

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ**

**По дисциплине** Б1.В.03.06 Высокмолекулярные соединения  
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

**для направления подготовки (специальности)** 04.03.01 Химия  
код и наименование направления подготовки (специальности)

**направленность программы (профиль)** Неорганическая химия и химия координационных соединений  
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

**Квалификация выпускника, уровень подготовки**  
бакалавр  
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

**Кафедра - разработчик:** химии и строительного материаловедения  
название кафедры - разработчика рабочей программы

**Разработчик(и)** Г.В. Митрофанова, доцент, к.т.н.  
(ФИО, должность, ученая степень, (звание)

**Апатиты**

**2019**

## Пояснительная записка

1. **Методические указания** составлены в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта по образовательной программе высшего образования – программе бакалавриата по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 17.07.2017 № 671.

2. **Целью дисциплины (модуля)** «Высокомолекулярные соединения» является подготовка обучающегося в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра и рабочим учебным планом направления 04.03.01 Химия, что предполагает освоение обучающимися основы системных знаний в области синтеза, физико-химических и механических свойств, применения полимеров и полимерных материалов различного назначения.

**Задачи дисциплины (модуля):** прочное и осмысленное усвоение студентами теоретических основ химии высокомолекулярных соединений; практическое ознакомление с химическими и физико-химическими свойствами высокомолекулярных соединений и методами их синтеза; закрепление знаний об основных закономерностях синтеза высокомолекулярных соединений и их свойствах.

### 3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Высокомолекулярные соединения»

Процесс изучения дисциплины «Высокомолекулярные соединения» направлен на формирование следующих элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ПК-1- н - Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Планируемые результаты обучения**

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
-------	-----------------	---	---------------------

1	<p>ПК-1-н - Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<p><b>Знать:</b> основные принципы и правила синтеза и анализа полимеров, общие представления о структурных физико-химических и физических свойствах высокомолекулярных соединений</p> <p><b>Уметь:</b> выбирать тактику синтеза полимерного соединения, использовать необходимые технические средства и приборную базу для анализа полимерных соединений-</p> <p><b>Владеть:</b> навыками и знаниями, необходимыми для решения исследовательских задач, связанных с синтезом и анализом высокомолекулярных соединений.</p> <p><b>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</b></p> <p><b>ПК-1-н-1.</b> «Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР», связанного с химией высокомолекулярных соединений</p> <p><b>ПК-1-н-2.</b> «Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР», связанных с химией высокомолекулярных соединений</p> <p><b>ПК-1-н-3.</b> «Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР», связанные с химией высокомолекулярных соединений</p> <p><b>ПК-1-н-4.</b> «Готовит объекты исследования», связанные с химией высокомолекулярных соединений</p>
---	--	--	---

**Таблица 2 - Перечень практических работ**

№ п\п	Наименование практических работ	Кол-во часов	№ темы по табл. 4
1	2	3	4
1	Закономерности реакции распада инициатора	2	3.1
2	Кинетические закономерности инициирования радикальной полимеризации	2	3.1
3	Рост цепи в радикальной полимеризации. Кинетика реакции.	2	3.3
4	Обрыв цепи, реакции диспропорционирования и рекомбинации. Процесс передачи цепи.	2	3.2
5	Ингибирование реакций полимеризации. Кинетика реакций, протекающих в присутствии ингибитора	2	3.2
6	Кинетика реакций радикальной сополимеризации	2	3.4

7	Закономерности анионной полимеризации	2	4.2
8	Закономерности катионной полимеризации	2	4.1
9	Закономерности реакции поликонденсации	2	5.1
	<b>Итого:</b>	<b>18</b>	

### *Практическое занятие № 1.*

#### **Тема: «Закономерности реакции распада инициатора»**

Наиболее детально изученной является кинетика свободнорадикальной полимеризации, на примере которой и будут рассмотрены кинетические закономерности реакций полимеризации.

Для решения задач по теме «Кинетические закономерности инициирования радикальной полимеризации» обучающиеся должны изучить теоретический материал и уметь руководствоваться соответствующими формулами и положениями.

Процессы полимеризации ведутся в присутствии инициаторов, легко распадающихся в условиях реакции на свободные радикалы:  $I \rightarrow 2R\cdot$ . Среди инициаторов наиболее широкое применение нашли перекисные, азо- и диазосоединения.

Не все образовавшиеся радикалы иницируют полимеризацию. Доля полученных при распаде инициатора радикалов, которые участвуют в иницировании реакции полимеризации, называется эффективностью иницирования  $f$ . Эффективность иницирования обычно убывает с уменьшением концентрации мономера.

Лимитирующей стадией чаще всего является образование первичных радикалов, скорость реакции иницирования определяется по уравнению:

$$V_u = k_u [I] = 2fk_r [I], \quad (1)$$

где  $k_u$  - константа скорости реакции иницирования,  $k_r$  - константа скорости реакции распада инициатора на радикалы,  $[I]$  - концентрация инициатора.

В некоторых случаях эффективность иницирования можно определить из соотношения:

$$f = \frac{V_u}{V_u + V_{ноб}} = \frac{k' [M]}{k' [M] + k''} = \frac{[M]}{[M] + \frac{k''}{k'}}, \quad (2)$$

где  $V_i = k' [M] [R\cdot]$  - скорость реакции иницирования, когда лимитирующей стадией является взаимодействие свободного радикала с мономером,  $k'$  - константа скорости реакции иницирования,  $[M]$  - концентрация мономера;

$V_{ноб} = k'' [R\cdot]$  - скорость побочной реакции первичного радикала,  $k''$  - константа скорости побочной реакции.

**Примеры решения задач**, предлагаемых к решению по теме «Кинетические закономерности иницирования радикальной полимеризации»

**Пример 1.** При полимеризации 0,1N раствора винилового мономера эффективность иницирования равна 0,5. Оценить ожидаемое значение эффективности иницирования, если при уменьшении концентрации мономера в два раза при прочих равных условиях значения констант скорости не изменяются.

Решение:

$$f = \frac{V_u}{V_u + V_{ноб}}$$

Т.к.  $f=0,5$ , то из выражения (2):

То есть  $k' [M] = k''$ , или, учитывая условие задачи  $0,1k' = k''$ .

При уменьшении концентрации мономера в два раза:

$$f = \frac{0,1k \cdot \frac{1}{2}}{0,1k \cdot \frac{1}{2} + 0,1k} = 0,33$$

**Пример 2.** Константа скорости распада диэтилпероксидкарбоната в трет-бутиловом спирте при 45<sup>0</sup>С равна 1,25·10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>. Каково значение этой же константы при 550С, если энергия активации распада составляет 138,2 кДж/моль.

Решение:

Из уравнение Аррениуса для константы скорости распада:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

находим значение постоянной А:

$$1,25 \cdot 10^{-5} = Ae^{-\frac{138200}{8,31 \cdot 318}}, \quad A = 6,66 \cdot 10^{17} \text{ Дж/моль} \cdot \text{с}$$

Тогда значение константы скорости распада при температуре 550С (328К) равно:

$$k = 6,66 \cdot 10^{17} e^{-\frac{138200}{8,31 \cdot 328}} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

### **Практическое занятие № 2.**

#### **«Кинетические закономерности инициирования радикальной полимеризации»**

**Пример 3.** Какова средняя эффективность инициирования 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом, если при полимеризации в присутствии 0,01 моль этого инициатора получен полимер, содержащий на концах макромолекул 0,012 моль осколков этого инициатора, а степень превращения инициатора составляет 80%?

Решение:

Эффективность инициирования определяется отношением числа радикалов, участвующих в реакции инициирования, к общему числу образовавшихся при распаде инициатора радикалов:

$$f = \frac{q_{ин}}{q_{общее}} \quad (4)$$

Учитывая, что при распаде молекулы инициатора образуется 2 радикала, а также степень превращения инициатора, равную 80%, общее количество радикалов, полученных из 0,01 моля инициатора, будет равно:

$$q_{общее} = 2 \cdot 0,01 \cdot 0,8 = 0,016 \text{ моль}$$

На концах макромолекул было обнаружено 0,012 моль осколков инициатора, значит количество радикалов, принявших участие в инициировании также равно 0,012 моль.

$$\text{Тогда, } f = 0,012 / 0,016 = 0,75.$$

### **Практическое занятие № 3.**

#### **Тема «Рост цепи в радикальной полимеризации. Кинетика реакции»**

При выводе кинетических уравнений, описывающих процессы радикальной полимеризации, принимаются следующие допущения:

1. константы скорости полимеризации  $k_p$  и скорости обрыва цепи  $k_o$  не зависят от

длины радикала;

2. все стадии полимеризации необратимы;
3. мономер расходуется только в реакции роста цепи.

В соответствии с этими допущениями:

$$V_p = k_p [M][M \cdot] \quad (5)$$

Дополнительное допущение состоит в том, что полимеризация проходит в условиях стационарного состояния. Это состояние достигается тогда, когда скорость изменения концентрации радикалов в системе во много раз меньше скорости образования и гибели радикалов. т.е. скорость инициирования равна скорости обрыва цепи.

$$\text{При этом принимают, что } V_u = V_o \quad (6)$$

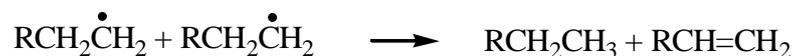
Поскольку процессы свободнорадикальной полимеризации проводятся либо в жидкой, либо в газовой фазе под давлением, то в этих реакциях преобладающим является квадратичный обрыв цепей, скорость которых пропорциональна квадрату концентрации радикала.

Квадратичный обрыв цепи может приводить к образованию одной частицы:



Такой тип обрыва цепи называется рекомбинацией.

В результате обрыва цепей могут образовываться две частицы. Такой тип обрыва цепи называется диспропорционированием:



При бимолекулярном обрыве скорость реакции находят по формуле:

$$V_o = k_o [M \cdot]^2 \quad (7)$$

Отсюда, с учетом уравнения (6), концентрация свободных радикалов определяется выражением:

$$[M \cdot] = \left( \frac{V_u}{k_o} \right)^{0,5} \quad (8)$$

$$\text{Тогда } V_p = k_p [M] \left( \frac{V_u}{k_o} \right)^{0,5} \quad (9)$$

$$\text{или } V_p = k_p [M] \left( \frac{2fk_r [I]}{k_o} \right)^{0,5} \quad (10)$$

В зависимости от особенностей протекания реакций инициирования, обрыва, роста цепи порядок по мономеру и инициатору может быть и другим.

**Примеры решения задач, предлагаемые к решению** по теме «Рост цепи в радикальной полимеризации. Кинетика реакции»

**Пример 4.** Вычислить, в какой степени следует разбавить растворителем реакционную смесь при радикальной полимеризации, чтобы начальная скорость реакции

уменьшилась на 27%. Допускается, что растворитель инертен.

Решение:

Начальная скорость радикальной полимеризации определяется выражением:  $V_p = k_p [M][M \cdot]$ .

Т.к.  $[M \cdot] = \left( \frac{2fk_r[I]}{k_o} \right)^{0,5}$ , получаем:

$$V_p = k_p [M] \left( \frac{2fk_r[I]}{k_o} \right)^{0,5}$$

Объединим все постоянные величины под знаком одной константы кэфф:

$$k_{эфф} = k_p \left( \frac{2fk_r}{k_o} \right)^{0,5}$$

Тогда выражение для начальной скорости реакции примет вид:  $V_p = k_{эфф} [M][I]^{0,5}$ .

При разбавлении концентрация всех реагентов изменится в n раз и скорость реакции будет равна:

$$V_{p2} = k_{эфф} (n[M])(n[I])^{0,5} = k_{эфф} [M][I]^{0,5} n^{1,5} = V_{p1} n^{1,5}$$

По условию задачи необходимо, чтобы начальная скорость полимеризации уменьшилась на 27%, т.е.  $V_{p2} = 0,73V_{p1}$ .

С другой стороны,  $V_{p2} = V_{p1} n^{1,5}$ .

Т.е.  $n^{1,5} = 0,73$ , отсюда  $n = 0,81$ .

Так как концентрации реагентов после разбавления составят 0,81 от исходных, то объем смеси при этом увеличится в  $1/0,81 = 1,23$  раза. Т.е. для выполнения условия задачи реакционную смесь необходимо разбавить в 1,23 раза.

**Пример 5.** В 1 г полиметилакрилата найдено  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль осколков инициатора, расположенных на концах макромолекул. Вычислить скорость полимеризации, если скорость инициирования равна  $6,25 \cdot 10^{-9}$  моль/л·с. Взаимодействия макрорадикалов с инициатором и продуктами его гомолитического распада не происходит.

Решение:

Из выражения (11) следует, что  $V_p = \bar{\nu} V_u$ .

Т.к. каждый осколок инициатора дает одну кинетическую цепь, то общее количество цепей согласно условию задачи составляет  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль. В одном грамме полимера содержится  $1/86 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  моль звеньев мономера (86 - молекулярная масса метилакрилата). Следовательно, средняя длина кинетической цепи равна:

$$\bar{\nu} = \frac{1,16 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 465$$

Тогда скорость полимеризации:

$$V_p = 465 \cdot 6,25 \cdot 10^{-9} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л·с}$$

**Пример 6.** Как изменятся начальная скорость и длина кинетической цепи при радикальной полимеризации. Если реакционную смесь разбавить до увеличения объема на 69% растворителем, не ингибирующим полимеризацию?

**Решение:**

В выражении для скорости полимеризации

$V_p = k_p[M] \left( \frac{2fk_r[I]}{k_o} \right)^{0,5}$  присутствуют два компонента, значения которых

изменяются при разбавлении -  $[M]$  и  $[I]$ . Все оставшиеся множители, не зависящие от концентрации, можно объединить под одной константой  $k = k_p \left( \frac{2fk_r}{k_o} \right)^{0,5}$ . Тогда можно записать:

$$V_{p1} = k[M_1][I_1]^{0,5}, \quad V_{p2} = k[M_2][I_2]^{0,5}.$$

Концентрации веществ обратно пропорциональны объему раствора, а т.к. согласно условию задачи объем при разбавлении меняется  $V_2=1,69V_1$ , то  $[M_2]=[M_1]/1,69$  и  $[I_2]=[I_1]/1,69$ .

Следовательно,

$$V_{p2} = k \left( \frac{[M_1]}{1,69} \right) \left( \frac{[I_1]}{1,69} \right)^{0,5} = \frac{V_{p1}}{(1,69)^{1,5}}, \quad V_{p2} = \frac{V_{p1}}{2,1}.$$

Т.е. скорость полимеризации при разбавлении уменьшится в 2,1 раза.

Длина кинетической цепи определяется выражением:

$$\bar{\nu} = \frac{V_p}{V_u} = \frac{V_p}{k_u[I]}.$$

Т.к.  $V_{p2} = \frac{V_{p1}}{2,1}$  и  $[I_2] = \frac{[I_1]}{1,69}$ , то

$$\bar{\nu}_2 = \frac{1,69V_{p1}}{2,1k_u[I_1]} = \frac{\bar{\nu}_1}{1,3}.$$

Т.е. длина кинетической цепи при разбавлении уменьшится в 1,3 раза.

**Практическое занятие № 4.**

**Тема «Обрыв цепи, реакции диспропорционирования и рекомбинации.**

**Реакции передачи цепи.**

Одной из характеристик процесса свободнорадикальной полимеризации является длина кинетической цепи  $\bar{\nu}$ , показывающая, сколько молекул мономера вступило в процесс полимеризации в расчете на один образовавшийся свободный радикал и определяющаяся соотношением скоростей обрыва и роста цепи.

$$\bar{\nu} = \frac{V_p}{V_u} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{V_p}{k_u[I]} \tag{11}$$

С учетом выражений (5) и (10) выражение (11) может быть преобразовано в уравнения:

$$\bar{v} = \frac{k_p[M]}{k_o[M \cdot]}, \quad (12)$$

$$\bar{v} = \frac{k_p^2[M]^2}{k_o V_p}, \quad (13)$$

$$\bar{v} = \frac{k_p[M]}{(2fk_r k_o[I])^{0.5}}. \quad (14)$$

Среднее время роста кинетической цепи (время жизни растущего радикала) определяется по формуле:

$$\tau = \frac{[M \cdot]}{V_o} = \frac{1}{k_o[M \cdot]}, \quad (15)$$

$$\text{или } \tau = \frac{k_p[M]}{k_o V_p}. \quad (16)$$

Среднее время жизни единичного радикала (время за которое длина цепи увеличивается на одно звено) определяется отношением среднего времени роста цепи к длине кинетической цепи:

$$\bar{\tau} = \frac{\tau}{\bar{v}} \quad (17)$$

Если свободнорадикальная полимеризация не осложнена никакими дополнительными элементарными стадиями, то среднечисловая степень полимеризации, характеризующая длину образовавшегося полимера, определяется характером обрыва цепи и равна длине кинетической цепи  $\bar{v}$  (18), когда гибель свободных радикалов происходит в результате их диспропорционирования, и удвоенной длине кинетической цепи  $2\bar{v}$  (19), если свободные радикалы гибнут в результате рекомбинации.

$$\overline{(P_n)_0} = \bar{v} \quad (18)$$

$$\overline{(P_n)_0} = 2\bar{v} \quad (19)$$

В общем случае, если диспропорционирование составляет долю  $\lambda$  от всех актов обрыва цепи:

$$\overline{(P_n)_0} = \frac{2\bar{v}}{1 + \lambda} \quad (20)$$

При наличии процессов передачи цепи на мономер (M), инициатор (I), растворитель (S) или агент передачи цепи (Y), среднечисловая степень полимеризации зависит от констант скоростей перечисленных реакций и определяется из выражения:

$$\frac{1}{\overline{P_n}} = \frac{1}{\overline{(P_n)_0}} + \sum C_Y \frac{[Y]}{[M]}, \quad (21)$$

или

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{(\bar{P}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_Y \frac{[Y]}{[M]}, \quad (22)$$

где  $C_M = \frac{k_{\text{неp}M}}{k_p}$ ;  $C_I = \frac{k_{\text{неp}I}}{k_p}$ ;  $C_S = \frac{k_{\text{неp}S}}{k_p}$ ;  $C_Y = \frac{k_{\text{неp}Y}}{k_p}$  - соответствующие константы передачи цепи.

Среднечисловая молекулярная масса полимера определяется из формулы:

$$\bar{M}_n = M \bar{P}_n, \quad (23)$$

где M - молекулярная масса мономера, участвующего в реакции полимеризации.

**Примеры решения задач, предлагаемые к решению** по теме «Обрыв цепи, реакции диспропорционирования и рекомбинации. Реакции передачи цепи»

**Пример 7.** При полимеризации винилового мономера в массе получен полимер со среднечисловой степенью полимеризации 1600. Аналитически найдено, что в этом полимере один осколок инициатора приходится на 1800 элементарных звеньев. Зная, что  $C_M = 1,3 \cdot 10^{-4}$  и  $C_i = 0$ , вычислить отношение констант скорости рекомбинации и диспропорционирования.

**Решение:**

При условии, что гибель радикалов в реакции полимеризации происходит за счет реакций рекомбинации и диспропорционирования, и при наличии передачи цепи на мономер, выражение для определения среднечисловой степени полимеризации имеет вид:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1 + \lambda}{2\bar{\nu}} + C_M.$$

Отсюда можно вычислить долю радикалов, обрывающихся путем диспропорционирования.

$$\lambda = 2\bar{\nu} \left( \frac{1}{\bar{P}_n} - C_M \right) - 1$$

Так как на один осколок инициатора в полимере приходится 1800 элементарных звеньев, то длина кинетической цепи:  $\bar{\nu} = 1800$ . Тогда

$$\lambda_{\text{диспр}} = 2 \cdot 1800 \cdot \left( \frac{1}{1600} - 1,3 \cdot 10^{-4} \right) - 1 = 0,78.$$

Доля радикалов, обрывающихся путем реакции рекомбинации, в этом случае составит:

$$\lambda_{\text{рек}} = 1 - 0,78 = 0,22.$$

Константы скоростей обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования пропорциональны долям радикалов, обрывающихся соответствующим образом, поскольку концентрации реагирующих частиц в обоих случаях одинаковы:

$$\frac{k_{\text{диспр}}}{k_{\text{рек}}} = \frac{\lambda_{\text{диспр}}}{\lambda_{\text{рек}}} = \frac{0,78}{0,22} = \frac{3,5}{1}.$$

**Пример 8.** При полимеризации 1M раствора винилового мономера в присутствии 0,0008моль/л регулятора роста цепи ( $C_s = 1,25$ ) получен полимер со среднечисловой степенью полимеризации 750. Сколько регулятора роста цепи с  $C_s = 0,98$  необходимо

добавить к исходной смеси, чтобы понизить степень полимеризации до 500?

**Решение:**

Выражение для вычисления средней степени полимеризации в присутствии регулятора роста цепи имеет вид:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n0}} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

В случае, когда в смеси присутствуют два регулятора роста, данное выражение принимает вид:

$$\frac{1}{P_{n2}} = \frac{1}{P_{n0}} + C_{s1} \frac{[S_1]}{[M]} + C_{s2} \frac{[S_2]}{[M]}$$

Значение слагаемого  $\frac{1}{P_{n0}}$  определяем из выражения для начальных условий протекания процесса:  $\frac{1}{P_{n0}} = \frac{1}{P_{n1}} - C_{s1} \frac{[S]_1}{[M]}$ , тогда

$$\frac{1}{P_{n2}} = \frac{1}{P_{n1}} + C_{s2} \frac{[S]_2}{[M]}$$

$$[S]_2 = \left( \frac{1}{P_{n2}} - \frac{1}{P_{n1}} \right) \frac{[M]}{C_{s2}}$$

$$[S]_2 = \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{750} \right) \frac{1}{1,25} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

**Практическое занятие № 5.**

**Тема «Ингибирование реакций полимеризации. Кинетика реакций, протекающих в присутствии ингибитора»**

Вещества, вызывающие обрыв цепи и превращающиеся при этом в соединения, не способные инициировать полимеризацию, называются ингибиторами. Ингибиторами радикальных реакций служат хиноны, ароматические амины, фенолы и пр. Действие таких веществ основано на реакции с активными радикалами, в результате которой образуются соединения, не имеющие свободных электронов, или малоактивные радикалы.

Кинетика реакции обрыва цепи за счет взаимодействия с ингибитором Z описывается следующим уравнением:

$$V_z = k_z [Z][M \cdot] \tag{24}$$

Как и в случае радикальной полимеризации, протекающей в отсутствие ингибиторов, при выводе кинетических уравнений принимают допущение о стационарности процесса, т.е.

$$V_u = V_o + V_z \text{ или} \tag{25}$$

$$V_u = k_o [M \cdot]^2 + k_z [Z][M \cdot] \tag{26}$$

Активность ингибитора характеризуется константой ингибирования:

$$C_z = \frac{k_z}{k_p} \quad (27)$$

где  $k_z$ ,  $k_p$  – константы скорости взаимодействия ингибитора с радикалом и роста цепи.

Если в систему вместе с инициатором ввести ингибитор, то реакция не пойдет в течение некоторого времени  $\tau_{инд}$ , называемого индукционным периодом.

При условии, что скорость реакции инициирования остается постоянной:  $V_u = \text{const}$ , существует прямая зависимость между количеством ингибитора и индукционным периодом:

$$[Z] = nV_u \tau_{инд}, \quad (28)$$

где  $n$  – число молекул ингибитора, связывающих один радикал.

В условиях стационарного состояния: (25) и (26), выражение для определения концентрации радикалов имеет вид:

$$[M \cdot] = \sqrt{\frac{V_u - V_z}{k_o}} \quad (29)$$

В случае, когда скорость ингибирования намного превышает скорость обрыва цепи  $V_z \gg V_o$ , то  $V_z = V_u$ , откуда следует:

$$[M \cdot] = \frac{V_u}{k_z[Z]} = \frac{k_u[I]}{k_z[Z]} \quad (30)$$

Если при распаде инициатора образуется  $m$  радикалов, то расходы ингибитора и инициатора связаны между собой соотношением:

$$\Delta[Z] = nmf\Delta[I], \quad (31)$$

где

$$\Delta[Z] = [Z]_o - [Z],$$

$$\Delta[I] = [I]_o - [I],$$

$n$  – число молекул ингибитора, связывающих один радикал.

Для определения скорости ингибированной полимеризации используют уравнение:

$V_{p(U')} = k_p[M][M \cdot]$ , причем концентрация радикалов определяется по уравнениям (29) или (30) в зависимости от условий протекания процесса.

Длина кинетической цепи описывается выражением:

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_u} = \frac{V_p}{V_o + V_z} \quad (32)$$

Если же выполняется условие:  $V_z \gg V_o$ , то

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_z} = \frac{k_p[M]}{k_z[Z]} = \frac{[M]}{C_z[Z]} \quad (33)$$

Среднечисловая степень полимеризации в присутствии ингибитора описывается уравнением:

$$\bar{P}_n = \frac{V_p}{\frac{1+\lambda}{2}V_o + V_z + \sum V_{неpY}} \quad (34)$$

Примеры решения задач по теме «Ингибирование реакций полимеризации. Кинетика реакций, протекающих в присутствии ингибитора»

**Пример 9.** При скорости инициирования  $2,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с начальная скорость полимеризации 1 М раствора стирола была  $0,41 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с. Сколько нитробензола

( $C_z=0,326$ ) следует ввести в реакционную смесь для понижения скорости полимеризации до  $0,19 \cdot 10^{-5}$  моль/л·с? Вычислить длину кинетической цепи в отсутствии и в присутствии ингибитора.

**Решение:**

Исходя из выражения (26), получаем:

$$[Z] = \frac{V_u - k_o[M \cdot]^2}{k_z[M \cdot]} = \frac{V_u}{k_z[M \cdot]} - \frac{k_o[M \cdot]}{k_z}$$

Из уравнения  $V_{p(U'')} = k_p[M][M \cdot]$  выражаем значение  $[M \cdot]$  и подставляем его в уравнение для  $[Z]$ .

Получаем:

$$[Z] = \frac{V_u k_p[M]}{k_z V_{p(инг)}} - \frac{k_o V_{p(инг)}}{k_z k_p[M]} = \frac{V_u[M]}{C_z V_{p(инг)}} - \frac{k_o V_{p(инг)}}{C_z k_p^2[M]}$$

Используя уравнение для скорости неингибированной полимеризации

$$V_p = k_p[M] \left( \frac{V_u}{k_o} \right)^{0,5}, \text{ выражаем отношение } k_p:k_o^{0,5}:$$

$$\frac{k_p}{k_o^{0,5}} = \frac{V_p}{[M]V_u^{0,5}}$$

Подставляем полученное выражение в ранее полученную формулу для определения  $[Z]$ :

$$[Z] = \frac{V_u[M]}{C_z V_{p(инг)}} - \frac{[M]^2 V_u V_{p(инг)}}{V_p^2 C_z [M]} = \frac{[M]V_u}{C_z} \cdot \left( \frac{1}{V_{p(инг)}} - \frac{V_{p(инг)}}{V_p^2} \right)$$

Получаем:

$$[Z]=0,029 \text{ моль/л.}$$

Начальную длину кинетической цепи в отсутствии, и в присутствии ингибитора определяем по формулам:

$$\bar{\nu} = \frac{V_p}{V_u}, \quad \bar{\nu}_{инг} = \frac{V_{p(инг)}}{V_u}$$

Получаем:

$$\bar{\nu} = 178,$$

$$\bar{\nu}_{инг} = 83$$

**Пример 10.** Полимеризация стирола ( $[M] = 2$  моль/л) проводилась при  $60^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с в отсутствии ингибитора и в присутствии  $0,003$  моль/л ингибитора. Определить значение скорости иницирования, обеспечивающих одинаковую скорость полимеризации. В расчетах использовать данные:  $k_p=145$  моль/л·с,  $k_o=2,9 \cdot 10^7$  л/моль·с,  $k_z=30$  л/моль·с. Обрыв без участия ингибитора происходит путем рекомбинации, передача цепи на инициатор отсутствует, передача цепи на растворитель очень мала и ею можно пренебречь.

**Решение:**

Скорость иницирования определяется уравнением:

$$V_u = k_o[M \cdot]^2 + k_z[Z][M \cdot]$$

Значение  $[M \cdot]$  остается одинаковым в обоих случаях, т.к. все параметры уравнения,

его определяющего, остаются неизменными по условию задачи:

$$[M \cdot] = \frac{V_p}{k_p [M]}$$

В условиях отсутствия ингибитора, когда  $[Z]=0$ :

$$V_u = k_o \frac{V_p^2}{k_p^2 [M]^2}$$

В присутствии ингибитора скорость иницирования равна:

$$V_{u(инг)} = k_o \frac{V_p^2}{k_p^2 [M]^2} + k_z [Z] \frac{V_p}{k_p [M]}$$

Получаем:

$$V_u = 2,9 \cdot 10^7 \cdot \frac{(2,5)^2 \cdot 10^{-12}}{145^2 \cdot 4} = 2,15 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \cdot \text{с},$$

$$V_u = 2,9 \cdot 10^7 \cdot \frac{(2,5)^2 \cdot 10^{-12}}{145^2 \cdot 4} + 30 \cdot 0,003 \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{145 \cdot 2} = 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

**Пример 11.** Как изменится скорость полимеризации в присутствии ингибитора, если скорости иницирования и ингибирования увеличить на 60%?

**Решение:**

Скорость полимеризации определяется выражением:

$$V_{p(M')} = k_p [M] [M \cdot]$$

Концентрация радикалов в присутствии ингибитора определяется по формуле:

$$[M \cdot] = \left( \frac{V_u - V_z}{k_o} \right)^{0,5}$$

Подставляя выражение для  $[M \cdot]$  в уравнение для скорости полимеризации, получаем:

$$V_{p(инг)} = k_p [M] \left( \frac{V_u - V_z}{k_o} \right)^{0,5}$$

Так как по условию задачи скорости иницирования и ингибирования во втором случае равны:  $V_{u2} = 1,6V_{u1}$ ,  $V_{z2} = 1,6V_{z1}$ , то

$$V_{p(инг)2} = k_p [M] \left( \frac{1,6V_{u1} - 1,6V_{z1}}{k_o} \right)^{0,5} = 1,26 k_p [M] \left( \frac{V_{u1} - V_{z1}}{k_o} \right)^{0,5} = 1,26 V_{p(инг)1}$$

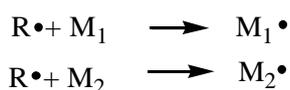
### Практическое занятие № 6.

#### Тема «Кинетика реакций радикальной сополимеризации»

Сополимеризацией называется совместная полимеризация двух (или большего числа) различных мономеров. Получаемые при этом высокомолекулярные соединения называются сополимерами. Наиболее изучена бинарная сополимеризация, в которой участвуют два мономера.

При реакции мономеров  $M_1$  и  $M_2$  со свободными радикалами  $R$ , возникшими при

распаде инициатора, образуются новые радикалы, один из которых имеет концевое звено  $M_1$ , а второй – концевое звено  $M_2$ :

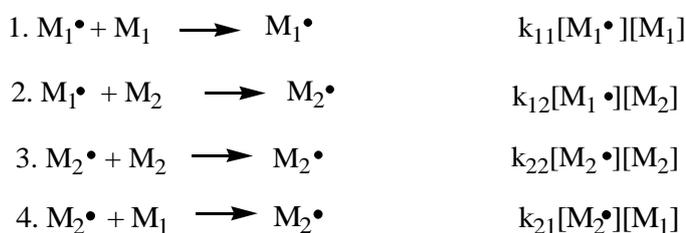


При выводе кинетических уравнений принимается ряд допущений:

1. скорость иницирования не зависит от состава смеси мономеров;
2.  $k_o$  и  $k_p$  не зависят от длины радикала;
3. все стадии сополимеризации обратимы;
4. мономер расходуется только в реакции роста цепи;
5. сополимеризация проходит в условиях стационарного состояния (при постоянстве концентрации радикалов каждого типа), т.е. в условиях, когда

$$V_{p(12)} = V_{p(21)} \quad (35)$$

В этом случае можно различить 4 типа элементарных реакций и соответствующие им константы скорости –  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  и  $k_{22}$ , которые и определяют общую скорость расходования мономеров, т.к. затрата мономеров на иницирование и обрыв цепи очень мала по сравнению с расходом на рост цепи.



Общая скорость сополимеризации определяется выражением:

$$V_p = V_{p(11)} + V_{p(12)} + V_{p(21)} + V_{p(22)} \quad (36)$$

или

$$V_p = k_{11}[M_1\bullet][M_1] + 2k_{12}[M_1\bullet][M_2] + k_{22}[M_2\bullet][M_2] \quad (37)$$

Если обрыв цепи контролируется химическими факторами, то, исходя из того, что общая концентрация радикалов постоянна, скорость иницирования равна:

$$V_u = 2k_{o(11)}[M_1\bullet]^2 + 2k_{o(12)}[M_1\bullet][M_2\bullet] + 2k_{o(21)}[M_2\bullet]^2 \quad (38)$$

В настоящее время общепринято, что реакция обрыва контролируется диффузией. В этом случае реакция обрыва характеризуется единой константой скорости обрыва  $k_{o(12)}$ , зависящей от состава сополимера и условие стационарности состояния для общей концентрации радикалов принимает вид:

$$V_u = 2k_{o(12)}([M_1\bullet] + [M_2\bullet])^2 \quad (39)$$

Используя уравнения (35), (36) и обозначив  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ , получаем выражение для скорости сополимеризации при условии диффузного обрыва цепи:

$$V_p = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)V_u^{0,5}}{k_{o(12)}^{0,5} \left( r_1[M_1]/k_{11} + r_2[M_2]/k_{22} \right)} \quad (40)$$

Величины  $r_1$  и  $r_2$  называются константами сополимеризации и являются важными характеристиками сополимеризующейся системы.

**Примеры решения задач, предлагаемых к решению по теме: «Кинетика реакций**

радикальной сополимеризации»

**Пример 12.** Определить отношение концентраций свободных радикалов  $M_1\cdot$  и  $M_2\cdot$  при сополимеризации ( $60^\circ\text{C}$ ) стирола и акрилонитрила, взятых в соотношении 75:25 (по массе), если известны константы сополимеризации ( $r_1=0,4$  (для стирола)  $r_2=0,04$  (для акрилонитрила)) и константы скорости гомополимеризации ( $k_{11}=145$  л/моль·с,  $k_{22}=1960$  л/моль·с).

**Решение:**

В условиях стационарности:

$$V_{p(12)} = V_{p(21)}, \text{ т.е. } k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$

Так как

$$[M_1\cdot] + [M_2\cdot] = [M\cdot], \text{ можно записать:}$$

$$[M_1\cdot] = \frac{k_{21}[M\cdot][M_1]}{k_{12}[M_2] + k_{21}[M_1]}$$

$$[M_2\cdot] = [M\cdot] \frac{k_{12}[M_2]}{k_{12}[M_2] + k_{21}[M_1]}$$

Отсюда, отношение концентраций свободных радикалов:

$$\frac{[M_1\cdot]}{[M_2\cdot]} = \frac{k_{21}[M_1](k_{12}[M_2] + k_{21}[M_1])}{k_{12}[M_2](k_{12}[M_2] + k_{21}[M_1])} = \frac{k_{21}[M_1]}{k_{12}[M_2]}$$

Так как соотношение стирола и акрилонитрила по массе равно 3:1, то молярное соотношение этих мономеров с учетом молярных масс будет равно:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{3 \cdot 64}{104} = 1,85.$$

Учитывая  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ ,  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ , получаем:

$$\frac{[M_1\cdot]}{[M_2\cdot]} = 1,85 \cdot \frac{k_{22}/r_2}{k_{11}/r_1} = 1,85 \cdot \frac{49000}{1450} = 62,5$$

**Пример 13.** Рассчитать скорость убыли мономера  $M_1$  (0,49 моль/л) при сополимеризации его с мономером  $M_2$  (0,64 моль/л), если его стационарная концентрация радикалов  $M_1\cdot$  равна  $5,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $k_{11}=315$  л/моль·с,  $r_1=0,94$ .

**Решение:**

Мономер  $M_1$  расходуется в реакциях с радикалом  $M_1\cdot$  и радикалом  $M_2\cdot$ . Значит, скорость расхода мономера  $M_1$  будет определяться выражением:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1]$$

Так как сополимеризация происходит в условиях стационарности:

$$V_{p(12)} = V_{p(21)}$$

или

$$k_{12}[M_1 \cdot [M_2]] = k_{21}[M_2 \cdot [M_1]].$$

Тогда, с учетом  $k_{12} = k_{11}/r_1$ , выражение для скорости убыли мономера  $M_1$  примет

вид:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot [M_1]] + k_{11}/r_1 [M_1 \cdot [M_2]] = k_{11}[M_1] \left( [M_1] + 1/r_1 [M_2] \right)$$

Получаем:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = 315 \cdot 5,8 \cdot 10^{-8} \cdot \left( 0,49 + \frac{0,64}{0,94} \right) = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

### Практическое занятие № 7.

#### Тема «Закономерности анионной полимеризации»

##### Полимеризация при «быстром» иницировании

При «быстром» иницировании в отсутствие реакций обрыва и передачи цепи скорость роста цепи определяется выражением:

$$V_p = k_p [M][M^*] = k_p [M] f [I]_0 \quad (41)$$

где  $[M^*]$ - концентрация растущего катиона или аниона,  $f$ - доля инициатора, превратившегося в активные центры.

Если  $k_p = \text{const}$ , то текущая концентрация мономера в любой момент времени  $t$ :

$$[M] = [M]_0 e^{-k_p f [I]_0 t} \quad (42)$$

Это уравнение можно использовать, если  $k_p \gg k_{\text{пер}M}$ .

В случае когда  $k_p \approx k_{\text{пер}M}$ , то в уравнении для  $[M]$  константу скорости роста  $k_p$  следует заменить суммой  $k_p + k_{\text{пер}M}$ .

Константа скорости роста цепи зависит от способа полимеризации. При анионной полимеризации:

$$k_p = k_{p\pm} (1 - \gamma) + k_{p-\gamma} \quad (43)$$

где  $k_{p\pm}$ - константа скорости роста цепи при взаимодействии ионных пар с мономером,  $k_{p-}$ - константа скорости роста цепи при взаимодействии сольватно разделенного аниона в ионной паре с мономером.

$\gamma$ - степень диссоциации ионной пары, образованной макроионом и противоионом (например,  $\text{Na}^+$ ).

Если  $\gamma$  - мала, то

$$k_p = k_{p\pm} + k_{p-\gamma} \quad (44)$$

$\gamma$  находят из выражения для константы диссоциации ионной пары:

$$K_{\text{дис}} = \gamma^2 [M^-] / (1 - \gamma) \quad (45)$$

Если  $\gamma$  мало, тогда

$$\gamma = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{[M^-]}} \quad (46)$$

Среднечисловая степень полимеризации определяется соотношением:

$$P_n = \frac{([M]_0 - [M])n}{(f[I]_0)} = X[M]_0 n / f[I]_0 \quad (47)$$

где  $n=1,2$  – число активных центров в активированной частице,  $X$  - конверсия мономера.

Если идут реакции передачи цепи на мономер M и растворитель S:

$$P_n = \frac{[M]_o - [M]}{\frac{f[I]_o}{n} + N_M + N_S}, \quad (48)$$

где  $N_M$  и  $N_S$  – число актов передачи цепи на мономер и растворитель.

При  $C_M = \text{const}$

$$N_M = \frac{C_M}{1 + C_M} ([M]_o - [M]) \quad (49)$$

Если при этом  $C_M \ll 1$ , то

$$N_M = C_M ([M]_o - [M]) \quad (50)$$

При  $C_S = \text{const}$ :

$$N_S = [S]_o - [S] = [S]_o (1 - ([M]/[M]_o)^{C_S}) \quad (51)$$

Если  $[S] \approx [S]_o$ , то

$$N_S = C_S [S]_o \ln([M]_o/[M]) \quad (52)$$

Средняя степень полимеризации полимера описывается уравнением:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{f[I]_o}{nX[M]_o} + \frac{C_M}{1 + C_M} + \frac{[S]_o (1 - (1 - X)^{C_S})}{X[M]_o} \quad (53)$$

В упрощенном виде:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{f[I]_o}{n([M]_o - [M])} + C_M + \frac{C_S [S]_o \ln([M]_o/[M])}{[M]_o - [M]} \quad (54)$$

**Примеры решения задач, предлагаемых к решению по теме: «Закономерности анионной полимеризации»**

#### Пример 14.

Полимеризация  $\beta$ -аминопропионитрила в о-дихлорбензоле в присутствии втор-бутилата лития протекает с постоянной скоростью, пропорциональной начальным концентрациям мономера (во второй степени) и инициатора (в первой степени). Оценить значение эффективной константы скорости (при  $120^\circ\text{C}$ ), если  $[M]_o = 2,69$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[I]_o = 0,62$  моль·л<sup>-1</sup>, а в течение 15 ч полиамидин получен с выходом 81,8% от теоретического.

#### Решение:

Согласно условию задачи скорость полимеризации:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{эф}} [M]_o^2 [I]_o,$$

отсюда

$$k_{\text{эф}} = \frac{[M]_o - [M]}{[M]_o^2 [I]_o t}$$

Подстановка в выражение величину конверсии мономера  $X = ([M]_o - [M])/[M]_o$  позволяет рассчитать  $k_{\text{эф}}$ :

$$k_{\text{эф}} = \frac{X}{[M]_o [I]_o t}$$

$$k_{\text{эф}} = 9,1 \cdot 10^{-6} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

### Пример 15.

Вычислить значение эффективной константы скорости роста при полимеризации стирола на Na –полистироле при 25<sup>0</sup>С в тетрагидрофуране в присутствии 6,7·10<sup>-5</sup> моль/л (избыток) ионов натрия, введенных в виде тетрафенилбората натрия, если константы скорости роста на ионных парах и на свободных ионах в условиях опыта равны соответственно 80 и 65000 л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, K<sub>дисс</sub>=1,5·10<sup>-7</sup> моль·л<sup>-1</sup>, а обрыва цепи нет.

### Решение.

Присутствие избытка ионов натрия подавляет диссоциацию соли живущего полимера. Степень диссоциации полистирольных ионных пар зависит в этом случае от концентрации ионов натрия.

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\gamma[M^-][Na^+]}{(1-\gamma)[M^-]} = \frac{\gamma[Na^+]}{(1-\gamma)}$$

При небольших значениях  $\gamma$

$$K_{\text{дисс}} = \gamma[Na^+],$$

$$\text{откуда } \gamma = \frac{1,5 \cdot 10^{-7}}{6,7 \cdot 10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^{-3}.$$

Эффективная константа скорости роста цепи определяется из выражения:

$$k_p = k_{p\pm} + k_{p-\gamma}$$

$$k_p = 80 + 65000 \cdot 2,2 \cdot 10^{-3} = 223 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

### Практическое занятие № 8.

#### Тема «Закономерности катионной полимеризации»

#### Полимеризация с обрывом цепи

При катионной полимеризации может встречаться «быстрое» инициирование с «быстрым» обрывом цепи.

Скорость роста описывается уравнением:

$$V_p = k_p[M][M^*] = k_p[M]f[I]_o, \quad (55)$$

где  $[M^*]$  в начальный момент времени равна:

$$[M^*]_o = f[I]_o \quad (56)$$

и в ходе реакции уменьшается в связи с реакциями обрыва. После прекращения существования всех активных центров полимеризация останавливается.

При мономолекулярном обрыве, когда активная частица взаимодействует с противоионом:

$$V_o = k_o[M^*], \quad (57)$$

$$\text{текущая концентрация частиц } [M^*] = f[I]_o e^{-k_o t} \quad (58)$$

Степень превращения мономера:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_o} = \frac{k_p}{k_o} ([M^*] - f[I]_o) \quad (59)$$

$$\text{или } \ln(1 - X) = \frac{k_p f[I]_o}{k_o} (e^{-k_o t} - 1) \quad (60)$$

Предельная степень конверсии мономера в полимер определяется по уравнению:

$$-\ln(1 - X_{\text{пред}}) = \frac{k_p}{k_o} f[I]_o \quad (61)$$

$$\text{где } X_{\text{пред}} = 1 - \frac{[M]_{\text{пред}}}{[M]_o} \quad (62)$$

Предельная концентрация мономера вычисляются по уравнению:

$$[M]_{\text{пред}} = [M]_0 \exp\left(-\frac{k_p}{k_o} f[I]_0\right) \quad (63)$$

При бимолекулярном обрыве, например, при передачи цепи на ингибитор, скорость обрыва определяется выражением:

$$V_z = k_z [M^*][Z] \quad (64)$$

Если  $[Z]_0 \gg [I]_0$ , то текущая концентрация активных частиц определяется:

$$[M^*] = f[I]_0 e^{-k_z [Z]_0 t}, \quad (65)$$

а степень превращения мономера

$$-\ln(1 - X) = \frac{k_p f[I]_0}{k_z [Z]_0} [1 - e^{-k_z [Z]_0 t}] \quad (66)$$

При обрыве цепей за счет взаимодействия активных центров с ингибитором предельная степень конверсии мономера в полимер вычисляется по формуле:

$$-\ln(1 - X_{\text{пред}}) = \frac{f[I]_0}{C_z [Z]_0} \quad (67)$$

Предельная концентрация мономера – по формуле:

$$[M]_{\text{пред}} = [M]_0 \exp\left(-\frac{k_p f[I]_0}{k_z [Z]_0}\right) \quad (68)$$

**Примеры решения задач, предлагаемых к решению по теме: «Закономерности катионной полимеризации»**

### Пример 16.

При полимеризации стирола в присутствии протонной кислоты обрыв основан на взаимодействии макрокатионов с противоионами и протекает без регенерации исходной кислоты, причем  $k_o = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Вычислить время, по истечении которого количество активных центров уменьшается на 50% от исходного, если активные центры образуются практически мгновенно в начале процесса.

#### Решение.

Убыль активных частиц можно записать:

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_o [M^*]$$

Разделив переменные и проинтегрировав левую часть выражения в пределах от  $[M^*]_0 = f[I]_0$  до  $[M^*]$ , а правую от 0 до  $t$ , получаем:

$$\ln \frac{[M^*]}{[M^*]_0} = -k_o t,$$

$$\text{Откуда } t = \frac{\ln \frac{f[I]_0}{0,5f[I]_0}}{k_o} = \frac{\ln \frac{1}{0,5}}{3,8 \cdot 10^{-2}} = 18,2 \text{ с}$$

### Практическое занятие № 9.

#### Тема «Закономерности реакций поликонденсации»

Синтез полимеров за счет реакции поликонденсации предусматривает взаимодействие как минимум бифункциональных соединений. Реакции поликонденсации как правило идут с выделением низкомолекулярных продуктов реакции, например, воды.

### Пример17

28,2 г фенола нагрели с избытком формальдегида в присутствии кислоты. При этом образовалось 5,116 г воды. Определите среднюю молярную массу полученного высокомолекулярного продукта реакции, считая, что поликонденсация протекает только линейно, и фенол полностью вступает в реакцию.

### Решение.

Уравнение линейной поликонденсации фенола и формальдегида можно записать следующим образом:



Согласно этому уравнению, отношение количеств воды и фенола равно  $(n-1)/n$ , что позволяет найти значение  $n$ .

$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 28,2/94 = 0,3 \text{ моль}, v(\text{H}_2\text{O}) = 5,116/18 = 0,284 \text{ моль}.$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) / v(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,2842 / 0,300 = (n-1) / n, \text{ откуда } n = 19.$$

Молярная масса продукта конденсации равна:

$$M = M(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) + 17 \cdot M(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}) + M(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) = 93 + 17 \cdot 106 + 107 = 2002 \text{ г/моль}.$$

### ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

№ п\п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы (под ред.)	Издательство	Год издания
1	2	3	4	5
<b>Основная:</b>				
1.	Химия и физика полимеров : учебное пособие <a href="https://e.lanbook.com/book/51931">https://e.lanbook.com/book/51931</a>	В.Н. Кулезнев В.А. Шершнев.	Санкт-Петербург : Лань	2014
2.	Высокомолекулярные соединения	Николаев А.И., Митрофанова Г.В.	Апатиты КНЦ РАН	2004
3.	Высокомолекулярные соединения	Семчиков Ю.Д.	М.: Изд. центр «Академия»,	2010
4.	Структурная кинетика формирования полимеров : учебное пособие <a href="https://e.lanbook.com/reader/book/56604/#1">https://e.lanbook.com/reader/book/56604/#1</a>	Иржак В. И.	Издательство «Лань»	2015
5.	Введение в химию полимеров <a href="https://e.lanbook.com/reader/book/4036/#1">https://e.lanbook.com/reader/book/4036/#1</a>	Семчиков Ю.Д., Жильцов С. Ф Зайев С.Д.	Издательство «Лань»	2014

6.	Химия древесины и синтетических полимеров <a href="https://e.lanbook.com/book/4022">https://e.lanbook.com/book/4022</a>	Азаров В.И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская.	СПб.; М.; Краснодар: «Лань»	2010
<b>Дополнительная:</b>				
1.	Высокомолекулярные соединения : учебное пособие	Шишонок М.В.	М.: - Высшая школа	2012
2.	Практикум по высокомолекулярным соединениям: учебное пособие <a href="http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&amp;id=441593&amp;sr=1">http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&amp;id=441593&amp;sr=1</a>	Кузнецов В.А.	Изд.: ВГУ	2014