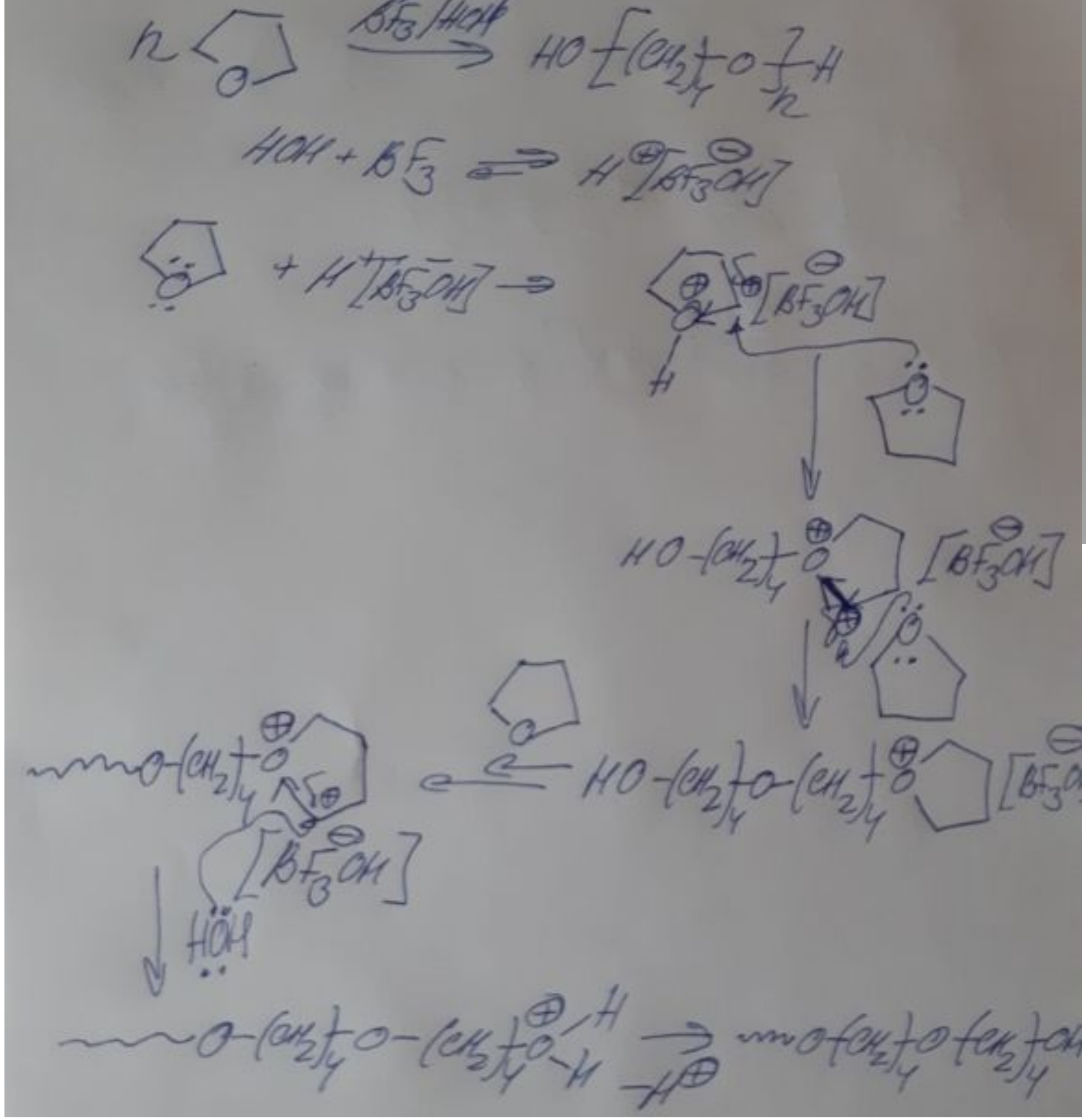
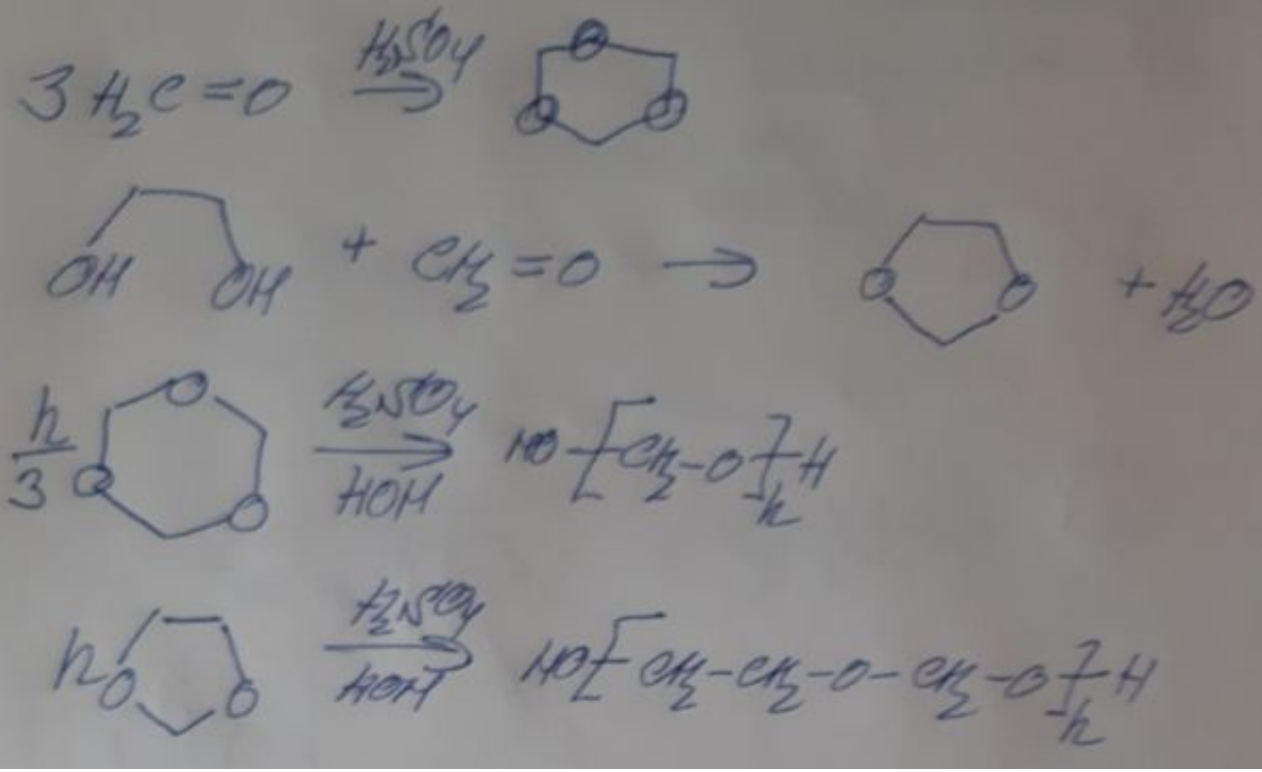
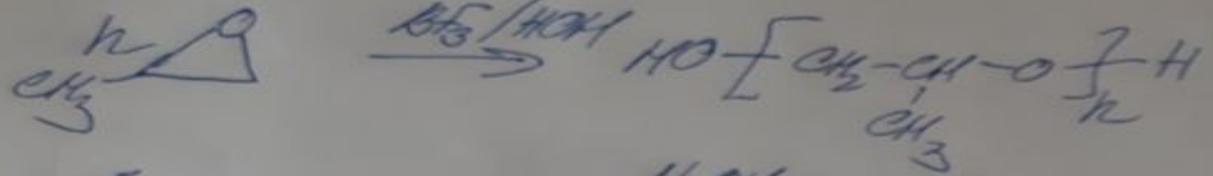
Полимеризация циклических простых эфиров



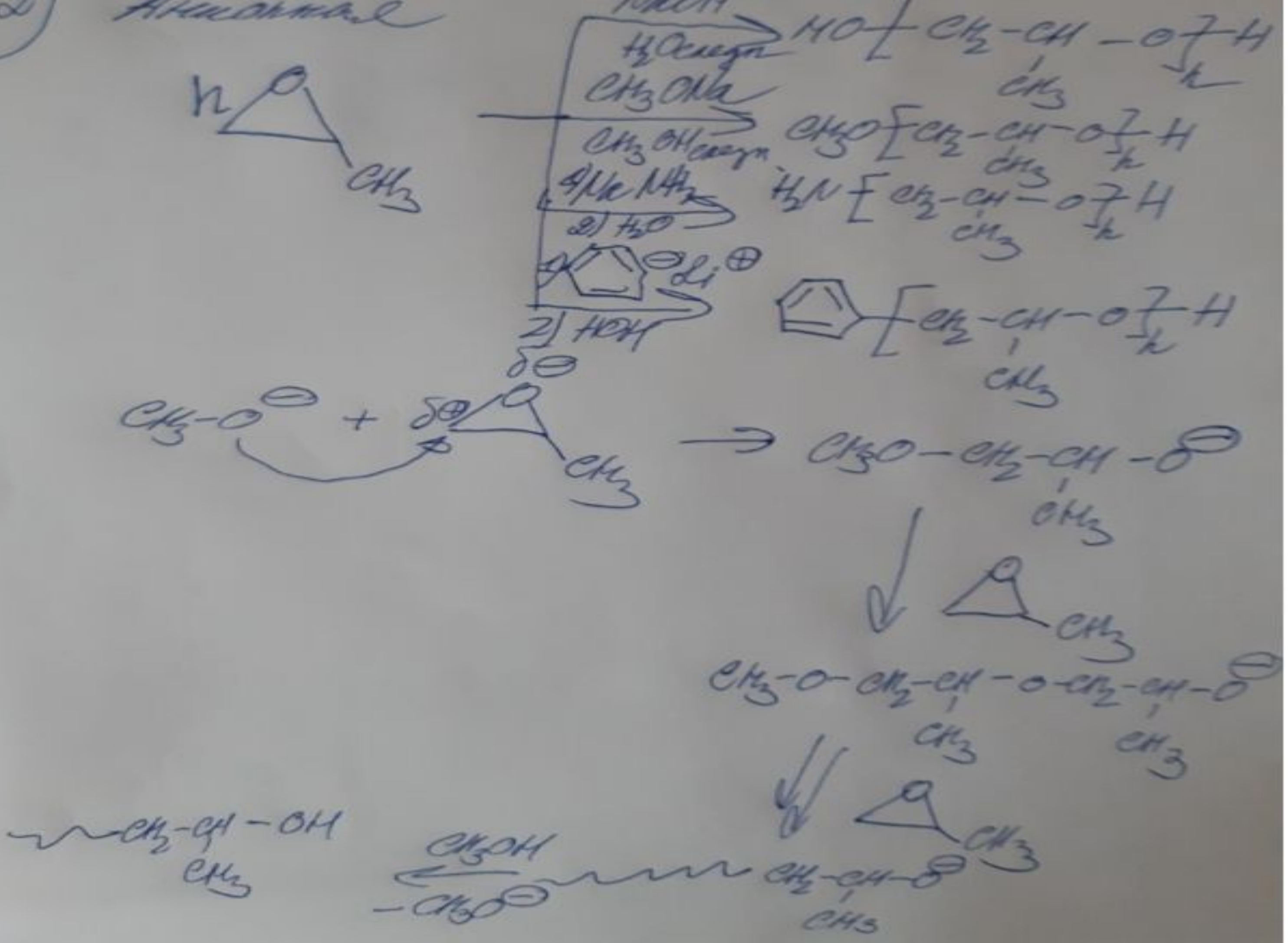


Полимеризация эпоксидов

1) Катионная

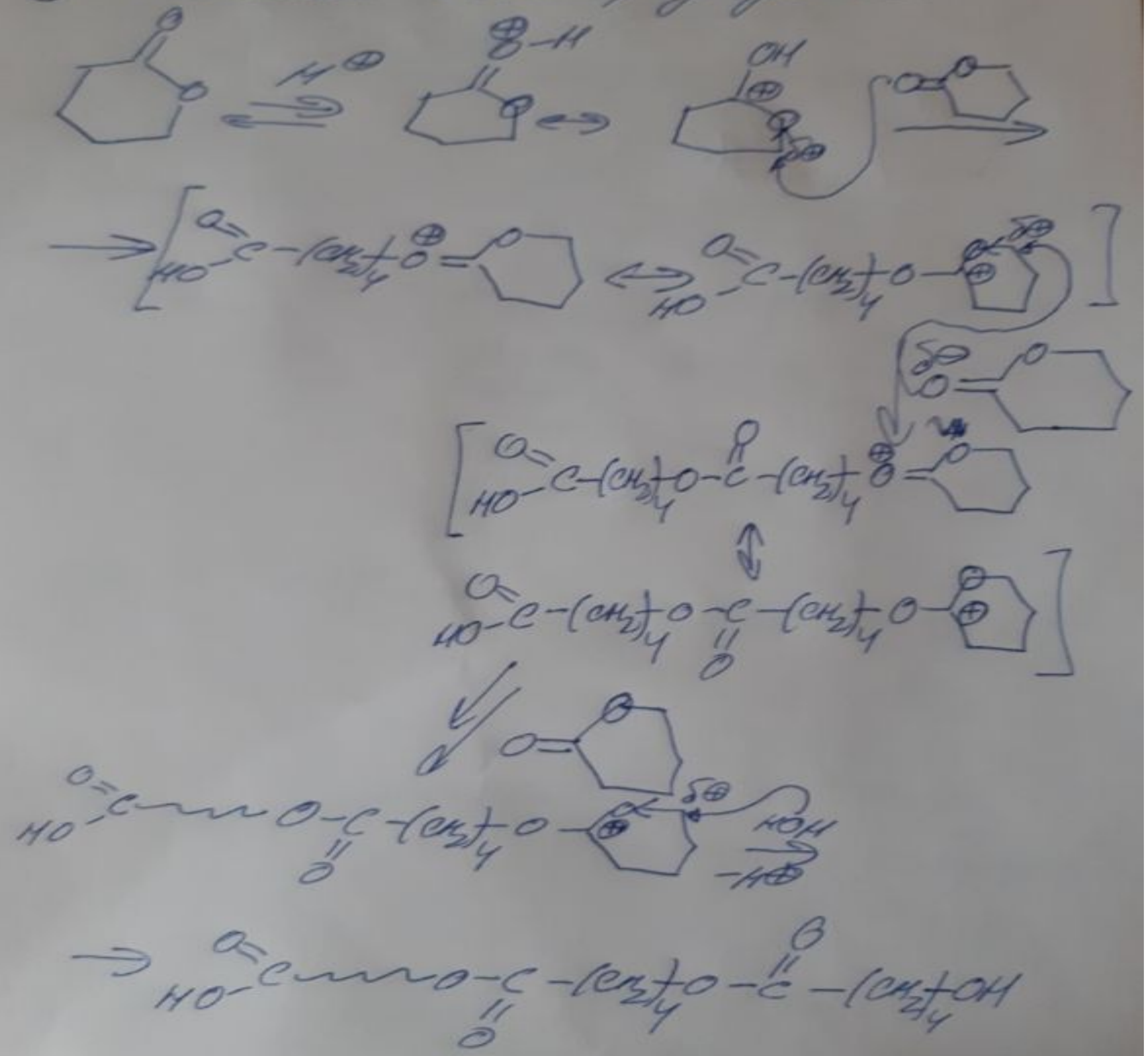


2) Анионная

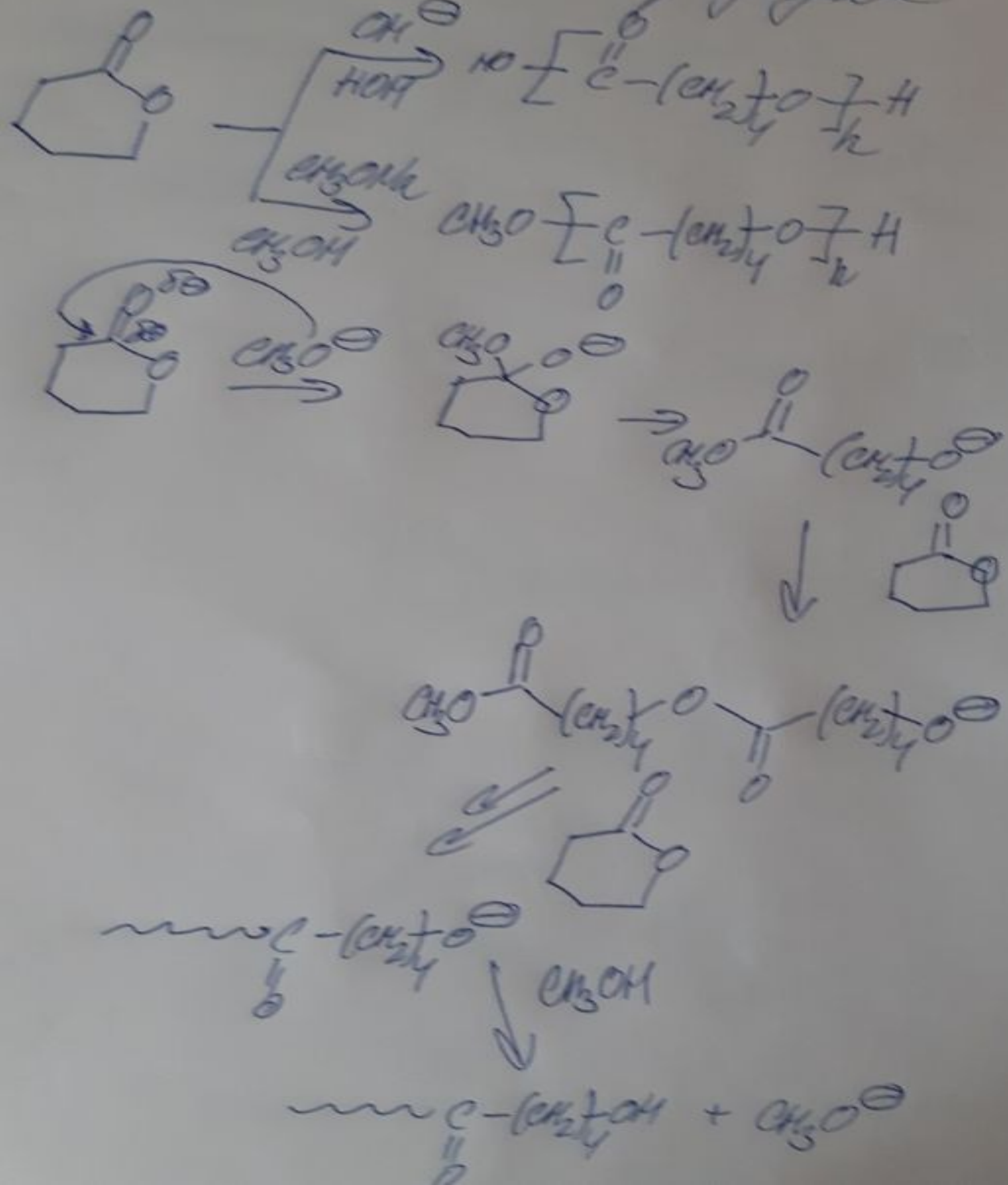


Полимеризация лактонов

б) Катионная полимеризация

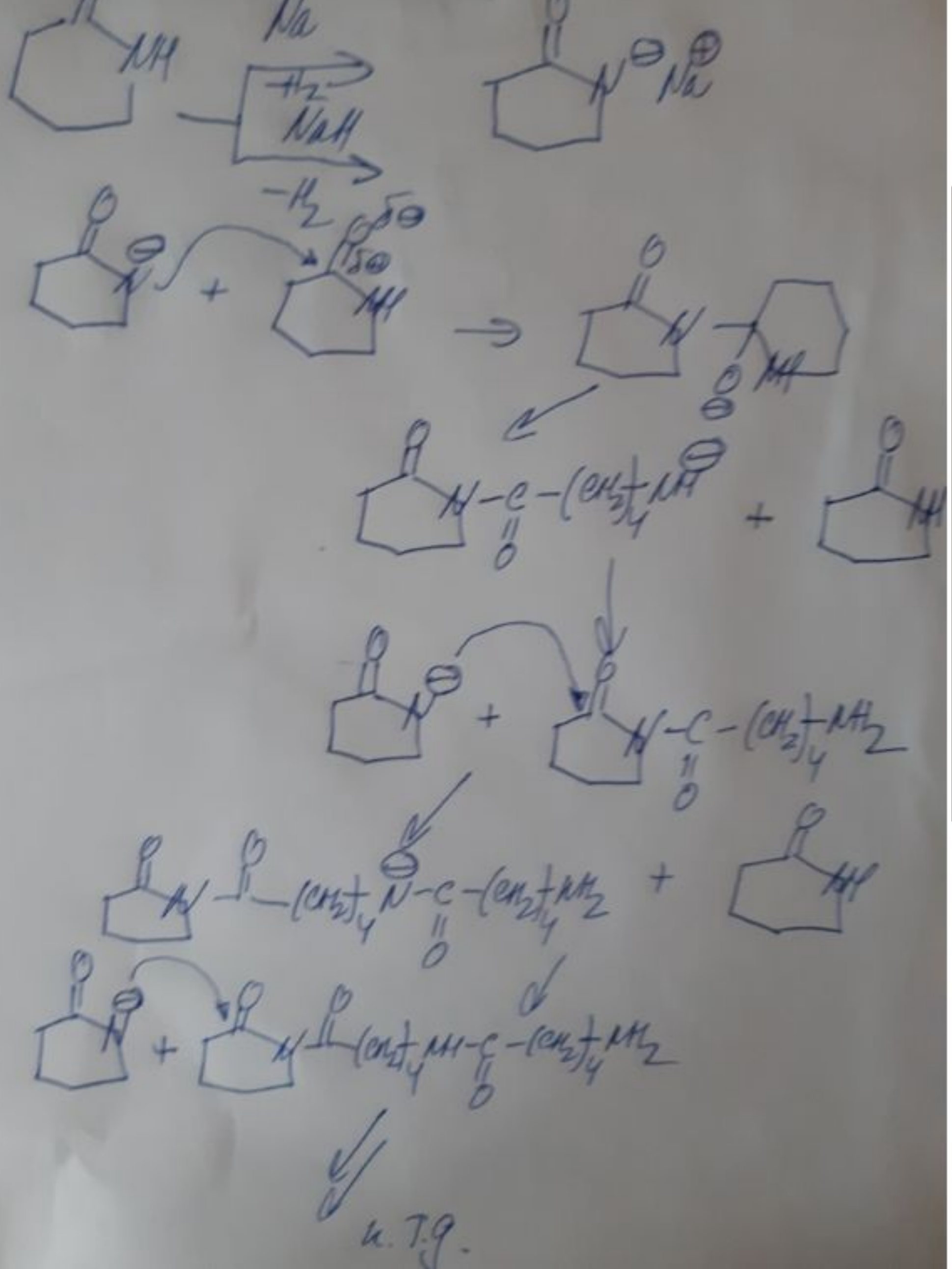


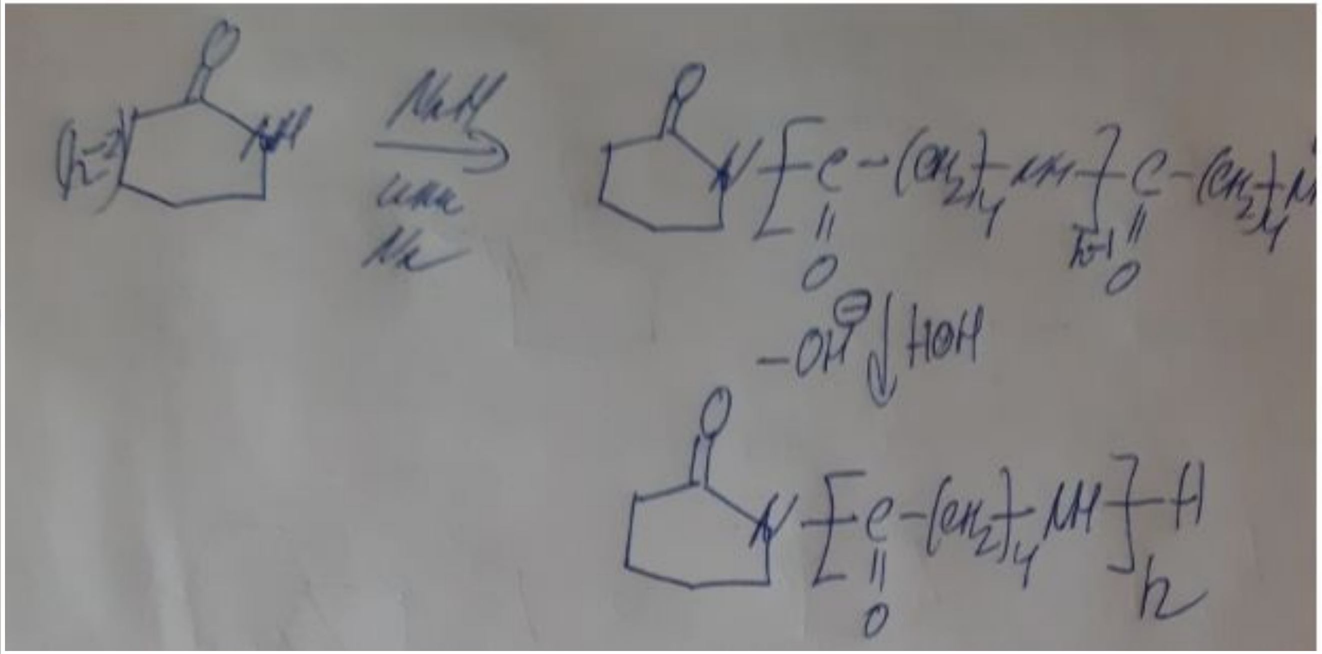
2) Анионная полимеризация



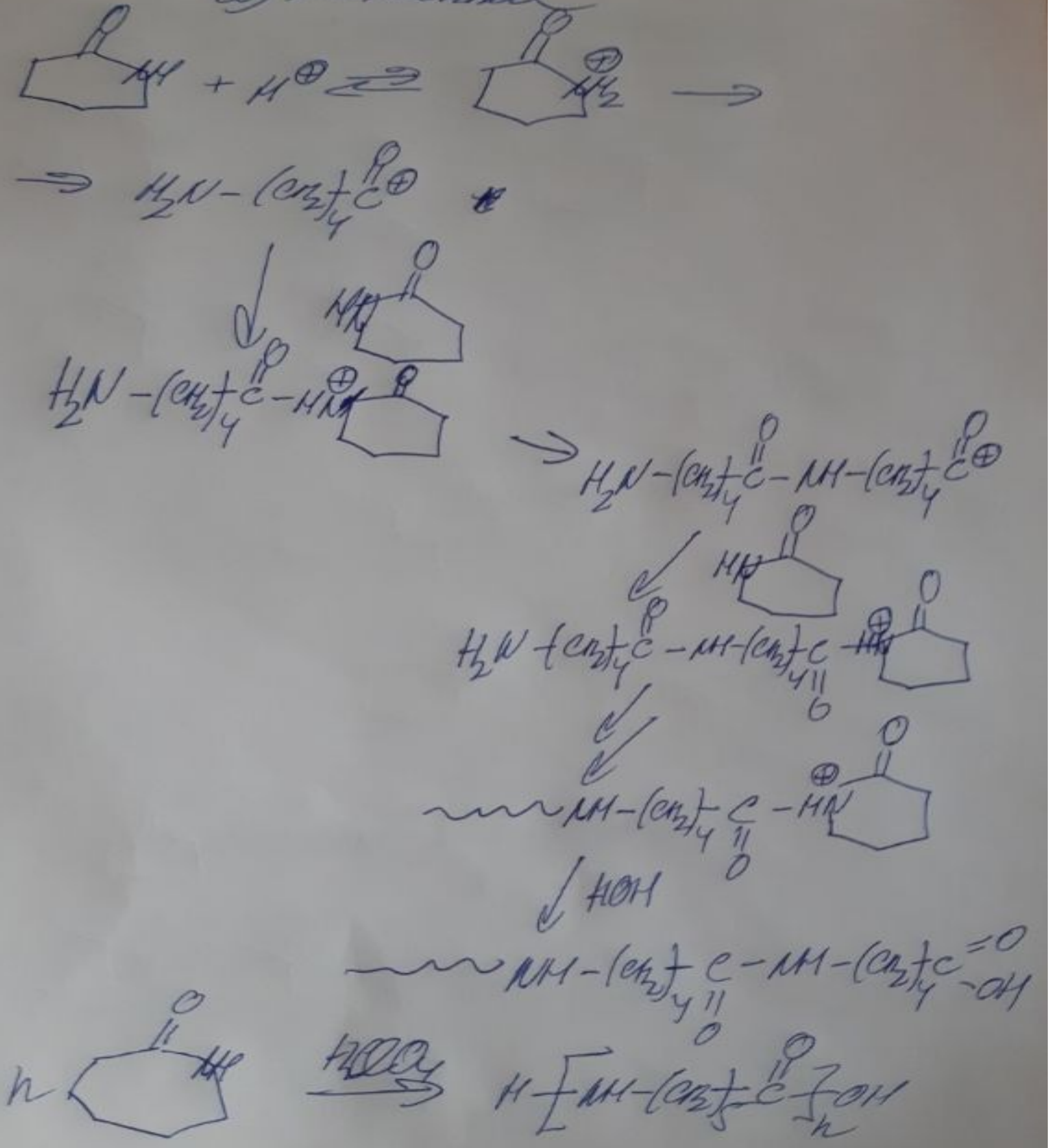
Полимеризация лактамов

1) Анионная



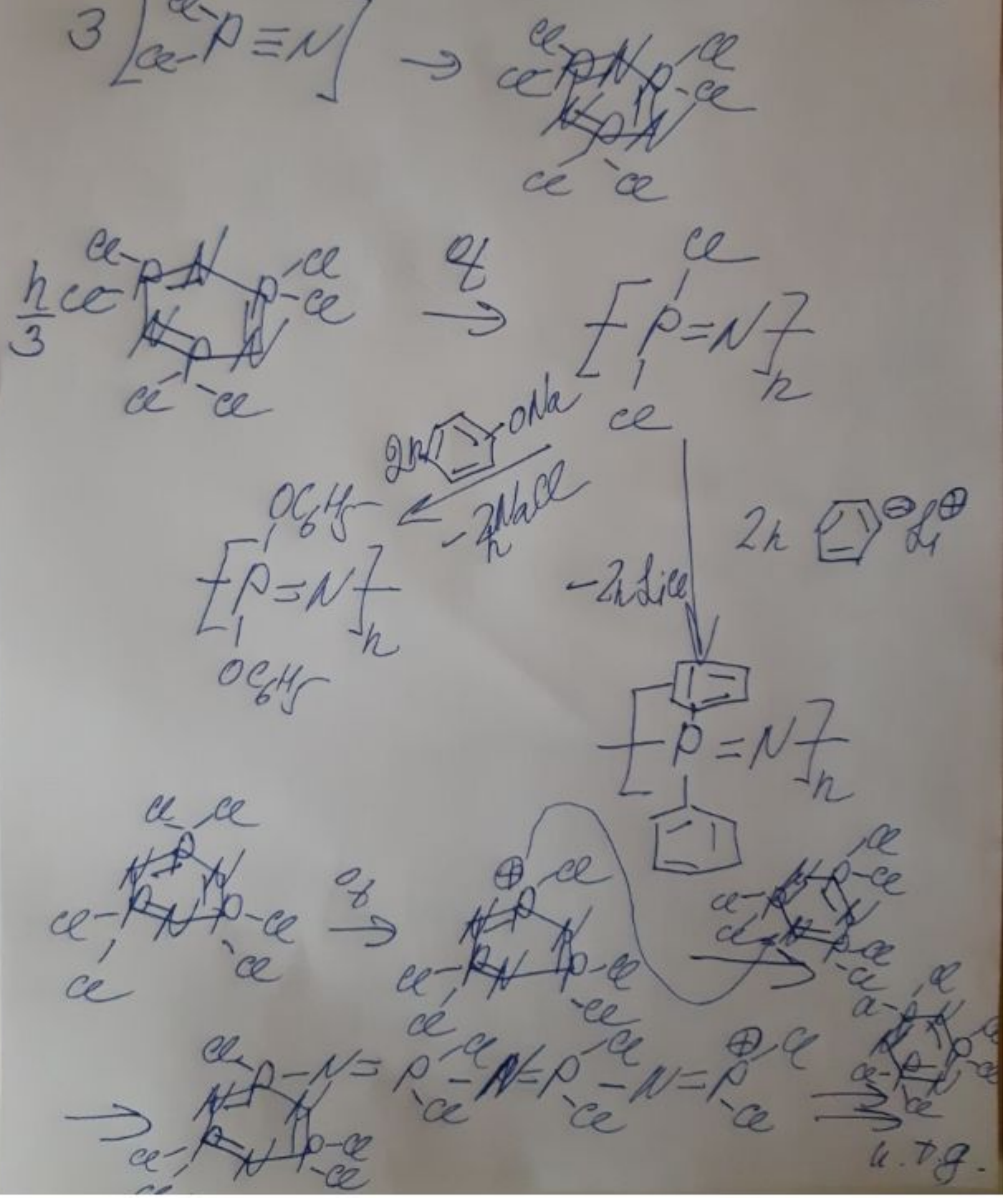


2) Катионная

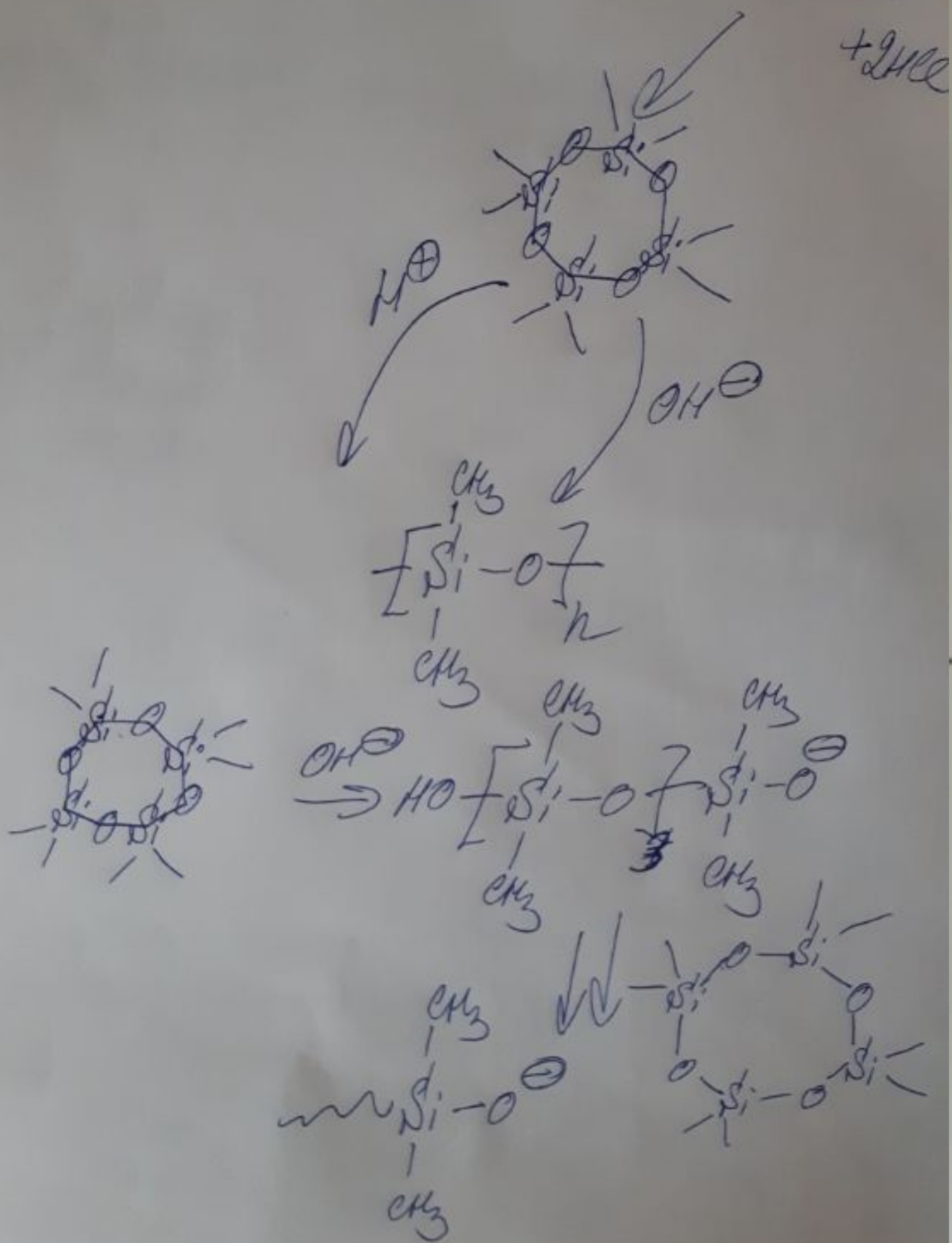


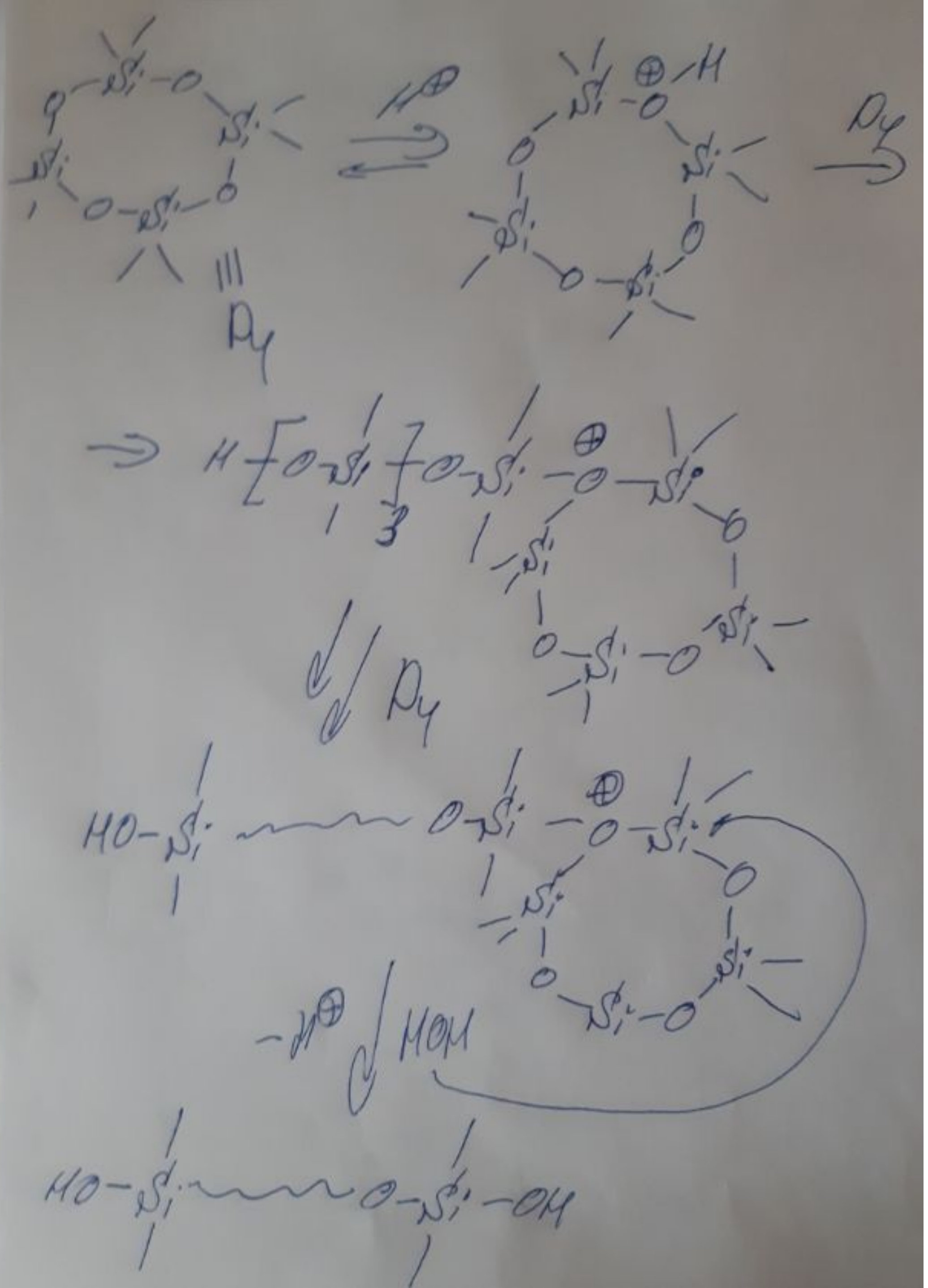
Синтез фосфазенов

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow Cl_2P\equiv N + 4HCl$$



$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2HOH \rightarrow [(CH_3)_2Si(OH)_2] + 2HCl$$





Сополимеризация:

$$CH_2{=}\underset{X}{CH} + CH_2{=}\underset{Y}{CH} \xrightarrow{In} -CH_2-\underset{X}{CH}-\ldots-CH_2-\underset{Y}{CH}-$$

Уравнение состава сополимера

$$\sim M_1^{*} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1-M_1^{\bullet}$$

$$\sim M_1^{*} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1-M_2^{\bullet}$$

$$\sim M_2^{*} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2-M_1^{\bullet}$$

$$\sim M_2^{*} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2-M_2^{\bullet}$$

$$\begin{cases} -\dfrac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^{*}][M_1] + k_{21}[M_2^{*}][M_1] & (1) \\ -\dfrac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^{*}][M_2] + k_{22}[M_2^{*}][M_2] & (2) \\ k_{12}[M_1^{*}][M_2] = k_{21}[M_2^{*}][M_1] & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{d[M_1]}{d[M_2]} = \dfrac{k_{11}[M_1^{*}][M_1] + k_{21}[M_2^{*}][M_1]}{k_{12}[M_1^{*}][M_2] + k_{22}[M_2^{*}][M_2]} \\ k_{12}[M_1^{*}][M_2] = k_{21}[M_2^{*}][M_1] \end{cases}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}\frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}\frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} = \frac{1 + r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2\frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}}{1 + r_2\frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{\frac{1}{[M_2]}\left(r_1[M_1] + [M_2]\right)}{\frac{1}{[M_1]}\left(r_2[M_2] + [M_1]\right)}$$

$$\boxed{\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}\frac{(r_1[M_1] + [M_2])}{(r_2[M_2] + [M_1])}}$$

При малых конверсиях мономера (до 15%)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \approx \frac{F_1}{F_2}$$

F_1, F_2 - мольные доли остатков мономеров 1 и 2, вошедших в состав сополимера

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1}{f_2}\frac{(r_1 f_1 + f_2)}{(r_2 f_2 + f_1)}$$

f_1, f_2 - мольные доли мономеров 1 и 2 в мономерной смеси.

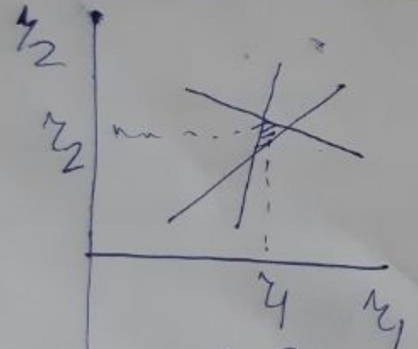
Определение констант сополимеризации r_1 и r_2

1) Метод Майо-Льюиса!

$$r_2 f_2 + f_1 = \frac{f_1 F_2}{f_2 F_1}(r_1 f_1 + f_2)$$

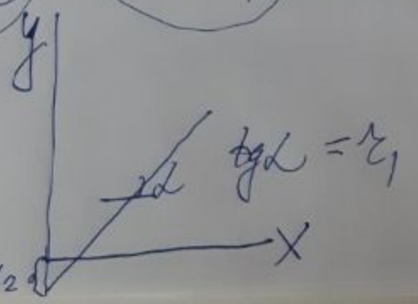
$$r_2 f_2 + f_1 = \frac{f_1^2 F_2}{f_2 F_1} r_1 + f_1\frac{F_2}{F_1}$$

$$\boxed{r_2 = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2\frac{F_2}{F_1} r_1 + \frac{f_1}{f_2}\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right)}$$

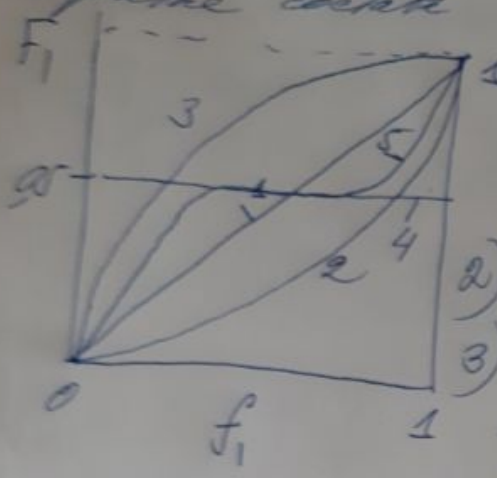


2) Метод Файнемана-Росса

$$\underbrace{\frac{f_1}{f_2}\left(1 - \frac{F_2}{F_1}\right)}_{y} = \underbrace{\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2\frac{F_2}{F_1}}_{x} r_1 - r_2$$



Кривые состава сополимера



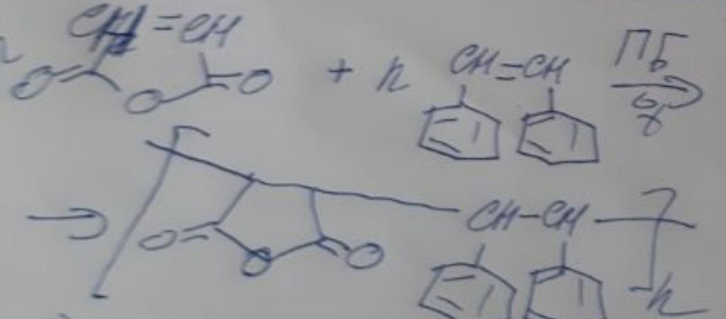
1) $r_1 = r_2 = 1$ – идеальная азеотропная сополимеризация.

2) $r_2 > 1$; $r_1 < 1$

3) $r_1 > 1$; $r_2 < 1$

$r_1 \cdot r_2 \approx 1$ – идеальная сополимеризация (характерна для ионной сополимеризации)

4) $r_1 = r_2 = 0$ – чередующаяся сополимеризация.



5) $r_1 < 1$; $r_2 < 1$ – с тенденцией к чередованию (характерные для радикальной сополимеризации)

6) $r_1 > 1$; $r_2 > 1$ – микроблочные сополимеры.

7) $r_1 \gg 1$; $r_2 \gg 1$ – гомополимеризация.