

Тема: Координаційна полімеризація, з розкриттям циклу. Кінетика.

Мета: ознайомитися з закономірностями проходження координаційної полімеризації та полімеризації з розкриттям циклу.

Вступ

План.

1. Координаційна полімеризація і стереорегулярні полімери.
2. Полімеризація з розкриттям циклу.
3. Механізм і кінетика полімеризації.

Висновки

Література

Питання

Вступ

Координаційна полімеризація є окремим випадком іонної полімеризації з деякими особливостями, що зумовлюють одержання стереорегулярних полімерів, які мають практичну цінність.

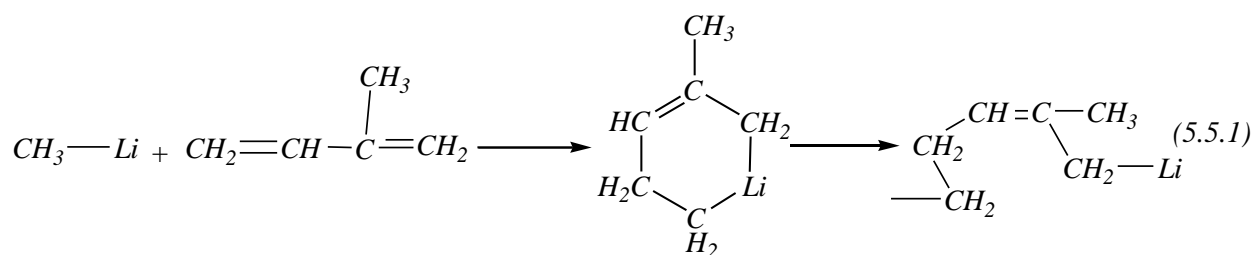
Координаційна полімеризація являє собою третій загальний-тип полімеризації. Аналогічно ланцюговій полімеризації, приєднання мономерних одиниць відбуваються послідовно. Координаційна полімеризація - один з видів ланцюгової полімеризації, але на відміну від неї у приєднанні мономера бере участь крім мономера і зростаючого полімерного ланцюга третя молекулярна частка.

Координаційна полімеризація ізопрену дозволила вирішити одну з найважливіших проблем органічної хімії - отримання синтетичного каучуку, який за своєю структурою і стереохімії відповідає природному зразку. Дотепер каучук - єдина гігантська природна молекула, яку вдалося отримати штучно. Завдяки цьому було налагоджено великомасштабне виробництво синтетичного каучуку. Середня молекулярна маса натурального каучуку сягає трьох мільйонів, що відповідає більш ніж 25000 ізопренових мономерів. Кожен вид синтетичних каучуків має свої експлуатаційні переваги і недоліки.

### **1. Координаційна полімеризація і стереорегулярні полімери**

Під час такої полімеризації утворюється циклічний двоцентровий проміжний комплекс, що має вигляд чотиричленного (вінільні мономери) або

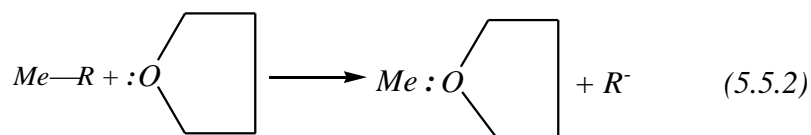
шестичленного кільця (дієнові). У результаті мономер, що приєднується, має просторову орієнтацію і утворює стереорегулярний полімер.



Li-органічні сполуки й неполярні розчинники (бензол, гексан) сприяють утворенню поліізопрену, близького за будовою до натурального каучуку (латекси з 1,4-цисструктурою):

а) на характер протікання полімеризації сильно впливає ступінь поляризації зв'язку С–Ме, який понижується зі зменшенням іонного радіуса в ряді лужних металів від К до Li. Ще менший ступінь поляризації у Mg-органічних сполук, які є високоефективними каталізаторами одержання стереорегулярних полімерів метилметакрилату, ВХ, НАК та ін.;

б) ступінь поляризації зв'язку С–Ме можна різко збільшити, якщо додати в реакційне середовище електронодонорні розчинники (тетрагідрофуран, діоксан). Це може навіть зумовити утворення іонних пар.



У такому разі полімеризація буде проходити як звичайна аніонна, а не координаційна.

Наведені схеми полімеризації є дещо ідеалізовані, оскільки в реальному процесі реакції аніонної і координаційної полімеризація конкурують між собою. Ступінь кожного процесу регулюється природою середовища, каталізаторами, температурою.

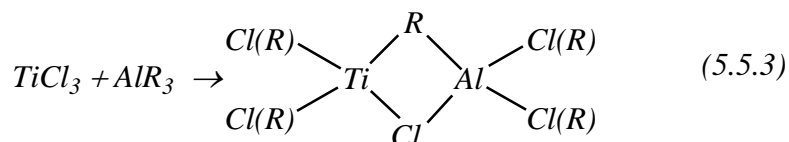
Особливе місце серед каталізаторів координаційної полімеризації займають комплексні каталізатори Циглера–Натта, що отримали назву стереоспецифічних, оскільки вони дають стереорегулярні полімери.

Ці каталізатори готують із двох компонентів:

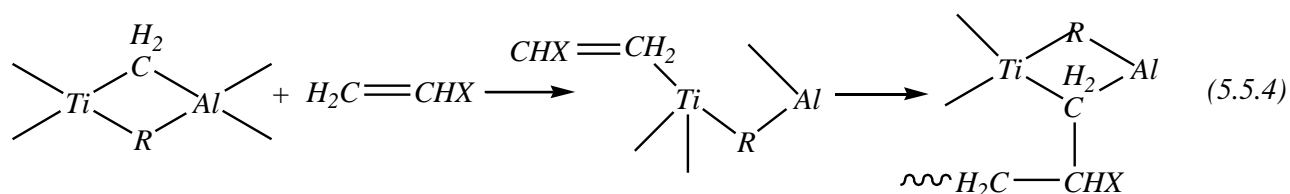
1 – забезпечує координацію;

2 – забезпечує ріст полімерного ланцюга.

Каталізатори Ц–Н одержують з металоорганічних сполук або гідридів Na, Li, Ba, Al, до яких додають сполуки металів IV–VII груп періодичної системи: Ti, V, Cr, тобто елементи з незаповненою електронами проміжною оболонкою.[6] Ці елементи повинні бути в ступені окислення, меншому за максимальний, тобто повинні виявляти основні властивості ( $VCl_2$ ,  $TiCl_3$ ).

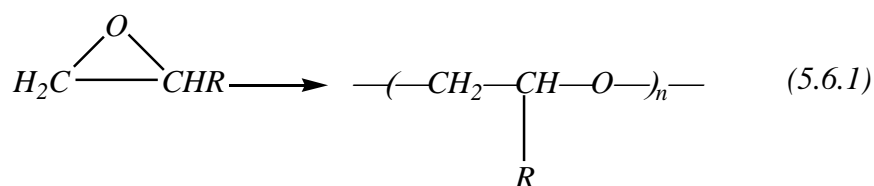


Така сполука здатна орієнтувати молекулу мономера.

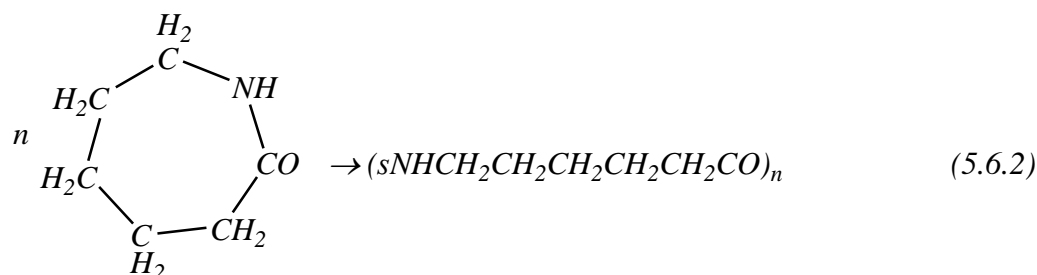


## 2. Полімеризація з розкриттям циклу

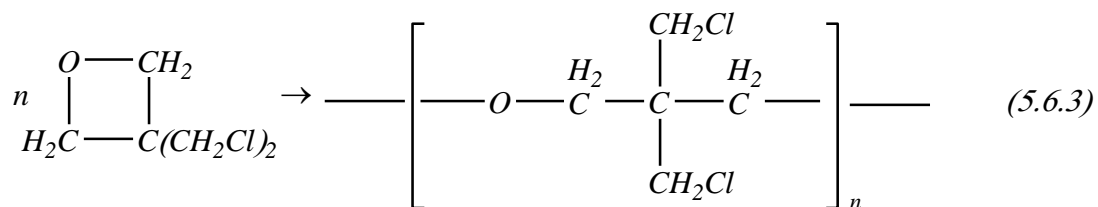
Крім розглянутих вище методів полімеризації й поліконденсації, існує ще спосіб одержання полімерів, який має велике значення останніми роками. Це – полімеризація з розкриттям циклу, тобто полімеризація циклічних мономерів, таких як циклічні ефіри, ацеталі, складні ефіри, амідн і силосани. Процес із розкриттям циклу становить промисловий інтерес, часто включаючи полімеризацію оксидів етилену й пропілену ( $R = -H$  і  $-CH_3$  відповідно).



ε-капролактаму



і 3,3-біс(хлорметил)оксетану



(Для чотиричленного циклічного ефіру, замість назви “оксетан”, може бути застосований термін оксациклобутан). Назви таких полімерів, звичайно, базуються на назві вихідного мономера, наприклад, поліоксіетилен, поліоксипропілен, полі-ε-капролактам і полі-3,3-біс (хлорметил) оксетан. Полімери, отримані полімеризацією з розкриттям циклу, класифікують як конденсаційні полімери на підставі того, що в їх полімерному ланцюзі є функціональні групи: ефірні й амідні.

Різноманітні циклічні мономери були успішно заполімеризовані з розкриттям циклу. Крім тих класів мономерів, що були перераховані вище, сюди належать циклічні аміни, сульфідні, полісульфідні і навіть циклоалкани. Легкість полімеризації даного циклічного мономера залежить від активності функціональної групи в циклі, від використаного каталізатора й від розміру циклу. Хоча всі три фактори обговорюються протягом усього розділу, доцільно розглянути тут вплив розміру кільця. Вплив розміру циклу на здатність мономера до полімеризації, як правило, залежить від певних факторів. Зміна активності циклічних мономерів як функція розміру циклу протилежна залежності для здатності до циклізації. Здатність до полімеризації висока для циклів, що містять 3, 4, а також 7–11 членів, і мала для п'яти- й шестичленних циклів. У сучасній практиці полімеризація з розкриттям циклу переважно обмежується мономерами, що містять менше 9 членів унаслідок недостатньої активності циклічних мономерів великого розміру.

### 3. Механізм і кінетика полімеризації.

Полімеризація з розкриттям циклу була ініційована як іонними каталізаторами, так і каталізаторами, що являють собою молекулярні частки. Ініціювання призводить до розкриття циклу з утворенням ініціюючої частки  $M^*$ , що може бути як іоном, так і нейтральною молекулою залежно від каталізатора.

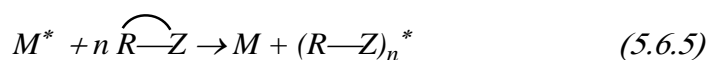
Це можна в загальному вигляді подати так:



де  $Z$  – функціональна група мономера,

$C$  – іонний або молекулярний ініціатор.

До іонної полімеризації з розкриттям циклу належать полімеризація, ініційована такими каталізаторами, як:  $\text{Na}$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$  і  $\text{BF}_3$ . Основним каталізатором молекулярного типу є вода. Іонні ініціатори, звичайно, активніші, ніж молекулярні. Так, лише більш активні циклічні мономери здатні до полімеризації під впливом ініціаторів молекулярного типу. Більшість мономерів вимагає застосування більш сильних іонних ініціаторів. Іонна полімеризація з розкриттям циклу має багато загального (наприклад, вплив розчинника й протіона) зі звичайною іонною полімеризацією. Ініціююча частка  $M^*$  росте за рахунок послідовного приєднання з розкриттям циклу багатьох мономерних молекул:



Природа процесу росту ланцюга в полімеризації з розкриттям циклу має поверхневу подібність із цим процесом під час ланцюгової полімеризації. Тільки мономер приєднується до зростаючого ланцюга на стадії росту. Частинки, більші за мономер, не реагують зі зростаючими ланцюгами. Однак полімеризації з розкриттям циклу можуть бути властиві риси як звичайної полімеризації, так і поліконденсації або обох разом. Віднесення полімеризації з розкриттям циклу до ланцюгового або східчастого процесу може бути зроблено двома шляхами. Перший шлях – це експериментальне спостереження кінетичних закономірностей, що описують полімеризацію, другий шлях – дослідження розподілу високомолекулярного полімеру, що утвориться в часі. Остання характеристика є основною, що відрізняє полімеризацію від поліконденсації. Під час полімеризації полімер з високою молекулярною масою утворюється протягом усієї реакції на противагу повільному збільшенню молекулярної маси в результаті поліконденсації. Більшість (але не всі) процесів полімеризації з розкриттям циклу протікає як східчаста полімеризація, в якій

молекулярна маса полімеру збільшується поступово протягом усього процесу. Високомолекулярний полімер утвориться лише на пізніх стадіях реакції.

Незалежно від того, протікає полімеризація з розкриттям циклу за ланцюговим або східчастим механізмом, її кінетика може підкорятися рівнянням, подібним до рівнянь як для звичайної полімеризації, так і для поліконденсації. Багато процесів полімеризації з розкриттям циклу ускладнено наявністю рівноваги полімеризація – деполімеризація.

### Висновки

1. Координаційна полімеризація є третім видом каталітичної полімеризації.
2. За допомогою координаційної полімеризації навчилися отримувати синтетичний каучук аналогічний природньому.
3. Особливе місце серед каталізаторів координаційної полімеризації займають комплексні каталізатори Циглера–Натта.

### 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. Напишіть приклади реакцій координаційної полімеризації та полімеризації з розкриттям циклу.
2. Які каталізатори використовують для полімеризації з розкриттям циклу?

3. Що являють собою каталізатор Циглера-Натта?