әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар , табиғи қоспалар мен полимерлер химиясы және технологиясы кафедрасы

«Тағамдық өндірістегі полимерлер» пәні бойынша

4 дәріс. Иондық полимерлену. Катиондық және аниондық полимерлену

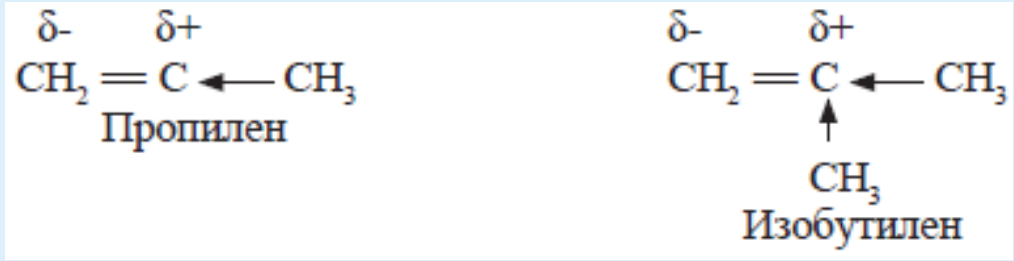
PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

Дәрістің мақсаты мен міндеттері

- **Мақсаты: иондық полимерленудің теориялық негіздерін, механизмдерін және қолданылу ерекшеліктерін түсіндіру.**
- **Иондық полимерленудің негізгі ерекшеліктерін қарастыру.**
- **Катиондық және аниондық полимерлену механизмдерін түсіндіру.**
- **Полимерленуге әсер ететін факторларды талдау.**
- **Радикалды және иондық полимерленуді салыстыру.**

Иондық полимерлену туралы түсінік

- **Иондық полимерлену – белсенді орталықтары иондар болатын тізбекті полимерлену.**
- **Оң зарядталған белсенді орталық – катиондық полимерлену.**
- **Теріс зарядталған белсенді орталық – аниондық полимерлену.**
- **Белсенді бөлшектер иондық жұп түрінде болуы мүмкін.**
- **Мономердің құрылысы мен реакциялық ортаның тазалығы маңызды.**

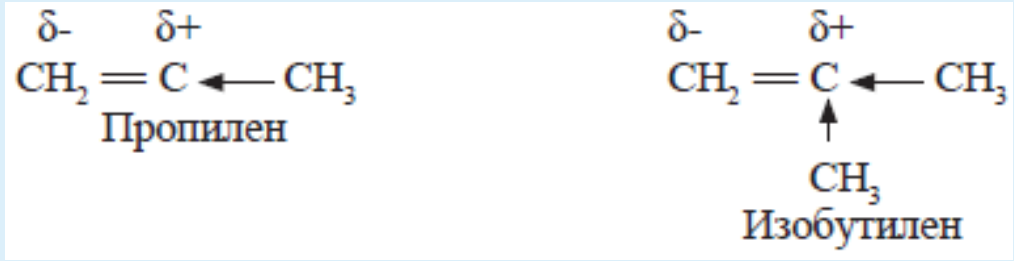


Иондық полимерленудің ерекшеліктері

- Иондық полимерленуде катализаторлық жүйелер қолданылады.
- Катиондық жүйелерде Льюис қышқылдары және сокатализаторлар карбкатион түзуге қатысады.
- Аниондық жүйелерде металлорганикалық қосылыстар, мысалы n-BuLi, белсенді орталық түзеді.
- Ылғал мен бөгде қоспалар белсенді иондарды бейтараптауы мүмкін.
- Процесс көбіне ерітіндіде және қатаң бақыланатын жағдайда жүргізіледі.

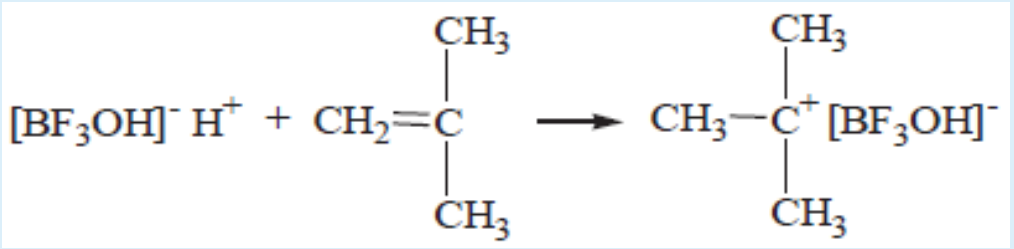
Катиондық полимерлену: мономерлер

- Өсіп келе жатқан тізбектің ұшында оң зарядталған бөлшек – карбкатион болады.
- Электрон беруші орынбасарлары бар мономерлер катиондық полимерленуге бейім.
- Мысалдар: изобутилен, стирол, α-метилстирол және винил эфирлері.
- Электрон беруші орынбасарлар карбкатионды тұрақтандырады.



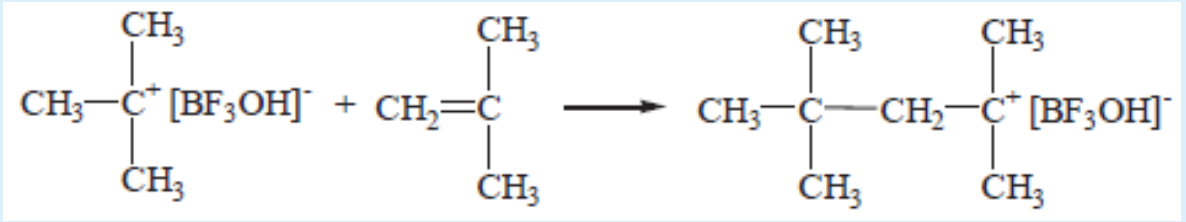
Катиондық полимерленудің катализаторлары

- Протондық қышқылдар: H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, HCl.
- Льюис қышқылдары: $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$, $TiCl_4$.
- Сокатализаторлар: су, спирттер, органикалық қышқылдар және галогеналкилдер.
- Катализатор мен сокатализатор белсенді катиондық орталықтың түзілуіне қатысады.



Катиондық полимерлену механизмі

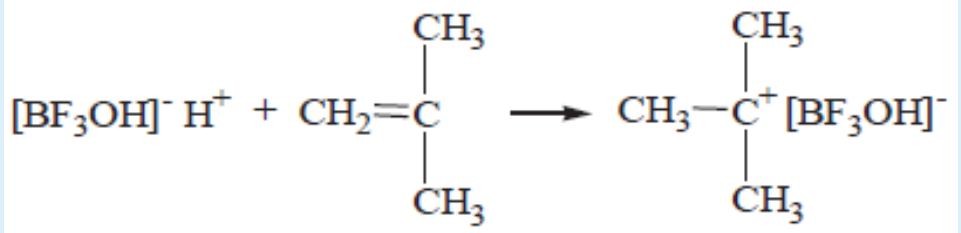
- **Басталу: протонның немесе электрофильді бөлшектің мономердің қос байланысына әсері нәтижесінде карбкатион түзіледі.**
- **Өсу: карбкатион мономер молекулаларын біртіндеп қосып, тізбекті ұзартады.**
- **Белсенді орталықтың тұрақтылығы катализаторға, сокатализаторға, еріткішке және температураға тәуелді.**



$$V_{\theta} = k_{\theta}[M][Mn^{+}]$$

Инициирлеу сатысы:

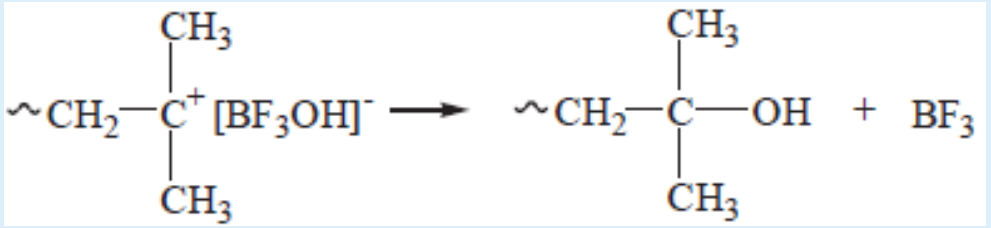
$$BF_3 + H_2O \leftrightarrow H^{+} + [BF_3OH]^{-}$$



$$V_{ин} = k_{ин}[КАТ][СОКАТ][М]$$

Катиондық полимерленуде тізбектің үзілуі

- Макроион қарсы ионмен әрекеттесіп, белсенділігін жоғалтуы мүмкін.
- Қарсы ион фрагменті тізбекпен ковалентті байланыс түзуі мүмкін.
- Тізбектің мономерге, еріткішке немесе полимерге берілуі де жүреді.
- Мономерге берілу кезінде жаңа белсенді орталық түзіліп, кинетикалық тізбек жалғасуы мүмкін.



тізбектің қарсы ионға берілуі

$$V_{үз} = k_{үз}[Mn^+]$$

Катиондық полимерленудің кинетикасы

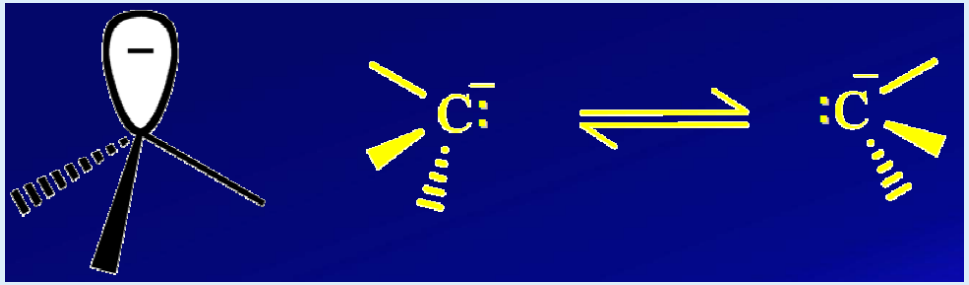
- Жалпы полимерлену жылдамдығы тізбектің өсу сатысымен анықталады.
- Өсу жылдамдығы мономер және белсенді макрокатион концентрацияларына тәуелді.
- Тізбектің берілуі мен үзілуі полимерлену дәрежесіне және молекулалық массаға әсер етеді.
- Еріткіштің диэлектрлік өтімділігі мен қарсы ион табиғаты маңызды.

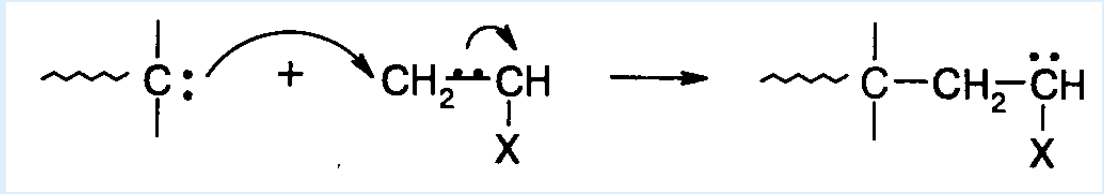
$$[Mn^+] = \frac{k_{ин}[КАТ][СОКАТ][М]}{k_{үз}}$$

$$V = \frac{k_{ин}k_{өс}}{k_{үз}}[М][КАТ][СОКАТ][М] = k[КАТ][СОКАТ][М]^2$$

Аниондық полимерлену: негізгі түсінік

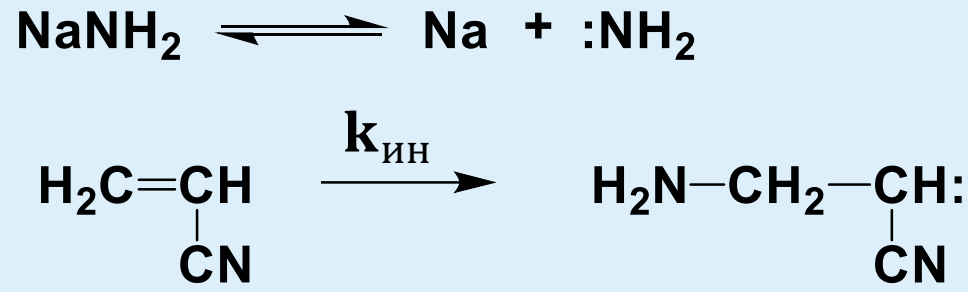
- Аниондық полимерленуде белсенді орталық – теріс зарядталған бөлшек.
- Мономер құрылымы теріс зарядты тұрақтандыруға мүмкіндік беруі керек.
- Мысалдар: стирол, бутадиен, акрилонитрил және белгілі жағдайларда метилметакрилат.
- Инициаторлар: бутиллитий, күшті негіздер және кейбір металлорганикалық реагенттер.





Аниондық полимерлену механизмі

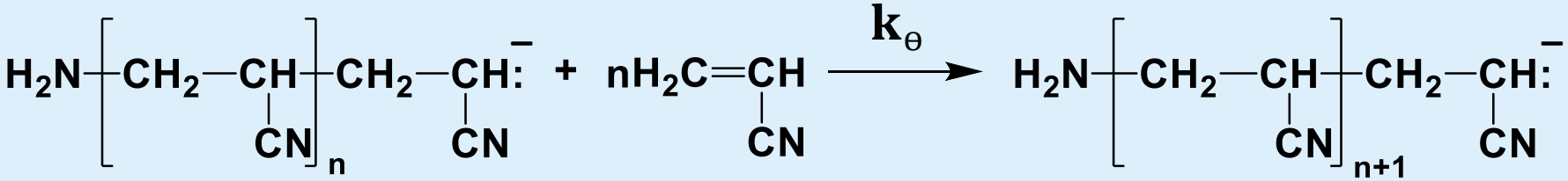
- Басталу: инициатор мономермен әрекеттесіп, аниондық белсенді орталық түзеді.
- Өсу: белсенді орталық мономер молекулаларын кезекпен қосады.
- Тізбектің өсуі су, спирт және басқа протон беретін қоспалар әсерінен тоқтауы мүмкін.
- Қоспалардың аз мөлшерінің өзі реакция барысына айтарлықтай ықпал етеді.



Амид ион *Акрилонитрил* *Карбанион*

$$V_{ин} = k_{ин}[КАТ][М]$$

$$КАТ = :NH_2^-$$



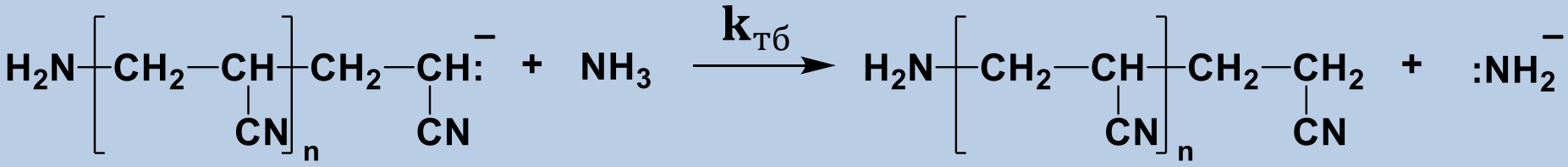
Карбанион *Акрилонитрил* *Макрокарбанион*

$$V_{ө} = k_{ө}[M^-][M]$$

Аниондық полимерлену

Тізбектің берілуі не үзілуі:

1) өсуші тізбектің соңынан **гидрид H^- ионының мономерге не қарсы ионға** берілуімен;
2) н/се өсуші тізбектің соңындағы **активті ортаның еріткіштен** (мысалы, аммиактан) **не мономерден протонды қосып алуымен** аяқталады;
3) н/се активті ортаның өздігінен изомерленуінен де болады.



$$\boxed{V_{тб} = k_{тб}[M^-][NH_3]}$$

Стационарлы жағдай үшін $V_{ин} = V_{тб}$:

$$k_{ин}[KAT][M] = k_{тб}[M^-][NH_3] \qquad [M^-] = \frac{k_{ин}[KAT][M]}{k_{тб}[NH_3]}$$

$$\boxed{V_ж = V_ө = k_ө[M^-][M] = k_ө[M]\frac{k_{ин}[KAT][M]}{k_{тб}[NH_3]} = \frac{k[M^2][KAT]}{[NH_3]}}$$

«Тірі» иондық полимерлену

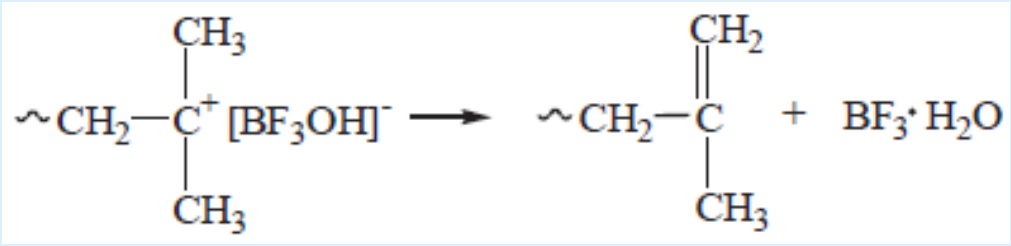
- «Тірі» полимерленуде тізбектің үзілуі мен берілу реакциялары елеулі дәрежеде болмайды.
- Белсенді орталықтар реакция аяқталғаннан кейін де сақталуы мүмкін.
- Молекулалық массаны басқаруға және тар молекулалық-массалық таралым алуға мүмкіндік береді.
- Мономерлерді кезекпен қосу арқылы блок-сополимерлер синтездеуге болады.

Иондық полимерленуге әсер ететін факторлар

- Мономердің химиялық құрылысы және зарядты тұрақтандыру қабілеті.
- Еріткіштің полярлығы мен диэлектрлік өтімділігі.
- Температура және катализатор/инициатор табиғаты.
- Қарсы ионның табиғаты.
- Су, оттек және басқа қоспалардың болуы.

Катиондық және аниондық полимерленуді салыстыру

- **Катиондық: оң зарядталған белсенді орталық; қышқылдар мен Льюис қышқылдары қолданылады.**
- **Аниондық: теріс зарядталған белсенді орталық; күшті негіздер мен металлорганикалық қосылыстар қолданылады.**
- **Катиондық процесс нуклеофильді қоспаларға сезімтал.**
- **Аниондық процесс протон беретін және электрофильді қоспаларға сезімтал.**
- **Мысалдар: полиизобутилен (катиондық), полистирол және полибутадиен (аниондық).**



Дәрістің қорытындысы

- Иондық полимерлену белсенді орталықтың зарядына қарай катиондық және аниондық болып бөлінеді.
- Катиондық полимерлену карбкатиондар арқылы, ал аниондық полимерлену карбаниондар арқылы жүреді.
- Мономер құрылысы, еріткіш, температура, қарсы ион және қоспалар процестің жылдамдығы мен бағытын анықтайды.
- «Тірі» полимерлену молекулалық массаны және макромолекула архитектурасын басқаруға мүмкіндік береді.
- Иондық әдістер каучуктер, желімдер, герметиктер және арнайы функционалдық полимерлер алуда қолданылады.