

Тема: Аніонна полімеризація та її механізм.

Мета: ознайомитися з закономірностями проходження катіонної полімеризації та її механізмом.

Вступ

План.

1. Аніонна полімеризація
2. Стадії аніонної полімеризації.
3. «Живучі» полімери.

Висновки

Література

Питання

Вступ

Аніонна полімеризація – це йонна полімеризація, в якій носіями кінетичного ланцюга є аніони, тобто кінцевий атом нарощуваного полімерного ланцюга набуває під час полімеризації негативного заряду. Використовується для отримання монодисперсних полімерів.

Традиційно до аніонної полімеризації відносять процеси, ініційовані сполуками лужних або лужноземельних металів (або вільними аніонами). Процеси, що розвиваються за участю перехідних металів, відносять зазвичай, незалежно від характеру поляризації зв'язку метал-вуглець, до координаційно-іонної полімеризації.

До аніонної полімеризації здатні більшість відомих мономерів, напр. ненасичені сполуки., що містять у електроноакцепторні групи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ та ін.), карбонільні сполуки, тіооксиди, лактони, лактами, силосани та ін. гетероциклічні сполуки. Ініціюється аніонна полімеризація сильними основами, донорами електронів, електричним струмом і іонізуючими випромінюваннями. Сполуки лужних і лужноземельних металів (наприклад органічні похідні, алкоголяти, амідні) та ін. речовини основного характеру ініціюють аніонну полімеризацію за типом кислотно-основної взаємодії.

1. Аніонна полімеризація

Здатність до аніонної полімеризації виявляють мономерні з електроноакцепторними замісниками, які поляризують подвійний зв'язок.

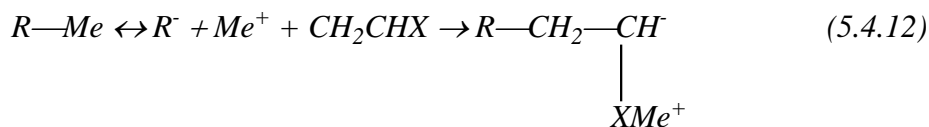
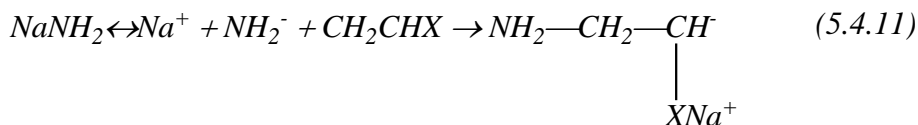
Розрізняють:

- 1) взаємодію мономера з “вільним” аніоном (реакція аміду натрію в середовищі рідкого аміаку): $A^- + M \rightarrow A-M^-$;
- 2) з полярними речовинами основного характеру (металоорганічні сполуки): $R^- Me^+ + M \rightarrow R-M^- Me^+$;
- 3) взаємодія з переносом електрона від каталізатора до мономера (взаємодія з лужними металами): $Me + M \rightarrow Me^+ M^-$.

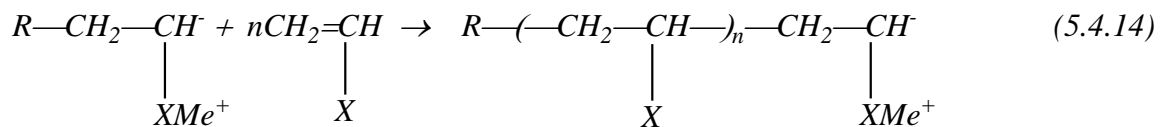
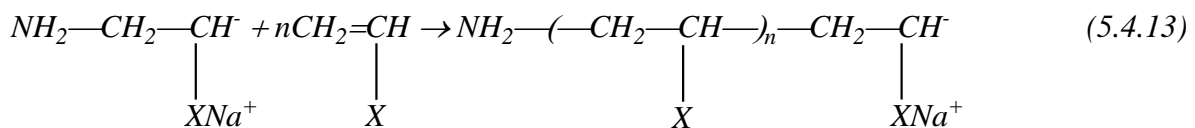
2. Стадії аніонної полімеризації.

Механізм аніонних процесів у присутності $NaNH_2$ або металоорганічних сполук:

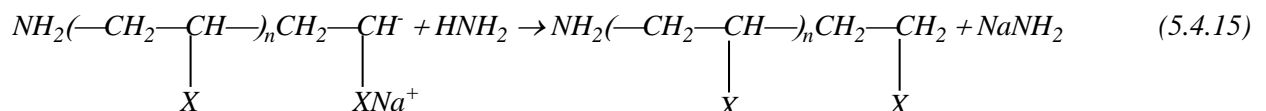
1. Ініціювання (каталіз) :



2. Ріст ланцюга:



3. Припинення росту (обрив) ланцюга – шляхом передачі на розчинник (NH_3):



3. «Живучі» полімери.

Часто аніонна полімеризація проходить в умовах, де відсутні реакції обриву ланцюга й ріст проходить до повного вичерпування, зникнення мономера. Аніонні центри залишаються незмінними, тому що переміщення

протона (або іншої позитивної частинки) від розчинника відсутнє. Тому такі полімерні аніони називають “живучими” полімерами. Живучі полімери утворюються в результаті використання розчинників (тетрагідрофуран, діоксан, 1,2-диметоксіетан), нездатних обривати зростаючий аніон у результаті передачі ланцюга.

Додавання, після 100% конверсії, нової порції мономера до “живучих” полімерів викликає додаткову полімеризацію. ММ у такому разі зростає, тому що число полімерних молекул не змінюється.

У разі обриву ланцюга швидкість реакції описують рівняннями, як і для катіонної полімеризації:

$$V_i = k_i [M] [\text{кат}]$$

$$V_p = k_p [M] [M^-]$$

$$V_0 = [M^-] [S]$$

$$\text{ступінь полімеризації} - \bar{x} = V_p/V_0 = k_p/k_o * [M]/ [S]$$

$$\text{швидкість полімеризації} - V = V_i \bar{x} = \frac{k_i k_p}{k_o} \frac{[M]^2 [kat]}{[S]}$$

де [S] – концентрація розчинника.

Метод полімеризації з утворенням “живучих” полімерів є унікальним способом синтезу стандартних полімерних зразків заданої ММ і ступеня полімеризації.

Хоча в результаті такої полімеризації не повинен проходити обрив ланцюга, присутність найменшої кількості домішок і забруднень може змінити цей стан. Треба застосовувати спеціальні методи для очистки від O₂, CO₂, CO. O₂ і CO₂ приєднуються до макроаніонів, утворюючи перокси- й карбоксианіони. Ці аніони недостатньо активні, і ланцюг обривається. Вода реагує з переносом протона H⁺.

На практиці живучі кінці полімерів за бажанням (як правило, коли S=100%) обривають додаванням такого агента переносу, як вода. Величезна швидкість протікання аніонних реакцій полімеризації порівняно з радикальною полімеризацією, як і в разі катіонної полімеризації, пояснюється різницею в концентраціях ростучих аніонів і радикалів на 5–6 порядків. Для радикальної

полімеризації $[R^{\bullet}] = 10^{-9} - 10^{-7}$ моль/л. Для аніонної полімеризації $[M^-] = 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л.[5]

Висновки

1. Часто аніонна полімеризація проходить в умовах, де відсутні реакції обриву ланцюга й ріст проходить до повного вичерпування, зникнення мономера що призводить до утворення «живучих» полімерів.
2. Стадіями аніонної полімеризації є ініціювання, ріст та обрив ланцюга.
3. На практиці живучі кінці полімерів за бажанням (як правило, коли $S=100\%$) обривають додаванням такого агента переносу, як вода.

Література

1. В.А. Кабанов (ред.) Энциклопедия полимеров т. 1-3. П-Я. М., Сов. Энци., 1977. 1152 стр.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман Химия и технология полимеров т 1, 2. Химия, 1965. - 512 с.
3. А.М. Шур Высокомолекулярные соединения. Учебник для ун-тов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк. , 1981. – 656 с.
4. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів (Химия и технология полимеров) Издательство "Бескид Бит" 2006 г. 496 стр.
5. Гончарова Ю.Э., Емельянов С.В. Полимеризация. Москва, МИТХТ, 2003. - 42 с.

Питання

1. Які мономери здатні до аніонної полімеризації?
2. Які каталізатори використовують для аніонної полімеризації?
3. Як впливають домішки на аніонну полімеризацію?