

IX ЛЕКЦИЯ

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Впервые осуществил Бутлеров в 1877 году полимеризацию изобутилена в присутствии серной кислоты.

Активный центр: растущая цепь имеет положительный заряд - карбокатион.

Мономеры: производные этилена с электронодонорными заместителями, карбонильные гетероциклические соединения, нитрилы. Для ряда мономеров полимеризация возможна лишь по катионному механизму (изобутилен, триоксан, тетрагидрофуран). Способность винилового мономера к реакциям роста по катионному механизму зависит от степени нуклеофильности двойной связи и возможности образования нуклеофильными группами мономера необратимых комплексов с электрофильными агентами (катионом или кислотой Льюиса).

Катализаторы:

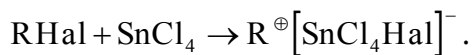
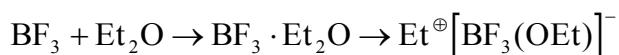
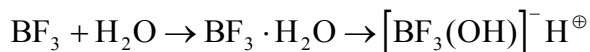
- протонные кислоты: HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl и др.;
- апротонные кислоты (кислоты Льюиса, катализаторы Фриделя-Крафтса), относящихся обычно к группе координационно-ненасыщенных солей металлов, т. е. MeX_n (где Me - металл, X - чаще всего галоген): BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 и др. Активны в присутствии сокатализаторов - галогеналкилов, воды, спиртов и других соединений, являющихся донорами ионов водорода.

Также под воздействием излучений высокой энергии и ряда других реагентов: карбениевых Ph_3C^+ , оксониевых R_3O^+ солей с комплексным противоионом ($[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{PF}_6]^-$), алкилпроизводных металлов ZnR_2 , AlR_3 , галогенов и межгалогенных соединений: I_2 , ICl , IBr .

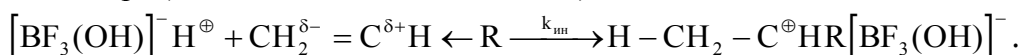
Активность катализаторов может быть разная - например, полимеризация изобутилена в присутствии BF_3 происходит со взрывом, с AlBr_3 за несколько минут, а с TiCl_4 в течение часов.

Реакция инициирования заключается во взаимодействии катиона с мономером. В простейших, но довольно редких случаях, катионы получают при диссоциации катализатора, например:

$\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$, но гораздо чаще в результате диссоциации комплекса катализатора и сокатализатора:

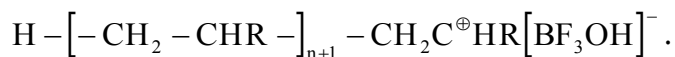


Затем при взаимодействии с мономером катионы смещают на себя электронную плотность π -связи с последующим образованием σ -связи катиона с β -углеродным атомом мономера (по отношению к заместителю):



Рост цепи в катионной полимеризации происходит путем присоединения мономера к макрокатионам или путем его внедрения по ионной паре, находящейся на концах растущих цепей:

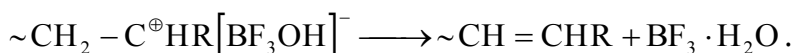




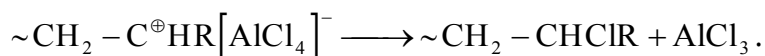
Скорость роста зависит от степени разделения ионов в ионной паре. Наиболее активными являются свободные ионы. Поэтому увеличение полярности растворителя, как правило, приводит к возрастанию скорости катионной полимеризации, из-за увеличения степени диссоциации ионной пары.

Поскольку реакция диссоциации ионной пары обычно экзотермическая, часто энергия активации процесса катионной полимеризации отрицательна. Т.е. понижение температуры приводит к увеличению скорости катионной полимеризации.

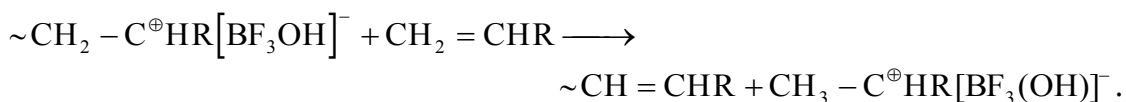
Обрыв цепи чаще всего происходит в результате мономолекулярной реакции дезактивации активного центра путем внутримолекулярной передачи катиона водорода:



При этом возможна также рекомбинация ионной пары:



Передача цепи на мономер играет исключительную роль в катионной полимеризации, поскольку она определяет предельные значения молекулярной массы полимеров. Эта реакция протекает в результате межмолекулярной передачи катиона водорода:



Энергия активации этого процесса положительна, поэтому для увеличения молекулярной массы полимера катионную полимеризацию проводят при низких температурах (до $-80^{\circ}C$). При этом увеличивается молекулярная масса и растет скорость процесса катионной полимеризации.

Кинетика катионной полимеризации. В большинстве случаев скорость катионной полимеризации пропорциональна концентрациям мономера и катализатора. Однако в результате существования различных форм активных центров, отличающихся по активности (разница в скоростях примерно в 10^6 раз), часто зависимость скорости процесса имеет более сложный вид. Соотношение различных типов катионноактивных центров зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ , основности компонентов и наличия примесей, способных взаимодействовать с катализатором. Например, в среде CCl_4 активные центры более чем на 95% имеют ковалентную форму, а в CH_3NO_2 - ионную. Другой пример: полимеризация стирола в присутствии $HClO_4$ при $25^{\circ}C$ в смеси дихлорэтана и четыреххлористого углерода ускоряется в 10 000 раз при изменении ϵ в пределах 2.3-9.7 (путем изменения соотношения растворителей).

Иногда в процессе полимеризации происходит заметное изменение соотношения между активными центрами, находящимися в виде ионных пар и свободных ионов, что фиксируется по изменению ϵ . Кроме того, активные центры могут находиться в несольватированной форме, а также в форме, сольватированной мономером, полимером и растворителем.

Уравнение баланса активных центров в момент времени τ для этой системы имеет вид:

$$[K_0^{\oplus}] = [K^{\oplus}] + (k_M [K^{\oplus}] \cdot [M] + k_{II} [K^{\oplus}] \cdot [II] + k_S [K^{\oplus}] \cdot [S]) \cdot \tau,$$

где $[K_0^{\oplus}]$ - общая концентрация активных центров, $[K^{\oplus}]$ - концентрация несольватированных центров, k_M , k_n , k_S - константы скорости комплексообразования центров с мономером, полимером и растворителем.

При росте цепи преимущественно на центрах, сольватированных мономером, уравнение скорости полимеризации можно записать в виде:

$$-\frac{dM}{d\tau} = k_p[M] \cdot [K_M^{\oplus}] = \frac{k_p k_M [M]^2 [K_0^{\oplus}]}{1 + k_M[M] + k_n[I] + k_S[S]}.$$

Отсюда следует, что константа скорости роста цепи k_p зависит от концентрации и сольватирующей способности всех компонентов системы.

Промышленно катионная полимеризация используется для получения полиизобутилена, бутилкаучука, поливинилизобутилового эфира, сополимеров этиленоксида, а также большого числа разнообразных олигомерных продуктов.

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Систематическое изучение анионной полимеризации ненасыщенных соединений началось в 1920-х годах Лебедевым, Циглером и др.

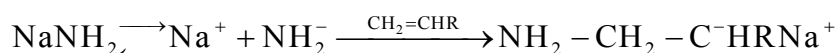
Активный центр при анионной полимеризации несет частичный или полный отрицательный заряд.

Мономеры, склонные к анионной полимеризации, имеют пониженную электронную плотность С=С-связи электроноакцепторным заместителем (акрилаты, акрилонитрил, этиленоксид, альдегиды, лактоны, лактамы, силоксаны) или имеют повышенную энергию сопряжения (стирол, диены). Кроме того, к анионной полимеризации также склонны многие из карбонилсодержащих соединений и гетероциклов, имеющие связи С=С, С=О, С=N и др.

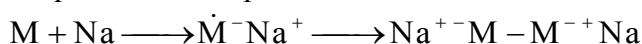
Катализаторами являются сильные основания, основания Льюиса, т.е. доноры электронов - щелочные металлы, производные металлов I и II группы (алкилы, арилы, алкоголяты, амиды). Процессы, развивающиеся с участием переходных металлов, относят обычно к координационно-ионной полимеризации. Кроме того анионная полимеризация может быть вызвана электрическим током и излучениями высокой энергии.

Реакция инициирования может осуществляться двумя способами:

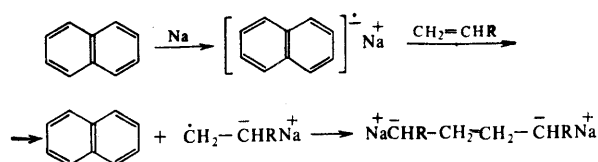
- по типу кислотно-основного взаимодействия, в результате присоединения к мономеру аниона или соединения, включающего анион, например, инициирование анионной полимеризации виниловых мономеров амидом натрия в жидком аммиаке при низкой температуре:



- по типу окисления-восстановления, в результате переноса электрона между молекулами мономера и катализатора; например, при реакции металлов I группы, а также металлорганические соединения элементов I и II групп. Акту инициирования с участием металла предшествует стадия образования комплекса с переносом заряда (КПЗ) между катализатором и мономером:



или между металлом и ареном:

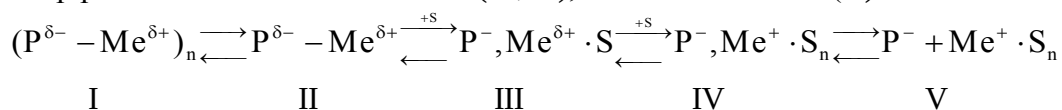


На второй стадии мономер вытесняет нафталин из нафтилинида натрия, в результате чего получается, как и в первой системе, анион-радикал мономера. Далее происходит рекомбинация анион-радикалов с образованием дианионов, к которым присоединяется мономер.

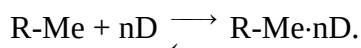
Процессы по типу окисления-восстановления характерны также для электрохимического и радиационно-химического инициирования. В принципе, при таком механизме возможно параллельное развитие анионных и радикальных реакций, однако в реально изученных системах случаи с заметным участием радикальных процессов не обнаружены.

Особенностью анионной полимеризации неполярных мономеров является ассоциация катализатора и растущих цепей в неполярных растворителях и диссоциация ионных пар на свободные ионы в полярных средах.

Активность анионного катализатора - металлалкила MeR находится в прямой зависимости от полярности связи Me-C, а также от растворителя, причем активные центры могут существовать в виде различающихся по реакционной способности и стереоспецифичности ковалентных поляризованных молекул (II), их ассоциатов (I), ионных пар разной степени сольватации (III,IV), свободных ионов (V):



Полимеризация неполярных мономеров (стирола, бутадиена, изопрена) в углеводородных растворителях нередко сопровождается индукционными эффектами вследствие недостаточной скорости инициирования. Эти эффекты можно исключить введением в систему **промоторов** электронодонорного типа, которые образуют с инициатором стехиометрические комплексы (простые эфиры, алкиламины и др.):



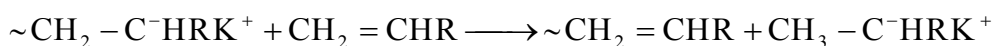
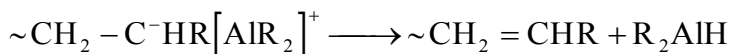
Присутствие электронодонора в координационной сфере металла приводит к обеднению электронами и ослаблению связи Me-C. В реакциях, протекающих с разрывом связи Me-C, это равнозначно повышению активности катализатора. Например, это явление благоприятствует 1,2 (3,4)-присоединению диенов и образованию синдиотактического полиметилметакрилата.

Рост цепи для анионной полимеризации характерен относительной стабильностью активных центров. Например, для неполярных полимеров в углеводородных растворителях суммарный процесс включает практически лишь стадии инициирования и роста цепи (т. н. “живые полимеры”, впервые описаны М.Шварцем (США)). Это позволяет создать условия для исследования механизма анионной полимеризации, а также для решения различных синтетических задач: получение полимеров с заданным ММР, в т. ч. практически монодисперсных; синтеза полимеров и олигомеров с концевыми функциональными группами, способными к дальнейшим превращениям поликонденсационного или полимеризационного типа, а также блок-сополимеров, привитых сополимеров и различных полимеров с регулируемым типом разветвления и др.

Участие противоиона в актах роста цепи обуславливает большие возможности воздействия на микроструктуру полимера, вплоть до образования в некоторых случаях стереорегулярных и оптически активных полимеров. В наибольшей степени ориентирующее влияние противоиона проявляется в углеводородной среде, где присутствует Li, наиболее стереоспецифичного из щелочных металлов, образуются 1,4-полиены (с преобладанием цис-структуры в случае изопрена или с равным содержанием цис- и транс-структур в случае бутадиена) и изотактический полиметилметакрилат. Среди щелочно-земельных металлов образованию цис-1,4-полидиенов и изотактического ПММА в наибольшей степени способствует Ba.

Реакции обрыва и передачи цепи характерны для анионной полимеризации мономеров с полярными функциональными группами. Это всегда более сложный процесс, сопровождающийся дезактивацией активных центров при взаимодействии с функциональными группами мономера и полимера. Энергия активации побочных реакций (как и передача цепи на растворитель в случае веществ с подвижным атомом водорода, например, толуола), как правило, выше, чем энергия роста цепи; поэтому понижение температуры способствует обычно подавлению побочных реакций.

Чаще всего общей реакцией обрыва цепи является перенос гидрид-иона на противоион или мономер:



Кинетика. Анионная полимеризация характеризуется большим разнообразием механизмов реакций и кинетических схем. В каждом конкретном случае выбор инициаторов и условий проведения процесса обусловлен необходимостью синтеза полимера определенной структуры и ММР. Скорость анионной полимеризации особенно при умеренных температурах намного выше скорости радикальной полимеризации. Это связано с более высокой действующей концентрацией активных частиц (в пределе она может быть равна исходной концентрации инициатора). Например, для стирола при 30°C порядок абсолютной константы скорости роста цепи (в л/моль·с) при переходе от литиевых ассоциатов II до свободных анионов (V) меняется от 10^{-1} до 10^5 .

Общая кинетическая картина анионной полимеризации существенно осложнена упомянутой выше множественностью форм существования активных центров. Помимо указанных играют роль и более сложные образования, например, ионные тройники типа P^- , Me^+ , P^- . Поэтому даже в случае живущих полимеров при быстрой стадии иницирования, когда суммарная концентрация растущих цепей равна исходной концентрации инициатора $[\text{C}_0]$, общая скорость реакции роста цепи (v_p) далеко не всегда описывается простым уравнением:

$$v_p = k_p [\text{C}_0][\text{M}]$$

$$\bar{p} = x \frac{n[\text{M}_0]}{[\text{C}_0]},$$

где $[\text{M}_0]$ и $[\text{M}]$ - начальная и текущая концентрации мономера, $x = 1 - [\text{M}]/[\text{M}_0]$ - степень превращения мономера, n - число растущих концов в макромолекуле.

Часто наблюдаются более сложные зависимости общего вида:

$$v_p = \sum k_{p_i} [\text{A}_i^-] \cdot [\text{M}],$$

где учитывается вклад различных форм активных центров.

Обычно порядок реакции по инициатору варьирует от 1 до 0, а порядок по мономеру равен в большинстве случаев равен 1.