

4 дәрістер

Аты. Иондық полимерлену. Катиондық және аниондық полимерлену, кинетикасы. Иондық-координациялық полимерлену.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- полимерлеу түрін анықтау (анионды, катионды, ионды-координациялық);
- иондық полимерлеудің әртүрлі нұсқалары кезінде тізбектің үзілу түрлерін анықтау;
- синтезделетін полимерлердің құрылымымен иондық полимерлеу шарттары арасындағы өзара байланысты табу;

Дәрістің мазмұны: Катионды полимерлеу. Катионды полимерлеуге қабілетті мономерлердің сипаттамасы. Катализаторлар мен сокатализаторлар.

Сынақ сұрақтары:

Иондық полимерлеудегі ортаның рөлін түсіндіріңіз. Иондық полимерлеудегі белсенді орталықтардың мүмкін түрлерін атаңыз.

Иондық полимерлеу жылдамдығының теңдеуін жалпы түрде жазыңыз.

Иондық полимерлеудің катионды бастамашыларының негізгі түрлеріне мысалдар келтіріңіз.

Сізге белгілі ионды үйлестіру полимеризациясының катализаторларын атаңыз.

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ униv, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

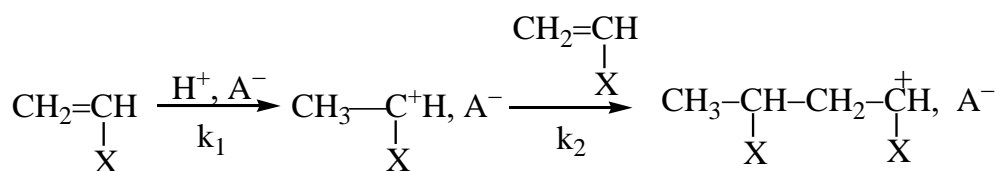
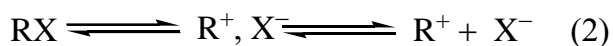
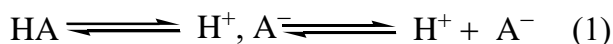
Иондық полимерлену. Катиондық және аниондық полимерлену, кинетикасы. Иондық-координациялық полимерлену.

Катиондық полимерлену деп өсетін тізбегі оң зарядталған бөлшек түзе жүретін полимерлерді алу реакцияларын айтады. Катиондық полимерленуге электрдонорлық орынбасарлары бар винил мономерлері түседі. Сонымен қатар кейбір гетероциклдер немесе формальдегид сияқты құрамында карбонил (C=O) тобы бар қосылыстар да түсе алады.

Орынбасарлардың электрдонорлық қасиеті артқан сайын винил мономерлерінің катиондық полимерленуге бейімділігі өседі.

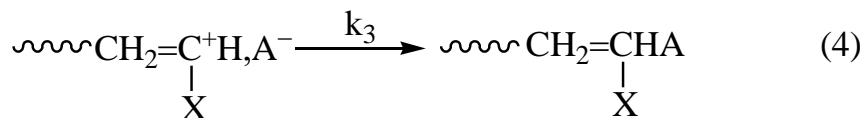
Катиондық полимерленудің катализаторлары ретінде протонды қышқылдар (H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, HCl және т.б.) және апротонды қышқылдар (AlCl₃, SnCl₄, TiCl₃, BF₃ және т.б.) сияқты электрон акцепторлы қосылыстар қолданылады.

Осы катализаторлар полимерленудің тізбекті реакциясына алып келеді. Оны төменде көрсетілген теңдеулер арқылы өрнектейді:



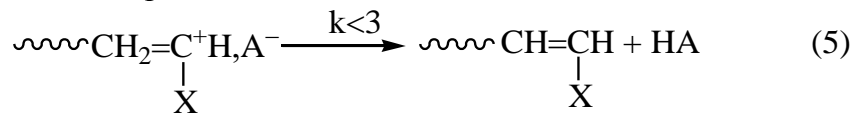
Мұндай жүйелерде иондар түзетін заттар мен бірге реакцияның өсуін үзетін зат та болады.

Үзілістің ең формальды қарапайым түрі – макрокатион мен қарсы ионның арасында ковалентті байланыстың түзілуі. Бұл сызба түрде:

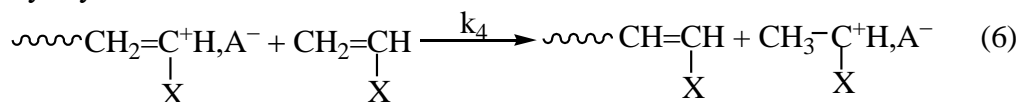


деп өрнектеледі. Ал реалды жағдайда катиондық полимерленудің бұлай үзілуі өте сирек кездеседі.

Катион мен қарсы ионның арасындағы реакцияны протон өсетін тізбектің соңынан қарсы ионға ауысады деп түсінген жөн:



Осы келтірілген екі (4) және (5)-реакцияның тек (4)-сі кинетикалық үзіліске жақын. (5)-реакцияда катализатор регенерленеді, сол себептен ол тізбектің берілуі деп қарастырылады. Тізбекті мономерге берілу механизмі өсетін тізбектің соңынан протонның ауысуындай болады:



1-6 реакциялар ең қарапайым жағдайда, яғни мономердің иницирлеу активтік орталықтың генерирлену жылдамдығының әсері болмаса, процестің төмендегідей кинетикалық сызбасына әкеледі:

$$\text{Иницирлену} \quad -V_1 = K_1[C][M]. \quad (7)$$

$$\text{Тізбектің өсуі} \quad -V_2 = K_2[M^+][M]. \quad (8)$$

Тізбектің үзілуі $-V_3=K_3[M^+]$. (9)

Мономерге тізбектің берілуі $-V_4=K_4[M^+][M]$. (10)

Стационарлы процестер үшін, яғни $V_1=V_3$ тең болғанда, V_2 үшін:

$$V_2 = K_2 \cdot \frac{K_1}{K_3} [C][M]^2 \quad (11)$$

теңдеуін аламыз. Жалпы полимерлену жылдамдығы тізбектің өсу жылдамдығымен анықталады:

$$V = V_2 = K_2 \cdot \frac{K_1}{K_3} [C][M]^2, \quad (12)$$

$[C]$ – катализатордың концентрациясы;

$[M]$ – мономердің концентрациясы.

Полимерлену дәрежесі:

$$\bar{P} = \frac{V_2}{V_3 + V_4} = \frac{K_2 [M^+][M]}{K_3 [M^+] + K_4 [M^+][M]} = \frac{K_2 [M]}{K_3 + K_4 [M]} \quad (13)$$

болып өрнектелінеді. Одан $\frac{1}{\bar{P}} = \frac{K_3}{K_2 [M]} + C_M$. (14)

Мұнда $C_M = \frac{K_4}{K_2}$ – тізбектің мономерге берілу константасы.

Жоғары молекулалық қосылыстар түзетін катиондық процестердің бір ерекшелігі – өте жоғары жылдамдық пен төменгі температураның бір процесс кезінде болуы. Мысалы, изобутиленнің полимерленуі $BF_3 \cdot H_2O$ поликомплексінің және т.б. әсерінен қопарылыс жылдамдығымен, тіпті төмен температурада ($-200^\circ C$) жүреді, ал процестің активтену энергиясының мәні теріс шама болады.

Иницирлеу

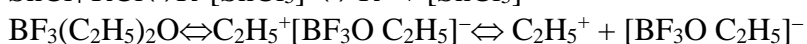
Катиондық полимерлену процесінің катализаторлар заттарына протонды қышқылдар (H_2SO_4 , H_3PO_3 , HX , т.б.) және әртүрлі Льюис қышқылдары жатады.

40-жылдардың соңына дейін Льюис қышқылдары, Фридель-Крафтс катализаторы деп аталатын, катионды полимерленудің катализаторы саналды. Тек 1950 жылы Эванс пен Мидоус полимерлену процесін изобутилен-алюминий хлориді жүйесінде бұл реакция катализатор ретінде су болғанда ғана жүретіндігін байқаған. Бұл жоғарыдағы көзқарастар қате екендігін көрсетті.

Содан кейінгі ғылыми жұмыстар, көптеген мономер-Льюис қышқылы жүйелердің полимерленуі үшін тағы бір қосымша агенттің – сокатализатордың керек екендігін дәлелдеді.



немесе



Полимерлену процесі құрамы белгілі комплексінің әсерінен болғандықтан, бүкіл комплексі катализатор деп қарастырғандұрыс. Иницирлеуші H^+ не R^+ иондары Льюис қышқылынан емес, негізден пайда болатындығы осыған тағы да бір дәлел болады.

Катиондық полимерлену процесінің жүруіне әсер ететін негізгі факторлар қатарына реакциялық ортаның табиғаты жатады. Сондағы байқалатын заңдылықтар өте қарапайым – ортаның полюстілігінің артуы, иницирлену және өсу реакцияларына зор әсер етіп, полимерлену процесін тездету.

Реакциялық ортаның полюстілігі тек процесінің жылдамдығына ғана емес, сонымен қатар кинетикалық тәуелдіктеріне, мысалы, реакцияның ретіне әсер етеді.

Бүкіл катиондық полимерлену процесінің иницирленуін бірнеше түрлерге бөлуге болады. Олардың бір-бірінен біріншілік иницирлеу иондарын түзгендегі компоненттерінен ғана айырмашылығы бол ады. Сонымен иницирлеудің түрлері:

1. Катализатор (мономер қатыспайды).

Протонды қышқылдармен иницирлену.

2. Катализатор-сокатализатор (мономер қатыспайды): Льюис қышқылдарының протонды донорлық комплекстерімен иницирлену.

3. Катализатор-мономер; Льюис қышқылдарына сокатализатор функциясын орындай алатын мономерлердің полимерленуі.

4. Катализатор+сокатализатор+мономер комплексімен иницирлеу.

Тізбектің өсуі

Гетерополюсті молекулалар ерітіндіде әртүрлі күйде болады – полюсті молекуладан бос ионға дейін. Бұл түсініктің өсетін тізбекке де қатысы бар. Егер кинетикалық сызбаны жасаған жағдайда иондық жұптар, яғни мономолекулалық үзілу бар десек, онда біз катализатордың концентрациясы бойынша полимерленудің біріншілік реакцияның ретіне және одан полимерлену дәрежесінің тәуелсіз екеніне келеміз.

Егер өсетін тізбек еркін макрокатион түрінде және үзілу олардың еркін аниондармен кездескенінен болса, онда полимерлену жылдамдығы мен дәрежесі (7-14)-тендеулердің тұжырымдарына бағынады. Айта кететін жағдай, мұндағы еркін аниондардың концентрациялары катализатордың концентрациясына пропорционалды болады.

Сонымен қатар көптеген мәліметтер дәлелдейтін полимерлену дәрежесінің катализатордың концентрациясына тәуелсіздігі тек Льюис қышқылдарының концентрацияларына ғана лайықты (сокатализатордың концентрациясын еске алмағанда).

Қазіргі уақытта мұндай мәліметтер процесінің механизмін түсіндіруге жеткіліксіз екені анық.

Катионды полимерлену жылдамдығы үшін: $V = k_2 [M][C]$. Егер $[C] = [M^+]$ болса, $V = k_2 [M][M^+]$ болады.

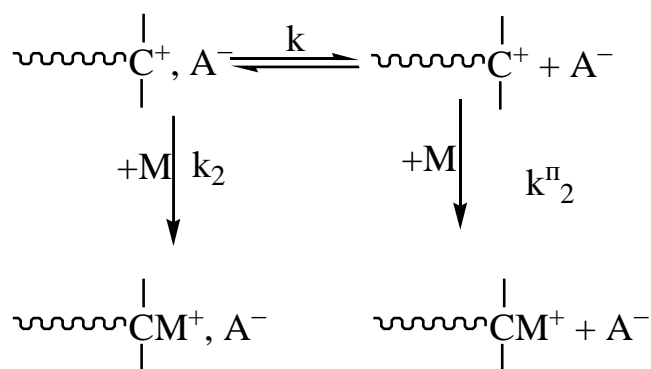
Өсу константаларының (k_2) мәндеріне сүйене отырып, олардың ортаның полюстілігі мен катализатордың табиғатына тәуелді екенін көреміз.

Бұл – ионды полимерленуге ғана тән радикалды процестерден айырмашылығы. Берілген мономер үшін өсу константасы температура арқылы ғана анықталады.

Қарапайым реакцияларда жылдамдық константаға ортаның полюстілігінің әсері де өте түсінікті, себебі полюстілік, өсетін тізбектің ең соңғы шетіндегі иондардың қарсы иондармен әрекеттесетінін сипаттайды.

k_2 мен катализатордың табиғаты арасында байланыс болатынын келесі болжаумен түсіндіріп көрейік.

Катионды тізбектің өсу сызбасынан:



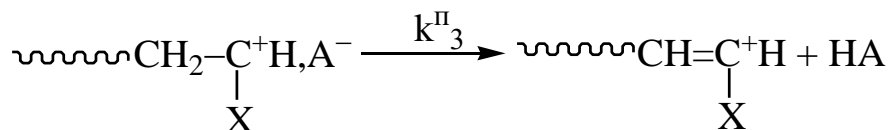
мына жағдай: өсу константасының катализатордың табиғатына тәуелділігі тек қарсы ионның табиғатына байланысты екені және бұл тепе-теңдік константасының мәні кіші болғанда ғана анықталады. Сонымен қатар К-ның диэлектрлік өтімділігіне (ϵ) тәуелді екені, ол ϵ -нің артуы тепе-теңдікті оң бағытқа қарай ығыстыратыны байқалады, яғни ион жұптары бөлінеді және қарсы ионның K_2 -ге әсері азаяды.

Осыдан ортаның полюстілігі мен қарсы ион табиғатының константаға әсері тығыз байланысқан және бір-бірінен бөлек қарастырылмайды деген қорытынды шығаруға болады.

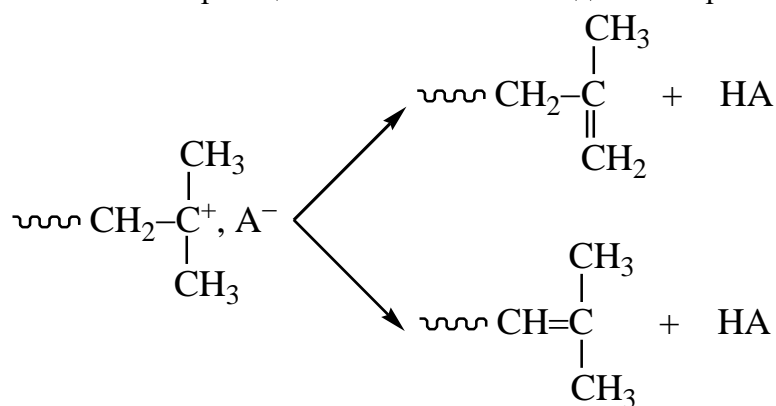
Тізбектің өсу реакцияларының шектеулері.

Катиондық полимерлену кезіндегі барлық өсу реакцияларының шектеулері не өсетін тізбектің анионды қосып алуына немесе протонды беруіне байланысты болады. Бұл екі жол бір ион жұп бойында және олардың бөтен протонды акцепторлармен, анион донорлармен немесе бос аниондармен кездескен жағдайда жүреді.

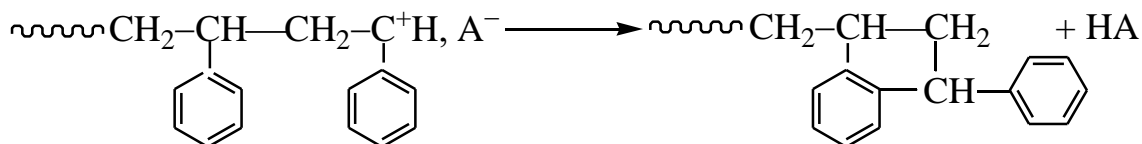
Қарсы ионға протон берілгенде бастапқы катализатор регенерленеді:



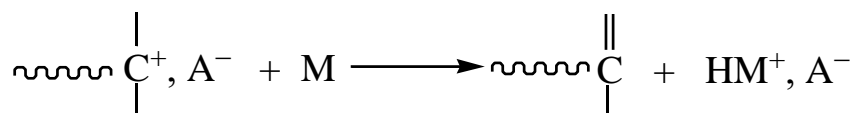
Протонды жұлып алу әртүрлі спецификалық шеткі топтар түзе жүреді. Мысалы, полиизобутилен үшін екі болатын реакция бағытынан винилиден топтарын түзе жүретін:



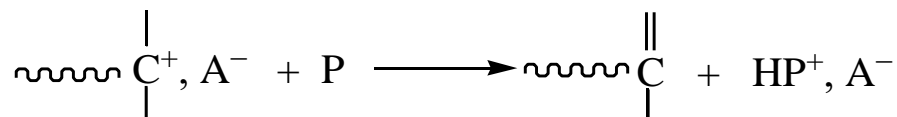
реакцияның мүмкіншілігі зор. Өсіп отырған ароматты қатардағы қосылыстар тізбектерінің өсуі протон жұлып, фенилинмен цикл түзе жүреді. Бұл жағдай стирол, α -метилстирол және стильбен үшін жақсы байқалады.



Катиондық полимерлену кезінде мономерге берілу қарапайым бимолекулярлық тізбектің соңынан протонның ауысу реакциясына жатады:

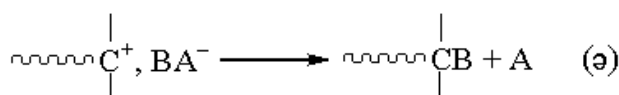
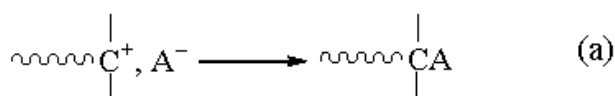


Қанықпаған шеткі топтары бар макромолекула үшін жоғарыда көрсеткендей, полимерге берілу реакциясы байқалады:

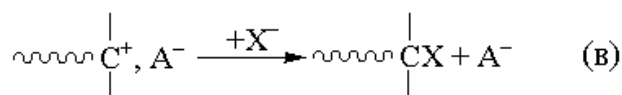
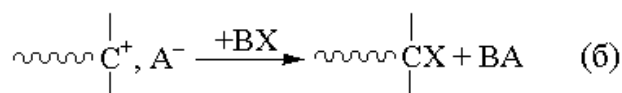


Тізбектің өсуін тоқтататын барлық мүмкін реакциялар түрлерінің ішінен кинетикалық үзілу жағдайы тек анион қосып алғанда ғана болады.

Бұл жағдайда иондық жұпта мономерге берілу реакция жүруі мүмкін (а, ә):



және анион донорлармен немесе бос аниондармен бимолекулярлық реакция да жүреді (б, в):



(а-в) реакциялары тәжірибе жүзінде анықталады. Полимерде гидроксил, қышқыл қалдықтары және т.б. топтар пайда болады. Жоғарыда көрсетілген төрт реакцияның жүруін кинетикалық мәліметтер арқылы да дәлелдеуге болады.

Катализатордың, мономердің және ортаның табиғаты кинетикалық үзілуді анықтайтын факторлар қатарына жатады.

Катиондық сополимерленудің ерекшеліктері

Бірінші ерекшелікке белгілі бір мономерлердің сополимерлену константасының катионды жүйедегі және радикалды полимерлену кезіндегі үлкен айырмашылығы жатады. Бұл мономерлердің өсіп отырған радикалды немесе катиондық тізбектерге реакциялық қабілеттілігіне байланысты. Мысалы, стирол (Ст) мен метилметакрилаттың (ММА) эквимольерлік қоспасының сополимерленуі:

Полимерлену механизмі	Құрамы, %	
	Ст	ММА
радикалды	49	51
катиондық	99	1
аниондық	1	99

Басқа бір ерекшелігі – сополимерлену константасының абсолюттік шамасының катализатор мен ортаның табиғатына тәуелділігі. Өсу константасының ортаның

полюстілігіне тәуелділігі үшін басқа сополимерлену кезінде бір мономердің (полюстілігі жоғары) активтік орталығының таңдамалы сольватациясында қарастыру керек. Сонда өсу реакциясының сол мономер бойынша мүмкіншілігі, тіпті оның реакциялық қабілеттілігі екінші мономерден кем болса да жоғары болады.

Егер ортаның полюстілігі өзгертін болса, онда полюстілігі әртүрлі екі мономер арасындағы ерекшеліктерді болжап көрейік.

Шынында, диэлектрлік өтімділігі жоғары ортада активтік орталық еріткіштің молекулаларымен өте күшті сольваттанғандықтан, жоғарыда көрсетілген эффект онша білінбейді. Бұл эффект полюссіз ортада қарастырылады. Бұл жағдайда сольватты қабатта полюсті мономер көп болады. Мұндай көзқарас эксперимент түрде алынған изобутилен-парахлорстирол жүйесі үшін мәліметтермен дәлелденді.

Басқа мономерлер (стирол-хлорпрен, стирол-о-хлор-стирол) үшін де жақсы мәліметтер алынды.

Полюстілігі жоғары, бірақ реакциялық қабілеттілігі нашар мономердің полюссіз ортада, сополимерлену процесіндегі активтілігі жоғары келеді.