

АНИОННО- КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

- Анионно-координационная полимеризация алкенов отличается от ионной тем, что акту присоединения мономера предшествует его координация на активном центре или катализаторе. В качестве катализаторов наибольшее распространение получили комплексные соединения трех типов:
 - соединения Циглера – Натта,
 - π-аллильные комплексы переходных металлов,
 - оксидно-металлические катализаторы.

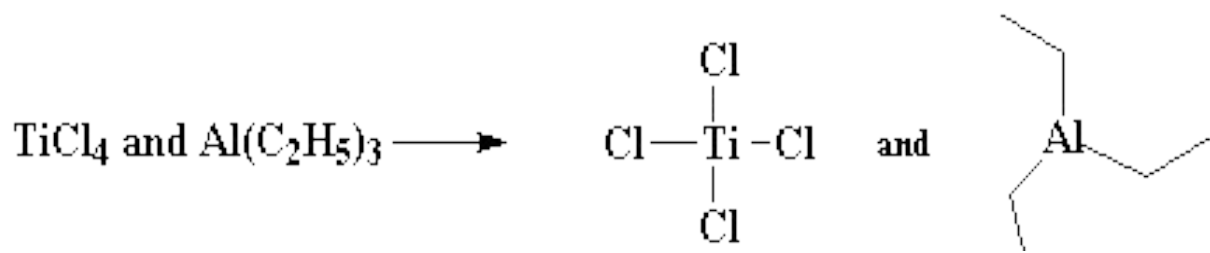
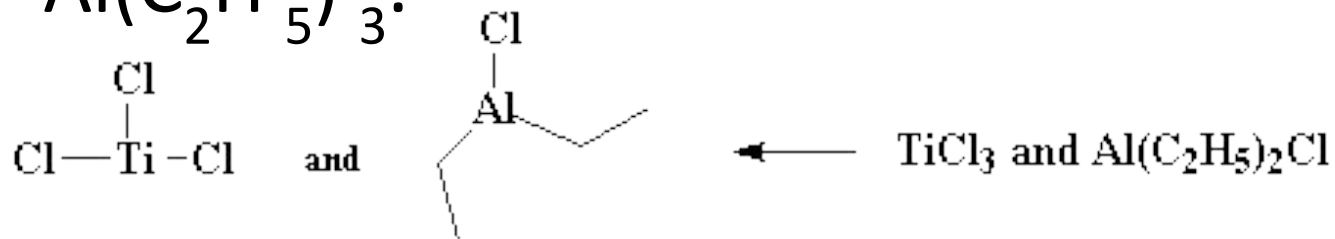
Процесс включает следующие

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ:

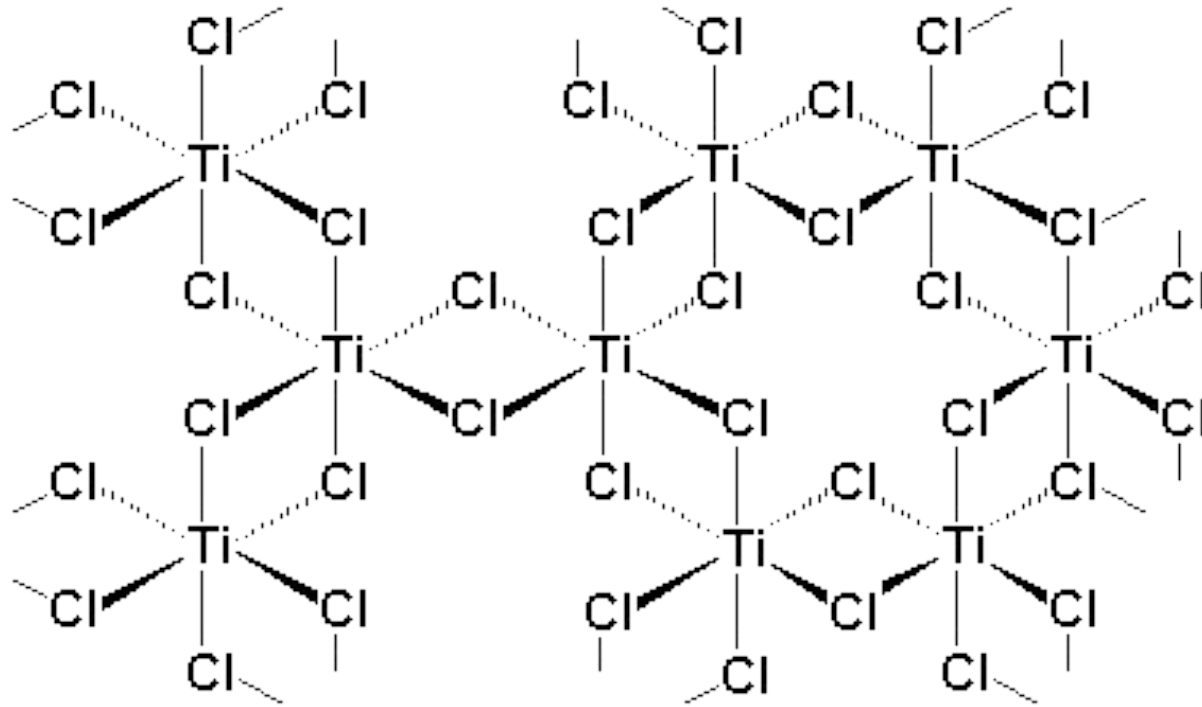
- диффузию молекулы мономера к поверхности твердого катализатора, содержащего активный центр;
- адсорбцию и ориентацию мономера на поверхности катализатора (образование комплекса);
- соединение мономерного звена, вошедшего в комплекс, с активным центром, сопровождающееся переходом активного центра на вновь присоединившееся звено;
- отделение от катализатора полимеризационных звеньев.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ ЦИГЛЕРА-НАТТА

парой катализатор/сокатализатор
является TiCl_3 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, или TiCl_4 и
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

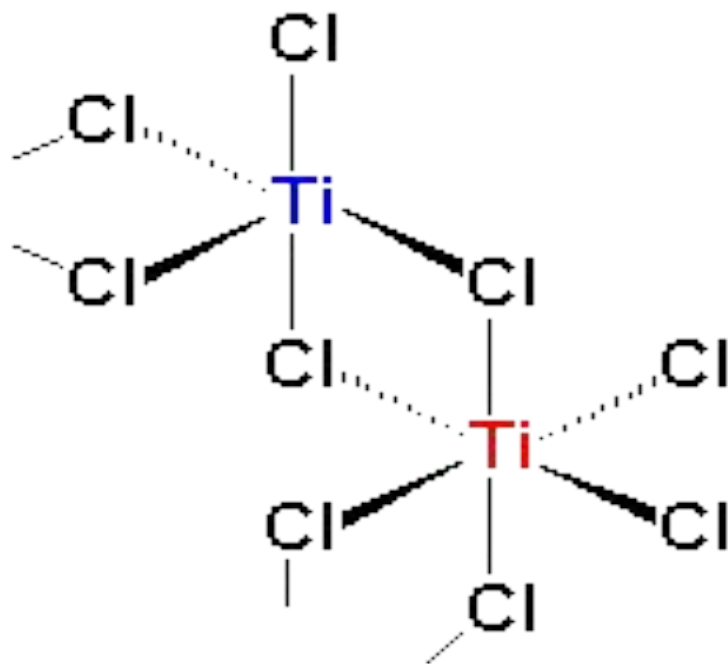


α -TiCl₃

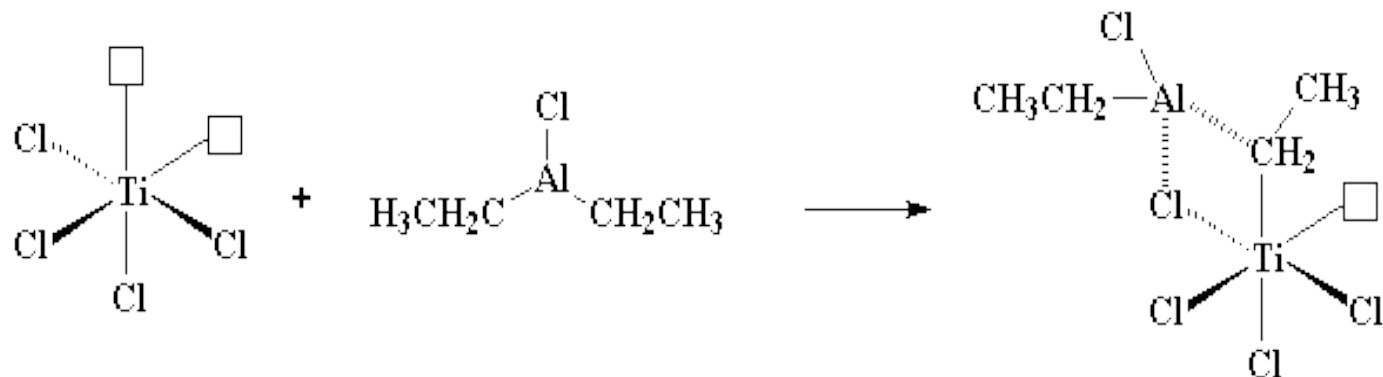


a crystal of α -TiCl₃

В толще кристалла каждый атом окружен шестью атомами хлора, но на поверхности с одной стороны от атома титана находятся пять атомов хлора, а с другой стороны от него попросту пустое пространство!

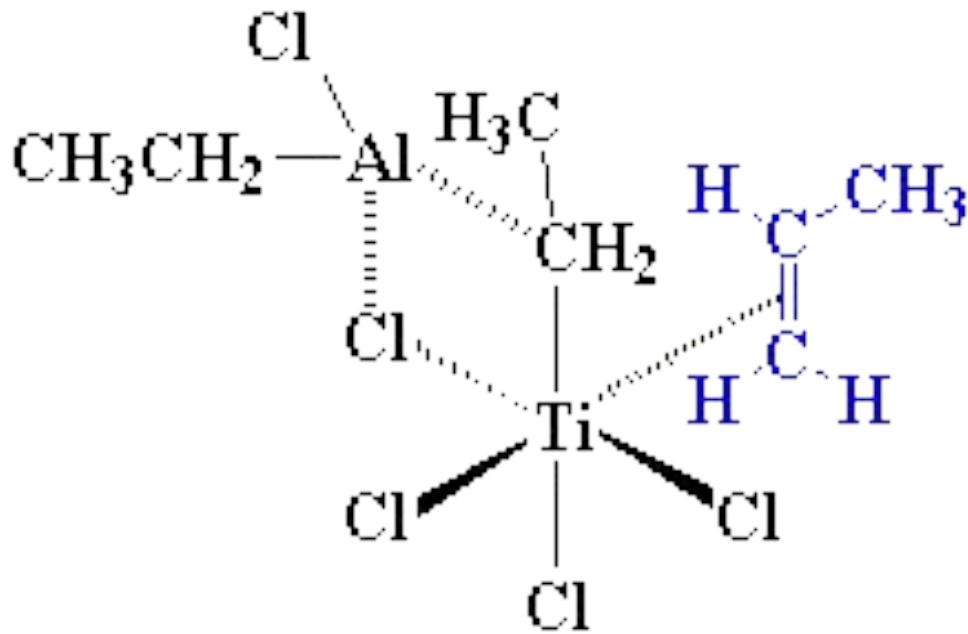


Образование комплекса

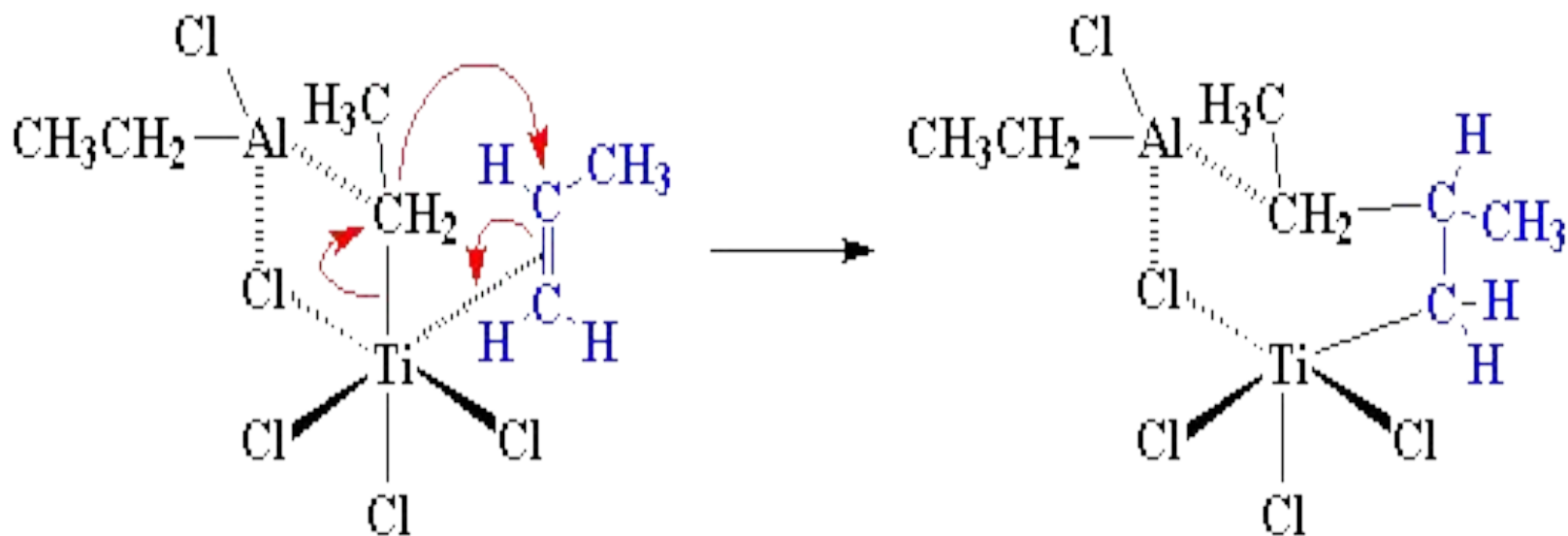


Изотактическая полимеризация

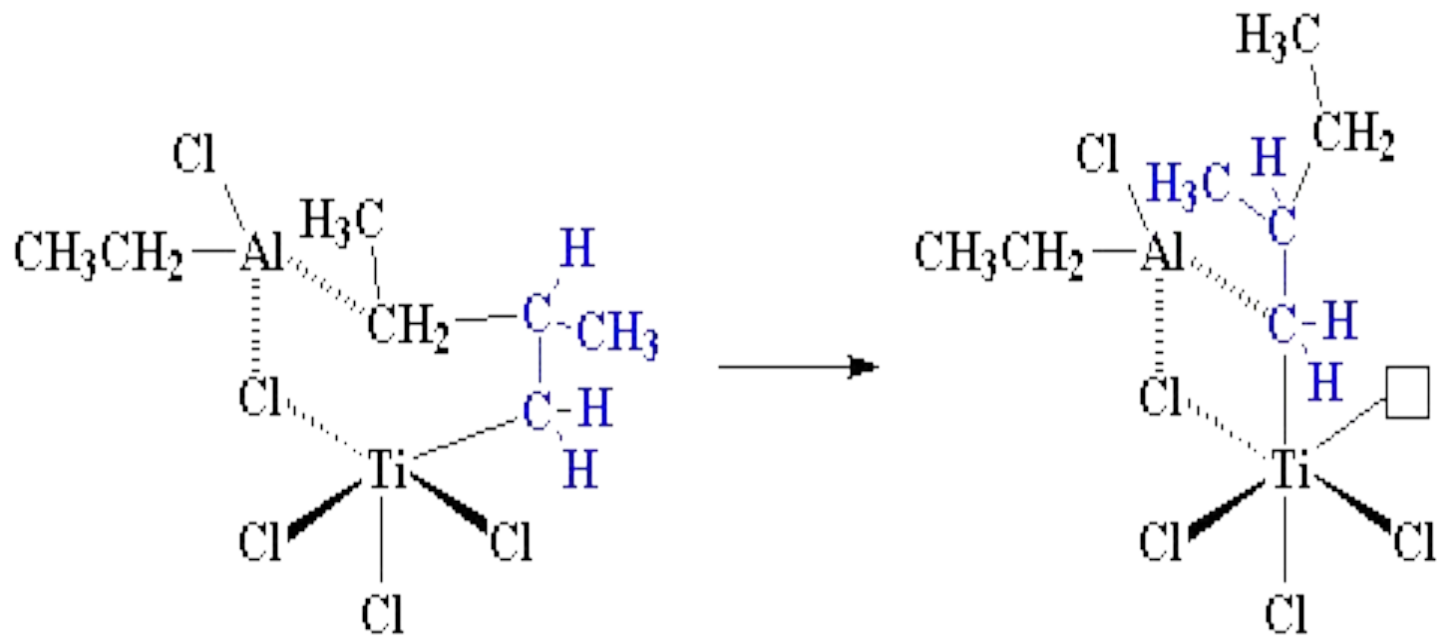
Пропилен и атомы титана образуют
КОМПЛЕКС



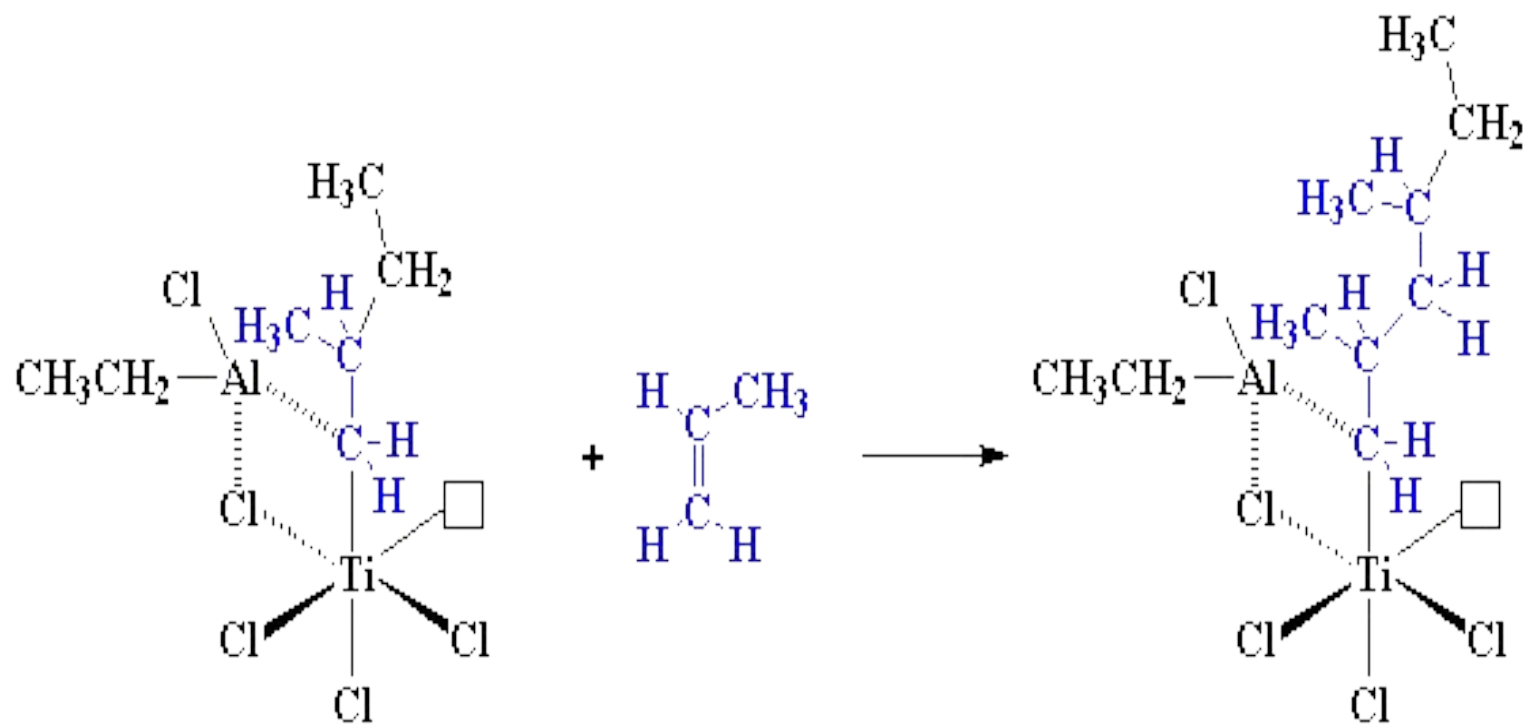
Происходит перестройка электронной подсистемы



Миграция



Рост цепи

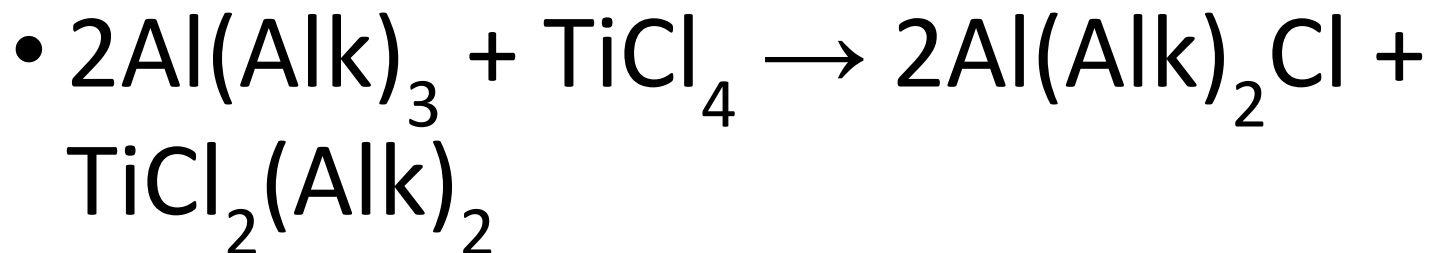


Ограничения полимеризации Циглера-Натта

- не можем получать [поливинилхлорид](#)
- не можем получать [полиакрилаты](#)

- В общем виде к катализаторам Циглера – Натта относятся комплексные металлоорганические системы, образуемые взаимодействием двух или более компонентов, одним из которых является соединение переходного металла IV – VIII групп Периодической системы (обычно титана), вторым – органическое соединение металла главных подгрупп I – III групп (обычно алюминия).

- Образование активных центров со связью металл – углерод происходит в результате взаимодействия титанового соединения с алкилалюминием по следующей схеме:



При полимеризации этилена с катализатором Циглера-Натта $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ получается линейный кристаллический полиэтилен,

но при полимеризации α -олефинов с этим катализатором получаются полимеры с высоким содержанием атактических структур.

Использование в качестве катализаторов

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ или $\text{Ve}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{TiCl}_3$

приводит к образованию полимеров, содержащих до 96 % стереорегулярной структуры.

полимеризация полпропилена на катализаторе, полученном из триэтилалюминия и трёххлористого титана

$$\frac{1}{\text{P}} = A + \frac{k_1 + \xi \overline{k_1}}{k_2 \text{M}}$$

ГДЕ P – СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ;
A – ПОСТОЯННАЯ РЕАКЦИЯ ОБРЫВА ЦЕПИ,
НЕ ЗАВИСИТ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ AL (C₂H₅);
k₁ – КОНСТАНТА СКОРОСТИ ОБРЫВА,
ЗАВИСЯЩАЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ AL (C₂H₅);
k₂ – КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ЦЕПИ;
M – КОНЦЕНТРАЦИЯ МОНОМЕРА.

Сверхвысокомолекулярным
полиэтиленом (СВМПЭ)
называют разновидность
полиэтилена низкого давления
(ПЭНД) со средней
молекулярной массой 1 000 000
– 10 000 000.

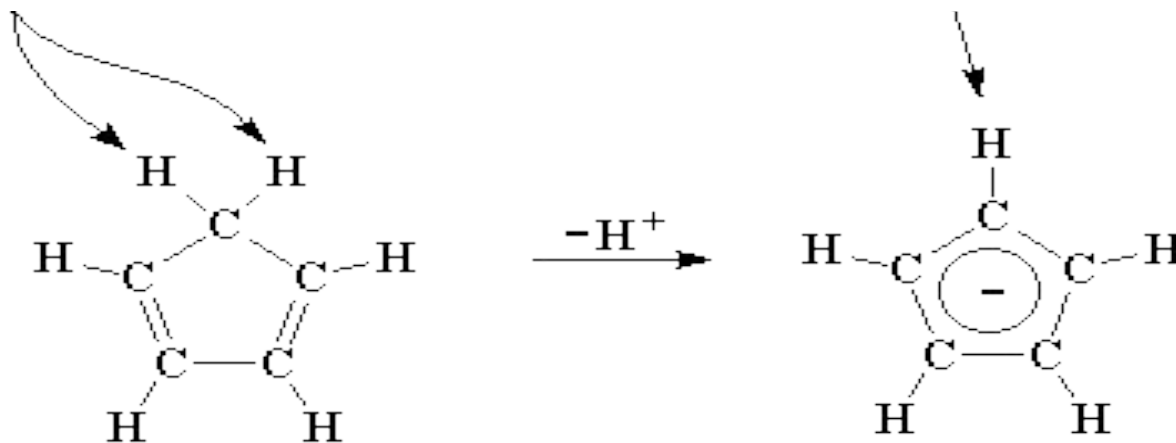
Особенности получения СВМПЭ на катализаторах Циглера- Натта

	Степень восстановления	Мол. масса
	титана, %	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$	96 – 98	440 000 – 500 000
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	83 – 85	350 000 – 430 000
$\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	76 – 78	250 000 – 300 000
$\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$	58 – 60	140 000 – 180 000
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	48 – 50	130 000 – 135 000

*Получение СВМПЭ на
металлоценовых
катализаторах*

- **Активность таких катализаторов в 2 – 5 раз превышает активность классических катализаторов Циглера-Натта.**

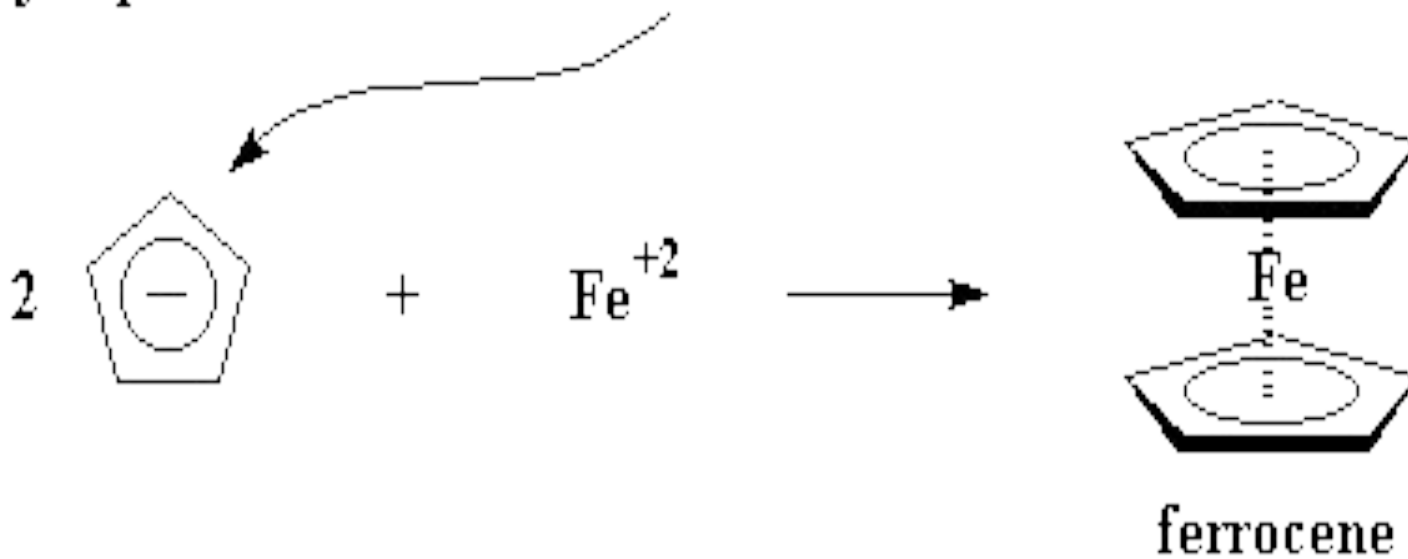
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С МЕТАЛЛОЦЕНОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ



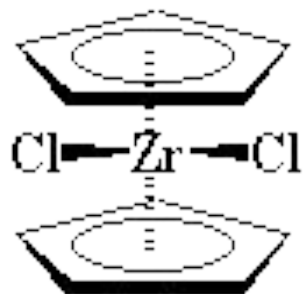
Cyclopentadiene

Cyclopentadienide anion

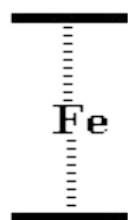
ФЕРРОЦЕНЫ



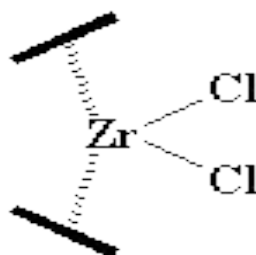
ЦИРКОНОЦЕНЫ



bis-chlorozirconocene

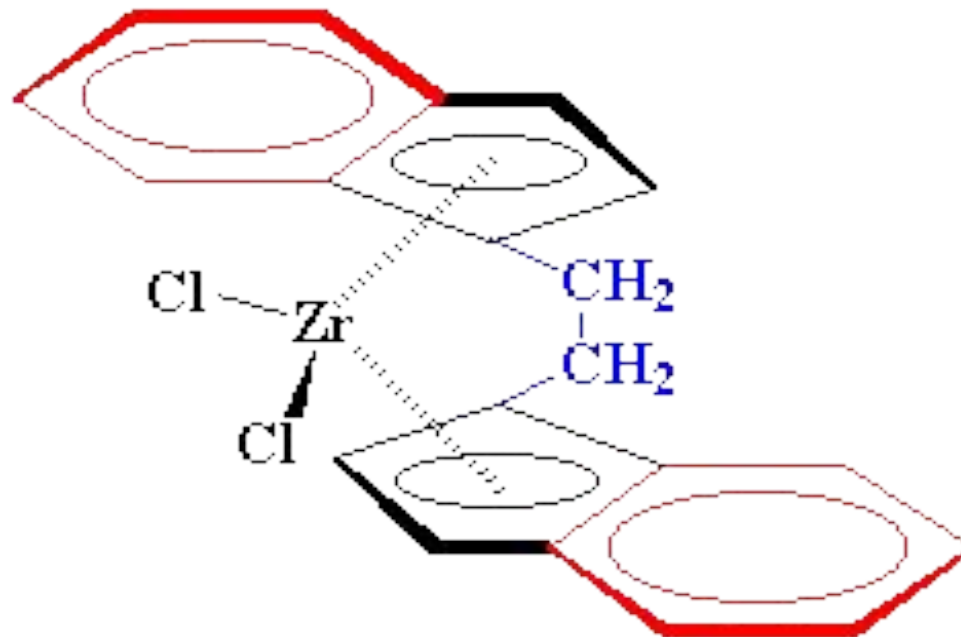


ferrocene

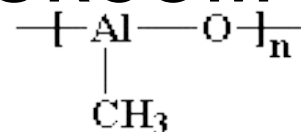


a zirconocene

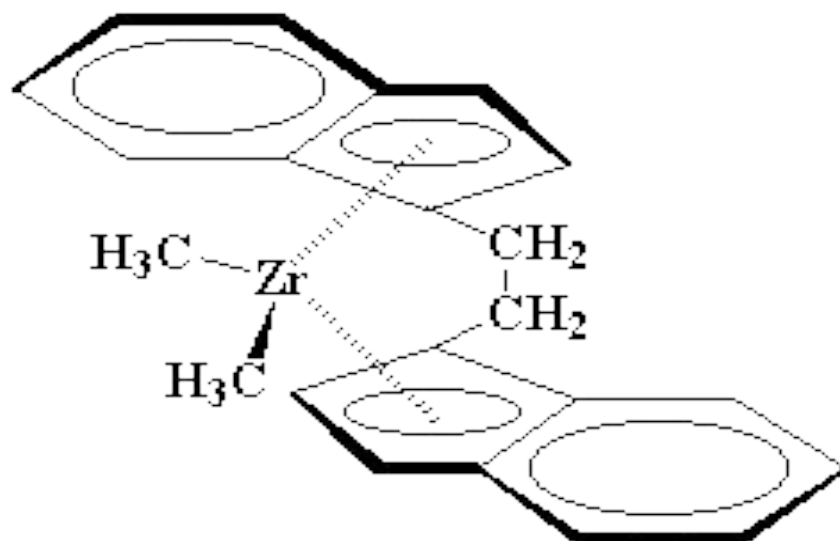
ди-хлорцирконоцен как катализатор изотактической полимеризации



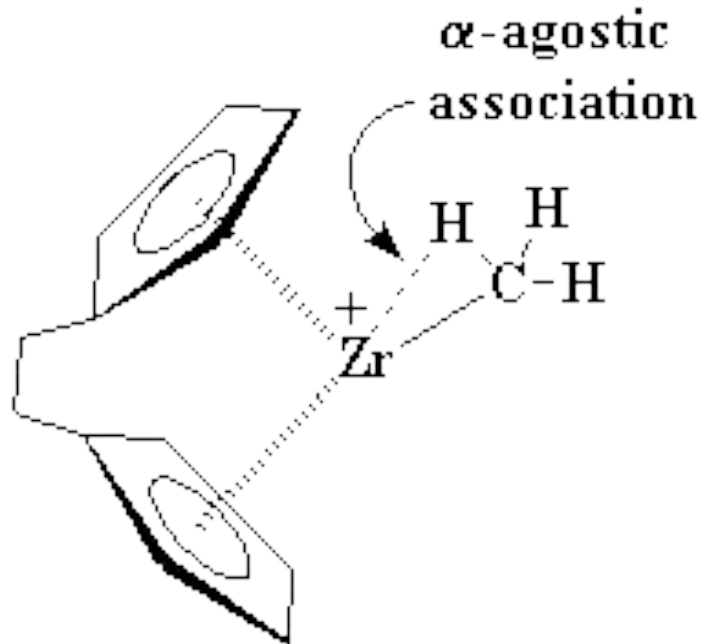
Взаимодействие метилалюмоксана с цирконоценовым комплексом



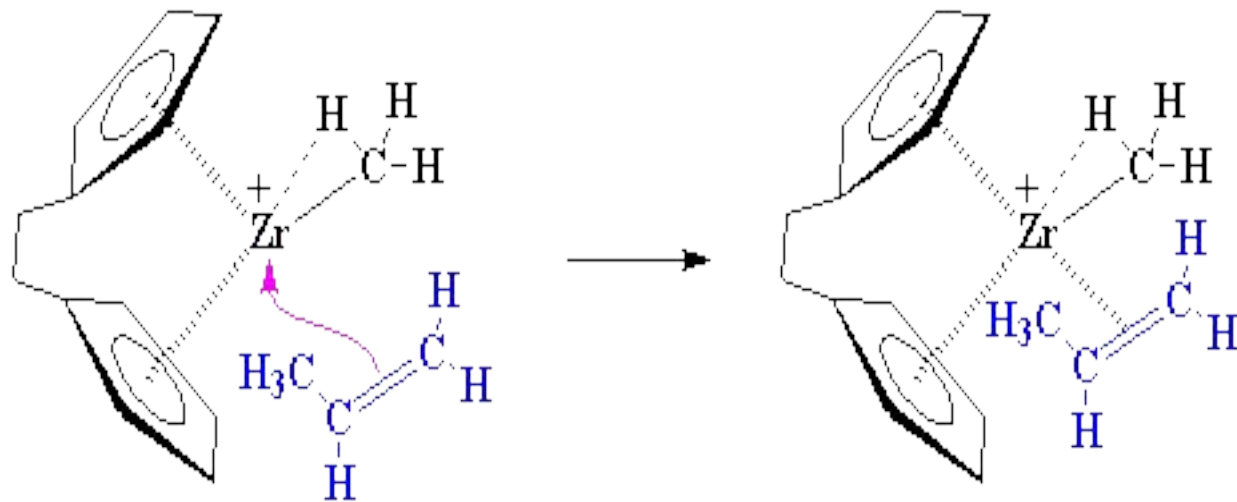
methyl alumoxane
(MAO)



Образование α -агостической связи



Металл-алкеновый комплекс



Полимеризация

