

3.Трехмерная поликонденсация. При поликонденсации мономеров, содержащих более двух реакционноспособных функциональных групп, образуются разветвленные и сшитые (сетчатые) полимеры. Характерным признаком трехмерной поликонденсации является гелеобразование, которое наблюдается при определенной степени превращения, зависящей от условий реакции. Полимерный гель нерастворим, поскольку он представляет собой химически связанную сетчатую структуру макроскопических размеров. Кроме геля в реакционной среде существует растворимая золь-фракция. После достижения гель-точки количество золь-фракции быстро убывает за счет присоединения линейных макромолекул к сетчатой структуре. Физическое состояние реакционной массы при этом резко изменяется. При приближении к гель-точке вязкость системы резко возрастает, в гель-точке реакционная масса теряет текучесть и приобретает эластичность, а при завершении реакции переходит в твердый и неплавкий материал.

Кинетическим условием образования геля является обращение в бесконечность средневесовой молекулярной массы системы, среднечисловая молекулярная масса при этом невелика, поскольку в реакционной среде к гель-точке остается много непрореагировавших молекул. При выполнении принципа равной реакционной способности функциональных групп зависимости \bar{P}_n и \bar{P}_w от степени завершения реакции (до гель-точки) описываются следующими соотношениями:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \frac{fq}{2}} \quad (39 \text{ а})$$

$$\bar{P}_w = \frac{1+q}{[1-(f-1)q]} \quad (39 \text{ б})$$

где f — функциональность мономеров, присутствующих в реакционной среде. Так, при $f=2$ (случай линейной поликонденсации) уравнение (39 а) переходит в уравнение (35), и \bar{P}_w теоретически обращается в бесконечность только при $q \rightarrow 1$.

Критическая конверсия гелеобразования при поликонденсации мономеров с функциональностью $f > 2$ находим из уравнения (39 б) при $\bar{P}_w \rightarrow \infty$, т.е. при $q_{кр} = \frac{1}{f-1}$. При $f = 3$, $q_{кр} = 0.5$ при этом \bar{P}_n в соответствие с (37 а) составляет 4.

Экспериментально определяемая конверсия гелеобразования может отличаться от рассчитанной гель-точки вследствие невыполнения принципа Флори, а также возможности образования циклов.