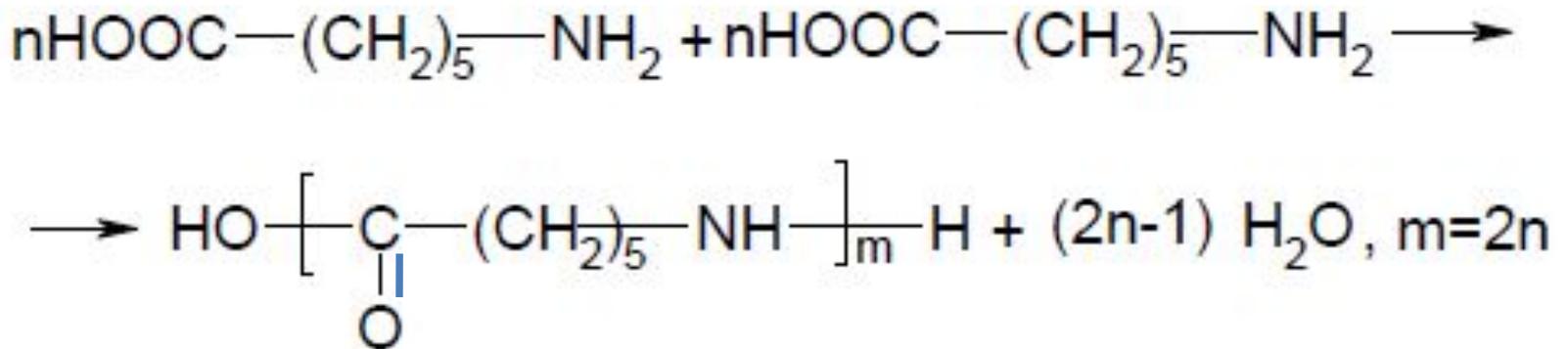


ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

- Поликонденсация – ступенчатый процесс взаимодействия молекул, содержащих функциональные группы, приводящий в результате химического взаимодействия этих групп к образованию полимера (может сопровождаться выделением низкомолекулярного вещества – воды, спирта, аммиака, и.т.д.)

ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

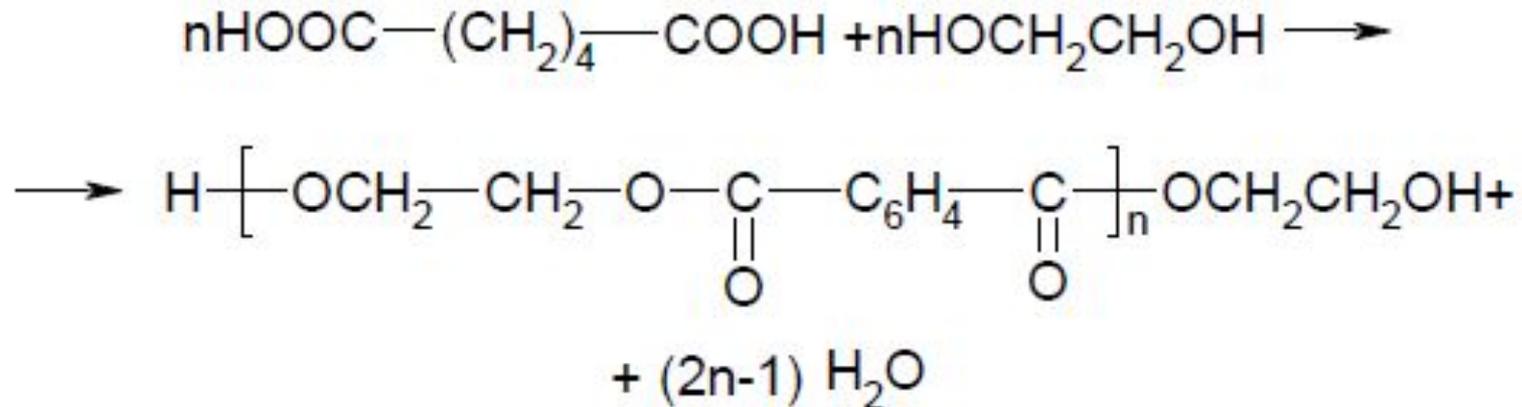
участвуют однородные молекулы -
получение поликапролактана (капрона)



гетерополиконденсация

участвуют разнородные молекулы –
получение

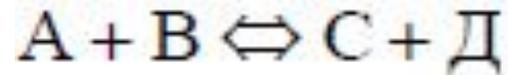
полиэтиленгликольтерефталата
(лавсана)



Обратимость

поликонденсации

константа равновесия K:



$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

- 1) при $K = 4 \div 10$ реакция чувствительна к побочным продуктам, рост макромолекул прекращается на ранней стадии (образование полиэфиров, полиамидов);
- 2) при $K = 1000 \div 10000$ реакция протекает в одном направлении с образованием макромолекул с большим молекулярным весом, (синтез фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных смол и др.)

Стадии поликонденсационных процессов

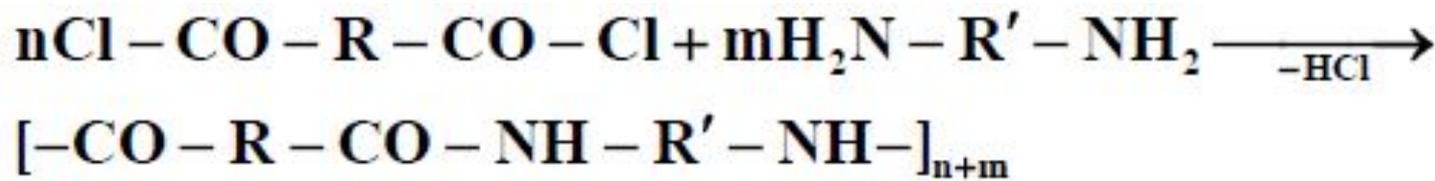
- образование реакционных центров,
- образование макромолекул (ступенчатый рост цепей),
- прекращение роста цепей

Образование реакционных центров

- Реакционным центром называют активную часть (обычно один из атомов) молекулы, непосредственно участвующую в химическом взаимодействии
- Функциональной группой называют часть молекулы мономера, определяющую его принадлежность к тому или иному классу соединений.

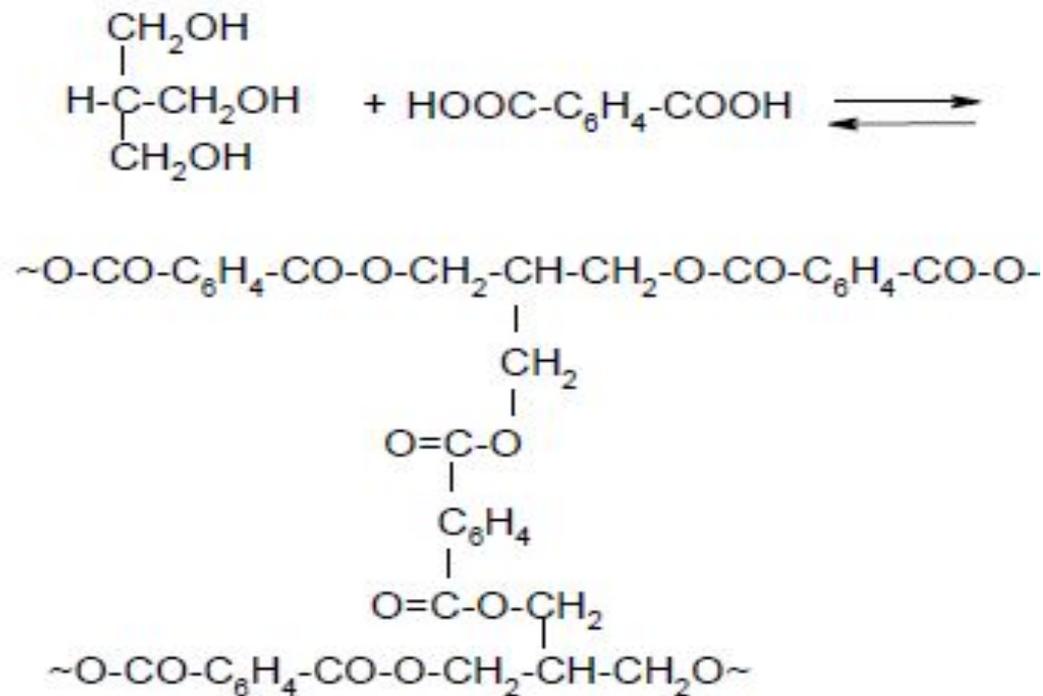
Функциональность – число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле

- при поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные цепи:



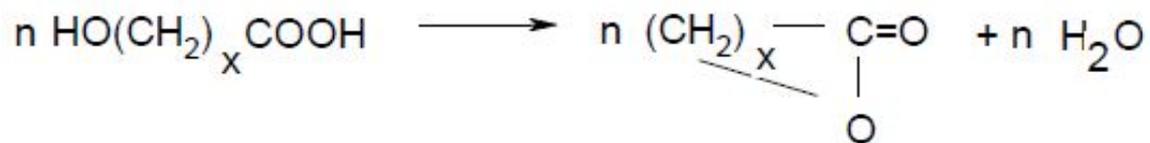
Образование трехмерного пространственного полимера

- один или оба исходных мономера имеют три или более функции

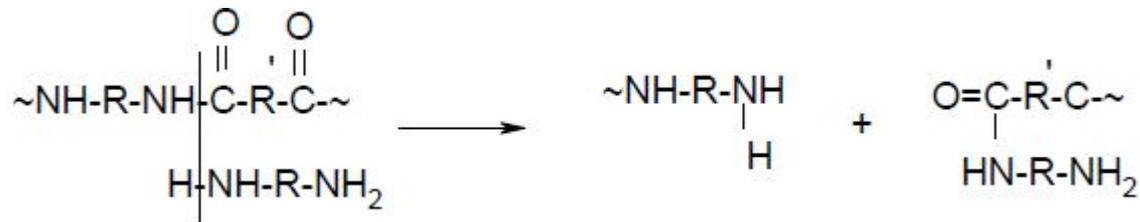


Побочные реакции на стадии образования макромолекул

- При взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной и той же молекуле мономера образуется циклическое соединение:



- при образовании полиамидов наряду с ацидолизом возможен аминолиз:



Стадия прекращения роста цепи

- реакции химически реакционноспособных центров;
- снижения реакционной способности в результате действия физических факторов.

Принцип Флори

- активность обеих функциональных групп одинаковая и не зависит от длины цепи

ГЛУБИНА ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОМЕРА

- Глубина превращения характеризуется долей прореагировавших к данному моменту функциональных групп
- $x = ([a_0] - [a]) / [a_0]$

Уравнение Карозерса

- $n = 1/(1-x)$
- **степень поликонденсации
обратно пропорциональна
относительному количеству
функциональных групп,
остающихся в системе.**

**Чем больше глубина
реакции, тем выше
молекулярная масса и
шире распределение по
молекулярным массам**

Карозерс, Уоллес Хьюм (1896-1936)

Американский химик, изобретатель и ведущий химик-органик компании [DuPont](#). Открыл способ получения полимерного материала - нейлона.

Карозерс разработал теории поликонденсации и вывел уравнение, связывающее среднюю [степень полимеризации](#) и [степень превращения](#) («конверсии») мономера в полимер. Это уравнение показывает, что для получения полимеров с высокой молекулярной массой требуется высокая степень конверсии только к реакциям поликонденсации).



Wallace H. Carothers

При поликонденсации образуются полимеры со значительно меньшей молекулярной массой (не более десятков тысяч), чем при цепной полимеризации

Влияние различных факторов на скорость процесса и молекулярную массу полимера

- В равновесной поликонденсации необходимо соблюдать эквивалентность функциональных групп.
- Введение монофункционального вещества блокирует функциональные группы.
- Высокомолекулярный продукт может быть получен только при значительной глубине процесса.
- Повышение температуры ускоряет приближение системы к равновесию, облегчает удаление выделяющегося в ходе реакции низкомолекулярного продукта .

СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

- в расплаве,**
- в растворе,**
- на границе раздела фаз
(межфазовая
поликонденсация),**
- в твёрдой фазе**

Поликонденсация в расплаве

- **Достоинства** метода:
 1. возможность получения полимеров из мономеров с пониженной реакционной способностью,
 - 2. высокий выход полимера и его высокая степень чистоты,
 - 3. сравнительная простота технологического процесса
 - 4. возможность использования полимера в виде расплава для формирования волокон и плёнок.
- К **недостаткам** рассматриваемого способа получения относятся:
 - необходимость использования термостойких мономеров,
 - большая продолжительность процесса
 - необходимость его проведения при высоких температурах, что вызывает деструкцию полимера.
 - неравномерный разогрев смеси

Поликонденсация в растворе

- **Достоинства метода:**
- возможность осуществления в мягких условиях, что особенно важно для синтеза высокоплавких полимеров, когда высокая температура реакции может вызвать деструкцию мономера и полимера
- обеспечивается хорошая теплопередача
- облегчается удаление низкомолекулярного продукта реакции
- Полученные растворы полимеров можно непосредственно использовать для получения волокон и плёнок.
- **Недостатки:**
- 1. влияние растворителя на процесс с поликонденсации: экранирование реакционноспособных групп или их блокирование.
- 2. Необходима высокая степень очистки мономера

Межфазная ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

- **Достоинства метода:**
- Высокая реакционная способность мономеров позволяет осуществлять поликонденсацию при низких температурах, что исключает протекание побочных реакций.
- Высокая скорость процесса при низких температурах
- Не требуется высокая степень очистки мономеров.
- Необратимость процесса
- **Недостатки:**
- Межфазная поликонденсация ограниченно применяется в промышленности ввиду необходимости использования дорогостоящих мономеров с высокой реакционной способностью (дихлорангидридов карбоновых кислот)
- Высокие затраты на регенирацию растворителя.