

КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
Лекція №6

Тема 6. Поліконденсаційний метод синтезу та властивості полімерів.

Мета: представити сучасні теорії хімічної будови високомолекулярних органічних речовин, отриманих поліконденсаційним способом, їх реакційної здатності, промислових і лабораторних методів синтезу і властивостей основних класів поліконденсаційних високомолекулярних сполук, їх взаємних перетворень і використання, найважливіших представників в галузях науки і техніки, і в побуті;

План:

- Поліконденсаційний метод синтезу полімерів. Типи реакцій поліконденсації. Основні розбіжності полімеризаційних і поліконденсаційних процесів.
- Вплив стехіометрії, монофункціональних домішок і побічних реакцій на молекулярну масу продуктів поліконденсації і утворення сітчастих структур.
- Рівновагова і нерівновагова (оборотна і необоротна) поліконденсація.
- Приклади важливих поліконденсаційних реакцій. Проведення поліконденсації в розплаві, розчині і на межі розділу фаз. Синтез і властивості блок- і привитих сополімерів. Методи синтезу. Прививка макромолекул на поверхню твердих тіл.
- Кінетика і механізм поліконденсації. Реакції циклізації при лінійній поліконденсації. Регулювання молекулярної маси полімеру. Молекулярно-масовий розподіл у лінійній поліконденсації.
- Синтез полієфірів, поліамідів, поліуретанів, полісилоксанів методом поліконденсації. Тривимірна поліконденсація. Стереоізомери.

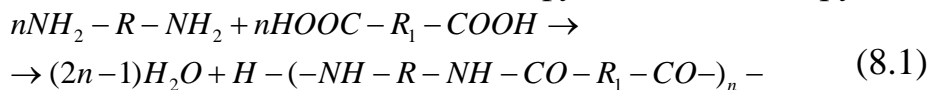
Зміст лекції

РОЗДІЛ 6. Поліконденсаційний метод синтезу та властивості полімерів.

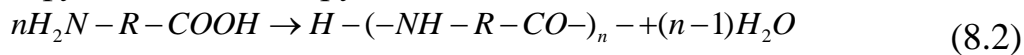
Для синтезу полімерів поліконденсацією можуть використовуватись різні хімічні реакції: естерифікація, амідкування, ароматичне заміщення, утворення уретанів та інші. Поліконденсація відбувається в результаті взаємодії двох різних функціональних груп. Поліфункціональний мономер – мономер з двома або більше функціональними групами (гліколь, гліцерин, пентаеритрит).

За характером мономерів поліконденсацію ділять на два типи:

а) реакції з використанням двох різних поліфункціональних мономерів, кожен з яких містить тільки один тип біфункціональних груп

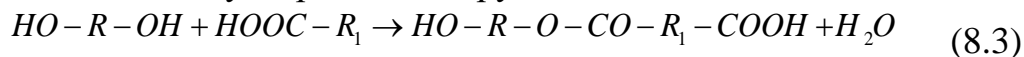


б) реакції з участю одного мономера, що містить обидва типи біфункціональних груп

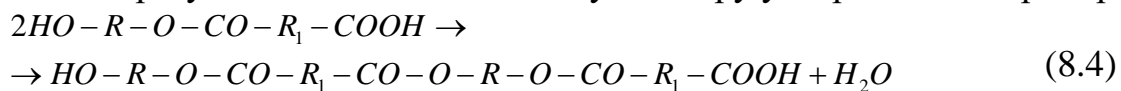


Під час поліконденсації відбувається повільне, поступове наростання ММ полімеру. Як приклад розглянемо синтез складного полімеру з діолу й дикарбонової кислоти:

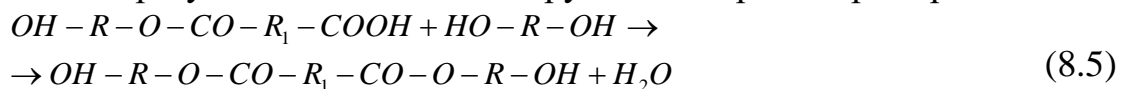
1-ша стадія – утворення димеру:



У результаті взаємодії 2 молекул димеру утворюється тетрамер:



У результаті взаємодії димеру з мономером – тример:



Тетрамер і тример можуть реагувати між собою з мономером чи димером.

Поліконденсація, таким чином, іде ступінчасто, причому ММ полімеру безперервно збільшується. Особливість поліконденсації полягає в ранньому зникненні мономера, задовго до утворення полімеру достатньо високої ММ. У більшості процесів поліконденсації залишається менше 1% вихідного мономера ще до моменту утворення полімеру з 10 мономерних одиниць.

Швидкістю поліконденсації є сума швидкостей реакцій між молекулами різних розмірів, тобто сумою швидкостей таких реакцій:

мономер + мономер → димер

димер + мономер → тример

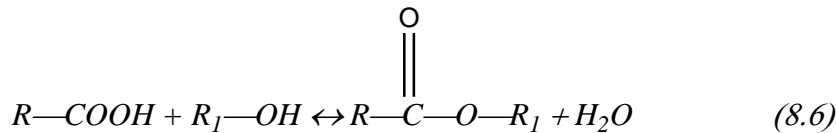
димер + димер → тетрамер

тример + димер → пентамер

тетрамер + мономер → пентамер

тетрамер + димер → гексамер.

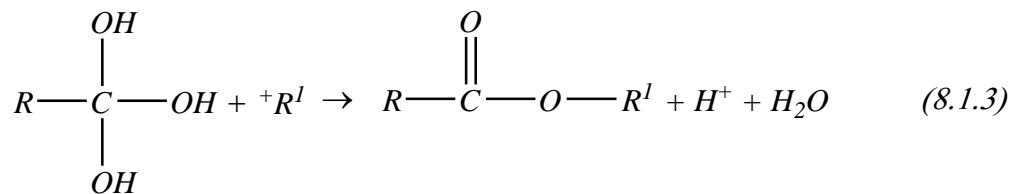
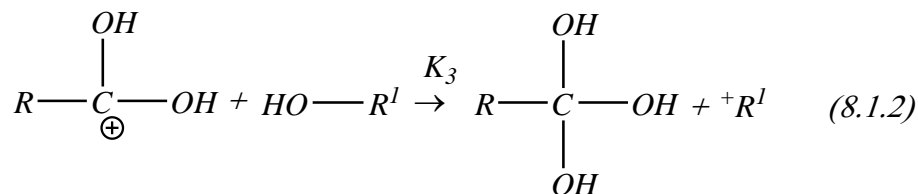
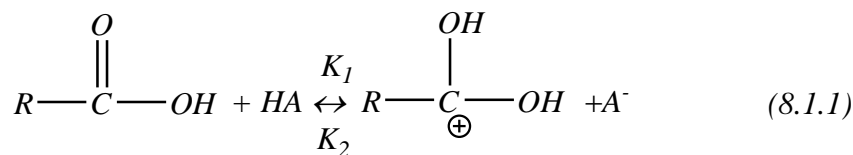
Під час поліконденсації можна зупинити реакцію охолодженням на будь-якій стадії й виділити проміжні продукти. Теоретично ріст макромолекули припиняється тільки тоді, коли прореагують усі функціональні групи всіх мономерів і проміжних продуктів й утвориться одна велетенська макромолекула. Практично поліконденсат складається з досить великого числа молекул, які відрізняються одна від одної за ступенем полімеризації. Це пояснюється в першу чергу тим, що звичайна поліконденсація є реакцією зворотною:



Крім того, зі збільшенням ММ збільшуються й просторові затруднення для поліконденсації. Тому поліконденсація не доходить до кінця. Ступінь вичерпання функціональних груп – повнота або глибина поліконденсації. Вона залежить перш за все від ретельності видалення з реакційного середовища низькомолекулярних продуктів поліконденсації.[13]

6.1. Кінетика й механізм поліконденсації

Розглянемо як приклад поліконденсації поліетерифікацію дикарбонової кислоти й діолів. Етерифікація – добре вивчений процес, що каталізується кислотами.



Поліконденсація – процес рівноважний. На практиці для одержання більшої ММ стараються зсунути рівновагу вправо, наприклад видаленням води, що дає право користуватись для розрахунку кінетики поліетерифікації рівняннями незворотних реакцій (реакції K_4 і K_6 відсутні).

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = V = K_3 [C^+(OH)_2] [OH],$$

$[C^+(OH)_2]$ – визначити неможливо.

V – швидкість поліконденсації.

$[C^+(OH)_2]$ – визначають із формули для константи рівноваги реакції протонування.

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C^+(OH)_2][A^-]}{[COOH][HA]}, \quad [C^+(OH)_2] = \frac{K_1[COOH][HA]}{K_2[A^-]}$$

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{K_1 K_3 [COOH][HA][OH]}{K_2 [A^-]}, \quad \text{враховуючи, що } K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{K_1 K_3}{K_2 K_{\text{HA}}} [\text{COOH}][\text{H}^+][\text{OH}]$$
 – швидкість поліконденсації, реакція 3 порядку

$$\frac{K_1 K_3}{K_2 K_{\text{HA}}} = K$$
 – ефективність поліконденсації.

Для самокаталітичної реакції роль кислоти НА виконують карбоксильні групи, тому

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = K[\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

Реакція третього порядку з другим порядком по карбоновій кислоті. Оскільки беруть еквімолярні співвідношення COOH і OH, то $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$, тоді

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = K[\text{COOH}]^3$$

ММ Поліконденсаційного полімеру

З практичного погляду ММ має першочергове значення, тому що полімери певної ММ (>5000...10000) набувають необхідних міцнісних характеристик. Тому важливо знати зміну ММ у процесі синтезу. За умови стехіометричного співвідношення діолів і дикарбонової кислоти кількість непрореагованих карбоксильних груп N дорівнює загальному числу молекул, які є в системі в момент часу t , оскільки у всіх полімерних молекулах на одному кінці –COOH, а на другому –OH; кожна молекула кислоти має дві карбоксильні групи, а діол – не має.

$$\bar{X} = \frac{N_0}{N} = \frac{[M]_0}{[M]}$$

де \bar{X} – середній ступінь поліконденсації,

N_0 – число молекул у вихідній суміші,

N – число молекул у момент часу t ,

p – ступінь завершеності реакції – частка гідроксильних або карбоксильних груп, які прореагували в момент часу t ,

M – концентрація мономера.

$[M] = [M]_0 - [M]_0 p = M_0(1-p)$, де $[M]$ – концентрація –COOH- або –OH-груп у момент часу t .

p можна визначити простим титруванням –COOH-групи:

$$\bar{X} = \frac{[M]_0}{[M]_0(1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

Це рівняння зв'язує ступінь поліконденсації (довжину ланцюга) і ступінь її закінченості. Його першим 1936 року запропонував Каруерс.

Характеристики поліконденсаційних систем

Першочергове значення в поліконденсації має стехіометричне співвідношення мономерів і їх кількості. Для регулювання ММ процес ведуть у присутності певних кількостей монофункціональних речовин або в надлишку одного з мономерів.

Або

$$\frac{-d[M]}{dt} = k[M]^3; \int \frac{-dM}{[M]^3} = \int k dt,$$

де $[M]$ – концентрація $-\text{COOH}$ -, або $-\text{OH}$ -,
 $2kt = [M]^{-2}$.

Не будемо далі заглиблюватись у математичні визначення, оскільки вже видно, що зміна концентрації функціональної групи $[M]$ і час зв'язані між собою: $[M] = f(\sqrt{t})$, тобто зміна ММ і ступеня поліконденсації в часі проходять довго.

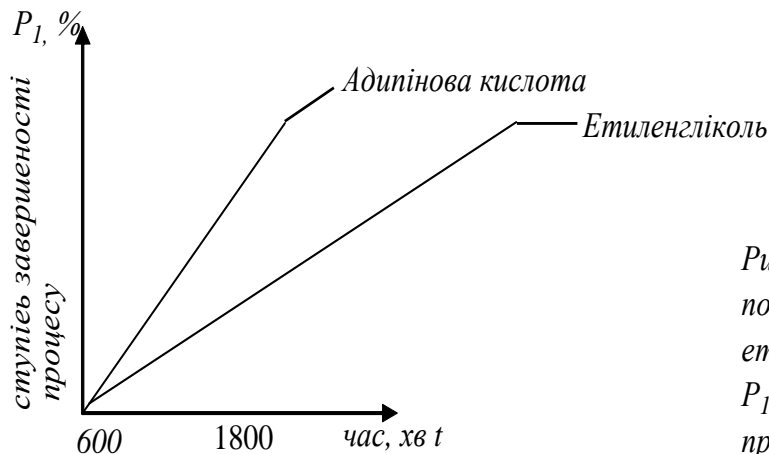


Рис. 8.1 Кінетичні прямі самокаталізу поліконденсації адипінової кислоти й етиленгліколю при 166°C
 P_1 --частка функціональної групи, що прореагувала.

Процеси поліконденсації йдуть повільно, і для одержання великої ММ реакцію потрібно проводити довго.

Більшість реакцій поліконденсації йде повільно за звичайних температур. Тому для прискорення досягнення найбільшого ступеня полімеризації підвищують температуру до $150\text{--}200^\circ\text{C}$.

Для максимального зміщення рівноваги поліконденсаційного процесу вправо примусово видаляють НМС за допомогою температури, продувки інертним газом, вакуумом.

Підвищення функціональності мономерів збільшує загальну кількість реагуючих груп і сприяє збільшенню ММ полімеру. Тому легше одержати полімер з високою ММ із фталевого ангідриду й гліцерину, ніж із фталевого ангідриду й гліколю.

Контроль реакції поліконденсації за температурою не складає труднощів, оскільки це малоекзотермічний процес (тепловий ефект $\approx 8\text{--}10$ ккал/моль) і в'язкість системи невелика, що дозволяє одержувати невеликі степені поліконденсації.

Окремі випадки поліконденсації

Тривимірна поліконденсація – поліконденсація мономерів, що мають більше 2 функціональних груп. Це призводить до утворення тривимірної або розгалуженої полімерної молекули. У граничному випадку – це єдина нескінченна тривимірна молекула.

Утворення таких сітчастих частин виражається в тому, що через певний час після початку реакції відбувається часткове розділення реакційної маси на дві частини: нерозчинний гель і розчинний золь, який можна відділити

екстракцією розчинниками. Цей момент називають точкою гелеутворення. У точці гелеутворення ММч. невелика, ММм. прямує до нескінченності. Після досягнення точки гелеутворення кількість золю швидко зменшується внаслідок переходу його в гель. В'язка реакційна маса перетворюється спочатку в еластичний матеріал, а потім у твердий неплавкий і нерозчинний продукт.

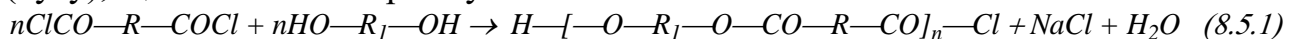
У практичному застосуванні тривимірної поліконденсації розрізняють три стадії процесу:

- у реакційній масі переважають лінійні макромолекули;
- початок утворення сітки – полімер нерозчинний, але м'який і еластичний;
- утворення твердого нерозчинного й неплавкого, зшитого полімеру.

Учиняють так: припиняють процес на 1-й або на 2-й стадії. Потім, уже в процесі формування готового виробу під дією температури, каталізатора або додаткового введення мономера, відновлюють процес і третю стадію здійснюють безпосередньо в процесі формування готового виробу. Одержують термостійкі вироби, які стійкі і до агресивних середовищ, і до розчинників. Під час поліконденсації виділяються такі речовини: NH_3 , NH_4^+ , CH_2O .

У технології ВМС полімери ділять на термореактивні (здатні переходити в результаті нагрівання в неплавкі нерозчинні матеріали) і термопластичні (здатні повторно формуватися під дією температури). Більшість поліконденсаційних ВМС – термореактопласти.

Нерівномірна поліконденсація – швидка поліконденсація, якщо мономерами служать хлорангідриди (ангідриди) полікарбонових кислот і поліфункціональні сполуки з рухомими атомами водню (діаміни, гліколи). Високої швидкості й незворотності таких реакцій досягають введенням основи (лугу), що миттєво нейтралізує HCl .

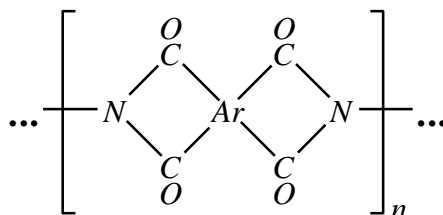


У зв'язку з цим поліконденсація часто відбувається в дифузійній області, тобто швидкість реакції лімітується дифузійними процесами, що протікають повільніше від самої реакції. Швидко нерівноважну поліконденсацію можна проводити на поверхні розділу фаз в емульсії, розчині, продуванням (барботуванням) хлорангідриду (фосгену) через водний розчин другого мономера. На поверхні розділу моментально утворюється плівка, після чого реакція загальмовується. Якщо безперервно відганяти плівку, реакція буде продовжуватись до вичерпання мономера.

У результаті сушіння реакційної суміші одержимо полімер у вигляді порошку, а в результаті передавлювання струменя розчину одного компонента в розчин другого – у вигляді волокна. Подібний процес синтезу полімеру з одночасним формуванням є методом хімічного формування.

Цей метод міжфазної нерівноважної поліконденсації дозволяє одержувати полімери, які неможливо одержати традиційно, наприклад термостійкі волоконні матеріали (температура плавлення більше 300°C), полііміди.

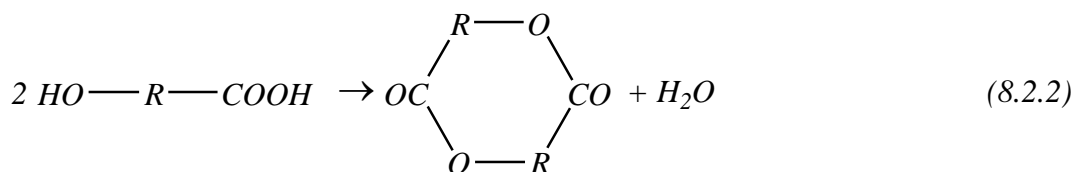
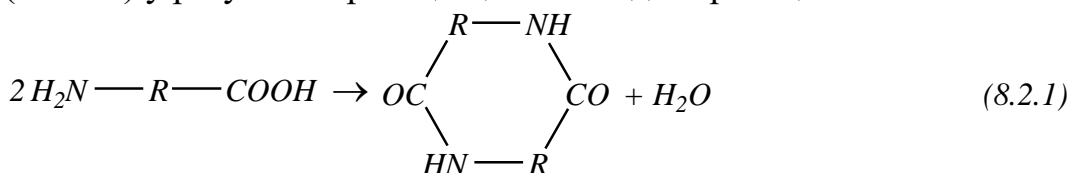
Матеріали на основі поліімідів можуть працювати в інтервалі від -200°C до $+400^{\circ}\text{C}$.



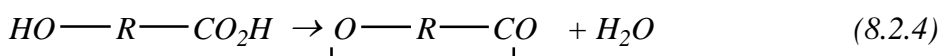
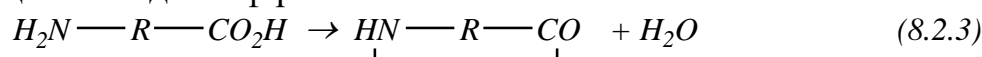
6.2. Реакції циклізації під час лінійній поліконденсації

Можливі реакції циклізації

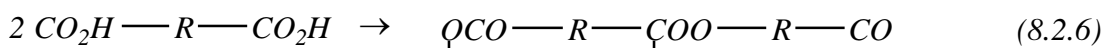
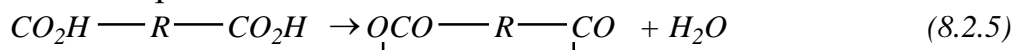
Утворення лінійних полімерів поліконденсацією поліфункціональних мономерів супроводжується в ряді випадків побічними реакціями циклізації. Утворення кілець можливе під час реакції і за типом А – У, і за типом А – А плюс У – В. Так, вихідні речовини типу А – У, наприклад аміно- або оксикислоти, можуть утворювати циклічний амід (лактам) або складний ефір (лактон) у результаті реакції циклічної димеризації.



або шляхом прямої внутрімолекулярної циклізації мономерів, з утворенням циклоамідів і ефірів.



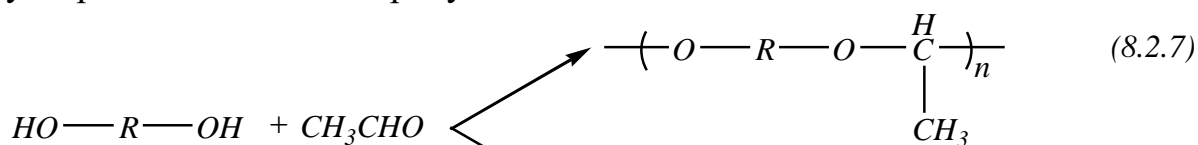
В аналогічні реакції можуть вступати реагенти типу А – А, з утворенням циклоангідридів кислот.



Однак багато реагентів типу А – А містять такі функціональні групи, що не можуть реагувати між собою під час поліконденсації. Так, наприклад, практично виключена можливість циклізації за рахунок реакції між двома гідроксильними групами діолів або аміногрупами діамінів.

Утворення циклічних продуктів може мати місце також у результаті циклічної димеризації реагентів типу А – А і В – В. У результаті реакції між

діолами й ацетальдегідом, наприклад, може поряд з лінійним полімером утворитися циклічний продукт.



Термодинамічний і кінетичний підхід

Від можливого розміру кільця, а також від кінетики й термодинаміки його утворення залежить те, чи може конкурувати циклоутворення з реакцією лінійної поліконденсації. Із суми різних даних складається уявлення про відносну легкість протікання циклізації або лінійної поліконденсації. Дані одержують прямими дослідженнями за участю біфункціональних мономерів у реакціях циклізації (рівн. 8.2.1–8.2.8), під час вивчення полімеризації з розкриттям циклу або за допомогою даних за теплою згоряння циклічних сполук.

Спочатку розглянемо термодинамічну стійкість різних циклічних сполук, що відрізняються розмірами. Добре уявлення про вплив розміру циклу на його термодинамічну стійкість можна одержати з визначення теплот згоряння різних циклоалканів. Порівняння теплот згоряння на одну метиленову групу в таких циклічних сполуках і лінійних алканах дає загальну оцінку термодинамічної стійкості циклів різних розмірів. Різниця між теплотами згоряння на метиленову групу циклоалканів і n-алкану показує, що термодинамічна стійкість зменшується зі збільшенням напруги кільця. Напруга для 3- і 4-членних кілець дуже велика й різко зменшується в разі переходу до 5-, 6- і 7-членних циклів, знову збільшується для 8–11-членних циклів, а потім знову зменшується під час переходу до циклів великих розмірів.

Розрізняють два типи напруг у циклах: кутову напругу і напругу відштовхування за наявності замісників. Цикли, що складаються з менш ніж п'яти атомів, сильно напружені внаслідок високої кутової напруги, а саме великих перекичувань їхніх валентних кутів від нормального тетраедричного кута. У п'ятичленних циклах і кільцях більшого розміру перекичування валентних кутів відсутні, тому що такі кільця можуть існувати довго.

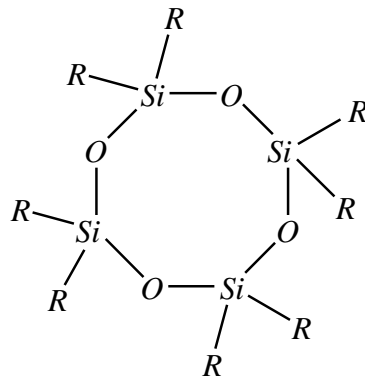
Інші фактори

Звичайно, поліконденсацію проводять за високих концентрацій вихідних речовин, що сприяють утворенню лінійного продукту. Циклізація – мономолекулярна (внутрімолекулярна) реакція, у той час як лінійна поліконденсація – це бімолекулярна (міжмолекулярна) реакція. Зі збільшенням концентрації вихідних речовин швидкість останньої зростає значно швидше, ніж швидкість першої реакції. Таким чином, фактор концентрації реагентів накладається на розглянуті вище кінетичний і термодинамічний фактори, сприятливо впливаючи на протікання лінійної поліконденсації. Саме цим пояснюється відсутність у реальних

поліконденсаційних системах кілець з кількістю членів більше 12: циклізація практично не йде, коли в результаті поліконденсації можливе утворення шести- або семичленних кілець. Іншою обставиною, якою можна скористатися для зсуву рівноваги в бік лінійної поліконденсації, є неможливість у визначених умовах перетворення лінійних структур у циклічні й навпаки. Це дозволяє зрушити рівновагу між двома структурами в бік утворення лінійного полімеру.

Цікаво те, що циклізація практично цілком виключає лінійну реакцію, якщо можливе утворення п'ятичленних циклів. Як правило, така циклізація йде з більшою швидкістю, ніж лінійна поліконденсація інших вихідних речовин, де відсутня циклізація. Однак причини такої поведінки незрозумілі (п'ятичленні цикли, що раніше вважалися зовсім інертними, деколи полімеризуються з розкриттям циклу).

Вище мова йшла переважно про цикли, що містять вуглець, вуглець і кисень, вуглець і азот. Співвідношення між циклізацією і лінійною поліконденсацією може бути й іншим у разі переходу до циклів, що складаються з інших елементів. Так у випадку силіконів, що можуть утворювати кільця, які складаються з атомів кремнію, які чергуються, і кисню, наприклад, цикли з кількістю членів менше восьми досить напружені через великий розмір атома кремнію,



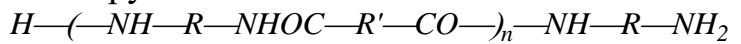
більшу довжину зв'язку Si – O і великий валентний кут Si – O – Si. Оптимальним розміром кільця в такому разі є восьмичленний цикл, хоча, судячи з кінетичного фактора, ця перевага не цілком однозначна. Утворенню великих кілець перешкоджають ті ж фактори, про які говорилося вище.

6.3. Регулювання молекулярної маси поліконденсаційного полімеру

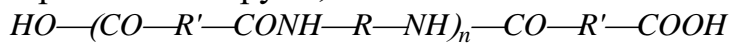
Проблема регулювання молекулярної маси під час поліконденсації має два найбільш важливі аспекти. У результаті синтезу полімерів, як правило, потрібно одержати полімер досить визначеної молекулярної маси, тому що властивості полімеру сильно залежать від цього параметра. Однаково небажані полімери з більшою і меншою молекулярною масою, ніж заданий, оскільки ступінь полімеризації є функцією тривалості реакції. Полімер із заданою молекулярною масою можна одержати, обриваючи реакцію на визначеному її етапі (наприклад, шляхом охолодження). Однак отриманий таким способом полімер не стійкий тому, що повторне нагрівання може

призводити до зміни його молекулярної маси в результаті взаємодії функціональних кінцевих груп.

Щоб уникнути цього, реакцію часто проводять за невеликого надлишку одного з компонентів (наприклад, діолу або дикарбонової кислоти). Тоді реакція йде до повного вичерпання одного з реагентів і на кінцях ланцюгів будуть функціональні групи одного “сорту” – групи мономера, взятого в надлишку. Подальша поліконденсація стає неможливою, і полімер стабільний до змін молекулярної ваги. Так, за надлишку діаміну в реакції поліконденсації діаміну й дикарбонової кислоти утвориться поліамід з кінцевими аміногрупами:



Проведення реакції з надлишком кислоти призводить до аналогічного результату; поліамід (VIII) у такому разі містить на кінцях ланцюгів карбоксильні групи,



які не можуть вступати в подальшу поліконденсацію через вичерпання вихідного діаміну.

Молекулярну масу полімеру можна регулювати шляхом проведення реакції в присутності невеликих добавок монофункціонального мономера. Так, для одержання поліамідів заданої і стабільної молекулярної маси в реакції застосовується оцтова або лауринова кислота. Контроль і обмеження молекулярної маси полімеру монофункціональними добавками заснований на тому, що під час їхньої взаємодії зі зростаючим полімерним ланцюгом на кінцях ланцюгів відсутні функціональні групи, тобто виключається можливість подальшої реакції. Так, у результаті використання в реакції бензойної кислоти виходить поліамід з кінцевими фенільними групами:



6.4. Молекулярно-масовий розподіл у лінійній поліконденсації

У результаті полімеризації або поліконденсації утвориться суміш макромолекул різної молекулярної маси. У теоретичному й практичному відношенні цікаво обговорити розподіл за молекулярною масою в разі поліконденсації. Флорі одержав молекулярно-масовий розподіл (ММР), використовуючи статистичний підхід і ґрунтуючись на положенні про відсутність залежності реакційної здатності функціональної групи від розміру молекули. Нижче розглянута теорія Флорі, застосована до поліконденсації за типом А–У, А–А і В–В.

Розподіл за розмірами молекул

Розглянемо ймовірність існування полімерної молекули, що містить x структурних одиниць. Це еквівалентне ймовірності існування молекули з $(x - 1)$ прореагованими групами А і однією непрореагованою групою А. Ймовірність того, що група А прореагувала під час t , визначається як ступінь завершеності реакції p . Ймовірністю того, що $(x - 1)$ груп А прореагували, є

добуток $(x - 1)$ окремих імовірностей, або p^{x-1} . Імовірність того, що група А не прореагує, складає $(1 - p)$. Тоді імовірність N_x існування даної молекули з x структурними ланками дорівнює:

$$\underline{N_x} = p^{x-1}(1-p). \quad (9)$$

Оскільки N_x відповідає мольній або чисельній частці x -мерів (тобто молекул з x -структурними одиницями) у полімерній суміші, можна записати

$$N_x = N p^{x-1}(1-p),$$

де N – це загальне число полімерних молекул, а N_x – число x -мерів. Якщо загальна кількість структурних одиниць у вихідній системі дорівнює N_0 , то:

$$N = N_0(1-p) \text{ і}$$

$$N_x = N_0(1-p)^2 p^{x-1}.$$

Зневажаючи масу кінцевих груп, масова частка (вагова частка молекул, що містять x -структурних одиниць) дорівнює $w_x = xN_x/N_0$ і рівняння 11 можна переписати так:

$$w_x = x(1-p)^2 p^{x-1}. \quad (2.48) \quad (12)$$

Вирази 10 і 12 дають числовий і масовий розподіл за молекулярною масою в лінійній поліконденсації за ступеня X .

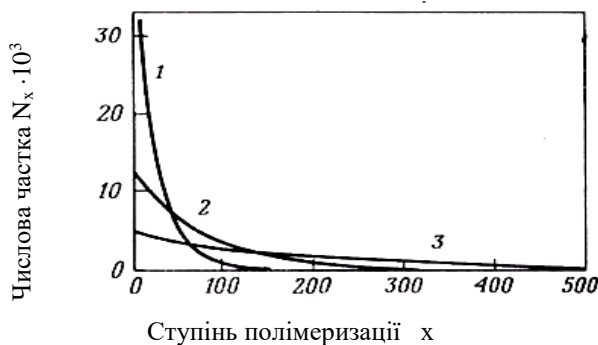


Рис. 8.2. Розподіл макромолекул за числом у разі лінійної поліконденсації [28].

1) $p = 0,9600$; 2) $p = 0,9875$;
3) $p = 0,9950$.

Ці розподіли звичайно називають найбільш імовірними або розподілами за Флорі. Криві обох функцій розподілу для декількох величин p наведені на рис. 8.2 і 8.3. З цих даних видно, що число

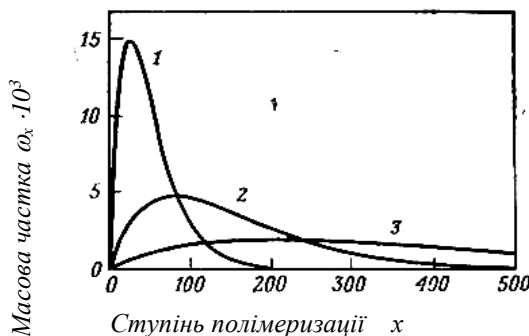


Рис. 8.3. Розподіл макромолекул за масою для лінійної поліконденсації [28].

1) $p = 0,9600$; 2) $p = 0,9875$;
3) $p = 0,9950$.

мономерних молекул на будь-якій стадії реакції значно перевищує число будь-яких інших полімерних молекул у системі. Хоча число мономерних молекул зменшується в процесі протікання реакції, вони все одно складають найбільшу

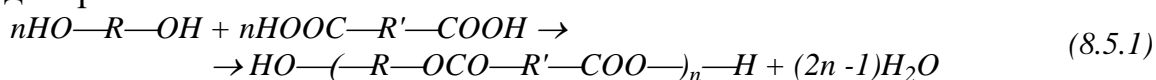
фракцію. Інша картина характерна для масового розподілу за молекулярною масою. Тут масова частка молекул, що мають низьку молекулярну масу, зменшується у результаті реакції макромолекули з високою молекулярною масою за максимуму, що на рис. 8.3.

Під час поліконденсації для одержання того самого полімеру можуть бути використані різні вихідні речовини. Хімія реакцій, що лежать в основі синтезу різних поліконденсаційних полімерів, розглянута в ряді монографій. Вибір того або іншого реагента для одержання даного полімеру залежить від ряду факторів. До них належать доступність, легкість очищення й фізико-хімічні властивості.

Можливість одержання високомолекулярного полімеру в результаті поліконденсації залежить від константи її рівноваги. Якщо вона не дуже велика, то успіх багато в чому визначається тим, наскільки легко можна змістити рівновагу в бік утворення полімеру аж до завершення реакції. Поряд із легкістю одержання й підтримки стехіометричного співвідношення вихідних речовин це є важливою обставиною, яку треба мати на увазі в разі одержання поліконденсаційних полімерів. У кожному конкретному випадку шляхи для рішення зазначених проблем можуть бути різні. Потрібно тільки правильно проаналізувати всі особливості даної поліконденсаційної системи. Розглянемо деякі реакції поліконденсації, щоб стало більш зрозумілим, як для одержання високомолекулярних полімерів треба регулювати різні параметри процесу.[14]

8.5. Синтез поліефірів, поліамідів, поліуретанів, полісилоксанів методом поліконденсації

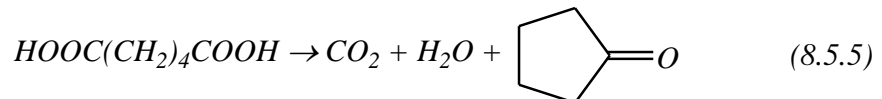
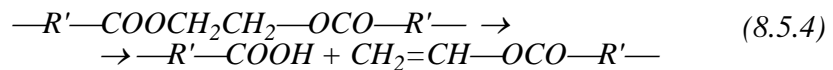
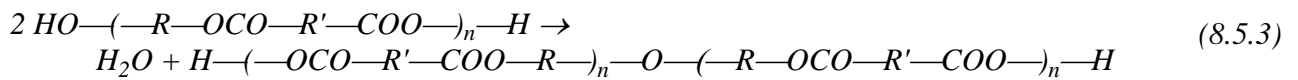
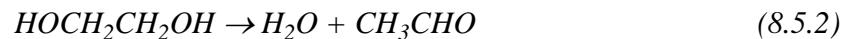
Складні поліефіри можна одержувати прямою етерифікацією діолу дикарбоною кислотою



Оскільки поліетерифікація, як і багато реакцій поліконденсації, є рівноважною реакцією, для досягнення високих ступенів завершеності реакції й одержання полімерів високої молекулярної маси необхідно безупинно видаляти воду зі сфери реакції. Щоб уникнути небажаних побічних реакцій, потрібно ретельно підтримувати температурний режим реакції. До таких шкідливих побічних реакцій належать дегідратація діолу з утворенням ненасичених подвійних зв'язків або простих ефірів і піроліз складних ефірів, наприклад(реак.8.5.2-8.5.5).

Поліконденсація каталізується протодонорними кислотами або кислотами Льюїса, поряд із ними застосовуються також каталізатори основного типу, наприклад ацетат кальцію, триоксид сурми й тетралкоксиди титану. Каталізатори основного характеру застосовуються під час проведення реакції за більш високих температур, щоб уникнути небажаних побічних реакцій. Складні поліефіри можна одержувати також модифікованою реакцією

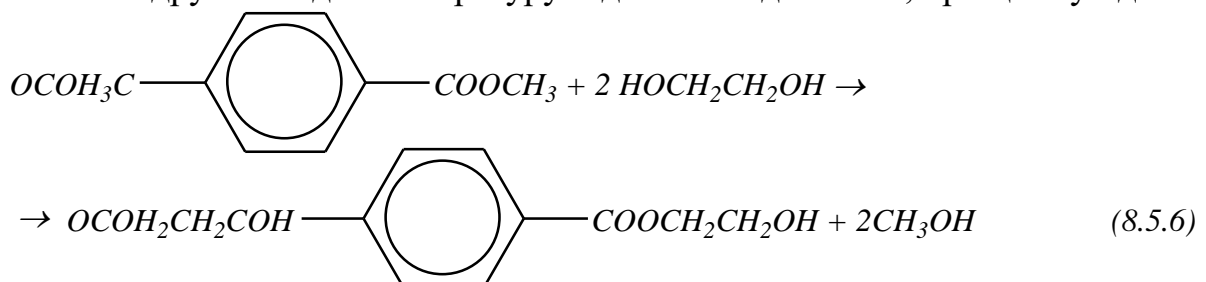
Шоттена–Баумана, що полягає у взаємодії хлорангідридів дикарбонових кислот і діолів.



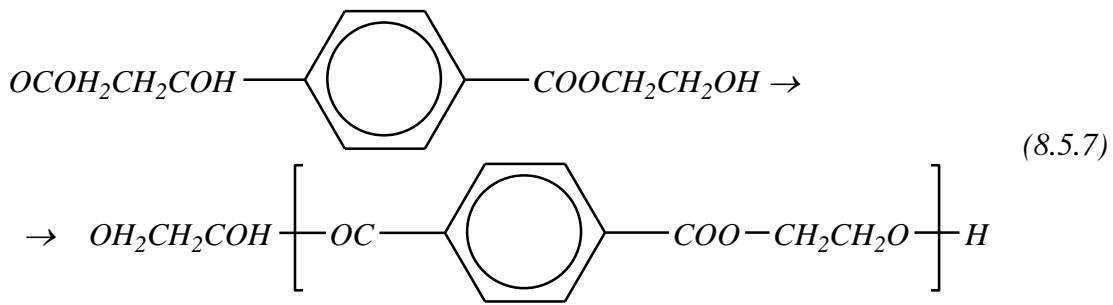
Застосування реакції Шоттена–Баумана в міжфазній поліконденсації і для одержання полікарбонатів розглядається в інших розділах. Деякі складні поліефіри одержують етерифікацією циклічних ангідридів, наприклад фталевого ангідриду або малеїнового ангідриду з багатоатомними спиртами або фенолами.

Поліетилентерефталат. Частіше складні поліефіри в промисловості одержують реакцією ефірного обміну. Ця реакція, як правило, іде швидше ніж пряма поліестерифікація за участі дикарбонової кислоти й може бути використана тоді, коли дикарбонова кислота погано розчинна або важко очищається. Як каталізатори поліконденсації використовуються різні слабкі кислоти. Поліетилентерефталат одержують із диметилтерефталату й етиленгліколю двостадійною реакцією ефірного обміну (цей полімер може бути відомий читачам під торговельною назвою лавсан, майлар або дакрон). Перша стадія полягає в реакції ефірного обміну з утворенням як основного продукту біс-(2-оксіетил) терефталату, так і невеликих кількостей димеру, тримеру й тетрамеру. Реакцію проводять за 105°C із безперервним відгоном метанолу, що виділяється.

На другій стадії температуру піднімають до 260°C, при цьому йде



поліконденсація з виділенням етиленгліколю, що видаляють у вакуумі або пропусканням через реакційну суміш інертного газу

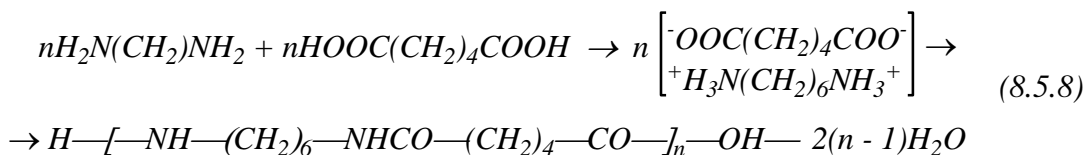


Для одержання полімеру з високою молекулярною масою необхідне, можливо, більш повне видалення етиленгліколю, що викликано рівноважним характером процесу. Якби не віддалявся етиленгліколь, то рівновага наставала би за низького ступеня завершеності реакції ($p < 0,7$) і отриманий продукт мав би малу молекулярну масу. Характерна риса реакції ефірного обміну – відсутність необхідності дотримання стехіометричного співвідношення вихідних речовин на початку поліконденсації. Стехіометрична рівновага настає на останніх етапах другої стадії процесу.

Кінетика рівноважної поліконденсації. Хоча, як правило, рівноважна поліконденсація, наприклад вищерозглянута реакція ефірного обміну, проводиться в нерівноважних умовах, цікаво розглянути кінетику поліконденсації, що проводиться в умовах, сприятливих для встановлення рівноваги.

Поліаміди

Закономірності утворення поліамідів відрізняються від простих і складних поліефірів. Хоча до утворення поліамідів ведуть різні реакції, одержують їх, зазвичай, прямим амідуюванням дикарбонових кислот і діамінів або самоконденсацією амінокислот. Для синтезу поліамідів застосовується також полімеризація з розкриттям циклу лактамів. Найбільш важливим представником класу поліамідів є полігексаметиленадипінамід, який одержують на основі гексаметилендіаміну й адипінової кислоти. Для стехіометричного співвідношення вихідних речовин попередньо одержують 1:1 сіль адипінової кислоти й діаміну, що часто називають найлоною сіллю. Поліконденсацію проводять шляхом нагрівання водної суспензії, яка містить 60–80% солі, за температури приблизно 200 °С в автоклаві під тиском близько 15 атм ($14,7 \cdot 10^5$ Па):



Поліамідування, на відміну від поліетерифікації, іде добре й без каталізатора. Крім того, під час амідуювання рівновагу сильно зрушено в бік утворення полімеру, що також відрізняє процес від поліетерифікації. Тому в разі амідуювання аж до заключної стадії не піклуються про зрушення рівноваги в бік полімеру. Реакцію ведуть під тиском у автоклаві до досягнення приблизно 80–90% ступеня довершеності реакції без видалення води, що виділяється під час реакції. І тільки потім температуру піднімають до 270–

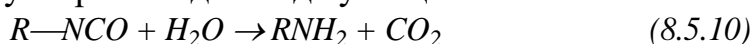
300°C та шляхом безперервного відводу пари доводять реакцію до кінця. На ранніх стадіях процесу реакція протікає в розчині, а заключний етап являє собою поліконденсацію в розплаві, тому що поліконденсацію ведуть за температури, яка перевищує температуру плавлення поліаміду.

Поліуретани

Синтез поліуретанів має свої специфічні особливості. Під час реакції

$$nHO-R-OH + nOCN-R'-NCO \rightarrow HO-(R-OCNH-R'-NHCO-O)_{n-1}-R-OCNH-R'-NCO \quad (8.5.9)$$

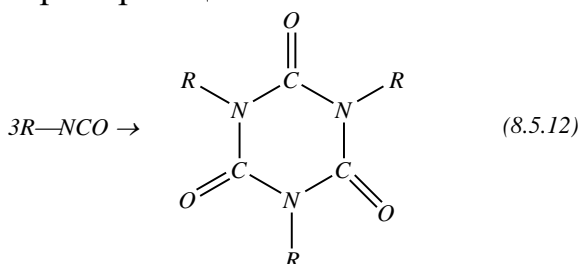
можливі різні побічні процеси, зумовлені високою реакційною здатністю ізоціанатної групи стосовно різних реагентів, у тому числі води, амінів, фенолів і карбонових кислот. Так, у результаті взаємодії води з ізоціанатами утвориться діоксид вуглецю й амін:



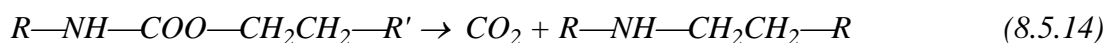
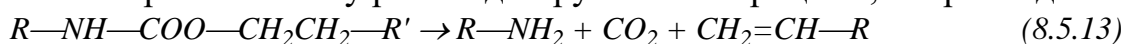
Серед інших можливих побічних реакцій варто назвати димеризацію ізоціанатів до карбодимідів



і тримеризацію



Через такі побічні реакції важко підтримувати еквімолярне співвідношення вихідних речовин – діізоціанату й діолу. Тому реакцію часто ведуть у присутності невеликого надлишку діізоціанату, що покриває його участь у побічних реакціях. Зазначені побічні реакції відіграють істотну роль і у визначенні ряду інших параметрів процесу. Як правило, реакцію здійснюють за порівняно невисоких температур (100–120 °C). Крім того, щоб уникнути різних побічних процесів, реакцію ведуть під час відсутності добавок третинних амінів, солей металів або інших основ, що є каталізаторами процесу утворення уретанів, але можуть каталізувати й побічні реакції. Синтез поліуретанів проводять у розчині. Поліконденсація в розплаві не застосовується, тому що температура плавлення більшості поліуретанів є вище температури реакції їх розкладу. Високі температури реакції небажані також через небезпеку різних деструктивних процесів, наприклад

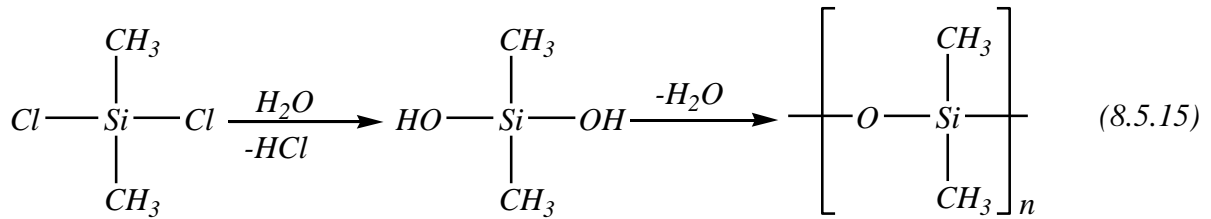


і розкладання поліуретану на вихідні ізоціанат і спирт.

Полісилоксани

Полісилоксани, або силікони, як їх часто називають, синтезують, виходячи з хлорсиланів, наприклад з диметилдихлорсилана. Вихідний

хлорсилан гідролізується до відповідного силанолу, який потім піддають поліконденсації з дегідратацією.

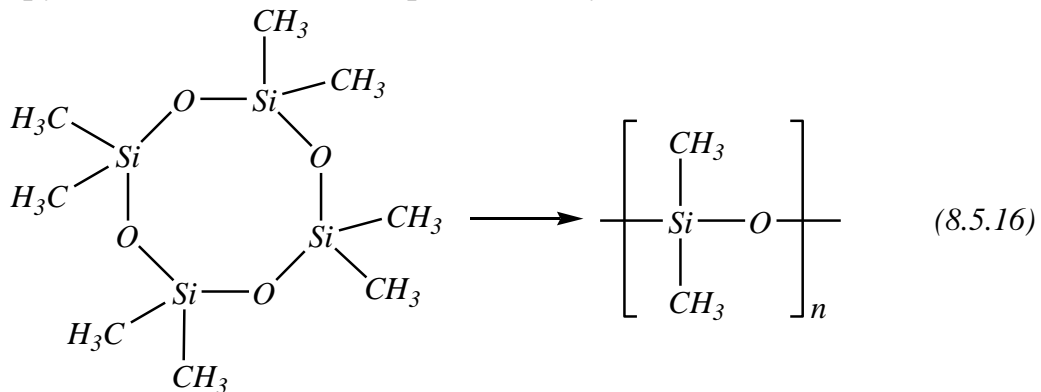


Обрані умови реакції дозволяють не виділяти силанол, а відразу проводять поліконденсацію, що відбувається з великою швидкістю.

У результаті такої реакції виходить досить низькомолекулярний полімер, що являє собою рідину, яка використовується як змазка. Продукт реакції є сумішшю циклічних і лінійних полімерів різного розміру. Залежно від умов реакції склад продуктів може сильно мінятися. У результаті гідролізу силанів у присутності основ утворюються високомолекулярні лінійні полімери. Проведення процесу в присутності сильних кислот сприяє утворенню циклічних силоксанів і низькомолекулярних лінійних полімерів. З підвищенням температури реакції зростає можливість одержання полімерів високої молекулярної маси. Однак тверді високомолекулярні полісилоксани вдається одержати тільки полімеризацією в присутності ініціаторів іонного типу й циклічних силоксанів із розкриттям циклу. Тверді полісилоксани застосовуються як еластомери.

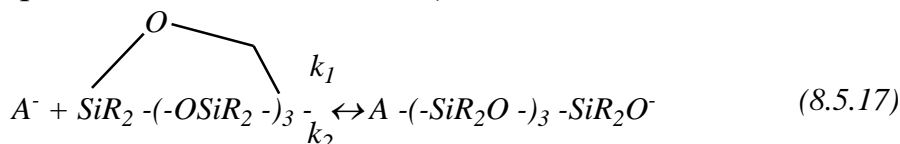
Циклосилоксани

Лінійні полісилоксани, або, як їх часто називають, силікони, можуть бути синтезовані шляхом аніонної або катіонної полімеризації циклічних силоксанів. Найбільш часто застосовується полімеризація циклічного тетрамеру – октаметилциклотетрасилоксану.

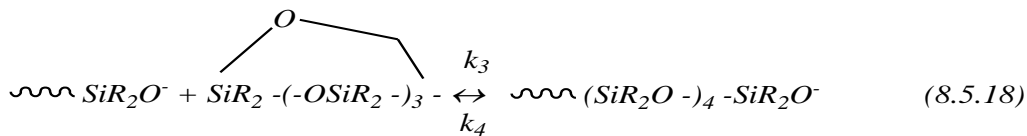


Аніонна полімеризація циклосилоксанів

Аніонна полімеризація циклічних силоксанів може бути ініційована оксидами й гідроксидами лужних металів, силанолятами, такими як триметилсиланолят калію $(\text{CH}_3)_2\text{SiOK}$, та іншими основами. Як ініціювання,



так і ріст ланцюга

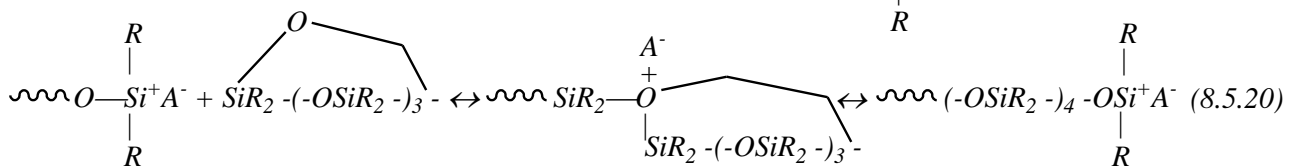
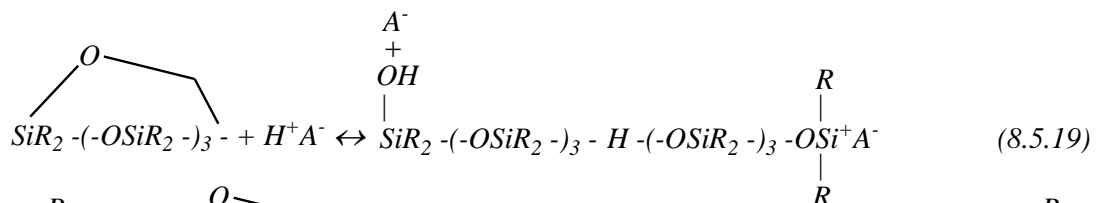


включає нуклеофільну атаку аніона на циклічний мономер аналогічно тому, як це відбувається під час аніонної полімеризації епоксидів. Ріст ланцюга припиняється шляхом додавання агентів обриву.

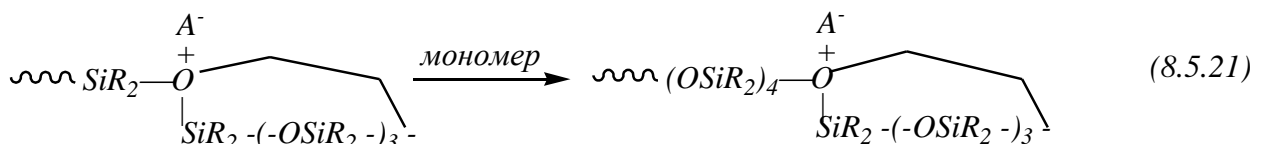
Цікавим аспектом цієї полімеризації є спостереження, що ΔH реакції близька до нуля і, що особливо дивно, ентропія ΔS – величина позитивна, рівна $\sim 1,6$ кал/(моль·К) [6,7 Дж/(моль·К)]. Основний вплив у разі такої полімеризації робить зростання ентропії (непорядкованості) під час полімеризації. Позитивне значення ΔS – дуже рідкісний випадок для полімеризації. Єдиними описаними прикладами позитивного значення ΔS є випадки полімеризації циклічних октамерів сірки й селену. Усі інші процеси полімеризації супроводжуються зменшенням ентропії внаслідок зменшення непорядкованості полімеру порівняно з його мономером. Позитивну ΔS для реакцій полімеризації циклічних силоксанів, сірки й селену можна пояснити великою гнучкістю лінійних полімерних ланцюгів, зумовленою великими розмірами атомів, що утворюють ці ланцюги. Така гнучкість веде до великих ступенів свободи в лінійних полімерах порівняно з циклічними мономерами.

Катіонна полімеризація циклосилоксанів

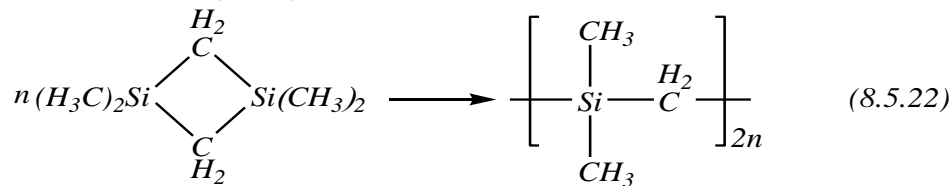
Катіонну полімеризацію циклічних силоксанів проводять із протонними кислотами й кислотами Льюїса. Як ініціювання (рівн. 31), так і ріст ланцюга (рівн. 32) відбувається через третинний іон оксонію, що перебудовується в перехідний іон силіконію:



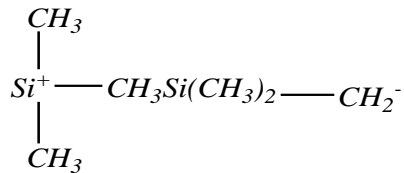
Доказів існування іона силіконію в наведеному вище механізмі немає. Наявні про цю полімеризацію дані можуть так само бути витлумачені з позицій механізму, що включає електронну атаку третинного іона оксонію на мономер (без перегрупування в іон силіконію), аналогічно полімеризації циклічних ефірів:



Цікаво, що було висловлене припущення про існування іона силіконію як проміжного продукту і в іншому випадку полімеризації. Так, думають, що каталізована кислотами полімеризація 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисилциклобутану

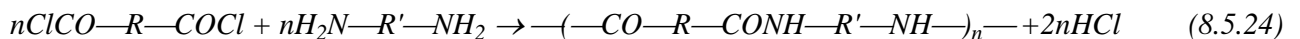
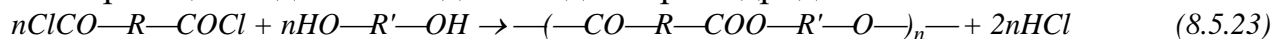


протікає через проміжну сполуку:



Міжфазна поліконденсація

Багато полімерів, що в промисловості одержують високотемпературною поліконденсацією, можна синтезувати також, використовуючи для цієї мети реакцію Шоттена–Баумана, яка протікає з високою швидкістю з використанням хлорангідридів карбонових кислот. Так, складні полієфіри й поліаміди можна одержати, замінюючи дикарбонову кислоту або її дієфір на більш реакційноздатне похідне її – дихлорангідрид:



6.6. Тривимірна поліконденсація

Вище була розглянута поліконденсація біфункціональних сполук, що призводить до утворення лінійних полімерів. У результаті проведення поліконденсації в присутності одного або декількох сполук з кількістю функціональних груп більше двох замість лінійного виходить розгалужений полімер. У разі застосування ряду мономерів іде також зшивання із утворенням полімерів сітчастої структури, в яких бічні ланцюги однієї макромолекули приєднуються іншим кінцем до іншої макромолекули.

Розглянемо поліконденсацію речовини А – В у присутності невеликої кількості мономера А_f, що містить f функціональних груп у молекулі. Індекс f означає функціональність мономера. У результаті такої поліконденсації виходить розгалужений полімер, у якого f ланцюгів зв'язані з однією, центральною точкою розгалуження (а саме А_f розгалуження).

У конкретному випадку для f = 3 поліконденсація А – В у присутності А – А призводить до утворення структури. Якщо уважно розглядати цю структуру, видно, що в одній макромолекулі може бути тільки один залишок молекули А_f.

який у межі за умови, що $p = 1$ стає рівним:

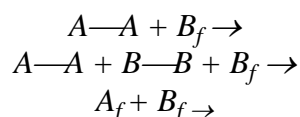
$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{f}. \quad (15)$$

На рис. 3 наведений розподіл за масою (рівн. 38) для декількох величин f . При цьому ступінь завершеності реакції обирався з розрахунку постійного середньочислового ступеня полімеризації, рівного в усіх чотирьох випадках. З ростом функціональності мономера A_f розподіл за розмірами стає вужчим. Дійсно, як видно з рівняння 40, за умови, що $p = 1$, відношення \bar{X}_w/\bar{X}_n зменшується з 2 за $f = 1$ до 1,25 за $f = 4$. Якщо значення f рівне 1 або 2, то виходять лінійні полімери, розгалужені ж полімери утворюються за $f > 2$. З'єднання двох полімерних ланцюгів типу $A - B$ в одну макромолекулу через молекулу $A - A$ призводить до полімеру зі значно більш вузьким розподілом, ніж під час звичайної поліконденсації мономерів типу $A - B$ або $A - A$ і $B - B$.

Зшивання в поліконденсації

Поліконденсація речовини $A - B$ і A_f (за f більше 2) у присутності речовини $B - Y$ призводить не тільки до розгалуження ланцюгів, але й до утворення зшитого полімеру. У присутності реагента $B - Y$ розгалуження однієї макромолекули здатні реагувати з розгалуженнями іншої макромолекули. Схематичне зображення зшитого полімеру XIV дає уявлення про те, як два полімерні ланцюги з'єднуються. Містки, що з'єднують різні ланцюги, називаються поперечними зв'язками або зшивками. До утворення зшивок веде взаємодія двох розгалужень із різними кінцевими функціональними групами, позначеними стрілками у формулі XIV, наприклад групами A і B .

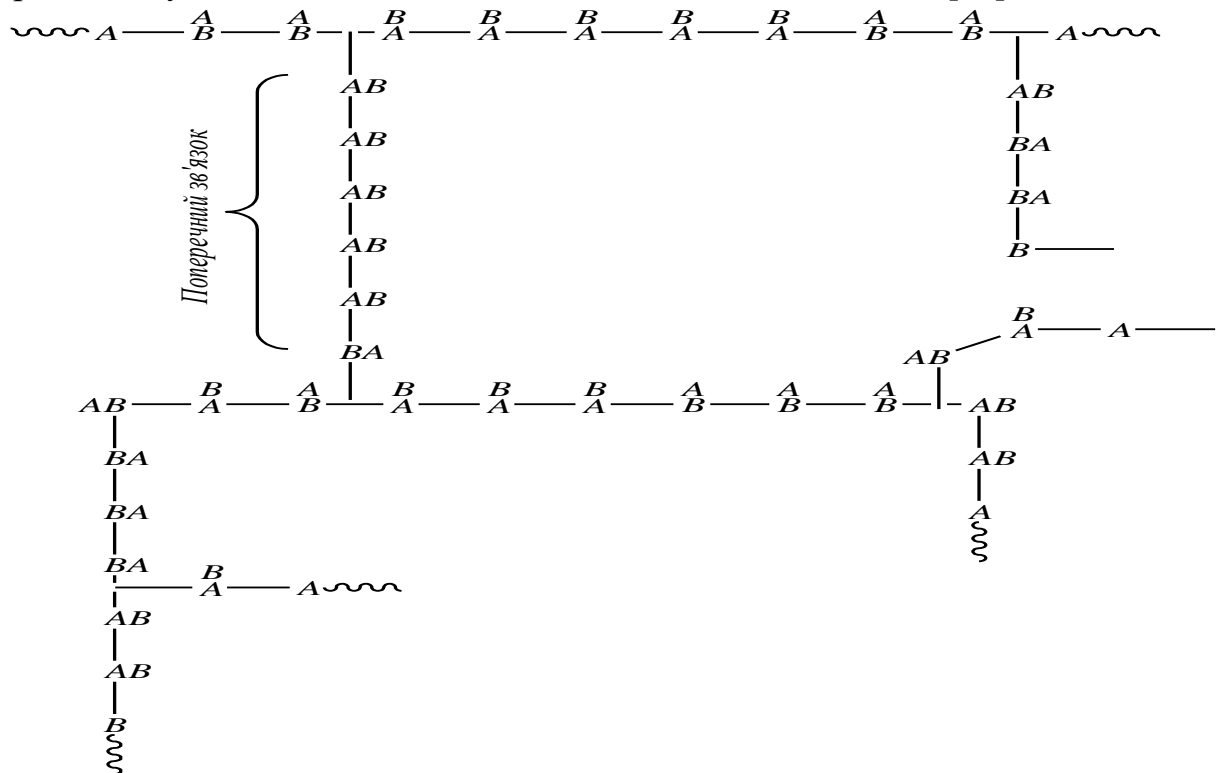
Зшивання буде мати місце в усіх реакціях поліконденсації, в яких беруть участь реагенти з функціональністю більше двох. До них належать такі реакції:



Характерною ознакою тривимірної поліконденсації є гелеутворення, що настає у визначений момент реакції. У цей момент, названий точкою гелеутворення, спочатку спостерігається утворення гелю або нерозчинного полімеру (за точку гелеутворення приймається момент, коли система втрачає плинність, тобто пухирці повітря вже не можуть пересуватися в ній). Гель нерозчинний у різних розчинниках за підвищених температур, коли ще не відбувається деструкція полімеру. Гель відповідає утворенню нескінченної сітки, в якій полімерні молекули з'єднані в одну гігантську макромолекулу. По суті гель являє собою одну макромолекулу. Золь-фракція полімеру розчинна в органічних розчинниках. У разі продовження поліконденсації після точки гелеутворення кількість гелю збільшується за рахунок золю й усе більше й більше молекул золю перетворюється в гель. У процесі гелеутворення фізичний стан системи різко міняється. Із в'язкої рідини вона перетворюється в гелеподібний полімер з нескінченно великою в'язкістю.

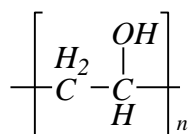
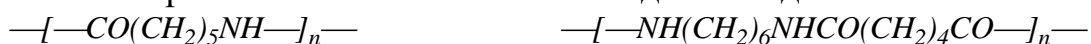
Реакції зшивання мають величезне практичне значення. Зшиті пластики все частіше застосовуються як конструкційні матеріали завдяки високій термо- й теплостійкості. Їх тверда сітчаста структура забезпечує високу стабільність розмірів таких полімерів у різних умовах експлуатації. Подібні полімери не течуть у разі нагрівання й називаються терморективними полімерами або реактопластами.

Майже всі полімери, одержувані полімеризацією, є термопластами, і лише невелика їх кількість піддається зшиванню. Про практичну цінність терморективних полімерів свідчить те, що з приблизно 6,8 млн. т пластмас, зроблених у США, майже 1,6 млн. т складала зшиті пластики.[13]

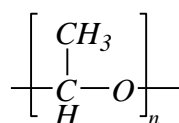


8.7. Стереохімія полімеризації і поліконденсації

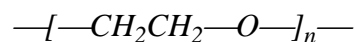
У полімерах зустрічається кілька типів структурної ізомерії. Існують полімери з однаковим сумарним хімічним складом, але з різним взаємним розташуванням атомів або груп атомів. Такі ізомерні полімери можна одержувати в разі використання в їхньому синтезі ізомерних мономерів. До таких полімерів належать, наприклад, полівініловий спирт, поліацетальдегід і поліоксіетилен, ізомерні також поліметилметакрилат і поліетилакрилат, полі-ε-капролактамі і полігексаметиленадипінамід.



полівініловий спирт



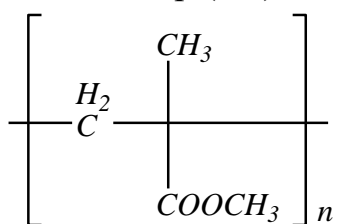
поліацетальдегід



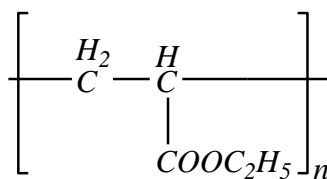
поліоксіетилен

є ізомерами, хоча вихідні речовини для їхнього синтезу, строго кажучи, не можна називати ізомерами: ε-капролактамі має такий сумарний склад, як і

суміш (1:1) гексаметилендіаміну й адипінової кислоти. Аналогічно цьому співполімер (1:1) етилену й бутену-1 ізомерний поліпропіленові.



поліметилметакрилат



поліетиакрилат

Ізомерні полімери можна одержувати також з одного мономера, якщо є кілька шляхів його полімеризації. Полімер, що утвориться в невеликих кількостях у результаті полімеризації з розташуванням мономерів голова до голови, ізомерний полімерові зі звичайним приєднанням голова до хвоста. Ізомерні полімери можна одержати в результаті полімеризації мономерів із двома полімеризуючими групами, якщо є можливість направляти полімеризацію одним або іншим шляхом. Прикладами такого типу ізомерії є 1,2- і 1,4-полімери дієнів-1,3, окремі реакції полімеризації кетенів і акролеїну по подвійних вуглець-вуглецевих і карбонільних зв'язках, а також синтез полімерів лінійної і циклічної структури на основі незв'язаних дієнів. Усі зазначені приклади структурної ізомерії становлять інтерес, тому що ізомерні полімери значно відрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями.

У цьому розділі основна увага буде зосереджена на іншому типі ізомерії в полімерах – стереоізомерії, зумовленої особливими умовами синтезу полімерів. Важливість цього питання зумовлене тим впливом, який стереоізомерія робить на ряд найважливіших властивостей полімерів. На стереоізомерію під час полімеризації алкенів звернув увагу ще Штаудингер 1932 року. Однак тільки в останні роки було показано, що полімеризацію можна провести в таких умовах, коли під час кожного акту росту ланцюга буде виявлятися можливість стереоізомерії. Крім того, раніше практично не розглядали питання синтезу полімерів з упорядкованою просторовою конфігурацією, у процесі якого стереоізомерія повторюваних елементарних ланок забезпечувала створення впорядкованих або регулярних, а не хаотичних структур. До найважливіших досягнень полімерної хімії за останнє десятиліття варто зарахувати з'ясування існування стереоізомерії в полімерах. Але найбільш істотним є те, що Циглер і Натта зуміли знайти зручний метод синтезу полімерів із високим вмістом стереорегулярної структури. Тут доречно зауважити, що ми тепер тільки починаємо робити те, чим природа займається протягом тисячоліть. У природі зустрічаються стереорегулярні полімери різних типів, до яких належать натуральний каучук, целюлоза, крохмаль і різні біополімери.

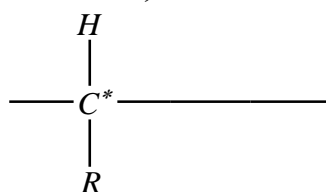
Типи стереоізомерії в полімерах

Сtereoізомерія в полімерах, як і в усіх органічних сполуках, буває двох типів: геометрична й оптична, причому своєю появою вона зобов'язана різним розташуванням (конфігураціям) атомів або груп атомів у молекулі. Геометрична ізомерія виникає внаслідок різного розташування замісників за подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку або в циклічних структурах. Оптична

ізомерія зумовлена різною конфігурацією замісників при ненасиченому атомі вуглецю. Термін “конфігурація” не слід плутати з терміном “конформація”. Під конформацією розуміється різне розташування атомів або груп атомів у молекулі, що зумовлено простим обертанням навколо одинарних зв’язків. Прикладами різних конформацій полімерів є цілком витягнутий плоский зигзаг, хаотично згорнутий клубок, спіраль і пластинчато складені ланцюги. При цьому молекули з різним розташуванням називають конформаційними ізомерами, які можуть перетворюватися один в один під час простого обертання. Разом із тим конфігураційна ізомерія визначається ізомером з різним розташуванням атомів або груп атомів, які не можна перетворити один в один без розриву й повторного утворення хімічних зв’язків.

Центр стеричної ізомерії

Ізомерія спостерігається під час полімеризації будь-яких алкенів, що містять замісник біля атома вуглецю, який утворює подвійний зв’язок. У результаті полімеризації монозаміщеного етилену $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (де R – замісник) утворюються полімери, в яких кожен другий атом вуглецю полімерного ланцюга теоретично можна вважати асиметричним. Кожний з таких “асиметричних” атомів вуглецю, що позначаються C^* , схематично виглядає так:



Тут асиметрія, очевидно, може бути зумовлена тим, що атом вуглецю C^* має чотири різні замісники: H, R і два полімерних сегменти (\sim і $\sim\sim$) різної довжини. Хоча на якийсь час цей погляд і набув поширення, зараз такі атоми вуглецю, як C^* , уже не вважають істинно асиметричними. Дійсна асиметрія в атомі (або молекулі), тобто асиметрія, що виявляється в оптичній активності, визначається лише кількома першими атомами будь-якого замісника, приєднаними до вдаваного асиметричного атома. Перші ж кілька атомів двох полімерних сегментів, приєднані до C^* , однакові, тому C^* не може бути асиметричним атомом. У результаті такі полімерні структури не виявляють оптичної активності. До аналогічного висновку призводить і таке міркування: коли C^* є площиною внутрішньої симетрії, оскільки два полімерні сегменти еквівалентні, тоді внутрішня компенсація зумовлює відсутність оптичного обертання.

Хоча C^* не є істинно асиметричним центром, він являє собою центр стеричної ізомерії під час полімеризації $\text{CH}_2=\text{CHR}$. Кожен такий центр, який для зручності можна називати “асиметричним”, може існувати в одній із двох різних конфігурацій. Припускаючи, що основний ланцюг полімеру $(-\text{CH}_2=\text{CHR}-)_n$ є витягнутою плоскою зигзагоподібною конформацією, для кожного “асиметричного” атома вуглецю можна подати дві різні конфігурації, які відрізняються розташуванням групи щодо площини вуглецевого ланцюга полімеру. Якщо вважати, що площина вуглецевого ланцюга полімеру розміщена в площині сторінки, групи будуть розташовуватися зверху або

знизу такої площини. Дві конфігурації звичайно називаються R і S-конфігураціями або D- і L-конфігураціями, хоча такими символами, строго кажучи, користуватися не можна, бо вони належать до позначення дійсної асиметрії, що в даному разі відсутня. Рекомендують конфігурації при псевдоасиметричних центрах позначати буквами r- і s-, але це поки не набуло поширення.

Види фактичності ВМС

Регулярність, до якої послідовні “асиметричні” центри показують однакову конфігурацію, визначає сумарний порядок або тактичність полімерного ланцюга. (Термін “тактичність” часто застосовується на практиці для позначення кристалічності зразка полімеру.)

Якщо замісники в “асиметричних” атомів вуглецю хаотично розташовані зверху й знизу площини зигзагоподібного основного полімерного ланцюга, то полімер не має ніякого порядку й називається атактичним. Можливі два типи впорядкованих, або тактичних, структур полімеру: ізотактичний і синдіотактичний.

Для ізотактичного полімеру характерним є те, що центр стеричної ізомерії для кожної повторюваної ланки має ту саму конфігурацію. У неї групи будуть розташовані по один бік від площини вуглецевого ланцюга полімеру: усі зверху або знизу від неї. Синдіотактичним називається полімер, у якого центри стеричної ізомерії в кожній повторюваній ланці ланцюга мають конфігурації, протилежні конфігураціям сусідніх із ним ланок.

У молекулі такого полімеру R- і S-конфігурації регулярно чергуються вздовж полімерного ланцюга або, іншими словами, групи розташовуються над і під площиною полімерного ланцюга в регулярному порядку, що чергується.

На рис.4 наведені розглянуті різні типи полімерних структур. При цьому застосовуються два типи зображень. За допомогою структур, зображених ліворуч, хочуть показати, що вуглецевий ланцюг міститься в площині сторінки, а замісники К і Н розташовані над цією площиною й під нею. Праворуч подані відповідні фішерівські проекційні формули.

Вертикальними лініями в них зображені зв'язки, спрямовані за площину сторінки, горизонтальні риси відповідають зв'язкам, спрямованим від площини сторінки до ока. Конфігурація в кожного атома вуглецю основного полімерного ланцюга у фішерівських формулах зображена для полімеру в екліптичній конформації, тоді як у реальному полімері ми маємо справу з зигзагоподібною конформацією.

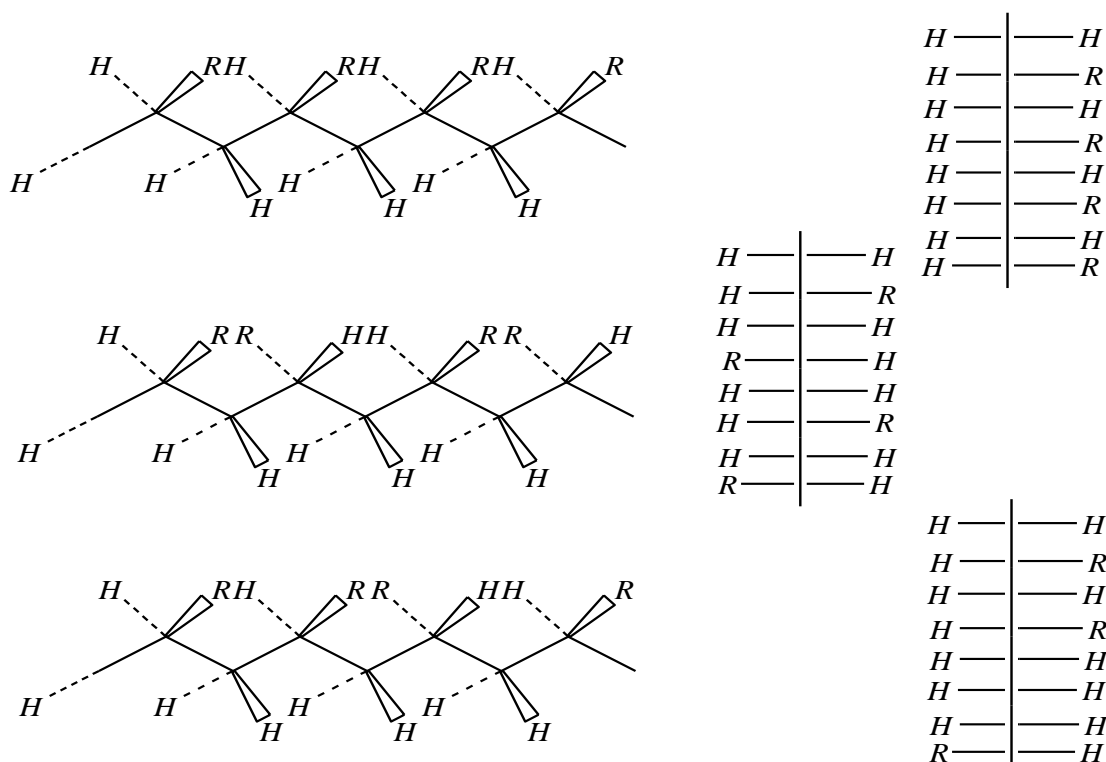


Рис. 8.5 Різні структури полімерів монозаміщених відповідних етилену $-(\text{CH}_2-\text{CHR})_n-$. Пунктирними лініями та трикутниками позначені зв'язки при замісниках, що розміщені відповідно, нище і вище плоского вуглець-вуглецевого зв'язку:
 а) ізотактичний;
 б) синдіотактичний;
 в) атактичний.

Реакції полімеризації, що протікають з утворенням тактичних структур (ізотактичних або синдіотактичних), називаються реакціями стереоспецифічної полімеризації, а такі полімери – стереорегулярними полімерами. (Тут терміни “стереорегулярний” і “стереоспецифічний” мають практично той самий зміст.) Для найменування або позначення різних просторових ізомерних полімерів користуються інструкцією, рекомендованою ІУРАС Міжнародним союзом з чистої і прикладної хімії. Перед власне назвою хімічної структури полімеру для позначення його тактичної структури ставиться слово “ізотактичний” або “синдіотактичний”, наприклад, ізотактичний поліпропілен. З цією ж метою перед формулою полімеру ставляться приставки *it-* і *st-*, наприклад *it*- $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$, *st*- $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$. Якщо ж перед назвою полімеру немає цих термінів, це означає, що ми маємо справу з атактичним полімером, наприклад, якщо написано поліпропілен, то це атактичний поліпропілен.

Висновки

1. Для синтезу полімерів поліконденсацією можуть використовуватись різні хімічні реакції: етерифікація, амідвання, ароматичне заміщення, утворення уретанів та інші. Поліконденсація відбувається в результаті взаємодії двох різних функціональних груп. Поліфункціональний мономер – мономер з двома або більше функціональними групами (гліколь, гліцерин, пентаеритрит).

2. Під час поліконденсації можна зупинити реакцію охолодженням на будь-якій стадії й виділити проміжні продукти. Теоретично ріст макромолекули припиняється тільки тоді, коли прореагують усі функціональні групи всіх мономерів і проміжних продуктів й утвориться одна велетенська макромолекула.

3. Першочергове значення в поліконденсації має стехіометричне співвідношення мономерів і їх кількості. Для регулювання ММ процес ведуть у присутності певних кількостей монофункціональних речовин або в надлишку одного з мономерів.

4. Тривимірна поліконденсація – поліконденсація мономерів, що мають більше 2 функціональних груп. Це призводить до утворення тривимірної або розгалуженої полімерної молекули. У граничному випадку – це єдина нескінченна тривимірна молекула. Утворення таких сітчастих частин виражається в тому, що через певний час після початку реакції відбувається часткове розділення реакційної маси на дві частини: нерозчинний гель і розчинний золь, який можна відділити екстракцією розчинниками. Цей момент називають точкою гелеутворення.

5. Можливість одержання високомолекулярного полімеру в результаті поліконденсації залежить від константи її рівноваги. Якщо вона не дуже велика, то успіх багато в чому визначається тим, наскільки легко можна змістити рівновагу в бік утворення полімеру аж до завершення реакції.

6. Реакції зшивання мають величезне практичне значення. Зшиті пластики все частіше застосовуються як конструкційні матеріали завдяки високій термо- й теплостійкості. Їх тверда сітчаста структура забезпечує високу стабільність розмірів таких полімерів у різних умовах експлуатації. Подібні полімери не течуть у разі нагрівання й називаються терморективними полімерами або реактопластами.

7. Стереοізомерія в полімерах, як і в усіх органічних сполуках, буває двох типів: геометрична й оптична, причому своєю появою вона зобов'язана різним розташуванням (конфігураціям) атомів або груп атомів у молекулі. Геометрична ізомерія виникає внаслідок різного розташування замісників за подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку або в циклічних структурах. Оптична ізомерія зумовлена різною конфігурацією замісників при ненасиченому атомі вуглецю.

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 хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плаї” 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. Поліконденсація. Типи хімічних реакцій. Закономірності й особливості процесу поліконденсації. Окремі випадки поліконденсації. Тривимірна поліконденсація.

Питання 2. Молекулярна маса полімерів при поліконденсації.

Питання 3. Типи полімерів. Типові полімеризаційні і поліконденсаційні полімери та реакції їх утворення.

Питання 4. Кінетика поліконденсації. Рівняння швидкості реакції поліконденсації.

Питання 5. Запропонуйте схему одержання карбамідо-формальдегідної смоли.

Питання 6. Написати рівняння реакції одержання полівінілового спирту, поліакриламідну й полідиметилсилоксану з відповідних мономерів.