



CHƯƠNG V

Ionic Polymerization

Cationic polymerization

TRÙNG HỢP CATION

Đặc trưng tổng quát

- Cơ chế dây chuyền/mạch
- Tâm hoạt động trên mạch đang phát triển
- Chất khơi mào: cation
- Hoạt tính carbocation/carbonium
- Là trùng hợp có kiểm soát

Phản ứng trùng hợp Cation

- 1. Khơì mào
- 2. Phát triển mạch
- 3. Truyền mạch
- 4. Tắt mạch

1/ Chất khơi mào:

1a. Khơi mào hóa học bằng Acid Bronstedt (proton acid): H_2SO_4 , perchloride acid....

1b. Khơi mào hóa học bằng Acid Lewis: BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 ...

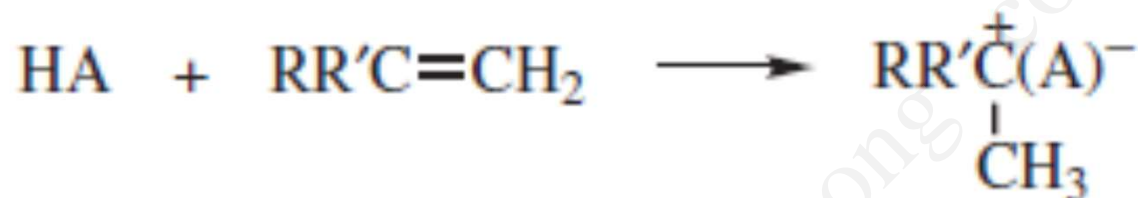
1c. Khơi mào quang hóa bằng muối Onium

1d. Halogen

1e. Khơi mào dưới tác động của điện hóa

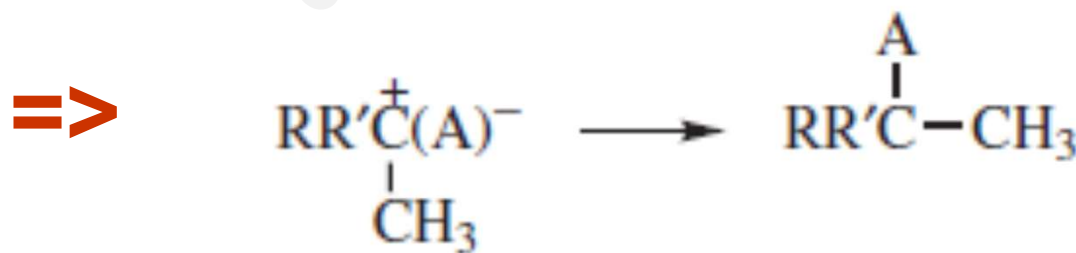
1g. Khơi mào bởi bức xạ ion

1a/ Protonic acids



HA : Sulfuric acid, perchloric acid, phosphoric acid...

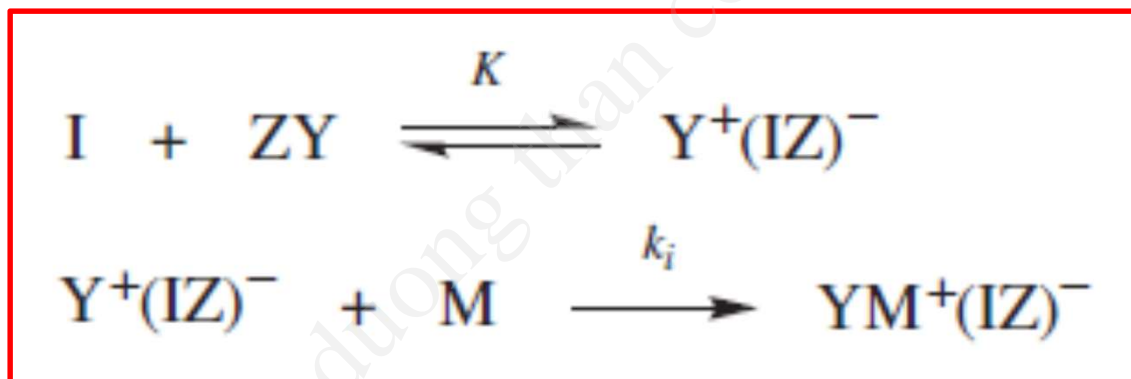
The anion of the acid should not be highly nucleophilic
→ combination



1b/ Lewis Acids

AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , ZnCl_2 , TiCl_4

Organometallic derivatives (e.g., RAlCl_2 , R_2AlCl , R_3Cl)



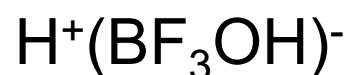
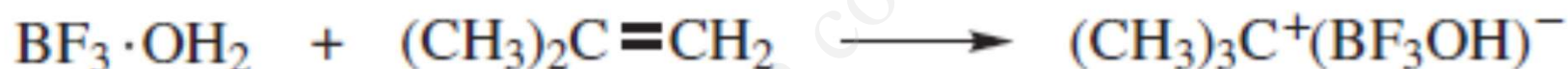
I : trợ KM

ZY: CKM

M: monomer

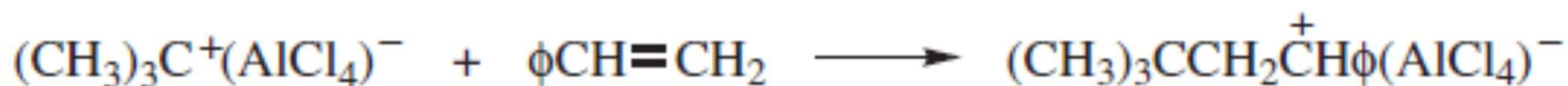
1b/ Lewis Acids

* Boron trifluoride + H₂O:

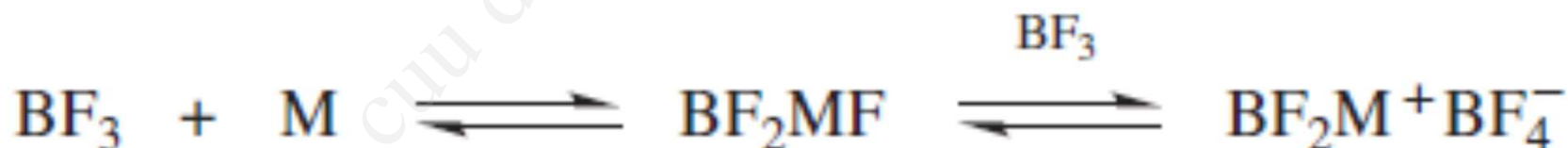


* Aluminum chloride + T-butyl chloride :

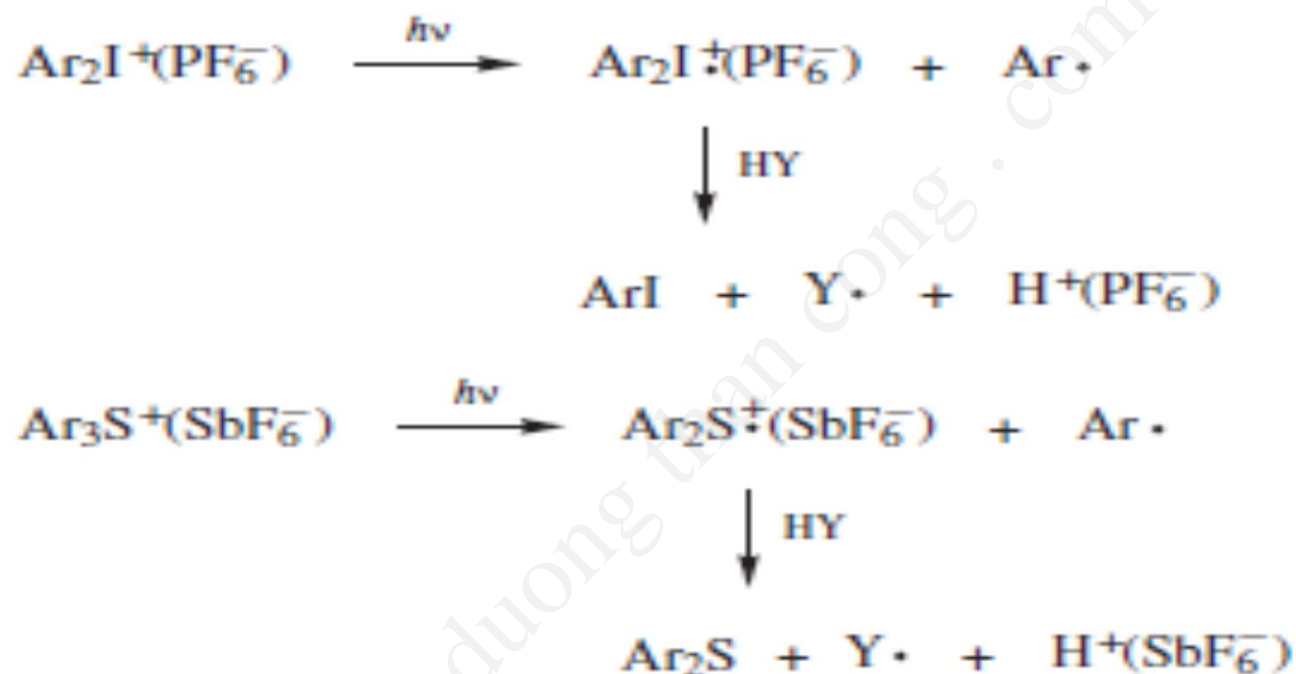
Đễ tan trong môi trường hữu cơ



TH acid Lewis đóng cả hai vai trò KM
và trợ KM (*self-initiation*) :

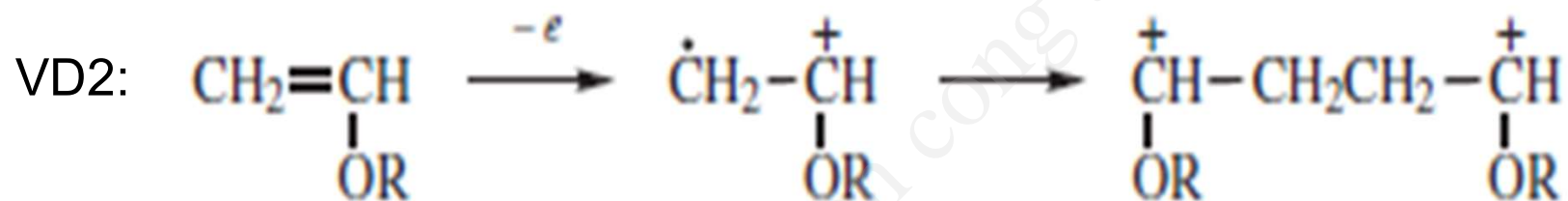


1c/ Photoinitiation by Onium Salts

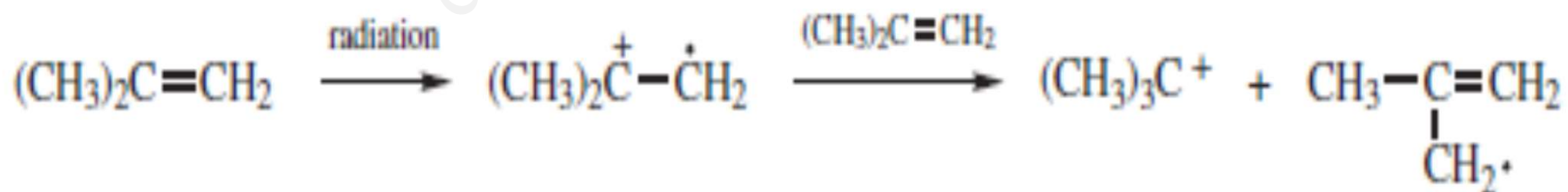


process is a photolytically induced redox reaction between the cation–radical and HY

1e/ Electroinitiation



1g/ Ionizing Radiation



Stable radical

1/ Sự khơi mào monome :



1. **Họ olefin** chứa nhóm thế cho điện tử

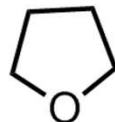
2. **Hợp chất dị hoàn:** oxiron, thiiran, 1,3-propylen oxid (oxetan), oxyd propylen (1,3-propylen oxid), 1,3-dioxolan, trioxan, THF, dioxan...



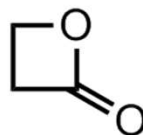
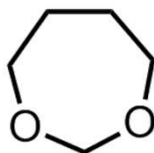
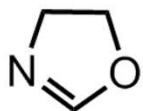
oxirane



thietane

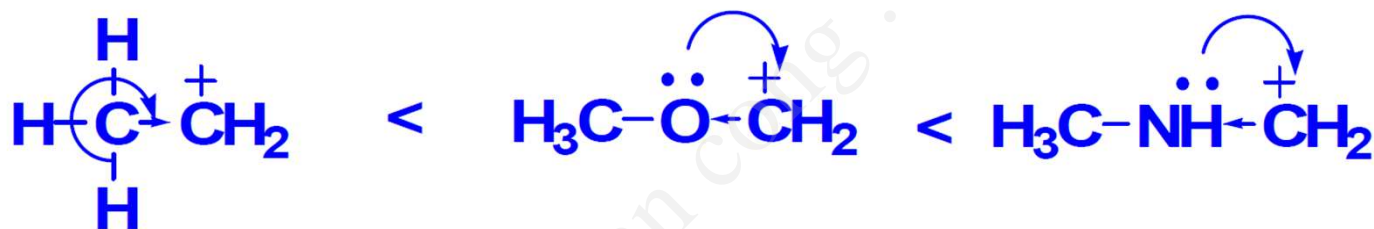


tetrahydrofuran

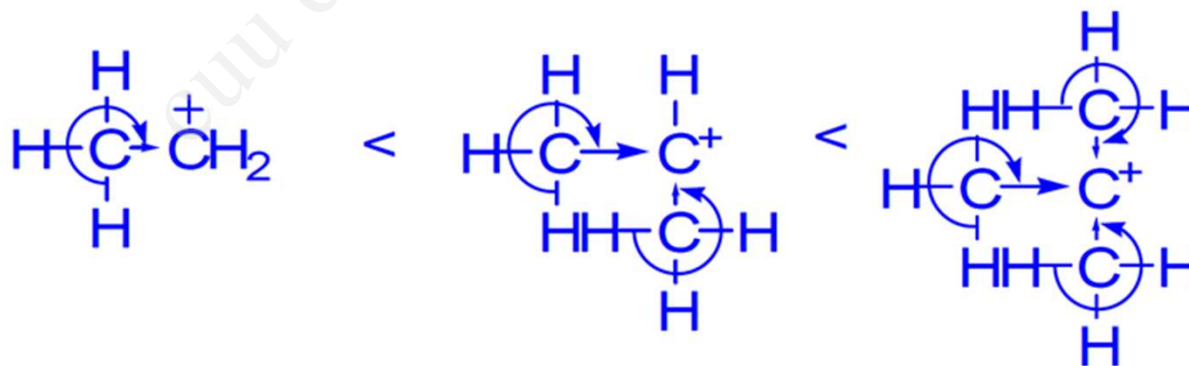


Bền nếu mang các nhóm thế làm giảm mật độ điện tích dương

Carbocation



Gốc allyl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ hay $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^+$ rất bền



CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

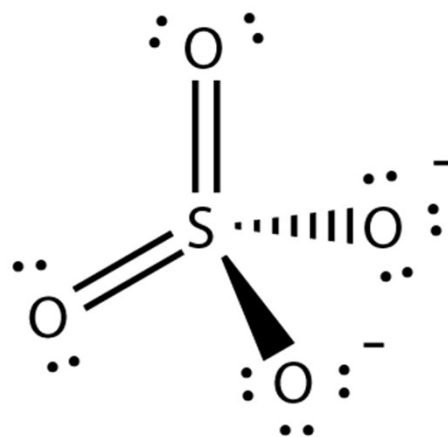
* Dung môi:

dung môi phân cực \rightarrow solvat hóa \rightarrow vận tốc tăng

* Anion liên hợp của proton:

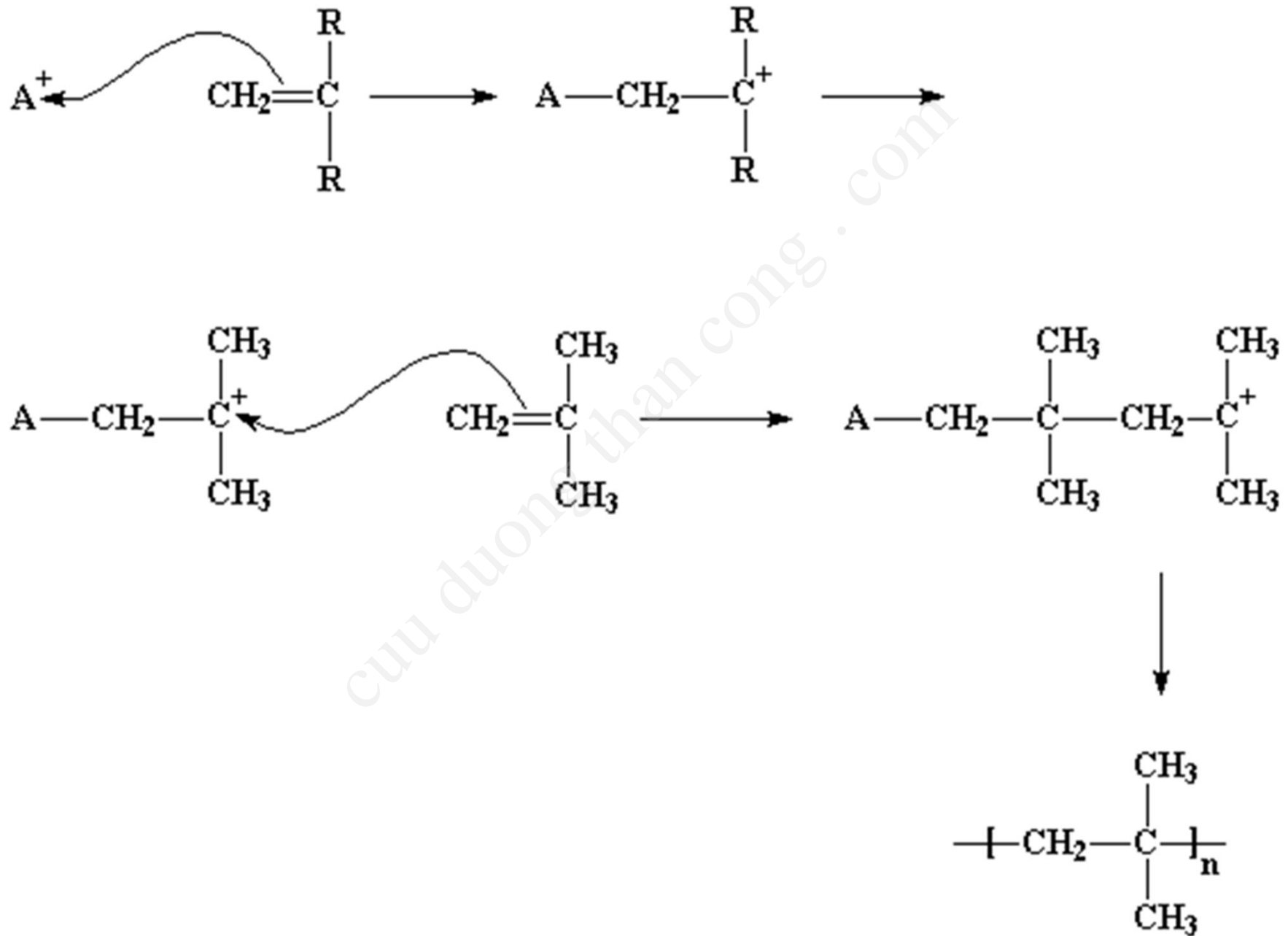
những anion có thể tích lớn và đối xứng càng cao càng tốt \rightarrow bền

VD: ---CH^+ , SO_4^-



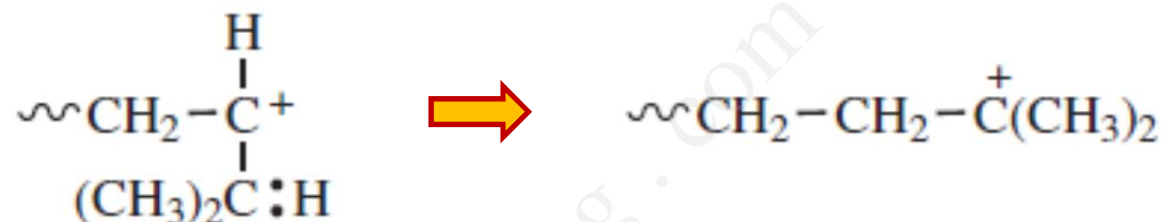
* Nhiệt độ

2/ Giai đoạn phát triển mạch:

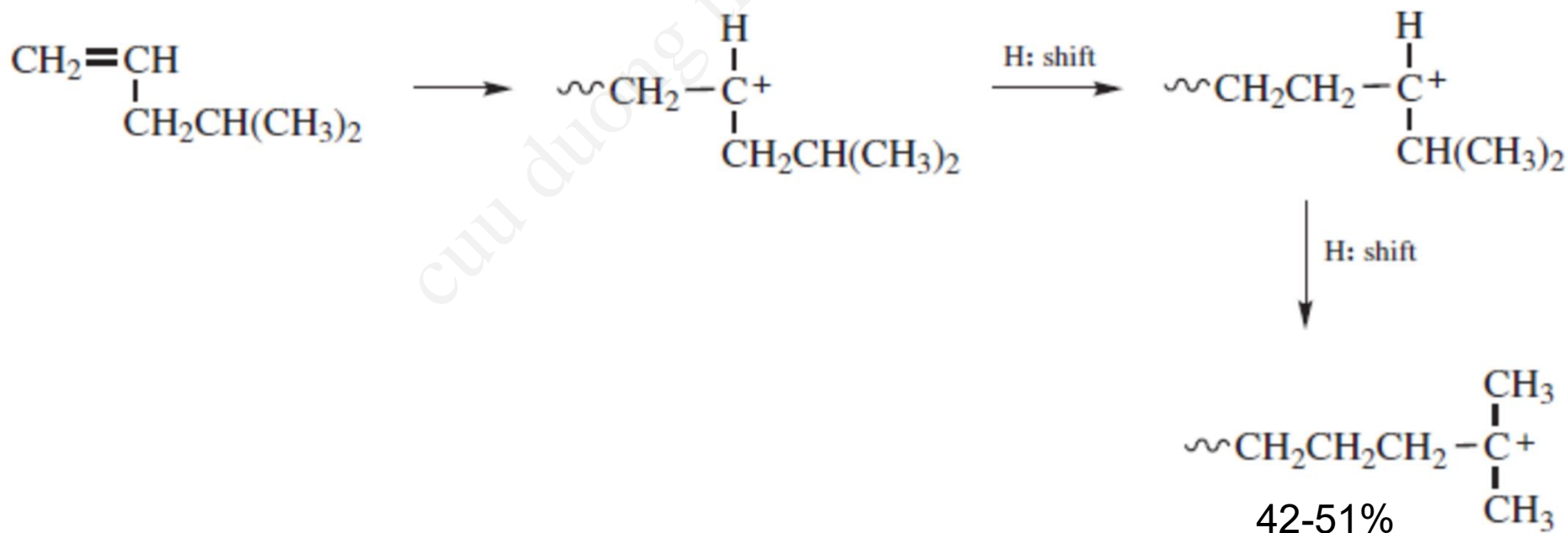


SỰ CHUYỂN VỊ

3-methyl-1-butene:



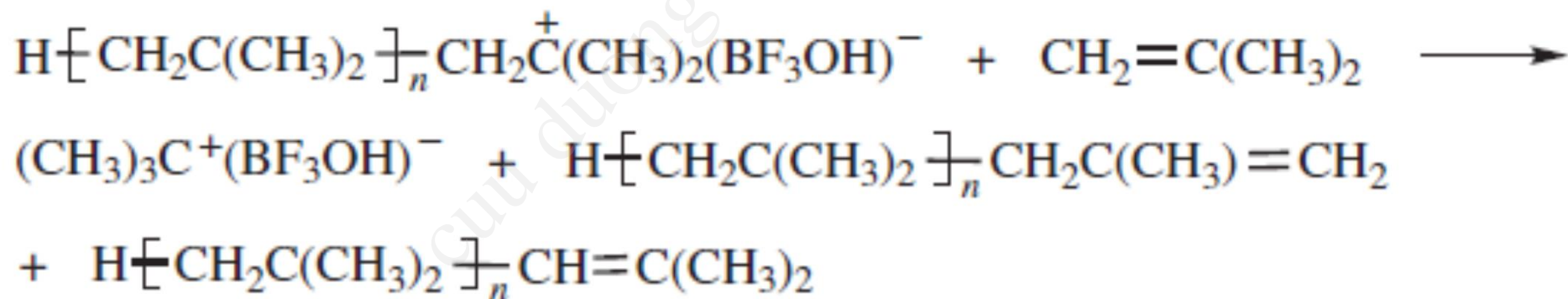
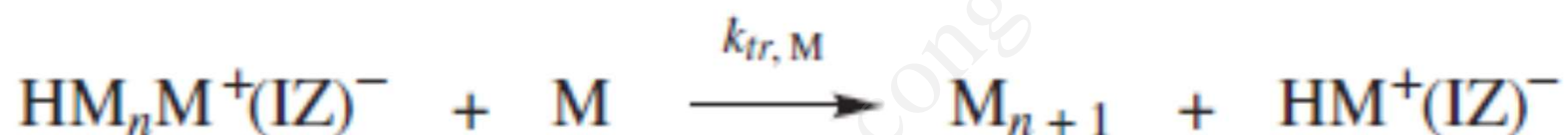
4-methyl-1-pentene:



3/ Truyền mạch

a/ β -Proton Transfer:

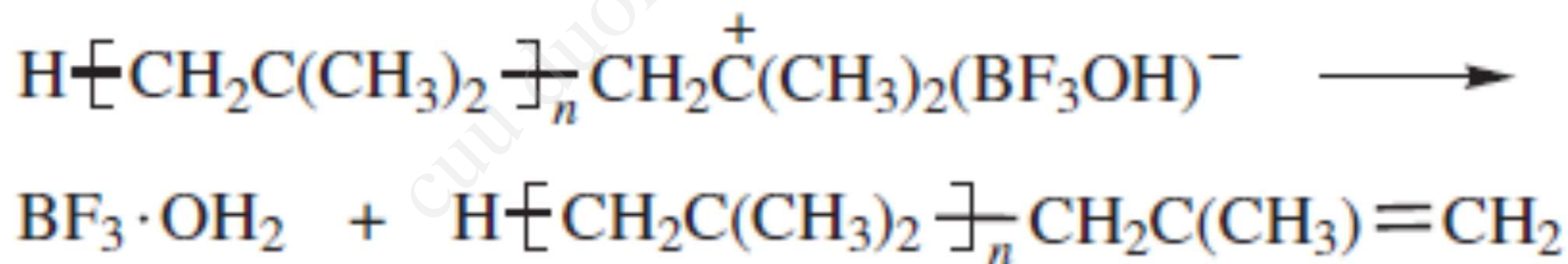
truyền tâm hoạt động cho monome



3/ Truyền mạch

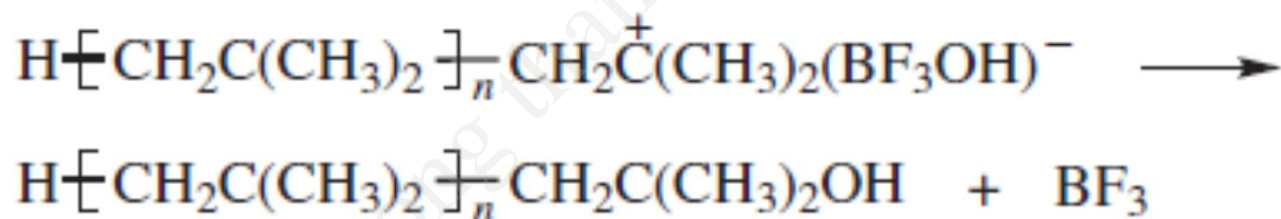
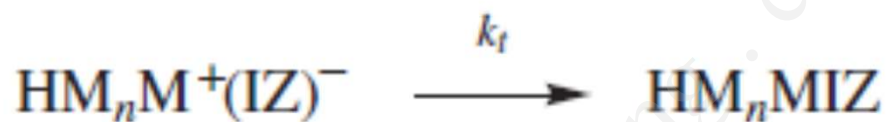
a/ β -Proton Transfer:

truyền tâm hoạt động cho ion đối, tắt mạch tự phát

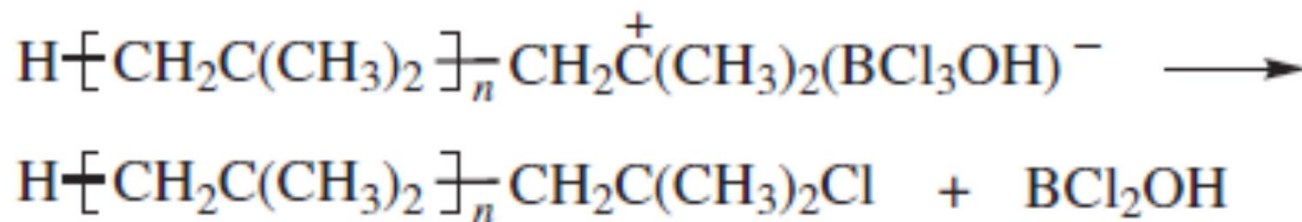


3/ Truyền mạch

b/ Kết hợp với ion đối:



or



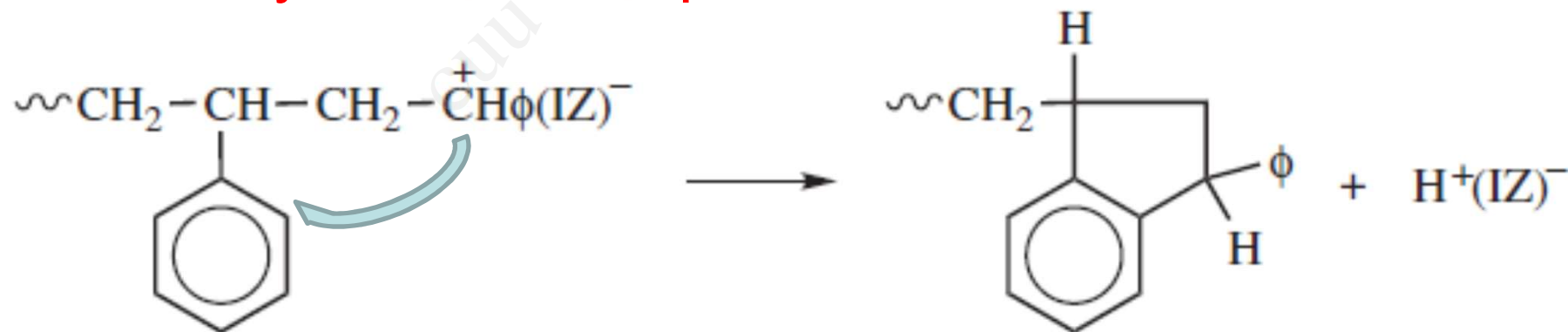
3/ Truyền mạch

c/ Truyền mạch cho polyme:

* Truyền mạch ngoại phân tử:

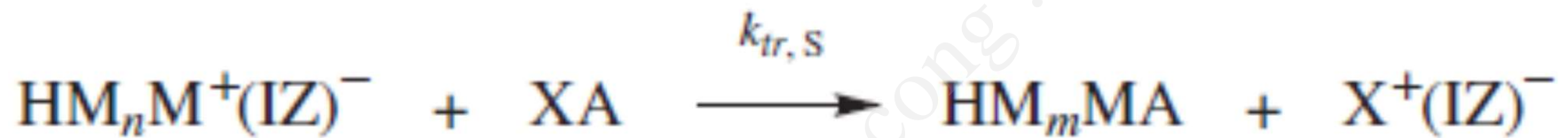


* Truyền mạch nội phân tử:

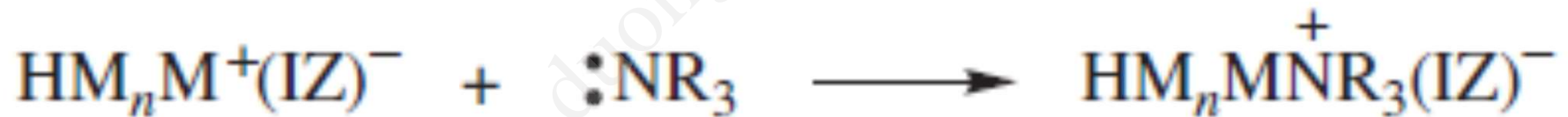


3/ Truyền mạch

c/ Truyền mạch cho dung môi, tạp chất:



H-OH



4/ Tắt mạch

- Truyền mạch cho ion đối
- Tắt mạch do kết hợp ion đối
- Tắt mạch do chất thân hạch: H_2O , alcol, amin, ammoni ...
- Tắt mạch do chất ức chế: p-benzo quinon



- Tắt mạch do chuyển vị:

