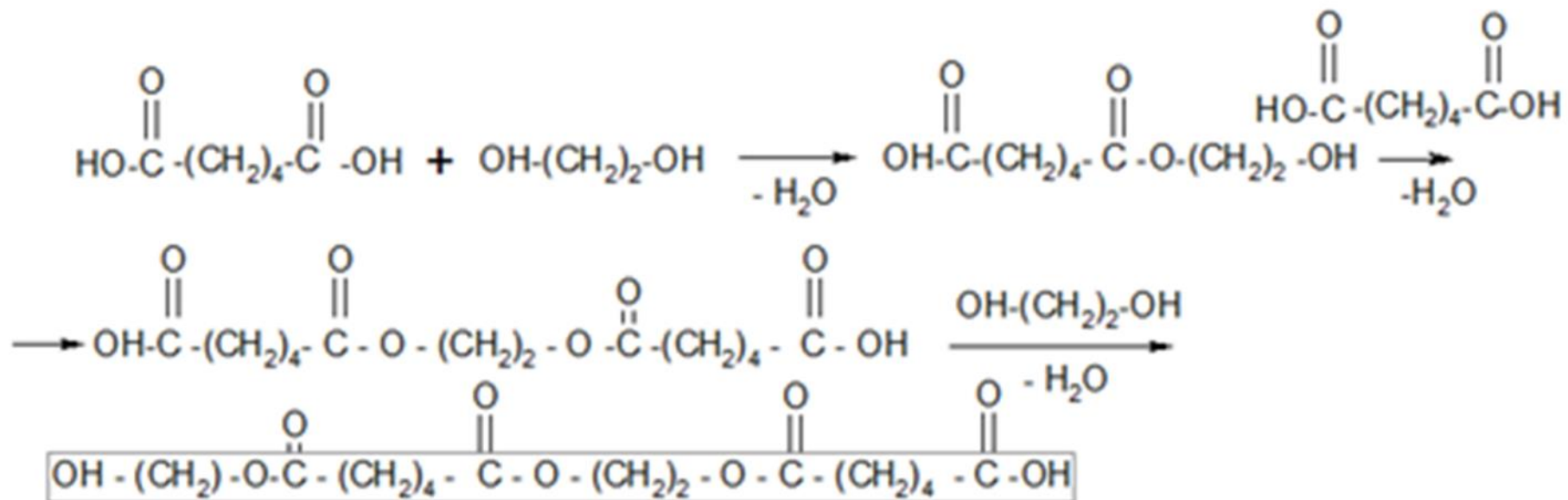


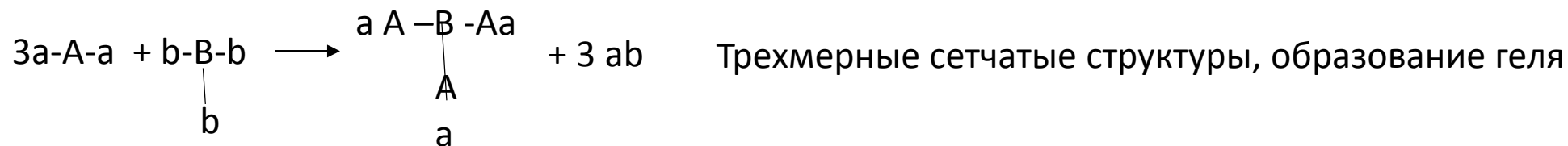
Поликонденсация

Поликонденсацией называется реакция образования высокомолекулярных соединений в результате взаимодействия функциональных групп многофункциональных соединений. Процесс часто сопровождается образованием низкомолекулярного вещества.



Поликонденсация – это ступенчатый процесс получения полимеров из би- или полифункциональных соединений, в которой рост макромолекул происходит путем химического взаимодействия функциональных групп макромолекул мономеров друг с другом и с n- мерами, накапливающимися входе реакции, а также молекул n- меров между собой.

Ступенчатыми процессами называют такие реакции синтеза полимеров, в которых устойчивые продукты образуются в каждом акте взаимодействия. Неустойчивых продуктов практически не существует. Как правило элементный состав конечных полимерных продуктов не соответствует элементному составу исходных мономеров, т.е. меняется структура и элементный состав



Мономеры: соединения с функциональными группами (-OH, -OR, -NH₂, -Cl, -COOH, -COOR)

В поликонденсацию могут вступать соединения, содержащие не менее двух функциональных групп, способных к химическому взаимодействию. Например, соединение с двумя разнородными функциональными группами:

аминокислоты $H_2N - R - COOH \rightarrow$ полиамиды

оксикислоты $HO - R - COOH \rightarrow$ полиэфиры;

или два соединения, каждое из которых содержит одинаковые функциональные группы, способные взаимодействовать с группами другой молекулы:

двухатомные спирты и двухосновные (дикарбоновые) кислоты:

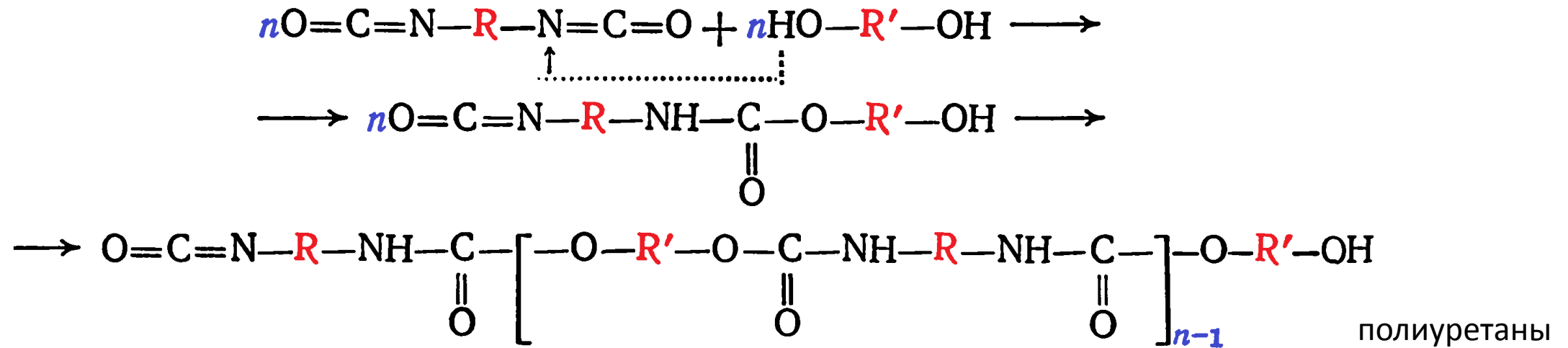
$HO-R-OH + HOOC-R'-COOH \rightarrow$ полиэфиры.

диамины и двухосновные кислоты:

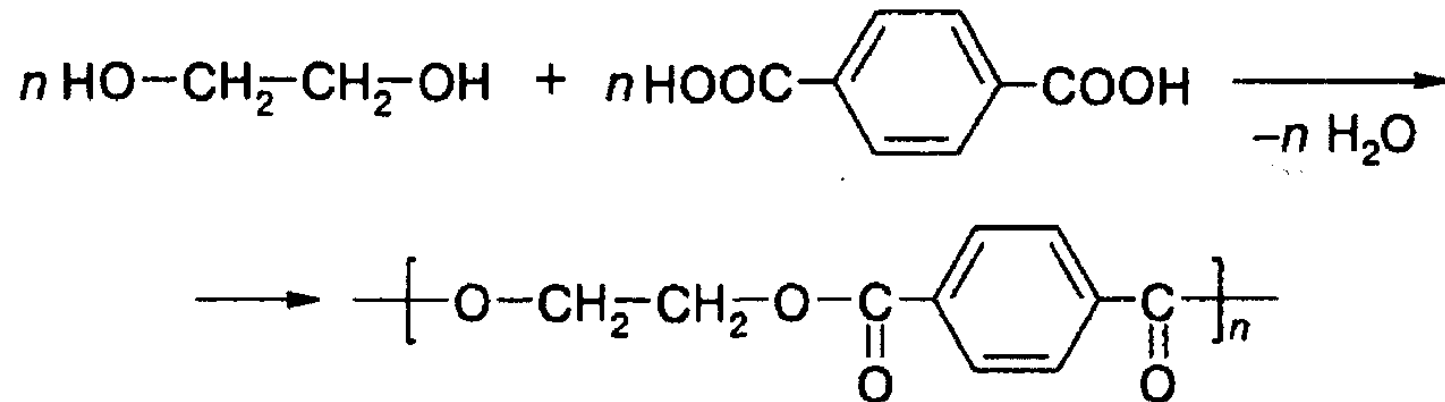
$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R'-COOH \rightarrow$ полиамиды.

2 группы процессов:

а) реакции без выделения низкомолекулярных веществ (реакции полиприсоединения,)

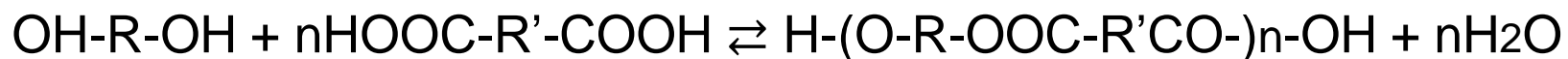


Б) реакции с выделением низкомолекулярных веществ на каждой стадии (полиэфиры);



- Различают равновесную п/к (обратимую) и неравновесную (необратимую).
- Если ав способно разрушать образовавшиеся структуры – равновесная п/к (получение полиамидов, полиэфиров). Если ав не способно участвовать в обратной реакции или выводится из зоны реакции – неравновесная п/к (фенолформальдегидные смолы, полисилоксаны, полиуретаны).

Направление реакции определяется константой поликонденсации



$$K_p = K_{пр}/K_{обр}$$

$K_p \geq 1000$ - практически необратима

Поликонденсация – ступенчатый процесс, идущий по механизму замещения, промежуточные продукты на отдельных стадиях могут быть выделены и идентифицированы. Ступенчатые процессы синтеза макромолекул включают три основные стадии:

- образование реакционных центров,
- образование макромолекул (ступенчатый рост цепей),
- прекращение роста цепей.

- Процессы поликонденсации играют большую роль в природе и технике. Поликонденсация лежит в основе образования белков, целлюлозы, крахмала, нуклеиновых к-т и др. Первое пром. произ-во синте-тич. полимера - феноло-формальд. смолы (Л. Бакеланд, 1909), основано на р-циях поликонденсации. Большой вклад в развитие процессов поликонденсации внесли отечеств. ученые: В. В. Коршак, Г. С. Петров, К. А. Андрианов, амер. ученые У. Карозерс, П. Флори, П. Морган.
- Поликонденсацию широко используют для получения крупнотоннажных полимеров (сложных полиэфиров, полиамидов, поликарбонатов, феноло- и мочевино-формальд. смол), некоторых-рых типов кремнийорг. полимеров, полимеров со спец. св-вами (гл. обр. тепло- и термостойких - полиимидов, полиарилатов, полисульфонон, ароматич. простых полиэфиров и полиамидов и др.), к-рые находят применение в авиац. и космич. технике, микроэлектронике, автомобилестроении и др. отраслях пром-сти.

Полимеры, получаемые реакцией поликонденсации

П О Л И М Е Р		Формулы мономеров	
Название	Формула		
Лавсан	$\left[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	
Капрон (полиамид-6)	$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$	$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=$ <p style="text-align: center;">(полимеризация)</p>	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ <p style="text-align: center;">(поликонденсация)</p>
Найлон (полиамид-6,6)	$\left[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	
Феноло- формаль- дегидные смолы	$\left[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_2) \right]_n$ <p style="text-align: center;">новолак, резол</p>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}=\text{O}$	
	$\left[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{CH}_2)_2 \right]_n$ <p style="text-align: center;">резит</p>		