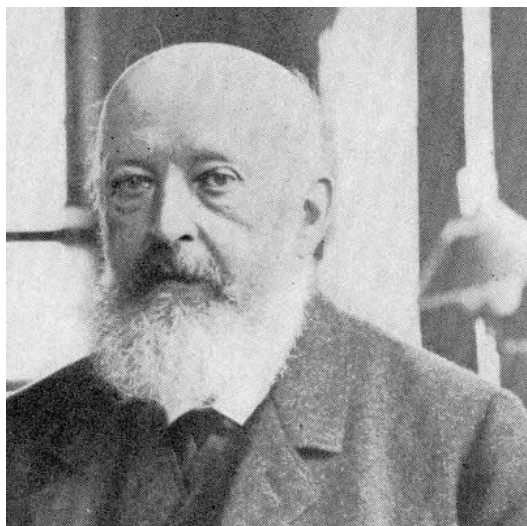


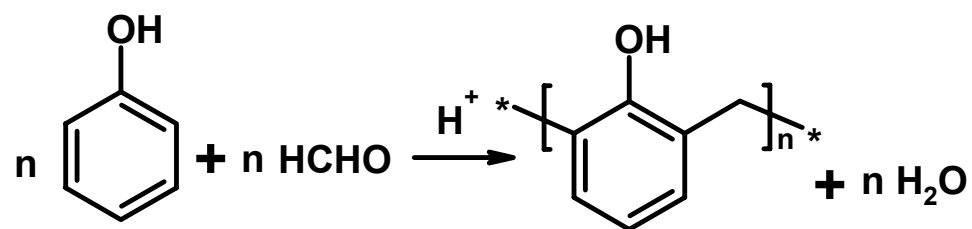
# Поликонденсация

**Поликонденсация** — процесс синтеза полимеров из полифункциональных (чаще всего бифункциональных) соединений, обычно сопровождающийся выделением низкомолекулярных побочных продуктов (воды, спиртов и т. п.) при взаимодействии функциональных групп.



*Адольф фон Байер  
(1835-1917)*

Получение фенол-формальдегидной смолы

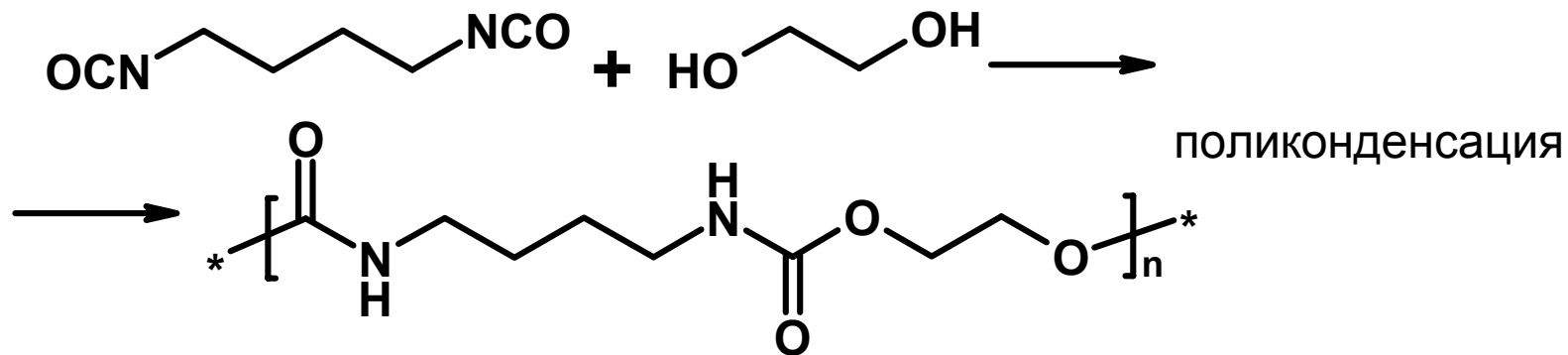


Поликонденсация является основным способом образования природных полимеров в естественных условиях

# Поликонденсация

Полимеризация и  
поликонденсация.

В чем принципиальная разница?

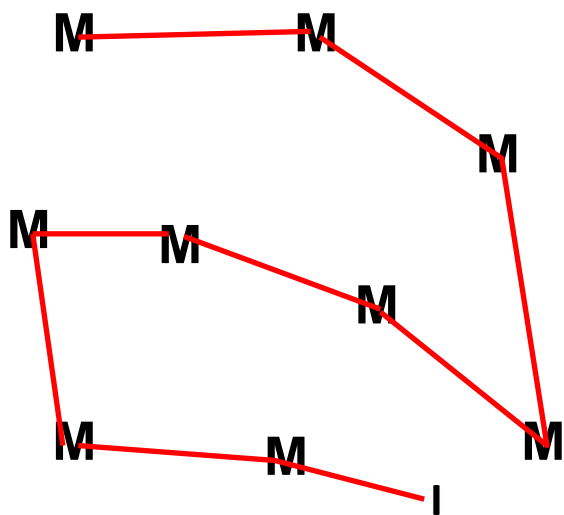


# Поликонденсация

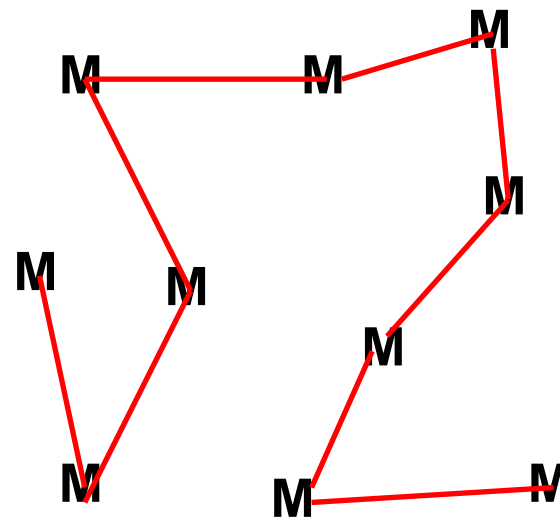
Полимеризация и  
поликонденсация.

В чем принципиальная разница?

Полимеризация



Поликонденсация



# Поликонденсация

Полимеризация и  
поликонденсация.

В чем принципиальная разница?

Поликонденсация — ступенчатый процесс, при котором мономеры, взаимодействуя друг с другом, исчерпываются на сравнительно ранней стадии реакции, а высокомолярный полимер образуется обычно в результате реакций ранее образовавшихся олигомеров и полимерных цепей при глубине превращения функциональных групп, близкой к 100%

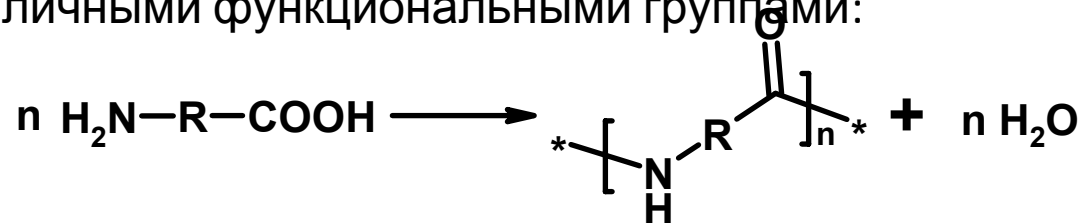


# Поликонденсация

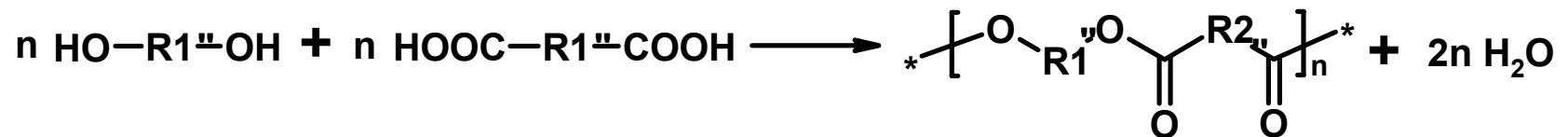
## Классификация и терминология

По типу (и числу) участвующих в реакции мономеров различают:

➤ **гомополиконденсация** – участвует один мономер с различными функциональными группами:



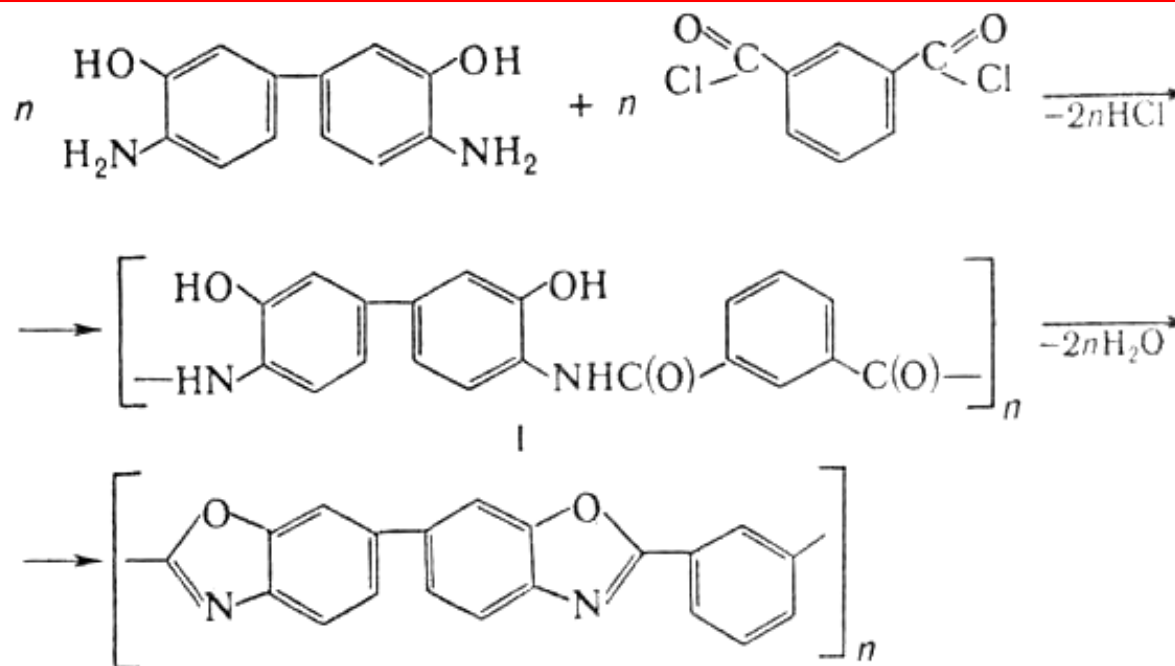
➤ **гетерополиконденсация (сополиконденсация)** – взаимодействуют бифункциональные мономеры с различными функциональными группами:



# Поликонденсация

## Классификация и терминология

Особым видом поликонденсации является **полициклоконденсация** - метод синтеза полимеров циклоцепной структуры, механизм которого предполагает наличие двух или нескольких последовательных реакций, первая из которых — поликонденсация, вторая или последующие — циклизация:

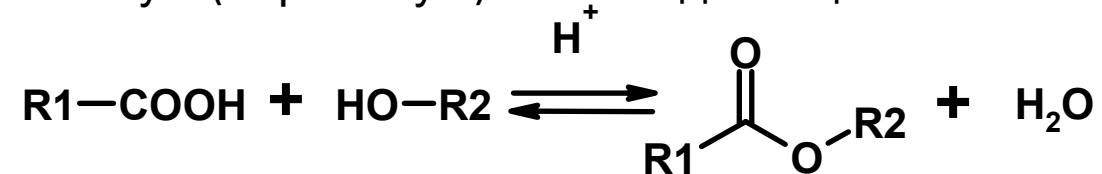


# Поликонденсация

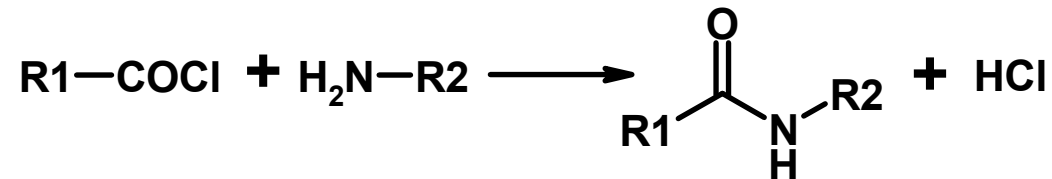
## Классификация и терминология

В зависимости от типа реакции между функциональными группами различают:

- равновесную (обратимую) поликонденсацию



- неравновесную (необратимую) поликонденсацию



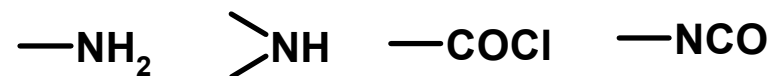
При неравновесной поликонденсации образуются значительно более высокомолекулярные полимеры ( $\text{MM} > 10^5$ ), чем при равновесной ( $\text{MM} 20000 \div 30000$ )



# Поликонденсация

## Типы мономеров

1. Мономеры, содержащие в молекулах одинаковые функциональные группы, не способные реагировать между собой



2. Мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные реагировать между собой (гидроксикислоты, аминокислоты)

3. Мономеры, содержащие в молекулах одинаковые функциональные группы, способные реагировать между собой в определенных условиях (многоатомные спирты, многоосновные карбоновые кислоты)

# Поликонденсация

Характеристики мономеров по полифункциональности

Различают **возможную, практическую и относительную** функциональности мономеров.

Однако часто ограничиваются рассмотрением **средней функциональности**:

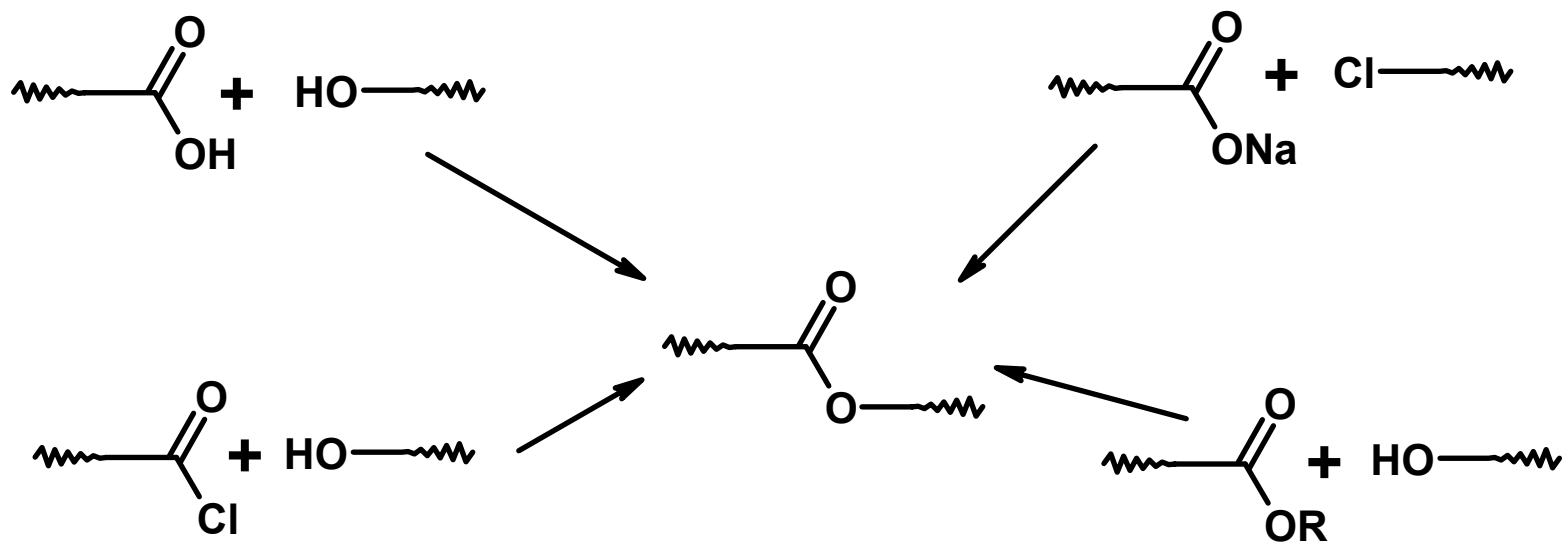
$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad \text{где: } n - \text{ стехиометрическое количество молекул данного мономера;}$$

$f$  – количество функциональных групп в молекуле.

Если  $\bar{f} > 2$ , то возможно образование сетчатых полимеров

# Поликонденсация

В отличие от полимеризации, поликонденсационные полимеры одного типа можно получить из мономеров с разнообразными функциональными группами и при различных условиях



# Основная и побочные реакции пликонденсация

Основная реакция – взаимодействие между концевыми функциональными группами мономеров, олигомеров и полимеров, приводящая к увеличению ММ



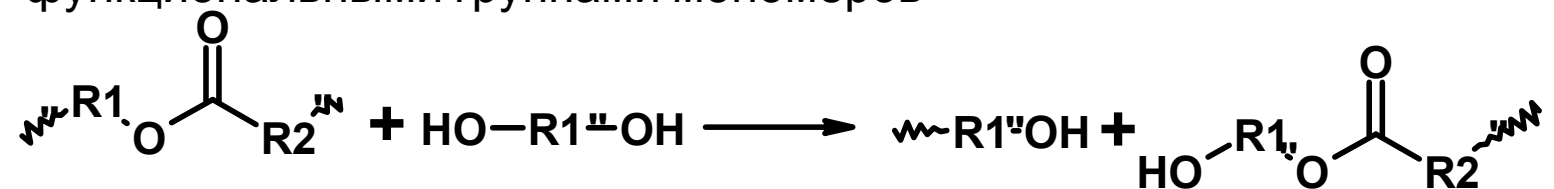
**Принцип Флори:** во время формирования макромолекул реакционная способность активных центров не зависит от длины цепи

**Побочные реакции**, ограничивающие ММ полимера:

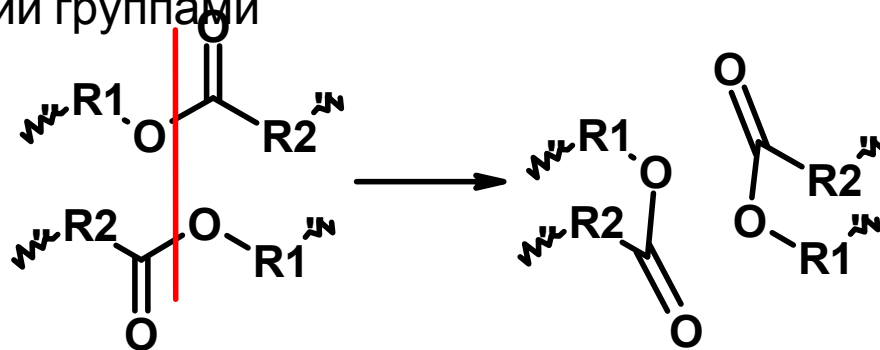
- разрыв связей между звеньями макромолекулы под действием низкомолекулярного побочного продукта;
- разрыв связей между звеньями макромолекулы под действием монофункциональных аналогов мономеров;
- изменение функциональной группы в условиях реакции;
- реакции циклизации мономеров и олигомеров.

# Обменные реакции при поликонденсации

Реакции обмена образовавшихся при поликонденсации групп с функциональными группами мономеров



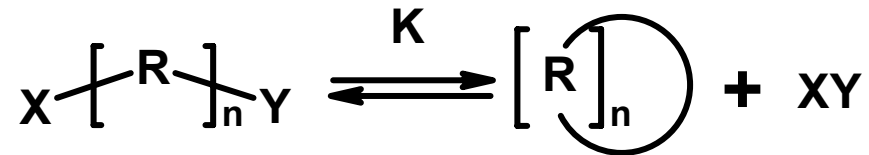
Реакции межцепного обмена между образовавшимися при полимеризации группами



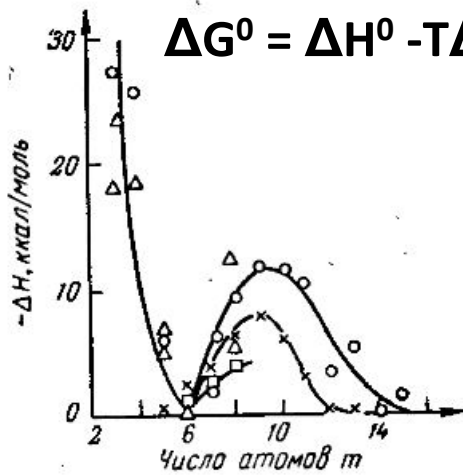
# Побочные реакции при поликонденсации

## Реакции циклизации

Бывает внутри- и межмолекулярной



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$



При добавлении растворителя и/или при повышении температуры выход циклических олигомеров повышается

# Кинетика

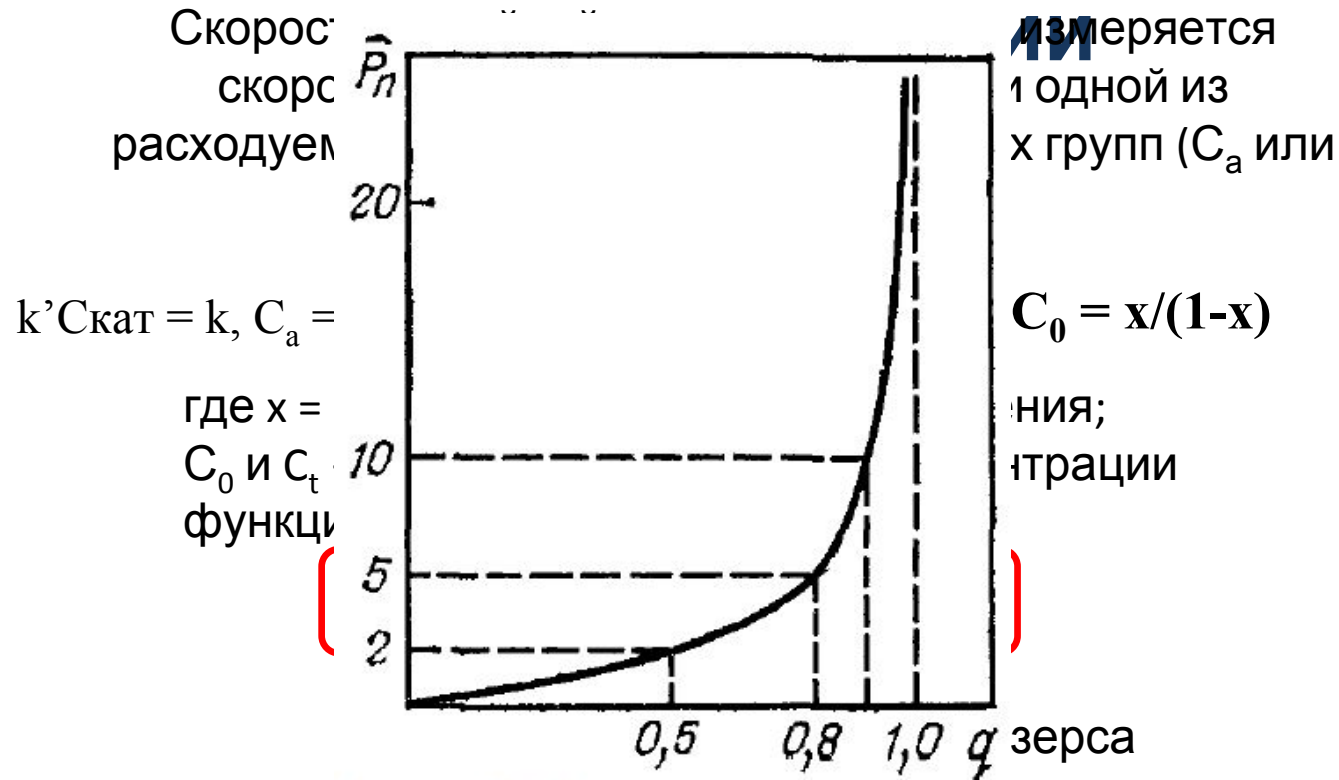
Для описания кинетики поликонденсации вводятся допущения Флори:

## поликонденсации

1. реакционные способности обеих одготипных функциональных групп бифункционального мономера одинаковы;
2. реакционная способность одной функциональной группы бифункционального мономера не зависит от того, прореагировала ли другая;
3. реакционная способность функциональной группы не зависит от размера макромолекулы.

При этом описание кинетики поликонденсации становится таким же, как кинетики аналогичных реакций низкомолекулярных соединений

# Кинетика



Т.к. поликонденсация является ступенчатым процессом, то в большинстве случаев получение полимера высокой ММ возможно только при очень высокой степени завершения реакции.



# Кинетика

Максимально возможная молекулярная масса полимера, получаемого равновесной поликонденсацией, определяется термодинамическими факторами

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K_p}{[xy]}}$$

$$\bar{P} = \sqrt{K}$$

Для неравновесной поликонденсации  $K \sim 10^{20} - 10^{24}$   $\bar{P} \leq 10^{10} - 10^{12}$

В неравновесной поликонденсации ММ полимера определяется не термодинамическими факторами, а кинетическими; большее значение для получения высокомолекулярных полимеров в этом процессе имеет уменьшение вклада побочных реакций

# Степень полимеризации и ММ при поликонденсации

ММ полимера, получаемого линейной поликонденсацией, наиболее вероятно описывается распределением Флори (при стехиометрических количествах мономеров)

$$P_n = x^{n-1} (1 - x) \quad \text{где } P_n \text{ – молярная или численная доля } n\text{-меров}$$

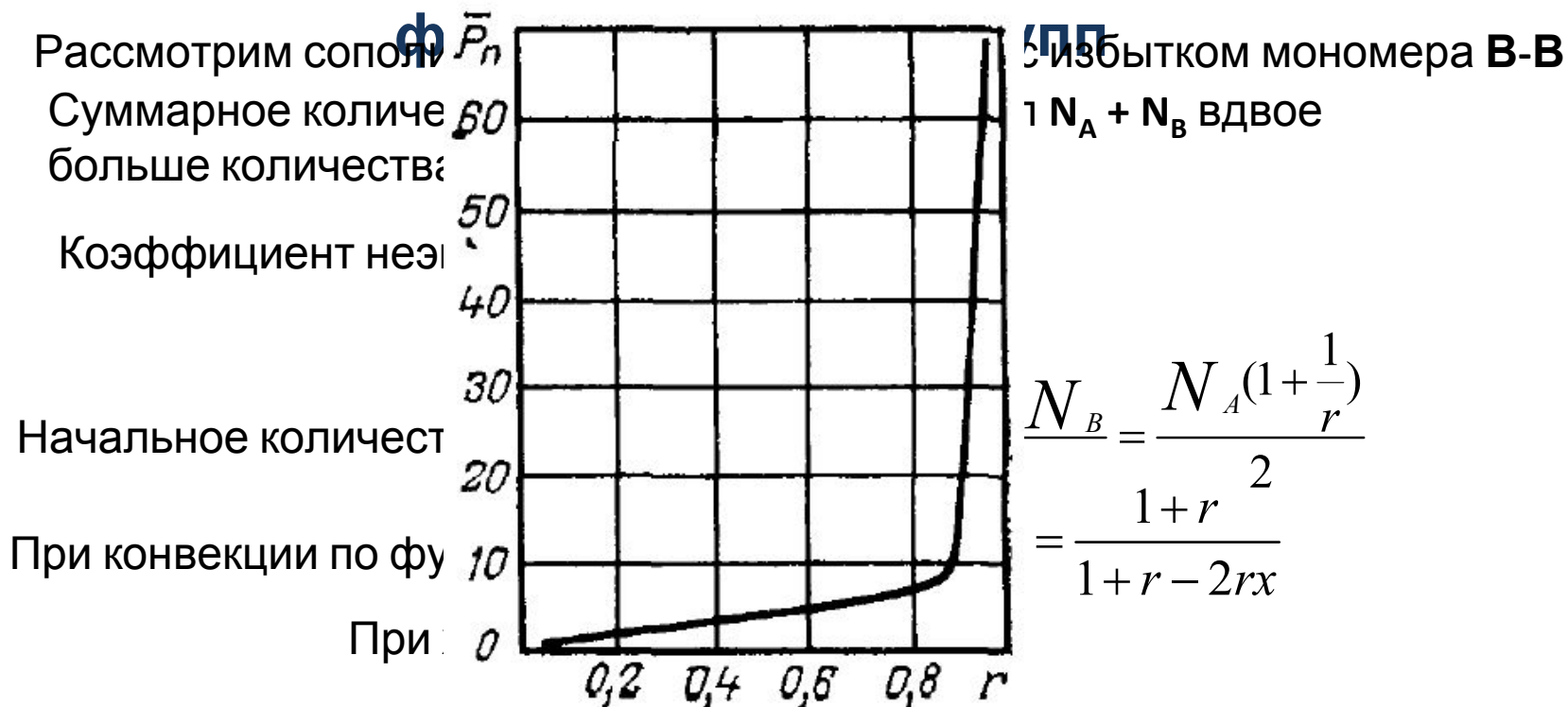
$x$  – конверсия функциональных групп

Примеси монофункциональных соединений уменьшают степень полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{1}{N}$$

$N$  – мольная доля монофункционального соединения по отношению к бифункциональным соединениям одинаковой химической природы

## Сополиконденсация при неэквивалентном соотношении



Поликонденсация при заданном избытке одного из мономеров - способ регулирования молекулярной массы полимеров и получения реакционноспособных полимеров или олигомеров (блоков) с определенным типом функциональных групп; их затем используют в синтезе высокомолекулярных полимеров

# Способы проведения поликонденсации

## По температуре



Высокотемпературная  
(не ниже 200<sup>0</sup>С)  
(равновесная)

Низкотемпературная  
(0 – 50<sup>0</sup>С)  
(неравновесная)

## По агрегатному состоянию:

- в массе (расплаве);
- твердой фазе;
- растворе;
- эмульсии (суспензии);
- двухфазной системе;
- в газовой фазе.

# Поликонденсация в расплаве

## Преимущества

- возможность применения малореакционноспособных мономеров;
- максимально полезное использование объема реактора ;
- сравнительная простота технологической схемы;
- возможность непосредственного использования полученных полимеров без стадии выделения.
- высокие выход и степень чистоты образующегося полимера.

## Недостатки:

- резкое повышение вязкости среды на конечных стадиях процесса;
- трудность извлечения низкомолекулярных продуктов;
- проведение процесса при высокой температуре;
- необходимость использования термически устойчивых мономеров.

# Поликонденсация в растворе

## Преимущества:

- возможность проведения процесса при невысокой температуре;
- хорошая теплопередача;
- возможность связывания низкомолекулярного продукта растворителем;
- возможность получения полимеров с высокой ММ.

## Недостатки:

- Возможность взаимодействия растворителя с реагентами;
- уменьшение эффективного объема реактора;
- необходимость дополнительных стадий выделения полимера;
- необходимость регенерации растворителя.

# Поликонденсация в

## Эмульсии

### Преимущества:

- возможность проведения процесса при невысокой температуре;
- позволяет получить полимеры с высокой ММ и узким ММР;
- хорошая теплопередача.

### Недостатки:

- необходимость применения стабилизатором и эмульгаторов;
- уменьшение эффективного объема реактора;
- дополнительная стадия выделения полимера;
- регенерация растворителя, очистка сточных вод.

# Межфазная поликонденсация

## Преимущества:

- возможность проведения процесса при невысокой температуре;
- возможность получения полимеров с высокой ММ;
- высокая скорость поликонденсации;
- нивелируется влияние нестехиометричности мономеров на ММ и ММР;
- возможность применения воздуха в качестве одной из фаз;
- Возможность проведение процесса при атмосферном давлении.

## Недостатки:

- необходимость применения как минимум двух растворителей;
- тяжело регулировать ММ и ММР;
- регенерации растворителя.



# Поликонденсация в твердом состоянии

## Преимущества

- возможность получения полимера во время формирования изделия;
- проведение процесса при невысокой температуре;
- отсутствие растворителя;
- степень полимеризации мало зависит от соблюдения стехиометрии;
- Возможность получения полимеров с высокой ММ;
- Возможность проведение процесса при атмосферном давлении.

## Недостатки:

- медленные диффузионные процессы замедляют реакцию на первых стадиях;
- большая длительность процесса (100 и более часов);
- Невысокие выходы продукта.

# Модификация

## полимеров

**Модификация полимеров** – это направленное изменение физико-химических, механических и/или химических свойств полимеров

### Виды модификации:

- структурная – модифицирование физико-химических свойств без изменения химического состава полимера и его ММ:
- композиционная – введение в полимер способных взаимодействовать с ним веществ, в том числе и высокомолекулярных: пластификация, стабилизация, наполнение;
- химическая – воздействие на полимер химических или физических агентов, сопровождающееся изменением химического состава полимера и его ММ (ММР).

# Модификация полимеров

## Цели:

- Изменение свойств полимеров с целью придания им ценных технических качеств (эластичность, прочность, морозо- и жароустойчивость, негорючесть);
- придание изделиям новых потребительских свойств и улучшение условий переработки.

# Структурная модификация

В основе этого метода лежит многообразие сосуществующих в полимере структурных (надмолекулярных) форм и взаимосвязь их морфологии с условиями формирования полимерной матрицы (тела), например – изменение надмолекулярной структуры полимера путем соориентации макромолекул, при которой возникает структурная анизотропия.

Вспенивание полимеров с образованием пенопластов

# Композиционная модификация

Полимерными композиционными материалами (ПКМ) называются материалы, образованные объемным сочетанием двух или большего числа химически разнородных компонентов с четкой границей между ними.

## Преимущества

- уникальное сочетание свойств, нехарактерное для других материалов (прочностных, деформационных, ударных, упругостных, температурных, реологических, адгезионных, электрических, теплопроводных и других);
- возможность управления свойствами ПКМ путем простого изменения состава и условий получения;
- сохранение основных достоинств полимеров:
  - сравнительная легкость переработки;
  - низкая плотность.

# Химическая модификация

## Способы проведения:

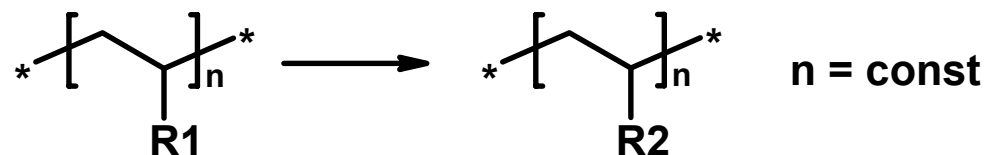
- в твердой фазе;
- в растворе;
- в эмульсии.

## Основные виды химических реакций с участием макромолекул:

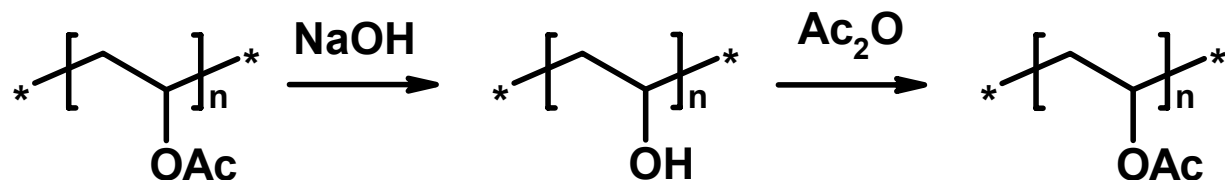
- реакции звеньев цепи (полимераналогичные превращения);
- реакции концевых групп;
- макромолекулярные реакции.

# Химическая модификация (полимераналогичные превращения)

**Реакции звеньев цепи** – это химические реакции функциональных групп макромолекул или отдельных атомов основной цепи, в ходе которых длина и строение скелета основной цепи сохраняется, но изменяются состав и строение боковых звеньев.

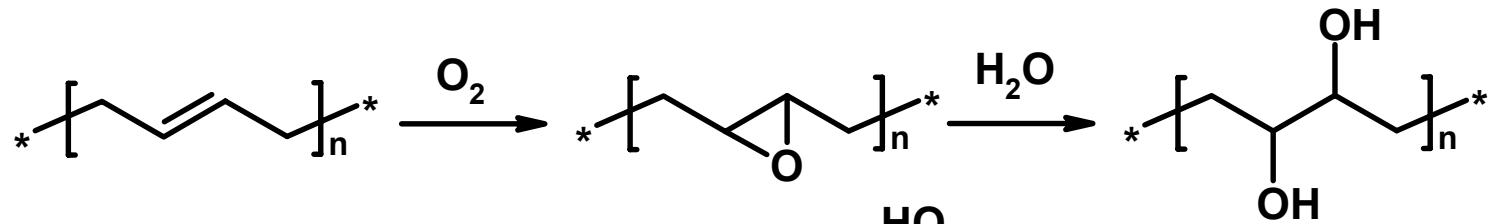


Г. Штаудингер, 1934 г.

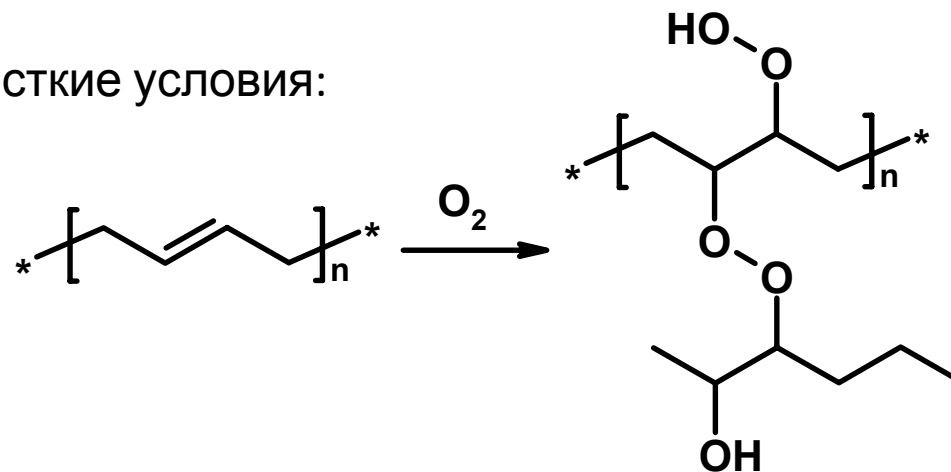


# Окисление

Мягкие условия:



Жесткие условия:

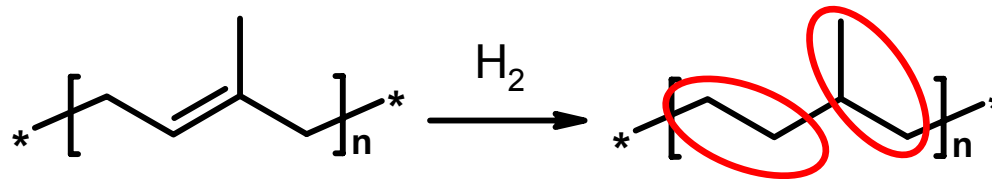
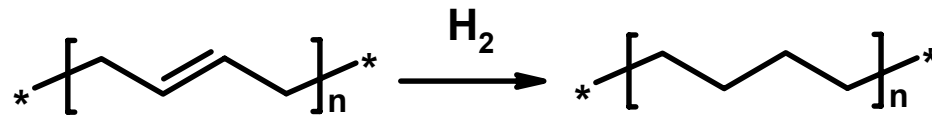


При жестком окислении возможен разрыв цепи и уменьшение ММ



# Гидрирование

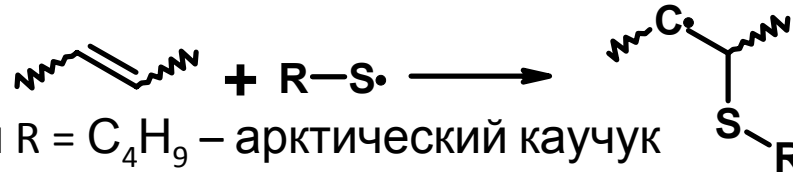
Непредельные связи в полимерах, как и в низкомолекулярных соединениях, можно каталитически гидрировать:



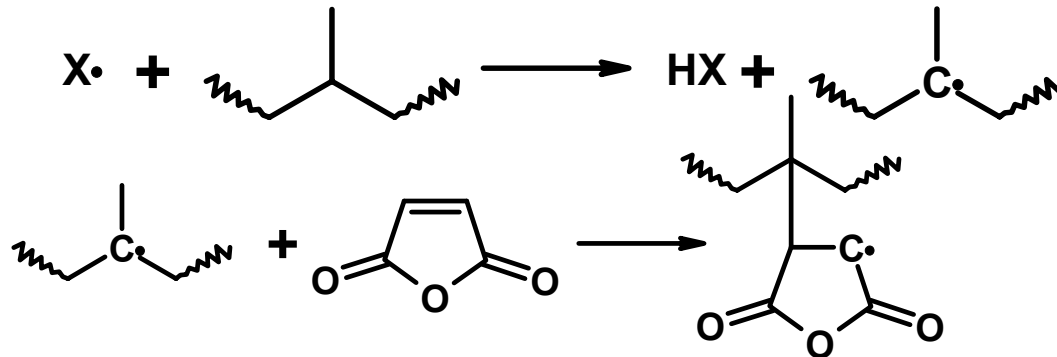


# Присоединение свободных радикалов

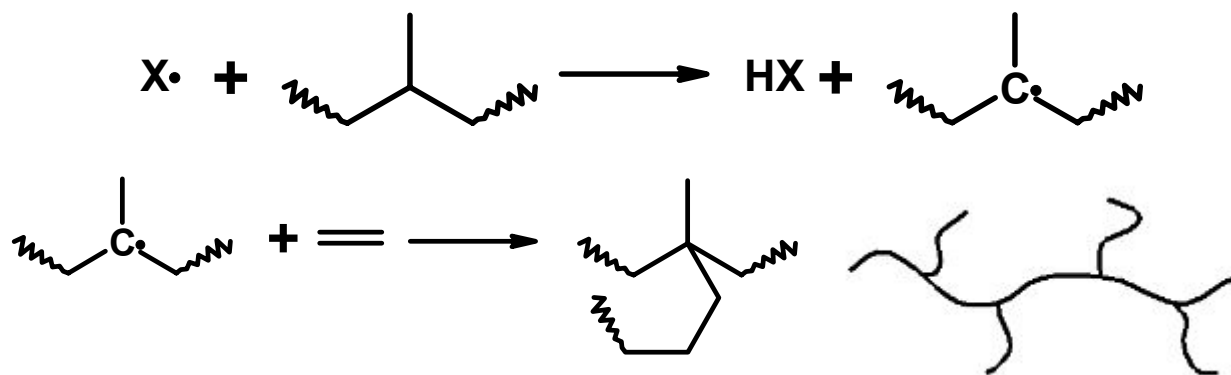
При определенных условиях в цепь полимера можно ввести свободный радикал:



В случае непредельных полимеров:

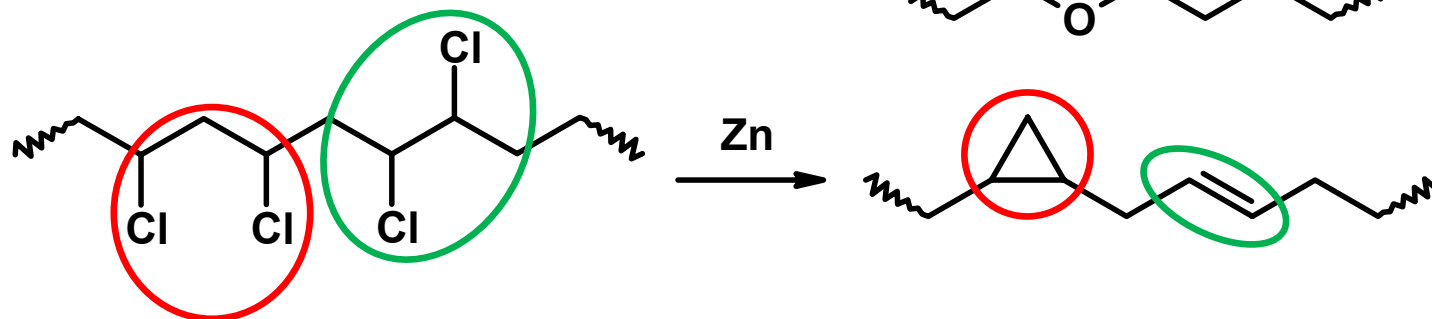
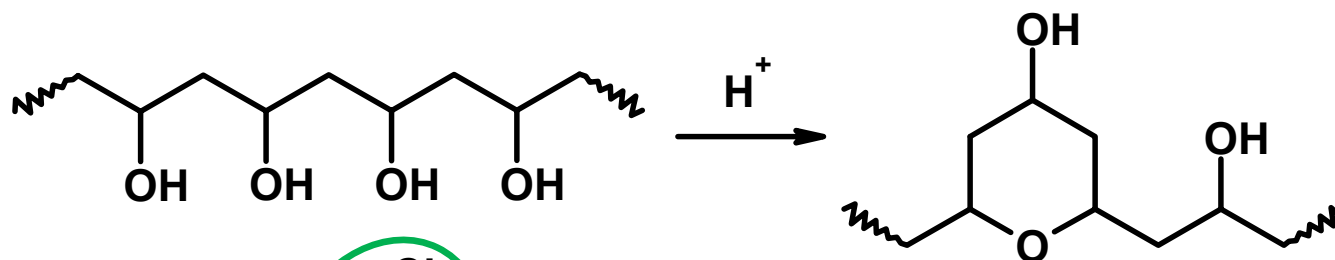
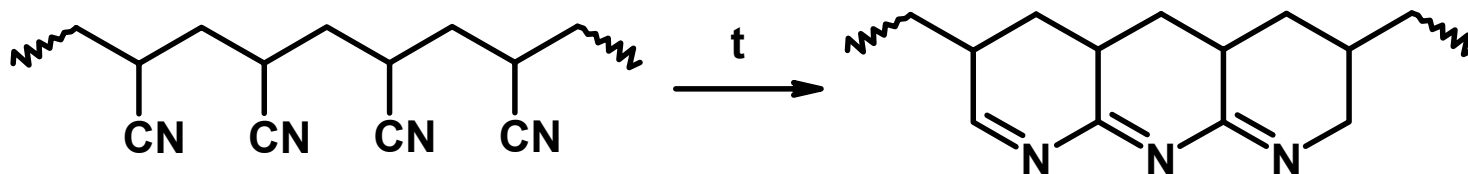


## Прививка боковых цепей



Прививка боковых цепей к основным макромолекулам вызывает заметное изменение физических свойств последних. Так, если к полибутадиеновым цепям прививать полистирольные боковые цепи, то по мере возрастания длины боковой цепи материал становится все более термопластичным и менее каучукоподобным.

# Внутримолекулярная циклизация



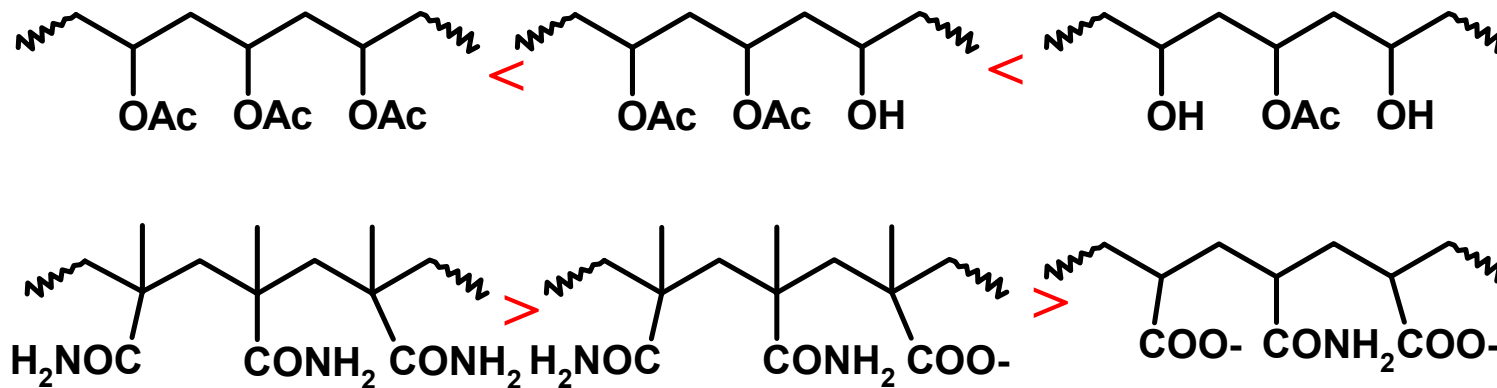
# Эффекты при полимераналогичных реакциях

В силу структурно-физической неоднородности полимера, как следствие является проявление структурно-кинетической неоднородности функциональных групп

- **Концентрационный эффект** – локальная неравномерная концентрация реагента в макромолекулярном клубке вследствие избирательной сорбции и сольватации (клубок - микрореактор);
- **Электростатический эффект** – проявляется в уменьшении степени ионизации по сравнению с низкомолекулярными аналогами при одних и тех же значениях рН и в изменении электростатического притяжения или отталкивания низкомолекулярного иона при изменении степени ионизации;
- **Конформационный эффект** - изменение доступности функциональных групп для низкомолекулярного реагента в результате изменения конформации макромолекулы в ходе самой реакции и возможность влияния на реакционную способность не только ближайших, но и удаленных по цепи групп;

# Эффекты при полимераналогичных реакциях

- **Надмолекулярный эффект** – обусловлен уменьшением доступности функц. групп в гетерог. системах, причем скорость полимераналогичных превращений в значит. мере определяется морфологией полимера;
- **Эффект соседних звеньев** – влияние соседних звеньев на реакционную способность данного звена:



Из-за «полимер-эффекта» степень протекания полимераналогичных реакций ( $\alpha$ ) практически никогда не достигает 100%

# Реакции концевых групп

**Используются для:**

- определения среднечисловой молекулярной массы;
- отвердевание олигомеров;
- получение блок-сополимеров.



# Реакции концевых групп

## Определения среднечисловой молекулярной массы

По реакции концевых групп с  
низкомолекулярным соединением в  
стехиометрическом отношении



$$m = 1,00 \text{ г}$$

$$C(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$V(\text{NaOH}) = 2,1 \text{ мл}$$

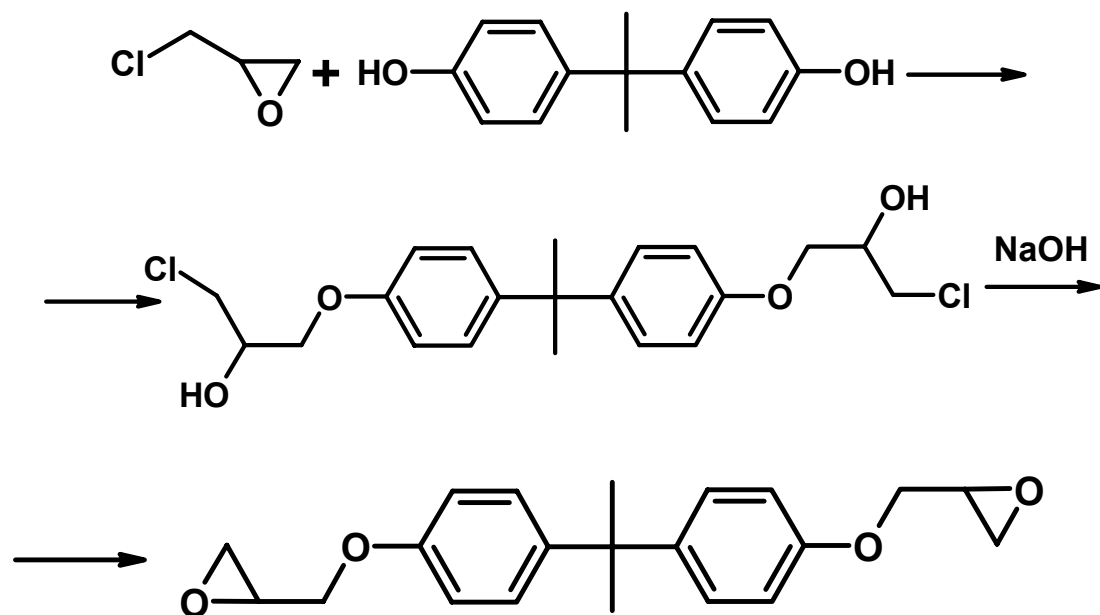
$$n(\text{NaOH}) = 0,01 * 0,0021 = 2,1 * 10^{-5}$$

$$x = 2,1 * 10^{-5} / 2;$$

$$M = 1 / (1,05 * 10^{-5} / 192) = 500$$

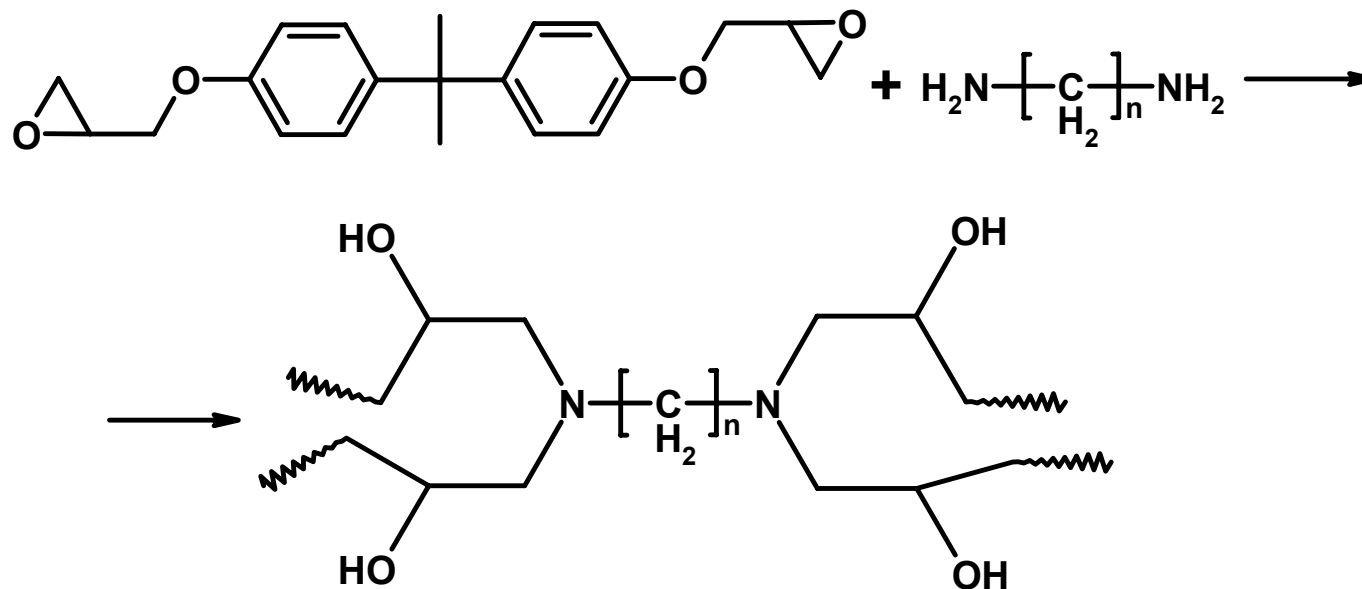
# Реакции концевых групп

Отвердевание олигомеров  
(на примере эпоксидных смол)



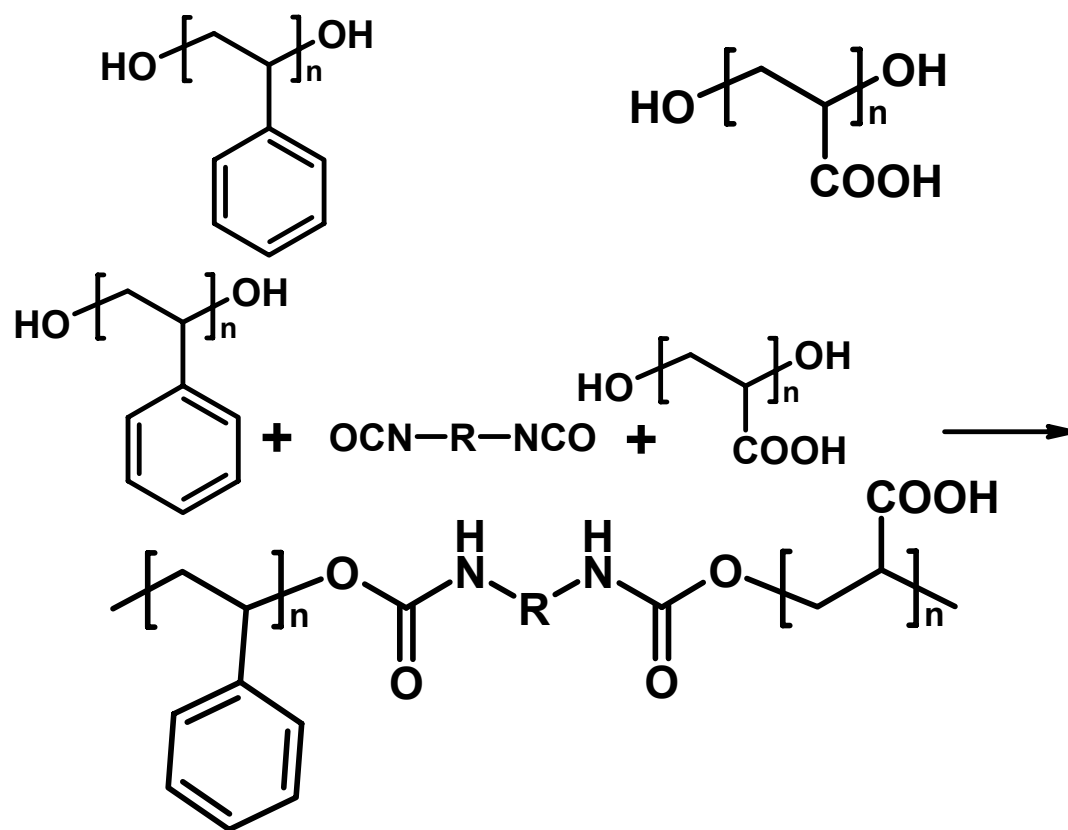
# Реакции концевых групп

Отвердевание олигомеров  
(на примере эпоксидных смол)



# Реакции концевых групп

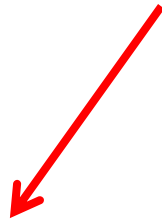
## Получение блок-сополимеров



# Макромолекулярные реакции

## Макромолекулярные реакции

**Макромолекулярные реакции** – это реакции, в которых макромолекулы реагируют как единое целое, и приводят к значительному изменению ММ и СП полимера.



Деструкция



Структурирование

# Деструкция полимеров

**Деструкция** – это общее название процессов, протекающих с разрывом химических связей в макромолекулах и приводящих к уменьшению степени полимеризации или **ММ** полимера.

В зависимости от места разрыва химических связей различают:

- деструкцию в основной цепи (приводит к уменьшению **СП** полимера);
- деструкцию в боковой цепи (приводит к уменьшению **ММ** полимера, имеет сходство с полимераналогичными реакциями).

# Деструкция полимеров

Факторы, приводящие к деструкции:

- физические воздействия (рекристаллизация, деформация, УФ, высокоэнергетичное излучение, радиация);
- химические воздействия (гидролиз, окисление, озонлиз, элиминирование).
- биологические воздействия (разрушение под влиянием ферментов, микроорганизмов, грибов).

# Деструкция полимеров

## Деструкцию в основной цепи

В зависимости от характера продуктов может протекать:

- по закону случая (равновероятный разрыв химических связи в любом месте макромолекулы);
- деполимеризация (отщепление мономерных звеньев с концов полимерной цепи).

В зависимости от природы реакционного центра:

- свободнорадикальная;
- ионная.



# Деструкция полимеров

## Деструкция в основной цепи по закону случая

Среднечисловая ММ связана с числом разрывов цепи ( $N_s$ ) следующим соотношением:

$$N_s = 6,02 \cdot 10^{26} \left( \frac{1}{(\bar{M}_n)_t} - \frac{1}{(\bar{M}_n)_0} \right)$$

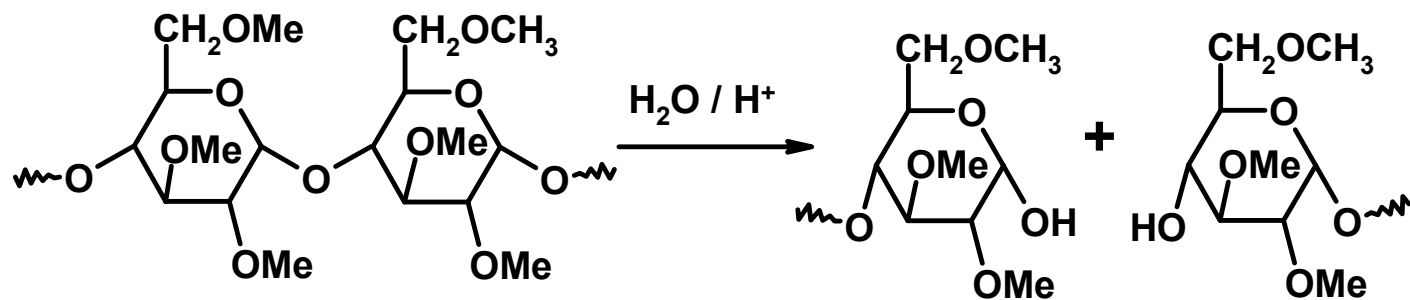
где:

$(\bar{M}_n)_0$  и  $(\bar{M}_n)_t$  - среднечисловые ММ исходного полимера и в момент времени  $t$

Наиболее часто по такому закону протекает деструкция (гидролиз) гетероцепных полимеров (полиамиды, полиэстеры, полиэтеры).

# Деструкция полимеров

Деструкция в основной цепи  
по закону случая



# Деструкция полимеров

## Деструкция в основной цепи по закону концевых групп (деполимеризация)

Это последовательный отрыв мономерных звеньев от концов макромолекулы.

Для монодисперсного полимера зависимость **СП** от степени деструкции выражается формулой:

$$\frac{\bar{P}_n}{P_{n0}} = \frac{\bar{P}_w}{P_{w0}} = 1 - \alpha$$

где:  $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0}$   $m_0$  и  $m$  массы полимера до и после деструкции

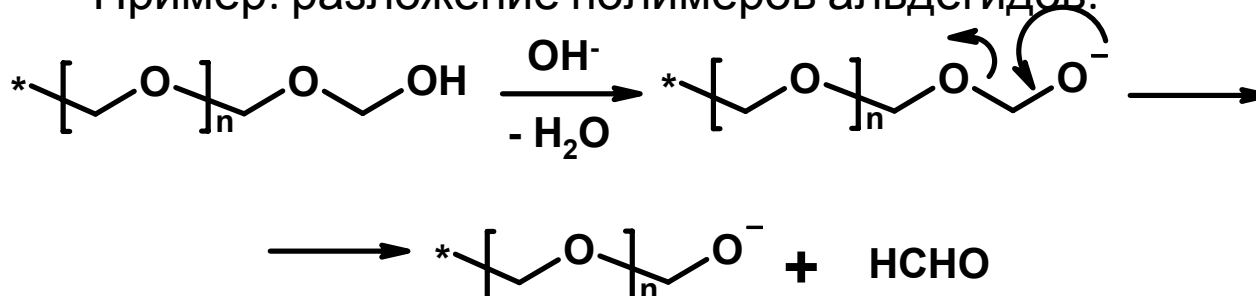
Степень полимеризации уменьшается линейно

# Деструкция полимеров

## Деструкция в основной цепи по закону концевых групп (деполимеризация)

Встречается в чистом виде редко.

Пример: разложение полимеров альдегидов.



- ❖ К деполимеризации наиболее склонны полимеры с четвертичными атомами углерода в основной цепи (ПММА, поли- $\alpha$ -метилстирол, политетрафторэтилен) и с небольшим тепловым эффектом полимеризации (менее 60 кДж/моль)
- ❖ Чем выше тепловой эффект полимеризации, тем меньше склонность полимера к термическому распаду по механизму деполимеризации с распадом на мономеры.

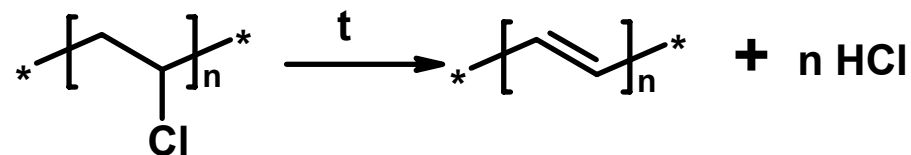
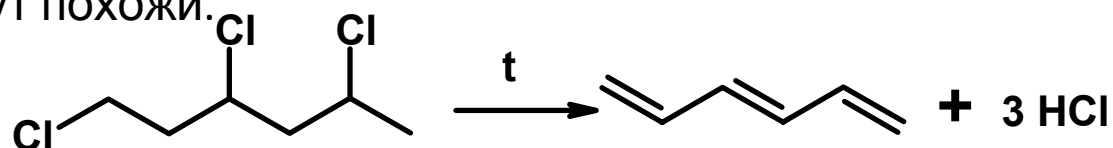
# Термическая деструкция

Происходит под действием высоких температур в отсутствие кислорода и других факторов. Термическая деструкция зависит от типа полимера и происходит с заметной скоростью выше температур 230-430 °С. Процесс в большинстве случаев протекает по радикально-цепному механизму.

# Термическая деструкция

Энергия химических связей между атомами как в молекулах низкомолекулярных соединений, так и в макромолекулах с таким же строением элементарного звена, одинаковая.

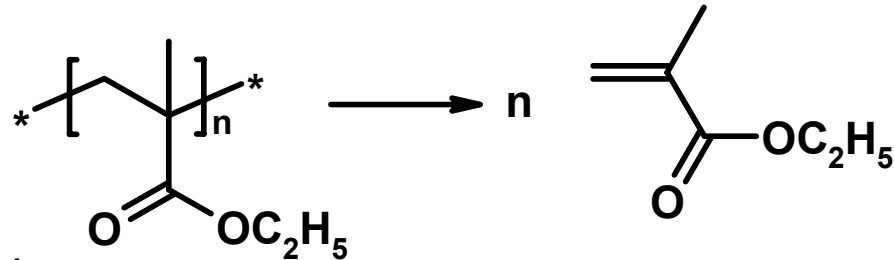
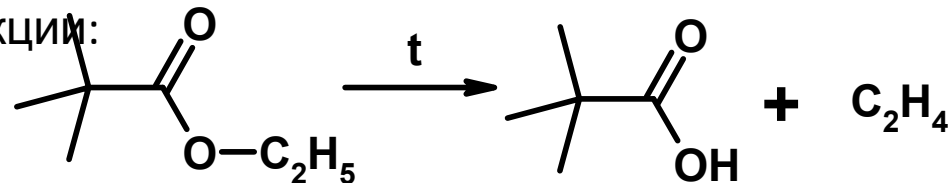
Можно предположить, что продукты распада таких соединений будут похожи.



Однако, полимеры разлагаются при более низкой температуре, по сравнению с температурой разложения низкомолекулярных аналогов.

# Термическая деструкция

Но могут образоваться и совершенно разные продукты деструкции:



Причины:

- наличие дефектов в структуре полимера, связанных с неидеальной регулярностью присоединения звеньев;
- возможность протекания в звеньях полимера реакций, которые принципиально не возможны в низкомолекулярных аналогах.

# Термическая деструкция

Для карбоцепных полимеров термодеструкция чаще всего является цепным свободнорадикальным процессом.

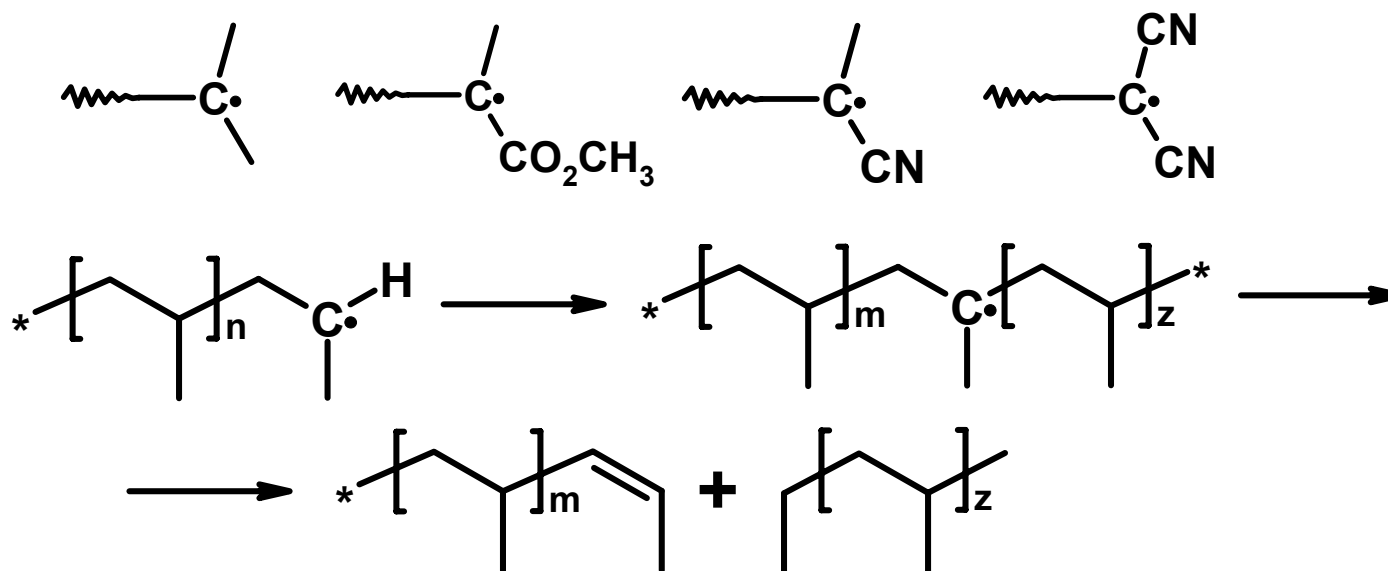
Стадии процесса:

- статистическое инициирование:  $M_n \rightarrow M_j^\bullet + M_{n-j}^\bullet$
- инициирование на концевых группах:  $M_n \rightarrow M_{n-1}^\bullet + M^\bullet$
- реакция, обратная полимеризации:  $M_n^\bullet \rightarrow M_{n-1}^\bullet + M$
- внутримолекулярный перенос:  $M_n^\bullet \rightarrow M_{n-z}^\bullet + M_z$
- межмолекулярный перенос:  $M_n^\bullet + M_i \rightarrow M_n + M_i^\bullet$
- обрыв цепи (рекомбинация):  $M_n^\bullet + M_i^\bullet \rightarrow M_{n+i}$



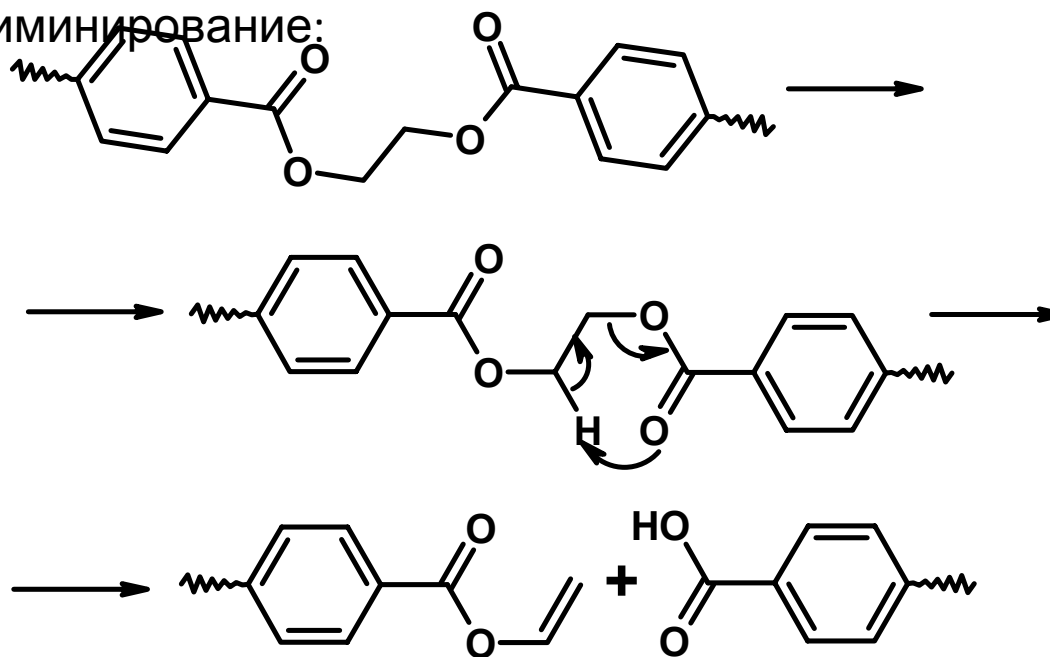
# Термическая деструкция

Деполимеризация до мономеров характерна для полимеров, полученных из 1,1-дизамещенных мономеров



# Термическая деструкция

Деструкция полиэстеров проходит как *син*-элиминирование:



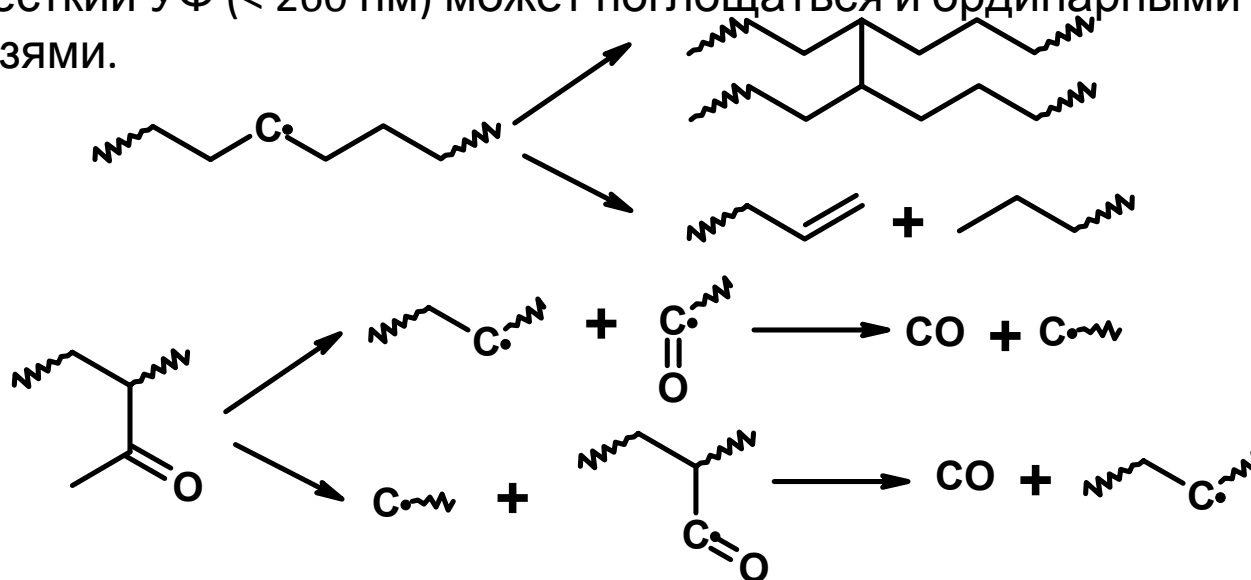
# Фотодеструкция

Это деструкция полимера под действием квантов света высокой энергии

Энергия кванта света с  $\lambda = 300 \text{ нм}$  – 390 кДж/моль

Среднее значение энергий C-C и C-H связей 420 и 340 кДж/моль

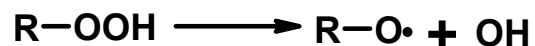
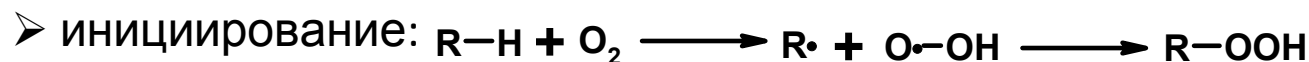
- Для поглощения кванта света необходимо наличие хромофорных фрагментов – кратных C-C связей или ароматических систем.
- Жесткий УФ (< 260 нм) может поглощаться и ординарными C-C связями.



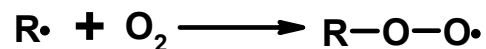
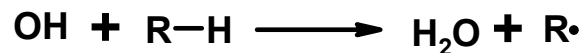
# Окислительная деструкция

(практически всегда сопровождается  
остальными видами деструкции)

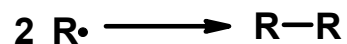
Стадии термоокислительного старения углеводородных полимеров:



➤ рост цепи:

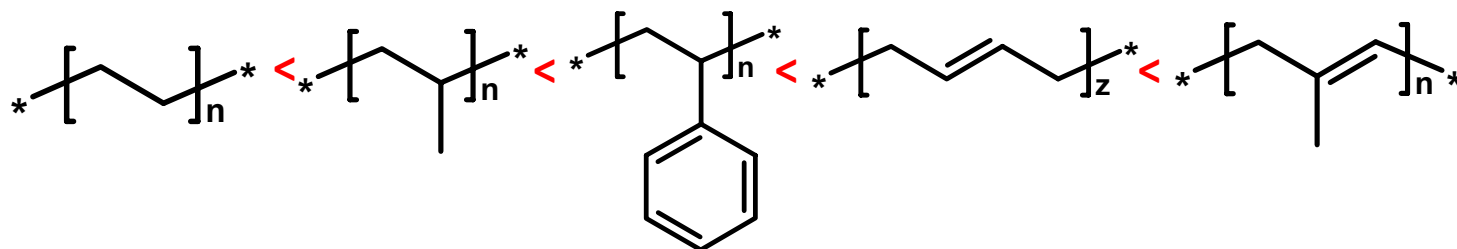


➤ обрыв цепи:



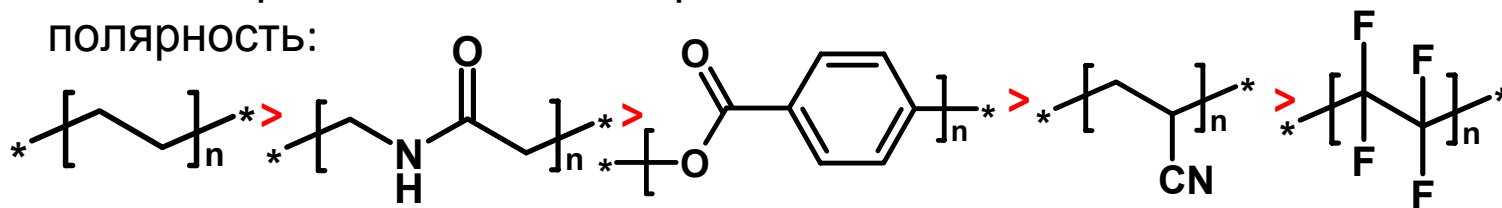
# Окислительная деструкция

Для углеводородных полимеров скорость окисления возрастает в ряду:



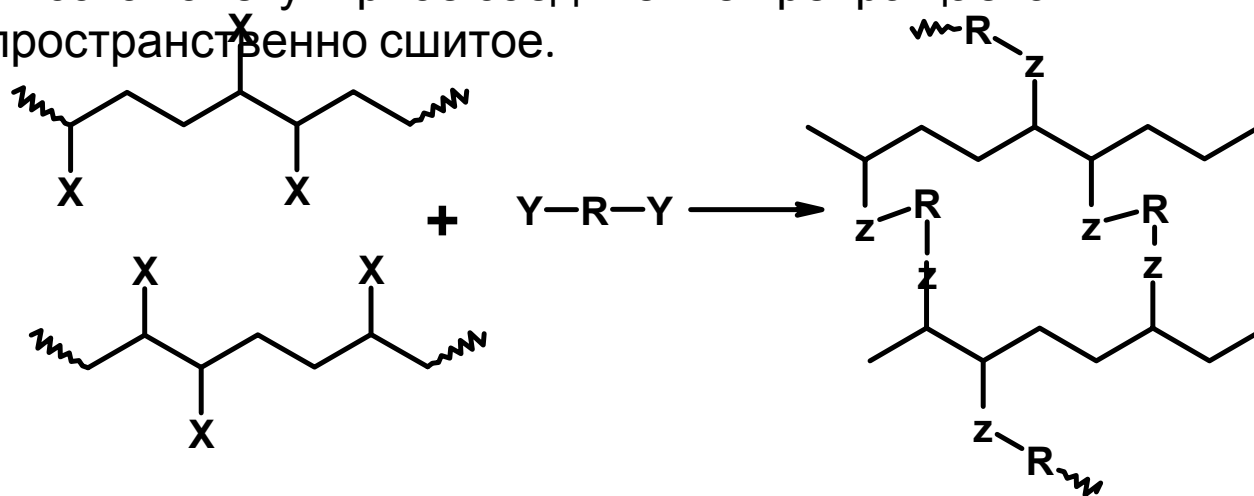
Такая зависимость объясняется стабильностью образующегося радикала за счет делокализации электрона.

У полимеров, имеющих гетероатомы, большее влияние имеет полярность:



# Структурирование (сшивание) полимеров

Во время взаимодействия бифункционального соединения с двумя макромолекулами полимера образуется межмолекулярная ковалентная связь, и линейное высокомолекулярное соединение превращается в пространственно сшитое.



Эти реакции так же относятся к макромолекулярным и приводят к существенным изменениям физико-химических свойств полимера.

# Структурирование (сшивание) полимеров

Закономерности образования трехмерных полимеров описывает теория гелеобразования.

Количество звеньев, которые сходятся в одном узле, называется функциональностью полимерной сетки ( $f$ ).

Количество эффективных звеньев  $\nu$  определяется по уравнению:

$$\nu = \nu_0 \left( 1 - 2 \frac{N_c}{\nu_0} \right) = \nu_0 \left( 1 - 2 \frac{M_c}{M_n} \right)$$

где:  $\nu_0$  – общее количество звеньев;

$M_c$  – молекулярная масса звена, находящегося между соседними узлами;

$N_c$  – частота узлов сетки (количество звеньев, которые размещены между узлов сетки в единице объема).

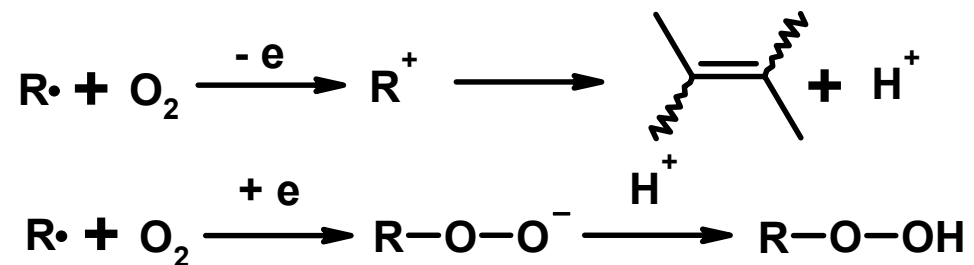
# Стабилизация полимеров

Для подавления деструкционных процессов в полимерах в состав ПКМ вводят стабилизаторы (антиоксиданты, антирады, антиозонанты, светостабилизаторы).

Чаще всего деструкционные процессы имеют радикальный характер. Их можно подавить, вводя в систему стабилизирующие радикалы;

➤ соединения, образующие малоактивные радикалы.

Механизмы обрыва радикальной деструкции:



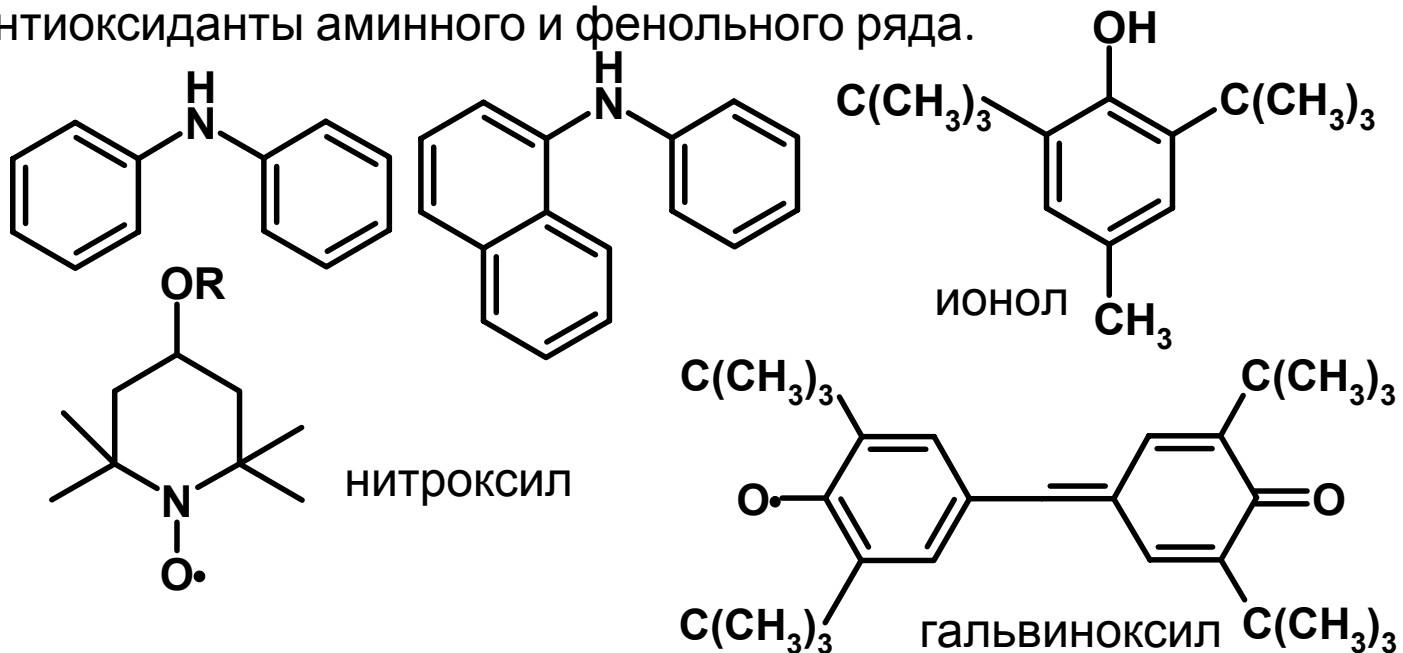


# Стабилизация полимеров

## Типы антиоксидантов

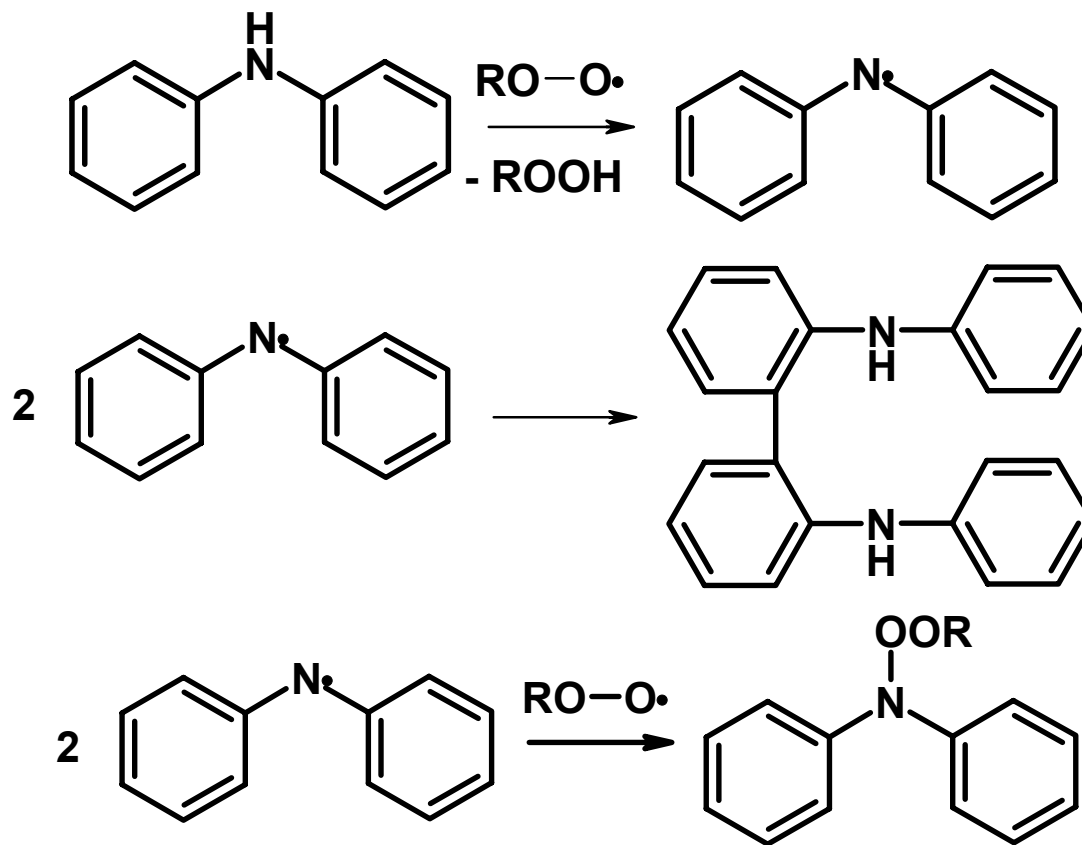
- Вещества, обрывающие окислительную цепь реакций (ингибиторы), реагирующие со свободными радикалами на стадии их образования.

К таким веществам в первую очередь относятся антиоксиданты аминного и фенольного ряда.



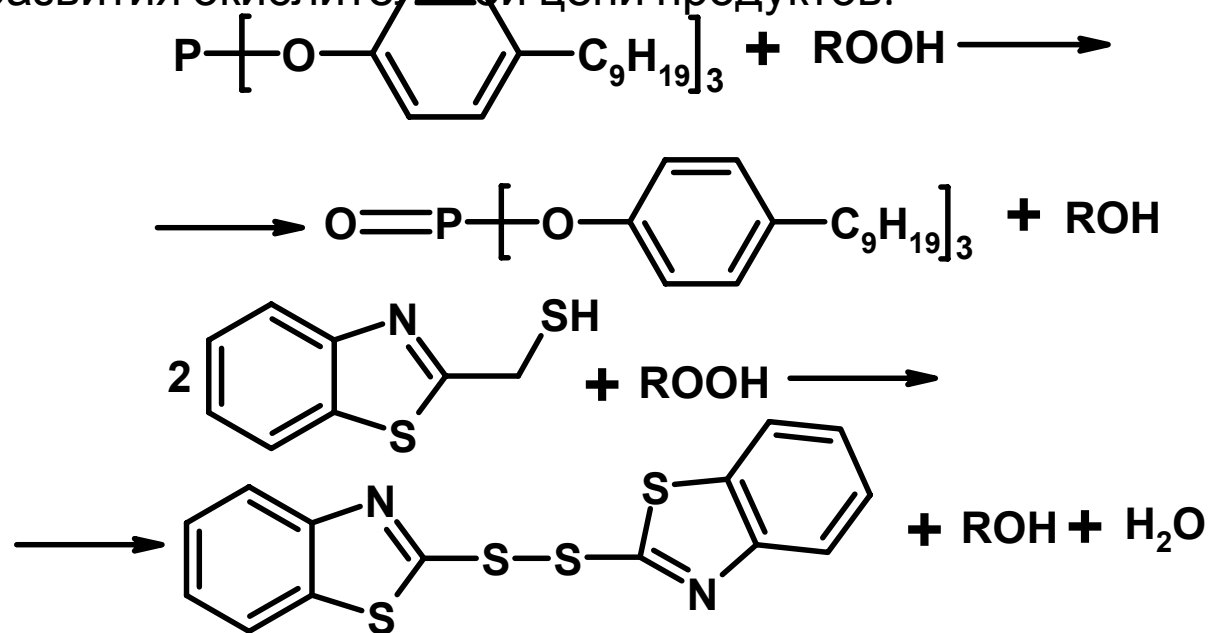
# Стабилизация полимеров

Пример стабилизации:



# Стабилизация полимеров

Вещества, предотвращающие разложение гидропероксидов по радикальному механизму, т.е. разрушающие гидроперекиси до неактивных для развития окислительной цепи продуктов.



# Старение полимеров

**Старение** – накопление изменений в структуре и физико-химических свойств полимеров.

Чаще всего старение связано с распадами макромолекулярных цепей, приводящее к

- образованию значительного количества низкомолекулярных фракций;
- снижению средней молекулярной массы;
- расширению ММР.

Реже к старению приводят процессы кристаллизации полимеров, что делает их хрупкими.

К старению могут приводить процессы деструктуризации и деструкции