

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
ИЗ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Поликонденсация

Поликонденсация – процесс образования полимеров химическим взаимодействием молекул мономеров, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводорода, аммиака, спирта и др.). В процессе поликонденсации происходит взаимодействие функциональных групп, содержащихся в молекулах мономеров ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и галогены, др.). Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, должны быть не менее чем бифункциональны.

Поликонденсация

В общем виде реакцию поликонденсации можно выразить схемой:

$na-A-a + nb-B-b \rightarrow a(AB)_nb + (2n + 1)ab$, где А и В – радикалы, входящие в состав молекул, реагирующих низкомолекулярных веществ (мономеров); а и b – функциональные группы, участвующие в реакции; ab – низкомолекулярные соединения, образующиеся в виде побочного продукта при реакции.

Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

По характеру функциональных групп, взаимодействующих между собой при поликонденсации, молекулы делят на:

1. Мономеры с *взаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации может осуществляться между молекулами одного и того же мономера:
$$n\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$$

полигликоли

2. Мономеры, содержащие в молекуле *взаимодействующие разнородные* функциональные группы: $n\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow (-\text{NH}-\text{R}-\text{CO}-)_n + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$

полиамиды

Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

3. Мономеры с *невзаимодействующими однородными* функциональными группами. Реакция поликонденсации протекает лишь при взаимодействии мономеров, имеющих функциональные группы одного типа:

$$n\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + n\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH} \rightarrow (-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}'-\text{CO}-)_n + (2n - 1)\text{H}_2\text{O}$$

4. Мономеры с *невзаимодействующими разнородными* функциональными группами, например $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{OH}$ (аминоспирт). Такие мономеры для синтеза полимеров применяются редко.

Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

Если в поликонденсации участвуют однотипные молекулы мономеров, то такой процесс называется *гомополиконденсацией*: $n\text{HO}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH} \rightarrow \text{H}-(-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-)_n-\text{OH} + (n + 1)\text{H}_2\text{O}$

оксикислоты

В случае разнотипных мономеров имеет место *гетерополиконденсация*: $n\text{HOROH} + n\text{HOOCR}'\text{COOH} \rightarrow \text{H}-(-\text{OROOCR}'\text{CO}-)_n-\text{OH} + (2n - 1)\text{H}_2\text{O}$ Структура макромолекулярной цепи полимеров определяется функциональностью мономеров. В случае бифункциональных мономеров при поликонденсации образуются линейные полимеры (линейная поликонденсация).

Основные закономерности и отличительные особенности реакции поликонденсации

Если в поликонденсацию вступают мономеры с функциональностью равной трем, четырем и более, то образуются разветвленные или пространственные полимеры (*пространственная поликонденсация*). Чем больше функциональных групп содержит мономер, тем больше образующийся полимер похож на жесткую пространственную сетку с высокой степенью поперечного сшивания. Примером такой структуры может служить полимер, полученный из глицерина и фталевой кислоты.

Для процесса поликонденсации имеет значение не только природа и число функциональных групп в молекуле мономера, но и расстояние между ними, т.е. расположение функциональных групп (при больших расстояниях между функциональными группами могут образовываться циклические продукты, что мешает образованию линейных макромолекул).

Поликонденсация

Поликонденсация также протекает через три основные стадии:

1. Образование активных центров (функциональных групп). Как правило, при поликонденсации исходные мономеры уже содержат активные функциональные группы. Но бывает, что эти группы создаются непосредственно в процессе поликонденсации. Например, при синтезе фенолформальдегидных полимеров активные центры (метильные группы) образуются при взаимодействии фенола с формальдегидом. Эти группы затем вступают в реакцию поликонденсации между собой.

2. Рост цепи. В процессе роста цепи происходит выделение низкомолекулярных веществ. Это приводит к тому, что состав элементарных звеньев полимера не соответствует составу исходного мономера. В этом заключается одно из основных отличий реакции поликонденсации от реакции полимеризации. Особенностью стадии роста цепи при поликонденсации является то, что ее можно представить как сумму однотипных реакций, происходящих между молекулами мономера, димера, тримера и т. д.

Поликонденсация

3. *Прекращение роста и обрыв цепи.* Вторая характерная особенность реакции поликонденсации – ее обратимый характер. При достижении состояния равновесия скорость образования полимера на каждой стадии взаимодействия мономеров равна скорости его разрушения (деструкции). Для получения полимеров с большой молекулярной массой необходимо нарушать это равновесие, удаляя выделяющийся в процессе поликонденсации низкомолекулярный продукт. Для этого или повышают температуру среды, или понижают давление. Первое необходимо для понижения вязкости реакционной среды, которая возрастает по мере течения реакции поликонденсации, а к снижению давления в реакторе прибегают, чтобы высокая температура не разрушала полимер. Таким образом, молекулярная масса полимера и скорость поликонденсации зависят от положения равновесия. Оно, в свою очередь, определяется концентрацией мономера, температурой, катализатором и т. д.

Поликонденсация

Повышение концентрации мономера ускоряет достижение равновесия и, следовательно, ускоряет поликонденсацию и получение полимера с максимальной молекулярной массой.

Повышение температуры реакции также ускоряет поликонденсацию. Что касается достижения равновесия, то это зависит от теплового эффекта реакции. Если реакция эндотермическая, то с повышением температуры молекулярная масса уменьшается. Так как тепловые эффекты реакций поликонденсации обычно невелики, то и температура реакции мало влияет на молекулярную массу полимера. Катализаторы

повышают скорость реакции и ускоряют достижение равновесия в системе. Если реакция доводится до равновесия, то катализаторы на молекулярную массу полимера не влияют.

Процесс поликонденсации может прекратиться по многим причинам: вследствие установившегося равновесия в системе, изменения структуры и нарушения эквивалентности функциональных групп, увеличения вязкости реакционной среды и связанного с этим уменьшения подвижности

Сополиконденсация и блок-сополиконденсация

Для получения полимеров с разнообразными и полезными свойствами в реакцию поликонденсации вводят несколько различных по природе мономеров. Такая реакция поликонденсации называется *сополиконденсацией*. В результате образуются полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев, представляющих собой остатки всех мономеров, взятых для проведения поликонденсации. В состав макромолекул эти остатки входят обычно в случайном сочетании, без определенного порядка. Для получения полимеров с регулярным расположением таких звеньев поступают следующим образом. Вначале из двух мономеров синтезируют сравнительно низкомолекулярные гомополимеры – блоки. Затем их соединяют между собой звеньями третьего мономера. Такой процесс называется *блок-сополиконденсацией*.

Способы проведения поликонденсации

1. *Поликонденсация в расплаве* проводится тогда, когда исходные мономеры и полимер устойчивы к высоким температурам, при которых обычно проходит реакция (200–280 °С). По окончании поликонденсации выдавливают полимер в виде блока (ленты, полосы, прутка) и после охлаждения его измельчают. Преимущество способа – отсутствие растворителя, который замедляет реакцию и требует своего удаления после реакции и регенерации.

2. *В растворе поликонденсацию* можно проводить при более низких температурах, что является преимуществом этого способа.

Способы проведения поликонденсации

3. *Поликонденсация на границе раздела фаз* заключается в том, что на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, бензина и воды) поликонденсация протекает мгновенно с образованием пленки полимера. По мере удаления полимера граница раздела фаз освобождается и поликонденсация продолжается.

4. *Поликонденсация в твердой фазе* изучена недостаточно. Она протекает с большой скоростью при температурах, близких к температурам плавления мономеров.

5. *Поликонденсация в газообразной фазе* осваивается в производственных условиях для получения мочевино-формальдегидных смол, при котором один из компонентов реакции – формальдегид находится в газообразном состоянии.

ВМС, получаемые реакцией поликонденсации

1. Эпоксидные полимеры.
2. Полиэфирные полимеры.
3. Полиуретаны.
4. Фенолформальдегидные полимеры.
5. Мочевино-формальдегидные полимеры.
6. Меламиноформальдегидные полимеры.
7. Полиамидные полимеры.
8. Полиэфирные волокна.
9. Полиакрилонитрильные волокна.

Дендримеры

До последнего времени объектами производства и исследований являлись почти исключительно цепные полимеры: линейные, разветвленные, сшитые, у которых длина цепи или линейного отрезка цепи существенно превосходит диаметр. В последнее десятилетие были синтезированы полимеры принципиально иного строения, которое напоминает строение кораллов или дерева. Такие полимеры называют сверхразветвленными или каскадными. Те из них, в которых ветвление имеет регулярный характер, например в соответствии с химическим графом, называются дендримером (от греч. dendron – дерево). Само слово применяется для обозначения одной каскадно-разветвленной цепи (кроны) макромолекулы. К настоящему времени синтезированы моно-, ди-, три- и тетрадендроны.

Дендримеры

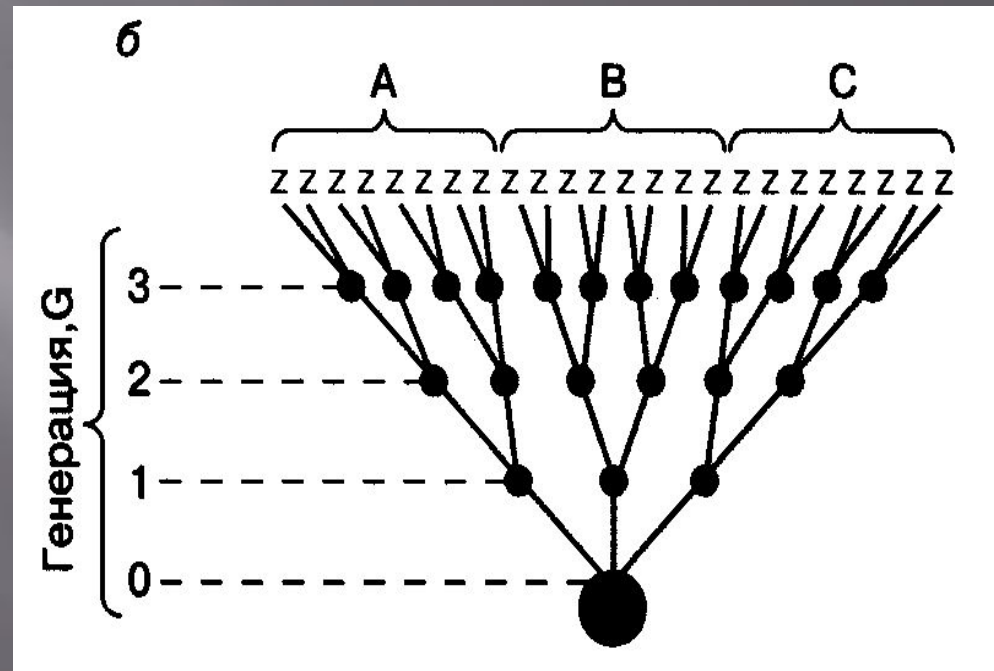


Рис. 1. Химический граф (б) и стилизованное изображение макромолекулы дендримера (а), относящийся к классу тридендронов. I – ядро, G – генерации или поколения ветвлений; A, B, C – дендроны, Z – терминальные функциональные группы

Дендримеры

До настоящего времени физико-механические свойства дендримеров и дендритоподобных полимеров систематически не изучены, однако особенности строения рассматриваемых полимеров позволяют сделать определенные выводы об общем характере этих свойств. С увеличением длины повторяющегося звена и неизбежным при этом уменьшением плотности разветвлений свойства дендримеров будут приближаться к свойствам гибкоцепных разветвленных полимеров.

Дендримеры

Дендримеры часто называют полимерами нового поколения, им предсказывают большое будущее как материалам специального назначения. Перечислим лишь те области, где дендримеры уже используются или определена реальная перспектива их использования. Наличие каналов и пор в макромолекулах дендримеров позволяет использовать их для капсулирования и иммобилизации гостевых низкомолекулярных молекул, в том числе и физиологически активных. Такие композиции, построенные по типу гость-хозяин, перспективны для применения в биологии, медицине, фармакологии, косметике. Высокая степень функциональности создает поистине неограниченные возможности для дальнейших превращений макромолекул дендримеров, которые могут привести к конструированию новых структур, модификации поверхности макромолекул и т.д.