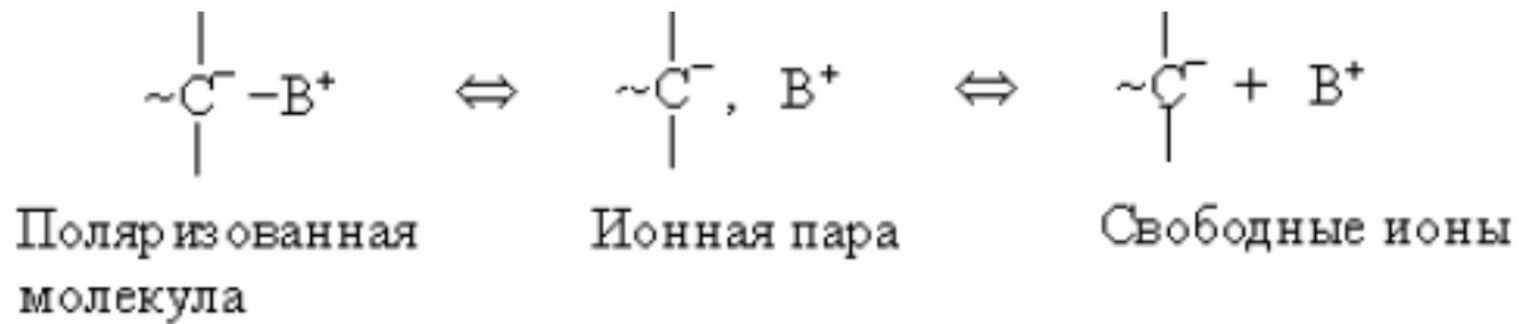


Катионная полимеризация.
Анионная полимеризация.
Ионно-координационная.

Лекция 4

Так как для возбуждения ионной полимеризации применяются вместо инициаторов, распадающихся на свободные радикалы, полярные соединения – катализаторы, являющиеся источниками ионов, этот вид полимеризации иногда называют *каталитической полимеризацией*.

Ионная полимеризация, приводящая к образованию высокомолекулярных соединений, так же как радикальная полимеризация, представляет собой цепную реакцию, но в отличие от радикальной характеризуется гетеролитическим разрывом связей в мономере. В этом случае растущая цепь является катионом $\sim\sim\sim\sim\sim^{\oplus}$ или анионом $\sim\sim\sim\sim\sim^{\ominus}$. В зависимости от знака заряда на концевом атоме растущей цепи различают полимеризацию *катионную* и *анионную*. Если при ионной полимеризации реакция роста цепи сопровождается координацией мономера на поверхности катализатора, то полимеризация называется *ионно-координационной*.



Влияние диэлектрической проницаемости среды на тип образованного активного центра

№ п/п	Свойства среды	Типы активных центров		Название актив- ного центра
		катионные	анионные	
1	$\epsilon \uparrow$	$\text{R}^+ + \text{A}^-$	$\text{R}^- + \text{K}^+$	Свободные ионы
2	$\epsilon \sim$	R^+, A^-	R^-, K^+	Ионные пары
3	$\epsilon \downarrow$	$\text{R}^{\delta+} \text{A}^{\delta-}$	$\text{R}^{\delta-} \text{K}^{\delta+}$	Поляризованная молекула

Катионная полимеризация

Катионная полимеризация — процесс образования макромолекул, в котором активные центры несут положительный заряд, а инициатор — источник положительного заряда.

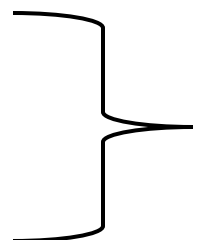
Стадии катионной полимеризации:

1. Инициирование

2. Рост цепи

3. Обрыв цепи

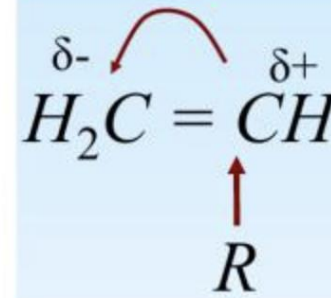
4. Передачи цепи



могут отсутствовать

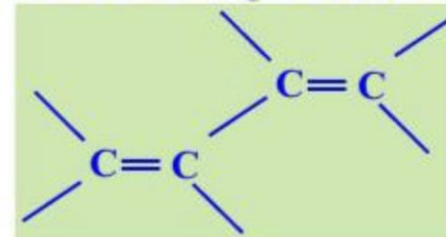
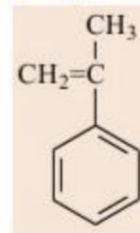
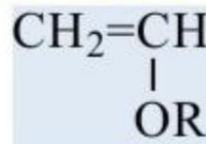
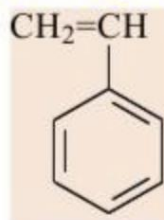
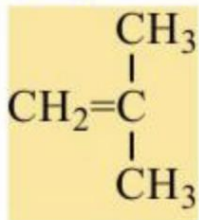
Катионная полимеризация

Требования к мономерам



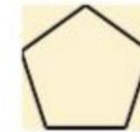
Заместитель должен обладать донорными свойствами (циклические эфиры, лактоны, лактамы)

- Мономеры с кратной C=C связью при наличии электронодонорного заместителя при кратной C=C связи
изобутилен, стирол, виниловые эфиры, α -метилстирол, диены



- Мономеры с поляризованной двойной связью C=O
CH₂O, CH₃CHO, CCl₃CHO

- Циклоалканы циклобутан, циклопентан

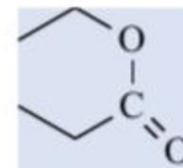


- Циклы с гетеросвязью

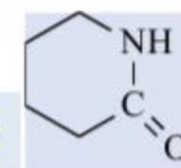
циклические окиси



лактоны



лактамы



Инициаторы (катализаторы) катионной полимеризации

1. **Протонные кислоты:** H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH , HCl , HClO_4 ;
2. **Кислоты Льюиса:** BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 - при этом используют сокатализаторы: H_2O , ROH , RCl ;
3. **Галогены и межгалогенные соединения:** I_2 , IBr , ICl , ...

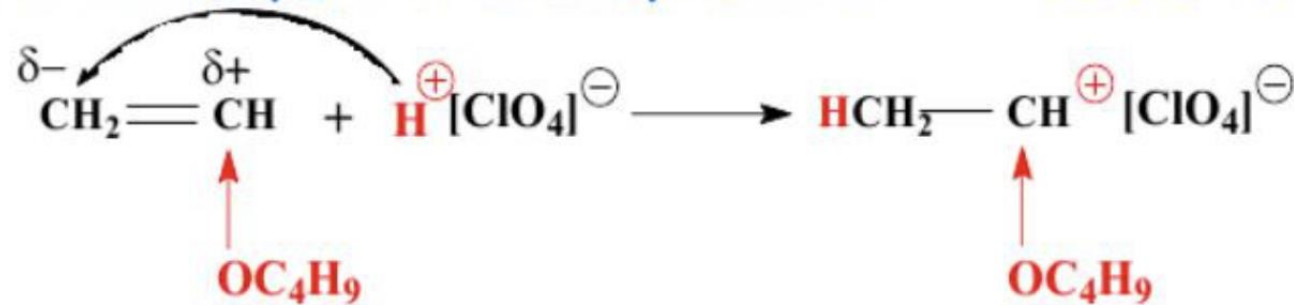
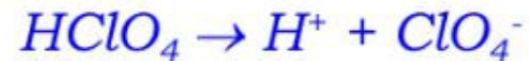
Иницирование

Первый тип инициаторов – протонные кислоты.

Важно! Противоион не может быть сильным нуклеофилом

Сильный нуклеофил присоединяется к кратной связи мономера, а не иницирует полимеризацию

Слабый нуклеофил не способен присоединиться к кратной связи мономера и иницирует полимеризацию

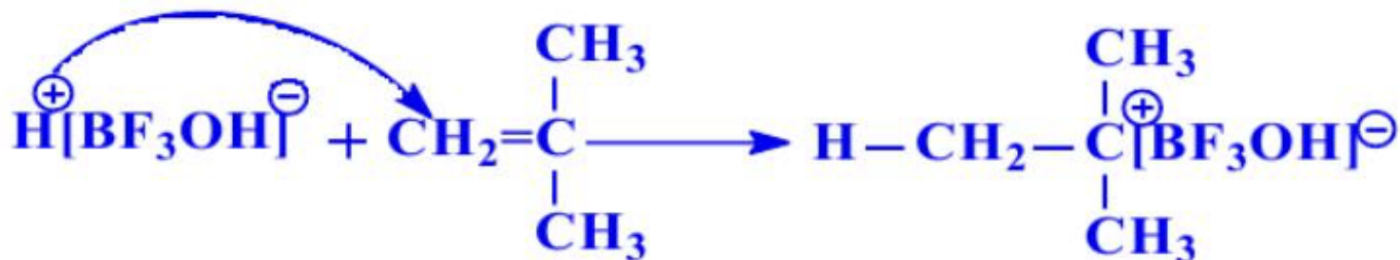


Второй тип инициаторов – апротонные кислоты Льюиса (химическое соединение, являющееся акцептором электронной пары, т.е. способное принять пару электронов соединения-донора на незаполненную орбиталь. ZnCl_2 , BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 и др.)

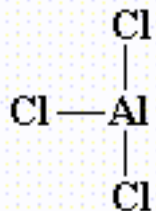
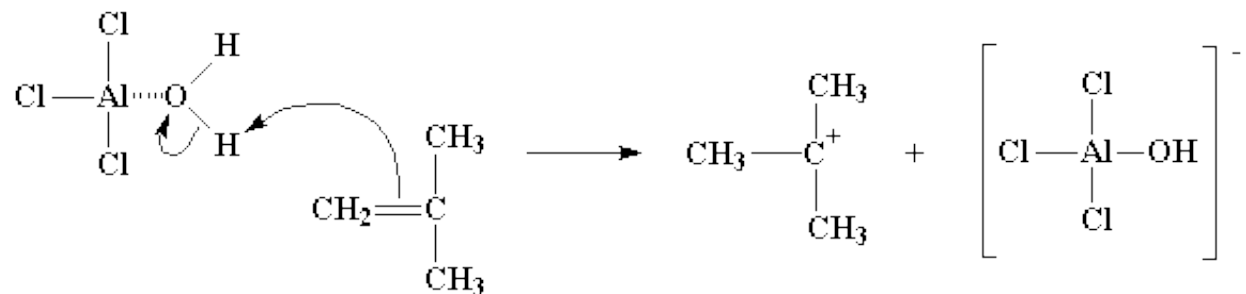
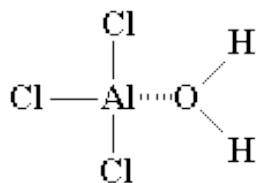
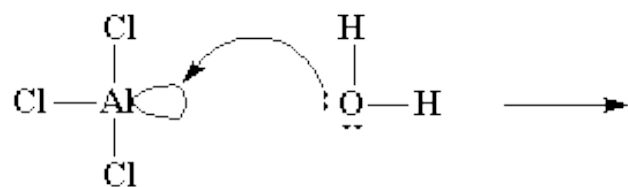
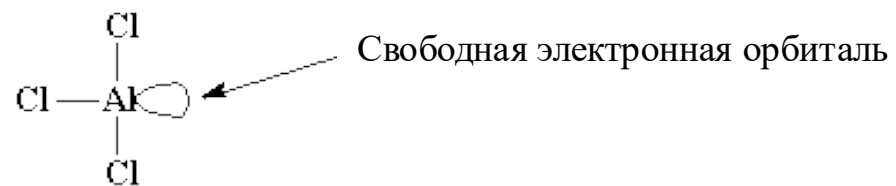
Важно! Для иницирования необходим сокатализатор – источник катиона – донор протона или карбокатиона (вода, галогенводородные кислоты, спирты, простые эфиры)

Доноры протона: H_2O , R-OH , RCOOH

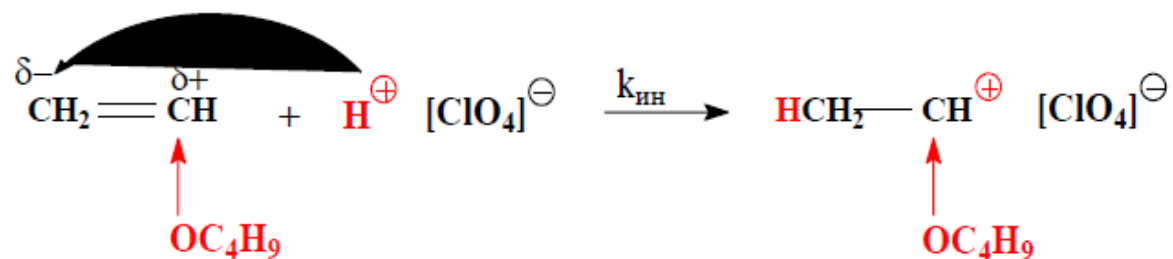
Доноры карбокатиона: $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$



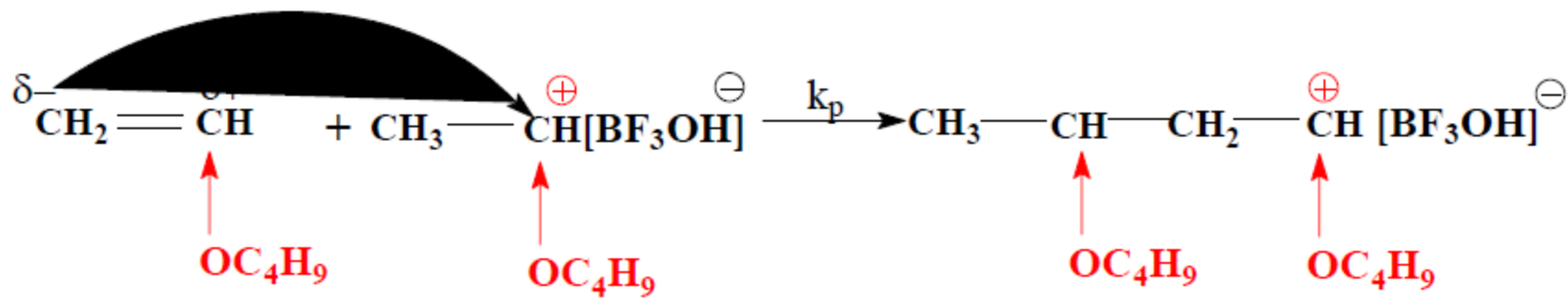
Иницирование



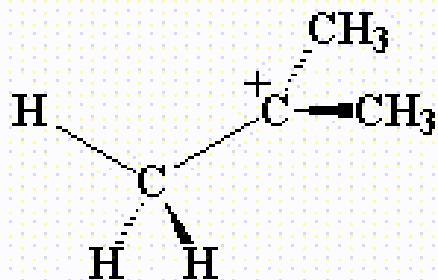
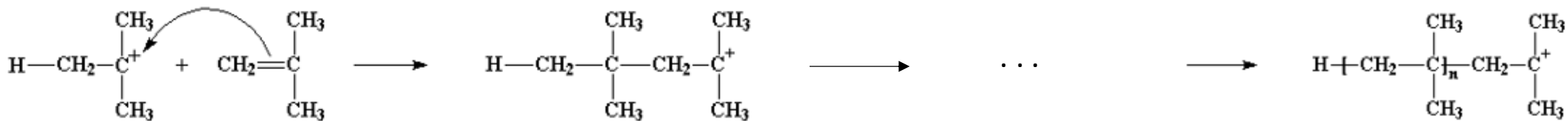
Инициирование



Рост цепи

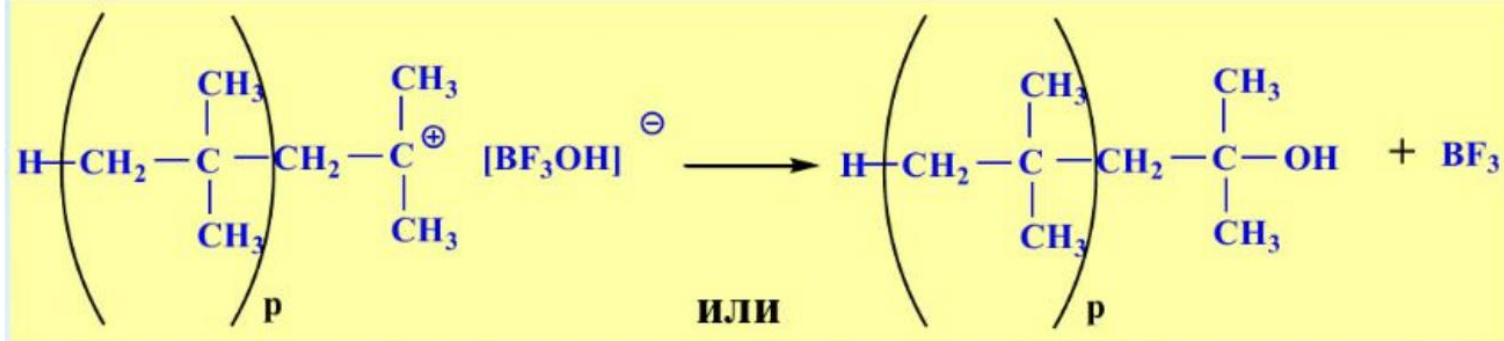


Рост цепи

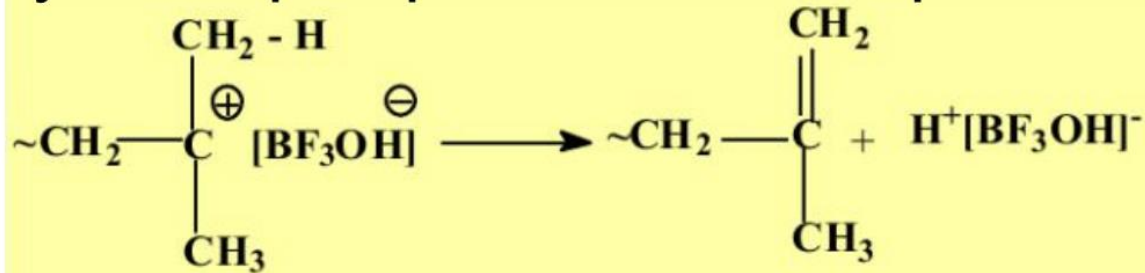


Обрыв цепи= ограничение роста цепи

Присоединение аниона к растущей цепи:

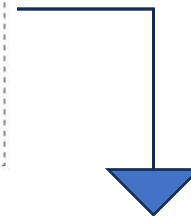


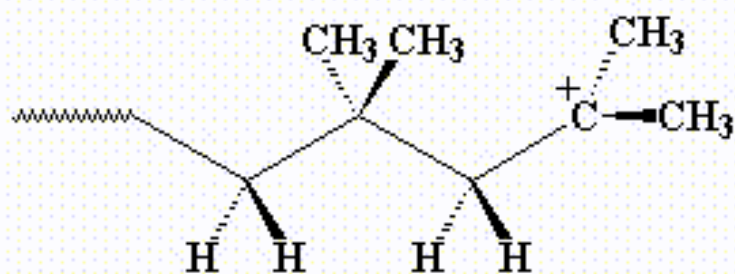
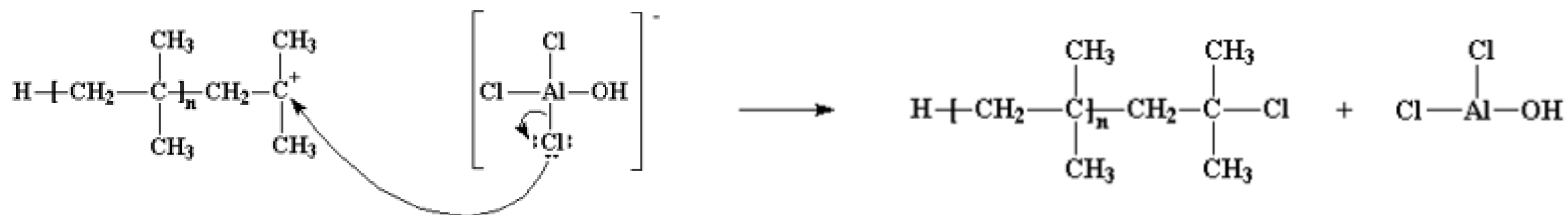
Путем перестройки ионной пары:

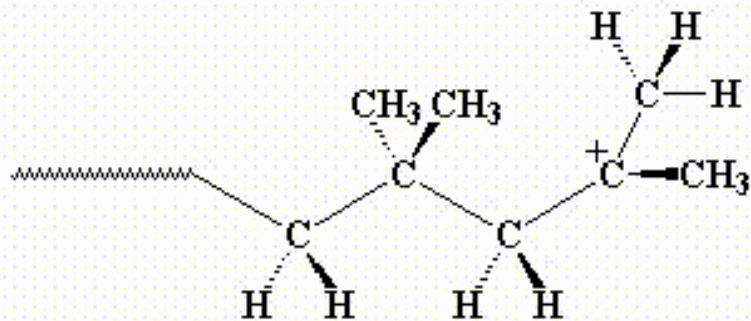
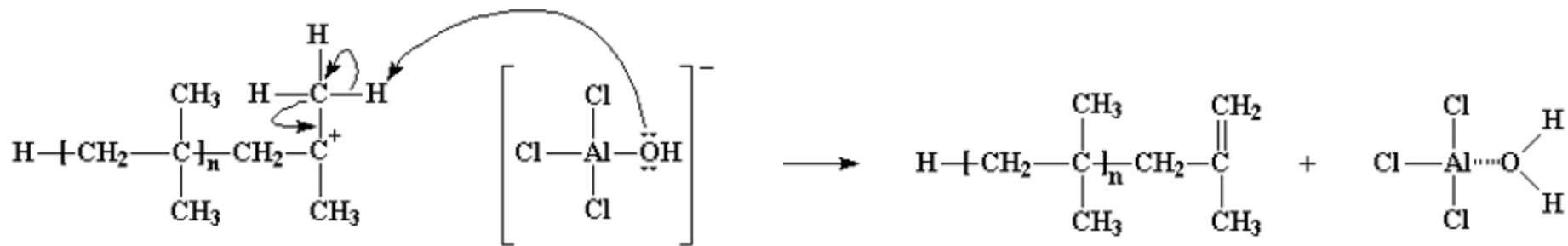
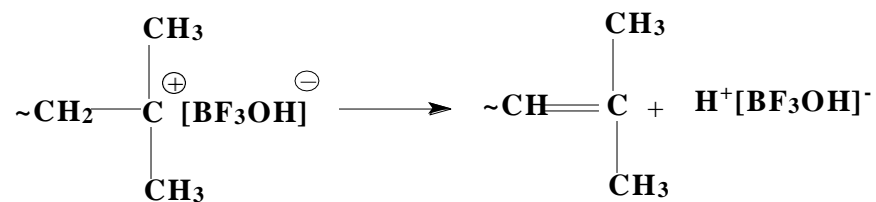
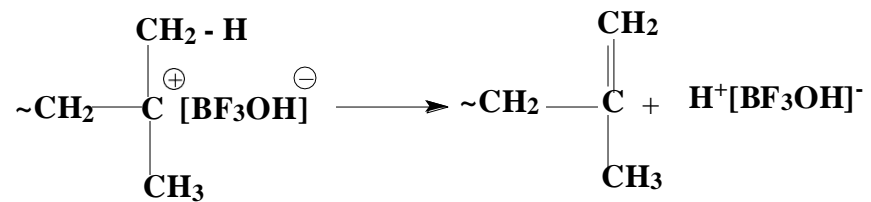


Гибель активного центра – мономолекулярная реакция.

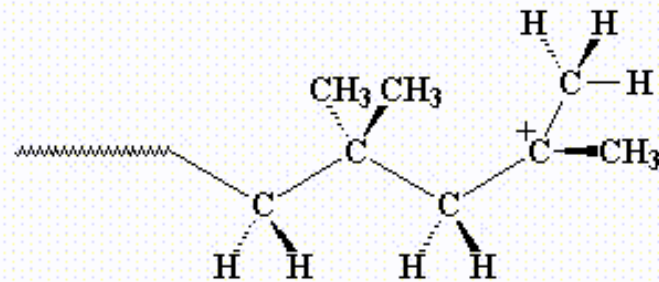
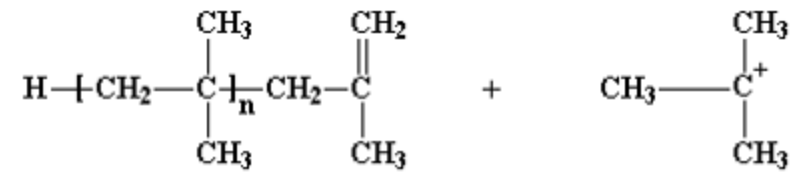
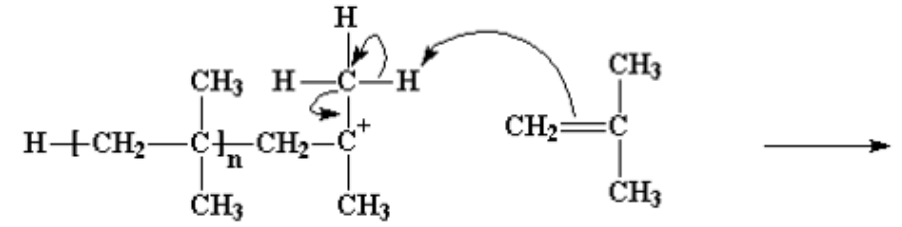
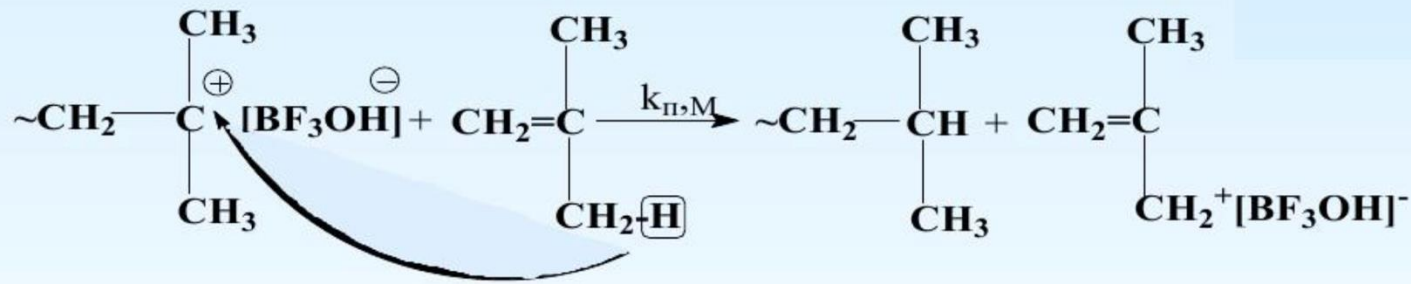
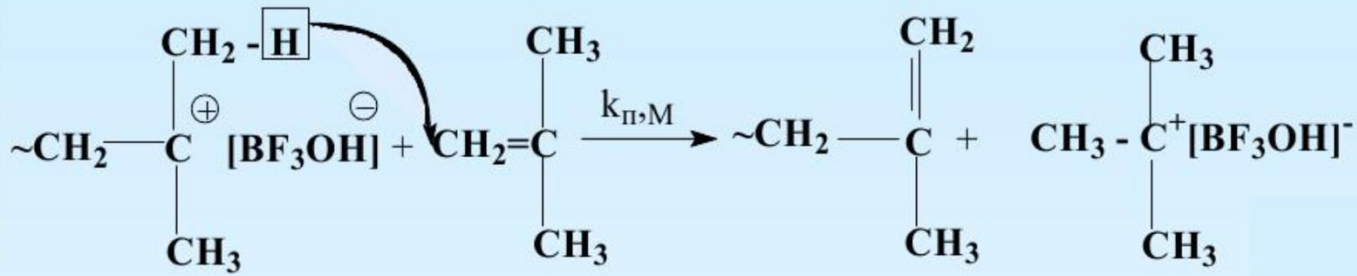
При реакции обрыва часто происходит регенерация катализатора, способного реинициировать полимеризацию.



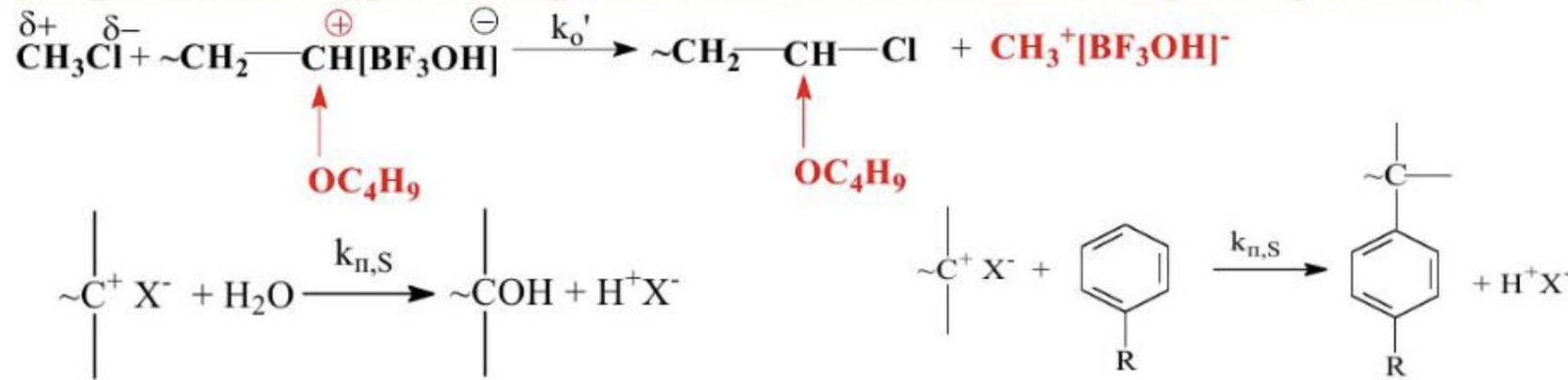




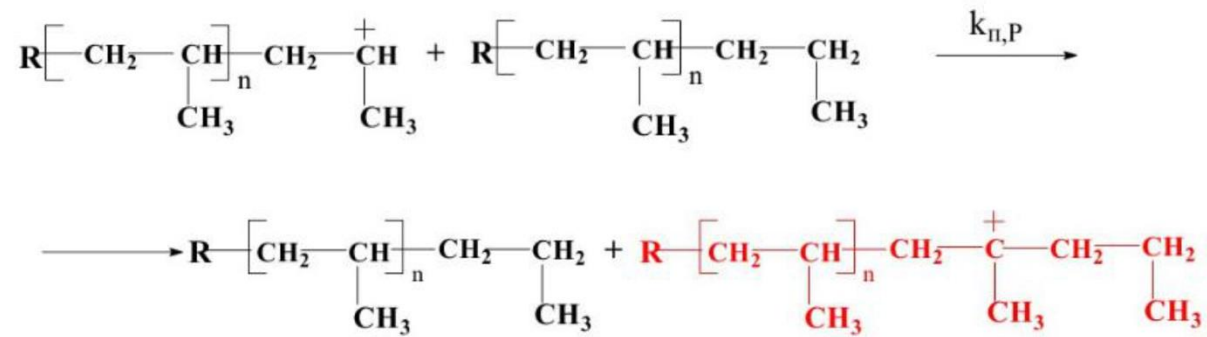
Передача цепи на мономер:



Передача на растворитель, сокатализатор и примеси



Передача на полимер



Кинетика катионной полимеризации

1) Инициирование

$$v_u = k_u [k_{cat}] [M]$$

2) Рост цепи

$$v_p = k_p [M^+] [M]$$

3) Обрыв цепи

$$v_o = k_o [M^+]$$

$$v_u = v_o$$

$$k_u [k_{cat}] [M] = k_o [M^+]$$

$$[M^+] = \frac{k_u [k_{cat}] [M]}{k_o}$$

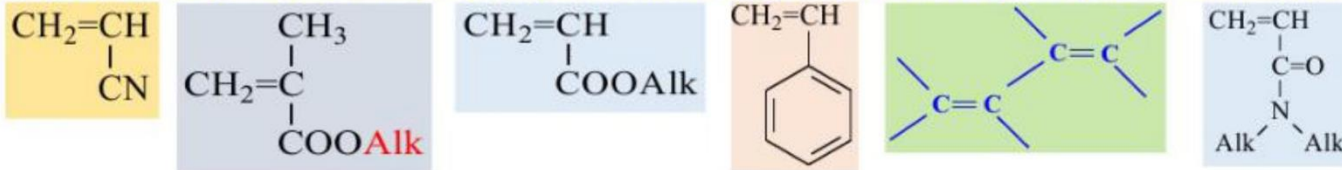
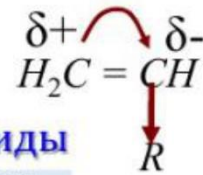
$$v_p = \frac{k_p k_u}{k_o} [k_{cat}] [M]^2$$

Анионная полимеризация

Анионная полимеризация — это процесс образования макромолекул, в котором активные центры несут отрицательный заряд.

Мономеры для анионной полимеризации

- Мономеры с кратной C=C связью при наличии электроноакцепторного заместителя при кратной C=C связи акрилонитрил, алкил метакрилаты и акрилаты, стирол, диены, амиды



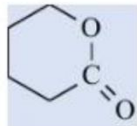
- Мономеры с поляризованной двойной связью C=O CH_2O , CH_3CHO , CCl_3CHO

- Циклы с гетеросвязью

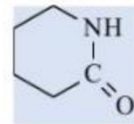
циклические окиси



лактоны

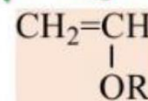


лактамы

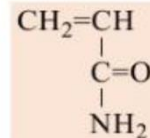
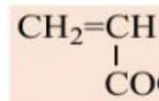


По анионному механизму не полимеризуются:

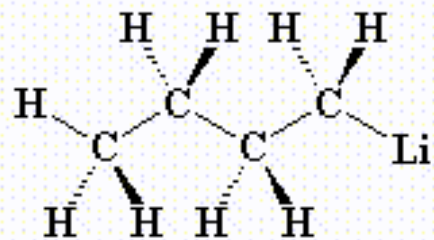
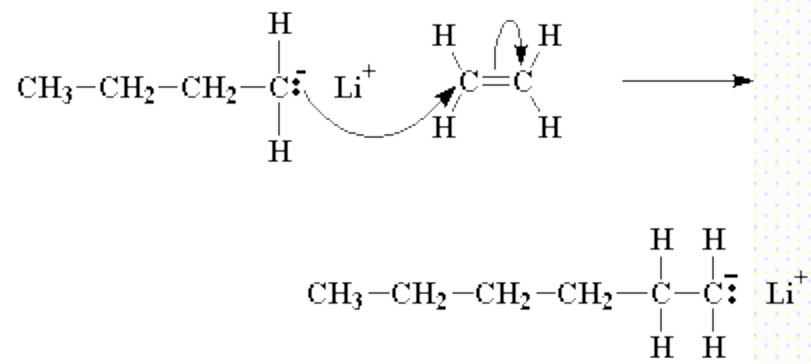
- Мономеры с кратной C=C связью при наличии электронодонорного заместителя



- Мономеры с кислотными группами (COOH) и амидными группами (CONH₂)



Иницирование

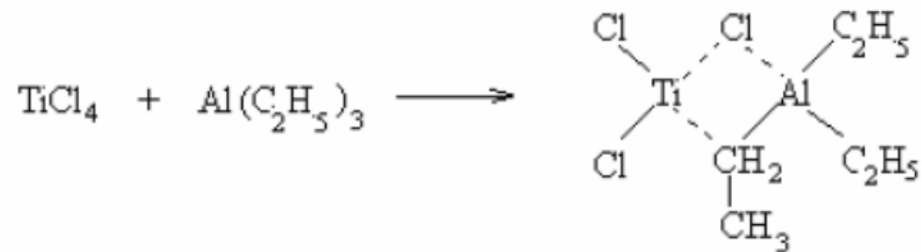


Ионно-координационная полимеризация

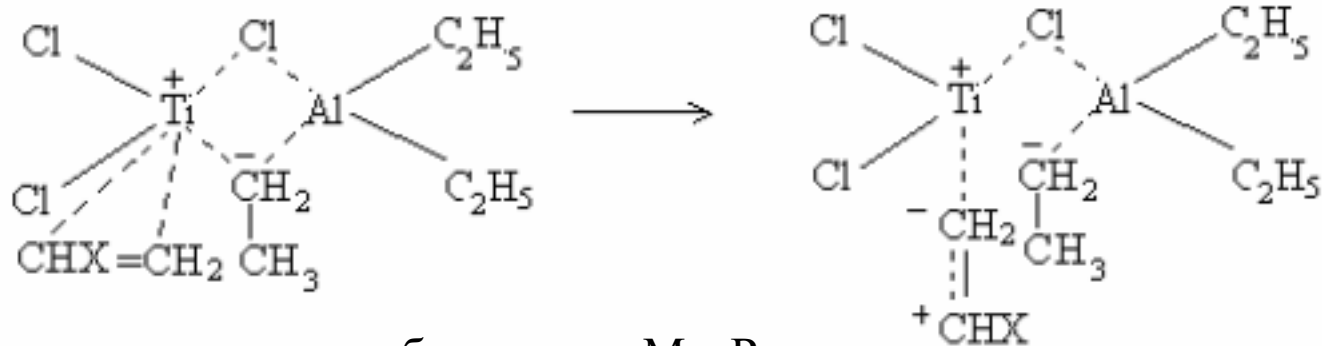
Ионно-координационной полимеризацией (ИКП) называют каталитический процесс образования макромолекул, в котором стадии разрыва двойной связи в мономере предшествует возникновение координационного комплекса между ним и активным центром.

Характер и структура комплекса зависят от типа катализатора и строения мономера.

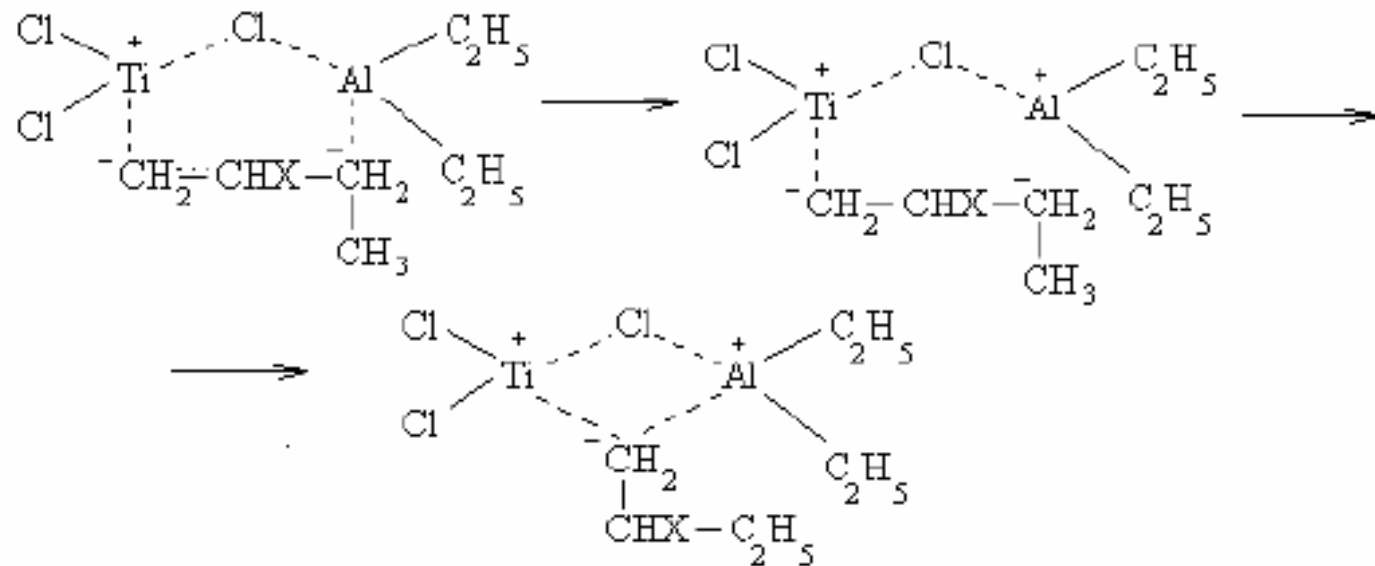
Комплексообразование мономер – катализатор обуславливает возможность синтеза стереорегулярных полимеров из широкого круга мономеров.



2. координация молекул мономера (этилена или его производного) у атома Ti с образованием π-комплекса двойной связи мономера (донор электронов) с переходным металлом катализатора Ti (акцептор электронов).



3. Возникновение π-комплекса ослабляет связь Me-R в комплексе и она разрушается. В состав комплекса внедряется молекула мономера с образованием нового шестичленного цикла с последующей перестройкой его в четырехчленный цикл.



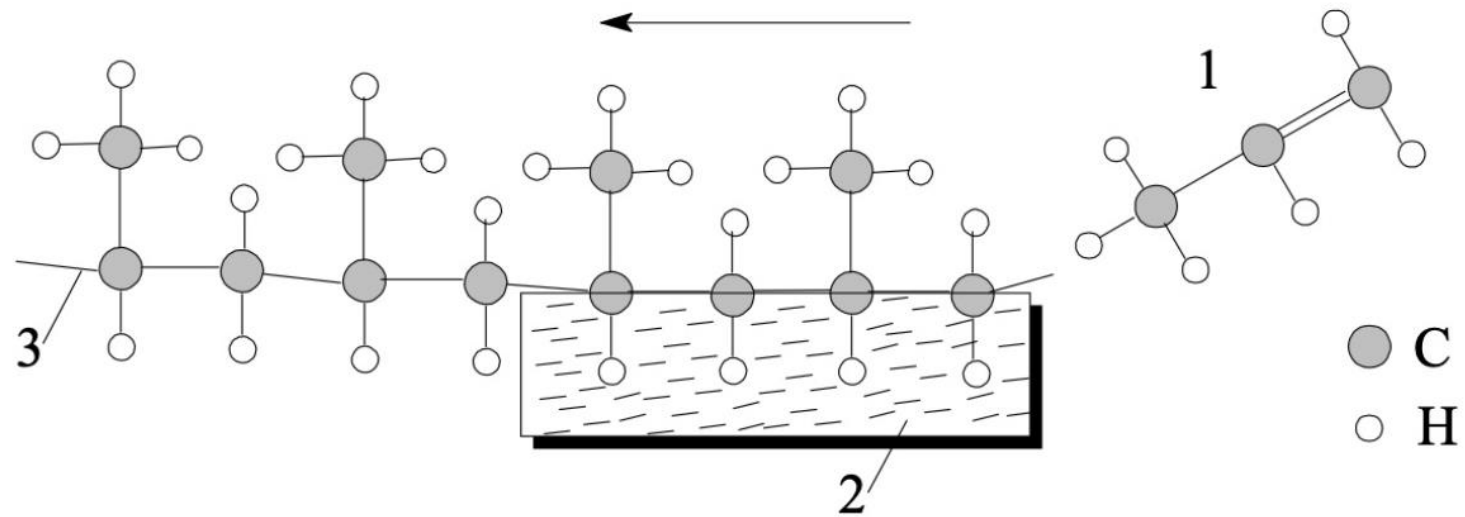


Схема образования стереорегулярного полипропилена на катализаторе Циглера-Натта:

1 – пропилен; 2 – катализатор; 3 – полипропилен