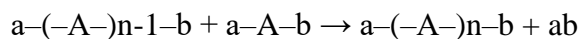
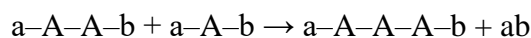
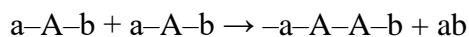


ПОЛІКОНДЕНСАЦІЯ

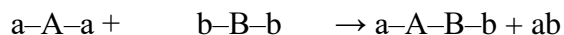
Поліконденсація (англ. *condensation polymerization*) – ступінчастий процес утворення макромолекул шляхом взаємодії реакційних центрів усіх реагентів системи, яка включає бі- або поліфункціональні сполуки, при якому зростання макромолекул відбувається шляхом хімічної взаємодії функціональних груп молекул мономерів між собою та з полімерами, які накопичуються в ході реакції, а також молекул полімерів між собою (відбувається зникнення двох активних центрів при кожному акті взаємодії).

Поліконденсація – це ступінчастий процес одержання полімерів з бі-та більш функціональних сполук.

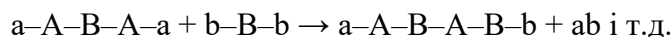
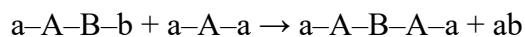
Поліконденсація. Реакції поліконденсації визначаються наявністю в вихідних мономерних реакційноздатних функціональних груп. Якщо ці групи знаходяться в молекулі одного мономера $a-A-b$ (a і b – функціональні групи, здатні взаємодіяти одна з одною), то процес взаємодії таких молекул один з одним називають *гомopolіконденсацією*:



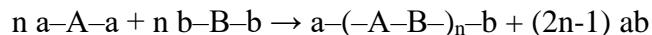
Полімер, утворений у результаті взаємодії функціональних груп молекул різних мономерів, є продуктом *гетерopolіконденсації*:



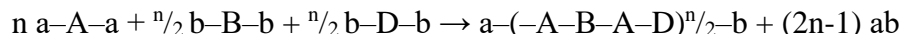
мономер мономер



або в загальному вигляді:



Якщо в реакції бере участь більше двох мономерів, то такий процес називається *співполіконденсацією*:



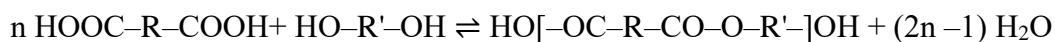
Поліконденсаційні полімери відіграють значну роль у промисловості пластмас й штучного волокна.

Утворення лінійних полімерів відбувається у тому випадку, коли початкові мономері є біфункціональними. Якщо вони мають три- або більшу функціональність, то відбувається утворення гелю й утворюється просторовий, нерозчинний й неплавкий полімер. Для виникнення лінійних полімерів є важливою не лише функціональність початкових мономерів, але й сприятливе взаємне розташування функціональних груп у ланці або початкових мономерів.

Усі функціональні мономері можна розділити на дві групи: власне мономері і комономері. Процес утворення полімеру з власне мономерів, які містять різні функціональні групи (тип А-В), називається гомополіконденсацією, наприклад, аліфатичних і ароматичних гідроксокислот з утворенням поліестерів:



Комономері – біфункціональні сполуки, які утворюють полімер лише при взаємодії з функціональними групами іншого комономеру:



В останній реакції беруть участь два біфункціональні комономері і цей процес називається гетерополіконденсацією.

Кожний кономер містить однакові функціональні групи (тип А –А). Прикладом такого процесу може бути поліконденсація двоатомних спиртів і дикарбонових кислот з утворенням поліестерів.

Найчастіше в практиці поліконденсаційного синтезу полімерів використовують мономері з групами: -ОН, -СООН, -NH₂, а також -N=C=O –група, при взаємодії з якою не виділяються низькомолекулярні продукти.

Поліконденсація мономерів з функціональністю більше двох призводить до розгалуження або до утворення просторового полімеру.

Механізм реакції.

Принципово механізм реакцій у процесах поліконденсації не відрізняється від механізму аналогічних реакцій з низькомолекулярними сполуками і визначається природою і реакційною здатністю мономерів.

Поліконденсацію можливо розглядати за окремими елементарними стадіями:

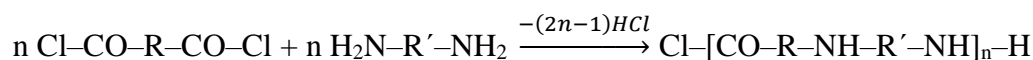
- виникнення реакційного центру;
- зростання макромолекули;
- припинення росту;
- побічні реакції.

Функціональною групою називають частину молекули мономера, яка визначає його належність до того чи іншого класу сполук і яка має характерну реакційну здатність. Функціональна група обумовлює поведінку мономера в хімічних реакціях.

Реакційним центром в мономері є активна частина (звичайно один з атомів) молекули, який безпосередньо приймає участь в хімічній взаємодії. В результаті взаємодії реакційних центрів утворюється міжланковий зв'язок.

Так, в функціональних групах $-\text{NH}_2$ і $-\text{OH}$ реакційними центрами є атоми Гідрогену, а в групах $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ атом Нітрогену.

Функціональність – це число реакційних центрів (чи функціональних груп) в одній молекулі. Від значення функціональності залежить можливість утворення лінійних, розгалужених чи тривимірних макромолекул. Так, при поліконденсації біфункціональних мономерів утворюються лінійні ланцюги:



У випадку використання мономера з трьома функціональними групами, можливе одержання розгалуженого тривимірного просторового полімеру.

Умови проведення реакцій.

Відомі чотири способи проведення поліконденсації: в розплаві, на поверхні розділу фаз, в розчині і в твердій фазі.

Якщо вихідні мономер і полімер при температурі плавлення стійкі, поліконденсацію проводять у розплаві, як правило, при температурі 200-280°C. Процес здійснюють в атмосфері інертного газу, щоб виключити побічні реакції окислення, деструкції, декарбоксілювання, і застосовують вакуум для видалення найпростіших речовин, що утворюються (води, аміаку,

хлороводню й ін.). Для переробки полімеру розплавлену масу видавлюють з реактора у вигляді стрічки, яку після охолодження подрібнюють. З неї далі формують вироби.

Поліконденсацію в розчині проводять при 20-50°C у присутності каталізаторів і, при необхідності, акцепторів найпростіших речовин, що виділяються. Розчинники для цього методу підбирають так, щоб вони не взаємодіяли з мономерами.

Широко використовується метод поліконденсації на поверхні розділу двох рідких фаз, що не змішуються. Для добування, наприклад, поліамідів або поліефірів діаміни або діоли розчиняють у воді, а дихлорангідриди – в бензолі або хлороформі. Поліконденсація відбувається при кімнатній температурі в органічній фазі, в яку дифундують молекули діаміну або діолу. Хлороводень, що виділяється швидко переміщується у водний шар і нейтралізується в ньому доданим гідрокарбонатом натрію або іншим акцептором протонів. Полімер у вигляді плівки утворюється на поверхні розділу двох фаз. Іноді одержують емульсію двох рідин, що не змішуються, полімер, що при цьому утворюється, випадає у вигляді пластивців.

Поліконденсація в твердій фазі, так само як і полімеризація, протікає поблизу температури плавлення мономерів з високою швидкістю. Цей метод має велике значення для добування полімерів із речовин, що розкладаються при температурі плавлення.

Хімічні властивості

Зростання макромолекул відбувається шляхом хімічної взаємодії функціональних груп молекул мономерів одна з одною і з n-мерами, які накопичуються в ході реакції, а також молекул n-мерів між собою.

Загальну схему поліконденсації можна представити у вигляді:

де M_{n1} , M_{n2} – олігомери або макромолекули, які містять в ланцюгу n_1 або n_2 мономерних залишків.

Розрізняють гомополіконденсацію і гетерополіконденсацію.

Гомополіконденсацією називають реакції, в яких бере участь мінімально можливе для даного випадку число типів мономерів або лише молекули одного мономера, які мають два типи функціональних груп. Типовий приклад – синтез поліамідів із амінокислот

Гетерополіконденсацією називають реакції з участю молекул мономерів, які містять різні функціональні групи, здатні взаємодіяти одна з одною, наприклад діамінів з дикарбоновими кислотами

Співполіконденсацією називають реакцію, в якій крім мономерів необхідних для її перебігу беруть участь інші мономері, наприклад співполіконденсація може відбуватися при взаємодії двох мономерів, кожен з яких здатний самостійно вступати в гомополіконденсацію.

За просторовою будовою утворених полімерів розрізняють лінійну і тривимірну поліконденсацію. При лінійній із біфункціональних мономерів утворюються лінійні полімери, при трьохмірній – із мономерів з трьома або більшим числом функціональних груп утворюються розгалужені або тривимірні структури.

Дегідрополіконденсацією називають поліконденсацію під дією окисників за рахунок відщеплення водню. Так, з ацетилену під дією солей купруму добувають карбін, з бензену — поліфенілені.

Тривимірна поліконденсація і кополіконденсація.

При середній функціональності вище 2 у процесі поліконденсації утворюються тривимірні (сітчасті) нерозчинні полімери. Цей процес відбувається у дві стадії: на першій утворюється розчинний розгалужений полімер, а на другій –гель. Саме в момент гелеутворення формується просторова полімерна сітка і відповідний ступінь конверсії x_T характеризується, згідно з рівнянням Уоллеса–Карозерса, як точка гелеутворення. Наближення до точки гелеутворення супроводжується прискоренням росту макромолекул за рахунок взаємодії функціональних груп, кількість яких весь час збільшується. Реакція набирає рис самоприскореного ланцюгового процесу. Багатофункціональні розгалужені ланцюги з'єднуються між собою, утворюючи гігантські макромолекули з десятками і сотнями функціональних груп. Ріст макромолекул відбувається по експоненті й призводить до стану, коли весь реакційний об'єм заповнює одна гігантська макромолекула з нескінченно великою молекулярною масою. Перед точкою гелеутворення різко зростають середньомасовий ступінь поліконденсації та коефіцієнт полідисперсності. При тривимірній поліконденсації процес ніколи не доходить до кінця, бо реакційній системі завжди залишаються функціональні групи, що не прореагували. Практично важливим у тривимірній поліконденсації є визначення моменту гелеутворення, який визначають за зникненням здатності системи текти.

Теоретичний розрахунок цього параметра будується на ймовірнісному підході. Кополіконденсація – процес спільної поліконденсації декількох мономерів: більше одного – для випадку гомополіконденсації мономерів (A –B) і більше двох – для гетерополіконденсації (A –A + B –B).

Кополіконденсація менш розповсюджений процес, ніж кополімеризація, але застосовується в синтезі таких практично важливих класів полімерів, як поліуретани, поліаміди та поліестери. Важливою характеристикою поліконденсаційних кополімерів є спосіб розподілу ланок в його ланцюзі. При однаковій кількості ланок А і В можуть бути такі варіанти будови ланцюга кополімеру:

- АВАВАВАВАВ—регулярний (альтернантний) кополімер;
- ААААВВВВ—блок-кополімер;
- АВВААВА—статистичний кополімер.

Один з методів оцінки будови кополімерного ланцюга ґрунтується на оцінці характеру з'єднання двох ланок –діад. Для кожного випадку можливі їх три варіанти: -АА-, -АВ-, -ВВ-. Для характеристики будови ланцюга достатньо знати скільки в кополімері діад того чи іншого виду. Число діад виражають у частках від їх загальної кількості і будову ланцюга визначають за допомогою коефіцієнта мікрогетерогенності КМ. Якщо РАА, РВВ та РАВ – частки діад відповідно до складу, то для гомополімеру $РАВ = 0$, звідки $КМ = 0$. Для альтернантних кополімерів $РАА = РВВ = 0$ і $КМ = 2$. Статистичному кополімеру ($РАА = РВВ = РАВ$) відповідає $КМ = 1$. Таким чином, для реальних кополімерів $0 \leq КМ \leq 2$.

Рівноважна й нерівноважна поліконденсація

Усі реакції поліконденсації можна поділити на дві групи:

- рівноважна
- нерівноважна поліконденсація.

Вони відрізняються величиною константи рівноваги процесу. До рівноважної поліконденсації відносяться реакції, константа рівноваги яких лежить нижче а до нерівноважної належать реакції із

Різниця між цими двома типами процесів відображається на властивостях полімерів, у механізмі здійснюваних реакцій, природі та механізмі дії каталізаторів, кінетиці, механізмі сумісної поліконденсації, будові співполімерів й інших особливостях цих процесів.

Рівноважні процеси поліконденсації, на відміну від нерівноважних, відбуваються зі значно меншими швидкостями, меншими тепловими ефектами та більшими енергіями активації.

Виділяють такі види поліконденсації: в розплаві (в блоці), в розчині, в емульсії, міжфазова.

Поліконденсація в блоці (розплаві) найкраще вивчена і розповсюджена як у лабораторній, так і в промисловій практиці. В усіх випадках поліконденсація в розплаві ведеться при нагріванні еквімольної суміші мономерів при відсутності розчинника при температурі на 15-20°C вище за температуру плавлення полімеру, що утворюється. Високотемпературна поліконденсація в розплаві в більшості випадків застосовується для рівноважних процесів. Для ступеня завершеності поліконденсації x існує така залежність:

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k^1x[z]$$

де k та k^1 – константи швидкості прямої і зворотної реакцій відповідно; $[z]$ – концентрація низькомолекулярного побічного продукту. З урахуванням рівняння Карозерса попереднє рівняння буде мати вигляд:

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = k \left[1 - \frac{[z]P_n(P_n-1)}{K_p} \right]$$

$$P_n = \frac{1}{1-x},$$

де $K_p = k/k^1$ – константа рівноваги; P_n – ступінь поліконденсації.

Перевагами даного методу є можливість утворення полімерів з мономерів із низькою реакційною здатністю, високий вихід, ступінь чистоти полімеру, простота технологічної схеми та можливість використання полімера у вигляді розплаву для формування волокон та плівок.

Недоліками поліконденсації в розплаві є необхідність використання термічностійких, велика тривалість процесу та необхідність його проведення при високих температурах, що призводить до деструкції утвореного полімеру. Також суттєвим недоліком є різке підвищення в'язкості середовища на заключних стадіях процесу, що призводить до ситуації, коли швидкість взаємодії функціональних груп залежить не від їх активності, а від швидкості дифузії макромолекул, що їх містять. Збільшення в'язкості утруднює також вилучення із системи низькомолекулярних побічних продуктів, що є необхідною умовою одержання полімерів.

Поліконденсація в розчині дозволяє різко знизити в'язкість середовища і перешкодити переходу кінетики процесу в дифузійну область, а це в свою чергу дозволяє одержати більш високомолекулярні продукти. Крім цього, поліконденсація в розчині значно покращує відведення тепла і тим самим виключає місцеві перегріву, які виникають у розплаві і призводять до побічних реакцій. Підбираючи розчинник, можна інтенсифікувати також вилучення низькомолекулярних продуктів (води), які відганяються у вигляді азеотропів з висококиплячим розчинником, наприклад, якщо в реакційну суміш додати толуен, що кипить при 110 °C, вода буде відганятися у вигляді 20% (по воді) азеотропу при 84 °C. Деякі процеси

поліконденсації взагалі можуть бути проведені лише в розчині. Таким чином, підбираючи розчинник, можна в широких межах регулювати швидкість поліконденсації та зводити до мінімуму деякі побічні реакції. Недоліками поліконденсації в розчині є: можливість хімічної взаємодії розчинника з компонентами процесу поліконденсації; зменшення ефективності використання об'єму реактора у виробничих умовах; необхідність додаткових стадій виділення полімеру з розчину та регенерації розчинника.

Поліконденсація в емульсії. При емульсійній поліконденсації процес відбувається у двофазних системах, кожна міцела якої є мікрореактором, де відбувається поліконденсація в розчині. Лімітувальною стадією тут є реакція утворення макромолекул, оскільки процеси масопереносу та дифузії в цих умовах значно швидші. Цей спосіб одержання полімерів головним чином застосовують для нерівноважної низькотемпературної поліконденсації. Органічні фази (мономери і розчинники) диспергують у воді, в якій знаходяться компоненти (солі, луки, аміни тощо), здатні зв'язувати низькомолекулярні продукти процесу поліконденсації.

Міжфазова поліконденсація.

Якщо компоненти поліконденсації знаходяться у двох фазах, які не змішуються, на межі поділу фаз або граничному шарі можливий процес їх взаємодії. Міжфазова поліконденсація – гетерогенний незворотний процес, швидкість якого лімітується швидкістю дифузії реагентів до поверхні поділу фаз. Існує два типи міжфазової поліконденсації: на межі газ–рідина і рідина–рідина. Процес міжфазової поліконденсації в системі газ–рідина відбувається шляхом продування потоку пари одного з мономерів (часто в суміші з інертним газом) крізь шар розчину іншого мономера. Причому залежно від швидкості продування встановлюється бульбашковий або пінний режим процесу. Полімер утворюється практично миттєво, обгортаючи плівкою бульбашку, що проходить крізь рідину. При виході бульбашки з рідини плівка розривається. Для одержання найбільш високомолекулярних продуктів підбирають розчинник, в якому газоподібний мономер не розчиняється, або реагує з утворенням речовин, що виходять зі сфери поліконденсації. Найпростішим прикладом міжфазової поліконденсації в системах рідина–рідина може бути одержання найлону–6,6. Для цього у склянку наливають спочатку водний розчин гексаметилендіаміну, що містить 5-6% КОН. З допомогою скляної палички на поверхню водного розчину обережно наливають розчин дихлорангідриду адипінової кислоти в бензені. На поверхні поділу фаз миттєво утворюється біла плівка поліаміду. Якщо плівку зачепити і поступово витягувати, то вона буде безперервно утворюватися на межі поділу фаз до повного вичерпання одного чи обох мономерів. При цьому

необхідно, щоб швидкість поліконденсації була великою, а процес переносу мономерів у зону реакції був повільним. Мала швидкість дифузії забезпечується нерозчинністю поліамідної плівки та малим коефіцієнтом розподілу гексаметилендіаміну між фазами, який становить 0,07.

Перевагою даного методу отримання полімерів є високі швидкості та низькі температури реакції. Також однією з важливих особливостей міжфазової поліконденсації є незалежність молекулярної маси полімеру від співвідношення концентрацій мономерів, що має суттєве значення для технологічного втілення цього процесу. Найбільш поширеним промисловим варіантом міжфазової поліконденсації є періодичні або безперервні процеси з одночасною подачею у реактор розчинів обох мономерів при високоефективному перемішуванні фаз.

Реакції обмеження росту ланцюга при поліконденсації.

Крім реакцій функціональних груп мономерів з утворенням лінійного ланцюга з досить високою молекулярною масою можливі і реакції, що обмежують цей ріст. Так, утворення лінійних полімерів при поліконденсації поліфункціональних мономерів у більшості випадків супроводжується побічними реакціями як внутрішньомолекулярної, так і міжмолекулярної циклізації.

Частка циклічних продуктів може сягати до 10% і збільшувати полідисперсність поліконденсаційних полімерів, що значно погіршує їх експлуатаційні властивості. Вміст циклічних продуктів залежить від рівноваги лінійний полімер – циклічні продукти. У випадку утворення макроциклів константа рівноваги залежить від різниці ентропій циклу та ланцюга. Замикання в цикл ланцюга обмежує його спектр конформацій. Циклізація відбувається тим легше, чим менше знижується ентропія.

Кінетика утворення циклів при поліконденсації залежить від умов перебігу процесу. Циклізація – процес внутрішньо молекулярний і тому є реакцією першого порядку, а ріст лінійного ланцюга – бімолекулярний і відповідає реакції другого порядку. Ймовірність циклізації зростає зі зменшенням концентрації мономеру та збільшенням температури процесу поліконденсації. Встановлено – здатність ланцюгів до циклізації зменшується пропорційно до їх довжини у степені 3/2. Важливими факторами, що впливають на можливість циклізації при поліконденсації, є: 1) кутове напруження; циклу, що утворюється; 2) напруження, яке виникає завдяки замісникам, що містяться в циклі.

Реакції обміну при поліконденсації.

При рівноважній поліконденсації відбувається не тільки між функціональними групами, а й між макромолекулами і цими групами. Наприклад, при синтезі з гліколів та дикарбонових кислот поліестерів макромолекули останніх можуть реагувати з гідроксильними групами (алкоголіз) та карбоксильними групами (ацидоліз) мономерів або низькомолекулярних олігомерів і розривати макромолекули до більш коротких фрагментів. Практично будь-яка рівноважна поліконденсація включає наведені вище реакції обміну. Ймовірність участі в таких реакціях завжди більша у довших ланцюгів, тому це призводить до вирівнювання молекулярних мас макромолекул, ММР при цьому наближається до найбільш ймовірного $-M_w/M_n = 2$.

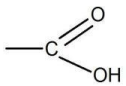
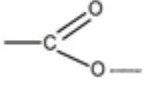
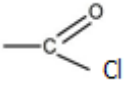
При поліконденсації існують також процеси кінетичного обриву ланцюга за рахунок хімічної дезактивації кінцевих груп з утворенням «мертвих» макромолекул. Найчастіше такий обрив відбувається завдяки взаємодії кінцевих функціональних груп з монофункціональними низькомолекулярними сполуками (спирти, карбонові кислоти, аміни тощо).

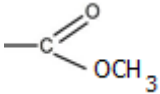
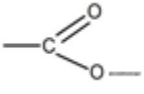
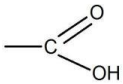
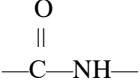
При поліконденсації можливий також мономолекулярний кінетичний обрив, який при підвищених температурах відбувається як нерівноважний процес, наприклад, у випадку декарбосилування кінцевої групи при поліконденсації за участю карбонових кислот:



В таблиці наведено міжланковий (формуемий) зв'язок, формулу низькомолекулярного продукту (НМП), а також тип полімеру, який одержують при поліконденсації мономерів з відповідними функціональними групами (a, b).

Таблиця. Поліконденсації мономерів з відповідними функціональними групами (a, b).

a	b	зв'язок, який формується	НМП, який виділяється	Тип полімеру
-ОН	-ОН	-O-	H ₂ O	прості поліефіри
-ОН			H ₂ O	складні поліефіри
-ОН			HCl	

-OH			CH ₃ OH	
-NH ₂	-NH ₂	-NH-	NH ₃	поліміни
-NH ₂			HCl	поліаміди
-CH ₂ Cl	Na ⁺ + S ²⁻	-CH ₂ -S-	NaCl	полісульфіди