

# КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

## Лекція №5 . Йонно-координаційна полімеризація.

**Мета:** представити сучасні теорії хімічної будови високомолекулярних органічних отримані йонно-координаційною полімеризацією, їх реакційної здатності, промислових і лабораторних методів синтезу і властивостей основних класів цих високомолекулярних сполук, їх взаємних перетворень і використання, найважливіших представників в галузях науки і техніки, і в побуті;

**План:**

- Йонно-координаційна полімеризація. Координаційно-іонна полімеризація в присутності гомогенних і гетерогенних каталізаторів.
- Координаційна полімеризація і стереорегулярні полімери.
- Полімеризація з розкриттям циклу.
- Циклічні ефіри.
- Полімеризація на каталізаторах Циглера-Натта.
- Властивості стереорегулярних полімерів.

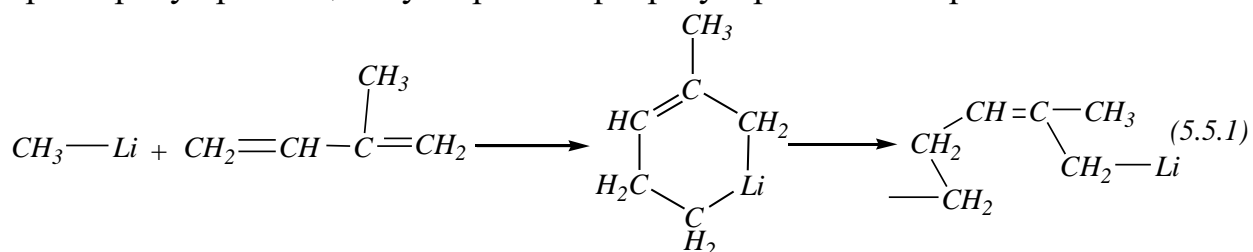
### Зміст лекції

#### Розділ 5. Йонно-координаційна полімеризація.

##### 5.1. Координаційна полімеризація і стереорегулярні полімери

Координаційна полімеризація є окремим випадком іонної полімеризації з деякими особливостями, що зумовлюють одержання стереорегулярних полімерів, які мають практичну цінність.

Під час такої полімеризації утворюється циклічний двоцентровий проміжний комплекс, що має вигляд чотиричленного (вінільні мономери) або шестичленного кільця (дієнові). У результаті мономер, що приєднується, має просторову орієнтацію і утворює стереорегулярний полімер.

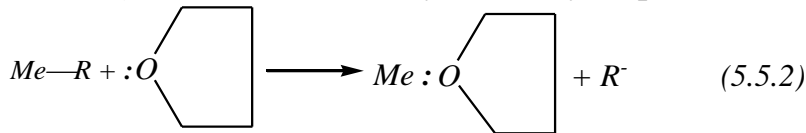


Li-органічні сполуки й неполярні розчинники (бензол, гексан) сприяють утворенню поліізопрену, близького за будовою до натурального каучуку (латекси з 1,4-цисструктурою):

а) на характер протікання полімеризації сильно впливає ступінь поляризації зв'язку С—Ме, який знижується зі зменшенням іонного радіуса в ряді лужних металів від К до Li. Ще менший ступінь поляризації у Mg-органічних сполук,

які є високоефективними каталізаторами одержання стереорегулярних полімерів метилметакрилату, ВХ, НАК та ін.;

б) ступінь поляризації зв'язку С–Ме можна різко збільшити, якщо додати в реакційне середовище електродонорні розчинники (тетрагідрофуран, діоксан). Це може навіть зумовити утворення іонних пар.



У такому разі полімеризація буде проходити як звичайна аніонна, а не координаційна.

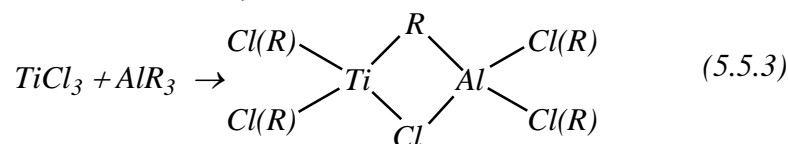
Наведені схеми полімеризації є дещо ідеалізовані, оскільки в реальному процесі реакції аніонної і координаційної полімеризація конкурують між собою. Ступінь кожного процесу регулюється природою середовища, каталізаторами, температурою.

Особливе місце серед каталізаторів координаційної полімеризації займають комплексні каталізатори Циглера–Натта, що отримали назву стереоспецифічних, оскільки вони дають стереорегулярні полімери.

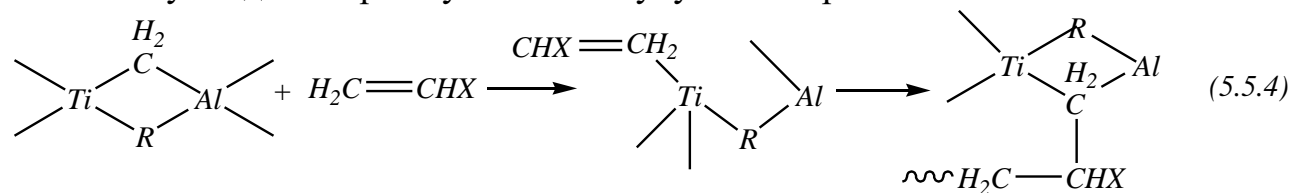
Ці каталізатори готують із двох компонентів:

- 1 – забезпечує координацію;
- 2 – забезпечує ріст полімерного ланцюга.

Каталізатори Ц–Н одержують з металоорганічних сполук або гідридів Na, Li, Ba, Al, до яких додають сполуки металів IV–VII груп періодичної системи: Ti, V, Cr, тобто елементи з незаповненою електронами проміжною оболонкою.[6] Ці елементи повинні бути в ступені окислення, меншому за максимальний, тобто повинні виявляти основні властивості ( $VCl_2$ ,  $TiCl_3$ ).

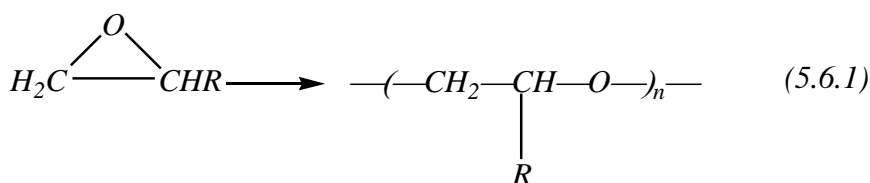


Така сполука здатна орієнтувати молекулу мономера.

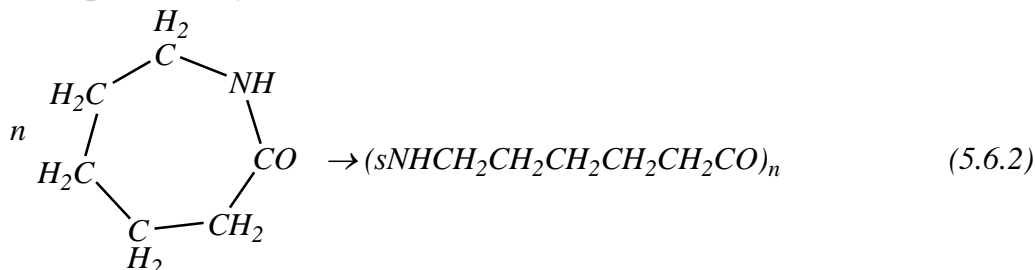


## 5.6. Полімеризація з розкриттям циклу

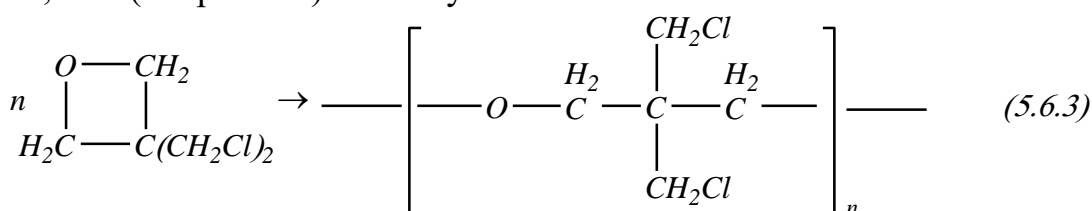
Крім розглянутих вище методів полімеризації й поліконденсації, існує ще спосіб одержання полімерів, який має велике значення останніми роками. Це – полімеризація з розкриттям циклу, тобто полімеризація циклічних мономерів, таких як циклічні ефіри, ацеталі, складні ефіри, амідні й силосани. Процес із розкриттям циклу становить промисловий інтерес, часто включаючи полімеризацію оксидів етилену й пропілену ( $R = -H$  і  $-CH_3$  відповідно).



ε-капролактаму



і 3,3-біс(хлорметил)оксетану



(Для чотиричленного циклічного ефіру, замість назви “оксетан”, може бути застосований термін оксациклобутан). Назви таких полімерів, звичайно, базуються на назві вихідного мономера, наприклад, поліоксіетилен, поліоксипропілен, полі-ε-капролактаму і полі-3,3-біс(хлорметил) оксетан. Полімери, отримані полімеризацією з розкриттям циклу, класифікують як конденсаційні полімери на підставі того, що в їх полімерному ланцюзі є функціональні групи: ефірні й амідні.

Різноманітні циклічні мономери були успішно заполімеризовані з розкриттям циклу. Крім тих класів мономерів, що були перераховані вище, сюди належать циклічні аміни, сульфідні, полісульфідні і навіть циклоалкани. Легкість полімеризації даного циклічного мономера залежить від активності функціональної групи в циклі, від використаного каталізатора й від розміру циклу. Хоча всі три фактори обговорюються протягом усього розділу, доцільно розглянути тут вплив розміру кільця. Вплив розміру циклу на здатність мономера до полімеризації, як правило, залежить від певних факторів. Зміна активності циклічних мономерів як функція розміру циклу протилежна залежності для здатності до циклізації. Здатність до полімеризації висока для циклів, що містять 3, 4, а також 7–11 членів, і мала для п'яти- й шестичленних циклів. У сучасній практиці полімеризація з розкриттям циклу переважно обмежується мономерами, що містять менше 9 членів унаслідок недостатньої активності циклічних мономерів великого розміру.

**Механізм і кінетика полімеризації.** Полімеризація з розкриттям циклу була ініційована як іонними каталізаторами, так і каталізаторами, що являють собою молекулярні частки. Ініціювання призводить до розкриття циклу з утворенням ініціюючої частки  $M^*$ , що може бути як іоном, так і нейтральною молекулою залежно від каталізатора.

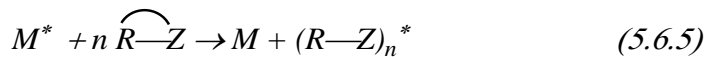
Це можна в загальному вигляді подати так:



де  $Z$  – функціональна група мономера,

$C$  – іонний або молекулярний ініціатор.

До іонної полімеризації з розкриттям циклу належать полімеризація, ініційована такими каталізаторами, як:  $\text{Na}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  і  $\text{BF}_3$ . Основним каталізатором молекулярного типу є вода. Іонні ініціатори, звичайно, активніші, ніж молекулярні. Так, лише більш активні циклічні мономери здатні до полімеризації під впливом ініціаторів молекулярного типу. Більшість мономерів вимагає застосування більш сильних іонних ініціаторів. Іонна полімеризація з розкриттям циклу має багато загального (наприклад, вплив розчинника й протиіона) зі звичайною іонною полімеризацією. Ініціююча частка  $M^*$  росте за рахунок послідовного приєднання з розкриттям циклу багатьох мономерних молекул:



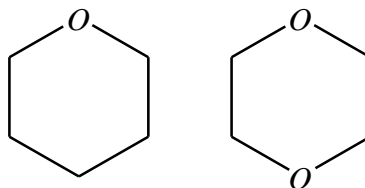
Природа процесу росту ланцюга в полімеризації з розкриттям циклу має поверхневу подібність із цим процесом під час ланцюгової полімеризації. Тільки мономер приєднується до зростаючого ланцюга на стадії росту. Частинки, більші за мономер, не реагують зі зростаючими ланцюгами. Однак полімеризації з розкриттям циклу можуть бути властиві риси як звичайної полімеризації, так і поліконденсації або обох разом. Віднесення полімеризації з розкриттям циклу до ланцюгового або східчастого процесу може бути зроблено двома шляхами. Перший шлях – це експериментальне спостереження кінетичних закономірностей, що описують полімеризацію, другий шлях – дослідження розподілу високомолекулярного полімеру, що утвориться в часі. Остання характеристика є основною, що відрізняє полімеризацію від поліконденсації. Під час полімеризації полімер з високою молекулярною масою утворюється протягом усієї реакції на противагу повільному збільшенню молекулярної маси в результаті поліконденсації. Більшість (але не всі) процесів полімеризації з розкриттям циклу протікає як східчаста полімеризація, в якій молекулярна маса полімеру збільшується поступово протягом усього процесу. Високомолекулярний полімер утвориться лише на пізніх стадіях реакції.

Незалежно від того, протікає полімеризація з розкриттям циклу за ланцюговим або східчастим механізмом, її кінетика може підкорятися рівнянням, подібним до рівнянь як для звичайної полімеризації, так і для поліконденсації. Багато процесів полімеризації з розкриттям циклу ускладнено наявністю рівноваги полімеризація – деполімеризація. Різні випадки будуть проілюстровані в цьому розділі під час детального розгляду кінетики деяких типових процесів полімеризації з розкриттям циклу.

### 5.7. Циклічні ефіри

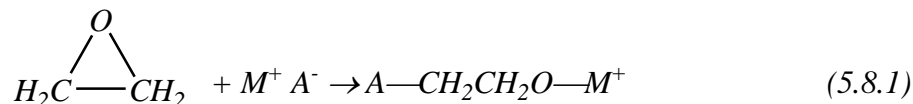
Ефірні зв'язки вирізняються великою міцністю і, відповідно до класифікації Льюїса, мають основний характер. У результаті полімеризація з розкриттям циклу може бути ініційована лише катіонними частками. Епоксиди (тричленні оксиди) є винятком з цього правила. Епоксиди полімеризуються під впливом як аніонних, так і катіонних ініціаторів завдяки високому ступеню напруженості в маленькому тричленному циклі. Ініціювання полімеризації циклічних ефірів молекулярними частками невідоме, внаслідок малої активності ефірного зв'язку.

Полімеризація простих циклічних ефірів (тобто ефірів, що містять один ефірний зв'язок) практично обмежена полімеризацією ефірів із 3-, 4- і 5-членними циклами. Вивчення циклічних ефірів більшого розміру проводили на прикладі циклічних ацеталей. Активність циклічних ефірів різного розміру підтримується згідно з передбачуваним порядком. Циклічні ефіри, що містять менше 5 або більше 6 членів, полімеризуються відносно легко. П'ятичленні циклічні ефіри полімеризуються сутужніше. Заміщені п'ятичленні циклічні ефіри й ацеталі звичайно неактивні, наприклад, 2-метилтетрагідрофуран не полімеризується. Вплив замісників на збільшення стійкості й зменшення активності циклічних з'єднань добре відомий. Шестичленні циклічні ефіри, такі як тетрагідропіран (I) і 1,4-діоксан (II)

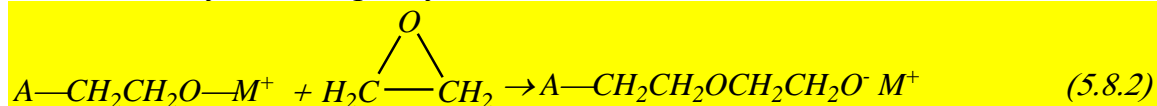


зовсім неактивні. Полімеризація не протікає в широкому інтервалі досліджених умов реакції.

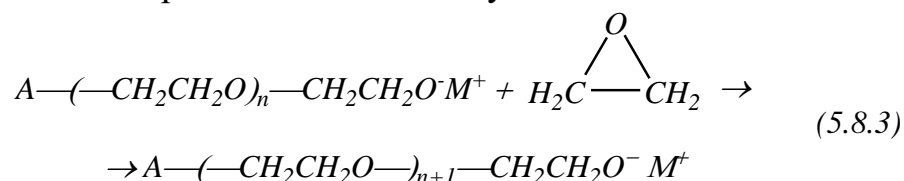
**Аніонна полімеризація епоксидів.** Аніонна полімеризація епоксидів, таких як оксиди етилену й пропілену, може бути ініційована гідроксидами, алкоксидами, оксидами металів, металоорганічними з'єднаннями й іншими підставами. Так, полімеризація оксиду етилену за участі каталізатора  $M^+A^-$  включає стадію ініціювання,



за якою слідує стадія росту ланцюга.



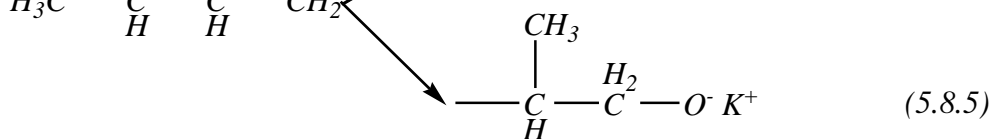
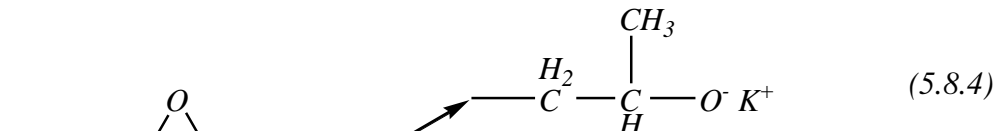
Останню реакцію в загальному вигляді можна подати так:



Часто під час полімеризації епоксидів процес має характеристики полімеризації з утворенням живучих полімерів, у результаті якої не відбувається обриву ланцюга під час відсутності спеціально доданих агентів.[5]

Полімеризація несиметричного епоксиду, такого як оксид пропілену, допускає можливість двох різних місць в епоксидному циклі (атоми вуглецю 1

і 2) для нуклеофільної реакції з розкриттям циклу. У такому разі можливе утворення двох зростаючих часток залежно від місця протікання реакції.



Хоча з першого погляду може здатися, що структура полімеру, яка утвориться при цьому, буде різною, але це не так. Структура полімеру однакова в обох випадках, за винятком незначної різниці в кінцевих групах. Однак дослідження каталітичного приєднання невеликих молекул, таких як вода й спирти, до епоксидного кільця (з утворенням гліколей або ефіроспиртів відповідно) вказують на те, що внаслідок менших стеричних утруднень атака йде майже винятково на вуглець 2 (рівн. 5.8.5).

Аніонна полімеризація епоксидів, звичайно, є східчастою полімеризацією, під час якої молекулярна маса полімеру наростає повільно в міру його утворення. Але вирази для швидкості й ступеня полімеризації дивно схожі на ці ж вирази для процесу утворення живучих полімерів. Так, швидкість полімеризації оксиду етилену, що каталізується метилатом натрію, може бути подана так:

$$R_p = \frac{-d[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]}{dt} = k_p[\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]. \quad (1)$$

Однак з розгляду відносних швидкостей реакцій ініціювання й росту ланцюга випливає, що не всі процеси аніонної полімеризації епоксидів протікають східчасто. Полімеризація оксиду пропілену, каталізована їдким калієм, є, як встановлено, ланцюговою реакцією. Молекулярна маса полімеру, що утвориться, залишається практично постійною протягом усієї реакції. У цьому випадку реакція ускладнюється тим, що є, очевидно, поверхневою, тобто протікає на поверхні гідроксиду калію.

Коли молекулярна маса полімеру повільно підвищується в міру протікання процесу, ступінь полімеризації в момент часу може бути представлений відношенням концентрації прореагованого мономера до початкової концентрації каталізатора, тобто

$$\bar{X}_n = \frac{[C_2H_4O]_0 - [C_2H_4O]_t}{[CH_3O^-Na^+]_0} \quad (2)$$

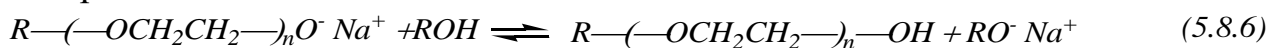
або у загальному вигляді:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]}, \quad (3)$$

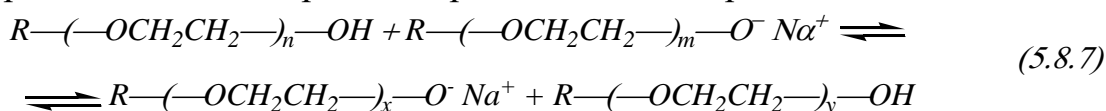
де нуль в індексі позначає початкові концентрації,  $[C]$  – концентрація каталізатора.

### Реакції обміну

Багато процесів полімеризації епоксидів, такі як реакції, що каталізуються алкоголями та гідроксидами, проводяться в присутності спирту (звичайно, того, алкоголю якого використовується). Спирт застосовують для одержання гомогенної системи шляхом розчинення каталізатора. За цих умов можлива обмінна реакція між зростаючим ланцюгом і спиртом:



Подібні реакції обміну можливі також між тими, що знову утворилися у рівнянні 13 полімерним спиртом та іншими зростаючими ланцюгами:



де  $(n + m) = (x + y)$ .

Ці реакції обміну, еквівалентні реакціям передачі ланцюга, будуть зменшувати молекулярну масу полімеру. Ступінь полімеризації, в такому разі, буде визначатися рівнянням

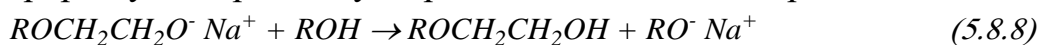
$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0 + [ROH]_0}, \quad (4)$$

тому що кожен молекулу спирту можна вважати відповідною частці каталізатора, що забезпечує утворення зростаючих ланцюгів.

Кілька відмінних кінетичних ситуацій може виникнути у зв'язку з відносними швидкостями реакцій ініціювання, обміну й росту ланцюга. Якщо швидкість ініціювання значно більша від швидкості росту, то ініціювання закінчується, в основному, перш ніж почнеться ріст ланцюга, і полімеризація протікає відповідно до рівняння 10 аж до її завершення. Усі полімерні ланцюги починають рости, у той же час молекулярно-масовий розподіл є дуже вузьким, як і в разі реакції утворення живучих полімерів. Однак якщо швидкість ініціювання мала, то деякі ланцюги починають рости, у той час як інші ще не ініційовані. Полімеризація протікає з початковим періодом, під час якого швидкість реакції збільшується в міру перетворення каталізатора в зростаючі частки, а потім стає постійною. Молекулярно-масовий розподіл розширюється, тому що ланцюги ростуть протягом різних проміжків часу. Вплив реакції обміну залежить від відносної кислотності доданого й полімерного спиртів. Реакція обміну протікає протягом усієї полімеризації, якщо кислотність цих двох спиртів приблизно однакова. Швидкість полімеризації за

таких умов не змінюється, у той час як ступінь полімеризації зменшується, а молекулярно-масовий розподіл стає ширшим.

Якщо ж доданий спирт ROH більш кислий, ніж полімерний, то він весь прореагує з першими утвореними частками, які зростають,

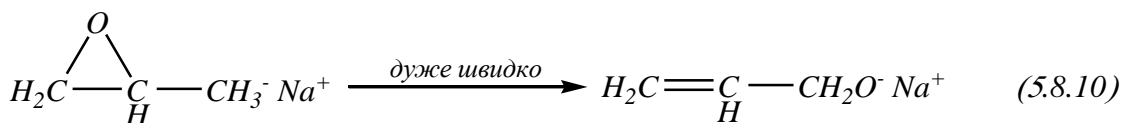
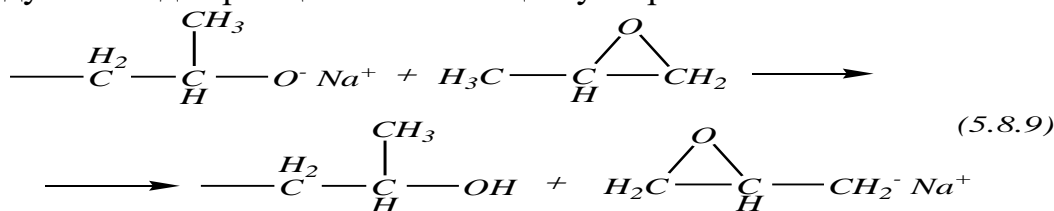


перш ніж почнеться реакція полімеризації. Молекулярно-масовий розподіл буде в такому разі вузьким, так само, як під час відсутності спирту. Різниця полягає в тому, що невелика кількість мономера перетворюється в спирт ROCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Початкова швидкість полімеризації буде, ймовірно, зменшуватися, тому що реініціювання за допомогою RO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, звичайно, відбувається повільно внаслідок відносно високої кислотності ROH. Швидкість полімеризації буде зростати й потім стане постійною, коли весь спирт вступить у реакцію обміну (рівн. 5.8.8).

Якщо спирт ROH менш кислий, ніж полімерний спирт, на швидкості полімеризації це не позначається. Обмін іде на останніх стадіях полімеризації, супроводжуючись розширенням молекулярно-масового розподілу.

#### **Передача ланцюга на мономер**

Під час полімеризації епоксидів переважають полімери низької молекулярної маси: звичайно, менше 5000 і рідко – 10000. Причиною цього обмеження є відносно низька активність епоксидного кільця стосовно росту ланцюга під час аніонної полімеризації і наявність небажаної реакції передачі ланцюга на мономер. Останнє особливо важливе у заміщених оксидах етилену, таких як оксид пропілену. Реакція передачі ланцюга включає відщеплення водню від алкільного замісника в епоксидному циклі й подальше дуже швидко розщеплення кільця з утворенням аніона алілового ефіру.



Математична обробка даних про вплив реакції передачі ланцюга на мономер, на ступінь полімеризації трохи відрізняється від раніше описаної для випадку передачі ланцюга в радикальній та іонній полімеризації. Коли реакція обміну протікає дуже швидко (рівн. 13), швидкість зникнення мономера може бути представлена сумою швидкостей реакцій росту й передачі ланцюга.

### **5.3. Властивості стереорегулярних полімерів**

Значення стереорегулярності полімерів. Для практичного використання багатьох полімерів їхня геометрична будова-ізомерія відіграє важливу роль. Властивості полімерів багато в чому змінюються в разі переходу від невпорядкованих до впорядкованих структур і залежать також від типу впорядкованості структури (синдіотактична або ізотактична, цис- або транс-).



Упорядковані полімери найбільше відрізняються від невпорядкованих фізичними властивостями. Це викликає особливий інтерес, коли йде мова про полімери, упорядкованість яких зумовлена оптичною ізомерією. На властивості полімерів оптична ізомерія робить значно більший вплив, ніж на властивості низькомолекулярних сполук. Низькомолекулярні оптичні ізомери відрізняються один від одного тільки напрямком обертання площини поляризованого світла й біологічною активністю.

Вплив регулярності в полімерах на їх властивості зумовлений кристалізацією полімерів різних структур. Атактичні полімери – аморфні (некристалічні), м'які матеріали з дуже низькою механічною міцністю. Відповідні ж ізо- й синдіотактичні полімери є, як правило, висококристалічними речовинами. Упорядковані структури можуть упаковуватися в кристалічну структуру, а невпорядковані – ні. Кристалічність зумовлює високу механічну міцність полімеру, підвищену хімічну стійкість, стійкість до дії розчинників і впливає на інші властивості полімеру. Першим прикладом практичного використання стереорегулярних полімерів є поліпропілен. Атактичний поліпропілен не має практичного застосування, тоді як ізотактичний поліпропілен, що характеризується високою температурою плавлення, міцністю, кристалічністю, знаходить усе більш і більш широке застосування в пластмасах і волокнах.

У даний час практичного значення набувають ізотактичні полі-4-метилпентен-1 і полібутен-1. На відміну від ізотактичних полімерів, вивчених досить докладно, синдіотактичні полімери досліджені значно менше. Це зумовлено порівняльною простотою одержання ізотактичних полімерів, тоді як відомо значно менше методів і реакцій утворення синдіотактичних полімерів. Винятком з цього правила є синдіотактичний поліпропілен, ряд властивостей якого вивчено. Синдіотактичний поліпропілен, як і ізотактичний, легко кристалізується, але, на відміну від останнього, має трохи більш низьку щільність, більш низьку (на 20°C) температуру плавлення, краще розчинний у сірчаному ефірі й вуглеводнях.

Геометрична ізомерія 1,4-полідієнів-1,3 зумовлює різку розбіжність у властивостях цис- і трансізомерів. У табл. 6.2. наведені температури плавлення й склування стереорегулярних цис- і транс-1,4-полібутадієну і 1,4-поліізопрену. Подібно тому, як це має місце в низькомолекулярних сполуках, зокрема бутен-2, трансполімери мають більш високі  $T_{ск}$  і  $T_{пл}$ , ніж відповідні цисполімери. Це пояснюється більшою симетричністю й більш щільним упакуванням трансполімерів. Розбіжність у фізичних характеристиках цис- і трансполімерів зумовлюють істотні відмінності в їхніх властивостях. За температур, вищих від температури плавлення, цис- і транс-1,4-поліізопрени є каучуками, за більш низьких температур – пластиками, тому цис-1,4-поліізопрен у звичайних умовах застосовується як еластомер, на відміну від транс-1,4-поліізопрену, що має значно більш високу температуру плавлення (табл. 6.2.). Заслуговує на увагу той факт, що в природі 1,4-поліізопрен зустрічається в цис- і трансформі.

Таблиця 6.2.

## Температури плавлення й склування деяких 1,4-полідієнів

Полімер	Ізомер	Тск, °С	Тпл, °С
1,4-Полібутадиєн	цис-	-108	1
	транс-	-18	141
1,4-поліізопрен	цис-	-73	14
	транс-	-53	65

У каучуку дерева гевея більше 98% подвійних зв'язків у цисформі. Каучук, що добувається з інших дерев (головним чином у Центральній Америці і Малайзії), дає гутаперчу або балату, що є переважно трансізомером.

### Целюлоза й амілоза

Стереохімія впливає на властивості ізомерних природних полісахаридів – целюлози й крохмалю (рис. 6.4). Вони є полімерами глюкози, ланки якої зв'язані в них глюкозидними зв'язками за атомами вуглецю 1 і 4. Їхня структура аналогічна структурам, зображеним на мал. 6.4, різниця лише в тому, що шестичленні цикли глюкози показані у формі крісла (форма крісла відповідає дійсній конформації шестичленних кілець, тоді як площинна структура насправді не існує). Ці полісахариди відрізняються тільки конфігурацією при вуглеці 1. Унаслідок цього в повторюваній ланці целюлози утримуються два залишки глюкози, тоді як у ланці крохмалю – тільки один. Відповідно до номенклатури, що використовують у стереорегулярних полімерах, целюлоза має трєодисиндіотактичну структуру, а крохмаль є еритродіізотактичним полімером. За номенклатурою, що застосовують у хімії вуглеводів, целюлоза складається з D-глюкопіранозних ланцюгів, зв'язаних β-глюкозидними зв'язками в положеннях 1,4, а крохмаль – з D-глюкопіранозних ланцюгів, зв'язаних α-глюкозидними зв'язками в положеннях 1,4. У целюлозі зв'язок 1,4-транс-диекваторіальний, а в крохмалі – цисекваторіально-аксіальний. Завдяки такій структурі целюлоза є більш висококристалічним полімером, ніж крохмаль.

Порівняно з крохмалем целюлоза має більш високу механічну міцність, низьку розчинність і підвищену стійкість до гідролізу. Це зумовлює використання целюлози як конструкційного матеріалу природою (у рослинах) і людиною. Хоча крохмаль і не застосовують як конструкційний матеріал, він виконує важливу функцію як складний елемент харчування рослин і тварин. Застосування крохмалю для цієї мети засноване на його легкій гідролізації, зумовленій особливостями його структури.

#### 6.4. Аналіз стереорегулярності

Для оцінки стереорегулярності або тактичності полімерів застосовуються різні методи. Часто критерієм стереорегулярності полімеру є його ступінь кристалічності.

Тотожність кристалічності й тактичності досить обґрунтована, хоча кількісно ці поняття не завжди рівноцінні. У кристалічну частину полімеру можуть входити не всі стереорегулярні макромолекули. Здатність до кристалізації деяких коротких стереорегулярних ланцюгів може бути досить знижена. У ряді випадків не піддаються визначенню таким методом короткі

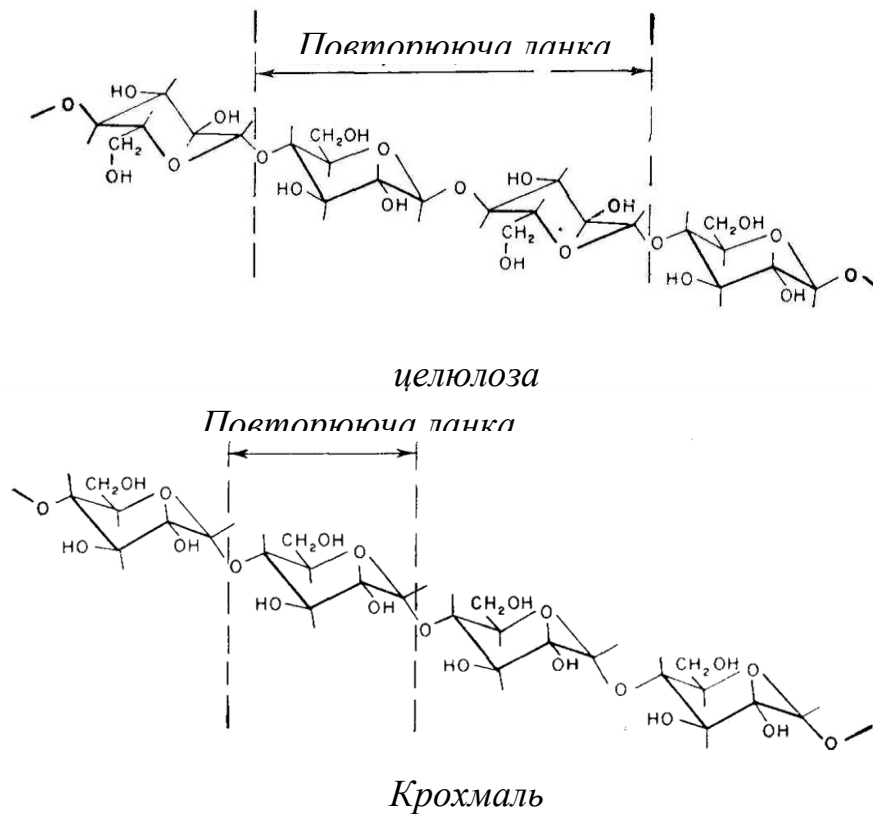


Рис. 6.4 Структури целюлози й крохмалю

стереорегулярні сегменти в масі атактичного полімеру. Разом з тим короткі атактичні сегменти в тактичному ланцюзі можуть бути прийняті за ізотактичні ділянки. Полімери, що містять ділянки з різним типом тактичності, називаються стереоблок-полімерами, якщо такі сегменти мають достатню довжину. Найбільш вдалим аналітичним способом оцінки тактичності є методи, що дозволяють визначити конфігурацію. З них найкращі результати, особливо під час дослідження продуктів полімеризації дієнів-1,3, дає метод інфрачервоної спектроскопії. У різних продуктах полімеризації (1,2-, 3,4-, цис-1,4; транс-1,4) подвійні зв'язки по-різному заміщені, що призводить до різних смуг поглинання в ІЧ-спектрах. При цьому стає можлива пряма кількісна оцінка різних стереоізомерів. За допомогою ІЧ-спектроскопії можна аналізувати також тактичність полімерів, зумовлену оптичною ізомерією, однак часто таким методом замість тактичності визначається кристалічність. У полімерах найкращі результати дає застосування методу ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) [10, 12].

### Оцінка тактичності

Для характеристики ступеня синдіотактичності або ізотактичності застосовують, як правило, два способи. Один з них, запропонований Натта, –

це діадна тактичність, зумовлена як частка сусідніх мономерних ланок (діад) з ізотактичним або синдіотактичним взаємним розташуванням. Схематичне зображення ізотактичних і синдіотактичних діад наведено нижче:

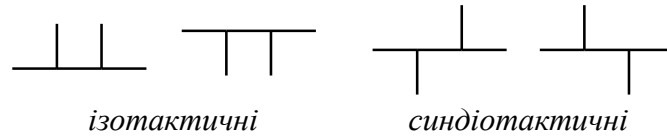


рис.6.5. Схематичне зображення тактичності структур ВМС (Натта)

Горизонтальними лініями позначені сегменти полімерного ланцюга, а кожна вертикальна лінія відображає конфігурацію з центра стеричної ізомерії в тактичності ланці. Частки ізотактичних і синдіотактичних діад позначають символами *i* та *s* відповідно (необхідно мати на увазі, що в літературі для позначення діадної тактичності застосовують також символи *I* та *S*).

Інше визначення тактичності, запропоноване Бовеєм і Тирсом, засноване на тріадній тактичності. Відповідно до нього ізотактичну, синдіотактичну й гетеротактичну тріади зображують так:

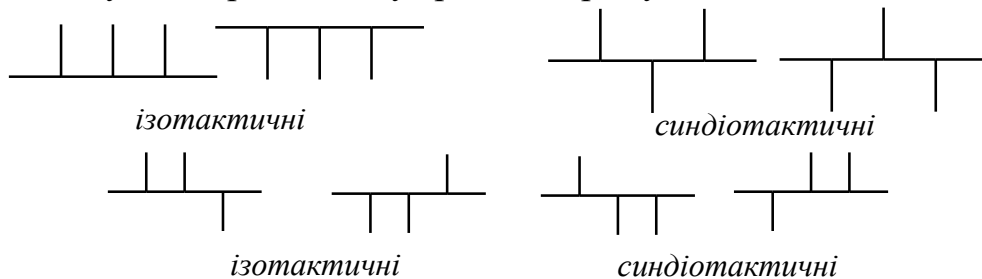


рис.6.6. Схематичне зображення тактичності структур ВМС(Бовеєм)

Ці тріади позначають *I*, *S* і *H* відповідно. При цьому діадні частки *I* та *S* не завжди тотожні тріадним часткам *I* та *S*, але між ними може бути взаємний зв'язок. За визначенням діадні й тріадні фракції в сумі повинні давати одиницю:

$$i + s = 1 \quad (5)$$

$$I + S + H = 1. \quad (6)$$

Комбінуючи рівняння (5) і (6), одержимо:

$$i = I + 1/2H \quad (7)$$

$$s = S + 1/2H. \quad (8)$$

Можливість визначення діадною або тріадною тактичністю методом ЯМР залежить від природи полімеру й чутливості ЯМР-спектрографа. Прилади більш високої чутливості дозволяють аналізувати тактичність не тільки діад і тріад, але й більш довгих послідовностей. Так, за допомогою ЯМР високого розрішення, була недавно оцінена тактичність поліметилметакрилату.

Зрозуміло, що за допомогою визначення будь-яких двох тріадних фракцій можна, скориставшись рівняннями (8.10) – (8.13), цілком охарактеризувати і тріадні, і діадні структури в полімері. Визначивши ж тільки одні діадні фракції, не можна оцінити тріадну структуру.

Атактичну структуру має полімер, у якому  $i = s = 0,5$ , причому розподіл діад у полімері має статистичний характер. Під час статистичного розподілу виконуються співвідношення

$$\begin{aligned} I &= i^2, \\ S &= s^2, \\ H &= 2is, \end{aligned} \quad (14)$$

причому в атактичного полімеру  $I = 0,25$ ,  $S = 0,25$ ,  $H = 0,50$ . Суто ізотактичний полімер має  $i = I = 1$  і зовсім нестатистичний розподіл, тобто всі діади й тріади розташовуються ізотактично. Відповідно, цілком синдіотактичний полімер характеризується  $s = S = 1$ . У нестатистичному розподілі з  $i \neq s \neq 0,5$  ( $I \neq S \neq 0,25$ ) має місце різний ступінь синдіотактичності або ізотактичності. Ізотактичність переважає, коли  $i > 0,5$ , а синдіотактичність –  $s > 0,5$ . Такі полімери можна зарахувати до статистичних тактичних співполімерів у тому змісті, що їх можна розглядати як статистичні співполімери ізотактичних і синдіотактичних діад або тріад.

Якщо розподіл діад або тріад уже не можна вважати суто статистичним, а це ближче до впорядкованого, полімер стає тактичним стереоблок-полімером, у якому різні ділянки полімерних ланцюгів містять у достатній для кристалізації кількості ізотактичні або синдіотактичні діади, зв'язані між собою. Такі полімерні ланцюги містять синдіотактичні або ізотактичні блоки, зв'язані із сегментами, атактичність яких може бути достатня для кристалізації.

### Висновки

1. Координаційна полімеризація є окремим випадком іонної полімеризації з деякими особливостями, що зумовлюють одержання стереорегулярних полімерів, які мають практичну цінність.
2. Під час такої полімеризації утворюється циклічний двоцентровий проміжний комплекс, що має вигляд чотиричленного (вінільні мономери) або шестичленного кільця (дієнові).
3. Здатність до полімеризації висока для циклів, що містять 3, 4, а також 7–11 членів, і мала для п'яти- й шестичленних циклів. У сучасній практиці полімеризація з розкриттям циклу переважно обмежується мономерами, що містять менше 9 членів унаслідок недостатньої активності циклічних мономерів великого розміру.
4. Циклічні ефіри, що містять менше 5 або більше 6 членів, полімеризуються відносно легко. П'ятичленні циклічні ефіри полімеризуються сутужніше. Заміщені п'ятичленні циклічні ефіри й ацеталі звичайно неактивні, наприклад, 2-метилтетрагідрофуран не полімеризується.
5. Під час полімеризації епоксидів переважають полімери низької молекулярної маси: звичайно, менше 5000 і рідко – 10000. Причиною цього обмеження є відносно низька активність епоксидного кільця стосовно росту ланцюга під час аніонної полімеризації і наявність небажаної реакції передачі ланцюга на мономер.

### Рекомендована література

#### Базова

1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС, навчальний посібник, рекомендовано МОН України, Івано-Франківськ: Видав. «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. –291 с., ISBN 966-640-164-9. II доповнене видання. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008р.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
3. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
4. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.
5. Ю.П.Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія та технологія полімерів, підручник. — Львів.: Бескид Біт, 2006 – 496 с.
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія високомолекулярних сполук, підручник. — Львів, Видав. у-ту «Львівівська політехніка», 2008 – 460 с.
7. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
8. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і мелаїноформальдегідні олігомери.//навчальний посібник. 2008 р. -156с. кафедра ОАХ, Вид. ВДВ .ПНУ, Івано-Франківськ.
9. Курта С.А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

#### Допоміжна

10. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш.,2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
11. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Львов, 1988. -22 с.
12. Курганський В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — Львов, 1984. -16с.
13. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
14. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
15. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк.

арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. №85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

16. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. №85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

### **Завдання для самоконтролю**

**Питання 1.** Координаційна полімеризація. Вплив середовища й полімеризація зв'язку R-Me на координаційну полімеризацію. Каталізатори Циглера–Натта.

**Питання 2.** Конформаційна ізомерія і конформація макромолекули. Внутрішньомолекулярне обертання й гнучкість макромолекул. Поворотні ізомери й гнучкість ланцюгів.

**Питання 3.** Розщеплення ланцюгів під впливом хімічних, фізичних і механічних чинників.

**Питання 4.** Полімеризація з розкриттям циклу циклотетраоксиметилену.

**Питання 5.** Здійснити перетворення: етан–капролактам–капрон.

**Питання 6.** Заполімеризуйте полієфіри прості, полієфіри складні, поліацеталі.