

## 5 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);
- анионды полимерлеудің кезінде тізбектің үзілу түрлерін анықтау;
- синтезделетін полимерлердің құрылымымен анионды полимерлеу шарттары арасындағы өзара байланысты табу;

**Дәрістің мазмұны:** Анионды полимерлеу. Анионды полимерлеуге ене алатын мономерлердің сипаттамасы. Анионды полимерлеу катализаторлары. Анионды полимерлеу кезінде тізбектердің басталуы, өсуі және өсуін шектеу. "Тірі тізбектер". Циглер-Натта типті біртекті және гетерогенді катализаторлардың қатысуымен координациялық-иондық полимерлеу. Стереорегулярлық полимерлер синтезінің принциптері. Циклдік мономерлердің иондық полимерленуінің ерекшеліктері.

**Сынақ сұрақтары:**

Анионды полимерлеудегі белсенді орталықтардың мүмкін түрлерін атаңыз.

Анионды полимерлеу жылдамдығының теңдеуін жалпы түрде жазыңыз.

Анионды полимерленудің бастамашыларының негізгі түрлеріне мысалдар келтіріңіз.

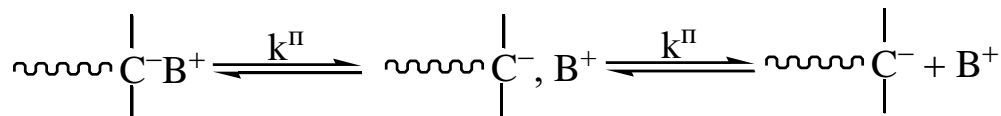
"Өмір сүретін" полимерлеудің негізгі шарттары қандай?

**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.Ф. 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., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

## Анионды полимерлеу

Анионды полимерлеу процестерінде өсу тізбегі теріс зарядталған бөлшек болады. Анионды полимерлеуде, катиондағы сияқты активті орталық әртүрлі жағдайда – полюсті молекуладан бос иондарға дейін түзілуі мүмкін:



Осыған орай, екі түрлі иондық процестің өсетін тізбектің зарядтарынан қарама-қарсы болуына қарамай жалпы сипаттамасы бар. Дәлірек айтқанда:

– полимерлену кинетикасына ортаның полюстілігінің әсері;  
– процестің қарапайым сатыларының жылдамдықтарымен полимердің микроқұрылымдары, қарсы ионның табиғатына тәуелді болатыны.

Сонымен қатар активті орталықтың зарядтары әртүрлі болатындықтан, көптеген мономерлер екі иондық полимерлену механизмінің біреуін таңдап жүруі мүмкін.

Егер X-орынбасушы тобы қос байланыстың электрон тығыздығын төмендететін болса, онда анионды полимерлеу қабілеттілігі  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  мономер қатарынан байқалады, мысалы,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Аниондық полимерленуге екі ұқсас орынбасушы топтары бар мономерлердің бейімділігі жоғары, мысалы,  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$ ,  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{NO}_2)_2$ . Аниондық полимерлену процесіне қаныққан карбонил туындылары, циклдік (оксидтер, лактондар) және т.б. қосылыстар түседі.

Аниондық полимерлену процесін иницирлейтін катализаторларға: сілтілік металдар, олардың кейбір органикалық және аорганикалық туындылары (металалкилдер, алкоксидтер, амидтер, т.б.), сонымен қатар II топтың металдарының жоғарыдағы ұқсас қосылыстары жатады.

Металлорганикалық қосылыстың реакциялық қабілеттіліктері өте жоғары болады.

Сол себептен аниондық иницирленуде мономердің, еріткіштің және реакция жүретін аппараттың тазалығына өте көп көңіл бөлінеді.

Тіпті, аздаған ылғал болса, анионды инициаторды түгелімен деактивтендіреді. Катиондық системада су сокатализаторлық қызметін атқарады.

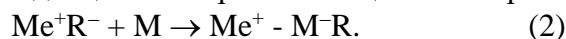
## Иницирлеу

Ортаның және катализатордың табиғатына байланысты, анионды полимерлену реакцияларының төмендегідей түрлері болады:

1. Мономердің бос аниондармен әрекеттесуі:



2. Мономердің негіздік қасиеті бар полюсті қосылыстарымен әрекеттесуі:

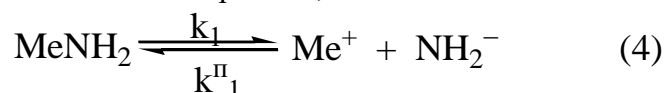


3. Инициатордан мономерге электронның ауысуы:



Бірінші (1) реакция бойынша иницирлену сілтілік металдардың ерітіндісіне немесе I мен II топтың металламидтерінің аммиак ерітіндісінде анық байқалады. Бұл жағдайда полимерлену процесін аммиактың қайнау температурасынан төмен температурада немесе аздаған қысым беру арқылы жүргізеді.

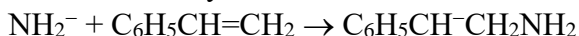
Мұндай реакциялар – стирол, акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), т.б. зерттелген. Сонда біріншілік активтік орталық, әдетте  $\text{NH}_2^-$  ионы болады:



$\text{NH}_2^-$  ионы не амидтің диссоциациялануы нәтижесінде немесе күрделі жолмен түзіледі (сілтілік металдар үшін):



Хаггинс пен Вудинг бойынша



жүйедегі полимерлену жылдамдығы:  $V=K[M]^2\sqrt{[J]}$  теңдеуімен өрнектеледі.  $K\text{-const}$  – процестің жалпы жылдамдығының константасы.

Инициатор бойынша жартылай реттілігі, полимерленудің бос аниондармен  $\text{NH}_2^-$  иницирленгенін көрсетеді.

Инициатор мен мономердің екінші (2) реакция бойынша әрекеттесу механизмі сілтілік металдардың алкил және арил туындылары үшін жақсы зерттелген. Әсіресе көмірсутектің және эфир ортасында еритін бутиллитий, бензиллитий, фенилизопропилкалий және т.б.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ .

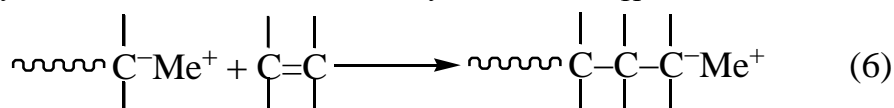
### Тізбектің өсуі

Қазіргі белгілі аниондық полимерлену реакцияларының ішінде еркін макроаниондардың өсуі өте сирек кездеседі. Мұндай процестерге:

–сұйық аммиакта полимерлену реакциялары жатады. Онда қарама-қарсы зарядталған иондардың сольваттау эффекті өте жоғары келеді.

Анионды полимерлену процесі жүретін еріткіштерде біз полюстелген молекулалар (көмірсутектерде) немесе ион жұптарымен (эфирде, ТГФ-да, т.с.с.) кездесеміз.

Көптеген анионды жүйелер үшін өсу реакциясы ауыспалы жағдай арқылы мономер молекуласының  $\text{C-Me}$  байланысқа енуі бойынша жүреді:

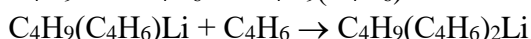
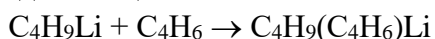


Радикалдық пен катиондық полимерленуден айырмашылығы, мұндай жүйелерде әрбір өсу сатысында жаңа зат пайда болады.

Аралық металлорганикалық қосылыстардың тұрақтылығы аниондық полимерлену процесінде үзіліс болмайтындығын түсіндіреді.

Реакцияның (6)-тендеу бойынша тұрақты қосылыстар түзе жүретінін кейбір үзгіш агентті (су,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) енгізу арқылы және реакцияның өнімдерін зерттей отырып анықтауға болады.

Осындай әдіспен Циглер бутадиен-бутиллитий жүйені полимерлеу арқылы аралық өнім алған. Ол қосылыстың жалпы формуласы  $-\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_6)_n\text{H}$ , мұндағы  $n$  1-6 арасында өзгереді. Реакция:



сызба бойынша жүреді.

Аниондық полимерлену кезіндегі өсу реакциясының жылдамдығы әртүрлі болады.

Кейбір жүйелерде реакция бірнеше минутта, тіпті минутқа да жетпейтін уақытта өтіп шығады. Мұндай тез өтетін реакциялар кәдімгі анионды мономерлерде (қанықпаған нитро-қосылыстар, нитрилдер), әсіресе эффектілігі жоғары катализаторлардың (ТГФ-дағы натрий-нафталин комплексі) көмегімен жүретін жағдайда байқалады. Орташа жылдамдықпен жүретін реакцияларға көмірсутекті мономерлердің полимерленуін келтіруге болады. Мұнда полимерлену процесі көмірсутекті ортада металлорганикалық қосылыстардың не сілтілік металдардың әсерінен жүреді. Полимерленудің жалпы жылдамдығы радикалдық полимерлену жылдамдығына сәйкес келеді, бірақ та өсу реакциясының сызбасында айырмашылық өте көп.

Көп жағдайда аниондық полимерлену процесі кезінде үзіліс реакциялары болмайды, сол себептен тізбек мономер біткенше өсе береді. Анионды орталық өзгеріссіз қалады. Оның себебі еріткіштен протон немесе басқа оң зарядты бөлшек ауыспайды. Осындай полимерлі аниондар «тірі» полимерлер деп аталады. «Тірі» полимерлер өсетін анионды тізбекті үзбейтін еріткіштер қолданғанда, мысалы, ТГФ, 1,2-ди-метоксиэтан, диоксан түзіледі.

Аниондық полимерлену процесінің жылдамдығы мен өсу жылдамдығының константасы еріткіш пен қарсы ионның табиғатына өте тәуелді. Мысалы, стиролды полимерлеу кезінде өсу жылдамдығының константасы бензол не диоксанмен салыстырғанда ТГФ-да екі ретке және 1,2-диметоксиэтанда үш ретке артады. Реакция 25°C, Na-нафталин катализаторы қатысуымен жүргізіледі. 1,2-диметоксиэтандағы полимерлену реакциясының жылдамдығы үлкен болуы эфир тобының спецификалық сольваттау эффектісіне байланысты. Кейбір кезде аниондық полимерлену кезіндегі сольваттау процесі жылдамдық теңдеуінің ауытқуына алып келеді. Мысалы, MMA-ның -60°C-де бутиллитий мен толуолда полимерленуі екінші ретті болады. Полюссіз толуолда мономер өсетін иондардың және ион жұптарының сольваттауына қатысады.

Қарсы ионның полимерлену жылдамдығына және полимердің микроқұрылымына әсерін зерттеу маңызды мәселелердің бірі болады. Мысалы, стиролдың әртүрлі қарсы иондардың  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  қатысуымен полимерленуінде ион жұптарының диссоциалану константасы  $\text{Li}^+$ -ден  $\text{Cs}^+$ -ке қарай кемиді. Бұл қатар қарсы ионның сольваттау бейімділігімен сәйкес келеді. Сонда  $\text{Li}^+$  ең жақсы сольваттанады.

Иондық жұптардың реакциялық қабілеті диоксанда ТГФ-ға қарағанда нашар болады. Себебі диоксан нашар сольваттайды. Бірақ әртүрлі иондық жұптардың реакциялық қабілеттіліктерінің қатары диоксан мен ТГФ-да бір-біріне қарама-қарсы. Нашар еріткіште – диоксанда, қарсы ионның сольваттауы өте аз. Жоғары реакциялық қабілеттігі бар иондық жұп анион мен қарсы ионның арасындағы байланыста кулон энергиясы біршама аздау болады.

Байланыс энергиясы төмендейді, ал реакциялық қабілеттілігі қарсы ионның мөлшері артқан сайын өседі.

Егер иондар арасындағы байланыс энергиясы азаятын болса, анион мен қарсы ионның арасына мономерді енгізу оңайлайды.

Қоздырғыш зат пен полимерлік тізбектің құрылысы арасындағы байланысты ең алғаш рет диендердің сілтілік металдардың әсерінен полимерлену кезінде байқаған.

Диендердің аниондық полимерлену кезінде түзілетін тізбектің буындары: 1,4-цис және транс: 1,2 және 3,4. Изопренді полимерлеу кезінде ең стереоспецификалық, яғни белгілі құрылымы полимер тізбегін түзуші литий болады. Бұл – көмірсутектік ортада литийдің не оның алкилтуындылары қатысуымен жүретін полимерлену процестері. Осы катализаторлардың әсерімен полиизопрен түзіледі. Оның полимер тізбегі 93-94% 1,4-цис буындарынан тұрады. Табиғи каучуктың да құрамы тура осындай, ал басқа сілтілік металдар қатысу нәтижесінде алынған полимерлердің құрамы басқаша, яғни олардың тізбектерінде 1,4 буынның мөлшері 50%-ға жуық және де олар транс-түрде келеді.  $\text{Li}$  және  $\text{LiR}$  ерекшелік болатыны, оның иондық радиусы басқа сілтілік металдардан ең кіші, сол себептен иондану потенциалы ең жоғары.

C-Li байланыстың басқа C-Me байланыстармен салыстырғанда иондылығы аз. Сол себептен литий, аралық комплекс түзілгенде ең эффектілі және C-Li байланысы сақталады.

Осы мәліметтер металлоорганикалық қосылыстардың әсерінен жүретін полимерлену процестерін аниондық және анионды координациялық сияқты 2 түрге бөлу керектігіне әкелді.

Аниондық механизм деп мономер молекуласының иондаған байланыс  $\text{C}^-\text{Me}^+$  бойынша енуін айтады.

Наттың ұсынысы бойынша, анионды-координациялық полимерленуге тек литийорганикалық қосылыстардың көмірсутек ортадағы полимерленуі жатады. Мұнда мономердің ену сатысынан бұрын  $\text{Li}$  мен мономердің қос байланысының арасында координациялық комплекс түзіледі деген болжау айтылады.

Аниондық полимерлену процесінде мономерлердің активтік қатары төмендегідей:

$\text{АН} > \text{ММА} > \text{СТ} > \text{бутадиен} > \alpha\text{-метилстирол}$ .

Аниондық полимерленуде катионды сияқты сополимерлену константасы орта мен қарсы ионның табиғатына байланысты болады.

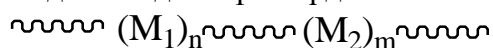
Бутадиен мен стирол бутиллитийдің қатысуымен сополимерленгенде, олардың сополимерлену константалары  $r_1=10,0$ ;  $r_2=0,035$ -ке тең болады. Ал егер комплекстүзуші агенттер (эфир, ТГФ) қатысса, жағдай басқаша қалыптасады: түзілетін тізбектің реакциялық қабілеттілігі екі мономерге қатынасы салыстырмалы және сополимерлену константалары бірге жуық болады.

Аниондық процесте сополимерлену константасының ортаға тәуелділігінің себебі: металлоорганикалық қосылыстар Льюис негіздерімен тұрақты комплекс түзеді. Сол себептен активті орталықтың табиғаты өзгереді.

Ал катиондық полимерлену процесінде қарсы ион іс жүзінде өзгеріске ұшырамайды және еріткіш тек сольваттану эффектісін ғана береді. Сол себептен бұл тек полүстілігінің айырмашылығы жоғары мономерлердің сополимерлену процесіне тән.

Ал аниондық жүйелерде, керісінше, егер мономерлердің табиғатында едәуір айырмашылық болса, онда еріткіш сополимерлену константаларына әсерін тоқтатады. СТ-ММА мономер жұбы ортаның табиғатына байланысты емес. Бұл жүйеде аниондық полимерлену кез келген жағдайда полимер түзеді, оның құрамында аз конверсияда стирол болмайды. Тек активті мономер әрекеттесіп болғаннан кейін стирол полимер тізбегіне ене бастайды.

Сонда осындай жүйелерде екі блоктан тұратын макромолекулалар түзіледі:



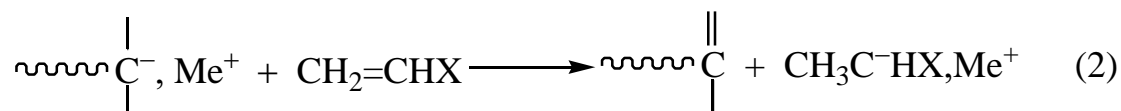
Егер аниондық полимерленуде мономердің біреуі диен көмірсутектері болса, онда сополимерлену константасы да, полимер тізбегінің диен буындарының микроқұрылымы да өзгереді.

### Тізбектің өсуін шектеу реакциялары

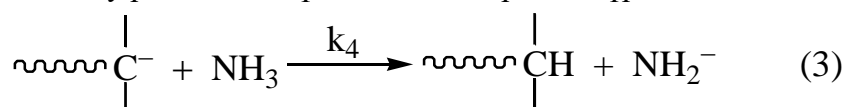
Анионды полимерлеу кезіндегі тізбектің өсуін шектеу реакцияларын қарастырайық. Өсетін тізбектің дезактивтену реакциялары жүруі мүмкін. Бұл аниондық жүйенің табиғатына тәуелді. Сонда берілу не кинетикалық үзілу реакциялары болуы мүмкін.

Аниондық жүйелер үшін:

- 1) өсетін тізбектің соңынан гидрид-ионының (не басқа анионды) берілуі;
- 2) өсетін тізбектің протонды қосып алуы;
- 3) активтік орталықты реакциялық қабілеті нашарлау анионға айналдыру сияқты реакциялар белгілі.



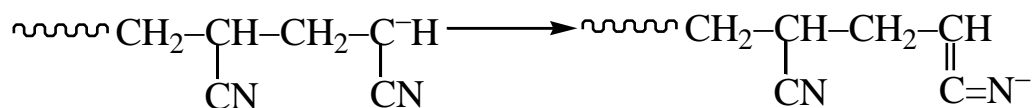
Протонды қосып алу реакциясы сұйық аммиак ортада жүреді:



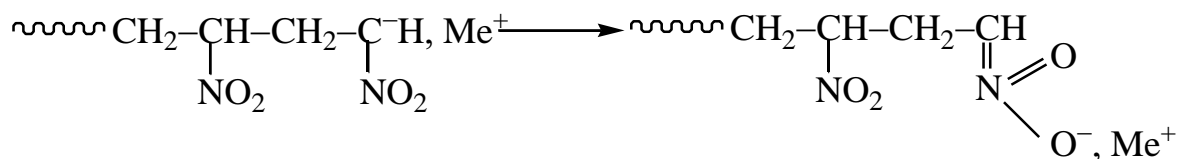
Бұл реакцияның жақсы жүруі мономердің табиғатына байланысты.

Шектелу реакциясының тағы бір түрі – өсіп отырған карбанионның изомерленуі. Бұл реакция кезінде кинетикалық үзілу реакциясы байқалады. Өсетін тізбектің изомерленуі, мысалы, АН-натрийнафталин-комплексі-ТГФ жүйесінде байқалады. -C=N- топтары бар полимерлердің түзілуі және жоғары емес конверсия болуы төмендегідей реакция жүруін болжатады:

Нитроэтиленнің анионды полимерленуі кезінде үзілу реакциясының



механизмі өсетін тізбектің изомерленуінен болады. Ол төмендегі өрнектен байқалады:



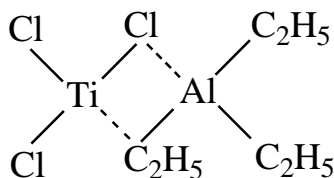
## 2. Иондық-координациялық полимерлену.

Полимерленуге металлоорганикалық қосылыстардың әсері болып, комплекстүзуші агенттер қосылса, онда полимерлену процесінің кинетикасы және полимердің құрылысы өзгеретінін өткен тарауларда талқыладық. Қазіргі уақытта өте күрделі каталитикалық жүйелер белгілі. Олар екі, үш компонентті комплекстерге жатады және өте эффекті стереоспецификалы болады. Мысалы, алфин-катализаторлары, Циглер-Натт катализаторлары және оксидті катализаторлар. Бұлардың бәріне ортақ жағдай – катализатор-мономер координациялық комплексін түзу. Бұл комплекстер түзілуі мономердегі байланыстың гетеролитикалық үзілуінен бұрын жүреді.

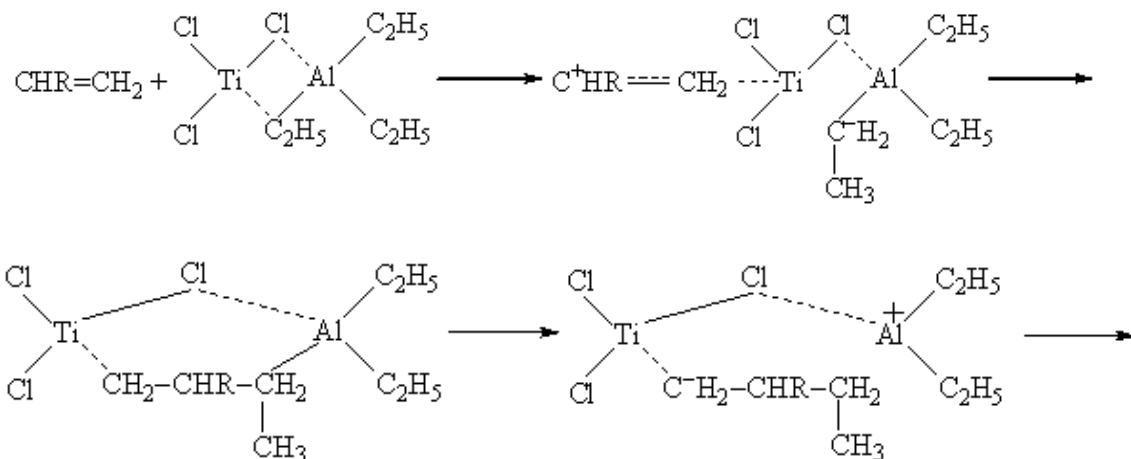
Циглер-Натт катализаторларының ішінде көп таралған катализаторға  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$  жүйесі жатады.

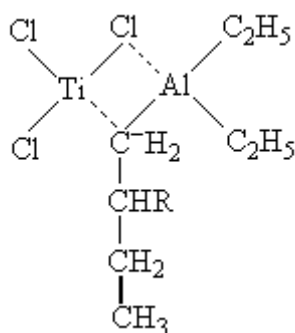
Циглер-Натт катализаторларының қатысуымен жүретін диен көмірсутектерін полимерлегенде тізбектің буындары түгелімен 1,4-цис не 1,4-транс изомерлерден тұратын полимерлерді синтездеуге болады.

Ұшалкисалюминийді  $\text{TiCl}_4$  суспензиясына енгізгенде осы екі компоненттің арасындағы реакция тек келесі комплексті ғана түзе жүреді:



Активті орталық мономерді металкөміртек байланысына енгізгенде түзіледі деп болжанады. Жоғарыдағы мысалда титан-көміртегі байланысы бойынша мономердің  $\pi$ -электрондары титанның 3d электрондарымен әрекеттесіп, этил тобының көміртек-титан байланысы үзіледі. Сонда мономердің метилен тобының титан-көміртек координациялық байланысы түзіледі:

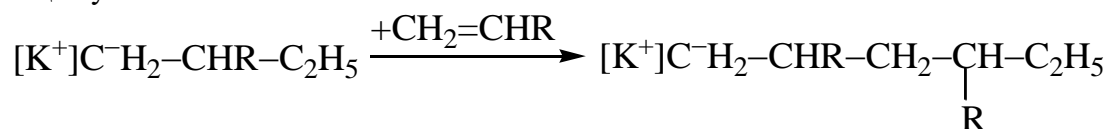




Мономердің π-байланысы ашылуы нәтижесінде катализатордың этил тобындағы көміртекпен σ-байланыс түзіледі. Сол себептен алюминийкөміртек этил тобының координациялық байланысы үзіліп, алюминий-мономер көміртегі байланысы түзіледі. Түзілген комплекс полимерлену процесінің активтік орталығы болады.

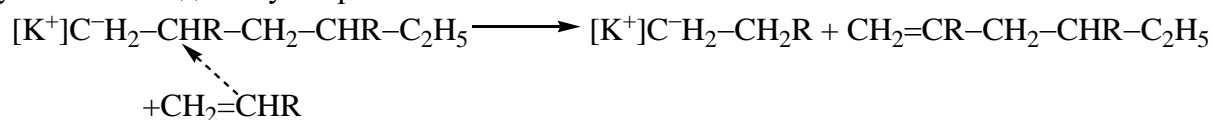
Бұл жағдайда да мономер өзінің екі функциясымен қосылады. Оның молекуласы кеңістікте белгілі бір түрде орналасып, тізбектің өсу процесінде өзгермей, сол күйінде қалады. Осылай стереоретті полимер алынады.

Мономер молекуласының титан-көміртек байланысы бойынша ену нәтижесінде тізбектің өсуін:



сызба бойынша көрсетуге болады. Мұндағы [K] – мономер мен координациялық байланысқан катализатор.

Тізбектің үзілуі сутек ионының мономер молекуласына не каталитикалық комплекске ауысуы нәтижесінде болуы мүмкін:



Комплексті катализаторда полимерлену процесі тізбек үзілмей-ақ «тірі» полимерлер түзу арқылы жүруі де мүмкін.

Циглер-Натт катализаторлары ерімейтін болғандықтан, полимерлену процесі гетерогенді катализ деп аталады.

Циглер-Натт катализаторларының стереоспецификалығы мен активтілігі, катализаторлардың табиғаты мен оның құрамына кіретін компоненттердің қатынастарына да тәуелді болады.

Активтік орталық титан катализаторлары болғанда, титанның валентті жағдайлары – +4, +3 және +2, бірақ оның ішінде көп кездесетіні – +3.  $TiCl_3$  катализаторы ең стереоспецификалық деп саналады.

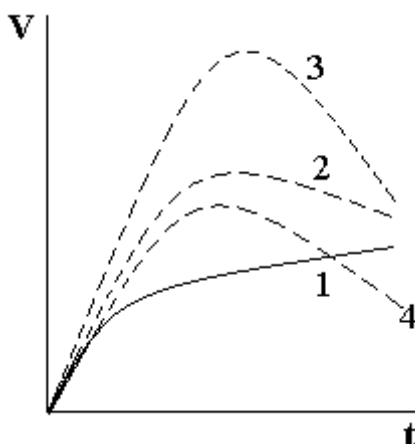
$TiCl_4-(C_2H_5)_3Al$  жүйенің талдауы катализатордың активтілігі үш валентті титан қосылысының концентрациясына пропорционалды өзгертетінін көрсетеді. Al, үш валентті қосылыстар Al мен Ti қатынастарына тәуелді.

Егер  $Al/Ti \geq 3$ -ке тең болса, ( $t^\circ = -70 - +70^\circ C$ )  $Ti^{+2}$ -ге дейін тотықсыздану аз жүреді. Ал егер металдардың өзара қатынасы 3-тен үлкен болса,  $Ti^{+2}$ -ның түзілуі артып, жүйенің каталитикалық активтілігі нашарлайды.

Катализатордың активтілігіне, стереоспецификасына лигандтың және ауыспалы металдың табиғаты да күшті әсер етеді.

Процесті  $75^\circ C$  Ti-ның әртүрлі қосылыстары –  $(C_2H_5)_3Al$  қатысуымен жүргізгенде изотактикалық дәрежесі, стереоспецификалық қабілеттілігі мына қатармен  $TiCl_3 > TiBr_3 > TiI_3$  азаяды.

Келесі қатарда  $TiCl_3 > VCl_3 > ZrCl_3 > CrCl_3$  металдың табиғаты өзгергенде Циглер-Натт полимерлеу реакцияның кинетикасы күрделі қисықтармен сипатталынады (14-сурет).



14-сурет. Циглер-Натт полимерлеу реакциясының кинетикасы

1-қисық ауыспалы металдың қосылыстарының үлкен бөлшектері қатысқанда алынады. Катализатор бөлшектері ұсақ кристалдан тұратын агрегат деп қарастырылады. Механикалық қысым әсерінен өсетін полимер тізбектің үлкен бөлшектері ұсақталып, оның жанасу ауданы және активті бөлшектер саны көбейіп, полимерлену процесінің жылдамдығы артады. Егер реакцияның бастапқы кезінде катализатордың бөлшектері ұсақтау болса, онда стационар жағдайға жетуге қажетті уақыт қысқарады (2-қисық).

Кейбір полимерлену реакцияларының жылдамдығы өте тез артады да, содан соң азайып стационарлық жағдайға ауысады (3-қисық). Бұл жағдай Циглер-Натт катализаторында әртүрлі полимерлік орталықтың болатынын көрсетеді. Кейбір активтілігі төмен орталықтар реакцияның бастапқы кезінде қатты катализатордың бетінде дезактивтенуі мүмкін. Бастапқы реакция жылдамдығының жоғары болуы реакцияның алғашқы жағдайында катализатордың әртүрлі компоненттерінің өзара әрекеттесу нәтижесінде түзілетін, жақсы еритін стереоспецификалық емес бөлшектердің әсерінен де болуы мүмкін. Уақыт өткен сайын олардың саны азаяды, ал ол жылдамдықтың стационар жағдайдағы гетерогенді полимерлену жылдамдығына теңелуіне алып келеді.

Кейбір полимерлену жүйелерінде жылдамдық біркелкі төмендей береді (бастапқы периодтан басқа уақытта) (4-қисық). Оны катализатордың жоғары температураның әсерінен ыдырауымен түсіндіруге болады.

Екінші бір себебі реакцияның шектеуші сатысы диффузия болуы мүмкін. Яғни мономердің, түзілген полимер арқылы диффузия әсерінен полимерлену орталығына өтуі.

Циглер-Натт гетерогенді катализаторларында түзілген полимер едәуір кең молекулалы массалық таралу (ММТ) болады.

ПЭ-де  $M_w/M_n$  қатынасы – 5-20, ал полипропиленде 5-15-ке тең болады. Мұндай жағдай:

- активті орталықтардың белсенділіктері әртүрлі болғанынан;
- стационарлық жағдай көп уақыт бойында ғана түзілгенінен;
- полимерленудің соңғы периодында диффузияның шектеуші фактор болуы факторлары әсерінен болуы мүмкін.

Полимерлену жылдамдығының температурасы асқан сайын жоғарылығына қарамай ( $t=70-100^\circ C$ ) Циглер-Натт гомогенді полимерленуінде ММТ тар болады.

Өте жоғары температурада полимерлену стереоспецификалық болмайды, сонымен қатар катализатордың ыдырауына сай жылдамдық кемиді.

## 2 Оксидтік және басқа аорганикалық катализаторлар



Өртүрлі қанықпаған көмірсутектерді (олефиндер, диендер) полимерлеу үшін катализаторлардың тағы бір түрін – оксидті катализаторларды пайдаланады.

Олар:

– ауыр металдардың (көбінесе Cr немесе Mo) оксидтері (тасымалдағышқа енгізілген);

– алюминий оксиді;

– торий оксиді және т.б.

Жалпы оксидті катализаторларды стереоретті полимерлеу үшін қолданады. Оларды қолданған кезде көп жағдайда промоторларды, яғни сілтілік жер металдарын, ауыр металдардың (Sr, W, Fe, Co, т.б.) оксидтерін және кейбір жағдайда металалкилдерін қолданады.

Оксидті катализаторларды дайындау үшін тасымалдағышты тұздың ерітіндісімен сіңдіреді және 500-550°C арасында оксид түзілгенге дейін қыздырады. Сонда тасымалдағышпен салыстырғанда оксидтің мөлшері бір не бірнеше пайызға жетеді. Ең маңыздысы – оксидтің құрамындағы металдың валенттілігі.

Катализатор ретінде үш валентті хромның оксиді қолданылса, катализатор активті болмайды. Сол себептен катализаторға кемінде 0,1% алты валентті хромның оксидін қосу керек.

Оксидті катализаторлардың Циглер катализаторларымен салыстырғанда активтілігі төмендеу. Полимерлену процесіне жоғары температура қажет және алынған тізбектің ұзындығы өте жоғары болмау керек. Хромоксидтерін пайдаланып, молекулалық массасы 50000-ға дейін жететін полиэтилен алуға болады. Пропиленді полимерлеу үшін хромоксиді қолданылады. Сонда өнімдердің қоспасы май тәрізіден қатты затқа дейін түзіледі. Оның құрамында атактикалық полипропиленмен қатар, молекулалық массасы  $5 \cdot 10^4$  болатын изотактикалық фракциясы да аз мөлшерде кездеседі.

Осы катализаторды (хромоксиді алюминий силикатты тасымалдағышқа қондырылған) диен көмірсутектерін полимерленуге қолданса, жоғары реттелген полимерлер түзіледі.

**Сонымен, иондық-координациялық полимерлену** – бұл мономерлердің полимерге айналуын катализдейтін металлорганикалық қосылыстардың қатысуымен жүретін полимерлену механизмі. Бұл әдіс көбінесе олефиндердің және диендердің полимерленуінде қолданылады.

### **Ерекшеліктері:**

• Процесс **иондық механизм** бойынша жүреді, яғни реакция кезінде зарядталған бөлшектер (иондар) түзіледі.

• Полимерленуді **металл комплексі** (координациялық катализатор) катализдейді. Мұндай катализаторлар белгілі бір мономерлердің молекулаларын белсендіреді, олардың полимерленуге қабілеттілігін арттырады.

### **Механизм:**

1. **Активтену:** Металл қосылысы мономер молекуласымен байланысады және оны белсенді күйге ауыстырады. Бұл мономердің қосарланған байланысы әлсірейді, нәтижесінде ол оңай реакцияға түседі.

2. **Полимеризацияның басталуы:** Белсендірілген мономер металл-ионмен немесе катализатордың координациялық ортасымен әрекеттесіп, тізбектің өсуін бастайды.

3. **Тізбектің өсуі:** Әрбір жаңа мономер катализатор арқылы координациялық орталыққа қосылады, нәтижесінде ұзын полимер тізбегі түзіледі.

4. **Тізбектің аяқталуы:** Полимеризацияның аяқталуы катализатордың белсенділігінің төмендеуімен немесе тізбектің өсуіне қажетті мономерлердің жетіспеуімен байланысты болуы мүмкін.

### **Қолданылатын катализаторлар:**

• Көп жағдайда **Циглер-Натта** типіндегі катализаторлар пайдаланылады, олар әдетте титан немесе алюминий негізіндегі комплекстерден тұрады.

- Сонымен қатар, **металл комплекстері**, әсіресе лантаноидтар мен переходтық металдар, кеңінен қолданылады.

**Иондық-координациялық полимерлену процесі нәтижесінде алынатын полимерлер:**

- Полипропилен, полиэтилен сияқты **ізотактикалық** және **синдиотактикалық** құрылымды полимерлерді өндіруге мүмкіндік береді.

- Полидиендер (мысалы, **полибутадиен**) және олардың сополимерлері кеңінен қолданылады.

**Қолдану салалары:**

- Бұл әдіс **қаптама, тұрмыстық тауарлар, автомобиль өндірісі** және басқа да полимерлер қажет ететін өнеркәсіп салаларында қолданылады.

- Процесс жоғары сапалы, белгілі бір құрылымға ие полимерлер алуға мүмкіндік береді, бұл олардың қасиеттерін (мысалы, беріктігін, икемділігін) бақылауға мүмкіндік береді.