

В. И. ИРЖАК

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2020

УДК 678

БК24.7я723

КАЖДИЙ ДЕНЬ

И 77 Иржак В. И. Основы кинетики формирования полимеров : учебное пособие для СПО / В. И. Иржак. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 440 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5828-8

Изложены основы кинетики формирования высокомолекулярных соединений, включая методы количественного и качественного описания химического, топологического и надмолекулярного уровней структуры.

Пособие предназначено для студентов старших курсов, обучающихся в колледжах и техникумах химического и химико-технологического профиля по направлению «Химические технологии».

УДК 678

БК24.7я723

Рецензенты:

Р. Я. ДЕБЕРДЕЕВ — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Казанского национального исследовательского технологического университета;

М. Е. СОЛОВЬЕВ — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений Ярославского государственного технического университета;

А. А. ИЛЬИН — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии органических покрытий Ярославского государственного технического университета.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

Российская академия наук
БИБЛИОТЕКА
НАУЧНОГО ЦЕНТРА
в Черноголовке

© Издательство «Лань», 2020

© В. И. Иржак, 2020

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Введение.	
Принцип структурной кинетики	9

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Глава первая

Основы химической кинетики	15
1.1. Порядок реакции	15
1.2. Кинетика сложных реакций	18
1.2.1. Последовательные реакции	18
1.2.2. Параллельные реакции	22
1.2.3. Автокаталитические реакции	28

Глава вторая

Реагенты и активные центры	32
2.1. Мономеры и функциональные группы	32
2.1.1. Соединения с винильной группой	33
2.1.2. Циклические мономеры	36
2.1.3. Соединения с другими функциональными группами	38
2.2. Активные центры	40
2.2.1. Радикалы	40
2.2.2. Анионы	64
2.2.3. Катионы	77
2.2.4. Активные центры координационной полимеризации	83

Глава третья

Кинетика реакций конденсации	91
3.1. Реакции гидроксильных групп	91
3.1.1. Этерификация	91
3.1.2. Уретанообразование	93
3.2. Реакции эпоксидных групп	95
3.3. Click-реакции	97

Глава четвертая

Кинетические принципы формирования полимеров	101
4.1. Кинетические типы реакций роста цепи	101
4.2. Среда как кинетический фактор	104
4.2.1. Роль вязкости	105
4.2.2. О надмолекулярной структуре жидких смесей	107
4.2.3. Связь кинетики полимеризации с надмолекулярной организацией исходных систем	111

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

Глава пятая

Типы топологической структуры	119
5.1. Линейные полимеры	119
5.2. Циклические полимеры	123
5.3. Разветвленные полимеры	125
5.4. Сетчатые полимеры	128

Глава шестая

Кинетика образования линейных и циклических полимеров	130
6.1. Поликонденсация	130
6.1.1. Поликонденсация однотипных по функциональным группам реагентов	130
6.1.2. Поликонденсация разнотипных по функциональным группам реагентов	142
6.2. Полимеризация	149
6.2.1. Живая полимеризация	149
6.3. Сополимеризация	186
6.3.1. Кинетика сополимеризации и состав сополимера	187

6.3.2. Распределение компонентов по цепи сополимера	192
6.4. Циклизация линейных полимеров	196
6.5. Полимеризация с обрывом цепи (радикальная полимеризация)	200
6.5.1. Классический механизм (неизменность кинетических констант в процессе полимеризации)	201
6.5.2. Изменение кинетических констант в процессе полимеризации	204

Глава седьмая

Кинетика формирования разветвленных полимеров	216
7.1. Полимеры типа нерегулярных деревьев Кейли	216
7.1.1. Реакция передачи цепи на полимер	216
7.1.2. Сверхразветвленные полимеры	226
7.2. Полимеры с определенной архитектурой (регулярные деревья Кейли)	284
7.2.1. Сополимеризация с использованием макрономеров (grafting through)	284
7.2.2. Дивергентный способ синтеза (grafting from), принцип «core first» (исходя из корня)	288
7.2.3. Конвергентный способ синтеза (grafting onto), принцип «arms first» (сначала ветви)	293
7.3. Дендримеры и дендроны	299
7.3.1. Дивергентный и конвергентный синтезы	300
7.3.2. Дендритные полимеры	312

Глава восьмая

Критическая конверсия	315
8.1. Принципы расчетов гель-точки	315
8.2. Процессы поликонденсации	317
8.2.1. Статистические методы	317
8.2.2. Концепция блоков связей	322
8.2.3. Кинетический подход	333
8.3. Процессы полимеризации	342
8.3.1. Живая полимеризация	345
8.3.2. Полимеризация с обрывом цепи	362

Глава девятая

Сетчатые полимеры	368
9.1. Процессы полимеризации	368
9.1.1. Трехмерная радикальная полимеризация	368
9.1.2. Ионная и контролируемая (псевдоживая) радикальная полимеризация	380

9.2. Гелеобразование в процессах поликонденсации	385
9.3. Сшивание макромолекул	396

Глава десятая

Кинетика формирования надмолекулярной структуры	401
10.1. Роль автокатализа	401
10.2. Фазовое разделение в отверждающихся полимер-олигомерных системах	403
10.2.1. Основные представления о фазовом распаде	403
10.2.2. Фазовый распад в условиях протекания химической реакции	407
10.3. Взаимопроникающие сетки	412
10.3.1. Одновременные ВПС	413
10.3.2. Последовательные ВПС	418
Заключение	424
Литература	427
К части I	427
К части II	428
Монографии для углубленного изучения	434

Вадим Исакович ИРЖАК

ОСНОВЫ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Стоярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 386-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-80, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 22.07.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 23,10. Тираж 80 экз.

Заказ № 768-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.