

Тема: Ионная полимеризация

План лекции



- Ионная полимеризация. Общие положения.
- Катионная полимеризация.
- Анионная полимеризация.

Ионная полимеризация

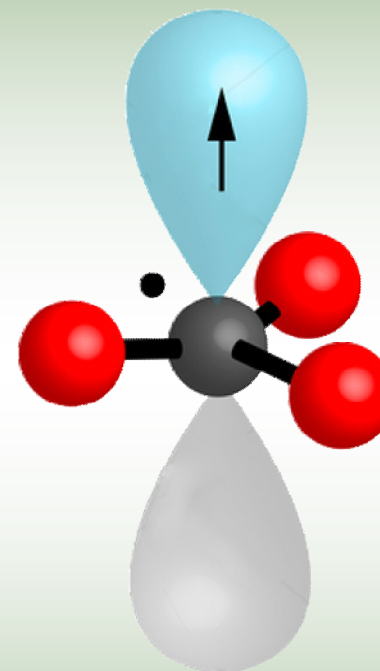
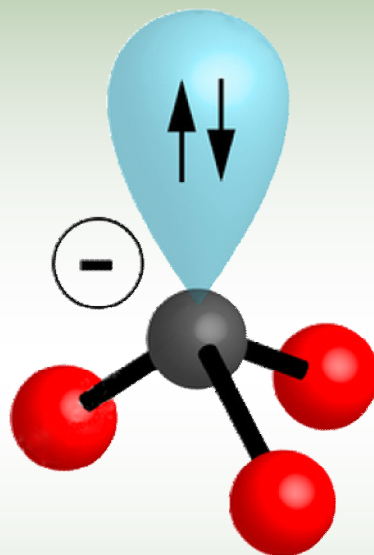
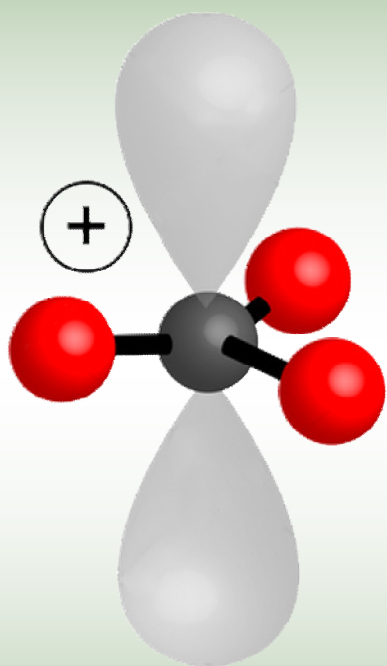
Ионная полимеризация – цепная полимеризация, при которой активными центрами выступают ионы или ионные пары.

Отличия от радикальной полимеризации:

- Чувствительность к полярности и сольватирующей способности растворителя.
- Исключительная избирательность к природе заместителя.
- Высокая скорость процесса полимеризации.
- Мономолекулярный механизм обрыва цепи.
- Более эффективное регулирование молекулярной массы и полидисперсности.
- Возможность получения стереорегулярных, способных к кристаллизации полимеров.

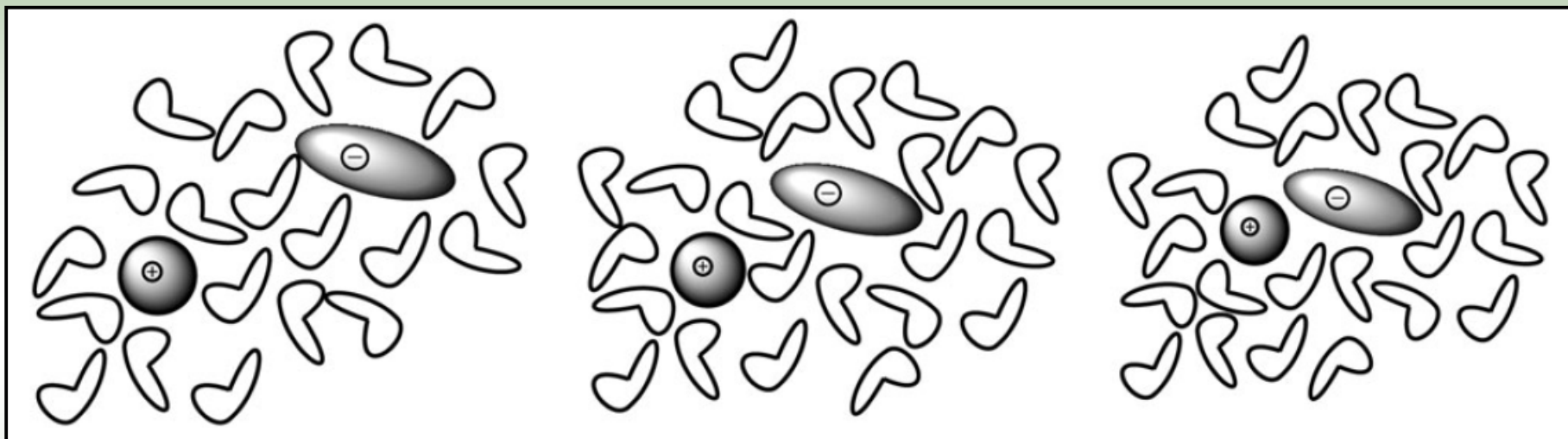
Ионная полимеризация

Активные центры



Ионная полимеризация

Ионные пары



сольватно-разделенные

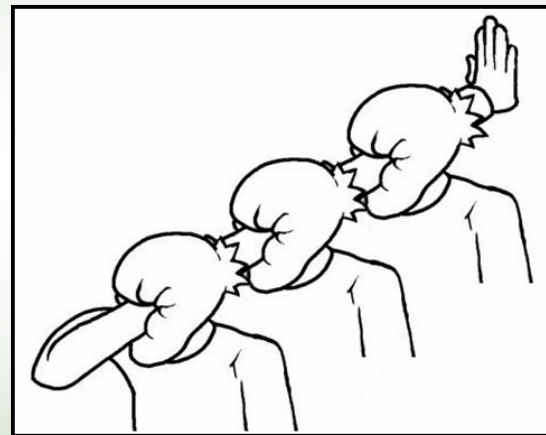
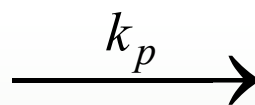
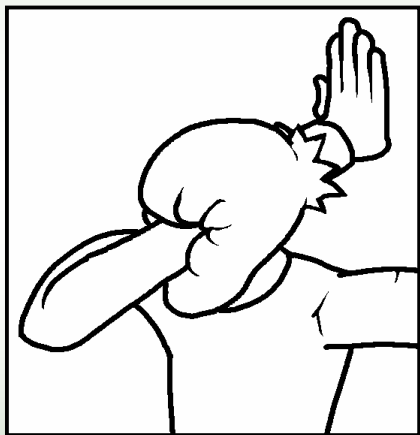
контактная

Ионная полимеризация

Способность к полимеризации

Мономер	Тип иницирования		
	радикальный	катионный	анионный
Этилен	+	+	+
1-Алкилолефины (α -олефины)	—	—	—
1,1-Диалкилолефины	—	+	—
Диены-1,3	+	+	+
Стирол, α -метилстирол	+	+	+
Галогенированные олефины	+	—	—
Сложные виниловые эфиры	+	—	—
Акрилаты, метакрилаты	+	—	+
Акрилонитрил, метакрилонитрил	+	—	+
Акриламид, метакриламид	+	—	+
Простые виниловые эфиры	—	+	—
N-Винилкарбазол	+	+	—
N-Винилпирролидон	+	+	—
Альдегиды, кетоны	—	+	+

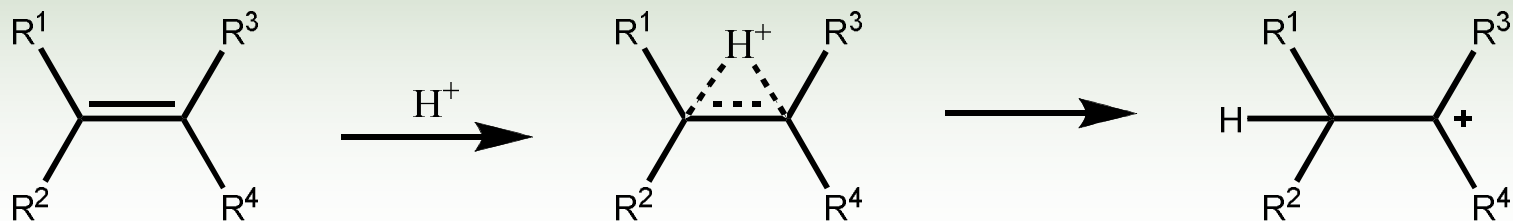
Полимеризация



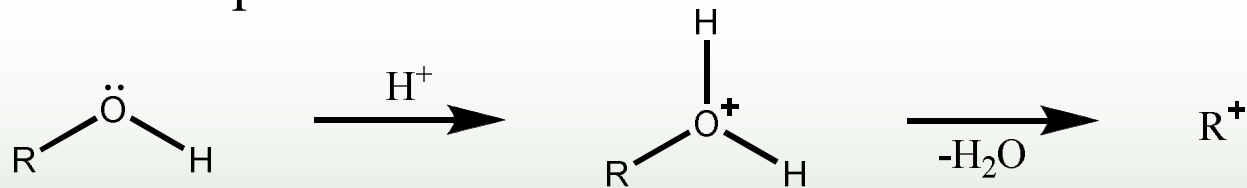
Катионная полимеризация

Генерация карбокатиона

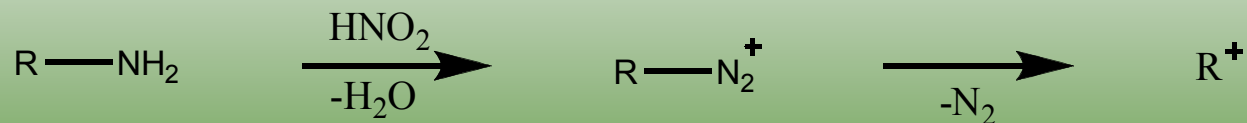
1. Протонирование алкенов



2. Протонирование спиртов



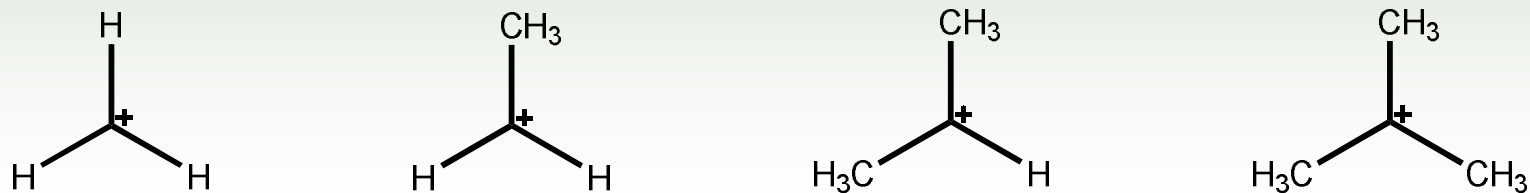
3. Диазотирование аминов с последующим разложением солей диазония



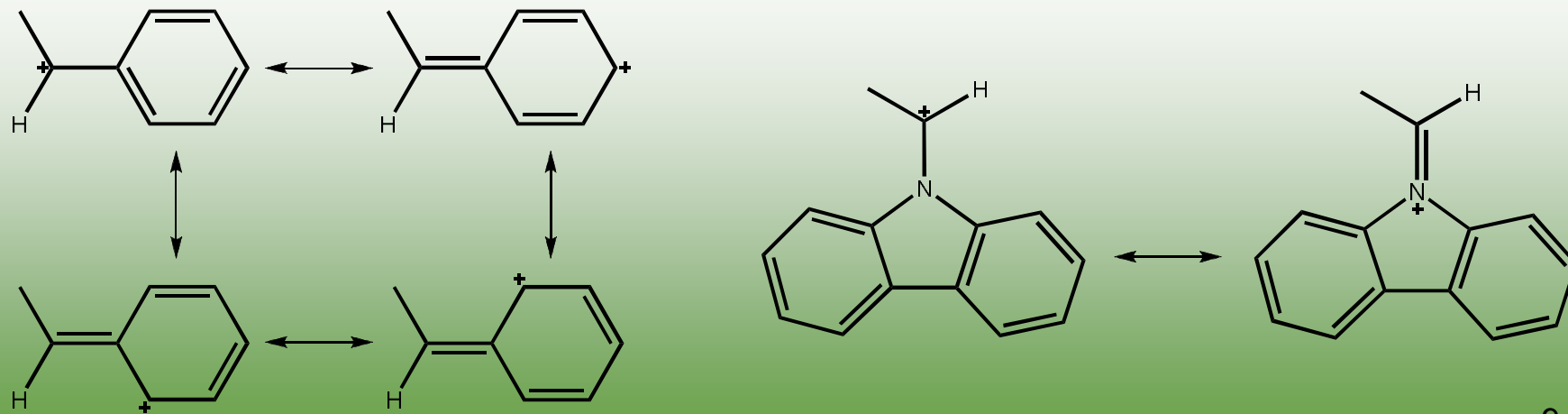
Катионная полимеризация

Стабилизация карбокатиона

Положительный индуктивный эффект

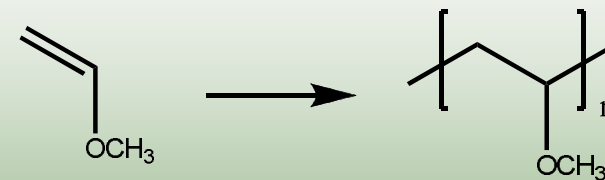
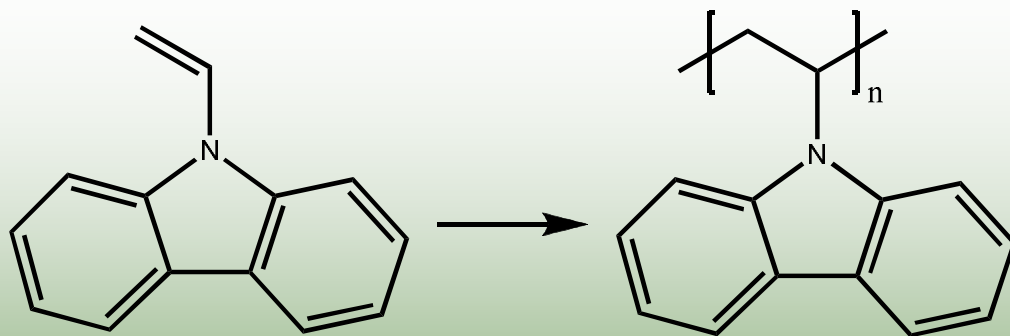
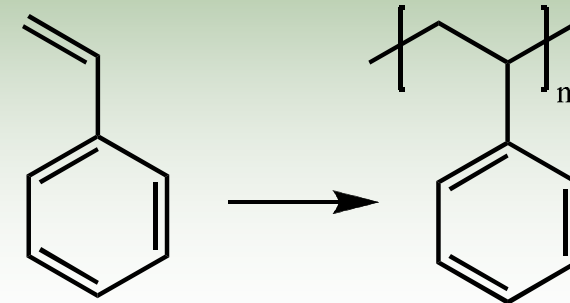
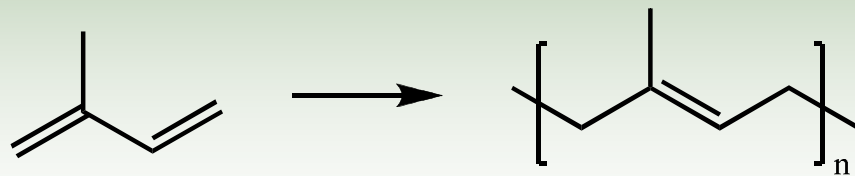


Положительный мезомерный эффект



Катионная полимеризация

Мономеры



Катионная полимеризация

Инициаторы

❖ Кислоты Бренстеда



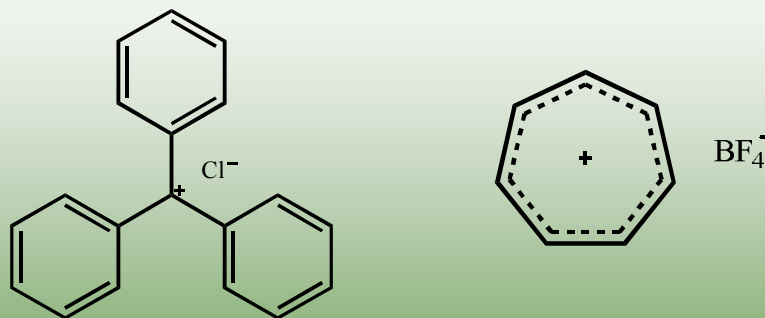
❖ Кислоты Льюиса + сокатализаторы



❖ Галогены и интергалогениды



❖ Соли карбениевых и ионов

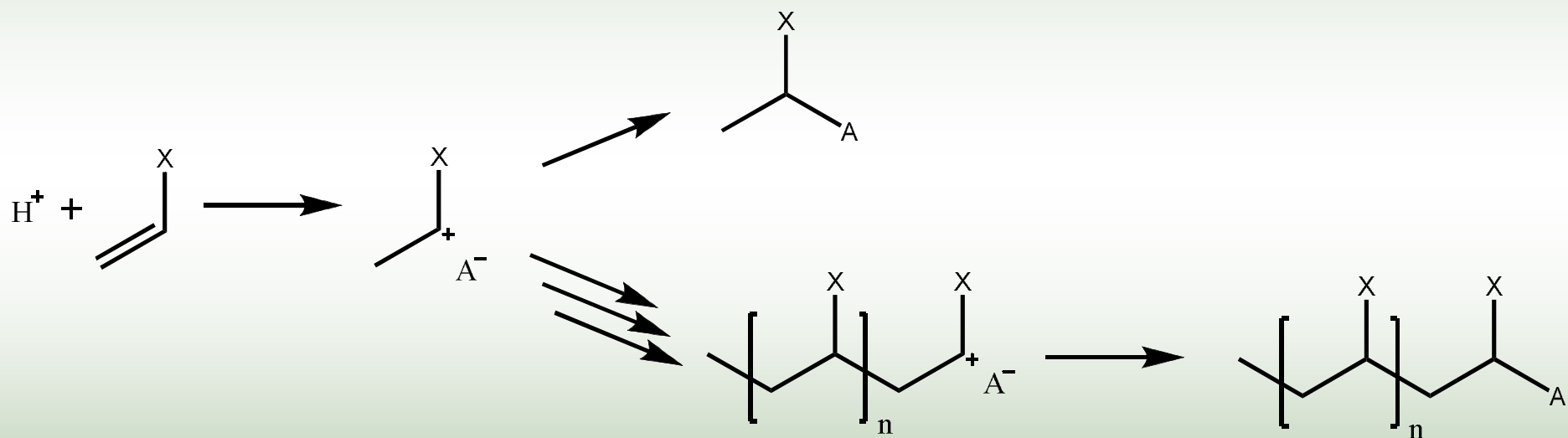
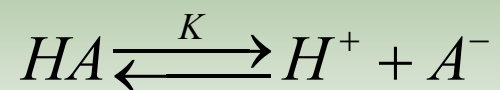


❖ Соли оксония



Катионная полимеризация

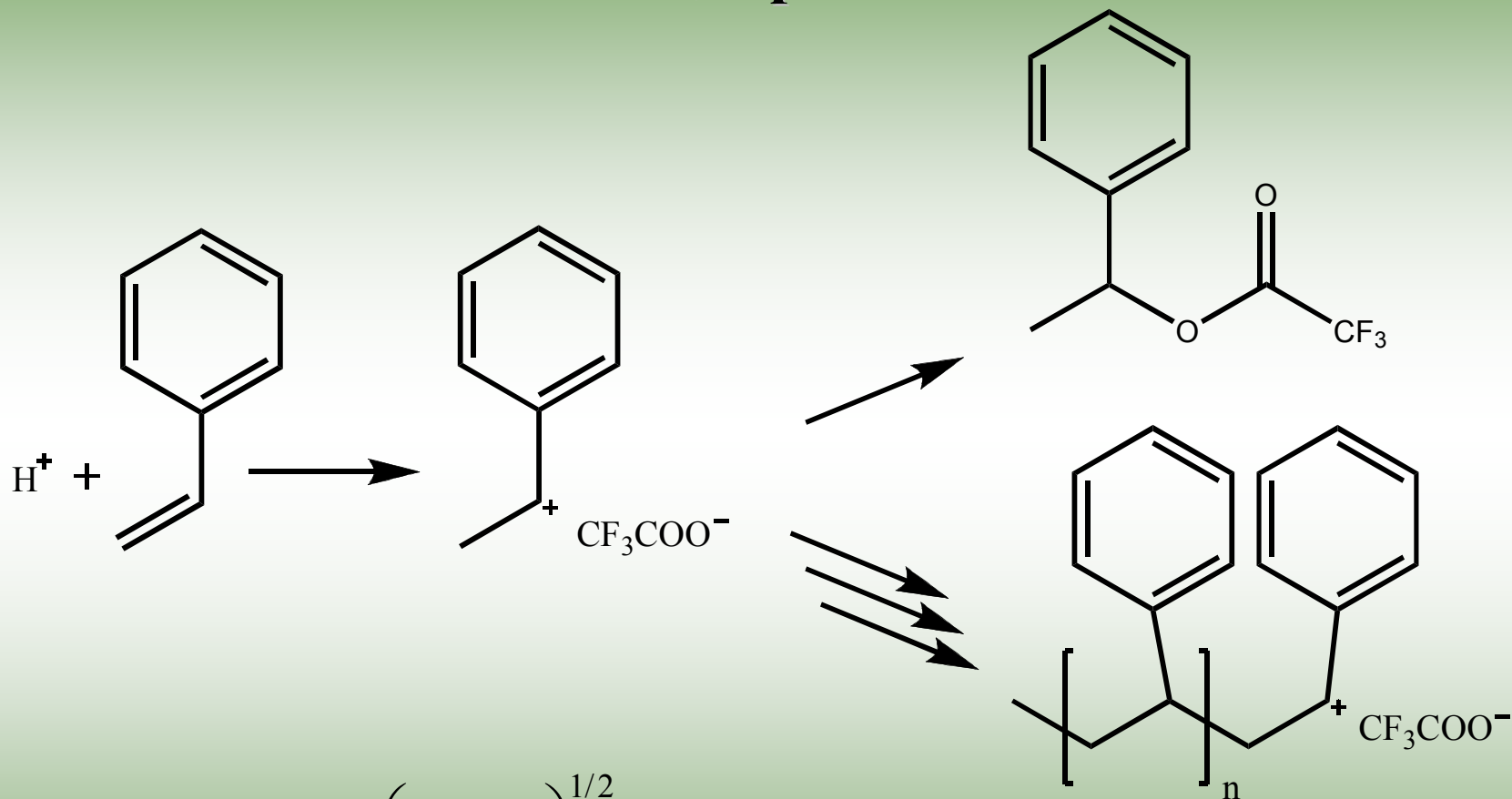
Иницирование



$M \sim 1000$

Катионная полимеризация

Иницирование

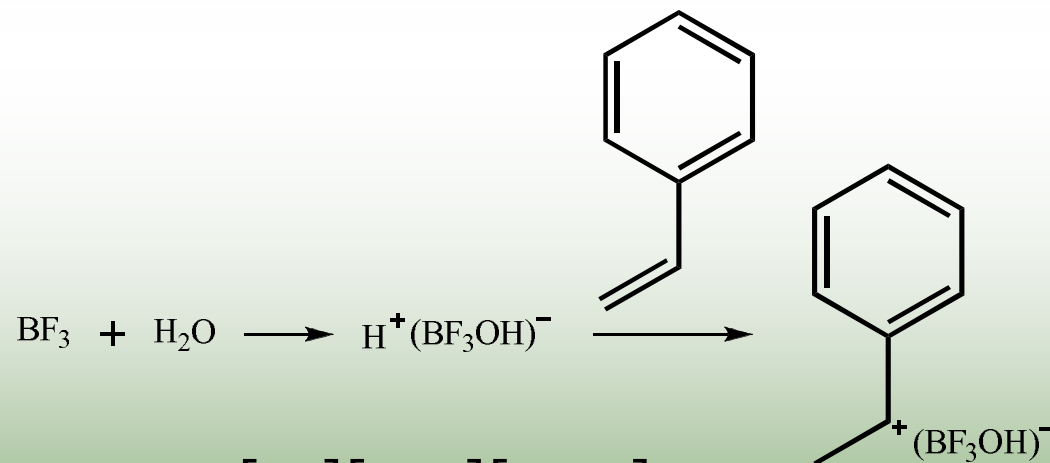


$$V_{ин} = k_{ин} [M] \left(\frac{K}{[HA]} \right)^{1/2}$$

Катионная полимеризация

Инициирование

Кислоты Льюиса (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 и др.) становятся каталитически активными в присутствии протонодонорных соединений и галогеналканов, называемых *сокатализаторами*. Каталитические комплексы, непосредственно иницирующие полимеризацию, образуются при взаимодействии кислот Льюиса с сокатализаторами.



$$V_{ин} = Kk_{ин} [M][\text{BF}_3][\text{H}_2\text{O}]$$

$$V_{ин} = Kk_{ин} [M][C][\text{HX}]$$

Катионная полимеризация

Инициирование

В случае AlBr_3 и AlI_3 возможно инициирование без сокатализатора.

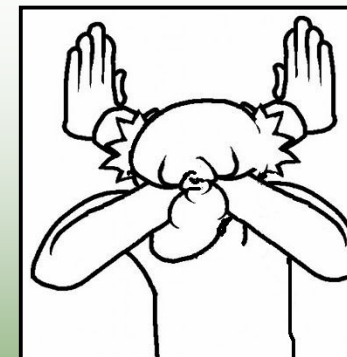
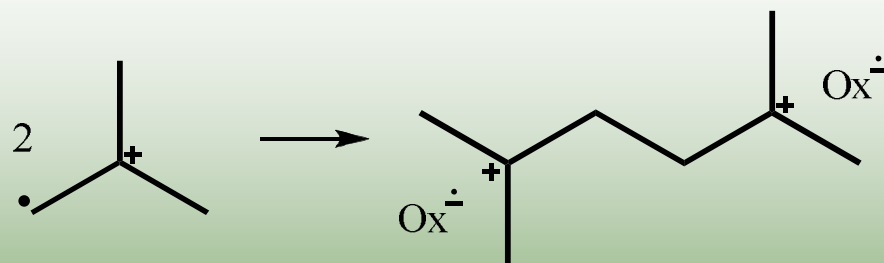
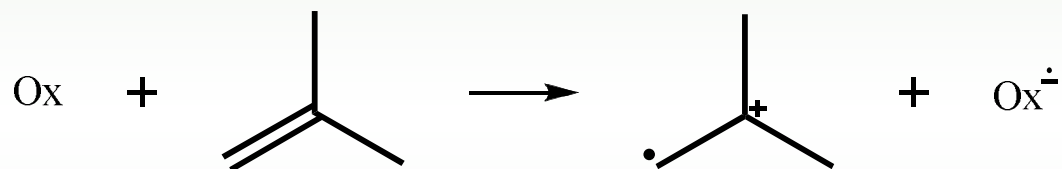


$$V_{\text{ин}} = Kk_{\text{ин}} [\text{M}][\text{C}]^2$$

Катионная полимеризация

Инициаторы

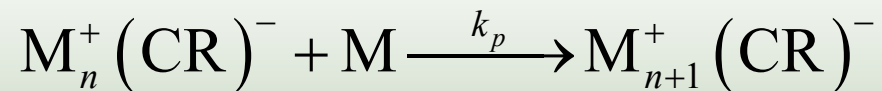
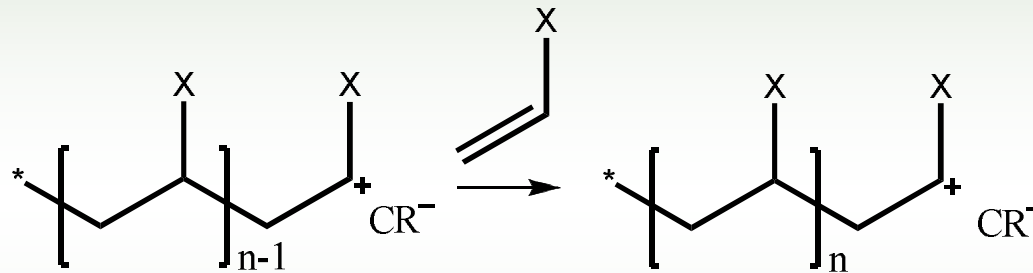
Кроме инициирования с двухэлектронным переносом, возможно инициирование с одноэлектронным переносом:



Катионная полимеризация

Рост цепи

Кинетически, рост цепи при ионной полимеризации не отличается от случая радикальной полимеризации:

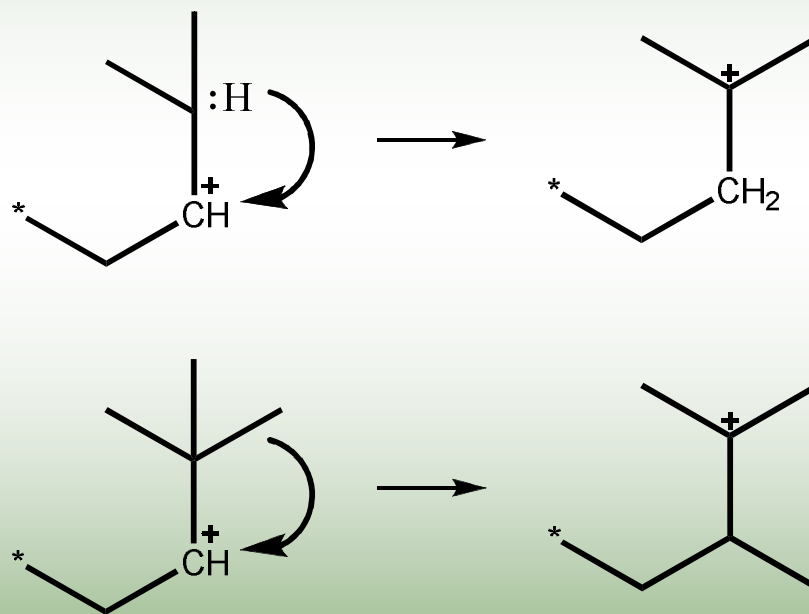


$$V_p = k_p \left[M_n^+ (CR)^- \right] [M]$$

Катионная полимеризация

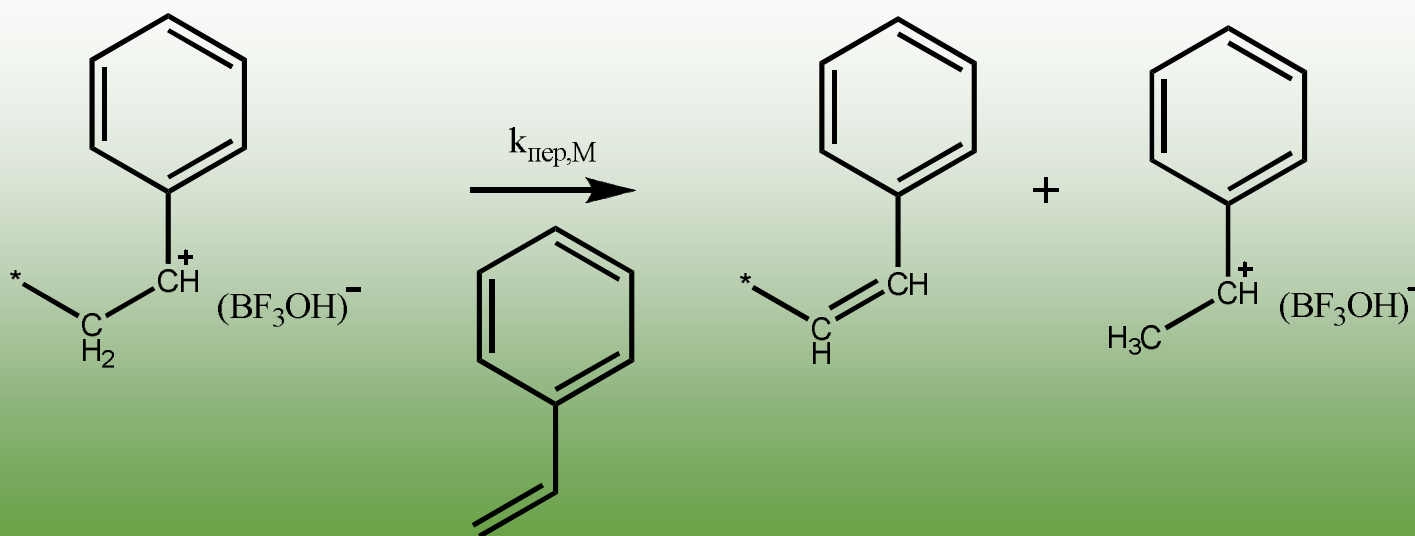
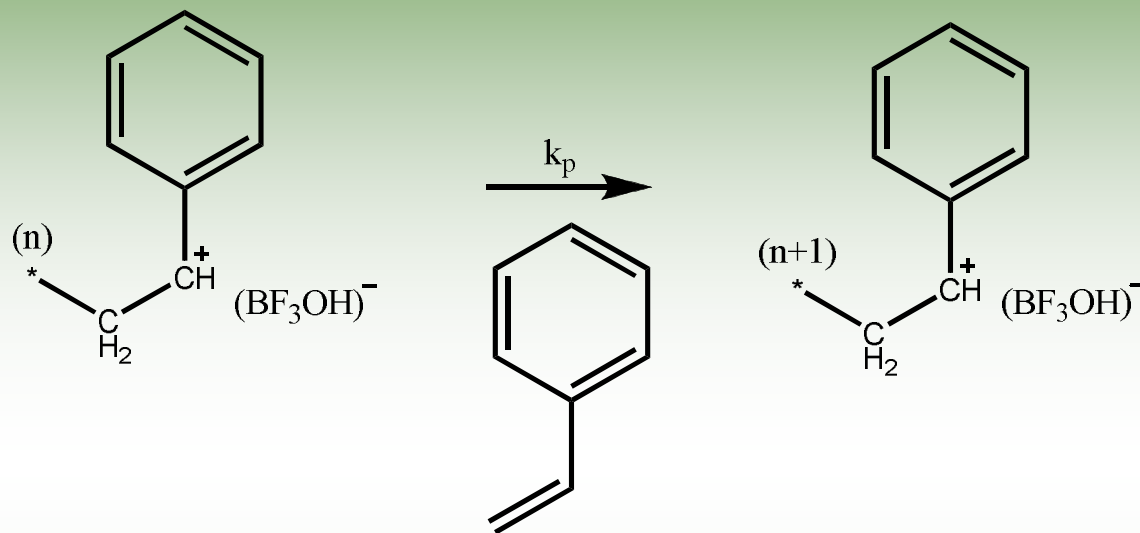
Изомеризация

Гидридный или карбонионный сдвиг происходит с целью образования более стабильного карбокатиона.



Катионная полимеризация

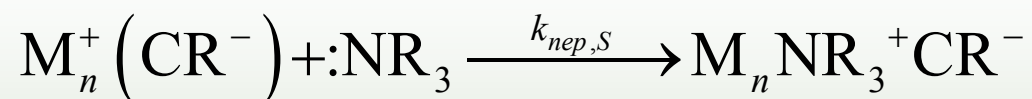
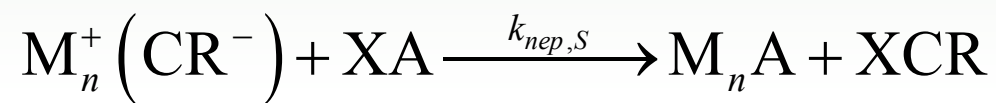
Передача цепи



Катионная полимеризация

Передача цепи

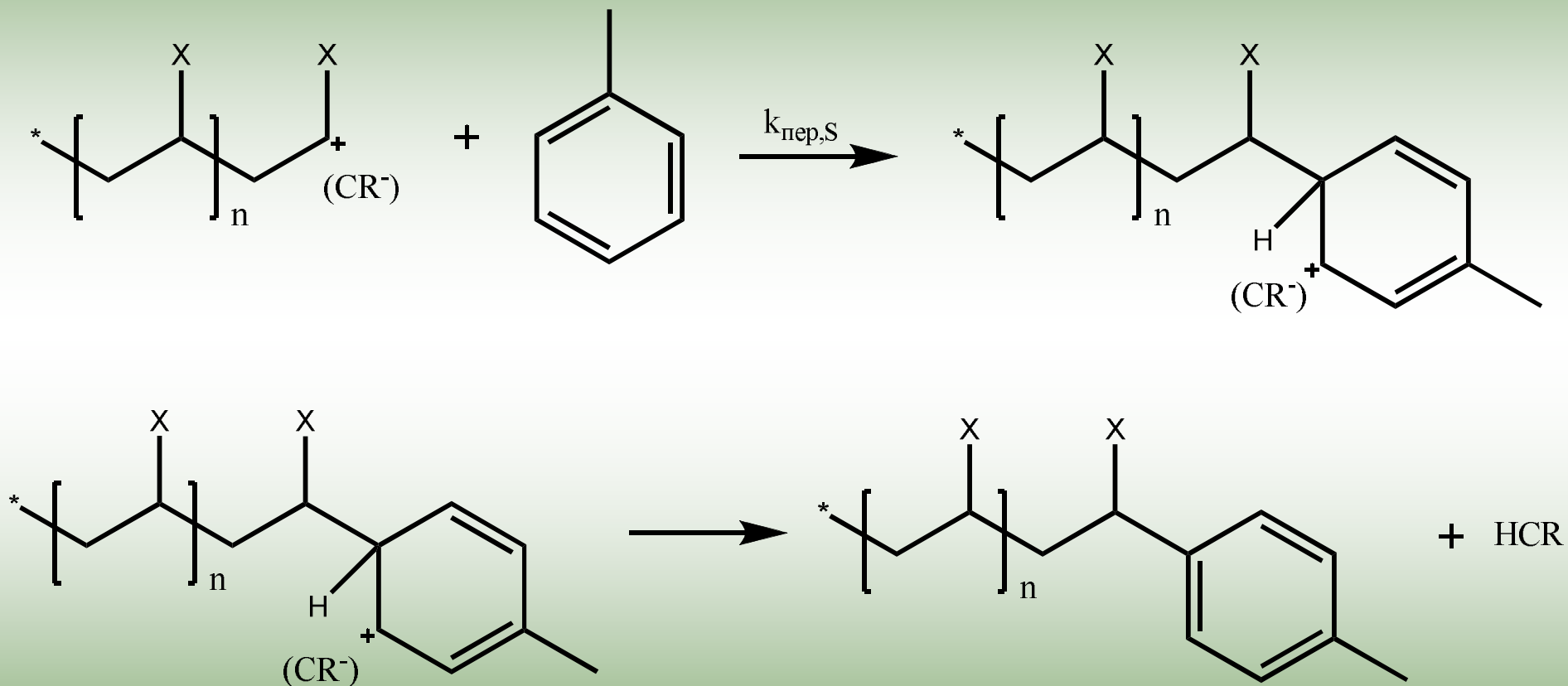
Значительным при катионной полимеризации (как и в случае радикальной) может быть взаимодействие с растворителем, а также с примесями или специально введенными агентами.



В случае третичных аминов, образуется стабильный четвертичный ион, который из-за стерических факторов не может участвовать в реакции роста цепи.

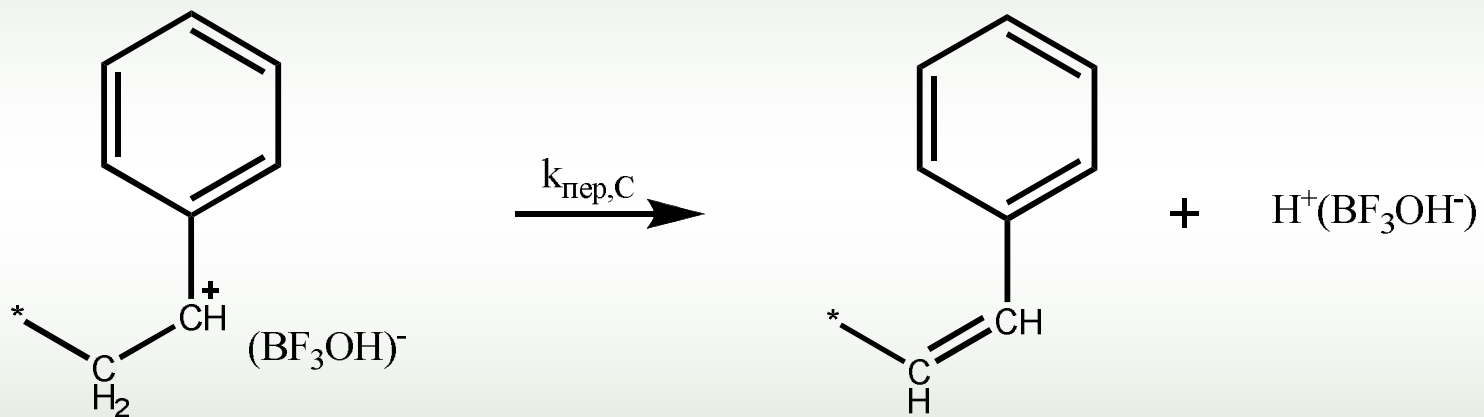
Катионная полимеризация

Передача цепи



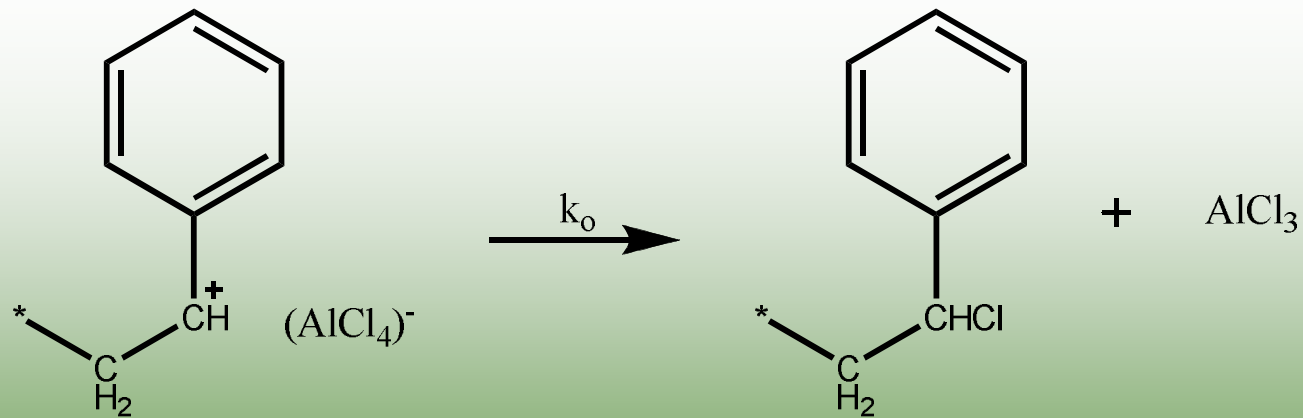
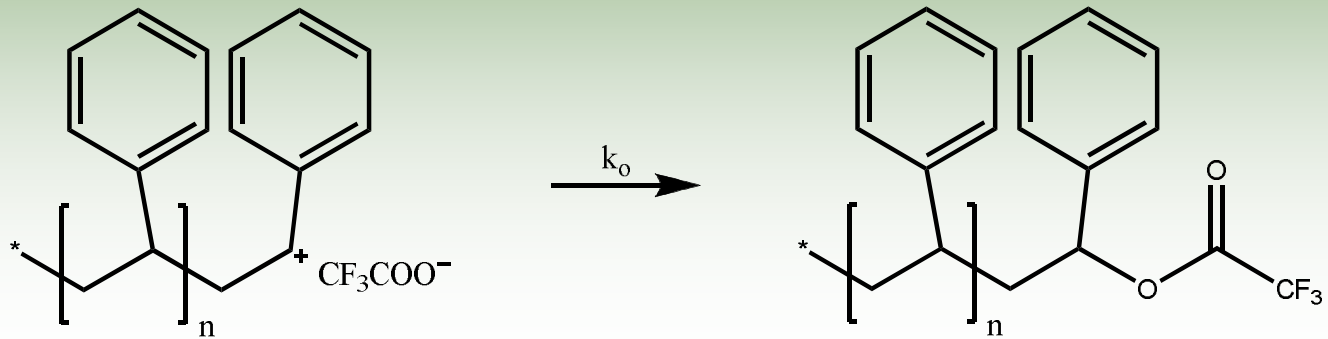
Катионная полимеризация

Передача цепи



Катионная полимеризация

Обрыв цепи



Катионная полимеризация

Кинетика

Инициирование:

$$V_{ин} = Kk_{ин} [C][RH][M]$$

Рост цепи:

$$V_p = k_p [HM_n^+ (CR^-)][M]$$

Обрыв материальной цепи по передаче на мономер:

$$V_{пер,М} = k_{пер,М} [HM_n^+ (CR^-)][M]$$

Обрыв материальной цепи по передаче на катализатор:

$$V_{пер,С} = k_{пер,С} [HM_n^+ (CR^-)]$$

Обрыв материальной цепи по передаче на растворитель или др. агент:

$$V_{пер,С} = k_{пер,С} [HM_n^+ (CR^-)][S]$$

Обрыв кинетической цепи:

$$V_o = k_o [HM_n^+ (CR^-)]$$

Катионная полимеризация

Кинетика

Из условия стационарности концентрации активных центров, при доминировании реакции обрыва кинетической цепи:

$$V_{ин} = V_o$$

$$Kk_{ин} [C][RH][M] = k_o [HM_n^+ (CR^-)]$$

$$[HM_n^+ (CR^-)] = \frac{Kk_{ин} [C][RH][M]}{k_o}$$

$$V_p = \frac{k_p}{k_o} Kk_{ин} [C][RH][M]^2$$

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p}{k_o} [M]$$

Катионная полимеризация

Кинетика

Из условия стационарности концентрации активных центров, при доминировании реакции передачи на мономер:

$$V_{ин} = V_{пер,М}$$

$$Kk_{ин} [C][RH][M] = k_{пер,М} [HM_n^+ (CR^-)][M]$$

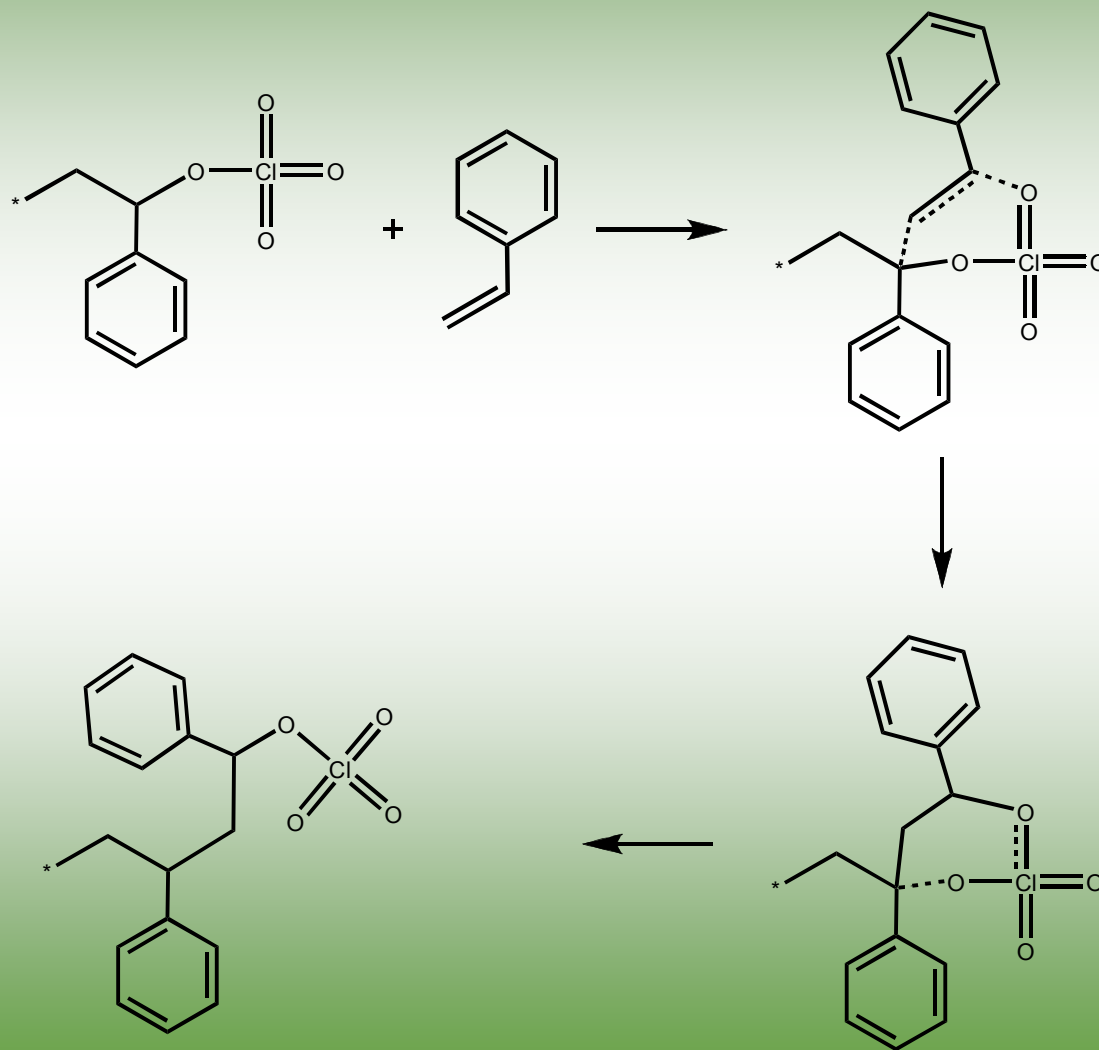
$$[HM_n^+ (CR^-)] = \frac{Kk_{ин} [C][RH]}{k_{пер,М}}$$

$$V_p = \frac{k_p}{k_{пер,М}} Kk_{ин} [C][RH][M]$$

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_{пер,М}} = \frac{k_p}{k_{пер,М}} = \frac{1}{C_M}$$

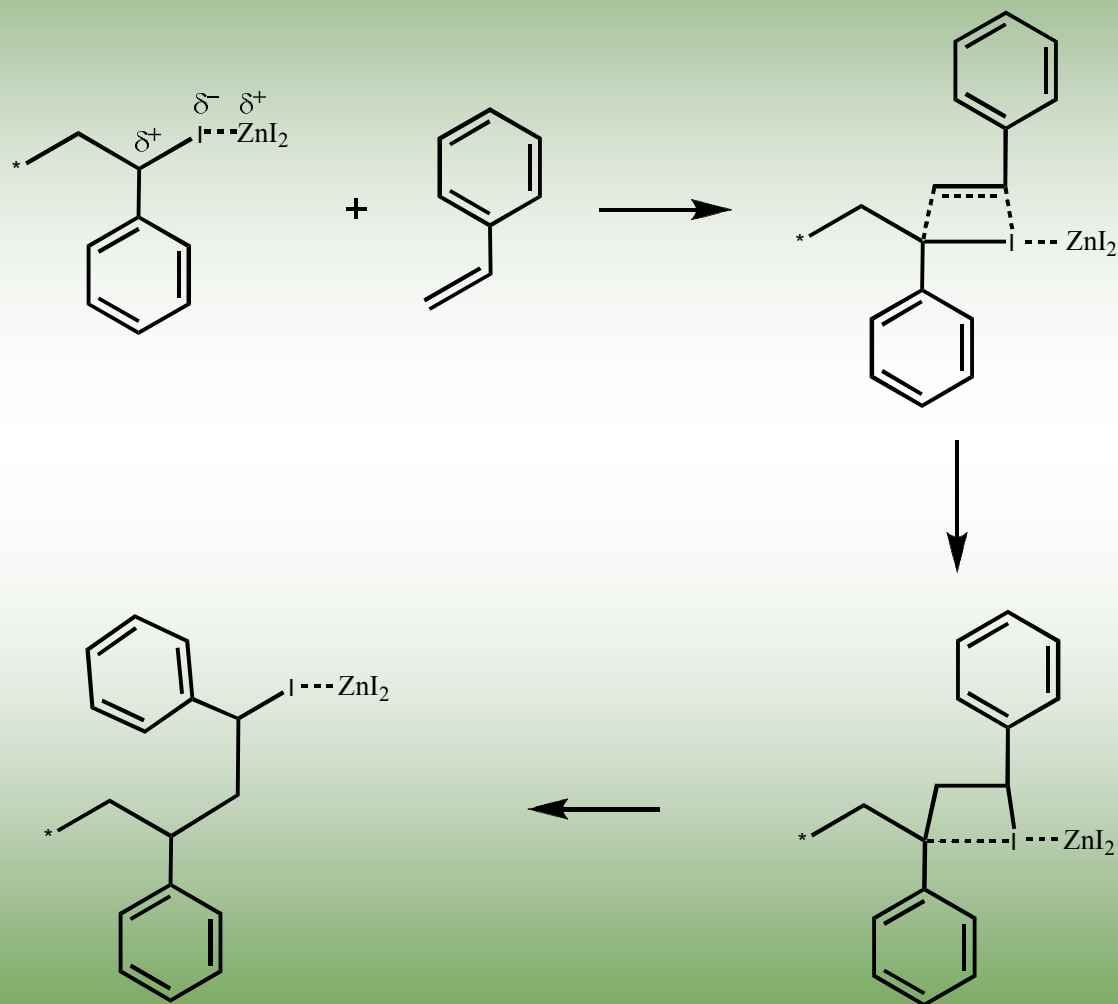
Катионная полимеризация

Псевдокатионная полимеризация



Катионная полимеризация

Псевдоживая катионная полимеризация



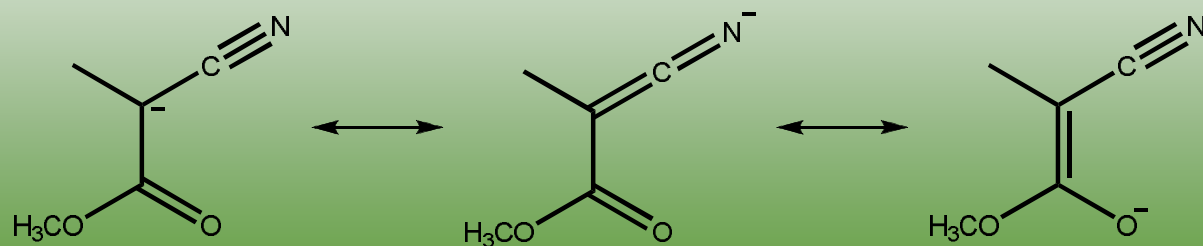
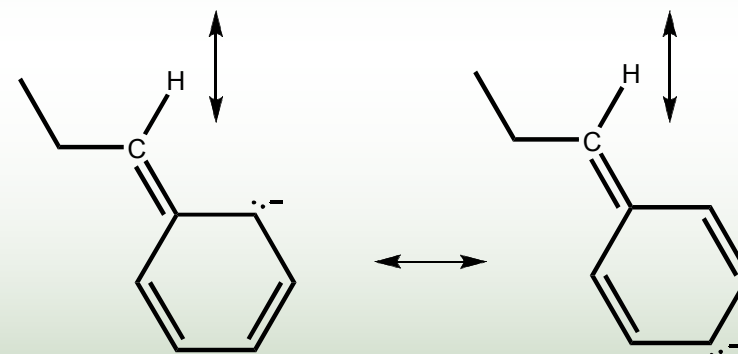
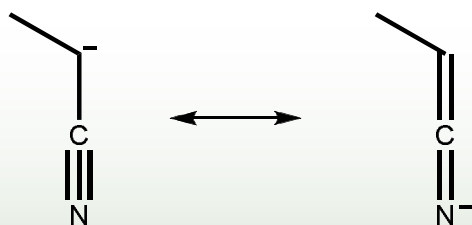
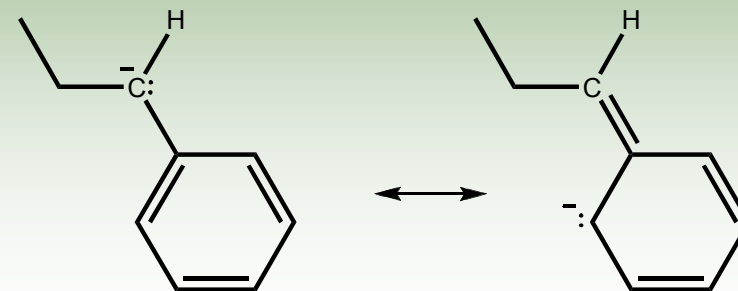
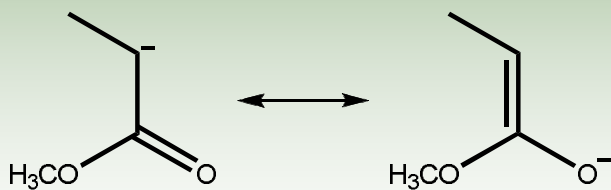
Катионная полимеризация

Влияние растворителя

Влияние растворителя в ионной полимеризации сводится к стабилизации образующихся ионизованных составляющих активного центра и к изменению реакционной способности активных центров. Изменение реакционной способности активных центров в различных средах происходит за счет влияния полярности среды, специфической сольватации, сокаталитического действия растворителя. В катионной полимеризации среди этих факторов доминирующим является полярность среды. Обычно, при увеличении полярности среды скорость катионной полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера возрастают. В ряде случаев решающую роль играет сольватирующая способность растворителя. Молекулы растворителя, способные к комплексообразованию с молекулами возбудителя, могут сильно изменить, а в некоторых случаях совершенно подавить его активность.

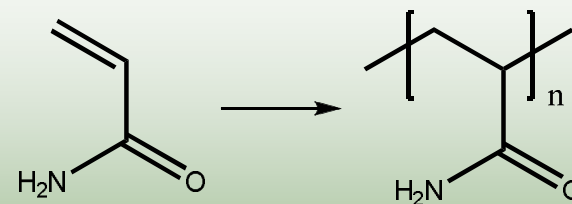
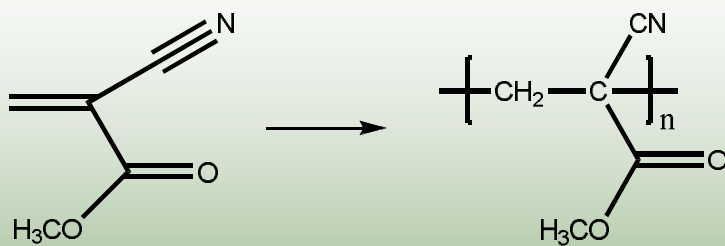
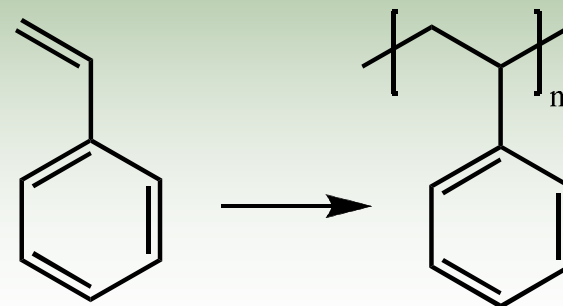
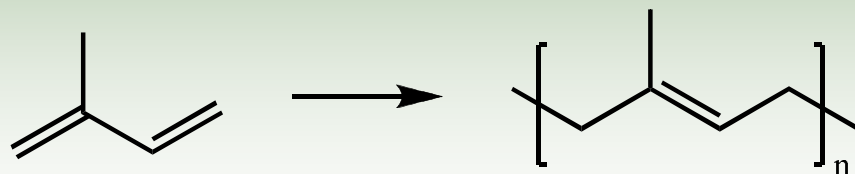
Анионная полимеризация

Стабилизация карбаниона



Анионная полимеризация

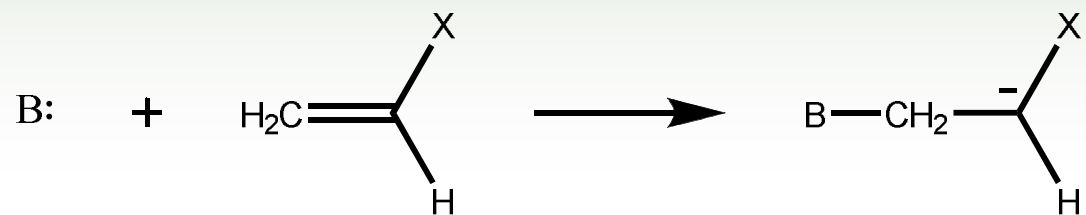
Мономеры



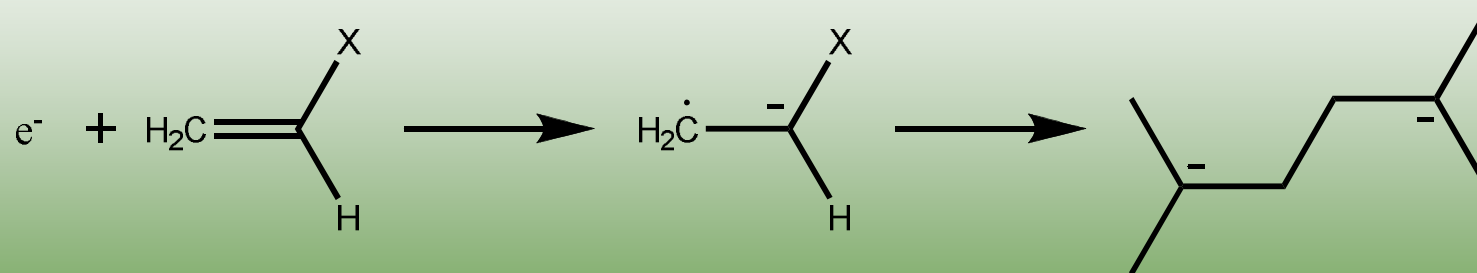
Анионная полимеризация

Иницирование

Двухэлектронный перенос:

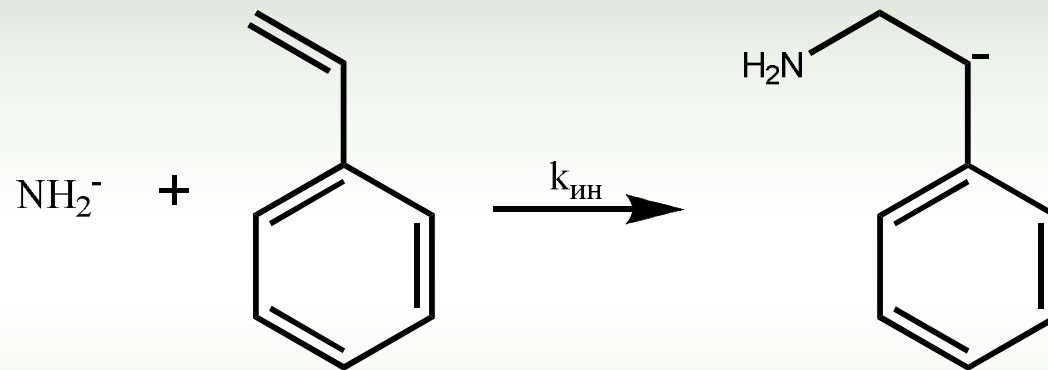
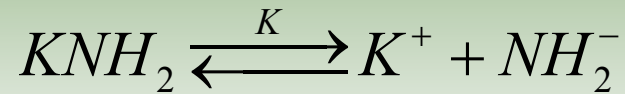


Одноэлектронный перенос



Анионная полимеризация

Полимеризация с обрывом цепи

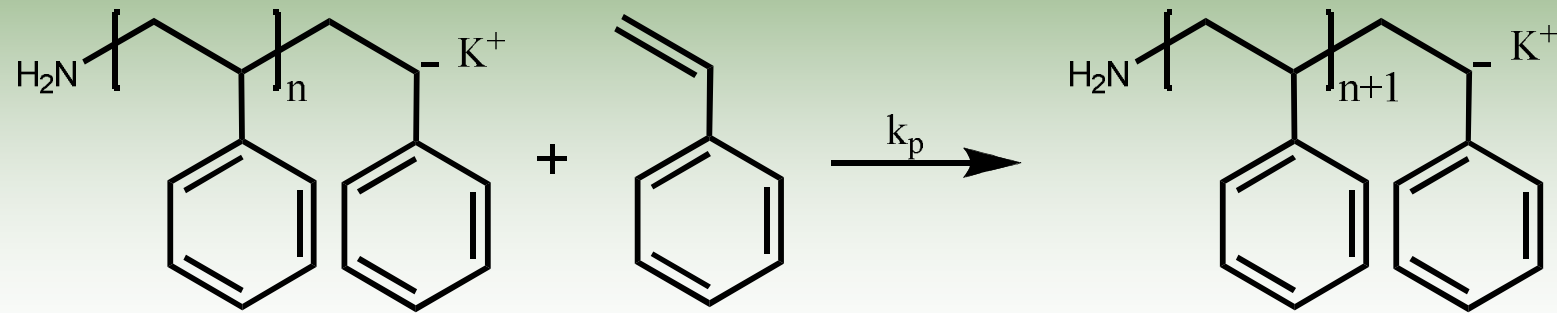


$$V_{ин} = k_{ин} [M] [NH_2^-]$$

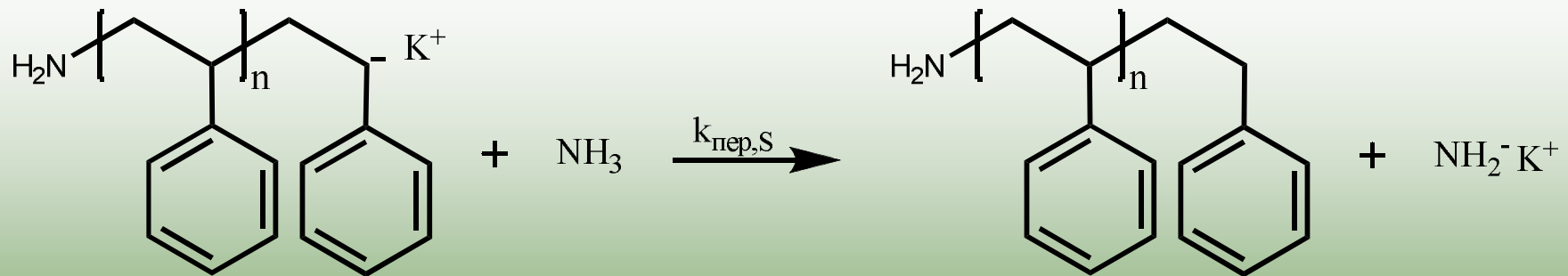
$$V_{ин} = \frac{Kk_{ин} [M] [KNH_2]}{[K^+]}$$

Анионная полимеризация

Полимеризация с обрывом цепи



$$V_p = k_p [\text{M}_n^-][\text{M}]$$



$$V_{\text{тер},S} = k_{\text{тер},S} [\text{M}_n^-][\text{NH}_3]$$

Анионная полимеризация

Кинетика полимеризации с обрывом цепи

Из условия стационарности концентрации активных центров:

$$V_{ин} = V_{неp,S}$$
$$V_p = \frac{Kk_{ин} [M]^2 [KNH_2]}{k_{неp,S} [K^+][NH_3]}$$

При условии, что не делается регулирующих добавок K^+ :

$$[K^+] = [NH_2^-] \quad K = \frac{[K^+]^2}{[KNH_2]}$$

$$V_p = \frac{K^{1/2}k_{ин} [M]^2 [KNH_2]^{1/2}}{k_{неp,S} [NH_3]}$$

$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_{неp,S}} = \frac{k_p [M_n^-][M]}{k_{неp,S} [M_n^-][NH_3]} = \frac{k_p [M]}{k_{неp,S} [NH_3]} = \frac{1}{C_S} \frac{[M]}{[NH_3]}$$

Анионная полимеризация

Полимеризация без обрыва цепи

Часто анионная полимеризация может протекать при отсутствии реакции обрыва, следовательно рост происходит до полного исчерпания мономера. Анионные центры остаются неизменными вследствие невозможности переноса положительных частиц от растворителя. Такие полимерные анионы называются **живущими** полимерами.

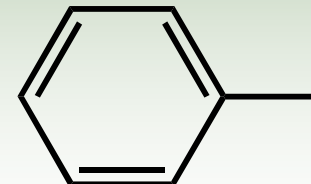
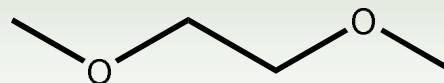
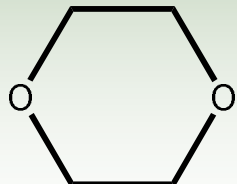
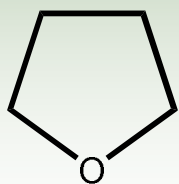


живучий

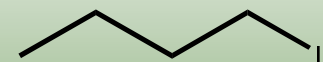
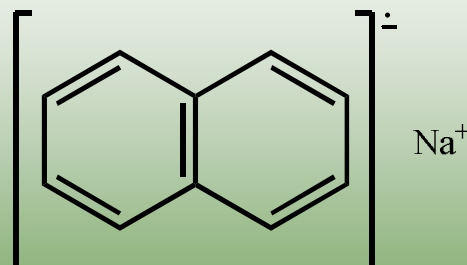
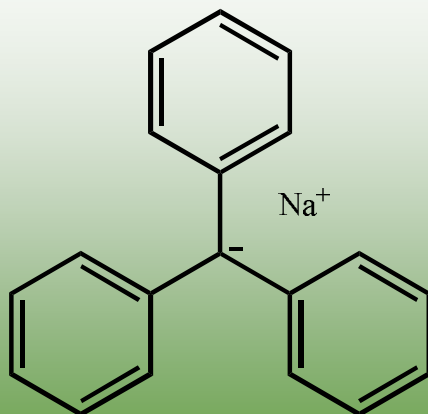
Анионная полимеризация

Полимеризация без обрыва цепи

Растворители

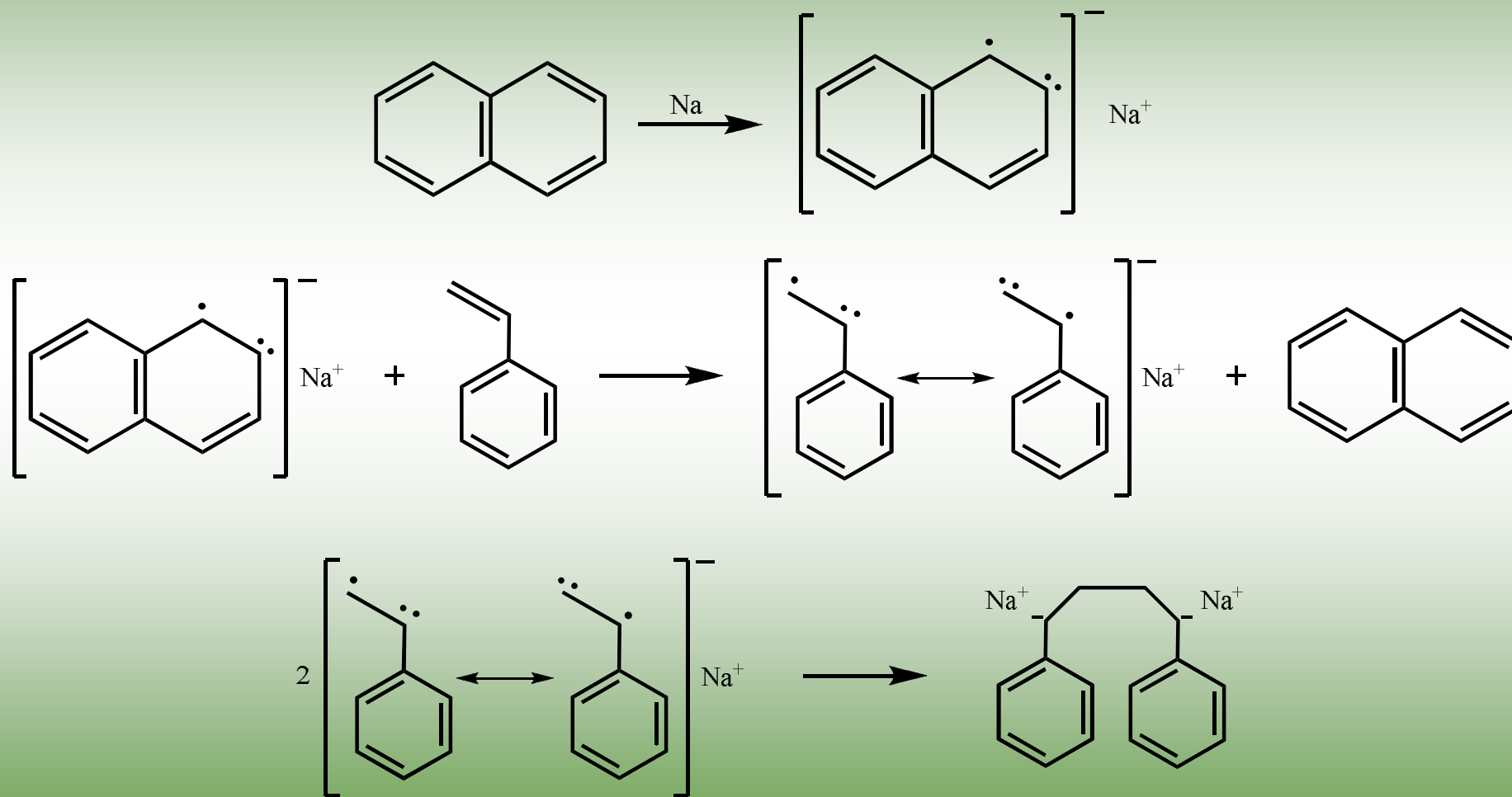


Инициаторы



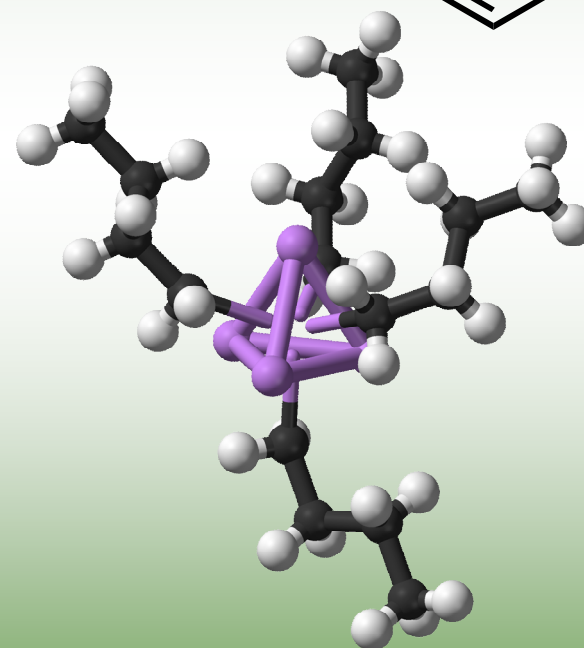
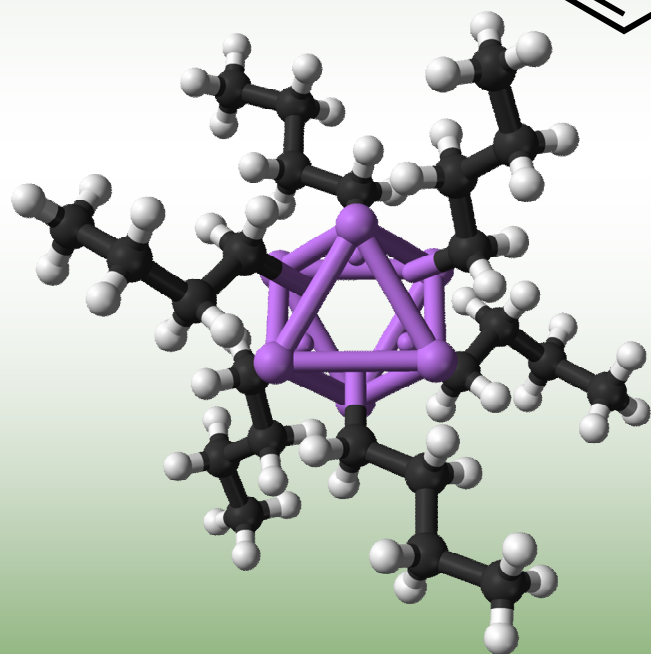
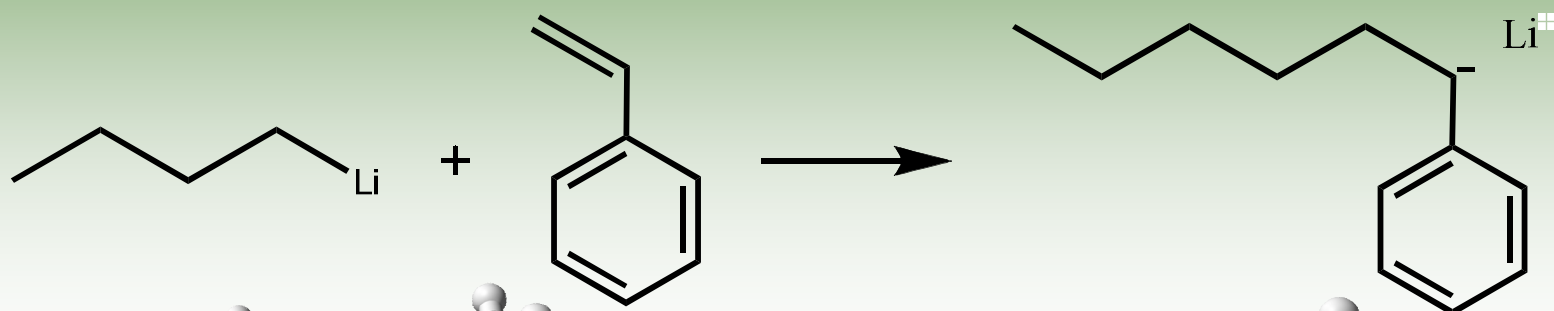
Анионная полимеризация

Иницирование полимеризации без обрыва цепи



Анионная полимеризация

Инициирование полимеризации без обрыва цепи



Анионная полимеризация

Кинетика полимеризации без обрыва цепи

$$V_p = k_p [M_n^-][M]$$

$$V_p = k_p [C][M]$$

Степень полимеризации зависит от типа инициирования. Для инициирования с одноэлектронным переносом (две молекулы инициатора расходуются на один макроанион):

$$\bar{X}_n = \frac{2[M]}{[C]}$$

Для инициирования с двухэлектронным переносом:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]}{[C]}$$

Анионная полимеризация

Молекулярно-массовое распределение

Для живущих полимеров, при больших значениях $k_{ин}$, все активные центры образуются практически одновременно. Это означает, что все макроионы будут расти одновременно. Тогда степень полидисперсности будет определяться следующим соотношением:

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n}{(\bar{X}_n + 1)^2},$$

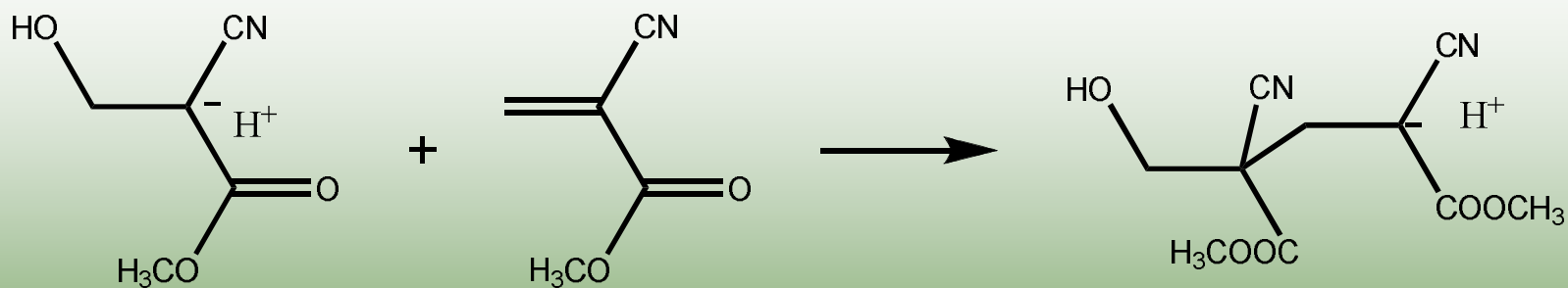
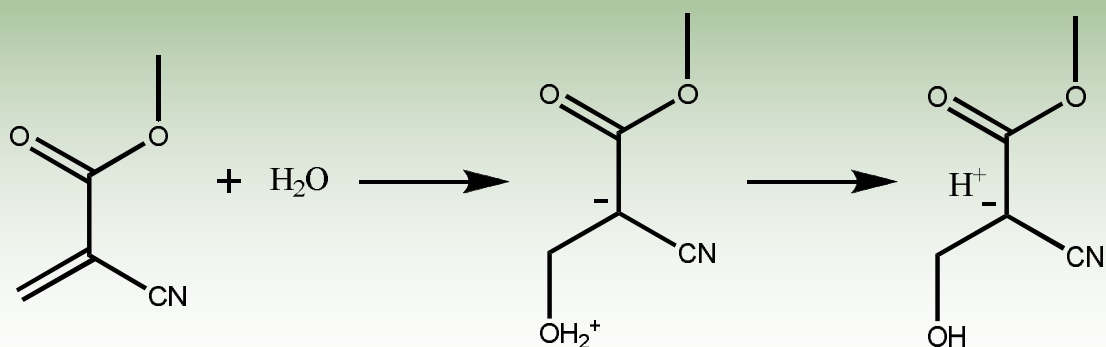
которое при больших значениях степени полимеризации упрощается:

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

Таким образом, чем больше степень полимеризации, тем ближе степень полидисперсности к 1.

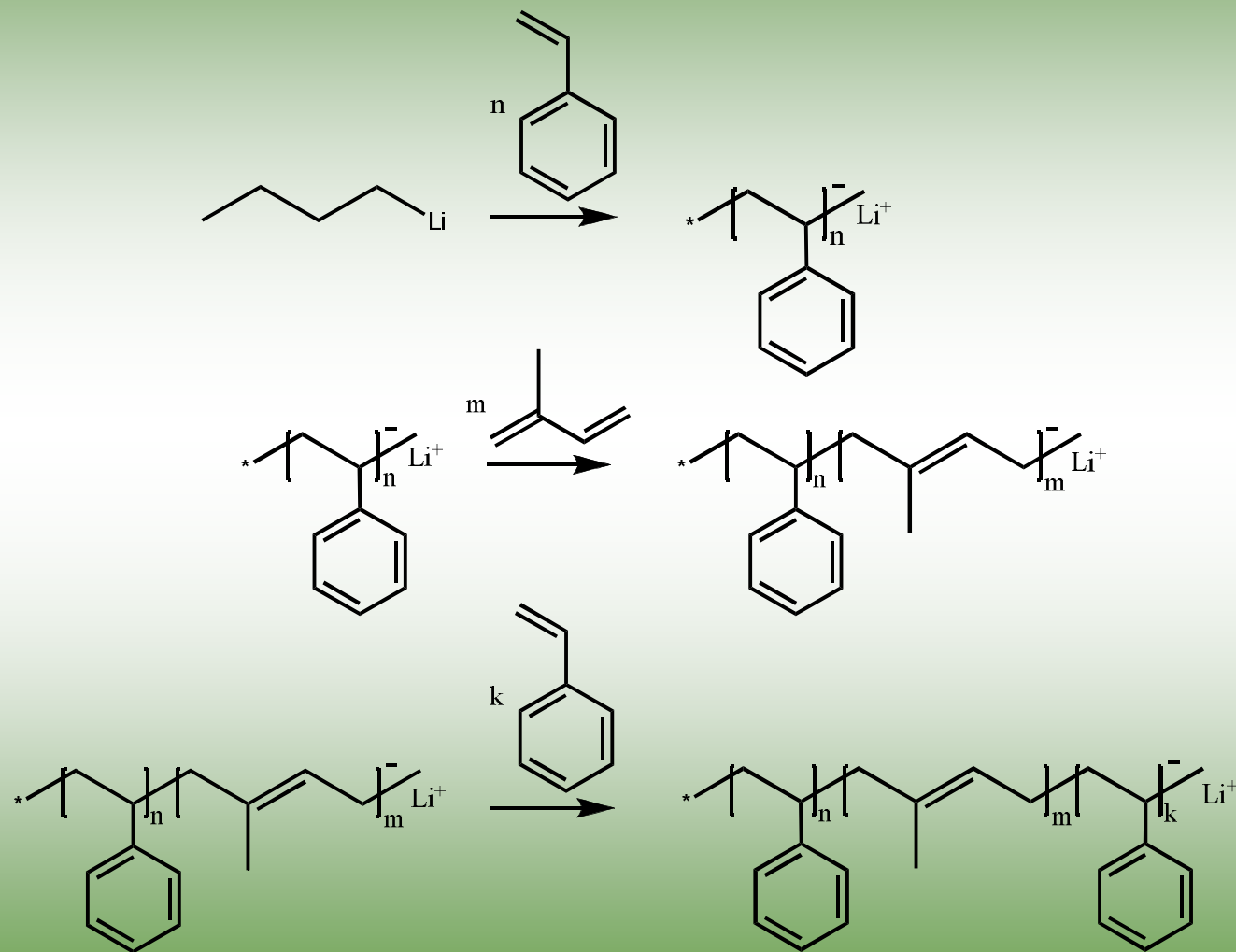
Анионная полимеризация

Примеры



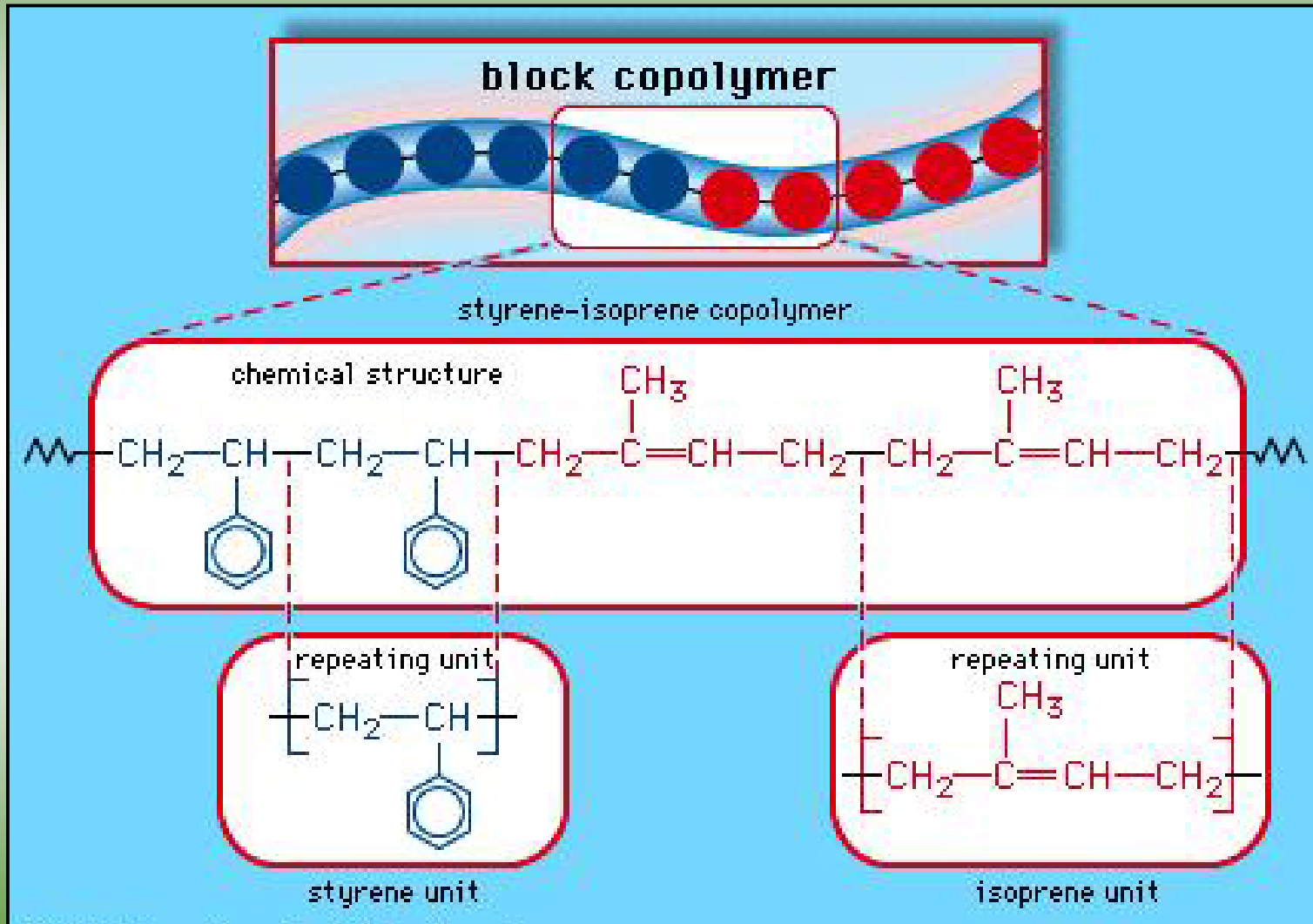
Анионная полимеризация

Живущие полимеры и блок-сополимеризация



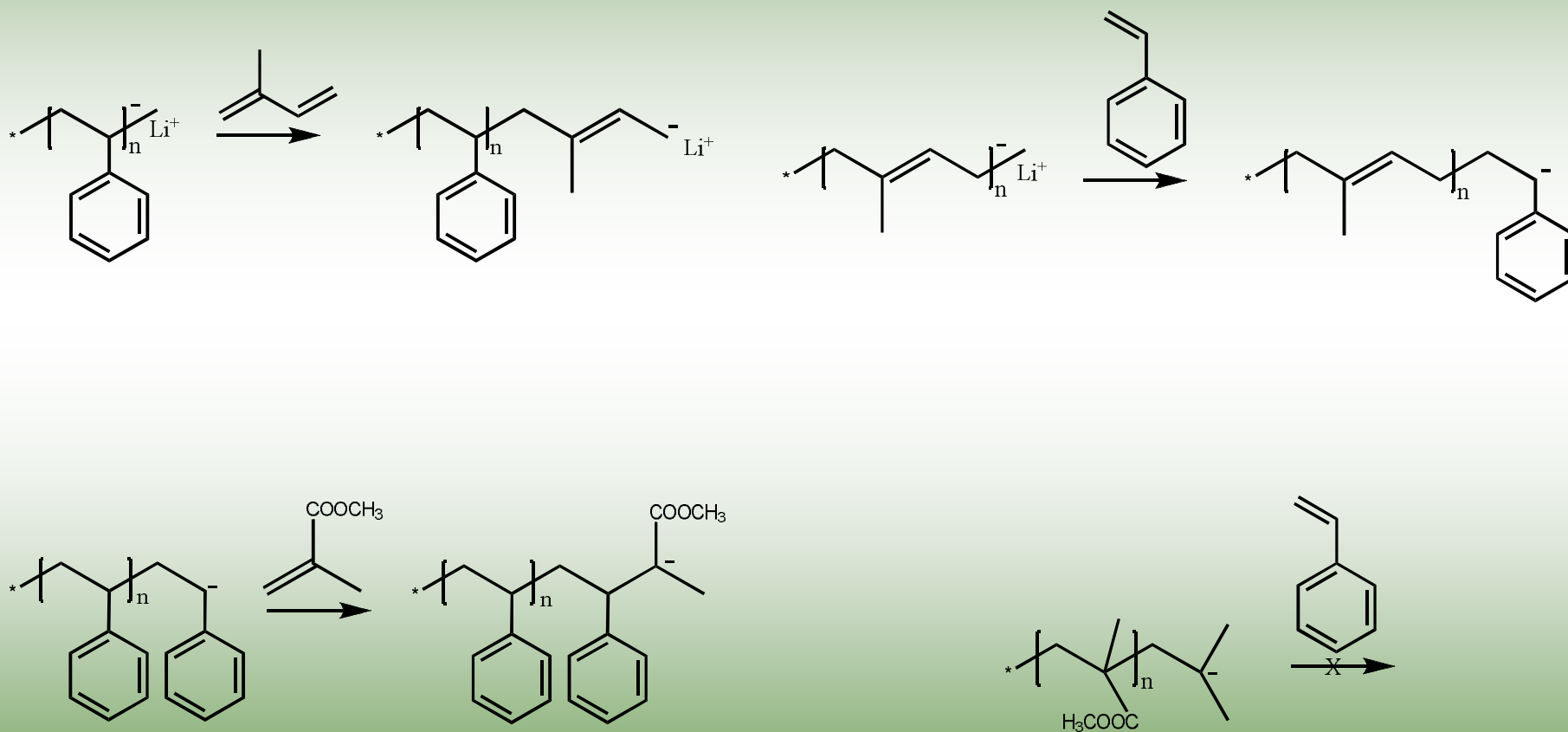
Анионная полимеризация

Живущие полимеры и блок-сополимеризация



Анионная полимеризация

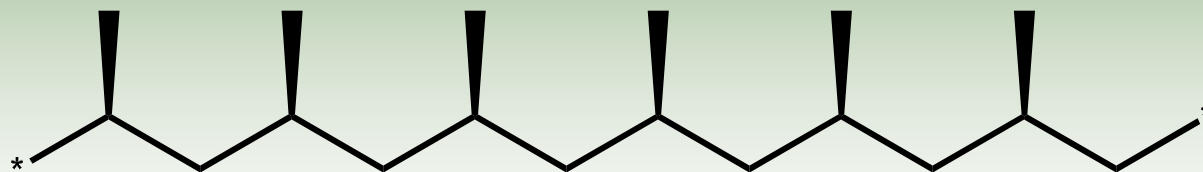
Живущие полимеры и блок-сополимеризация



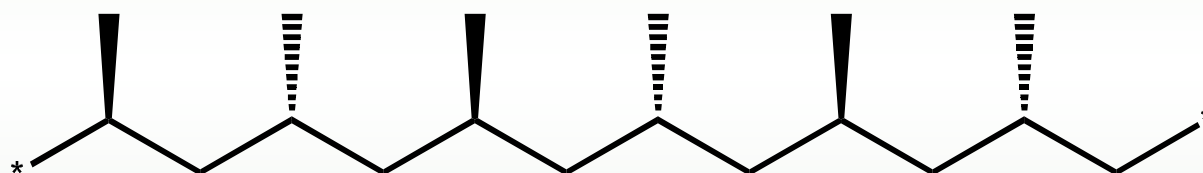
Анионная полимеризация

Стереорегулярные полимеры

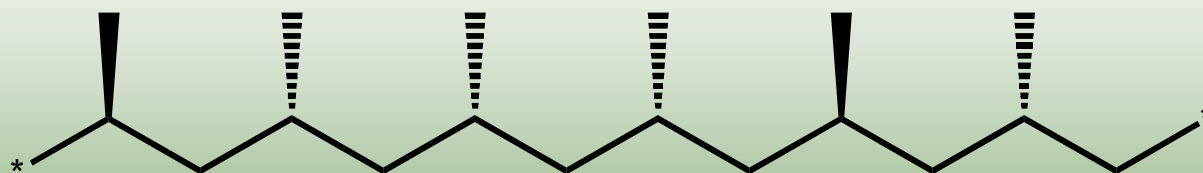
Изотактический



Синдиотактический



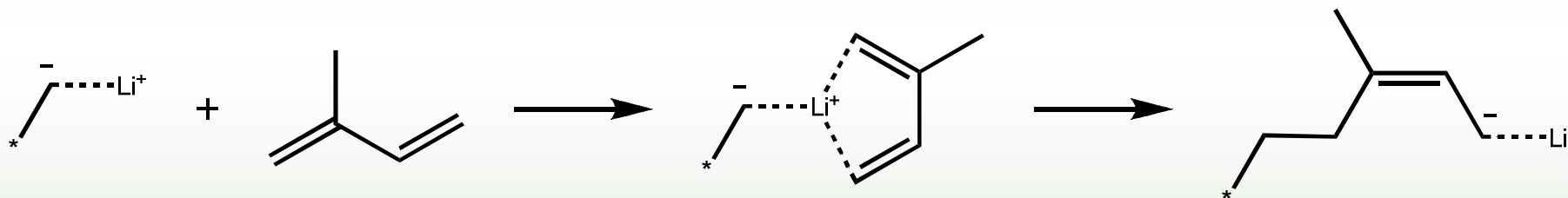
Атактический



Анионная полимеризация

Стереоспецифическая анионная полимеризация диенов

При проведении анионной полимеризации изопрена в неполярном ненуклеофильном растворителе, образуется смесь E- и Z-полимеров. Чем меньше катион щелочного металла, тем больше концентрация Z-звеньев.



Продолжение следует...

- 1) Ионно-координационная полимеризация
- 2) Поликонденсация
- 3) Превращения с раскрытием цикла
- 4) Полимераналогичные превращения
- 5) ????????
- 6) PROFIT