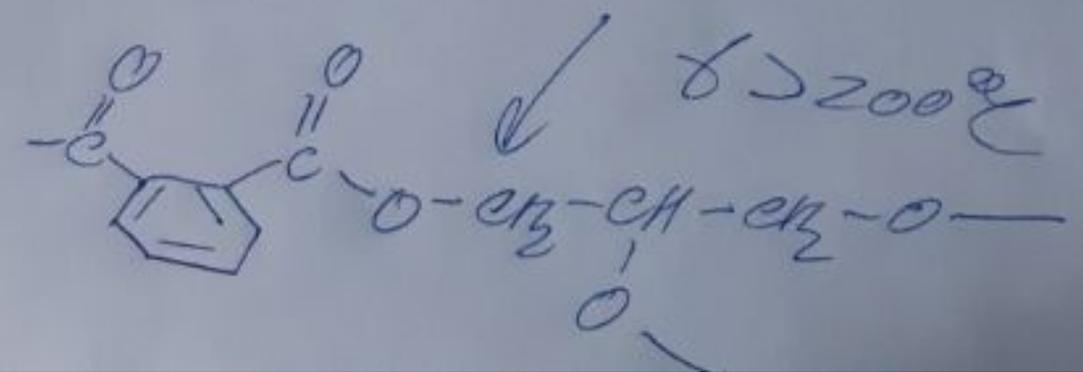
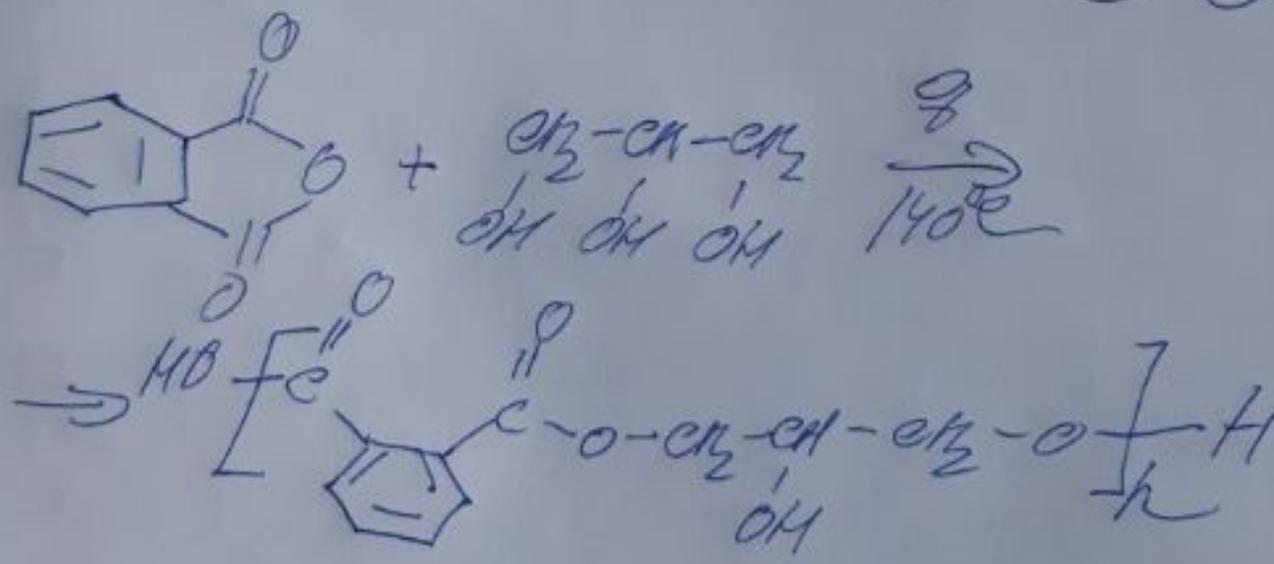
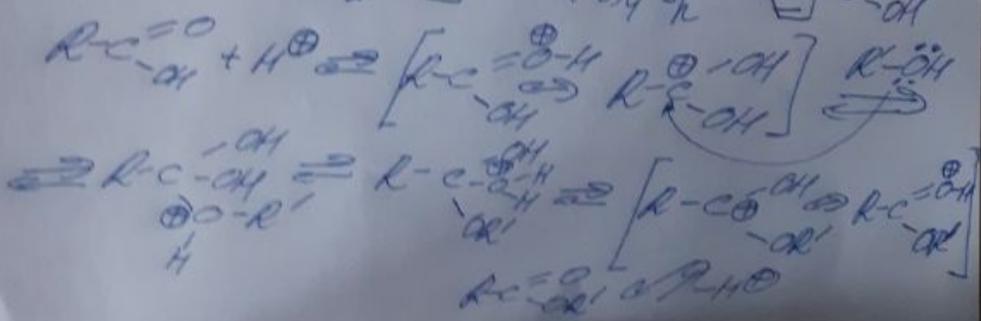
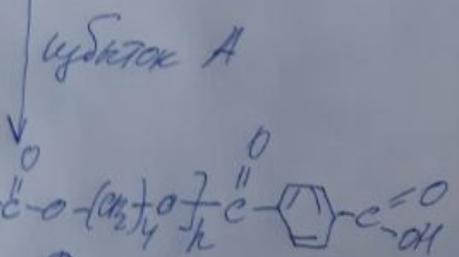
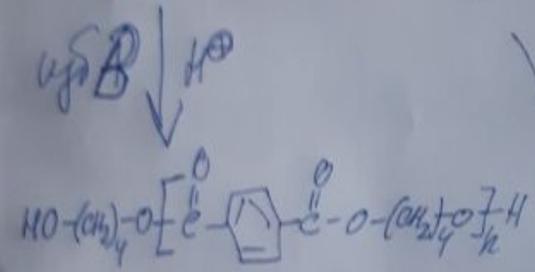
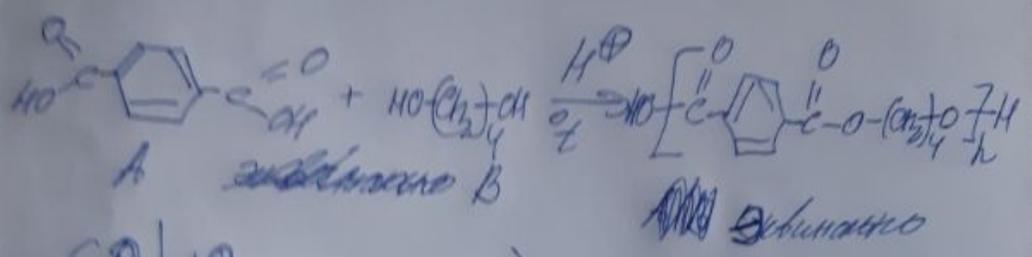
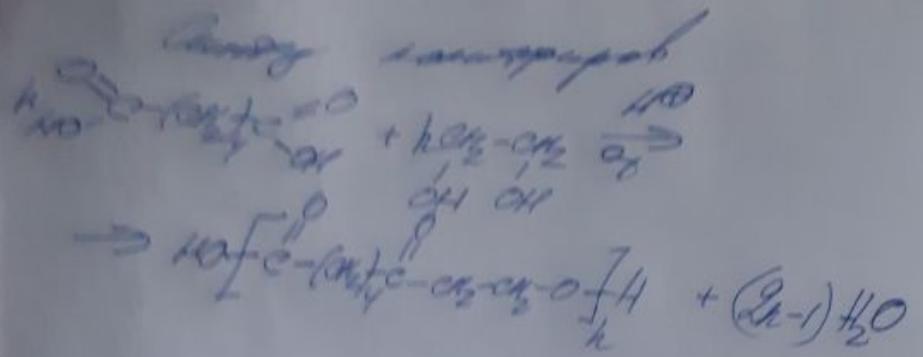
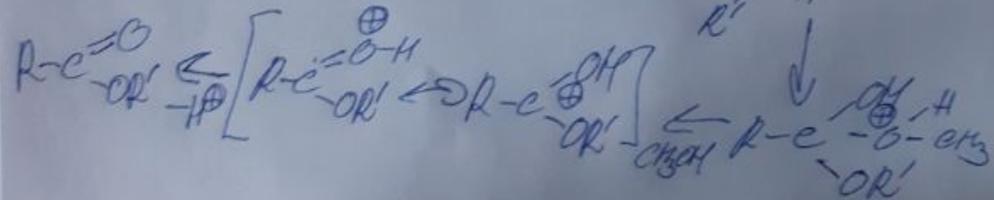
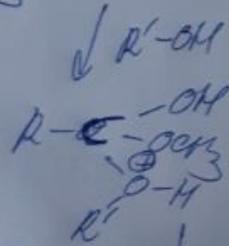
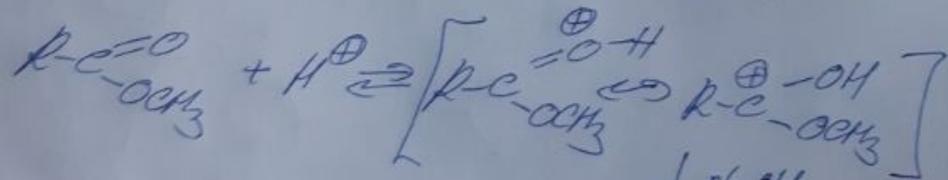
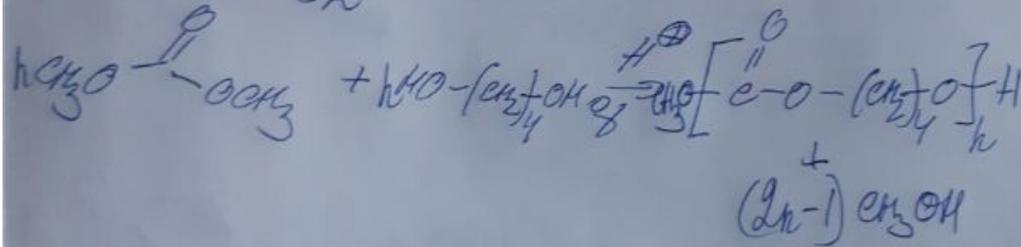
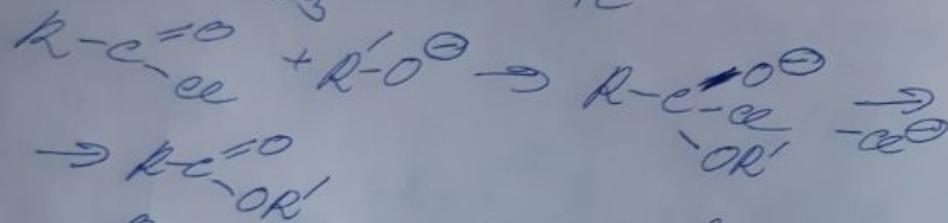
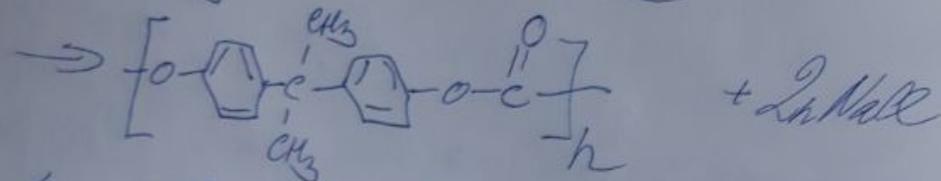
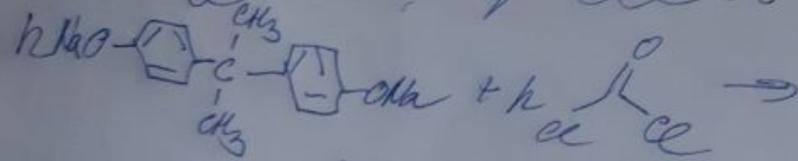


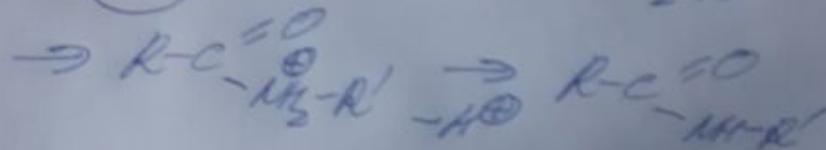
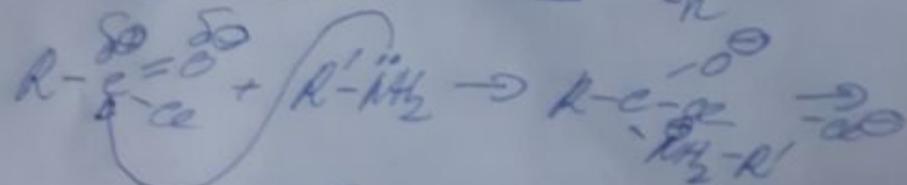
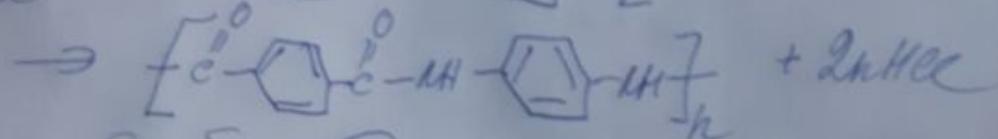
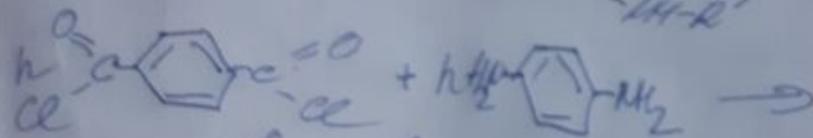
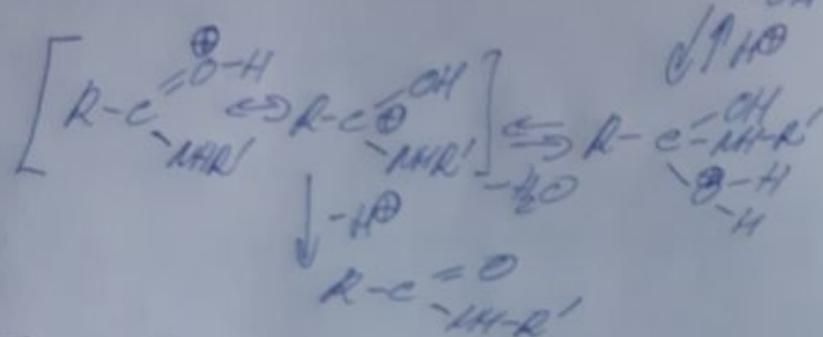
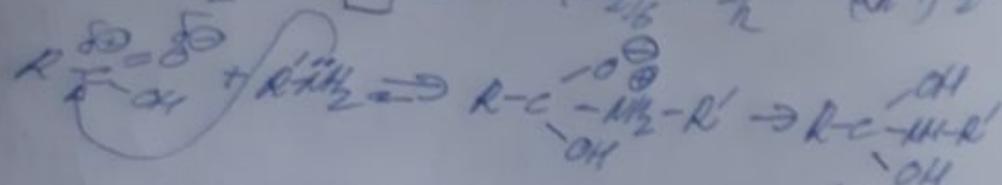
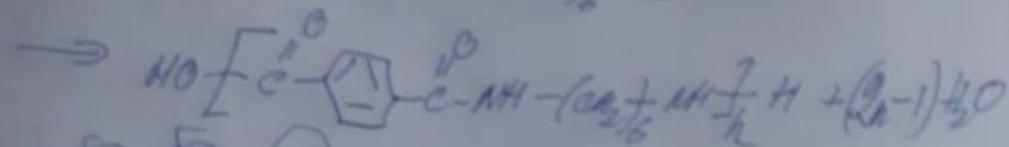
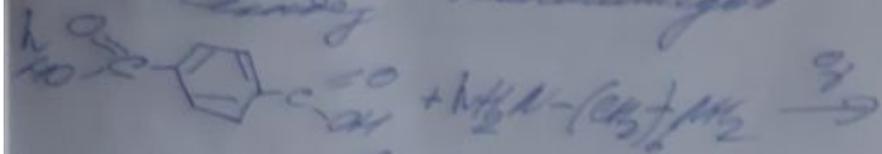
Синтез поликонденсационных полимеров



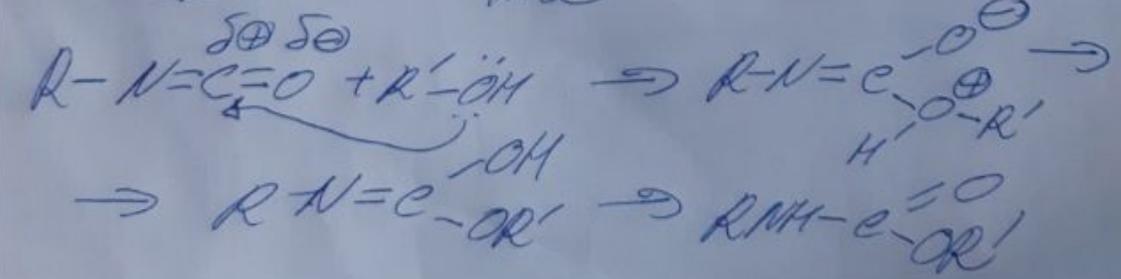
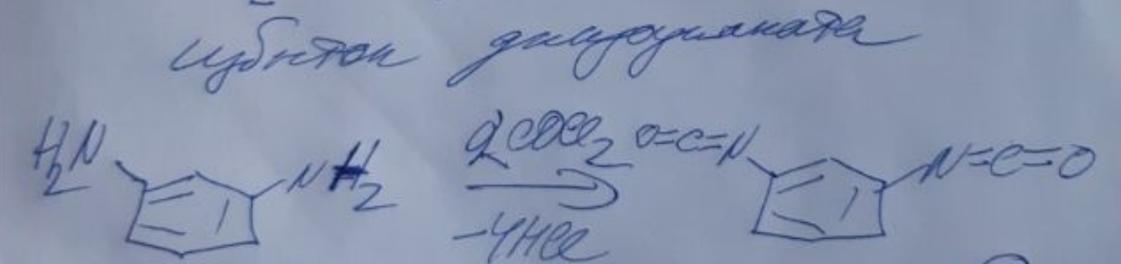
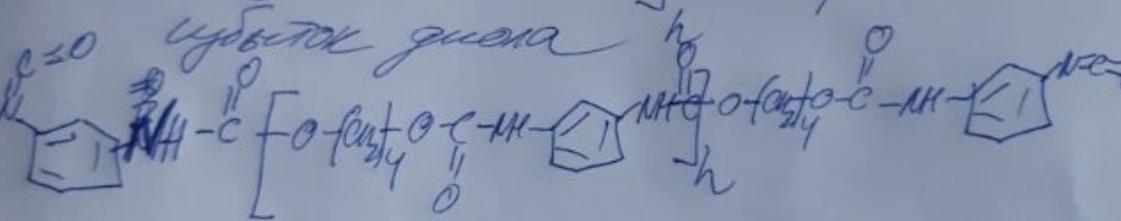
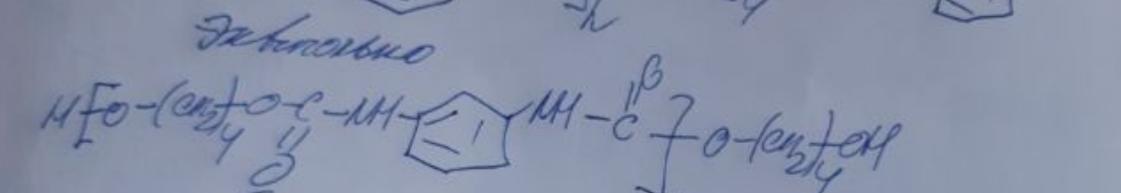
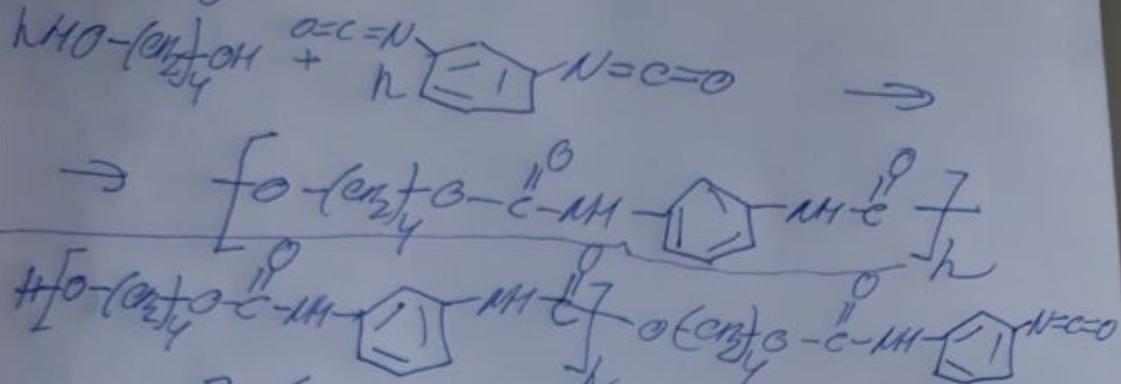
Синтез полиэфиров



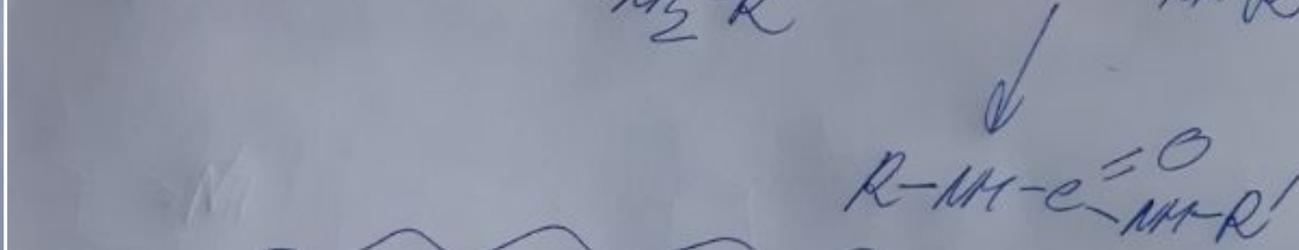
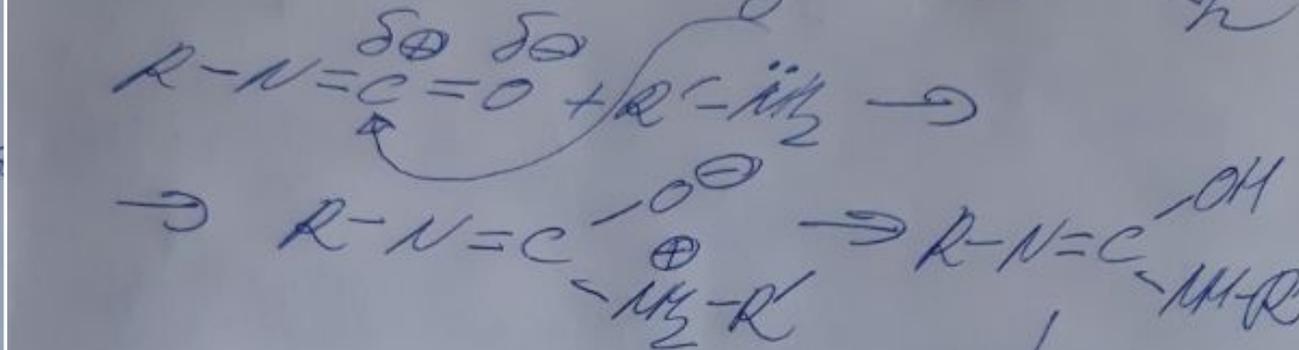
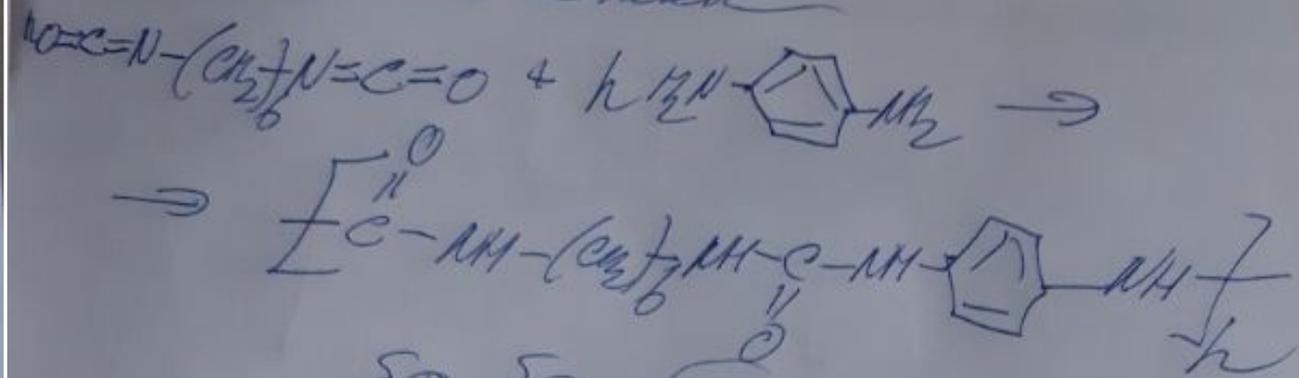
Condensation polymerization



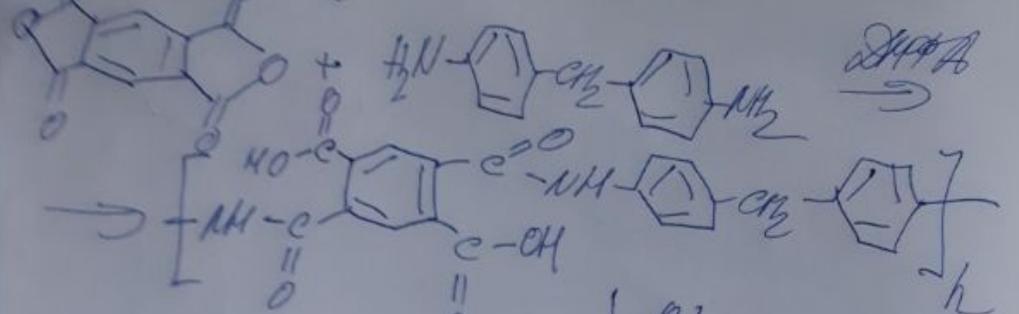
Полиуретаны



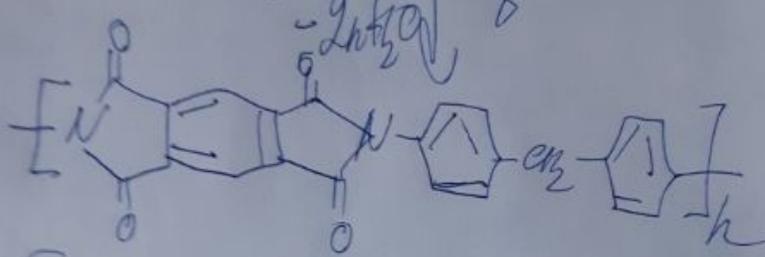
Полиуретаны



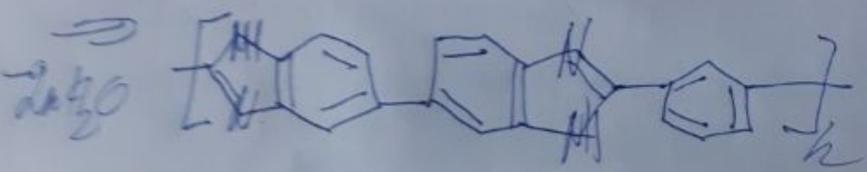
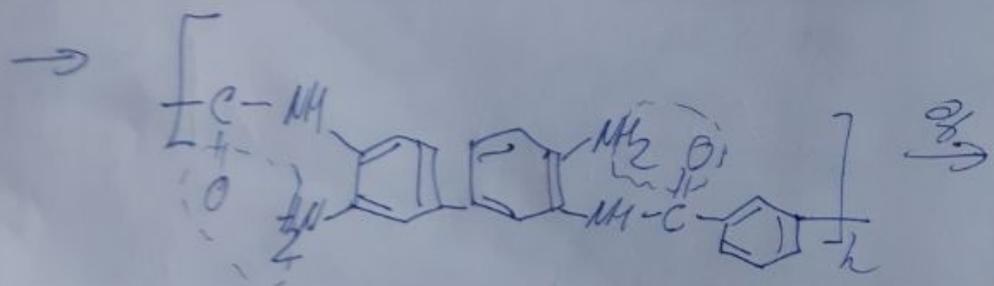
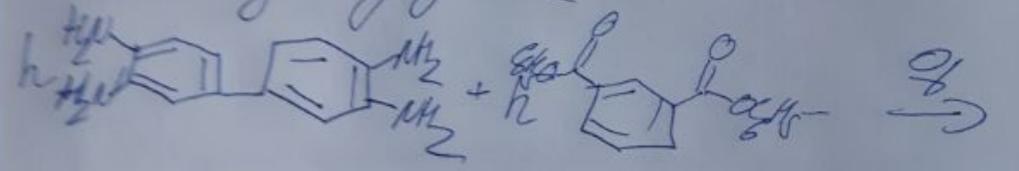
Polysulfonamide

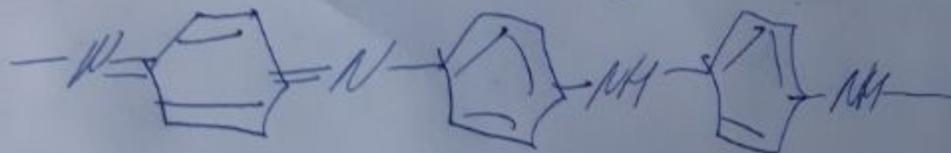
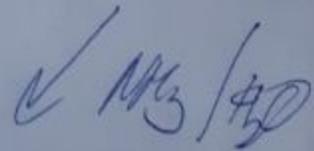
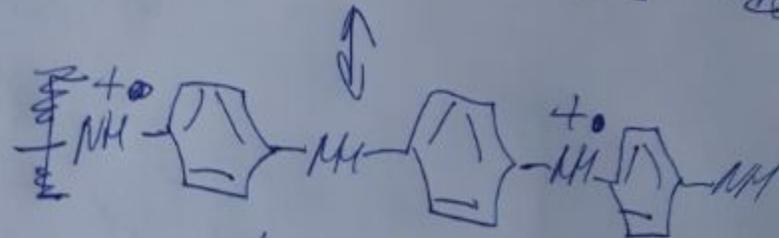
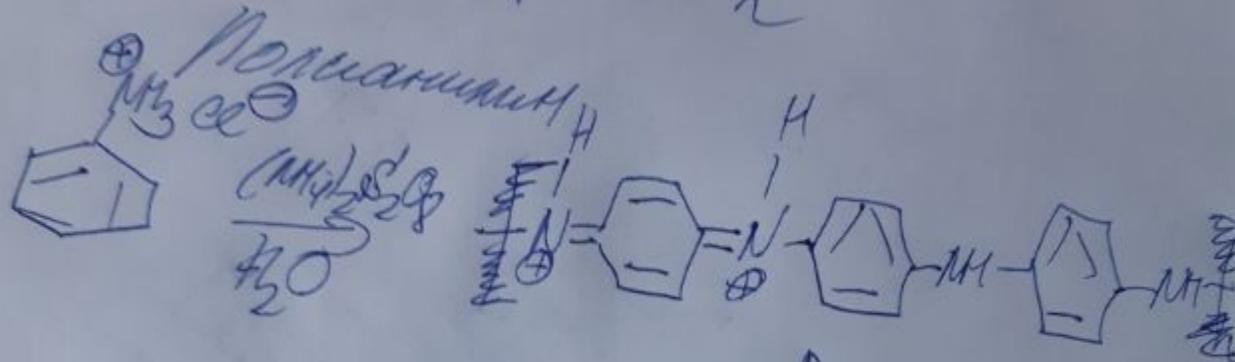
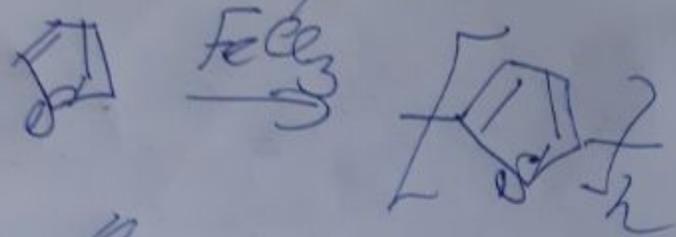
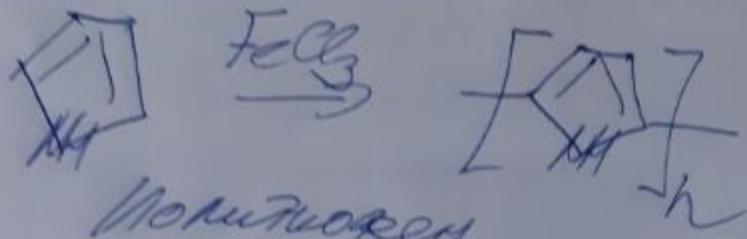


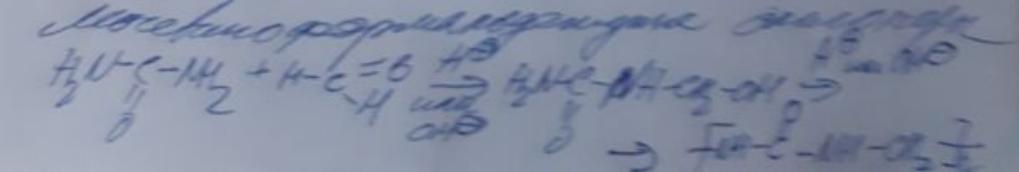
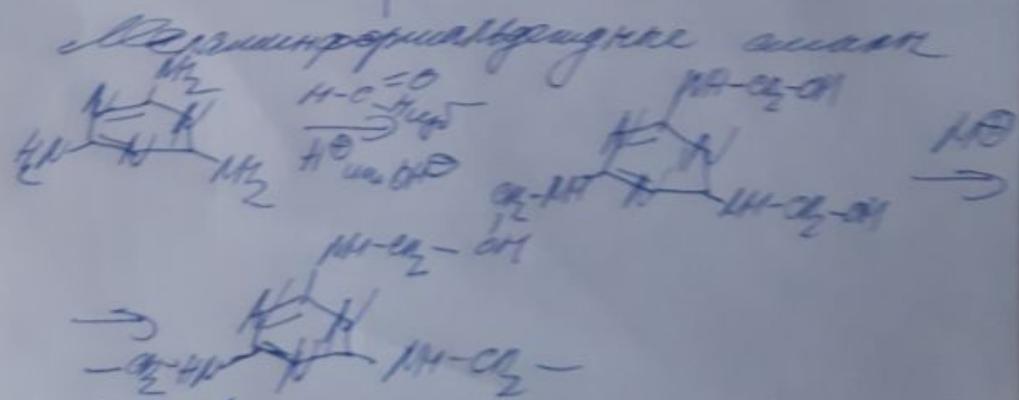
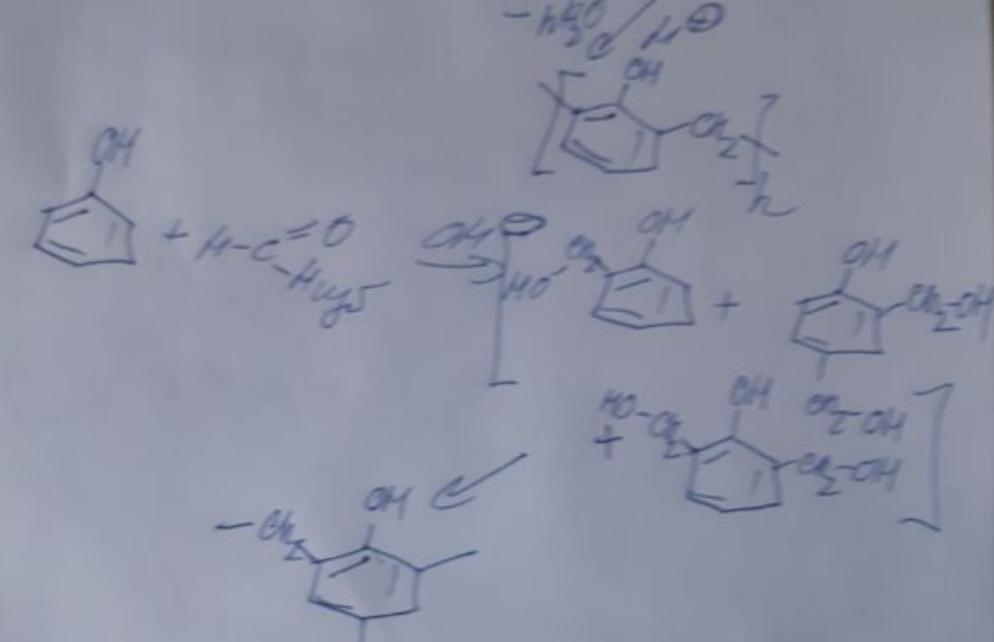
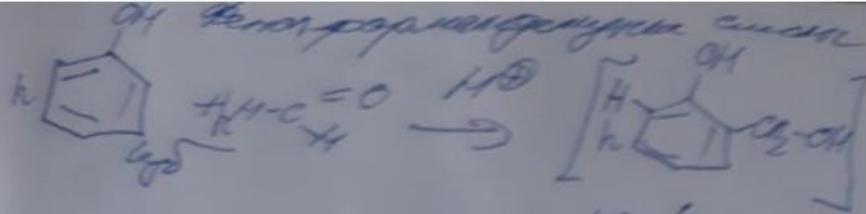
- 2 H₂O



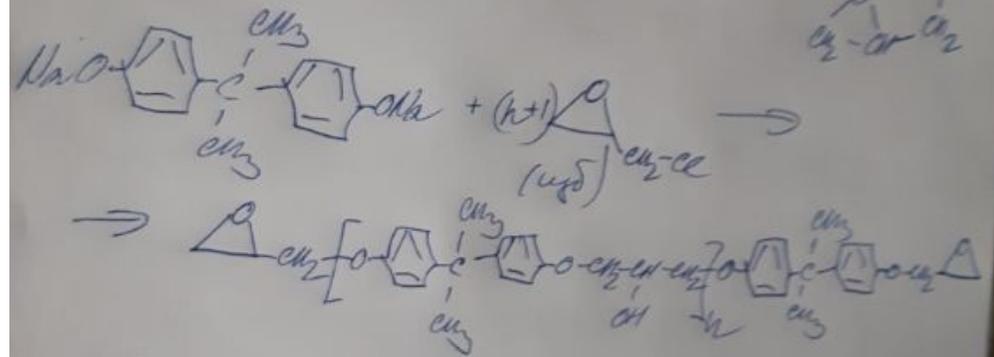
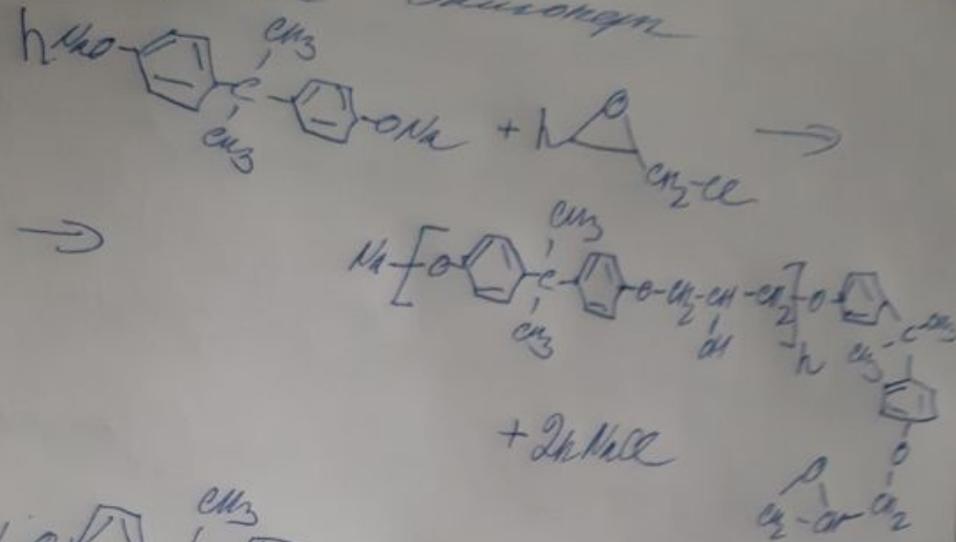
Polysulfonamide



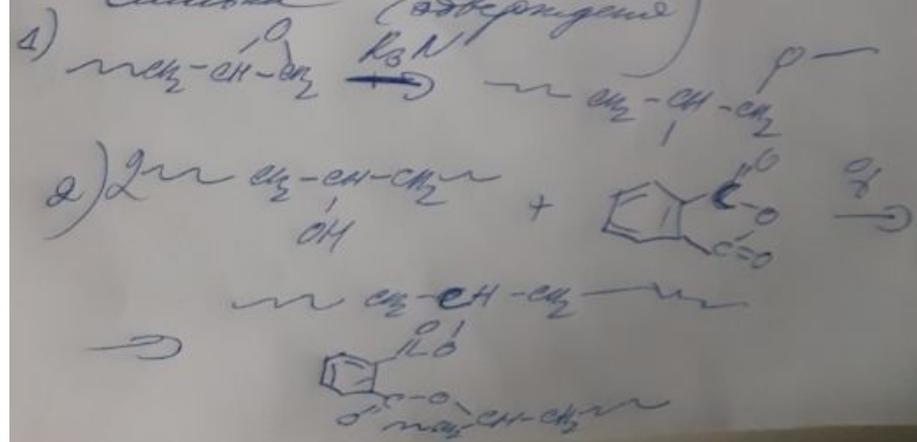




Thermostabile Kunststoff

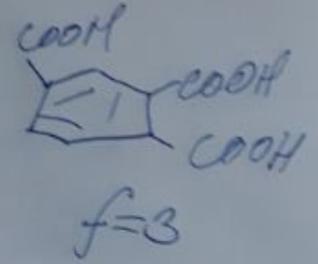
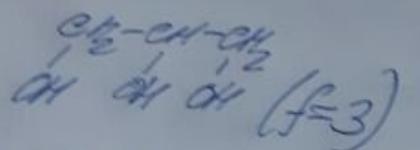
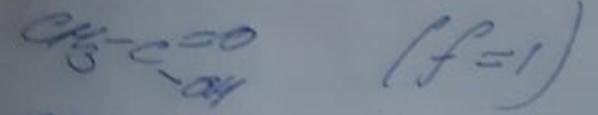


Cumol (Styrol)



**Физическая химия
поликонденсационных процессов**

Функциональность сахаров (f)

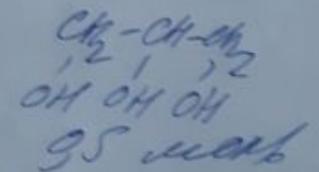
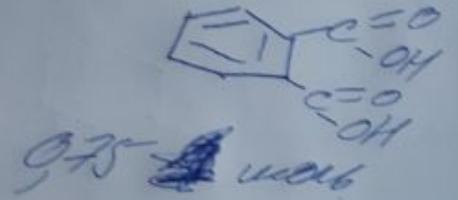


Средняя функциональность сахаров

$$f_{\text{ср}} = \frac{\sum N_i \cdot f_i}{\sum N_i}$$

N_i - число молекул (массовая) мономера

f_i - функциональность i-ого мономера



$$f_{\text{ср}} = \frac{2 \times 0,75 + 3 \times 0,5}{0,75 + 0,5} = \frac{3}{1,25} = 2,4$$

3) Выводиме закон распределения
 4) Явление Кароцера

~~AMN~~; N_0 - начальное число шаров
 N - текущее число шаров
 n_0 - начальное число функциональных групп
 n - текущее число функциональных групп

$$X_n = \frac{n_0}{N}$$

$$p = \frac{n_0 - n}{n_0}$$

$$n_0 = f_{ep} N_0$$

$$n_0 - n = 2(N_0 - N)$$

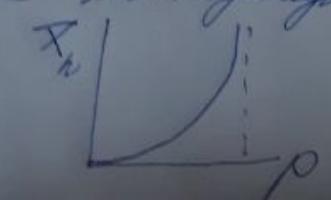
$$p = \frac{2(N_0 - N)}{f_{ep} N_0} = \frac{2}{f_{ep}} \left(1 - \frac{N}{N_0} \right)$$

$$p = \frac{2}{f_{ep}} \left(1 - \frac{1}{X_n} \right)$$

1) $f_{ep} < 2$ -
 - большие X_n
 не достигаются

2) $f_{ep} = 2$ - максимальная конверсия

$$p = 1 - \frac{1}{X_n} \quad X_n = \frac{1}{1-p}$$



$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-\lambda\rho}$$

1) $\lambda = 1$ - балансирующая группа равновесной системы Фара

2) $\lambda < 1$ - функциональные группы более реакционно-способны чем у олигомеров

3) $\lambda > 1$ - функциональные группы олигомеров более реакционностны чем у полимеров.

3) $\bar{X}_p > 2$ - система полимер

$$\rho = \frac{2}{\bar{X}_p} \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n}\right)$$

Если $\rho = \rho_c$ - тогда генерация
то $\bar{X}_n \rightarrow \infty$

$$\rho_c = \frac{2}{\bar{X}_p}$$

Математическое ожидание
и дисперсия

p - вероятность роста (конверсия
функции
капитала
зрелости)

$$P_n(x) = p^{x-1} (1-p)$$

$$\bar{X}_n = \sum x P_n(x) = \sum x (1-p) p^{x-1} = \frac{1}{1-p}$$

$$P_w(x) = \frac{x}{\bar{X}_n} P_n(x) = x (1-p)^2 p^{x-1}$$

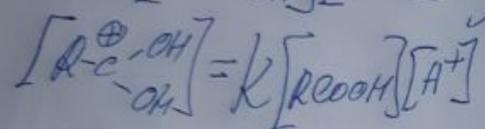
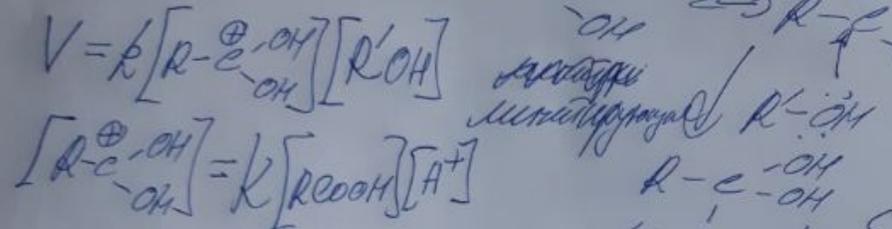
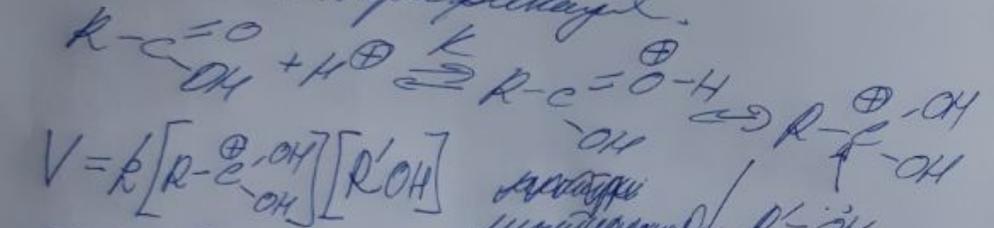
$$\bar{X}_w = \sum x P_w(x) = \sum x^2 (1-p)^2 p^{x-1} = \frac{1+p}{1-p}$$

$$\Delta_{sh} = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1+p$$

Если $p \rightarrow 1$, то $\Delta_{sh} \rightarrow 2$

Кинетика гидролиза

1) Механизм - катализированный



$$V = k K [H^+] [R'-OH] [R-C(=O)-OH]$$

$$[R'-OH] = c_A \quad [R-C(=O)-OH] = c_B$$

$$V = k K [H^+] c_A c_B = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

= k_{app} если [H⁺] = const

$$V = k_{app} c_A c_B = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt}$$

c = c_A = c_B - зависимость концентрации

$$-\frac{dc}{dt} = k_{app} c^2; \int \frac{dc}{c^2} = -\int k_{app} dt$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_{app} t$$

$$p = \frac{c_0 - c}{c_0}; \quad c = c_0(1-p)$$

$$\frac{1}{1-p} - 1 = c_0 k_{app} t$$

$$R_N = 1 + c_0 k_{app} t$$

2) Caumonta purpurifera naufragum

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k[A]^2 C_B$$

$$[A] = C_A; \quad -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 C_B$$

$$C_A = C_B = c$$

$$-\frac{dc}{dt} = k c^3; \quad \int \frac{dc}{c^3} = -\int k dt$$

$$-\frac{1}{2c^2} \Big|_{c_0}^c = -k t$$

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k t$$

$$c = c_0(1-p)$$

$$\frac{1}{c_0^2(1-p)^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k t$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} - 1 = 2c_0^2 k t$$

$$\bar{x}_n^2 = 1 + 2c_0^2 k t$$

$$\bar{x}_n = \sqrt{1 + 2c_0^2 k t}$$

Равновесие при
 ламинарном
 течении

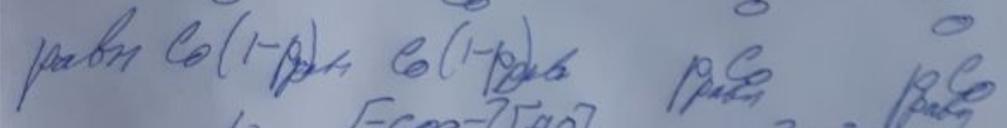
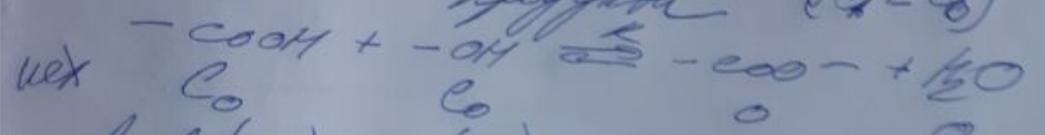
Равновесие

$$(K < 10^3)$$

неравновесие

$$(K > 10^3)$$

1) Равновесие ламинарного
 течения при
 ламинарном течениях ($C_1 = C_0$)



$$K = \frac{[COO^-][H_2O]}{[CO_2][OH]} = \frac{p_{ab1}^2 C_0^2}{C_0^2 (1-p_{ab1})^2}$$

$$\sqrt{K} = \frac{p_{ab1}}{1-p_{ab1}} \quad \sqrt{K} - \sqrt{K} p_{ab1} = p_{ab1}$$

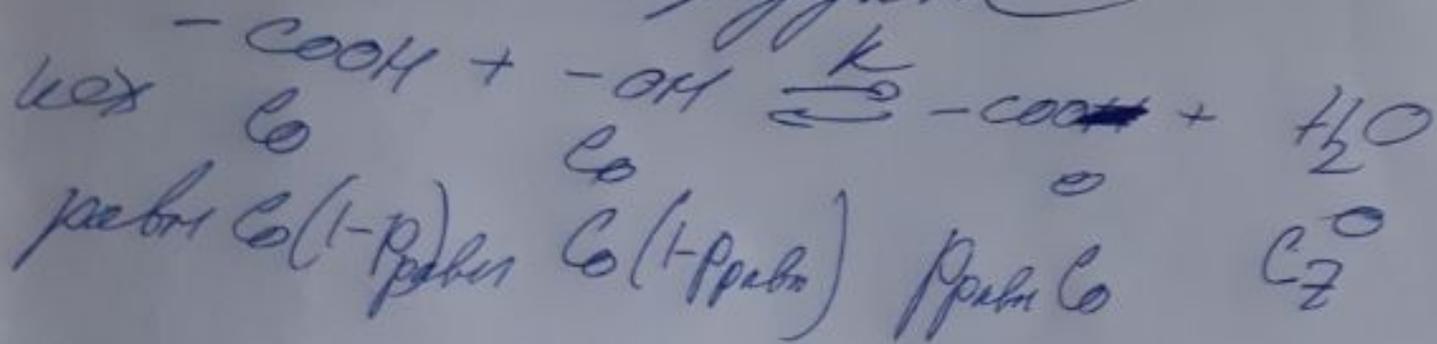
$$\sqrt{K} = \frac{p_{ab1}}{1-p_{ab1}} (1 + \sqrt{K})$$

$$p_{ab1} = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$

$$(X_n)_{max} = \frac{1}{1-p_{ab1}} = \frac{1}{1 - \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}}$$

$$(X_n)_{max} = 1 + \sqrt{K}$$

2) Гетерогенная каталитическая реакция с удалением каталитически активного продукта



$$K = \frac{p_{\text{равн}} C_0 C_2}{C_0^2 (1-p_{\text{равн}})^2} = \frac{p_{\text{равн}} C_2 (\bar{X}_n)_{\text{max}}^2}{C_0}$$

$$(\bar{X}_n)_{\text{max}} = \sqrt{\frac{K C_0}{p_{\text{равн}} C_2}}$$

$$C_2 \downarrow \Rightarrow (\bar{X}_n)_{\text{max}} \uparrow$$

Случайная координированная полимеризация

$$\bar{X}_n = \frac{N_p}{N} = \frac{N_{A0} + N_{B0}}{N_A + N_B} = \frac{k_{A0} + k_{B0}}{k_A + k_B}$$

$$r = \frac{k_{A0}}{k_{B0}} \leq 1 \quad (\text{группа B в избытке})$$

стехиометрический коэффициент

$$k_A = k_{A0}(1-p) \quad k_B = k_{B0}(1-rp)$$

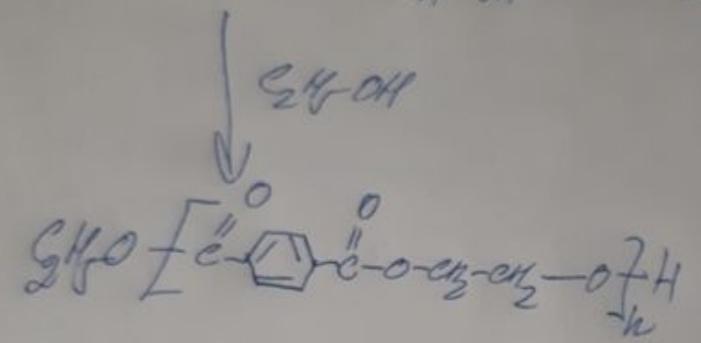
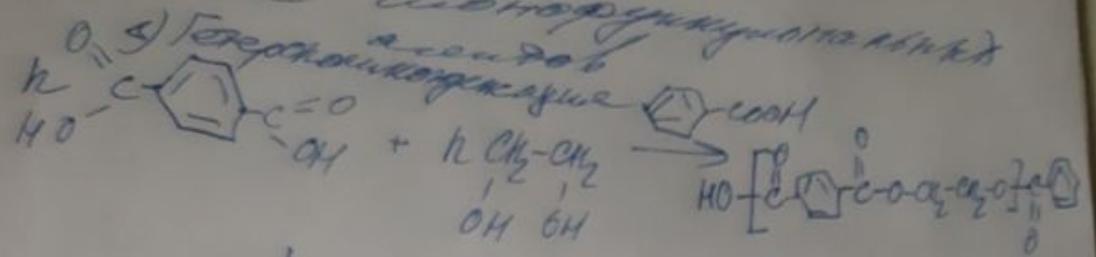
$$\bar{X}_n = \frac{k_{A0} + k_{B0}}{k_{A0}(1-p) + k_{B0}(1-rp)} = \frac{k_{A0}(1 + \frac{1}{r})}{k_{A0}(1-p) + \frac{k_{A0}}{2}(1-rp)}$$

$$k_{B0} = \frac{k_{A0}}{r}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1 + \frac{1}{r}}{1-p + \frac{1-rp}{r}} = \frac{1+r}{(1-p)r + 1-rp}$$

$$\boxed{\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}}$$

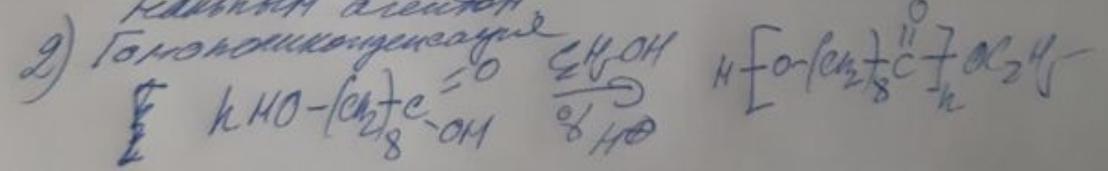
Время монофункционализации



~~$$r = \frac{k_A}{k_A + k_B}$$~~

$$r = \frac{k_A}{k_A + k_B'}$$

k_B' - количество функциональных групп вводимых монофункциональным агентом



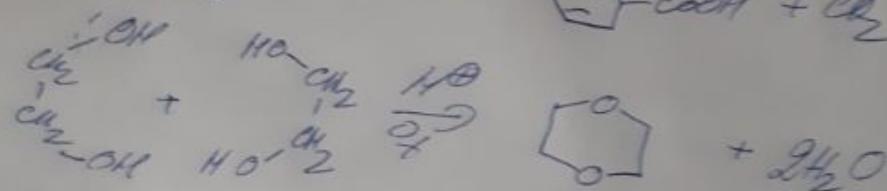
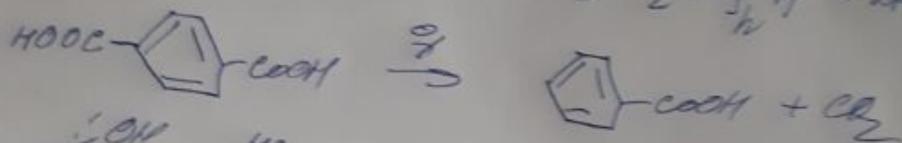
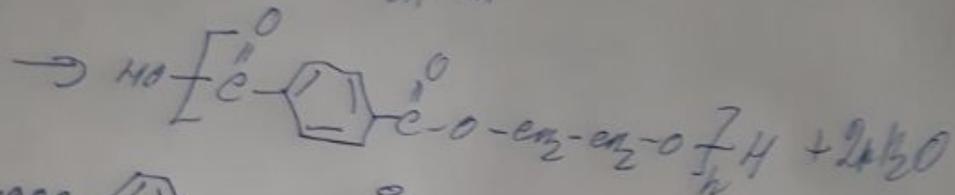
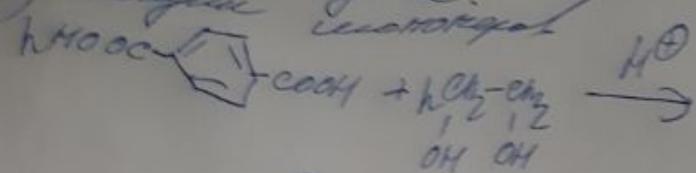
$$r = \frac{k_{AB}}{k_{A0} + 2k_B'}$$

Кризисная завершение
команды

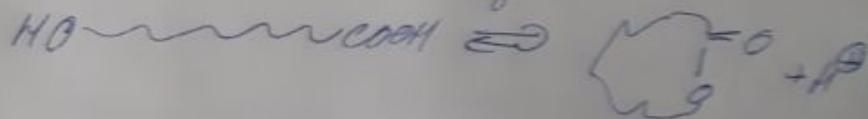
- 1) Избыток одного типа
функциональных групп
- 2) Дифференциальное ограничение
при образовании команды
- 3) Достигание термодинамического
равновесия
- 4) Целостность или разрушение
каталитора

Полимеризация при конденсации

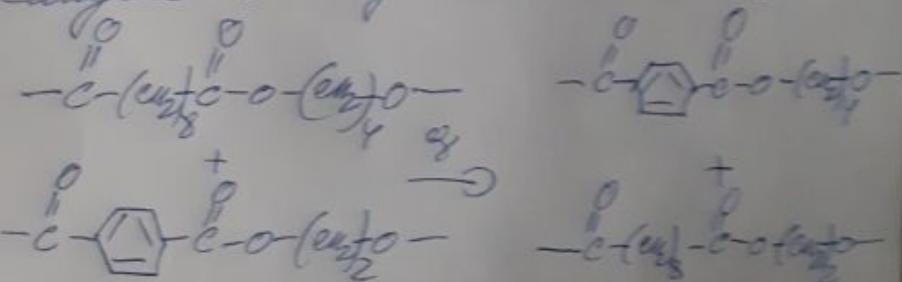
1) Реакция спиртов



2) Реакция макроулавливания



3) Реакция межфазного обмена



способы образования конденсатов

- 1) В резинке
- 2) В растворе
- 3) Физическая конденсация
- 4) Мембранная конденсация

$$\delta = \left(\frac{\gamma^*}{k[H]} \right)^{0.5}$$

δ - толщина диффузионной зоны
 γ^* - эффективный коэффициент диффузии
 k - константа скорости
 $[H]$ - концентрация мономеров

$\delta > r_k$ - физическая конденсация
радиус капли

$\delta < r_k$ - мембранная конденсация

Константа равновесия при поликонденсации эквимольных количеств гексаметилендиамина и адипиновой кислоты составляет 120. Определить максимально достижимую степень полимеризации и конверсию, если реакция проводится без удаления низкомолекулярного продукта. Какова должна быть концентрация низкомолекулярного продукта для достижения в 10 раз большей степени полимеризации при полной конверсии, если начальная концентрация каждого из мономеров равна 3 моль/л, а реакция проводится с удалением низкомолекулярного продукта.

Дано: K
 $C_M = 3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

1) Без удаления воды
 $(\bar{X}_n)_{\text{max}} = 1 + \sqrt{K}$
 $\rho (\bar{X}_n)_{\text{max}} = \frac{1}{1 - \rho_{\text{max}}} \Rightarrow \rho_{\text{max}}$

2) С удалением воды.
 $(\bar{X}'_n)_{\text{max}} = 10 (\bar{X}_n)_{\text{max}}$

~~$(\bar{X}'_n)_{\text{max}} = \frac{1}{1 - \rho_{\text{max}}}$~~

$(\bar{X}'_n)_{\text{max}} = \sqrt{\frac{k c_0}{\rho c_2}}$
 $\rho = 1$
 $c_0 = 2C_M$

\Downarrow
 c_2

При поликонденсации параметр полидисперсности составил 1,7. Определить числовую долю тримеров.

$$\frac{\sum_{i=1}^{\infty} i n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i n_i} = 1 + p$$
$$p = 1,7 - 1$$
$$p_n(x) = p^{x-1} (1-p)$$
$$\underline{x=3}$$

Константа скорости при кислотно-катализируемой поликонденсации 3 моль адипиновой кислоты с 3 моль этиленгликоля составляет 10^{-3} л/(моль с). Определить числовую долю тримеров в реакционной системе через час после начала реакции. Объем реакционной системы 1 л.

Handwritten notes on a piece of paper:

Условие:
 $C_M = 3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$
 $k = \frac{1}{\text{с}}$

1) $\bar{X}_n = 1 + C_A k t$

2) $\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \Rightarrow p$

3) $P_n(x) = p^{x-1} (1-p)$

При поликонденсации 1 моля глицерина с 1,5 моль адипиновой кислоты был получен продукт, на титрование которого с фенолфталеином пошло 300 мл 1М раствора гидроксида натрия. Определить образовался ли сшитый полимер.

Задача №4

$n(\text{глицерина})$	
$n(\text{адипин. кислоты})$	
$V = 0,3 \text{ л}$	
$C_{\text{NaOH}} (1 \text{ моль/л})$	$V = 0,3 \text{ л}$

$$p_T = \frac{2}{f_{ep}}$$

$$f_{ep} = \frac{k_{an} f_{an} + k_{ak} f_{ak}}{R_{an} + k_{ak}}$$

$$p = \frac{C_{\text{ослосн}} - C_{\text{ослосн}}}{C_{\text{ослосн}}}$$

Если $p > p_T$ - то образуется гель

Задача №5

Определить степень полимеризации полимера полученного поликонденсацией 3 моль адипиновой кислоты и 3 моль этиленгликоля, если в систему введен 1 моль уксусной кислоты, а конверсия функциональных групп составляет 0.973.

Расс:

$n(A_k)$	
$n(B_k)$	
$n(C_k)$	
$PV = 1/1$	
<hr/>	
\bar{X}_n	

$$\bar{X}_n = \frac{1 + \gamma}{1 + \varepsilon - 2\rho\varepsilon}$$

$$\varepsilon = \frac{2n(B_k)}{2n(A_k) + n(C_k)}$$

Определить константу скорости самокатализируемой поликонденсации 3 моль адипиновой кислоты с 3 моль этиленгликоля, если константа равновесия равна 100, а равновесие достигается за 3 часа. Реакция проводится без удаления низкомолекулярного продукта. Объем реакционной системы 1 л.

№6

Дано:

C_M, K	2) $(\bar{X}_n)_{\text{max}} = \sqrt{1 + 2C_0^2 kt}$ ≠) ✗
$t, V = 1 \text{ л}$	3) $(\bar{X}_n)_{\text{max}} = 1 + \sqrt{K}$
$k - ?$	$C_0 = 2C_M$

При поликонденсации трех моль адипиновой кислоты с тремя молями этиленгликоля получен полимер степенью полимеризации 333. Сколько необходимо ввести в реакционную систему бутанола, что бы степень полимеризации была в три раза меньше при той же степени завершенности по функциональн

$$\begin{array}{l}
 \bar{X}_n' = 333 \\
 n(\text{кк}) = 3 \text{ моль} \\
 n(\text{ЭГ}) = 3 \text{ моль} \\
 V = 1
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 \bar{X}_n = \frac{\bar{X}_n'}{3} = 111 \\
 \bar{X}_n = \frac{1+z}{1+z-2\rho z}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \cancel{2} \cdot \cancel{2} n(\text{кк}) + \cancel{2} n(\text{БТ}) \\
 z = \frac{2 n(\text{кк})}{2 n(\text{ЭГ}) + n(\text{БТ})} \\
 \downarrow \\
 n(\text{БТ})
 \end{array}$$