



CHƯƠNG IV

Trùng hợp dây chuyền Anion

ANIONIC POLYMERIZATION

Đặc trưng tổng quát

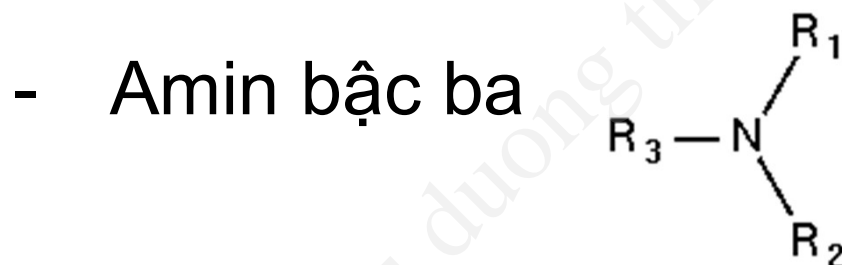
- Cơ chế dây chuyền
- Tâm hoạt động trên mạch đang phát triển
- Chất khơi mào: chất thân hạch
- Hoạt tính carbanion
- Là trùng hợp có kiểm soát

Phản ứng trùng hợp Anion

- 1. Khởi mào
- 2. Phát triển mạch
- 3. Tắt mạch (truyền mạch)

1/ Chất khơi mào : tác nhân thân hạch

- Hợp chất Alkylolithium: C_4H_9Li ,
- Hợp chất Akyl/aryl của kim loại kiềm nặng (Cu, Fe, Au...)
- Hợp chất Akyl của kim loại kiềm thổ



- Ion amide (thân hạch mạnh) $R-NH^{\ominus}$

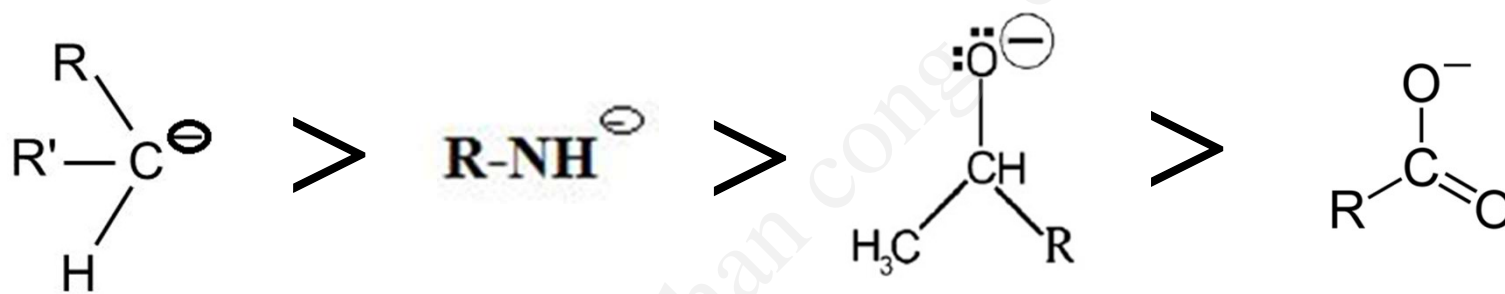
- Alkoxid, hydroxid (thân hạch yếu) $R-O^{\ominus}$

1/ Chất khơi mào : tác nhân thân hạch

Hoạt tính CKM phụ thuộc:

- Cấu trúc: sự phân bố mật độ điện tử trên R^-
- Bản chất của Met^+
- Bản chất của dung môi
- T
- Sự hiện diện của ligand tạo phức với Met^+
- Nồng độ của tâm hoạt động

- Cấu trúc chất thân hạch:



- Nhiệt độ: Trùng hợp anion thường diễn ra ở nhiệt độ thấp -50°C đến 70°C

Cặp ion hữu cơ –kim loại : $R-Met \rightarrow R^- , Met^+$

- Bản chất của ion đối Met^+ :
khả năng kìm kẹp của ion đối thấp \rightarrow hoạt tính thân hạch cao

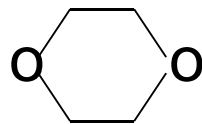
- Bản chất dung môi:



Môi trường phản ứng có hằng số điện môi cao \rightarrow cặp ion phân ly thành ion tự do \rightarrow Hoạt tính cao hơn rất nhiều so với cặp ion

- Bản chất cặp ion
- Ligand tạo phức

Trong dung môi dioxane



$$\epsilon = 2.25$$



Li⁺

Na⁺

K⁺

Rb⁺

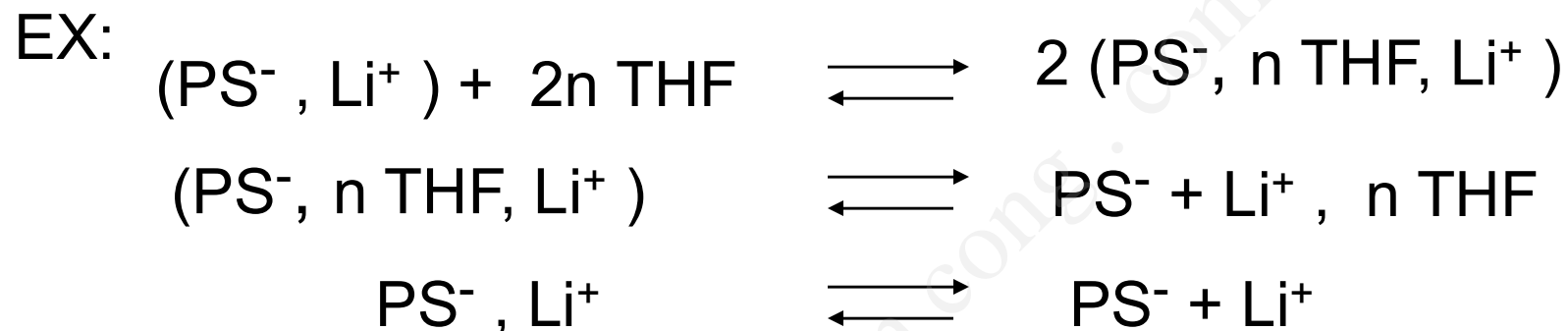
Cs⁺

Contre - ion	K_p (l. mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Li ⁺	0.94
Na ⁺	3.4
K ⁺	19.8
Rb ⁺	21.5
Cs ⁺	24.5

Ảnh hưởng của ion
nghịch đến hoạt tính của
tâm hoạt động (T= 25°C,
d.môi dioxane)

Trong dung môi phân cực :

THF ($\epsilon = 7.39$)



Contre - ion	k	K_{diss}
Li^+	160	2.2
Na^+	80	1.5
K^+	60	0.8
Rb^+	50	0.1
Cs^+	22	0.02

Cặp ion hữu cơ –kim loại :

- Bản chất cặp ion

* Hợp chất cơ kim cộng hóa trị phân cực :

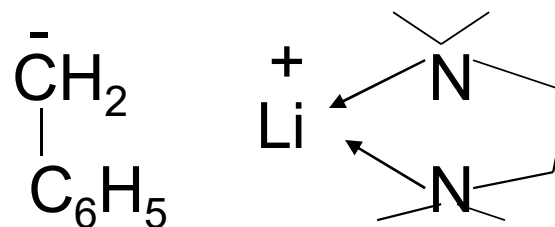
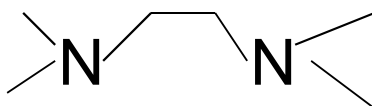
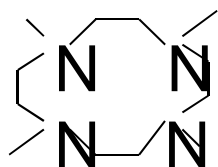
Alkyl lithium \rightarrow có một phần tính cộng hóa trị

\rightarrow Kích thước cation nhỏ + khả năng phân cực lớn

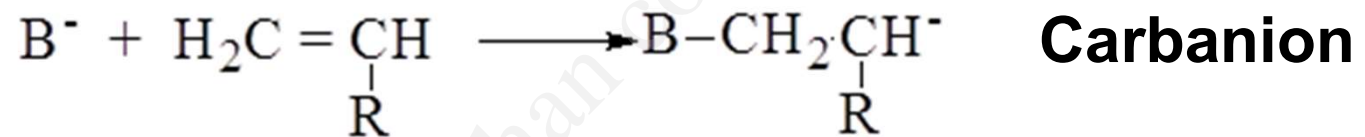
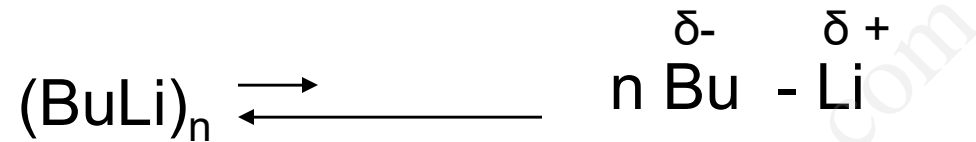
organolithium \rightarrow tập hợp trong môi trường không phân cực

- Ligand tạo phức:

Cặp ion bị phân ly bởi ligand

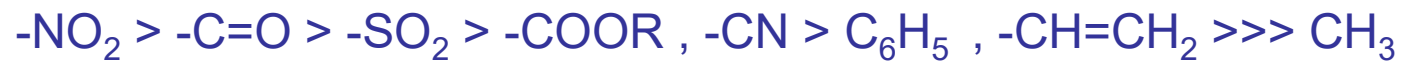


1/Sự khơi mào:

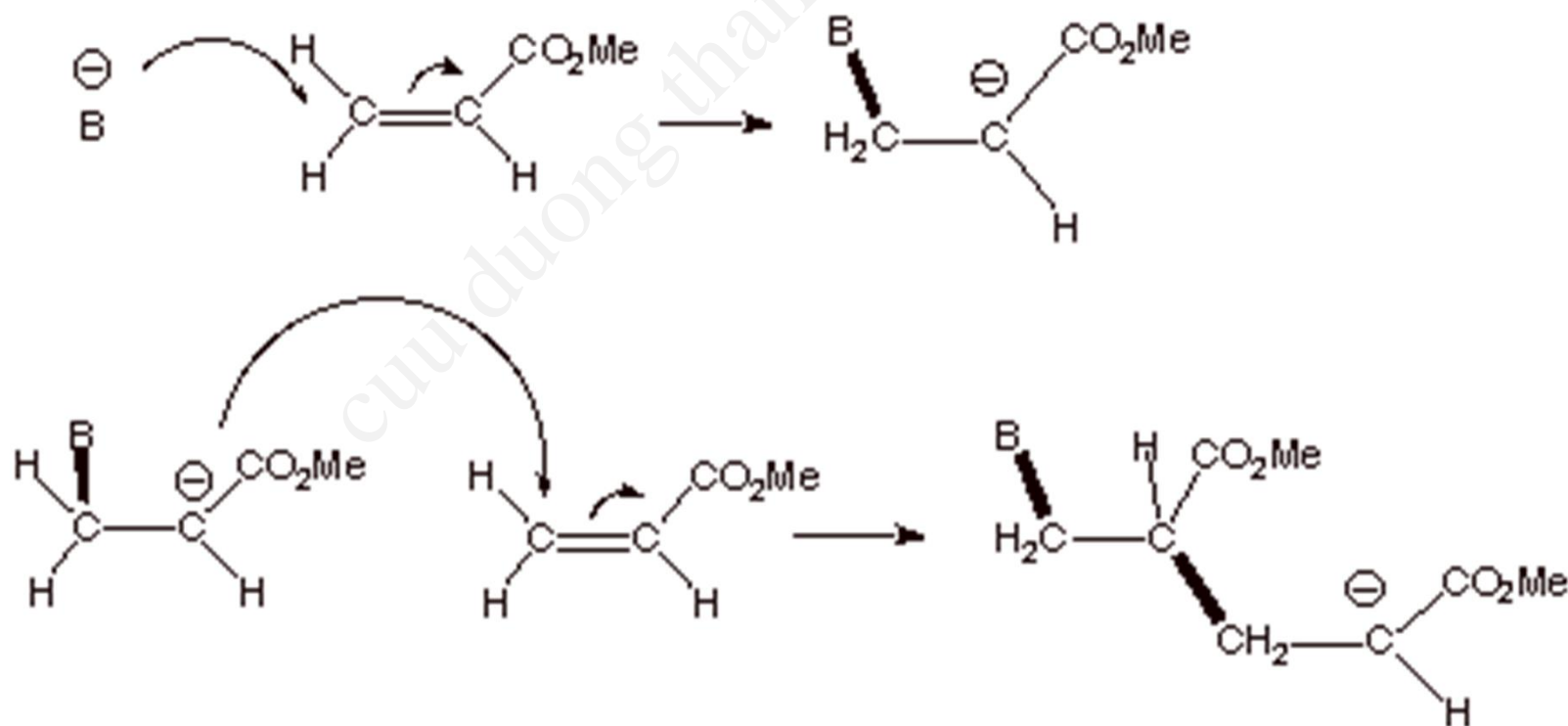
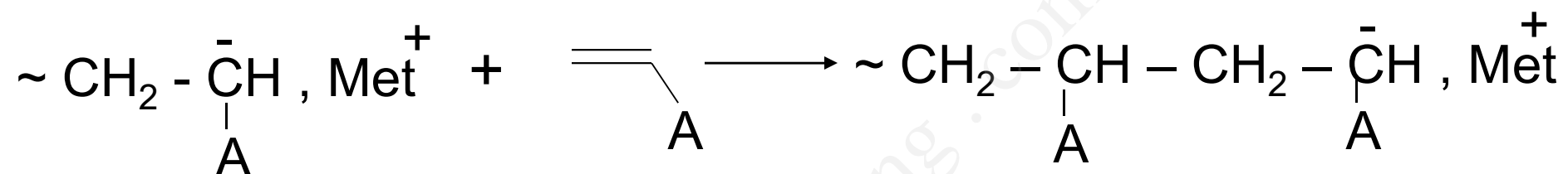


Monome có nhóm thế rút điện tử :

→ Làm bền tâm hoạt động anion → làm tăng hoạt cho monomer vinyl



2. Propagation

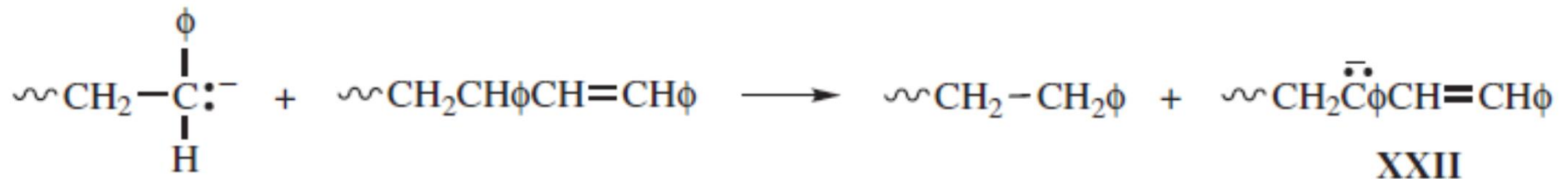
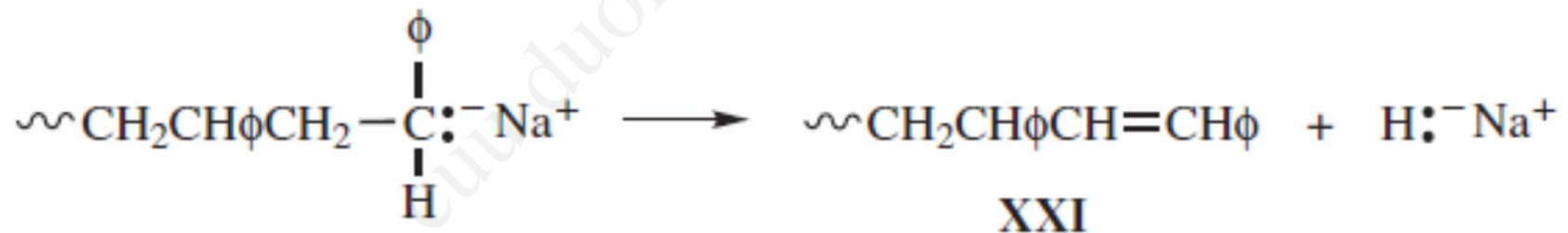


3. Tắt mạch

- Hơì ẩm:

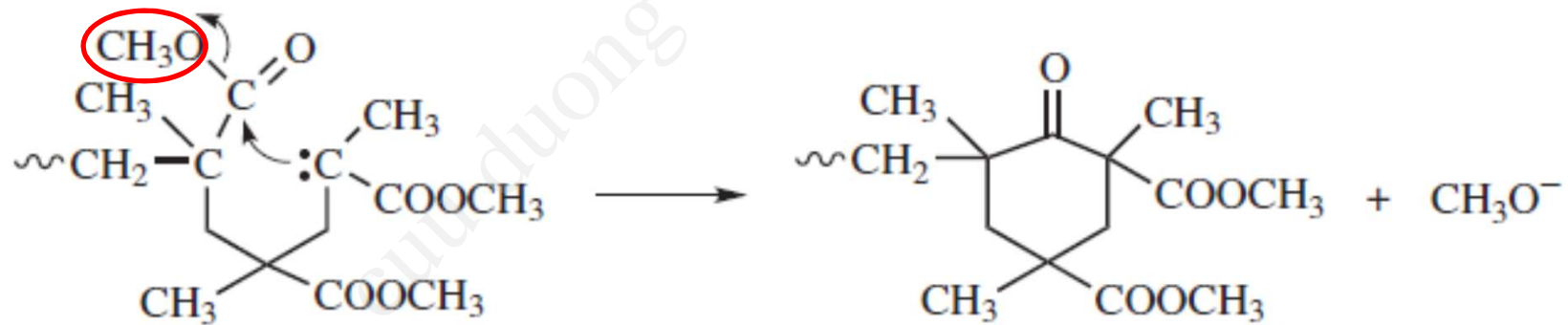


- Tắt mạch tự phát:



3. Tắt mạch

- Monome phân cực: methyl (meth)acrylate, methyl vinyl ketone, and acrylonitrile



- Alcol, CKM