

МИНОБРНАУКИ РФ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

● Самарский государственный технический университет

Кафедра «Технологии органического и нефтехимического синтеза»

Лекция 6

Катионная полимеризация

Цепные процессы

Процессы, в которых превращение мономеров в полимер осуществляется путем последовательного чередования нескольких реакций активных центров с сохранением их активности в течение всего процесса.

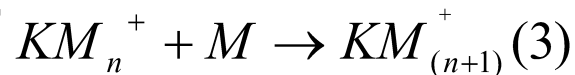
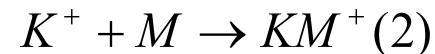
В зависимости от активного центра:
радикальная и ионная полимеризация

Катионная полимеризация

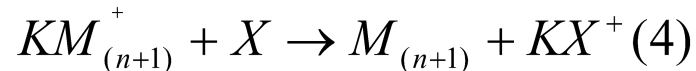
инициирование полимеризации:



рост цепи:

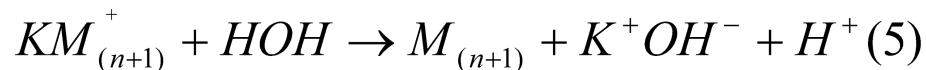


реакция передачи цепи:

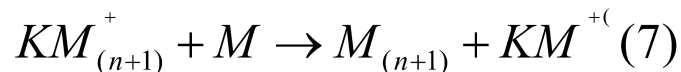


обрыв цепи:

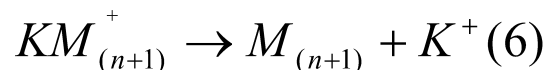
- передача цепи на кислотно-основные примеси



-передача цепи на мономер



-разложение каталитического комплекса



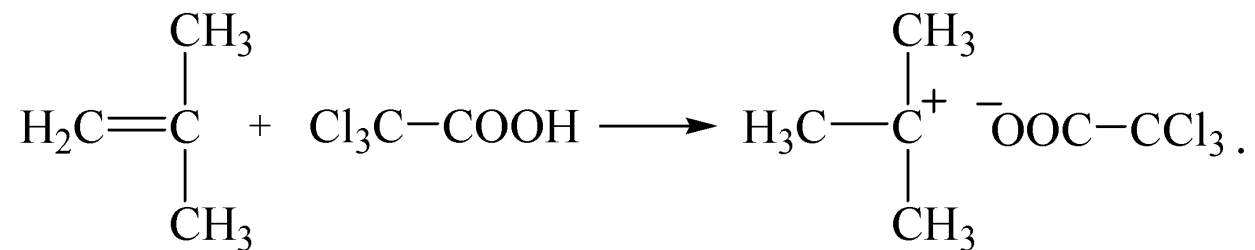
Катализаторы катионной полимеризации

Катализаторы катионной полимеризации – соединения способные образовывать протоны, либо самопроизвольно, либо в реакции с другим соединением (сокатализатор, мономер).

1. Протонные кислоты
2. Кислоты Льюиса (апротонные кислоты)

Инициирование катионной полимеризации

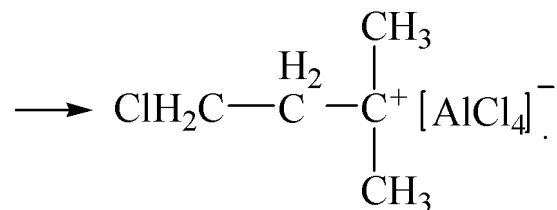
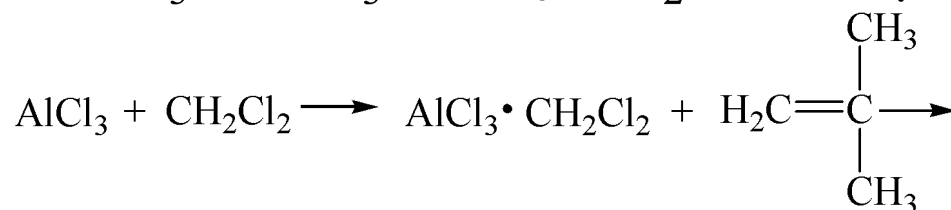
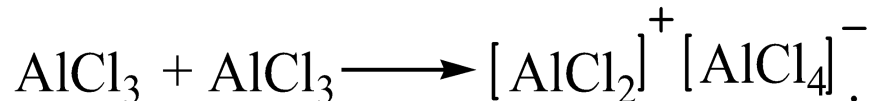
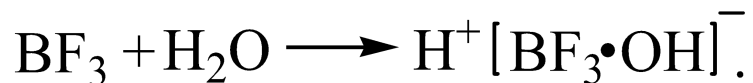
Протонные кислоты - трифторуксусная CF_3COOH , трихлоруксусная CCl_3COOH , хлорная HClO_4 , йодоводородная HI и др.



Инициирование катионной полимеризации

Апротонные кислоты: галогениды металлов III и IV групп периодической системы: BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , POCl_3 , AlR_nCl_m .

Сокатализаторы: доноры протона: H_2O , ROH , RCOOH ; или доноры карбокатиона: $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$.



Катионная полимеризация

Скорость катионной полимеризации

$$r = \frac{Kk_{\text{ин}}k_p}{k_o} [I][IX][M]^2$$

Средняя степень полимеризации в отсутствиеи

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_o[M]}{k_p} + \frac{k_c[M]}{k_p} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

где $C_M = \frac{k_M}{k_p}, C_S = \frac{k_S}{k_p}$

Суммарная энергия активации катионной полимеризации

$$E_{\text{кат.пол}} = E_{\text{ин}} + E_p - E_o.$$

$$E_{\text{кат. пол}} = -30 - 40 \text{ кДж/моль}$$

Влияние растворителя на катионную полимеризацию

Типы ионных пар катализатора



I – молекулярная форма (противоионы связаны ковалентной связью)

II – контактная форма

III – сольватированные ионы

IV – свободные ионы

Реакционная способность активных центров
возрастает в ряду

