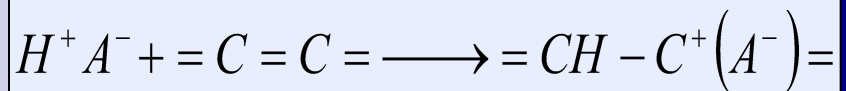
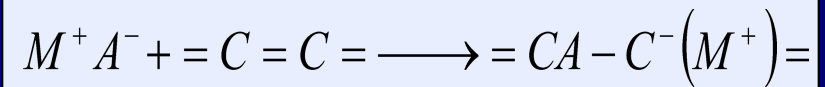


Ионная полимеризация

Катионная полимеризация



Анионная полимеризация



Ионно-координационная полимеризация

Способность мономеров к полимеризации

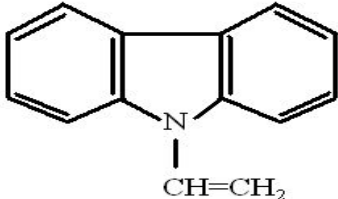
- Термодинамический фактор

$$\Delta G < 0$$

- Кинетический фактор

$$V_p \gg 0$$

Склонность мономеров к полимеризации

Мономер	Тип инициирования		
	Радикальный	Катионный	Анионный
Этилен $CH_2 = CH_2$	+	+	+
α -олефины $R - CH = CH_2$	-	-	-
1,1-диалкилолефины $R_2C = CH_2$	-	+	-
1,3-диены $CH_2 = CH - CH = CH - R$	+	+	+
Стирол, α -метилстирол $C_6H_5CH = CH_2$, $C_6H_5C(CH_3) = CH_2$	+	+	+
Галогенированные олефины $Hal - CH = CH_2$	+	-	-
Сложные виниловые эфиры $CH_2 = CHOCOR$	+	-	-
Простые виниловые эфиры $CH_2 = CHOR$	-	+	-
Альдегиды, кетоны $R - CH = O$, $R - C(O) - R'$	-	+	+
Акрилонитрил, метакрилонитрил $CH_2 = CH - CN$, $CH_2 = C(CH_3) - CN$	+	-	+
N-винилкарбазол 	+	+	-

Влияние заместителя на склонность к полимеризации

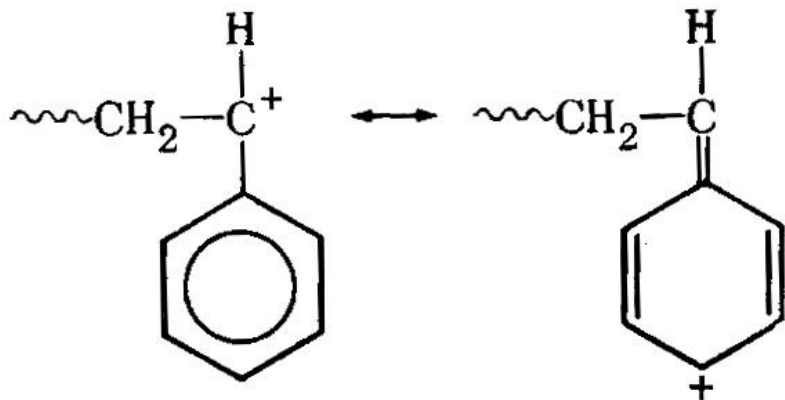
Электронодонорные заместители

($RO-$, $Alk-$, $RCH=CH-$, $Ph-$)

- увеличение электронной плотности



- стабилизация растущих катионов за счет резонанса



облегчают присоединение мономера
к частицам катионного типа

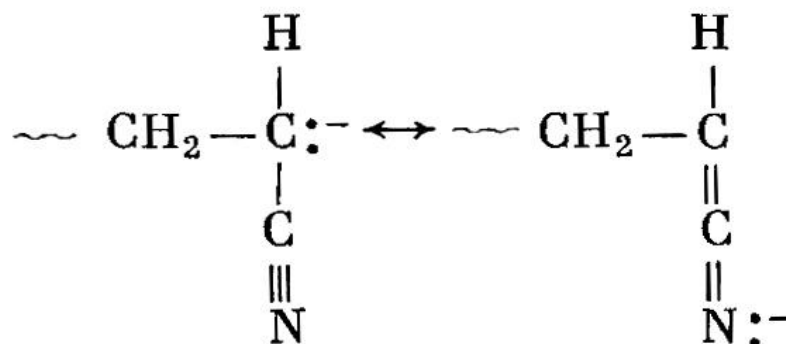
Электроноакцепторные заместители

($-CN$, $-CH=O$, $-C(R)=O$, $-COOR$)

- уменьшение электронной плотности

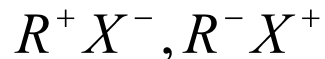


- стабилизация растущих анионов за счет резонанса



облегчают атаку двойной связи
анионными частицами

Активные центры ионной полимеризации



R – ведущий ион

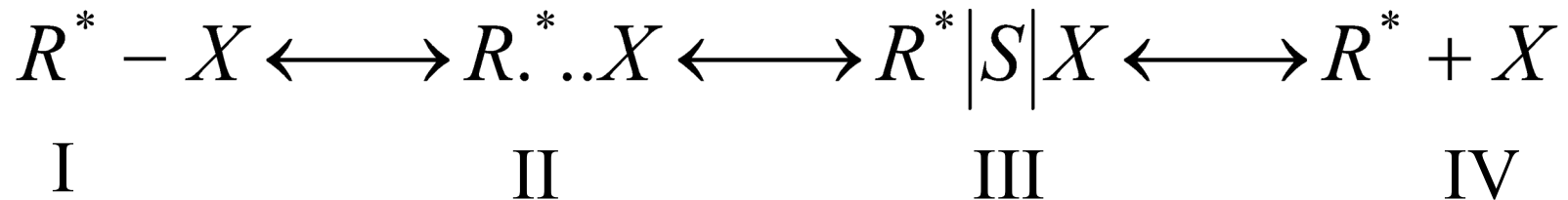
X - противоион

Важнейшие активные центры

Анионные: $R_3C^-, R_3C^{\delta-} - Mt^{\delta+}, RO^-, RO^{\delta-} - Mt^{\delta+}, NH_2^-, OH^-$

Катионные: $R_3C^+, RC^{\delta+} - Y^{\delta-}, R_3O^+, R_3O^{\delta+} - Y^{\delta-}, H^+$

Формы активных центров



I – исходный инициатор; ведущий ион и противоион ковалентно связаны друг с другом

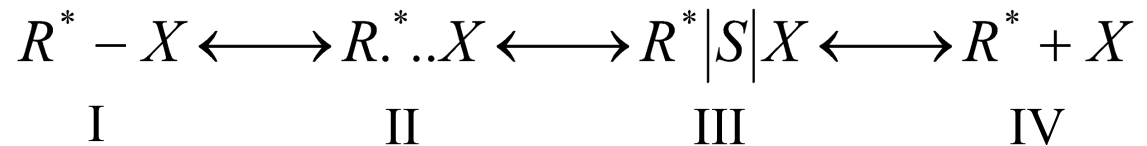
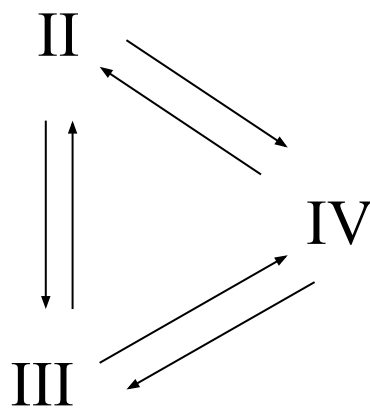
II – контактная ионная пара

III – сольватно разделенная ионная пара

IV – свободные ионы

Влияние условий полимеризации на скорость ионной полимеризации

- полярность среды



$$I \lll II \lll III < IV$$

Для слабополярных растворителей

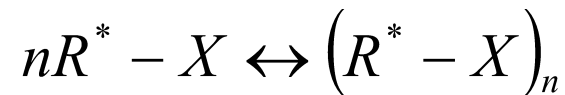


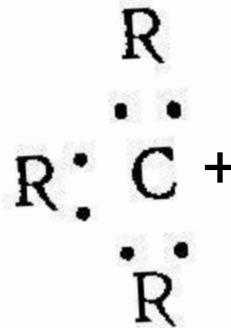
Таблица. Значение констант скорости роста цепи при полимеризации стирола в зависимости от вида активного центра.

Тип полимеризации	$T, ^\circ C$	$k_p, \text{ м}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$
Радикальная	20	0,035
Анионная		
Ионные пары	25	0,080
Свободные ионы	25	650
Катионная		
Ионные пары	25	0,017
Свободные ионы	15	3500

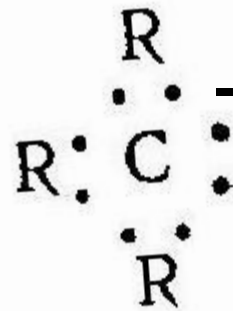
Влияние условий полимеризации на скорость ионной полимеризации

- Заряд ведущего иона

карбокатион



карбанион



Влияние условий полимеризации на скорость ионной полимеризации

- Температура

Энергия активации реакции ионной полимеризации

$$E_V = E_{ин} + E_p - E_o$$

Для катионной полимеризации E_V от -30 до +40 кДж/моль

Катионная полимеризация

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$, $=\text{C}=\text{O}$ и гетероциклы

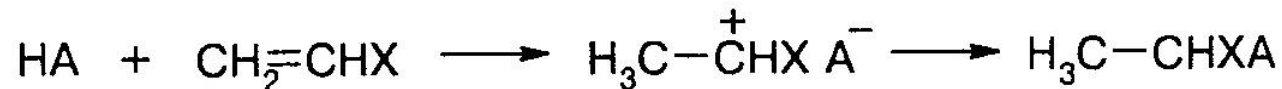
■ Основные закономерности и отличия от радикальной полимеризации

1. Молекулярная масса полимера снижается при наличии в реакционной среде небольших добавок воды и других ионизирующихся веществ и часто не зависит от концентрации мономера
2. Полимеризация значительно ускоряется при применении наряду с катализаторами небольших добавок воды, кислот и других доноров протонов (*сокатализаторы*);
3. На реакцию существенное влияние оказывает диэлектрическая постоянная среды
4. Энергия активации катионной полимеризации всегда меньше 63 кДж/моль, в случае радикальной полимеризации она часто превышает эту величину. Благодаря этому катионная полимеризация, как правило, протекает с очень большой скоростью.

Элементарные реакции катионной полимеризации

Инициирование

1. Инициирование протонными кислотами.



К наиболее употребляемым для инициирования относятся:



Способы инициирования катионной полимеризации

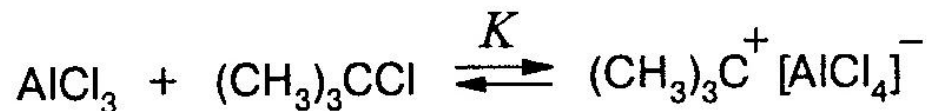
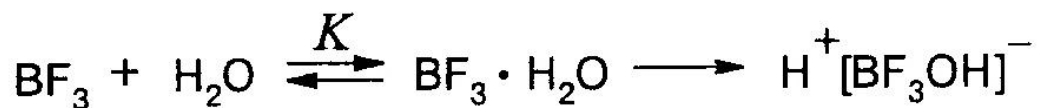
2. Инициирование кислотами Льюиса

кислоты Льюиса $\text{BF}_3, \text{FeCl}_3, \text{SnCl}_4, \text{TiCl}_4, \text{AlCl}_3, \text{AlR}_n\text{Cl}_m, \text{POCl}_3$

доноры протона $\text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{RCOOH}$

доноры карбокатиона $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$

Образование комплекса катализатор-сокатализатор



Способы инициирования катионной полимеризации

Влияние концентрации сокатализатора на скорость катионной полимеризации

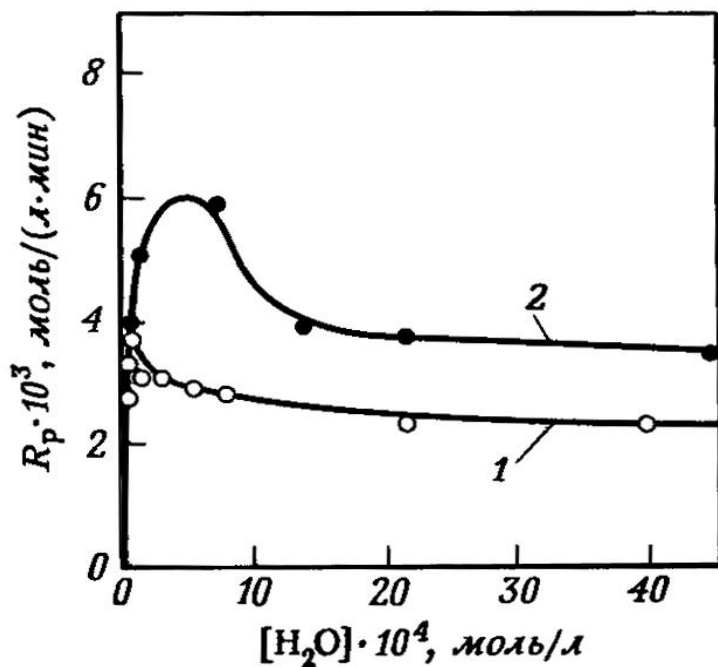
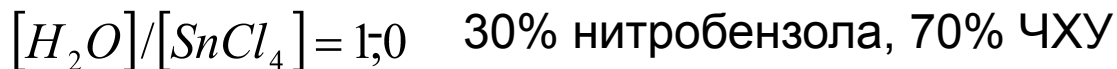
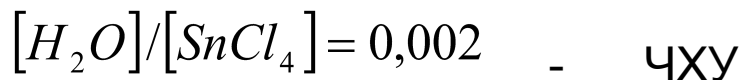


Рис. Влияние концентрации воды на скорость катализируемой полимеризации стирола в $SnCl_4$ CCl_4 при 25 С.

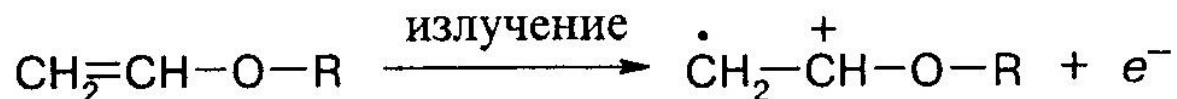
Концентрация катализатора, М:
1 – 0,08
2 – 0,12



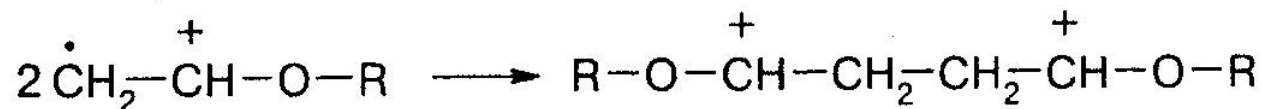
Способы иницирования катионной полимеризации

3. Иницирование ионизирующим излучением.

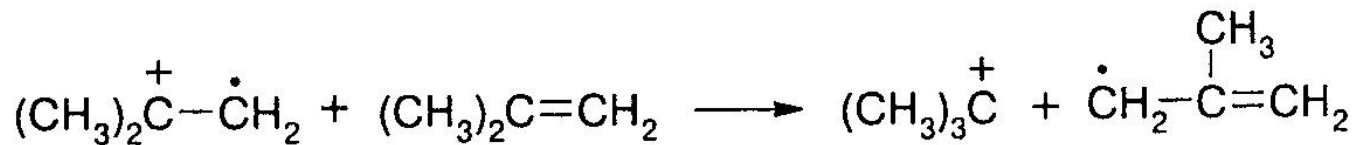
- Образование катион-радикалов под действием ионизирующего излучения



- Димеризация



- Реакция катион-радикала с мономером



Способы инициирования катионной полимеризации

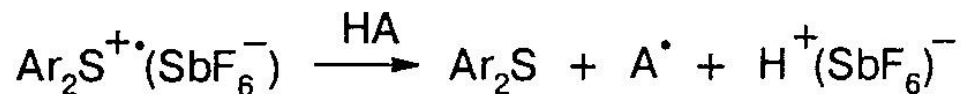
4. Фотоиницирование катионной полимеризации



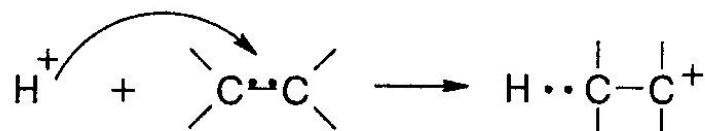
- Воздействие УФ-излучения



- Окислительно-восстановительная реакция с сокатализатором

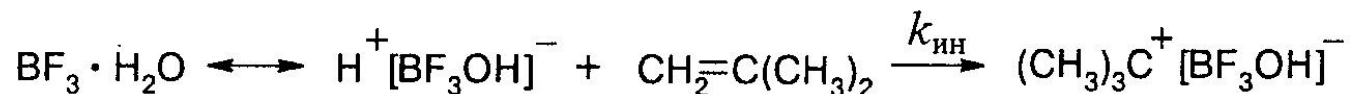


- Собственно инициирование катионной полимеризации

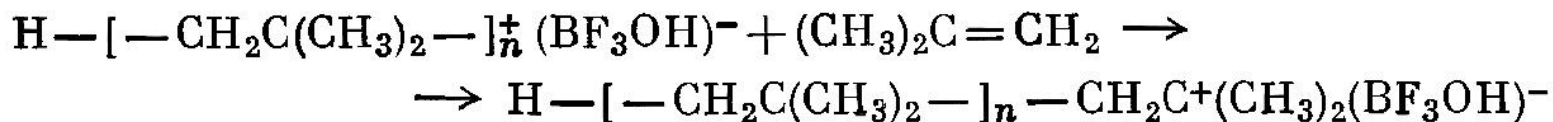
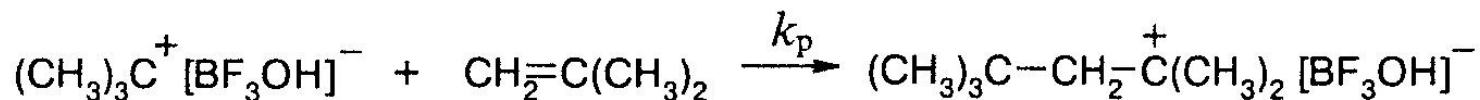


Элементарные реакции катионной полимеризации на примере изопрена

1. Инициирование



2. Рост цепи



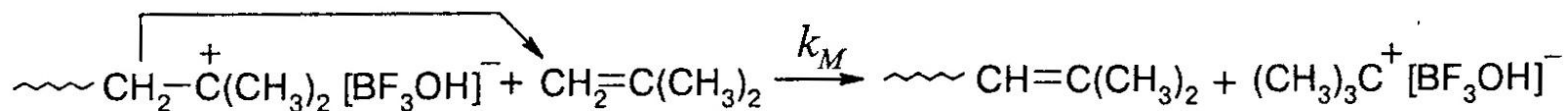
Значение константы скорости роста цепи при катионной полимеризации для различных мономеров

Мономер	Инициатор	Растворитель	$T, ^\circ C$	$k_p^+ \cdot 10^{-4}, л/(моль \cdot с)$
Изобутилен	ионизирующее излучение	в массе	0	15000
Стирол	ионизирующее излучение	в массе	15	350
n-Метоксистиро́л	ионизирующее излучение	в массе	0	300
	$(C_6H_5)_3 C^+ SbF_6^-$	CH_2Cl_2	10	36
N-винилкарбазол	$(C_6H_5)_3 C^+ SbCl_6^-$	CH_2Cl_2	20	60
Изопропилви- ниловый эфир	$(C_6H_5)_3 C^+ SbCl_6^-$ ионизирующее излучение	CH_2Cl_2	0	1,1
		CH_2Cl_2	0	8,6
Изопрен	ионизирующее излучение	в массе	0	0,2

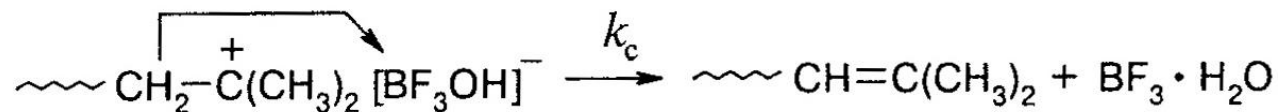
3. Передача и обрыв цепи

Реакции передачи цепи (без обрыва кинетической цепи).

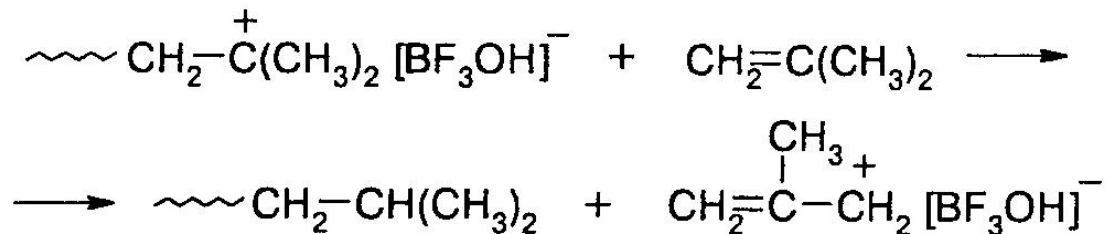
- бимолекулярная реакция передачи цепи на мономер



- спонтанная мономолекулярная реакция передачи цепи на противоионы



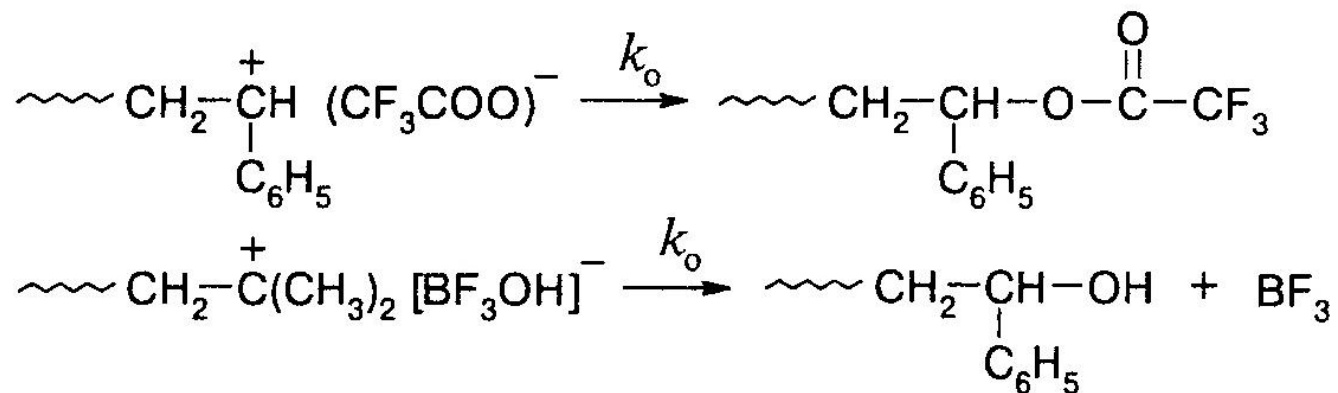
- путем переноса гидрид-иона от мономера к активному центру



3. Передача и обрыв цепи

Реакции обрыва кинетической цепи.

- присоединения противоиона или его фрагмента к карбокатиону



Скорость катионной полимеризации

Основные стадии	Уравнение процесса	Кинетическое уравнение
Инициирование :	$Cat + RH \xrightleftharpoons{K} H^+(CatR)^-$ $H^+(CatR)^- + M \xrightarrow{k_u} HM^+(CatR)^-$	$R_{И} = Kk_u [Cat] [RH] [M]$
Рост цепи:	$HM_n^+(CatR)^- + M \xrightarrow{k_p} HM_{n+1}^+(CatR)^-$	$R_p = k_p [HM^+(CatR)^-] [M]$
Обрыв цепи:	$HM_n^+(CatR)^- \xrightarrow{k_o} M_{n+1} + H^+(CatR)^-$	$R_o = k_o [HM^+(CatR)^-]$

Основное кинетическое уравнение и степень полимеризации

- для мономолекулярного обрыва

$$[HM^+(CatR)^-] = \frac{Kk_u[Cat][RH][M]}{k_o}$$

из условия стационарности

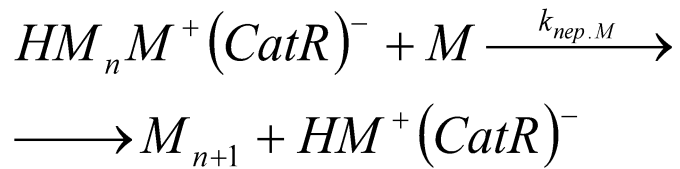
Основное кинетическое уравнение

$$V = R_p = \frac{Kk_u k_p [Cat][RH][M]^2}{k_o}$$

Степень полимеризации

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_o} = \frac{k_p[M]}{k_o}$$

- Передача цепи на мономер



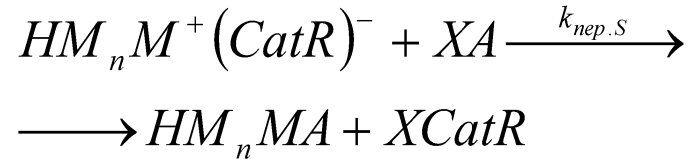
Основное кинетическое уравнение

$$V = R_p = \frac{Kk_u k_p [Cat] [RH] [M]}{k_{nep.M}}$$

Степень полимеризации

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_{nep.M}} = \frac{1}{C_M}$$

- Передача цепи на агент передачи S



Основное кинетическое уравнение

$$V = R_p = \frac{Kk_u k_p [Cat] [RH] [M]^2}{k_{nep.S} [XA]}$$

Степень полимеризации

$$\bar{X}_n = \frac{k_p [M]}{k_{nep.S} [XA]} = \frac{[M]}{C_S [XA]}$$

Молекулярно-массовое распределение

$$\frac{1}{n} = \frac{k_{пер}}{k_p} + \frac{k_o}{k_p [M]}$$

Если $k_{пер} \gg k_o$, то $n \neq f([M])$

Если $k_{пер} \ll k_o$, то $n \sim [M]$

Сравнение скоростей радикальной и ионной полимеризаций

Основные кинетические параметры катализируемой серной кислотой полимеризации стирола в дихлорэтано при 25 С

Параметр	Значение
$[H_2SO_4], M$	$\sim 10^{-3}$
$k_p, л/(моль \cdot с)$	7,6
$k_{пер.М}, л/(моль \cdot с)$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
$k_o(самопроизв.), с^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
$k_o(комбинация.), с^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$

Радикальная

$$k_p / k_o^{0,5}$$

равно $\sim 10^{-2}$

Катионная

$$k_p / k_o$$

равно $\sim 10^2$