

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»**

Кафедра химических технологий

**Контрольная работа №2 по дисциплине
«Химия и физика полимеров. Часть 1. Химия полимеров»**

Тема: Поликонденсация
Вариант ____

Выполнил: студент гр. _____
(ФИО студента)

Проверил: преподаватель
Ермолаева Е.В.

Владимир 20__

Задание

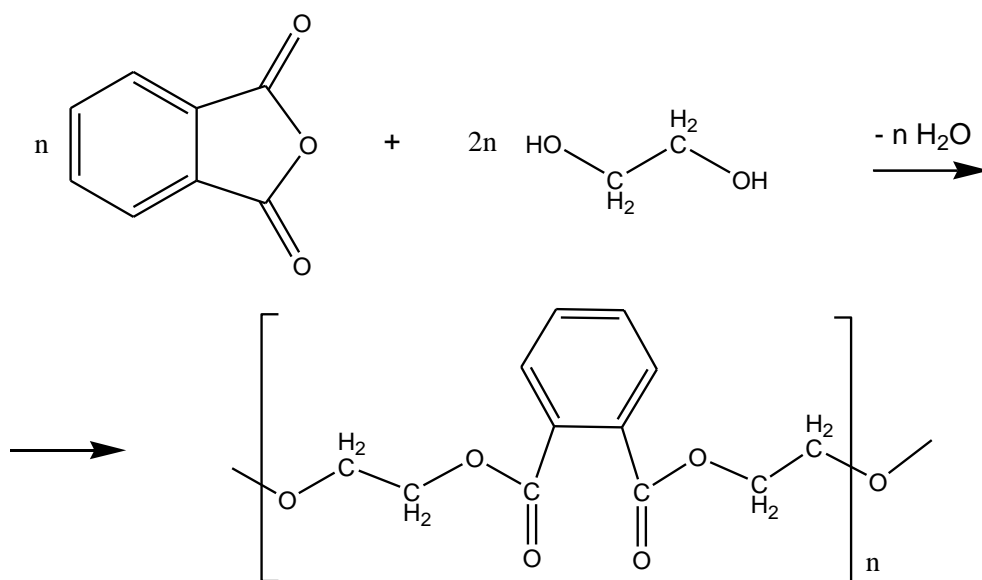
1. Напишите реакции синтеза полимеров из этих пар мономеров. Охарактеризуйте ее тип (поликонденсация – равновесная, неравновесная или ступенчатая полимеризация). Классифицируйте полимер в зависимости от образовавшейся межзвенной связи.
2. Предложите способ синтеза полимера, приведите его достоинства и недостатки.
3. Возможны ли циклизация, структурирование, выделение низкомолекулярных продуктов, реакции гидролиза, акоголиза, аммонолиза, ацидолиза при синтезе заданной полимерной пары?
4. Рассчитайте величину средней молекулярной массы при степени конверсии мономеров 99,6%. Приведите факторы, которые в данной реакции могли привести к снижению молекулярной массы полимера.
5. При каких условиях из данной мономерной пары возможно получение олигомеров?

Исходные данные:

Вариант	Мономеры	Молярное соотношение мономеров
8	Фталевый ангидрид+этиленгликоль	1:1

Решение:

1. Получение сложных полиэфиров в неравновесном процессе поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем возможно на границе раздела фаз по схеме:



Выделяющуюся воду в этом процессе необходимо химически связывать основаниями, специально вводимыми в реакционную систему, и выводить из зоны реакции.

Связь между звеньями в полученном полимере образуется сложноэфирными мостиками, в результате полимер относится к сложным полиэфирам.

2. Способ синтеза рассматриваемого полимера — линейная поликонденсация, которую проводят в расплаве, в растворе, на границе раздела фаз ("межфазная поликонденсация"), а также в твердом состоянии. Поликонденсацию в расплаве обычно проводят при 200-280°C в атмосфере инертного газа для предотвращения процессов окисления, способствующих потемнению полиэфиров. На конечной стадии в реакторе создают высокий вакуум, позволяющий достичь наиболее полного удаления выделяющихся в реакции низкомолекулярных соединений. Поликонденсация в расплаве — основной промышленный метод линейной поликонденсации. Его достоинством является возможность получения высокомолекулярного полимера с достаточно высокой скоростью и в отсутствие растворителя; недостатком — необходимость получения расплава полимера, что может быть затруднительным (или невозможным в некоторых случаях). При поликонденсации в растворе отпадает необходимость получать расплав полимера. Однако меньшие скорости реакций, большая вероятность образования циклических продуктов и трудность удаления низкомолекулярных продуктов реакции ограничивают применение этого метода. Обратимую поликонденсацию в растворе в промышленности используют редко. Напротив, необратимая поликонденсация в растворе находит в последние годы все более широкое применение в промышленных процессах.

Межфазная необратимая поликонденсация является разновидностью подиконденсации в растворе, при которой полимер образуется на границе раздела

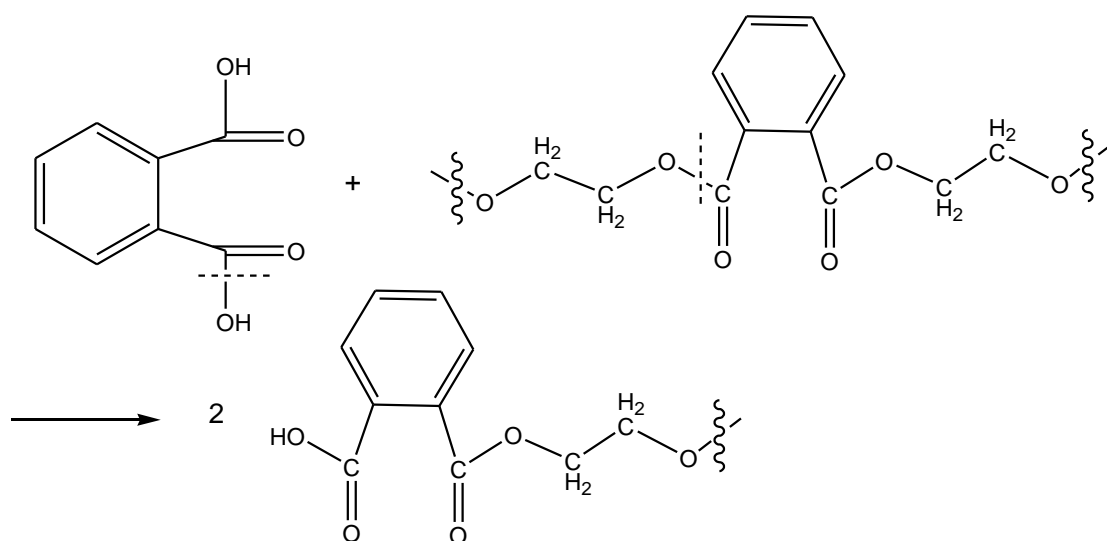
двух несмешивающихся жидких фаз (спирта и раствора ангидрида в органическом растворителе).

Взаимодействие мономера происходит быстро при низких температурах; кроме того, выделяющаяся вода связывается присутствующими ионами металла и выводится из зоны реакции. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз, поэтому отпадает необходимость соблюдения стехиометрического соотношения исходных компонентов. При поликонденсации на границе раздела фаз образуются полимеры высокого молекулярного веса. Другим преимуществом метода является возможность получения высокоплавких полимеров. Применяя межфазную поликонденсацию, на второй стадии процесса можно совместить получение полимера и производство из него изделий: волокон, пленок. К числу недостатков метода относится невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров.

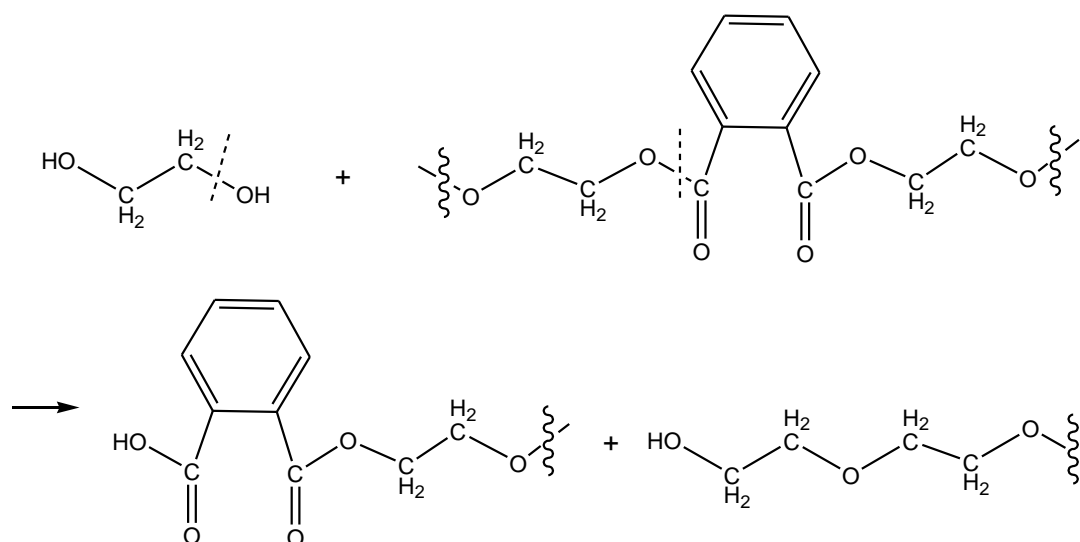
3. При синтезе заданной полимерной пары возможны выделение низкомолекулярных продуктов, алкоголиз, ацидолиз.

Уходящее низкомолекулярное соединение – вода, при проведении реакции в растворе или на межфазной границе, связывается в виде оснований или солей и не оказывает влияния на процесс поликонденсации.

Протекание процессов алкоголиза и ацидолиза возможно в случае осуществления реакции поликонденсации при избытке одного из мономеров. В таких условиях наряду с процессом поликонденсации мономер, который находится в смеси в избытке способен участвовать в побочном процессе - химической деструкции полученного полимера. Например, при избытке ангидрида будет иметь место деструкция полиэфира посредством ацидолиза:



При избытке спирта будет наблюдаться деструкция полиэфира посредством алкоголиза:



4. Рассчитаем величину средней молекулярной массы при степени конверсии мономеров 99,6%.

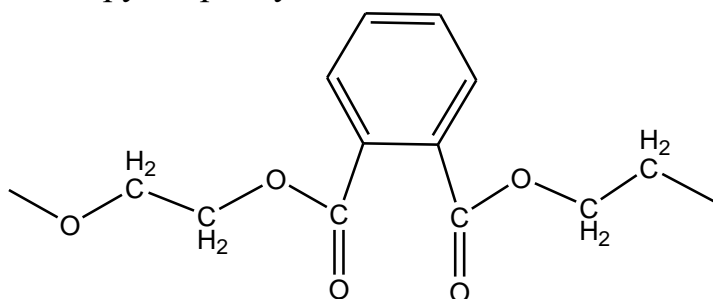
Среднечисленные и средневзвешенные степени полимеризации и молекулярные массы равны:

$$\bar{P}_n = \frac{I}{1 - X_M}; \quad \bar{P}_w = \frac{I + X_M}{1 - X_M}; \quad \bar{M}_n = \frac{M_0}{1 - X_M}; \quad \bar{M}_w = \frac{M_0(I + X_M)}{1 - X_M}$$

где X_M - степень завершенности реакции (степень конверсии);

M_0 - молекулярная масса мономерного звена.

В соответствии со схемой реакции (представленной выше) элементарное звено представляет собой группировку:



Молекулярная масса такого звена равна: $M_0 = 236$ г/моль

$$M_n = 236/(1 - 0,996) = 5,9 \cdot 10^4; \quad M_w = 236(1 + 0,996)/(1 - 0,996) = 11,8 \cdot 10^4.$$

Молекулярная масса полиэфиров определяется продолжительностью поликонденсации и соотношением исходных реагентов. Избыток любого из реагентов способствует образованию полимерных цепей, на концах которых находятся группы, присутствующие в избыточном реагенте, что приводит к прекращению роста и, как следствие, к снижению молекулярной массы полимера.

Для того, чтобы сдвинуть равновесие процесса в сторону образования полимера (термодинамические соображения), ускорить процесс (кинетические соображения) и увеличить молекулярную массу полимера (соображения повышения его качества), необходимо удаление побочного продукта из реакционной смеси.

5. Молекулярную массу олигомеров при поликонденсации регулируют прекращением реакции при низких глубинах превращения или использованием избытка одного из реагентов. При синтезе олигомера из фталевого ангидрида и этиленгликоля наиболее эффективно использовать первый способ, т.е. закончить реакцию поликонденсации при невысокой степени превращения.