

11 /14

Sadržaj

Kationske polimerizacije.

Inicijatori i inicijacija.

Reakcija propagacije.

Reakcija terminacije.

Brzina i stupanj polimerizacije.

Polimerizacija cikličkih etera.

Utjecaj temperature

Kationske kopolimerizacije.

Kationske "žive" polimerizacije".

Kationski polimeri.

Polioksimetilen

Poliizobuten

Poli(vinil-eteri)

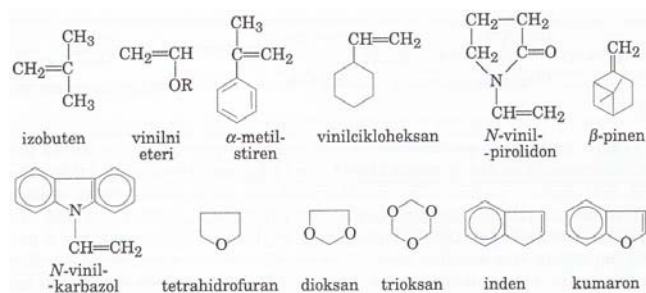
Poli(tetrahidrofuran)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-1/12

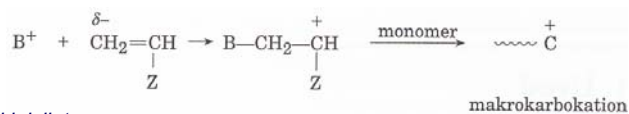
KATIONSKE POLIMERIZACIJE

Mehanizam kationskih polimerizacija –

vinilni i drugi monomeri s elektron-donorskim, nukleofilnim svojstvima.



Reakcije kationskih polimerizacija provode se u **otapalima male polarnosti**: metil-klorid ($\epsilon = 12,6$), etilen-klorid, nitrometan, pentan, CS_2 , metilcijanid i sl. koja imaju i niska ledišta.

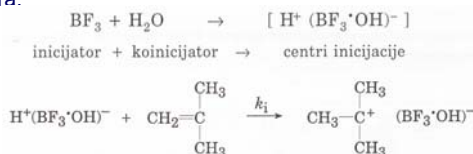


B^+ je kationski inicijator

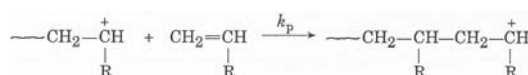
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-2/12

INICIJATORI I INICIJACIJA

- protonske kiseline su najčešće H_2SO_4 , H_3PO_4 i HClO_4
 - aprotonske kiseline, iz skupine Friedel-Crafts-ovih katalizatora, u prvom redu BF_3 , BF_3 -eterat, SnCl_4 , AlCl_3 , TiCl_4 , AlR_2Cl i SbCl_5 . Ti inicijatori su djelotvorni samo u prisutnosti malih koncentracija spojeva koji sadrže labilne vodikove atome, nazivaju se *ko-inicijatori* (ili *kokatalizatori*), a najčešće su: **voda, alkoholi, organske kiseline, alkil-halogenidi ili neki ugljikovodici**. Lewisove kiseline s koinicijatorom stvaraju "inicijator-koinicijator kompleks", aktivne centre inicijatora:



REAKCIJA PROPAGACIJE

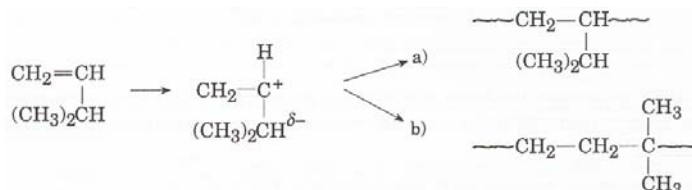


Reakcija propagacije, osim o prirodi monomera i inicijatora, znatno ovisi i o vrsti upotrijebljenog otapala. Konstanta brzine propagacije (k_p) proporcionalna dielektričnoj konstanti otapala (ϵ).

Otapalo	ϵ	$k_p / \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$
CCl_4	2,2	0,12
CH_2Cl_2	9,1	17,0
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (3/1)	7,4	1,8

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-3/12

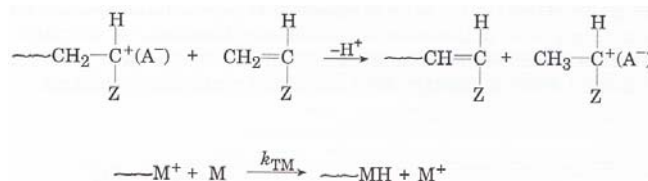
Izomerizacijske polimerizacije - monomeri koji posjeduju parcijalno-negativan H-atom. Njegovim prijenosom s terc. C-atoma na propagirajući karbenium ion dolazi do nastajanja izomernih struktura. Tako, polimerizacijom 3-metil-1-butena, nastaju dvije strukture ponavljanih jedinica:



Omjer nastalih a) i b) struktura ovisi o temperaturi reakcije, s tim da je kod nižih temperatura pretežito zastupljena struktura b).

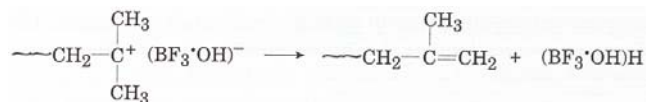
REAKCIJA TERMINACIJE

Prijenosom na monomer

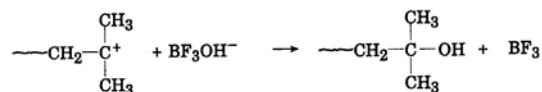


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-4/12

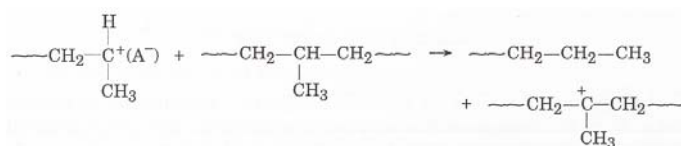
Pregradnja propagirajućeg iona uz prijenos vodika



Neutralizacija propagirajućih iona s prisutnim anionom



Propilen - nastali terc. karbenium ion je vrlo stabilan, ne dolazi do daljnje reakcije inicijacije - u potpunosti zaustavljena reakcija polimerizacije.



Vinilni i ciklički eteri polimeriziraju samo kationskim mehanizmom, jer je kisik u obliku etera jak donor elektrona.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-5/12

BRZINA I STUPANJ POLIMERIZACIJE

$$-d[M]/dt = k_p [M^+] [M]$$



$$R_i = k_i [I] [M^+]$$



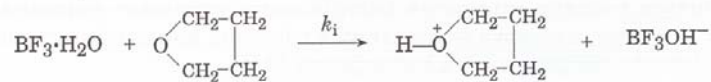
$$R_p = k_p \cdot k_i/k_t \cdot K_e \cdot [C] [AH] [M]^2$$

Brzina reakcije polimerizacije pri određenoj temperaturi izravno ovisi o koncentraciji kompleksa i kvadratu koncentracije monomera.

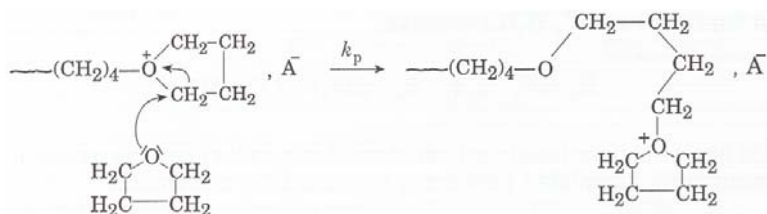
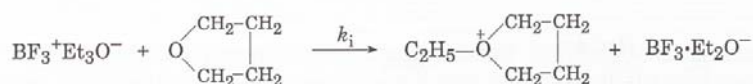
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-6/12

POLIMERIZACIJA CIKLIČNIH ETERA

protoniranje:



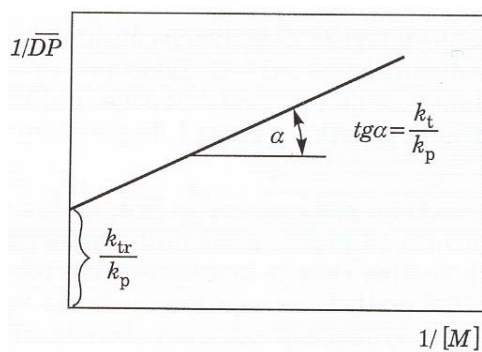
alkiliranje:



$$\overline{DP} = R_p / R_{tr} \quad \overline{DP} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M^+][M]}{k_t [M^+]} = \frac{k_p}{k_t} \cdot [M]$$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-7/12

Ovisnost stupnja polimerizacije o koncentraciji monomera



UTJECAJ TEMPERATURE

Arrheniusova jednadžba

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-8/12

KATIONSKE POLIMERIZACIJE

Vinilni monomeri

vinilni eteri > izobuten > stiren, izopren

M_1	r_1	r_2	$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Stiren	2,31	0,21	
α -Metilstiren	9,44	0,11	
<i>trans</i> - β -Metilstiren	0,32	0,74	
<i>cis</i> - β -Metilstiren	0,32	1,00	

Ciklički monomeri

Sklonost reakciji kopolimerizacije cikličkih monomera

(ciklički eteri, acetali, laktami, laktoni, ciklički siloksani i cikloalkeni)

ovisi o veličini prstena i sklonosti stvaranju oksonium iona.

Poredak reaktivnosti u ovisnosti o veličini prstena monomera raste u nizu: **4 > 3 > 5 > 6**.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-9/12

KATIONSKE "ŽIVUĆE POLIMERIZACIJE"

Stabilizacija karbokationa:

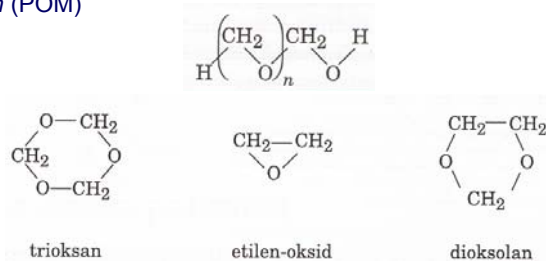
a) prikladnim nukleofilnim protuionom

b) dodatkom Lewisove baze sa slabim nukleofilnim protuionom

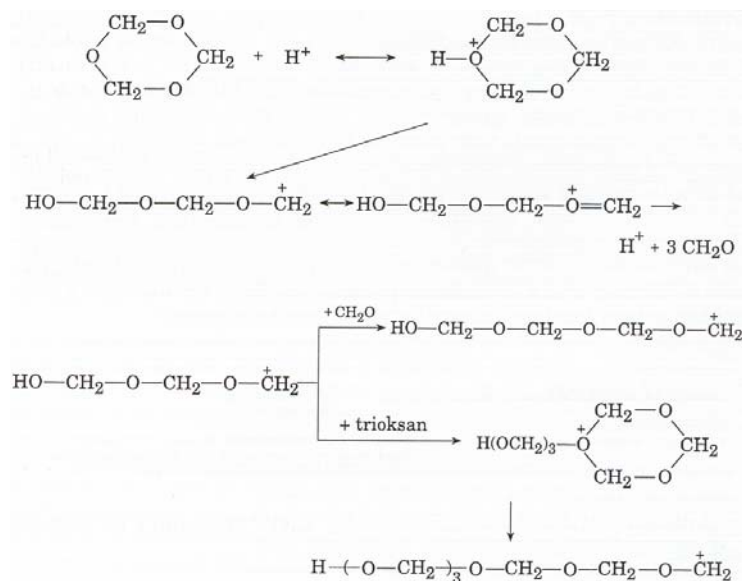


KATIONSKI POLIMERI

Polioksimetilen (POM)

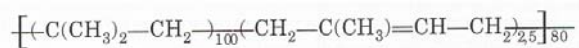


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-10/12

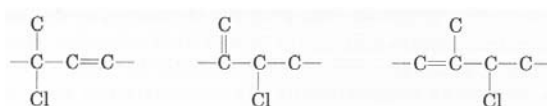


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-11/12

Poliizobuten



Klorbutilni kaučuk



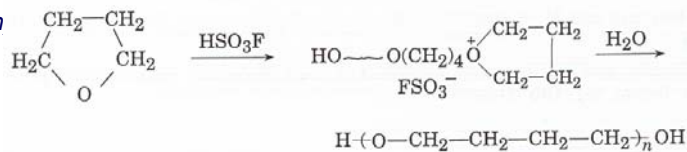
Poli(vinil-eteri)



R = -metil, -etil, -izopropil, -butil, -izobutil, -2-etil-heksil, 2-kloroetil, -C₂₀

izopropil > izobutil > n-butil > etil > metil

Poli(tetrahidrofuran



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 13/14-12/12