

Химия и физика полимеров

основной курс

Синтез полимеров

Ионная полимеризация



Ионная полимеризация

основные положения

1. Протекает по цепному механизму;
2. Иницируется соединениями, способными в углеводородной среде образовывать свободные ионы или ионные пары; характеризуется гетеролитическим разрывом связей.
3. Реагируя с молекулой M ионы инициатора переводят ее в состояние ПАЦ - положительного (при катионной) или отрицательного (при анионной). Первоначальный ион последовательно присоединяет молекулы M вплоть до образования макроиона.
4. Инициатор не только участвует в иницировании, но и влияет на реакции роста и обрыва цепи, участвует в реакциях переноса активного центра.

Ионная полимеризация

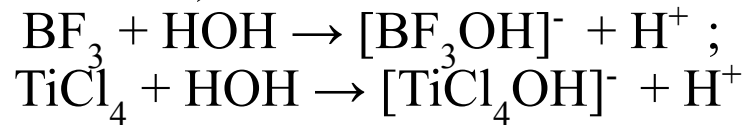
Отличия от свободнорадикальной:

1. Процесс сильно зависит от полярности и сольватирующей способности среды. В высокополярных растворителях облегчается ионизация молекул мономеров, образование свободных ионов и ионных пар - снижается $E_{\text{акт}}$ стадии **I**; но увеличивается $E_{\text{акт}}$ стадии **O**, т.к. из макроиона должна образоваться нейтральная молекула – образуются полимеры с высокой ММ и узким ММР.
2. $E_{\text{акт}}$ стадии **P** ниже, чем в радикальной, поэтому процесс идет с очень высокой скоростью при низких температурах, часто отрицательных. Температурный коэффициент реакции – отрицательный, т.е. с понижением температуры скорость реакции растет.
3. Образуются полимеры регулярного и стереорегулярного строения.
4. Для ряда полимеров свойственно отсутствие реакций передачи и обрыва цепи. Образуются «живущие полимеры», в которых макромолекулы после завершения полимеризации сохраняют активные центры в течение длительного времени; при добавлении дополнительного количества мономера способны к дальнейшему росту цепи.

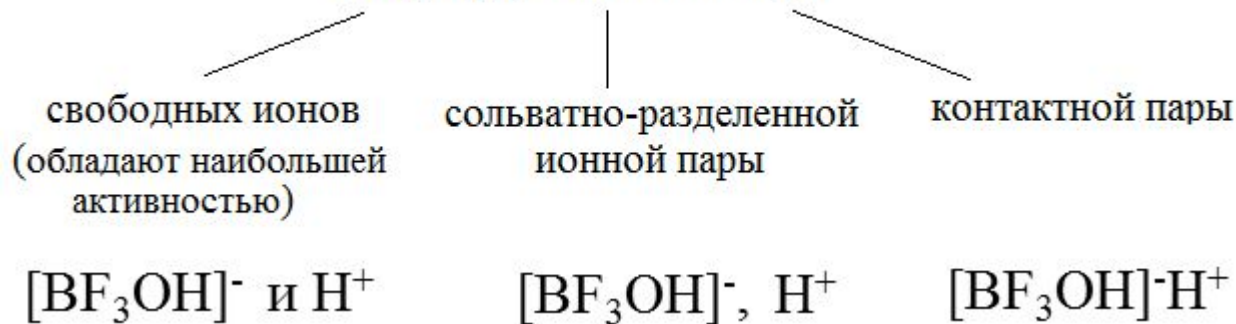
Катионная полимеризация

Инициаторы – вещества кислого характера:

- *сильные протонные кислоты* (H_2SO_4 , CF_3COOH);
- *апротонные кислоты* (BF_3 , TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 и др.), которые в присутствии сокатализаторов (H_2O , HCl) становятся донорами протона (т.е. обладают свойствами сильной кислоты):



Могут существовать в виде:

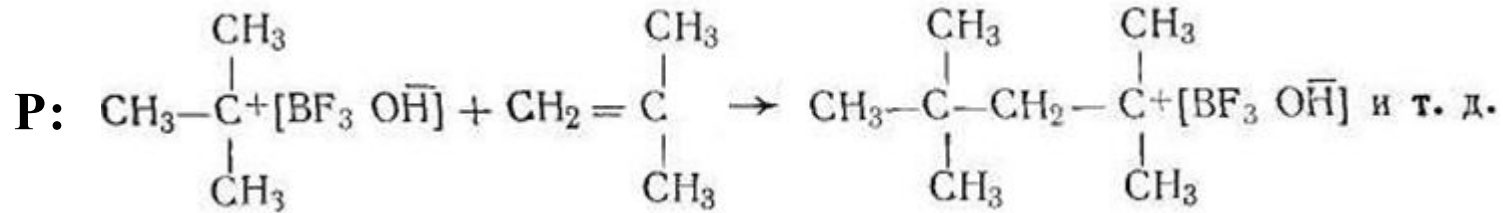
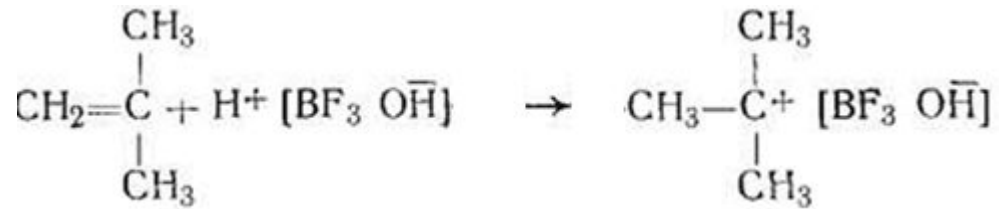
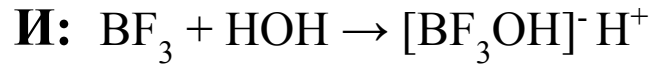


- *некоторые органические соединения*, способные диссоциировать с образованием карбокатиона.

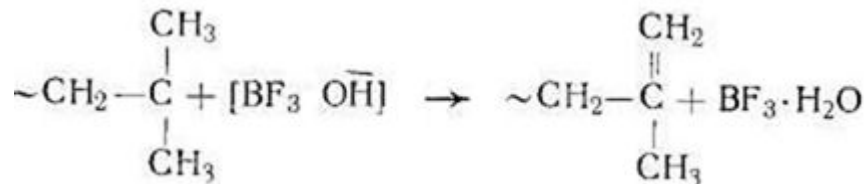
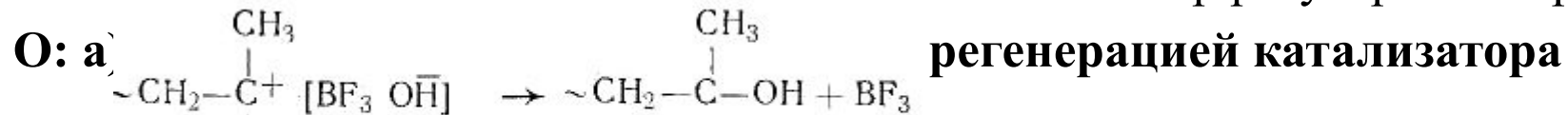
По катионному механизму полимеризуются производные этилена, содержащие электронодонорные заместители (изобутилен), карбонильные, гетероциклические мономеры.

Катионная полимеризация

Полимеризация изобутилена.

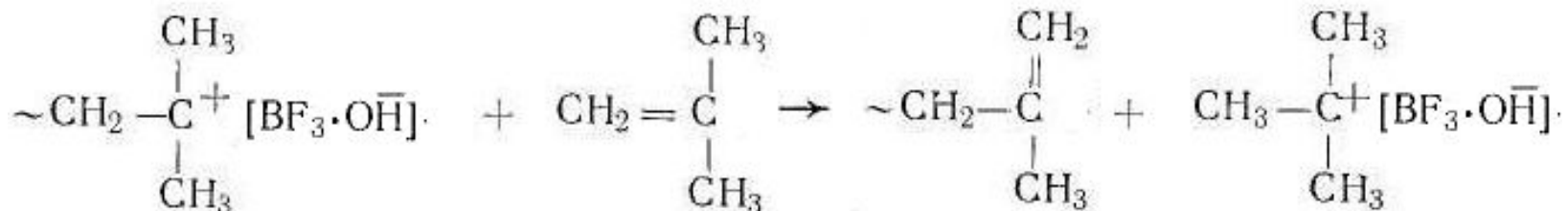


образуется полимер регулярного строения



Анионная полимеризация

б) передача цепи на мономер



Реакции обрыва цепи в высокополярных растворителях имеют более высокую энергию активации; образуются полимеры с более высокой ММ.

Анионная полимеризация.

Инициаторы - вещества основного характера:

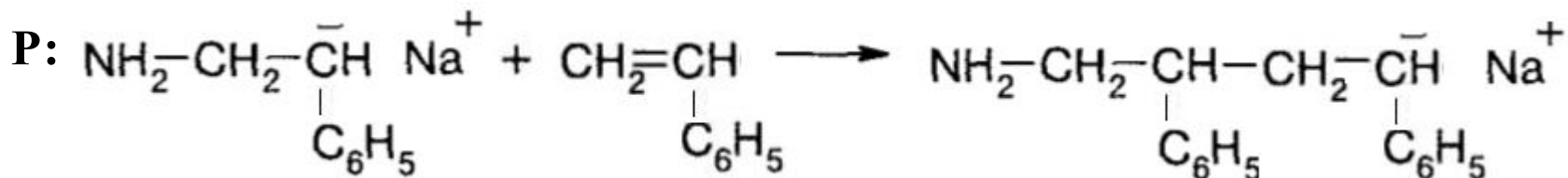
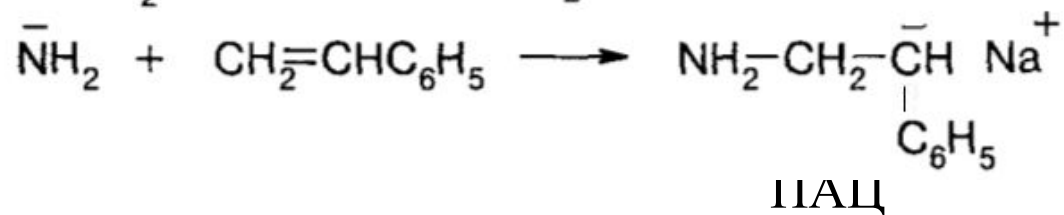
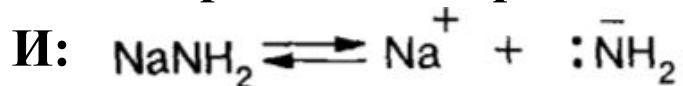
- *щелочные металлы (Na, Li, K, Cs);*
- *гидриды, амиды щелочных металлов;*
- *металлорганические соединения (C₄H₉Li).*

По анионному механизму полимеризуются мономеры с электроноакцепторными заместителями (акрилонитрил, метилметакрилат), а также диеновые мономеры.

Инициирование может происходить по разным схемам в зависимости от типа катализатора, природы мономера и свойств среды.

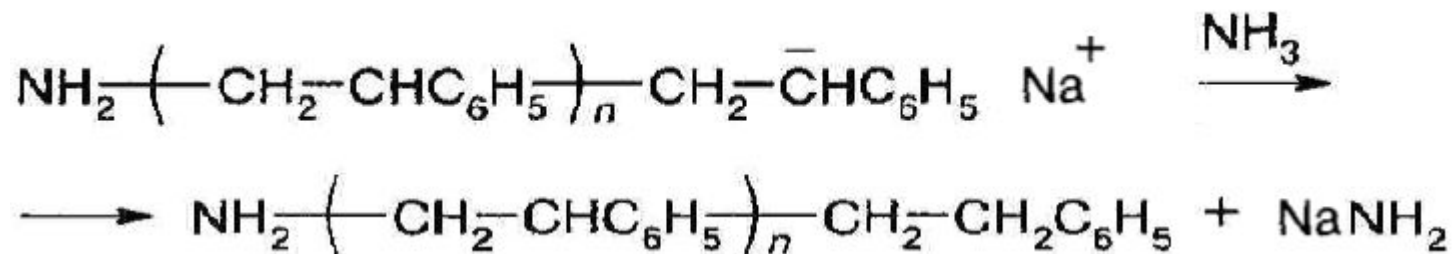
Анионная полимеризация

Полимеризация стирола в среде жидкого аммиака.



образуется полимер регулярного строения

О: передача цепи на растворитель

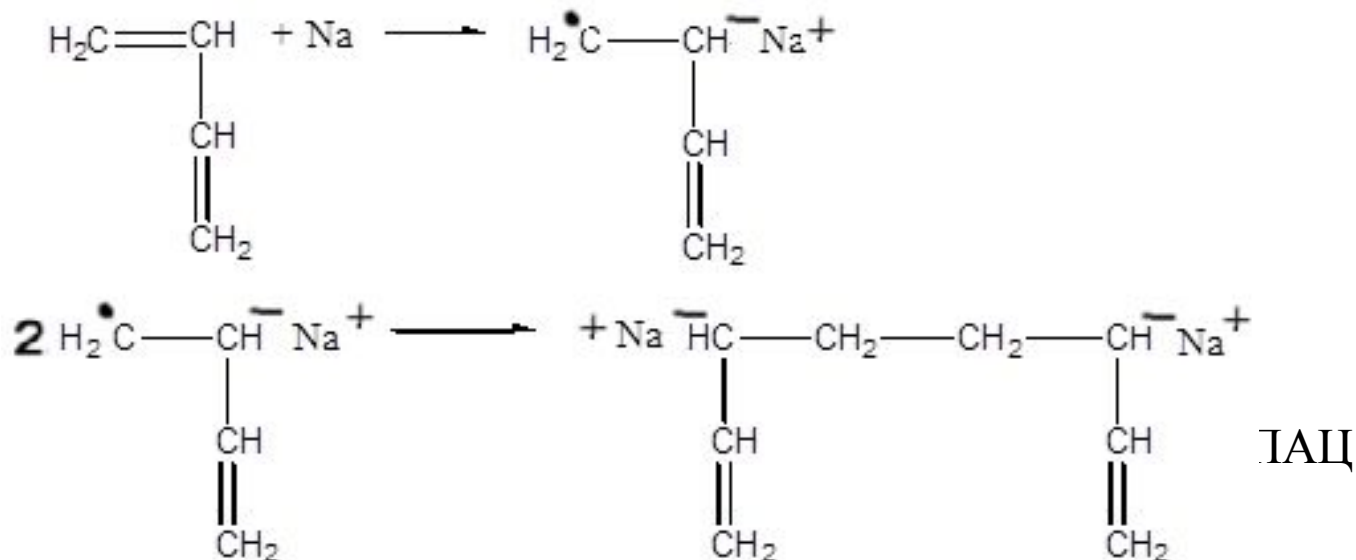
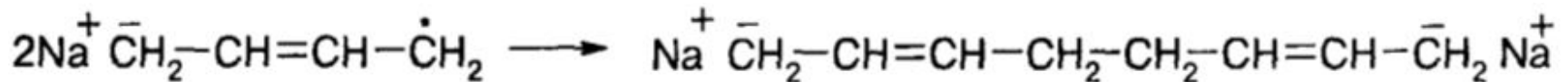
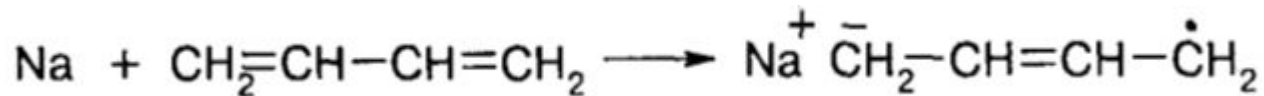


Анионная полимеризация

Полимеризация бутадиена (1932 г. С.В. Лебедев).

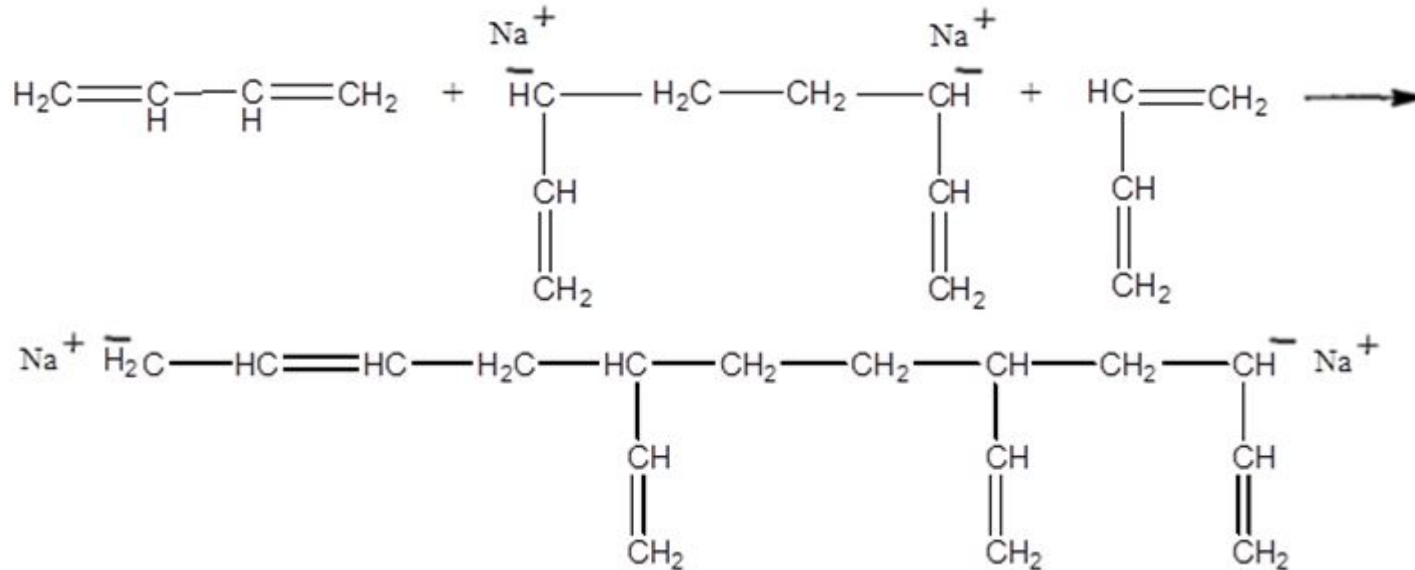
Инициатор – металлический натрий; первоначально образуются ион-радикалы, последующее взаимодействие двух ион-радикалов приводит к образованию бианиона (ПАЦ).

И:



Анионная полимеризация

Р:



звенья структуры 1,2 и 1,4 по цепи располагаются беспорядочно; содержание звеньев 1,2 около 70 %. Концевые группы сохраняют свою активность вплоть до полного исчерпания мономера (высокая ММ и узкое ММР); “живые” молекулы – полимеризация продолжается с добавлением новой порции того же или другого мономера.

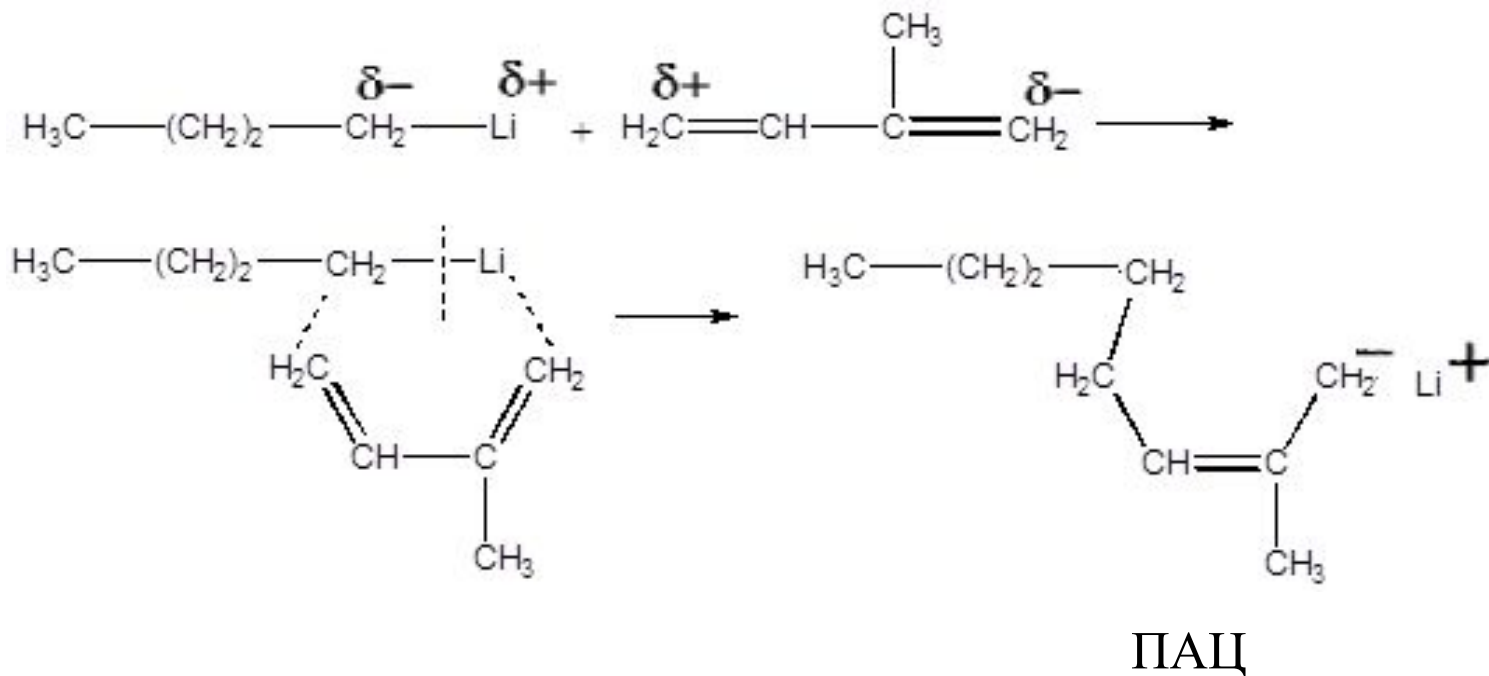
О: с течением времени дезактивация за счет перенос гидрид-аниона с конца макроаниона



Анионная полимеризация

Полимеризация изопрена.

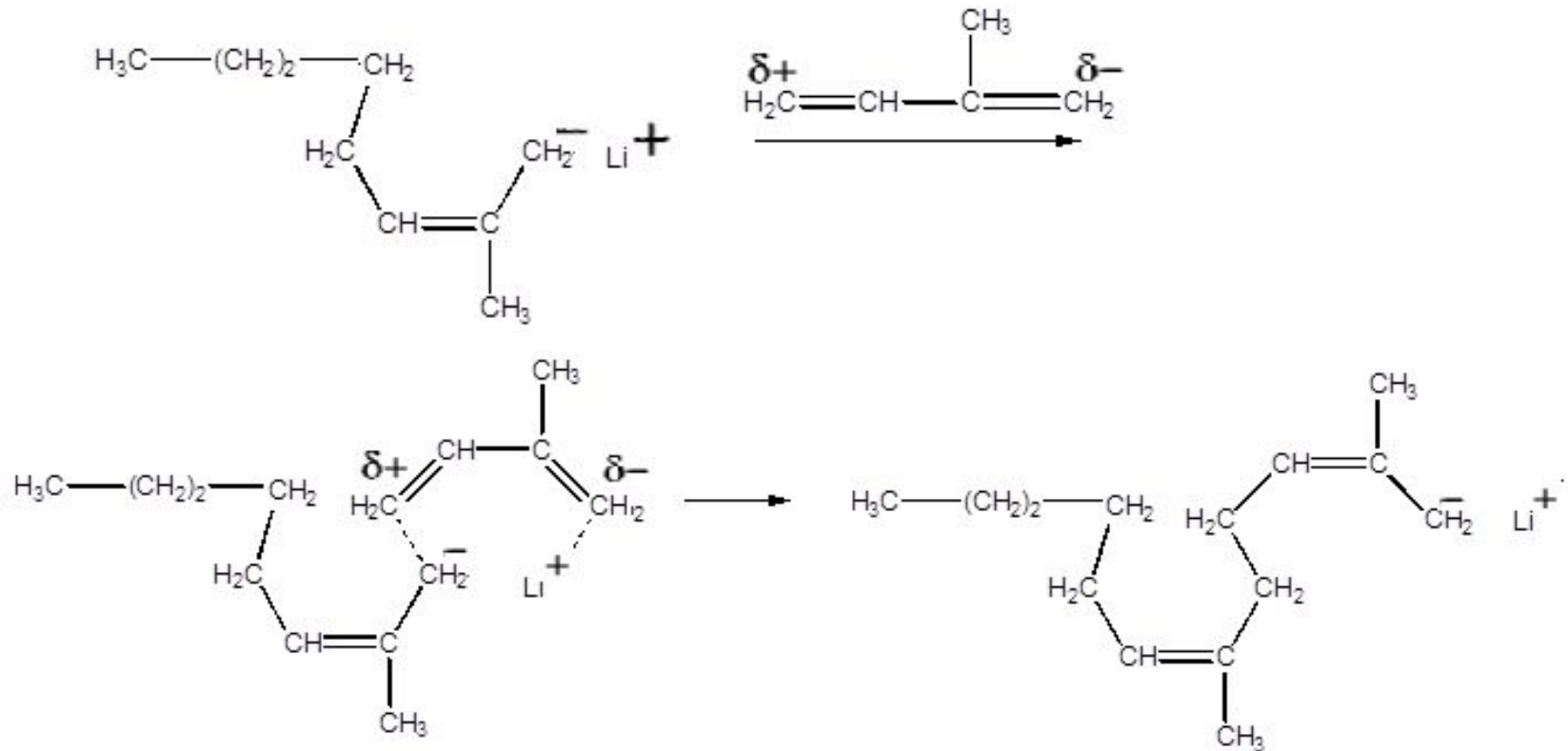
И: при образовании ПАЦ сначала молекула мономера ориентируется относительно молекулы инициатора с образованием промежуточного шестичленного комплекса



Первоначальный активный центр представляет собой анион в поле которого удерживается катион лития.

Анионная полимеризация

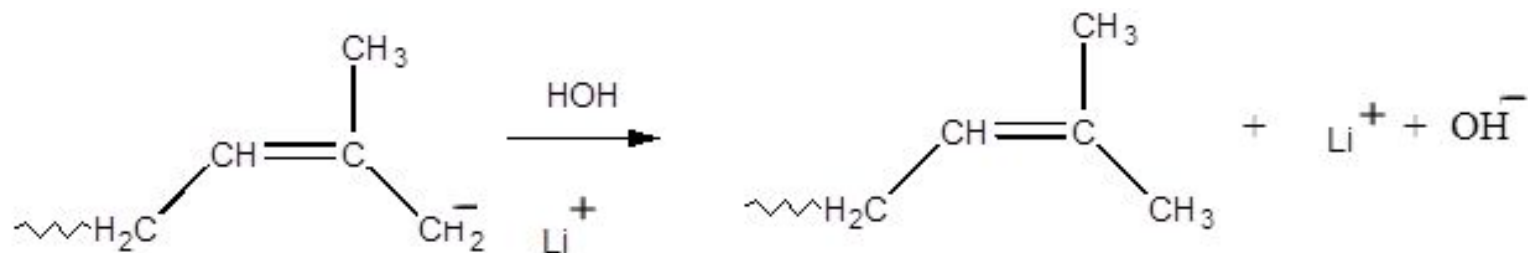
Р:



Благодаря образованию шестичленного комплекса реализуется только 1,4 присоединение, а двойные связи имеют *цис*-конфигурацию; образуется полимер стереорегулярного строения. При использовании алкилов натрия, калия координирующее действие уменьшается в связи с уменьшением способности к образованию шестичленного комплекса. Наиболее предпочтительно использование неполярных растворителей, так как сольватация алкила металла препятствует координации.

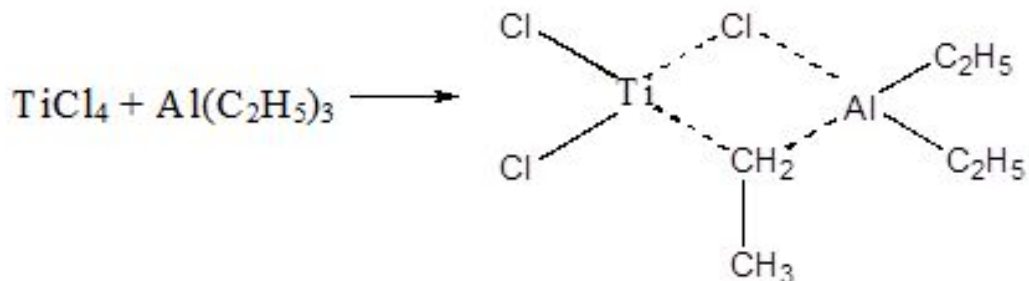
Анионная полимеризация

О: осуществляется за счет примесей полярного характера



Ионно-координационная полимеризация.

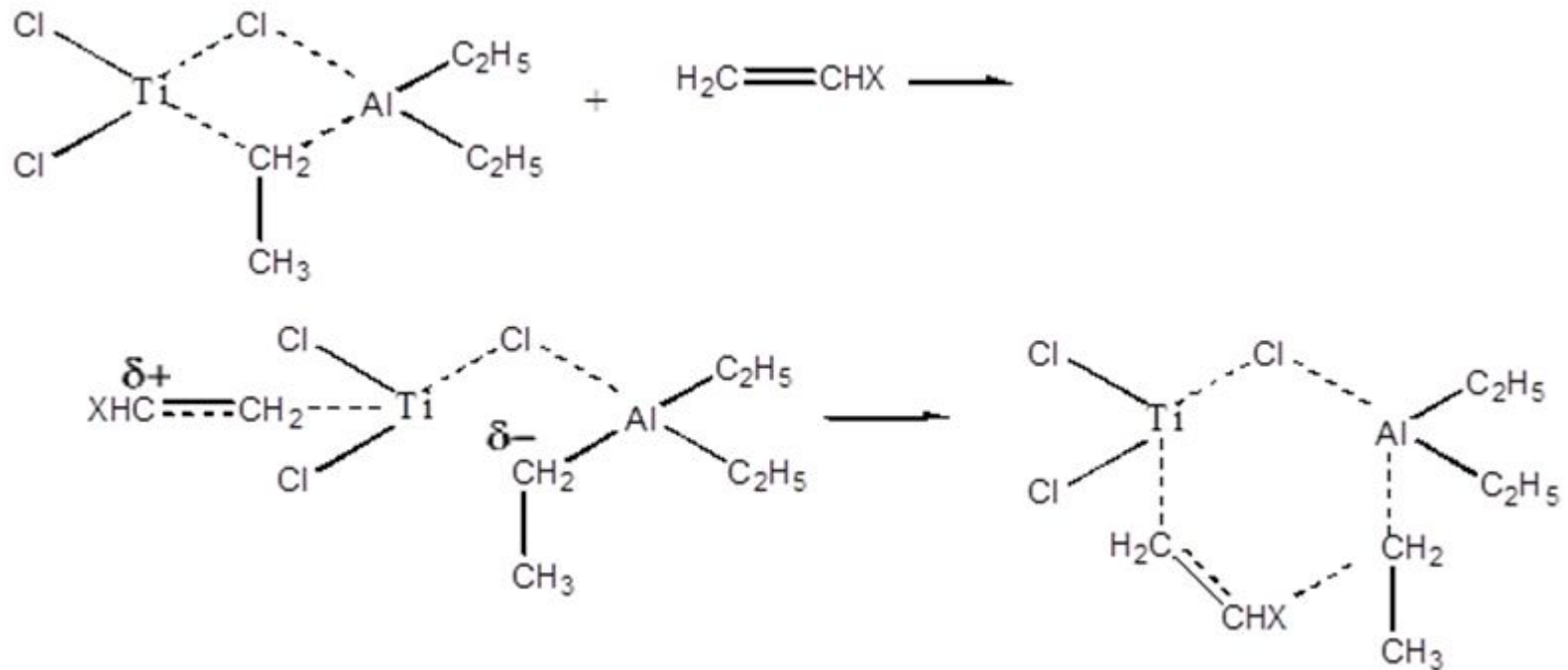
Отличительная особенность – образование координационных комплексов катализатор-мономер, которое предшествует гетеролитическому разрыву связи в мономере в каждом акте присоединения. В качестве катализаторов в промышленности чаще всего используют катализаторы Циглера-Натта (открыты в 1956 году и названы по имени открывателей). Наибольшее промышленное применение находят комплексы на основе алюминийалкилов и галогенидов титана, образующиеся в среде инертного растворителя.



Ионно-координационная полимеризация

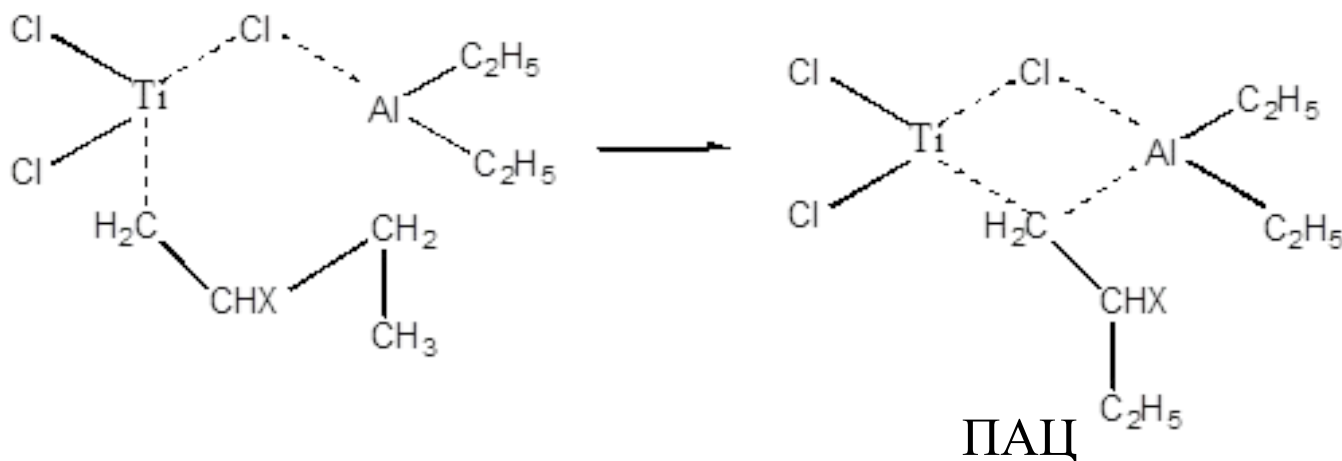
На стадии иницирования происходит адсорбция молекулы **M** на поверхности **Kt** и ее ориентация у атома титана, при этом мономер выступает в роли донора р-электронов, а атом **Ti**, благодаря наличию вакантных d-орбиталей, является акцептором. Это ослабляет связь **Ti – C** и способствует внедрению мономера в структуру координационного комплекса с образованием шестичленного.

И:



Ионно-координационная полимеризация

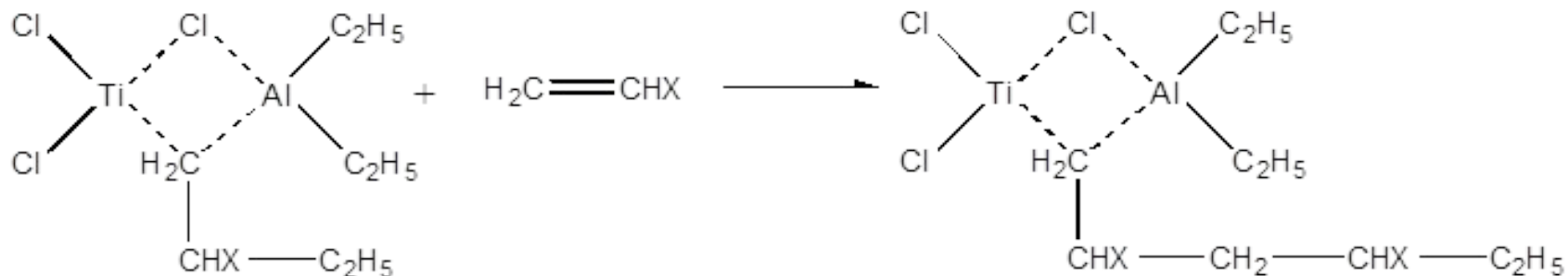
При полном раскрытии π -связи мономера и образовании σ -связи с углеродом этильной группы катализатора разрывается координационная связь алюминий – углерод этильной группы и возникает координационная алюминий – углерод мономера, при этом четырехчленный комплекс регенерируется



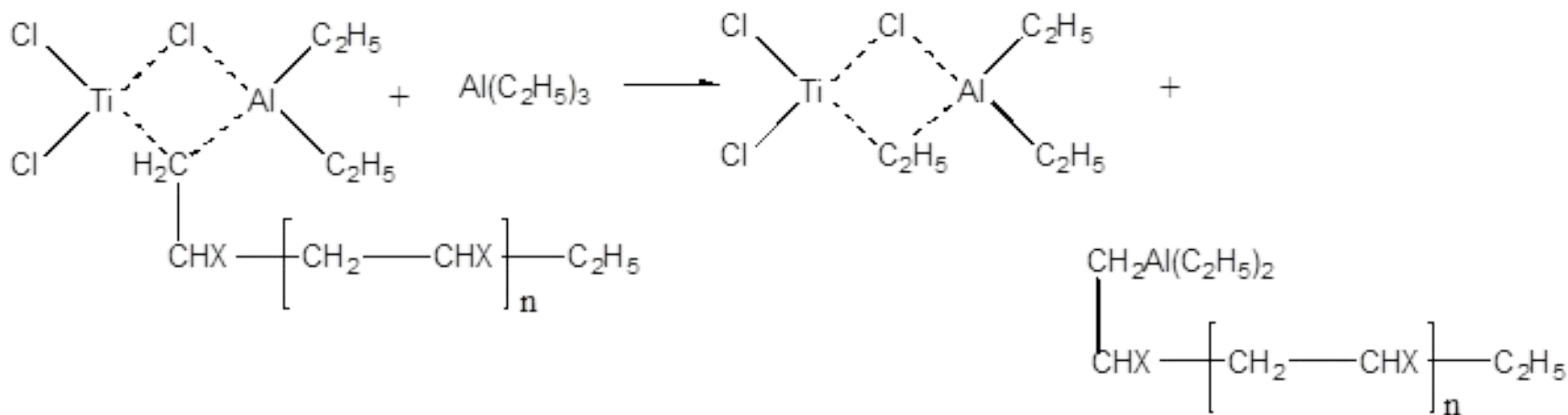
Р: осуществляется в результате многократного повторения актов адсорбции, ориентирования молекулы мономера у атома Ti, образования шести-, а затем четырехчленного комплекса с постепенным вытеснением образующейся полимерной молекулы из структуры координационного комплекса. При этом заместитель в молекуле мономера сохраняет строго определенное пространственное расположение относительно плоскости основной цепи - образуются стереорегулярные полимеры.

Ионно-координационная полимеризация

Р:



О: происходит в результате спонтанного отщепления цепи от активного комплекса или в результате взаимодействия растущей частицы с примесью. Например, к обрыву цепи ведет реакция взаимодействия макрочастицы с алюминийалкилом, не вступившим во взаимодействие с TiCl_4 :



Цепная сополимеризация

Сополимеризация - процесс полимеризации смеси двух и более мономеров с образованием сополимеров.

Подбирая различные мономеры и их соотношения можно в широком диапазоне изменять свойства известных гомополимеров. Например, влияние звеньев другой природы проявляется в:

1. увеличении межмолекулярного взаимодействия цепей за счет введения полярного сомономера – рост прочности и теплостойкости, изменение растворимости, например каучук, содержащий 15-20 % полярных звеньев в цепи, перестает растворяться и набухать в бензине, сохраняя при этом высокоэластичность;
2. уменьшении межмолекулярного взаимодействия цепей за счет введения неполярного объемного сомономера – улучшение технологических свойств;
3. подавлении кристаллизации полимера; для этого достаточно до 10 % сомономера – улучшение технологических свойств.

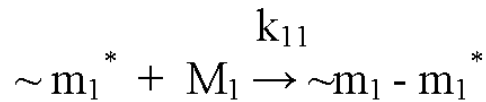
Около 90 % промышленных сополимеров – двухкомпонентные, образуются бинарной сополимеризацией. Трехкомпонентные сополимеры (терполимеры) получают терполимеризацией.

Цепная сополимеризация

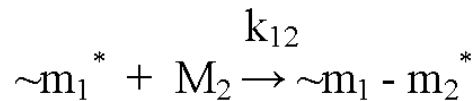
Состав сополимера и характер распределения звеньев различного строения по цепи определяется:

- реакционной способностью мономеров и их активных центров,
- количественным соотношением мономеров в исходной реакционной смеси

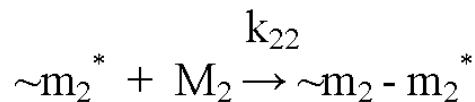
В случае *бинарной сополимеризации* в реакционной среде два мономера M_1 и M_2 и два типа активных центров m_1 и m_2 в растущих цепях. При взаимодействии с мономерами возможны 4 случая:



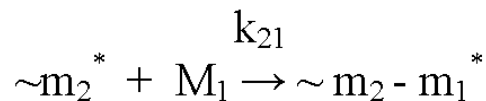
Растущая цепь с мономерным звеном M_1 на конце взаимодействует со своим мономером;



Растущая цепь с мономерным звеном M_1 на конце взаимодействует с мономером M_2 ;



Растущая цепь с мономерным звеном M_2 на конце взаимодействует со своим мономером;



Растущая цепь с мономерным звеном M_2 на конце взаимодействует с мономером M_1 .

Цепная сополимеризация

Так как мономеры и их активные центры обладают разной реакционной способностью, то константы скоростей реакций взаимодействия k_{11} , k_{12} , k_{22} , k_{21} различны.

Относительная активность мономеров в процессе сополимеризации характеризуется константами сополимеризации r_1 и r_2 , которые могут быть определены экспериментально:

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad r_2 = k_{22} / k_{21}$$

Они показывают во сколько раз скорость взаимодействия активного центра со своим мономером больше (меньше) по сравнению с чужим.

Знание r_1 и r_2 позволяет предсказать состав сополимера и характер распределения мономерных звеньев в цепях (статистический или упорядоченный) при любых соотношениях мономеров в исходной смеси. Для этого используется диаграмма “состав мономерной смеси – состав сополимера”.

Цепная сополимеризация

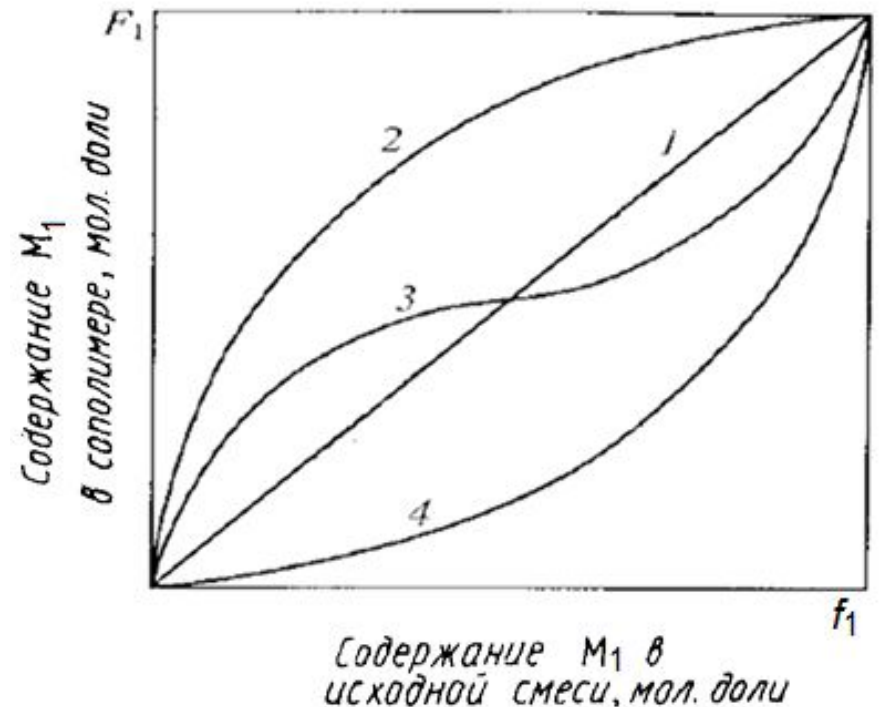
Возможно 3 случая:

1. $r_1 * r_2 = 1$ Это происходит когда:

а) $r_1 = r_2 = 1$, т.е. $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ обладают равной реакционной способностью по отношению к M_1 и M_2 (идеальная сополимеризация). Звенья M_1 и M_2 по цепи распределены статистически, их соотношение в макромолекулах равно соотношению мономеров в исходной смеси (прямая 1, рис.).

б) $r_1 > 1, r_2 < 1$; т.е. $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ преимущественно реагируют с M_1 , образуется сополимер, обогащенный мономером M_1 ; распределение звеньев носит статистический характер (кривая 2).

в) $r_2 > 1, r_1 < 1$, $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ преимущественно реагируют с M_2 ; сополимер обогащен M_2 (кривая 4).

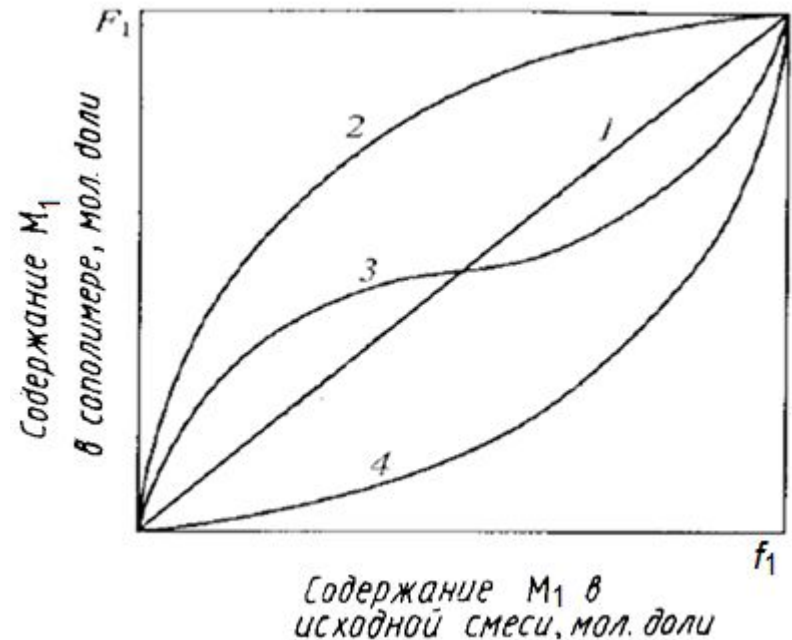


Цепная сополимеризация

2. $r_1^*r_2=0$, когда $r_1=0$, $r_2=0$, т.е. активные центры $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ присоединяют только чужой мономер, образуется чередующийся сополимер эквимольного состава.

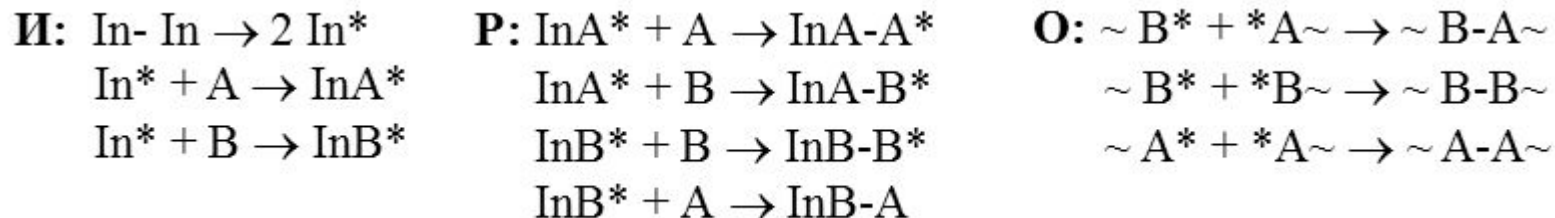
3. $r_1^*r_2>1$, когда $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$, т.е. активные центры $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$ преимущественно взаимодействуют со своими мономерами с образованием последовательностей звеньев M_1 и M_2 ; образуется блоксополимер (для радикальной сополимеризации это не характерно).

Однако, если $r_1 \gg 1$ и $r_2 \gg 1$, то это означает отсутствие сополимеризации и образование гомополимеров.



Свободно-радикальная сополимеризация

Радикальную сополимеризацию мономеров А и В в общем виде можно представить следующей схемой:



В зависимости от реакционной способности мономеров и их радикалов теоретически возможна идеальная, чередующаяся сополимеризация. Однако при радикальной, чаще всего, образуются статистические сополимеры.

Примеры пар мономеров, сополимеризующихся по свободно-радикальному механизму приведены в табл.

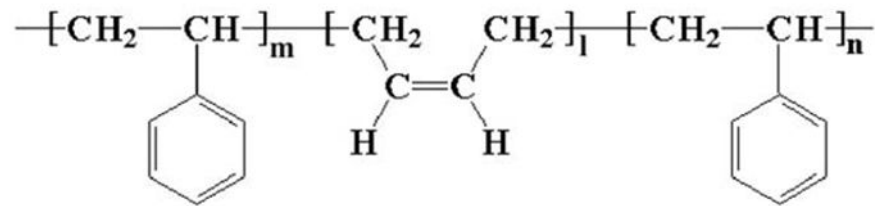
Мономеры	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
стирол - бутилакрилат	0,75	0,15	0,114
стирол – 3,3,3-трихлорпропен	7,8	0,017	0,13
метилметакрилат - акрилонитрил	1,20	0,15	0,18
метилметакрилат - бутилметакрилат	0,79	1,27	1,0

Ионная сополимеризация

Ионная сополимеризация селективнее, чем радикальная, т.к. число пар мономеров, способных к сополимеризации по катионному, анионному, ионно-координационному механизмам ограничено вследствие широкого диапазона значений реакционной способности мономеров. Большинство пар мономеров сополимеризуются с образованием статистических сополимеров; могут быть получены чередующиеся и блоксополимеры.

Мономеры	Катализатор (инициатор)	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
изобутилен - п-хлорстирол	$AlBr_3$, $-90\text{ }^\circ C$	1,0	1,0	1,0
стирол - бутадиен	C_4H_9Li , гексан, $0\text{ }^\circ C$	0,03	13,3	0,399
этилен - пропилен	$TiCl_3 - Al(C_6H_{13})_3$	15,7	0,11	1,72

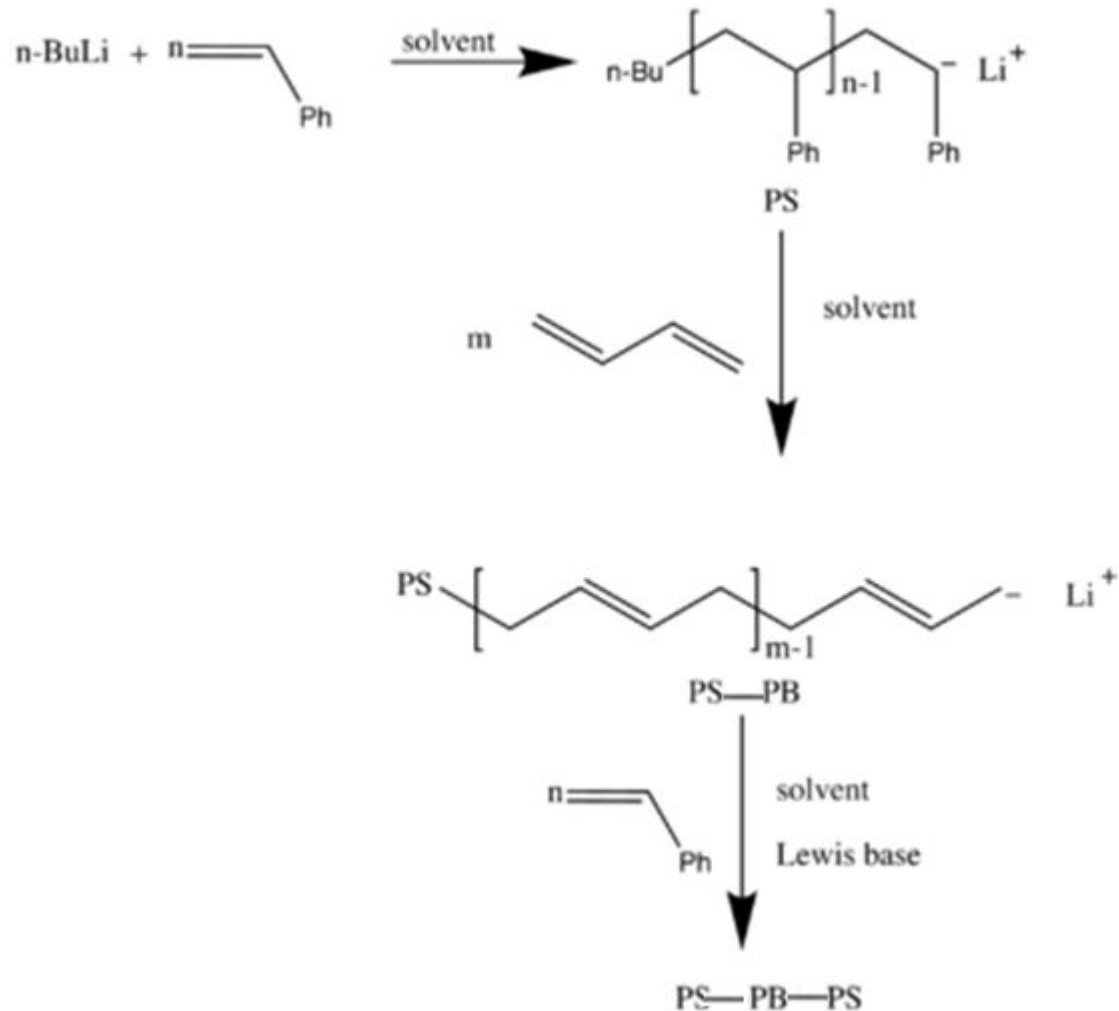
Пример анионной сополимеризации: получение блок-сополимера типа СБС (стирол-бутадиен-стирол)



Каждая макромолекула представляет с  кого участков, сополимер обладает эластическими свойствами и достаточно прочен.

Ионная сополимеризация

“Живая” анионная полимеризация сополимера типа СБС путем последовательного добавления новых порций индивидуальных мономеров:



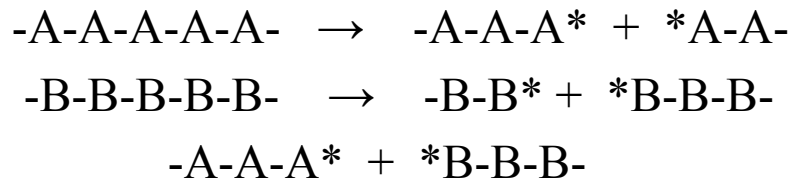
Дополнительные способы получения блоксополимеров

Блоксополимеры можно получать:

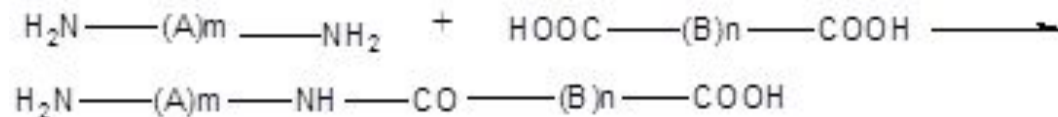
1. Механической переработкой гомополимера с последующей полимеризацией на активном центре. При механическом воздействии макромолекулы гомополимера разрываются с образованием свободных радикалов. Добавление мономера другого строения ведет к полимеризации на образовавшихся макрорадикалах с образованием блока из звеньев другого мономера:



2. Совместной механической переработкой двух гомополимеров с образованием макрорадикалов различного строения. Рекомбинация гомомакрорадикалов позволяет получать блоксополимеры:



3. Взаимодействием гомополимеров с функциональными группами на концах:

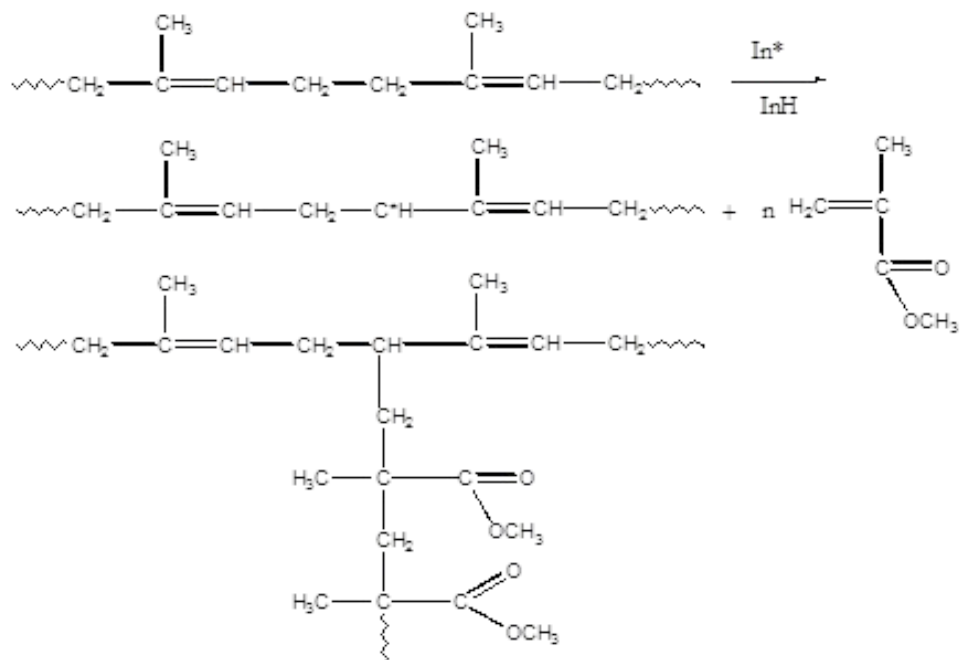


Получение привитых сополимеров

Привитые сополимеры могут быть получены:

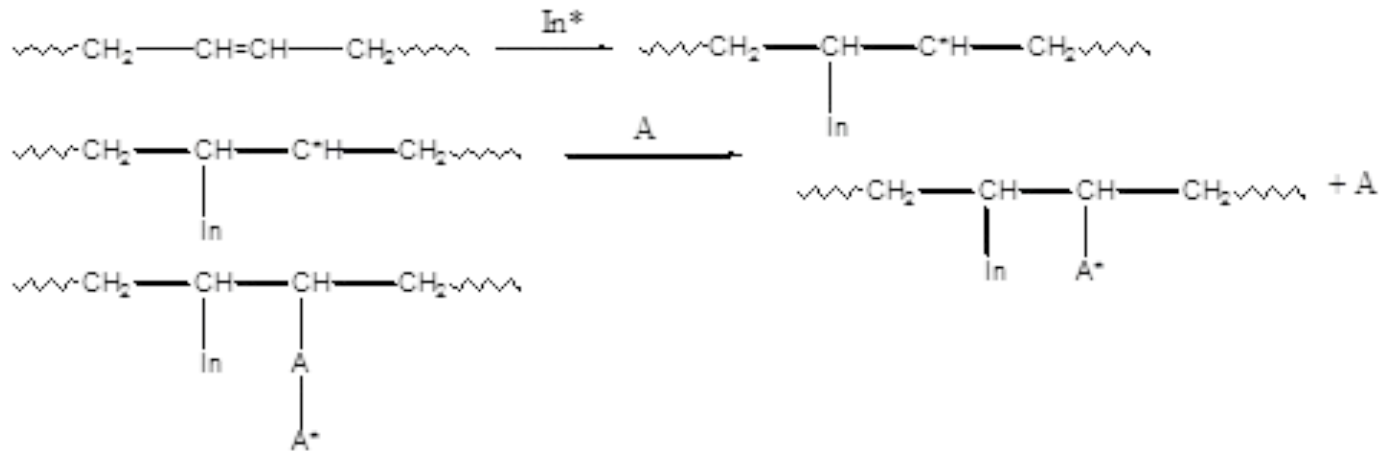
1) привитой цепной сополимеризацией. Она заключается в начальной обработке гомополимера и создании в его цепи активных центров (обработка пероксидами, молекулярным кислородом и другими источниками свободных радикалов), которые в последующем иницируют полимеризацию в боковую цепь. В зависимости от природы активного центра возможны случаи:

а) активный центр - α -метиленовое звено:



Получение привитых сополимеров

б) активный центр – двойная связь мономерного звена:



в) обработка молекулярным кислородом. В процессе окисления образуются гидроперекиси, которые неустойчивы и разлагаются с образованием окисных радикалов:

