

**СИНТЕЗ
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ОСНОВЕ**

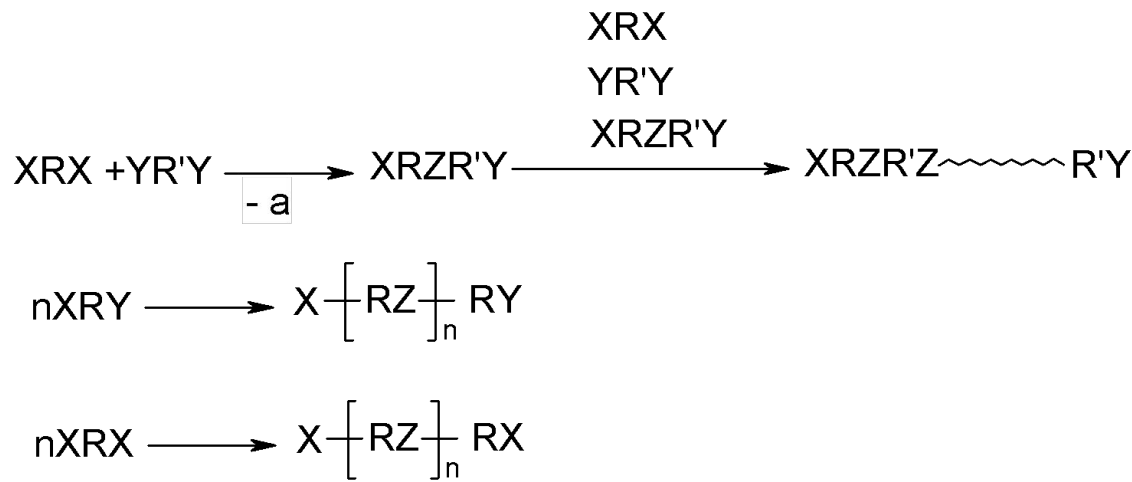
ЛЕКЦИЯ № 4

План лекции

1. **ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**
2. **ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ МОНОМЕРОВ**
3. **ЛИНЕЙНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ**
 - *Принципиальные отличия поликонденсации от полимеризации*
 - *Причины возникновения неэквивалентности функциональных групп*
 - *Кинетика поликонденсации, обратимые и необратимые реакции поликонденсации, катализ поликонденсации*
 - *Поликонденсационное равновесие и средняя степень поликонденсации*
 - *Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение в процессах поликонденсации*
 - *Получение олигомеров и ВМ полимеров методом поликонденсации*
4. **СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**
5. **ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ**
 - *Точка гелеобразования*
 - *Глубина поликонденсации при гелеобразовании*
6. **СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛИНЕЙНОЙ И ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

Процесс поликонденсации

Процесс синтеза полимеров из би- или полифункциональных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия молекул мономеров друг с другом и с n -мерами (олигомерами), накапливающимися в ходе реакции, а также молекул n -меров между собой называют поликонденсацией.



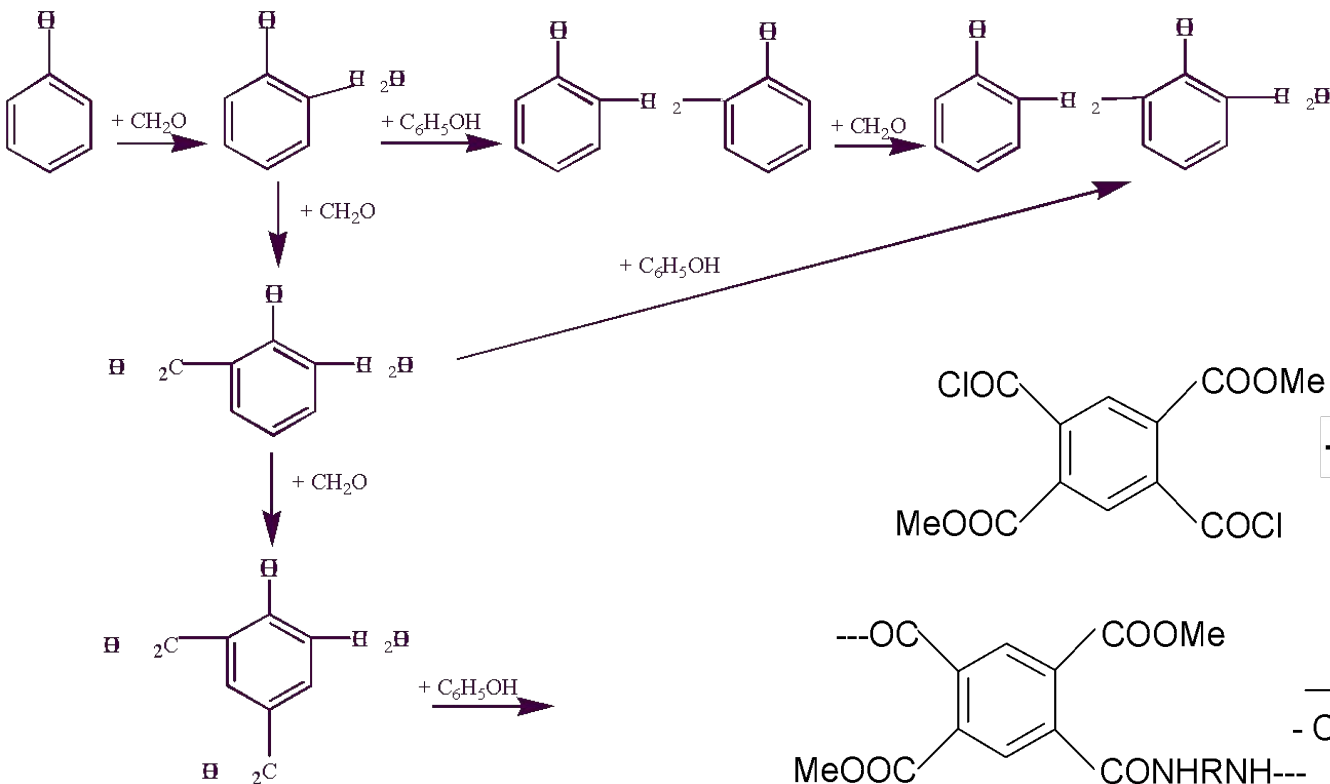
$$V_{\text{ПК}} = - \frac{d[\text{X}]}{dt} = - \frac{d[\text{Y}]}{dt}$$

$$\alpha_{\text{ПК}} = \alpha_x = \frac{[\text{X}]_0 - [\text{X}]_t}{[\text{X}]_0} = \frac{N_{x_0} - N_{x_t}}{N_{x_0}}$$

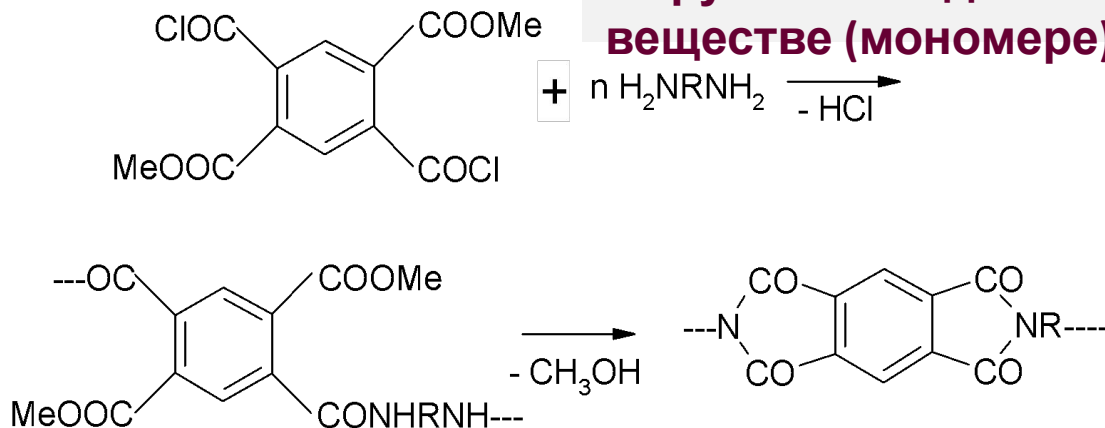
$$\bar{P} = \frac{N_0}{N_t}$$

$$\bar{P} = \frac{N_0}{N_t} = \frac{N_{x_0}}{N_{x_t}} = \frac{N_{y_0}}{N_{y_t}}; \quad \alpha = \frac{N_{x_0} - N_{x_t}}{N_{x_0}} = 1 - \frac{N_{x_t}}{N_{x_0}} = 1 - \frac{1}{\bar{P}}$$

Процессами поликонденсации называются реакции образования макромолекул из би- или полифункциональных соединений, протекающие ступенчато (т.е. последовательными, независимыми актами присоединения) путем взаимодействия функциональных групп, принадлежащих различным молекулам.



Получение фенол-формальдегидных смол



Образование полиимидов из 2,5-дикарбометокситерефталойлхлорида и диаминов

Функциональность

под которой понимают общее число функциональных групп в исходном веществе (мономере)

различают:

f_c — структурную (молекулярную) функциональность, т.е. общее число всех ФГ в мономере/олигомере;

f_p — реакцию (практическую) функциональность, т.е. число ФГ, способных вступить в реакцию в данных условиях;

$f_{отн}$ — относительную функциональность, равную f_c/f_p .

причины возникновения неэквивалентности ФГ:

- в реакцию вводят неэквивалентные количества исходных реагентов;
- ФГ реагентов претерпевают химические изменения по ходу реакции ПК, превращаясь в нереакционноспособные в условиях реакции (*влияние температуры реакции или химические взаимодействия с молекулами растворителя или примесями*);
- в реакционной смеси присутствуют монофункциональные вещества, которые взаимодействуют с ФГ молекул мономера (*чем больше монофункционального вещества в системе, тем на более ранней стадии ПК прекратится рост ММ полимера*),
- выпадение молекул образующегося полимера из раствора;
- в реагирующих системах могут образовываться циклические молекулы, что удаляет часть ФГ из реакций ПК.

✓ термодинамическая устойчивость цикла

✓ вероятностью встречи двух концевых ФГ одной молекулы

$$\frac{V_{ПК}}{V_{Ц}} = \frac{K_{ПК} [M]^2}{K_{Ц} [M]} = K' [M]$$

допущения,

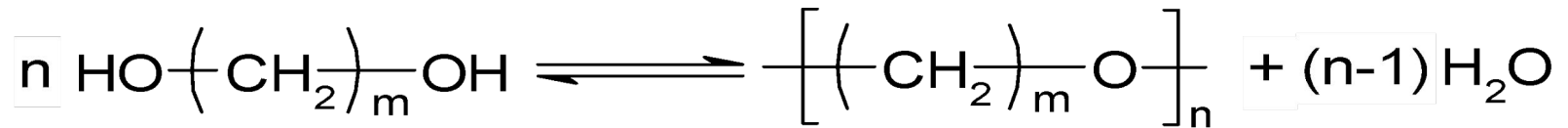
выдвинутые Полом Джоном Флори в 30^х годах XX века

- реакционная способность обеих ФГ бифункционального мономера одинакова**
- реакционная способность одной ФГ бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала или нет другая ФГ, т.е. реакционная способность ФГ не меняется**
- реакционная способность ФГ не зависит от размера молекулы (длины цепи)**

Исходя из принципа равной реакционной способности ФГ у мономеров и полимеров (олигомеров) поликонденсацию можно рассматривать как одну бимолекулярную химическую реакцию.

Кинетика ПК: Начальная стадия ПК

1. Гомополиконденсация мономеров типа **XRX** – это наиболее простой случай линейной поликонденсации



2. Скорость расходования функциональных групп в начальной стадии процесса, когда обратимостью реакции можно пренебречь, будет описываться **уравнением кинетики** реакции второго порядка:

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

3. Выражение для скорости поликонденсации мономеров типа **XRY**

$$-\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[Y]}{dt} = k[X][Y] = k[X]^2 = k[Y]^2$$

4. Аналогичное уравнение справедливо и для кинетики **гетерополиконденсации** мономеров (**XRX + YR'Y**) при исходном $[X]=[Y]$.

Обратимая и необратимая ПК

ПК	Скорость реакции	Энергия активации	Предельная ММ	$K_{равн}$
Обратимая	малые скорости $(10^{-3} \div 10^{-5} \text{ л/моль} \cdot \text{с})$	высокие значения энергии активации $(85 \div 170 \text{ кДж/моль})$	определяется термодинамическими факторами	$10 \div 10^2$
Необратимая	высокие скорости $(10^5 \text{ л/моль} \cdot \text{с})$	низкие значения энергии активации $(8 \div 40 \text{ кДж/моль})$	определяется кинетическими факторами (конкуренция между реакциями роста и реакциями дезактивации РФГ)	$K \geq 10^3$

Константы равновесия поликонденсационных процессов,

протекающих без выделения и с выделением побочных продуктов,
соответственно:

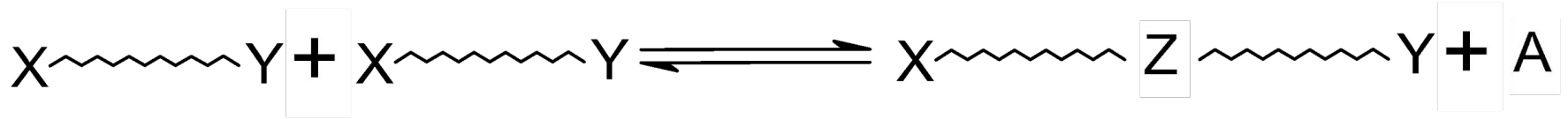
$$K_{\text{равн}} = \frac{[Z]}{[X][Y]} \text{ (л/моль)} \quad \text{или} \quad K_{\text{равн}} = \frac{[Z][A]}{[X][Y]} \text{ (безразмерная)}$$

[X] и [Y] – равновесные концентрации функциональных групп, не вступивших в реакцию,

[Z] – равновесная концентрация связей, образовавшихся в результате реакции ПК,

[A] – концентрация побочного продукта в реакционной смеси.

Основной характеристикой обратимых процессов поликонденсации является **конденсационное равновесие**, т.е. наличие в заданных условиях предельно допустимой степени превращения, а соответственно и **средней степени поликонденсации**.



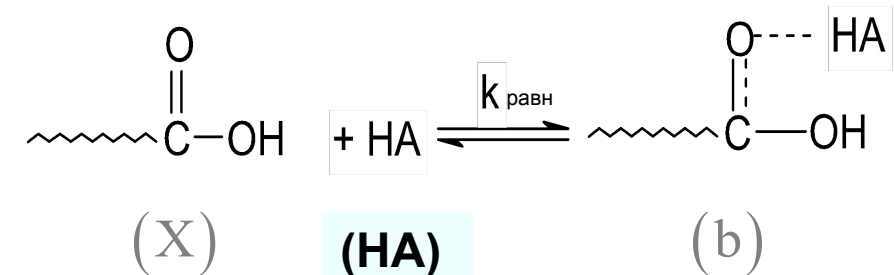
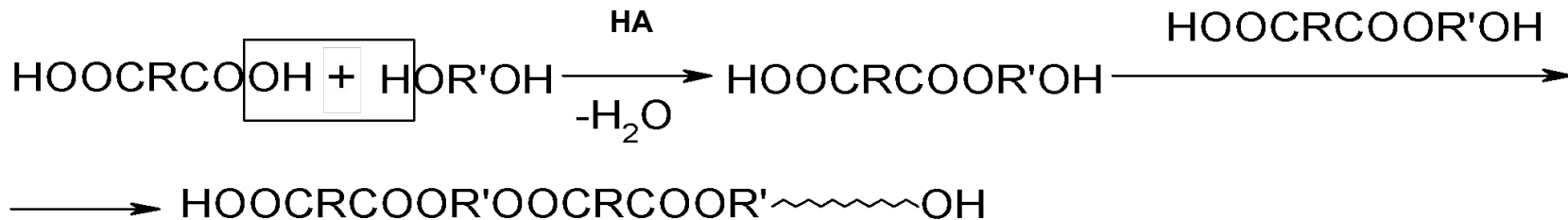
$$K_{\text{равн}} = \frac{[Z][A]}{[X][Y]} \quad \text{если } [X]=[Y], \quad \text{то} \quad K_{\text{равн}} = \frac{[Z][A]}{[X]^2} \quad \text{разделив } [X]_0^2, \quad \text{получим}$$

$$K_{\text{равн}} = \frac{\left(\frac{[Z]}{[X]_0}\right) \cdot [a]}{\left(\frac{[X]}{[X]_0}\right)^2}, \quad \text{где } [a] = \frac{[A]}{[X]_0} \quad \text{Так как} \begin{cases} \bar{P} = \frac{[X]_0}{[X]} \\ [Z] = [X]_0 - [X] \end{cases} \quad \text{, то}$$

$$\frac{[Z]}{[X]_0} = \frac{[X]_0 - [X]}{[X]_0} = 1 - \frac{1}{\bar{P}} \quad \text{Если } \bar{P} \quad \text{большая величина, то} \quad \frac{[Z]}{[X]_0} \cong 1$$

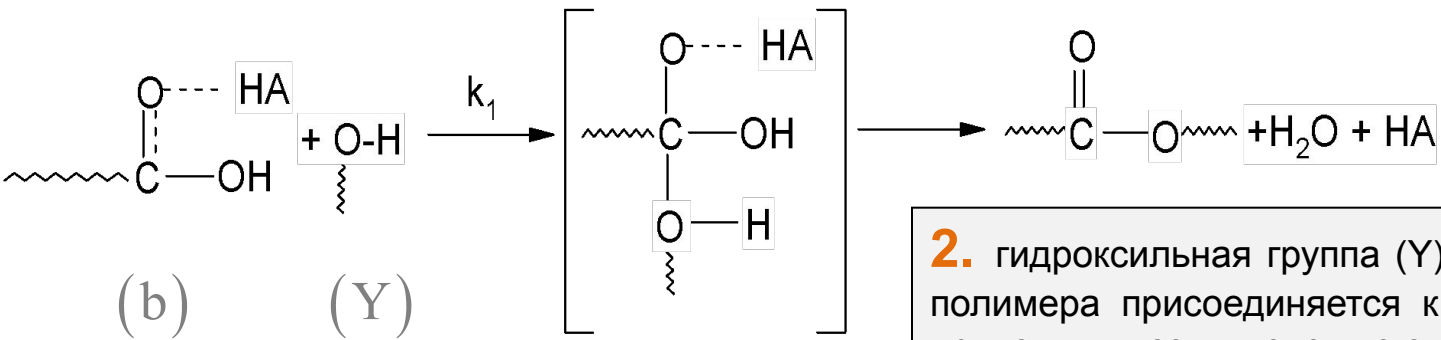
$$K_{\text{равн}} \cong \frac{1 \cdot [a]}{\left(\frac{1}{\bar{P}}\right)^2} \quad \Rightarrow \quad \bar{P} = \sqrt{\frac{K_{\text{равн}}}{[a]}}$$

Процесс получения сложных полиэфиров в присутствии кислотного катализатора при эквимольном соотношении компонентов реакции



Механизм реакции ПК в упрощенном варианте:

1. протекает быстрая обратимая реакция присоединения кислоты Бренстэда к карбонильному кислороду концевой ФГ мономера или полимера (олигомера) с образованием промежуточного комплекса, имеющего положительный заряд на атоме углерода



2. гидроксильная группа (Y) мономера, олигомера и полимера присоединяется к комплексу, что в итоге приводит к возникновению сложноэфирной группы

3. полагаем, что выделяющаяся вода непрерывно удаляется по ходу всего процесса

Уравнение для скорости ПК будет иметь следующий вид:

$$V_{\text{ПК}} = - \frac{d[X]}{dt} = k_1 [b][Y] ; k_{\text{равн}} = \frac{[b]}{[X][\text{HA}]}$$

$$- \frac{d[X]}{dt} = k_{\text{равн}} [Y] k [X][\text{HA}] \quad (\text{A})$$

Так как [HA] остается постоянной по ходу всего процесса, то

$$\text{где } k = k_{\text{равн}} [Y][\text{HA}] , \quad k_{\text{равн}} [\quad]$$

$$- \frac{d[X]}{dt} = k' [X]^2$$

Если $[X]=[Y]$ (эквимолярное соотношение компонентов реакции),
то

Интегрируя данное выражение, получаем:

$$\frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0} = k't$$

Умножив обе части этого уравнения на $[X]_0$, будем иметь:

$$\frac{[X]_0}{[X]_t} - 1 = k' [X]_0 t \quad \text{или} \quad \frac{[X]_0}{[X]_t} = k' [X]_0 t + 1 \quad (\text{B})$$

Процесс получения сложных полиэфиров в отсутствие кислотного катализатора

В этом случае сам мономер, содержащий карбоксильную группу, может выполнять роль катализатора.

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_{\text{равн}} [Y] k [X][\text{HA}] \quad [\text{HA}] = \text{const или нет}$$

В данных системах [HA] не является постоянной, из-за непрерывного снижения концентрации карбоксильных групп по ходу процесса.

Если $[\text{HA}] = [X]$ и $[X] = [Y]$, то

$$\text{где } -\frac{d[X]}{dt} = k_{\text{равн}} [Y][X] = k'' [X]^3, \quad k'' = k_{\text{равн}}$$

При интегрировании уравнения (C)

умножив обе части

этого

уравнения на $[X]_0^2$

получим:

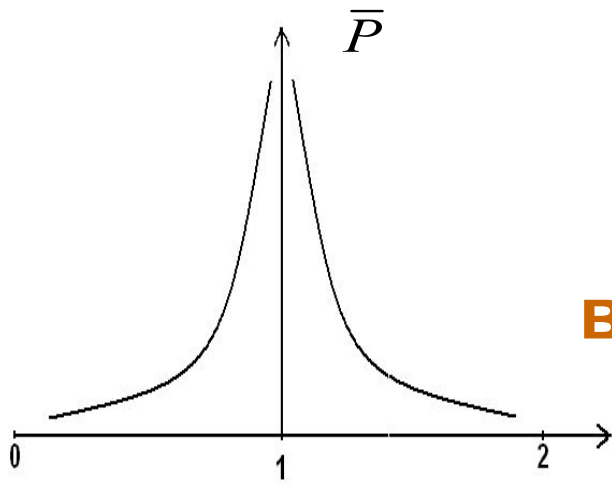
$$2k''t = \frac{1}{[X]_t^2} - \frac{1}{[X]_0^2}$$

$$k''t [X]_0^2 = \left(\frac{[X]_0}{[X]_t} \right)^2 - 1 = \bar{P}^2 - 1$$

$$\bar{P}^2 = 1 + 2k''t [X]_0^2; \quad \boxed{\bar{P} = \sqrt{1 + 2k''t [X]_0^2}} \quad (D)$$

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение

в процессах поликонденсации
в закрытой системе, состоящей из двух
мономеров:



XRX и $YR'Y$, причем, $YR'Y$ взят в избытке

$\frac{[X]}{[Y]}$

$$\bar{P} = \frac{N_0}{N_t}$$

$$\frac{N_{X_0}}{N_{Y_0}} = q (\leq 1)$$

$$\frac{N_{X_0}}{q}$$

$$N_0 = \frac{N_{X_0} + N_{Y_0}}{2} = \frac{N_{X_0} \left(1 + \frac{1}{q}\right)}{2} = \frac{N_{X_0}}{2q} (q+1)$$

$$\alpha_t = \frac{N_{X_t} + N_{Y_t}}{2}; \quad \alpha_x = \frac{N_{X_t} - N_{X_0}}{N_{X_0}} = N_{X_0} - N_{X_t} \quad Y_0 \quad Y_t$$

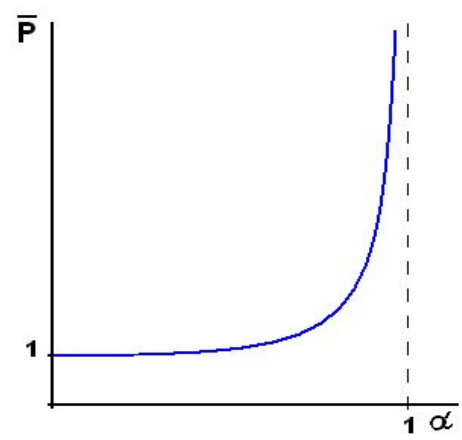
$$N_{X_t} = N_{X_0} (1 - \alpha_x) = N_{Y_0} - \alpha_x N_{X_0} = \frac{N_{X_0}}{q} (1 - \alpha_x q)$$

$$\bar{P} = \frac{N_0}{N_t} = \frac{N_{x_0}}{2q} (q+1) / \frac{N_{x_0} [(1-\alpha)q]}{2q} = \frac{q+1}{q+1-2q}$$

$$\bar{P} = \frac{1+q}{\alpha+q(1-2)}$$

$\alpha \rightarrow 1, P = \frac{1+q}{1-q}$ (реакция проходит на 100 %)

$q = 10^3, P = \frac{1}{1-\alpha}$ **Уравнение Карозерса**



q	α	\bar{P}
$\cong 1$	$\rightarrow 1$	$\rightarrow \infty$
1000/1001	1	2001
	0,99	96
	0,98	49
100/101	1	201
	0,99	66
	0,98	40

Образование высокомолекулярных полимеров методом ПК

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ		ВМ ПОЛИМЕР МОЖНО ПОЛУЧИТЬ В УСЛОВИЯХ:		
вид	допущения	Эквивалентности ФГ	Неэквивалентности ФГ	Введения монофункционального соединения
<p>ОБРАТИМАЯ</p> <p>или</p> <p>РАВНОВЕСНАЯ РЕАКЦИЯ</p>	<p><i>пренебрегаем</i></p> <p>внутримолекулярными реакциями</p>	<p>образующийся побочный (низкомолекулярный) продукт необходимо удалять из зоны реакции</p> <p>целесообразно вести реакцию ПК либо: под вакуумом при высокой температуре в тонком слое</p>	<p><u>ВМ полимер образовываться не будет, преобладают олигомерные продукты</u></p> <p>величина ММ будет определяться отклонением состава исходной смеси от стехиометрического</p> <p>важен выбор температуры процесса</p>	<p>монофункциональное соединение не должно быть в зоне реакции;</p> <p>требуется тщательная очистка от примесей основных реагентов и растворителя</p>
<p>НЕОБРАТИМАЯ</p> <p>или</p> <p>НЕРАВНОВЕСНАЯ РЕАКЦИЯ</p>	<p><i>пренебрегаем</i></p> <p>внутримолекулярными реакциями и побочными реакциями</p>	<p>соблюдения температурного режима, концентраций реагентов и катализатора</p>	<p>скорость дозирования мономера взятого в недостатке д/б меньше скорости с которой ФГ этого мономера вступают в ПК с ФГ другого мономера</p>	<p>точной дозировки монофункционального соединения в состав исходной смеси</p>

Технологические особенности проведения реакций ПК

Обратимая	<ol style="list-style-type: none">1. Отгонка НМ продукта из сферы реакции2. Используют растворители с $T_{\text{кип}}$ выше, чем у НМ продукта3. Используют растворитель образующий азеотроп с НМ продуктом, причем его $T_{\text{кип}}$ ниже, чем у растворителя4. Используют растворитель в котором хорошо растворяются полимеры, а НМ продукты плохо5. Процесс ПК ведут при $100\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и постоянном притоке свежего растворителя
Необратимая	<ol style="list-style-type: none">1. Низкотемпературная (ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)<ul style="list-style-type: none">• Эмульсионная ПК• Межфазная ПК2. Высокотемпературная (выше 100°C), в условиях медленного нагрева реакционной смеси

Способы проведения реакций ПК и их преимущества

В расплаве при температуре 200÷400 °С (в токе инертного газа)

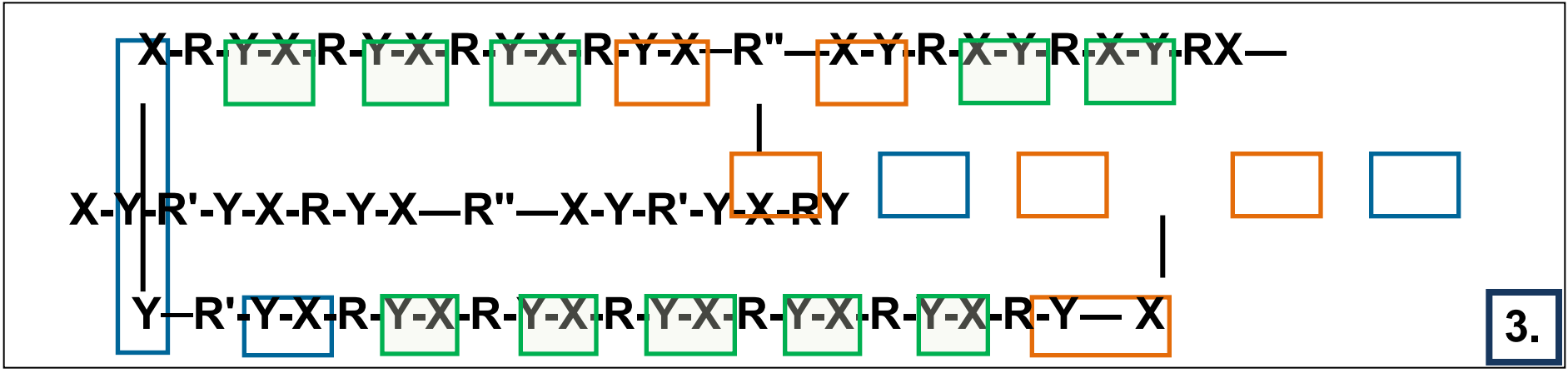
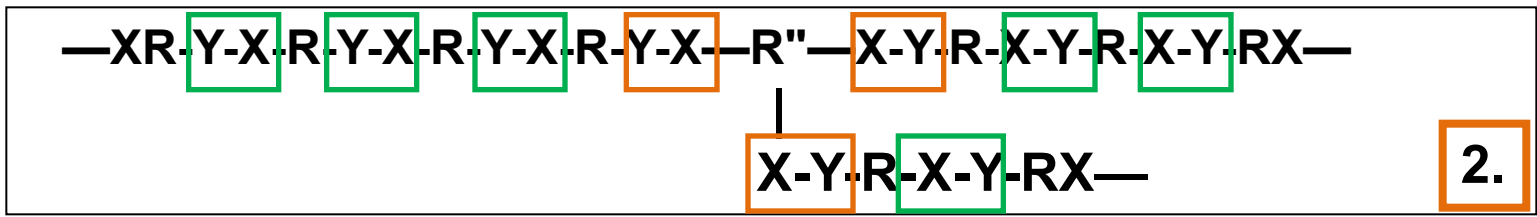
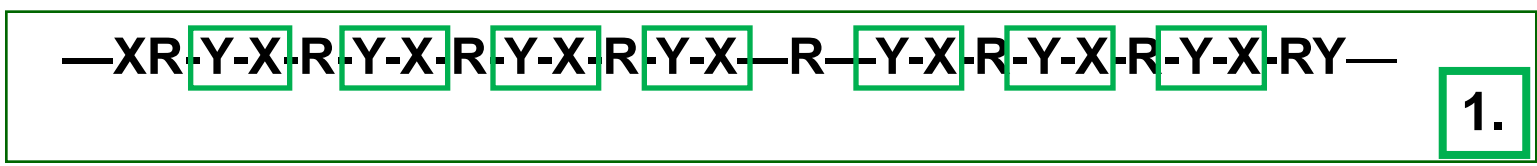
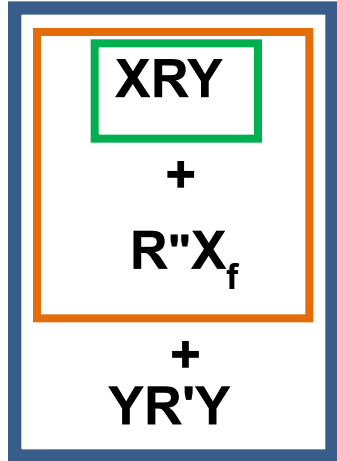
1. Применение мономеров с низкой реакционной способностью
2. Высокий выход полимера
3. Получение полимера высокой чистоты
4. Непосредственное использование расплава для получения волокон и пленок
5. Простота технологической схемы

В растворе при температуре не выше 200 °С (как в индивидуальном растворителе, так и смеси растворителей)

1. Относительно мягкие условия проведения ПК
2. Растворитель может выполнять роль катализатора
3. Возможность удаления НМ продукта
4. Хорошая теплоотдача
5. Быстрое смешение мономеров
6. Непосредственное использование раствора для получения волокон и пленок

На границе раздела фаз
"межфазная поликонденсация"

1. Подача компонентов в зону реакции регулируется скоростью их диффузии к границе раздела фаз
2. Образуются полимеры высокого молекулярного веса, недостижимого при других методах ПК
3. Высокая скорость реакции
4. Не так важна чистота реагентов.
5. Возможно получать высокоплавкие полимеры



Реакции поликонденсации, в результате которых полимерные цепи соединяются между собой в узловых точках, образуя молекулярную сетку, называют трехмерной поликонденсацией.

Сшивание
возможно при
использовании
следующих
реагирующих
систем:

- $XRX + YR'Y + R''Y_f$
- $XRX + YR'Y + R''X_f$
- $XRX + R''Y_f$
- $R''Y_f + R''X_f$
- $R''X_f$

где $f_p \geq 3$

$$\bar{f}_n < 1$$

→ Может образоваться лишь разветвленный полимер

Для получения сшитых полимеров в системе должны быть реагенты с

$$\bar{f}_n > 1$$

$f_p > 3$ по одноактным РФГ

$f_p \geq 2$ по двухактным РФГ, реагирующим между собой

→ Чем больше \bar{f}_n , тем гуще

сетка

$$\bar{f}_n = \frac{\sum f_i n_i}{\sum n_i}$$

Количества ФГ типа X и Y равны

Эквивалентное соотношение ФГ

$$\bar{f}_n = \frac{2f_p n_{\text{нед}}}{\sum n_i}$$

В реакционной системе содержатся мономеры с ФГ: типа X, которые присутствуют в недостатке, и типа Y

Неэквивалентное соотношение ФГ

ТОЧКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Критерием гелеобразования служит то, что в системе, содержащей реагент(ы) с функциональностью $f_p \geq 3$, по крайней мере, один из $(f_p - 1)$ сегментов, отходящих от разветвляющей структурной единицы, присоединяется к другой разветвляющей единице.

Вероятность этого равна $\beta_{кр} = 1/(f_p - 1)$.

преполимеры (А,В)

$$\alpha_{кр}$$

сетчатые полимеры (С)

Классификация полимеров	Стадия процесса ПК	Свойства полимеров
А	$\alpha < \alpha_{кр}$	растворяются плавятся
В	$\alpha \sim \alpha_{кр}$	плохо растворимы лишь размягчаются (очень редкая сетка)
С	$\alpha > \alpha_{кр}$	не растворяются не плавятся

ОЦЕНКА ЗАВЕРШЕННОСТИ РЕАКЦИИ В ТОЧКЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

С помощью уравнения Карозерса

Статистический метод

эквивалентное
соотношение ФГ
исходных реагентов

неэквивалентное соотношение
ФГ
исходных реагентов

исходное число ФГ в реакционной системе

$$N_0 \left(\frac{\sum f_i n_i}{\sum n_i} \right)$$

$$N_0 \left(\frac{2f_p n_{\text{нед}}}{\sum n_i} \right)$$

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{\text{число ФГ, вступивших в ПК}}{\text{исходное число ФГ}} = \frac{2(N_0 - N)}{N f_p}$$

$$\alpha_{\text{кр}} = 2/\bar{f}_n (1 - 1/\bar{P})$$

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{N_0}{f_p n_{\text{нед}}} \left(1 - \frac{1}{\bar{P}_n} \right)$$

если $P \rightarrow \infty$

Статистический метод

- ПК протекает только между различными молекулами,
- все ФГ одинакового типа имеют равную реакционную способность

1. $R'X_f + XR'X + YR'Y$
(ФГ типа Y взяты в избытке)

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{1}{\left[\rho + f_f - (2\rho) \right]^{1/2}}$$

2. $XR'X + R''Y_f$

$$\alpha_{\text{кр}} = \sqrt{\frac{1}{q \cdot (f_p - 1)}}$$

$$\frac{1}{(f_p - 1)} < \alpha_{\text{кр}} < (f_p - 1)$$

3. $R'X_f$

$$\alpha_{\text{кр}} = \frac{1}{(f_p - 1)}$$

f_p – реакционная функциональность (разветвляющей единицы); q – стехиометрический разбаланс;

ρ – доля ФГ типа X, принадлежащих мономерным молекулам $R'X_f$, от суммы одноименных ФГ.

СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Параметр сравнения	Линейная ПК	Трехмерная ПК
1	2	3
тип мономера	низкомолекулярные соединения (НМС), обладающие двумя реакционно-способными ФГ	1. НМС, у которого $f_p \geq 3$ по одноактным ФГ или $f_p \geq 2$ по двухактным ФГ (при условии, что ФГ соединения могут реагировать сами с собой) 2. смеси мономеров (НМС), у одного из которых $f_p > 2$
участие в акте присоединения	любые две молекулы в реакционной смеси могут реагировать друг с другом	взаимодействие двух ветвлений, имеющих концевые реакционно-способные ФГ, ведет к образованию сшивок
описание кинетики ПК для реакций, идущих в гомогенной среде (допущения Флори)	1. реакционная способность обеих ФГ одинакова 2. реакционная способность одной ФГ бифункционального реагента не зависит от того, прореагировала или нет его другая ФГ 3. реакционная способность ФГ не зависит от размера молекулы	1. реакционная способность ФГ одинакова и не зависит от глубины протекания процесса 2. реакционная способность одного из мономеров не меняется при вступлении в реакцию другого мономера 3. отсутствует внутримолекулярная циклизация
растворение полимера	растворяется	ограниченно набухает

1	2	3
макромолекула	<p>Понятие аналогичное таковому при полимеризации.</p> <p>Макромолекула построена из повторяющихся структурных единиц.</p>	<p>Это понятие теряет смысл, т.к. в пределе в системе существует одна гигантская молекула.</p> <p>Стирается грань между макромолекулой и макроскопическим телом.</p>
глубина ПК	$\alpha = \frac{N_{X_o} - N_{X_t}}{N_{X_o}}$	$\alpha_{кр} = \frac{2(N_o - N)}{N_o \bar{f}_n}$
степень ПК	$\bar{P} = \frac{N_o}{N_t}$	$\bar{P} \rightarrow \infty$
уравнение Карозерса для эквивалентного соотношения компонентов	$\bar{P} = \frac{1}{1 - \alpha}$	$\alpha_{кр} = 2/\bar{f}_n$ частный случай для точки гелеобразования
уравнение для расчета степени ПК для неэквивалентного соотношения компонентов	$\bar{P} = \frac{1+q}{1+q-2q\alpha}$ <p>$q = N_{X_o} / N_{Y_o}$</p> <p>где N_{X_o} группы в недостатке</p>	$\alpha_{кр} = \frac{1}{[q + \bar{f}_n - \bar{f}_p]^{1/2}}$ <p>расчет по недостатку</p>
молекулярная масса	$\bar{M}_{\text{нлк}} = M_o \bar{P}$ <p>M_o средняя величина из молекулярных весов двух структурных единиц</p>	<p>может быть оценена лишь M_c (средняя величина массы отрезка цепи, заключенного между узлами сетки)</p>