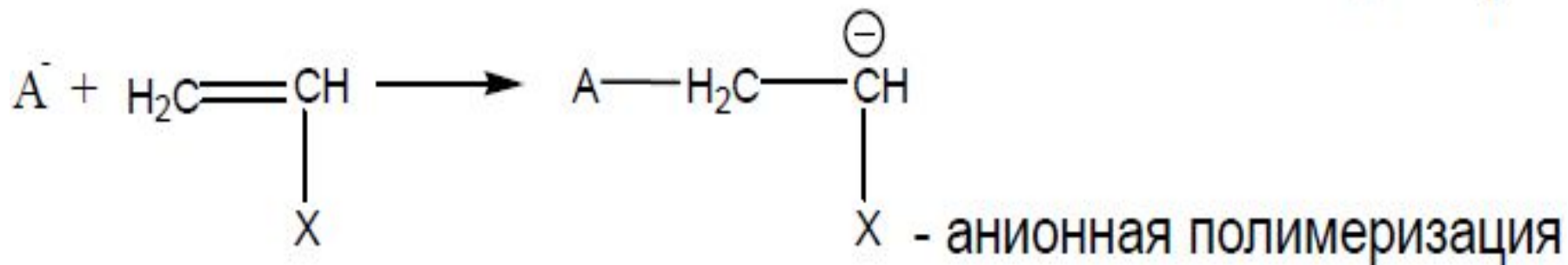
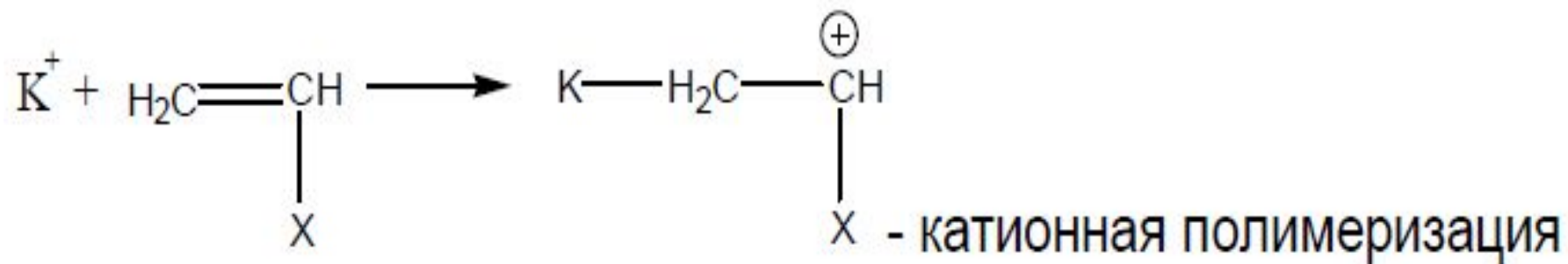


Ионная полимеризация.

Катионная полимеризация

- **Ионная полимеризация – реакция полимеризации, инициаторами которой являются ионы** или поляризованные частицы. Ионную полимеризацию подразделяют **на анионную и катионную**, инициаторами которых являются, соответственно, анионы или катионы.
- Кроме того, существует координационно-ионная полимеризация.

Схема ионной полимеризации



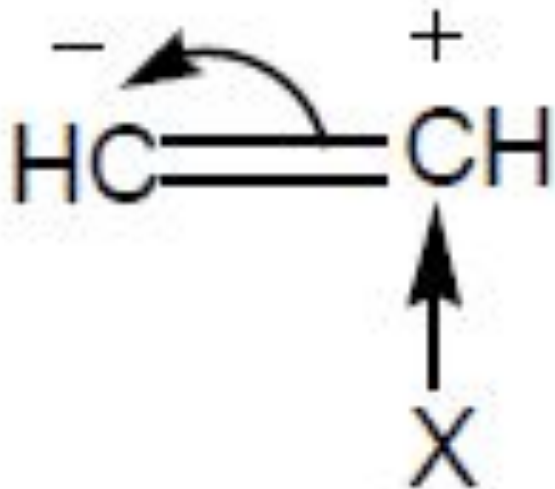
Общие черты у радикальной и ионной полимеризации

- И те и другие процессы протекают по **цепному механизму:**
- имеется стадия инициирования цепи
- стадия роста цепи
- и стадия обрыва цепи
- Во многих случаях реакции ионной полимеризации могут протекать и без стадии обрыва цепи.

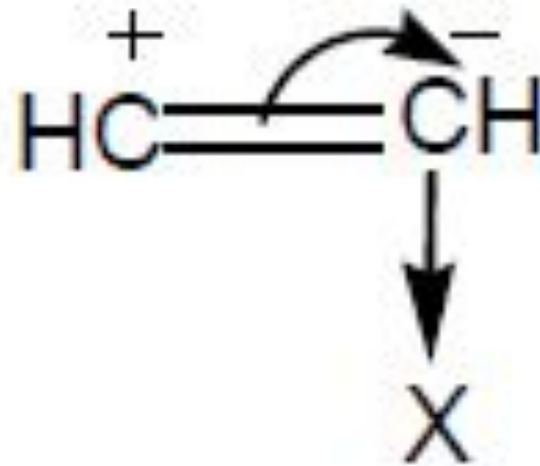
Особенности ионной полимеризации по сравнению с радикальной полимеризацией

1. Избирательность мономеров к процессам ионной полимеризации

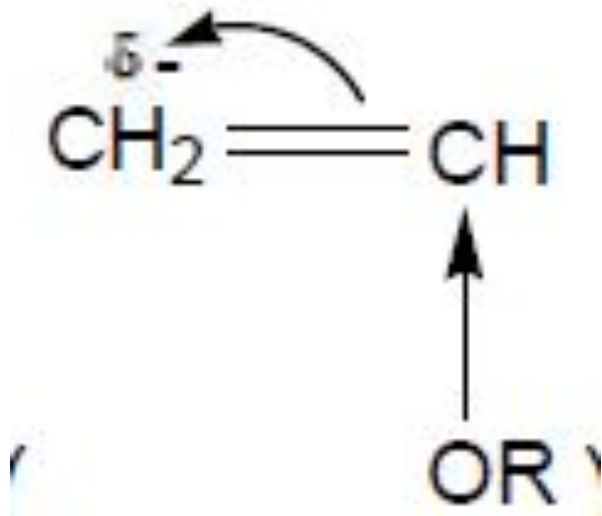
Если заместители электронодонорные, то соединение будет взаимодействовать с катионами, возможен процесс катионной полимеризации.



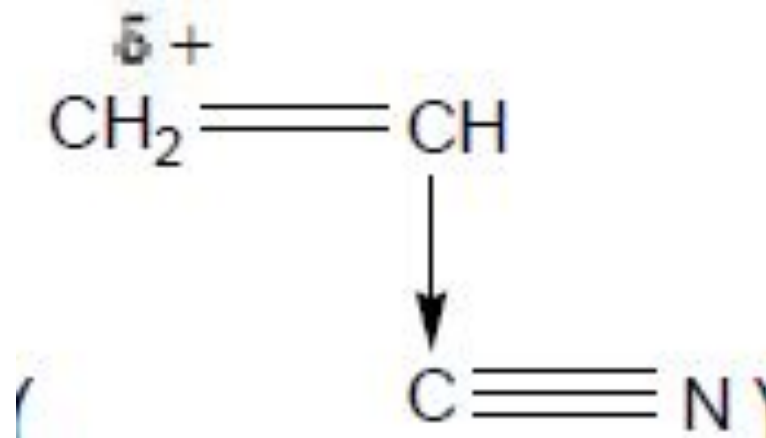
Если заместители электроакцепторные, то соединение будет взаимодействовать с анионами, возможен процесс анионной полимеризации



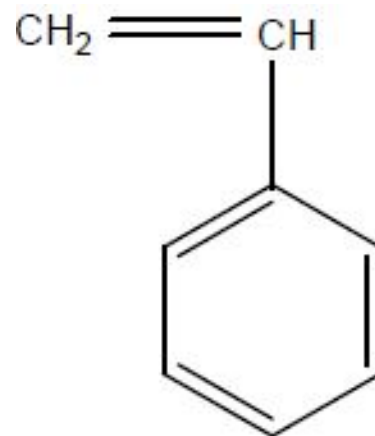
Виниловые эфиры активны в катионной полимеризации



Акрилонитрил активен в анионной полимеризации

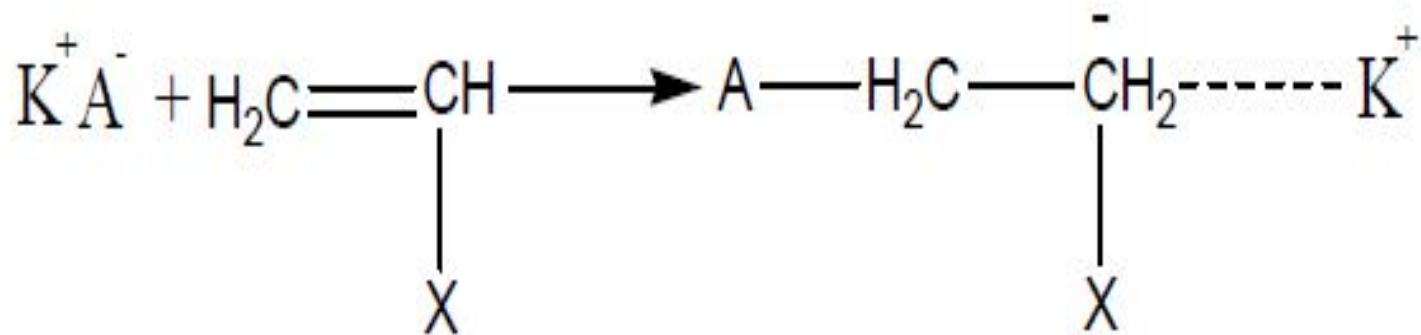
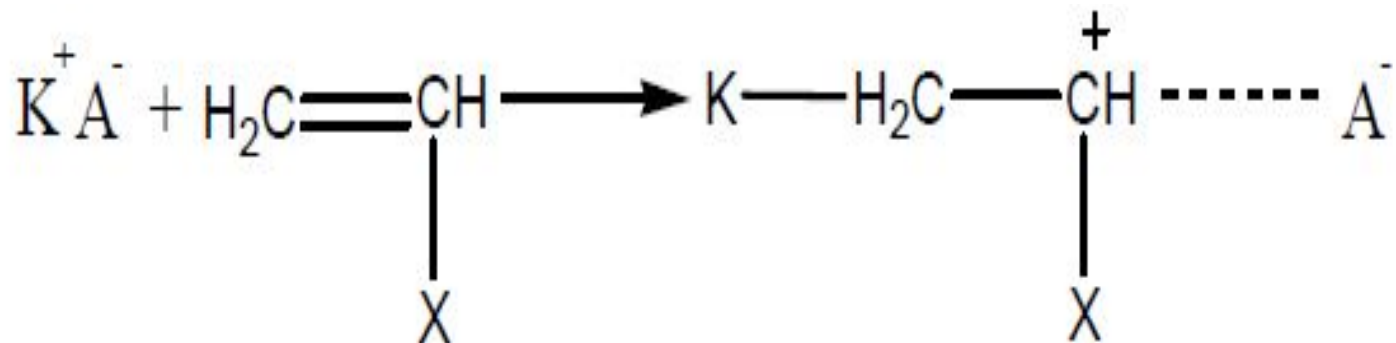


Стирол активен и катионной, и в анионной полимеризации

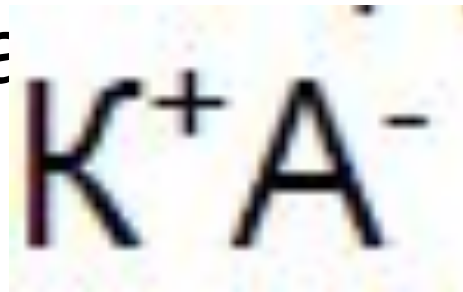


Особенности ионной полимеризации по сравнению с радикальной полимеризацией

1. 2. *Активные центры (ионы) могут существовать в процессах ионной полимеризации в различных формах:*

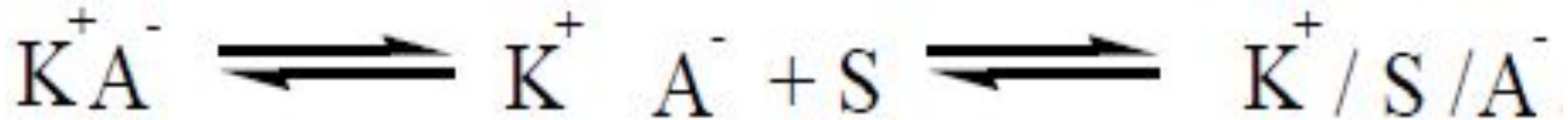


- Различные варианты взаимодействия карбокатиона и аниона. Если взаимодействие сильное, то образуется пара:

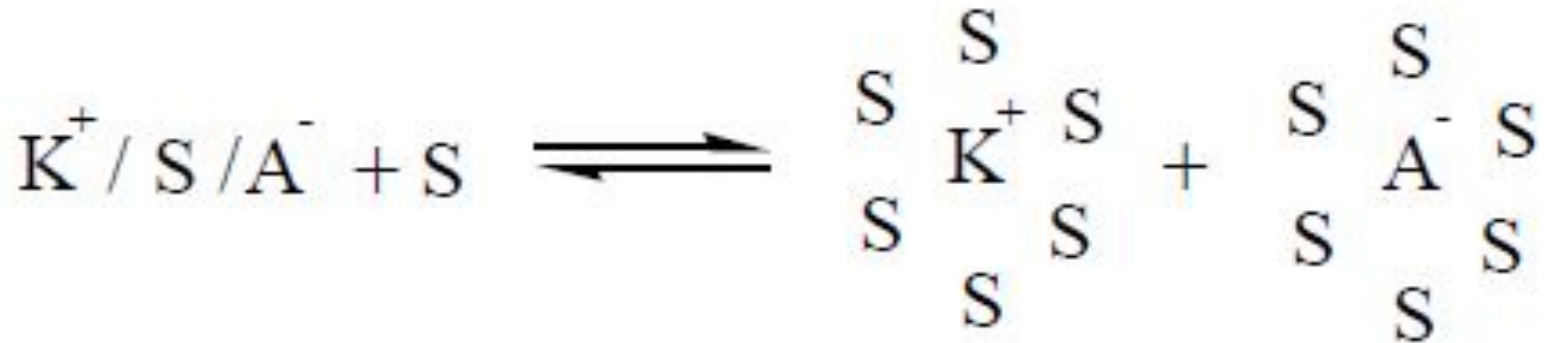


При введении полярного растворителя можем получить сольватно-разделенную ионную пару или разделенные ионы

сольватно-разделенная пара:



разделенные ионы:



Радикальная полимеризация

- В реакциях радикальной полимеризации рост цепи не зависит от иницилирующего радикала, а зависит только от реакционной способности мономера и радикала

Ионная полимеризация

- В ионной полимеризации на протекание процесса влияет как реакционная способность молекулы мономера, так и состояние активного центра роста цепи.

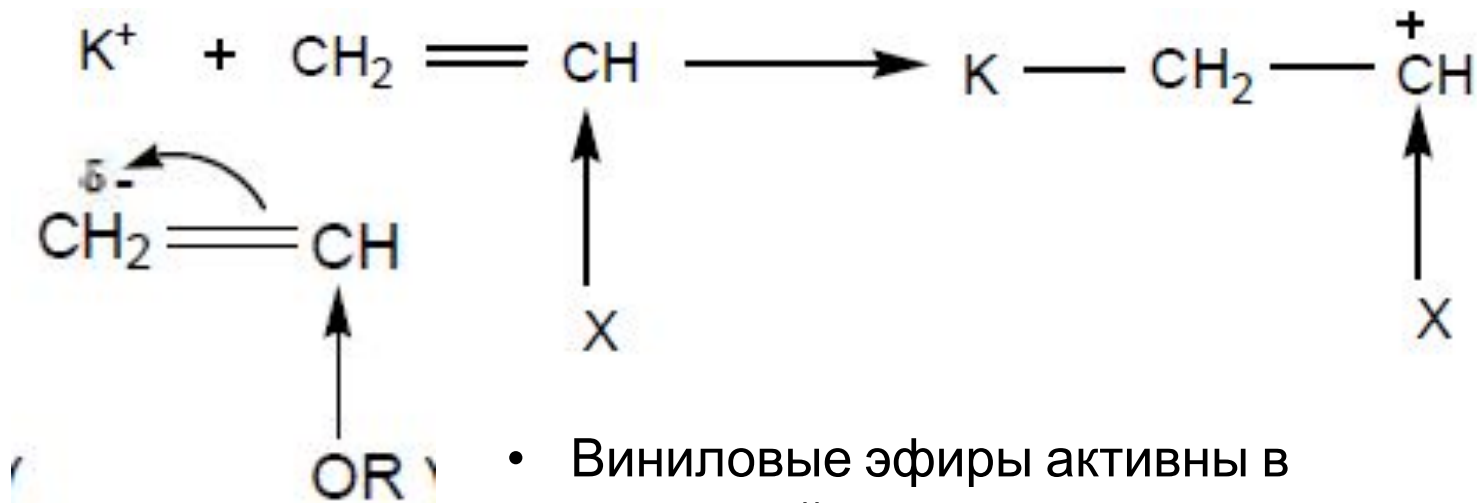
- 3) *Инициаторы ионной полимеризации не только формируют активные центры, но и оказывают существенное влияние на константы роста цепи, на строение цепей, на обрыв цепи.*

- 4) *Кинетика ионной полимеризации и строение образующихся полимеров сильно зависят от природы среды. Обычно чем больше полярность среды, тем выше скорость процесса.*

- 5) *Энергия активации обычно ниже, чем для радикальной полимеризации. Многие реакции имеют отрицательный температурный коэффициент (т. е. с понижением температуры скорость реакции может увеличиваться).*
- 6) Для многих процессов ионной полимеризации характерно образование *полимеров, имеющих регулярное и стереорегулярное строение.*

Катионная полимеризация

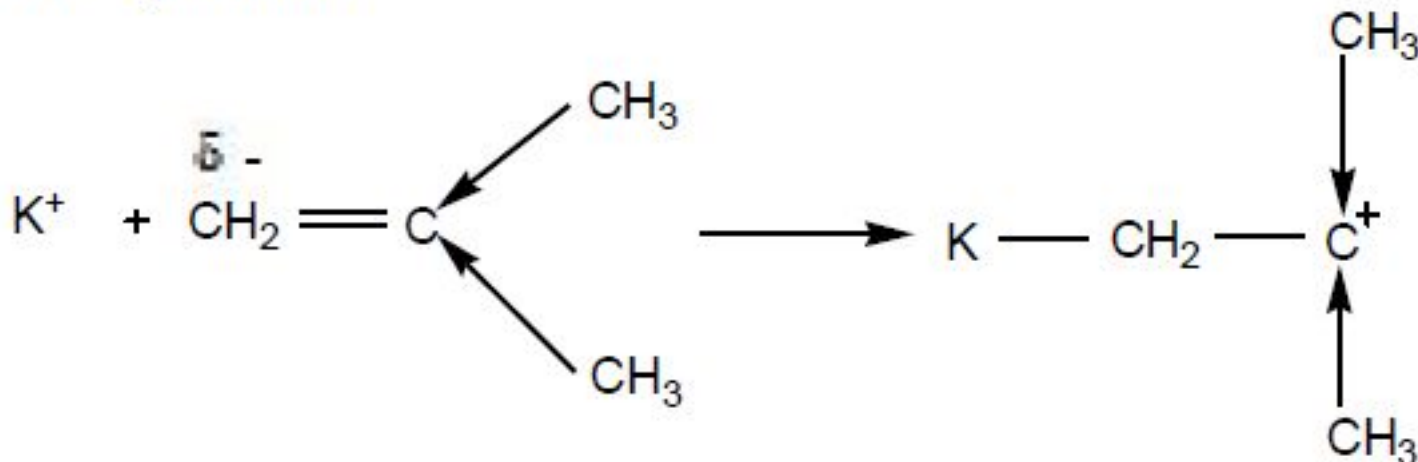
- В процессе катионной полимеризации инициатором процесса являются катионы.
- Поэтому в процесс вступают мономеры с кратной связью C=C, имеющие избыточную электронную плотность на двойной связи



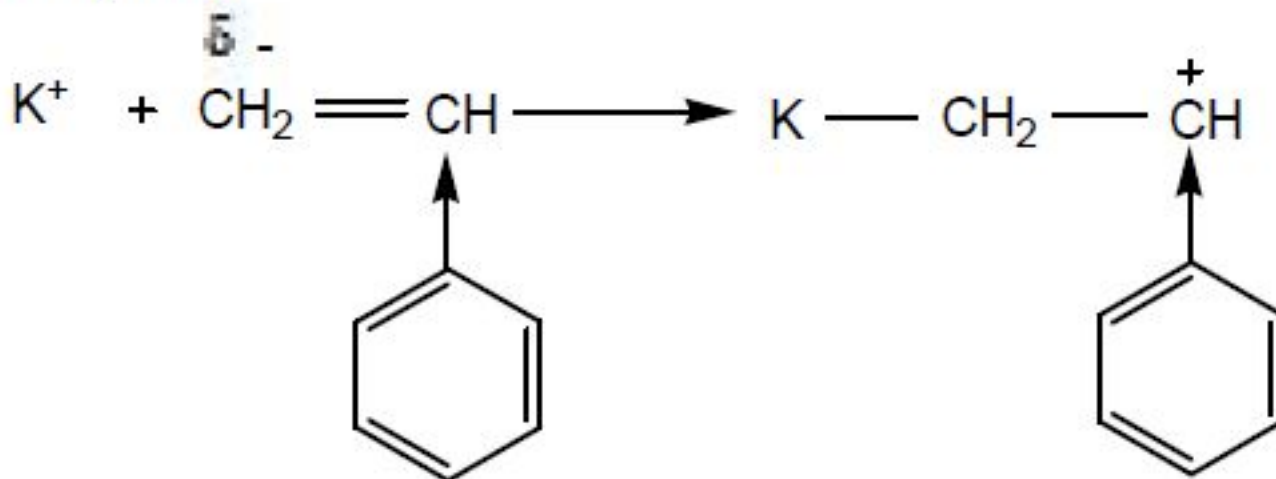
- Виниловые эфиры активны в катионной полимеризации

Активные мономеры в катионной полимеризации

изобутилен

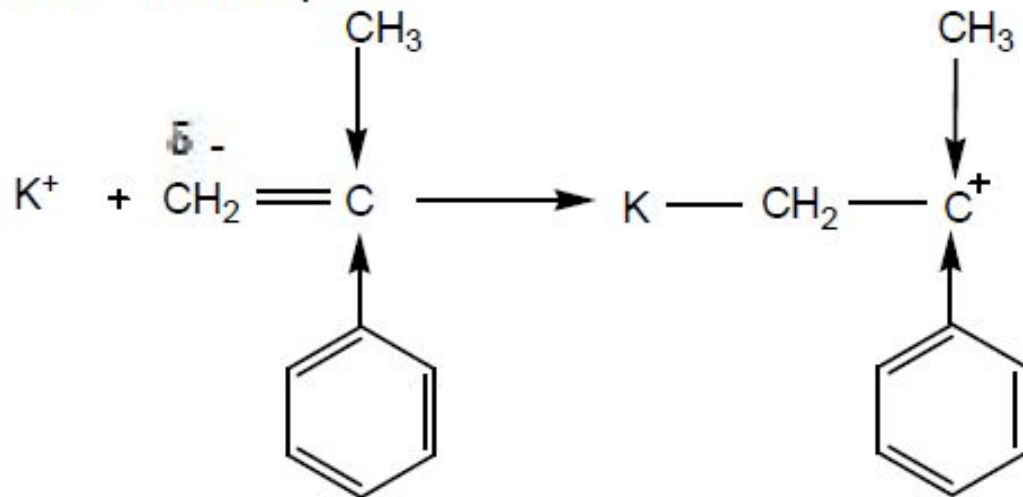


стирол

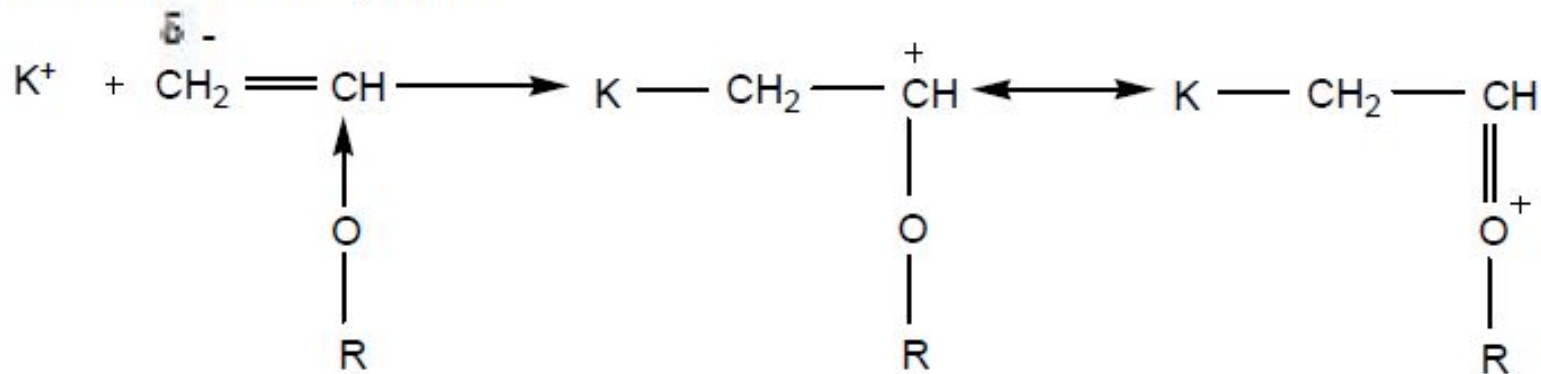


Активные мономеры в катионной полимеризации

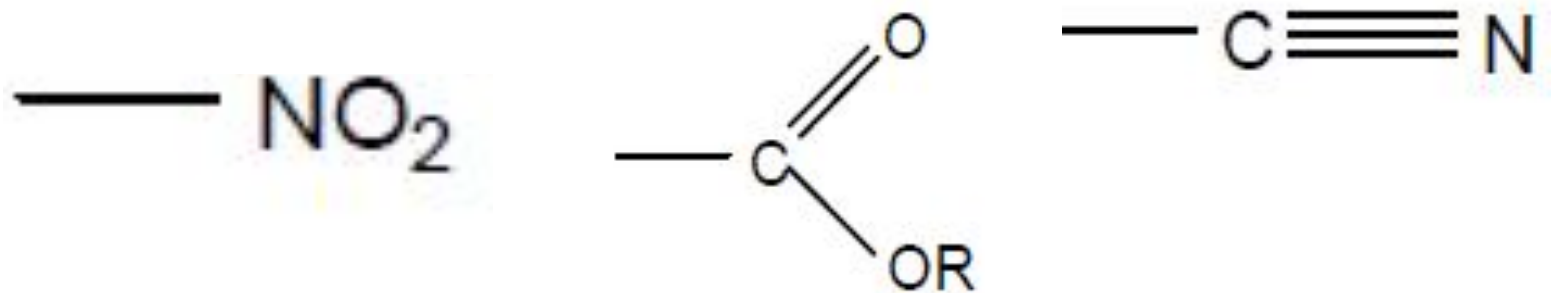
α-метилстирол



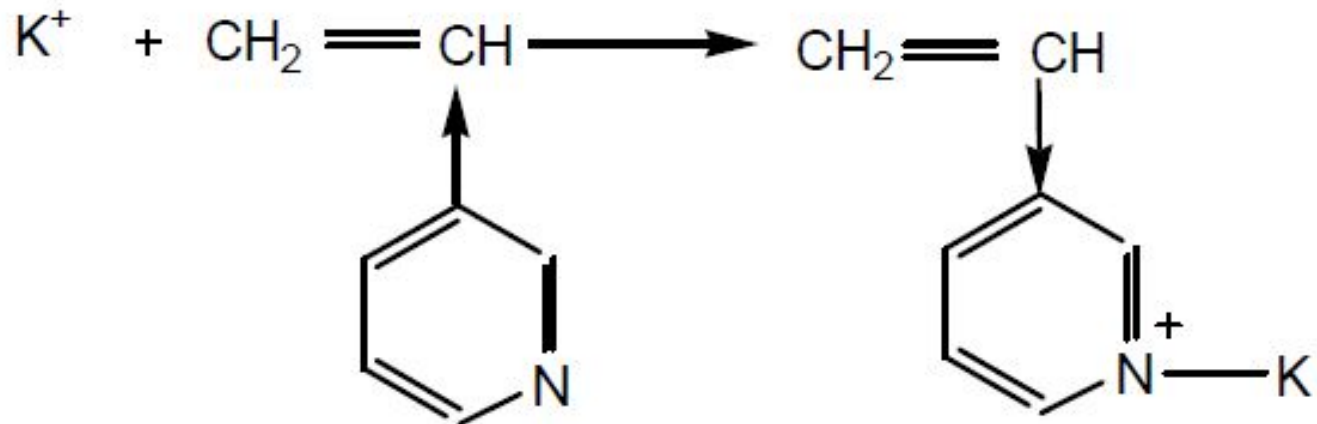
виниловые эфиры



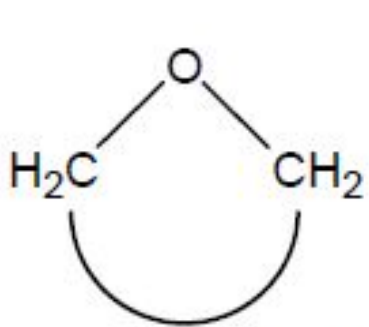
Не полимеризуются мономеры с электроно-акцепторными заместителями



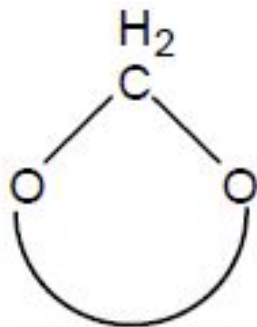
или в тех случаях, когда атака катиона направляется не на двойную связь, а на другую группу, например:



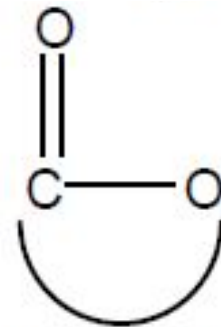
В катионную полимеризацию вступают большое количество циклических мономеров



ОКСИ

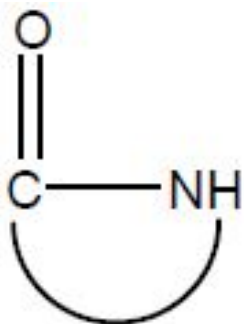


ЦИКЛИЧЕСКИ АЦЕТАЛИ

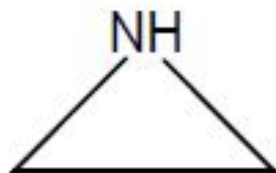


ЛАКТОНЫ

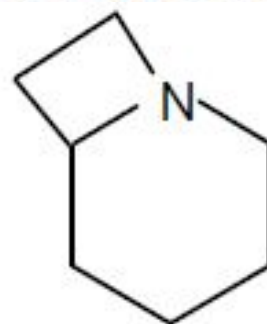
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ



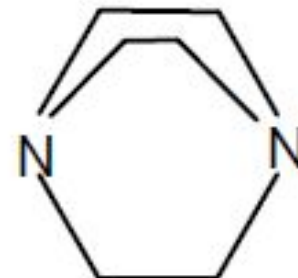
ЛАКТАМЫ



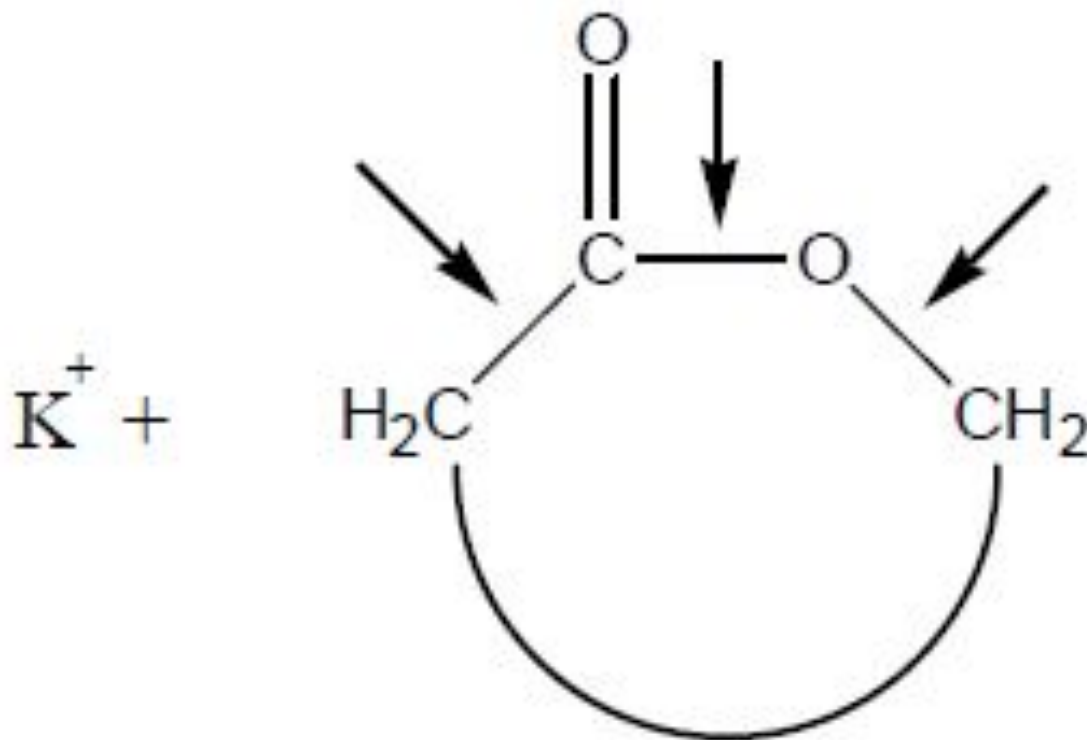
ИМИНЫ



ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНЫ



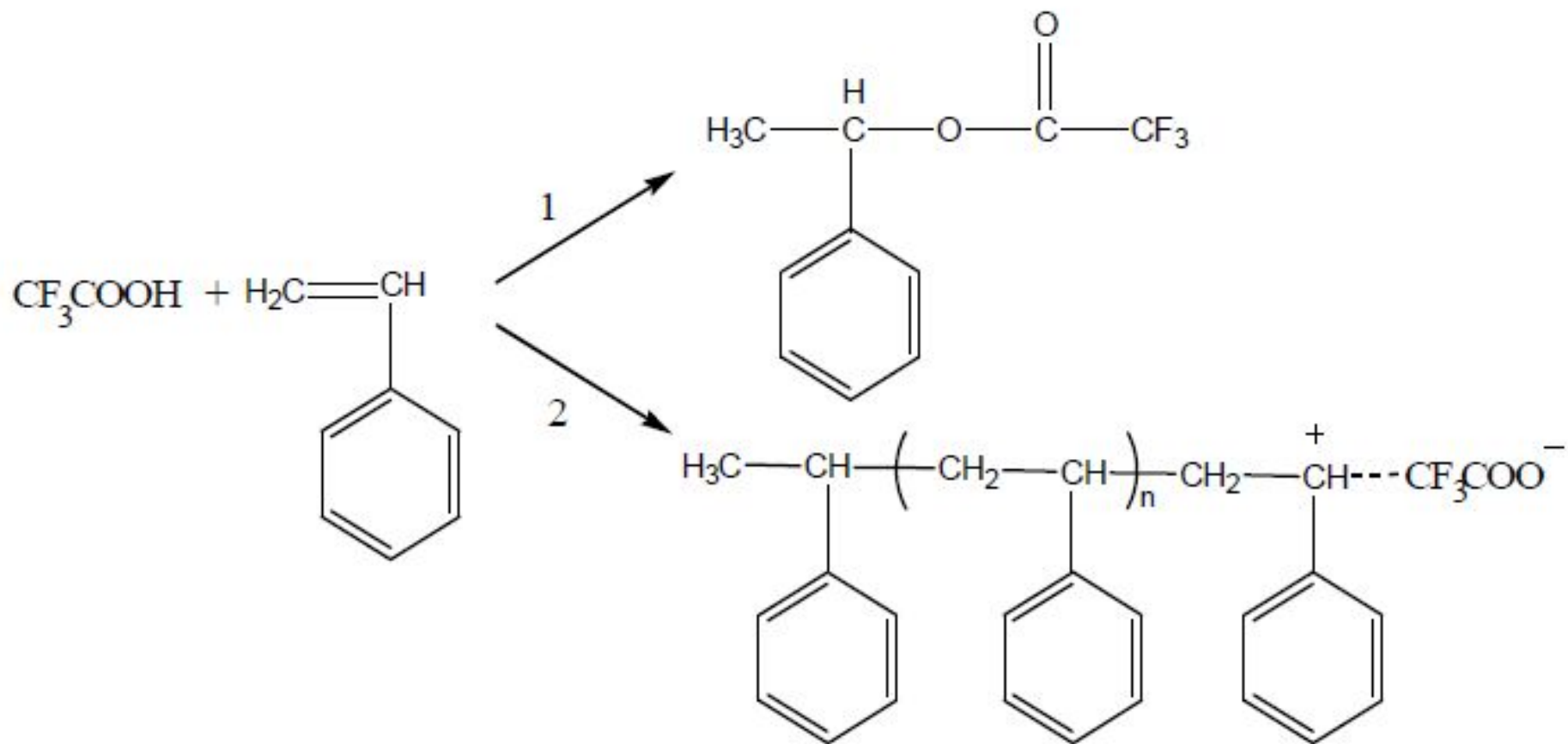
Могут существовать различные варианты атаки катиона на молекулу мономера:



Инициаторы (катализаторы) катионной полимеризации

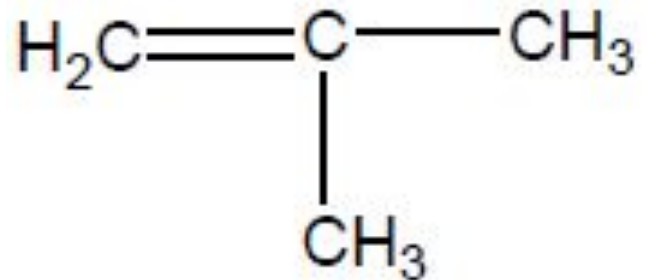
- 1. **Протонные кислоты**: H_2SO_4 , H_3PO_4 , CF_3COOH , HCl , HClO_4 ;
- 2. **Кислоты Льюиса**: BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 - при этом используют сокатализаторы:
 - H_2O , ROH , RCl ;
- 3. **Галогены и межгалогенные соединения**: I_2 , I_2Br , I_2Cl , ...

Протонные кислоты

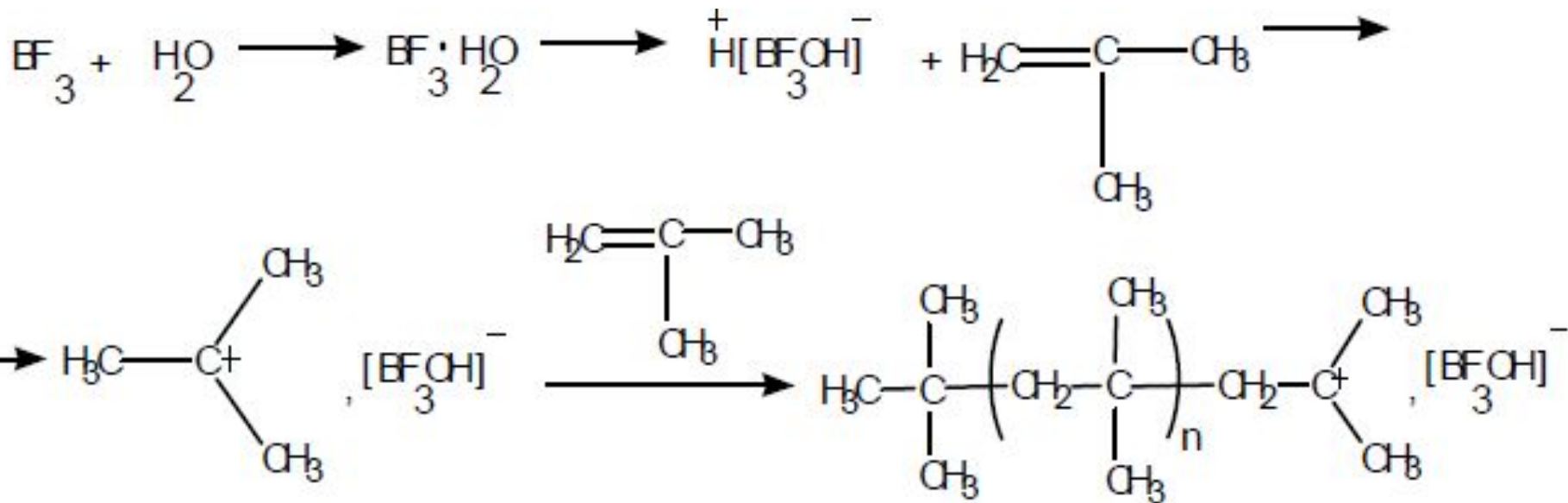


Кислоты Льюиса

- Мономер – изобутилен

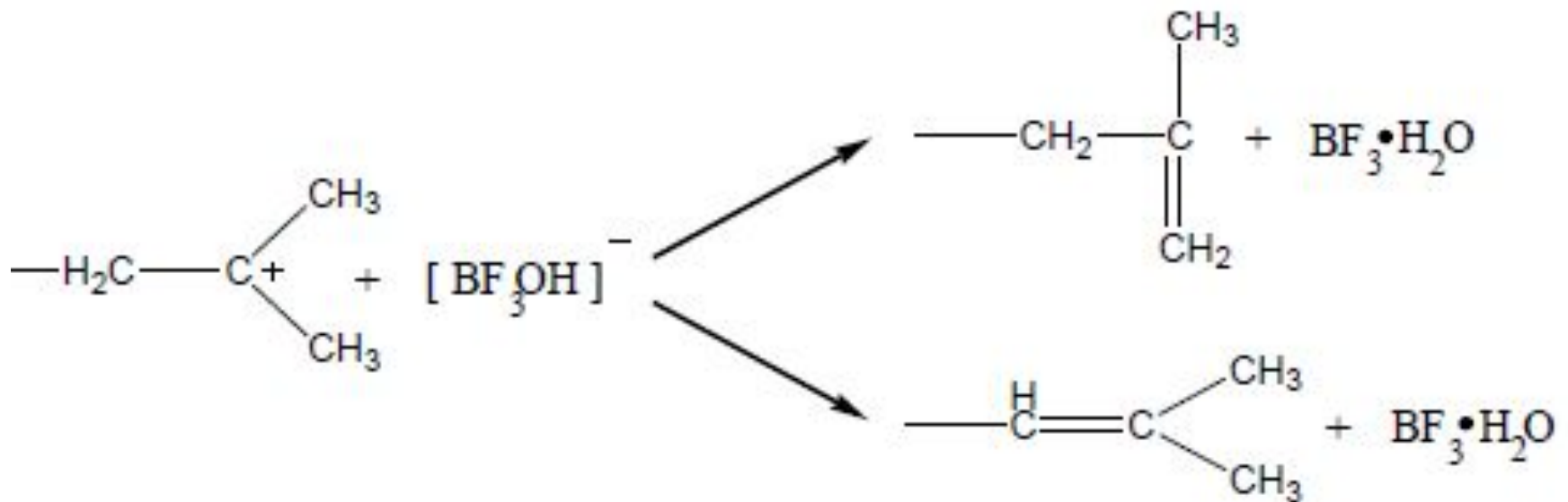


Рост цепи:

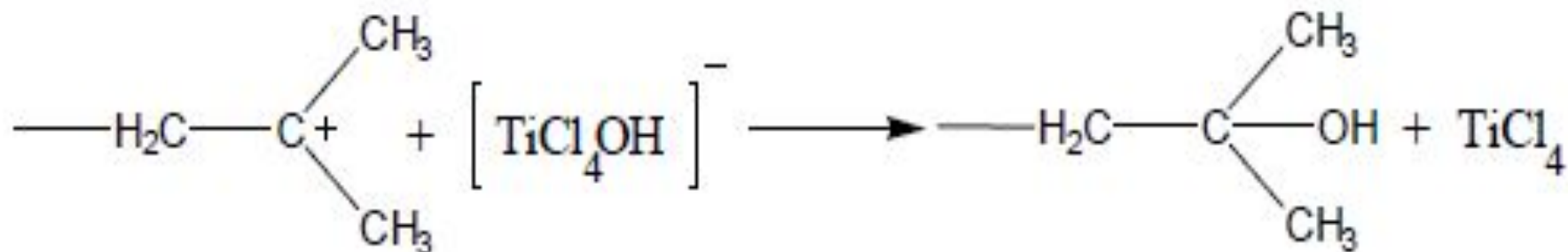
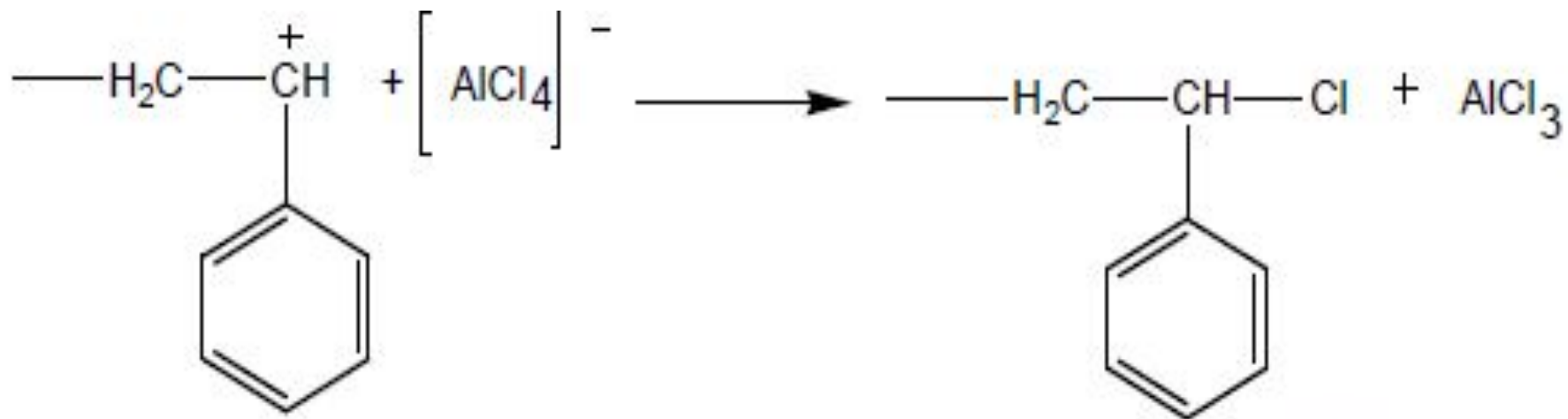


Реакция обрыва цепи в катионной полимеризации

- В радикальной полимеризации имеет место бимолекулярный обрыв, в ионной полимеризации происходит чаще всего **мономолекулярный обрыв**:

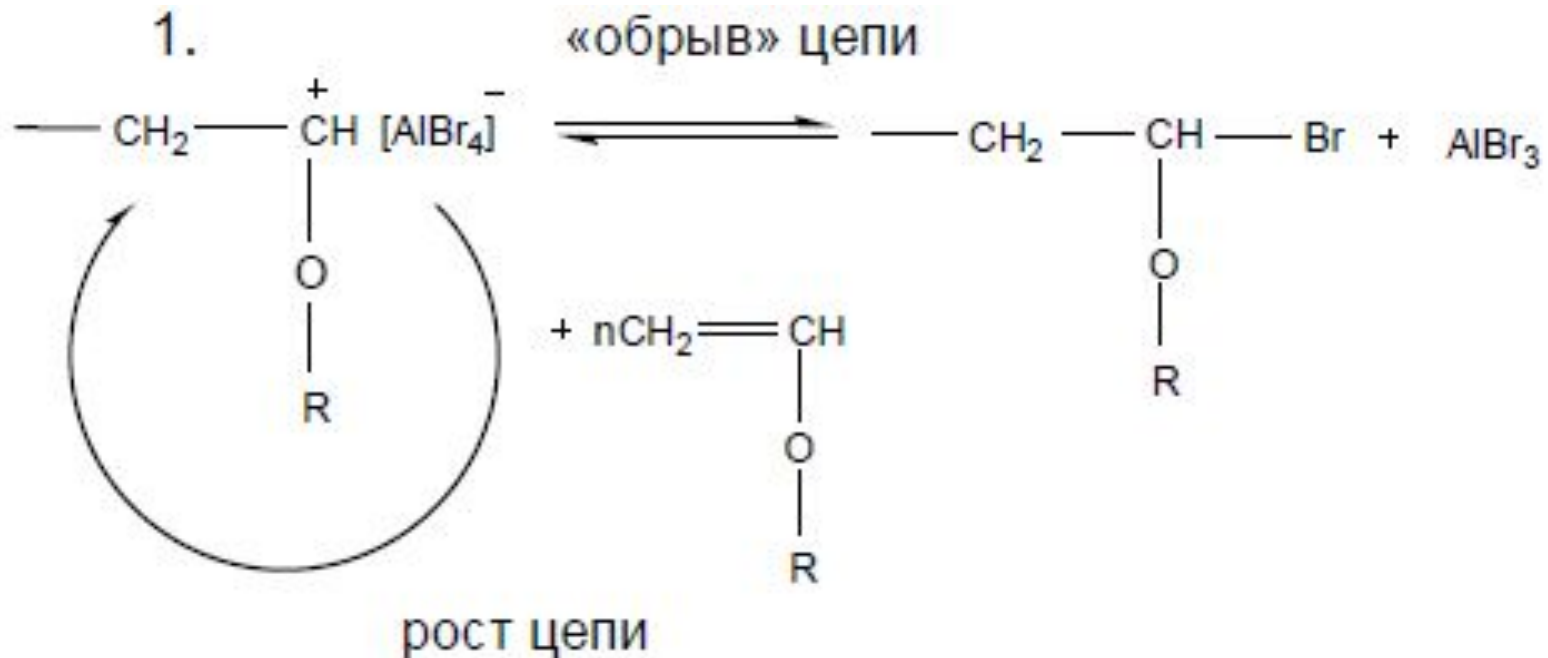


Обрыв может происходить из-за взаимодействия карбокатиона с противоионом:



Реакция по механизму «живых цепей»

- Роль сокатализатора могут играть концевые группы полимера. Рост той же цепи возобновиться и реакция может идти по механизму «живых цепей».



Кинетика катионной полимеризации

Скорость инициирования зависит от концентрации инициатора:

$$v_{\text{и}} = k_{\text{и}} [J]$$

Скорость роста цепи пропорциональна концентрации активного карбокатиона и мономера:

$$v_{\text{р}} = k_{\text{р}} [P_n^+] \cdot [M]$$

Обрыв цепи описывается уравнением мономолекулярной реакции по отношению к концентрации активных центров:

$$v_0 = k_0 [P_n^+]$$

- В стационарном режиме полимеризации скорость обрыва можно принять равной скорости инициирования, т. е. $V_0 = V_{и.}$

Выражение для скорости полимеризации будет иметь следующий вид:

$$V_{п} = \frac{k_{н} k_{р}}{k_{о}} [M] \cdot [J]$$

Выражение для степени полимеризации принимает

$$\bar{P}_n = \frac{v_p}{v_0 + v_{\pi}} = \frac{k_p [M]}{k_0 + k_{\pi} [M]}$$

- или, преобразуя, получим

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_0}{k_p [M]} + \frac{k_{\pi}}{k_p}$$

- Энергия активации зависит от энергий активации стадий процесса:

$$E_{\text{акт}} = E_{\text{и}} + E_{\text{р}} - E_0$$

1. Суммарная скорость
катионной полимеризации
прямо пропорциональна
концентрации катализатора

**2. Средняя степень катионной
полимеризации** прямо
пропорциональна концентрации
мономера и не зависит от
концентрации инициатора

Влияние природы среды

- Чем больше полярность среды, тем выше степень разделения ионов и выше скорость процесса.

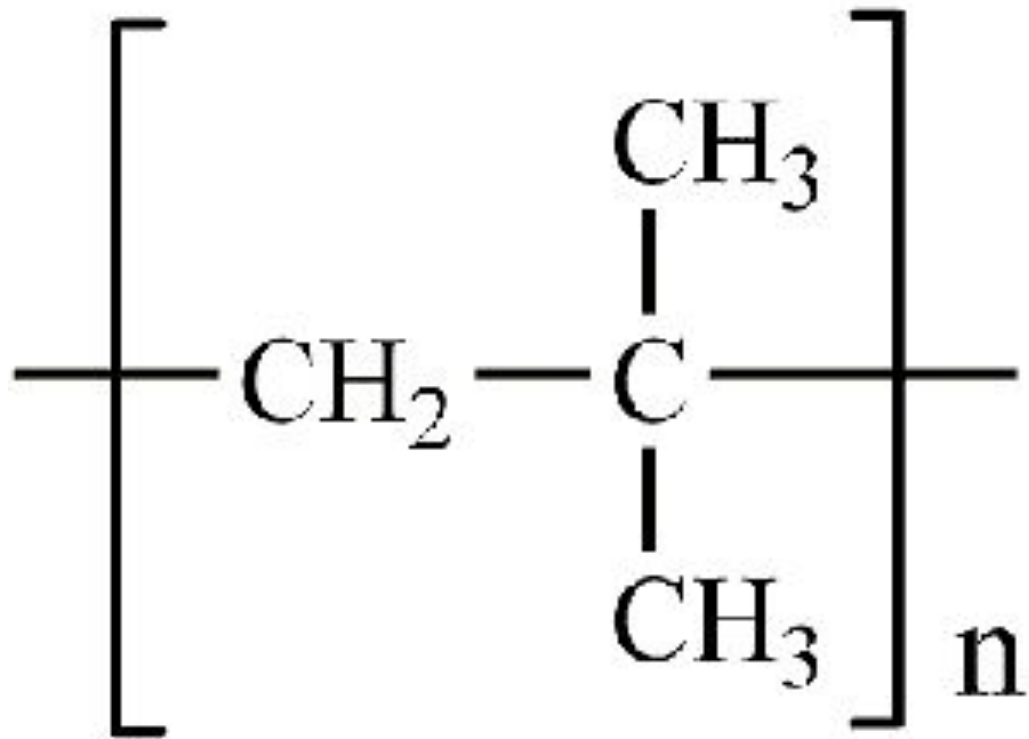
• Табл. Влияние различных сред на скорость протекания полимеризации α -метилстирола под действием $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Растворитель | Диэлектрическая проницаемость среды, ϵ | Относительная скорость полимеризации |
|--------------|---|--------------------------------------|
| Циклогексан | 1,9 | 1 |
| Дихлорэтан | 10 | 2,6 |
| Нитроэтан | 28 | 16,3 |
| Нитробензол | 36 | 120 |

Методом катионной
полимеризации в
промышленности получают
• бутилкаучук

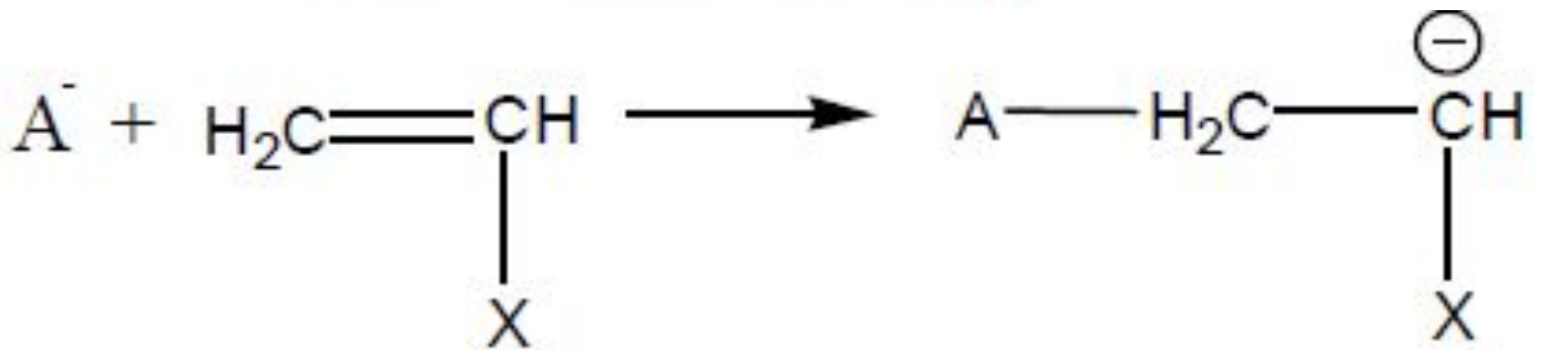
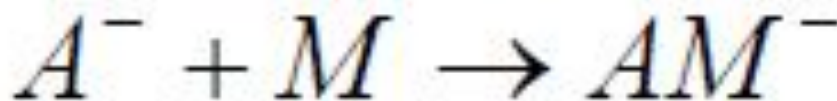


полиизобутилен



Анионная полимеризация

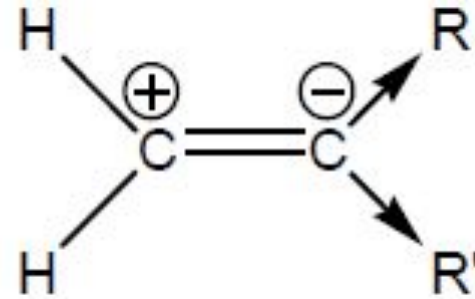
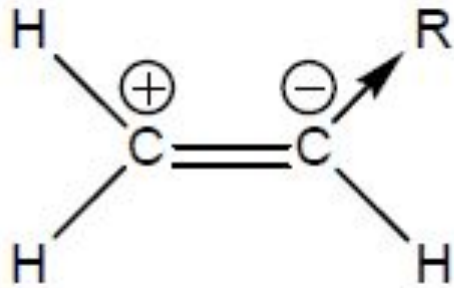
- **Анионной полимеризацией** называется процесс ионной полимеризации, в которой инициатором является анион



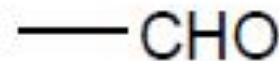
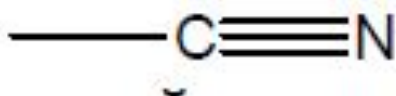
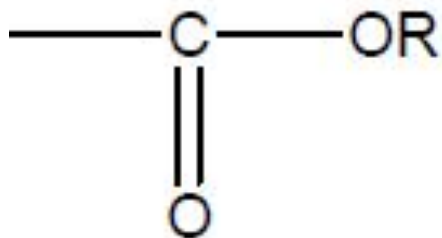
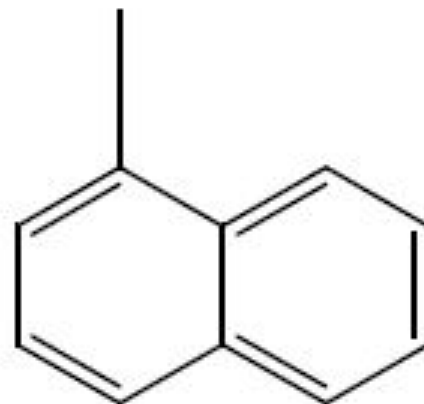
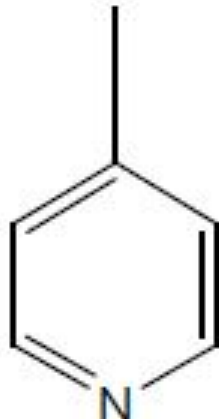
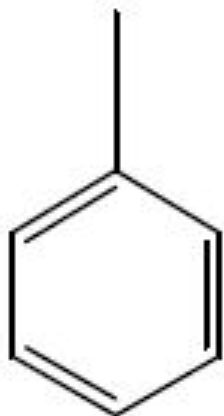
A^{-} - различные нуклеофилы (чаще всего - основания с различной силой).

Мономеры, вступающие в процесс анионной полимеризации

Это соединения с кратной связью, имеющие при ней электроноакцепторные заместители:

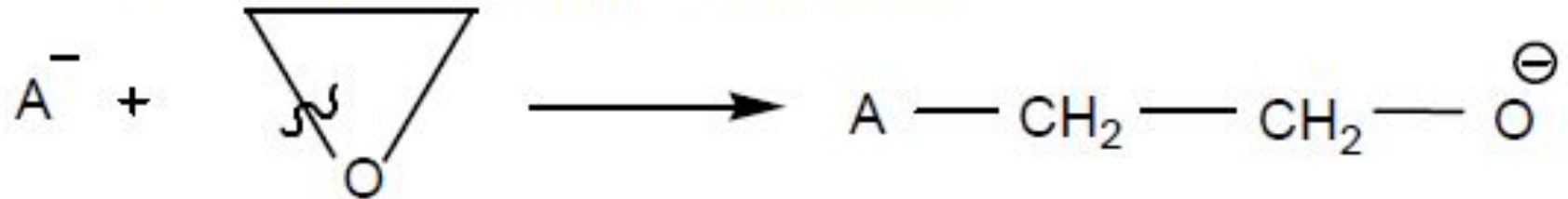


заместителями могут быть
различные группы:

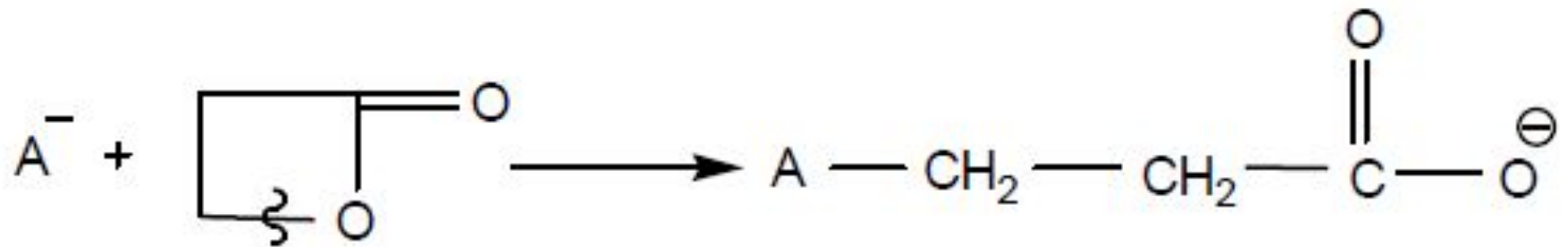


По анионному механизму полимеризуется также ряд циклических мономеров:

1. Циклические оксиды



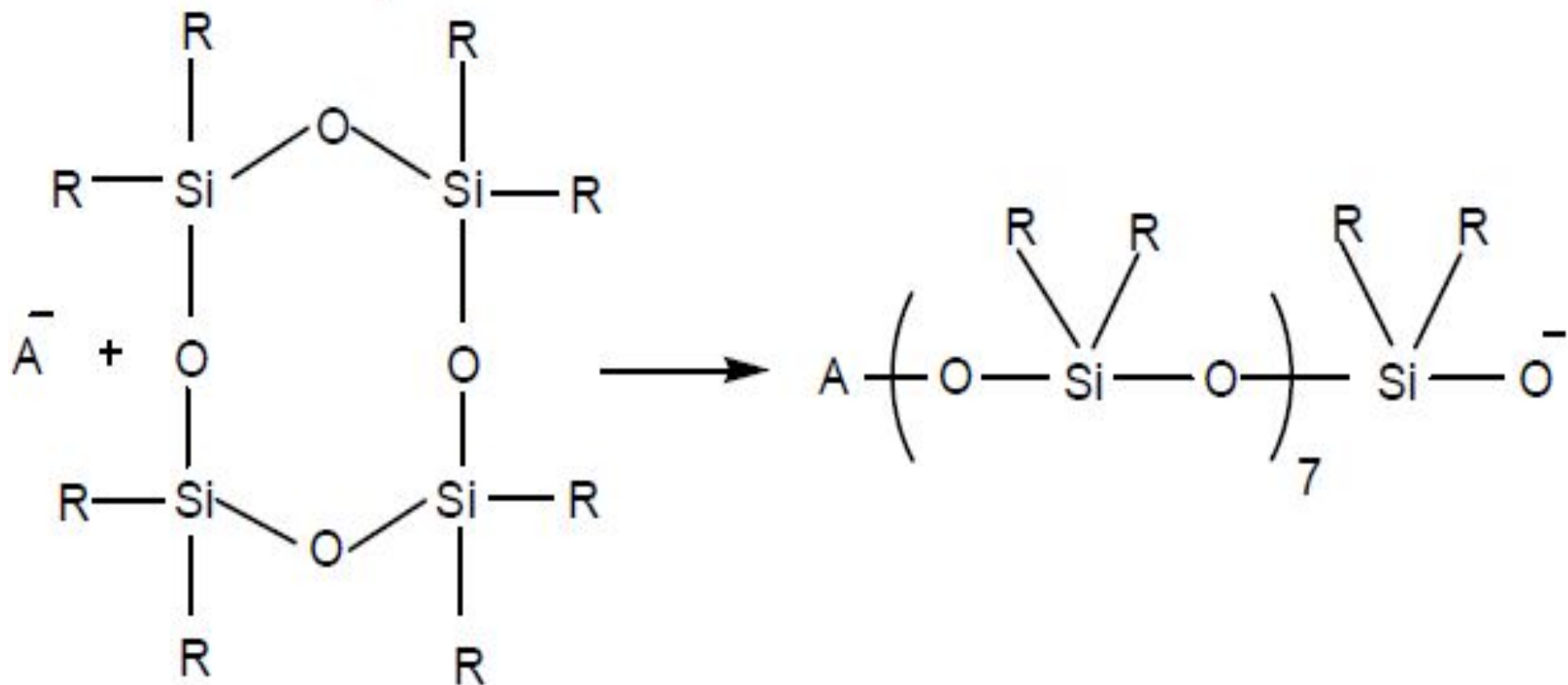
2. Лактоны



3. Лактамы



Циклосилоксаны



Инициаторы анионной полимеризации

- **1. Слабые основания:**

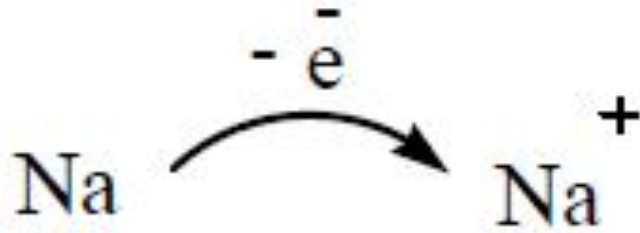


- **2. Основания средней силы:** к этой группе относятся соединения, имеющие карбоксильную группу, аминогруппу (-NH₂), спирты щелочных металлов, гидроксиды щелочных металлов.
- **2. Сильные основания** алкилы щелочных или щелочноземельных металлов.

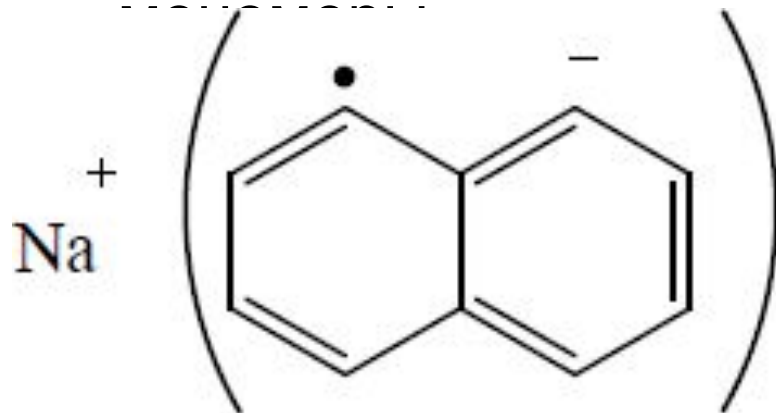


бутиллитий - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$

Возможно использовать в качестве возбудителей щелочные и щелочно-земельные металлы:



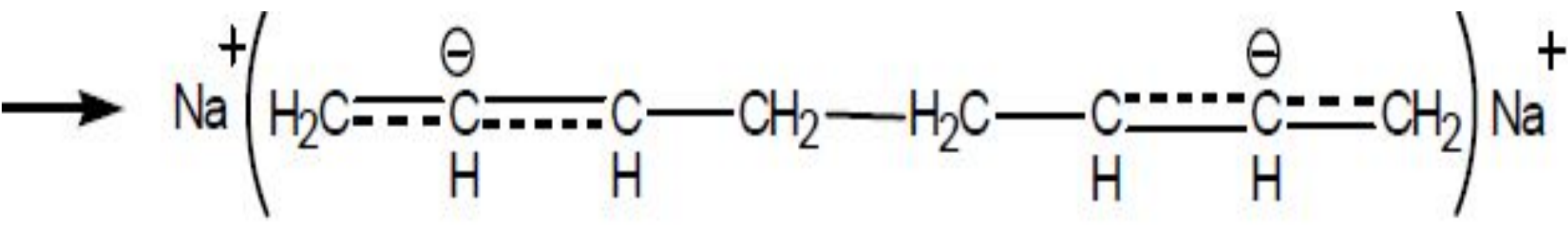
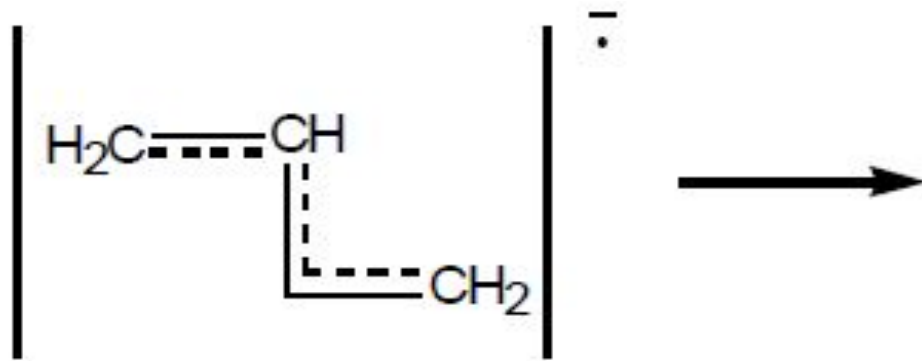
- В качестве акцептора электрона могут выступать аммиак, ароматические соединения, а также непосредственно



- Этот комплекс легко отдает электрон мономеру, давая соответствующий анион-радикал $\text{M}^{\cdot-}$, последние быстро рекомбинируют, образуя дианионы:



В случае бутадиена реакцию
 можно записать следующим
 образом:

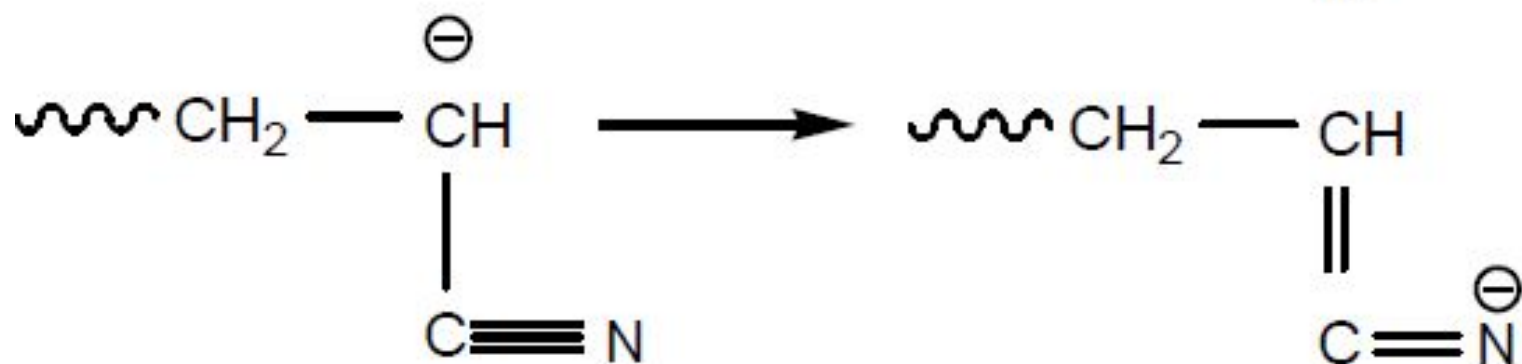
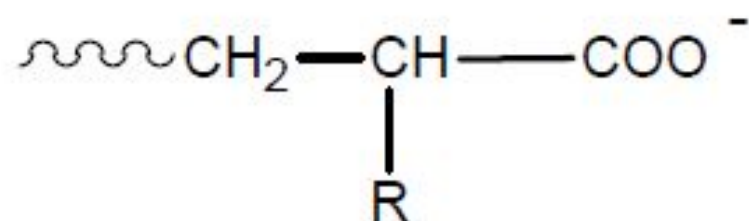
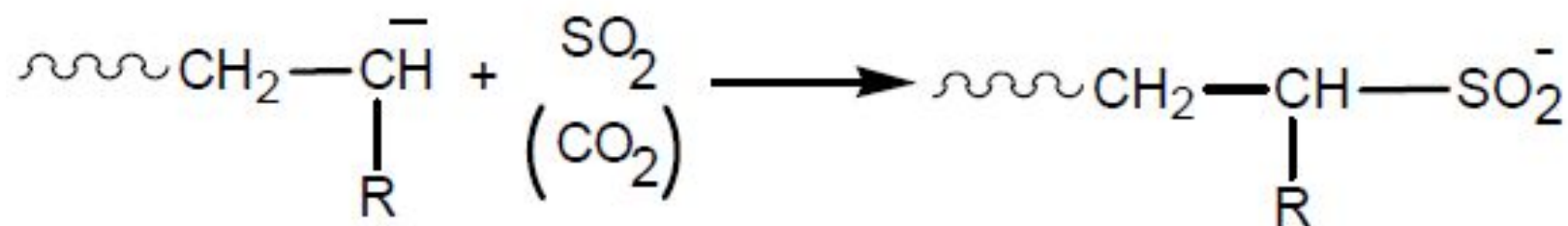
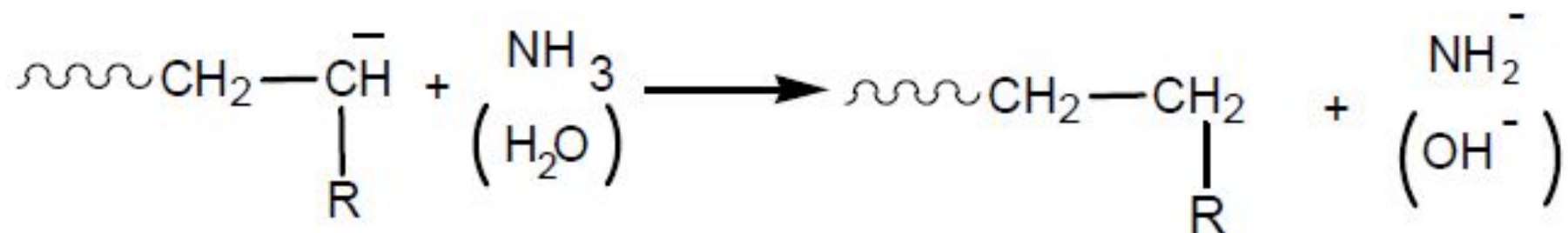


Реакция роста цепи

- Реакция роста цепи может протекать с участием всех форм существования активных центров
- (ассоциаты металлоорганических соединений (МОС) \leftrightarrow мономерная форма МОС \leftrightarrow контактные
- ионные пары \leftrightarrow сольватно-разделенные ионные пары \leftrightarrow свободные ионы).

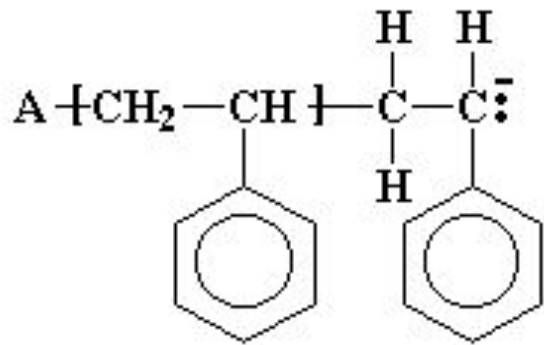
Реакция обрыв цепи

- Противоионами в анионной полимеризации являются химически стабильные катионы металлов. Поэтому характерные реакции обрыва и передачи цепи связаны с реакциями анионов
- роста цепи с какими-либо соединениями (растворителями, примесями, функциональными группами в мономере



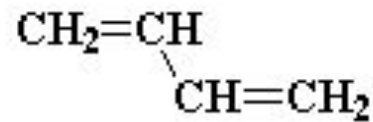
- **Особенности анионной полимеризации:**
- Наибольшую энергию активации имеет реакция обрыва, значит при низких температурах обрыва не будет
- В системе будет существовать макроанион, который называют "живой" цепью, т.к. этот макроанион может инициировать реакцию полимеризации другого мономера. Так получаю блок-сополимеры.
- Анионная полимеризация используется для получения полимеров узкого молекулярно-массового распределения (цепочки одной длины)

Макромолекула, которая не хотела умирать

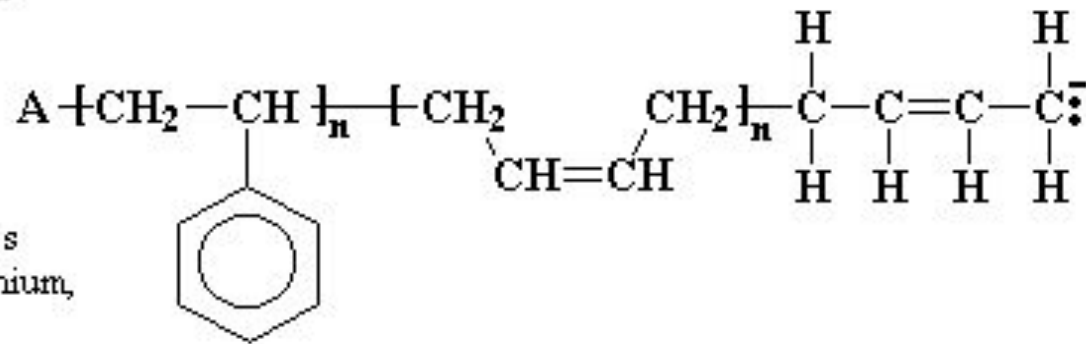


living polystyrene

+



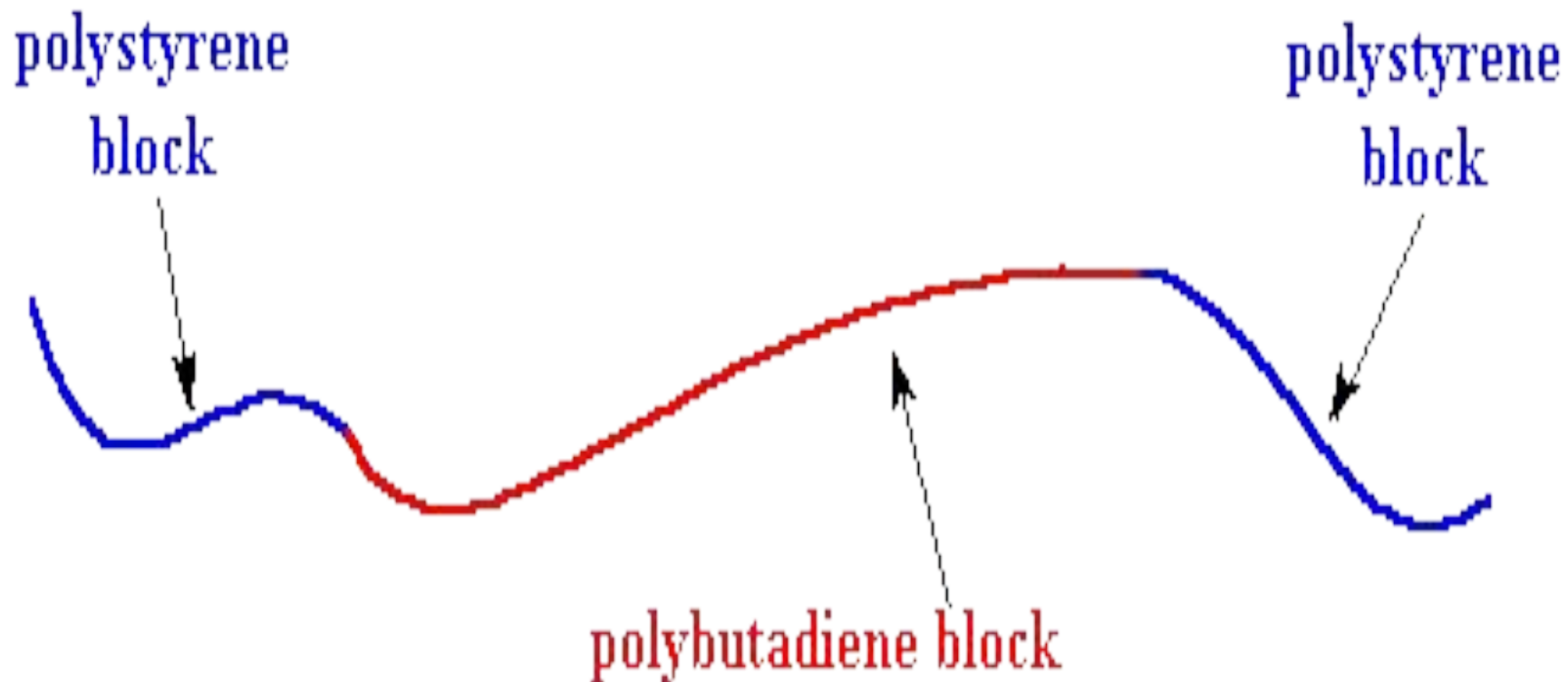
butadiene



Here *A* stands for the initiator fragment end group. Sometimes it's a butyl group from butyl lithium, sometimes it isn't.

living styrene-butadiene block copolymer

блок-сополимер: СБС термоэластопласт (ТЭП)



Polybutadiene blocks, joined together by polystyrene clusters. The polystyrene clusters act as crosslinks.

