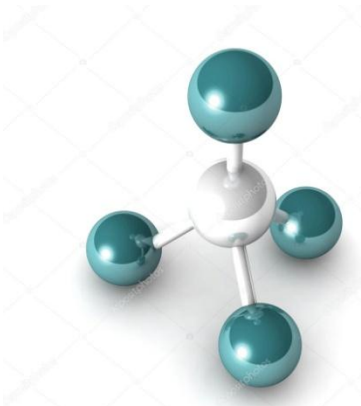
# *Лекция*

## *по теме «Поликонденсация»*

*Лектор: старший преподаватель*
*Оренбургского государственного университета,*
*канд. хим. наук*
*Строганова Елена Алексеевна*



***Поликонденсация*** – процесс образования ВМС в результате взаимодействия мономеров содержащих по 2 и более функциональных групп, сопровождающийся отщеплением низкомолекулярного побочного продукта (спирты, амины, галогеноводороды, вода, аммиак)

***Особенности процесса***

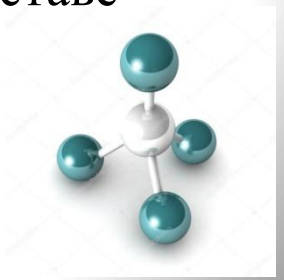
1) Протекает по схемам:

а) *Гетерополиконденсация* (разные функциональные группы в составе мономеров)

$$aAa + bBb \longrightarrow aABb + ab$$

а) *Гомополиконденсация* (одинаковые функциональные группы в составе мономеров)

$$aAb + aBb \longrightarrow aABb + ab$$

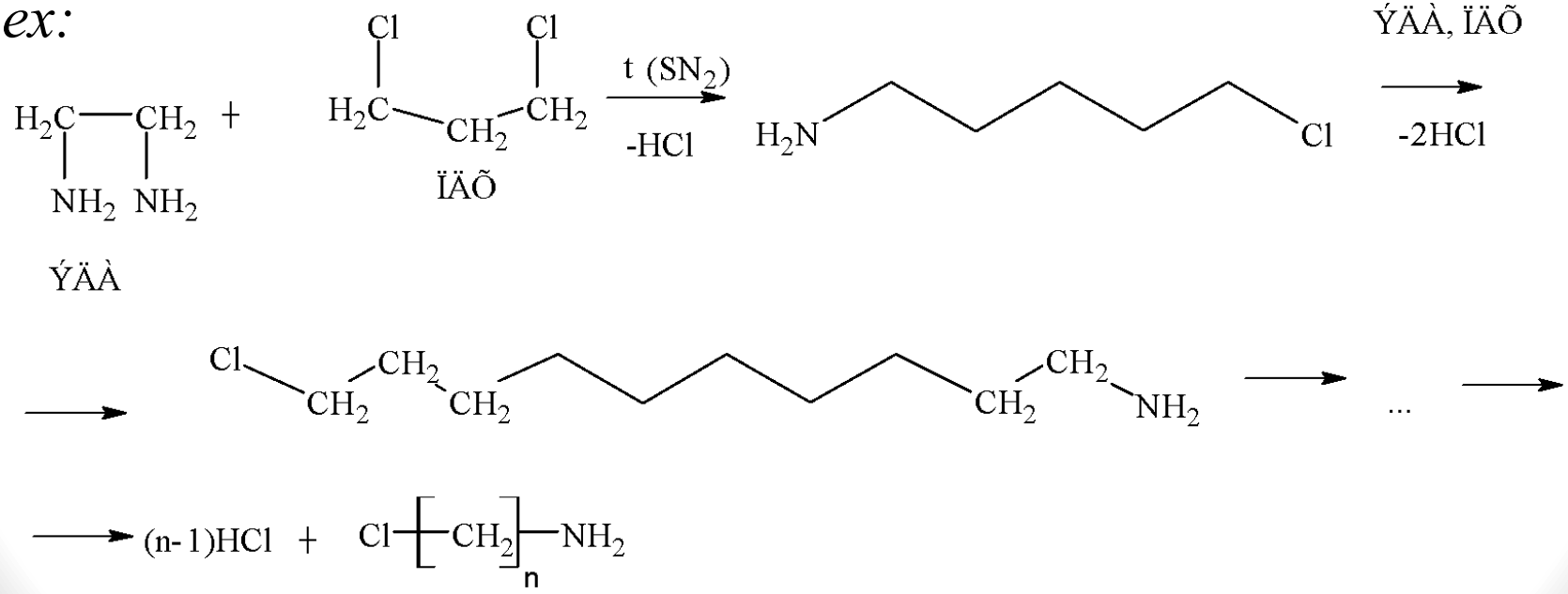


2) Молекулярная масса полимера увеличивае пропорционально времени протекания реакции.

3) Остановить процесс и выделить продукт можно в любой момент времени.

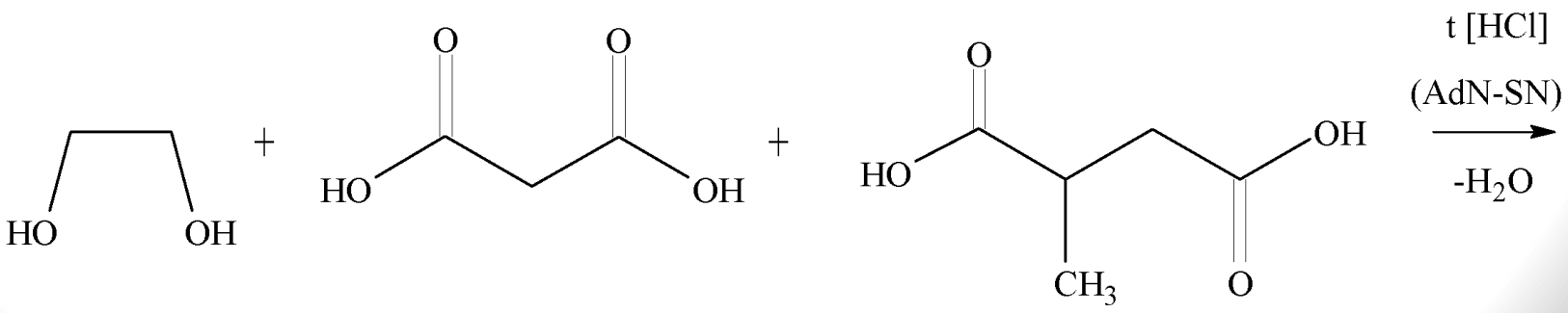
4) Глубина превращения зависит от тщательности удаления из реакционной смеси побочного низкомолекулярного продукта

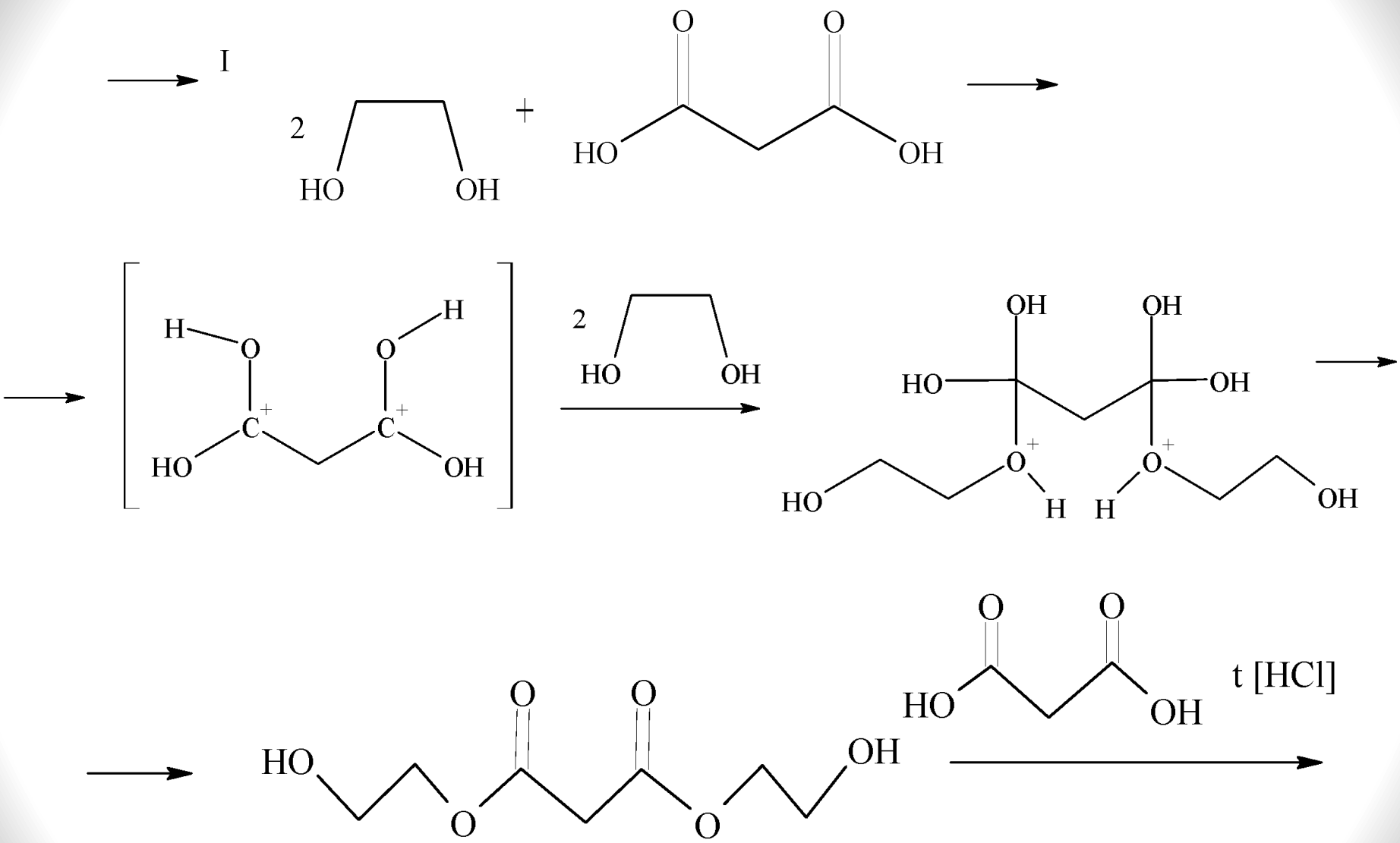
*ex:*

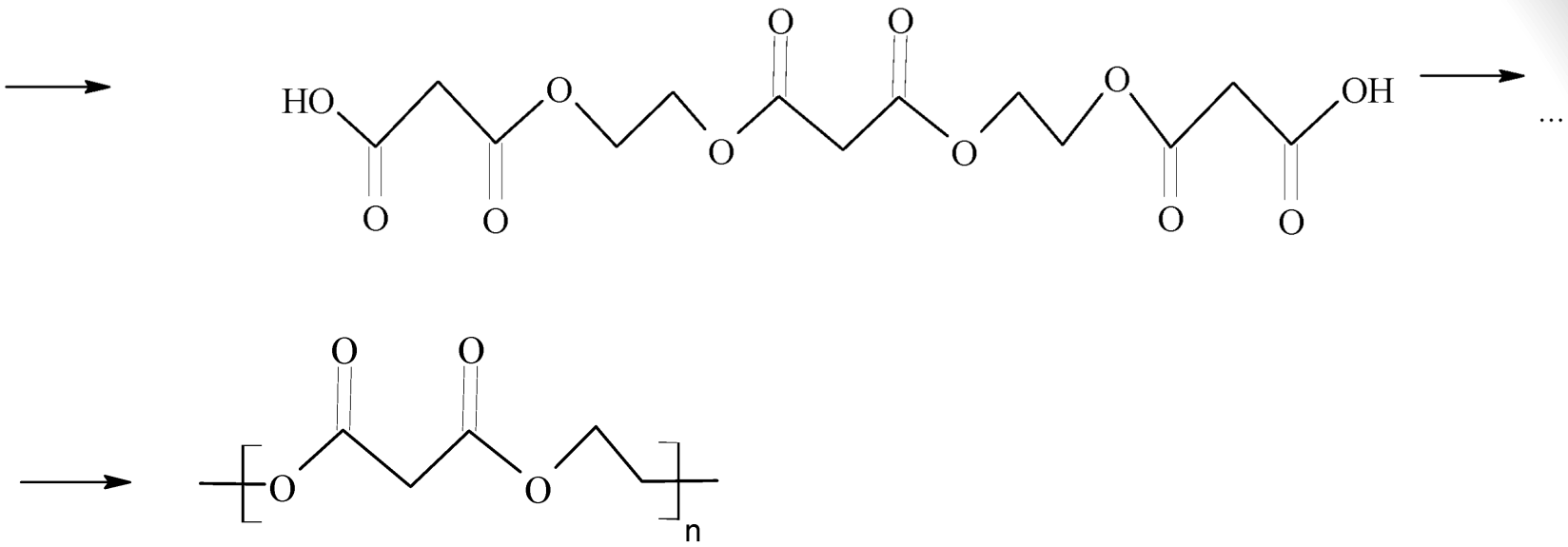


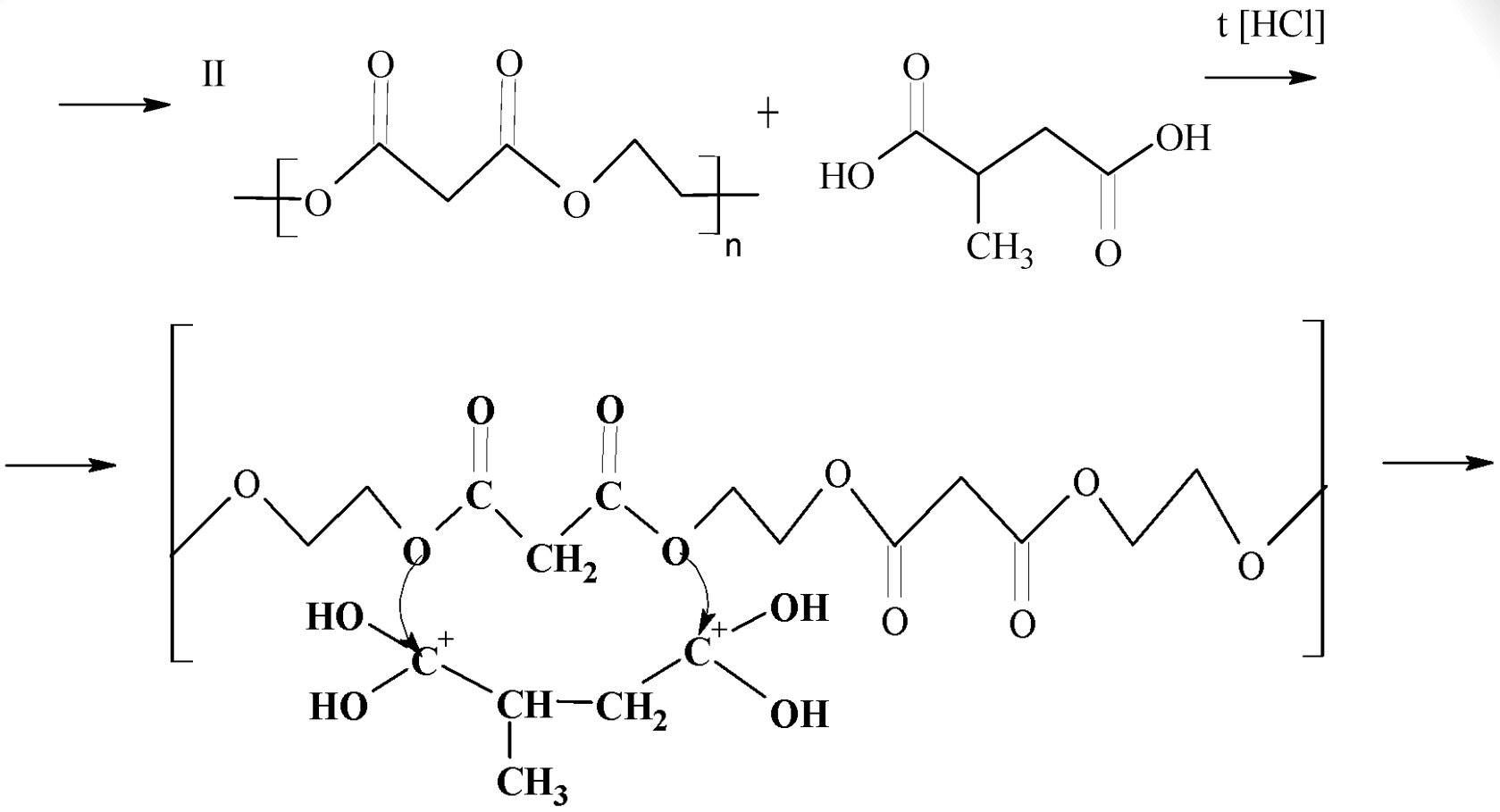
В случае, когда в гетерополиконденсации участвуют 2 мономера одного типа (конкурируя друг с другом), такой процесс называется ***совместной поликонденсацией.*** Протекание подобных реакций зависит от активности двух конкурирующих мономеров: на ранних этапах реакции макроцепи развиваются преимущественно за счет взаимодействия более активного мономера, а по мере расходования подключается второй. При этом начинают преобладать обменные процессы при участии уже сформированных макромолекул, что в итоге приводит к выравниванию состава полимера.

*ex:*

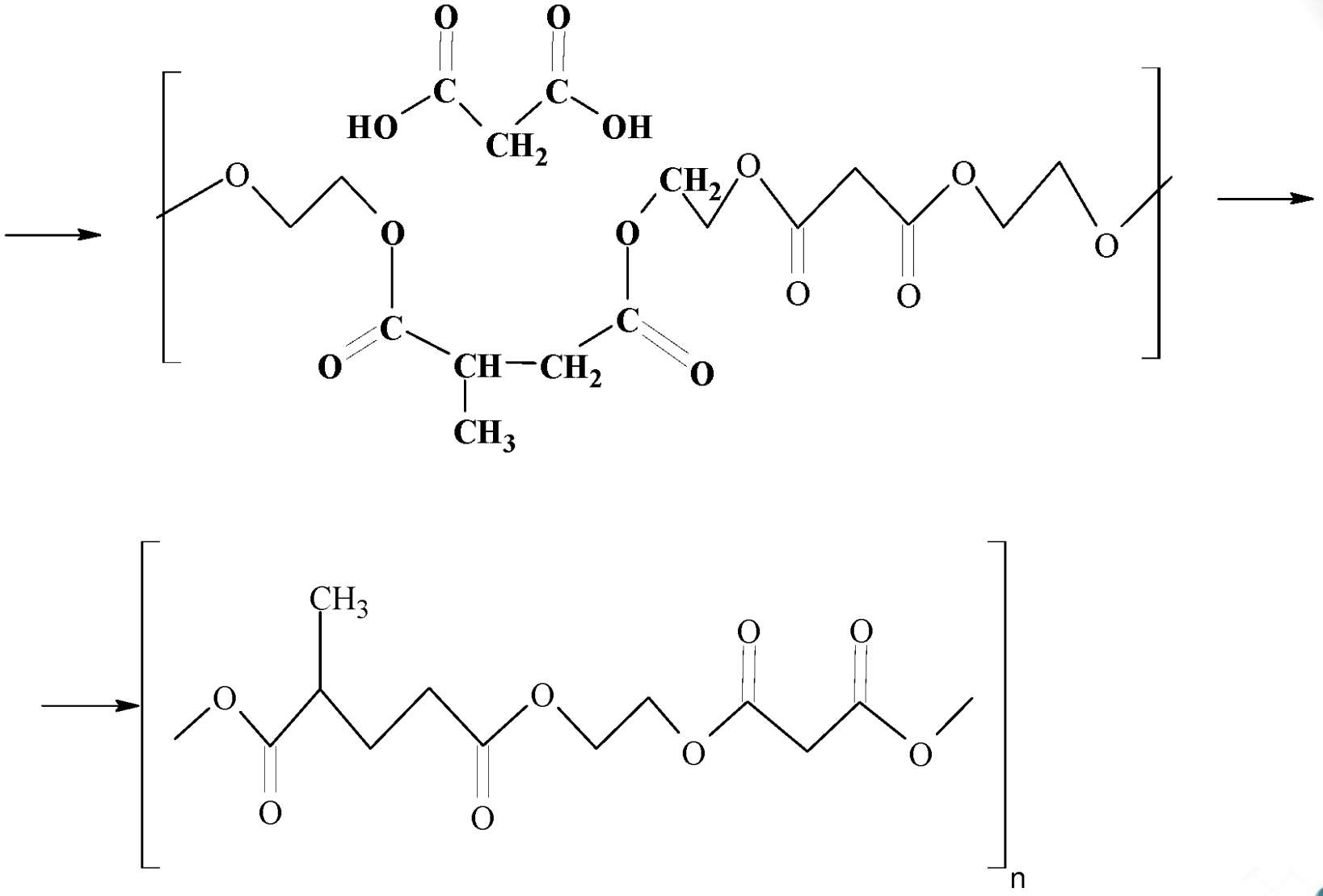



I
2
HO
OH
+
O
O
HO
OH
H
O
O
H
C+
C+
HO
OH
2
HO
OH
OH
OH
HO
OH
O+
O+
HO
H
H
OH
O
O
HO
OH
O
O
O
O
HO
OH
t [HCl]


HO
O
O
O
O
O
O
O
O
O
O
OH
...
O
O
O
O
n



II
t [HCl]
O
O
O
O
n
+
O
HO
OH
CH3
O
O
O
C
C
O
CH2
O
O
O
O
O
O
HO
C+
HO
CH
CH2
CH3
C+
OH
OH



В целом состав молекул полимера будет определяться соотношением концентраций конкурирующих мономеров. В общем виде, приняв первый мономер-конкурент за a-R-a, а второй мономер-конкурент – за a-R’-a, можно записать следующие выражения для скорости реакции совместной поликонденсации:

$$-\frac{d[a-R-a]}{dt} = k_1[a-R-a][b-R-b]$$

$$-\frac{d[a-R'-a]}{dt} = k_2[a-R'-a][b-R-b]$$

$$\frac{d[a-R-a]}{d[a-R'-a]} = \frac{k_1[a-R-a][b-R-b]}{k_2[a-R'-a][b-R-b]} = \frac{k_1}{k_2}\cdot\frac{[a-R-a]}{[a-R'-a]} = a\cdot\frac{[a-R-a]}{[a-R'-a]}$$

где величина ***a*** отражает состав макромолекулы.

## Особенности трехмерной поликонденсации

Результатом процесса трехмерной поликонденсации является образование ***сетчатого полимера***. Такие полимеры образуются в результате участия в реакции хотя бы одного мономера с тремя и более функциональными группами в составе молекулы.

По мере формирования объемных 3D-кластеров в системе происходят фазовые изменения: сначала образуется растворимый золь, который далее трансформируется в нерастворимый гель. Т.о. можно выделить следующие стадии процесса:

I Образование линейных макромолекул ($p < p_{кр}$) – система гомогенная, олигомеры растворимы (фаза золя)

II Образование сетчатых кластеров, небольших по размеру ($p = p_{кр}$) – полимер нерастворим, но мягкий и эластичный (фазовый переход золь-гель )

III Образование сетчатых макромолекул – полимер нерастворим, выделяется новая фаза геля.

В описанном процессе ***p*** – степень завершенности.

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \cdot \frac{N}{N_0}$$

По окончании второй стадии достигается т.н. критическая степень завершенности = точка гелеобразования. В этот момент в системе формируется новая фаза нерастворимого сетчатого полимера.