

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

3 – Дәріс

Иондық полимерлену. Катиондық және аниондық полимерлену.
Поликонденсация.

6B07101 – Химиядағы наноматериалдар және нанотехнологиялар»
білім беру бағдарламасы

К.х.н., доцент: Тоқтабаева Асель Қырғызбаевна

Мақсаты:

Студенттерге иондық полимерленудің теориялық негіздерін, оның катиондық және аниондық түрлерінің механизмдерін, катализаторлардың рөлін және реакцияның жүру шарттарын түсіндіру. Сондай-ақ поликонденсация процесінің ерекшеліктерін, оның полимер алу әдістеріндегі орнын және практикалық маңызын меңгерту.

Жоспары:

Иондық полимерленудің жалпы сипаттамасы
Катиондық полимерлену механизмі және мысалдары
Аниондық полимерлену механизмі және ерекшеліктері
Поликонденсация процесінің мәні мен сатылары
Полимерлеу және поликонденсация процестерінің айырмашылығы

Қысқаша тезис:

Иондық полимерлену – бұл қос байланысты ашу арқылы мономерлердің иондық механизм бойынша полимерге айналуы.

Катиондық полимерлену:

- Электрондонорлы мономерлер (изобутилен, пропилен) қатысады.
- Катализаторлар – протонды және апротонды қышқылдар.
- Иницирлеу → тізбектің өсуі → үзілу сатыларынан тұрады.

Аниондық полимерлену:

- Электроакцепторлы орынбасарлары бар мономерлер (акрилонитрил, нитроэтилен).
- Теріс зарядталған макроаниондар арқылы жүреді.
- Қарапайым сатылары: иницирлеу, өсу, берілу.

Поликонденсация:

- Көп функционалды мономерлердің өзара әрекеттесуі.

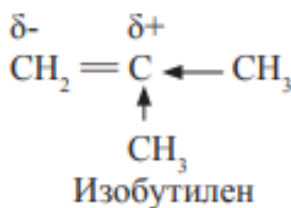
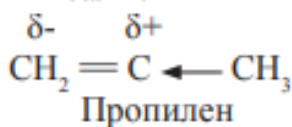
- Төмен молекулалы қосылыстар (H_2O , NH_3) бөлінеді.
- Түрлері: гомо-, гетеро-, сополиконденсация.
- Түзілетін полимер – сызықты, тармақталған немесе торлы болуы мүмкін.

Полимерлену мен поликонденсация айырмашылығы – бірі мономер қосылу арқылы, екіншісі – реакция мен қосымша зат бөліну арқылы жүреді.

Иондық полимерлену екіге бөлінеді: **Каатионды** және **анионды**.

Катиондық полимерленуге электрондонорлық орынбасарлары қос байланыстың α - қалпына орналасқан, винил және дивинил мономерлер қолданылады. Мысалы, изобутилен, пропилен, α -метилстирол, винилалкил эфирлері, изопрен және т.б. Мұндай мономерлерде электрон бұлтының ығысуына байланысты молекулада полюстік пайда болады.

Мысалы:



Катализатор:

1 топ. **Протонды қышқылдар:** H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , HCl

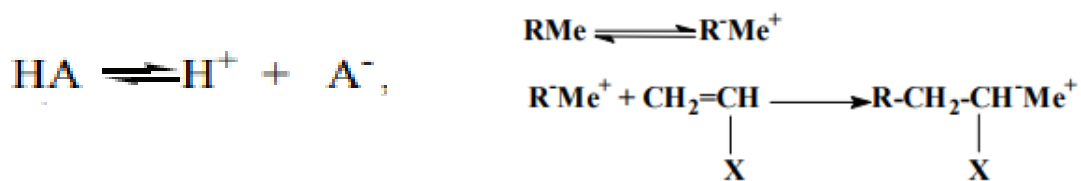
2 топ. **Апротонды қышқылдар:** AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_3 , BF_3

Катиондық полимерленудің катализаторлары ретінде электрон акцепторлы қосылыстар қолданылады. Екінші топтағы катализаторларға протон бере алатын сокатализаторлар қажет. Сокатализатор ретінде: су, спирт, органикалық қышқылдар, галогеналкилдер қолданылады.

Иницирлеу. Протонды қышқылдар диссоциацияланғанда, протон түзеді:

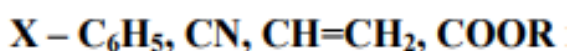


немесе жалпы түрде

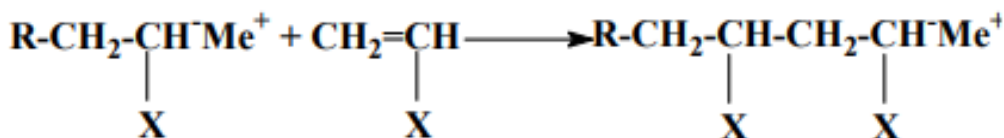
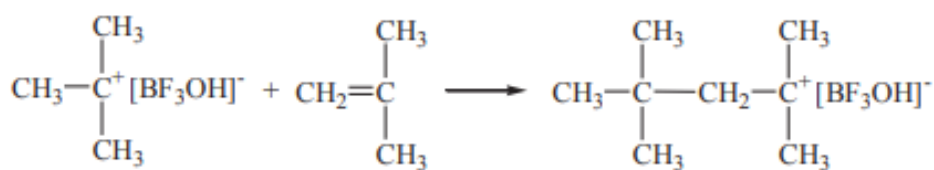


мұндағы А – анион. Катиондық полимерлену түзілген катионның мономермен әрекеттесуінен иницирленеді

Мұндағы

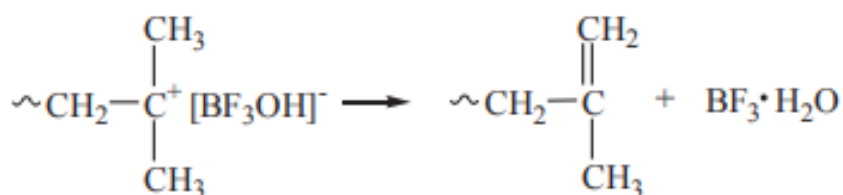


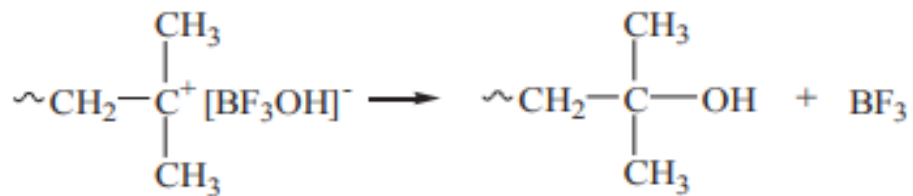
Тізбектің өсуі. Катиондық полимерленуде тізбектің өсуі мономердің түзілген макрокатионға біртіндеп қосылуынан жүреді. Мономер карбон ионы мен оған қарсы теріс ионның арасына енеді деп есептеледі.



Тізбектің үзілуі. Катиондық полимерленуде тізбектің үзілуі мономолекулалық механизммен жүреді, яғни макроиондар өзара әрекеттеспейді. Тізбек активтік орталықтың өзінің қарсы ионымен әрекеттесуінен үзіле алады. Мұнда екі жағдай болуы мүмкін. Біріншіден, макроионның кинетикалық қозғалғыштығы төмендегенде каталитикалық комплекс бөлініп шығып, иондық жұп жоғалуы мүмкін:

Екіншіден, қарсы ионның фрагменті өсіп келе жатқан тізбекпен ковалентті байланыс түзеді. Мұнда катализатордың өзі бөлініп шығады:





Катиондық полимерлену кинетикасы. Катиондық полимерлену жылдамдығын сипаттайтын бірыңғай кинетикалық сызбанұсқа жоқ. Оның себебі әрбір мономер – инициатор – еріткіш жүйесі жекеленген кинетикалық заңдылықтармен бейнеленеді. Катиондық полимерлену үдерісі жоғарыда келтірілген теңдеулермен жүреді деп есептеп, тізбектің тек қана мономерге берілуін қарастырайық. Әр қарапайым сатыдағы реакция жылдамдықтарын былай өрнектеуге болады:

Иницирлеу: $V_u = k_u [\text{KAT}] [\text{COKAT}] [\text{M}]$

Тізбектің өсуі: $V_\theta = k_\theta [\text{M}] [\text{M}^+]$

Тізбектің үзілуі: $V_\gamma = k_\gamma [\text{M}^+]$

Тізбектің мономерге берілуі: $V_T = k_T [\text{M}] [\text{M}^+]$

мұндағы $[\text{KAT}]$, $[\text{COKAT}]$, $[\text{M}]$, $[\text{M}^+]$ – катализатордың, сокатализатордың, мономердің, өсіп келе жатқан макрокатионның концентрациясы. k – сәйкес реакциялардың жылдамдық константасы.

Жүйеде стационарлық жағдай орнайды деп болжау жасалады, яғни

$V_u = V_\gamma$ немесе $k_u [\text{KAT}][\text{COKAT}][\text{M}] = k_\gamma [\text{M}^+]$.

Осыдан активті макрокатиондардың концентрациясы:

$$[\text{M}^+] = \frac{k_u [\text{KAT}] [\text{COKAT}] [\text{M}]}{k_\gamma}$$

Үдерістің жалпы жылдамдығы тізбектің өсу реакциясының жылдамдығымен анықталады: $V = k_\theta [\text{M}] [\text{M}^+]$

$$V = k_\theta [\text{M}] [\text{M}^+]$$

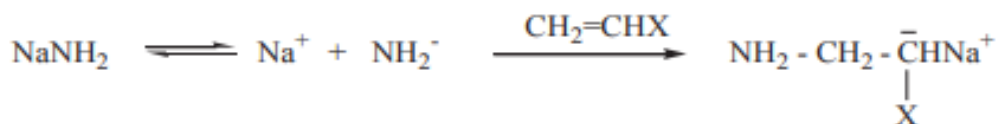
Аниондық полимерлену

Аниондық полимерленуде өсіп келе жатқан активті тізбектің соңында теріс заряд болады. Аниондық полимерленуге винилді және дивинилді қатардағы, қос байланыс жанында электроакцепторлы орынбасарлары бар мономерлер оңай түседі, мысалы, цианды винилиден, нитроэтилен, акрилонитрил, метакрилонитрил, акрил және метакрил эфирлері және т.б.

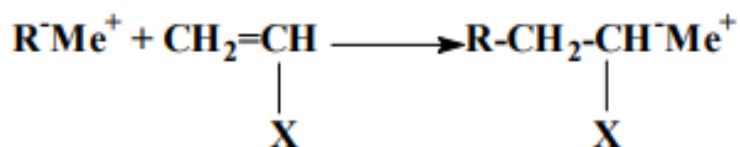
Электронакцепторлы орынбасарлар қос байланыстың электрофильдігін арттырып, түзілген аниондарды тұрақтандырады:



1. Иницирлеу



мұндағы X = - C₆H₅ ; - CN; - COOR.

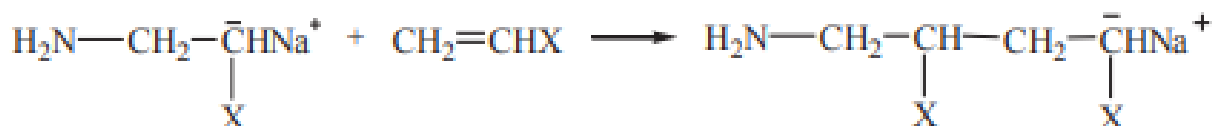


X – C₆H₅, CN, CH=CH₂, COOR Мұндағы:

Реакция нәтижесінде активті орталық – **карбанион** пайда болады, ол оң зарядталған натрий ионының жанына орналасып, онымен иондық жұп құрады.

2. Тізбектің өсуі мономердің макроанионға біртіндеп қосылуы арқылы жүреді:

3. Тізбектің берілуі (мысалы, еріткішке)



Поликонденсациялау

Поликонденсациялау деп көп функционалды қосылыстардың функционалды топтарының әрекеттесуінен жоғары молекулалық қосылыстар түзілу реакцияларын айтады. Түзілген макромолекулалардың соңында әрқашанда функционалдық топтар болады. Поликонденсациялау кезінде көп жағдайда төмен молекулалық қосалқы заттар бөлінеді. Сондықтан бұл реакция кезінде түзілетін полимерлік буындардың құрамы бастапқы мономерлердің құрамынан өзгеше болады.

Поликонденсациялау мономерлері ретінде екі немесе одан да көп функционалдық топтары (OH, OR, NH₂, Cl, COOH, COOR, COCl, SiOH, SiOR) бар қосылыстар қолданылады.

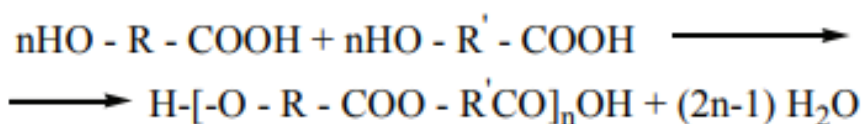
Поликонденсациялау әдісі бойынша полимер синтездеу үшін қолданылатын реакциялар: **этерификациялау, амидтеу, уретандардың түзілуі, ароматтық орынбасу** және т.б.

Жалпы түрде бифункционалды мономерлердің поликонденсациялану реакциясы мына теңдеумен өрнектеледі:

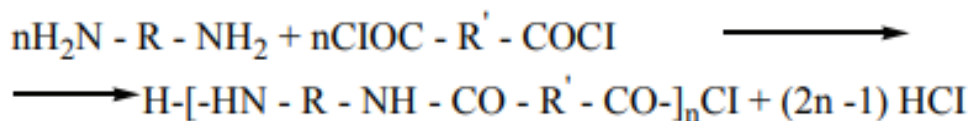


мұндағы a-A-a, b-B-b бастапқы мономерлер, а және b – функционалды топтар, ab – бөлінетін төмен молекулалық қосалқы зат.

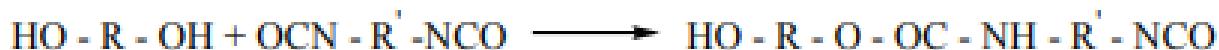
Мысал ретінде полиэтерификациялау реакциясын қарастырайық:



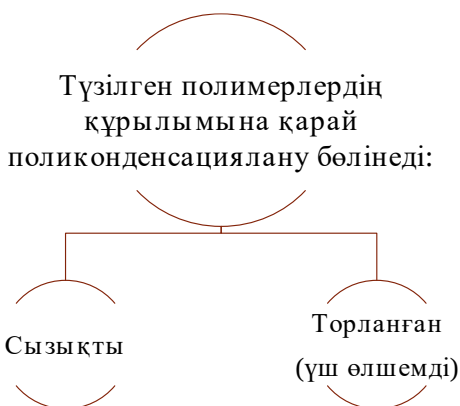
полиамидтеу реакциясы:



Кейбір жағдайда төмен молекулалық қосалқы заттар бөлінбейді. Бұл жағдай, мысалы, гликольдер мен диизоцианаттардан полиуретандар синтездегенде байқалады:



Мұндай үдерістерді жоғарыда келтірілгендей сатылап полимерлеу немесе полиқосылу реакциялары деп те атайды.



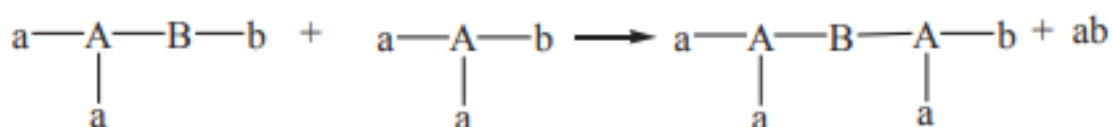
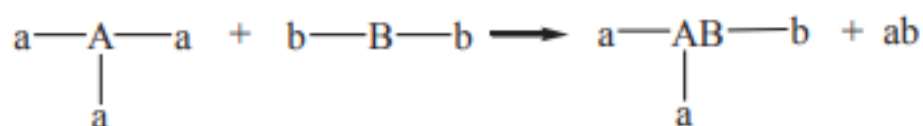
Егер поликонденсациялауға тек бифункционал топтары бар мономерлер қатысса, онда **сызықты** макромолекула түзіледі. Мұны **сызықты поликонденсациялау** дейді



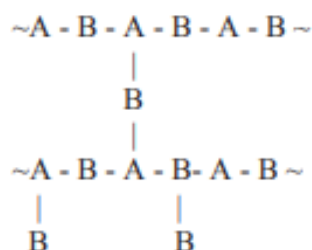
немесе



Егер поликонденсациялауға **үш немесе одан да көп функционал** топтары бар мономерлер қатысса, одан алдымен **тармақталған**, содан кейін **торланған** макромолекула түзіледі. Мұны **тармақталған немесе торланған поликонденсациялау** деп атайды.



Реакция осылай жалғаса береді, соңғы өнім үш өлшемді тор түзіледі:



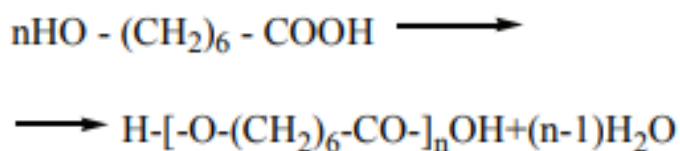
Мономерлердің
табиғатына
байланысты бөлінеді:

гомополиконденсациялау

гетерополиконденсациялау

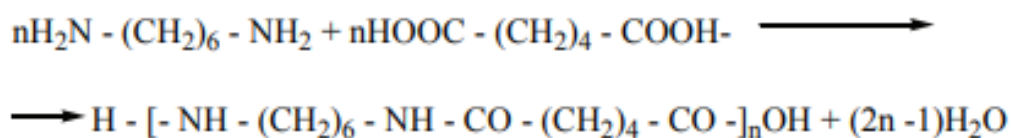
Егер

поликонденсациялауға әр түрлі функционалды тобы бар біртекті мономер қатысса, оны

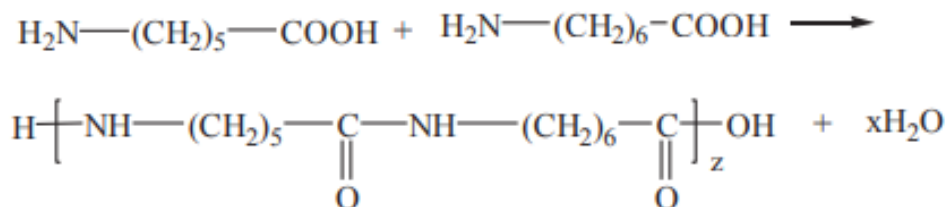


гомополиконденсациялау деп атайды:

Егер реакция екі типті мономерлердің функционал топтарының бір-бірімен әрекеттесуі арқылы жүрсе, оны гетерополиконденсациялау дейді. Мысалы, гексаметилендиамин мен адипин қышқылынан полигексаметиленадипамидтің алынуы:



Поликонденсациялауға екі немесе одан да көп біртекті мономерлер қатысса, оны **сополиконденсациялау** дейді. Мысалы, аминкапрон және аминэнант



қышқылдарының поликонденсациялануы:

Поликонденсацияланудың термодинамикасы

1) Түзілген сызықты конденсациялану өнімдері мен реакция нәтижесінде бөлініп шығатын төмен молекулалық қосылыстар қатынасы:

2)



поликонденсациялауда түзілген сызықты және циклді өнімдердің қатынасы, олардың ара қатынасы тепе-теңдік константасымен анықталады:



Поликонденсациялау және полимерлеу реакцияларының ерекшеліктері

Поликонденсациялау

1. Қарапайым акті екі бинемесе полифункционалды қосылыстардың бір-бірімен реакцияласуы.
2. Әр қарапайым акті кезінде екі активті орталық жойылады (әр молекуладан бір функционалды топ), реакция өнімі – екі немесе одан да көп функционал тобы бар молекула.
3. Мономер молекуласының саны үдерістің басталу кезіндеақ азаяды, полимерлеу дәрежесі 10-ға жеткенде 1 %-дай ғана мономер молекуласы қалады. Реакция барысында полимердің молекулалық массасы біртіндеп өседі.
4. Үдерістің ұзақтығы белгілі бір шекке дейін полимердің молекулалық массасының өсуіне әсер етеді, полимердің шығымы реакция ұзақтығына байланысты емес.

Полимерлеу

1. Қарапайым акті активті орталыққа мономер молекуласының біртіндеп қосылуы.
2. Әр қарапайым актіде активтік орталық жаңадан түзіледі, реакция өнімі активті орталық (макрорадикал, карбкатион, карбанион).
3. Мономер саны күрт азаяды, полимер үдерістің басында-ақ түзіледі, полимердің молекулалық массасы бұдан кейін өзгермейді.
4. Үдерістің ұзақтығы полимердің шығымын арттырады, полимердің молекулалық массасы реакция ұзақтығынан өзгермейді.

Қорытынды:

Иондық полимерлену, катиондық полимерлену және аниондық полимерлену термиялық және радикалды полимерленуге қарағанда бағытталуы жоғары және молекулалық массаны дәл бақылауға мүмкіндік береді. Поликонденсация кезінде мономерлердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде төмен молекулалы қосылыстар (мысалы, су, спирт, аммиак) бөлінеді. Бұл процесс арқылы полиэфирлер, полиамидтер, фенолформальдегидті және басқа да маңызды полимерлер алынады.

Сонымен, иондық полимерлену мен поликонденсация – жоғары молекулалық қосылыстарды синтездеудің негізгі әдістері болып табылады және қазіргі заманғы полимерлі материалдар технологиясының ғылыми негізін құрайды.

Өз-өзі бақылау сұрақтары:

1. Иондық полимерлену қандай екі түрге бөлінеді?
2. Катиондық полимерленуде қандай мономерлер қолданылады?
3. Катиондық полимерленуде протонды және апротонды катализаторлардың айырмашылығы неде?
4. Аниондық полимерлену үшін мономердің қандай құрылымдық ерекшелігі қажет?
5. Поликонденсация процесінде қандай қосымша заттар бөлінеді?
6. Сызықты және торлы поликонденсацияның айырмашылығы қандай?
7. Гомо- және гетерополиконденсация арасындағы негізгі ерекшелікті атаңыз.
8. Поликонденсация мен полимерлену реакцияларының негізгі айырмашылықтары қандай?
9. Катиондық полимерленудің кинетикалық теңдеуі қалай өрнектеледі?
10. Қай жағдайларда поликонденсация үдерісі циклді өнім беруі мүмкін?

Әдебиет:

1. Тоқтабаева А.Қ. Полимерлік композиттік материалдарды алу және зерттеу әдістері. Алматы, 2009. -153б.
2. Ирмухаметова Г.С. Основы технологии полимерных композиционных материалов: учеб. пособие для вузов; КазНУ им. аль-Фараби. - Алматы: Қазақ ун-ті, 2016. - 175 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Под.редакцией Берлина А.А. – СПб., Изд-во «Профессия», 2008. – 560с.
4. Принципы создания композиционных полимерных материалов А.А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколопов. — М.: Химия, 1990. — 240 с.
5. Сайфуллин, Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Ренат Салыхович Сайфуллин- М.: Химия, 1990.- 239 с.
6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер и др.; под общ. ред. А. А. Берлина- СПб.:

Профессия, 2009.- 556, [4] с.

7. Батаев, А. А. Композиционные материалы. Строение, получение, применение: учеб. пособие / А. А. Батаев, В. А. Батаев- М.: Логос, 2006.- 397, [3] с.- (Новая унив. б-ка).