



Осипова Т.В.
Беспалова Т.Н.

Химия и физика полимеров

Учебное пособие часть 2

Поликарбонат



Полиэтилентерефталат



Фенолоформальдегидные и
карбамидоформальдегидные олигомеры

Полиамиды



Иваново 2012

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Часть 2

Иваново 2012

УДК 541.6:54

Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров: учеб. пособие: ч. 2: / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. –Иваново, 2012. -92 с.

ISBN 978-5-9616-0448-1 (ч. 2)

ISBN 978-5-9616-0395-8

В учебном пособии изложены теоретические основы синтеза полимеров, протекающие по механизму ступенчатых реакций. Показаны их отличия от цепных процессов. Значительное внимание уделено рассмотрению механизмов, кинетических закономерностей основных реакций, указаны пути регулирования структуры, молекулярной массы полимеров. Пособие содержит набор вопросов для контроля (и самоконтроля) знаний.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлению «Химическая технология», профилю «Технология и переработка полимеров» и может быть использовано при изучении дисциплин «Химия и физика полимеров» и «Химия и физико-химия полимеров».

Табл. 3. Ил. 6. Схем 21. Библиогр.: 9 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

отдел №6 Ивановского научно-исследовательского института пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения;

технический директор группы компаний «Стандартпласт» А.Н. Рожко.

ISBN 978-5-9616-0448-1 (ч. 2)

ISBN 978-5-9616-0395-8

© Осипова Г.В., Беспалова Г.Н., 2012

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2012

Оглавление

Принятые сокращения	4
1. СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ	5
1. 1. Поликонденсация	6
1. 1. 1. Мономеры для поликонденсации	8
1. 1. 1. 1. Функциональность мономеров и ее значение	13
1. 1. 1. 2. Побочные реакции функциональных групп мономеров	18
1. 1. 2. Равновесие в поликонденсационных процессах	22
1. 1. 2. 1. Равновесная поликонденсация	23
1. 1. 2. 1. 1. Общие закономерности равновесной поликонденсации	24
1. 1. 2. 1. 2. Кинетика равновесной поликонденсации	31
1. 1. 2. 1. 3. Влияние различных факторов на равновесную поликонденсацию	36
1. 1. 2. 2. Неравновесная поликонденсация	39
1. 1. 2. 2. 1. Кинетика неравновесной поликонденсации	40
1. 1. 3. Трехмерная поликонденсация	41
1. 1. 3. 1. Общие закономерности трехмерной поликонденсации	41
1. 1. 3. 2. Уравнение Карозерса	42
1. 1. 3. 3. Полимеры трехмерной структуры	45
1. 1. 3. 3. 1. Получение фенолоальдегидных олигомеров	45
1. 1. 3. 3. 2. Получение аминокальдегидных олигомеров	54
1. 1. 3. 3. 3. Получение эпоксидных олигомеров	61
1. 1. 3. 4. Способы получения полимеров трехмерной структуры	66
1. 2. Полиприсоединение	68
1. 3. Способы проведения ступенчатых процессов	73
Контрольные вопросы	76
Список использованной литературы	86
Приложение 1	87
Приложение 2	90
Приложение 3	91

Принятые сокращения

k	– константа скорости реакции
E_a	– энергия активации
$V_{нк}$	– скорость поликонденсации
n	– степень полимеризации
\bar{n}	– средняя степень полимеризации
f	– функциональность мономера
$f_{ср}$	– средняя функциональность системы
P	– степень завершенности реакции
$P_{г}$	– критическая степень завершенности реакции в точке гелеобразования
K_p	– константа равновесия
$K_{прям}$	– константа скорости прямой реакции
$K_{обр}$	– константа скорости обратной реакции
K	– константа скорости реакции поликонденсации
$[\PhiГ]_o$	– начальная концентрация функциональных групп
$[\PhiГ]$	– концентрация функциональных групп в данный момент времени τ
ВМС	– высокомолекулярные соединения
ГМТА	– гексаметиленetetрамин
ДФП	– дифенилолпропан
КФС	– карбаминоформальдегидные смолы
ЛКМ	– лакокрасочные материалы
ММ	– молекулярная масса
ММР	– молекулярно-массовое распределение
МФС	– меламиноформальдегидные смолы
НМС	– низкомолекулярные соединения
НС	– новолачная смола
ПК	– поликарбамид
ПУ	– полиуретан
ПЭГ	– полиэтиленгликоль
РС	– резольная смола
ЭС	– эпоксидная смола
ЭХГ	– эпихлоргидрин

1. СТУПЕНЧАТЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

В соответствии с ИЮПАК к ступенчатым процессам получения полимеров относятся поликонденсация и полиприсоединение.

Эти реакции схематично могут быть изображены следующим образом:



Здесь А и В функциональные группы двух мономеров, способных реагировать друг с другом.

Ступенчатый процесс синтеза полимеров сопровождается выделением низкомолекулярных соединений (поликонденсация, реакция (1.1)) или без их выделения, с образованием новой функциональной группы ($-\textcolor{blue}{A-B}-$) за счет перегруппировки атомов или функциональных групп А и В (полиприсоединение, реакция (1.2)).

В обоих типах процессов рост макромолекул осуществляется путем взаимодействия функциональных групп молекул мономеров или таких же групп, находящихся на концах уже образовавшихся цепей различной молекулярной массы. Получаемые в результате этих реакций промежуточные полимерные продукты – смесь олигомеров различной молекулярной массы – вполне устойчивы и могут быть выделены в свободном виде. При этом они содержат на концах цепей реакционноспособные группы, поэтому возможна их дальнейшая конденсация как друг с другом, так и с соответствующими мономерными молекулами.

Реакция протекает по ступенчатому механизму (т.е. последовательными, независимыми актами). Рост цепи происходит весьма медленно (в отличие от цепной полимеризации, где эта стадия происходит очень быстро). Молекулярная масса нарастает постепенно.

Элементарный состав образующегося полимера соответствует или не соответствует составу исходного мономера в зависимости от типа ступенчатого процесса (полиприсоединение или поликонденсация).

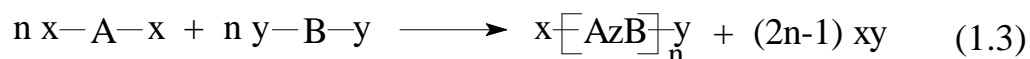
1. 1. Поликонденсация

Поликонденсация, так же как и полимеризация, является одним из основных методов синтеза полимеров.

Поликонденсация – это процесс образования полимеров из двух- или полифункциональных соединений, который сопровождается выделением побочного низкомолекулярного вещества (воды, спиртов, галогенводородов и др.).

Поскольку каждый химический акт поликонденсации сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного продукта, элементарный состав полимера не совпадает с составом мономерных соединений, в отличие от полимеризации.

В общем виде процесс поликонденсации может быть представлен следующим образом:



Здесь x – функциональная группа первого мономера; y – функциональная группа второго мономера; z – образовавшаяся в результате взаимодействия групп x и y повторяющаяся структурная группировка; xy – выделившийся низкомолекулярный продукт.

При поликонденсации образование полимера идет за счет взаимодействия функциональных групп молекул мономеров друг с другом и с *n*-мерами, накапливающимися в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой.

Сначала взаимодействуют между собой молекулы мономеров с образованием димеров, затем димеры превращаются в тримеры, тетрамеры и т.д., которые реагируют друг с другом до полимера.

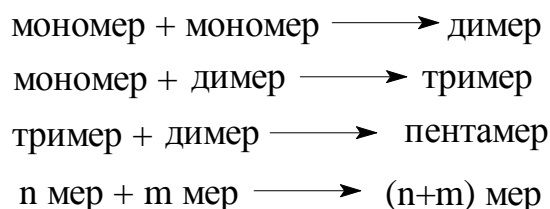


Схема 1

Например, реакция между дикарбоновыми кислотами и гликолями с образованием полиэфиров протекает ступенчато по следующей схеме:

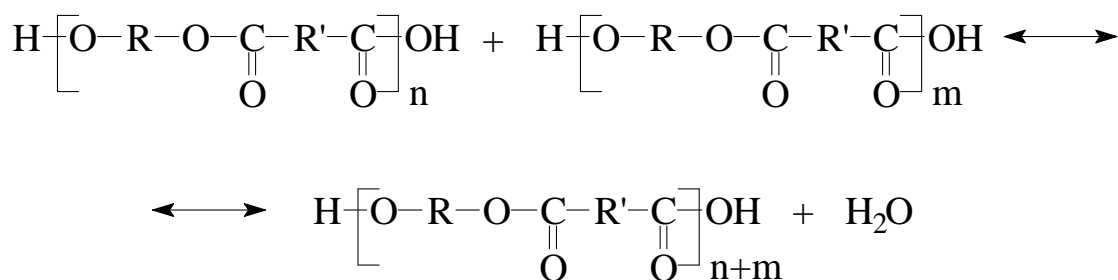
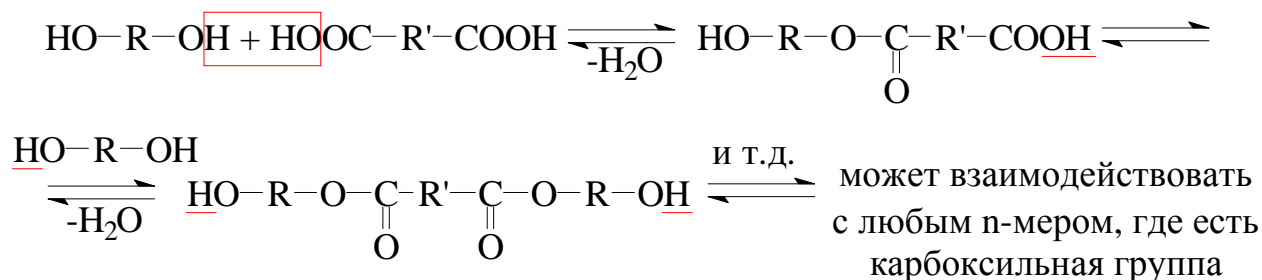


Схема 2

Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены. Однако они содержат на концах реакционноспособные группы и могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации, как друг с другом, так и с другими n-мерами. Это используется в промышленности для получения олигомеров и синтеза из них различных полимеров, в том числе имеющих структуру пространственно-сшитых (см. резольные фенолоформальдегидные смолы, схема 10).

В табл.1.1 указаны отличительные особенности поликонденсации и полимеризации.

Таблица 1.1

Особенности процессов полимеризации и поликонденсации

Полимеризация	Поликонденсация
Цепной процесс, идущий по механизму присоединения	Ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения
Без выделения НМС, строение составного звена аналогично строению мономера	С образованием НМС, строение составного звена не соответствует строению исходных мономеров
Содержание мономера уменьшается постепенно. Рост молекулярной массы происходит за счет последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи.	Мономер исчезает в начальный момент процесса. Рост молекулярной массы происходит за счет взаимодействия n-меров.
Полимерные молекулы не взаимодействуют, за исключением реакции обрыва цепи.	Любые молекулы в смеси способны к взаимодействию.
В смеси находится полимер, мономер и растущая цепь.	На любой стадии присутствуют молекулы различной длины. Промежуточные продукты на отдельных стадиях процесса могут быть выделены и охарактеризованы
Молекулярная масса полимера, как правило, не зависит от продолжительности реакции.	Молекулярная масса увеличивается с увеличением времени реакции. Однако получение высокомолекулярных продуктов ограничено из-за наличия побочных реакций.

1. 1. 1. Мономеры для поликонденсации

Важную роль играет строение и реакционная способность мономера.

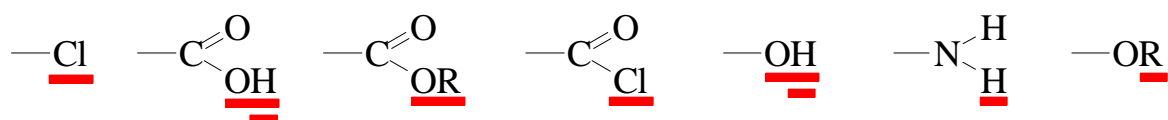
Для получения полимера необходимо, чтобы каждая молекула прореагировала как минимум двумя реакционными центрами.

Реакционные центры – это активная часть функциональной группы (атом, группа атомов), которая непосредственно принимает участие в реакции.

Можно выделить три вида реакционных центров.

1. Реакционный центр совпадает с функциональными группами мономера

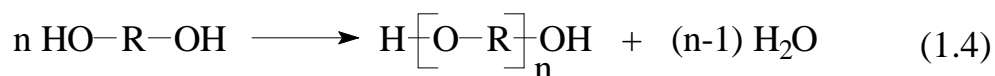
Функциональная группа определяет принадлежность мономера к тому или иному классу соединений и имеет определенную реакционную способность. Реакционные центры представленных функциональных групп подчеркнуты:



 – в зависимости от условий реакции, реакционные центры могут быть разными.

Би- и полифункциональные мономеры такого типа могут быть разделены на три основных класса:

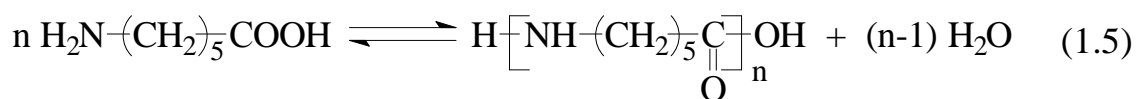
1) мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, способные реагировать между собой, например, гликоли (HO–R–OH). В качестве примера использования таких мономеров может служить реакция получения простых эфиров из гликоля:



Поликонденсация с участием молекул мономера с одинаковыми функциональными группами называется гомофункциональной поликонденсацией;

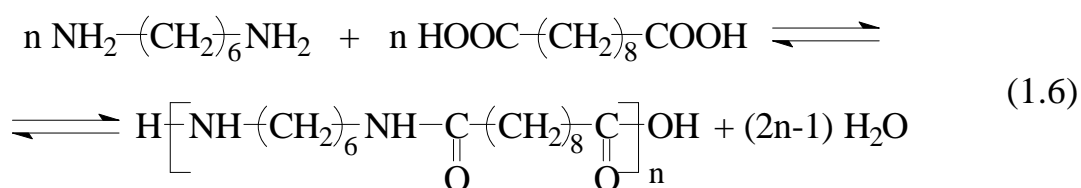
2) мономеры, содержащие различные функциональные группы, способные реагировать между собой, например, гидроксикислоты (HO–R–COOH), аминокарбоновые кислоты (H₂N–R–COOH). В качестве примера может служить реакция получения полиамида из аминокарбоновой ки-

слоты (например, синтез поликапроамида (полиамид-6) из ε-аминокапроновой кислоты):



Поликонденсация с участием молекул мономера одного типа, содержащего минимум две функциональные группы, называется гомополиконденсацией;

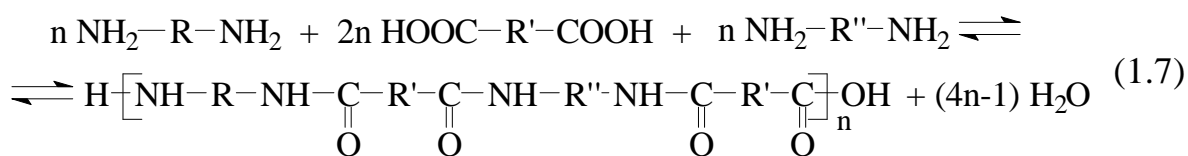
3) мономеры, содержащие одинаковые функциональные группы, не способные в условиях реакции реагировать между собой, но способные реагировать с функциональными группами другого мономера: диамины ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{H}_2\text{N}$), дикарбоновые кислоты ($\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH}$), их производные и др.. Поэтому для реакции требуется два мономера: диамин и дикарбоновая кислота при получении полиамида (например, синтез полигексаметиленсебацинамида (полиамид-6,10) из гексаметилендиамина и себаценовой кислоты):



Поликонденсация с участием двух мономеров, содержащих одинаковые функциональные группы на концах своих молекул, которые реагируют только с функциональными группами другого мономера, называется гетерополиконденсацией.

В случае гомополиконденсации мономерное звено и повторяющееся звено полимера совпадают, в гетерополиконденсации полимер будет содержать повторяющиеся звенья двух мономеров.

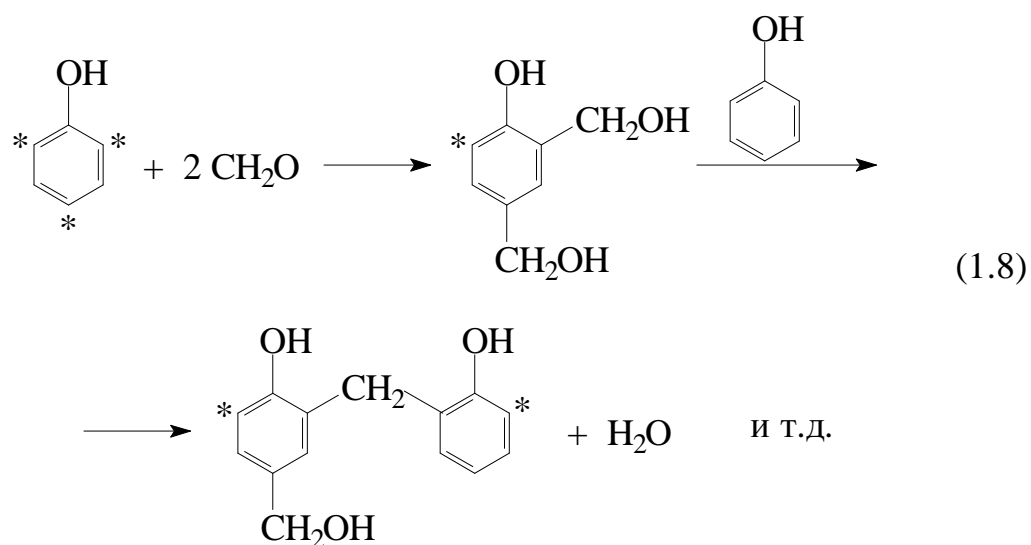
Реакция, в которой помимо мономеров, необходимых для её протекания, участвует ещё один мономер, называется сополиконденсацией. Примером может служить синтез смешанных полиамидов из дикарбоновой кислоты и двух (или нескольких) диаминов:



В этом случае полимерная цепь смешанного полиамида будет содержать повторяющиеся звенья, соответствующие по структуре использованным диаминам. Количественное соотношение этих звеньев в цепи будет определяться соотношением констант скоростей реакции дикарбоновой кислоты с каждым диамином.

2. Реакционный центр не совпадает с функциональной группой мономера

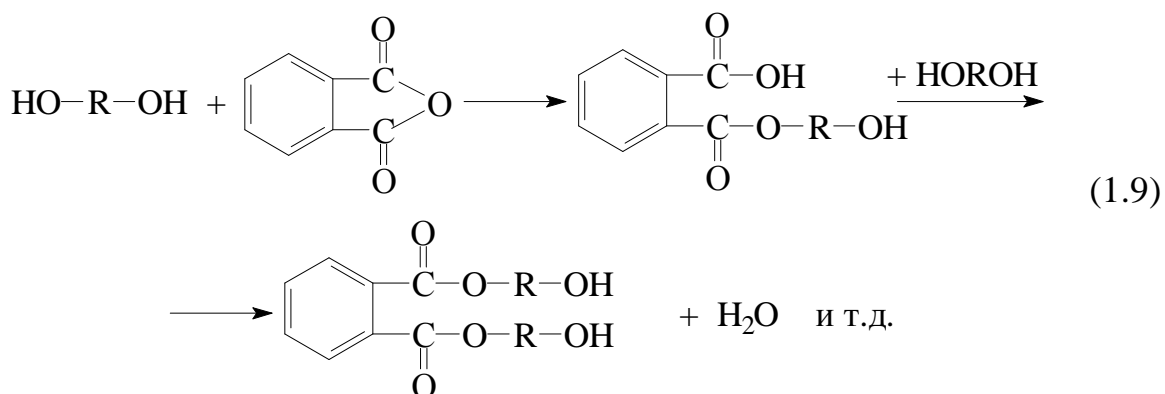
Примером использования такого типа мономеров является реакция получения фенолоформальдегидных олигомеров из фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и формальдегида CH_2O :



В данном случае реакционными центрами фенола являются атомы водорода (отмечены знаком — *), находящиеся в *орто*- и *пара*-положениях относительно функциональной группы —OH, но не совпадают с ней.

3. Мономеры со скрытыми реакционными центрами, или скрытой функциональностью

При получении сложных полиэфиров, полиамидов в качестве одного из мономеров можно использовать не дикарбоновые кислоты, а их ангидриды, например, фталевый ангидрид (ангидрид фталевой кислоты):



Некоторые из мономеров, имеющие наибольшее практическое значение, и классы получаемых из них полимеров представлены в табл. 1.2.

Таблица 1. 2

Типы поликонденсационных полимеров

Класс исходных мономеров	Функциональные группы мономеров		Выделившееся НМВ	Класс полимеров, получающихся при поликонденсации
	1 мономер	2 мономер		
1	2	3	4	5
Гликоль – гликоль Алкоголят – гликоль Гликоль – дихлоралкан	–ОН –ОМе –ОН	–ОН –ОН –Cl	H ₂ O MeOH HCl	Простые полиэфиры –O–
Гликоль – дикарбоновая кислота Гликоль – дихлорангидрид дикарбоновой кислоты Гликоль – диэфир дикарбоновой кислоты	–ОН –ОН –ОН	–COOH –COCl –COOR	H ₂ O HCl ROH	Сложные полиэфиры $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—}$

1	2	3	4	5
Диамин – дикарбоновая кислота	$-\text{NH}_2$	COOH	H_2O	Полиамиды $-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$
Диамин – дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	$-\text{NH}_2$	$-\text{COCl}$	HCl	
Диамин – диэфир дикарбоновой кислоты	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOR}$	ROH	
Диамин – бисхлорформат	$-\text{NH}_2$	$-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl}$	HCl	Полиуретан $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-$
Формальдегид – фенол	$\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	ArH	H_2O	Фенолоформальдегидные смолы $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$
Формальдегид – карбамид (мочевина)	$\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	H_2O	Карбамидоформальдегидные смолы $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$

Выбор мономеров определяется функциональностью и его способностью к побочным процессам.

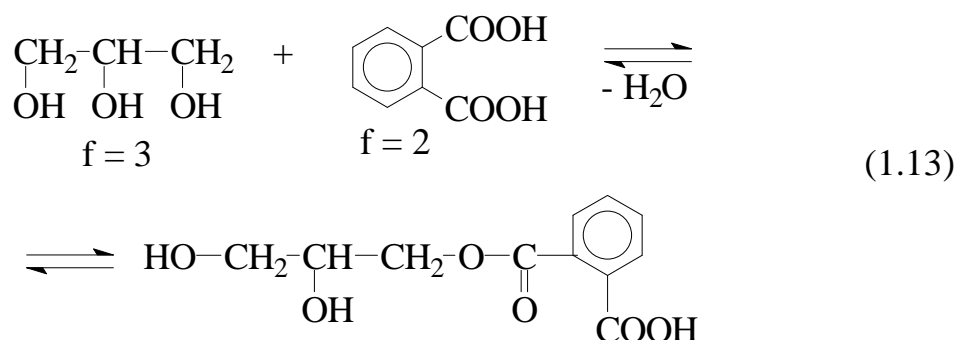
1. 1. 1. 1. Функциональность мономеров и ее значение

Функциональность мономера (f) – это число реакционных центров (число функциональных групп) в одной молекуле мономера, способных участвовать в процессе поликонденсации.

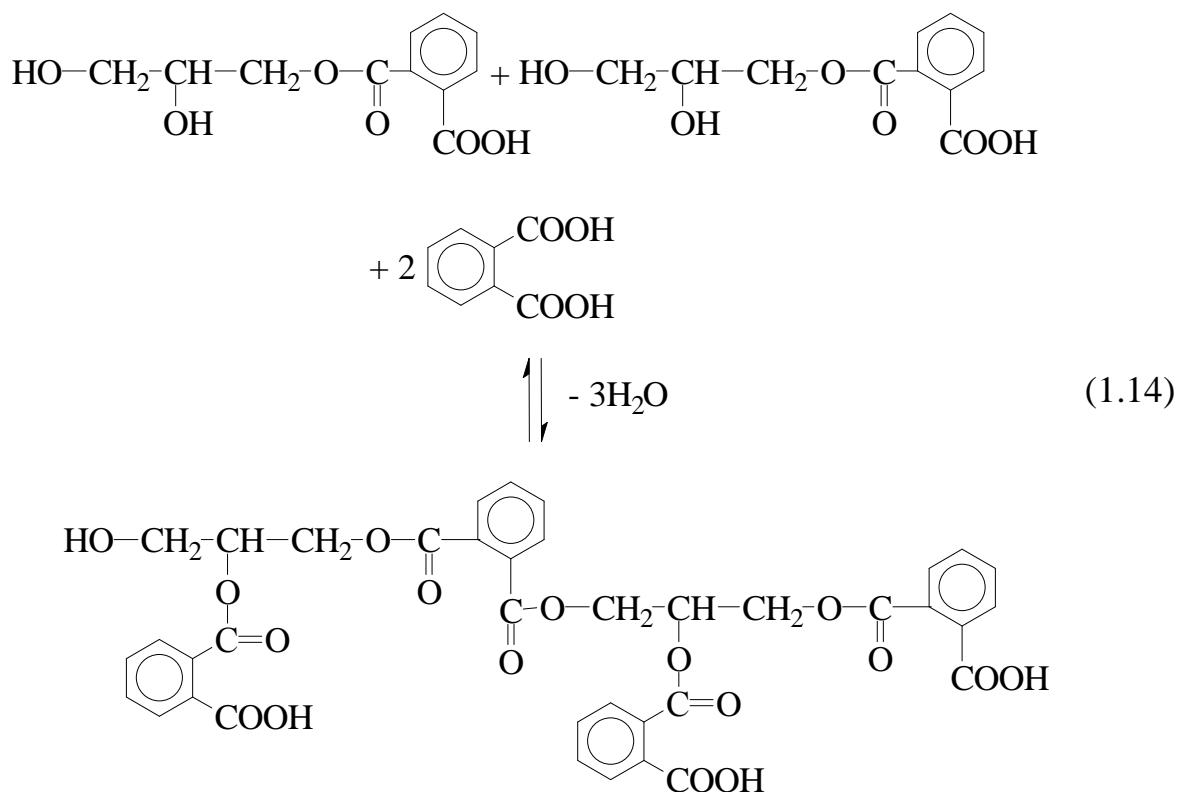
Например, реакция между этиловым спиртом и уксусной кислотой происходит с образованием этилацетата:

Трехфункциональные и тетрафункциональные вещества, а также их смеси с бифункциональными соединениями образуют при поликонденсации *разветвленные и трехмерные продукты*. При этом обычно первой стадией реакции является образование низкомолекулярных олигомерных продуктов линейного и разветвленного строения, способных при углублении процесса переходить в сшитые трехмерные структуры. Например, конденсация глицерина с фталевой кислотой протекает по схеме:

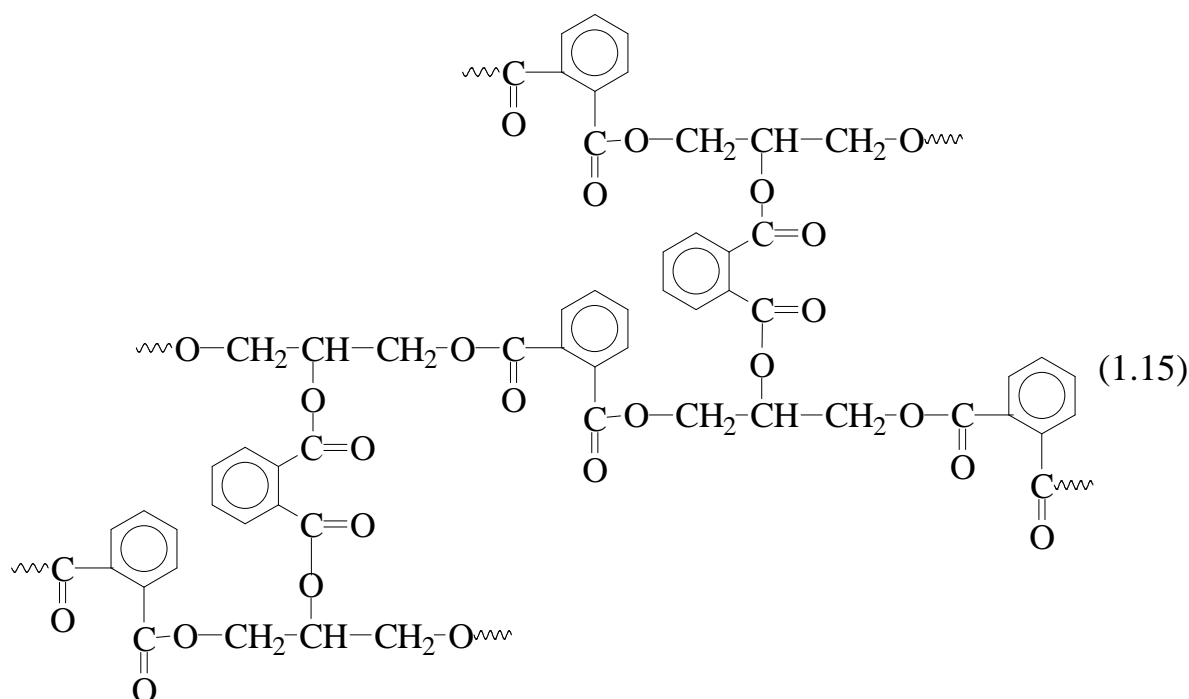
✓ образование димера:



✓ образование разветвленных продуктов:



✓ образование трехмерных структур из разветвленных продуктов, полученных в соответствии с предыдущей стадией:



Если оба мономера представляют собой соединения с функциональностью больше двух, то вероятность образования сшитой структуры возрастает.

Полимеры пространственного строения (термореактопласты) растворимы только на начальных стадиях реакции. При дальнейшей поликонденсации они переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. Это может привести к образованию в системе геля (нерастворимого трехмерного полимера), что является одной из особенностей трехмерной поликонденсации (см. раздел 1. 1. 3).

При поликонденсации большое значение имеет средняя функциональность системы ($f_{\text{ср}}$). Если в реакционной системе находятся мономеры А, В ... С с функциональностью соответственно f_A , f_B ... f_C , то $f_{\text{ср}}$ может быть вычислена как частное от деления суммы функциональностей исходных молекул (в стехиометрическом соотношении) на количество молекул, участвующих в акте конденсации:

$$f_{\text{cp}} = \frac{N_A f_A + N_B f_B + \dots + N_C f_C}{N_A + N_B + \dots + N_C} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}, \quad (1.16)$$

где f_{cp} – средняя функциональность системы; f_A, f_B, f_C – количество функциональных групп в молекулах исходных мономеров; N_A, N_B, N_C – число молекул мономеров с соответствующей функциональностью, участвующих в акте конденсации.

Так, при поликонденсации этиленгликоля ($f_A = 2$) и дикарбоновой кислоты ($f_B = 2$) образуются полимеры линейного строения: $f_{\text{cp}} = \frac{1 \cdot 2 + 1 \cdot 2}{1 + 1} = 2$.

При поликонденсации глицерина ($f_A = 3$) и дикарбоновой кислоты ($f_B = 2$) образуются трехмерные полимеры (олигомеры): $f_{\text{cp}} = \frac{1 \cdot 3 + 1 \cdot 2}{1 + 1} = 2,5$.

Если в реакции участвует глицерин ($f_A = 3$), фталевый ангидрид ($f_B = 2$) и монокарбоновая кислота ($f_C = 1$), то образуются только линейные продукты, т.е. $f_{\text{cp}} = \frac{1 \cdot 3 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 1}{1 + 1 + 1} = 2$.

Приведенное уравнение (1.16) для вычисления средней функциональности справедливо только в случае стехиометрического соотношения компонентов. Если же один из компонентов находится в избытке, то средняя функциональность равна отношению удвоенной функциональности вещества, содержащегося в меньшем количестве, к общему числу всех молекул:

$$f_{\text{cp}} = \frac{2f_A}{N_A + N_B}. \quad (1.17)$$

Например, реакция между 1 молем глицерина ($f_A = 3$) и 5 молями фталевой кислоты ($f_B = 2$) происходит с образованием только низкомолекулярных продуктов, причем процесс заканчивается значительно раньше, чем прореагирует основное количество карбоксильных групп. В этом случае

$$f_{\text{cp}} = \frac{2 \cdot 3}{1 + 5} = 1.$$

Следовательно, величина $f_{\text{ср}}$ реакционной системы определяет строение получаемого полимера. Если $f_{\text{ср}} \approx 1$, то поликонденсация не происходит, образуются только низкомолекулярные вещества. Если $f_{\text{ср}} = 2$, то при поликонденсации образуются линейные полимеры. Если $f_{\text{ср}} > 2$, то образуются трехмерные сшитые полимеры.

В процессе поликонденсации не всегда создаются возможности для реализации полной функциональности, заложенной в исходных соединениях. Поэтому следует различать функциональность структурную (максимально возможную согласно структурной формуле соединения) и функциональность практическую или реакционную (зависящую от условий проводимой реакции). Так, глицерин до 180 °С ведет себя как бифункциональное соединение, образуя плавкий и растворимый в растворителях линейный полиэфир, и лишь при более высоких температурах проявляет себя как трехфункциональный мономер, давая трехмерный полиэфир. Следовательно, практическая или реакционная функциональность меняется с изменением температуры поликонденсации.

Можно выделить следующие причины уменьшения практической функциональности по сравнению со структурной:

- влияние условий проведения процесса на реакционную способность функциональных групп;
- возможность химических изменений функциональных групп в процессе реакции (см. раздел 1. 1. 1. 2 ((1.18), схема 3));
- возможность образования циклов (см. раздел 1. 1. 1. 2 (1.19 ... 1.25)).

1. 1. 1. 2. Побочные реакции функциональных групп мономеров

Рассчитанная по указанным формулам (1.16 и 1.17) средняя функциональность системы, как говорилось ранее, не всегда может быть полностью реализована. Это может быть вызвано стерическими затруднениями, условиями проведения синтеза и возможностью протекания побочных реакций

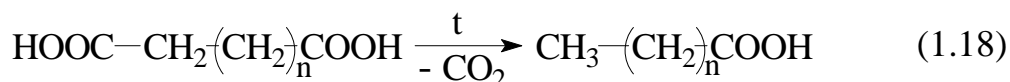
функциональных групп. Рассмотрим побочные реакции функциональных групп.

➤ Химические превращения функциональных групп:

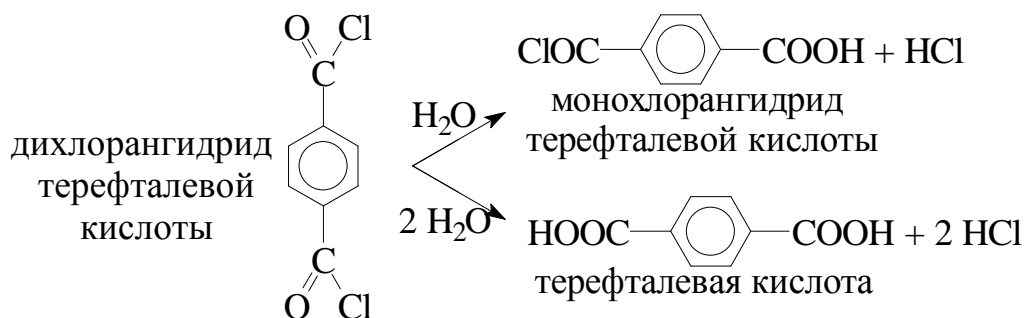
1) разложение функциональных групп

Поскольку поликонденсационный процесс обычно проводится при повышенных температурах, то, естественно, возможны побочные реакции, например, окислительная и термическая деструкция исходных соединений и полимера.

При термической деструкции исходных соединений разрушаются, в основном, функциональные группы и образуются либо неактивные, либо монофункциональные соединения, что в конечном счете приводит к падению молекулярной массы продуктов поликонденсации. Так, в случае дикарбоновых кислот возможно их частичное или полное *декарбоксилирование*:



2) видоизменение функциональных групп



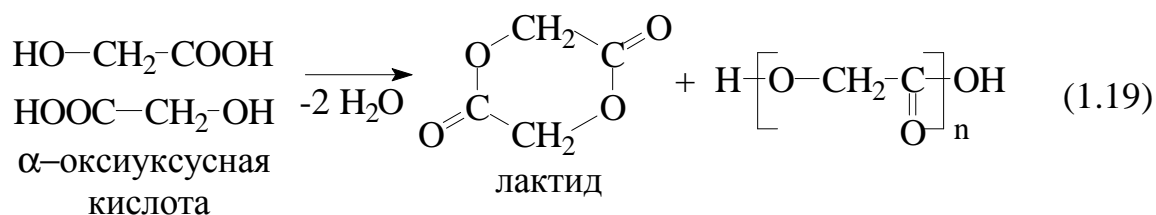
Меняются условия проведения реакции

Схема 3

➤ Образование циклов. Реакции циклизации встречаются чаще в гомополиконденсации, когда циклизация происходит при взаимодействии функциональных групп, принадлежащих одной молекуле мономера (X—R—Y). Если радикал (R) состоит только из групп —CH₂—, то определяющим факто-

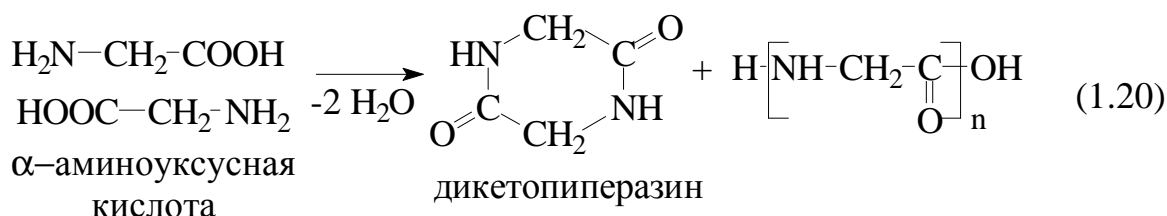
ром будет число этих групп, т.е. расстояние между функциональными группами.

Для α -окси и α -аминокислот, при циклизации которых можно ожидать образование трехчленных циклов, основным направлением реакции является димеризация с последующим образованием шестичленных циклов. Например, побочная реакция циклизации при синтезе сложного эфира из оксикислоты:



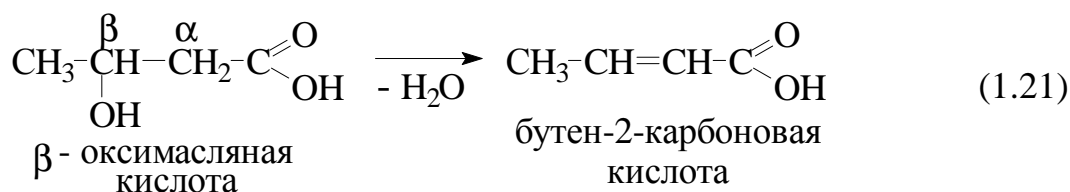
приводит к димеризации с образованием шестичленного цикла и одновременной поликонденсации.

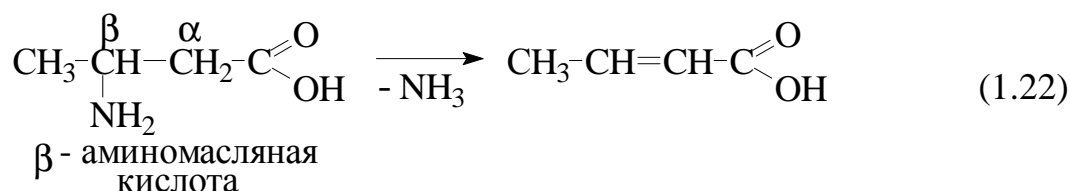
Побочная реакция циклизации при синтезе полиамида из аминокислоты: α -аминокислоты при нагревании дают наряду с низкомолекулярными пептидами дикетопиперазины:



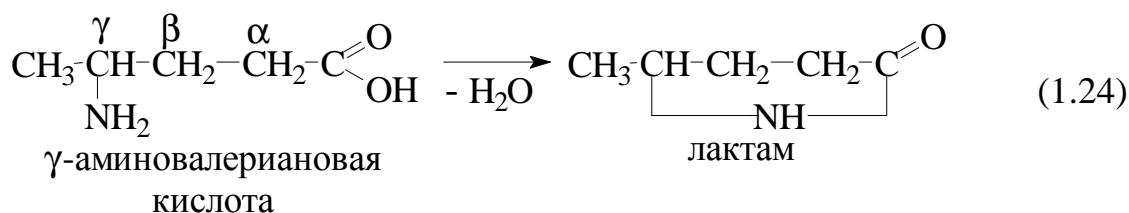
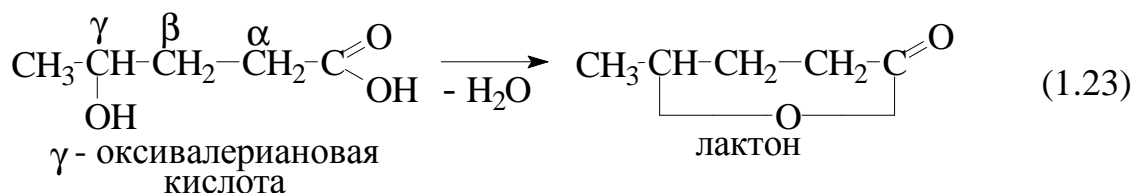
➤ Дегидратация и деаминирование

β -Оксикислоты и β -аминокислоты при нагревании претерпевают внутримолекулярную реакцию с отщеплением воды и аммиака соответственно и образуют ненасыщенные кислоты:





γ -Окси и γ -аминокислоты образуют устойчивые пятичленные циклы:



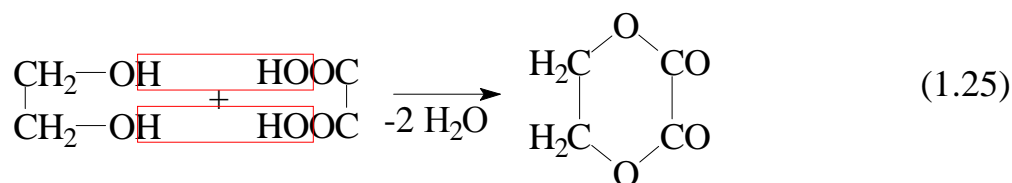
δ -Аминокислоты образуют устойчивые шестичленные циклы и в обычных условиях не образуют полимеров. δ -Оксикислоты циклизуются с одновременной поликонденсацией.

В случае ϵ -окси- и ϵ -аминокислоты образуются лактон и лактам соответственно (семичленные циклы) и линейный полимер.

Если между функциональными группами больше 6 метиленовых групп, как в ξ -окси и ξ -аминокислотах, то восьмичленные циклы не образуются, а происходит только поликонденсация (например, 9-аминононановая и 11-аминоундекановая аминокислоты, по существу, образуют только полимеры).

Поэтому при поликонденсации мономеры следует выбирать с таким расчетом, чтобы исключить возможность внутримолекулярной конденсации, приводящей к образованию значительных количеств устойчивых циклических продуктов. Это можно достичь применением исходных компонентов, у которых реакционные группы отделены друг от друга таким числом углеродных атомов, при котором в реакционной системе невозможно образование пяти- и шестичленных циклов.

О преимущественном образовании циклов по сравнению с линейными полимерами необходимо помнить также при получении конденсатов из двух компонентов, например, при конденсации дикарбоновой кислоты с гликолем или диамином. Так, этиленгликоль и щавелевая кислота дают циклический этиленоксالات:



1. 1. 2. Равновесие в поликонденсационных процессах

В соответствии с термодинамическими характеристиками реакции различают равновесную (обратимую) и неравновесную (необратимую) поликонденсацию.

Обратимость реакции количественно характеризуется значениями констант равновесия, которые представляют собой отношение константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной реакции:

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}} \quad (1.26)$$

Константа равновесия K_p остается неизменной на протяжении всего процесса и для каждой конкретной реакции имеет свое значение. Для обратимых реакций значение констант равновесия не превышает 100, а для необратимых — значительно больше 1000. При промежуточных значениях K_p равновесность оценивается по условиям проведения реакции.

Равновесные реакции синтеза полимеров характеризуются малыми скоростями ($k \sim 10^{-3} \dots 10^{-5}$ л/моль·с) и сравнительно большими значениями энергии активации (80 ... 170 кДж/моль). Неравновесные реакции имеют высокие скорости (k достигает 10^5 л/моль·с) и малые значения энергии активации (8 ... 42 кДж/моль).

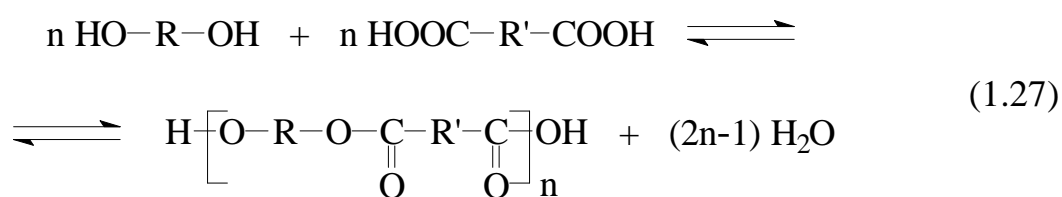
1. 1. 2. 1. Равновесная поликонденсация

Характерной особенностью такой реакции является обратимость. Это определяет и её кинетические особенности, и в значительной мере свойства поликонденсационных полимеров.

При равновесной поликонденсации полученный полимер взаимодействует с низкомолекулярным веществом в условиях реакции, приводящих к распаду полимерных цепей (например, гидролиз образовавшихся функциональных групп полиамида, полиэфира и др.) (см. (1.41)).

К равновесной поликонденсации относятся следующие основные процессы:

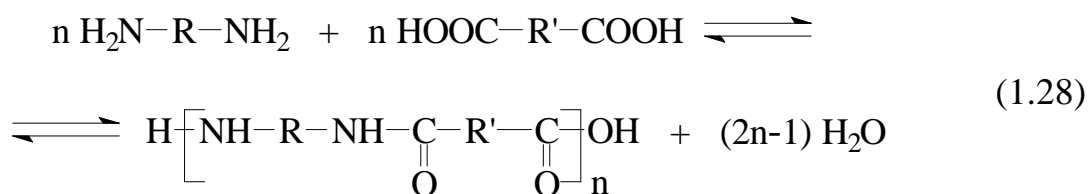
- реакции полиэтерификации – поликонденсация двухатомных спиртов (гликолей) с дикарбоновыми кислотами с образованием сложных полиэфиров:



В качестве гликолей обычно используются этиленгликоль или продукты его конденсации: диэтиленгликоль и триэтиленгликоль. Применяются также многоатомные спирты, например глицерин, пентаэритрит и др. (см. приложение 1).

В качестве дикарбоновых кислот могут использоваться как насыщенные (адипиновая кислота), так и ненасыщенные (малеиновая (фумаровая) кислота) соединения, а также ангидриды дикарбоновых кислот (фталевый, малеиновый ангидриды), дихлорангидриды и сложные диэфиры дикарбоновых кислот (см. приложение 1).

- реакции полиамидирования – поликонденсация диаминов с дикарбоновыми кислотами с образованием полиамидов:



В качестве диаминов используются гексаметилендиамин, *мета*-фенилендиамин и другие соединения (см. приложение 1).

В качестве дикарбоновых кислот обычно используются те же кислоты, их ангидриды и дихлорангидриды, что и при синтезе сложных полиэфиров (см. приложение 1).

1. 1. 2. 1. 1. Общие закономерности равновесной поликонденсации

Процесс образования макромолекул по механизму равновесной поликонденсации, как любого ступенчатого процесса синтеза макромолекул, состоит из следующих основных стадий:

- образование реакционных центров (создание функциональных групп, в случае скрытой функциональности);
- образование макромолекул;
- прекращение образования макромолекул.

Стадия образования реакционных центров – создание в молекуле мономеров активных функциональных групп, способных взаимодействовать между собой.

Для протекания реакции поликонденсации обычно бывает необходимо сообщить смеси мономеров дополнительную энергию (например, нагревание) или снизить потенциальный барьер взаимодействия функциональных групп применением катализаторов (обычно минеральных или органических кислот). Обычно используется одновременно и катализ, и нагрев. При этом мономер исчезает в самом начале реакции, что является отличительной особенностью реакции поликонденсации.

Стадия образования макромолекул – взаимодействие между собой функциональных групп мономеров, олигомеров и полимеров.

Процесс имеет статистический характер, т.е. отличается кинетической независимостью множества протекающих в системе реакций. Это является одной из причин получения полимеров с широким молекулярно-массовым распределением.

По отношению ко всем реакциям, протекающим на стадии образования макромолекул, наименьшую долю составляют реакции взаимодействия п-меров с мономерами. Следовательно, макромолекулы создаются не за счет постепенного и последовательного присоединения мономера к активному центру (как при полимеризации), а за счет взаимодействия реакционных центров различной длины друг с другом. Однако из сферы реакции быстрее всех

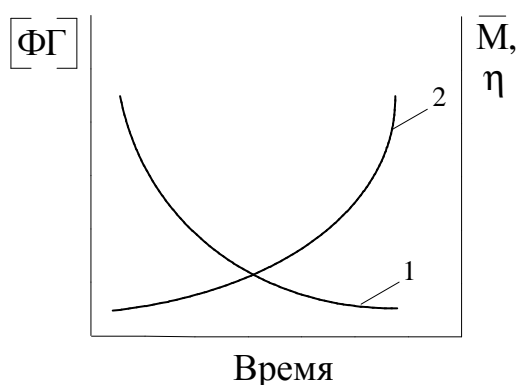


Рис. 1.1. Зависимость концентрации функциональных групп, вязкости системы и средней молекулярной массы от времени синтеза:

1 – $[ФГ]$ – концентрация функциональных групп;

2 – η – вязкость системы и \bar{M} – средняя молекулярная масса полимера

будут исчезать наиболее подвижные, т.е. низкомолекулярные соединения, именно за счет них и будет преимущественно происходить наращивание цепей макромолекул. В этом же направлении будет действовать и нарастание вязкости среды, снижающей в наибольшей степени подвижность более высокомолекулярных цепей.

При этом в течение процесса наблюдается резкое уменьшение количества функциональных групп и увеличение вязкости за счет роста молекулярной массы макромолекул (рис. 1.1).

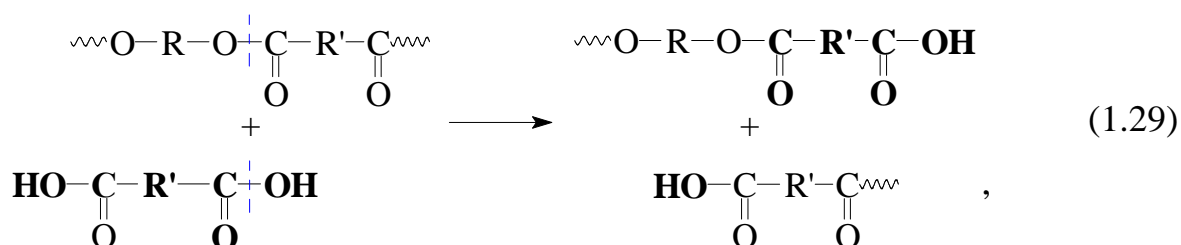
Побочные реакции на стадии образования макромолекул

В ходе обратимой поликонденсации происходит не только взаимодействие функциональных групп друг с другом, но и реакции этих групп с уже образовавшимися межзвенными связями олигомерных или полимерных молекул.

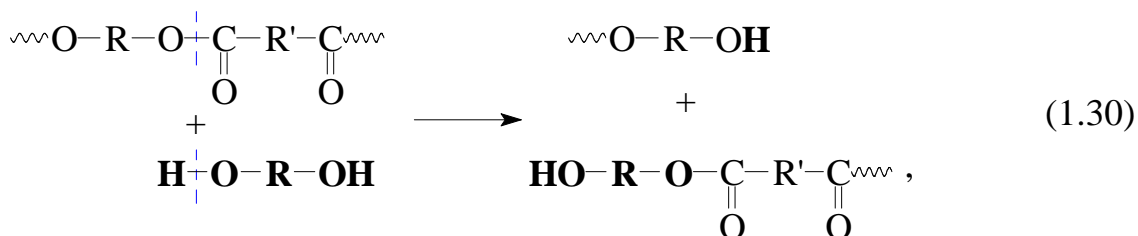
➤ Деструкция макромолекул с участием исходных компонентов

Реакция деструкции обусловлена взаимодействием полимерных молекул с мономерами, еще не вступившими в реакцию или находящимися в избытке:

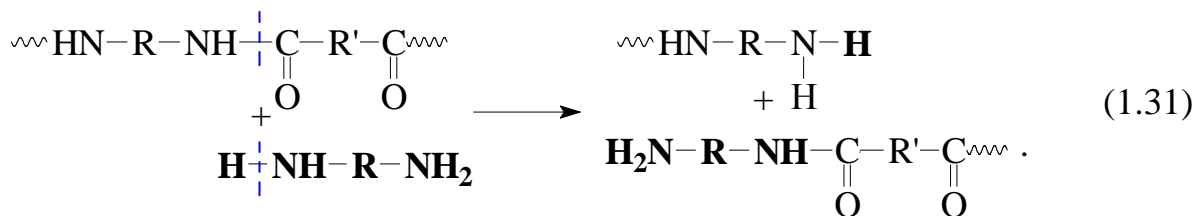
– при действии кислоты протекает реакция *ацидолиза* полиэфира:



– при действии спирта – реакция *алкоголиза* полиэфира:



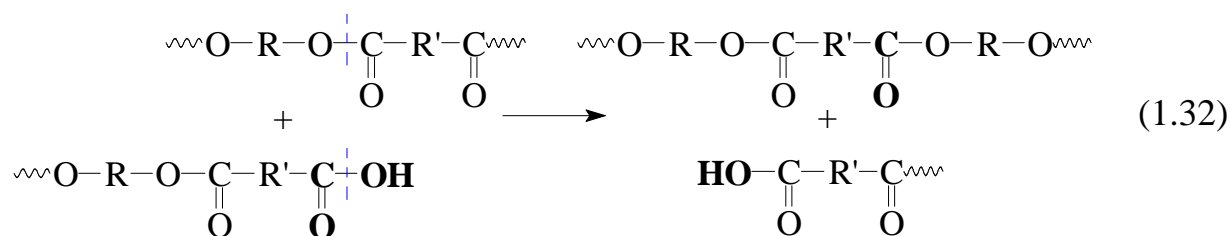
– при действии амина протекает реакция *аминолиза* полиамида:



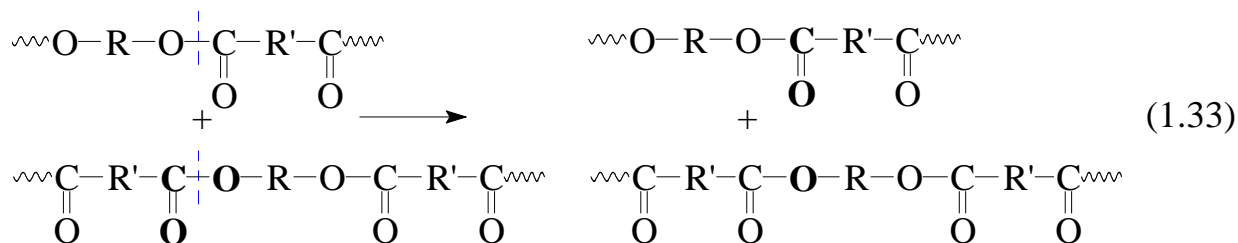
В случае обменных реакций с участием функциональных групп мономеров происходит уменьшение молекулярной массы образующихся полимеров.

➤ Наряду с этим при поликонденсации обычно протекают внутри- и межмолекулярные реакции обмена – под действием концевых групп макромолекул (1.32), а также в результате обменных реакций между самими макромолекулами (1.33), приводящие к деструкции образовавшихся макромолекул.

Например, реакция переэтерификация полиэфира в результате взаимодействия концевых групп с эфирной связью:



Аналогичная реакция может происходить при обмене двух эфирных связей:



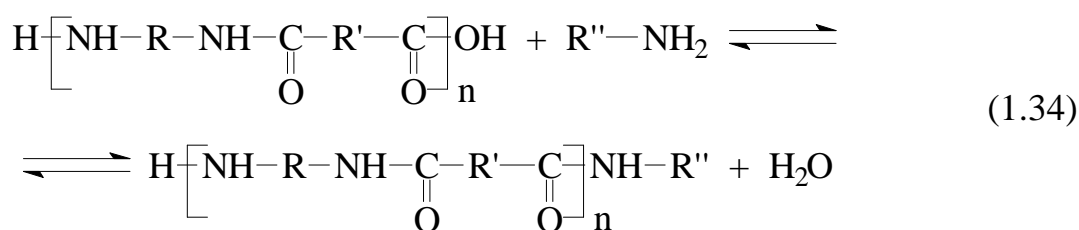
При внутри- и межмолекулярных реакциях величина средней молекулярной массы полиэфира не изменяется, но может измениться распределение макромолекул по молекулярной массе (ММР), т.е. фракционный состав полиэфира.

Стадия прекращения образования макромолекул связана с достижением химического равновесия в реакционном объеме.

Прекращение образования макромолекул обусловлено наличием двух основных типов процессов:

1) *реакций химической дезактивации концевых реакционных центров:*

- разложение функциональных групп (см. (1.18));
- видоизменение функциональных групп (см. схема 3);
- нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, монофункциональными добавками. Например, взаимодействие функциональных групп с монофункциональными соединениями:



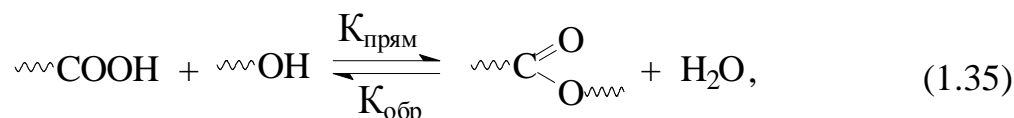
Применяя монофункциональные соединения можно регулировать молекулярную массу полимеров, получаемых поликонденсацией. Монофункциональные соединения, вступая в реакцию с одной из функциональных групп, участвующих в поликонденсации, блокируют эту группу, что ограничивает рост полимерной цепи. В данном случае такие монофункциональные соединения называются стабилизаторами молекулярной массы;

2) *снижение реакционной способности функциональных групп в результате действия физических факторов:*

- исключение функциональных групп из реакции вследствие самопроизвольного выпадения полимера в осадок;
- блокирование функциональных групп молекулами растворителя;
- повышение вязкости реакционной системы, приводящее к затруднению отвода низкомолекулярного вещества (обратная реакция не дает увеличиваться молекулярной массе полимера).

Завершение процесса поликонденсации в наибольшей степени определяет свойства синтезируемого полимера (молекулярную массу, ММР, содержание остаточных функциональных групп).

Рассмотрим эти закономерности на примере реакции полиэтерификации, записав её схематично:



где $K_{\text{прям}}$ и $K_{\text{обр}}$ – константы скорости реакции прямого и обратного процессов.

Скорость реакции прямого и обратного процесса можно выразить следующими уравнениями:

$$V_{\text{прям}} = K_{\text{прям}} [\sim\text{COOH}] [\sim\text{OH}] \quad (1.36)$$

$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} [\sim\text{COO}\sim] [\text{H}_2\text{O}] \quad (1.37)$$

В случае обратимой поликонденсации равновесие между продуктами конденсации и выделяющимися низкомолекулярными соединениями достигается уже при сравнительно небольших степенях превращения.

В условиях равновесия скорость прямой ($V_{\text{прям}}$) и обратной ($V_{\text{обр}}$) реакций равны:

$$K_{\text{прям}} [\sim\text{COOH}] [\sim\text{OH}] = K_{\text{обр}} [\sim\text{COO}\sim] [\text{H}_2\text{O}] \quad (1.38)$$

Константа равновесия K_p (1.26) – это отношение констант скорости прямой и обратной реакции можно выразить следующим уравнением:

$$K_p = \frac{K_{\text{прям}}}{K_{\text{обр}}} = \frac{[\sim\text{COO}\sim] [\text{H}_2\text{O}]}{[\sim\text{COOH}] [\sim\text{OH}]}, \quad (1.39)$$

где $[\sim \text{COOH}]$, $[\sim \text{OH}]$, $[\sim \text{COO} \sim]$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ – равновесные концентрации (или мольные доли) кислоты, спирта или их функциональные группы, полимера и воды.

Из выражения для K_p выводится уравнение поликонденсационного равновесия, важное для практических целей:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{K_p}{[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (1.40)$$

где \bar{n} – средняя степень полимеризации при поликонденсации

Из этого следует, что при постоянстве K_p (а ее значение определяется природой мономеров и условиями реакции) средняя степень полимеризации, то есть молекулярная масса полимера будет зависеть от концентрации побочного продукта (рис. 1.2).

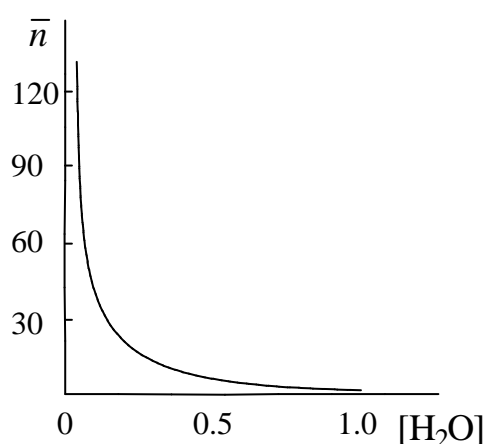
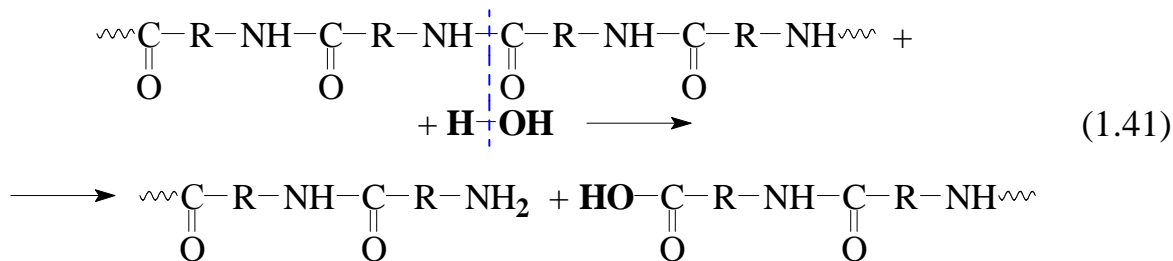


Рис. 1.2. Зависимость средней степени полимеризации от остаточного содержания воды в реакционной массе

Из приведенной зависимости видно, что высокомолекулярный продукт может быть получен только при малом содержании воды в реакционной системе. Поэтому для получения полимера высокой молекулярной массы в случае обратимой поликонденсации из системы необходимо постоянно удалять образующийся низкомолекулярный продукт. Это достигается обычно:

- проведением реакции при высоких температурах;
- продувкой инертным газом;
- использованием вакуума на заключительной стадии;
- отгонкой НМВ с несмешивающейся жидкостью.

Неудаленный побочный продукт реакции поликонденсации вызывает деструкцию макромолекул, что соответствует обратной реакции равновесной поликонденсации, например, *гидролиз* за счет образующейся воды, в случае синтеза полиамида



1. 1. 2. 1. 2. Кинетика равновесной поликонденсации

Обычно при рассмотрении механизма поликонденсации с целью упрощения кинетических зависимостей принимают, в согласии с экспериментом, следующие допущения:

- 1) скорость реакции не зависит от длины молекулярной цепи, соединенной с функциональной группой;
- 2) двух- и более функциональные соединения ведут себя тождественно однофункциональным при большом расстоянии между функциональными группами;
- 3) частота столкновения функциональных групп растущих макромолекул соизмерима с частотой столкновения в низкомолекулярных системах.

Принятие этих допущений позволяет при рассмотрении кинетики пользоваться единой константой скорости реакции конденсации и вместо концентрации молекул использовать концентрации функциональных групп.

Рассмотрим закономерности кинетики равновесной поликонденсации на примере реакции полиэтерификации (1.35).

Скорость линейной поликонденсации определяется скоростью изменения концентрации одной из функциональных групп. Скорость образования

полиэфира оценивается по убыли карбоксильных групп, так как их легко и быстро определять титрованием в ходе синтеза:

$$V_{нк} = -\frac{d[COOH]}{d\tau} = K [COOH] [OH], \quad (1.42)$$

где K – константа скорости реакции поликонденсации; $[COOH]$ и $[OH]$ – концентрации функциональных групп.

Кинетика некатализируемой поликонденсации

В условиях некатализируемого процесса катализ осуществляется либо продуктами, либо исходными веществами.

В отсутствии добавок катализаторов (сильных кислот) равновесная поликонденсация может считаться автокаталитической (самокатализируемой) реакцией, причем катализатором служит вторая молекула этерифицирующей кислоты. В связи с этим выражение для скорости реакции принимает вид:

$$V_{нк} = -\frac{d[COOH]}{d\tau} = K [COOH] [OH] [COOH]. \quad (1.43)$$

Концентрация карбоксильных групп входит в уравнение дважды, поскольку эти группы являются одновременно и реагирующими группами и источниками протонов

При условии, что исходные мономеры для реакции взяты в эквивалентном соотношении, то есть $[COOH] = [OH] = [\Phi\Gamma]$, получим кинетическое уравнение третьего порядка:

$$V_{нк} = -\frac{d[\Phi\Gamma]}{d\tau} = K [\Phi\Gamma]^3 \text{ или } -\frac{d[\Phi\Gamma]}{[\Phi\Gamma]^3} = K d\tau. \quad (1.44)$$

Если $[\Phi\Gamma]_o$ – начальная концентрация функциональных групп (гидроксильных или карбоксильных), а $[\Phi\Gamma]$ – концентрация функциональных групп в данный момент времени τ , то после интегрирования (1.44) получим:

$$\frac{1}{[\Phi\Gamma]^2} - \frac{1}{[\Phi\Gamma]_o^2} = 2K \tau. \quad (1.45)$$

Обозначим через P долю функциональных групп, которые прореагировали ко времени τ (т.е. степень завершенности реакции), тогда концентрация функциональных групп $[\Phi\Gamma]$ в данный момент времени (τ) равна

$$[\Phi\Gamma] = [\Phi\Gamma]_o \cdot (1 - P). \quad (1.46)$$

Анализ уравнения показывает:

при $P = 1$, $[\Phi\Gamma] = 0$, то есть реакция прошла полностью,

при $P = 0$, $[\Phi\Gamma] = [\Phi\Gamma]_o$, то есть реакция ещё не начиналась.

Подставив уравнение (1.46) в уравнение (1.45), получим зависимость

$$\frac{1}{(1 - P)^2} = 2K [\Phi\Gamma]_o^2 \tau + const. \quad (1.47)$$

Из интегрального кинетического уравнения для реакции автокаталитической полиэтерефикации следует, что степень завершенности реакции поликонденсации пропорциональна продолжительности реакции и начальной концентрации функциональных групп.

Среднюю степень полимеризации при поликонденсации можно представить: $\bar{n} = \frac{[\Phi\Gamma]_o}{[\Phi\Gamma]}$.

Пользуясь введенным ранее коэффициентом завершенности реакции P , получим: $\bar{n} = \frac{[\Phi\Gamma]_o}{[\Phi\Gamma]} = \frac{1}{1 - P}$, тогда

$$\bar{n}^2 = 2K [\Phi\Gamma]_o^2 \tau + const. \quad (1.48)$$

Таким образом, из кинетического уравнения (1.48) следует, что квадрат средней (числовой) степени полимеризации при поликонденсации является

линейной функцией времени и для получения полимеров с высокой степенью полимеризации потребуется длительное время (рис. 1.3, а).

Кинетика катализируемого процесса поликонденсации

В случае катализируемого процесса поликонденсации весь ход рассуждения остается таким же, как и для автокаталитической реакции, но основное кинетическое уравнение примет вид:

$$V_{нк} = -\frac{d[COOH]}{d\tau} = K [COOH] [OH] [kt], \quad (1.49)$$

где K – константа скорости реакции поликонденсации; $[kt]$, $[COOH]$, $[OH]$ – концентрации катализатора, карбоксильных и гидроксильных групп соответственно.

Концентрация катализатора в течение всего процесса остается постоянной, поэтому она может быть включена в значение константы скорости реакции $K' = K[kt]$.

При условии равенства концентраций функциональных групп, принимающих участие в реакции ($[COOH] = [OH] = [\Phi\Gamma]$), уравнение (1.49) может быть преобразовано так:

$$V_{нк} = -\frac{d[\Phi\Gamma]}{d\tau} = K' [\Phi\Gamma]^2 \quad \text{или} \quad -\frac{d[\Phi\Gamma]}{[\Phi\Gamma]^2} = K' d\tau. \quad (1.50)$$

Интегрируя его и сделав подстановку $[\Phi\Gamma] = [\Phi\Gamma]_o \cdot (1 - P)$, получим:

$$\frac{1}{(1 - P)} = K' [\Phi\Gamma]_o \tau + const. \quad (1.51)$$

Среднюю степень полимеризации при поликонденсации можно представить:

$$\bar{n} = K' [\Phi\Gamma]_o \tau + const. \quad (1.52)$$

В этом случае продолжительность реакции будет пропорциональна степени полимеризации при поликонденсации уже в первой степени, отсюда следует, что для достижения одинаковой степени полимеризации в случае автокаталитического процесса потребуется значительно больше времени, чем в случае катализируемой. Полученные расчетным путем зависимости хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис 1.3).

Экспериментальные точки отклоняются от теоретической прямой в области низких (до 50%) и высоких (более 90%) степеней превращения.

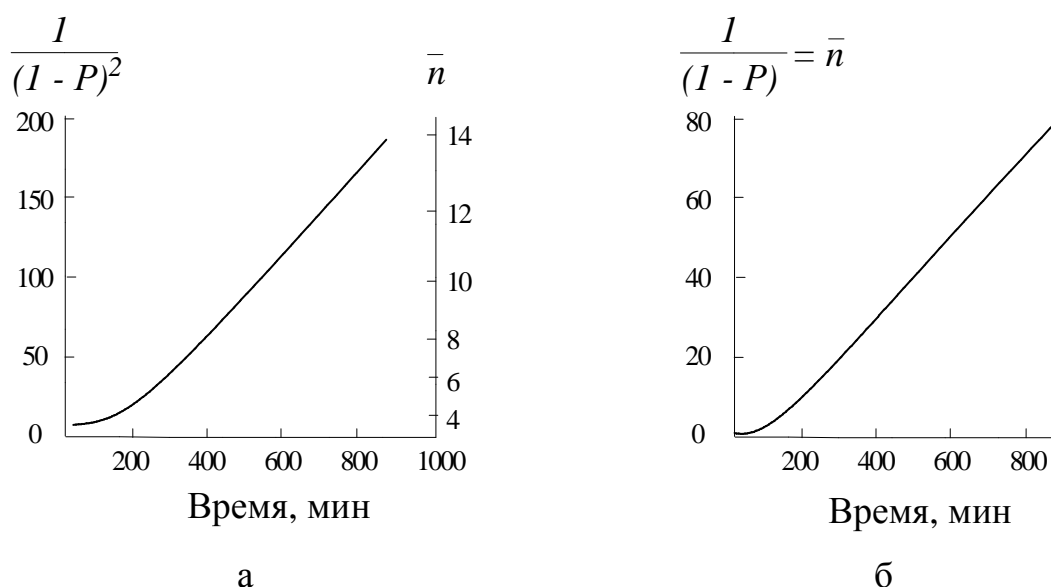


Рис. 1.3. Кинетика реакции взаимодействия диэтиленгликоля с адипиновой кислотой в отсутствие катализатора (а) и при введении катализатора – 0.4% (мол.) *n*-толуолсульфокислоты (б)

Отклонение на начальных стадиях поликонденсации от линейной зависимости может объясняться большими изменениями, происходящими в реакционной среде. При степени превращения $P = 50\%$ прореагировала половина карбоксильных групп, при этом резко меняется полярность среды, так как карбоксильные группы более полярны по сравнению с образованными сложноэфирными.

Отклонение в области высоких степеней превращения связано с несколькими причинами:

- процесс поликонденсации, как правило, проводят при высоких температурах часто в вакууме, при этом часть мономера может либо удаляться из зоны реакции, либо разлагаться при высокой температуре (декарбоксилирование дикарбоновых кислот, дегидратация диола);
- вклад обратной реакции, так как отвод низкомолекулярного продукта затруднен в связи с ростом вязкости.

1. 1. 2. 1. 3. Влияние различных факторов на равновесную поликонденсацию

1. Влияние температуры реакции

Температура оказывает значительное влияние на скорость поликонденсации и молекулярную массу образующегося полимера. Подобно большинству химических реакций, поликонденсация протекает с большей скоростью при более высокой температуре. Величина энергии активации реакций равновесной поликонденсации составляет 80 ... 170 кДж/моль.

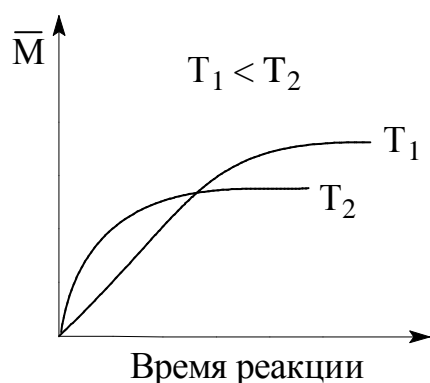


Рис. 1.4. Влияние температуры реакции на скорость поликонденсации и равновесную молекулярную массу

при более высокой температуре, но после достижения равновесия молекулярная масса выше при более низкой температуре. На практике это использу-

Повышение температуры ускоряет приближение системы к равновесию, облегчает удаление выделяющегося низкомолекулярного продукта реакции, в результате чего равновесие смещается в сторону образования более высокомолекулярных полимеров.

На определенных промежуточных стадиях реакций до достижения системой равновесия молекулярная масса выше

ется для сокращения времени поликонденсации: сначала реакцию проводят при более высокой температуре, что сокращает время достижения равновесия, а затем проводят реакцию при более низкой температуре, что позволяет получить полимер большей молекулярной массы.

2. Влияние катализатора

Катализаторы повышают скорость реакции и ускоряют достижение равновесия в системе. Если реакция доводится до равновесия, то катализаторы на молекулярную массу полимера не влияют (т.е. катализатор достаточно выгодно использовать, т.к. он, не уменьшая молекулярную массу, позволяет быстрее достигать состояние равновесия).

3. Влияние соотношения исходных компонентов

Большую роль в равновесной поликонденсации играет соотношение компонентов реакционной смеси. Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо строго эквивалентное соотношение функ-

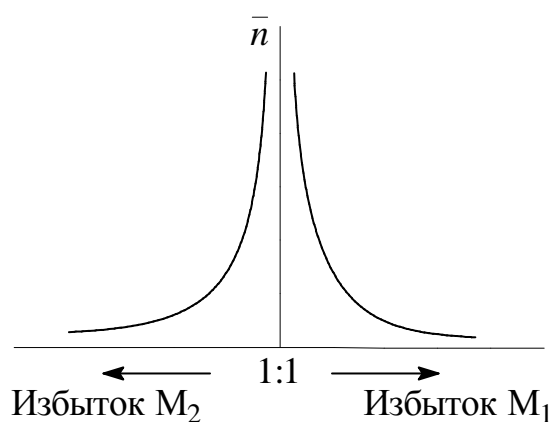


Рис. 1.5. Зависимость степени полимеризации от соотношения мономеров в исходной смеси

циональных групп мономеров (рис.1.5).

При избытке одного из мономеров процесс поликонденсации идет до тех пор, пока не будет израсходован компонент, присутствующий в меньшем количестве. В этот момент все макромолекулы будут иметь на концах своих цепей такие же функциональные группы, как у мономера, взятого в избытке, поликонденсация останавливается.

Присутствующий в реакционной системе избыточный мономер способен вызвать деструкцию (распад) образующегося полимера, приводящую к снижению его молекулярной массы. К реакциям деструкции относятся *ацидолиз* (избыток в реакционной смеси кислоты) (1.29), *алкоголиз* (избыток

спирта) (1.30), *аминолиз* (избыток амина) (1.31), *гидролиз* (в случае, когда плохо удаляется низкомолекулярный продукт реакции – вода) (1.41).

Аналогично влияет добавка монофункционального вещества. Если к эквимольному количеству бифункциональных соединений добавить монофункциональное соединение, например, моноамин при синтезе полиамидов (1.34), то монофункциональное вещество блокирует функциональные группы другого типа, в результате чего процесс поликонденсации прекращается. Таким образом, присутствие даже небольших добавок монофункциональных веществ резко снижает молекулярную массу. Добавление монофункциональных соединений используют для регулирования молекулярной массы.

4. Влияние глубины проведения процесса

Зависимость степени полимеризации продукта поликонденсации (\bar{n}) от глубины превращения (P) может быть выражена следующим образом:

$$\bar{n} = \frac{1}{1-P} = \sqrt{\frac{K_p}{[H_2O]}} \quad (1.53)$$

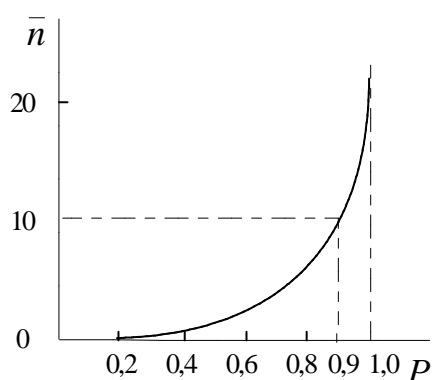


Рис. 1.6. Зависимость степени полимеризации от глубины реакции для линейной поликонденсации

Из приведенной зависимости (рис. 1.6) видно, что степень полимеризации при поликонденсации, т.е. размер молекул полимера и их молекулярная масса, тем больше, чем глубже прошла реакция ступенчатого синтеза полимера. Так, например, для получения полимера с $n=10$, необходимо, чтобы реакция прошла на 90% ($P=0,9$). Только при завершении реакции на 99,5% n достигает 200.

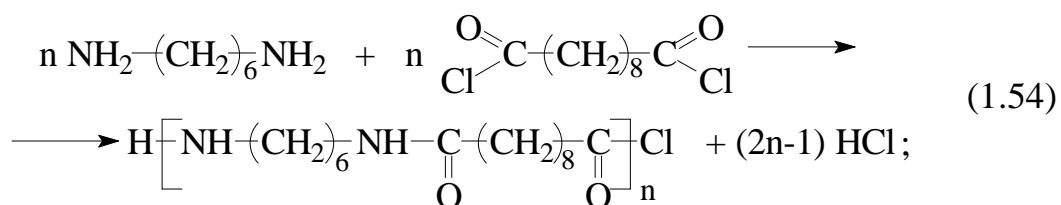
Таким образом, как следует из уравнения (1.53), высокомолекулярный продукт может быть получен только при большой степени завершенности процесса (рис. 1.6) и малом содержании воды в реакционной системе (рис. 1.2).

1. 1. 2. 2. Неравновесная поликонденсация

Неравновесная поликонденсация – это процесс, характеризующийся отсутствием взаимодействия между полимером и низкомолекулярным продуктом реакции.

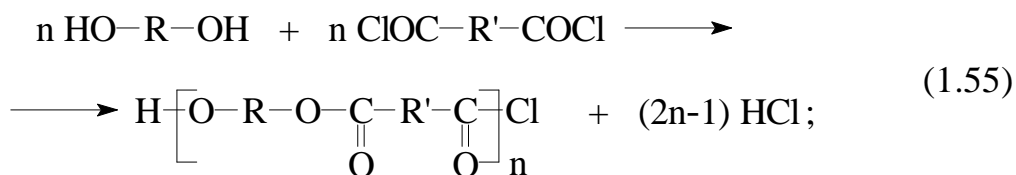
К таким реакциям относятся следующие основные процессы синтеза полимеров:

✓ полиамидирование при взаимодействии диаминов с дихлорангидами дикарбоновых кислот, например, реакция получения полигексаметиленсебацинамида (полиамида-6,10) из гексаметилендиамина и дихлорангидрида себациновой кислоты:



Образующийся хлористый водород (HCl) не приводит к разрушению амидной группы, следовательно, обратная реакция не пойдет.

✓ полиэтерификация при взаимодействии диолов с дихлорангидами дикарбоновых кислот, в общем виде запишется:



- ✓ синтез простых эфиров из гликолей, см. (1.4);
- ✓ реакции образования фенолоальдегидных смол (см. раздел 1. 1. 3. 3. 1);
- ✓ реакции образования аминокальдегидных смол (см. раздел 1. 1. 3. 3. 2);
- ✓ процессы синтеза эпоксидных олигомеров при взаимодействии эпихлоргидрина и диолов различного строения (см. раздел 1. 1. 3. 3. 3).

1. 1. 2. 2. 1. Кинетика неравновесной поликонденсации

Как и в равновесной, в неравновесной поликонденсации полимерная цепь образуется в результате реализации трех основных этапов:

- ❖ образования реакционных центров;
- ❖ образования макромолекул;
- ❖ прекращения образования макромолекул.

Каждый этап характеризуется образованием устойчивых промежуточных соединений, которые могут быть выделены в свободном виде.

Прекращение роста цепи осуществляется под действием тех же физических и химических факторов, что и в процессах равновесной поликонденсации. Важнейшими из них являются:

- ✓ уменьшение вероятности столкновения функциональных групп вследствие значительного повышения вязкости реакционной смеси;
- ✓ изменение растворимости полимера в процессе поликонденсации, или выпадение полимера в осадок, т. е. нарушение гомогенности системы;
- ✓ неэквивалентное соотношение исходных веществ;
- ✓ влияние добавок монофункциональных соединений;
- ✓ химическое изменение концевых функциональных групп макромолекулы и т. д.

В процессе неравновесной поликонденсации полностью или частично отсутствуют обменные деструктивные реакции, что накладывает отпечаток на кинетические закономерности.

Если исходные мономеры взяты в эквимолекулярных количествах, то кинетическое уравнение процесса будет иметь вид:

$$-\frac{d[\Phi\Gamma]}{d\tau} = K[\Phi\Gamma]^2, \quad (1.56)$$

где K – константа скорости реакции поликонденсации; $[\Phi\Gamma]$ – концентрация функциональных групп обоих типов.

Если обозначить через $[\Phi\Gamma]_0$ – начальную концентрацию функциональных групп, а через P – глубину превращения, то после интегрирования кинетическое уравнение примет вид

$$\frac{P}{(1-P)} = K[\Phi\Gamma]_0 \tau. \quad (1.57)$$

Большинство необратимых процессов характеризуется высокой скоростью (K до 10^5 л/моль·с), низкими значениями энергии активации (8...42 кДж/моль).

Степень полимеризации продукта поликонденсации определяется конкуренцией реакции роста макромолекулы с параллельно протекающими процессами дезактивации реагирующих групп. Таким образом, молекулярная масса полимера определяется не только термодинамическими, но и кинетическими факторами.

1. 1. 3. Трехмерная поликонденсация

1. 1. 3. 1. Общие закономерности трехмерной поликонденсации

Трехмерной поликонденсацией называется процесс, приводящий к образованию макромолекул трехмерной структуры, что обеспечивается участием в реакции молекул с тремя или большим числом функциональных групп.

Соединение нескольких полимерных цепей в одну трехмерную молекулу осуществляется с помощью поперечных мостиков, называемых сшивками.

Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, наступающее в определенный момент реакции.

Точка гелеобразования – момент образования геля, т.е. нерастворимого полимера. Это момент, когда система теряет текучесть, в ней не могут передвигаться пузырьки воздуха.

Гель – бесконечная сетка, гигантская макромолекула. Он нерастворим в различных растворителях при повышенных температурах, при которых еще не идет деструкция полимера. Кроме гель-фракции система в процессе трехмерной поликонденсации содержит золь-фракцию, растворимую часть полимера, которая может быть экстрагирована из геля. При продолжении поликонденсации после точки гелеобразования количество геля увеличивается за счет золя, и все больше и больше молекул золя превращается в гель. При этом изменяется физическое состояние системы. Из вязкой жидкости она превращается в полимер с бесконечно большой вязкостью, при этом теряется текучесть полимера.

Реакции сшивания имеют важное практическое значение. Сшитые пластики применяются в качестве конструкционных материалов благодаря их высокой термо- и теплостойкости. Жесткая сетчатая структура обеспечивает высокую стабильность таких полимеров в самых различных условиях эксплуатации. При получении полимерных покрытий из жидких лакокрасочных материалов именно процессы гелеобразования обеспечивают переход из жидкого состояния в твердое, что определяет защитные и декоративные свойства покрытия и изделия при их эксплуатации. Подобные полимеры называются ***термореактивными полимерами*** или ***реактопластами***.

Чтобы эффективно использовать реакцию сшивания, надо уметь ее регулировать, а для этого необходимо знать соотношение между гелеобразованием и степенью завершенности реакции, что может быть выявлено на основании уравнения Карозерса.

1. 1. 3. 2. Уравнения Карозерса

Уравнения Карозерса связывают между собой величины степени завершенности процесса (P), средней степени полимеризации продукта поликонденсации (\bar{n}) и средней функциональности системы ($f_{\text{ср}}$).

Если N_o и N – начальное и конечное число молекул в реакционной системе, то число функциональных групп – $f_{cp} \cdot N_o$. За время реакции расходуется $(N_o - N)$ число молекул и $2(N_o - N)$ функциональных групп, так как в каждом элементарном акте взаимодействия участвуют две группы.

Степень завершенности реакции P равна доле прореагировавших групп:

$$P = \frac{2(N_o - N)}{f_{cp} N_o} = \frac{2}{f_{cp}} - \frac{2N}{f_{cp} N_o}. \quad (1.58)$$

Поскольку средняя степень полимеризации при поликонденсации $\bar{n} = N_o / N$ и $N_o = \bar{n}N$, то в окончательном виде

$$P = \frac{2}{f_{cp}} - \frac{2}{f_{cp} \cdot \bar{n}}. \quad (1.59)$$

Преобразовав это уравнение относительно \bar{n} , получим:

$$\bar{n} = \frac{2}{2 - P \cdot f_{cp}}. \quad (1.60)$$

Оба эти выражения получили название уравнений Карозерса. Несмотря на то, что эти уравнения являются достоверными только для реакционных систем, в которых функциональные группы взяты в эквивалентных соотношениях и не учитывают обратимость реакций, они широко используются для расчета рецептур синтеза поликонденсационных полимеров.

Частным случаем уравнения (1.59) является выражение для точки гелеобразования, когда степень полимеризации стремится к бесконечности, т.е. при больших степенях полимеризации \bar{n} , можно пренебречь вторым членом, тогда критическая степень завершенности реакции в точке гелеобразования (P_g) равна

$$P_g = 2/f_{cp}. \quad (1.61)$$

Из этого следует, что при средней функциональности, равной двум ($f_{\text{ср}}=2$ – бифункциональные мономеры), $P_r = 1$, т.е. реакцию теоретически можно доводить до конца с образованием только линейных полимеров, без гелеобразования; при средней функциональности, равной трем ($f_{\text{ср}}=3$), реакцию можно завершить не более чем на $2/3$ до точки гелеобразования, а при $f_{\text{ср}}=4$ – лишь наполовину; то есть до величины $P_r = 1/2$, при которой следует ожидать гелеобразование в данной реакционной системе – явления нежелательного в технологическом процессе.

Период после точки гелеобразования в трехмерной поликонденсации называется отверждением. Отвержденный термореактивный полимер теряет текучесть, и его нельзя переработать в изделие.

В процессе синтеза термореактивные полимеры, т. е. полимеры, способные переходить в сшитое, неплавкое, нерастворимое состояние, проходят три стадии – А, В и С, каждая из которых характеризует определенное состояние системы.

В основу классификации стадий положено отношение степени завершенности реакции для данного полимера (P) и степени завершенности реакции в точке гелеобразования (P_r).

Стадия А: полимер имеет $P < P_r$. Он хорошо растворяется и плавится.

Стадия В: полимер имеет $P \approx P_r$. Он размягчается, но плохо растворяется; способен набухать в органических растворителях.

Стадия С: полимер имеет $P > P_r$. Он не растворяется и не размягчается, это сильно сшитая структура.

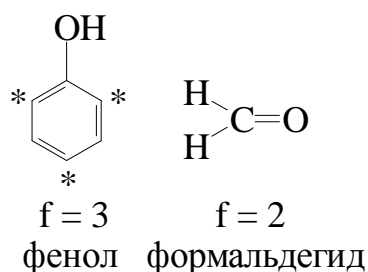
Поэтому полимер перерабатывают на промежуточной стадии его образования, на стадиях А (или, в некоторых случаях, на стадии В); такой полимер называют преполимером, завершение же его синтеза, то есть отверждение, идет в изделии в процессе переработки или в нанесенном покрытии.

Молекулярная масса преполимеров (олигомеров) не превышает 500 ... 5000, они могут быть как жидкими, так и твердыми веществами.

1. 1. 3. 3. Полимеры трехмерной структуры

1. 1. 3. 3. 1. Получение фенолоальдегидных олигомеров

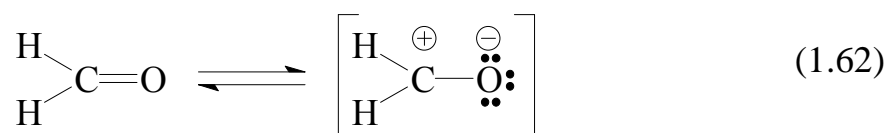
Фенолы реагируют с альдегидами в кислой и щелочной среде с образованием линейных и разветвленных олигомеров, способных к дальнейшему превращению в полимеры пространственного строения. Наиболее изучена реакция фенолов с формальдегидом.



Фенол является трифункциональным соединением, его молекула содержит три активных атома водорода в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к углеродному атому, соединенному с гидроксильной группой. Наибольшей активностью обла-

дают атомы водорода в *о*-положении.

Формальдегид является бифункциональным соединением за счет наличия двойной связи $>\text{C}=\text{O}$ – полярной карбонильной группы.



Он, как правило, используется в виде 36-37% -х растворов формальдегида в воде, называемых формалином.

В результате взаимодействия фенола с формальдегидом образуются либо линейные (или слабо разветвленные) *термопластичные продукты*, которые называются *новолаками*, либо сильно разветвленные *термореактивные олигомеры*, названные *резолами*.

Строение продуктов реакции определяется соотношением мономеров в исходной смеси, а также природой катализатора и условиями проведения реакции.

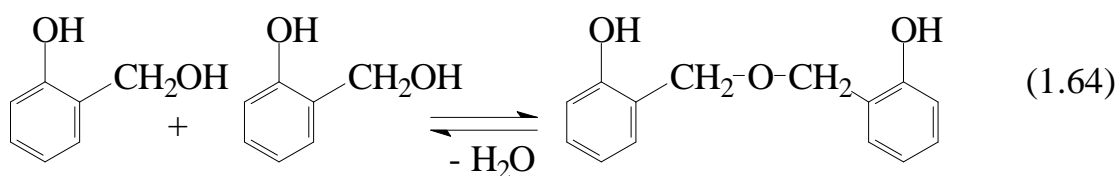
нол (салигенин):



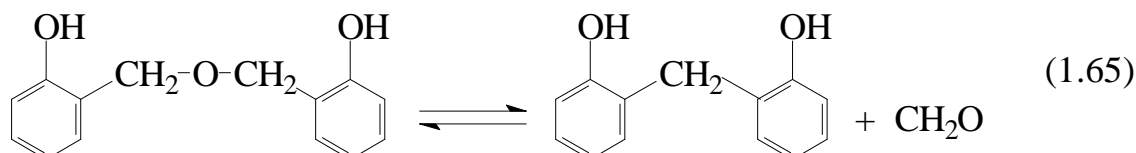
дигидроксидифенилметан:



взаимодействии гидроксиметильных производных фенола друг с другом:



Малая концентрация этих соединений в реакционной массе объясняется их низкой стойкостью. Простая эфирная связь в кислых средах при повышенных температурах ($\sim 130^\circ\text{C}$) разлагается с выделением формальдегида:



На последующих стадиях химического процесса происходит взаимодействие моногидроксиметильных производных фенола с дигидроксидифенилметанами или растущими олигомерами:

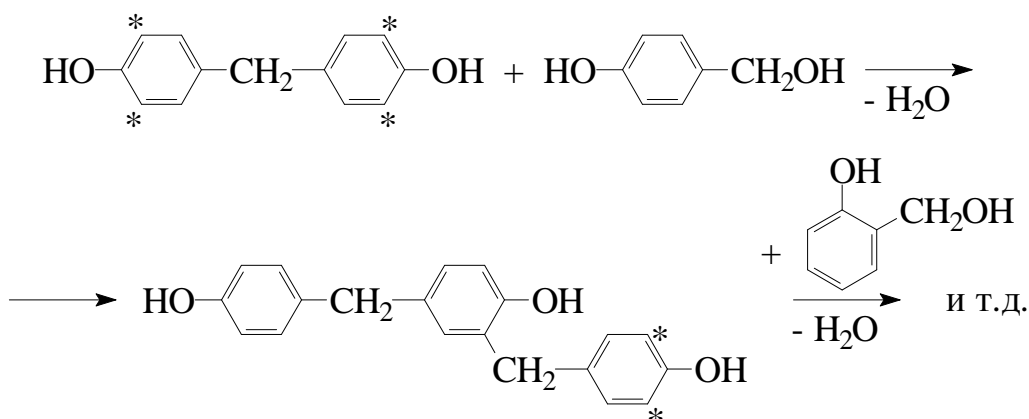
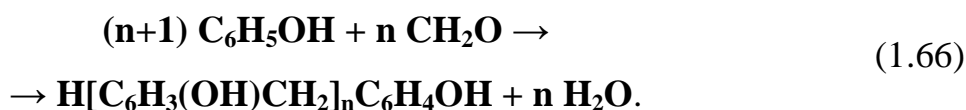


Схема 5

В результате последовательного повторения описанных выше реакций конденсации образуется новолак.

Образование НС может быть представлено следующим образом

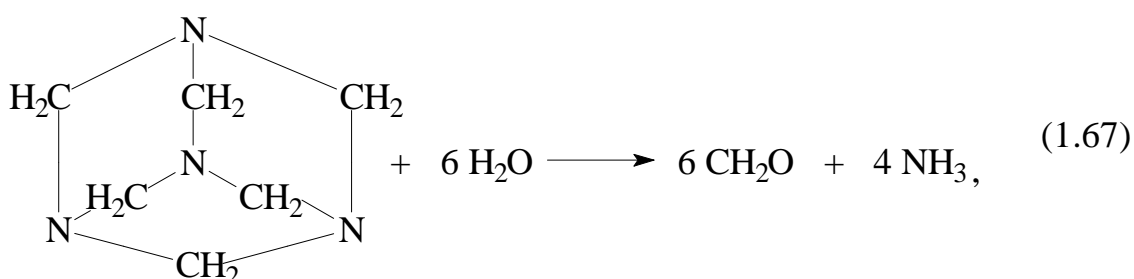


Здесь n – от 4 до 12.

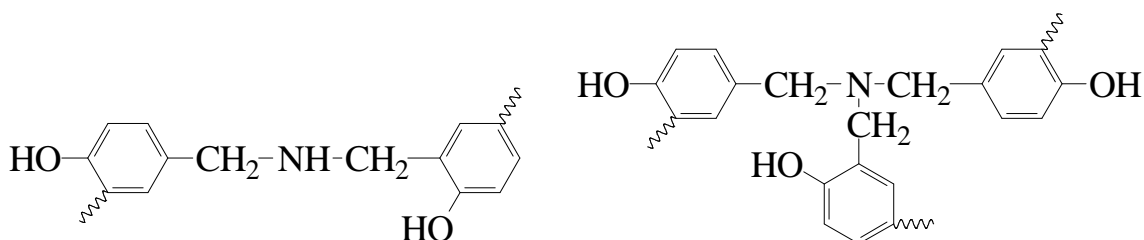
Молекулярная масса НС порядка 600 ... 1400.

Новолаки – термопластичны, вследствие отсутствия функциональных групп в структуре новолачного олигомера, способных взаимодействовать между собой при термической обработке.

Однако наличие свободных реакционных центров в НС (в *орто*- и *пара*-положении к гидроксигруппе фенольного ядра) определяет способность этих смол переходить в неплавкое и нерастворимое состояние при обработке формальдегидом или гексаметиленetetрамин (ГМТА, уротропин). Следы воды, содержащиеся в новолачных смолах, разлагают ГМТА до образования аммиака и формальдегида:



а также вызывают гидролиз ГМТА с образованием аминометилольных соединений $\text{NH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ и $\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Взаимодействуя с фенольными ядрами, аминометилольные соединения образуют вторичные и третичные бензиламины.



На первой стадии отверждения НС образуются промежуточные продукты, содержащие диметилениминовые мостики $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-$. Установлено, что НС, содержащая свободный фенол, реагирует с ГМТА таким образом, что сначала из свободного фенола и ГМТА образуются производные дибензиламина и аммиак, а затем уже смола взаимодействует с производными дибензиламина с выделением аммиака и сшитых продуктов. Наличие сво-

бодного фенола в смоле, таким образом, облегчает ее сшивание. Термически отвержденные смолы содержат до 6% химически связанного азота, в том числе в форме азометиновых групп ($-\text{CH}=\text{N}-$), которые ответственны за желтый цвет продуктов реакции.

Строение отвержденных НС может быть представлено следующим образом:

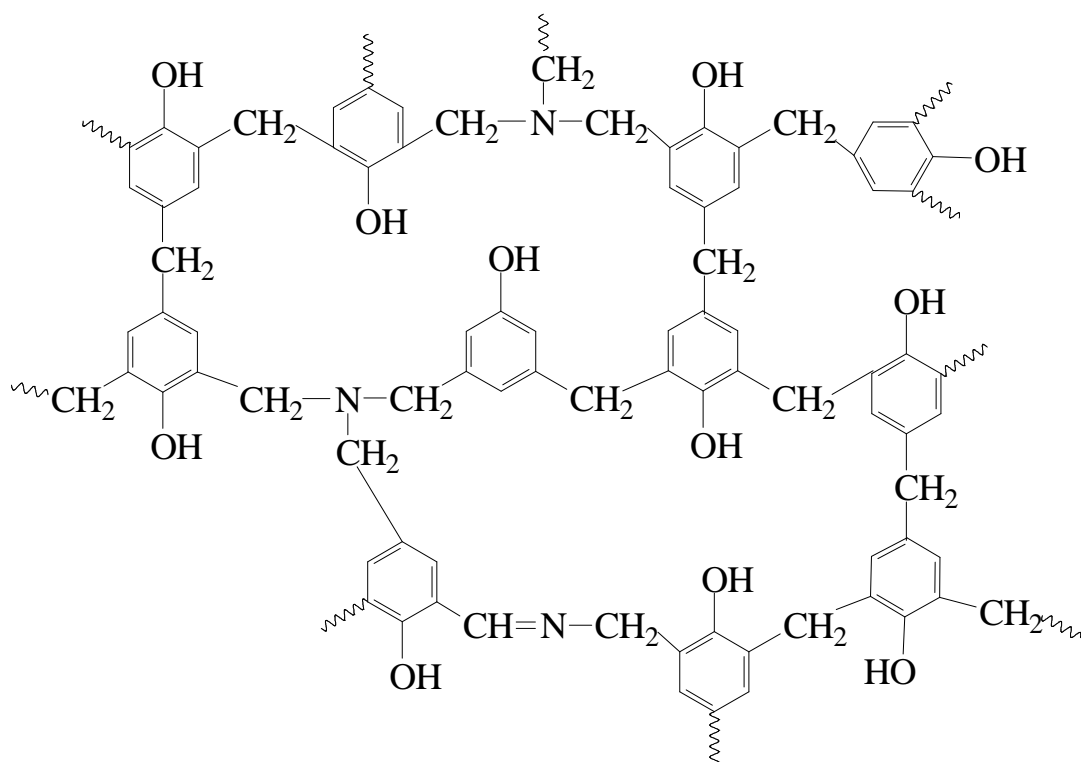


Схема 6

✚ В щелочной среде ($\text{pH} > 7$) и при недостатке фенола образуются резольные смолы (РС), или резолы.

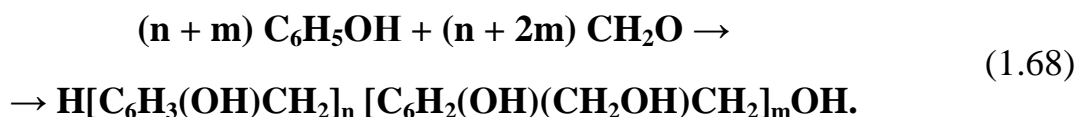
Обычно при мольном отношении фенол:формальдегид = 6:7 на 1 моль прореагировавшего фенола приходится до 1,5 моль формальдегида. При взаимодействии фенола с формальдегидом в щелочной среде так же, как и в случае кислотного катализа, сначала образуются *о*- и *п*-гидроксиметилфенолы (1.63), затем 2,4- и 2,6-дигидроксиметилфенолы и, наконец, 2,4,6-тригидроксиметилфенолы (схема 7) и часть фенола остается непрореагировавшей.

[illegible]

Схема 8

В поликонденсации преимущественно участвуют *пара*-гидроксиметильные группы и незамещенные *пара*-положения фенольных ядер. Образуются метиленовые связи, и выделяется вода. Формируются разветвленные макромолекулы.

В целом резолы представляют собой смесь линейных и разветвленных продуктов общей формулы:

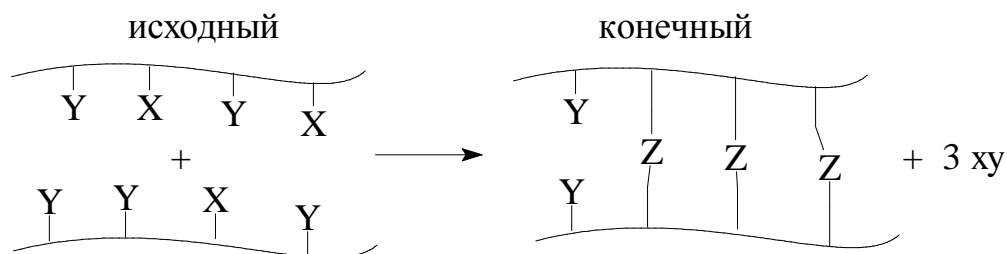


Здесь $n + m = 4 \dots 10$, $n = 2 \dots 5$.

Молекулярная масса РС от 400 до 800 ... 1000 ниже, чем новолачных олигомеров, поскольку для предотвращения структурирования (гелеобразования) поликонденсацию проводят очень быстро, до неглубоких степеней превращения.

Резольные смолы имеют сложное строение, главной особенностью которых является наличие некоторого количества метилольных групп ($-\text{CH}_2\text{OH}$), способных к дальнейшим превращениям при углублении процесса. Количественное содержание группировок различного строения в составе резола зависит от условий проведения реакции.

При нагревании резолы постепенно отверждаются, т. е. превращаются в полимеры пространственного строения.



Y – атомы водорода в *орто*- и *пара*-положениях фенольных ядер;

X – гидроксиметильные группы

Схема 9

В процессе отверждения резольных олигомеров различают три стадии.

В **стадии А**, называемой также резольной, олигомер по своим физическим свойствам аналогичен новолачному олигомеру, поскольку так же, как и новолак, он плавится и растворяется в щелочах, спирте и ацетоне. Но в отличие от новолака резол представляет собой нестойкий продукт, который при нагревании переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

В **стадии В** полимер, называемый резитолом, представляет собой частично отвержденный продукт, лишь частично растворяется в спирте и ацетоне, не плавится, но еще сохраняет способность размягчаться (при нагревании переходить в высокоэластическое, каучукоподобное состояние) и набухать в растворителях.

В **стадии С** – конечной стадии отверждения – полимер, называемый резитом, представляет собой неплавкий и нерастворимый продукт, не размягчающийся при нагревании и не набухающий в растворителях.

В стадии резита полимер имеет высокую разноразветвленность и очень сложное пространственное строение, характеризующееся довольно редкой пространственной сеткой (небольшое число узлов в трехмерной сетке), в образовании которой участвует, как правило, не более 25% реакционноспособных функциональных групп, остальные не имеют возможности провзаимодействовать в виду стерических затруднений.

Отверждение РС можно представить схемой 10.

В отвержденной РС остается часть свободных метилольных групп, которые при дополнительном нагревании при высокой температуре реагируют друг с другом. При 170 °С образуется продукт с высокой концентрацией поперечных связей в виде метиленовых мостиков. Все ранее возникшие эфирные связи $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ разрушаются и также переходят в метиленовые мостики.

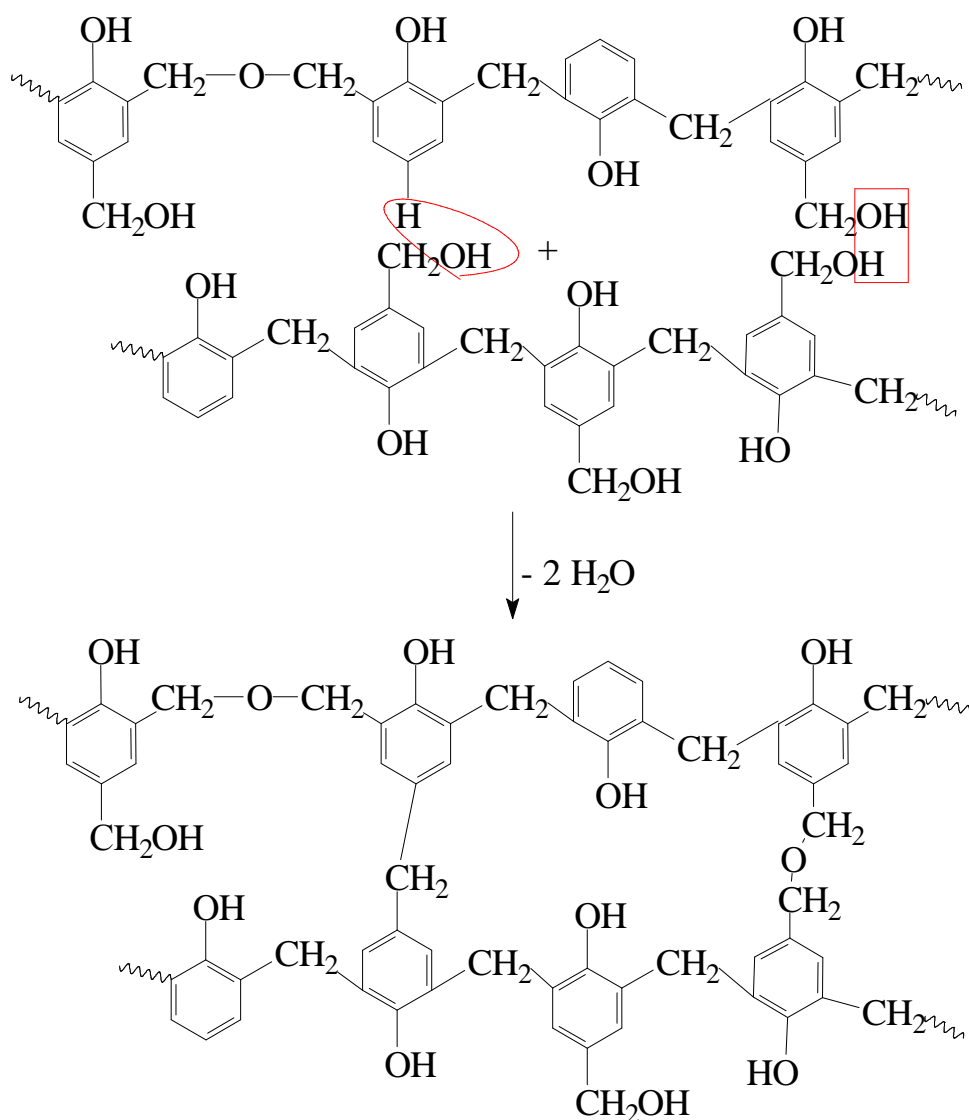
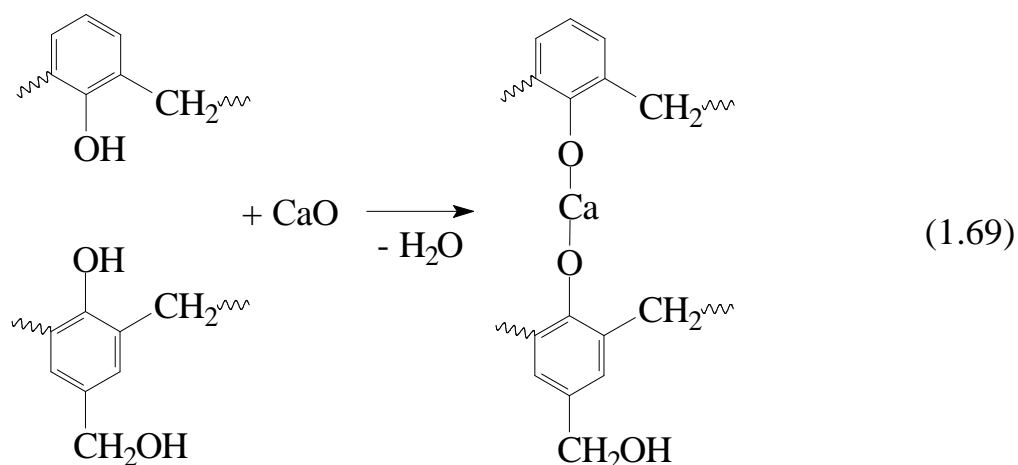


Схема 10

Отверждение – поликонденсационный процесс, сопровождающийся выделением побочных продуктов реакции (воды, формальдегида). Протекание таких реакций обуславливает меньшую скорость отверждения по сравнению с НС. Чтобы повысить скорость отверждения РС, необходимо добавлять некоторые вещества: ГМТА, оксиды кальция и магния, минеральные кислоты, сульфокислоты и др. Предполагают, что в процессе горячего прессования они связывают гидроксильные группы фенольных ядер и являются, таким образом, дополнительным сшивающим агентом.



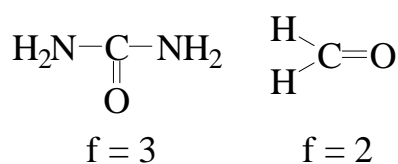
Фенолоформальдегидные смолы в чистом виде используются в ограниченной степени. В основном они входят в состав различных композиционных материалов. Их применяют в производстве пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков, клеев и лаков. Кроме того, их используют в производстве формовочных и углеграфитовых материалов, на их основе получают сотовые и пенопласты.

1. 1. 3. 3. 2. Получение аминокальдегидных олигомеров

Взаимодействие карбамида, меламина и других азотсодержащих веществ с альдегидами. Все они являются термореактивными и в неотвержденном состоянии имеют небольшую молекулярную массу, что позволяет отнести их к олигомерам.

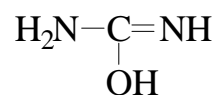
✓ Карбамидоформальдегидные смолы (КФС)

Получают по реакции поликонденсации карбамида и формальдегида в присутствии щелочных и кислотных катализаторов.



Карбамид (мочевина) является диамидом угольной кислоты. Хотя в некоторых реакциях все атомы водорода при азоте могут быть замещены, при образовании карбамидоформальдегидных полимеров карбамид является трифункциональным, а не тетрафункциональным соединением. Поэтому карбамид правильнее рассматривать

как амид карбаминовой кислоты. Предполагается, что карбамид вступает в химические реакции в таутомерной форме, в которой имеются две различные азотсодержащие группы.



На первой стадии в нейтральной или слабощелочной среде (pH 7–8) образуются промежуточные продукты – гидроксиметильные производные: моно-, ди- и тригидроксиметилкарбамиды в соотношении 9:3:1.

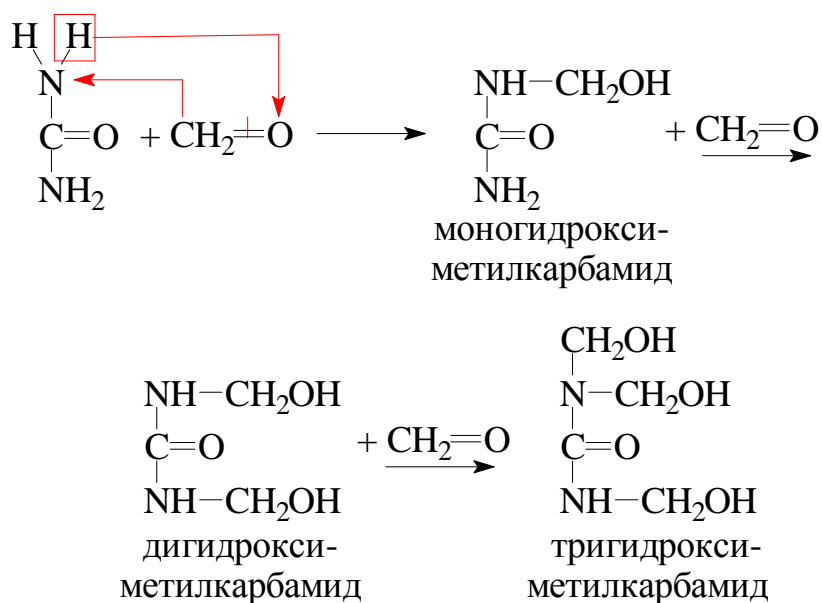


Схема 11

В слабокислой среде метилольные производные взаимодействуют друг с другом по реакции поликонденсации, образуя олигомер линейной или разветвленной структуры:

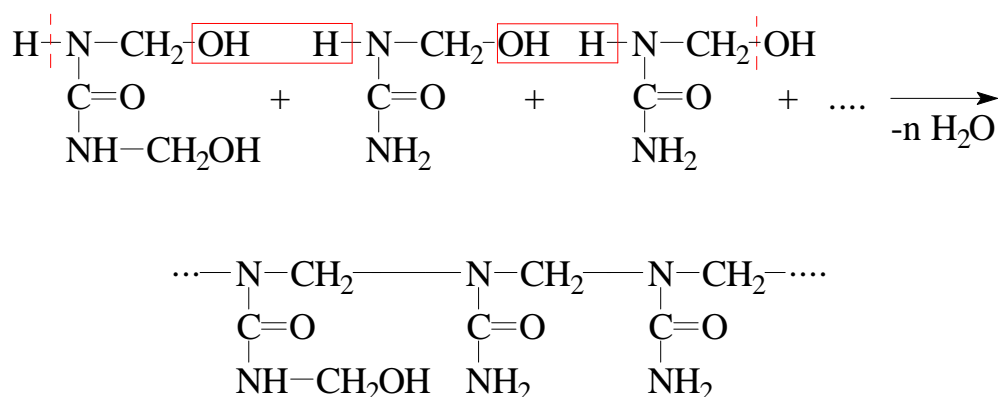
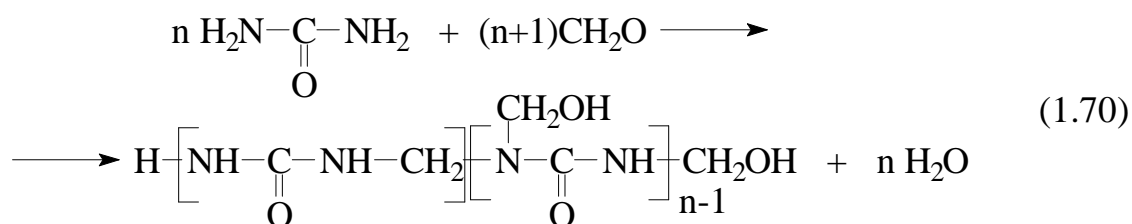


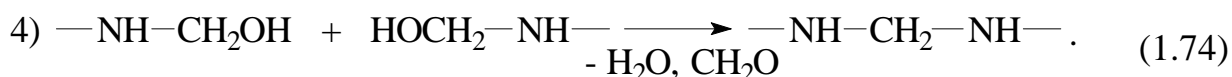
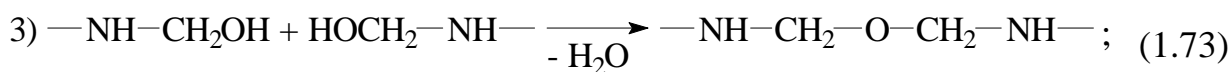
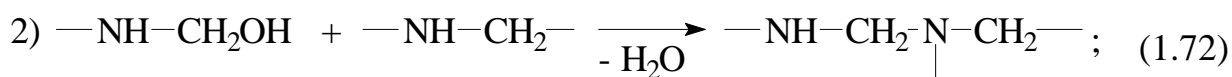
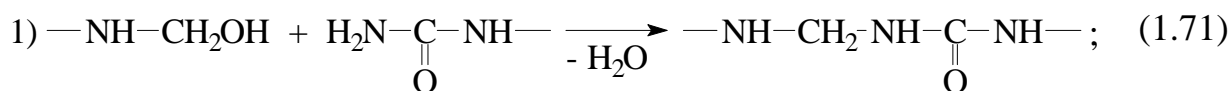
Схема 12

Неотвержденные карбаминоформальдегидные смолы представляют собой смесь молекул небольшой молекулярной массы (олигомеров). Основной их особенностью является присутствие метилольных групп, способных к дальнейшей поликонденсации. Содержание метилольных групп в смоле тем выше, чем больше участвовало в реакции формальдегида. В общем виде КФС имеют следующее строение:



Отверждение карбаминоформальдегидных олигомеров происходит в том случае, если они содержат свободные метилольные группы. Скорость процесса отверждения увеличивается с повышением температуры и в присутствии кислотных катализаторов (сильнокислая среда). В качестве отвердителей используют как органические (щавелевую и фталевую), так и неорганические (фосфорная) кислоты. Сильные неорганические кислоты, например соляная, снижают жизнеспособность (время, в течение которого олигомер можно переработать) карбамидных олигомеров. Поэтому часто в качестве отвердителей используют соли, которые в условиях переработки разлагаются с выделением кислот. Наиболее важными катализаторами этой группы являются аммониевые соли сильных и средних кислот (NH_4Cl).

Процесс взаимодействия молекул сопровождается выделением воды и формальдегида и образованием поперечных связей между молекулами. Чем больше метилольных групп в смоле, тем выше плотность сшивки молекул и лучше качество отвержденного продукта. Возможно протекание четырех основных реакций:



Образование сшитых карбаминоформальдегидных смол можно представить схемой:

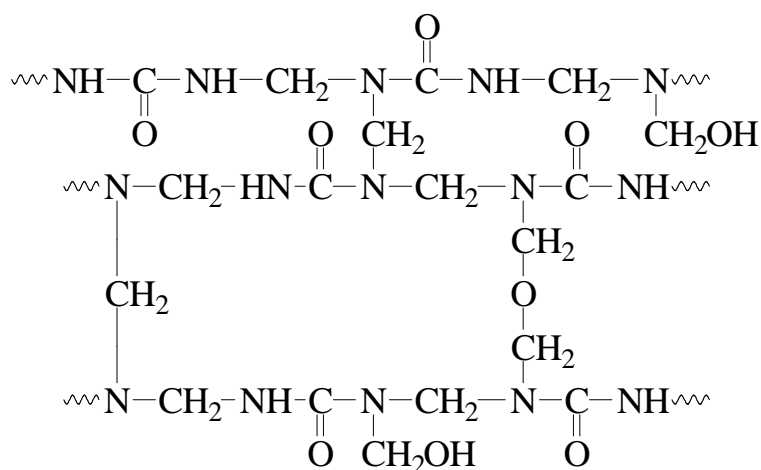
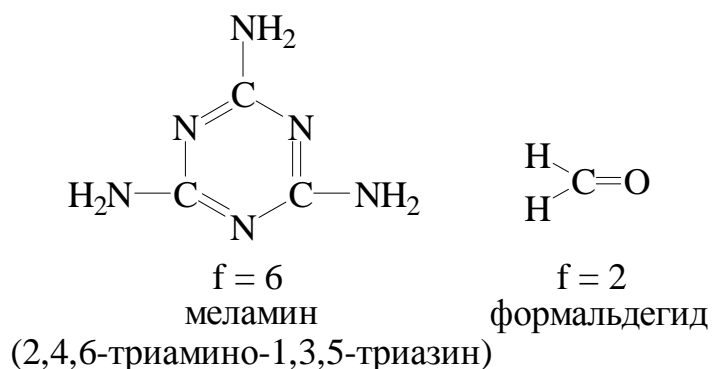


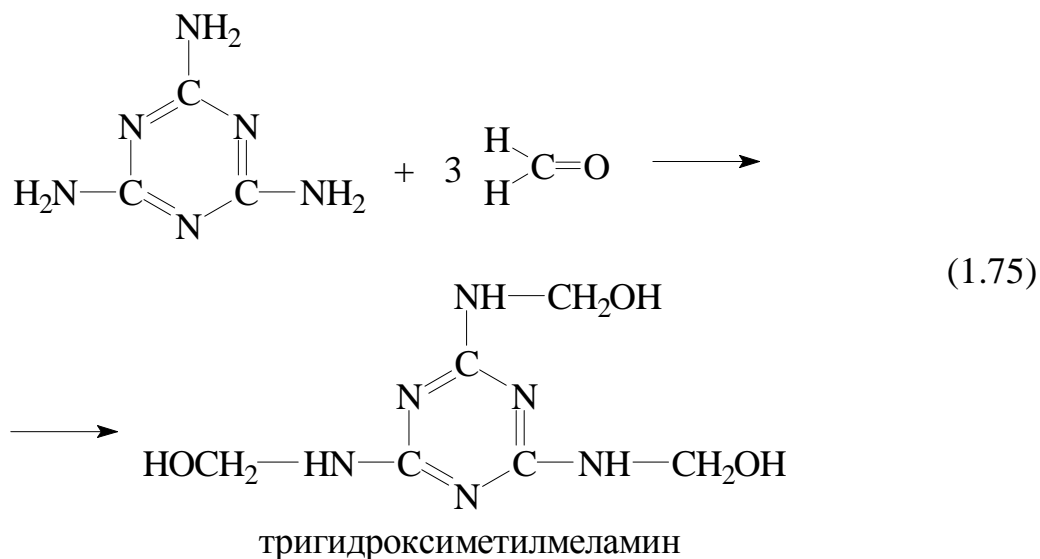
Схема 13

✓ Меламиноформальдегидные смолы (МФС)

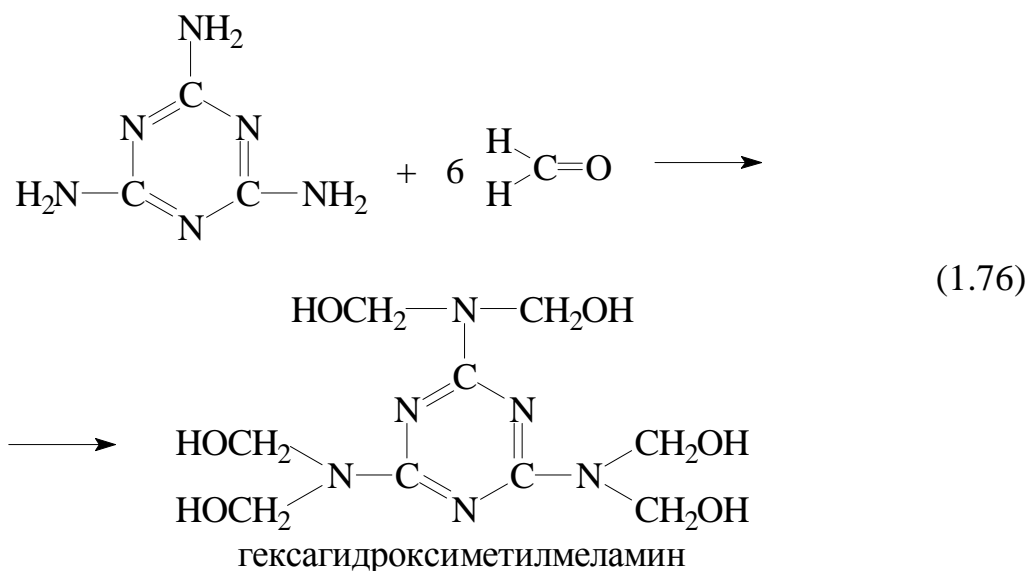


Эти смолы получают из меламина и формальдегида. Закономерности их образования и отверждения близки к закономерностям образования и отверждения карбаминоформальдегидных смол.

Характер образующихся начальных продуктов реакции в значительной степени зависит от соотношения исходных компонентов и температуры реакции. Присоединение первых трех молекул формальдегида с получением тригидроксиметилмеламина протекает с большой скоростью при 40 °С. Наиболее благоприятной является нейтральная или слабощелочная среда (pH 7–8,5):

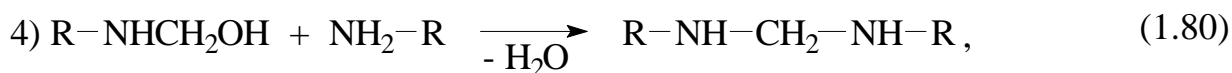
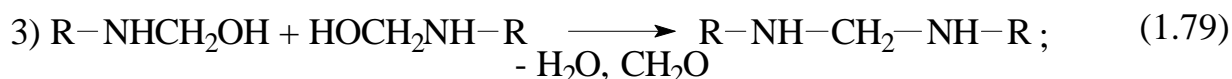
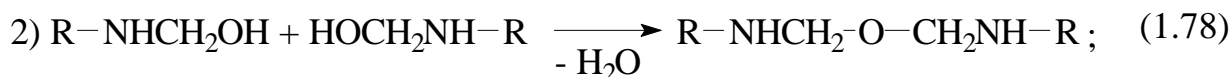
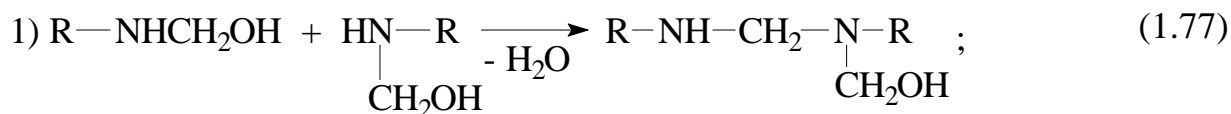


Следующие три моля формальдегида присоединяются в более жестких условиях (при значительном избытке формальдегида и температуре выше 80°С), причем в процессе реакции можно выделить тетра-, пента- и гексагидроксиметилмеламин.

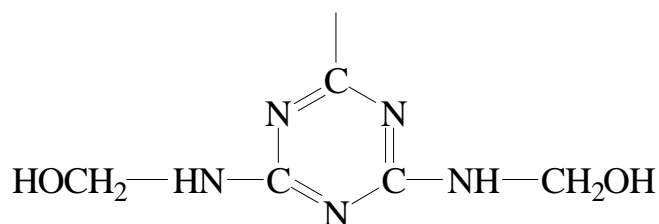


Однако подобные продукты на практике используются крайне редко.

Поликонденсация по гидроксиметильным группам меламина может происходить в кислой, нейтральной и щелочной средах. При этом протекают следующие реакции:



где R:



В указанных реакциях метиленовые и простые эфирные связи возникают за счет взаимодействия метилольных групп, и процесс образования смолы сопровождается выделением воды. Характер образующихся продуктов существенно зависит от мольного соотношения меламина и формальдегида. При поликонденсации тригидроксиметилмеламина в нейтральных и щелочных средах образуются диметиленэфирные связи, а в кислой среде ($pH < 7$) происходит отщепление формальдегида с превращением эфирных связей в метиленовые: $-CH_2-O-CH_2- \rightarrow -CH_2- + CH_2O$. Аналогичное действие оказывает и повышение температуры ($150 \dots 180^\circ C$).

Поскольку в каждой молекуле имеется как минимум три реакционных центра, получают смолы разветвленного строения.

На стадии образования меламиноформальдегидных смол их строение в общем виде можно изобразить следующим образом:

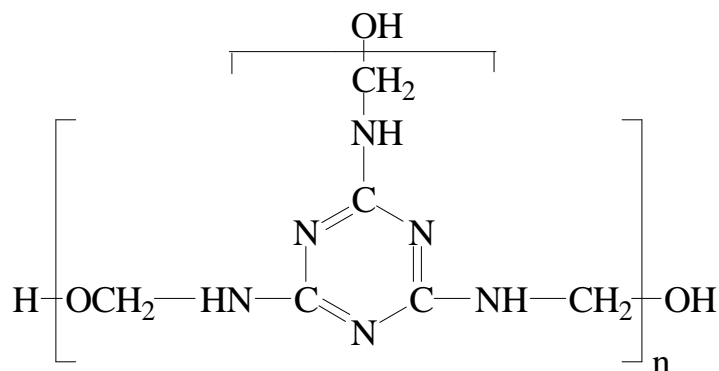


Схема 14

При высокой температуре (130 ... 150 °С) и в присутствии кислотного катализатора отверждение МФС происходит быстро. В промежуточных продуктах синтеза содержится большое количество реакционноспособных групп, поэтому отверждение сопровождается образованием полимеров с большим числом узлов в трехмерной сетке. В связи с этим МФС обладают лучшими, чем КФС, водо- и теплостойкостью, твердостью и блеском.

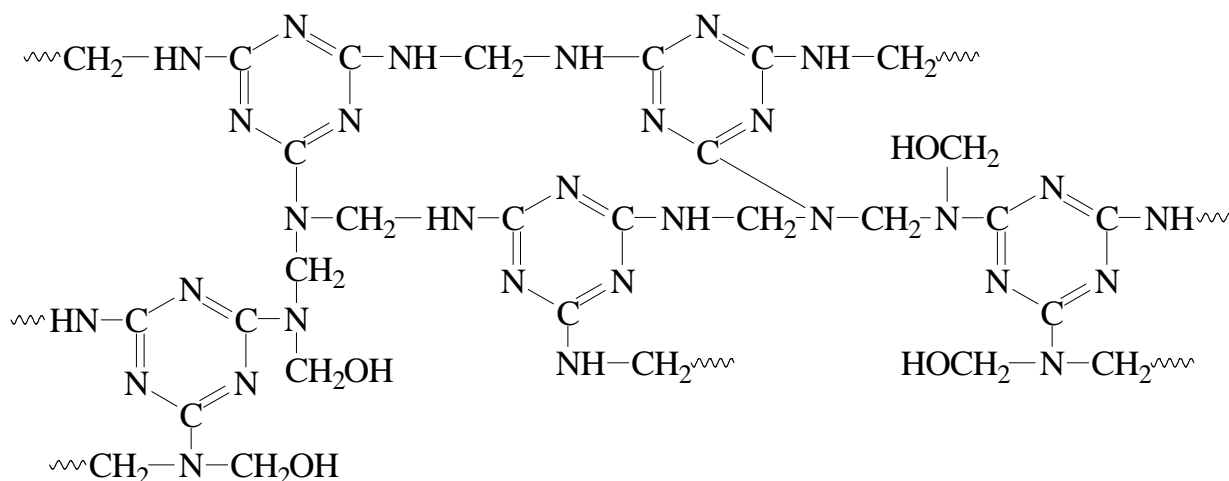


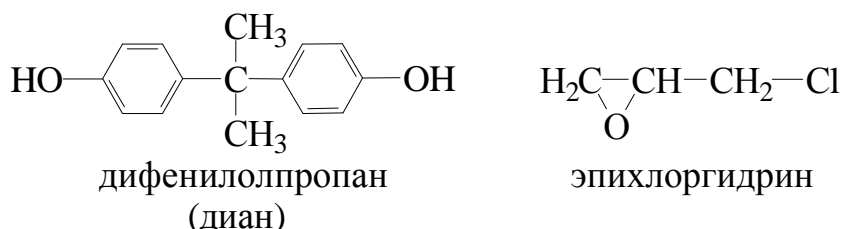
Схема 15

Аминоформальдегидные смолы находят широкое применение в качестве связующих для производства древесностружечных плит, фанеры, слоистых пластиков, пресс-порошков, клеев и лаков.

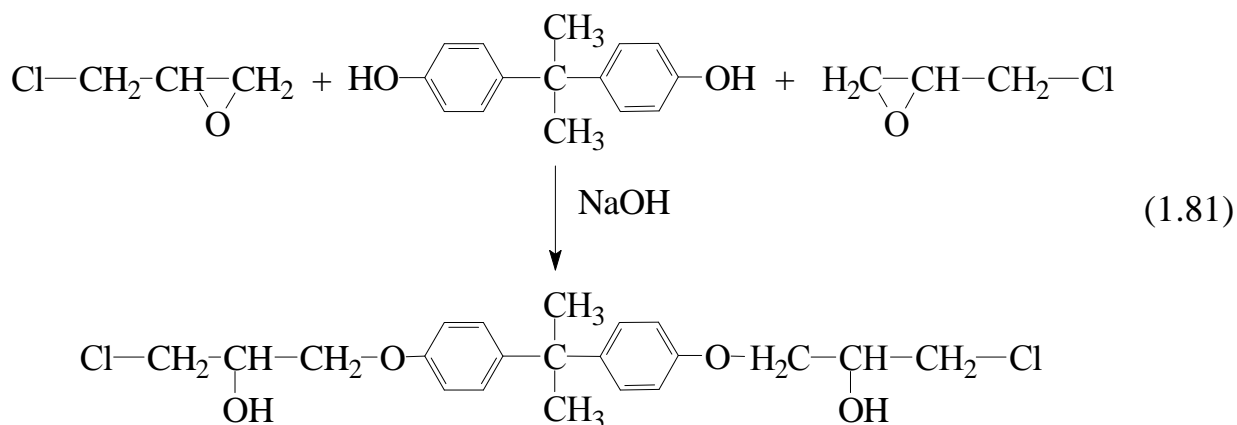
1. 1. 3. 3. 3. Получение эпоксидных олигомеров

Эпоксидные смолы (ЭС) являются сравнительно низкомолекулярными полимерами (олигомерами), которые превращаются в неплавкое и нерастворимое состояние под влиянием веществ, химически с ними взаимодействующих (полиаминов, поликарбоновых кислот и их ангидридов, различных полимеров), и катализаторов (третичных аминов, металлоорганических соединений и др.)

Наибольшее применение в качестве исходных веществ для образования ЭС нашли дифенилолпропан (ДФП) и эпихлоргидрин (ЭХГ):

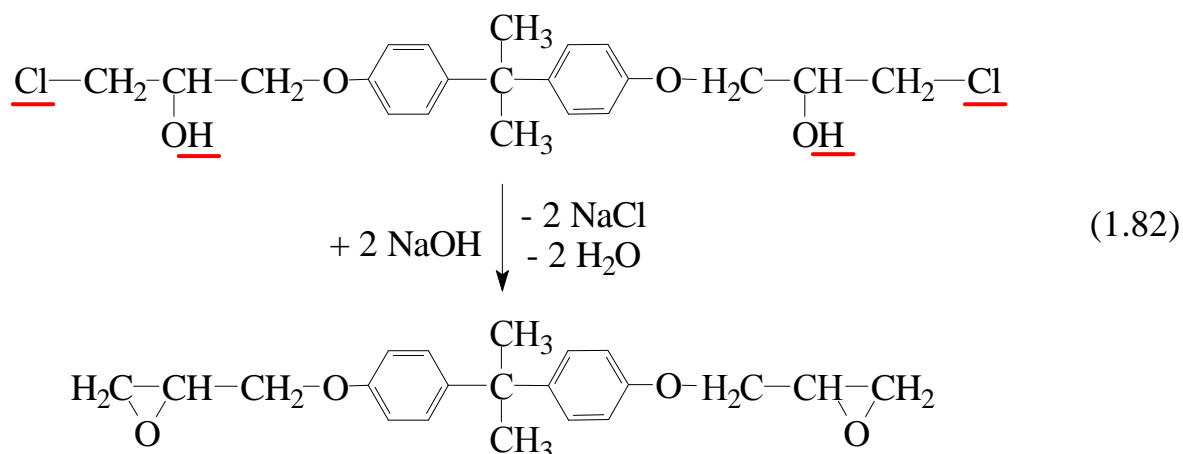


При нагревании ДФП и ЭХГ происходит взаимодействие эпоксидных групп ЭХГ с гидроксильными группами ДФП, присутствие оснований (NaOH и др.) ускоряет эту реакцию.



Образующийся дихлоргидриновый эфир дифенилолпропана содержит две вторичные гидроксильные группы, находящиеся в α -положении к атомам хлора. В щелочной среде происходит быстрое отщепление хлористого водорода (щелочь катализирует реакцию присоединения дифенилолпропана к эпоксидной группе и одновременно связывает выделяющийся хлористый во-

дород), образуется диглицидиловый эфир дифенилолпропана с новыми концевыми эпоксигруппами:



Образование более высокомолекулярных эпоксидов идет последовательным взаимодействием диглицидилового эфира дифенилолпропана сДФП и ЭХГ:

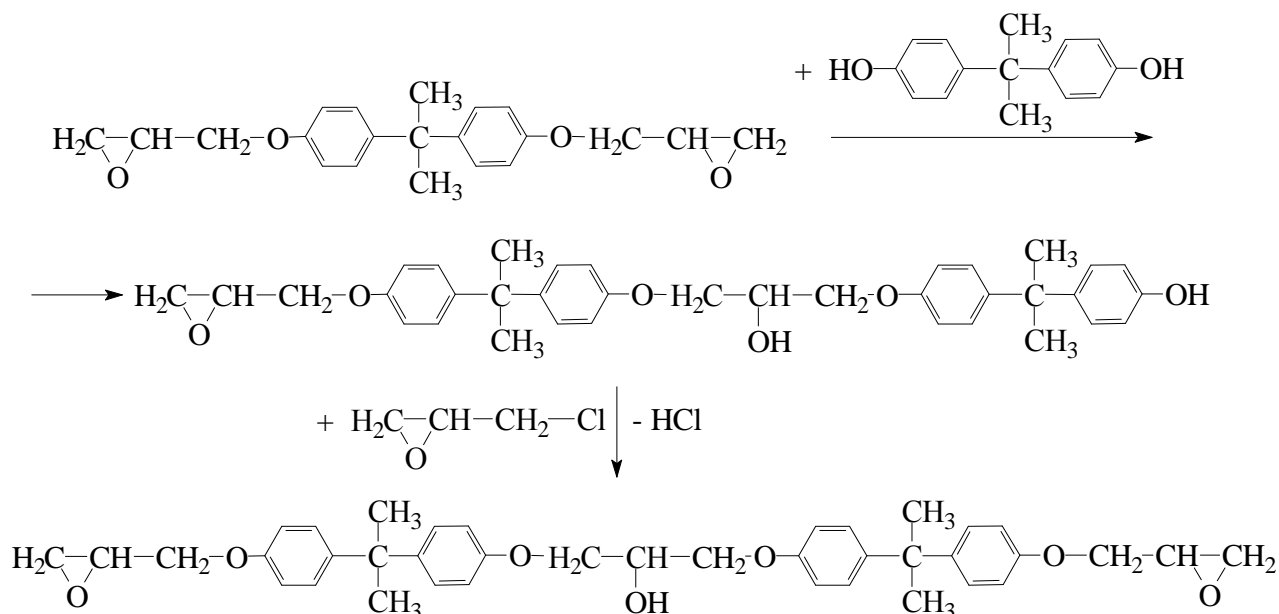
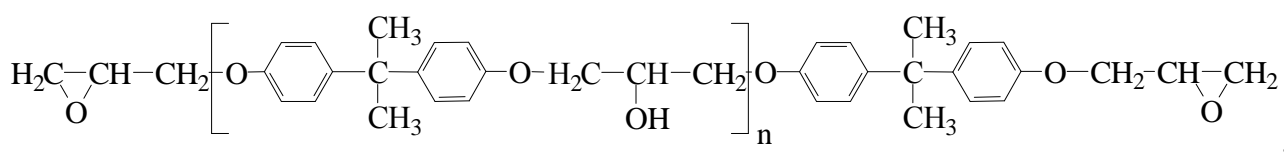


Схема 16

Реакции образования более высокомолекулярных ЭС сопровождаются образованием в их структуре *вторичных гидроксильных групп*, количество которых растет с ростом молекулярной массы олигомера (число которых в молекуле соответствует n – степени полимеризации при поликонденсации) и

каждая молекула характеризуется наличием *двух концевых эпоксидных групп*.

Образующаяся линейная олигомерная эпоксидиановая смола имеет следующую общую формулу:



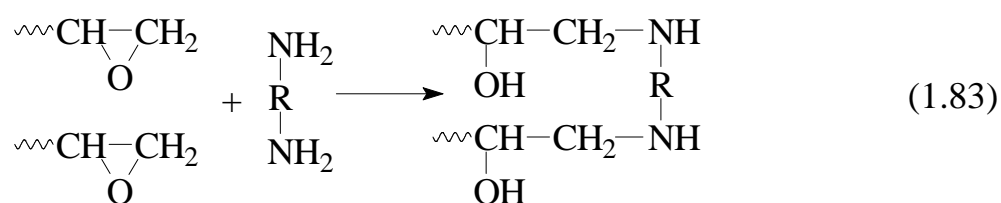
где $n = 0 \dots 7$

Схема 17

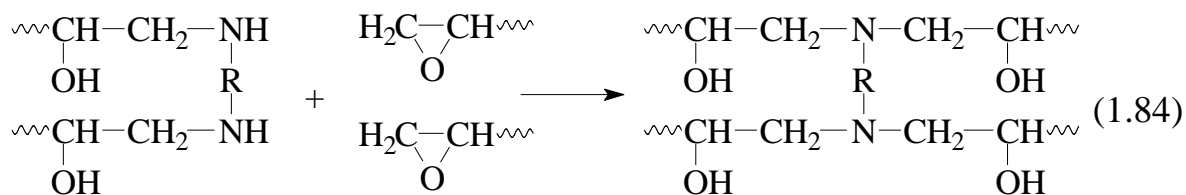
В зависимости от величины молекулярной массы ЭС могут быть жидкими и твердыми продуктами, их ценным свойством является способность участвовать в различных реакциях, обусловленная наличием в их молекулах реакционноспособных эпоксидных и гидроксильных групп. Они реагируют со многими веществами, содержащими подвижные атомы водорода (фенолами, спиртами, аминами, кислотами и т.п.).

Трехмерные полимеры из ЭС могут быть получены при использовании НМВ бифункционального строения, которые называются сшивающими агентами. Эти вещества, взаимодействуя с эпоксидными или гидроксильными группами различных молекул, осуществляют их соединение друг с другом с образованием химических связей. С этой целью применяют дикарбоновые кислоты и их ангидриды (малеиновый, фталевый, пиромеллитовый и др.), первичные и вторичные диамины алифатического и ароматического ряда (этилендиамин, гексаметилендиамин, *м*-фенилендиамин и др.) и другие соединения.

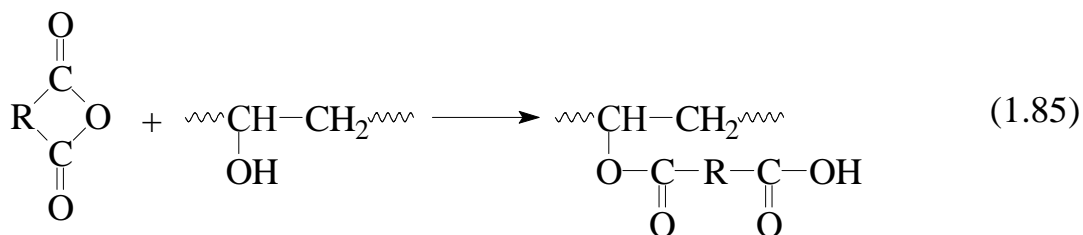
❖ Взаимодействие ЭС с диаминами обычно протекает с участием эпоксидных групп по схеме:



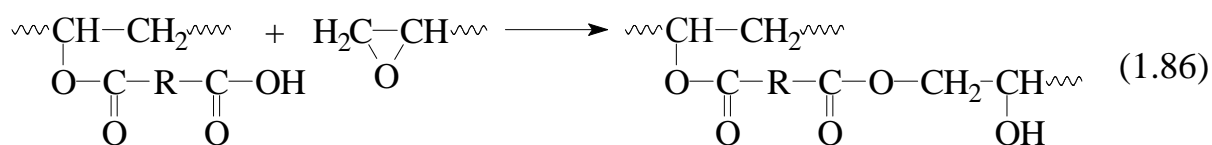
При повышении температуры образующиеся вторичные аминогруппы также могут участвовать в реакциях взаимодействия с эпоксидными группами, образуя узлы сшивки следующего строения:



❖ Взаимодействие ЭС с ангидридами кислот на первой стадии происходит по гидроксильным группам ЭС и сопровождается раскрытием ангидридного цикла:



На второй стадии кислота или карбоксилсодержащий продукт реагирует с эпоксигруппами:



Образовавшаяся гидроксильная группа реагирует со следующей молекулой ангидрида и таким образом происходит наращивание цепи.

❖ Каталитическое отверждение ЭС связано с полимеризацией α -оксидных циклов по ионному или ионно-координационному механизму. Под действием третичных аминов осуществляется ионный процесс:

[illegible]

Схема 19

Эпоксидные полимеры применяются также для изготовления клеев, лакокрасочных покрытий.

1. 1. 3. 4. Способы получения полимеров трехмерной структуры

Существуют два основных способа получения полимеров трехмерной (сетчатой) структуры:

1. Поликонденсацией соединений с функциональностью больше двух. К таким процессам относятся:

- ✓ синтез полиэфиров на основе фталевого ангидрида и глицерина (трехатомного спирта) (1.13 – 1.15);
- ✓ получение фенолформальдегидных олигомеров резольного типа (схема 10). Стадия А для них – резол, стадия В – резитол или сильно разветвленный полимер, стадия С – резит, сшитая структура;
- ✓ получение карбамидоформальдегидных олигомеров (1.71 – 1.74, схема 13);
- ✓ получение меламиноформальдегидных олигомеров (схема 15).

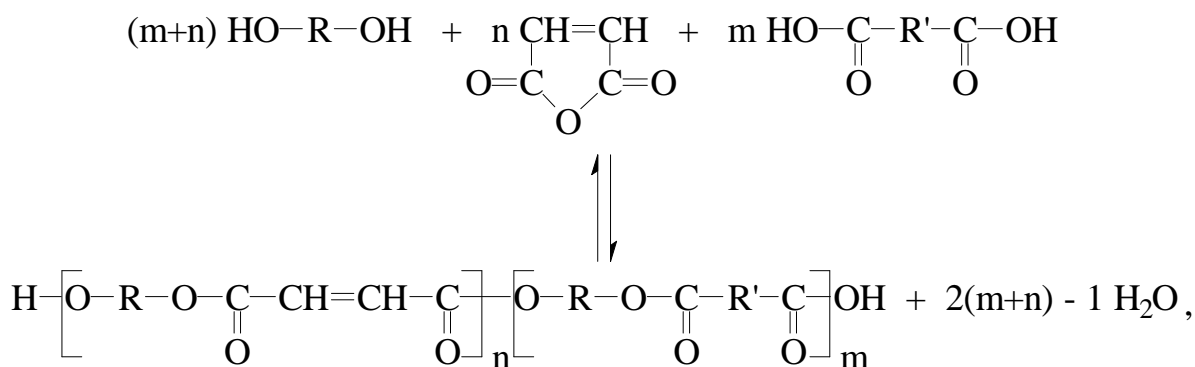
2. Поликонденсация с получением линейных полимеров и отверждение их в присутствии катализатора или какого-либо реагента.

Трехмерные полимеры такого типа получают из линейных полимеров, содержащих реакционноспособные центры вдоль полимерной цепи или на ее концах.

Перевод таких полимеров в сшитое состояние осуществляется взаимодействием с бифункциональными реагентами по механизму поликонденсации или полимеризации. Например:

- ✓ отверждение новолачной смолы гексаметилентетраминоом (схема 6);
- ✓ взаимодействие ЭС с диаминами (1.83, 1.84) и ангидридами кислот (1.85, 1.86);
- ✓ каталитическое отверждение ЭС (схемы 18 и 19);
- ✓ отверждение ненасыщенных полиэфиров и полиэфиракрилатов сополимеризацией их с ненасыщенными мономерами.

При поликонденсации смеси ненасыщенных дикарбоновых кислот или их производных (малеинового ангидрида, fumarовой кислоты) и других кислот (фталевой, адипиновой, себаценовой) с диолами получают ненасыщенные полиэфиры:



где R – остаток двухатомного спирта; R' – остаток дикарбоновой кислоты.

Схема 20

Такие полиэфиры могут переходить в трехмерное состояние в результате сополимеризации их с ненасыщенными мономерами ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{X})$), например, стиролом ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$). Трехмерный полимер обладает свойствами, зависящими от числа и длины поперечных связей, его структура в общем виде следующая:

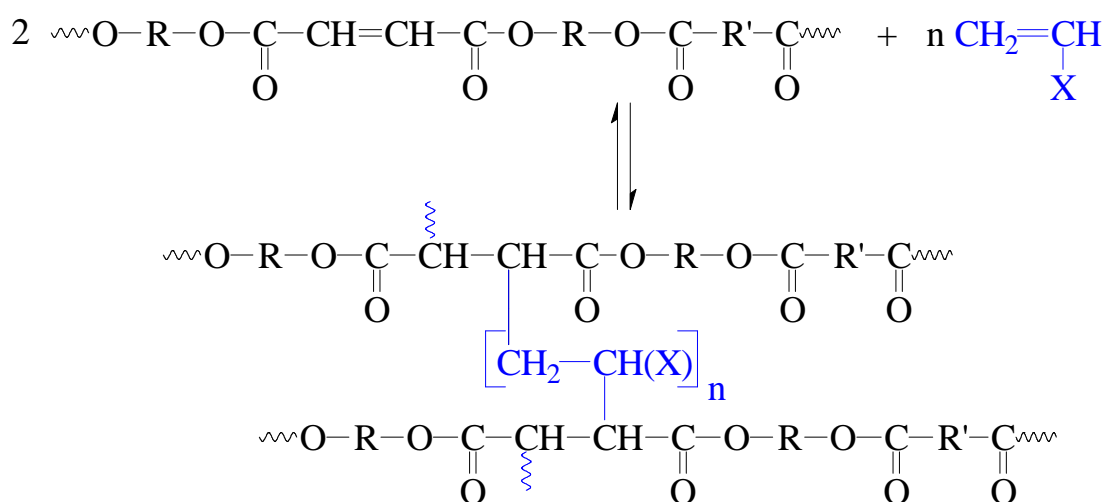
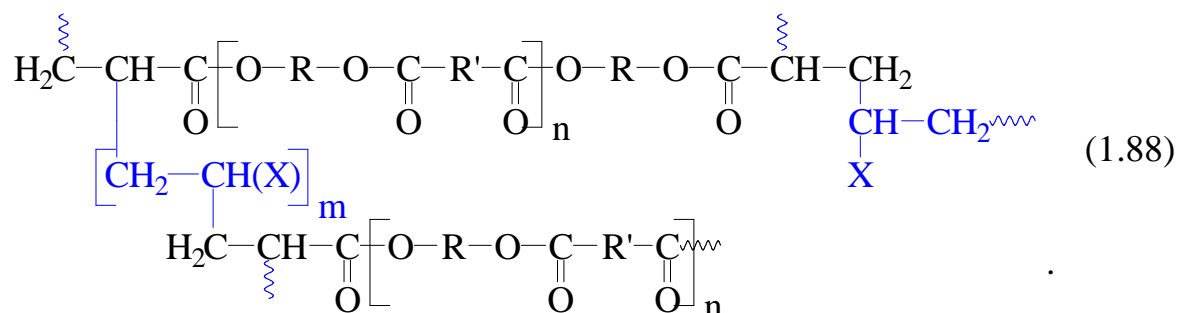


Схема 21

Ненасыщенные группы, способные к сшиванию, могут содержаться на концах цепи. Например, полиэфиракрилаты имеют строение:

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\left[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\right]_n-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (1.87)$$

Образование на их основе трехмерных полимеров также происходит за счет сополимеризации с ненасыщенными мономерами и олигомерами. Расстояние между поперечными сшивками регулируется строением и длиной олигомерного блока между концевыми акрилатными звеньями. Сшитый полимер имеет структуру:



Полимеры трехмерной структуры обладают комплексом ценных свойств: высокая прочность, теплостойкость, химическая стойкость, твердость и т.п. Это обеспечивает им широкое техническое применение.

1. 2. Реакции полиприсоединения

Реакции полиприсоединения протекают как типично ступенчатые необратимые реакции, но без выделения низкомолекулярного продукта. Поэтому элементарный состав полимера и мономеров идентичен (в отличие от поликонденсации, сопровождающейся выделением низкомолекулярного продукта, когда составы различаются).

К их числу следует отнести хорошо изученные реакции синтеза олигомеров и полимеров на основе изоцианатов с числом функциональных групп 2 или 3. При взаимодействии таких изоцианатов с многоатомными спиртами получают полиуретаны (ПУ), а при взаимодействии с многофункциональными аминами – поликарбамиды (ПК).

Таблица 1. 3

Примеры функциональных групп в мономерах и типы полимеров, образующихся в реакциях полиприсоединения

Класс исходных мономеров	Функциональные группы мономеров		Выделившееся НМВ	Класс полимеров
	1 мономер	2 мономер		
Гликоль – диизоцианат	–ОН	–N=C=O	----	Полиуретан $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C—NH—}$
Диамин – диизоцианат	–NH ₂	–N=C=O	----	Поликарбамид $\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C—NH—}$

Поскольку реакции полиприсоединения, как и реакции поликонденсации, протекают по ступенчатому механизму, для них характерны многие общие закономерности реакций поликонденсации. Как и в случае поликонденсации, при использовании исходных мономеров с функциональностью, равной двум, получают полимеры линейной структуры, при использовании мономеров с более высокой функциональностью – разветвленные и сетчатые.

В реакционной системе мономеры исчезают, как правило, уже на начальных стадиях процесса. В дальнейшем процесс протекает за счет взаимодействия олигомерных продуктов, активные центры которых аналогичны активным центрам исходных мономеров. Прекращение роста макромолекул происходит при израсходовании функциональных групп, а также при их дезактивации за счет протекания побочных реакций.

Согласно общим принципам ступенчатых процессов при полиприсоединении линейные полимеры с наибольшей молекулярной массой (при отсутствии побочных процессов) образуются при эквимольном соотношении исходных мономеров. Замена части бифункциональных мономеров на монофункциональные (при сохранении эквимолекулярного соотношения разно-

родных функциональных групп) приводит к снижению молекулярной массы образующегося полимера.

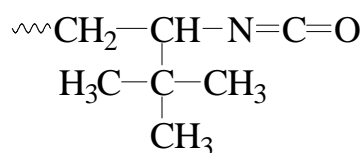
Технологические способы проведения реакций полиприсоединения аналогичны поликонденсационным. Однако поскольку при этих реакциях не образуются низкомолекулярные побочные продукты, оформление технологического процесса упрощается. Выбор того или иного способа обусловлен в первую очередь структурой и реакционной способностью исходных мономеров.

В качестве изоцианатов чаще всего используются мономеры, приведенные в приложении 3.

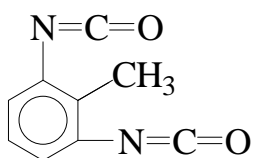
Скорость реакции зависит от реакционной способности мономеров и определяется как электронными, так и стерическими факторами.

Наличие электроноакцепторных заместителей на бензольном кольце ароматических изоцианатов приводит к увеличению доли положительного заряда на атоме углерода изоцианатной группы и увеличению тем самым скорости реакции. Это обуславливает увеличение активности ароматических изоцианатов по сравнению с алифатическими.

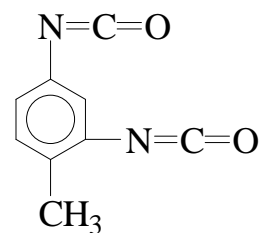
Стерические факторы также играют важную роль. Реакции ароматических изоцианатов тормозятся заместителями, находящимися в *орто*-положении, а алифатических – разветвленными заместителями, расположенными вблизи реакционного центра (1). Так, введение группы CH_3 – в *орто*-положение (2) фенилдиизоцианата снижает скорость реакции в 25 раз, а в *пара*-положение (3) – только в два раза.



(1)



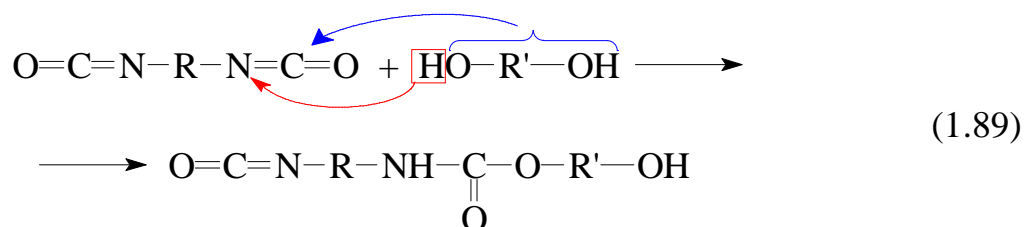
(2)



(3)

В качестве спиртов наряду с низкомолекулярными соединениями, такими как этиленгликоль – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; диэтиленгликоль – $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$, используются простые полиэфиры, например, полиэтиленгликоль (ПЭГ) – $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ и др., а также сложные олигомерные полиэфиры, триолы и ряд других мономеров.

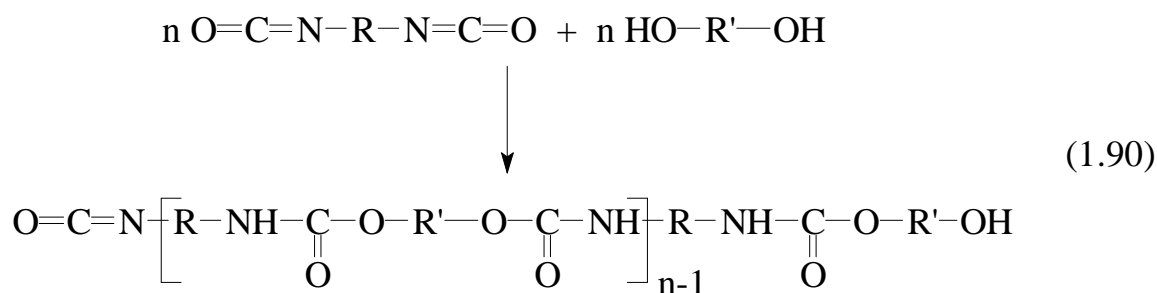
Кинетические особенности процесса связаны с различной реакционной способностью мономеров. При взаимодействии изоцианатов с нуклеофильными агентами (содержат подвижный атом водорода) теоретически возможно раскрытие как $\text{C}=\text{N}$, так и $\text{C}=\text{O}$ связей. Однако энергия связи $\text{C}=\text{O}$ значительно больше связи $\text{C}=\text{N}$ (635 и 384 кДж/моль соответственно). Поэтому присоединение протона происходит именно по связи $\text{C}=\text{N}$:



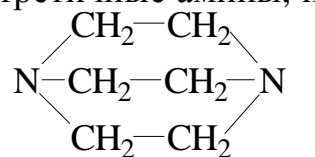
В результате первого акта присоединения образуется соединение известное под названием уретан. При дальнейшем взаимодействии мономеров с ди- и n-мерами, а также n-меров друг с другом получают полиуретаны.

Присоединение каждого последующего мономера к растущей цепи, которая является такой же устойчивой частицей, как и мономер, осуществляется путем перемещения (миграции) атома водорода.

В общем виде взаимодействие диизоцианатов с гликолями приводит к получению полиуретанов по схеме:



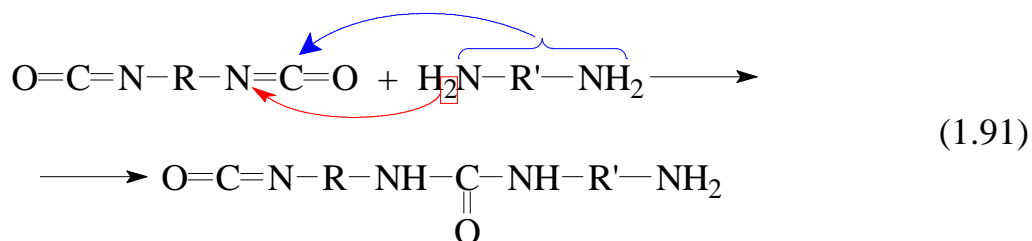
В качестве катализаторов процесса используются различные соединения. Наиболее распространенными из них являются третичные амины, из которых наиболее активный – триэтилендиамин:



Широко используются металлоорганические соединения: алкилгалогениды, оловоорганические катализаторы, ацетаты K, Na, Co, Ca, Mg и др., стеараты Cr, Ni, Fe, Co.

Линейные кристаллизующиеся полиуретаны характеризуются высокой жесткостью, небольшим водопоглощением и используются обычно в качестве пластмасс. Сшитые полиуретаны применяются в качестве эластомеров, пенопластов, для изготовления лакокрасочных материалов, волокон, клеев, герметиков и др.

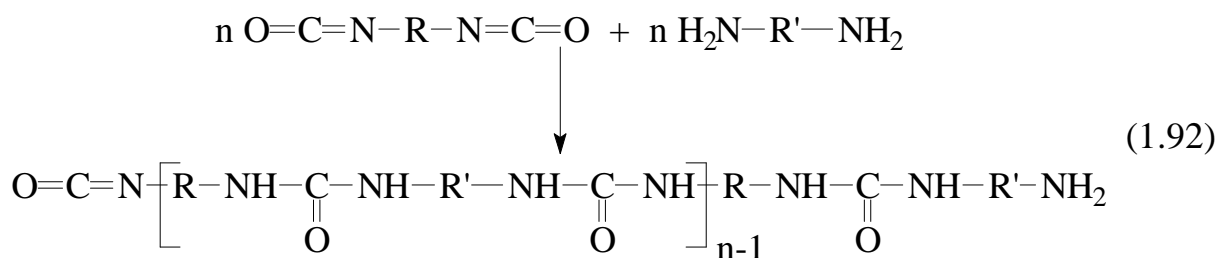
При взаимодействии диизоцианатов с аминами образуются замещенные карбамиды:



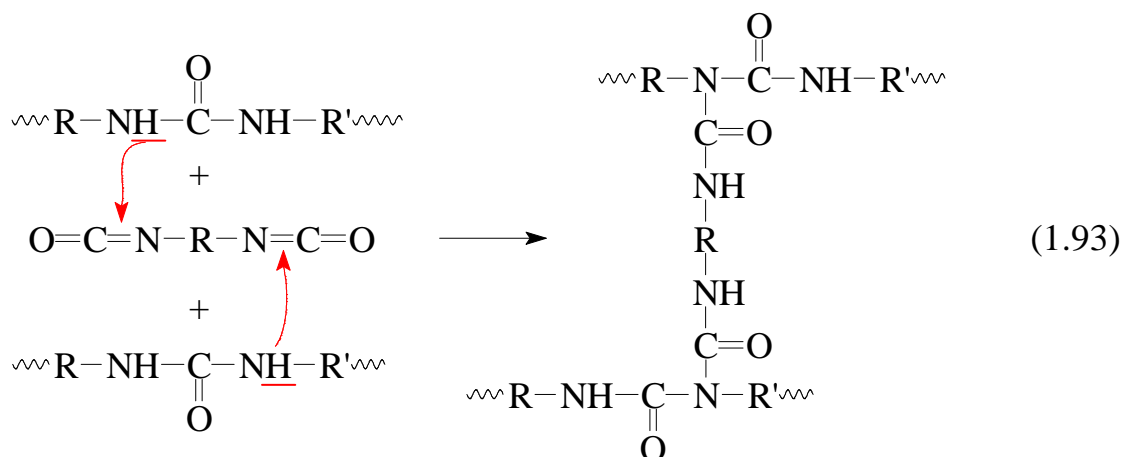
С алифатическими аминами реакция протекает быстро при температурах 0...25 °С без катализатора.

Ароматические амины реагируют аналогичным образом, но с меньшей скоростью.

Общая схема получения поликарбамидов выглядит следующим образом:



При использовании алифатических первичных аминов вместо ожидаемых линейных олигомеров в большинстве случаев получаются неплавкие сшитые поликарбамиды. Это объясняется присоединением атомов водорода аминогрупп поликарбамида к молекулам диизоцианата, приводящим к сшиванию линейных макромолекул в трехмерный полимер:



Сетчатые полимеры получают также в тех случаях, когда функциональность исходных мономеров больше двух.

Поликарбамиды используются для получения волокон, из которых производят рыболовные сети и трикотаж. Они перспективны для изготовления труб, стержней, листовых материалов, морского кабеля, лакокрасочных материалов, пленок и др.

1. 3. Способы проведения ступенчатых процессов

Ступенчатый синтез полимеров проводят различными способами, главными из которых являются: поликонденсация в твердой фазе, в расплаве, в растворе, межфазная поликонденсация (на границе раздел фаз), поликонденсация в эмульсии. Последние два способа характерны для неравновесной поликонденсации. Каждый способ производства имеет свои характерные особенности.

Поликонденсация в расплаве проводится тогда, когда исходные мономеры и полимер устойчивы к высоким температурам, при которых обычно

проходит реакция (200 ... 300 °С). В данном процессе мономеры берутся строго в эквимолекулярном соотношении. Проводят процесс в атмосфере инертного газа для предотвращения побочных реакций деструкции, окисления. Завершающую стадию проводят под вакуумом, чтобы облегчить удаление низкомолекулярных продуктов реакции. По окончании поликонденсации расплавленный полимер обычно выдавливается из реактора в виде ленты или жгута с последующей грануляцией.

Преимуществом этого способа является возможность применения малореакционноспособных мономеров, сравнительная простота технологической схемы, высокие выход и степень чистоты образующегося полимера, возможность формования из полученного расплава полимера волокон и пленок, отсутствие технологических операций, связанных с удалением и регенерацией растворителя. Недостатком является необходимость получения расплава полимера, что затруднительно или невозможно для высокоплавких полимеров, длительность процесса. Поликонденсация в расплаве может проводиться периодически или непрерывно. По этому способу получают большинство полиэфиров и полиамидов.

Поликонденсация в растворе обычно проводится при 25 ... 180°С, периодически или непрерывно, может использоваться, когда исходные компоненты или полимер неустойчивы при высоких температурах. Мономеры находятся в жидкой фазе в растворенном состоянии. При этом образующийся полимер может быть полностью растворим, частично или совсем нерастворим в реакционной среде. Для получения полимеров высокой ММ мономеры и полимер должны, как правило, полностью растворяться в реакционной среде, что достигается использованием смеси двух и более растворителей или повышением температуры реакции.

Преимущества способа: возможность проведения процесса при сравнительно невысоких температурах; способность растворителя выполнять функ-

ции катализатора; хорошая теплопередача; возможность непосредственного использования полученных растворов полимеров для изготовления пленок и волокон.

Данный способ применяется в промышленности для синтеза полимеров, которые используются в производстве лаков, эмалей (в том числе и термостойких) или необходимо предусмотреть дополнительную стадию выделения полимера.

Процесс *эмульсионной поликонденсации* относится к числу гетерофазных. Он протекает в двухфазных жидких системах (эмульсия органических жидкостей в воде), причем основная реакция образования полимера протекает полностью в одной из фаз. Эмульсии термодинамически неустойчивы, и поэтому в случае концентрированных эмульсий в систему вводят эмульгатор. Эмульгаторы – это поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела фаз. Роль эмульгаторов сводится к образованию механически прочных адсорбционных слоев, предотвращающих слияние капель мономера и полимера. Эмульсии полимера в воде, полученные в результате эмульсионной поликонденсации, называются синтетическими латексами. Их используют непосредственно или выделяют полимер различными способами.

Процесс *межфазной поликонденсации*, так же как и эмульсионный, осуществляется в двухфазной системе. Однако реакция протекает не в объеме, а на границе раздела двух фаз. В качестве одной из фаз можно использовать ароматический растворитель (бензол, хлороформ), в котором растворяется исходный мономер; например, бифункциональный галогенангидрид. В качестве второй фазы берется вода, в которой растворяется другой мономер; например, диамин, дифенол (с добавлением соды или щелочи). Поликонденсация протекает на поверхности двух несмешивающихся фаз с большой скоростью при низких температурах, причем образующийся полимер в виде пленки непрерывно извлекается из реакционной среды. Выделяющийся при

реакции хлористый водород быстро уходит в водную фазу, где связывается щелочью. Образующиеся полимеры имеют наибольшую молекулярную массу по сравнению с другими способами поликонденсации. Другим преимуществом метода является возможность получения высокоплавких полимеров. К числу недостатков метода относится невысокая чистота и неоднородность получаемых полимеров и достаточно большая величина ММР.

Таким способом можно синтезировать полиэфиры, полиамиды из хлорангидридов дикарбоновых кислот и диолов или диаминов соответственно, полиуретаны, поликарбамиды и другие высокомолекулярные соединения.

Реакцию поликонденсации *в твердой фазе* проводят при смешивании твердых мономеров, при температурах меньше температуры плавления мономеров и полимера на 5 ... 10 °С. Такой способ применяется для мономеров, разлагающихся при плавлении. Реакция имеет автокаталитический характер. Скорость реакции зависит от величины кристаллов мономера и возрастает с ростом размера кристаллов.

Контрольные вопросы

1. В чем заключаются особенности ступенчатых процессов?
2. Что такое поликонденсация?
3. Укажите основные закономерности поликонденсации.
4. Молекулярная масса полимеризационного полимера равна суммарной массе образующих его молекул. Распространяется ли это положение на полимеры, получаемые поликонденсацией? Почему?
5. Каковы отличия реакции поликонденсации от полимеризации?
6. Какого типа реакции называют гомофункциональной поликонденсацией? Приведите пример.

7. Что называют гомо-, гетеро- и сополиконденсацией?

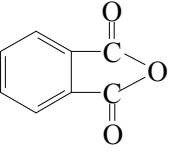
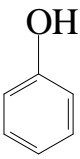
8. Приведите пример гомо-, гетеро- и сополиконденсации.

9. Какие типы полимеров могут быть получены в результате реакции поликонденсации? Приведите примеры реакций.

10. Заполните таблицу

Исходные мономеры		Выделившееся НМВ	Полимер
мономер 1	мономер 2		
Дикарбоновая кислота	Двухатомный спирт (гликоль)		
Дикарбоновая кислота			Полиамид
Бисхлорформат	Диамин		
		H ₂ O	Простые полиэферы
Диэфир дикарбоновой кислоты	Гликоль	RON	
Дихлорангидрид дикарбоновой кислоты	Диамин		
		H ₂ O	Полиамид
		HCl	Сложные полиэферы
Фенол	Формальдегид		
	Формальдегид		Карбамидоформальдегидные смолы
	Двухатомный спирт		Эпоксидные смолы

11. Заполните таблицу

Исходные мономеры		Выде- лившееся НМВ	Повторяющееся (струк- турное) звено полимеров
мономер 1	мономер 2		
$\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH}$	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$		
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$		
			$\text{H}[\text{O}-\text{R}]_n\text{OH}$
		H_2O	$-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_x\text{O}-$
		HCl	$[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})]_n$
		CH_3OH	$[\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})]_n$
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$			
$\text{O}=\text{C}-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$		
		H_2O	$[\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'-\text{C}(=\text{O})]_n$
	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$		
$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$		

12. Составьте уравнение поликонденсации аминоксантовой кислоты и выделите структуру элементарного звена образующегося полимера.

13. Составьте уравнение поликонденсации себадиновой кислоты с этиленгликолем. Приведите структуру элементарного звена образующегося полимера. Назовите продукт реакции поликонденсации.

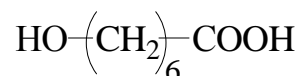
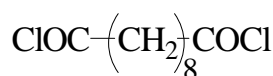
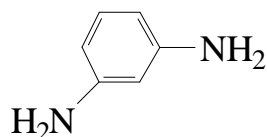
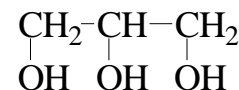
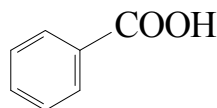
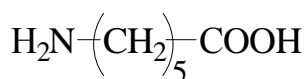
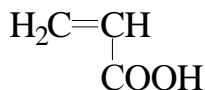
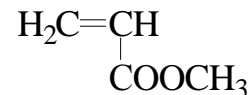
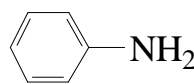
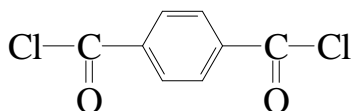
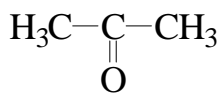
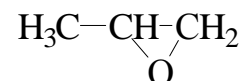
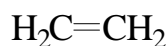
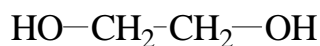
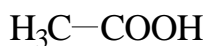
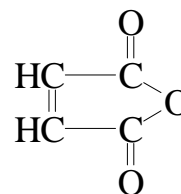
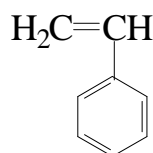
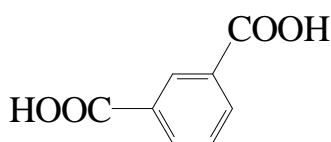
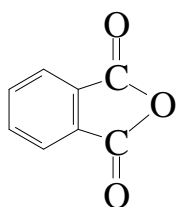
14. Волокно анид (найлон 6,6) получают из продукта поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты. Составьте уравнение этой реакции поликонденсации.

15. Напишите схему реакции поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты. Назовите продукт реакции поликонденсации.

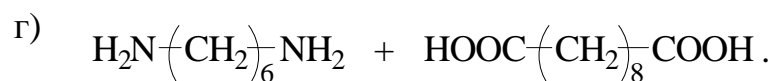
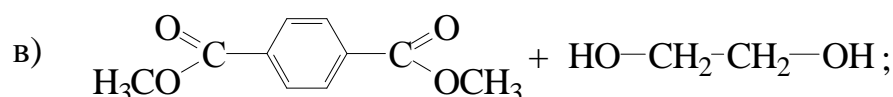
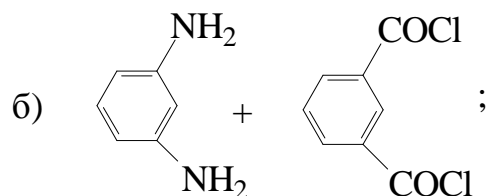
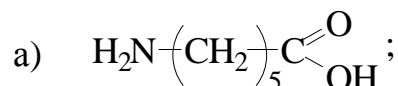
16. Напишите схему реакции получения полиэфира из этиленгликоля и диметилового эфира терефталевой кислоты. Под какими торговыми названиями этот полиэфир поступает в продажу и где он используется?

17. Составьте уравнения реакций синтеза полигексаметиленадипинамида, полиэтилентерефталата и поли-*м*-фениленизофталамида.

18. Выберите десять соединений, которые могут быть использованы в качестве мономеров для поликонденсации. Назовите их.



19. Напишите схему реакции образования полимера из следующих мономеров. Назовите полимеры, образовавшиеся в ходе синтеза.



Классифицируйте реакции на гомо- и гетерополиконденсацию.

20. Напишите химические формулы мономеров: *m*-фенилендиамин, диэтиленгликоль, фенолфталеин, терефталойлхлорид, изофталевая кислота, фталевый ангидрид, дифенилолпропан, фосген, фенол, карбамид, меламина, формальдегид, эпихлоргидрин выделите их функциональные группы и покажите реакционные центры и функциональности в процессе поликонденсации.

21. Функциональность исходных веществ в реакции поликонденсации. Приведите примеры зависимости функциональности мономеров от конкретных условий проведения поликонденсации.

22. Что такое функциональность реакционной системы? Приведите примеры расчетов.

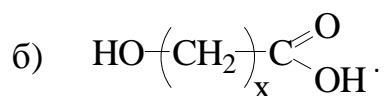
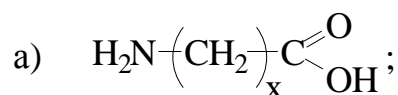
23. Какое строение имеет полимер, исходными соединениями которого являются пентаэритрит и себациновая кислота?

24. Чем различаются термопластичные и термореактивные полимеры?

25. Почему полимеры с пространственной структурой оказываются не плавкими и нерастворимыми?

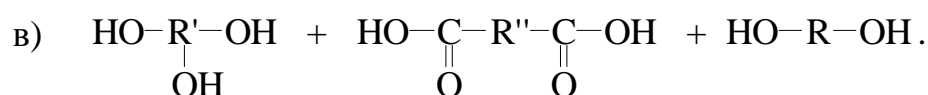
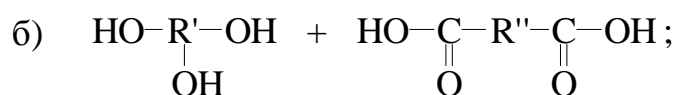
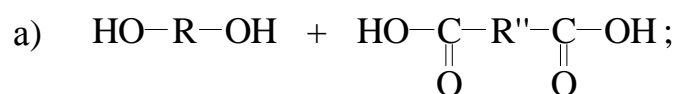
26. Как влияет строение исходных мономеров на их способность к поликонденсации?

27. Рассмотрите возможность циклизации в процессе поликонденсации следующих мономеров:



при x от 1 до 10.

28. Напишите структуры сложных полиэфиров, образующихся в результате следующих реакций поликонденсаций:



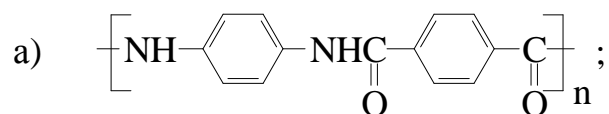
Зависит ли строение этих полимеров от относительного содержания реагентов в реакционной смеси? Если да, то объясните, в чем заключается различие?

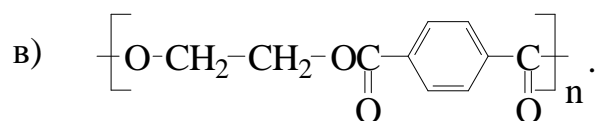
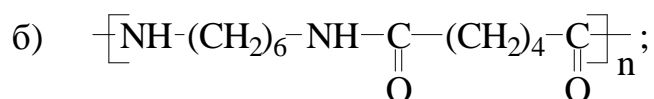
29. В чем отличие равновесной поликонденсации от неравновесной? В каком случае получается полимер с более высокой ММ?

30. Приведите пример неравновесной поликонденсации с образованием полимера линейного строения. Исходные соединения и образовавшиеся продукты назовите.

31. Приведите пример реакции равновесной поликонденсации с образованием полимера разветвленного строения. Исходные соединения и образовавшиеся продукты назовите.

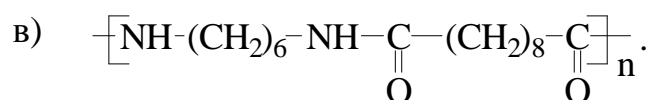
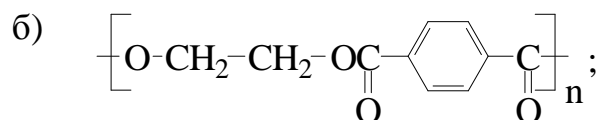
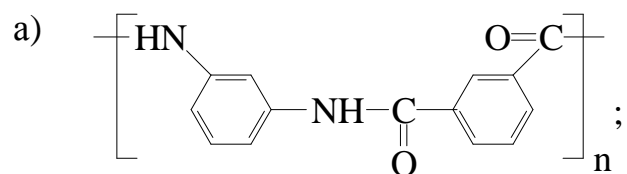
32. Напишите реакцию равновесной поликонденсации, приводящую к образованию полимера, имеющего структуру повторяющегося звена:





Исходные соединения и образовавшиеся продукты назовите.

33. Напишите реакцию неравновесной поликонденсации, в результате которой образуется полимер, имеющий структуру повторяющегося звена:

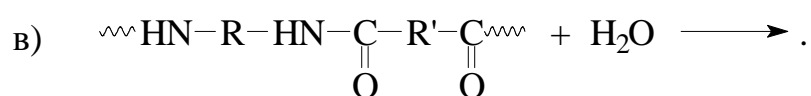
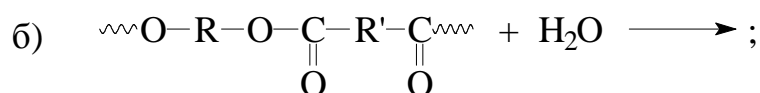


Исходные соединения и образовавшиеся продукты назовите.

34. Опишите стадии процесса равновесной поликонденсации.

35. Охарактеризуйте реакции, осложняющие поликонденсацию (реакции ацидолиза, алкоголиза, аминоллиза, гидролиза, внутри- и межмолекулярные реакции обмена). Какова их роль при получении полимеров по реакции поликонденсации?

36. При получении каких типов полимеров может протекать реакция гидролиза? Продолжите уравнения химических реакций и назовите классы приведенных олигомеров.



37. Приведите условия вывода кинетических закономерностей процесса равновесной поликонденсации. Выведите уравнение для катализируемого процесса.

38. Выведите кинетическое уравнение для некатализируемого процесса.

39. Какие факторы влияют на скорость и молекулярную массу полимера при равновесной поликонденсации?

40. Какими способами можно регулировать молекулярную массу полимеров, получаемых равновесной поликонденсацией?

41. Дать общую характеристику неравновесной поликонденсации. Приведите примеры получения полимеров неравновесной поликонденсацией.

42. Дать общую характеристику процесса трехмерной поликонденсации (точка гелеобразования, гель-, золь-фракция, отверждение и др.).

43. Используя уравнение Карозерса, рассчитайте глубину превращения реакции поликонденсации адипиновой кислоты со следующими мономерами:

- а) триэтиленгликоль;
- б) глицерин;
- в) пентаэритрит;

в условиях эквивалентного соотношения функциональных групп мономеров.

44. Вычислите степень завершенности реакции в точке гелеобразования для следующих смесей:

- а) фталевый ангидрид и глицерин; стехиометрические количества;
- б) фталевый ангидрид и глицерин в молярном отношении 1,50 : 0,98;
- в) фталевый ангидрид, глицерин и этиленгликоль в молярном отношении 1,500 : 0,990 : 0,002;
- г) фталевый ангидрид, глицерин и этиленгликоль в молярном отношении 1,50 : 0,50 : 0,70.

45. Привести пример реакции образования пространственных структур полимеров при поликонденсации.

46. Дайте общую характеристику сырья для получения фенолформальдегидных олигомеров.

47. Напишите реакции, протекающие при поликонденсации фенола и формальдегида в кислой среде.

48. Напишите реакции, протекающие при поликонденсации фенола и формальдегида в щелочной среде.

49. Дайте общую характеристику сырья для получения аминформальдегидных олигомеров.

50. Напишите уравнение реакции поликонденсации карбамида и формальдегида с образованием сшитого полимера.

51. Напишите уравнение реакции поликонденсации меламина и формальдегида с образованием сшитого полимера.

52. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе синтеза эпоксидных олигомеров при взаимодействии эпихлоргидрина и дифенилолпропана.

53. Особенности образования трехмерных полимеров из эпоксидных олигомеров.

54. Опишите способы получения полимеров трехмерной структуры.

55. Каковы характерные особенности реакции полиприсоединения? Строение и свойства используемых мономеров, типы катализаторов.

56. Сравните реакцию полиприсоединения с реакцией поликонденсации.

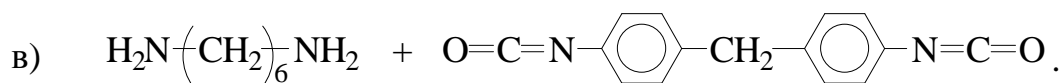
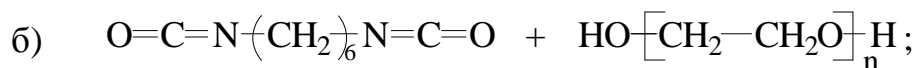
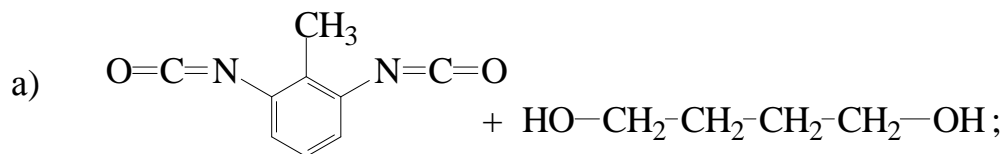
57. Какие типы полимеров могут быть получены в результате реакции полиприсоединения? Привести примеры реакций.

58. Заполните таблицу

Исходные мономеры		Полимер
Диизоцианат		Полиуретан
Диизоцианат	Диамин	
$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$	
	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$	$\sim\text{R}-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}\sim$

59. Общая характеристика реакций получения полиуретанов: типы используемых мономеров, их свойства; типы катализаторов; химизм процесса.

60. Напишите схему реакции образования полимера из следующих мономеров. Назовите полимеры, образовавшиеся в ходе синтеза.



61. Напишите химические формулы мономеров: гексаметилендиамин, этиленгликоль, триметилолметан, гексаметилендиизоцианат, 4,4',4''-трифенилметантриизоцианат выделите их функциональные группы и покажите реакционные центры и функциональности в процессе полиприсоединения.

62. Приведите схемы получения полиуретанов и поликарбамидов.

63. Охарактеризуйте основные способы проведения поликонденсации, их достоинства и недостатки.

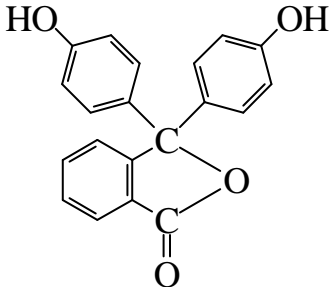
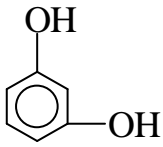
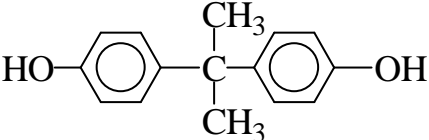
Список использованной литературы

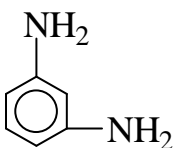
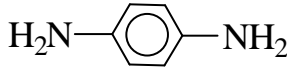
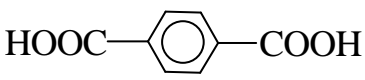
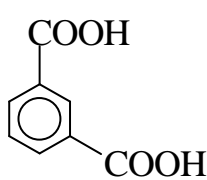
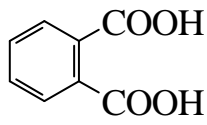
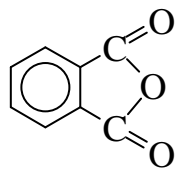
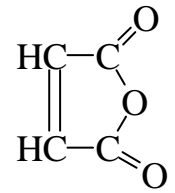
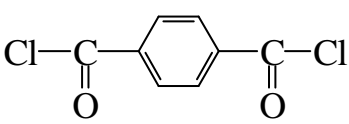
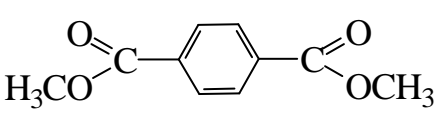
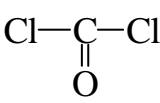
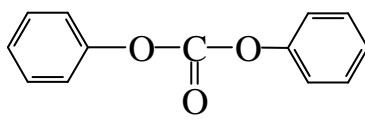
1. Киреев, В. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов по спец. "Хим. технол. высокомолекуляр. соединений" [Текст] / В. В. Киреев. – М.: Высш. шк., 1992. – 512 с. ISBN 5-06-000667-0.
2. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. для хим.-технол. спец. вузов [Текст] / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. –М.: Высш. шк., 1988. – 312с.
3. Тугов, И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов [Текст] / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с. ISBN 5-7246-0243-7.
4. Химия и физика высокомолекулярных соединений: учеб. пособие для малоконтингентных специальностей вузов [Текст] / Н.И. Дувакина [и др.]. – Л.: Ленингр. технолог. ин-т, 1984. – 284 с.
5. Говарикер, В.Ф. Полимеры [Текст] / В. Ф. Говарикер, Н.В. Висванатхан, Дж. Шридхар; под ред. В.А. Кабанова; пер. с англ. –М.: Наука, 1990. –396с.
6. Семчиков, Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для вузов по спец. 011000 "Химия" [Текст] / Ю. Д. Семчиков. – Н. Новгород: НГУ; М.: Академия, 2003. –368с. ISBN 5-85746-482-X, ISBN 5-7695-1324-1.
7. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения: учеб. для хим. факульт. ун-тов [Текст] / А.М. Шур. – 3-е изд. перераб. и доп. –М.: Высш. шк., 1981. –656с.
8. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов по спец. "Хим. технол. высокомолекуляр. соединений" [Текст] / М.Ф. Сорокин [и др.]; – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Химия, 1989. –480с. ISBN 5-7245-0242-9.
9. Виноградова, С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры [Текст] / С.В. Виноградова, В.А. Васнев; РАН, Ин-т элементоорган. соединений. - М. : Наука, 2000. - 372 с. ISBN 5-02-004360-5 ("Наука").

Приложение 1

Таблица 1

Мономеры для гетерополиконденсации

Многоатомные спирты	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ этиленгликоль	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ диэтиленгликоль
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ триэтиленгликоль	
$\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ полиэтиленгликоль (ПЭГ)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{OH}$ пропиленгликоль
$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ глицерин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ триметилолметан
$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ пентаэритрит	 фенолфталеин
 резорцин (<i>m</i> -диоксибензол)	 4,4'-дигидроксидифенил-2-пропан, (дифенилолпропан, диан, бисфенол А)
Диамины	
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ этилендиамин	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ гексаметилендиамин (1,6-диамингексан)

 <p><i>m</i>-фенилендиамин</p>	 <p><i>p</i>-фенилендиамин</p>
Дикарбоновые кислоты и их производные	
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ адипиновая кислота	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ себациновая кислота
 <p>терефталевая кислота</p>	 <p>изофталевая кислота</p>
 <p>фталевая кислота</p>	 <p>фталевый ангидрид</p>
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ <i>транс</i> -изомер – фумаровая кислота <i>цис</i> -изомер – малеиновая кислота	 <p>малеиновый ангидрид</p>
 <p>терефталойлхлорид (дихлорангидрид терефталевой кислоты)</p>	 <p>диметилтерефталат (диметиловый эфир терефталевой кислоты)</p>
 <p>фосген (дихлорангидрид угольной кислоты)</p>	 <p>дифенилкарбонат (дифениловый эфир угольной кислоты)</p>

Мономеры для гомополиконденсации

Оксикарбоновые кислоты	
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>ε-оксикапроновая кислота</p>	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>ξ-оксиэнантовая кислота</p>
Аминокрбоновые кислоты	
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>ε-аминокапроновая кислота</p>	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>ξ-аминоэнантовая кислота</p>
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ <p>аминоундекановая кислота</p>	
Многоатомные спирты	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ <p>этиленгликоль</p>	и другие спирты, см. табл. 1

Приложение 2

Таблица

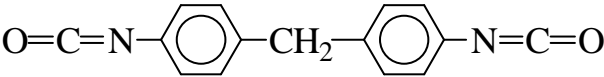
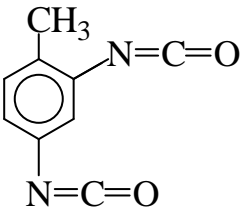
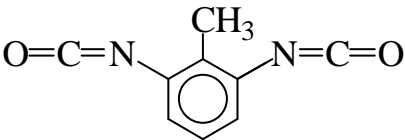
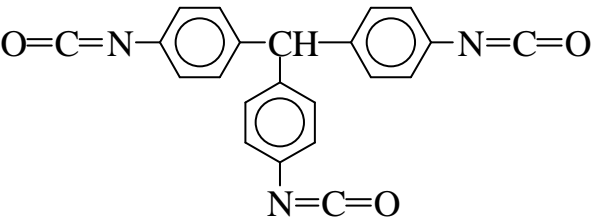
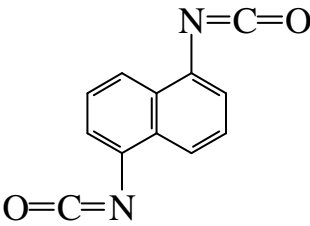
Мономеры для феноло-, аминокформальдегидных и
эпоксидных олигомеров

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ <p>формальдегид</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ <p>фурфурол</p>
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>фенол</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$ <p><i>o</i>-крезол</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p><i>m</i>-крезол</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 \end{array}$ <p><i>p</i>-крезол</p> </div> </div>
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>2,3-ксиленол</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>2,4-ксиленол</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>2,5-ксиленол</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>2,6-ксиленол</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>3,4-ксиленол</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>3,5-ксиленол</p> </div>	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$ <p>карбамид (мочевина)</p>	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{N}=\text{C}=\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N} \quad \text{C}=\text{NH}_2 \end{array}$ <p>меламин</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{O} \end{array}$ <p>эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан)</p>	<p>протонодонорные соединения (двух- и многоатомные фенолы, спирты, амины, кислоты (см. приложение 1)</p>

Приложение 3

Таблица

Мономеры для полиприсоединения

Диизоцианаты	
$\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{N}=\text{C}=\text{O}$ <p>гексаметилендиизоцианат</p>	 <p>4,4'-дифенилметандиизоцианат</p>
 <p>2,4-толуилендиизоцианат</p>	 <p>2,6-толуилендиизоцианат</p>
 <p>4,4',4''-трифенилметантриизоцианат</p>	 <p>1,5-нафтилендиизоцианат</p>
Гликоли	
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ <p>1,4 бутандиол</p>	и другие двухатомные спирты (см. приложение 1)
Простые олигоэфиргликоли	
$\text{H}-\left[\text{OCH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right]_n-\text{OH}$ <p>олигооксипропиленгликоль</p>	$\text{H}-\left[\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_4\right]_n-\text{OH}$ <p>олигоокситетраметиленгликоль (полифурит)</p>
Сложные олигоэфиргликоли	
$\text{H}-\left[\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\left(\text{CH}_2\right)_4-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\right]_n-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_2-\text{OH}$ <p>олигомерный полиэтиленадипинат</p>	

Учебное издание

Осипова Галина Вячеславовна

Беспалова Галина Николаевна

ХИМИЯ И ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Часть 2

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 20.11.2012 . Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 5,35. Уч.-изд. л. 5,93. Тираж 100 экз. Заказ

Ивановский государственный химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов
ИГХТУ

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7