

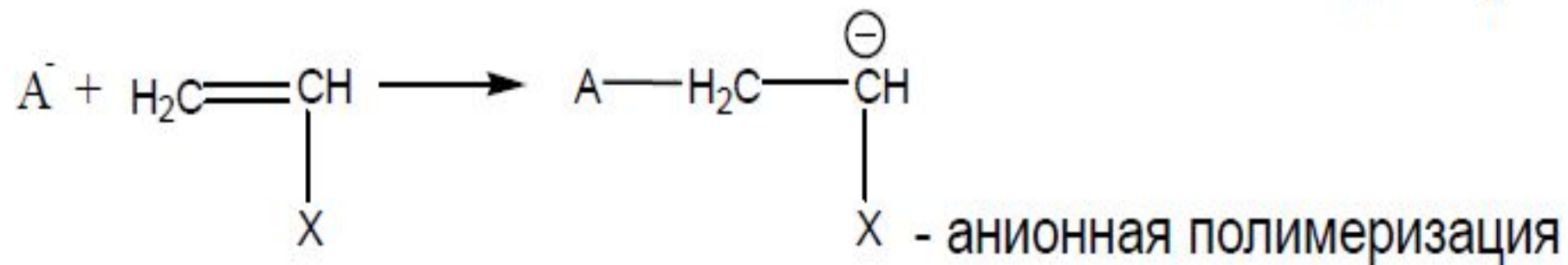
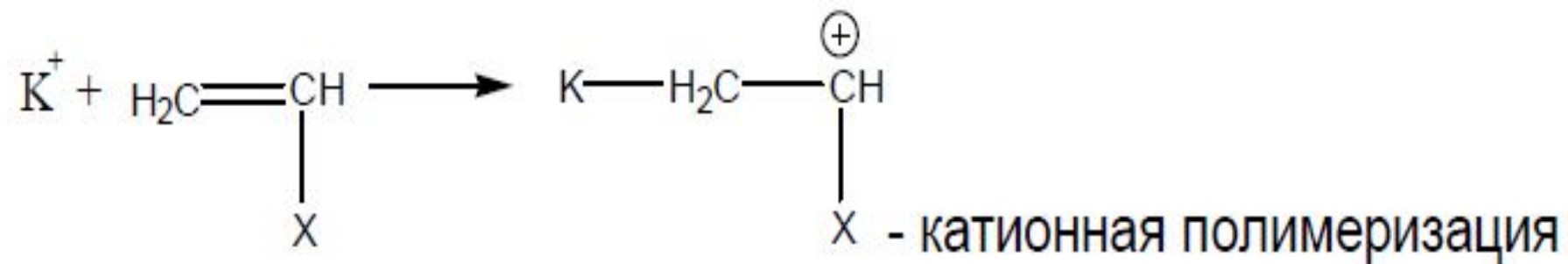
Ионная полимеризация

1. Катионная полимеризация

2. Анионная полимеризация

3. Ионно-координационная полимеризация

Схема ионной полимеризации



Общие черты у радикальной и ионной полимеризации

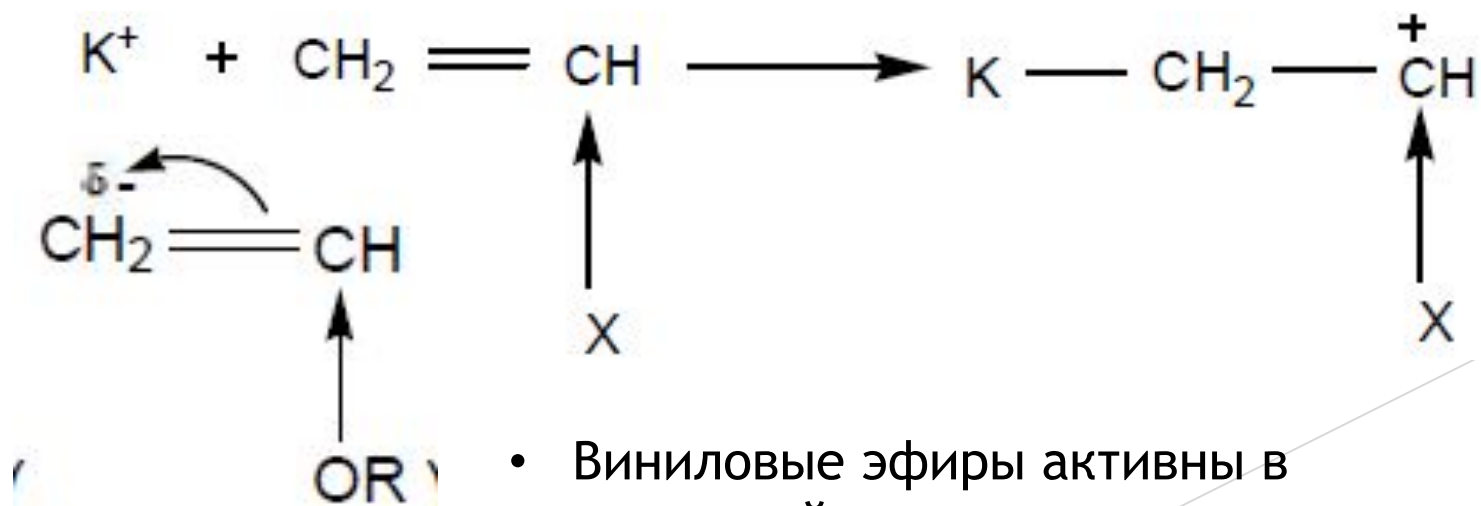
▶ И те и другие процессы протекают по **цепному механизму:**

- ▶ имеется стадия инициирования цепи
- ▶ стадия роста цепи
- ▶ стадия обрыва цепи

Но - Во многих случаях реакции ионной полимеризации могут протекать и без стадии обрыва цепи («живые макромолекулы»)

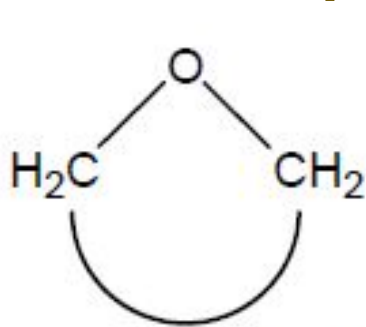
Катионная полимеризация

- ▶ 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

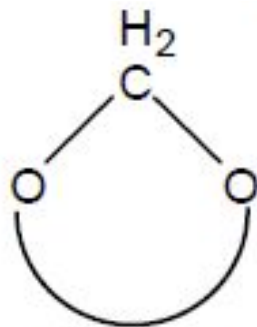


- Виниловые эфиры активны в катионной полимеризации

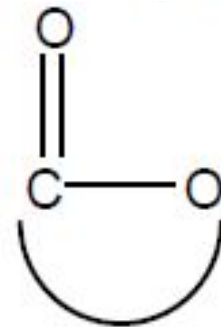
В катионную полимеризацию вступают
большое количество циклических
мономеров:



ОКСИ

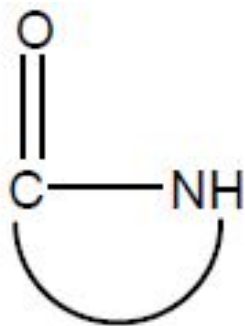


ЦИКЛИЧЕСКИ АЦЕТАЛИ

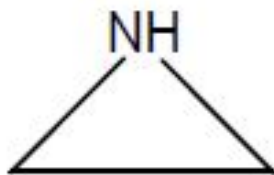


ЛАКТОНЫ

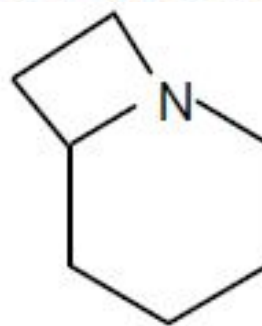
ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ



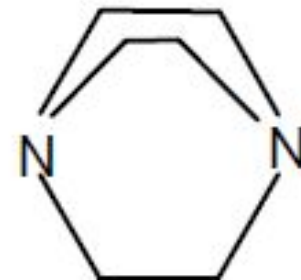
ЛАКТАМЫ



ИМИНЫ



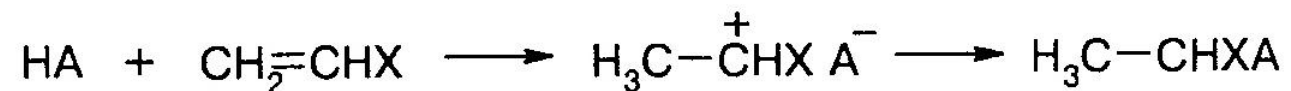
ЦИКЛИЧЕСКИЕ АМИНЫ



Механизм катионной полимеризации

1 стадия. **Инициирование**

1. **Инициирование протонными кислотами.**



К наиболее употребляемым для инициирования относятся:



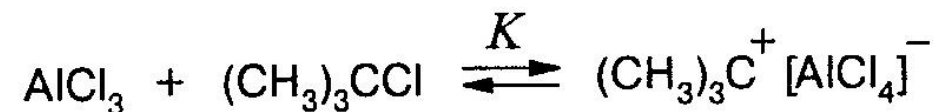
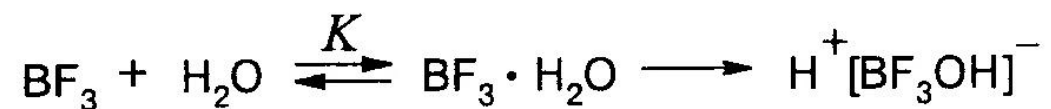
2. Инициирование кислотами Льюиса

кислоты Льюиса BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 , AlR_nCl_m , POCl_3

доноры протона H_2O , ROH , RCOOH

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

Образование комплекса катализатор-сокатализатор

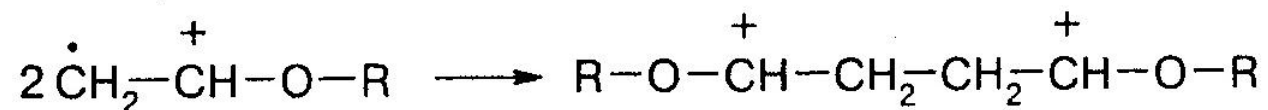


3. Иницирование ионизирующим излучением.

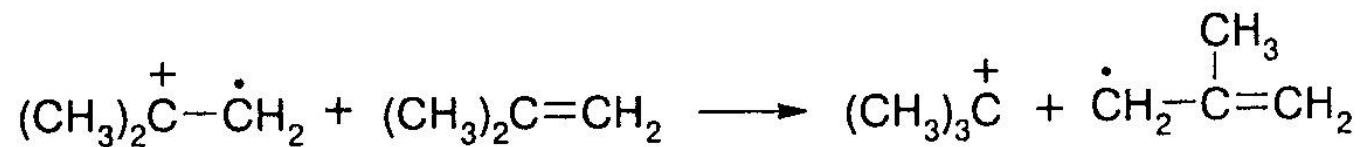
- Образование катион-радикалов под действием ионизирующего излучения



- Димеризация



- Реакция катион-радикала с мономером



4. Фотоиницирование катионной полимеризации

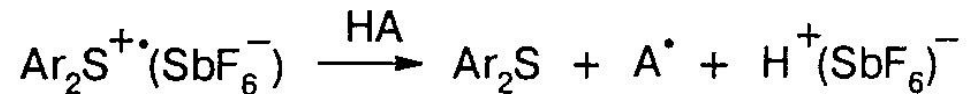
соли диарилиодония $Ar_2I^+(PF_6)^-$

соли триарилсульфония $Ar_3S^+(SbF_6)^-$

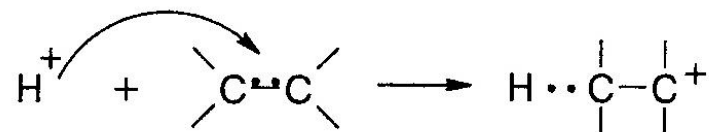
▪ Воздействие УФ-излучения



▪ Окислительно-восстановительная реакция с сокатализатором

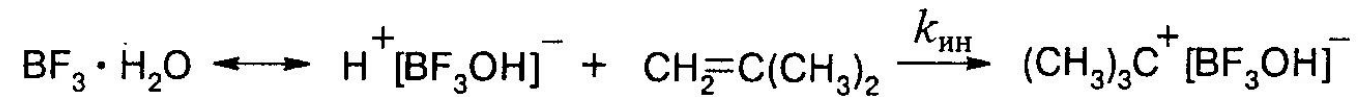


▪ Собственно инициирование катионной полимеризации

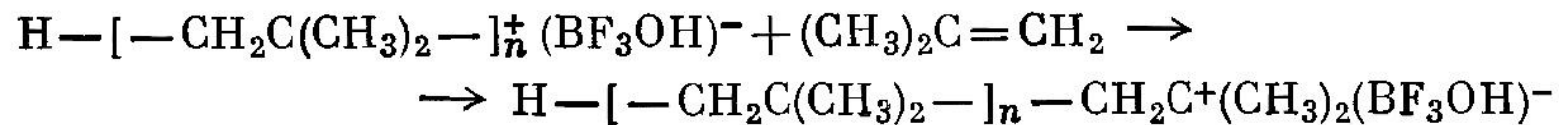
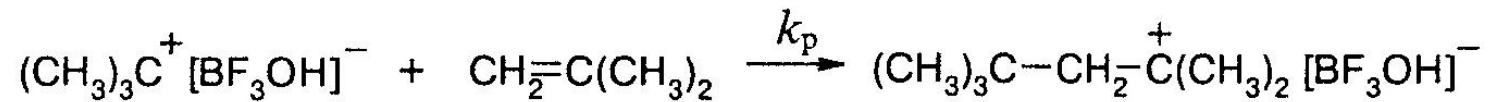


Элементарные реакции катионной полимеризации на примере изопрена

1. Инициирование



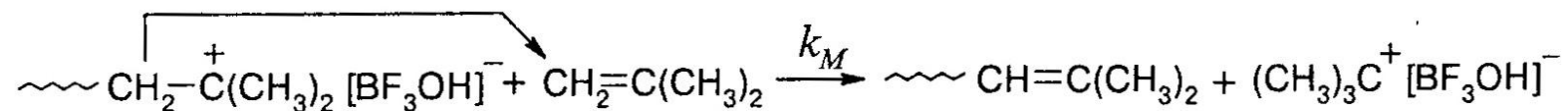
2. Рост цепи



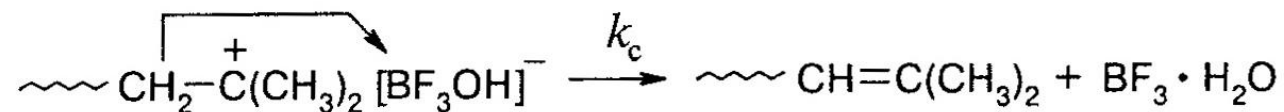
3. Передача и обрыв цепи

Реакции передачи цепи (без обрыва кинетической цепи).

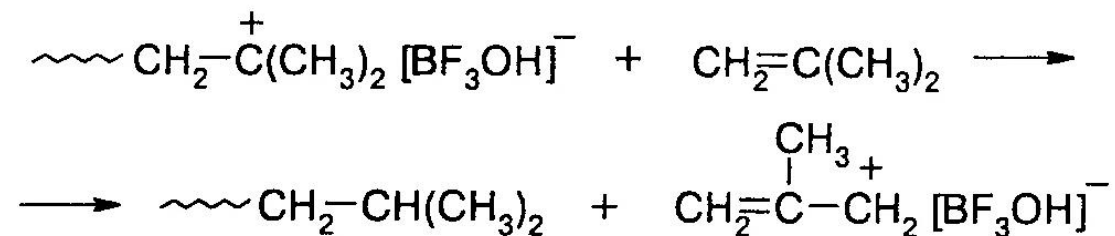
- бимолекулярная реакция передачи цепи на мономер



- спонтанная мономолекулярная реакция передачи цепи на противоионы



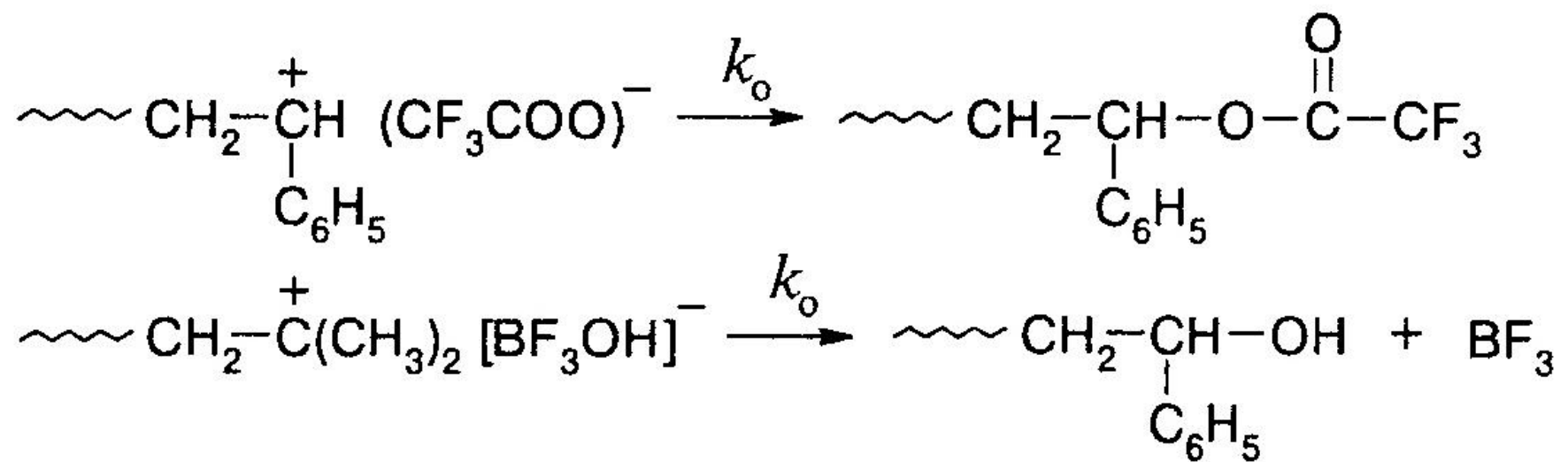
- путем переноса гидрид-иона от мономера к активному центру



3. Передача и обрыв цепи

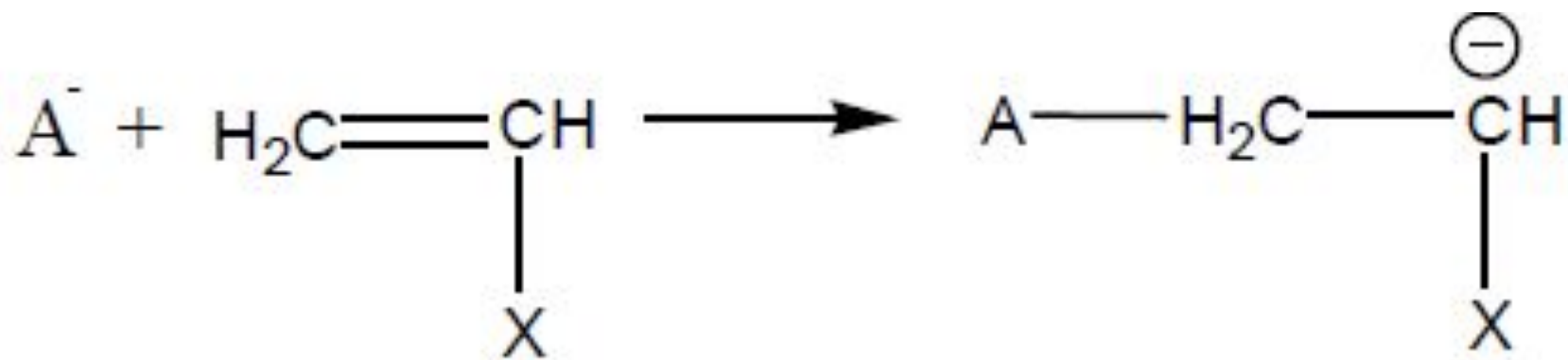
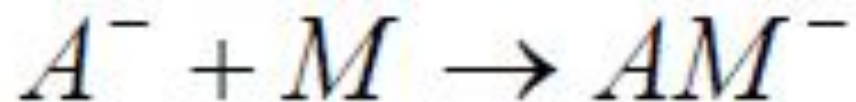
Реакции обрыва кинетической цепи.

- присоединения противоиона или его фрагмента к карбокатиону



Анионная полимеризация

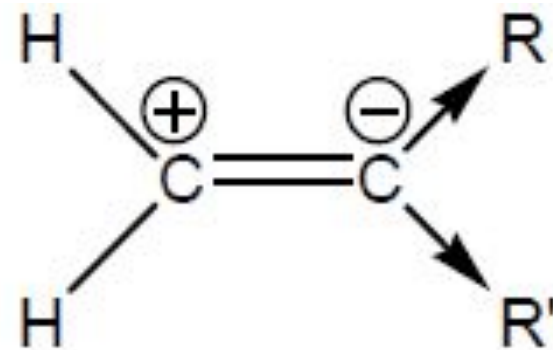
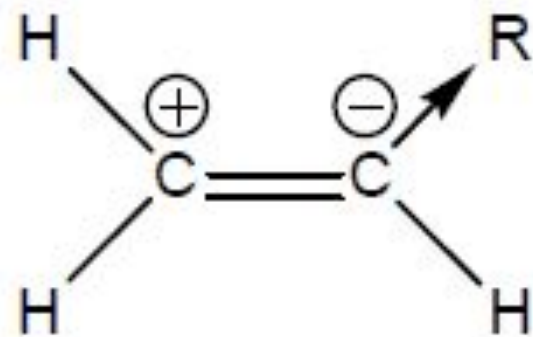
- процесс ионной полимеризации, в которой инициатором является анион



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

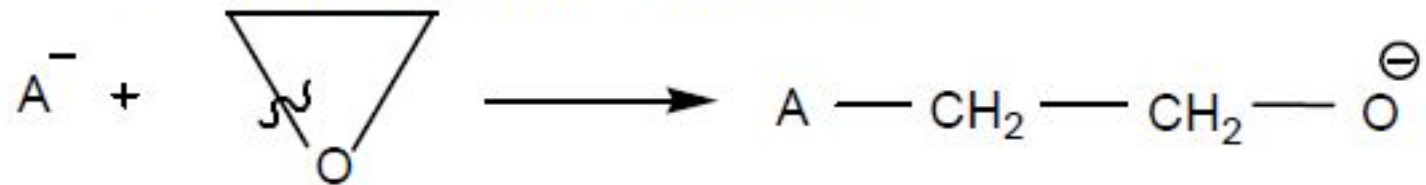
Мономеры, вступающие в процесс анионной полимеризации

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

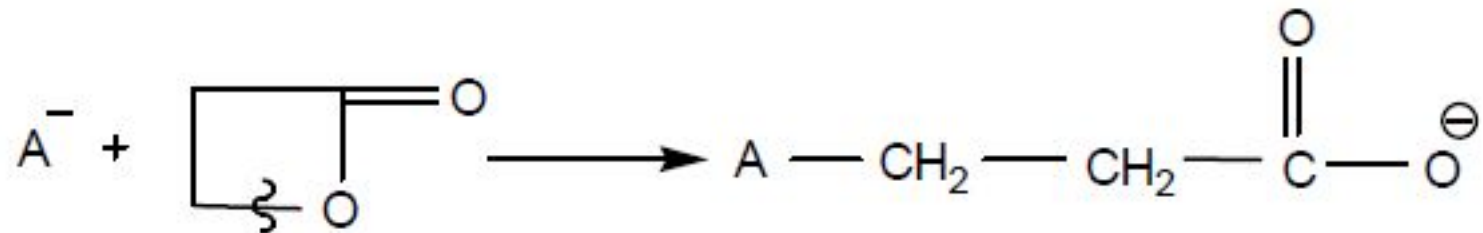


По анионному механизму полимеризуется также ряд циклических мономеров:

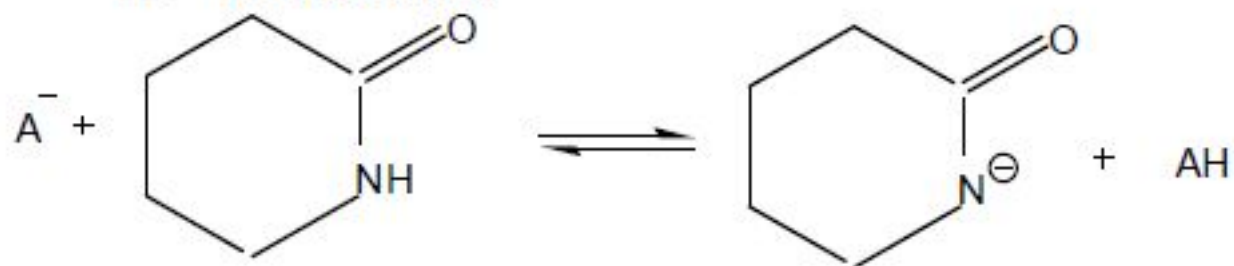
1. Циклические оксиды



2. Лактоны



3. Лактамы



Инициаторы анионной полимеризации

Требования к инициаторам – «генераторы» анионов в неполярной среде

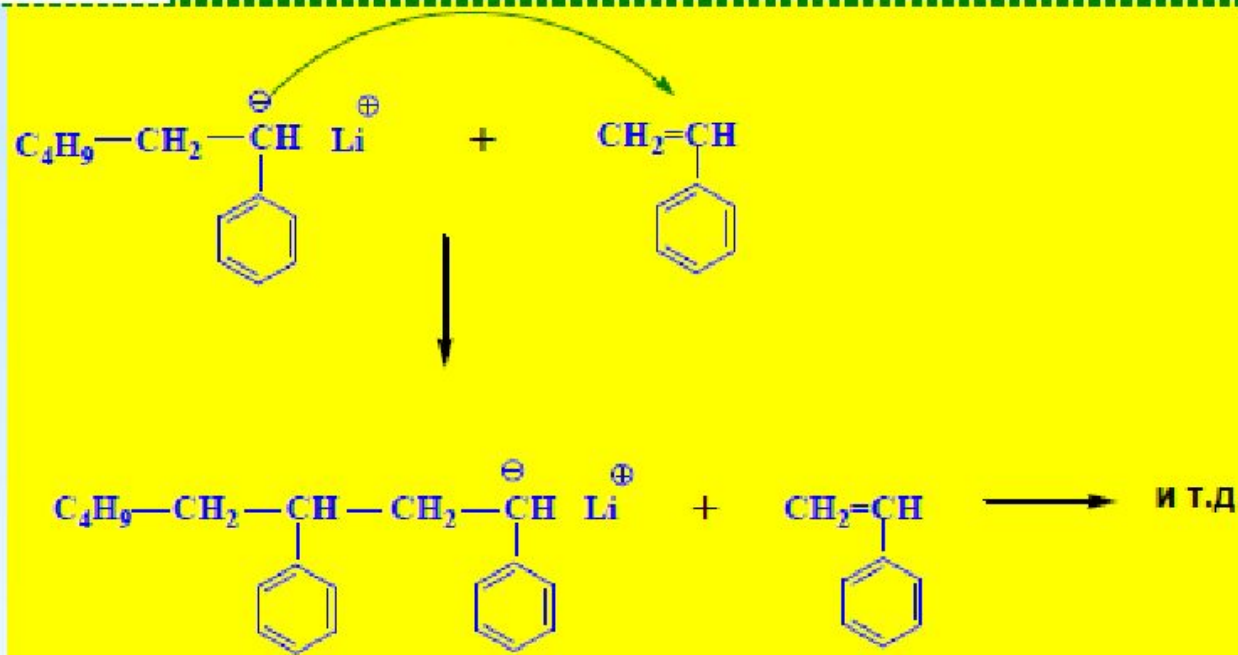
1. *Слабые основания:*



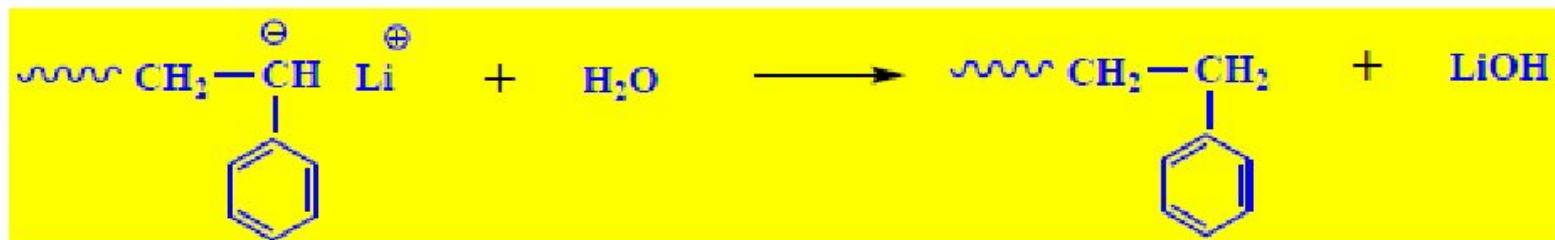
2. *Основания средней силы:* к этой группе относятся соединения, имеющие карбоксильную группу, аминогруппу (-NH₂), алкоголяты щелочных металлов, гидроксиды щелочных металлов.

3. *Сильные основания* алкилы щелочных или щелочноземельных металлов.



II. – Рост Цепи:III. – Обрыв цепи:

Для анионной полимеризации очень часто нет реакций обрыва. Цепи с сохранившимся активным центром получили название «живых» цепей. Обрыв происходит на протон-содержащих соединениях (H_2O , HCl и др.), которые присутствуют в системе в виде примесей или специально вводятся в реакционный сосуд в конце реакции, например:



ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

– процесс образования макромолекул в результате **ступенчатого** химического взаимодействия *функциональных групп* многофункциональных мономеров и *n*-меров (олигомеров, например), накапливающихся в ходе реакции, а также молекул *n*-меров между собой

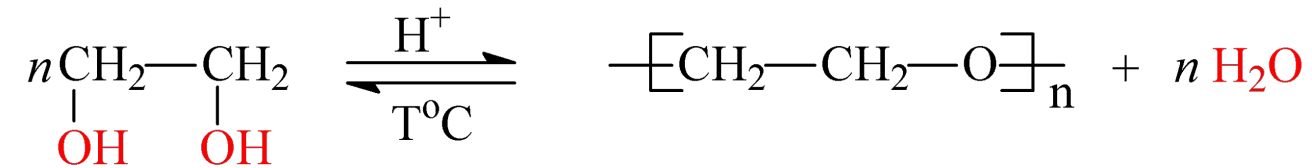
Механизм поликонденсации

1. Рост цепи

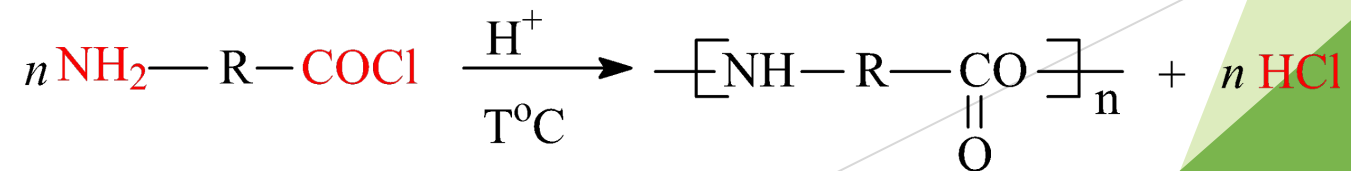
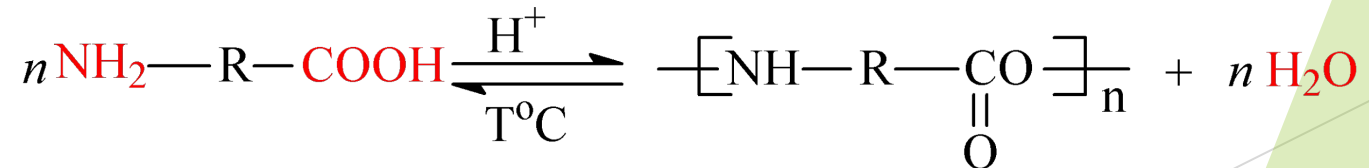
По типу участвующих в реакции мономеров поликонденсацию подразделяют на:

1. ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (1 мономер)

Образование простых полиэфиров

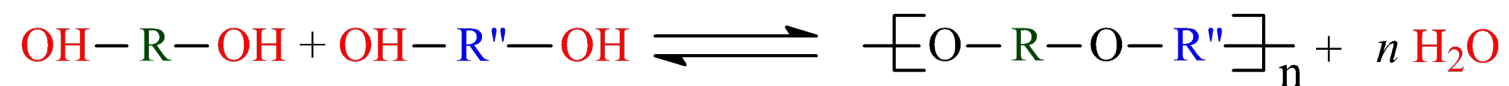


ПОЛИАМИДЫ

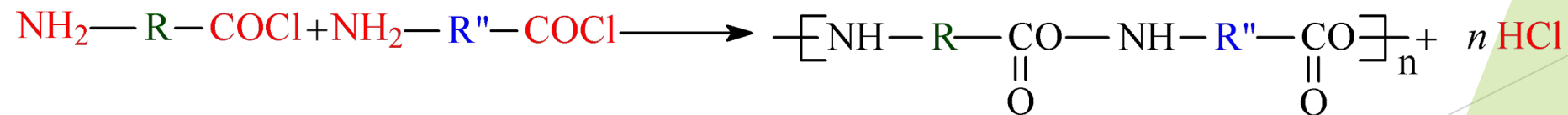
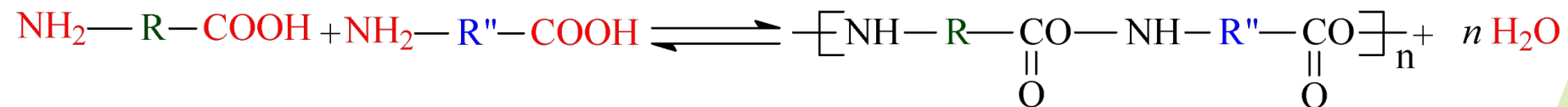


2. СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (2 и более мономеров)

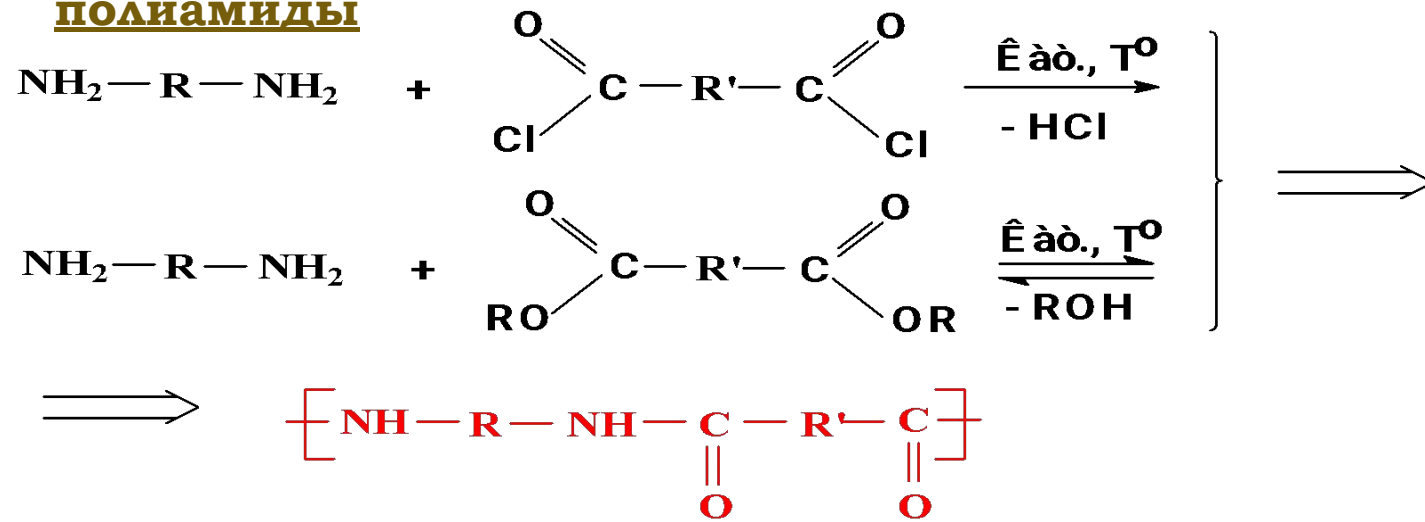
простые полиэфиры



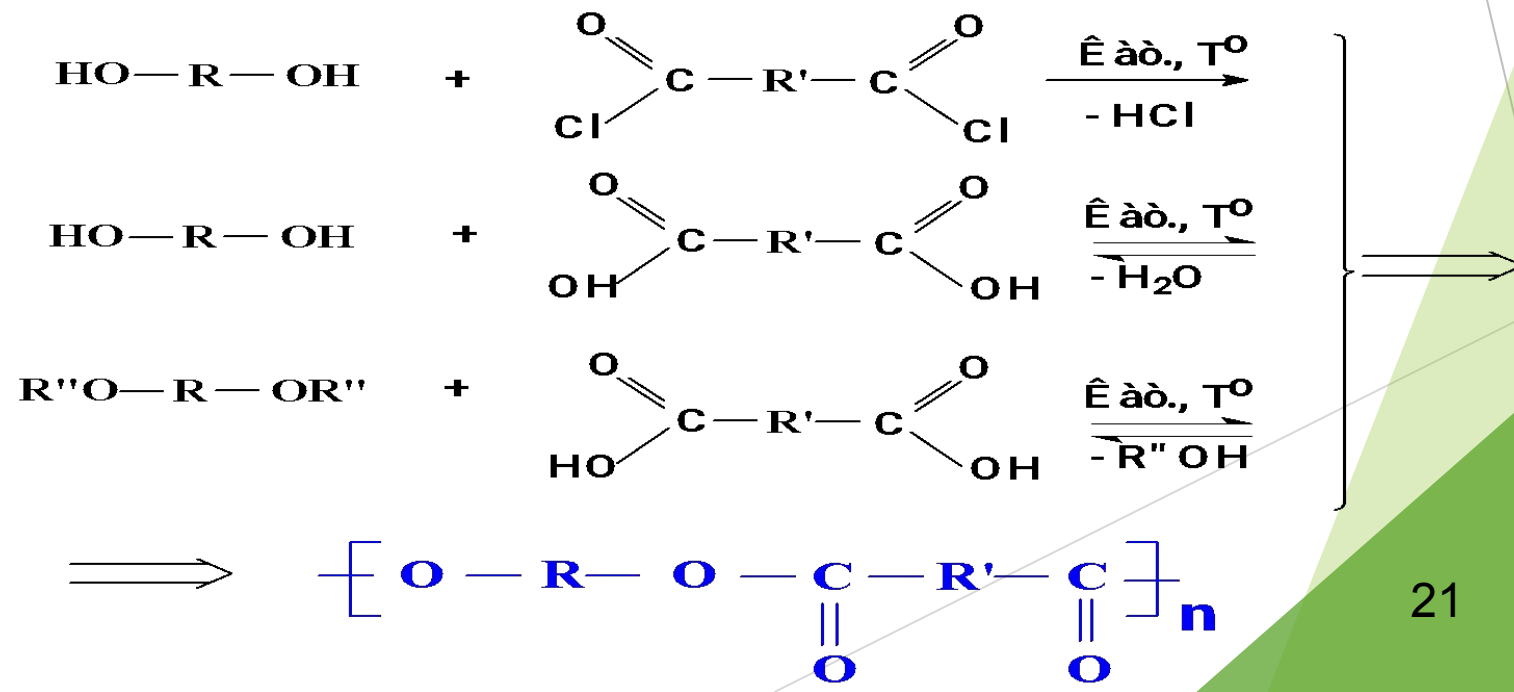
полиамиды



ПОЛИАМИДЫ

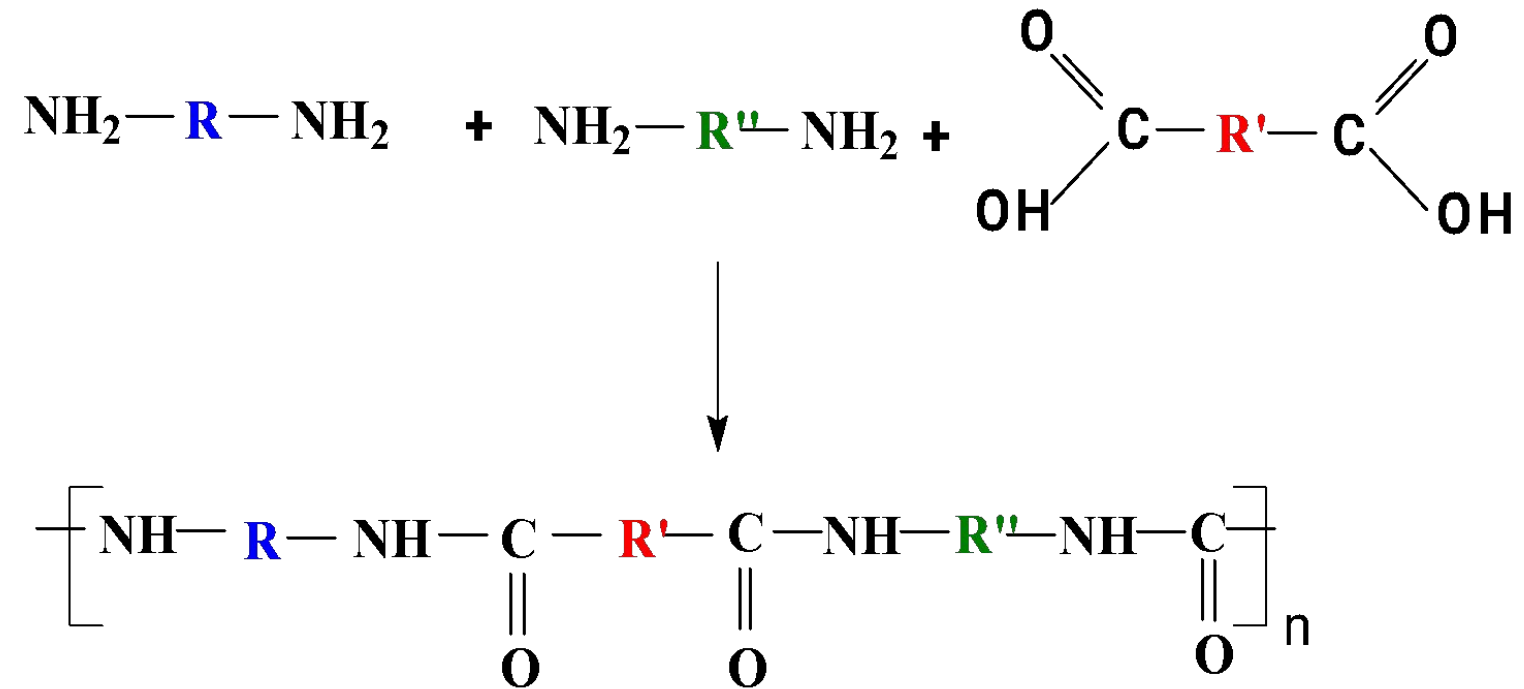


СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ



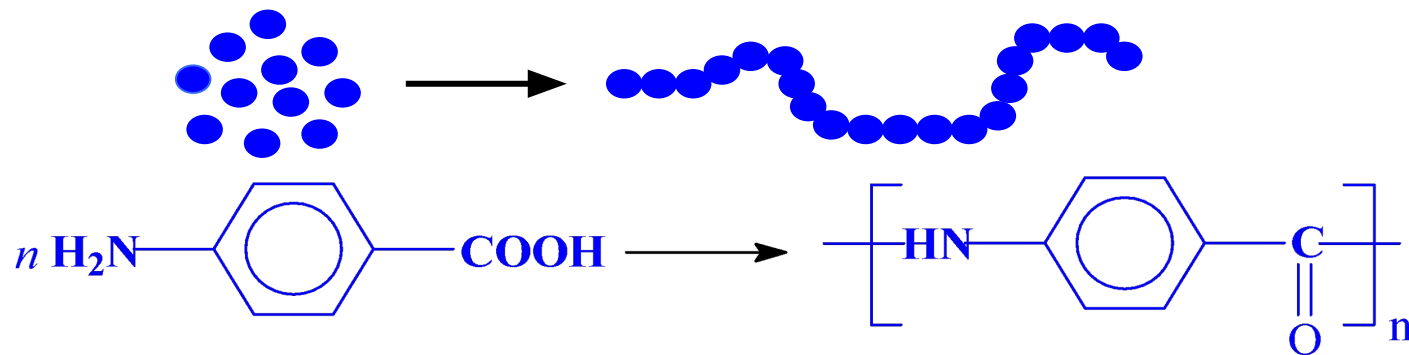
3. ИНТЕРСОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (3 мономера)

ПОЛИАМИДЫ

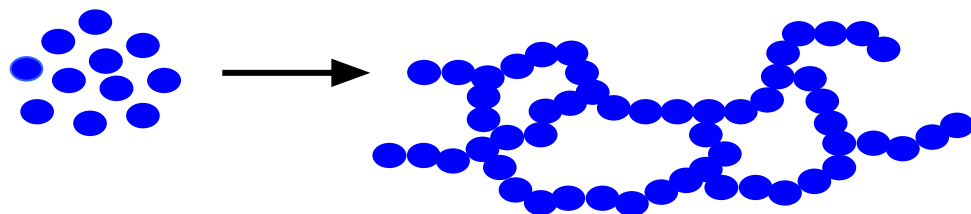


По топологии образующихся макромолекул поликонденсацию подразделяют на:

1. ЛИНЕЙНУЮ (БИфункциональные мономеры) – одна функциональная группа в мономере



2. ТРЕХМЕРНУЮ (ПОЛИфункциональные мономеры) несколько функциональных групп в мономере

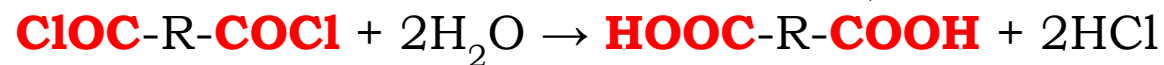
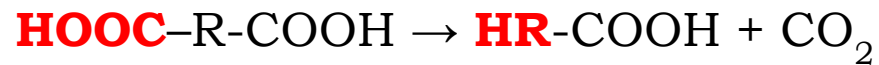


Побочные химические реакции, в результате которых функциональные группы утрачивают способность участвовать в реакции роста.

1. обрыв цепи -

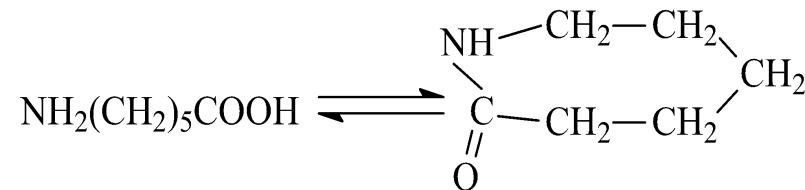
происходит при взаимодействии функциональных групп мономеров с монофункциональным соединением, присутствующим в виде примеси или специально введенной добавки .

2. Химическое превращение функциональных групп вследствие протекания побочных реакций:

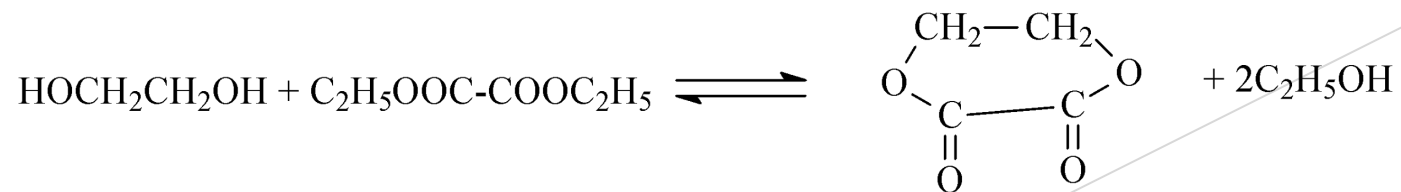


3. Циклизация

а) внутримолекулярная



б) межмолекулярная (реагируют функциональные группы разных молекул)

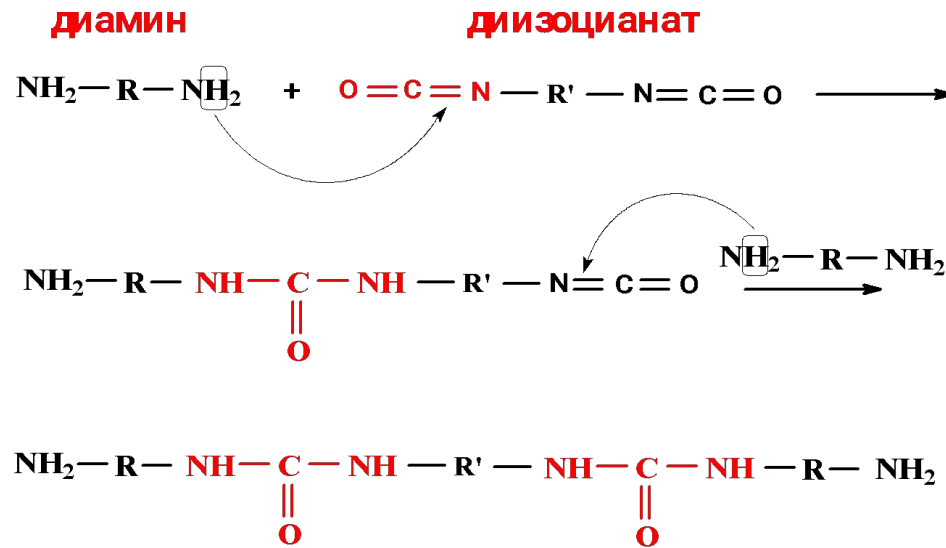


КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

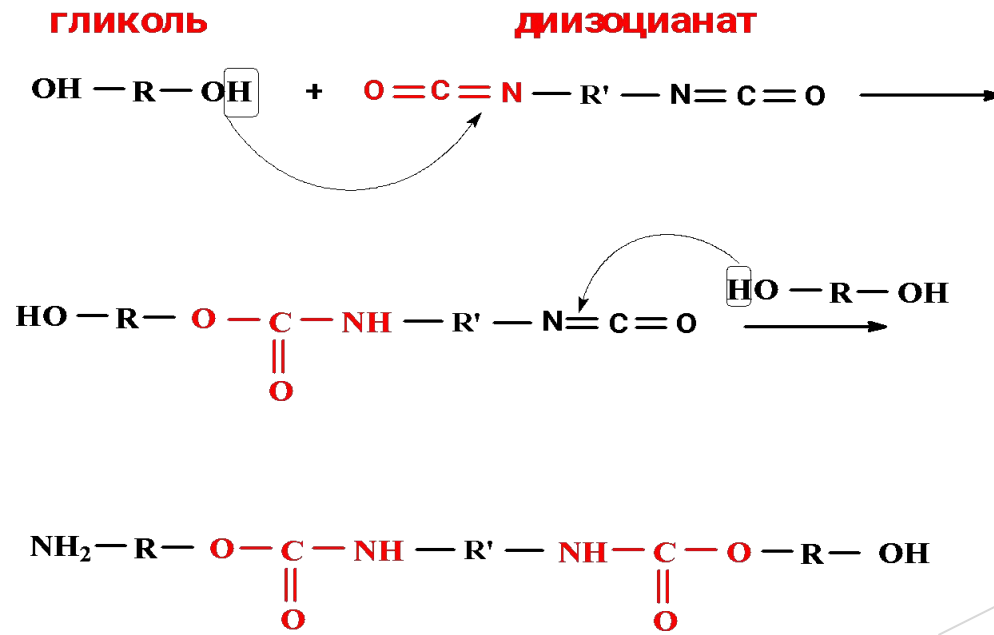
- Для поликонденсации характерно исчезновение мономера уже на ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса продукта реакции ещё очень мала.
- Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе (при полимеризации на ВСЕХ стадиях) наряду с макромолекулами, активными макрорадикалами (анионами и катионами) присутствует мономер).

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

Реакции проходят без выделения низкомолекулярного продукта



Полимочевины



Полиуретаны

Сравнительные характеристики реакций полимеризации и поликонденсации

полимеризация

1. **цепная реакция** присоединения **активных центров** (радикалов, анионов, катионов) к кратным связям мономеров.
2. **не выделяется** низкомолекулярное вещество.
3. **молекулярная масса образующегося полимера** практически не зависит от конверсии.
4. **практически нет** промежуточных олигомеров.

поликонденсация

1. **ступенчатая реакция** между функциональными группами многофункциональных мономеров.
2. **выделяется** низкомолекулярное вещество, которое необходимо удалять из реакционной среды.
3. **молекулярная масса полимера** зависит от конверсии и от концентрации низкомолекулярного вещества.
4. **промежуточные олигомеры стабильны** и способны к дальнейшим реакциям.