

Тема: Катіонна полімеризація та її механізм.

Мета: ознайомитися з закономірностями проходження катіонної полімеризації та її механізмом.

Вступ

План.

1. Катіонна полімеризація.
2. Стадії катіонної полімеризації.

Висновки

Література

Питання

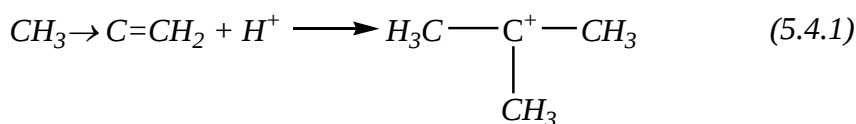
Вступ

Іонна полімеризація, як і радикальна, являє собою ланцюгову реакцію, але ланцюг, що росте, є не вільним радикалом, а катіоном або аніоном.

Залежно від знака макроіона розрізняють катіонну (карбонієву) і аніонну (карбаніонну) полімеризацію. У випадку катіонної полімеризації на кінці ланцюга міститься позитивний заряд, а аніонної – негативний. Так, для збудження іонної полімеризації застосовують замість ініціаторів (що дають вільні радикали) каталізатори, здатні дисоціювати на іони; цей вид полімеризації деколи називають каталітичною полімеризацією.

1. Катіонна полімеризація

Здатність до катіонної полімеризації мають мономери з електронодонорними замісниками



Крім протонів, каталізаторами катіонної полімеризації можуть бути кислоти й галогеніди бору, алюмінію, титану, олова, тобто речовини, що є сильними акцепторами електронів.

Каталізатор має першочергове значення. Наприклад, ізобутилен у присутності BF_3 протікає з вибухом навіть за низьких температур і закінчується за декілька секунд, у разі використання AlBr_3 – за декілька хвилин, а TiCl_4 – годинами.

Існує ряд закономірностей, що відрізняють катіонну полімеризацію від радикальної:

- Мм зменшується за наявності в реакційному середовищі невеликих добавок H_2O та інших речовин, здатних іонізуватися;
- полімеризація значно прискорюється в разі застосування разом із каталізатором невеликих кількостей води, кислот та інших донорів протонів (співкаталізаторів);
- на реакцію суттєво впливає діелектрична постійна середовища;
- енергія активації катіонної полімеризації завжди менша (15 ккал/моль) і є нижчою, ніж за радикальної. Тому катіонна полімеризація проходить з дуже великою швидкістю.

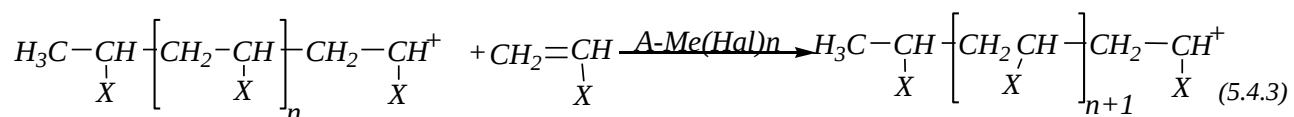
2. Стадії катіонної полімеризації.

Катіонна полімеризація починається з того, що каталізатор $MeHal_n$, реагуючи зі співкаталізатором HA , утворює комплексну сполуку, яка є сильною кислотою.

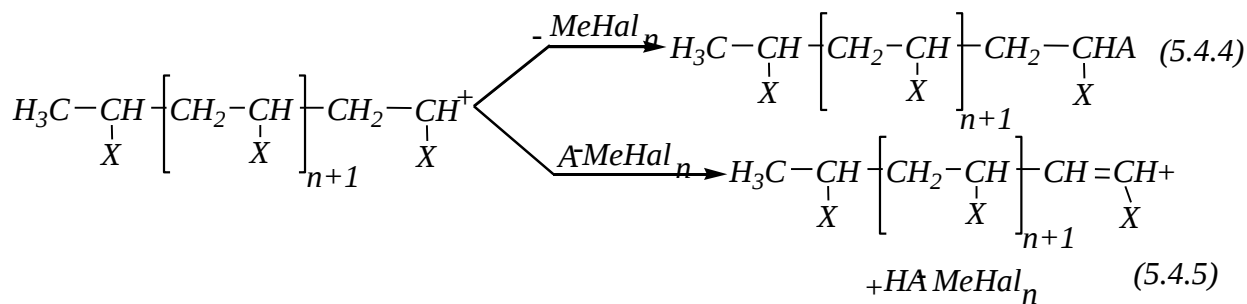
1. Ініціювання (каталіз) полягає в приєднанні протона цієї комплексної кислоти до молекули мономера $CH_2=CHX$



2. Ріст ланцюга. Кожний акт подальшого приєднання мономера до іона карбонію під час росту ланцюга супроводжується переміщенням позитивного заряду на кінець ланцюга з утворенням нового іона, у полі якого міститься протиіон:

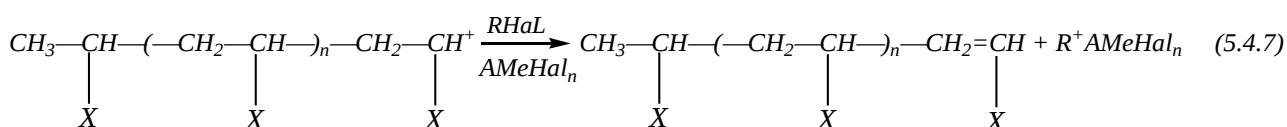
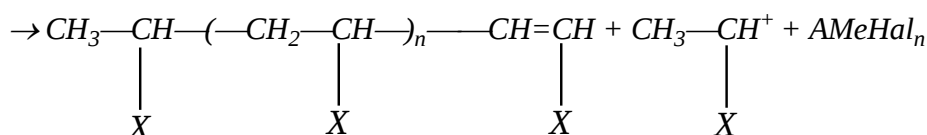
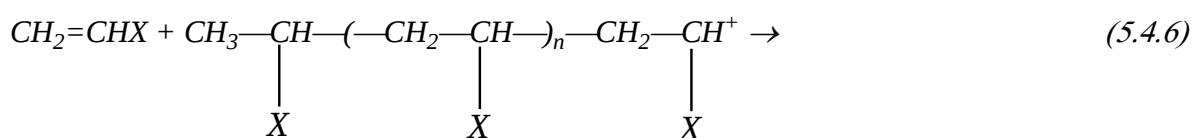


3. Обрив ланцюга. Ріст ланцюга припиняється внаслідок відщеплення (регенерації) комплексної кислоти від макроіона й перетворення його в неактивний незаряджений полімер:

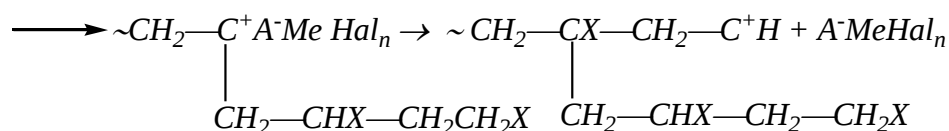
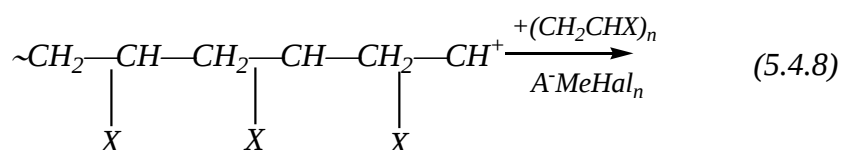


Унаслідок того, що однаково заряджені макроіони взаємно відштовхуються, обрив ланцюга шляхом рекомбінації неможливий.

Під час катіонної полімеризації, як і під час радикальної, існує передача ланцюга на мономер і розчинник.



Регенований каталізатор може реагувати з неактивною макромолекулою, тобто процес зворотний. Передача ланцюга на полімер також можлива й призводить до утворення розгалужених полімерів:



Високу швидкість катіонної полімеризації за низьких температур пояснюють високою концентрацією активних центрів ($\approx 10^{-3}$ моль/л), що зв'язано з миттєвим ініціюванням і відносно повільним обривом ланцюга. Концентрація активних центрів під час радикальної полімеризації менша на 5 порядків.

Катіонну полімеризацію зупиняють (гальмують) за допомогою речовин, що є основами, які нейтралізують компоненти кислоти або взаємодіють з карбоній-іоном:



Полімери, одержані катіонною полімеризацією, вирізняються високою регулярністю, через те, що молекули весь час приєднуються одним кінцем одна до одної (голова до хвоста). Катіонну полімеризацію здійснюють за понижених температур 0 °С (-5 ÷ -70 °С). У результаті низької температури полімери мають збільшену молекулярну масу і макромолекули майже не містять розгалужень.

Полімеризацію, як правило, проводять у середовищі з низькою електричною постійною (вуглеводні). Тому аніон каталізатора не віддається на значну віддаль від макроіона. Протиіон (аніон) впливає на реакцію росту й обриву ланцюга. У цьому відношенні катіонна полімеризація відрізняється від радикальної, в якій $R^{\bullet}$, що виникли в результаті розкладу ініціатора, впливають тільки на стадію зародження ланцюга (ініціювання).

Швидкість елементарних реакцій полімеризації, в найпростішому випадку, описується такими рівняннями:

$$V_k = k_k [M] [кат] \text{ – швидкість каталізу,}$$

$$V_p = k_p [M] [M^{+}] \text{ – швидкість росту,}$$

$$V_0 = [M^{+}] \text{ – швидкість обриву,}$$

де $[M^{+}]$ – концентрація карбонієвих макроіонів.

$$\bar{x} = V_p/V_0 = \frac{k_p[M][M^{+}]}{k_o[M^{+}]} = k_p/k_o * [M]$$

$$\bar{x} = k' [M],$$

де $\bar{x}$ - середній ступінь полімеризації, прямо пропорційний швидкості росту і обернено – швидкості обриву.

З іншого боку, загальна швидкість полімеризації дорівнює добутку швидкості каталізу на $\bar{x}$: $V = V_k \bar{x} = k' k_k [M]^2 [кат]$.

Висновки

1. Каталізаторами катіонної полімеризації є сильні акцептори катіонів.

2. Стадіями катіонної полімеризації є ініціювання, ріст та обрив ланцюга.
3. Полімеризацію, як правило, проводять у середовищі з низькою електричною постійною.

Література

1. В.А. Кабанов (ред.) Энциклопедия полимеров т. 1-3. П-Я. М., Сов. Энци., 1977. 1152 стр.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман Химия и технология полимеров т 1, 2. Химия, 1965. - 512 с.
3. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. , 1981. – 656 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів (Химия и технология полимеров) Издательство "Бескид Бит" 2006 г. 496 стр.
5. Гончарова Ю.Э., Емельянов С.В. Полимеризация. Москва, МИТХТ, 2003. - 42 с.

Питання

1. Які мономери здатні до катіонної полімеризації?
2. Напишіть всі стадії катіонної полімеризації.
3. Як впливають домішки на катіонну полімеризацію?