мономера

$$\begin{array}{c} | \\ Y \end{array}$$

$R^2-X$  для определения точки гелеобразования можно использовать уравнение

$$p_k = \{\varepsilon/[2(1-\lambda)]\}^{0.5}, \quad (5.12)$$

где  $\varepsilon = (\text{общее количество } Y\text{-групп}) / (\text{общее количество } X\text{-групп})$ ;  
 $\lambda = (\text{количество } X\text{-групп мономера } R^2-X) / (\text{общее количество } X\text{-групп})$ .

### Пример 5.1

Вычислите состав реакционной массы при интерсополиконденсации смеси пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, адипиновой кислоты и диэтиленгликоля до степени завершенности реакции в точке гелеобразования, равной 0,948 (по Карозерсу), если соотношение  $—C(O)OH$ -групп и  $—OH$ -групп неизвестно, но дано молекулярное соотношение двух- и трёхосновной кислот - 2,1.

### Решение

Среднюю функциональность реакционной смеси в точке гелеобразования определяем по уравнению (5.5):

$$f_{cp} = 2/0,948 = 2,11.$$

Допустим, что в смеси содержится количество молекул пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты ( $N_1$ ), пропорциональное единице, тогда содержание функциональных групп  $—C(O)OH$ , принадлежащих этой кислоте, пропорционально  $f_1 N_1 = 3 \cdot 1 = 3$ . С учётом молекулярного соотношения кислот число молекул адипиновой кислоты ( $N_2$ ) в смеси должно быть пропорционально 2,1, а количество функциональных групп  $—C(O)OH$ , принадлежащих ей, пропорционально величине  $f_2 N_2 = 2 \cdot 2,1 = 4,2$ .

Если в смеси содержится число молекул диэтиленгликоля ( $N_3$ ), пропорциональное  $x$ , а количество функциональных групп  $—OH$  пропорционально величине  $f_3 N_3 = 2x$ , то общее число молекул мономеров в смеси будет пропорционально величине

$$N_1+N_2+N_3=1+2,1+x=3,1+x,$$

количество —C(O)ОН-групп пропорционально величине  
 $3+4,2=7,2$ ,

а количество —ОН-групп пропорционально величине  $2x$ .

При условии, что содержание —C(O)ОН- и —ОН-групп в смеси равно, средняя функциональность определяется по уравнению (5.2), т. е.

$$2,11=(7,2+2x)/(3,1+x), \quad \text{откуда } x=5,99.$$

Но при сравнении количеств функциональных групп —C(O)ОН (7,2) и групп —ОН

$$(2 \cdot 5,99=11,98)$$

видно, что при значении  $x=5,99$  условие эквивалентности функциональных групп при  $f_{\text{ср}}=2,11$  не соблюдается.

При условии, что количество —C(O)ОН-групп меньше, чем —ОН-групп, средняя функциональность определяется по уравнению (4.3):

$$2,11=(2 \cdot 7,2)/(3,1+x), \quad \text{откуда } x=3,72,$$

т. е. количество —C(O)ОН-групп (7,2) меньше, чем —ОН-групп  
 $(2 \cdot 3,72=7,44)$ ,

и молекулярное отношение исходных мономеров действительно равно

$$N_1: N_2: N_3=1:2,1:3,72 \quad \text{или} \quad 14,7:30,8:54,5 \quad (\% \text{ мол.}).$$

При условии, что количество —ОН-групп меньше, чем —C(O)ОН-групп, средняя функциональность определяется по уравнению, аналогичному уравнению (5.3), т. е.

$$2,11=2 \cdot (2x)/(3,1+x), \quad \text{откуда } x=3,46,$$

т. е. количество —C(O)ОН-групп (7,2) действительно больше, чем групп —ОН-групп

$$(2 \cdot 3,46=6,92),$$

и молекулярное отношение исходных мономеров равно

$$N_1: N_2: N_3=1:2,1:3,46 \quad \text{или} \quad 15,2:32,0:52,8 \quad (\% \text{ мол.}).$$

*Ответ:*  $N_1: N_2: N_3=14,7:30,8:54,5$  и  $15,2:32,0:52,8$  (% мол.).



## Пример 5.2

Пользуясь представлениями о средней функциональности, выведите уравнение, позволяющее определить минимальное количество одноосновной кислоты, необходимое для предотвращения гелеобразования в реакции поликонденсации трёхатомного спирта и двухосновной кислоты, при условии, что карбоксильные группы находятся в избытке по отношению к гидроксильным группам. Сколько стеариновой кислоты (в процентах мольных от реакционной смеси) требуется для исключения гелеобразования при поликонденсации глицерина и себациновой кислоты, взятых в молекулярном соотношении 2:3,1?

### Решение

Обозначим число молекул трёхатомного спирта через  $N_1$ , двухосновной кислоты через  $N_2$ , одноосновной кислоты через  $N_3$ .

При условии, что карбоксильные группы находятся в избытке, уравнение (5.3) для определения средней функциональности запишется в виде

$$f_{\text{ср}} = 2(N_1 f_1) / (N_1 + N_2 + N_3), \quad (5.3, a)$$

где  $f_1 = 3$ .

Гелеобразование не наблюдается, если  $f_{\text{ср}} \leq 2$ , т. е.

$$2 \cdot 3 \cdot N_1 / (N_1 + N_2 + N_3) \leq 2, \quad 3N_1 \leq (N_1 + N_2 + N_3),$$

откуда

$$N_3 \geq (2N_1 - N_2). \quad (5.13)$$

При поликонденсации глицерина и себациновой кислоты, взятых в молекулярном отношении  $N_1:N_2=2:3,1$ , стеариновой кислоты потребуется для предотвращения гелеобразования

$$N_3 = 2 \cdot 2 - 3,1 = 0,9 \text{ молекулы}$$

или  $0,9 / (2 + 3,1) = 17,6 \%$  (мол.) от реакционной смеси.

Ответ:  $N_3 \geq (2N_1 - N_2)$ ,  $N_3 = 17,6 \%$  (мол.) от реакционной смеси.

### Пример 5.3

При поликонденсации эквивалентных количеств адипиновой кислоты и глицерина (с удалением образующейся воды по мере её образования) в точке гелеобразования кислотное число оказалось равным 155. Какова экспериментально найденная критическая степень завершённости реакции?

#### *Решение*

Содержание карбоксильных групп (в 1 г смеси) в расчёте на адипиновую кислоту равно

$$(0,155/56)(146/2)=0,202 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1},$$

где 146 – молярная масса адипиновой кислоты, г/моль; 2 – число функциональных групп в ней.

Содержание гидроксильных групп (в 1 г смеси) в расчёте на глицерин равно

$$(0,202/73)(92/3)=0,085 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1},$$

где 92 – молярная масса глицерина, г/моль; 3 – число функциональных групп в нём.

Сложноэфирные группы (в 1 г смеси) в расчёте на полимер составляют

$$1-0,202-0,085=0,713 \text{ г} \cdot \text{г}^{-1}.$$

На образование 1 моля сложноэфирных групп полимера расходуется 1 моль карбоксильных групп адипиновой кислоты и 1 моль гидроксильных групп глицерина, при этом выделяется 1 моль воды, т. е. 1 моль полимера (эквивалентная масса структурного звена, содержащего одну сложноэфирную группу) составит

$$146/2+92/3-18=85,7 \text{ г/моль}.$$

Тогда  $p_k$  можно определить как

$$\begin{aligned} p_k &= (0,713/85,7)/(0,713/85,7+0,202/146/2)= \\ &= (0,713/85,7)/(0,713/85,7+0,085/92/3)=0,75. \end{aligned}$$

*Ответ:*  $p_k=0,75$ .

### Пример 5.4

Изобразите на треугольной диаграмме область, в которой при поликонденсации бутандиола-1,4, адипиновой кислоты и глицерина происходит гелеобразование. Допускается, что гелеобразование определяется средней функциональностью смеси. Диаграмму постройте в двух вариантах, откладывая на сторонах треугольника массовые и молекулярные доли.

### Решение

Согласно уравнению (5.5) гелеобразование возможно при  $f_{\text{ср}} > 2$ . Обозначим исходные мономеры:  $M_1$  – бутандиол-1,4,  $M_2$  – адипиновая кислота,  $M_3$  – глицерин; молекулярные доли их составляют соответственно  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ . Для определения области гелеобразования будем менять  $n_2$  от 0 до 1 с шагом 0,1, изменяя при каждом  $n_2$  соотношение диола и триола  $t = n_1/n_3$  в интервале, например, от 0 до 10. Учитывая, что

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1 \quad \text{и} \quad n_1/n_3 = t,$$

запишем уравнения для определения  $n_1$  и  $n_3$  через переменную величину  $n_2$ :

$$n_3 = 1 - n_1 + n_3 = 1 - tn_3 - n_2 = (1 - n_2)/(1 + t),$$

$$n_1 = tn_3 = t[(1 - n_2)/(1 + t)].$$

Для решения вопроса о том, по какому уравнению считать  $f_{\text{ср}}$  реакционной смеси, необходимо вычислить количество гидроксильных групп ( $a$ ) и карбоксильных групп ( $b$ ) по следующим формулам:

$$a = n_1 f_1 + n_3 f_3,$$

$$b = n_2 f_2.$$

Если  $a = b$ , то  $f_{\text{ср}}$  считаем по уравнению (5.2), если  $a < b$ , то  $f_{\text{ср}}$  считаем по уравнению (5.3), имеющему в данном случае вид

$$f_{\text{ср}} = 2a/(n_1 + n_2 + n_3) = 2a, \quad (5.3, б)$$

если  $a > \bar{b}$ , то  $f_{cp}$  считаем по уравнению (5.3), имеющему вид

$$f_{cp} = 2\bar{b} / (n_1 + n_2 + n_3) = 2\bar{b}. \quad (5.3, в)$$

Граница области гелеобразования соответствует составам мономерной смеси, при которых  $f_{cp} = 2$ .

Массовые доли компонентов, соответствующие найденным значениям  $f_{cp}$ , определяем по уравнениям

$$w_1 = (n_1 M_1) / (n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3),$$

$$w_2 = n_2 M_2 / (n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3),$$

$$w_3 = n_3 M_3 / (n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3),$$

где  $M_1, M_2, M_3$  – молекулярные массы мономеров.

Поскольку решение задачи требует многократного повторения одних и тех же вычислений при разных значениях  $n_2$  и  $t$ , то при расчётах удобно воспользоваться ЭВМ.

Для исходных мономеров  $f_1 = 2, f_2 = 2, f_3 = 3, M_1 = 90, M_2 = 146, M_3 = 92$ .

Расчеты проводятся в следующем порядке:

- |  |   |
|--|---|
| 1) введём $f_1, f_2, f_3, M_1, M_2, M_3$ ; | 16) если $f_{cp} < 2$ , идти к 23;              |
| 2) допустим, что $t = 0$ ;                 | 17) вычислим                                    |
| 3) допустим, что $n_2 = 0$ ;               | $o = n_1 M_1 / (n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3)$ ; |
| 4) вычислим $n_3 = (1 - n_2) / (1 + t)$ ;  | 18) вычислим                                    |
| 5) вычислим $n_1 = t n_3$ ;                | $p = n_2 M_2 / (n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3)$ ; |
| 6) вычислим $a = n_1 f_1 + n_3 f_3$ ;      | 19) вычислим                                    |
| 7) вычислим $\bar{b} = n_2 f_2$ ;          | $m = n_3 M_3 / (n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3)$ ; |
| 8) если $a = \bar{b}$ , идти к 11;         | 20) печатаем с 3 знаками                        |
| 9) если $a < \bar{b}$ , идти к 13;         | $t, n_1, n_2, n_3$ ;                            |
| 10) если $a > \bar{b}$ , идти к 15;        | 21) печатаем с 3 знаками                        |
| 11) вычислим $f_{cp} = a + \bar{b}$ ;      | $a, \bar{b}, f_{cp}$ ;                          |
| 12) идти к 16;                             | 22) печатаем с 3 знаками                        |
| 13) вычислим $f_{cp} = 2a$ ;               | $o, p, m$ ;                                     |
| 14) идти к 16;                             | 23) введём $n_2 = n_2 + 0,1$ ;                  |
| 15) вычислим $f_{cp} = 2\bar{b}$ ;         | 24) если $n_2 \leq 1$ , идти к 4;               |
|  | 25) введём $t = t + 0,1$ ;                      |
|  | 26) если $t \leq 10$ , идти к 3;                |
|  | 27) кончаем.                                    |

Результаты вычислений приведены ниже:

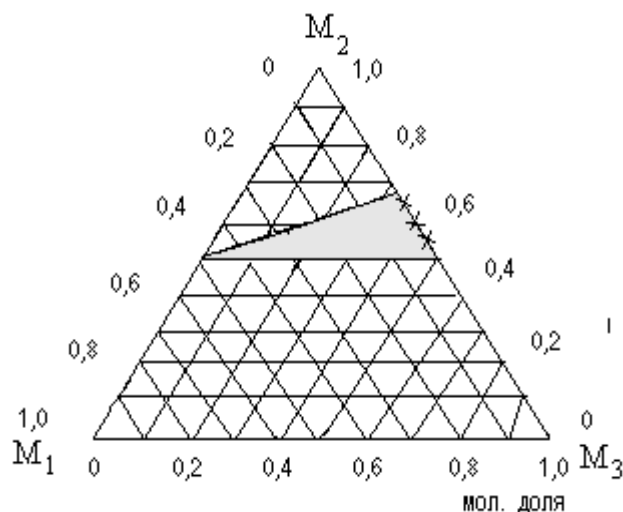
$t = 0,000, n_1 = 0,000, n_2 = 0,500, n_3 = 0,500$  - граничная точка (геля нет);

$a=1,500$ ,  $b=1,000$ ,  $f_{cp}=2,000$ ,  
 $o=0,000$ ,  $p=0,613$ ,  $m=0,386$ ;

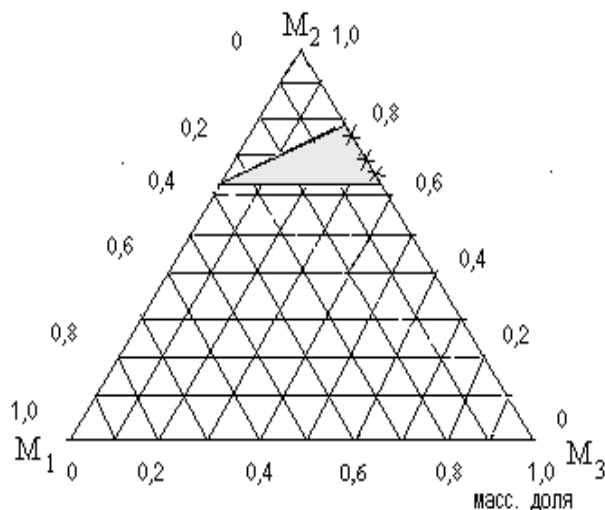
$t=0,000$ ,  $n_1=0,000$   $n_2=0,600$   $n_3=0,399$ ,  
 $a=1,200$ ,  $b=1,200$ ,  $f_{cp}=2,400$ ,  
 $o=0,000$ ,  $p=0,704$ ,  $m=0,295$ ;

$t=0,099$ ,  $n_1=0,045$ ,  $n_2=0,500$ ,  $n_3=0,454$  - граничная точка (геля нет);  
 $a=1,454$ ,  $b=1,000$ ,  $f_{cp}=2,000$ ,  
 $o=0,034$ ,  $p=0,613$ ,  $m=0,351$  и т.д.

По полученным данным строим графики в треугольной системе координат (рис. 8 и 9). Для уточнения крайних точек области гелеобразования шаг изменения величины  $n_2$  можно уменьшить от 0,1 до 0,01.



**Рис. 8. Область гелеобразования (в мол. долях) при поликонденсации бутандиола-1,4 ( $M_1$ ), адипиновой кислоты ( $M_2$ ) и глицерина ( $M_3$ ):**  
 ———— - граница области,  
 x—x—x - есть гелеобразование

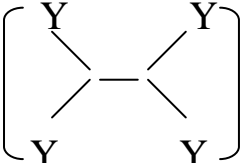


**Рис. 9. Область гелеобразования (в масс. долях) при поликонденсации бутандиола-1,4 ( $M_1$ ), адипиновой кислоты ( $M_2$ ) и глицерина ( $M_3$ ):**  
 ———— - граница области,  
 x—x—x - есть гелеобразование

Ответ: рис. 8 и 9.

### Пример 5.5

Исходя из значений средней функциональности, вычислите, в какой области соотношений между бифункциональным (X-R-X)

и тетрафункциональным  соединениями при их реакции

поликонденсации происходит гелеобразование. Постройте кривую зависимости значения точки гелеобразования от молекулярного соотношения между реагентами. Исходя из статистического подхода к гелеобразованию, определите, возможно ли оно для молекулярных соотношений:

- а) 1,0:0,6;      б) 2,1:0,75;      в) 1,2:0,5;      г) 6,0:3,2?

### ***Решение***

По Карозерсу, гелеобразование возможно, если  $f_{\text{ср}} > 2$ . Обозначим число молекул бифункционального соединения через  $N_1$ , а число молекул тетрафункционального соединения через  $N_2$ , тогда, меняя молекулярное соотношение реагентов в интервале от 0,5:1 до 3:1, получим зависимость средней функциональности смеси, согласно уравнению (5.3), и критической степени завершенности реакции (по Карозерсу) от молекулярного соотношения мономеров.

$$\text{При } N_1 : N_2 = 0,5 : 1 \quad f_{\text{ср}} = 2(0,5 \cdot 2) / (0,5 + 1) = 1,3 < 2$$

и гелеобразование не наблюдается, поскольку  $p_k$  больше единицы.

$$\text{При } N_1 : N_2 = 1 : 1 \quad f_{\text{ср}} = 2(1 \cdot 2) / (1 + 1) = 2,$$

т.е. гелеобразование ещё не наблюдается (граничная точка).

$$\text{При } N_1 : N_2 = 1,5 : 1 \quad f_{\text{ср}} = 2(1,5 \cdot 2) / (1,5 + 1) = 2,4$$

$$\text{и} \quad p_k = 2 / 2,4 = 0,833;$$

при  $N_1 : N_2 = 2 : 1$   $f_{\text{ср}}$  определяем по уравнению (4.2)

$$f_{\text{ср}} = (2 \cdot 2 + 1 \cdot 4) / (2 + 1) = 2,67 \quad \text{и} \quad p_k = 0,749,$$

при  $N_1 : N_2 = 2,5 : 1$   $f_{\text{ср}}$  согласно уравнению (4.3) составит

$$f_{\text{ср}} = 2(1 \cdot 4) / (2,5 + 1) = 2,29 \quad \text{и} \quad p_k = 0,873,$$

при  $N_1:N_2=3:1$   $f_{\text{ср}}=2(1\cdot4)/(3+1)=2$  и  $p_k=1$ ,

т. е. гелеобразования уже нет (граничная точка).

Графически найденная зависимость представлена на рис. 10.

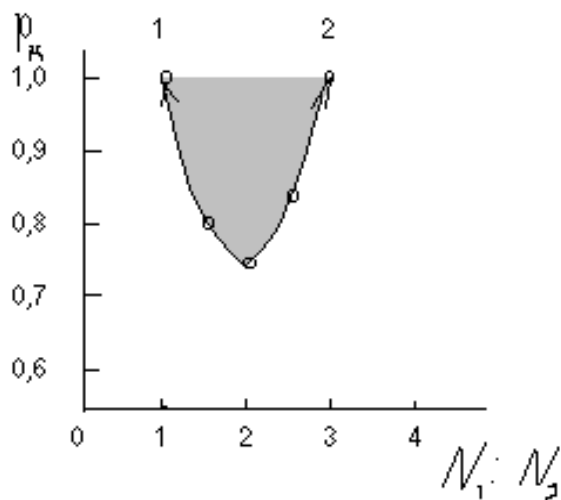


Рис. 10. Кривая зависимости  $p_k$  (по Карозерсу) от молекулярного соотношения бифункционального и тетрафункционального соединения ( $N_1:N_2$ ):

1, 2 – граничные точки

По Карозерсу, гелеобразование возможно при молекулярных соотношениях реагентов

$$(3:1) > (N_1:N_2) > (1:1).$$

Согласно статистическому подходу к гелеобразованию,  $p_k$  определяется по формуле (5.9), где  $\rho=1$  согласно уравнению (5.7), т. е. коэффициент  $r$  равен

$$r=4N_2/2N_1=2N_2/N_1 \quad (5.14)$$

и должен быть не больше единицы.

Нижнюю границу изменения  $r$  определяем из уравнения (5.9), где  $f=f_2=4$ .

$$p_k=1/[r+r(4-2)]^{0.5}=1/(3r)^{0.5}. \quad (5.15)$$

При наличии гелеобразования  $p_k < 1$ , а в граничной точке  $p_k=1$ , т.е.  $p_k \leq 1$ , если  $3r \geq 1$  или  $r \geq 1/3$ . Следовательно, по Флори, гелеобразование возможно, если

$$1 \geq (r=2N_2/N_1) \geq 1/3. \quad (5.16)$$

При  $N_1:N_2=1:0,6$   $r=2\cdot0,6/1=1,2 > 1$  – геля нет.

При  $N_1:N_2=2,1:0,75$   $r=2\cdot0,75/2,1=0,71$ ,  $1 > 0,71 > 1/3$  – гель есть.

При  $N_1:N_2=6:3,2$   $r=2\cdot3,2/6=1,07>1$  – геля нет.

При  $N_1:N_2=1,2:0,5$   $r=2\cdot0,5/1,2=0,83$ ,  $1>0,83>1/3$  – гель есть.

*Ответ:* по Карозерсу, гелеобразование возможно, если  $(3:1)>(N_1:N_2)>(1:1)$ ; по Флори, гелеобразование возможно при соотношениях  $N_1:N_2$ , равных 2,1:0,75 и 1,2:0,5.

### Пример 5.6

Для трёхмерной поликонденсации двухосновной кислоты, гликоля и четырёхатомного спирта в качестве “разветвляющего” агента (при избытке карбоксильных групп) найдите математическое выражение условия гелеобразования в зависимости от параметров  $r$  и  $\rho$ , характеризующих отношения между функциональными группами. Полученную зависимость изобразите графически в виде функции  $r=\varphi(\rho)$ .

### Решение

Гелеобразование возможно, если  $p_k$ , определяемое по уравнению (5.6), меньше 1, т. е. при условии, что

$$r+rp(f-2)>1. \quad (5.17)$$

Если  $f=4$ , то  $r+2rp>1$ ,

а 
$$r>1/(1+2\rho). \quad (5.18)$$

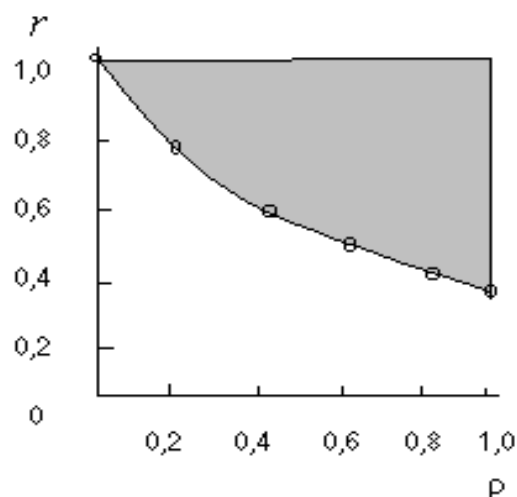
Меняя значение  $\rho$  в интервале 0 – 1, определяем граничную кривую области гелеобразования при  $p_k=1$ , т. е. вычисляем  $r=1/(1+2\rho)$ . Полученные данные сводим в табл. 16.

**Таблица 16. Зависимость параметров  $r$  от  $\rho$**

$\rho$	0	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$r$	1,0	0,71	0,56	0,46	0,38	0,33

При  $p_k<1$  величины  $r$  будут больше указанных выше и меньше 1 или равны ей. Графически область гелеобразования в координатах  $r - \rho$  представлена на рис. 11.





**Рис. 11.** Область гелеобразования (выше кривой) в координатах  $r$  -  $\rho$  при поликонденсации двухосновной кислоты, гликоля и четырёхатомного спирта

*Ответ:*  $r > 1/(1+2\rho)$ .

### Пример 5.7

Вычислите двумя способами (по Карозерсу и исходя из статистического подхода к гелеобразованию), каким должно быть максимальное молекулярное отношение фталевого ангидрида и одноосновной кислоты, при котором в условиях поликонденсации с глицерином ещё исключается гелеобразование, если соотношение гидроксильных и карбоксильных групп составляет 1:1.

### Решение

По Карозерсу, гелеобразование наступает при  $f_{\text{ср}} > 2$ . При условии, что число  $\text{—C(O)OH}$ -групп и  $\text{—OH}$ -групп в смеси одинаково,  $f_{\text{ср}}$  определяется по уравнению (4.2). Допустим, в смеси содержится количество молекул глицерина, пропорциональное 1, т. е. число функциональных  $\text{—OH}$ -групп, пропорциональное 3, и число молекул одноосновной кислоты, пропорциональное  $x$ , т. е. число  $\text{—C(O)OH}$ -групп, пропорциональное  $x$ . Тогда число карбоксильных групп, принадлежащих ангидриду, при условии равного содержания  $\text{—C(O)OH}$ -групп и  $\text{—OH}$ -групп в смеси должно быть пропорционально величине  $(3-x)$ , а число молекул ангидрида – величине  $y = (3-x)/2$ . Следовательно,

$$f_{\text{ср}} = [3+x+(3-x)]/[1+x+(3-x)/2] = 12/(5+x) = 2,$$

откуда  $x=1$  и  $y=(3-1)/2=1,$

т. е. максимальное отношение ангидрида и кислоты 1:1 (мол.).

Согласно статистическому подходу к гелеобразованию  $p_k$ , определяемая по уравнению (5.12), должна быть не меньше 1, чтобы исключить гелеобразование, т. е. граничный случай.

$$p_k = [\varepsilon/2(1-\lambda)]^{0,5} = 1,$$

где  $\varepsilon=1$ .

Тогда  $2(1-\lambda)=1$  и  $\lambda=1/2$ .

В соответствии с уравнением (5.12) можно записать (обозначения те же, что рассмотрены выше), что

$$\lambda = x/[x+(3-x)] = x/3, \text{ т. е. } 1/2 = x/3,$$

откуда  $x=1,5, \quad y=(3-1,5)/2=0,75,$

т. е.  $x:y=2:1$  (мол.).

*Ответ:* 1:1 (мол.) по Карозерсу; 2:1 (мол.) по статистическому подходу к гелеобразованию.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

**5.1.** Рассчитайте состав исходной смеси (в процентах по массе) при поликонденсации глицерина с эквимолекулярным количеством адипиновой кислоты в присутствии соевого масла, масса которого на 30 % больше массы адипиновой кислоты. Сколько воды должно выделиться из 100 г смеси, если завершённость реакции практически полная?

**5.2.** Рассчитайте состав исходной смеси (в процентах по массе) при поликонденсации фталевого ангидрида и стеариновой кислоты, взятых в молекулярном соотношении 2:3 с избытком (10 % от стехиометрического количества) глицерина. Сколько воды выделяется из 100 г исходной смеси, если степень завершённости реакции равна 0,95?

**5.3.** Путём определения средней функциональности вычислите ожидаемые среднечисловые степени полимеризации продуктов поликонденсации адипиновой кислоты со стехиометрическим количеством глицерина при степенях завершенности реакции, равных 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 и 0,95. Проведите аналогичный расчёт для системы адипиновая кислота – этиленгликоль и сравните полученные данные.

**5.4.** Вычислите функциональность смеси, содержащей 22,2 % мол. этиленгликоля, 22,2 % мол. глицерина и 55,6 % мол. адипиновой кислоты. Какой степени завершенности реакции соответствует точка гелеобразования (по Карозерсу) при поликонденсации этой смеси?

**5.5.** Вычислите критическую точку гелеобразования в реакции поликонденсации стехиометрических количеств диэтиленгликоля и пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты (по Карозерсу).

**5.6.** Вычислите состав реакционной смеси при поликонденсации в условиях примера 5.1, если молекулярное отношение двух- и трехосновной кислот равно: а) 3,3; б) 4,5; в) 5,1.

**5.7.** Вычислите, в каком молекулярном соотношении следует брать адипиновую кислоту, глицерин и олеиновую кислоту, чтобы при степени завершенности поликонденсации, равной 0,920 (по Карозерсу), получить полимеры со среднечисловой степенью полимеризации: а) 20, б) 50, в) 70, г) 90 и д) 100. Карбоксильные и гидроксильные группы в исходной смеси находятся в одинаковых количествах.

**5.8.** На основании значений средней функциональности определите возможность протекания реакции до практически полного исчерпания карбоксильных и гидроксильных групп без получения структурированного полимера при следующих соотношениях одноосновной кислоты, двухосновной кислоты и трёхатомного спирта: а) 1,02:1,35:1,24; б) 1,02:1,02:0,88; в) 1,02:1,35:1,52; г) 0,60:1,02:0,88; д) 1,02:1,02:1,25.

**5.9.** Пользуясь видоизменённым методом Карозерса, рассчитайте ожидаемую степень завершенности реакции в точке гелеобразования при поликонденсации глицерина, соевого масла и фталевого ангидрида в молекулярном соотношении 1:0,35:1,6.

**5.10.** Определите по видоизменённому уравнению Карозерса ожидаемое значение точки гелеобразования в поликонденсационной смеси, состоящей из трёхатомного спирта, двухосновной и одноосновной кислот, взятых в молекулярном соотношении 1,00:1,05:0,52. Каковы будут значения  $p_k$ , если увеличить на 10 % содержание первого, второго или третьего компонента реакционной смеси?

**5.11.** Поликонденсация стехиометрических (эквивалентных) количеств пентаэритрита и себаценовой кислоты проводится до степени завершенности реакции, соответствующей точке гелеобразования (по Карозерсу). Образующаяся вода при этом удаляется из реакционной смеси. Вычислите (в процентах по массе), сколько содержится в полученной смеси непрореагировавших гидроксильных и карбоксильных групп в расчете на исходные реагенты.

**5.12.** Рассчитайте степень завершенности реакции в точке гелеобразования (по Карозерсу), если соотношение количеств карбоксильных и гидроксильных групп в исходной смеси составляет 1,1:1, кислотное число исходной смеси 420, а при гелеобразовании – 63.

**5.13.** Изобразите на треугольной диаграмме область гелеобразования при поликонденсации диэтиленгликоля, фталевого ангидрида и пентаэритрита. На сторонах треугольника откладывайте массовую долю (в процентах). Допускается, что гелеобразование определяется средней функциональностью смеси.

**5.14.** Выведите зависимость средней функциональности от состава тройной смеси с функциональностью компонентов  $f_A$ ,  $f_B$ ,  $f_C$ , причём у компонентов  $A$  и  $C$  одни и те же функциональные группы. Доля функциональных групп во всех молекулах компонента  $C$  по отношению к сумме функциональных групп в соединениях  $A$  и  $C$  равна  $\mu$ . Буквой  $r$  обозначьте отношение количества функциональных групп в соединениях  $A$  и  $C$  к количеству функциональных групп в соединении  $B$  ( $r \leq 1$ ). Какой вид приобретает выведенное уравнение, если: а)  $f_A = f_B = 2$ ; б)  $f_A = f_B = 2$ ,  $r = 1$ ; в)  $f_A = f_B = 2$ ,  $f_C = 1$ ; г)  $f_A = f_B = 2$ ,  $f_C = 1$ ,  $r = 1$ ?

**5.15.** Степень завершенности реакции в точке гелеобразования при поликонденсации смеси пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, адипиновой кислоты и диэтиленгликоля составляет 0,905. Вычислите состав реакционной смеси (по Карозерсу и по Флори), если известно, что соотношение карбоксильных групп в исходной смеси составляет: а) 1,000; б) 0,995; в) 0,985; г) 0,945.

**5.16.** Вычислите по уравнению Карозерса и уравнению, выведенному путём статистического анализа, сколько воды должно выделяться в реакции (в граммах на 100 г реакционной смеси) при гелеобразовании из смеси азелаиновой кислоты, гександиола-1,6 и глицерина при следующих соотношениях между реагентами: отношение —C(O)ОН- и —ОН-групп 1:0,975, молекулярное отношение двух- и трёхатомного спиртов: а) 3:2; б) 2:1; в) 3:1.

**5.17.** Вычислите двумя способами условия гелеобразования при поликонденсации бифункционального (X-R-X) и трифункционального (Y-R-Y)



соединений в интервале молекулярных соотношений между ними от 1,5:1 до 5:1. Изобразите область гелеобразования, определенную обоими методами, графически в координатах:  $p_k$  – отношение между реагентами.

**5.18.** Пользуясь уравнением Карозерса, вычислите степень завершённости реакции при получении полимера со среднечисловой степенью полимеризации  $X_n=10$  поликонденсацией ангидрида двухосновной кислоты со стехиометрическими количествами трёх- и четырёхатомного спирта. В каком случае вычисленное значение  $p$  может оказаться выше точки гелеобразования, рассчитанной исходя из статистического рассмотрения гелеобразования?

**5.19.** Двумя способами вычислите степень завершённости реакции в точке гелеобразования при поликонденсации двухосновной карбоновой кислоты с эквивалентным количеством трёх-, четырёх- и пятиатомного спирта. Сравните результаты, полученные при помощи обоих уравнений. Вычислите кислотное число реакционной смеси в точке гелеобразования, если в качестве исходных реагентов использовать пимелиновую кислоту и триметилпропан или пентаэритрит. (Выделяющаяся в реакции поликонденсации вода удаляется из реакционной смеси по мере ее образования.)

**5.20.** Исходя из уравнения зависимости степени завершённости реакции в точке гелеобразования, основанной на статистическом рассмотрении процесса, выведите формулу условия гелеобразования в зависимости от параметров  $r$  и  $\rho$ . В поликонденсации принимают участие мономеры типа X-R-X, Y-R<sup>1</sup>-Y и X—R<sup>2</sup>—X, причём



$\sum_{i=1}^2 (f_{Xi} N_{Xi}) < (f_Y N_Y)$ . Полученную зависимость изобразите графически

в виде функции  $r=\varphi(\rho)$ .

**5.21.** Вычислите, сколько стеариновой кислоты (в процентах по массе) требуется для предотвращения гелеобразования, в реакции поликонденсации адипиновой кислоты с глицерином, если количества —C(O)OH-групп и —ОН-групп относятся как 1,03:1.

Расчёт ведите, исходя из формулы, основанной на статистическом подходе к гелеобразованию.

**5.22.** Основываясь на статистическом подходе к гелеобразованию, рассчитайте состав (в процентах по массе) тройной смеси, состоящей из глицерина, изофталевой и стеариновой кислот, в которой содержание гидроксильных и карбоксильных групп одинаково, если при поликонденсации этой смеси в точке гелеобразования степень завершённости реакции составит 0,900.

**5.23.** Вычислите двумя способами значения степени завершённости реакции в точке гелеобразования при поликонденсации трёхатомного спирта со стехиометрическим количеством смеси двухосновной и одноосновной кислот, взятых в молекулярном соотношении 2:1.

**5.24.** Рассчитайте двумя способами молекулярное отношение двухосновной и трехосновной кислот при их поликонденсации со стехиометрическим количеством гликоля, если гелеобразование наступает при степени завершённости реакции, равной: а) 0,879; б) 0,890.

**5.25.** Вычислите двумя способами значения критической степени завершённости реакции при поликонденсации триамина и трёхосновной кислоты, взятых в эквимолекулярных количествах.

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Явление и природа гелеобразования в поликонденсации.
2. Гелеобразование по Карозерсу.
3. Гелеобразование по Флори и Штокмайеру.
4. Понятие средней функциональности.
5. Критическая степень завершённости реакции.

## Глава 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ АНАЛИЗА

Для решения вопроса о химическом строении полимера используют данные по элементному составу и содержанию функциональных групп.

Наличие концевых карбоксильных групп в полимере часто характеризуют к и с л о т н ы м ч и с л о м, которое выражается

количеством миллиграммов гидроксида калия, необходимого для нейтрализации свободных карбоксильных групп, находящихся в одном грамме вещества.

Присутствие в полимере карбоксильных и сложноэфирных групп можно характеризовать числом омыления, которое выражается в миллиграммах гидроксида калия, необходимого для нейтрализации и омыления карбоксильных и сложноэфирных групп, содержащихся в одном грамме вещества.

Эфирное число, равное разности между числом омыления и кислотным числом, указывает на количество в полимере сложноэфирных групп.

Наличие кратных углерод–углеродных связей в полимере можно характеризовать бромным числом, которое выражается количеством граммов брома, присоединившегося к 100 г вещества, или количеством миллиграммов брома, присоединившегося к 1 г вещества.

Для установления химического строения полимеров используют также данные других анализов, например: анализируют летучие продукты термического разложения полимера, определяют содержание низкомолекулярных продуктов реакции, находят количество функциональных групп, образующихся при окислении полимера, и т.д.

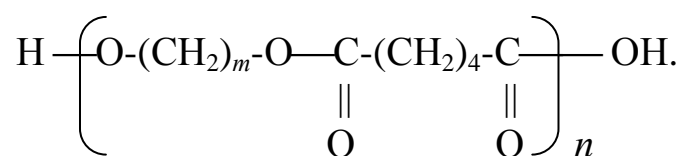
Часть нижеприведённых примеров и задач относится к полимерам достаточно большой молекулярной массы, что позволяет проводить вычисления без учёта количества и природы концевых групп.

### Пример 6.1

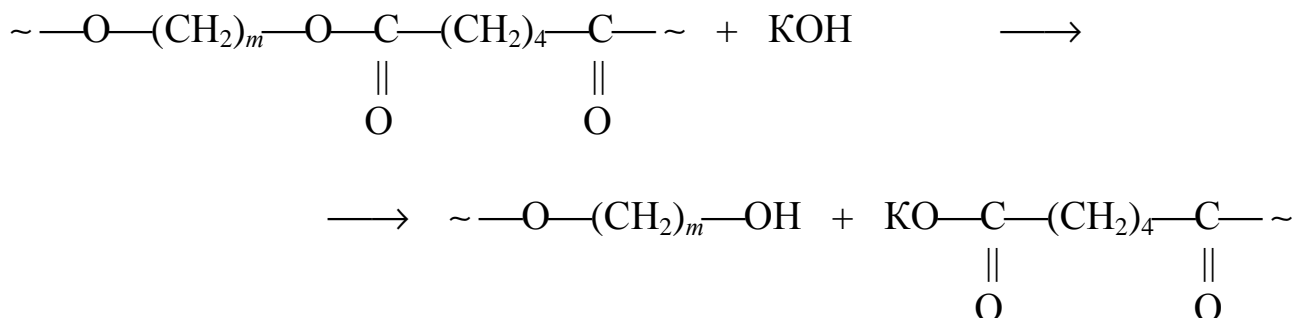
Продукты гетерополиконденсации адипиновой кислоты и двух различных двупервичных линейных спиртов имеют числа омыления 651 и 560. Какие гликоли использованы для получения каждого из полимеров?

### Решение

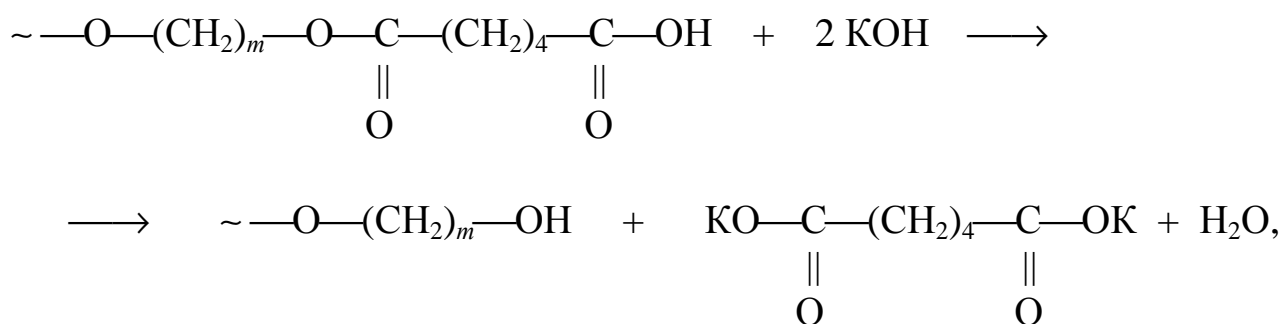
Полимеры имеют строение гетероцепных полиэфиров



При взаимодействии полимера с гидроксидом калия происходит разрушение полимерной цепи



и нейтрализация концевых карбоксильных групп



т.е. гидроксид калия реагирует со сложноэфирной и карбоксильной группами в эквивалентных соотношениях: на 2 смежных элементарных звена в полимере с молекулярной массой  $(144+14m)$  расходуется 2 молекулы KOH:

на  $(144+14m)$  г полимера расходуется 2·56 г KOH,

а на 1 г полимера израсходовалось 0,651 г KOH,

где 56 – молярная масса гидроксида калия, г/моль; 0,651 – число омыления,  $\Gamma_{\text{KOH}} / \text{г}$ ;

отсюда следует, что

$$(144+14m)0,651=1 \cdot 2 \cdot 56,$$

$$m=(112-93,744)/9,114=2.$$

Следовательно, один из полимеров образован гликолем следующего состава:  $\text{HO—(CH}_2\text{)}_2\text{—OH}$ , т. е. этиленгликолем.

Аналогичным образом находим, что при числе омыления, равном 560,  $m=4$ , т. е. второй полимер образован гликолем состава  $\text{HO—(CH}_2\text{)}_4\text{—OH}$  – бутандиолом-1,4.

Ответ:  $\text{HO—(CH}_2\text{)}_2\text{—OH}$ ,  $\text{HO—(CH}_2\text{)}_4\text{—OH}$ .

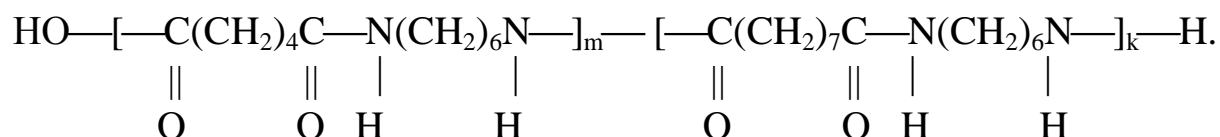


## Пример 6.2

Вычислите состав (в процентах по массе и процентах мольных) высокомолекулярного гетероцепного полиамида, полученного реакцией интерсополиконденсации гексаметилендиамина с сомономерами в виде адипиновой и азелаиновой кислот, взятыми (в сумме) в стехиометрическом количестве по отношению к диамину, если массовая доля углерода в нем составляет 65,73 % (по элементному анализу).

### Решение

Поскольку синтез полиамида проведен при стехиометрическом соотношении карбоксильных и аминных групп, то формулу полученного полимера можно записать так:



Обозначим молярную массу первого повторяющегося по цепи элемента с фрагментом адипиновой кислоты через  $M_{\text{п.э } 1}$ , а молярную массу второго повторяющегося по цепи элемента с фрагментом азелаиновой кислоты через  $M_{\text{п.э } 2}$ .

Расчет ведем на 100 г сополимера. Допускаем, что в 100 г сополимера масса ( $m_1$ ) фрагментов с  $M_{\text{п.э } 1}$  равна  $x$  г, тогда масса ( $m_2$ ) фрагментов с  $M_{\text{п.э } 2}$  равна  $(100 - x)$  г.

Вкладом массы концевых групп пренебрегаем, поскольку по условию задачи сополимер высокомолекулярный и доля массы концевых групп в массе полимера ничтожна.

Вычисляем молярные массы повторяющихся элементов по приведенной выше формуле полимера.

$$M_{\text{п.э } 1} = 12M_{\text{C}} + 22M_{\text{H}} + 2M_{\text{N}} + 2M_{\text{O}} = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 2 \cdot 14 + 2 \cdot 16 = 226 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{п.э } 2} = 15M_{\text{C}} + 28M_{\text{H}} + 2M_{\text{N}} + 2M_{\text{O}} = 15 \cdot 12 + 28 \cdot 1 + 2 \cdot 14 + 2 \cdot 16 = 268 \text{ г/моль}.$$

Масса углерода, приходящаяся на соответствующую молярную массу повторяющихся элементов, равна

$$M_{\text{C } 1} = 12M_{\text{C}} = 12 \cdot 12 = 144 \text{ г/моль},$$

$$M_{C2} = 15M_C = 15 \cdot 12 = 180 \text{ г/моль},$$

а массовая доля углерода в первом и втором повторяющемся элементе равна величинам

$$w_1 = M_{C1} / M_{п.э1} = 144 / 226 = 0,6372,$$

$$w_2 = M_{C2} / M_{п.э2} = 180 / 268 = 0,6716.$$

Тогда масса углерода, входящая в  $m_1$  повторяющихся элементов с  $M_{п.э1}$  и в  $m_2$  повторяющихся элементов с  $M_{п.э2}$ , равна соответственно

$$m_{C1} = w_1 m_1 = 0,6372 x \text{ г},$$

$$m_{C2} = w_2 m_2 = 0,6716(100 - x) \text{ г},$$

а суммарная масса углерода ( $m_C$ ), содержащегося в 100 г полимера, по условию задачи равна 65,73 г.

Из уравнения материального баланса по углероду, содержащемуся в 100 г полимера,

$$m_{C1} + m_{C2} = m_C,$$

т.е. 
$$0,6372 x + 0,6716(100 - x) = 65,73.$$

Находим массу  $m_1$  повторяющихся по цепи элементов с  $M_{п.э1}$  и массу  $m_2$  повторяющихся по цепи элементов с  $M_{п.э2}$ :

$$0,0344 x = 1,43, \quad x = 41,57, \quad m_1 = x = 41,57 \text{ г},$$

$$m_2 = 100 - x = 100 - 41,57 = 58,43 \text{ г}.$$

Соотношение повторяющихся по цепи элементов с  $M_{п.э1}$  и  $M_{п.э2}$  в процентах по массе равно  $m_1 : m_2 = 41,57 : 58,43$ .

Мольные количества повторяющихся по цепи элементов с  $M_{п.э1}$  и  $M_{п.э2}$  в 100 г сополимера равны соответственно

$$N_1 = m_1 / M_{п.э1} = 41,57 / 226 = 0,1839 \text{ моль},$$

$$N_2 = m_2 / M_{п.э2} = 58,43 / 268 = 0,2280 \text{ моль},$$

а мольное соотношение элементов с  $M_{п.э1}$  и  $M_{п.э2}$  в полимере (в процентах), равное мольному соотношению адипиновой и азелаиновой кислот в исходной смеси, взятой для синтеза полимера, равно

$$100n_1:100n_2=[100N_1/(N_1+N_2)]:[100N_2/(N_1+N_2)]=$$
$$=[100 \cdot 0,1839/(0,1839+0,2280)]:[100 \cdot 0,2280/(0,1839+0,2280)]=44,65:55,35.$$

*Ответ:* 41,47:58,43 (% по массе), 44,65:55,35 (% мольный).

## КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

**6.1.** Вычислите ожидаемые числа омыления следующих полиэфиров: а) полиэтилентерефталата; б) полиэтиленадипината; в) полиэтиленсебагината; полученных реакциями гетерополиконденсации из соответствующих двухосновных кислот и этиленгликоля, взятых в стехиометрическом соотношении.

**6.2.** В сополимере, полученном реакцией интерсополиконденсации этиленгликоля с адипиновой и себагиновой кислотами, найдено 62,11 % (масс.) углерода и 8,54 % водорода. Вычислите состав сополимера в процентах по массе, допуская, что анализ на углерод более точный. Какова в этом случае ошибка в процентах относительно содержания звеньев этиленгликольадипината, если расчёт проводить по водороду?

**6.3.** Вычислите соотношение звеньев строения  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})-$  и  $-\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{O}-$  в карбамидо-формальдегидном конденсате, содержащем 30,7 % (масс.) азота и 52,6 %  $\text{CH}_2-$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ -групп (в расчёте на формальдегид).

**6.4.** Продукт интерсополиконденсации себагиновой кислоты с этиленгликолем и диэтиленгликолем имеет число омыления 450. Вычислите мольное и массовое отношение звеньев обоих гликолей в сополимере.

**6.5.** Продукт реакции интерсополиконденсации бутандиола-1,4 с адипиновой и себагиновой кислотами характеризуется числом омыления, равным 520. Каково мольное отношение звеньев обеих кислот в сополимере?

**6.6.** В сополимере, полученном реакцией сополиконденсации аминокислот:  $\epsilon$ -аминокапроновой и  $\delta$ -аминовалериановой, найдено 13,26 % азота (масс.). Вычислите массовый и мольный составы сополимера (в процентах).

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Методы определения состава полимера.
2. Кислотное число. Реакция, протекающая при определении кислотного числа.
3. Число омыления. Реакции, протекающие при определении числа омыления.
4. Элементный и другие методы анализа состава сополимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семчиков, Ю. Д. Введение в химию полимеров: учеб. пособие для хим. специальностей пед. вузов / Ю. Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, В.Н. Кашаева.- М.: Высш. шк., 1988. – 151 с.
2. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения / А.М. Шур. – М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
3. Стrepихеев, А.А. Основы химии высокомолекулярных соединений / А.А. Стrepихеев, В.А. Деревицкая. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
4. Практикум по высокомолекулярным соединениям: учеб. пособие для хим. специальностей вузов / Под ред. В.А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
5. Большой энциклопедический словарь / Под ред. А.Н. Прохорова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Советская энциклопедия, 1999. – 1456 с.
6. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан: пер. с англ. под ред. В.В. Коршака. – М.: Мир, 1974. - 616 с.
7. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршака. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 608 с.

Наволокина Раиса Александровна  
Зильберман Ехиэл Наумович

**ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ:  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ  
И СТУПЕНЧАТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

Редактор В.И. Бондарь  
Компьютерная верстка Р.А. Наволокина

Подписано в печать 21 . 04 . 2008. Форма 60x84<sup>1</sup>/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,2.  
Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 300 экз. Заказ .

---

Нижегородский государственный технический университет  
имени Р.Е. Алексеева.  
Типография НГТУ. 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.