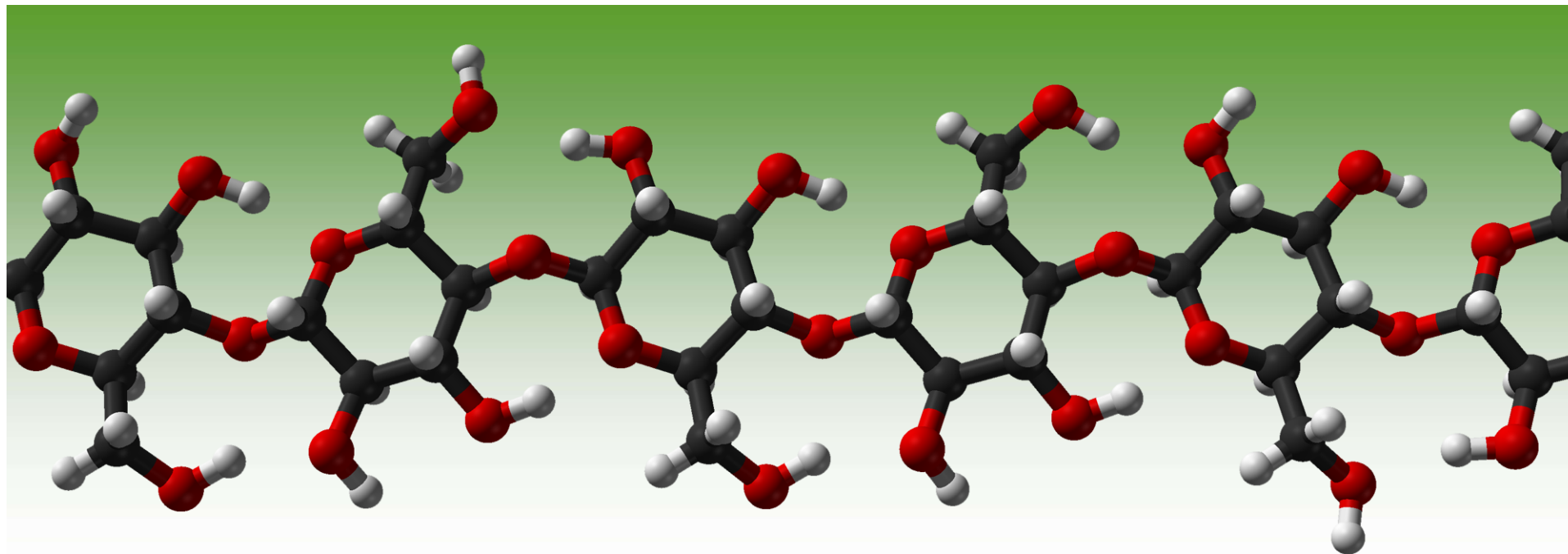




Тема: Ионная полимеризация

План лекции



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

Ионная полимеризация

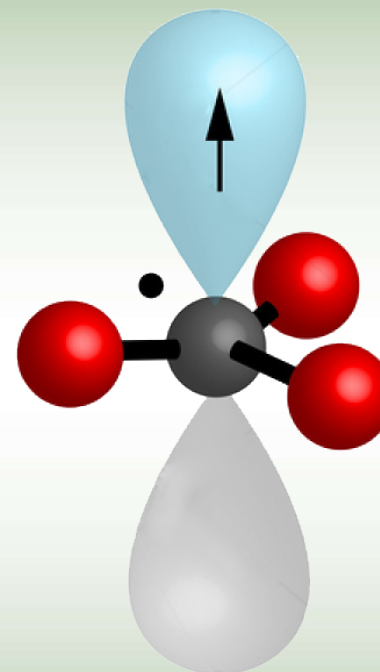
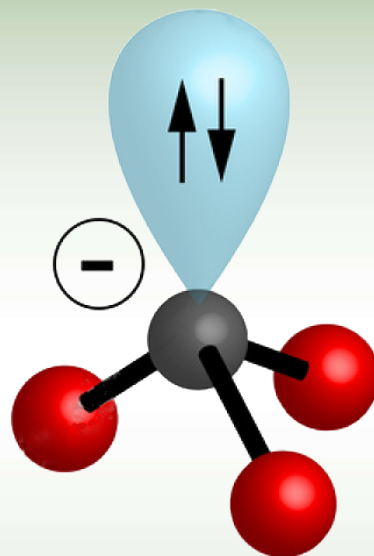
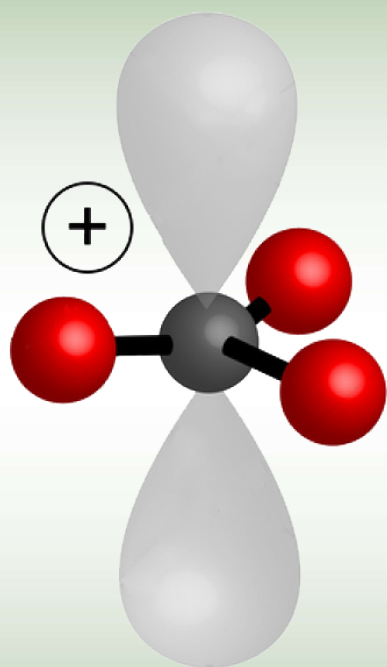
Ионная полимеризация – цепная полимеризация, при которой активными центрами выступают ионы или ионные пары.

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.

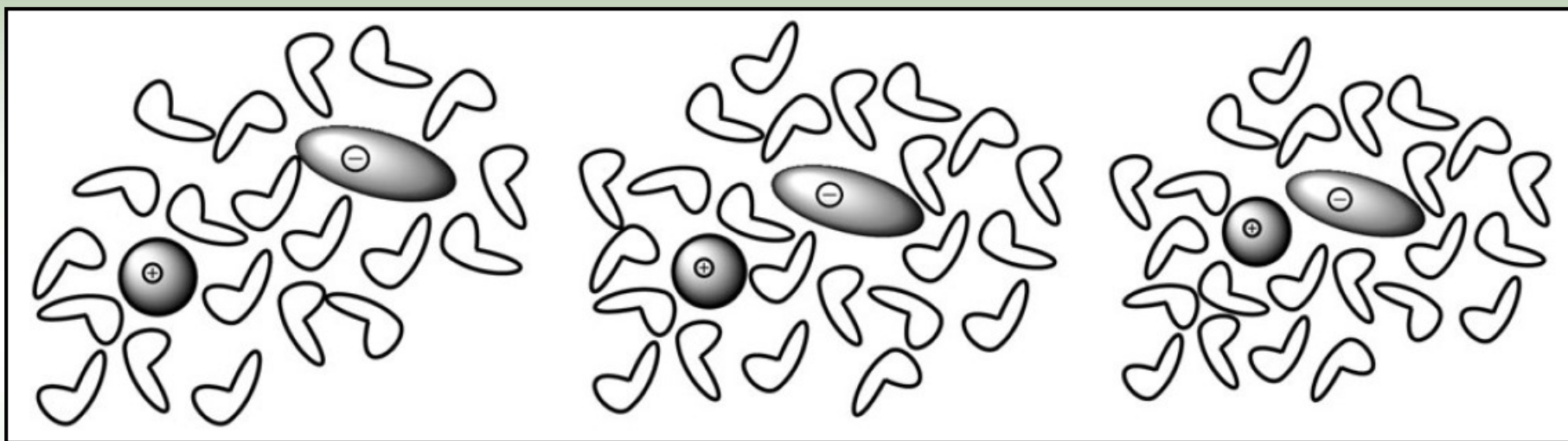
Ионная полимеризация

Активные центры



Ионная полимеризация

Ионные пары



сольватно-разделенные

контактная

Ионная полимеризация

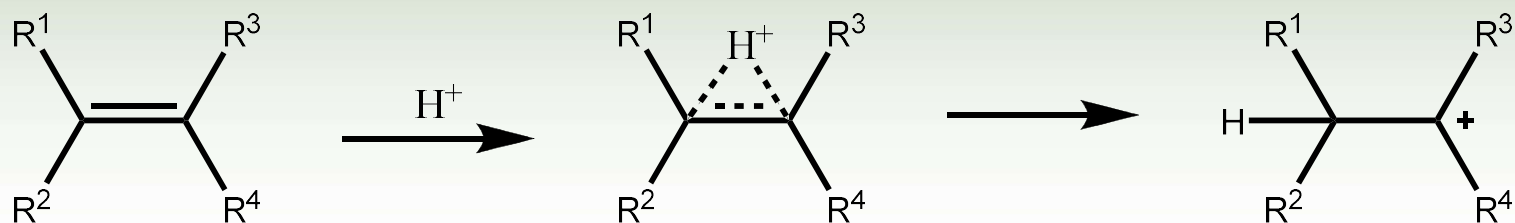
Способность к полимеризации

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	—	+	+

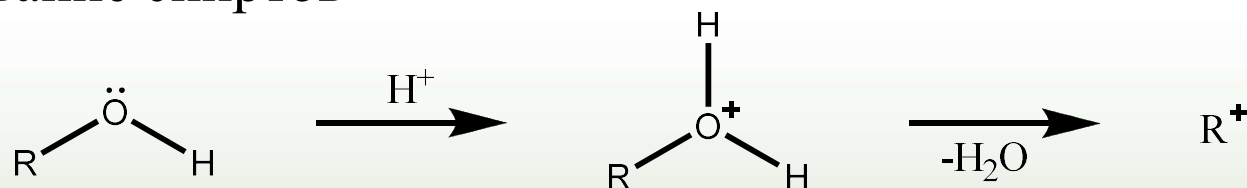
Катионная полимеризация

Генерация карбокатиона

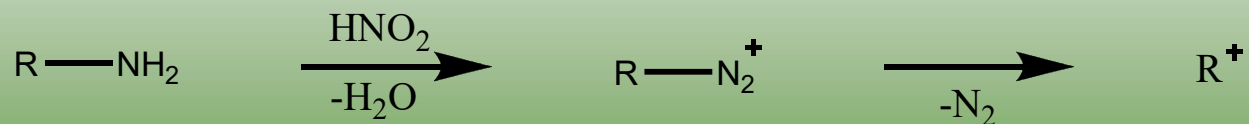
1. Протонирование алкенов



2. Протонирование спиртов



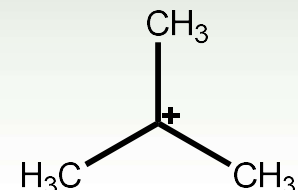
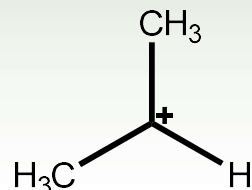
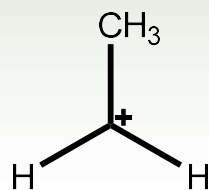
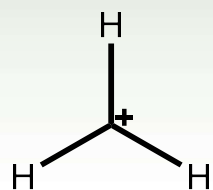
3. Диазотирование аминов с последующим разложением солей диазония



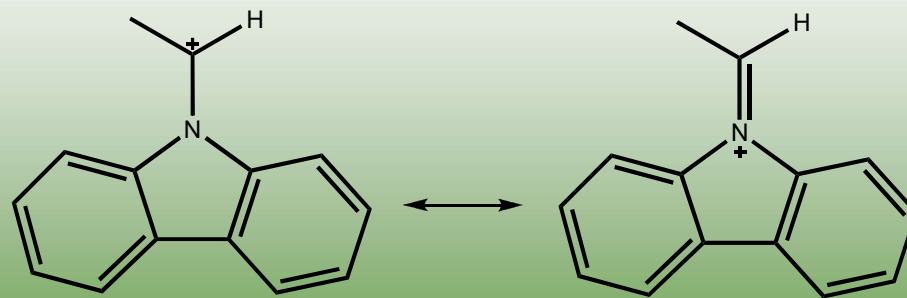
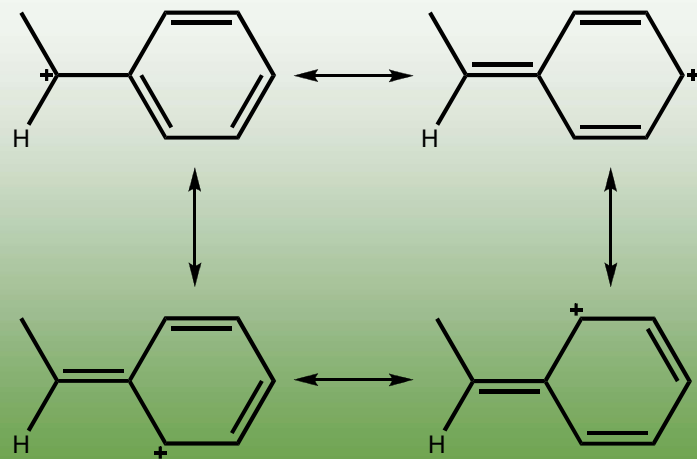
Катионная полимеризация

Стабилизация карбокатиона

Положительный индуктивный эффект

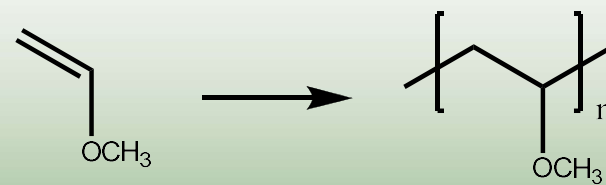
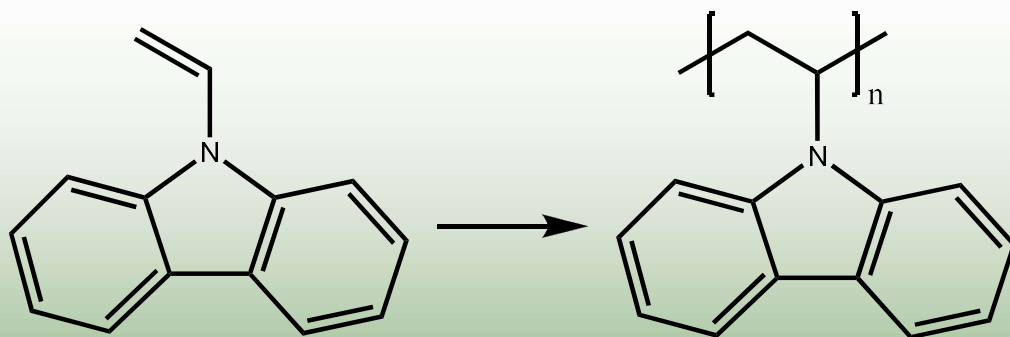
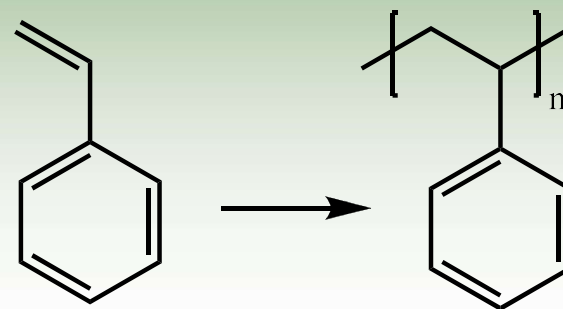
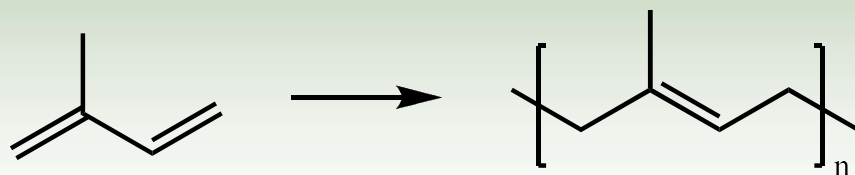


Положительный мезомерный эффект



Катионная полимеризация

Мономеры



Катионная полимеризация

Мономеры



Катионная полимеризация

Инициаторы

❖ Кислоты Бренстеда

H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, HI

❖ Кислоты Льюиса + сокатализаторы

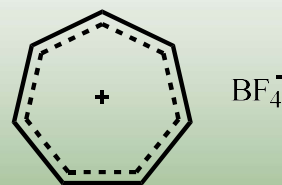
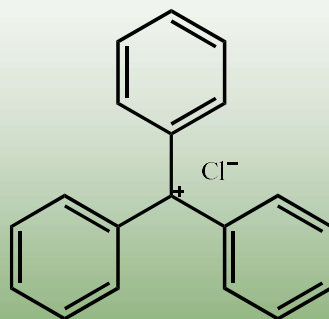
кислота AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiBr_4

сокатализатор H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, CH_3COOH

❖ Галогены и интергалогениды

I_2 , ICl , IBr

❖ Соли карбениевых и ионов

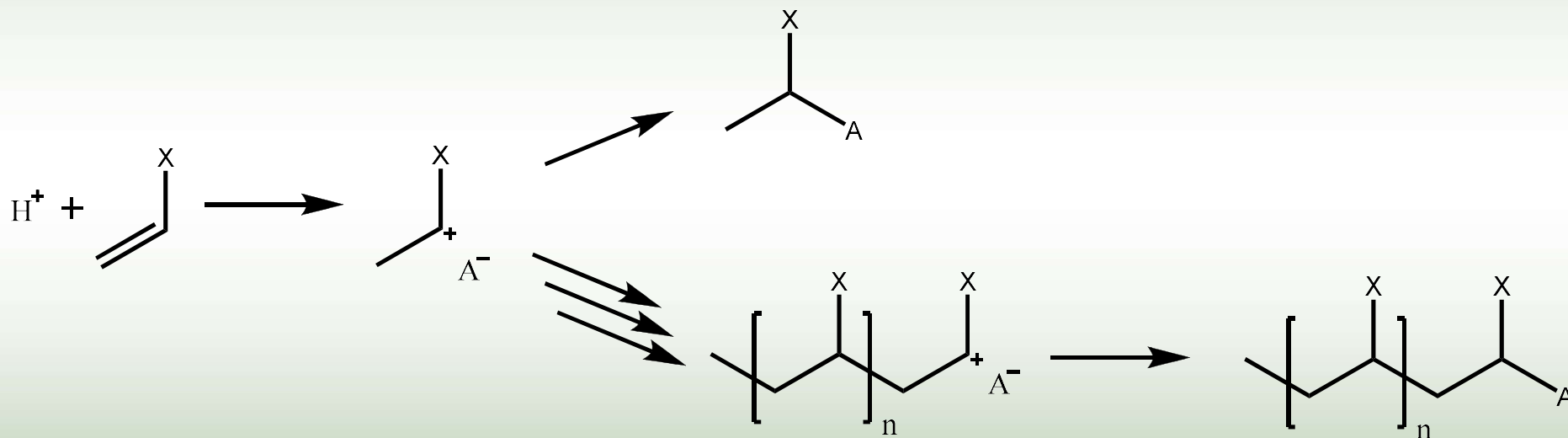
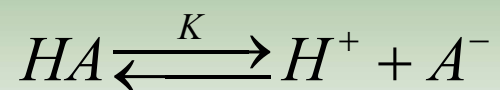


❖ Соли оксония

$(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{SbCl}_6^-$

Катионная полимеризация

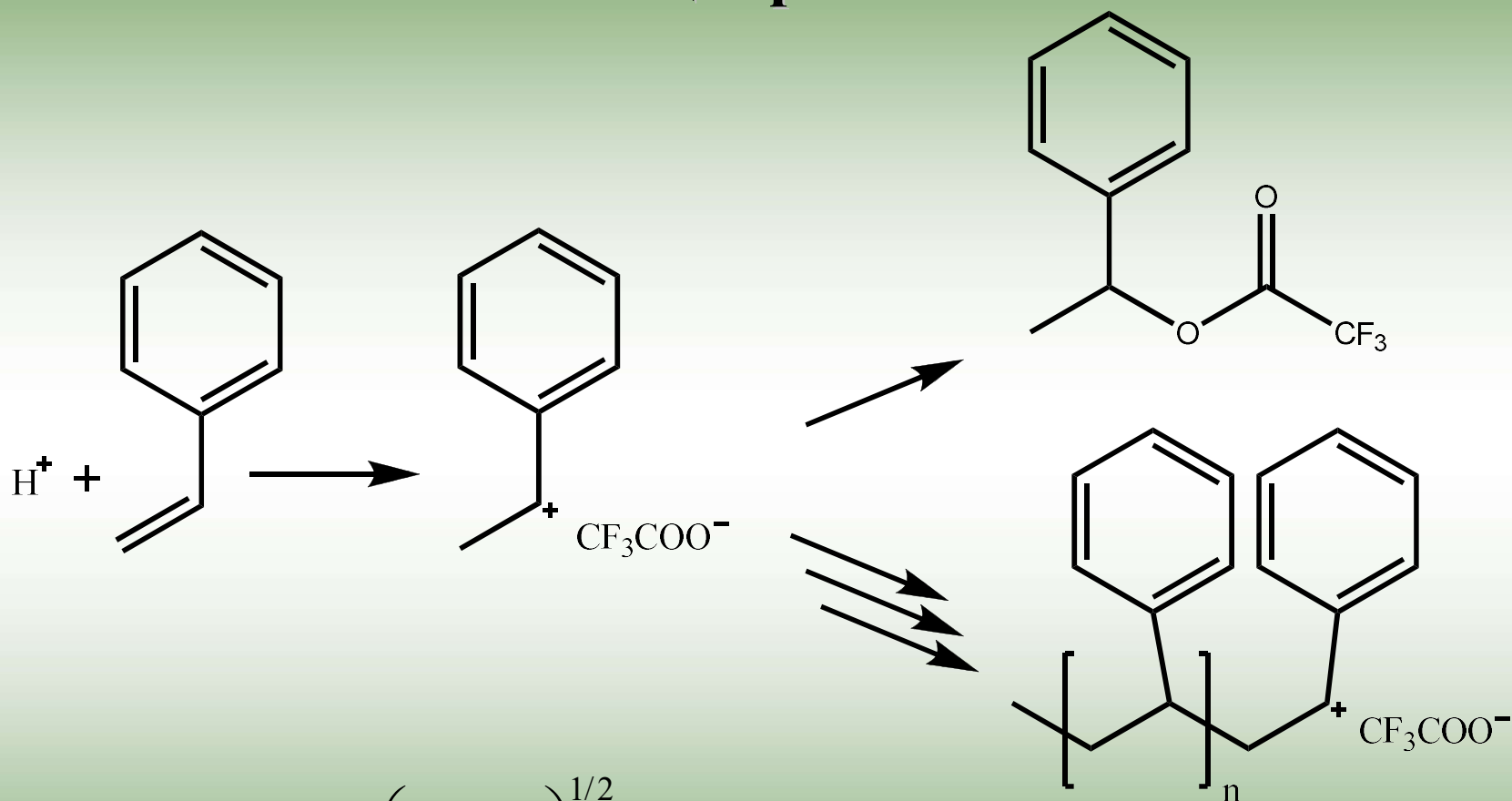
Инициирование



$$M \sim 1000$$

Катионная полимеризация

Инициирование

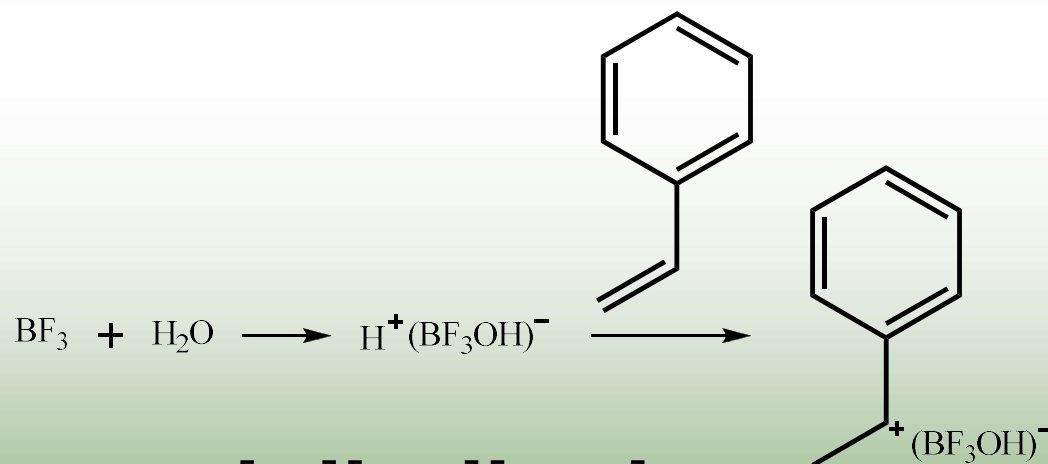


$$V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{M}] \left(\frac{K}{[\text{HA}]} \right)^{1/2}$$

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.



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

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

Катионная полимеризация

Инициирование

В случае AlBr_3 и AlI_3 возможно инициирование без сокатализатора.

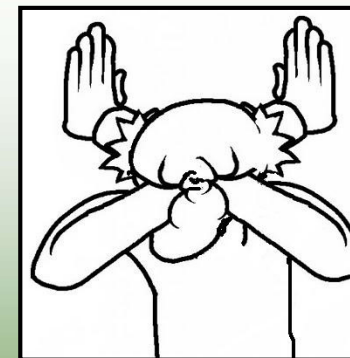
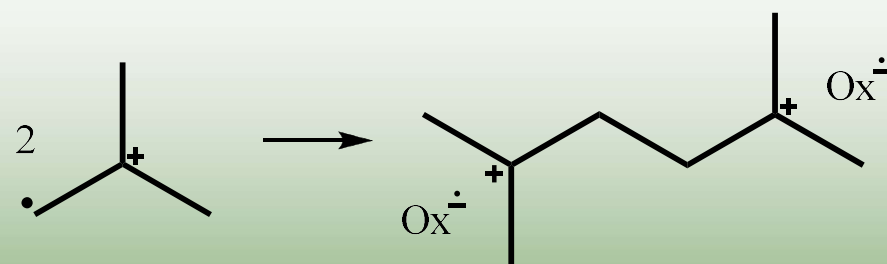
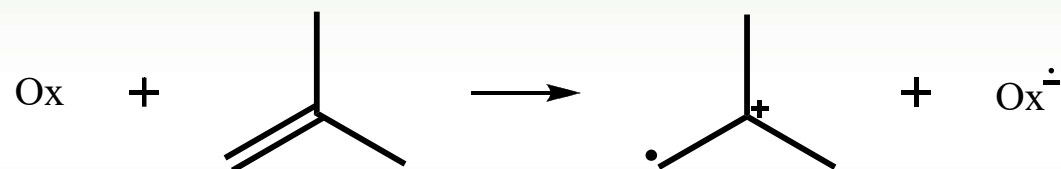


$$V_{\text{ин}} = Kk_{\text{ин}} [M][C]^2$$

Катионная полимеризация

Инициаторы

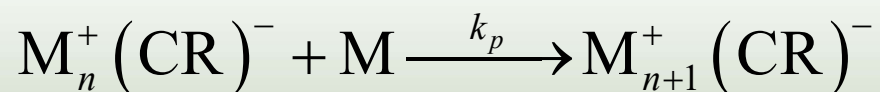
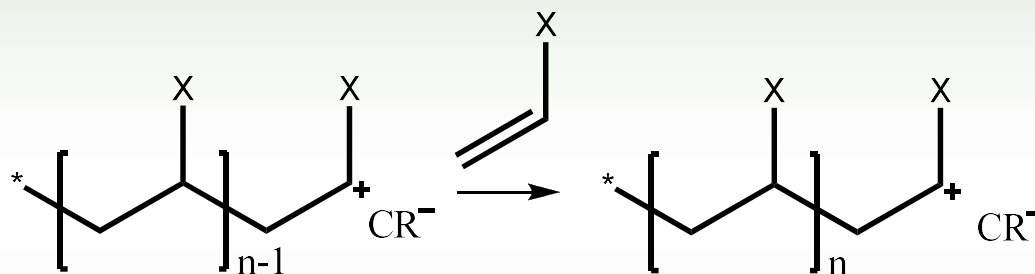
Кроме инициирования с двухэлектронным переносом, возможно инициирование с одноэлектронным переносом:



Катионная полимеризация

Рост цепи

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

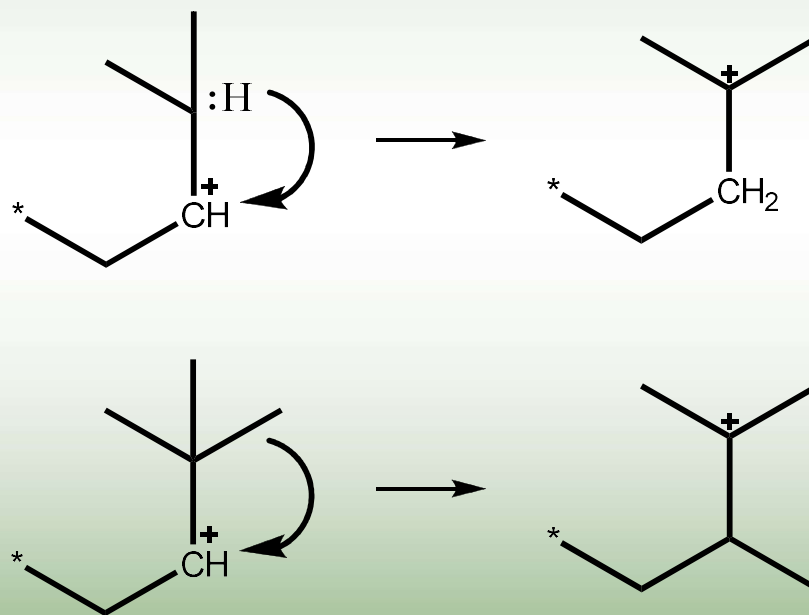


$$V_p = k_p [M_n^+ (CR)^-] [M]$$

Катионная полимеризация

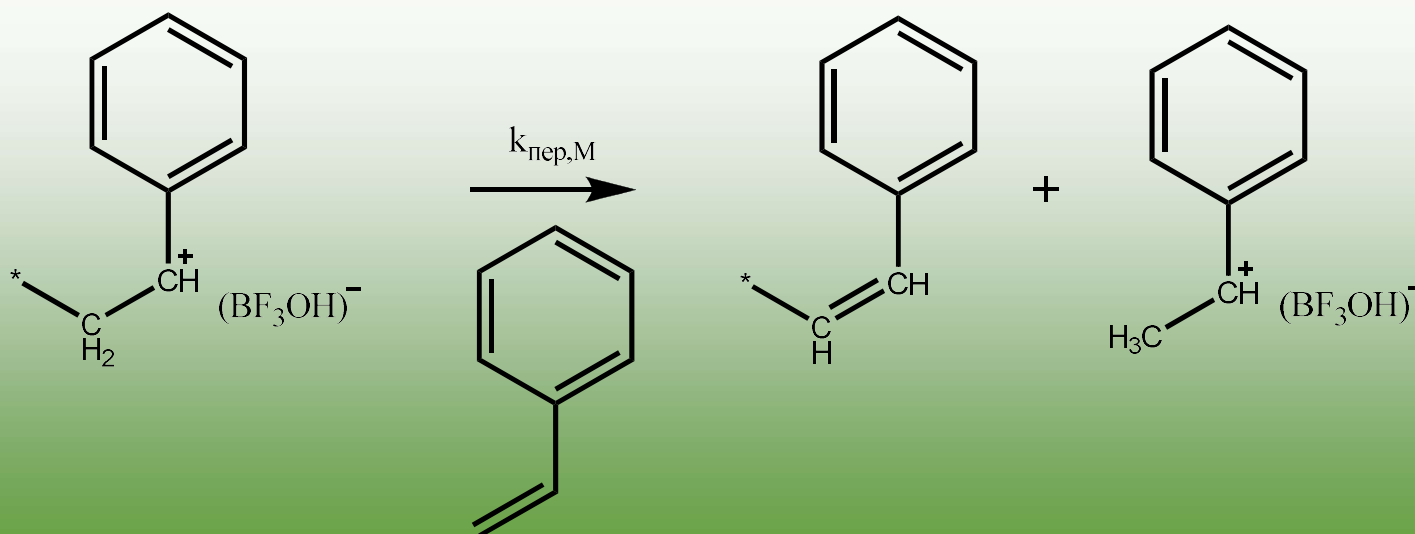
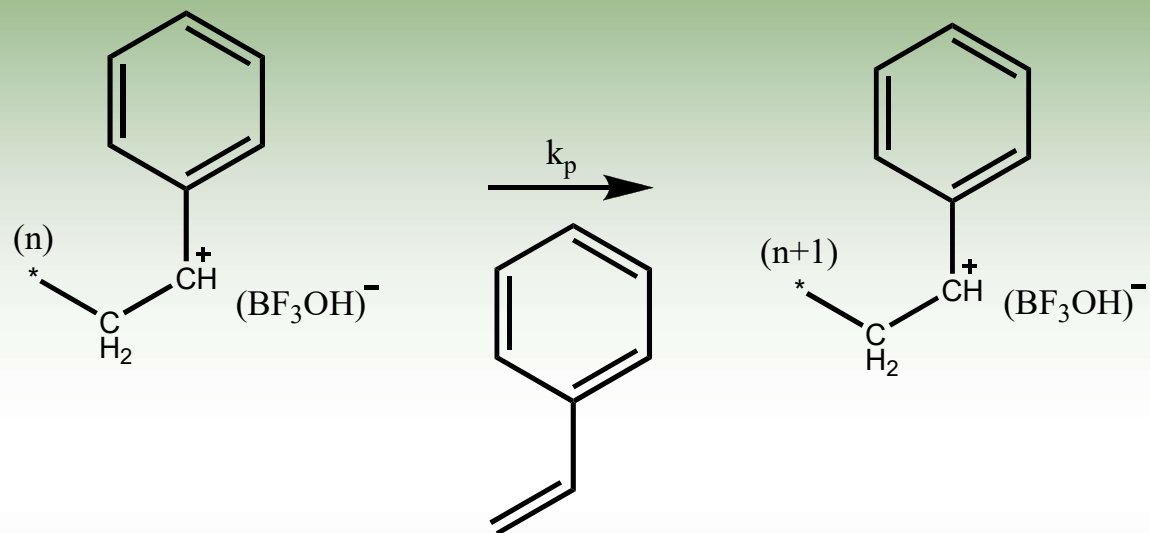
Изомеризация

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



Катионная полимеризация

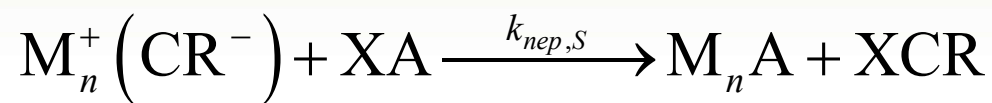
Передача цепи



Катионная полимеризация

Передача цепи

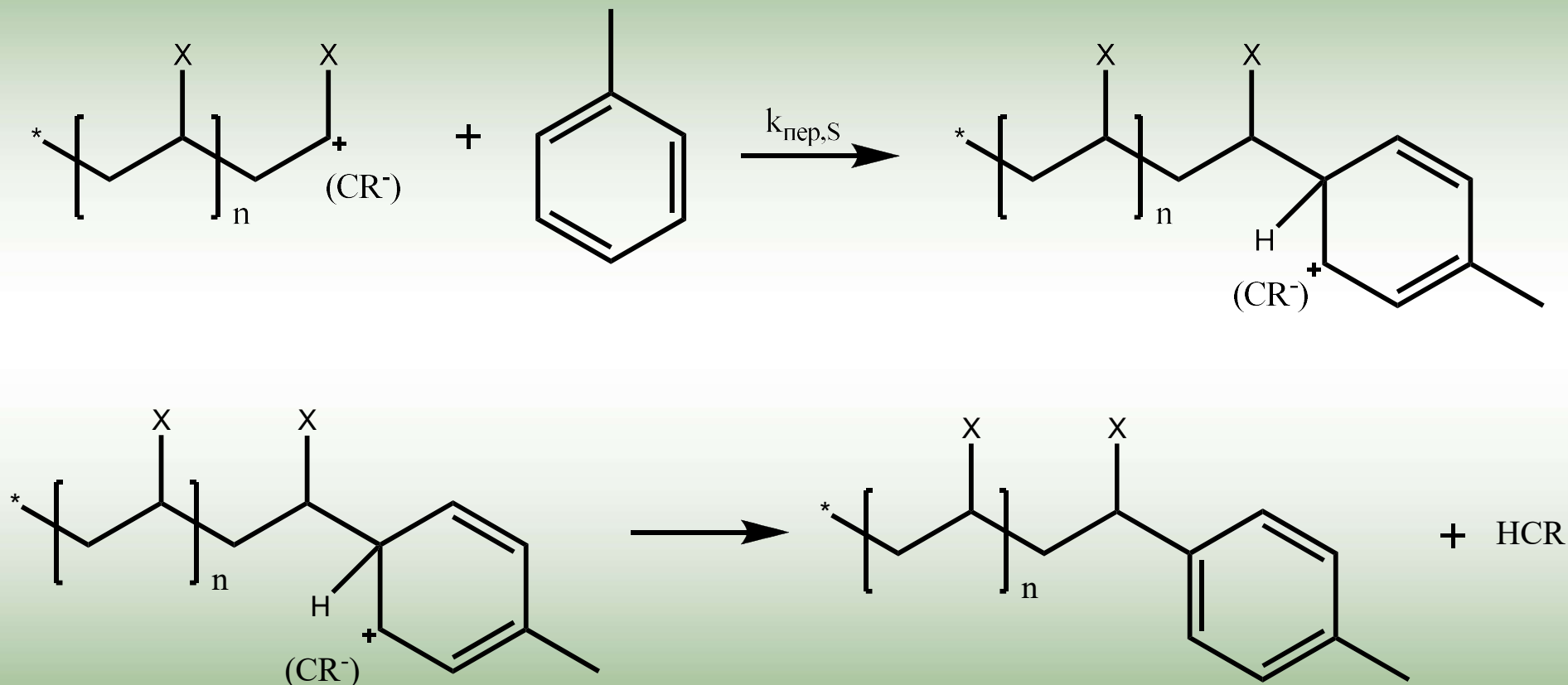
Значительным при катионной полимеризации (как и в случае радикальной) может быть взаимодействие с растворителем, а также с примесями или специально введенными агентами.



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

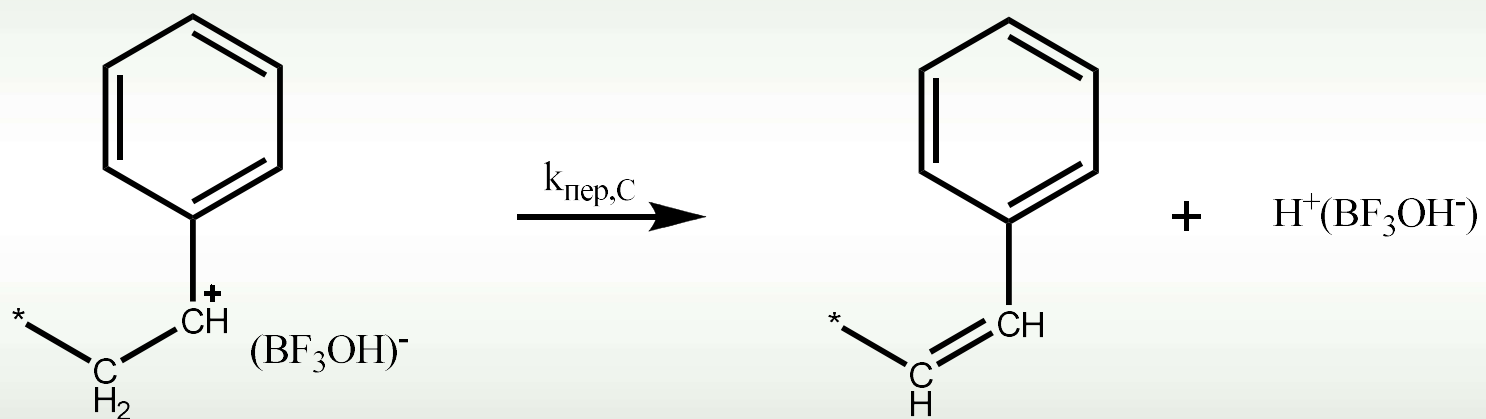
Катионная полимеризация

Передача цепи



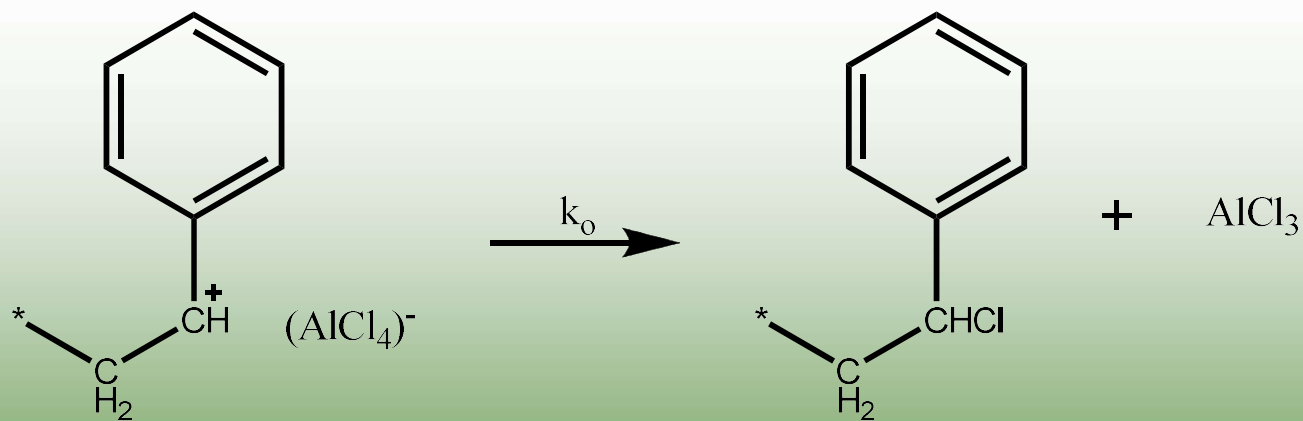
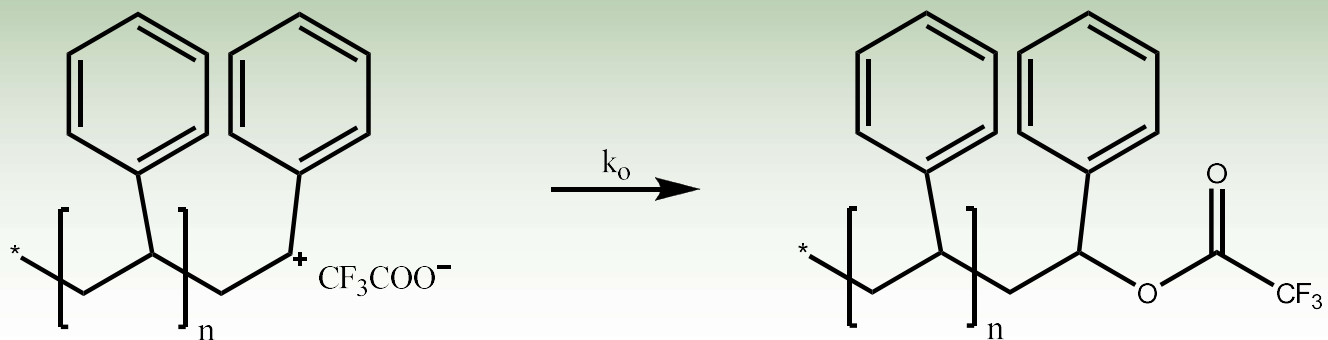
Катионная полимеризация

Передача цепи



Катионная полимеризация

Обрыв цепи



Катионная полимеризация

Кинетика

Инициирование:

$$V_{ин} = Kk_{ин} [C][RH][M]$$

Рост цепи:

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

Обрыв материальной цепи по передаче на мономер:

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

Обрыв материальной цепи по передаче на катализатор:

$$V_{пер, C} = k_{пер, C} \left[HM_n^+ (CR^-) \right]$$

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

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

Обрыв кинетической цепи:

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

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:

$$V_{ин} = V_{пер,М}$$

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

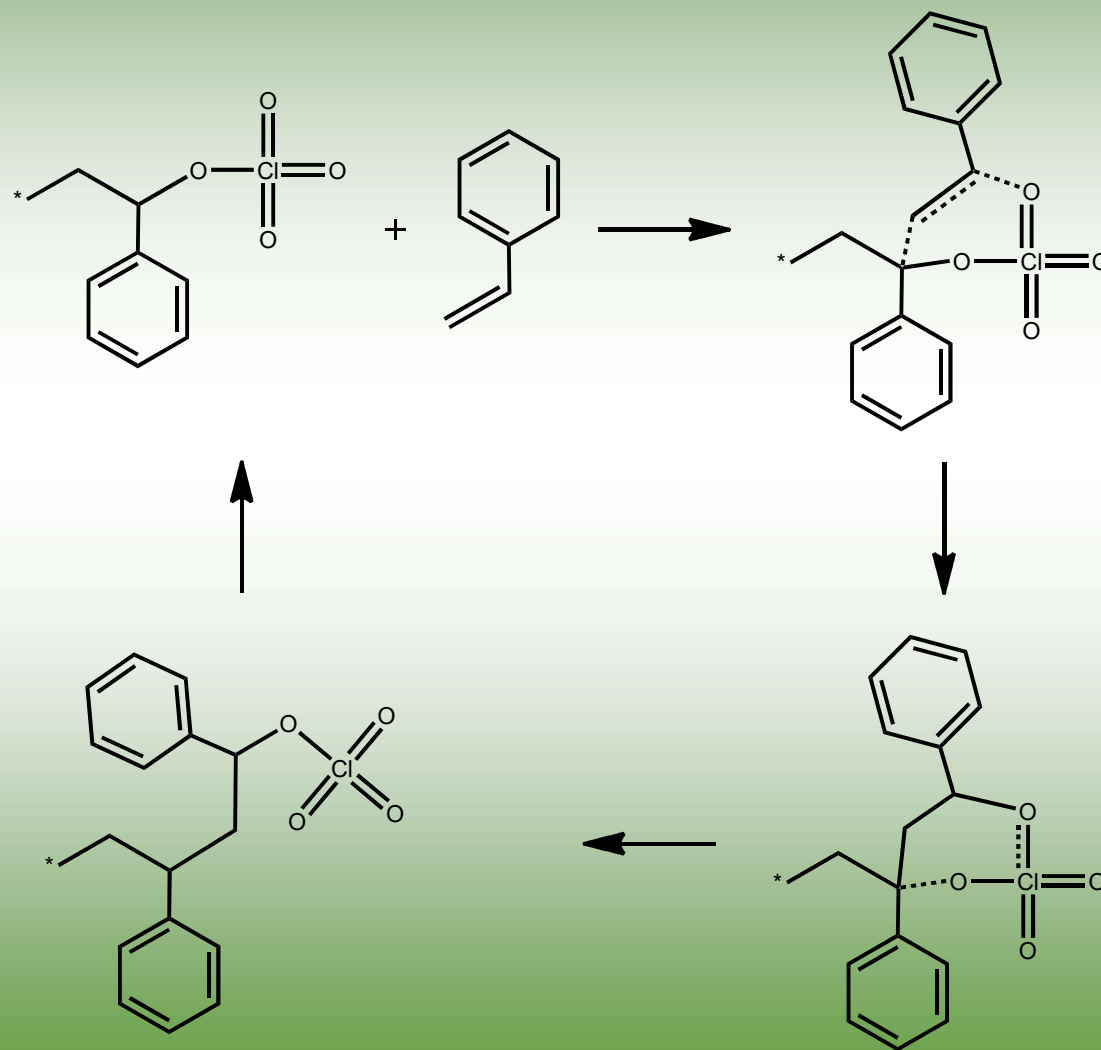
$$\left[HM_n^+ (CR^-) \right] = \frac{Kk_{ин} [C][RH]}{k_{пер,М}}$$

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

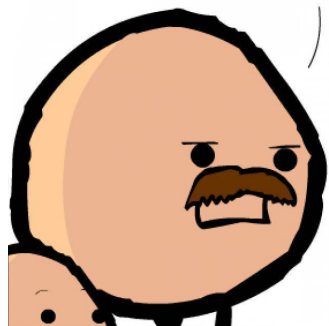
$$\bar{X}_n = \frac{V_p}{V_{пер,М}} = \frac{k_p}{k_{пер,М}} = \frac{1}{C_M}$$

Катионная полимеризация

Псевдокатионная полимеризация

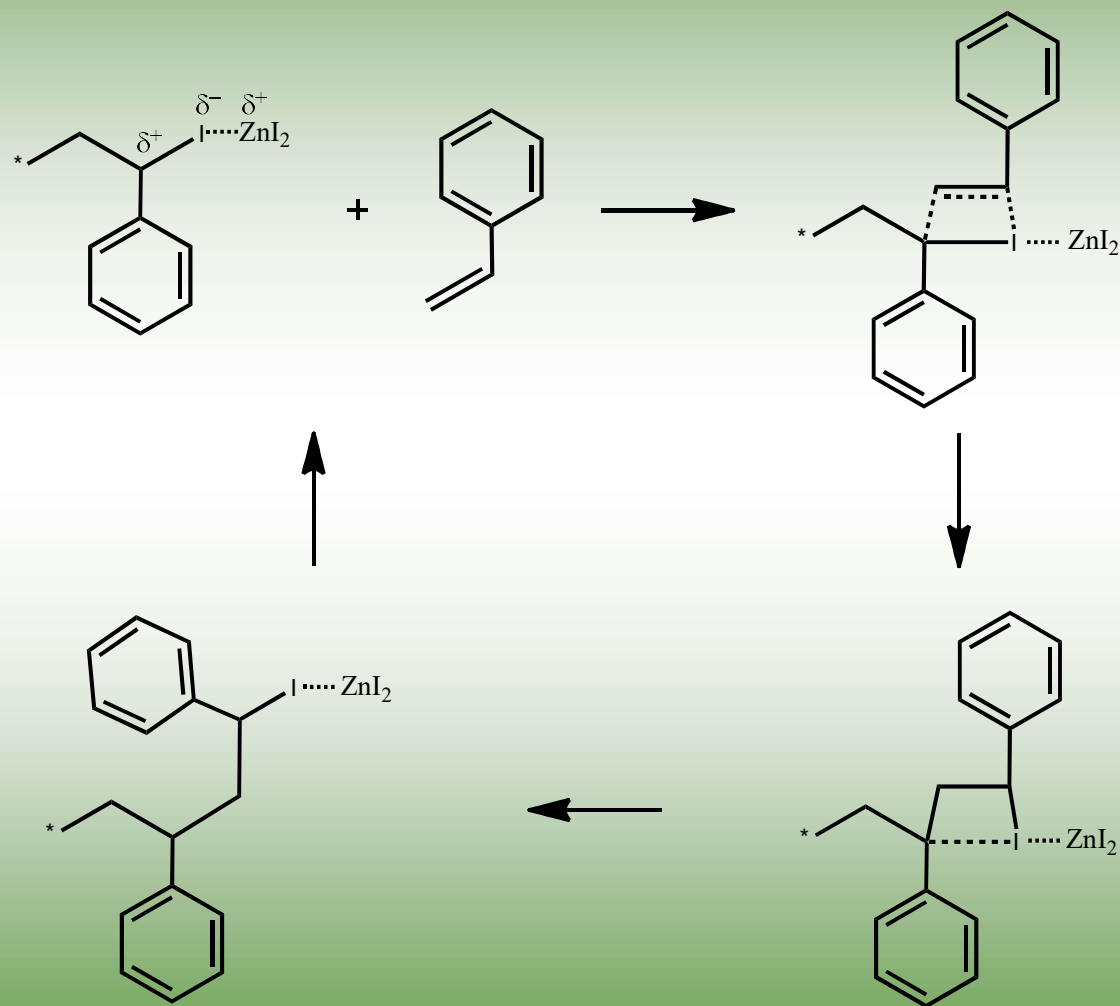


ВОТ УЖЕ ГДЕ
РЕАЛЬНЫЙ ИЗВРАТ.

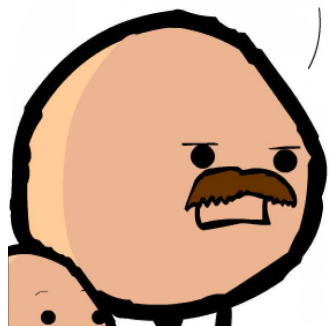


Катионная полимеризация

Псевдоживущая катионная полимеризация

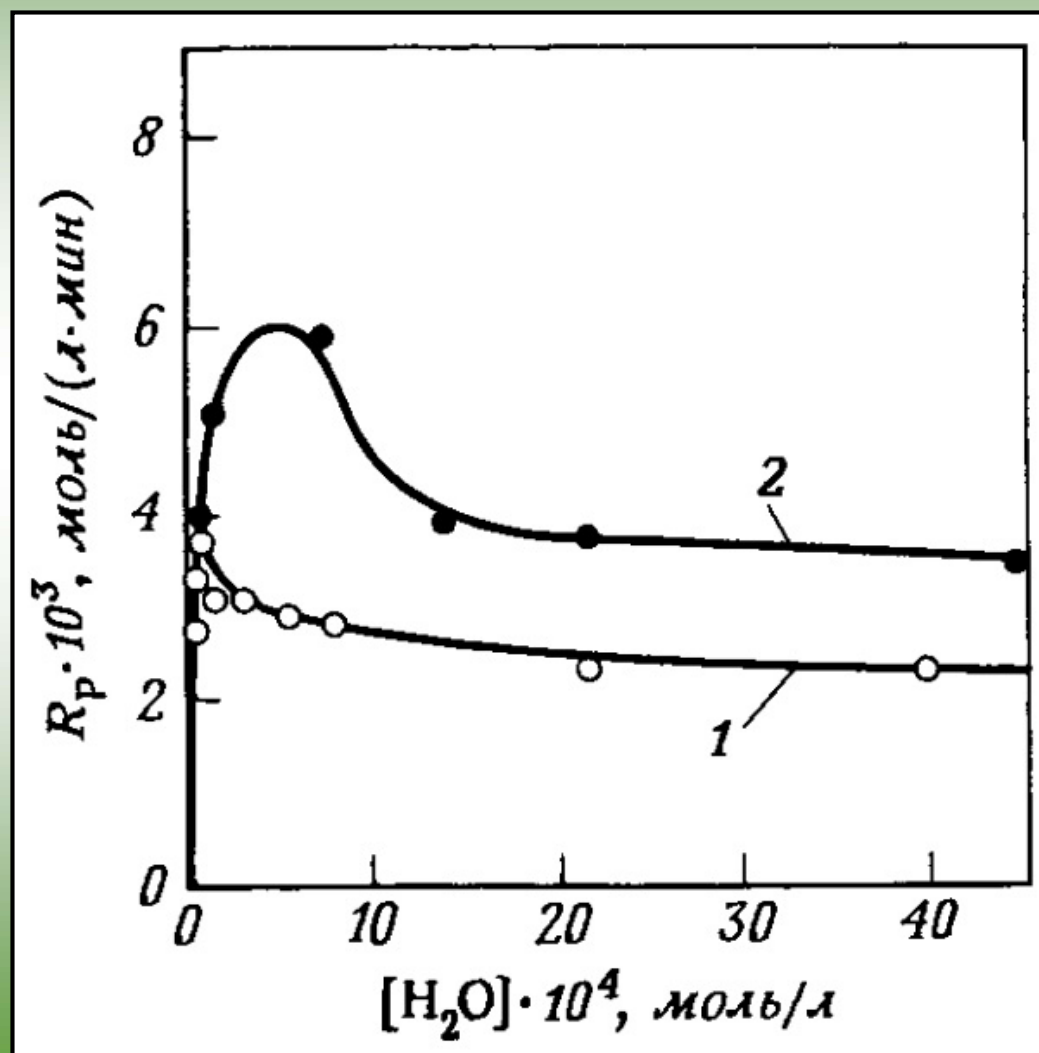


ВОТ УЖЕ ГДЕ
РЕАЛЬНЫЙ ИЗВРАТ.



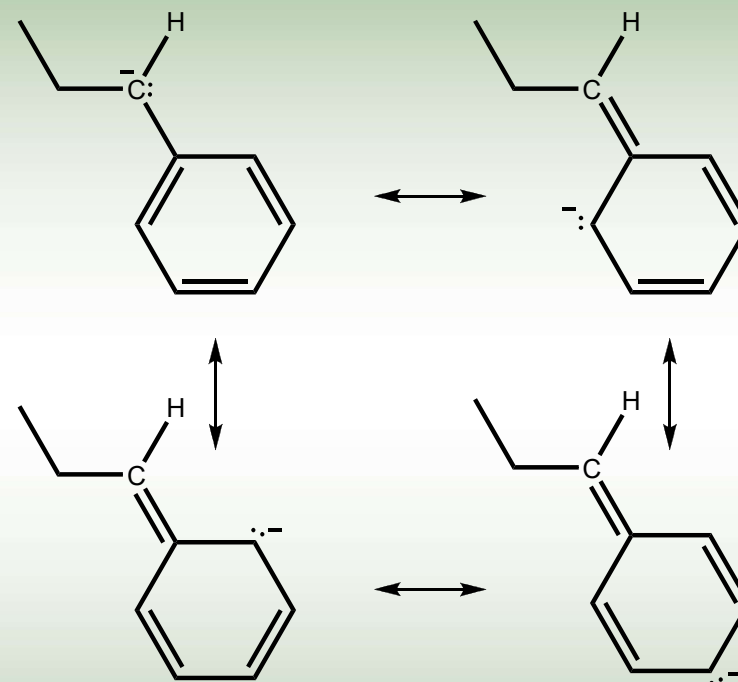
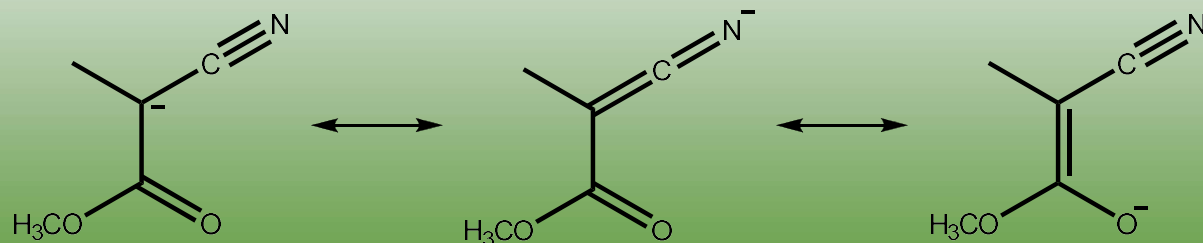
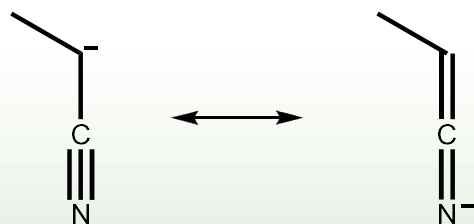
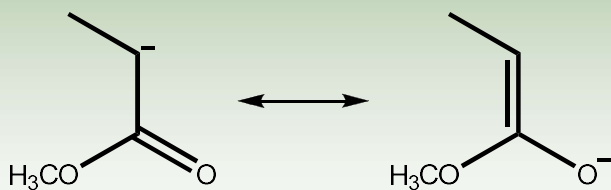
Катионная полимеризация

Влияние растворителя



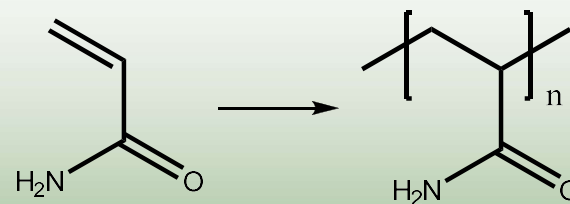
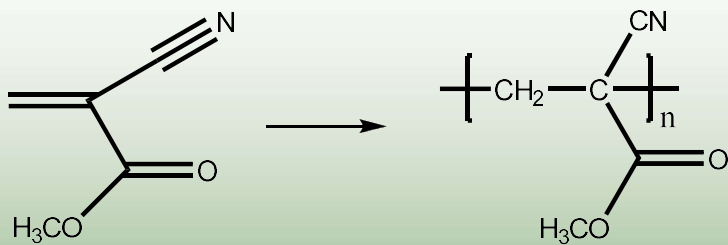
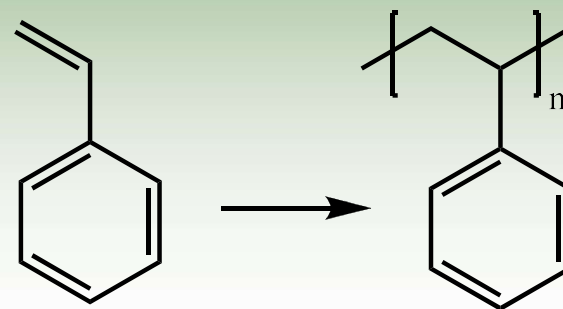
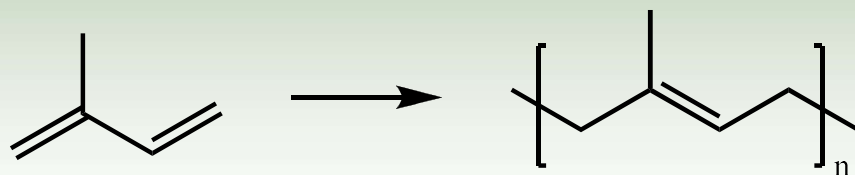
Анионная полимеризация

Стабилизация карбаниона



Анионная полимеризация

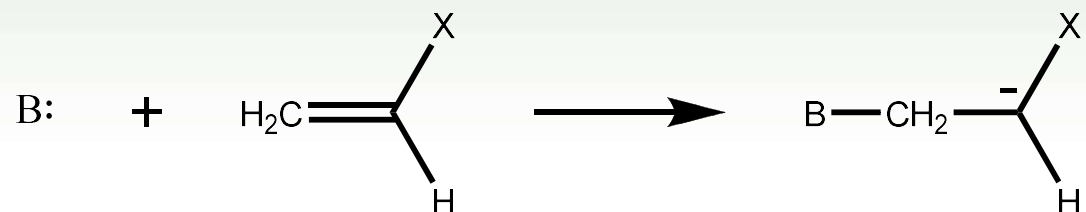
Мономеры



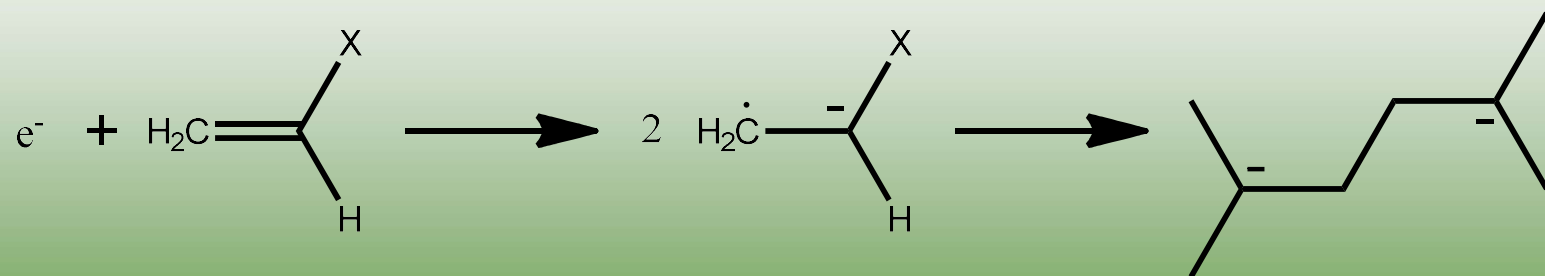
Анионная полимеризация

Инициирование

Двухэлектронный перенос:

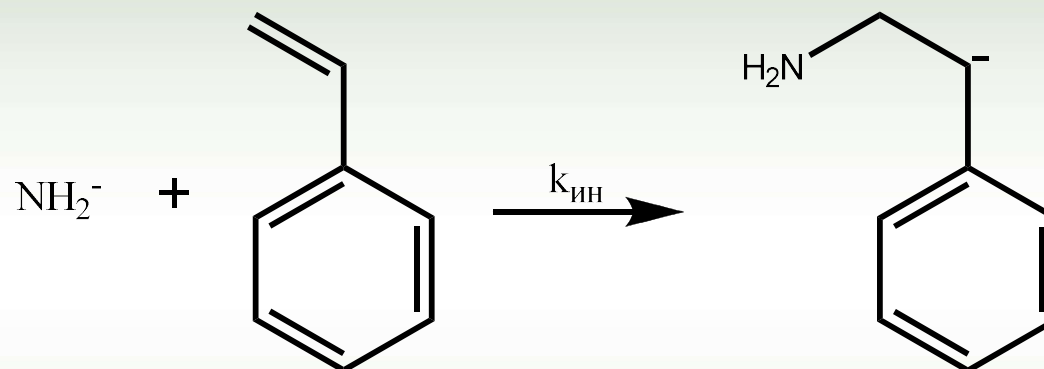
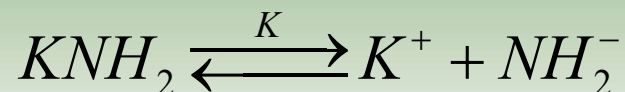


Одноэлектронный перенос



Анионная полимеризация

Полимеризация с обрывом цепи

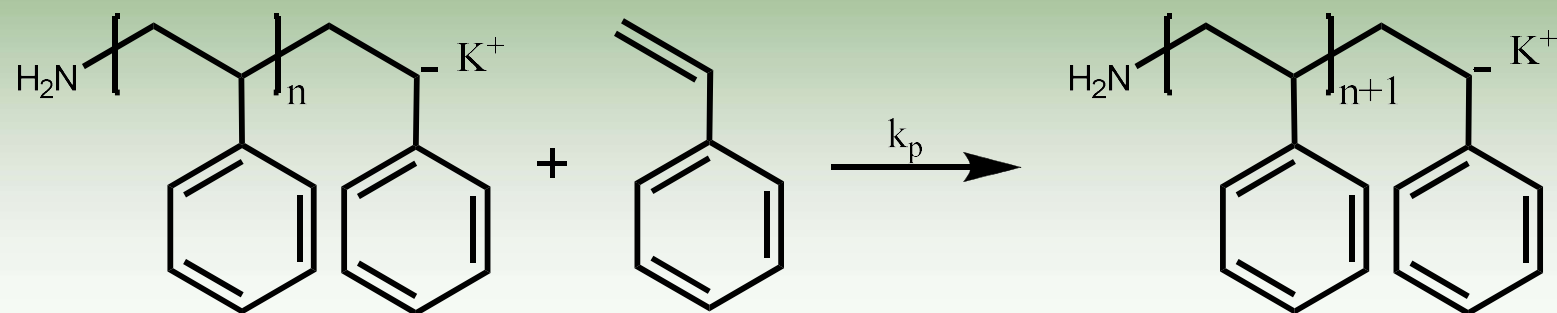


$$V_{ин} = k_{ин} [M] [NH_2^-]$$

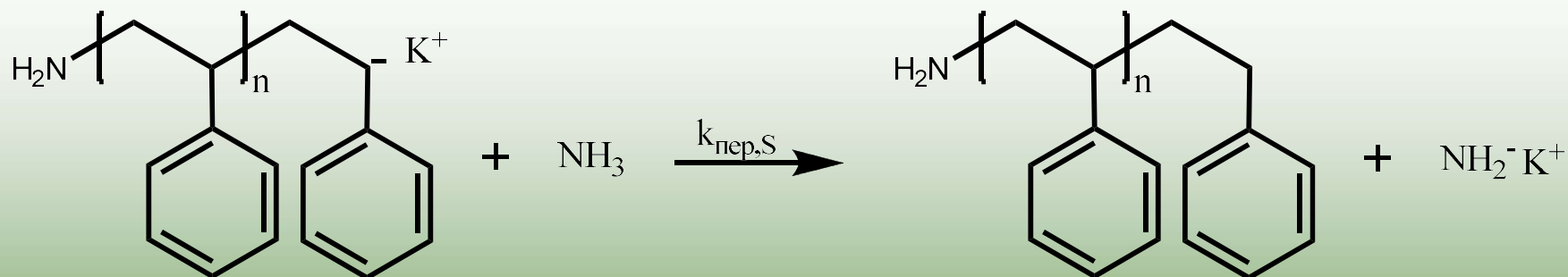
$$V_{ин} = \frac{K k_{ин} [M] [KNH_2]}{[K^+]}$$

Анионная полимеризация

Полимеризация с обрывом цепи



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



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

Анионная полимеризация

Кинетика полимеризации с обрывом цепи

Из условия стационарности концентрации активных центров:

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

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

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

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

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

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.

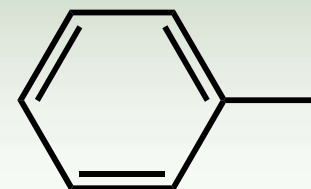
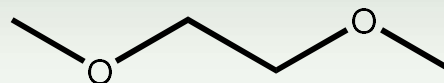
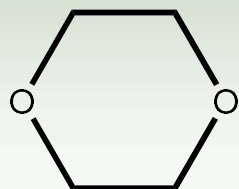
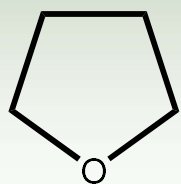


~~живучий~~

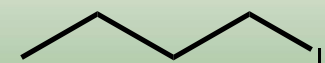
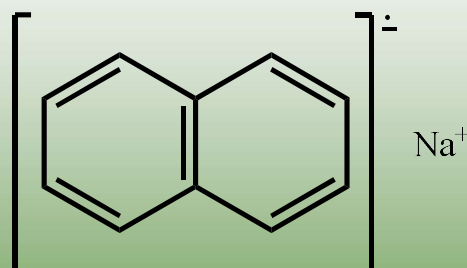
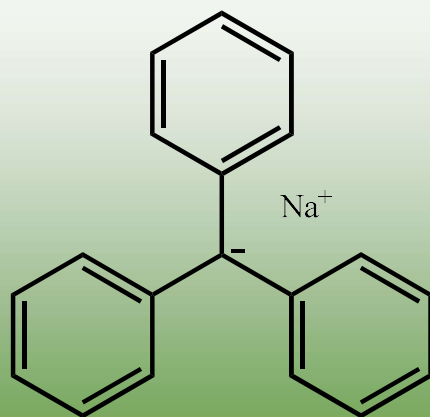
Анионная полимеризация

Полимеризация без обрыва цепи

Растворители

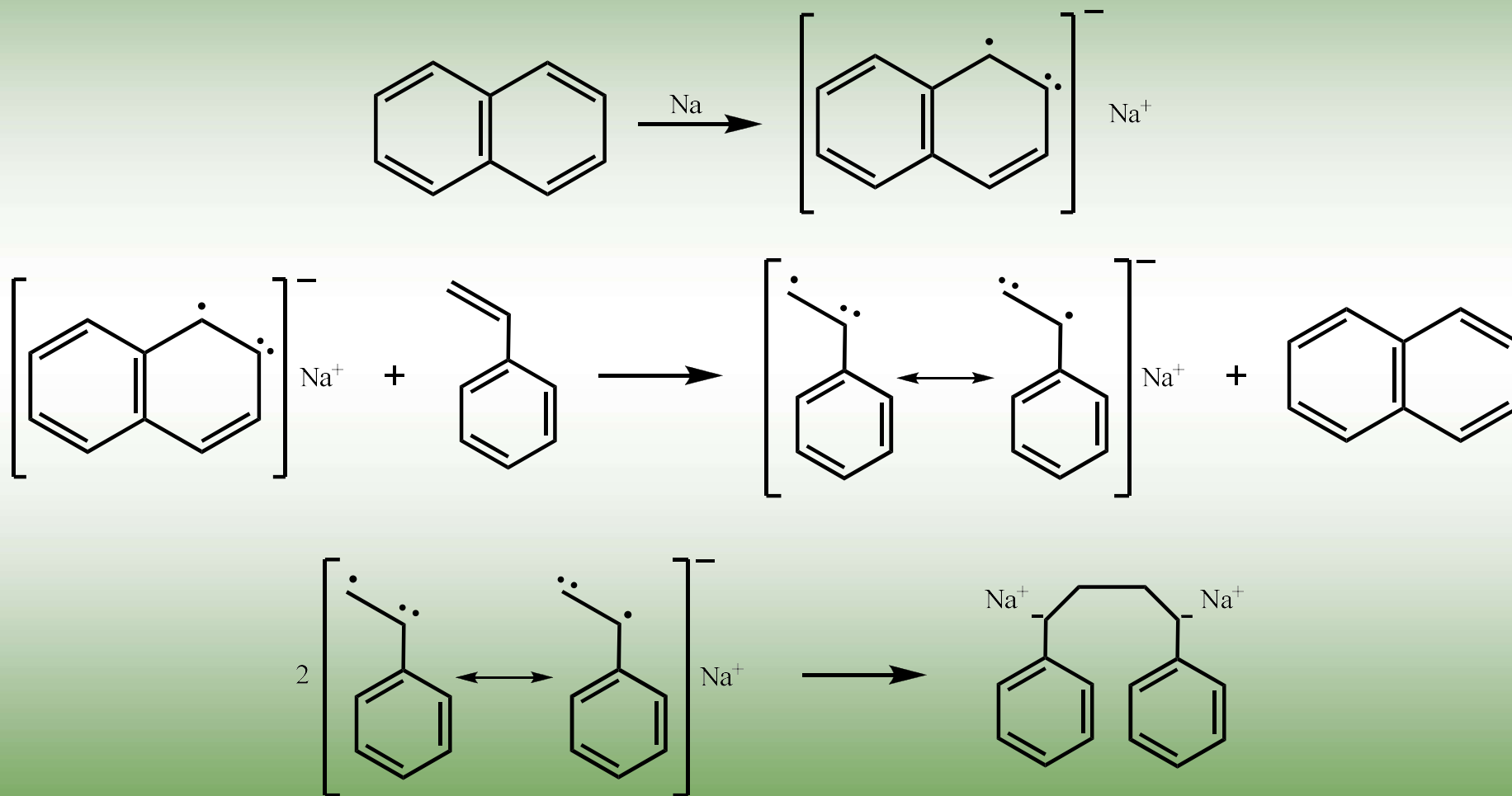


Инициаторы



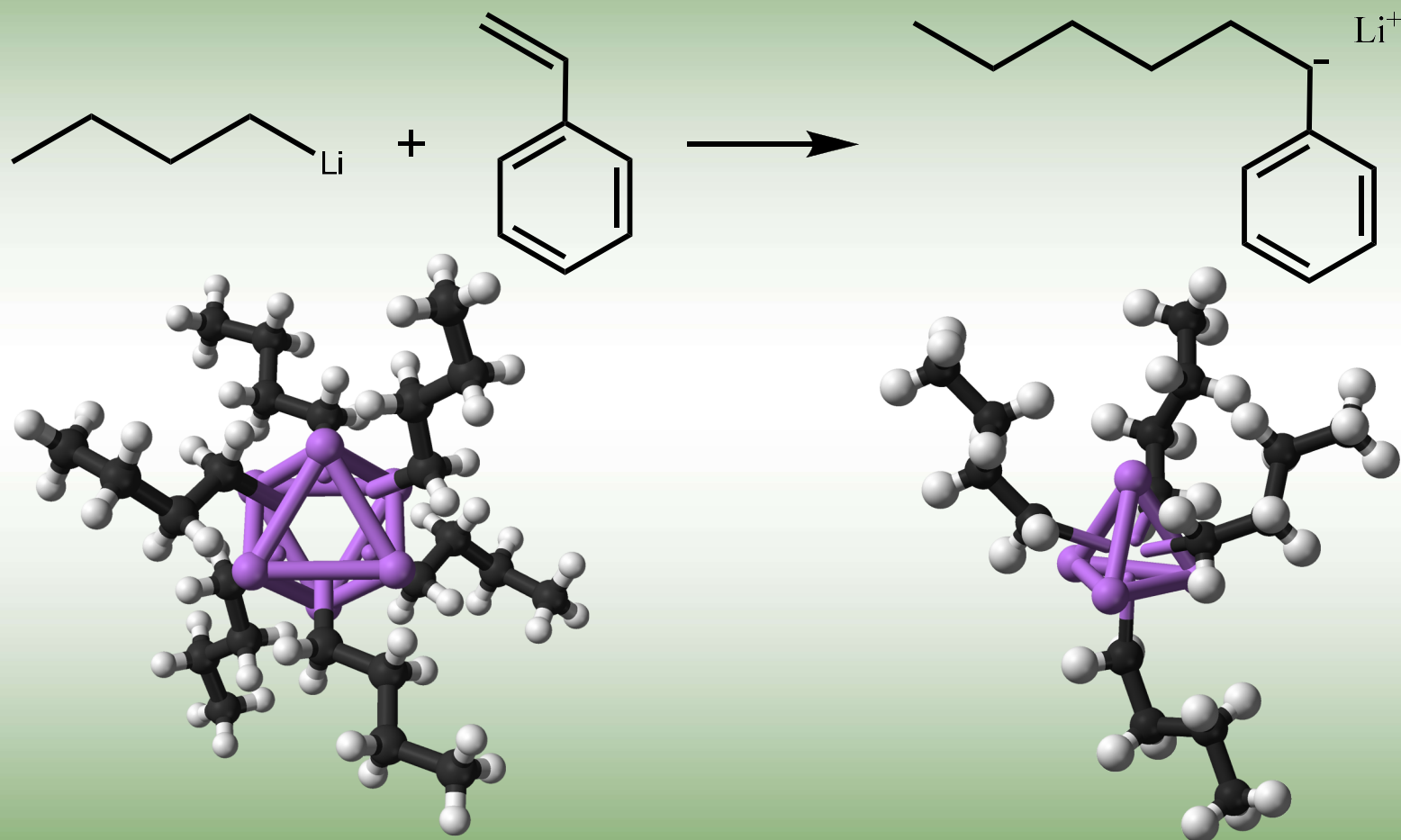
Анионная полимеризация

Инициирование 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:

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

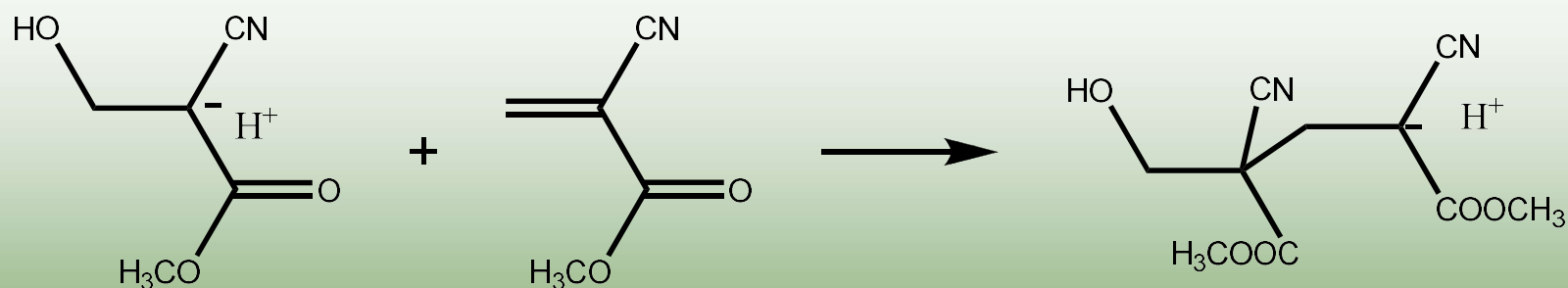
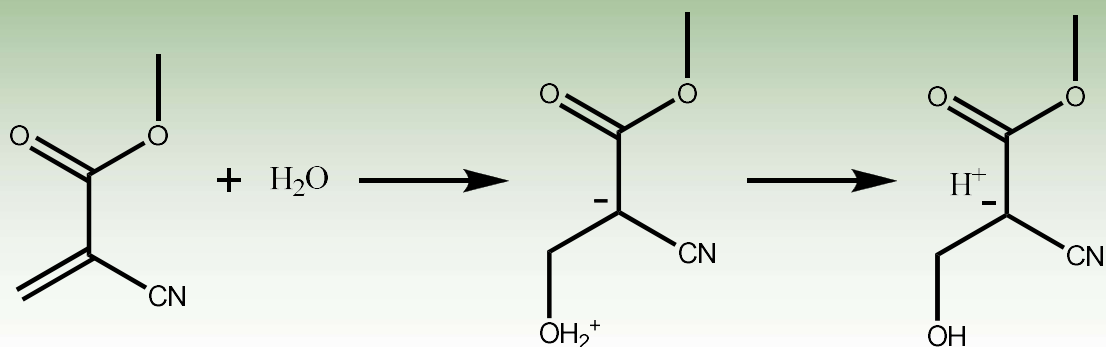
которое при больших значениях степени полимеризации упрощается:

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

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

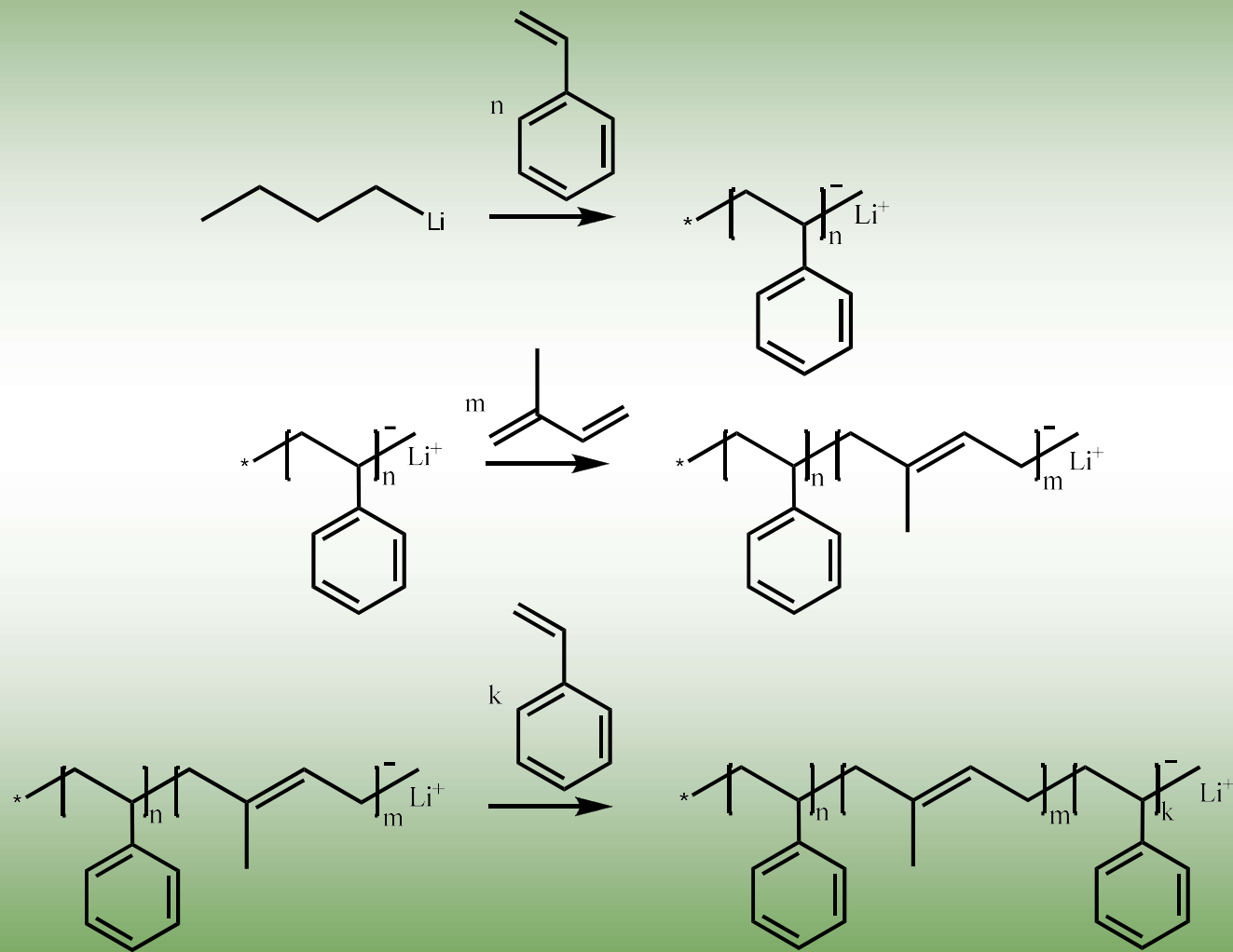
Анионная полимеризация

Примеры



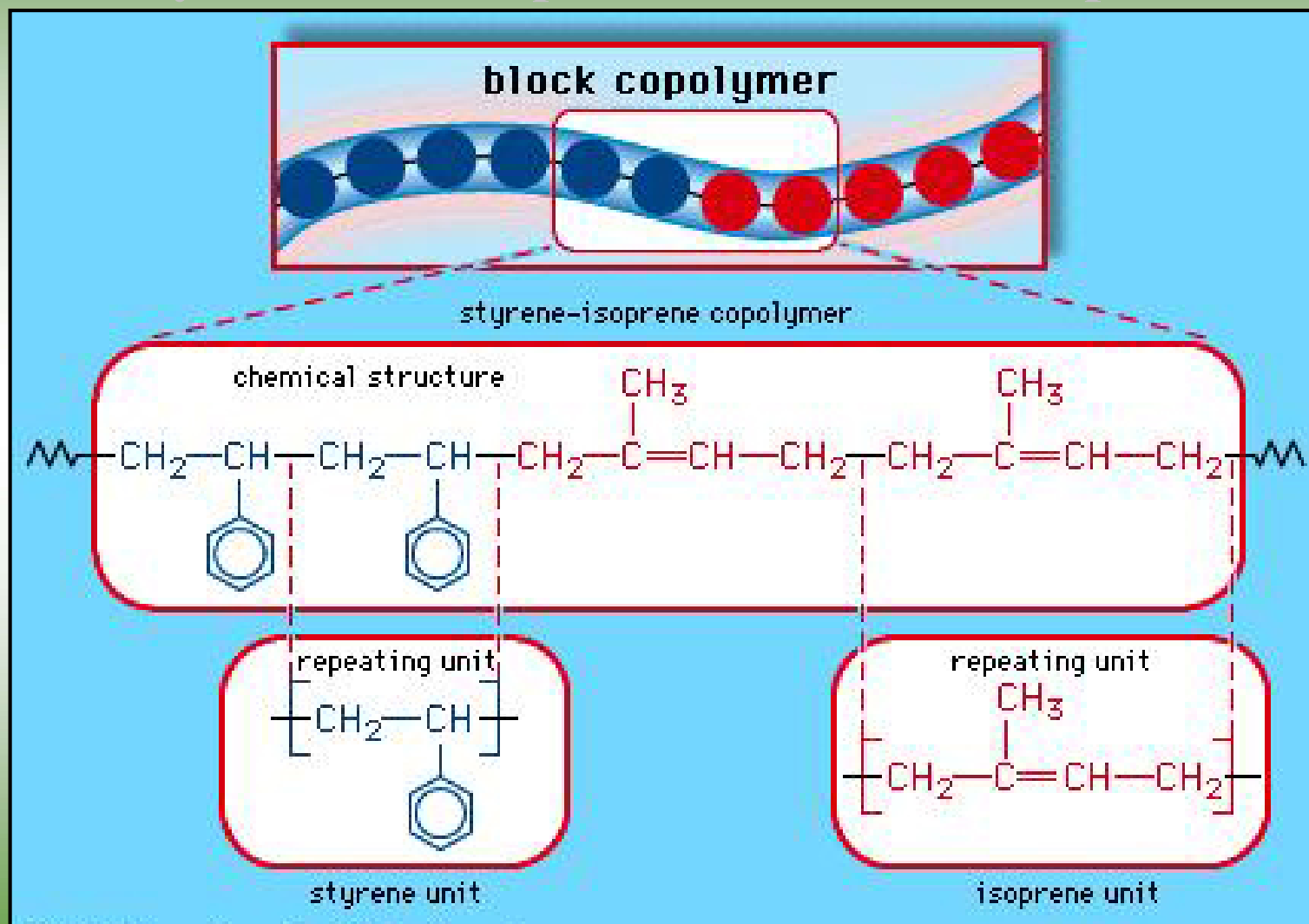
Анионная полимеризация

Живущие полимеры и блок-сополимеризация



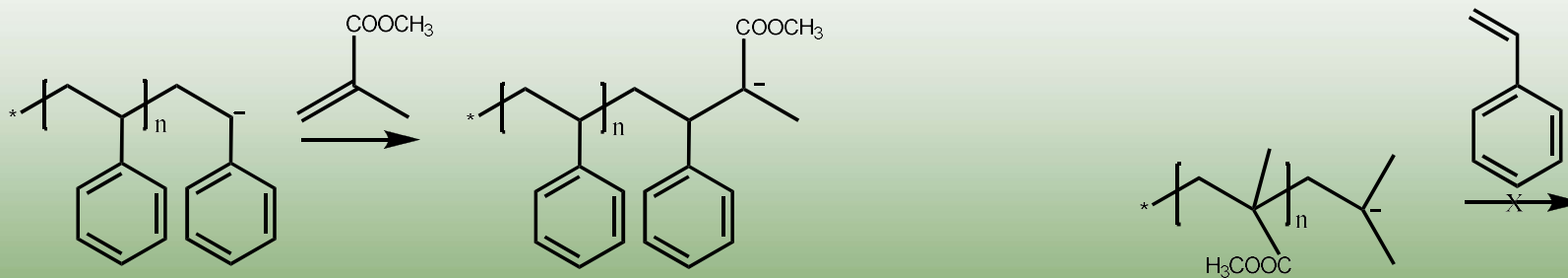
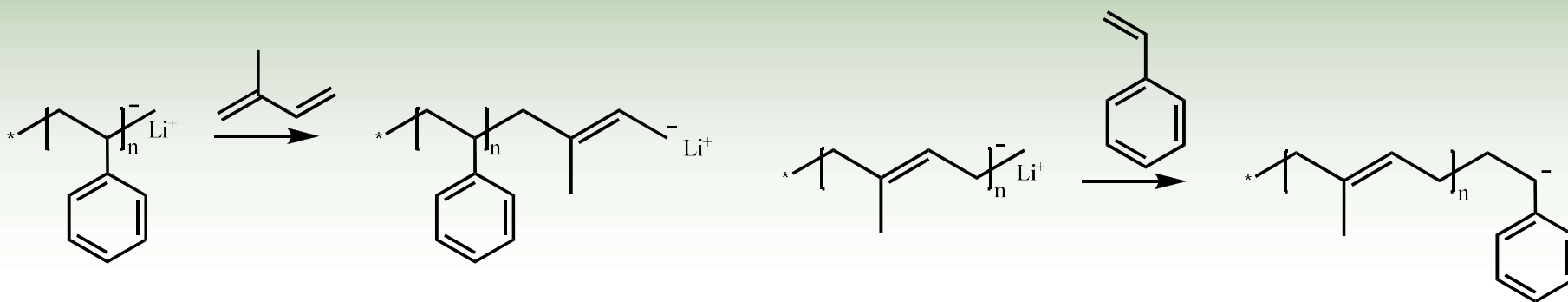
Анионная полимеризация

Живущие полимеры и блок-сополимеризация



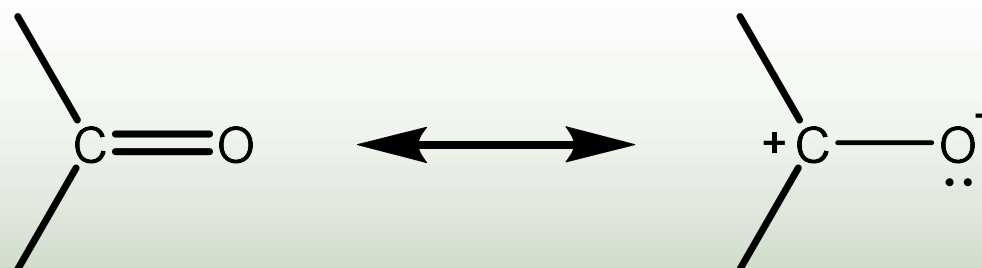
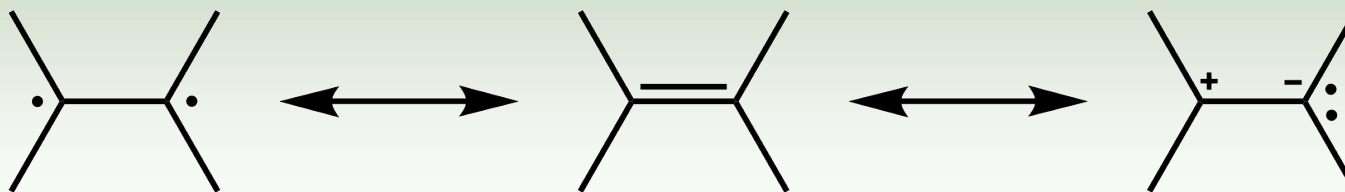
Анионная полимеризация

Живущие полимеры и блок-сополимеризация



Ионная полимеризация

Полимеризация по карбонильной группе



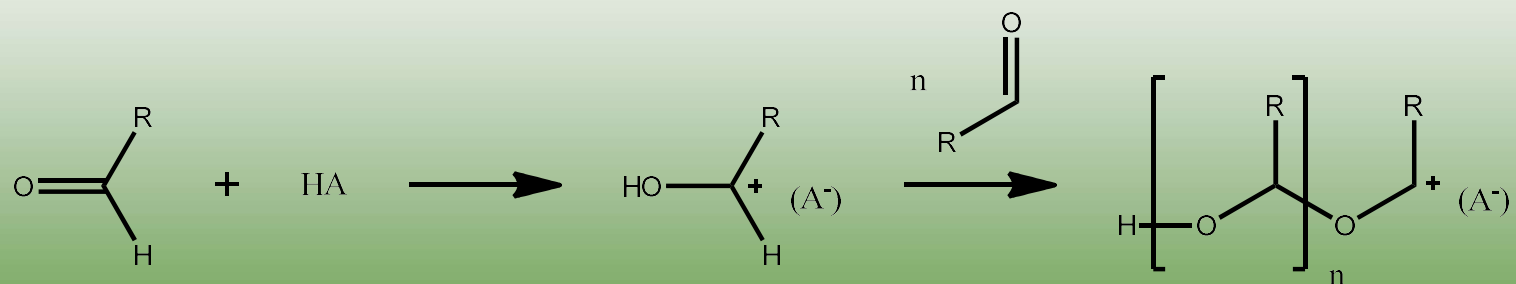
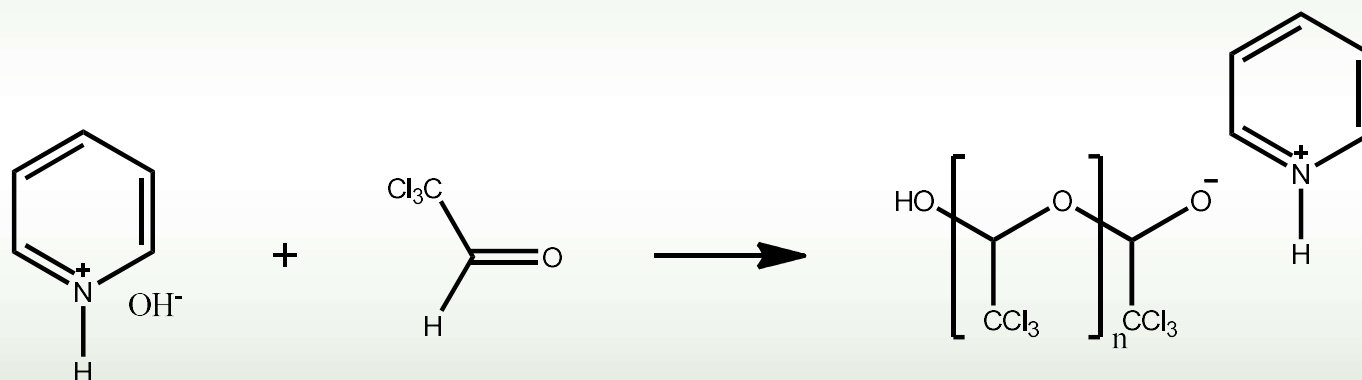
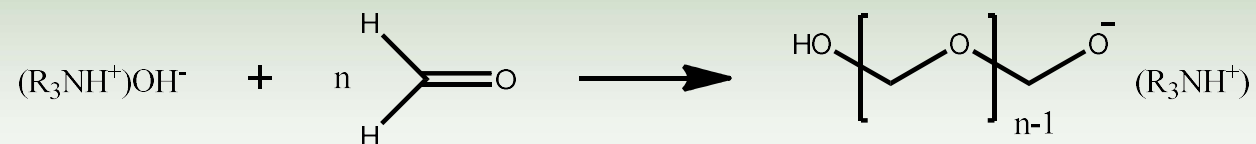
Ионная полимеризация

Полимеризация по карбонильной группе

Мономер	$T_{\text{пр}}, ^\circ\text{C}$	Концентрация мономера
Формальдегид (газообразный)	126	0.06 M
Формальдегид (в растворе CH_2Cl_2)	30	
Ацетальдегид (жидкий)	—31	Чистый мономер
Пропионовый альдегид (жидкий)	—31	Чистый мономер
Трихлоруксусный альдегид (в растворе пиридина)	12.5	0.1 M

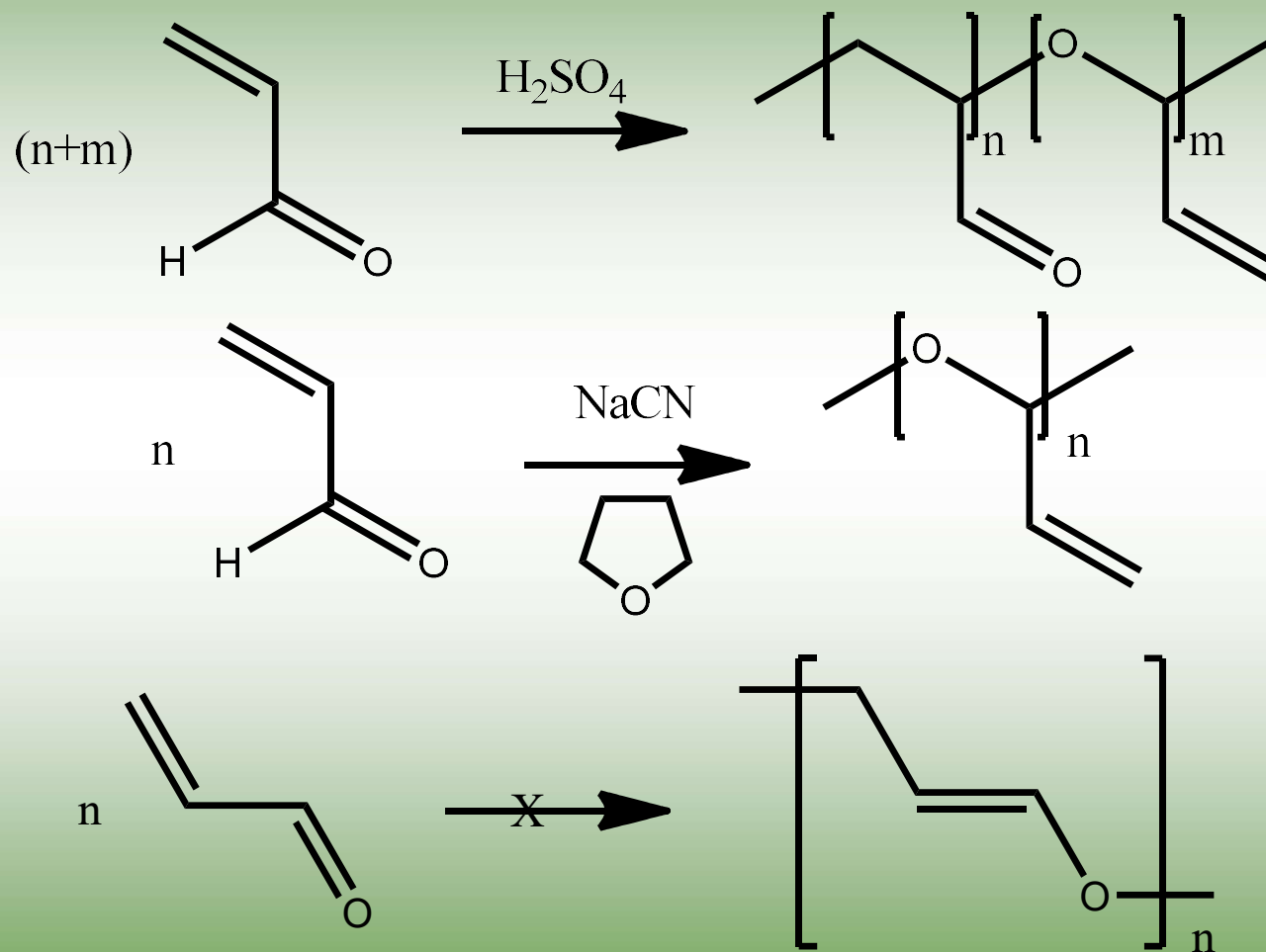
Ионная полимеризация

Полимеризация по карбонильной группе



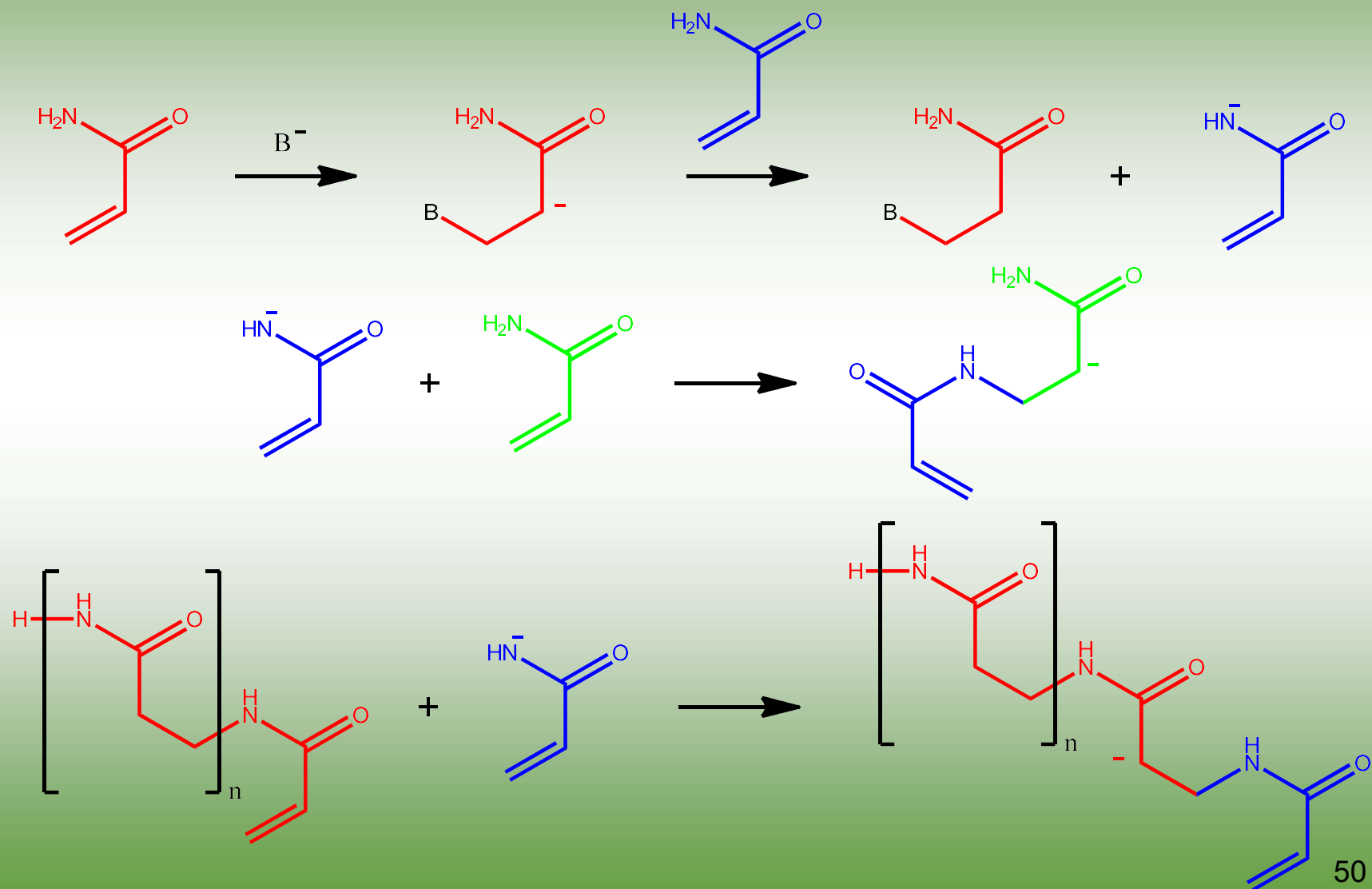
Ионная полимеризация

Полимеризация по карбонильной группе



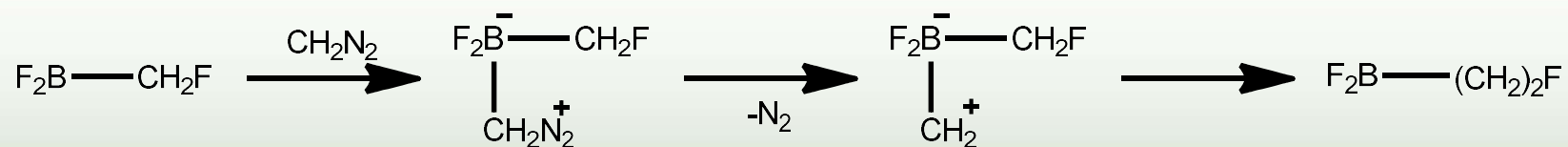
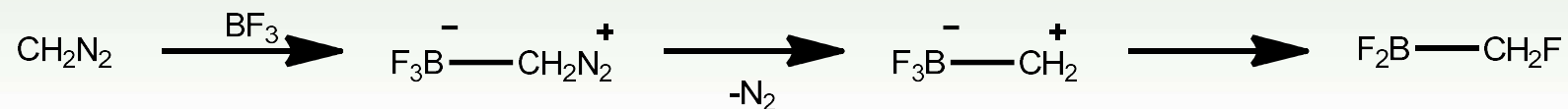
Ионная полимеризация

Полимеризация по карбонильной группе



Анионная полимеризация

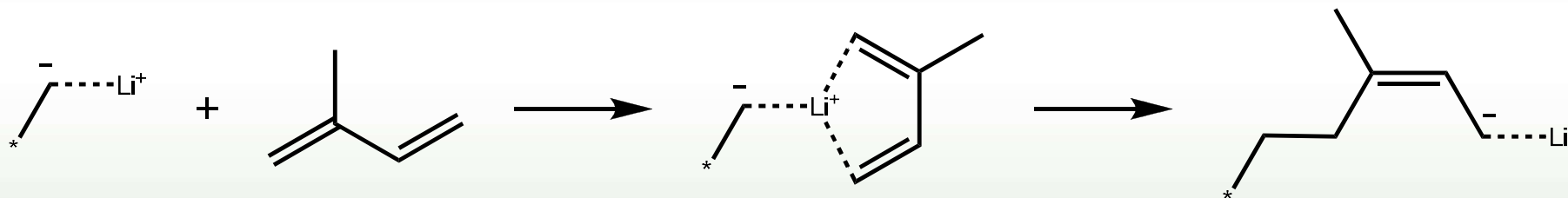
Другие примеры анионной полимеризации



Анионная полимеризация

Стереоспецифическая анионная полимеризация диенов

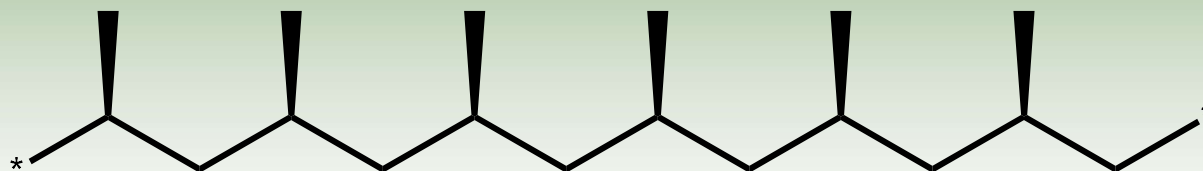
При проведении анионной полимеризации изопрена в неполярном ненуклеофильном растворителе, образуется смесь Е- и Z-полимеров. Чем меньше катион щелочного металла, тем больше концентрация Z-звеньев.



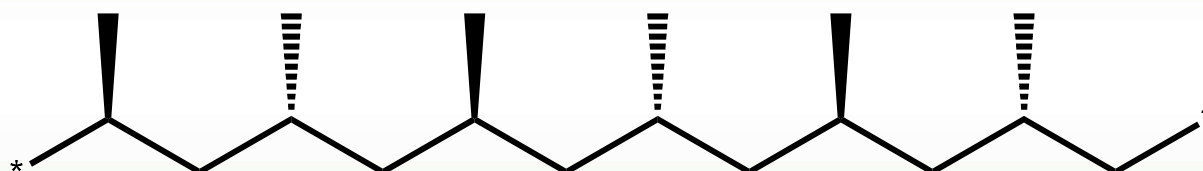
Анионная полимеризация

Стереорегулярные полимеры

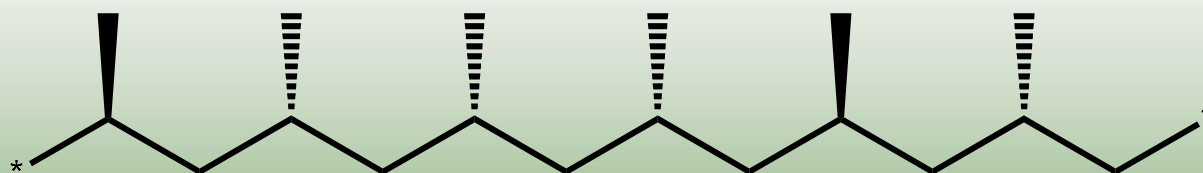
Изотактический



Синдиотактический

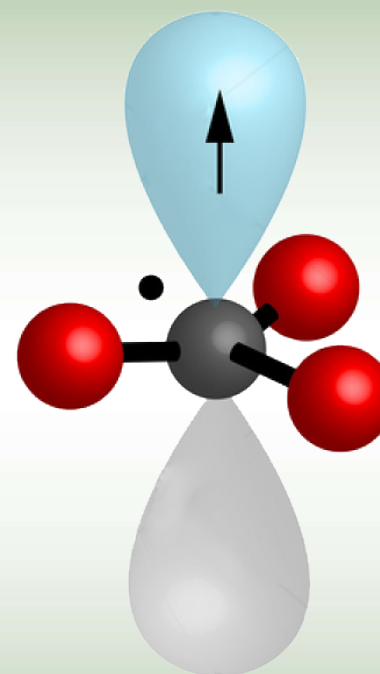
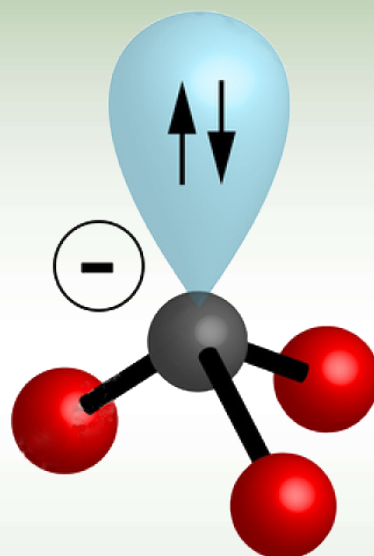
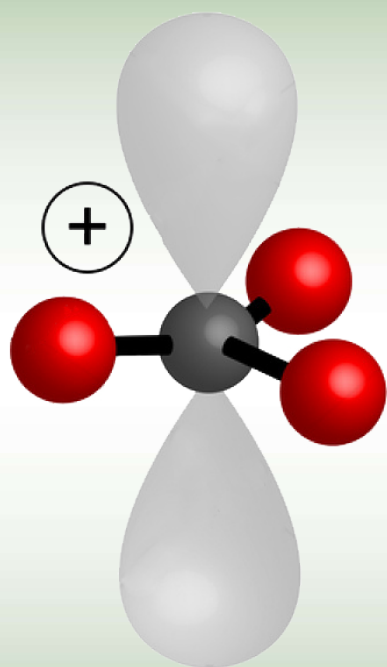


Атактический

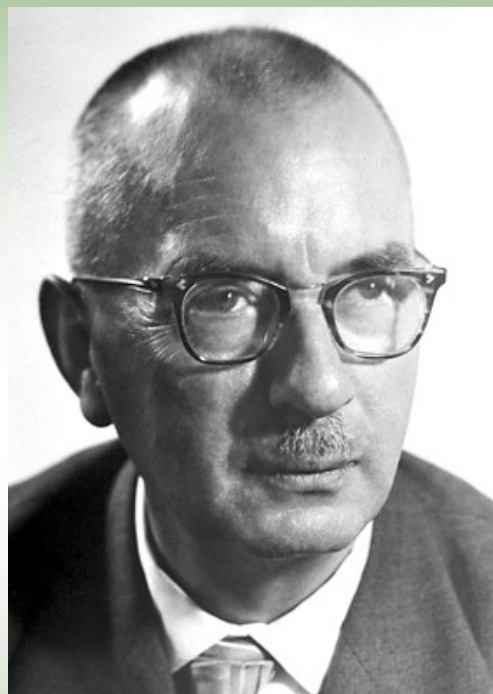


Ионная полимеризация

Активные центры



Координационно-ионная полимеризация



Карл Циглер
(1898 - 1973)



Джулио Натта
(1903 - 1979)

Нобелевская премия по химии *«за открытия в области химии и технологии высокомолекулярных соединений»*

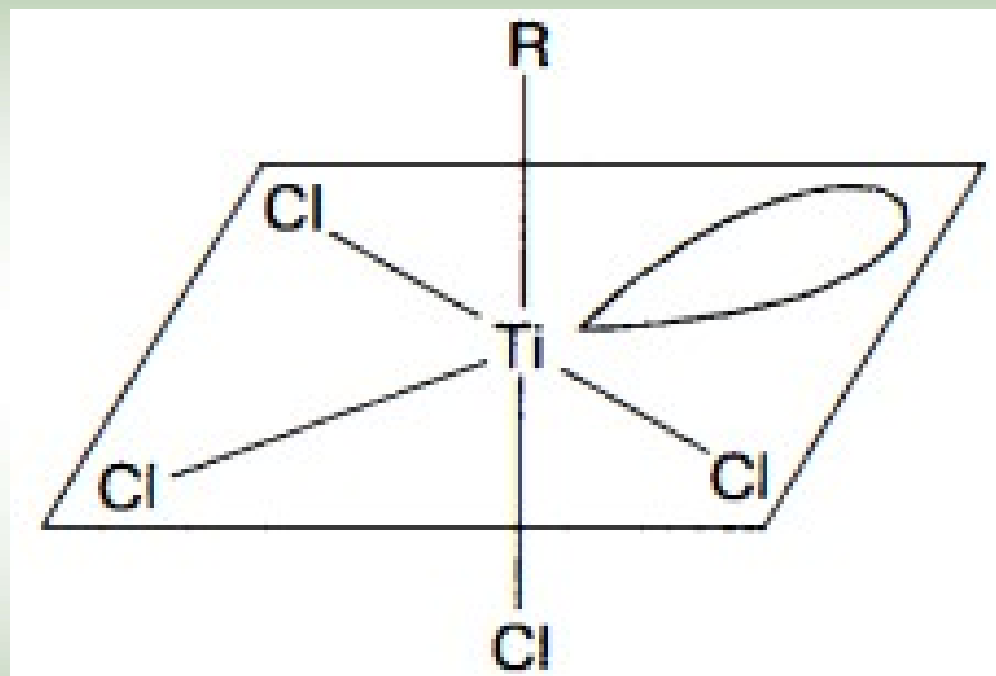
Координационно-ионная полимеризация

Состав катализаторов

Соединение переходного металла	Металлоргани- ческое соединение	Валентное состояние переходного металла	
		в исходном соединении	в активном центре
Гомогенные системы			
(цикло- C_5H_5) ₂ TiCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Ti (IV)	Ti (IV)
(η -C ₄ H ₉) ₄ Ti	(C ₂ H ₅) ₃ Al	Ti (IV)	Ti (IV)
(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ V *	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	V (III)	V (III)
(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ Cr *	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Cr (III)	Cr (III)
CoCl ₂	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	Co (II)	Co (II)
Гетерогенные системы			
TiCl ₄	R ₃ Al	Ti (IV)	Ti (III)
TiCl ₄	R ₂ AlCl	Ti (IV)	Ti (IV), Ti (III)
VCl ₃	R ₃ Al	V (III)	V (III)
TiCl ₃	R ₂ AlCl	Ti (III)	Ti (III), Ti (II)
VCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	V (III)	V (III), V (II)
VCl ₃	(CH ₃) ₃ Al	V (III)	V (III)
TiI ₄	R ₂ Al	Ti (IV)	Ti (IV), Ti (III)

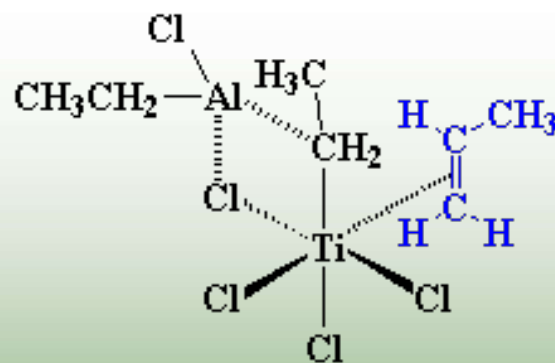
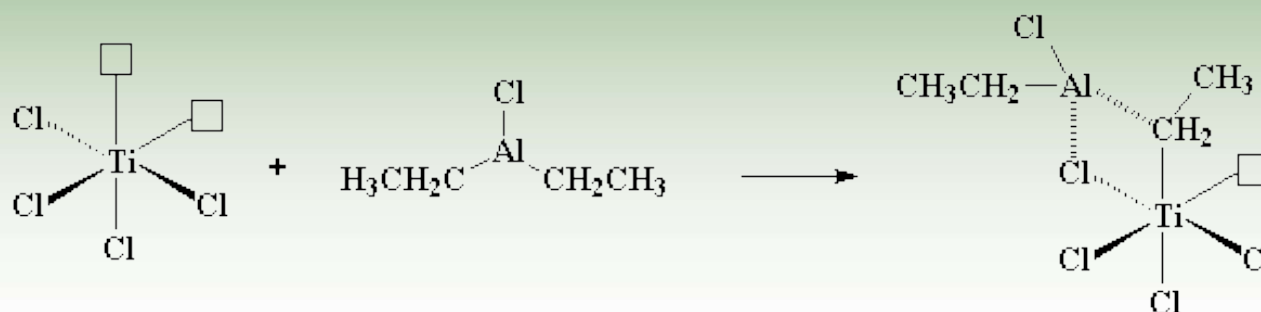
Координационно-ионная полимеризация

Структура комплекса катализатора



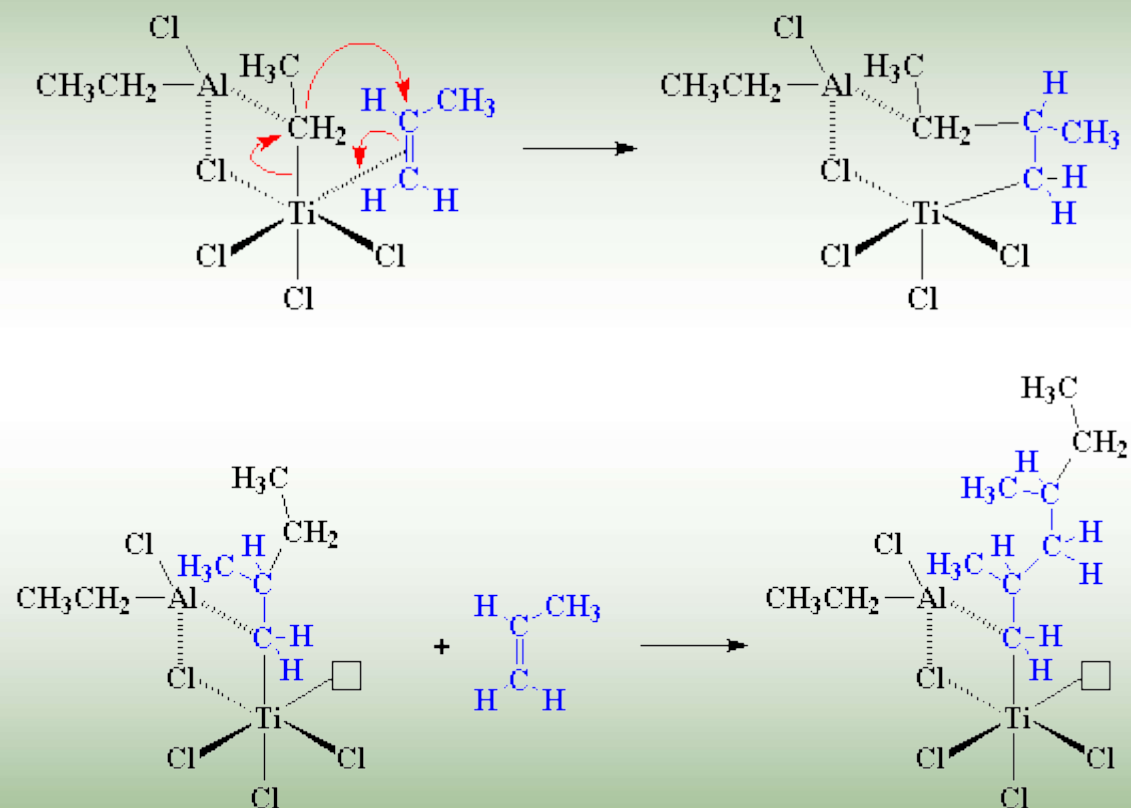
Координационно-ионная полимеризация

Механизм получения изотактических полимеров



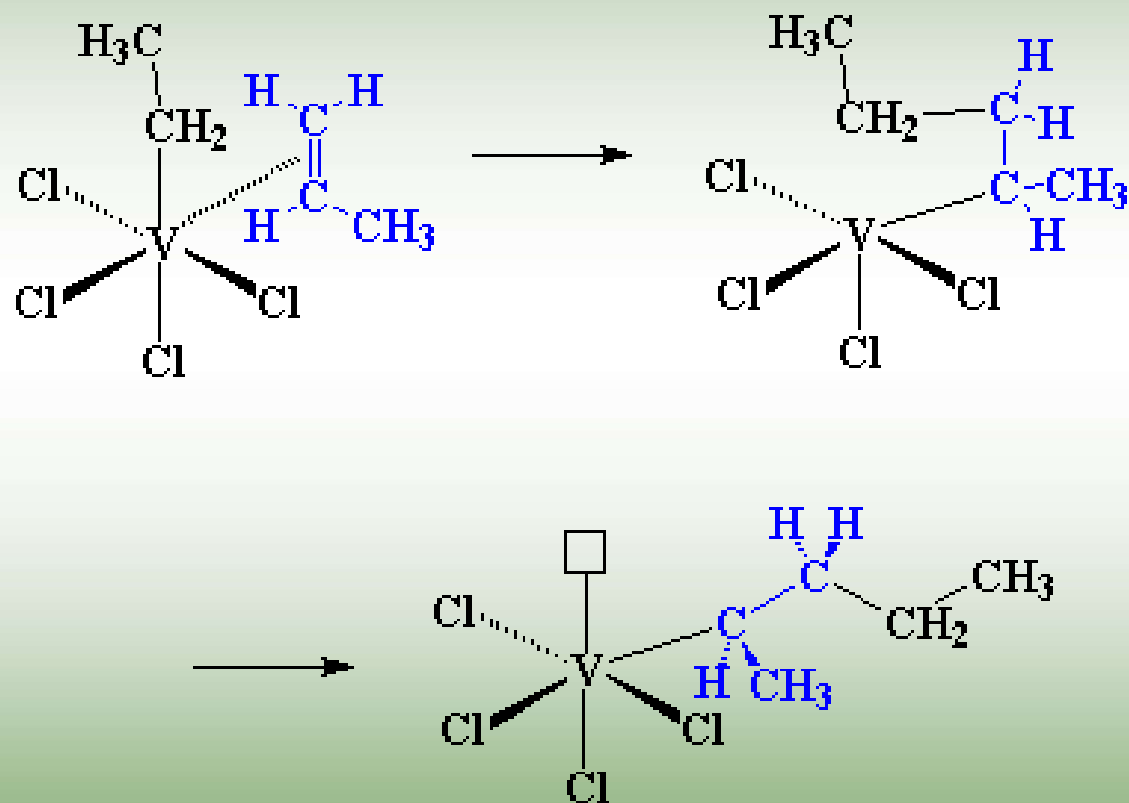
Координационно-ионная полимеризация

Механизм получения изотактических полимеров



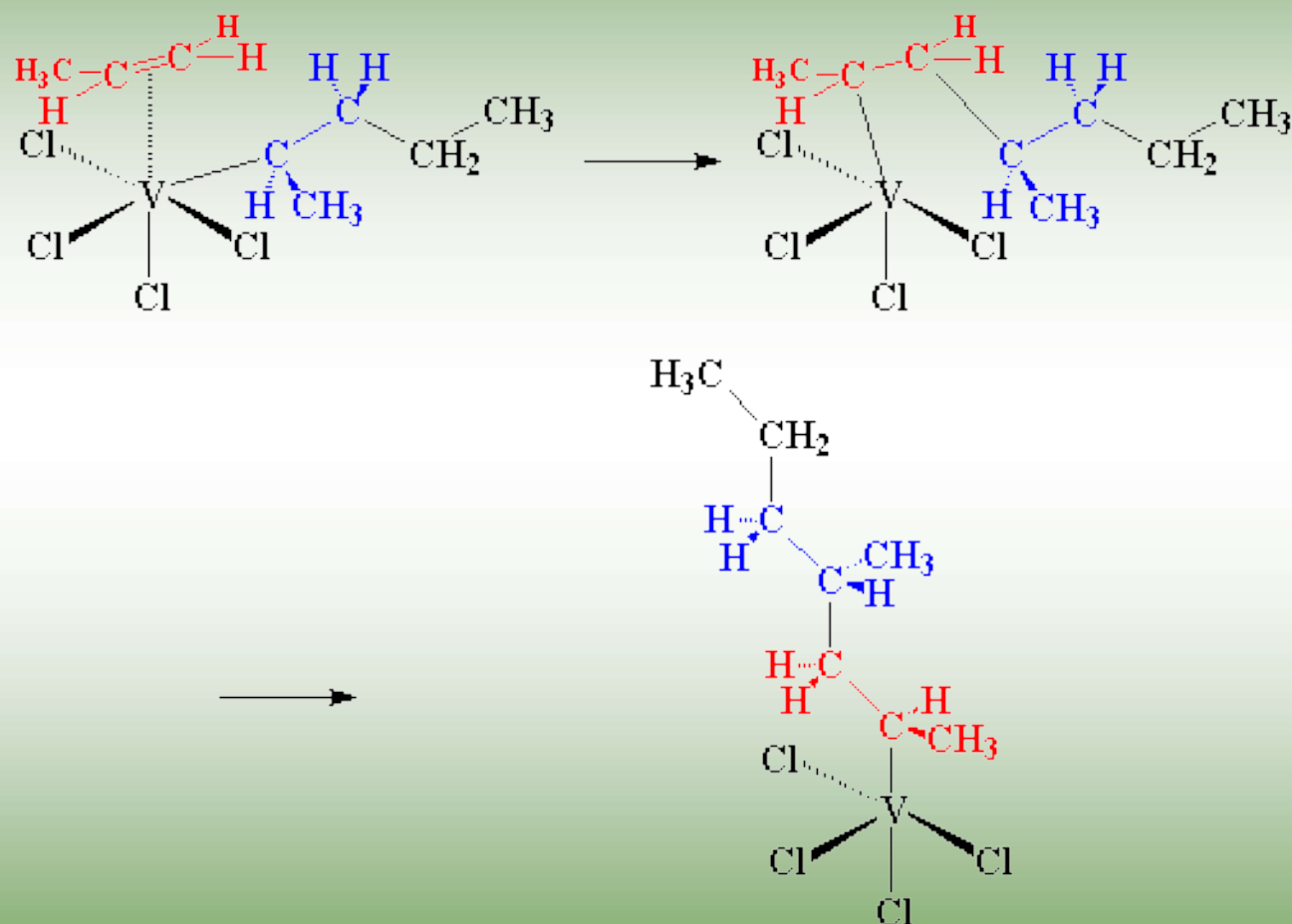
Координационно-ионная полимеризация

Механизм получения синдиотактических полимеров



Координационно-ионная полимеризация

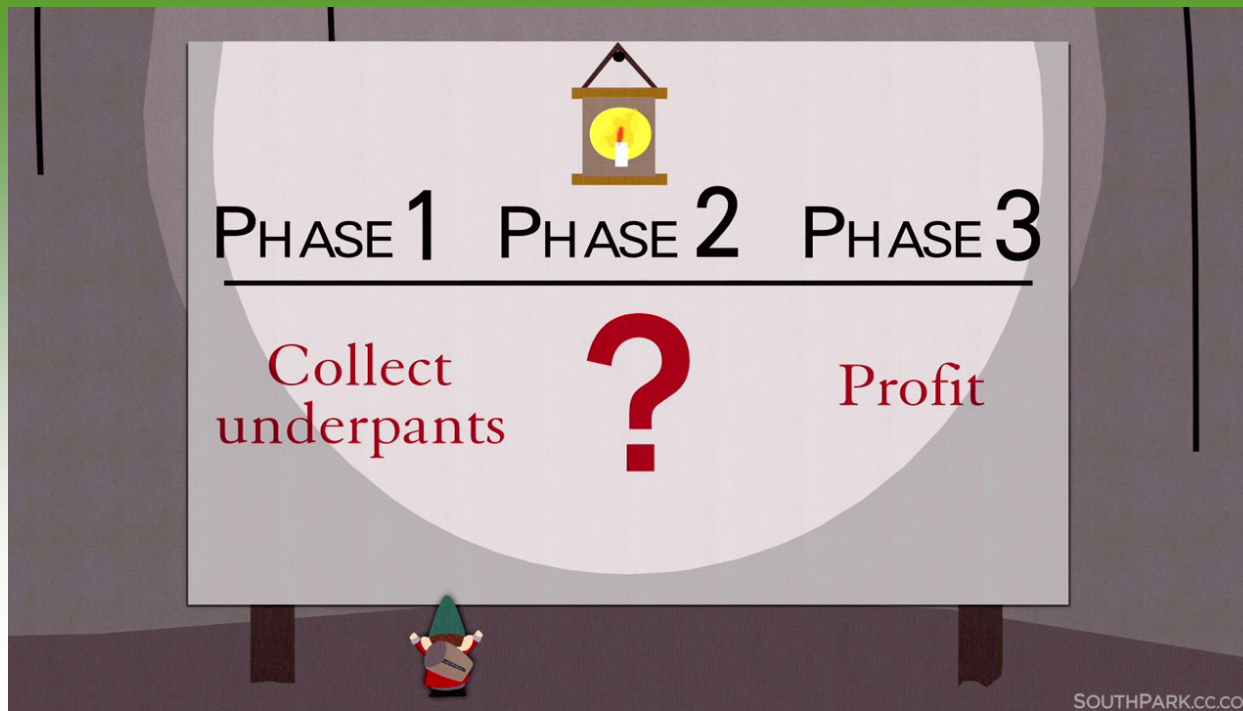
Механизм получения синдиотактических полимеров



Ионная полимеризация

По 2 примера мономеров способных полимеризоваться

1. только по радикальной
2. только по катионной
3. только по анионной
4. и по катионной и по анионной



Продолжение следует...

- 1) Поликонденсация
- 2) Полимеризация с раскрытием цикла
- 3) Сополимеризация
- 4) Полимераналогичные превращения
- 5) Способы проведения полимеризации и поликонденсации
- 6) ????????
- 7) PROFIT