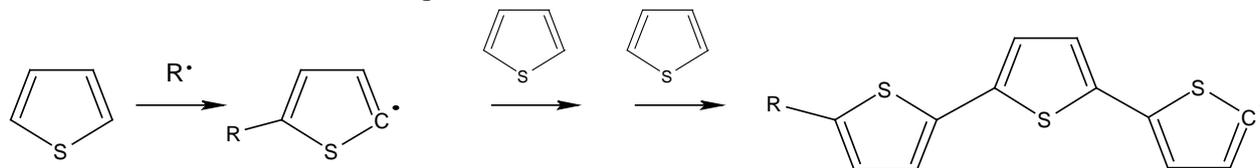


Задача 26. Ионная полимеризация

Решение

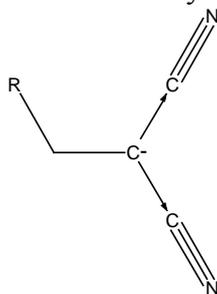
1.

Все соединения, содержащие двойные связи, включая циклические ненасыщенные соединения – тиофен (*e*) и фуран (*l*), могут полимеризоваться по радикальному механизму. В случае ненасыщенных гетероциклов радикал растущей цепи стабилизируется за счет взаимодействия с системой сопряженных двойных связей:

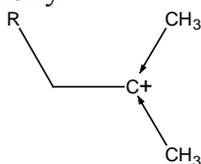


Радикальный механизм: a-f, h, j-l.

Соединения, содержащие при двойной связи электроноакцепторные группы, такие как нитрильную (*a*), карбонильную (*f*) или нитрогруппу (*k*), образуют стабильные карбанионы. Поэтому они могут полимеризоваться по анионному механизму.



Наоборот, соединения, содержащие электронодонорные заместители при двойной связи, как, например, в изобутилене *j*, образуют стабильные карбокатионы. Такие соединения полимеризуются по катионному механизму.

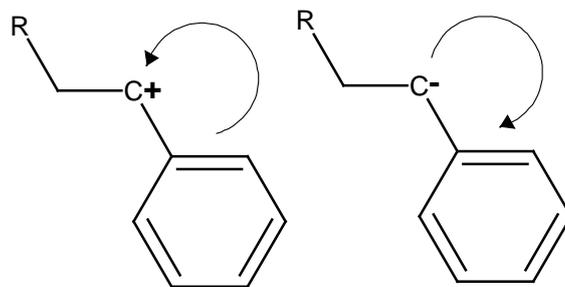


Простые виниловые эфиры также способны полимеризоваться по катионному механизму (карбокатион стабилизируется за счет положительного мезомерного эффекта алкоксильной группы).

Соединения, содержащие напряженный эпиксидный цикл (*e*), также могут образовывать карбанион, при этом происходит раскрытие цикла. Таким образом, эпоксиды могут выступать мономерами в анионной полимеризации с раскрытием цикла. Эпоксиды раскрываются также и под действием кислот, поэтому они могут полимеризоваться и по катионному механизму.

Менее напряженный пятичленный цикл тетрагидрофурана (*i*) не способен к раскрытию под действием оснований, и поэтому не полимеризуется по анионному механизму. Однако разрыв связи $-C-O-$ в тетрагидрофуране может происходить по действию кислот, в этом случае образуется карбокатион, который инициирует полимеризацию по катионному механизму с раскрытием цикла.

Фенильный заместитель при двойной связи мезомерно стабилизирует как карбанион, так и карбокатион, поэтому стирол *d* полимеризуется и по катионному, и по анионному механизмам. По этой же причине возможна анионная и катионная полимеризация тиофена и фурана (*e* и *l*).



Таким образом, к группе соединений, способных полимеризоваться по анионному механизму следует отнести a, d, e, f, g, k, l, а к группе соединений, способных полимеризоваться по катионному механизму, следует отнести d, e, h, j, l.

2а.

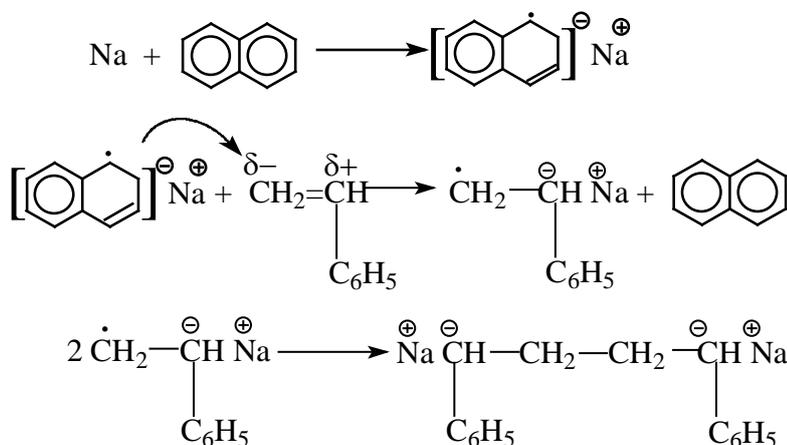
$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{\text{роста}} \cdot [M^-] \cdot [M]$$

2б.

Так как получается монодисперсный полимер, т.е. полимер, длины цепей у которого одинаковы, то рост их всех должен начинаться и продолжаться одновременно. Значит, инициирование должно быть существенно быстрее роста, и $k_{\text{ин}} \gg k_p$.

2с.

При растворении нафталина и натрия в диоксане происходит образование анион-радикала нафталината натрия, который способен восстанавливать стирол по одноэлектронному механизму с образованием анион-радикала:



Пара анион-радикалов рекомбинирует с образованием дианиона, способного инициировать рост полимерной цепи в двух направлениях.

Найдем связь между степенью полимеризации P_n и долей израсходовавшегося мономера q . Для этого запишем уравнение, связывающее общую концентрацию мономера и концентрацию образовавшегося в системе полимера:

$[M]_0 = [M] + P_n([M^-] + [In]) / 2 = [M] + P_n[In]_0 / 2$, где $[In]_0$ – начальная концентрация инициатора нафталината натрия, внесенного в систему, а P_n – степень полимеризации.

Теперь выразим $[M]$ через долю израсходовавшегося мономера q :

$$q = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \text{ и } [M] = [M]_0(1 - q), \text{ но тогда } [M]_0 = [M]_0(1 - q) + P_n[In]_0 / 2 \text{ и}$$

$$P_n = 2 \frac{[M]_0 q}{[In]_0}$$

Концентрация мономера равна $[M]_0 = \frac{100}{0.600 \cdot 104} = 1.60$ моль/л

Концентрация инициатора равна $[In]_0 = \frac{0.234}{0.600 \cdot 128} = \frac{0.042}{0.600 \cdot 23} = 3.04 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Тогда

$[P_n] = 2 \frac{q[M]_0}{[In]_0} = 2 \frac{0.589 \times 1.60 \text{ моль/л}}{3.04 \times 10^{-3} \text{ моль/л}} = 620$, а молекулярная масса полученного полимера составит $P_n \cdot 104 \text{ г/моль} = 64480$ г/моль.

3а.

Тип реакции обрыва	Радикальная полимеризация	Анионная полимеризация
Диспропорционирование	+	Невозможно для большинства мономеров
Рекомбинация	+	-
Передача цепи на растворитель	+	Наблюдается при проведении реакции в некоторых растворителях, например в жидком аммиаке. Примеси воды или кислот в реакционной смеси также способны в очень низких концентрациях обрывать растущую цепь.
Передача цепи на мономер	+	-

3б.

В отличие от радикальной полимеризации, полимеризация по анионному механизму может протекать без обрыва цепи, причем активные центры сохраняются на конце цепи вплоть до окончания процесса. Если скорость инициирования реакции выше, чем скорость роста, то длины всех цепей будут близки, и ММР будет уже, чем в случае радикальной полимеризации.

3с.

Скорость анионной полимеризации зависит от того, насколько сильно взаимодействие карбаниона растущей цепи с противоионом. Очевидно, что чем ниже сольватирующая способность растворителя по отношению к противоionsу, тем медленнее идет полимеризация. Бензол сольватирует катионы щелочных металлов в наименьшей степени, поэтому скорость анионной полимеризации в этом растворителе минимальная. 1,4-Диоксан, имеющий симметричное строение, и поэтому не имеющий дипольного момента, сольватирует ионы щелочных металлов также очень слабо, но в большей степени, чем бензол, поэтому скорость полимеризации в диоксане выше, чем в бензоле. Тетрагидрофуран содержит один атом кислорода, и поэтому сольватирует ионы щелочных металлов гораздо эффективнее, чем диоксан. Скорость полимеризации в тетрагидрофуране значительно выше, чем в диоксане и бензоле. Наконец, гибкая молекула диметоксиэтана способна образовывать двухкоординированные комплексы с ионами щелочных металлов, благодаря чему этот растворитель наиболее эффективен для проведения анионной полимеризации. Таким образом, скорость анионной полимеризации возрастает в ряду растворителей бензол < 1,4-диоксан < тетрагидрофуран < диметоксиэтан

3d.

Чем сильнее электростатическое взаимодействие между катионом щелочного металла и карбанионом растущей цепи, тем медленнее рост цепи при анионной полимеризации. Константа взаимодействия противоионов с карбанионом цепи зависит от радиуса противоиона, причем с увеличением радиуса иона взаимодействие ослабевает. Радиус ионов металлов увеличивается в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. Соответственно в том же ряду должна увеличиваться скорость анионной полимеризации.