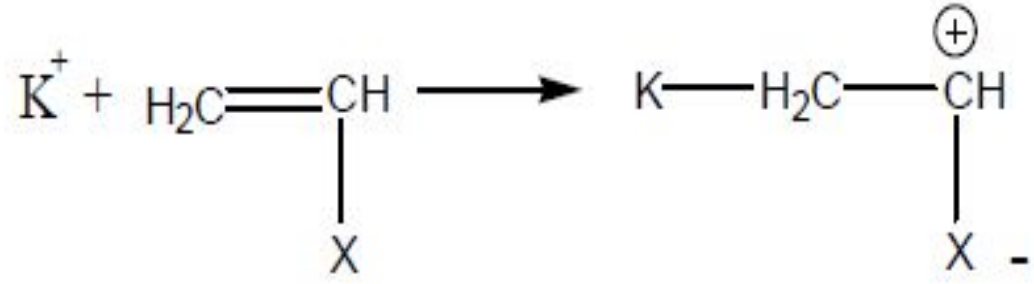
Ионная полимеризация

1. Катионная полимеризация

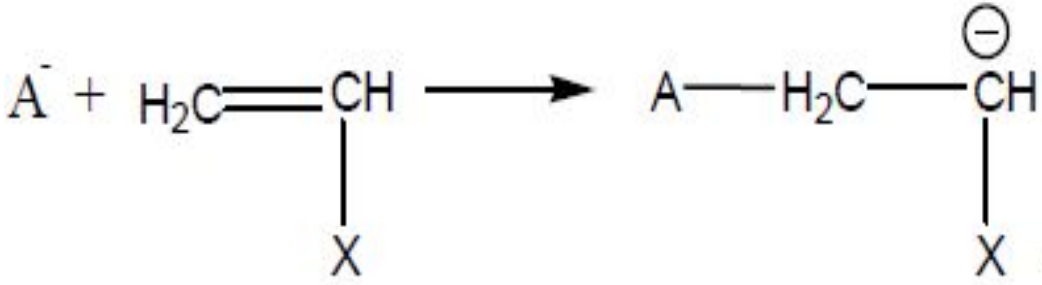
2. Анионная полимеризация

3. Ионно-координационная полимеризация

Схема ионной полимеризации



- катионная полимеризация



- анионная полимеризация

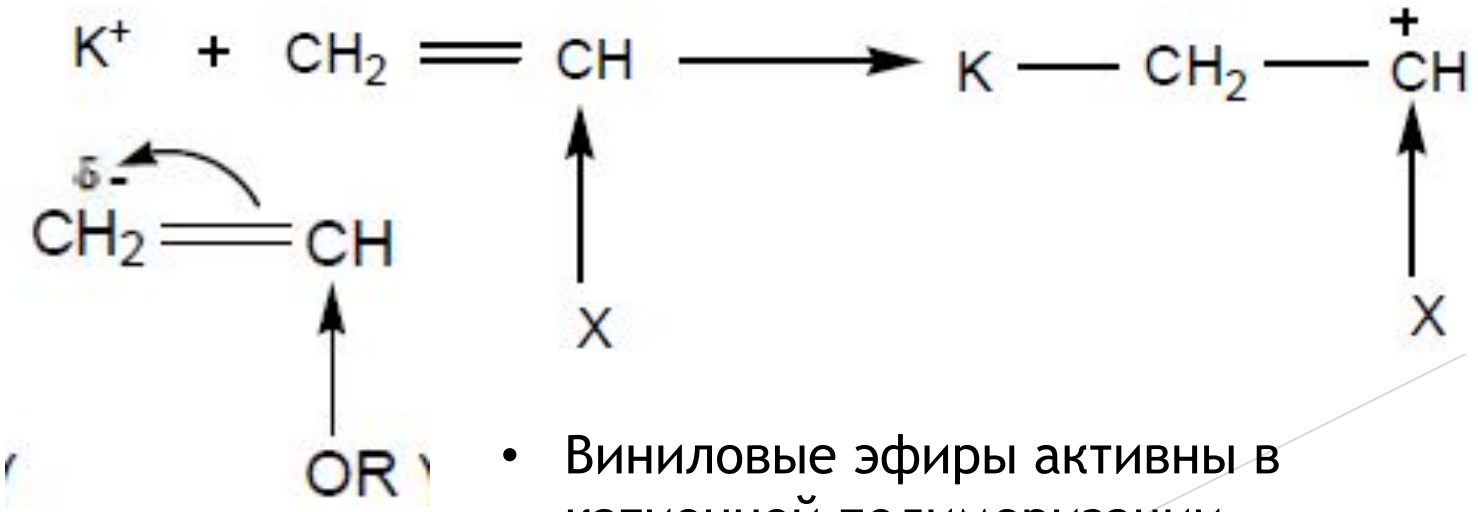
Общие черты у радикальной и ионной полимеризации

- 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»)

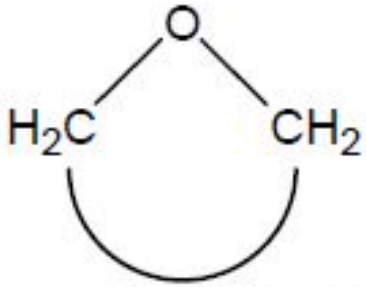
Катионная полимеризация

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

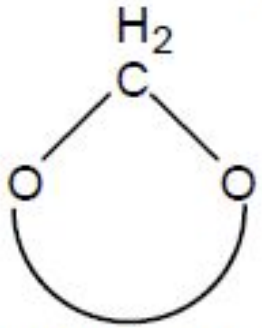


- Виниловые эфиры активны в катионной полимеризации

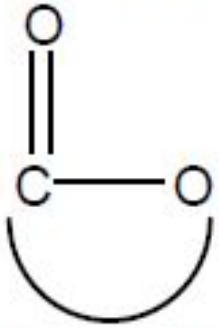
В катионную полимеризацию вступают большое количество циклических мономеров:



окиси

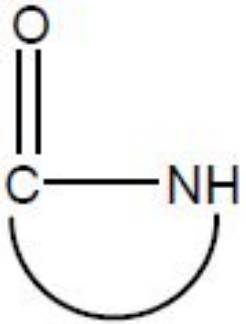


циклически ацетали

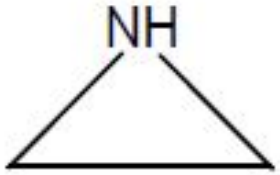


лактоны

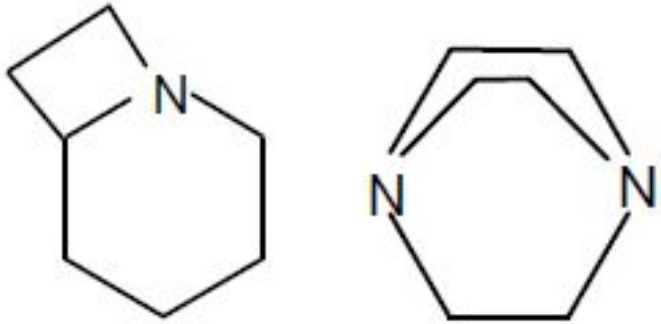
циклические эфиры



лактамы



имины



циклические амины

Механизм катионной полимеризации

1 стадия. Инициирование

1. Инициирование протонными кислотами.

$$HA + CH_2{=}CHX \longrightarrow H_3C{-}\overset{+}{C}HX\ A^- \longrightarrow H_3C{-}CHXA$$

К наиболее употребляемым для инициирования относятся:

CF_3COOH

$HClO_4$

HI

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 $(CH_3)_3CCl$, $(C_6H_5)_3CCl$

Образование комплекса катализатор-сокатализатор

$$BF_3 + H_2O \overset{K}{\rightleftharpoons} BF_3 \cdot H_2O \longrightarrow H^+[BF_3OH]^-$$

$$AlCl_3 + (CH_3)_3CCl \overset{K}{\rightleftharpoons} (CH_3)_3C^+[AlCl_4]^-$$

3. Инициирование ионизирующим излучением.

- **Образование катион-радикалов под действием ионизирующего излучения**

$$CH_2{=}CH{-}O{-}R \xrightarrow{\text{излучение}} \dot{C}H_2{-}\overset{+}{C}H{-}O{-}R + e^-$$

- Димеризация

$$2\,\dot{C}H_2{-}\overset{+}{C}H{-}O{-}R \longrightarrow R{-}O{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}O{-}R$$

- **Реакция катион-радикала с мономером**

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{\text{излучение}} (CH_3)_2\overset{+}{C}{-}\dot{C}H_2 + e^-$$

$$(CH_3)_2\overset{+}{C}{-}\dot{C}H_2 + (CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C} + \dot{C}H_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$

4. Фотоинициирование катионной полимеризации

соли диарилиодония $Ar_2I^+(PF_6)^-$

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

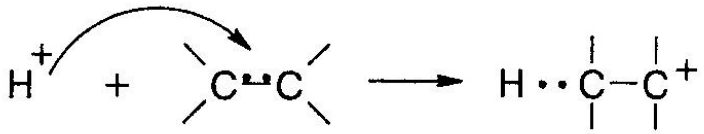
- **Воздействие УФ-излучения**

$$Ar_3S^+(SbF_6^-) \xrightarrow{h\nu} Ar_2S^{+\bullet}(SbF_6^-) + Ar^\bullet$$

- **Окислительно-восстановительная реакция с сокатализатором**

$$Ar_2S^{+\bullet}(SbF_6^-) \xrightarrow{HA} Ar_2S + A^\bullet + H^+(SbF_6)^-$$

- **Собственно инициирование катионной полимеризации**



Элементарные реакции катионной полимеризации на примере изопрена

1. Инициирование

$$BF_3 \cdot H_2O \longleftrightarrow H^+[BF_3OH]^- + CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{k_{ин}} (CH_3)_3C^+[BF_3OH]^-$$

2. Рост цепи

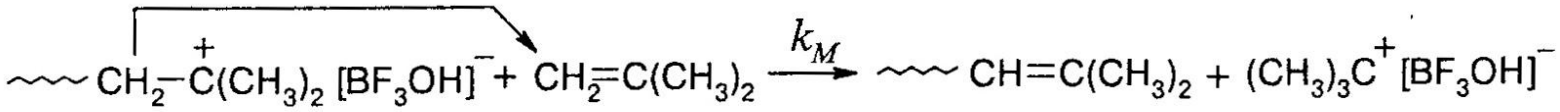
$$(CH_3)_3C^+[BF_3OH]^- + CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{k_р} (CH_3)_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2\,[BF_3OH]^-$$

$$H{-}[{-}CH_2C(CH_3)_2{-}]_n^+\,(BF_3OH)^- + (CH_3)_2C{=}CH_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow H{-}[{-}CH_2C(CH_3)_2{-}]_n{-}CH_2C^+(CH_3)_2(BF_3OH)^-$$

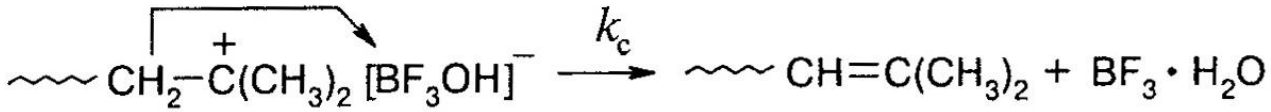
3. Передача и обрыв цепи

Реакции передачи цепи (без обрыва кинетической цепи).

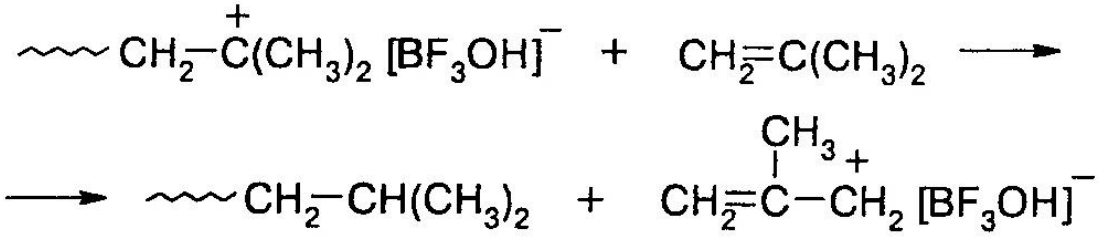
• бимолекулярная реакция передачи цепи на мономер



• спонтанная мономолекулярная реакция передачи цепи на противоионы



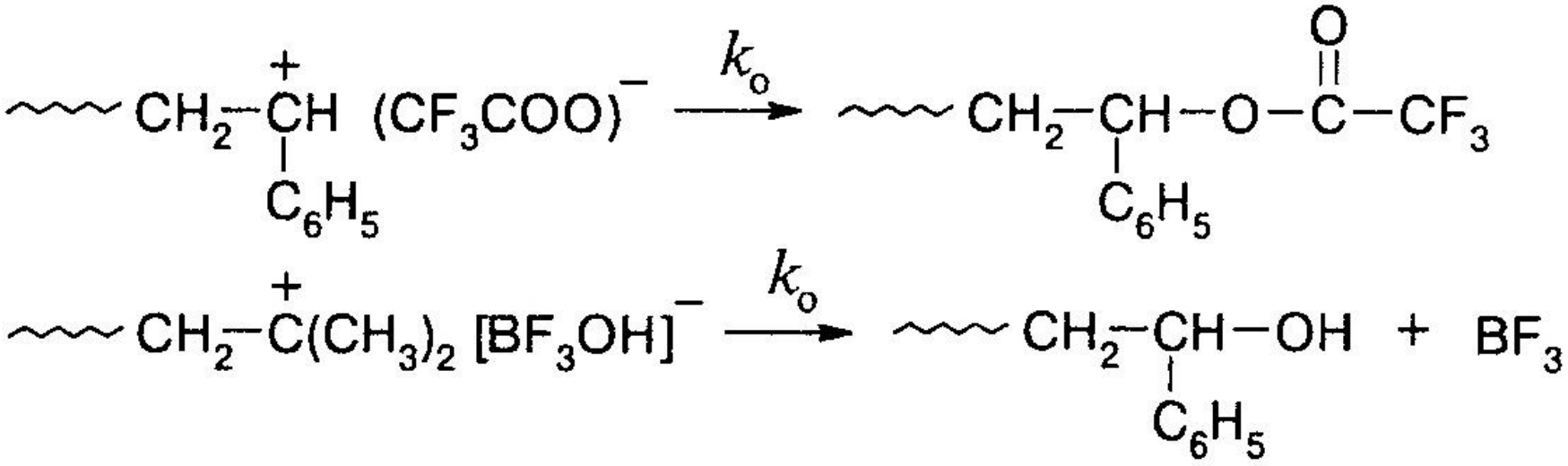
• путем переноса гидрид-иона от мономера к активному центру



3. Передача и обрыв цепи

Реакции обрыва кинетической цепи.

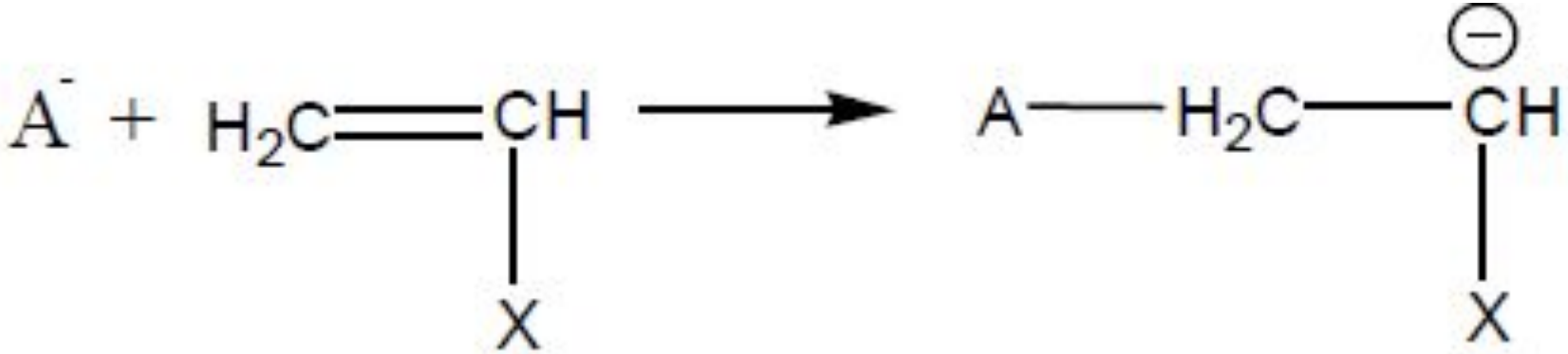
- **присоединения противоиона или его фрагмента к карбкатиону**



Анионная полимеризация

- процесс ионной полимеризации, в которой **инициатором является анион**

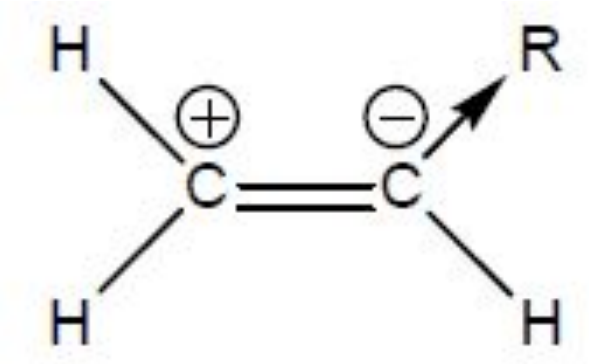
$$A^- + M \rightarrow AM^-$$

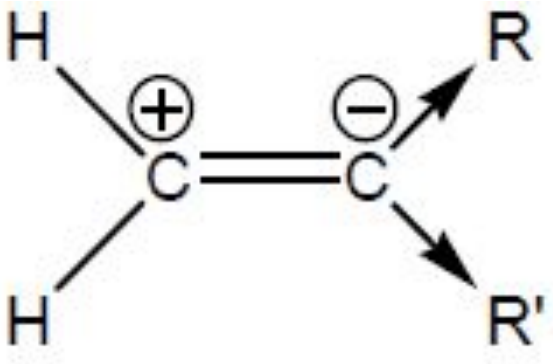


A^- - различные нуклеофилы (чаще всего - основания с различной силой).

Мономеры, вступающие в процесс анионной полимеризации

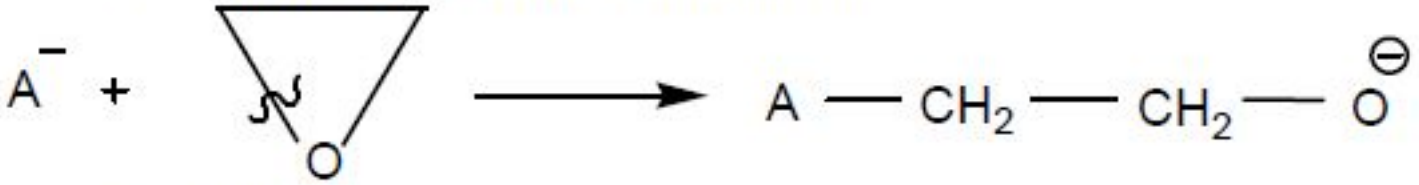
Это соединения с кратной связью, имеющие при ней электроноакцепторные заместители:



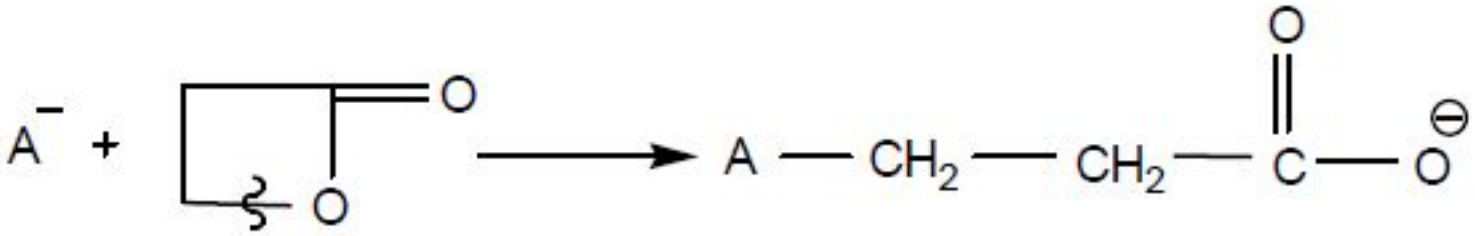


По анионному механизму полимеризуется также ряд циклических мономеров:

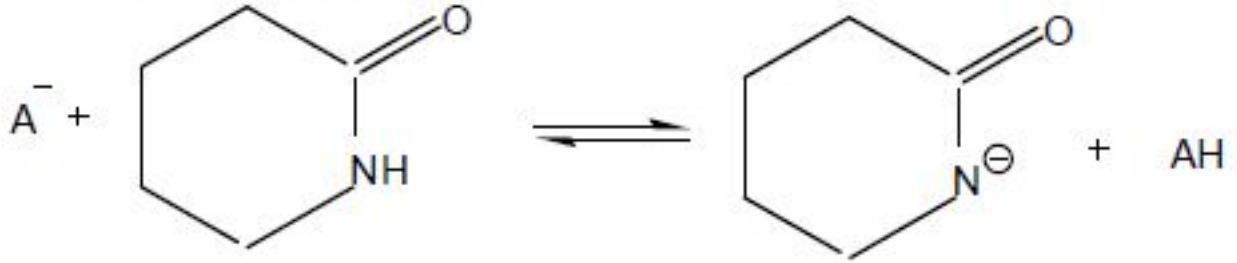
1. Циклические оксиды



2. Лактоны



3. Лактамы



Инициаторы анионной полимеризации

Требования к инициаторам – «генераторы» анионов в неполярной среде

1. ***Слабые основания:***

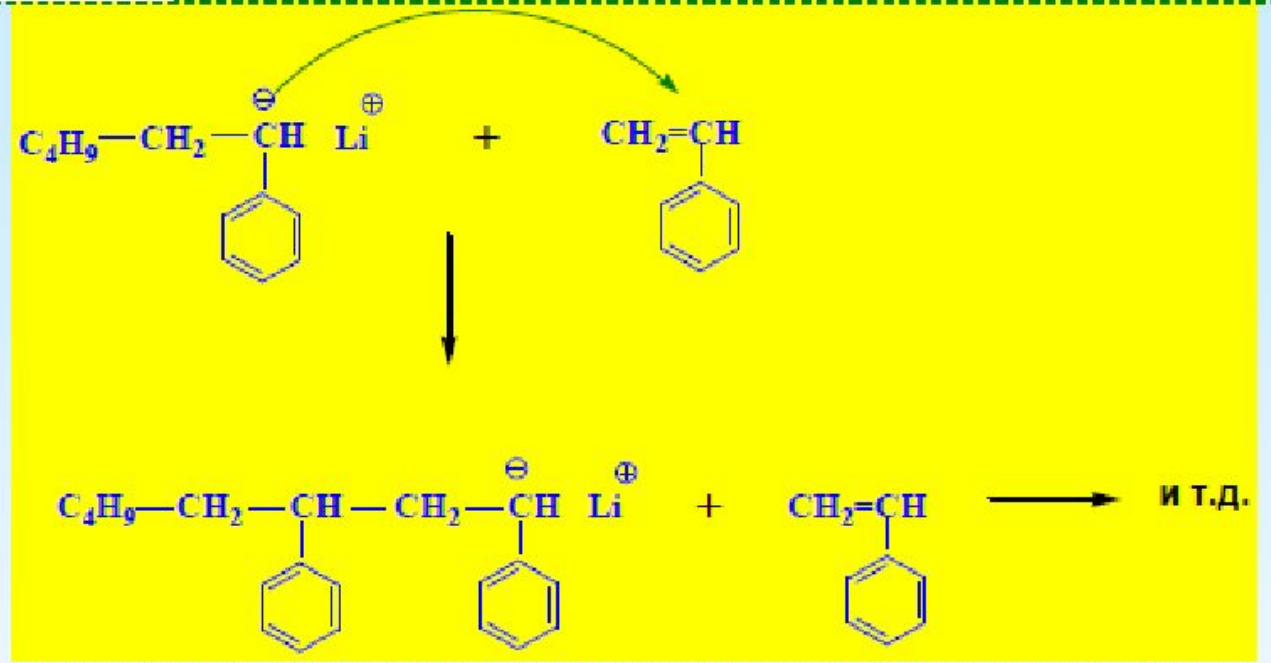
NH_3, NR_2H

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.

бутиллитий - C_4H_9Li

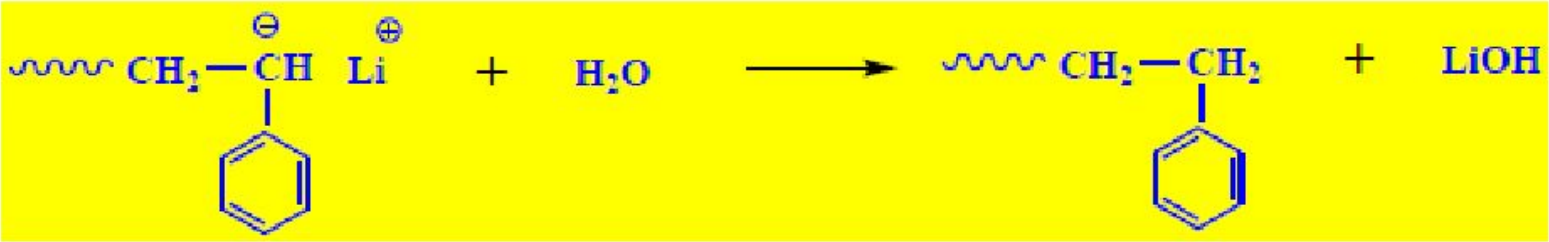
Как протекает рост и обрыв цепи в реакциях анионной полимеризации?



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

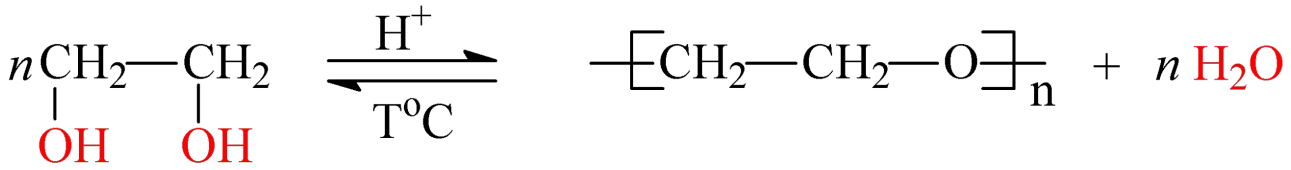
Механизм поликонденсации

1. **Рост цепи**

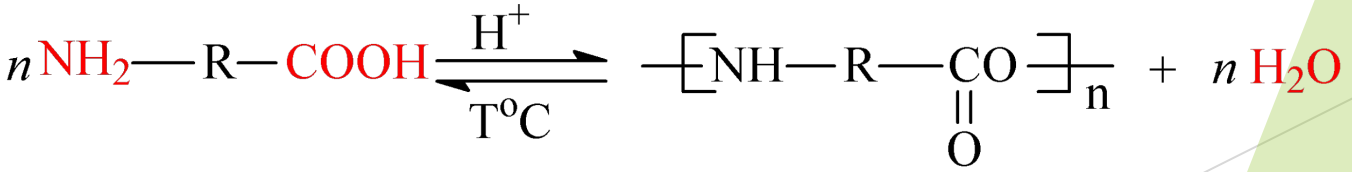
   По типу участвующих в реакции мономеров поликонденсацию подразделяют на:

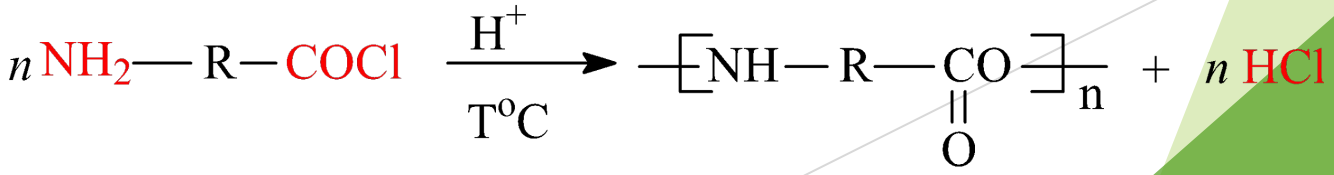
1. ГОМОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (1 мономер)

Оразование простых полиэфиров



полиамиды





2. СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (2 и более мономеров)

простые полиэфиры

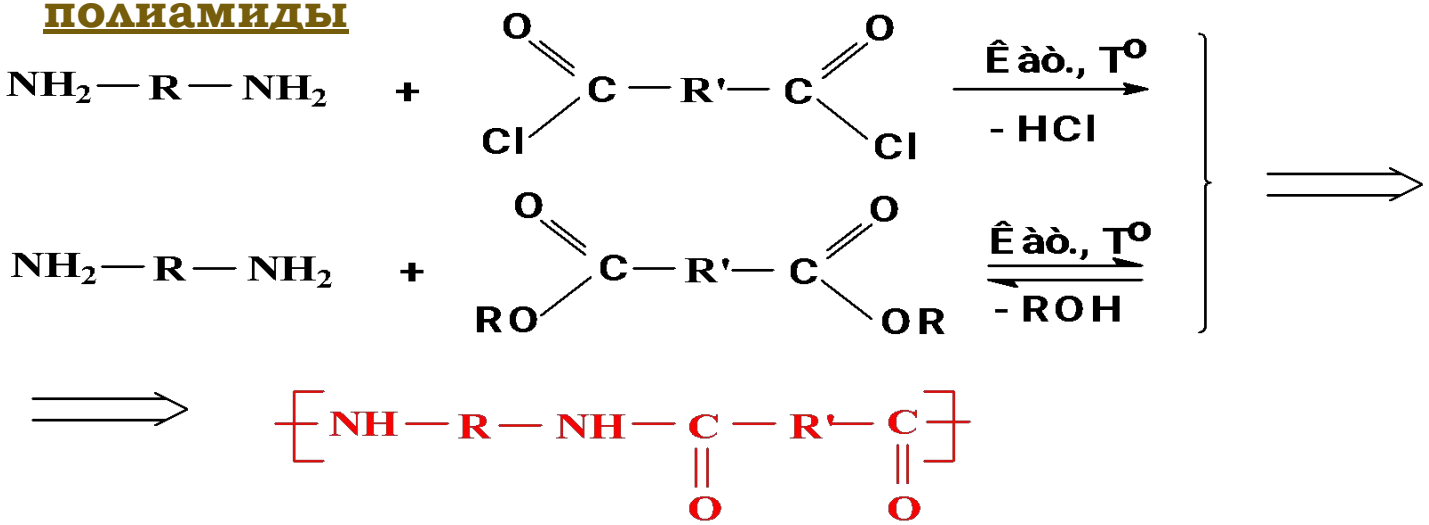
$$OH-R-OH + OH-R''-OH \rightleftharpoons \left[O-R-O-R''\right]_n + n\,H_2O$$

полиамиды

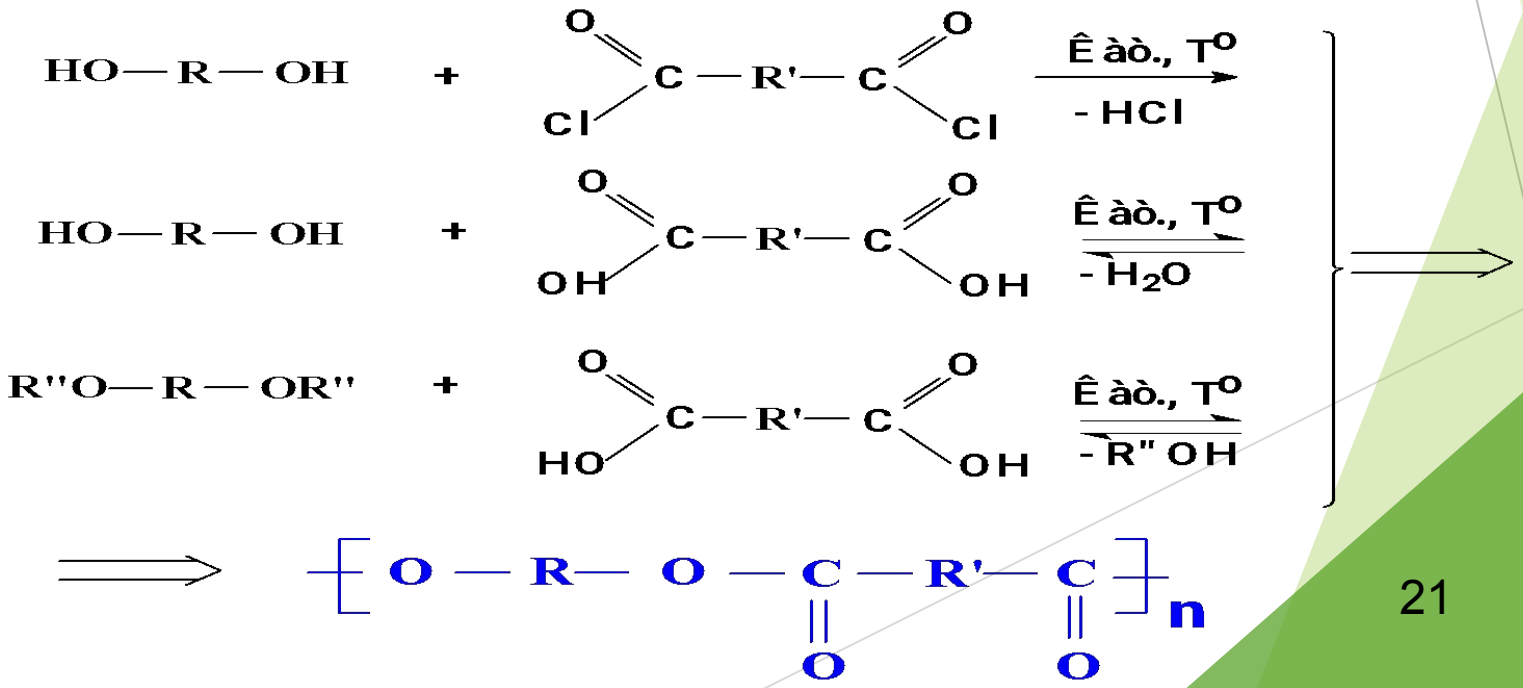
$$NH_2-R-COOH + NH_2-R''-COOH \rightleftharpoons \left[NH-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O-NH-R''-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O\right]_n + n\,H_2O$$

$$NH_2-R-COCl + NH_2-R''-COCl \longrightarrow \left[NH-R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O-NH-R''-\underset{\underset{O}{\|}}{C}O\right]_n + n\,HCl$$

полиамиды

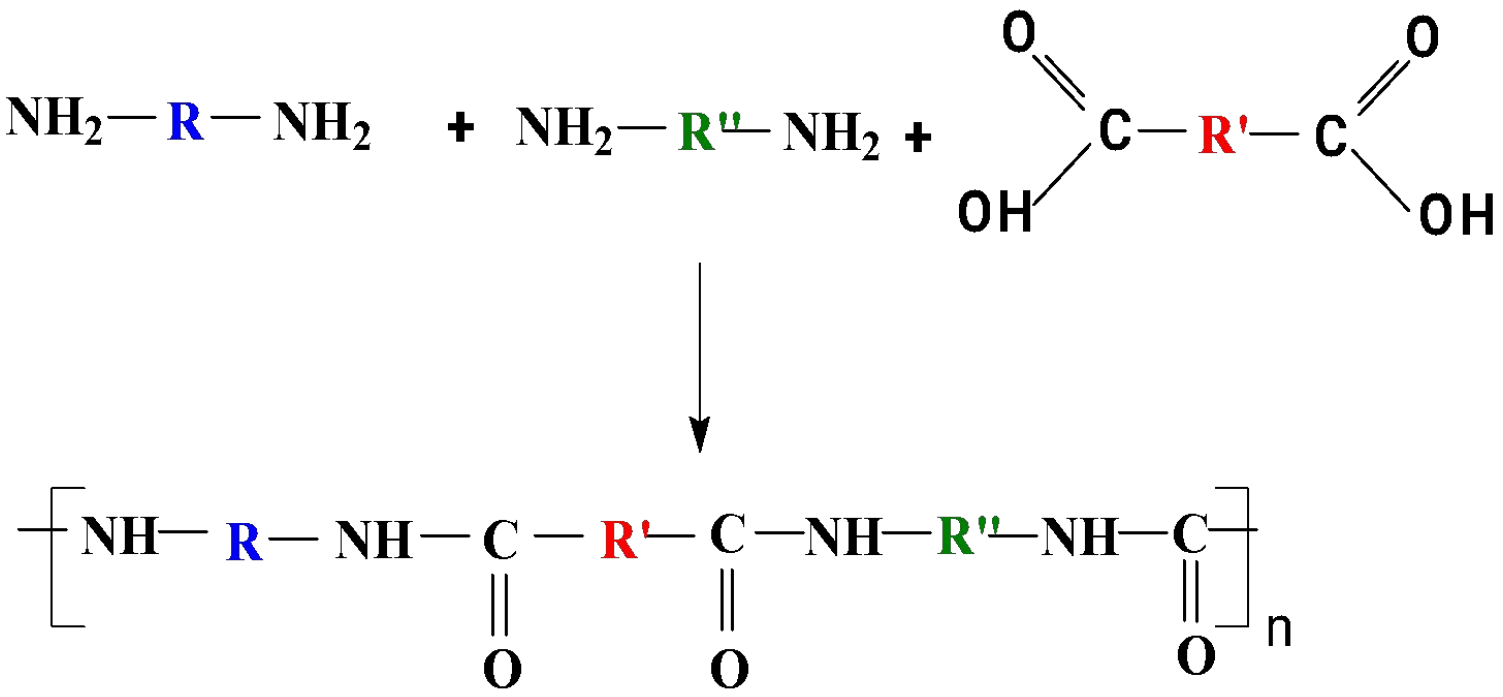


сложные полиэфиры



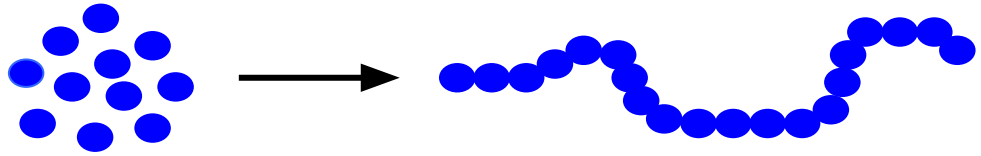
3. ИНТЕРСОПОЛИКОНДЕНСАЦИЮ (3 мономера)

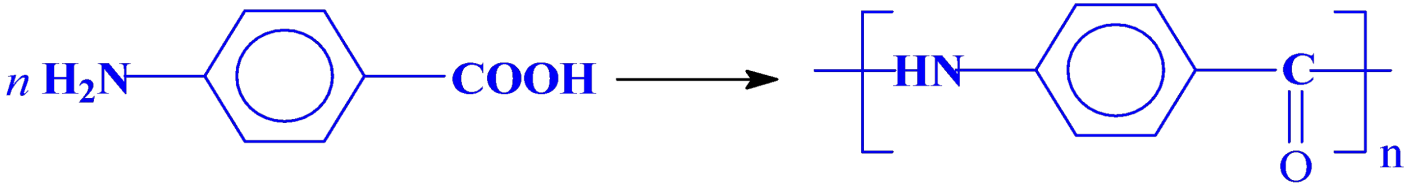
полиамиды



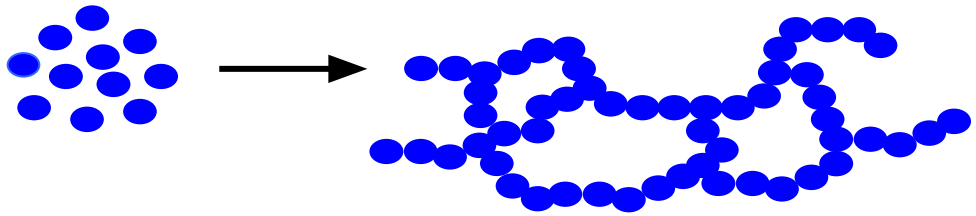
По топологии образующихся макромолекул поликонденсацию подразделяют на:

1. ЛИНЕЙНУЮ (<u>би</u>функциональные мономеры) – одна функционалная группа в мономере





2. ТРЕХМЕРНУЮ (<u>ПОЛИ</u>функциональные мономеры) несколько функционалных 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 .

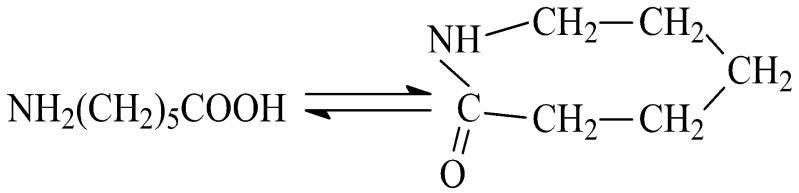
2. **Химическое превращение функциональных групп вследствие протекания побочных реакций:**

HOOC–R-COOH → **HR**-COOH + CO_2

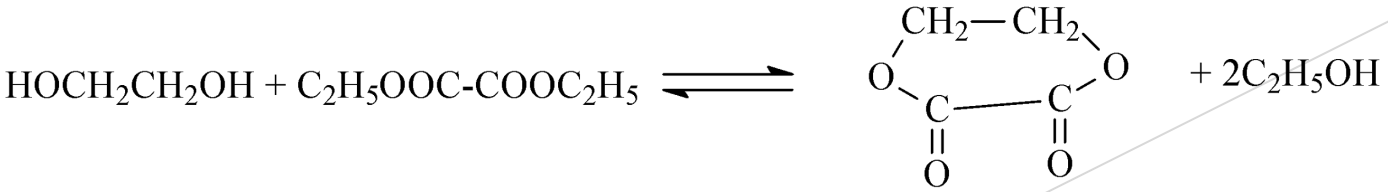
ClOC-R-**COCl** + $2H_2O$ → **HOOC**-R-**COOH** + 2HCl

3. **Циклизация**

а) **внутримолекулярная**



б) **межмолекулярная (реагируют функциональные группы разных молекул)**



КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

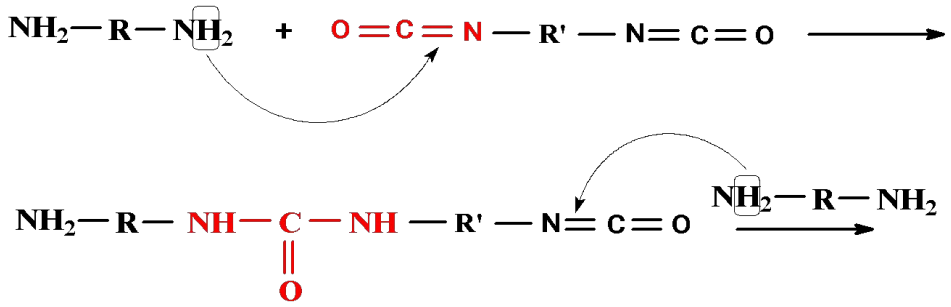
- **Для поликонденсации характерно <u>исчезновение мономера уже на ранних стадиях процесса, когда молекулярная масса продукта реакции ещё очень мала</u>.**

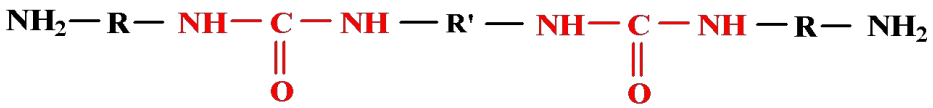
- **Дальнейший рост цепи происходит при практически полном отсутствии мономера в системе** (при полимеризации на ВСЕХ стадиях) **наряду с макромолекулами, активными макрорадикалами (анионами и катионами) присутствует мономер**).

ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕ

Реакции проходят без выделения низкомолекулярного продукта

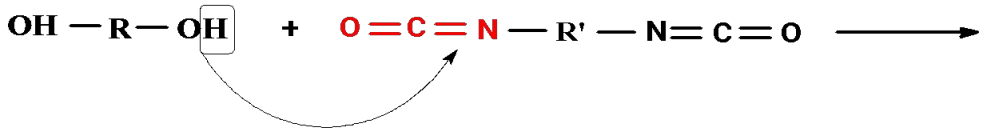
диамин диизоцианат

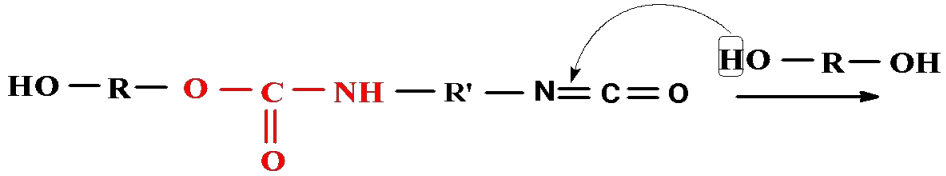


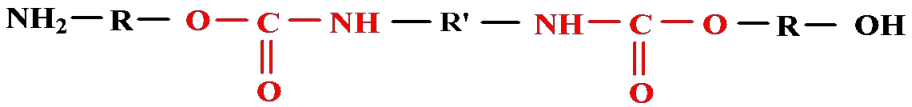


Полимочевины

гликоль диизоцианат







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.