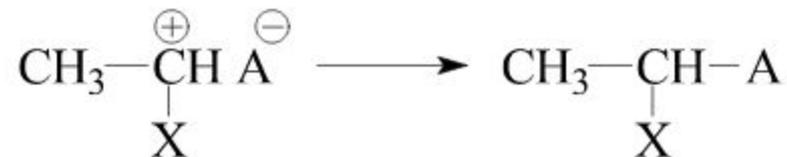


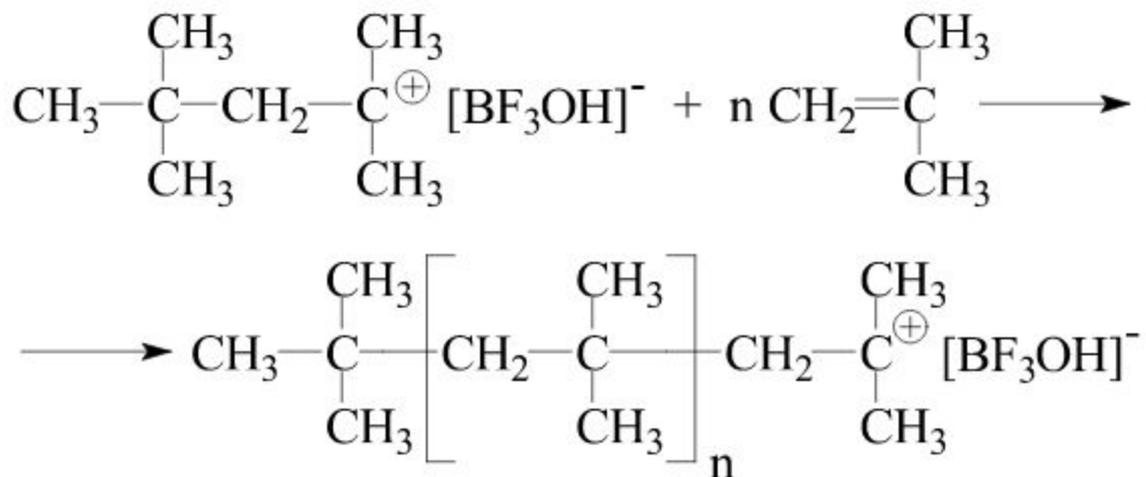
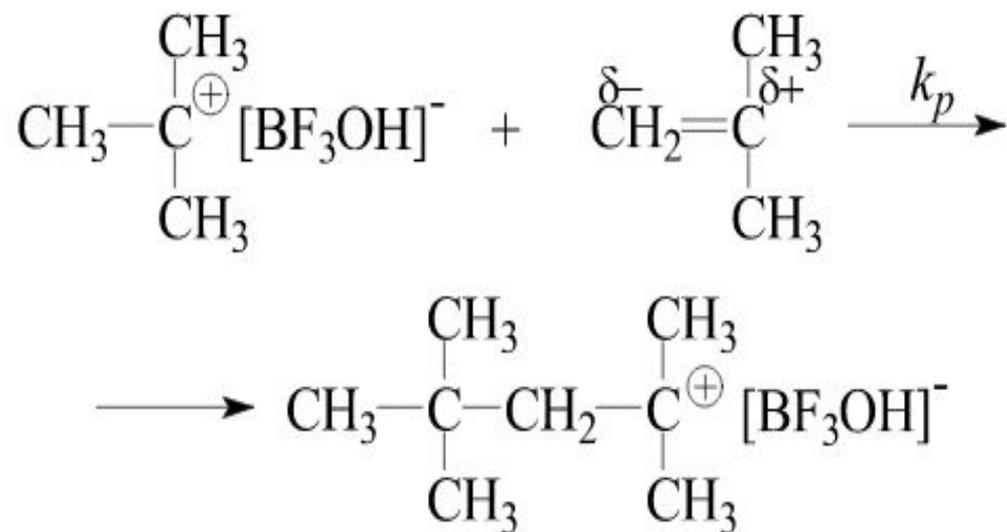
Механизм катионной полимеризации:

Катионная полимеризация – это процесс получения полимеров, при котором растущая цепь несет на себе положительный заряд, являясь катионом.

1. Протонные кислоты (хлорная, серная, фосфорная).

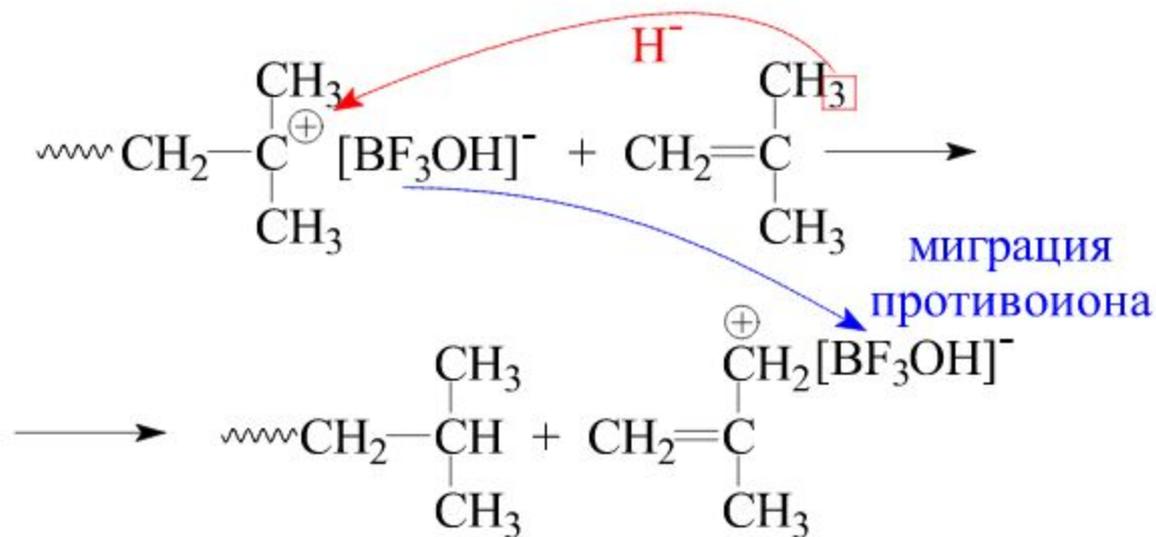
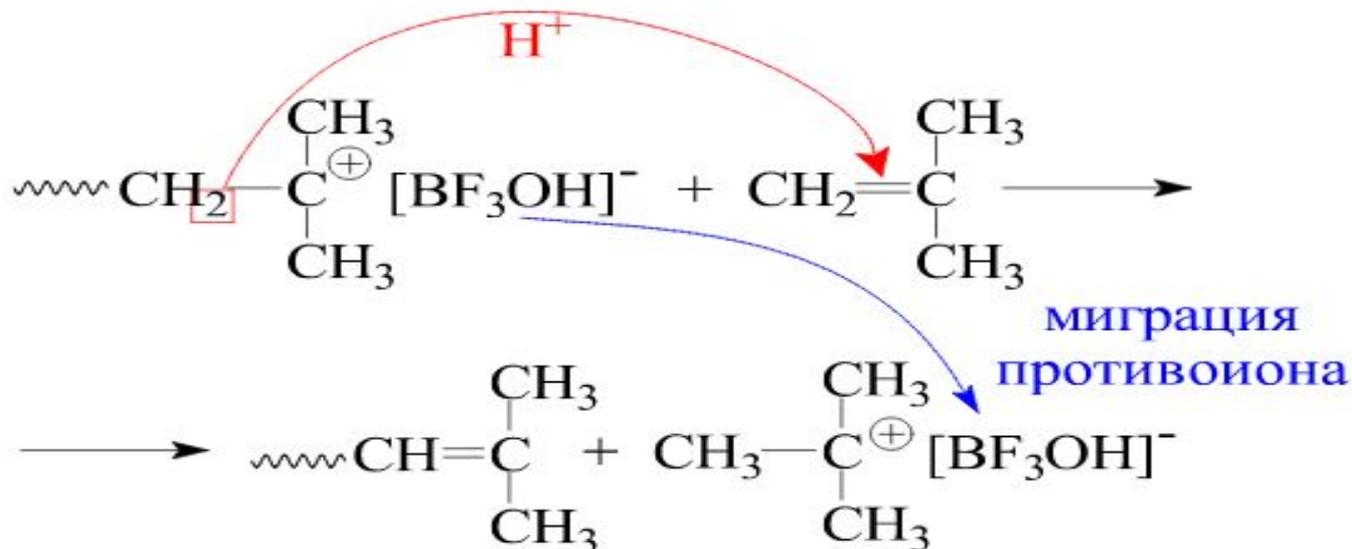


II. Рост цепи

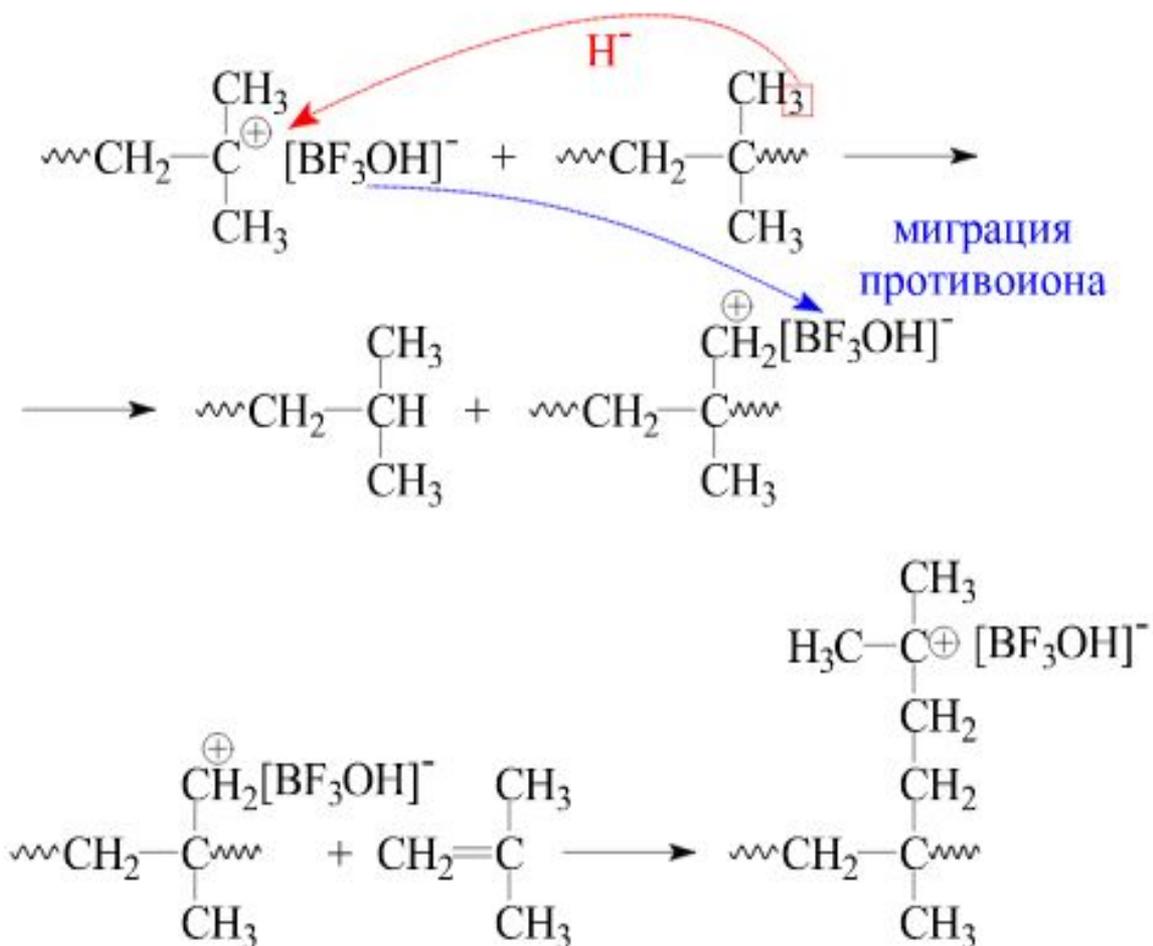


III. Обрыв цепи

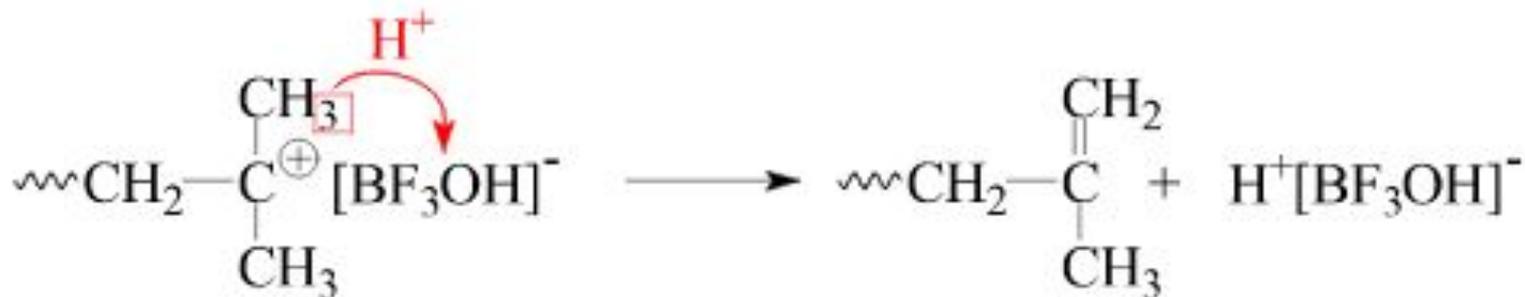
✓ **Передача цепи на мономер** – одна из наиболее частых реакций обрыва цепи при катионной полимеризации.



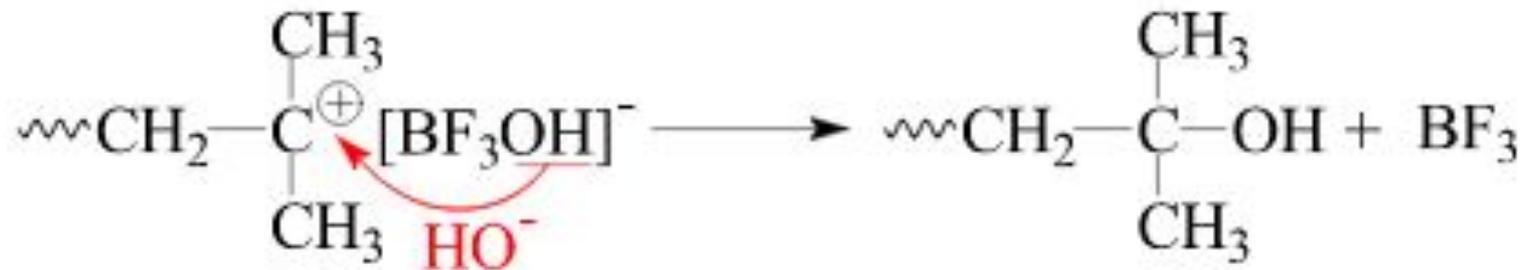
✓ **Передача цепи на полимер** приводит к получению разветвленных полимеров:



Произвольный обрыв или передача цепи на противоион



Не происходит обрыв кинетической цепи



Происходит обрыв кинетической цепи

Итак, отличительные особенности катионной полимеризации от радикальной заключаются в следующем:

- осуществляется с помощью катализаторов, ионизирующих мономер;
- развивается с высокой скоростью, которая ускоряется с понижением, а не с повышением температуры, так как в сравнении с радикальной, катионная полимеризация характеризуется низкой энергией активации (60 кДж/моль);
- обеспечивает получение относительно регулярных структур полимера, так как реакция роста цепи саморегулируется;
- сильно зависит от сокатализатора, примесей, диэлектрической проницаемости среды и других свойств растворителя;
- процесс является экзотермическим.

$$\bar{n} = \frac{V_p}{V_o} = \frac{k_p [HM^+ (KR)^-] [M]}{k_o [HM^+ (KR)^-]} = \frac{k_p [M]}{k_o} ,$$

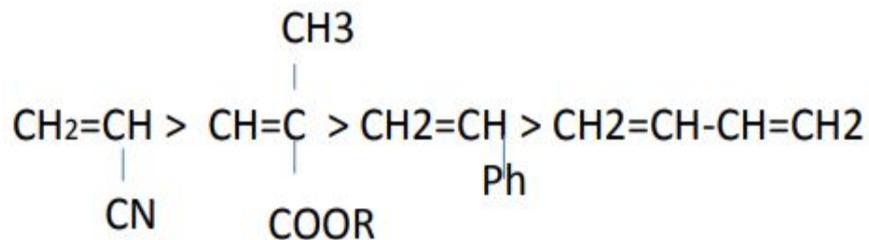
$$\bar{n} = k'' [M] .$$

Таким образом, Степень полимеризации катионной полимеризации не зависит от концентрации катализатора

Анионная полимеризация

Анионная полимеризация – это процесс получения полимеров, при котором растущая цепь представляет собой отрицательно заряженную частицу (анион).

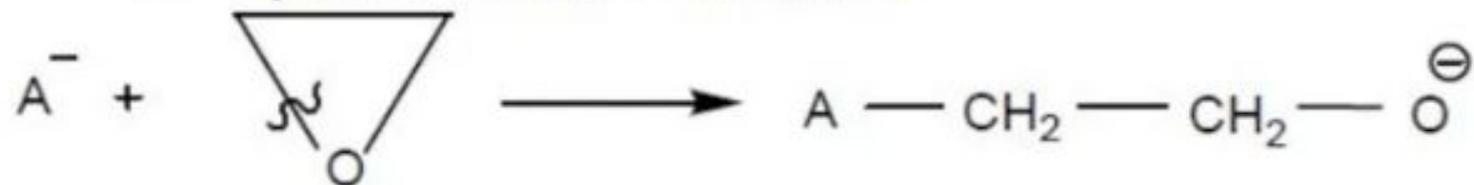
Мономеры, легко полимеризующиеся по анионному механизму - ненасыщенные соединения диенового и винилового ряда, содержащие электроноакцепторные заместители



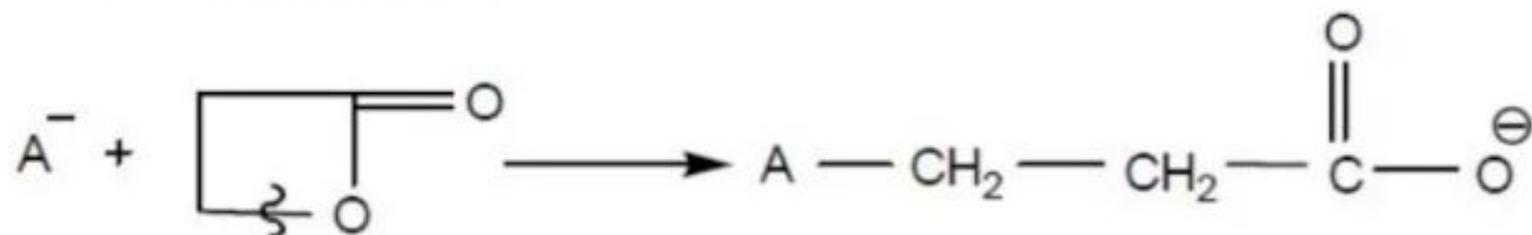
Катализаторы: вещества основного, электронодонорного характера (те, которые легко образуют катионы): щелочные металлы, их гидриды, амиды, органические соединения металлов I-III групп, органические основания.

По анионному механизму полимеризуется также ряд циклических мономеров:

1. Циклические оксиды



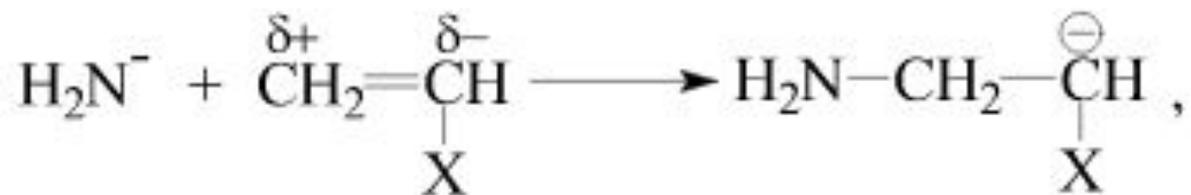
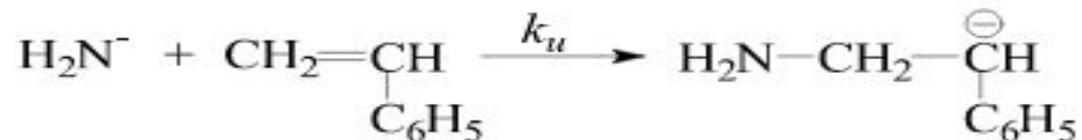
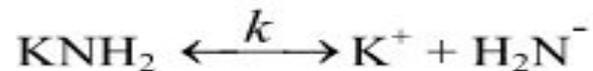
2. Лактоны



3. Лактамы



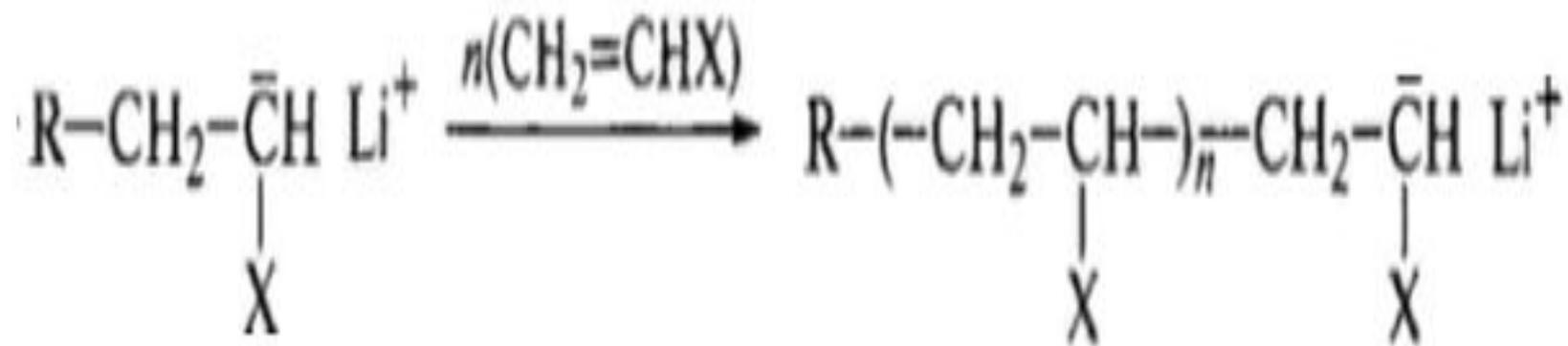
1. Инициирование



где X - электроноакцепторный заместитель .



2. Рост цепи

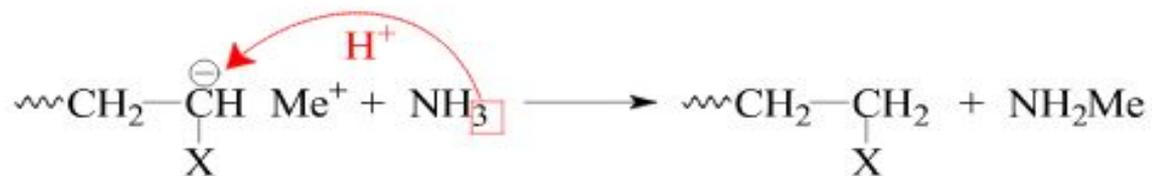


2) Передача цепи на противоион

В передаче участвует гидрид-ион α -метиленовой группы



3) Передача цепи на растворитель. Отрыв протона растущей цепью от растворителя протекает при использовании растворителя, способного отдавать протон (жидкий аммиак, толуол):



Передача цепи на полимер при анионной полимеризации практически не реализуется, поскольку образующиеся при этом анионы мало устойчивы; поэтому разветвленных полимеров при анионной полимеризации почти не получается.

Если перенос протона (или другой положительной частицы) от растворителя не имеет места, то такие полимерные анионы называются «живыми полимерами». «Живые полимеры» образуются при использовании растворителей (например, тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, диоксан), неспособных обрывать растущий ион в результате передачи цепи.

Добавка к «живым полимерам» по прошествии длительного времени новой порции мономера вызывает дальнейший рост цепи.