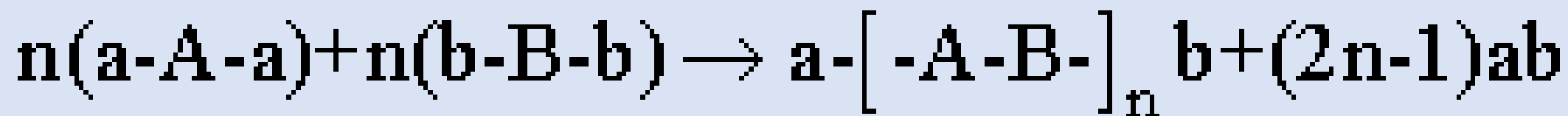


Ступенчатые процессы образования макромолекул. Поликонденсация.

Лекция 6

Поликонденсация – это процесс образования полимеров из двух- или полифункциональных соединений, который сопровождается выделением побочного низкомолекулярного вещества (вода, спирты, галогенводороды и др.)



Функциональные группы «а»: -ОН, -OR, -COОН, -СОСl

Функциональные группы «b»: -Cl, -COOR, -SiОН

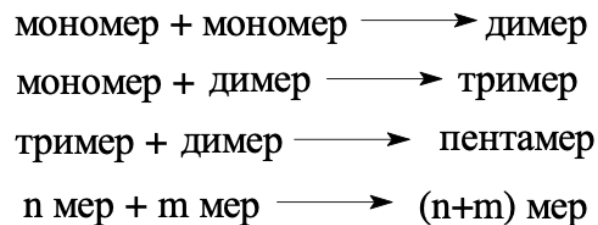


Схема 1

Например, реакция между дикарбоновыми кислотами и гликолями с образованием полиэфиров протекает ступенчато по следующей схеме:

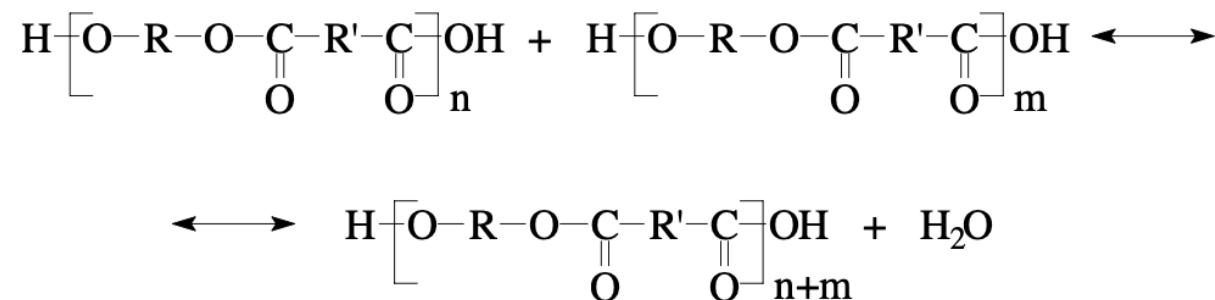
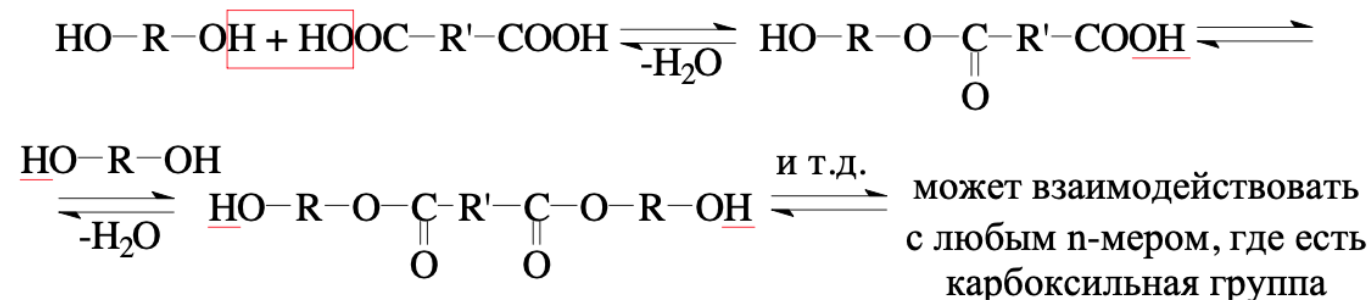


Схема 2

Особенности поликонденсации

- образование полимера идет за счет взаимодействия функциональных групп.
- Реакция протекает по ступенчатому механизму (т.е. последовательными актами) и рост цепи протекает очень медленно (в отличие от быстрого роста при цепной полимеризации).
- При выделении низкомолекулярных побочных продуктов элементный состав полимера не соответствует составу исходных мономеров.

Сравнительные характеристики реакций полимеризации и поликонденсации

полимеризация

- 1. **цепная реакция** присоединения активных центров (радикалов, анионов, катионов) к кратным связям мономеров.
- 2. **не выделяется** низкомолекулярное вещество.
- 3. **молекулярная масса образующегося полимера практически не зависит от конверсии.**
- 4. **практически нет промежуточных олигомеров.**

поликонденсация

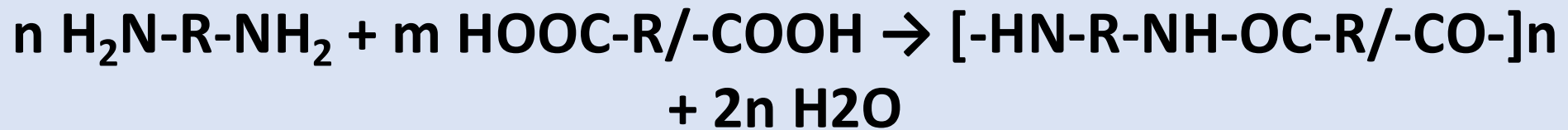
- 1. **Ступенчатая реакция** между функциональными группами многофункциональных мономеров.
- 2. **выделяется** низкомолекулярное вещество, которое необходимо удалять из реакционной среды.
- 3. **молекулярная масса полимера зависит от конверсии, от константы равновесия, от $C_a \setminus C_b$, от конц. низкомолекулярного вещества.**
- 4. **промежуточные олигомеры стабильны** и способны к дальнейшим реакциям.
-

Мономеры при поликонденсации делят на три группы:

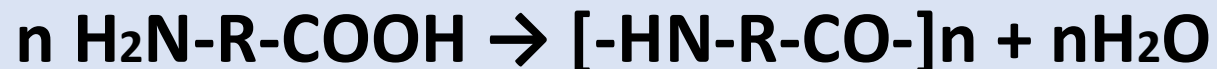
1) мономеры с одинаковыми функциональными группами, способными реагировать между собой:



2) мономеры с одинаковыми функциональными группами, неспособными реагировать между собой, но способными реагировать с функциональными группами другого мономера:



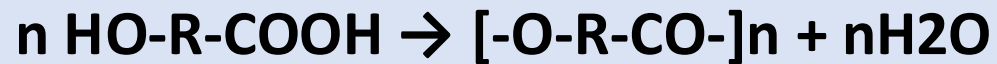
3) мономеры с различными функциональными группами, способными реагировать между собой:



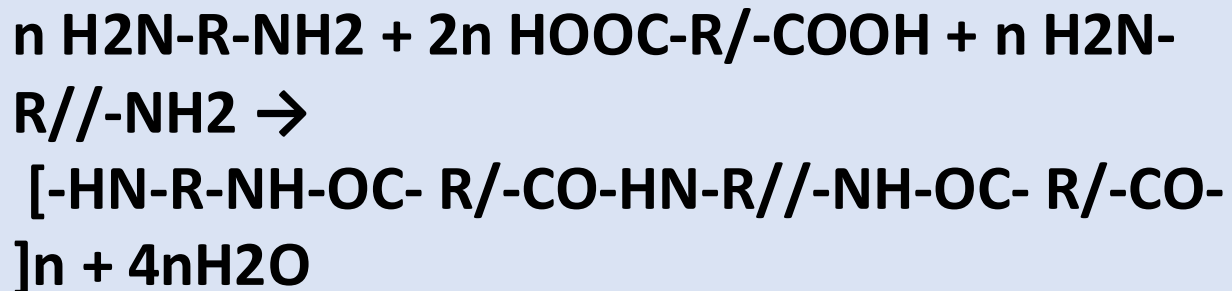
Классификация и терминология

В зависимости от числа участвующих в реакции мономеров

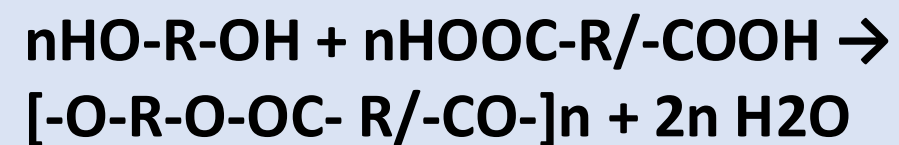
Гомополиконденсация – реакция с участием одного мономера:



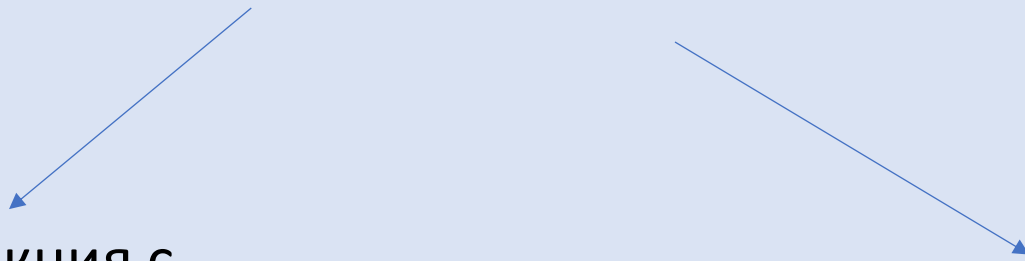
Сополиконденсацией называется реакция, в которой помимо мономеров, необходимых для реакции, участвует ещё один мономер:



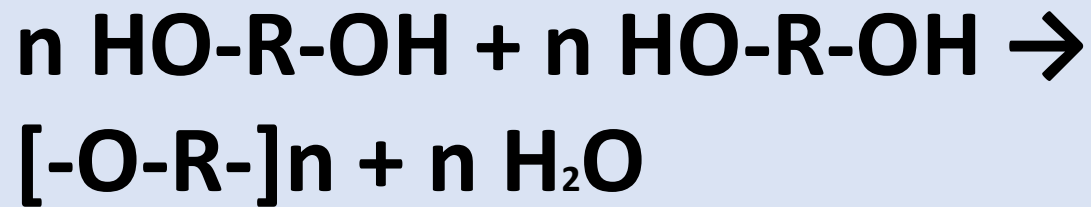
Гетерополиконденсация – это реакция с участием двух мономеров, у которых функциональные группы одного мономера реагируют с функциональными группами другого мономера



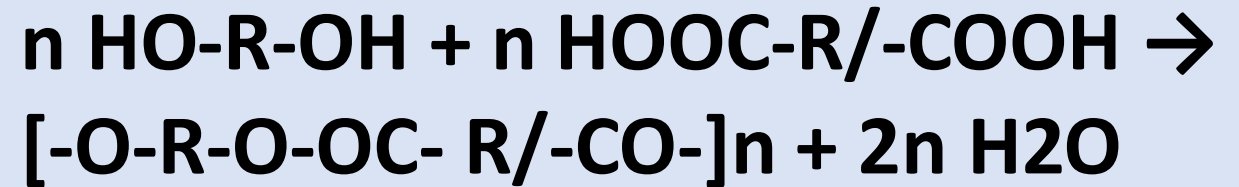
В зависимости от участия одинаковых или различных функциональных групп



Гомофункциональная - реакция с участием одинаковых функциональных групп:

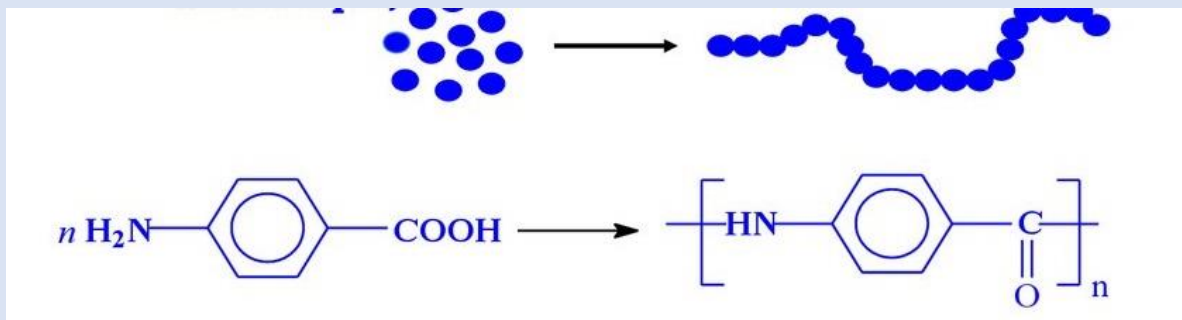


Гетерофункциональная – реакция с участием различных функциональных групп:

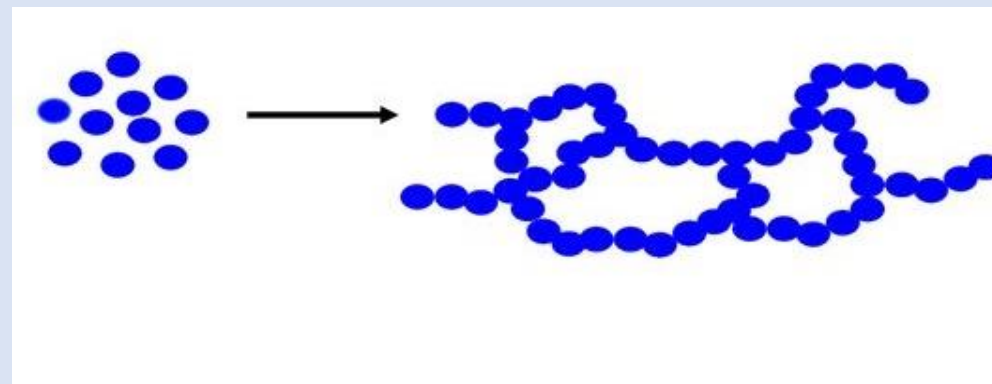


В зависимости от числа функциональных групп

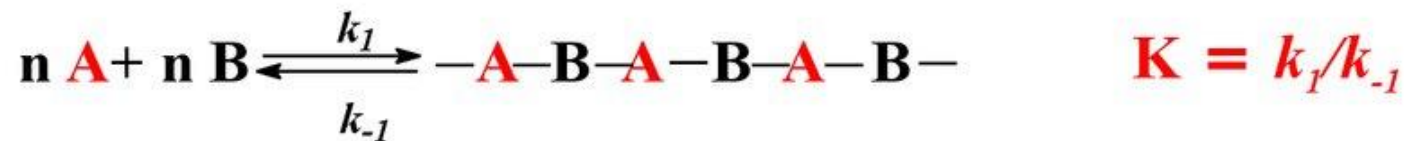
линейные
(если участвуют
в реакции две группы)



трехмерные
(при участии трёх или
полифункциональных
мономеров).



По значению константы поликонденсационного равновесия **K** поликонденсацию подразделяют на:



$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}}.$$

➤ **равновесную (обратимую)**

$$K \approx 10 \div 100$$

Степень завершенности реакции и степень полимеризации лимитируются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции

➤ **неравновесную (необратимую)**

$$K \geq 10^3$$

Степень завершенности реакции и степень полимеризации лимитируются не термодинамическими, а кинетическими факторами

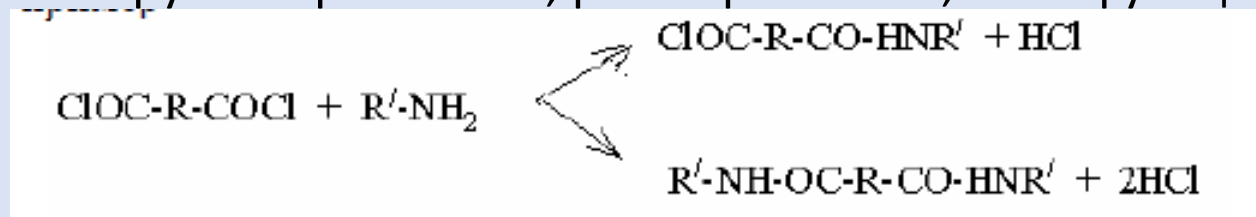
Процессы сопутствующие поликонденсации

К физическим сопутствующим процессам относят:

- исключение функциональных групп из реакции вследствие самопроизвольного выпадения полимера в осадок,
- блокирование функциональных групп молекулами растворителя,
- повышение вязкости реакционной системы и др.

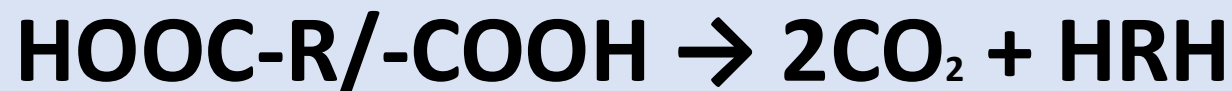
К химическим сопутствующими процессам относят:

- нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, монофункциональными добавками.



- химические превращения функциональных групп вследствие побочных реакций с участием примесей.
- Например:

1) разложение функциональных групп



2) видоизменение функциональных групп

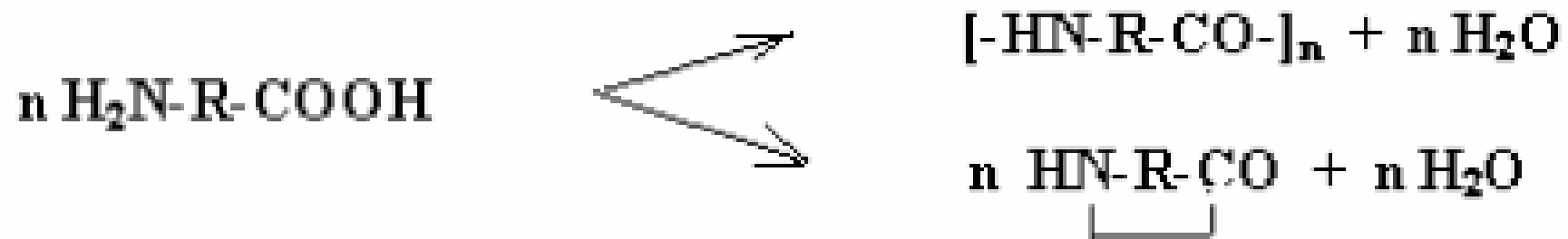


Реакции осложняющие поликонденсацию

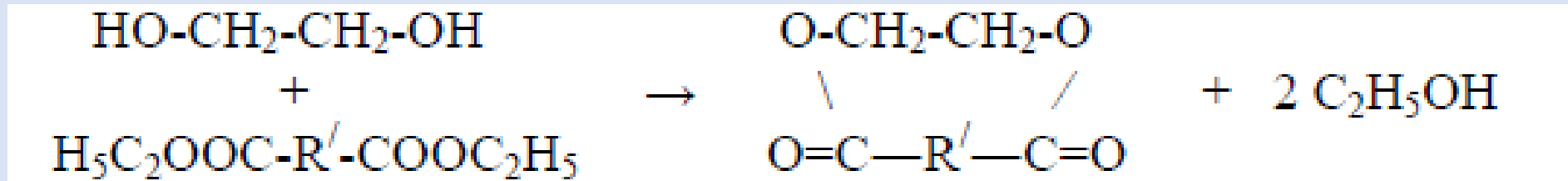
Осложняющими поликонденсацию являются реакции циклизации и деструкции макромолекул.

1. Циклизация. Разделяют на внутри- и межмолекулярные.

Внутримолекулярная циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной молекуле мономера.



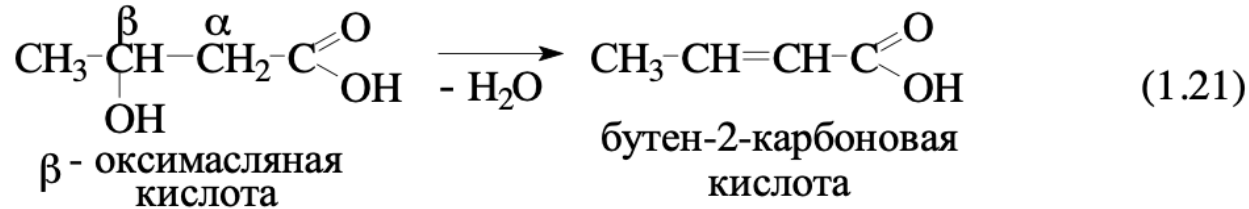
Межмолекулярная циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп различных молекул.



2. Деструкция

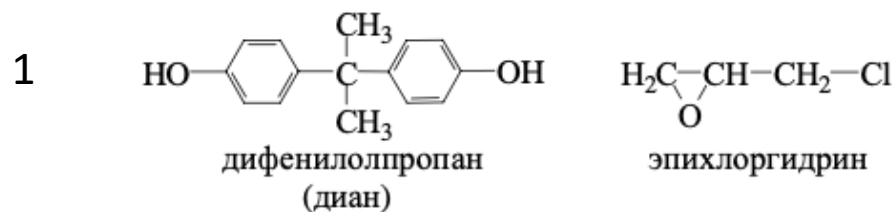
➤ Дегидратация и деаминирование

β -Оксикислоты и β -аминокислоты при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию с отщеплением воды и аммиака соответственно и образуют ненасыщенные кислоты:

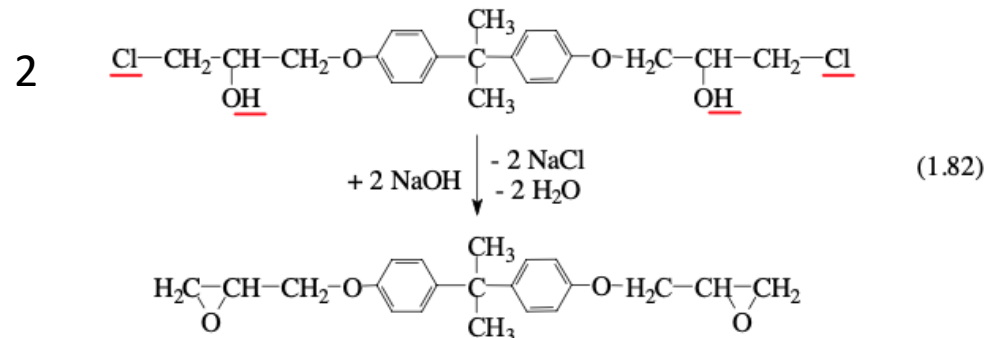
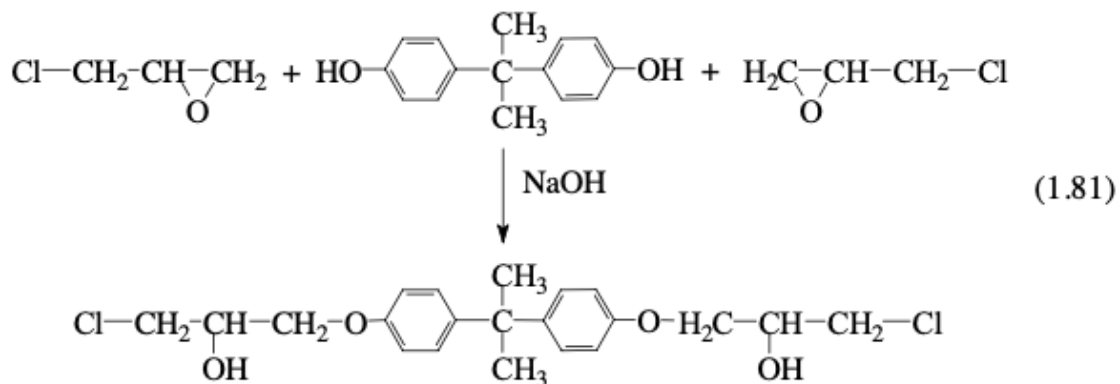


Вывод: Для поликонденсации мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы **исключить возможность внутримолекулярной конденсации**, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Это можно достичь применением исходных компонентов, у которых **реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов**, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов.

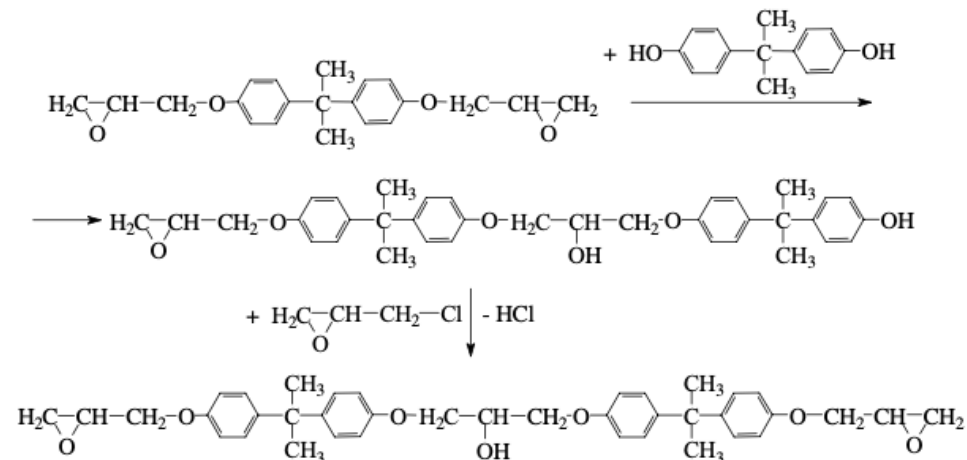
Пример реакции поликонденсации



При нагревании ДФП и ЭХГ происходит взаимодействие эпоксидных групп ЭХГ с гидроксильными группами ДФП, присутствие оснований (NaOH и др.) ускоряет эту реакцию.



Образование более высокомолекулярных эпоксидов идет последовательным взаимодействием диглицидилового эфира дифенилолпропана с ДФП и ЭХГ:



КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] = k[A]^2$$

$$P = k t [A]_0$$

P - среднечисловая степень поликонденсации

$[A]_0$ - начальная концентрация функциональных групп

k – константа скорости реакции