

6-дәріс

Аты. Макромолекулалардың түзілуінің сатылы үдерістері. Поликонденсация. Поликонденсацияның кинетикасы және механизмі.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- поликонденсацияның негізгі түрлерін тұжырымдау
- поликонденсациялық процестердің сатыларын тізбелеу
- поликонденсация реакцияларын жүзеге асыру әдістерін сипаттау; әрқайсысының артықшылықтары мен кемшіліктері
- тепе-тең поликонденсация кезінде негізгі жағымсыз реакцияларды ретке келтіру

Дәрістің мазмұны: Макромолекулалардың түзілуінің сатылы процестері. Макромолекулалардың түзілуінің сатылы процестері. Поликонденсация. Функционалды топтардың реакциялық қабілеттіліктері. Гомо- және гетерополиконденсация. Полиамидтердің, полиэфирлердің, фенолформальдегидті полимерлер синтезі.

Сынақ сұрақтары:

Макромолекулалардың сатылы өсу реакцияларының негізгі механизмдерін атаңыз.

Жалпы түрде полиамидтеу реакциясының тепе-теңдік константасын жазыңыз.

Поликонденсация процесінің негізгі кезеңдері қандай?

Тепе-теңдік поликонденсациясымен полиэфирлер (полиамидтер, фенолформальдегид) синтезі кезіндегі реакциясын жазыңыз.

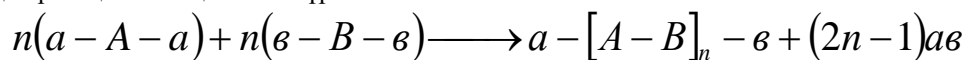
Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ униv, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

Макромолекулалардың түзілуінің сатылы үдерістері. Поликонденсация. Поликонденсацияның кинетикасы және механизмі.

Поликонденсация деп көп функционалды қосылыстардың функционалды топтарының әрекеттесуінен жоғары молекулалы қосылыстар түзілу реакцияларын айтады. Түзілген макромолекулалардың соңында әрқашан функционалды топтар болады. Поликонденсация реакциясының нәтижесінде әрқашан төменгі молекулалық қосалқы заттар бөлініп шығады, сондықтан түзілген полимердің құрамы алғашқы мономердің құрамынан өзгеше келеді. Кейде төменгі молекулалық қосылыс бөлінбейтін де жағдай болады, бірақ ол реакциялардың барлық жүру заңдылықтары поликонденсациялауға тән.

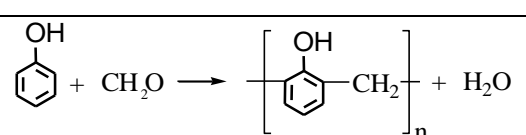
Түзілген макромолекулалардың соңында әрқашан еркін функционалдық топ болады. Поликонденсация реакциясының жалпы түрі:



a, b – функционалдық топтар; ab – төмен молекулалық қосылыс.

1-кесте

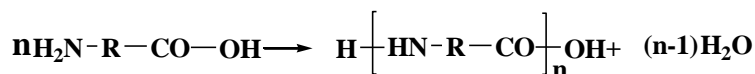
Конденсация тәсілімен алынатын полимерлер

Полимер	Сипаттамалы байланыс	Алыну реакциясы
Полиамид	$-CO-NH-$	$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R'-COOH \longrightarrow H-(NH-R-NHCO-R'-CO-)_n-OH + H_2O$
Күрделі полиэфир	$-CO-O-$	$HO-R-OH + HOOC-R'-COOH \longrightarrow HO-(R-OCO-R'-COO-)_n-H + H_2O$
Полиуретан	$-O-CO-NH-$	$HO-R-OH + OCN-R'-NCO \longrightarrow (-O-R-OCO-NH-R'-NH-CO-)_n$
Полисилоксан	$\begin{array}{c} \\ -Si-O- \\ \end{array}$	$Cl-SiR_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HO-SiR_2-OH \longrightarrow HO-(SiR_2-O-)_n-H + H_2O$
Фенолформальдегид полимері	$-Ar-CH_2-$	
Полиацеталь	$\begin{array}{c} -O-CH-O- \\ \\ R \end{array}$	$R-CHO + HO-R'-OH \longrightarrow (R-CHO-R'-O)_n + H_2O$

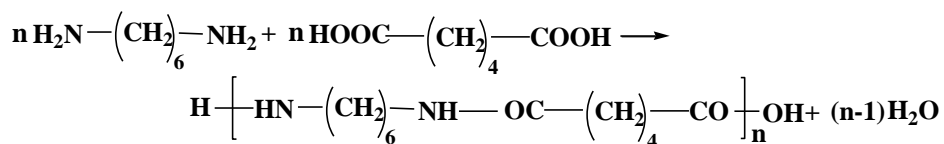
Полимерлерді поликонденсация тәсілімен алу үшін әртүрлі химиялық реакциялар пайдаланылады: этерификациялау, амидтеу, уретандау, ароматикалық алмасу реакциясы және т.б.

3.1. Поликонденсация реакцияларының жіктелуі

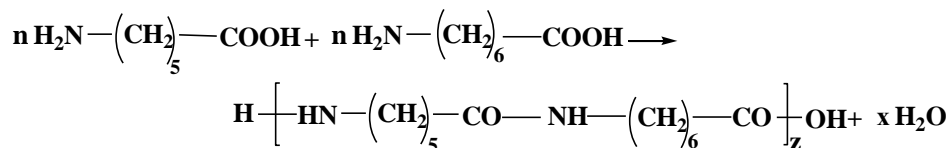
1. Егер реакцияға мономердің бір түрі ғана қатысса, олар гомополиконденсациялау реакциясы деп аталады. Мысалы, аминқышқылдан полиамидті алу реакциясы:



2. Егер поликонденсация реакциясына екі мономер қатысып, олардың функционалдық топтары бір-бірімен әрекеттессе, олар гетерополиконденсациялау реакциясы деп аталады. Мысалы, гексаметилендиамин мен адипин қышқылынан полигексаметиленадипин-амид алынады:



3. Егер поликонденсациялауға екі немесе одан да көп бір типтес мономерлер қатысса, олар *сополиконденсациялау* деп аталады. Мысалы, аминаокапрон және аминознант қышқылдары:



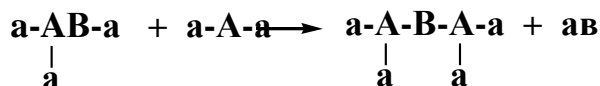
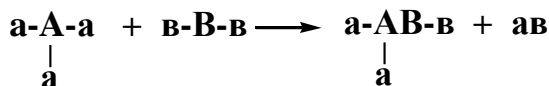
4. Түзілген полимерлердің құрамына қарай сызықты және торланған (үш өлшемді) деп бөлінеді. Егер поликонденсацияға тек бифункционалды мономер түссе, онда сызықты макромолекула түзіледі. Мұны *сызықты поликонденсациялау* деп атайды:



немесе



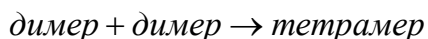
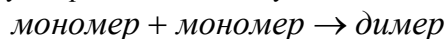
Егер поликонденсациялауға үш немесе одан да көп функционалды тобы бар мономерлер қатысса, алдымен, тармақталған, содан кейін торланған макромолекулалар түзіледі. Бұл *тармақталған* не *торланған поликонденсациялау* деп аталады.



Полимерлеу және поликонденсациялау реакцияларының айырмашылықтары:

Полимерлеу	Поликонденсациялау
1. Тізбекті процесс	1. Процесс біртіндеп (сатылап) жүреді.
2. Мономер молекулалары белсенді орталық, иондық не радикалық механизммен тізбектеліп қосылады	2. Алмасу механизмі (яғни жүйеде алынған затты әрбір сатыда алып зерттеуге болады)
3. Қайтымсыз.	3. Қайтымды болуы мүмкін
4. Төмен молекулалық қосылыс бөлінбейді	4. Төмен молекулалық қосылыс бөлінеді
5. Полимер құрылымы мономер құрылымына сәйкес	5. Полимер құрылымы мономер құрылымына сәйкес келмейді
6. Мономер молекулалары процестің соңында жойылады	6. Мономер молекулалары процестің бас кезінде жойылады
7. Орташа молекулалық масса конверсияға байланысты емес	7. Орташа молекулалық масса конверсияға байланысты. Жоғары молекулалық полимер жоғары конверсия болғанда ғана түзіледі

Поликонденсация реакциясы жүргенде полимердің молекулалық массасы біртіндеп өсе береді, себебі поликонденсация сатылап жүреді. Поликонденсацияның бір ерекшелігі мономердің полимер құрылғанша жойылуы. Бұл жағдайдың болуы төмендегідей сызбамен түсіндіріледі.



және т.б.

Сондықтан поликонденсацияның жалпы жылдамдығы осы реакциялардың жылдамдықтарының қосындысымен белгіленеді.

Поликонденсацияның тағы бір ерекшелігі реакциялық қоспада қандай да екі молекула болса, олар бір-бірімен әрекеттесе береді. Поликонденсациялау бойынша алынған полимерлердің молекулалық массасы жоғары болады, яғни > 5000-10000.

Поликонденсациялау реакциясына әсер ететін маңызды факторлардың бірі – алғашқы қосылыстардың тазалығы мен олардың стехиометрлік қатынасы. Алынатын полимердің молекулалық массасын бағыттап отыру үшін процеске монофункционалды қосылыстар қосып жүргізу керек немесе бір реагенттің мономері көбірек болуы тиіс. Тағы бір маңызды фактор – температура. Бұл реакцияның жылдамдығы төмен, сондықтан реакцияны жоғары температурада (150-200°C) жүргізу қажет.

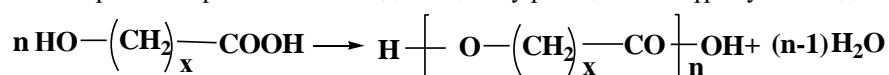
Поликонденсациялау реакциясына мономер ретінде екі немесе одан да көп функционалды топтары бар қосылыстар қолданылады (ОН, NH₂, OR, Cl, COOH, COOR, COCl, SiOH және т.б.). Ол қосылыстарды төмендегідей топтарға бөлуге болады:

Сипаттамалы буын	Функционалды топтар	Мономер
—R—O—R'— жай полиэфирлер	-ОН HO-	гликоль-гликоль
	-OMe OH-	алкоголят-гликоль
	-ОН Cl-	гликоль-дихлорэтан
—R—C(=O)—O— күрделі полиэфир	-COOH HO-	дикарбон қышқылы-гликоль
	-COOR HO-	дикарбон қышқылының диэфиі - гликоль
	-COCl HO-	дикарбон қышқылының дихлорангидридi-гликоль
—HN—C(=O)—R— полиамид	-NH ₂ HOOC-	диамин-дикарбон қышқылы
	-NH ₂ ClOC-	диамин-дикарбон қышқылының дихлорангидридi

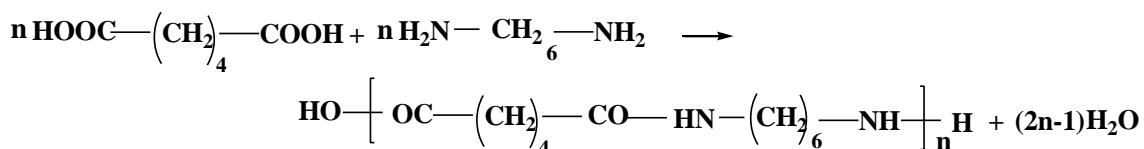
Бифункционалды мономерлерді үш топқа бөлуге болады:

1. Бір-бірімен әрекеттесе алатын функционалды топтары бар мономерлер. Мысалы: окси қышқылдары HO-R-COOH; аминокарбон қышқылдары H₂N-R-COOH.
2. Бір-бірімен әрекеттесе алмайтын бірдей функционалды топтары бар мономерлер. Мысалы, диаминдер H₂N- R-NH₂; дикарбон қышқылдары COOH-R-COOH.
3. Бір-бірімен әрекеттесе алатын бірдей функционалды топтары бар мономерлер. Мысалы, гликоль HO-R-OH.

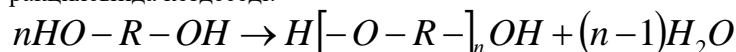
1. Бірінші топта бір мономер алып поликонденсациялау реакциясын жүргізуге болады.



2. Екінші топта реакцияға екі мономер түсуі қажет.



3. Бұл негізінен үшінші топта бірдей функционалды тобы бар бір мономер реакцияға түсуі жай полиэфирлерді синтездеу реакциясында кездеседі:



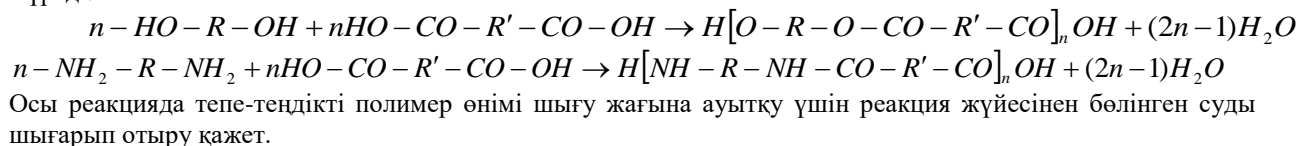
3.2. Поликонденсациялаудың термодинамикасы

Поликонденсациялау кезінде сызықты макромолекуламен бірге қосалқы өнім, төмен молекулалы қосылыстар түзіледі. Сондықтан поликонденсация екі типті болады.

- 1) тепе-теңді (қайтымды) поликонденсация;
- 2) тепе-теңсіз (қайтымсыз) поликонденсация.

Бұл екеуінің айырмашылығы – қайтымды поликонденсация кезінде реакция кері жүруі мүмкін, яғни түзілген полимер төменгі молекулалы қосылыспен әрекеттеседі де полимер тізбегі бұзылады.

Мысалы, полиэфирді немесе полиамидті алу реакциялары. Дикарбон қышқылы жылытқан кезде жүреді:



3.3. Поликонденсациялау реакциясының механизмі мен кинетикасы

Негізінен, қайтымды поликонденсациялау қарастырылады және келесі шарттар орындалады деп есептеледі: функционалды топтардың реакциялық қабілеттілігі молекуланың өлшеміне және реакциялық ортаның тұтқырлығына байланысты емес деп ұйғарылады.

Сызықты поликонденсациялаудың жылдамдығы бір функционалды топтың (C_a , C_b) концентрациясының өзгеруімен анықталады:

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

$$[C_a] = [C_b] = [C] \text{ деп ұйғарып,}$$

$$-\frac{d[C_0]}{dt} = k[C]^2 \quad (2)$$

теңдеуі жазылады. Осы теңдеу интегралданып,

$$kt[C_0] = \frac{g}{1-g} \quad (3)$$

теңдеуі алынады. Мұндағы $g = \frac{C_0 - C}{C_0}$; C_0 , C – функционалды топтардың бастапқы және соңғы

концентрациялары.

Бұл теңдеу қайтымсыз реакцияларға тән, ал қайтымды реакцияның бастапқы кезеңінде қолдануға болады.

Осы екі реакциялардың кинетикалық сипаттамасында едәуір айыр-машылық бар: қайтымды реакцияның жылдамдықтары төмен $K=10^{-3}-10^{-5}$ л/моль·с, ал активтендіру энергиясы 80-120 кДж/моль жоғары болады. Реакция экзотермиялық және эндотермиялық болуы мүмкін.

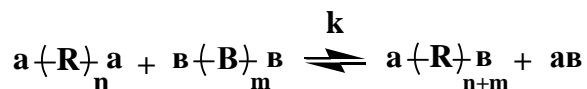
Поликонденсациялау процесі келесі механизм бойынша жүреді:

1. Белсенді орталықтың түзілуі;

2. Белсенді орталықтың бір-бірімен әрекеттесуінің нәтижесінде макромолекуланың құрылуы. Осы процесс полимердің негізгі қасиеттеріне: молекулалық массасына, құрылымына және т.б. әсер етеді.

3. Деактивация – шеткі функционалды топтардың физикалық фактордың нәтижесінде (тұтқырлықтың жоғарылауы, полимердің тұнбаға түсуі) белсенділік қабілеттерінің төмендеуі.

Сызықты конденсациялау реакциясының жылдамдық константасы.



$$k = \frac{[a \left(R \right)_n] [ab]}{[a \left(R \right)_n] [b \left(B \right)_m]} \quad (4)$$

Ал k Гиббс энергиясымен төмендегі теңдеу бойынша байланысқан.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

егер $k \approx 10 - 10^2$ болса, қайтымды реакция жүреді;

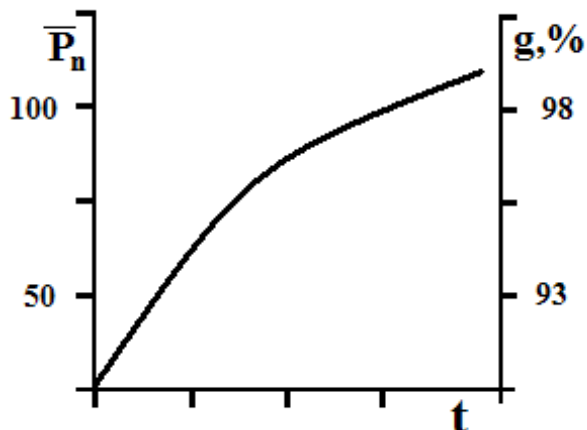
егер $k > 10^3$ – қайтымсыз реакция жүреді.

Қайтымсыз реакцияның жылдамдығы жоғары $K=10^5$ л/моль·с, ал активтендіру энергиясы төмен 80-40 кДж/моль болады. Бұл реакция тек экзотермиялық түрде жүреді.

Поликонденсациялану дәрежесі келесі теңдеумен сипатталады:

$$\bar{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-g} = 1 + k[C_0]t, \quad (5)$$

сонда \overline{P}_n уақытқа байланысты тәуелділігін 15-суреттен байқауға болады.



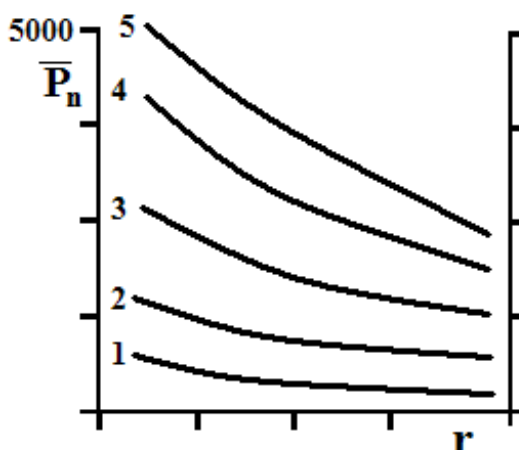
15-сурет. Поликонденсациялау мен түрлену дәрежесінің уақыттан тәуелділігі

g өскен сайын поликонденсация дәрежесі өседі, бірақ іс жүзінде $\overline{P} \sim 10^3$ болуы өте сирек кездеседі, себебі бастапқы қоспада функционалды топтардың концентрациясы бірдей болмайды. Бұл жағдайда поликонденсация тереңділігінің шекті мәні төмендегі теңдеу бойынша анықталады:

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1-r}; \quad r = \frac{C_a^0}{C_b^0};$$

онда поликонденсациялау дәрежесінің функционалды топтардың

бастапқы концентрацияларының қатынасынан тәуелділігі 16-суретпен сипатталады:



$g = 0,97$ (1); $0,98$ (2); $0,99$ (3); $0,995$ (4); $1,0$ (5).

$$r = 0,91 \quad \overline{P} = 10$$

$$r = 0,99 \quad \overline{P} = 100$$

$$r = 0,999 \quad \overline{P} = 1000$$

16-сурет. Поликонденсациялау дәрежесінің функционалды топтардың концентрацияларының қатынасынан тәуелділігі

Поликонденсациялау дәрежесінің төмен болуының тағы бір себебі монофункционалды заттардың қатысуында. Ол заттар өсіп келе жатқан тізбекпен әрекеттескенде реакциялық қабілеттілігі төмен қосылыстар түзеді. Полимердің молекулалық массасын реттеу үшін монофункционалды қосылыстардың аздаған мөлшерін реакциялық ортаға қосады.

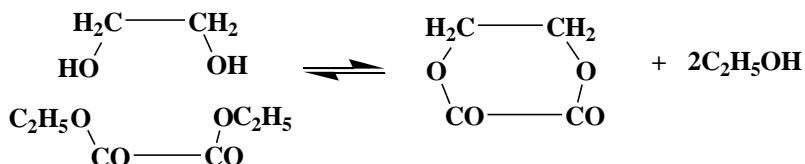
Полимердің молекулалық массасының өсуіне шек қоюдың тағы бір себебі реакцияның тепе-теңдік сипаты және бөлініп шығатын қосалқы заттардың әсерінен түзілген макромолекуланың ыдырауы болады.

Осы айтылған жағдайлар *химиялық қосалқы реакциялар* деп аталады. *Физикалық қосалқы реакциялар* – полимердің тұнбаға түсуі немесе функционалды топтардың еріткіш молекулаларымен жабылуы,

тұтқырлықтың өсуі және т.б. Химиялық қосалқы реакцияларға циклдену, деструкция реакциялары жағдайы, мысалы:



Молекулалар арасында да сақиналану реакциясы жүруі мүмкін:



Полимердің молекулалық массасын төмендететін қосалқы процестерден, мысалы, мономердің концентрациясын жоғарылатып, температураны төмендетсе, молекула ішіндегі циклденуден арылуға болады.

Поликонденсациялау дәрежесі тепе-тендік константасымен және бөлініп шығатын төмен молекулалы қосылыстың концентрациясымен:

$$\bar{P}_n = \sqrt{\frac{K}{Pa}} \quad (6)$$

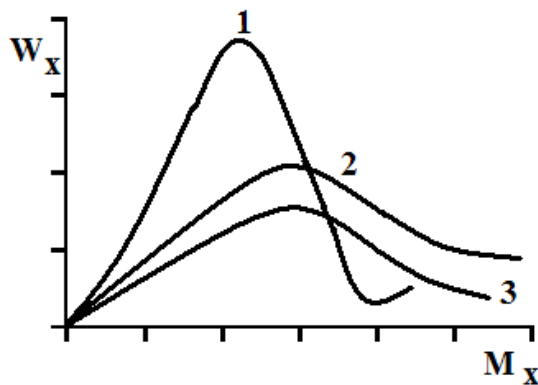
теңдеуі арқылы байланысқан. Pa – төмен молекулалық қосылыстың концентрациясы.

Яғни поликонденсациялау дәрежесі жоғары мәніне жету үшін төмен молекулалы қосылысты реакциялық ортадан мұқият бөлу керек.

Поликонденсациялық әдіспен алынған полимердің молекулалық массалық үлесін:

$$W_x = xg^{x-1}(1-g)^2 \quad (7)$$

формуласы арқылы табуға болады. Мұндағы x – поликонденсация дәрежесі; g – түрлендіру тереңділігі.



$g = 0,9$ (1); $0,95$ (2); $0,99$ (3).

17-сурет. Полимердің молекулалық үлесінің молекулалық массадан тәуелділігі

Сонымен, поликонденсациялауға келесі факторлар әсер етеді:

1. Мономердің концентрациясын өсірсек, тепе-тендік жағдайға жететін уақыт қысқарады, яғни ең үлкен молекулалық массалы полимер алынады.

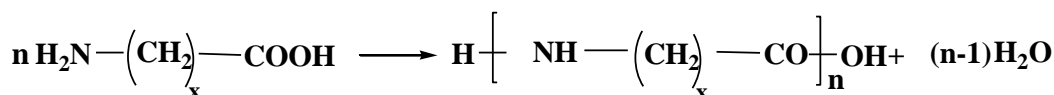
2. Температура әсері. Поликонденсация реакциясының жылдамдығы температура өскен сайын артады, бірақ температураны өсіргенде тепе-тендік жылдамдығы жоғарылап, жүйеден қосалқы заттар бөлу жеңілдейді, ол тепе-тендікті солға жылжытады, яғни полимердің молекулалық массасын арттырады.

3) Катализатордың әсері. Катализатор реакция жылдамдығын арттыра отырып, жүйені тепе-тендікке жақындатады. Егер K -концентрация үлкен болса, катализатор реакция жылдамдығын арттырады, яғни полимердің молекулалық массасы артады (өседі).

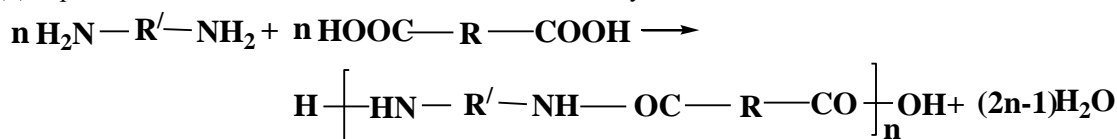
Поликонденсациялау реакцияларының кейбір маңызы бар мысалдары:

Полиамидтерді синтездеу

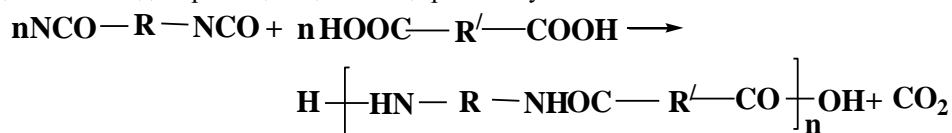
1. Аминқышқылдарды поликонденсациялау:



2. Дикарбон қышқылы мен диаминді поликонденсациялау:

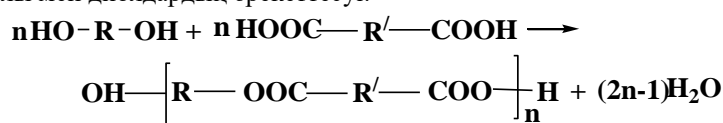


3. Диизоцианат және дикарбон қышқылының әрекеттесуі:

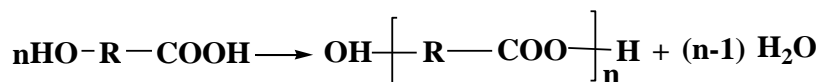


Полиэфирлерді синтездеу

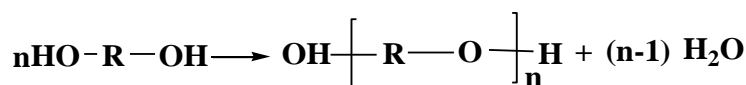
1. Дикарбонқышқылы мен диолдардың әрекеттесуі:



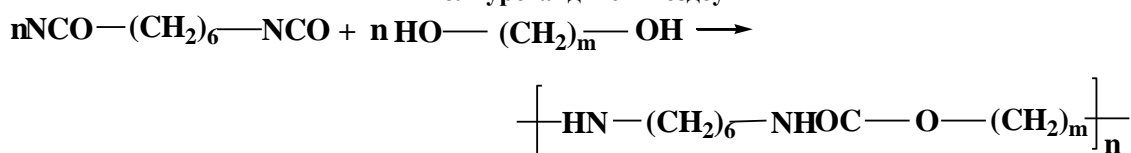
2. ω'-оксикқышқылының гомополиконденсациясы:



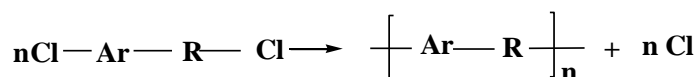
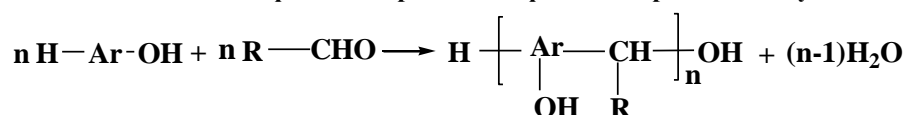
3. Диолдардың гомополиконденсациясы (жай эфирлер алынады).



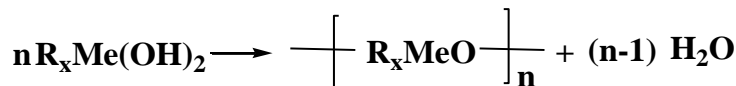
Полиуретанды синтездеу



Полиалкенилфенилендермен полифенилендерді синтездеу

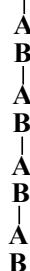
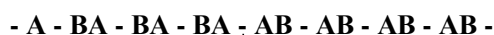


Элементорганикалық полимерлерді синтездеу



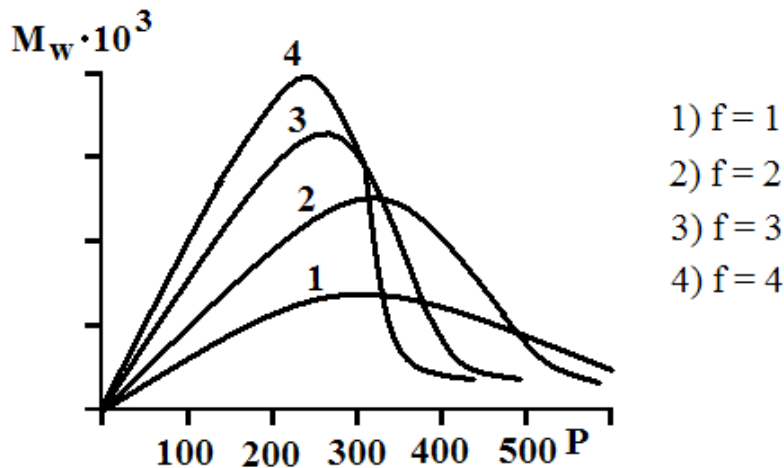
Егер поликонденсацияға екі функционалды топтан артық қосылыстар түссе, онда сызықты полимерлердің орнына тармақталған полимерлер алынады. Кейде осы тармақталған полимерлерден тігіліп торланған полимерлер алынады.

Мысалы, А-В және А₁ мономерлерінің поликонденсациясы.



f – мономердің функционалдығын көрсететін шама, яғни 1 моль мономерге келетін функционалды топтың саны.

Тармақталған поликонденсация жүргенде молекулалық таралу қисығы тар (немесе қисықтың түрі үш бұрыштау) болады.



18-сурет. Поликонденсациялау реакциясының молекулалық массалық таралуы

Егер N_0 барлық мономер молекулаларының саны болса, онда $N_0 f$ – алғашқы барлық функционалды топтардың саны. Поликонденсация процесі басталғанда реакцияның әрбір акінде екі функционалды топ жұмсалады, сонда конверсияның тереңділігі:

$$K = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{opt}} \quad (8)$$

деп өрнектеледі. Мұндағы $f_{opt} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$

N – реакциядан кейінгі мономер молекуласының саны.

$$\frac{N_0}{N} = \bar{P} \quad \text{– поликонденсациялау дәрежесі.}$$

$$K = 1 - \frac{1}{\bar{P}}$$

$$K = \frac{2}{f_{opt}} - \frac{2}{\bar{P} f_{opt}} = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\bar{P}}\right) \quad (9) \text{ – Карозерс теңдеуі.}$$

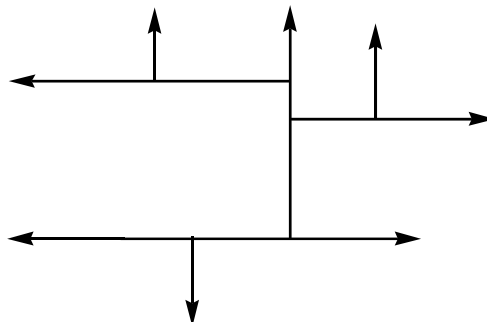
Мұндағы K – реакцияның тереңділігін, \bar{P} – поликонденсациялау дәрежесін және f – жүйенің функционалдығын байланыстыратын шама. Сонымен, поликонденсациялау дәрежесі тең болады:

$$\bar{P} = \frac{1}{1 - \frac{fk}{2}} \quad (10)$$

Егер бифункционалды молекула болса, $f = 2$; $\bar{P} \rightarrow \infty$ болу үшін $K \rightarrow 1$, яғни полимердің молекулалық массасы тек қана барлық функционалды топтар жұмсалғанда өседі. Ал егер $f = 3$, онда конверсияның критикалық шамасы $K = 2/3$ болғанда орнайды.

$\bar{P} \rightarrow \infty$ ұмытылғанда жүйенің желатиндеуібайқалады. Яғни полимер үш көлемді бір макромолекулаға ауысады, бірақ мономердің әлі де 1/3 мөлшері жұмсалмай қалады, сондықтан поликонденсациялау процесі әрі қарай жүре береді. Жылуды жүйеден шығару қиындалады, сондықтан реакция қопарылысты жүреді.

Осының нәтижесінде полимер химиялық байланыс арқылы тігілген полимерге айналады:



Карозерс теңдеуінің, егер $\bar{P} \rightarrow \infty$ болса, гель түзу нүктесін анықтайтын теңдеу шығады:

$$\bar{P}_k = \frac{2}{f_{opt}}, \quad (11)$$

онда гель түзілетін нүктеде реакцияның тереңділігі мына теңдеу арқылы реакцияның аяқталу дәрежесін есептеуге болады және осы жағдайда гель түзілу басталады. Мысалы, глицерин мен фталъ қышқылының (2:3) мольдық қатынасында $\bar{P}_k = 0,833$.

(10) және (11)-теңдеулер функционалды топтардың қатынасы стехиометрлік болғанда ғана қолданылады. Ал егер эквивалентті қоспа болғанда f_{opt} (8)-теңдеумен есептелгенде өте жоғары болады.

Гель түзілу нүктесін эксперимент бойынша реакциялық қоспа ағуын тоқтатқанда анықтайды, мысалы, газ түйіршіктерінің шығуы тоқталады. Осы тәжірибелік анықтау Карозерс теңдеуінің дұрыс екенін дәлелдеді. Үш өлшемді поликонденсациялау кезінде терморективті пластиктер алынады. Гель түзілу нүктесінен кейінгі процесс қатаю деп аталады. Қатаюдың тез жүруі де, баяу жүруі де түзілген полимердің қасиетіне әсер етеді. Мысалы, терморективті пенопласт алғанда гельдену баяу жүрсе, көпірілген пенопласт отырып қалуы мүмкін, ал егер пластиктар алғанда гель түзілу тез жүрсе, онда полимердің беріктілігі төмен болады.

Термопласт және терморективті полимерден бұйымдар дайындау әртүрлі жүреді. Термопласт алғанда полимердің химиялық құрылысы синтездеген кезде анықталады, ал өңдеу тек жылытқан кезде қысымның әсерінен керекті форма беріледі.

Ал терморективті полимер қатайғанда ағу қабілеттілігінен арылады, сондықтан полимердің түзілуінің ортасы кезінде өңделеді де қатаю процесі дайын қалыпта жүреді. Мұндай полимерлер *преполимер* деп аталады.

Терморективті полимерлер А, В, С деп бөлінеді.

А – полимер $P < P_k$ (P_k – гелітүзілу тереңділігі; P – реакция тереңділігі);

В – $P \approx P_k$;

С – $P > P_k$;

А – полимері еріткіште ериді және балқиды;

В – жұмсарады, бірақ нашар ериді;

С – тігілген полимер, не балқымайды, не ерімейді.

3.4. Поликонденсациялаудың тәсілдері

Сызықты поликонденсациялауды ерітіндіде, балқымада, фазалар шекарасында және қатты немесе газ күйінде жүргізеді. Балқымада поликонденсация 200-280° С температурада инертті газ атмосферасында жүргізіледі. Процестің соңында реакторда жоғары вакуум туғызылады, сонда төмен молекулалы қосалқы заттар реакциядан толық бөлінеді. Әдістің артықшылығы жоғары молекулалы полимерді үлкен жылдамдықпен еріткішсіз алуға болады, кемшілігі балқыма алу үшін жоғары температура қажет. Бұл тәсілмен полиамидтер, полиэфирлер алынады. Ерітіндіде поликонденсация реакциясының жылдамдығы төмен және сақиналы өнім түзу мүмкіндігі бар. Сонымен қатар түзілген қосалқы заттарды бөлу де қиын. Сондықтан бұл тәсіл өнеркәсіпте аз қолданылады.

Фазалар шекарасында поликонденсация бір-бірінде ерімейтін екі сұйықтың қатысуымен жүреді.

Мысалы, 1) гликоль және диаминдердің судағы ерітіндісі; 2) екі негізді қышқылды хлорангидридінің органикалық еріткіштердегі ерітіндісі. Реакция төмен температурада тез жүреді және қайтымсыз келеді. Сонымен қатар бөлінетін қосалқы зат – хлорсутек лезде суда ериді. Компоненттерді реакциялық ортаға жеткізу олардың фазааралық шекарадағы диффузиясымен анықталады, сол себепті бастапқы мономерлерді

стехиометрлік қатынаста сақтау қажет емес. Бұл тәсілдің тағы бір ерекшелігі түзілетін полимерлердің молекулалық массасы жоғары болып келеді. Бұл тәсілді полимер алумен қатар олардан әртүрлі өнімдер: мысалы, талшықтар, үлдірлер алуға болады. Тәсілдің кемшілігіне алынған полимерлердің таза және біркелкі еместігі жатады.