

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Нижекамский химико-технологический институт (филиал)
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

**Нижекамск
2014**

УДК 66.096.26
В 25

Печатаются по решению редакционно-издательского совета Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Рецензенты:

Сафиуллина Т.Р., кандидат химических наук, доцент;
Ахметова Т.И., кандидат химических наук.

Вдовина, С.В.

В 25 Поликонденсация : методические указания для самостоятельной работы / С.В. Вдовина, Е.Ю. Бондырева. – Нижнекамск : Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014. – 28 с.

Включают теоретическую часть, в которой даны общие сведения о полимерах и процессах поликонденсации, вопросы предлабораторного контроля и практическую часть, содержащую методику выполнения лабораторного практикума.

Предназначены для самостоятельной работы студентов всех форм обучения направлений подготовки 18.03.01 «Химическая технология» (профили «Химическая технология органических веществ», «Технология и переработка полимеров»), 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (профиль «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»).

Подготовлены на кафедре химии Нижнекамского химико-технологического института (филиала) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

УДК 66.096.26

© Вдовина С.В., Бондырева Е.Ю., 2014
© Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014

Введение

В современной химии важное место занимает исследование реакций, приводящих к созданию материалов с повышенной стойкостью к воздействию высоких температур, агрессивных сред и значительных механических нагрузок. На сегодняшний день наиболее перспективными материалами, отвечающими растущим эксплуатационным требованиям, являются полимеры. Одним из методов получения высокомолекулярных соединений являются реакции поликонденсации. Поликонденсация (от греч. *polys* – многочисленный и позднелат. *condensatio* - сгущение) - синтез полимеров взаимодействием би- или полифункциональных мономеров и(или) олигомеров, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта (воды, спирта, аммиака, галогеноводорода, соответствующих солей и др.)

Процессы поликонденсации играют большую роль в природе и технике. Поликонденсация лежит в основе образования белков, целлюлозы, крахмала, нуклеиновых кислот и др. Первое промышленное производство синтетического полимера - фенолоформальдегидной смолы (Л. Бакеланд, 1909), основано на реакциях поликонденсации. Большой вклад в развитие процессов поликонденсации внесли отечественные ученые: В.В. Коршак, Г.С. Петров, К.А. Андрианов, американские ученые У. Карозерс, П. Флори, П. Морган.

Поликонденсацию широко используют для получения крупнотоннажных полимеров (сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, феноло- и мочевино-формальдегидных смол), некоторых типов кремнийорганических полимеров, полимеров со специальными свойствами (главным образом тепло- и термостойких - полиимидов, полиарилатов, полисульфонов, ароматических простых полиэфиров и полиамидов и др.), которые находят применение в авиационной и космической технике, микроэлектронике, автомобилестроении и других отраслях промышленности.

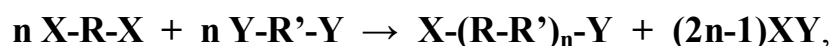
В представленных методических указаниях даны классификации процессов поликонденсации, подробно разобраны реакции поликонденсации в зависимости от функциональности исходных мономеров, возможные побочные реакции, а также в общем виде — кинетика и термодинамика поликонденсации, предложены вопросы контроля, методика выполнения опытов лабораторных работ по темам «Поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля» и «Получение нейлона-6,6 поликонденсацией гексаметилендиамина и дихлорангидрида адипиновой кислоты».

Проработав тему «Поликонденсация» и выполнив данные методические указания, студент должен уметь:

- писать уравнения реакций поликонденсации и сополиконденсации;
- предсказывать механизмы реакций поликонденсации;
- выбирать способы проведения реакций поликонденсации;
- рассчитывать термодинамические и кинетические характеристики конкретных поликонденсационных процессов;
- использовать справочную литературу и учебные пособия по предмету.

Теоретическая часть

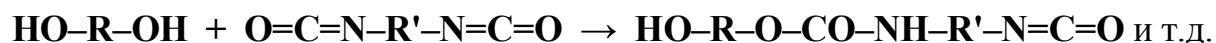
Поликонденсация – это процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами полимеров, накапливающихся в ходе реакции, а также молекул полимеров между собой. Для получения макромолекул путем поликонденсации может быть, в принципе, использована любая реакция конденсации или присоединения, известная в органической химии. Как правило, при реакциях конденсации наблюдается выделение низкомолекулярных веществ (воды, спирта, аммиака, хлороводорода и т.д.). В общем виде процесс поликонденсации можно изобразить следующей схемой:



где **R** и **R'**- радикалы; **X** и **Y**- функциональные группы.

При этом *в отличие от полимеризации*, элементарный состав продуктов поликонденсации в данном случае не совпадает с составом мономерных соединений, т.к. каждый химический акт поликонденсации сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного продукта.

Приведенной выше общей схеме поликонденсации соответствуют также некоторые разновидности процессов, которые не сопровождаются выделением низкомолекулярных продуктов. К их числу, например, относится синтез полиуретанов из гликолей и диизоцианатов:



Подобные поликонденсационные процессы часто называют *полиприсоединением*. В обоих типах поликонденсационных процессов рост макромолекул осуществляется путем взаимодействия функциональных групп молекул мономеров или таких же групп находящихся на концах уже образовавшихся цепей различной молекулярной массы. Отсюда следует, что теоретически поликонденсация может считаться завершенной лишь тогда, когда прореагируют все концевые функциональные группы, в результате чего должна образоваться одна гигантская циклическая макромолекула. На практике, однако, это никогда не достигается. Можно выделить несколько принципиальных отличий поликонденсации от полимеризации.

Основные отличия поликонденсации от полимеризации

- Поликонденсация – ступенчатый процесс, протекающий по механизму замещения. Промежуточные продукты на отдельных стадиях процесса поликонденсации могут быть выделены и охарактеризованы. Полимеризация – цепной процесс, идущий по механизму присоединения, промежуточные продукты практически невозможно выделить.

- Полимеризация не сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов; при поликонденсации это происходит в большинстве случаев.

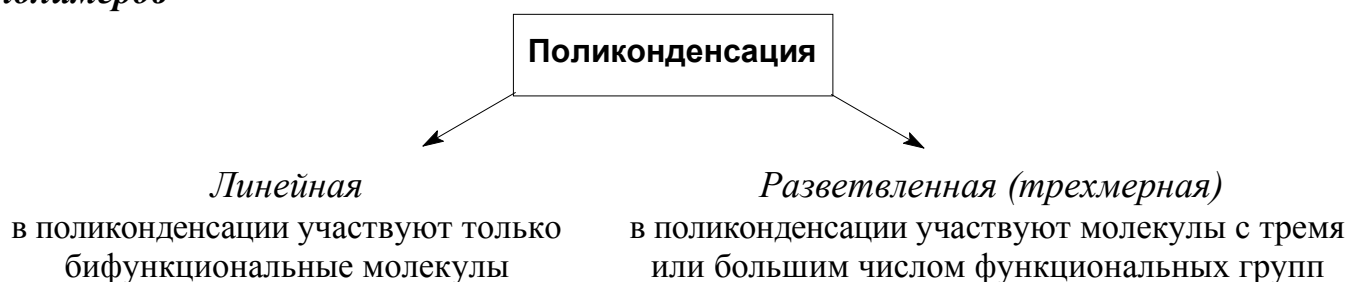
- Выделение низкомолекулярного продукта приводит к двум особенностям: во-первых, химическая структура повторяющегося звена молекулярной цепи полимера, полученного поликонденсацией, не соответствует составу исходных мономеров; во-вторых, выделяющийся низкомолекулярный продукт реакции может взаимодействовать с возникающей полимерной молекулой с образованием при этом исходных веществ. Это означает нарушение установившегося равновесия реакции. Сместить его в сторону образования полимера можно, удаляя из сферы реакции низкомолекулярный продукт.

- При полимеризации молекулярная масса полимера, как правило, не зависит от продолжительности реакции; при поликонденсации она увеличивается по мере протекания реакции.

Существует несколько основных классификаций процессов поликонденсации, рассмотрим их более подробно.

1 Разновидности поликонденсации

1.1 По функциональности исходных мономеров и геометрии синтезируемых полимеров



Если обозначить через f функциональность, т. е. число функциональных групп в молекуле мономера, а через $N_{нач.}$ число исходных молекул, то общее число функциональных групп в молекулах реагирующих веществ будет равно $N_{нач.} f$. Обозначив через $N_{кон}$ - число молекул конечного продукта реакции, получим следующее выражение для степени завершенности реакции:

$$P = 2(N_{нач.} - N_{кон}) / N_{нач.} f$$

Величина $n = N_{нач.} / N_{кон}$ соответствует среднему коэффициенту поликонденсации, откуда:

$$P = 2/f - 2/n f$$

Если n очень велико, то $P = 2/f$. Тогда для бифункциональных соединений ($f=2$) степень завершенности реакции $P=1$, т. е. в данном случае не будет происходить образования пространственной структуры. Для трифункциональных соединений ($f=3$), $P=2/3$, для тетрафункциональных $P=1/2$ и т. д. Следовательно, во всех случаях, когда $P < 1$, происходит образование пространственной структуры.

Влияние функциональности двух исходных мономеров на строение полимера можно показать примерами (см. табл.1).

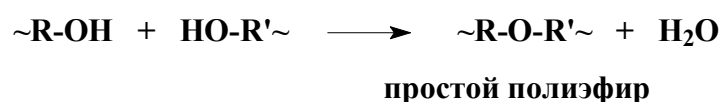
Таблица 1 - Влияние функциональности мономеров на строение полимера

Первый мономер		Второй мономер		Строение полимера
название	функциональность	название	функциональность	
Фталевый ангидрид	2	Этиленгликоль	2	Линейное
Адипиновая кислота	2	Этиленгликоль	2	Линейное
Фталевый ангидрид	2	Глицерин	3	Пространственное
Себациновая кислота	2	Пентаэритрит	4	Пространственное
Себациновая кислота	2	Маннит	5	Пространственное

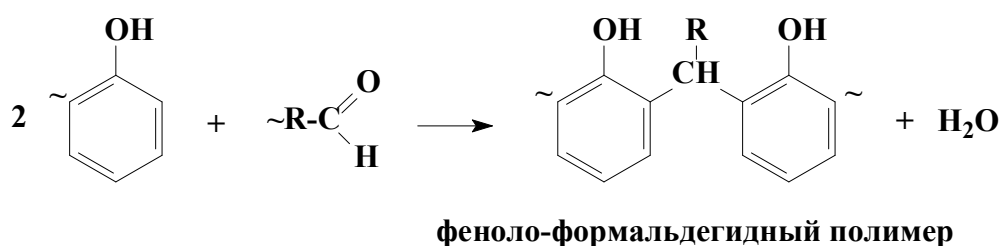
Некоторые вещества в зависимости от условий реакции могут проявлять различную функциональность. Так, в ходе реакции между фталевым ангидридом и глицерином при температуре 170-180 °С глицерин ведет себя как бифункциональное соединение, при 200-220 °С — как трифункциональное соединение. Это объясняется различной реакционной способностью первичных и вторичных гидроксо-групп молекулы глицерина.

В основе получения *линейных полимеров* могут лежать различные реакции поликонденсации:

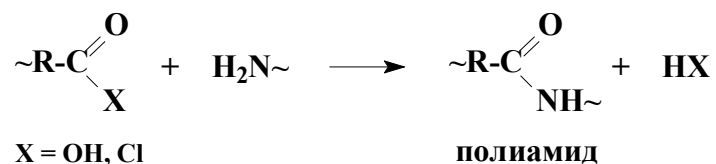
- *полиэтерификация*



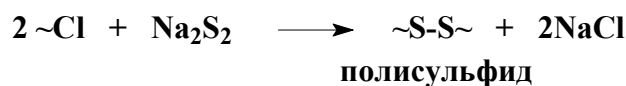
- *полиалкилирование*



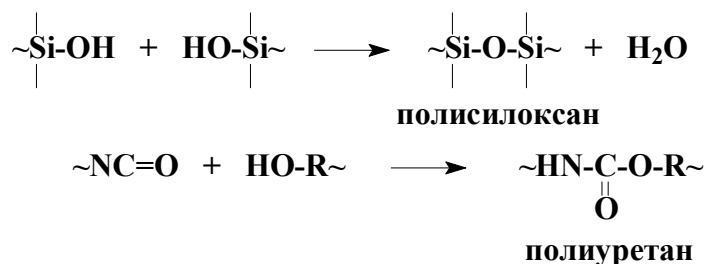
- *полиамидирование*



- *полисульфидирование*



- другие реакции

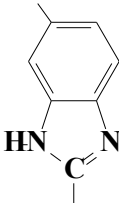
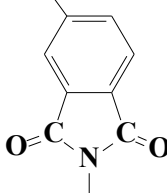
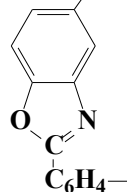
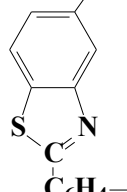


В таблице 2 приведены примеры различных типов соединений, образующихся при линейной поликонденсации.

Таблица 2 - Функциональные группы мономеров и типы полимерных соединений, образующиеся при поликонденсации

Мономеры, участвующие в поликонденсации				Образующийся полимер	
Функциональ-ная группа первого мономера	Название первого мономера	Функциональ-ная группа второго мономера	Название первого мономера	Связь в полимере	Название конечного соединения
-ОН	многоатомный спирт	HOOC-	поликарбоновая кислота	-OC(O)-	сложный полиэфир
-ОН	многоатомный спирт	ROOC-	эфир поликарбоновой кислоты	-OC(O)-	сложный полиэфир
-ОН	многоатомный спирт	Cl(O)C-	хлорангидрид поликарбоновой кислоты	-OC(O)-	сложный полиэфир
-ОН	многоатомный спирт	HO-	многоатомный спирт	-O-	простой полиэфир
-ОН	многоатомный спирт	Cl-	дихлоралкан	-O-	простой полиэфир
-ОН	многоатомный фенол	Cl(O)C-	хлорангидрид поликарбоновой кислоты	-OC(O)-	сложный полиэфир
-ОН	многоатомный спирт	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	диальдегид	-OCH ₂ O-	полиацеталь
-Cl	дихлоралкан	NaOOC-	соль дикарбоновой кислоты	-OC(O)-	сложный полиэфир
-NH ₂	полиамин	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	диальдегид или diketон	$\begin{array}{c} -\text{N}=\text{C}- \\ \end{array}$	полимерное шиффово основание
-NH ₂	полиамин	HOOC-	поликарбоновая кислота	-NH-C(O)-	полиамид
-NH ₂	полиамин	ROOC-	эфир поликарбоновой кислоты	-NH-C(O)-	полиамид
-NH ₂	полиамин	Cl(O)C-	хлорангидрид поликарбоновой кислоты	-NH-C(O)-	полиамид
-NH ₂	полиамин	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	дихлорангидрид угольной кислоты	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	поликарбамид

продолжение таблицы 2

Мономеры, участвующие в поликонденсации				Образующийся полимер	
Функциональ-ная группа первого мономера	Название первого мономера	Функциональ-ная группа второго мономера	Название первого мономера	Связь в полимере	Название конечного соединения
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	карбамид	$\text{O}=\text{CH}_2$	формальдегид	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	полиамид (карбамидо-формальдегидная смола)
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	гидразин	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\ \end{array}$	диальдегид или дикетон	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}- \\ \end{array}$	полиазин
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	гидразин	$\text{HOOC}-$	дикарбоновая кислота	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH} \\ \quad \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$	полигидразид
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	гидразин	$\text{HOOC}-$	дикарбоновая кислота	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ // \quad \backslash \\ -\text{C} \quad \text{C}- \\ \quad \\ \text{N} \end{array}$	полиамино-триазол
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	гидразин	$\text{HOOC}-$	дикарбоновая кислота	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ // \quad \backslash \\ -\text{C} \quad \text{C}- \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	полиоксо-диазол
$-\text{HN}-\text{NH}_2$	гидразин или дигидразид	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\ \end{array}$	тетракетон	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{C}- \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{H} \end{array}$	полипиразол
$-\text{HN}-\text{NH}_2$	дигидразид	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}- \\ \end{array}$	диальдегид или дикетон	$-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$	полигидразон
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	тетрамин	$\text{ROOC}-$	эфир дикарбоновой кислоты		поли-бензимидазол
$-\text{NH}_2$	диамин	$\text{HOOC}-$	тетракарбоновая кислота		полиимид
$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ -\text{OH} \end{array}$	бис-о-аминофенол	$\text{HOOC}-$	дикарбоновая кислота		поли-бензоксазол
$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ -\text{SH} \end{array}$	бис-о-аминотиофенол	$\text{HOOC}-$	дикарбоновая кислота		поли-бензтиазол

Трехмерная поликонденсация происходит в 3 стадии:

I стадия – Образуется низкомолекулярный, плавкий, растворимый полимер линейного строения. Полимер получают в мягких условиях.

II стадия – Уже начинается образование сетки, полимер нерастворимый, но мягкий и эластичный. Вторую, переходную стадию не всегда можно заметить.

III стадия – Получается неплавкий и нерастворимый полимер.

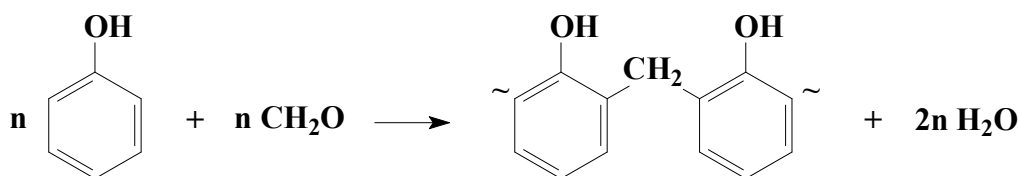
В процессе трехмерной поликонденсации происходит образование трехмерной структуры - нерастворимого геля. Реакционная смесь разделяется на две части: нерастворимый гель и растворимый золь, который может быть отделен от геля путем экстракции растворителями. Этот момент называют *точкой гелеобразования*. Нерастворимость геля объясняется тем, что он представляет собой единую пространственную сетку, в которой отдельные цепи связаны между собой химически настолько прочно, что растворитель не в состоянии отделить их друг от друга. Такое отделение было бы равноценно деструкции полимера. Растворение возможно только в том случае, когда активность растворителя достаточна, чтобы вызвать химическое расщепление отдельных связей и химическое изменение природы полимера.

В точке гелеобразования среднечисловая молекулярная масса невелика, средне-массовая молекулярная масса стремится к бесконечности. После достижения точки гелеобразования количество золя начинает быстро убывать вследствие его перехода в гель. Вязкая реакционная масса сначала превращается в эластичный материал, а потом в твердый неплавкий и нерастворимый продукт.

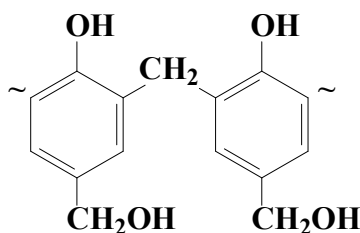
Наряду с межмолекулярными процессами может идти реакция между функциональными группами одной сетчатой структуры.

Иногда одни и те же исходные вещества в зависимости от соотношения образуют полимеры различной структуры, например, феноло-формальдегидные смолы:

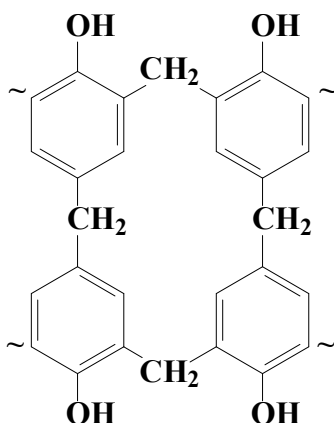
- если мольное соотношение *фенол:формальдегид* = 1:1, то получают термопластичную смолу – **новолак**:



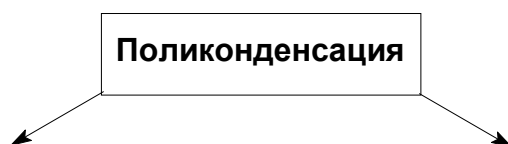
- если *формальдегид* взят в избытке, то получают на первой стадии линейный полимер, содержащий метилольные свободные группы – **резол**:



- метилольные группы способны участвовать в реакции трехмерной поликонденсации, поэтому вязкость увеличивается, полимер перестает растворяться в растворителях – образуется *резит*:

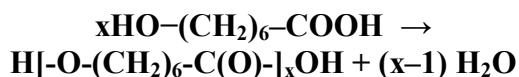


1.2 По числу типов молекул мономеров



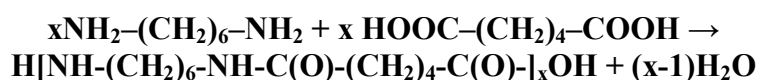
Гомополиконденсация

в поликонденсации участвует только один мономер, содержащий минимум две функциональные группы:

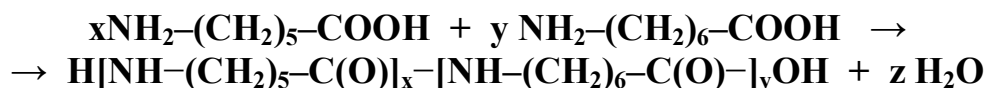


Гетерополиконденсация

в поликонденсации участвуют минимум два разных типа мономеров, каждый из которых содержит одинаковые функциональные группы, реагирующие только с функциональными группами другого:



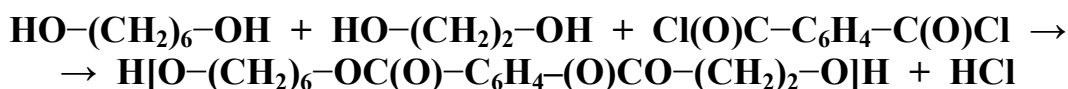
При гомо- и гетерополиконденсации образуются макромолекулы гомополимеров, которые состоят из повторяющихся звеньев одного типа. Существуют также реакции *сополиконденсации*, приводящие к образованию сополимеров. В последнем случае макромолекулы содержат повторяющиеся звенья нескольких типов. К таким реакциям относят совместную поликонденсацию мономеров (амино- или оксикислот), каждый из которых способен вступать в реакцию гомополиконденсации. Например, при биполиконденсации аминокaproновой и аминоксантовой кислот:



образуется сополимер, в состав которого входят два различающихся звена.

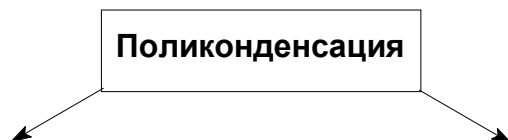
Более распространены реакции *интербиполиконденсации* с участием трех мономеров. Функциональные группы двух из этих мономеров (называемых сомономерами) непосредственно между собой не реагируют, но способны взаимодействовать с функциональными группами третьего мономера (называемого интермономером).

Например, при реакции гексаметилендиола и этиленгликоля с хлорангидридом терефталевой кислоты:



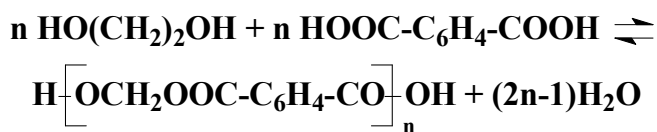
образуется чередующийся сополимер, в котором звенья интермономера строго чередуются со звеньями сомономеров.

1.3 По характеру химических процессов



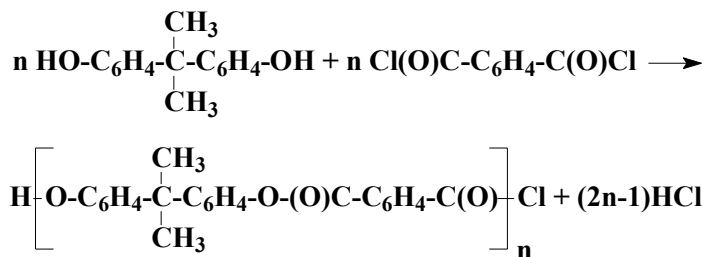
Равновесная

в результате поликонденсации, наряду с полимерами получается низкомолекулярное вещество, способное реагировать в условиях реакции с образовавшимся полимером:

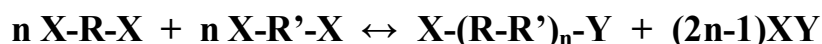


Неравновесная

образовавшееся при поликонденсации, если низкомолекулярное соединение не реагирует в условиях реакции с полимером, то поликонденсация является неравновесной:



Равновесную поликонденсацию в общем виде можно изобразить следующей схемой:

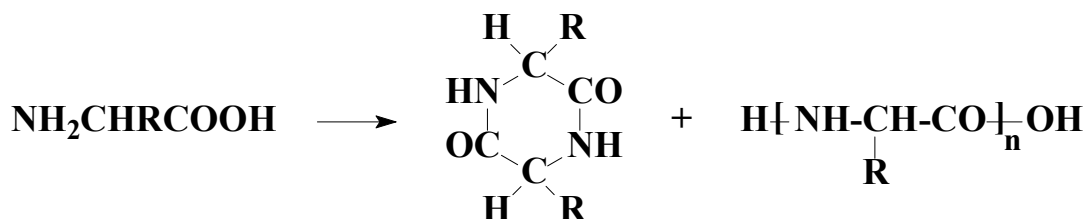


Вследствие обратимости этой реакции, наряду с образовавшимся димером в реакционной массе всегда присутствует значительное количество исходных веществ. В системе существуют молекулы с различной молекулярной массой. На молекулярную массу полимера оказывают влияние различные деструктивные (побочные) реакции. Деструктивные реакции протекают не только в процессе поликонденсации, но и после ее окончания.

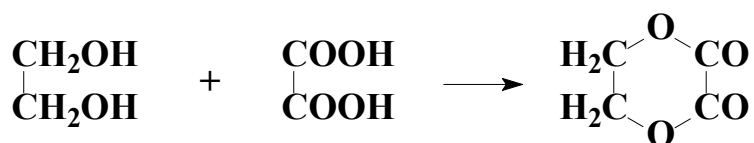
Деструктивные (побочные) реакции при поликонденсации

Деструктивные реакции происходят в результате разрыва эфирных, амидных или других связей в цепи полимера под действием молекул исходных веществ и таких продуктов реакции, как вода, аммиак и др. Наиболее подвержены деструкции макромолекулы с большой молекулярной массой. В принципе процесс поликонденсации мог бы продолжаться до полного исчерпания всех реакционноспособных групп и привести к образованию бесконечно больших молекул, если бы не происходили реакции деструкции.

К числу побочных реакций при получении полимеров методами поликонденсации в первую очередь следует отнести реакции циклизации. Поэтому мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы исключить возможность внутримолекулярной конденсации, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Это можно достичь применением исходных компонентов, у которых реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов. Эти требования хорошо иллюстрируются на примере аминокислот. В ряду аминокислот α -аминокислоты при нагревании дают наряду с низкомолекулярными пептидами дикетопиперазаны:



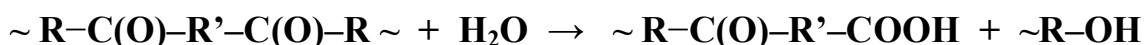
О преимущественном образовании циклов по сравнению с высокомолекулярными соединениями необходимо помнить также при получении конденсатов из двух компонентов, например, при конденсации дикарбоновой кислоты с гликолем или диамином. Так, этиленгликоль и щавелевая кислота дают циклический этиленоксалат:



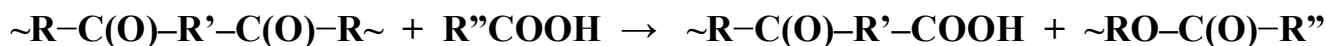
побочные реакции, например, окислительная и термическая деструкция исходных соединений и полимера. Циклизация идет только тогда, когда образуются ненапряженные пяти- и шестичленные циклы, например, аминотетракарбоновой, аминотрикарбоновой кислот. Если при внутримолекулярном взаимодействии должны образоваться 8,9,10-членные циклы, то циклизация не происходит, и в результате реакции образуются линейные полимеры.

Наряду с этим при поликонденсации обычно протекают обменные реакции между исходными веществами и макромолекулами, а также между самими макромолекулами, приводящие к деструкции образовавшихся макромолекул. При избытке одного из исходных мономеров процессы полиэфирной конденсации сопровождаются реакциями ацидолиза или алкохолиза, процессы образования полиамидов - реакциями ацидолиза или аминолиза, процессы конденсации фенолов с формальдегидом - реакциями фенолиза и т.д. Ниже приведены несколько примеров деструктивных реакций:

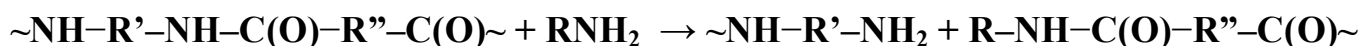
- *гидролиз* – разрушение макромолекул полимера под действием воды



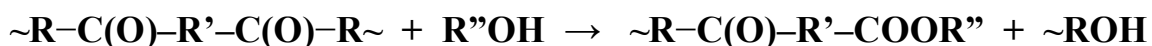
- *ацидолиз* – разрушение под действием карбоновых кислот



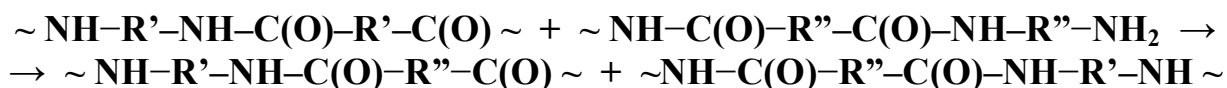
- *аминолиз* – деструкция полиамидов под действием аминов (скорость реакции возрастает под действием кислот)



- *алкоголиз* – деструкция полиэфиров под действием спиртов или гликолей (скорость реакции прямопропорциональна количеству спирта):



- *межцепной обмен*



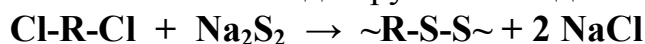
Реакции взаимодействия отдельных цепей полимера друг с другом неизбежны; они приводят к нивелированию молекулярных масс макромолекул. Прекращение роста цепи может происходить в результате понижения концентраций реагирующих функциональных групп, увеличения вязкости среды. Реакция прекращается также при исчерпывании исходных мономеров и достижении равновесия между образующимися полимерами и выделяющимися низкомолекулярными веществами.

Чтобы предотвратить деструкцию растущих цепей в результате их взаимодействия с молекулами исходных мономеров, компоненты реакционной смеси следует брать в эквимолекулярных соотношениях. Также деструкция под действием низкомолекулярных продуктов реакции (воды, аммиака и др.) может быть ослаблена путем тщательного удаления этих веществ из сферы реакции. Чем полнее они удалены, тем выше молекулярная масса образующегося полимера. Часто для более полного удаления побочных продуктов поликонденсации прибегают к продувке реакционной массы азотом или к применению вакуума.

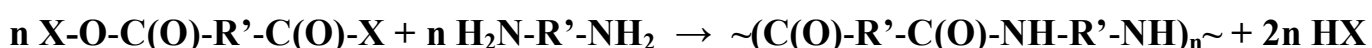
Неравновесная поликонденсация Отличительной особенностью такой поликонденсации является необратимость. Отсутствие обменных деструктивных реакций объясняется двумя причинами:

1. Процесс проводится при таких низких температурах, когда обменные реакции невозможны, а исходные вещества достаточно реакционноспособны, чтобы образовать полимер.

2. В процессе образуются полимеры такой структуры, что деструктивные реакции в принципе невозможны. Например, при синтезе полисульфидных каучуков образуется хлорид натрия, который не может оказать деструктивного действия на полисульфид.



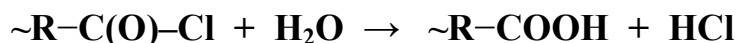
К числу необратимых процессов относятся, например, синтез феноло-формальдегидных смол, полисилоксанов. Типичными примерами низкотемпературной реакции поликонденсации является получение полиамидов и полиэфиров из дигалогенангидридов дикарбоновых кислот и диаминов или дифенолов.



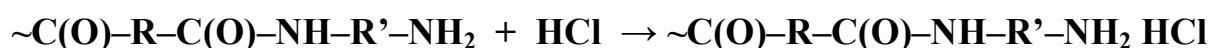
Для связывания выделяющегося галогенводорода используют гидроксиды натрия или калия, карбонат калия. Обрыв цепи при неравновесной поликонденсации обусловлен потерей активности функциональных групп по разным причинам. Это может быть:

- взаимодействие концевой группы растущей цепи с монофункциональным соединением или примесями;

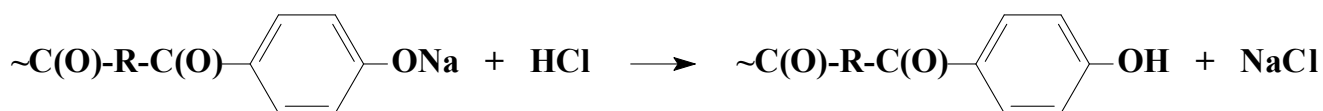
- гидролиз хлорангидридных групп исходного дихлорангидрида или растущих цепей:



- дезактивация концевых групп, например, аминогрупп ($-\text{NH}_2$) вследствие образования соли:

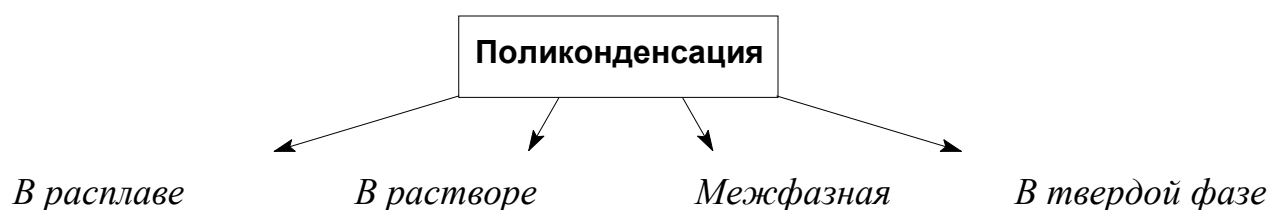


- превращение фенолятов в фенолы



Для ускорения поликонденсации используют катализаторы. В большинстве случаев это те же вещества, которые катализируют типичные реакции конденсации (минеральные кислоты, кислые соли, щелочи, органические сульфокислоты и др.). Поскольку катализатор не влияет на положение равновесия, добавление его не может отражаться на равновесной молекулярной массе полимера. Вместе с тем катализатор может влиять на размер макромолекулы, т.к. он благоприятствует побочным реакциям.

1.4 По способу проведения поликонденсации



Данный вид классификации, а именно характеристические особенности способов проведения поликонденсации, более подробно рассмотрен на стр. 15 (табл. 3).

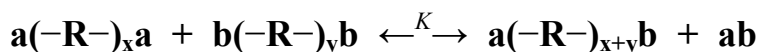
Таблица 3 - Особенности способов проведения поликонденсации

Характеристики поликонденсации	Способ проведения поликонденсации			
	<i>Поликонденсация в расплаве</i>	<i>Поликонденсация в растворе</i>	<i>Межфазная поликонденсация</i>	<i>Поликонденсация в твердой фазе</i>
Тип системы	Гомогенная система	Гомогенная система. Если полимер нерастворим в растворителе, система становится гетерогенной	Гетерогенная система. Необходим контроль за перемешиванием и стабилизатор для поддержания стабильной системы	Гетерогенная система
Вязкость среды	Вязкость среды увеличивается очень быстро, и при глубоких конверсиях массоперенос весьма затруднен. Удаление побочного продукта затруднительно на глубоких конверсиях	Вязкость среды увеличивается медленно. Удаление побочного продукта несложно при соответствующем подборе растворителя	Вязкость среды увеличивается очень быстро. Удаление побочного продукта несложно при соответствующем подборе растворителя	Понятие вязкости неприменимо. Удалению побочного продукта способствует проведение процесса в токе инертного газа
Диссипация тепла	Не экзотермична. Однако осуществление теплопереноса на заключительных этапах затруднительно	Не экзотермична. Теплоперенос осуществляется равномерно		Эндотермический процесс. Требует больших затрат тепла
Время реакции	Требует продолжительного времени для достижения глубоких конверсий		Высокие степени превращения достигаются быстро (близки к 100%)	Требует продолжительного времени для достижения глубоких конверсий
Молекулярная масса продукта	Пригодна для получения продуктов высокой молекулярной массы		Получение продуктов высокой молекулярной массы при низких температурах. При повышении t°C молекулярная масса и выход продукта резко уменьшаются	Получение продуктов не очень высокой молекулярной массы
Применение	Используют для проведения радикальной поликонденсации		Используют для проведения ионной поликонденсации	Используют для радикальной поликонденсации
Выделение продукта	Продукт содержит минимум примесей. Очистка полимера от мономера и побочных осложняется, так как полимер застывает при обычной температуре	Продукт обычно содержит примеси растворителя	Продукт обычно содержит примеси неорганических солей, очистка от которых весьма затруднительна	Продукт не выделяют, сразу формируют изделие.

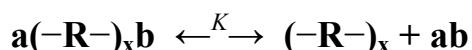
2 Термодинамические аспекты поликонденсации

При поликонденсации, наряду с линейными макромолекулами, в качестве побочных продуктов образуются циклические низкомолекулярные соединения. В термодинамике поликонденсации рассматривают два типа равновесий:

1) между линейными продуктами конденсации и низкомолекулярным веществом, выделяющимся в результате реакции, характеризуемое константой равновесия K :



2) между линейными и циклическими продуктами поликонденсации, соотношение между которыми определяется константой равновесия K' :



Величина K' зависит от разности термодинамических потенциалов линейных и циклических продуктов:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K',$$

где ΔG° , ΔH° и ΔS° — разности стандартных величин термодинамического потенциала, энтальпии и энтропии поликонденсации в расчете на один моль.

Для образования каждого из возможных циклических продуктов характерна своя константа равновесия K' , величина которой в первом приближении обратно пропорциональна концентрации мономера. Циклизация — мономолекулярная реакция, а линейная поликонденсация — бимолекулярна. Поэтому *при разбавлении системы относительное содержание циклических соединений возрастает*, и при достаточно малых концентрациях основным продуктом поликонденсации должны быть циклы (правило разбавления Циглера). Напротив, *увеличение концентрации мономера благоприятствует образованию линейного продукта*. Для большинства систем ΔS° отрицательна и возрастает с увеличением числа атомов в цикле. Поэтому при повышении температуры поликонденсации выход циклических продуктов, как правило, возрастает.

Обратимся теперь к равновесию между исходными низкомолекулярными веществами и продуктами линейной поликонденсации. В зависимости от абсолютного значения константы равновесия K различают *обратимую (равновесную) и необратимую (неравновесную) поликонденсацию*. Если в условиях реакции степень превращения и молекулярная масса получаемых полимеров определяется равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции, то такая поликонденсация называется *равновесной или обратимой*. Обычно это характерно для процессов с $K = 10 \div 100$. Например, при полиэтерификации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты $K = 6$, а при полиамидировании ω -аминоундекановой кислоты $K = 8,9$. Если же $K > 10^3$, то степень превращения функциональных групп и молекулярная масса получаемого полимера определяются не термодинамическими, а кинетическими факторами, такую поликонденсацию называют *неравновесной или необратимой*. Так, при поликонденсации диаминов с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот $K \gg 10^{15}$.

3 Кинетика поликонденсации

Реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи и от вязкости реакционной среды, которая сильно возрастает при поликонденсации (принцип Флори).

1. *Линейная поликонденсация.* Скорость линейной поликонденсации измеряется скоростью изменения концентрации одной из расходуемых в реакции функциональных групп (C_a или C_b):

$$- d[C_a]/dt = - d[C_b]/dt = k' [C_{кам}] [C_a] [C_b], \quad (1)$$

где k' — константа скорости. $[C_{кам}]$ — концентрация катализатора, которую принимают постоянной в течение всего процесса. Если $[C_a] = [C_b] = [C]$, то:

$$- d[C]/dt = k[C]^2, \quad (2)$$

где $k = k' [C_{кам}]$. Катализаторами поликонденсации служат те же соединения, которые катализируют аналогичные реакции монофункциональных веществ. Например, в качестве катализаторов полиэтерификации используют минеральные кислоты, сульфокислоты, кислые соли и т.д.

После интегрирования уравнения (2) получим:

$$k t [C_o] = q/(1-q), \quad (3)$$

где $q = ([C_o] - [C])/[C_o]$ - глубина превращения. $[C_o]$ и $[C]$ — начальная и текущая концентрации функциональных групп, соответственно.

Уравнение (3) справедливо для неравновесных процессов и для начальной стадии равновесных процессов, когда можно пренебречь скоростью обратной реакции. Средняя степень полимеризации образующегося полимера P_n в отсутствие реакции обратной росту выражается в виде:

$$P_n = [C_o]/[C] = 1/(1-q) = 1 + k[C_o]t \quad (4)$$

В соответствии с этим определением величина P_n для поликонденсационных процессов учитывает вклад всех полимеров, включая вклад молекул мономеров, присутствующих в реакционной среде. (Напомним, что для полимеризационных процессов эта величина характеризует только молекулы полимера без учета вклада молекул мономера).

Из уравнения (4) следует, что высокомолекулярные продукты могут быть получены только при степенях превращения близких к 1 ($q > 0.95$). При меньших степенях превращения образуются лишь олигомерные вещества (в отличие от цепной полимеризации, когда высокомолекулярные продукты могут образоваться уже при самых малых степенях превращения).

Для получения продуктов высокой молекулярной массы состав смеси должен быть весьма близок к стехиометрическому.

Небольшие количества монофункциональных соединений специально вводят в реакционную смесь для регулирования молекулярной массы образующихся полимеров. Такие добавки называют стабилизаторами молекулярных масс.

Другой причиной ограничения растущих цепей при поликонденсации являются реакции циклизации. В отличие от линейной конденсации при циклизации реагируют функциональные группы одной и той же молекулы, приводящие к образованию циклов, не способных к дальнейшему росту цепей.

В отсутствие побочных реакций предельно достижимая степень полимеризации при равновесной поликонденсации определяется термодинамическими факторами и может быть выражена уравнением:

$$P_n = \sqrt{\frac{K}{v}}$$

где K - константа поликонденсационного равновесия, v - молярная доля низкомолекулярного продукта реакции сосуществующего в системе в равновесии с полимерным продуктом.

Как обратимая, так и необратимая поликонденсация приводит к получению неоднородных по молекулярной массе продуктов. Статистический вывод функции распределения в предположении выполнения принципа равной реакционной способности функциональных групп (принципа Флори) приводит к "наиболее вероятному распределению", выражаемому формулами:

$$\begin{aligned} N_x &= q^{x-1}(1-q), \\ W_x &= xq^{x-1}(1-q)^2, \end{aligned}$$

где N_x - численная, а W_x - массовая доля фракции со степенью полимеризации x , q - степень завершенности реакции, равная отношению числа прореагировавших функциональных групп к их начальному числу. Напомним, что распределение того же типа получается при радикальной полимеризации в случае обрыва цепи по механизму диспропорционирования и передачи цепи.

2. Совместная поликонденсация. Состав поликонденсационных сополимеров и распределение звеньев в макромолекулах могут меняться по ходу процесса в результате неэквивалентности количеств взятых сомономеров либо их различной реакционной способности. Если сомомеры взяты в эквивалентных количествах, то состав сополимеров, образующихся при обратимой или необратимой сополиконденсации при невысоких степенях превращения по интермономеру, обогащен более реакционноспособным сомономером.

При обратимой сополиконденсации реакции обмена между макромолекулами полученными на разных стадиях превращения, обычно приводят к перераспределению звеньев сомономеров и, в конечном итоге, возможно образование полностью статистических сополимеров.

3. Трехмерная поликонденсация. При поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры.

Вопросы предлабораторного контроля

1. Понятие о процессах поликонденсации.
2. Номенклатура и классификация мономеров для реакции поликонденсации.
3. Понятие о линейной и трехмерной поликонденсации, элементарные реакции линейной поликонденсации.
4. Реакция роста цепи. Основные мономеры, используемые в трехмерной поликонденсации, протекающей по методу низкотемпературной поликонденсации.
5. Основные мономеры, используемые в трехмерной поликонденсации, протекающие по методу высокотемпературной поликонденсации.
6. Реакции обмена образовавшихся при поликонденсации групп (сложноэфирной, амидной или др.).
7. Совместная поликонденсация.
8. Реакции межцепного обмена между образовавшимися при поликонденсации одно- или разнотипными группами (эфиролиз, амидолиз).
9. Катализаторы реакции поликонденсации.
10. Какими факторами определяется возможность циклизации? Побочные процессы, протекающие в реакциях поликонденсации.
11. Основные представления о механизме трехмерных реакций, роста и ограничения цепи в процессах поликонденсации с тремя функциональными группами.
12. Влияние среды и температуры на процессы поликонденсации.
13. Практическое значение процессов поликонденсации.
14. Своеобразие поликонденсации, существенно отличающее ее от реакций полимеризации
15. Реакции поликонденсации в массе (расплаве), твердой фазе, растворе, эмульсии (суспензии), их преимущества и недостатки.
16. Реакция, протекающая в двухфазной системе - межфазная поликонденсация и ее отличительные особенности.
17. Реакции интербиополиконденсации с участием трех мономеров.
18. Совместная поликонденсация. Состав поликонденсационных сополимеров и распределение звеньев в макромолекуле в зависимости от эквивалентов количества взятых сомономеров.
19. Побочные реакции при поликонденсации: циклизация, окислительная и термическая деструкция исходных соединений и полимера.
20. Термодинамический и кинетический подход к рассмотрению реакций поликонденсации.

Практическая часть

Лабораторная работа №1

Поликонденсация лимонной кислоты и этиленгликоля

Цели работы:

1. Выявить сущность реакций поликонденсации.
2. Написать уравнение реакции поликонденсации лимонной кислоты и этиленгликоля.
3. Построить график зависимости кислотного числа и количества выделившейся воды от продолжительности поликонденсации.
4. Определить температуру плавления конечного полимера.
5. Провести отверждение полимера и определить содержание золь- и гель-фракции.

Приборы:

- штатив лабораторный – 2 шт;
- колбонагреватель – 1 шт;
- механическая мешалка с мотором – 1 шт;
- круглодонная трехгорлая колба вместимостью 100 см³ – 1 шт;
- насадка Дина-Старка, 10 см³ – 1 шт;
- термометр (со шлифом) – 1 шт;
- обратный холодильник - 1 шт;
- колбы конические вместимостью 50 см³ для титрования – 5 шт;
- стеклянная трубочка для отбора проб – 5 шт;
- цилиндр мерный, 25 см³ – 1 шт;
- бюретка для титрования, 25 см³ – 1 шт;
- стакан стеклянный, 100 см³ – 2 шт;
- стеклянная палочка – 1 шт;
- тигель;
- фарфоровая чашка – 1 шт;
- аппарат Сокслета;
- муфельная печь.

Реактивы:

- лимонная кислота – 1,0 моль;
- этиленгликоль - 1,3 моль;
- смесь этанол-бензол (1:1) - 100 см³;
- гидроксид калия, КОН, 0,1 М спиртовой раствор - 100 см³;
- ацетон;
- фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор.

Экспериментальная часть

Работу следует выполнять в следующей последовательности:

Шаг 1. Написать уравнение реакции поликонденсации лимонной кислоты и этиленгликоля.

Шаг 2. Рассчитать массу реагентов в граммах в соответствии с количеством реактивов.

Шаг 3. Собрать схему прибора в соответствии с рисунком, изображенном на плакате.

Шаг 4. В реакционную колбу прибора загружают лимонную кислоту и этиленгликоль. Содержимое колбы постепенно, в течение 25-30 минут, при перемешивании нагревают на колбонагревателе до температуры 150-155 °С. Поликонденсацию проводят при этой температуре до получения продукта, образующего при охлаждении пробы хрупкую стеклообразную массу.

Шаг 5. Для определения кинетики процесса поликонденсации через 10, 20, 30, 60, 90 мин после получения однородной смеси в предварительно взвешенные конические колбы для титрования отбирают пробы 0,3-0,4 г с точностью до четвертого десятичного знака, в которых определяют кислотное число.

Определение кинетики и глубины протекания процесса поликонденсации

В ходе процесса поликонденсации поликарбоновых кислот и двух-, трехатомных спиртов кислотное число реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение кислотного числа на различных стадиях поликонденсации и измерение объёма выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса.

Определение кислотного числа

Кислотное число определяют по стандартной методике титрованием навески реакционной смеси в пределах от 0,3 до 0,4 г, взвешенной с точностью до четвертого десятичного знака, растворенной в 15 см³ спирто-бензольной смеси (1:1) спиртовым раствором КОН с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ в присутствии 1 капли фенолфталеина.

Теоретическое кислотное число в мг КОН на 1 г продукта рассчитывают по формуле:

$$KЧ_m = 2 \cdot n_k \cdot 56 \cdot 10^3 / (n_k \cdot M_k + n_{э2} \cdot M_{э2})$$

где 2 – число, определяющее функциональность кислоты (в данном случае в реакцию вступает 2 из 3 карбоксильных групп лимонной кислоты);

n_k – количество лимонной кислоты, моль;

$n_{э2}$ – количество этиленгликоля, моль;

M_k – молекулярная масса лимонной кислоты, г/моль;

$M_{э2}$ – молекулярная масса этиленгликоля, г/моль.

Количество выделяющейся в процессе поликонденсации воды можно замерить, пользуясь насадкой Дина-Старка. Если вода не улавливается, то количество её можно рассчитать, зная теоретическое кислотное число ($KЧ_m$) и кислотное число ($KЧ_\phi$) полученного полимера.

Из уравнения реакции следует, что на 1 моль лимонной кислоты, вступившей в реакцию поликонденсации, выделяется 2 моль воды. Тогда масса воды $m(H_2O)$, выделившейся в процессе получения полиэфира с определенным кислотным числом ($KЧ_\phi$), будет равна:

$$m(H_2O) = (1 - KЧ_\phi / KЧ_m) \cdot 18 \cdot n_k$$

Выход полиэфира можно определить как прямым взвешиванием (взвесив колбу с полученным полиэфиром и пустую колбу), так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды (количество воды замеряют или рассчитывают).

Шаг 6. Одновременно с отбором проб отмечают количество воды, выделившейся в насадке Дина-Старка. По полученным значениям кислотного числа и массе выделившейся воды строят графические зависимости этих показателей от времени поликонденсации.

Шаг 7. По окончании поликонденсации разогретую смолу выливают из колбы в предварительно взвешенную фарфоровую чашку.

Шаг 8. После охлаждения чашку со смолой взвешивают.

Шаг 9. В одной части смолы определяют температуру плавления.

Шаг 10. Другую часть смолы помещают в тигель, который выдерживают в муфельной печи при 200 °С в течение 15 минут. Затем в отвержденном продукте определяют содержание золь- и гель-фракций экстракцией навески смолы ацетоном в приборе Соклета.

Шаг 11. Результаты экспериментов оформляют в виде таблиц.

Таблица 1 - Выход полимера

Реагенты				Выход продукта	
Этиленгликоль		Лимонная кислота			
<i>моль</i>	<i>г</i>	<i>моль</i>	<i>г</i>	<i>г</i>	<i>% мас. от теор.</i>

Таблица 2 - Кинетика процесса поликонденсации

Время от начала опыта, мин	Определение кислотного числа			Масса выделившейся воды, г
	<i>Навеска смолы, г</i>	<i>Объем 0,1M р-ра КОН, см³</i>	<i>Кислотное число (КЧ_ф), мг КОН/г</i>	
0				
10				
20				
30				
60				
90				

Работу следует проводить в вытяжном шкафу!

После завершения лабораторной работы, следует оформить отчет, который должен содержать:

1. Тему лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Приборы и реактивы.
4. Краткое описание опытов, а также результаты эксперимента.
5. Основную реакцию данной работы.
6. Выводы.

Лабораторная работа №2

Получение найлона-6,6 поликонденсацией гексаметилендиамина и дихлорангидрида адипиновой кислоты

Цели работы:

1. Выявить сущность реакций поликонденсации.
2. Написать уравнение реакции неравновесной поликонденсации гексаметилендиамина (ГМДА) и дихлорангидрида адипиновой кислоты (ДХАК) на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей.
3. Изучить влияние добавки монофункционального соединения (аллиламина) на процесс поликонденсации и образование пленки.

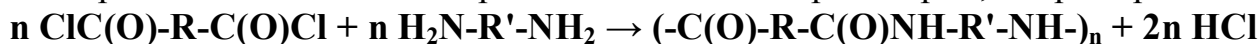
Приборы:

- химические стаканы емкостью 50 см³ – 5 шт, 0,5 дм³ – 2 шт;
- часовые стекла - 2 шт;
- мерные цилиндры емкостью 50 см³ – 2шт;
- пинцет – 1 шт;
- шпатель – 1 шт;
- пористый стеклянный фильтр – 1 шт;
- пипетка – 1 шт;
- резиновая груша – 1 шт;
- стеклянная палочка;
- весы аналитические.

Реактивы:

- гексаметилендиамин (ГМДА);
- раствор дихлорангидрида адипиновой кислоты (ДХАК) в четыреххлористом углероде с концентрацией 0,1 моль/дм³;
- гидроксид калия, КОН, 0,1 М спиртовой раствор - 100 см³;
- аллиламин, 1%-ный водный раствор;
- соляная кислота, HCl, 0,1 М водный раствор - 100 см³;
- дистиллированная вода.

Многие полимеры, которые в промышленности получают высокотемпературной поликонденсацией, можно синтезировать также, заменяя дикарбоновую кислоту на более реакционноспособное производное — дихлорангидрид, например:



Константа скорости такой реакции на несколько порядков больше, чем константа скорости реакции соответствующей кислоты. Поликонденсация двух исходных веществ (дихлорангидрида и диамина) проводится на границе раздела двух жидких фаз, каждая из которых содержит один из реагентов.

Скорость этого процесса определяется диффузией реагентов к границе раздела фаз. При этом мономеры, диффундирующие к поверхности раздела фаз, реагируют только с концевыми группами полимерных цепей. Это приводит к тому, что вероятность образования более высокомолекулярного продукта становится выше, чем при

других способах проведения поликонденсации. Кроме того, стехиометрия автоматически поддерживается на границе раздела двух фаз, где идет поликонденсация.

При добавлении в такую систему монофункционального агента происходит обрыв растущей цепи и молекулярная масса полимера уменьшается. В этом случае необходимо учитывать величину стехиометрического разбаланса.

В данной работе синтезируют полиамид методом межфазной конденсации и изучают влияние добавки монофункционального агента.

Выполнение эксперимента

Работу следует выполнять в следующей последовательности:

Шаг 1. На часовых стеклах с помощью аналитических весов взвешивают 0,464 г ГМДА (0,004 моля) и 0,896 г гидроксида калия (0.016 моля).

Шаг 2. Навеску КОН помещают в стеклянный стакан вместимостью 50 см³ и добавляют туда 40 см³ дистиллированной воды.

Шаг 3. После растворения КОН в тот же стакан добавляют навеску ГМДА. В случае выделения на поверхности полученного раствора нерастворимых продуктов, их отделяют путем фильтрации через стеклянный фильтр при атмосферном давлении. В дальнейших экспериментах используют отфильтрованный прозрачный раствор.

Шаг 4. В пустой стакан помещают 10 см³ раствора ДХАК в ССl₄, затем туда осторожно по стеклянной палочке приливают 10 см³ водного раствора ГМДА и КОН, не допуская перемешивания жидкостей. При этом на границе раздела фаз несмешивающихся между собой жидкостей образуется пленка полимера, которую захватывают в центре пинцетом и аккуратно наматывают на стеклянную палочку.

Шаг 5. Собранную на стеклянную палочку пленку помещают в стакан с водным раствором HCl с массовой долей 1 %.

Шаг 6. Полимер промывают водой до нейтрального значения рН промывных вод и несколько раз промывают ацетоном, после чего помещают полимер в сушильный шкаф и сушат при 70-80 °С до постоянной массы.

Шаг 7. В другой стакан помещают 25 см³ ранее приготовленного раствора ГМДА и КОН в воде и с помощью пипетки капают туда 1 каплю аллиламина в качестве монофункционального соединения, и затем хорошо перемешивают полученную смесь с помощью стеклянной палочки.

Шаг 8. Дальнейший эксперимент проводят по вышеописанной методике, используя 10 см³ полученного раствора ГМДА, аллиламина и КОН в воде и новую порцию в 10 см³ раствора ДХАК в ССl₄. При этом обращают внимание на то, как добавка монофункционального соединения влияет на длину вытягиваемой за один раз полимерной пленки и на скорость ее образования.

Шаг 9. Теоретически обосновать необходимость введения в водную фазу избытка едкого кали. Принимая во внимание, что плотность аллиламина 0,76 г/дм³ и считая объем одной его капли равным 0,05 см³, рассчитать концентрацию аллиламина в водной фазе во втором эксперименте.

Шаг 10. Рассчитать степень полимеризации образующегося полиамида в первом и втором эксперименте, принимая значение конверсии равным 0,9.

Шаг 11. Проанализировать влияние добавок монофункционального соединения на процесс межфазной поликонденсации и на молекулярную массу образующегося полимера.

Работу следует проводить в вытяжном шкафу!

После завершения лабораторной работы, следует оформить отчет, который должен содержать:

1. Тему лабораторной работы.
2. Цель работы.
3. Приборы и реактивы.
4. Краткое описание опытов, а также результаты эксперимента.
5. Основную реакцию данной работы.
6. Выводы.

Не забудьте помыть за собой посуду и убрать рабочее место!

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения [Текст] / В.В. Киреев – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
2. Лачинов, М.Б. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений. Часть 1 [Текст] / М.Б. Лачинов, Е.В. Черникова, под ред. В. П. Шibaева. – М.: МГУ, 2002. – 58 с.
3. Говарикер, В.Р. Полимеры [Текст] / В.Р. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М.: Наука, 1990. – 396 с. – ISBN: 5-02-001425-7.
4. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров [Текст] / Дж. Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
5. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения [Текст] / А.М. Шур. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 10-е изд., - СПб.: «Иван Федоров», 2002. – 240 с. – ISBN: 5-81940-071-2.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Теоретическая часть.....	4
1 Разновидности поликонденсации.....	5
2 Термодинамические аспекты поликонденсации	16
3 Кинетика поликонденсации	17
Вопросы предлабораторного контроля.....	19
Практическая часть.....	20
Литература.....	26

Учебное издание

Вдовина Светлана Владимировна
кандидат химических наук

Бондырева Елена Юрьевна
кандидат педагогических наук

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Корректор Габдурахимова Т.М.
Худ. редактор Федорова Л.Г.

Сдано в набор 14.04.2014
Подписано в печать 29.05.2014.
Бумага писчая. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1,75. Тираж 100.
Заказ №28.

НХТИ (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ».
г. Нижнекамск, 423570, ул.30 лет Победы, д.5а.