

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.

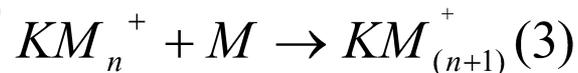
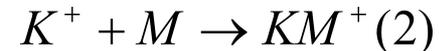
В зависимости от активного центра:  
радикальная и ионная полимеризация

# Катионная полимеризация

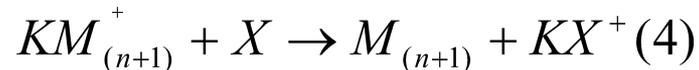
инициирование полимеризации:



рост цепи:



реакция передачи цепи:



обрыв цепи:

- передача цепи на кислотно-основные примеси



- передача цепи на мономер



- разложение каталитического комплекса



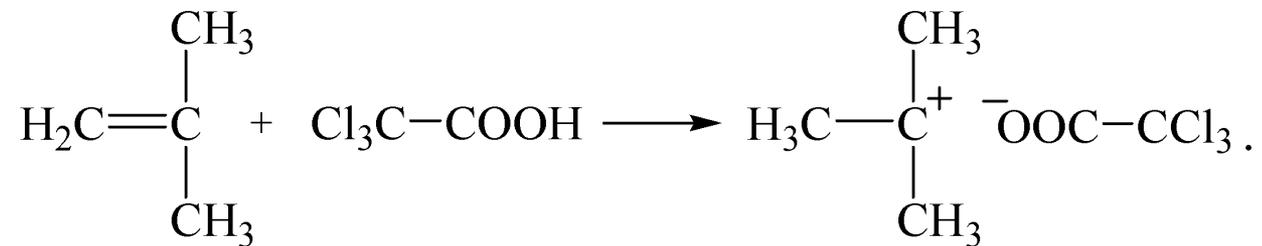
# Катализаторы катионной полимеризации

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

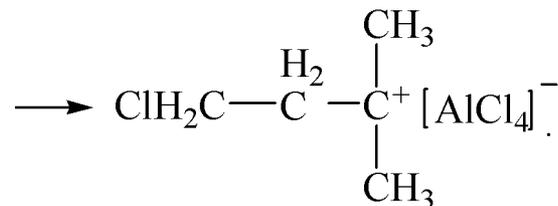
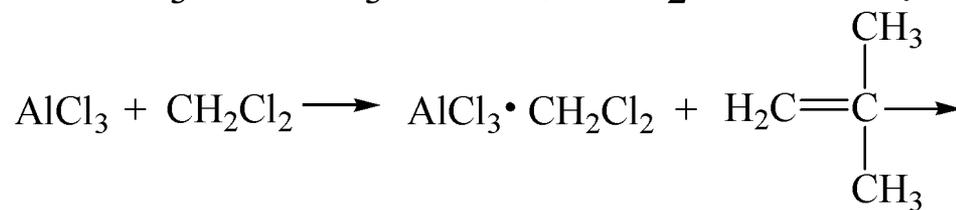
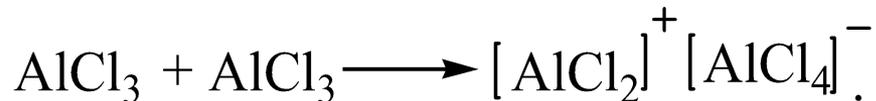
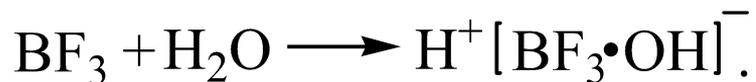
Протонные кислоты - трифторуксусная  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , трихлоруксусная  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ , хлорная  $\text{HClO}_4$ , йодоводородная  $\text{HI}$  и др.



# Инициирование катионной полимеризации

Апротонные кислоты: галогениды металлов III и IV групп периодической системы:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AlR}_n\text{Cl}_m$ .

Сокатализаторы: доноры протона:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCOOH}$ ; 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

