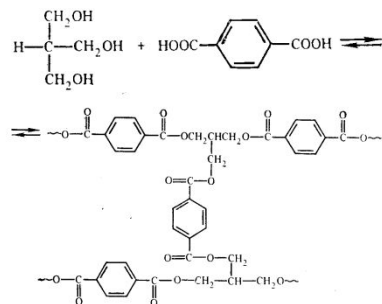


Ступенчатые процессы получения полимеров: полиприсоединение, поликонденсация

n -мер + m -мер \rightarrow ($n + m$)-мер.



Функциональность мономера или смеси



Точка (теоретическая конверсия) гелеобразования для систем с разной функциональностью (Карозерс)

$$p_g = \frac{2}{f}$$



Расчет средней функциональности смеси двух мономеров:

n молей с функциональностью f_1

+

m молей с функциональностью

$$f_{cp} = (nf_1 + mf_2) / (n + m)$$

отклонения от правила Карозерса:

- разная реакционная способность групп;
- зависимые группы;
- циклизация

Конверсия $p = 2(N_0 - N) / N_0 * f$; N – число мономеров;

Степень полимеризации $n = N_0 / N = 2 / (2 - p * f) = 2 / f - 2n * f$

При $n \rightarrow \infty$ бесконечности

Т а б л и ц а IV-2. Основные группы поликонденсационных мономеров

Отличительный признак	Мономеры для			
	гомополиконденсации		гетерополиконденсации	
	тип а—а	тип а—b	тип а—а	тип а—b'*
Возможность взаимодействия между реакционными центрами одной молекулы мономеров	Да	Да	Нет	Нет
Строение реакционных центров молекулы мономера	Одинаковое	Разное	Одинаковое	Разное
Мономеры	Гликоли, силоксандиолы	Аминокислоты, оксикислоты	Диамины, дикарбоновые кислоты	Аминоспирты

* Штрих обозначает, что в отличие от мономера а—b функциональные группы данного мономера не способны к взаимодействию друг с другом.

Таблица IV-1. Примеры функциональных групп в мономерах и типы полимеров, образующихся при поликонденсации

Функциональные группы		Низкомолекулярный продукт реакции	Образующаяся межзвенная связь	Тип образующегося полимера
Первая	Вторая			
—OH	HOOC—	H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{—C—O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Сложный полиэфир
—OH	ROOC—	ROH	То же	То же
—OH	HO—	H ₂ O	—O—	Простой полиэфир
—OH	Cl—	HCl	То же	То же
—NH ₂	HOOC—	H ₂ O	$\begin{array}{c} \text{—C—NH—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиамид
—NH ₂	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	HCl	То же	То же
—NH ₂	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ —O—	HCl	$\begin{array}{c} \text{—O—C—NH—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретан
—NH ₂	Cl—	HCl	—NH—	Полиамин
—NH ₂	O=C=N—	Нет	$\begin{array}{c} \text{—NH—C—NH—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полимочевина
—OH	O=C=N—	— " —	$\begin{array}{c} \text{—O—C—NH—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Полиуретан
—NH ₂	O=CH—	H ₂ O	—N=CH—	Полиазометин (поли-шиффово основание)
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —Cl	Cl— $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Cl (в виде NaCl)	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \text{—} \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	Полиуглеводород
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —Cl	H— $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$			

Полимеры, получаемые ступенчатыми процессами

$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} - \text{C} \end{array}$	HCl	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$	То же
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{Ar}(\text{OH}) - \\ \end{array}$	H_2O	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$	— " —
—ONa	$\text{Cl} - \text{ArSO}_2 -$	H_2O	$\text{HO} - \text{Ar} - \text{CH} - \\ \\ \text{R}$	Фенолоформальдегидный полимер
—R—Cl	$\text{NaS} -$	NaCl	$\text{O} - \text{Ar} - \text{SO}_2 -$	Ароматический полисульфон
—SH	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} -$	NaCl	—R—S—	Полисульфид
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{Si} \text{H} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} -$	Нет	—CH ₂ CH ₂ S—	— " —
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{Si} \text{OH} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} -$	— " —	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si} \end{array}$	Полисилоэтилен
—NH ₂	$\text{HOSi} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	H_2O	$\begin{array}{c} \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \end{array}$	Полициклоксан
—OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} - \text{Ar} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Нет	$\begin{array}{c} -\text{NH} \\ \diagdown \\ \text{HOCC} \end{array} - \text{Ar} - \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	Полиамидокислота
	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} - \text{P}(\text{O}) \\ \end{array}$	HCl	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}- \\ \end{array}$	Полиэферы фосфорных кислот

Поликонденсация бифункциональных мономеров $n(aAa) \dots AzAzAz \dots$

Зависимость степени полимеризации от конверсии (уравнение Карозерса).

Конверсия p по реакционным группам

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}, \quad N_t = N_0(1 - p).$$

N_0 -исходные; N_t - в момент времени t

Конверсия по мономеру

$$p_M = \frac{m_0 - m_t}{m_0}.$$

Среднечисленная степень полимеризации

$$\bar{n} = \frac{\text{общее число исходных молекул мономера } (m_0)}{\text{общее число образовавшихся макромолекул } (a)}$$

$$a = \frac{N_0(1 - p)}{2}, \quad \rightarrow \quad \bar{n} = \frac{m_0}{a} = \frac{2m_0}{N_0(1 - p)}.$$

$$N_0 = 2m_0,$$

Уравнение Карозерса

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - p}.$$

При разной реакционности первой и второй групп

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - \lambda p}$$

Таблица IV-5. Поликонденсация удвоением (дубликацией)

Номер этапа	Состав реакционной системы *	Число молекул		Общее число концевых групп	Глубина превращения		$(1-p)$	n
		всего	полимера		p_M	p		
1	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	8	0	16	0	0	1,0	1
2	○—○ ○—○ ○—○	4	4	8	1,0	0,5	0,5	2
3	○—○—○ ○—○—○ ○—○—○	2	2	4	1,0	0,75	0,25	4
4	○—○—○—○ ○—○—○—○	1	1	2	1,0	0,875	0,125	8

Зависимость n от конверсии

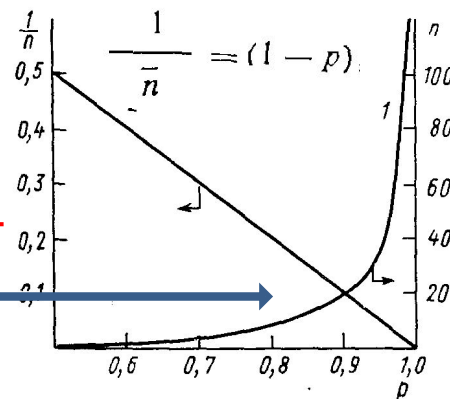
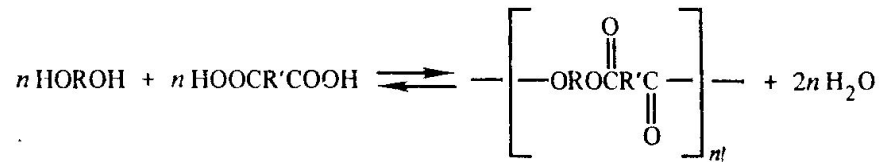
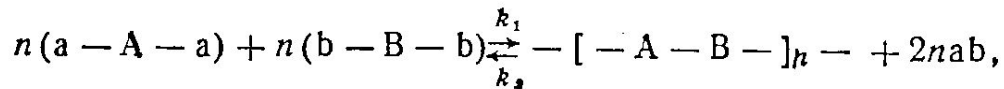
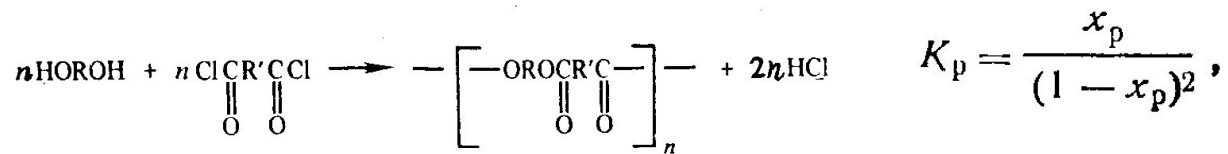


Рис. IV-5. Зависимость степени полимеризации (1) и обратной степени полимеризации (2) от глубины превращения

Равновесие при поликонденсации



так и необратимой



$$K_p = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\bar{n} = \sqrt{K_p}$$

если выделяется вода Z

$$K_p = \frac{[\text{-COO-}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}][\text{COOH}]} \quad K_p = \frac{x_p}{(1-x_p)^2}$$

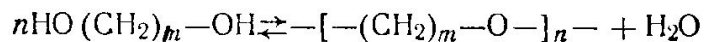
Для $x_p \ll 1$

$$K_p = \frac{1}{(1-x_p)^2} \text{ и далее } x_p = 1 - \frac{1}{K_p^{0,5}}$$

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[Z]}}$$

Кинетика гомополиконденсации бифункциональных мономеров:

Автополиконденсация мономера аАа



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

Для гетеромономеров аАв и для реакции аАа+вВв

$$-\frac{d[a]}{dt} = -\frac{d[b]}{dt} = k[a][b] = k[a]^2 = k[b]^2.$$

Интегрирование, замена $a = a_0(1-p)$

$$-\frac{1}{a_0(1-p)} = kt.$$

Переход к степени полимеризации с использованием уравнения Карозерса $\bar{n} = \frac{1}{1-p}$.



$$\bar{n} = a_0kt,$$

Степень полимеризации линейно растёт во времени

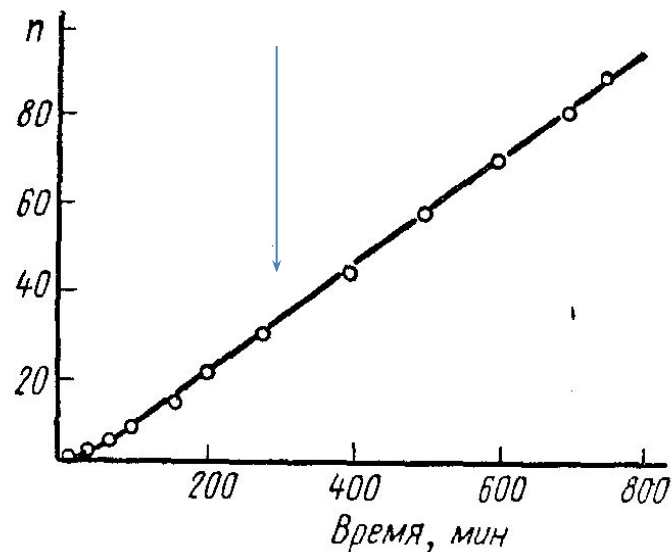
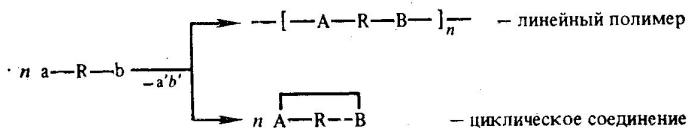


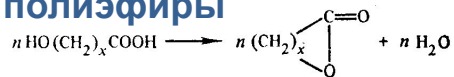
Рис. IV-6. Изменение средней степени полимеризации полимера, образующегося при взаимодействии равномолярных количеств этиленгликоля и адипиновой кислоты при 109° в присутствии катализатора — *n*-толуолсульфокислоты

Побочные реакции при поликонденсации: циклизация.

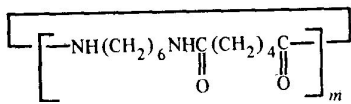
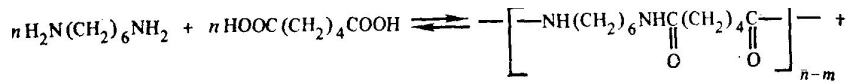
Общая схема



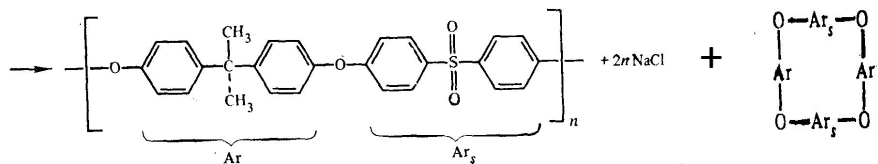
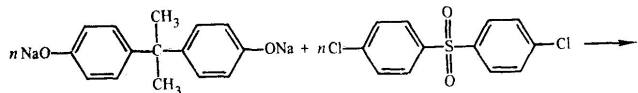
Примеры: сложные полиэфиры



Полиамиды



Полисульфоны



Влияющие факторы:

- 1) Угловые напряжения;
- 2) Трансаннулярные напряжения;
- 3) Стерические напряжения;
- 4) Концентрация полимера.

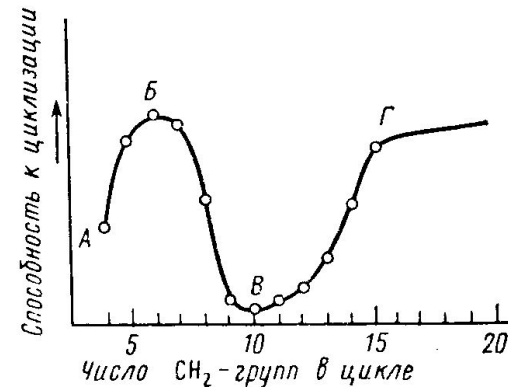


Рис. IV-11. Зависимость способности к циклизации от числа CH₂-групп в образующемся цикле

Молекулярно-массовые характеристики полимеров при поликонденсации

Численная доля олигомеров N_n со степенью полимеризации n при конверсии p

$$\bar{N}_n = (1 - p) p^{n-1}.$$

Концентрация олигомеров N_n со степенью полимеризации n при конверсии p

$$N_n = N_0 p^{n-1} (1 - p),$$

$$N_n = N_0 (1 - p)^2 p^{n-1}.$$



Так как общая концентрация всех олигомеров N с любой степенью полимеризации конверсии p

$$N = N_0 (1 - p).$$

$$\bar{n}_n = \frac{\sum n N_n}{\sum N_n} = \sum n \bar{N}_n,$$

$$\bar{n}_n = \sum n p^{n-1} (1 - p)$$

$$\bar{n}_w = \sum n w_n,$$

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1 - p}$$

$$\bar{n}_w = \frac{1 + p}{1 - p}$$

$$\frac{\bar{n}_w}{\bar{n}_n} = 1 + p.$$

При $p=1$ $n_w/n_n=2$

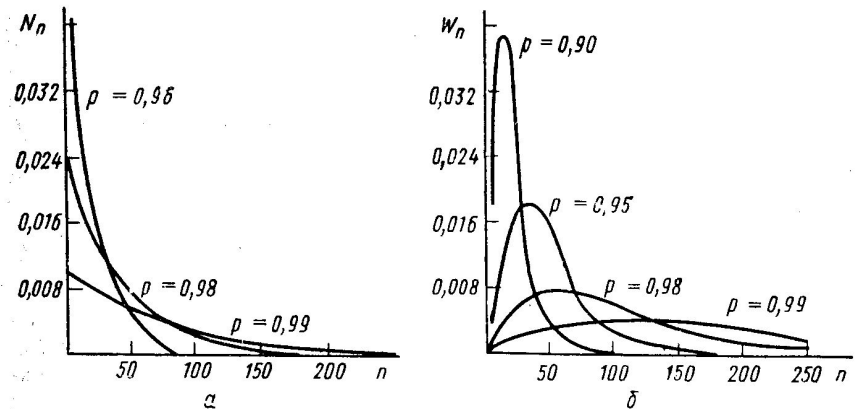


Рис. IV-7. Числовое (а) и массовое (б) распределение полимеров по степени полимеризации n для различных степеней завершения процесса

Влияние избытка одного из компонентов на степень полимеризации $aAa + bBb \rightleftharpoons \dots AzBzAzBz$

$$r = \frac{N_a}{N_b} (r \leq 1)$$

Количество частиц в системе

$$\frac{N_a + N_b}{2} N_a \left(1 + \frac{1}{r}\right) / 2$$

Конверсия по мономеру а

$$(1 - p)$$

Конверсия по мономеру b

$$(1 - rp)$$

$$\bar{n}_n = \frac{N_a(1 + 1/r)/2}{[N_a(1 - rp) + N_b(1 - rp)]/2} = \frac{1 + r}{1 + r - 2pr}$$

Ошибка, r

НЕТ

$$\bar{n}_n = \frac{1 + r}{1 - r}$$

При разбалансе из-за введения монофункционального реагента b'

$$r = \frac{N_a}{N_b + N_{b'}}$$

При разбалансе из-за введения к гетеромономеру ab монофункционального реагента b'

$$r = \frac{N_{ab}}{N_{ab} + 2N_{b'}}$$

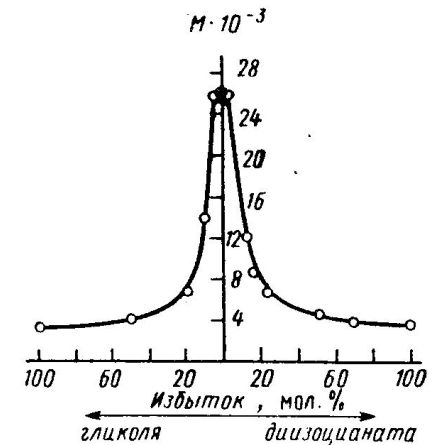
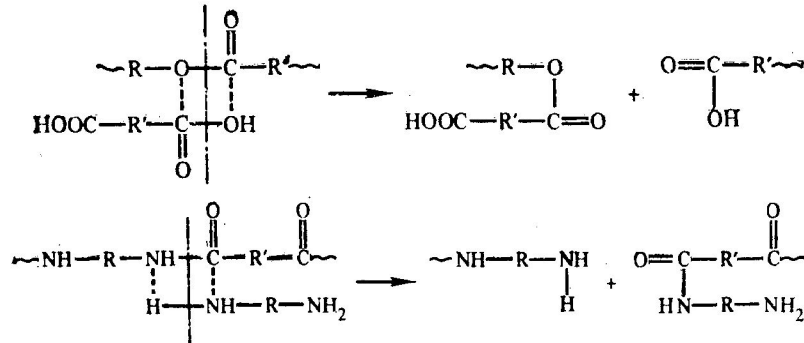


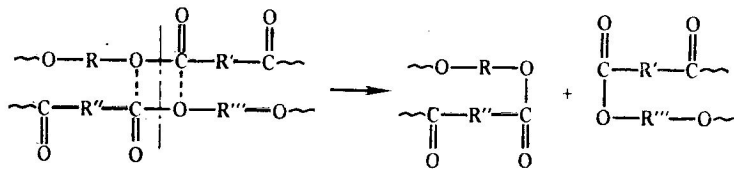
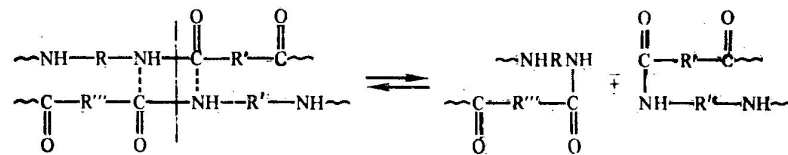
Рис. IV-9. Зависимость молекулярной массы полиуретана от соотношения гексаметилендиизоцианата и тетраметиленгликоля:

Побочные реакции при поликонденсации: межцепной обмен.

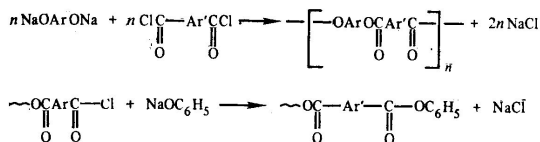
реакция активной концевой группы



Без участия в реакции концевой группы



Побочные реакции при поликонденсации: Прекращение роста цепи

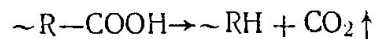
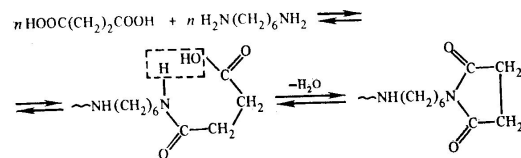


- достижение термодинамического равновесия;
- одинаковые группы на концах из-за разбаланса;
- гибель реакционных групп на примеси;
- дезактивация без участия примесей;
- изменение условий в системе (вязкость, разделение фаз, и т.д.)

Обрыв на монофункциональных примесях

$$\bar{n} = \frac{1}{1 - (1 - p')}$$
 или $\bar{n}_n = \frac{1}{p'}$

$$\bar{n}_n = \frac{1}{1 - p - p'}$$



Если несколько обрывающих примесей

$$\bar{n}_n = \frac{1}{p'_1 + p'_2 + p'_3}$$
 или $\frac{1}{\bar{n}_n} = p'_1 + p'_2 + p'_3$

