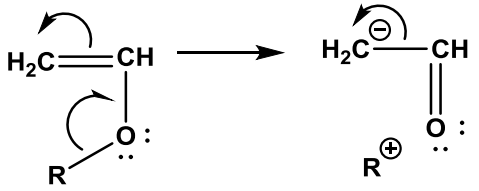
المحاضرة التاسعة

١-البلمرة الايونية ionic Pplymerizations

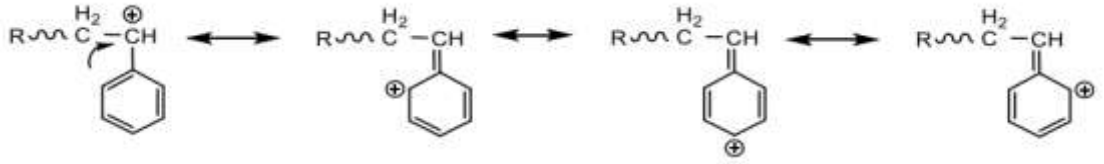
تمتاز البلمرة الايونية تكوين مراكز فعالة موجبة (كاتيونية) cationic(انيونية (او سالبةanionic والايونات الموجبة تعرف بأيونات الكربونيوم carbonium ions والايونات السالبة تعرف بأيونات الكربونيون carboniun ionsتشمل مرحلة البدء في البلمرة الايونية انتقال ايون او مزدوج الكتروني من والى المونومير مكون بذلك مزدوج ايوني ion) (pairاحدهما المركز الفعال او الايون النامي والآخر يدعى بالأيون المرافق الذي يبقى عادة بالقرب من الايون النامي وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الايونية اما مرحلة النمو فتتضمن توغل المونومير بين جزئي المزدوج الايوني واضافته الى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديد اما مرحلة الانتهاء لا تحصل اطلاقاً بطريقة ازدواج الايونات ، بالنسبة للبلمرة الايونية يجب ان تحتوي المونوميرات على مجاميع معوضه ساحبة او مانحة للإلكترونات في المواقع المناسبة في الجزيئة فاذا كانت المجاميع ساحبة للإلكترونات فأنها تفضل البلمرة الانيونية واذا كانت واهبة للإلكترونات فتفضل البلمرة الكيتونية وذلك بسبب الثبات الذي تكتسبه الانيونات والكيتونات بسبب وجود تلك المجاميع.

١- بلمرة الاضافة الكاتيونية cationic

تكون المونوميرات المناسبة للبلمرة الايونية الكاتيونية لها القابلة على تكوين ايون الكربونيوم الثابت ويتطلب وجود مجاميع واهبة للإلكترونيات في موقع ملائم من الجزيئة تقلل من شحنة الايون الموجب ويأتي ثبات الايون الموجب عن طريقة الحث وعن طريق التراكيب الرنينية

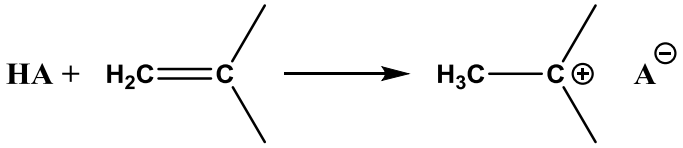


وثبات ايون الكربونيوم ناجم عن انتشار الشحنة الموجبة على الجزيئة مما يؤدي الى زيادة استقرار الكاتيون وفي غياب المجاميع المعوضه في المونومير كالأثيلين فان الشحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كاربون واحدة ولكن وجود مجموعة الكوكسي (−OR) ستؤدي الى استقرار ايون الكاربونيوم بانتشار الشحنه على ذرتي الكاربون والاكسجين كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضه اخرى مثل الفنيل−) (C_6H_5) و (الفينايل $CH_2=CH-$)

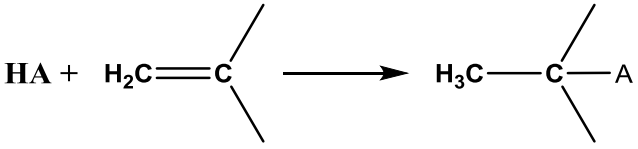


البـادئــات المستـخــدمــة فـــي البلمـرة الكـاتيـونـيـة

1−**الحوامض البروتينية Protonic Acids** :تستخدم الحوامض البروتينية لبدء تفاعل البلمرة الايونية الكاتيونية بإضافة بروتون لجزيئية الاولفين ويجب ان يكون الحامض المستخدم قوياً كالحوامض المعدنية ويجب ان يكون السالب المرافق للبروتون في جزيئة الحامض نيوكلوفيل ضعيف



وبعكس ذلك فالأيون السالب المرافق سيؤدي الى انهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي بآصرة تساهمية قوية



لذا يستبعد استخدام الحوامض الهالوجينيه لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً في البحث عن النواة ومن الحوامض المستخدمة حامض الكبريتيك والفسفوريك والفوق كلوريك

2-**حوامض لويس Lewis Acids** :تستخدم حوامض لويس لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية واهما AlCl3) (كلوريد الالمنيوم اللامائي وثالث فلوريد البورون BF3)(وكلوريد القصدير (SnCl3)وهذه البادئات تكون مع مركبات خاصة (قاعدة لويس (تسلك كعوامل مشاركة في المساعدة (جزيئات واهبة للبروتونات كالماء) مكونة معقد من العامل المساعد والعامل المشارك وهذا المعقد الذي يسلك كعامل بادئ لتفاعل البلمرة بإضافة البروتون الى الآصرة المزدوجة للألوفين وفعالية المعقد تعتمد كلياً على قدرة وهب البروتون وهذه البادئات فعالة لبلمرة المونوميرات في درجات حرارة منخفضة وتساعد على تكوين بوليمرات ذات اوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية المهمة التي تحضر بهذه البادئات البولي ايزوبرين والمطاط البيوتيلي

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow (BF_3\,OH)^{\ominus}\,H^{\oplus}$$

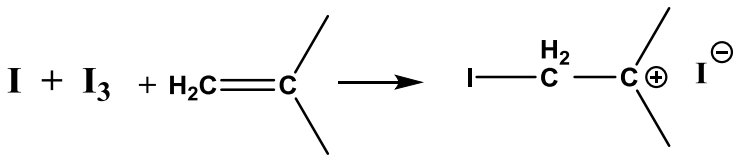
ج- بعض البادئات الاخرى للبلمرة الكاتايونية :

وجد ان ابون الكاربونيل الناتج من تفاعل بعض هاليدات الالكيل العوامل المستخدمة في تفاعلات فريدل – كرافيت قادر على بدء تفاعلات البلمرة الكاتايونية

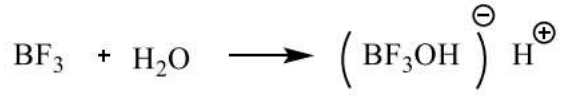
$$R\,Cl + SnCl_4 \longrightarrow R^{\oplus}\,SnCl_5^{\ominus}$$

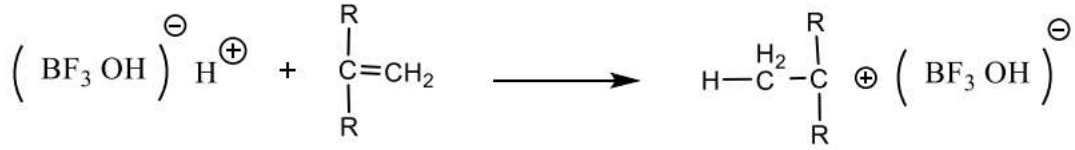
كذلك بعض العوامل المساعدة مثل اليود وايون النحاسيك وايونات الاوكزونيوم وغيرها قادر على بدء تفاعلات البلمرة الكاتايونية.

$$I_2 + I_2 \longrightarrow I^{\oplus} + I_3^{\ominus}$$

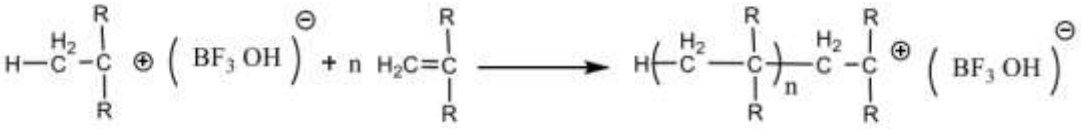


مرحلة البدء Initiation Step:تتكون من خطوتين الاولى تكوين المعقد والثانية اضافة البروتون الى المونومير وتكوين ايون الكاربونيوم والمزدوج ايوني من الايون النامي والايون المرافق للأيون النامي





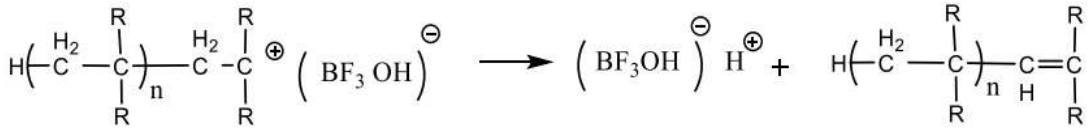
مرحلة النمو (التكاثر Propagation Step : (تتضمن توغل المونومير بين جزئي المزدوج الايوني والاضافة الى الاصرة المزدوجة وتكوين ايون موجب جديد.



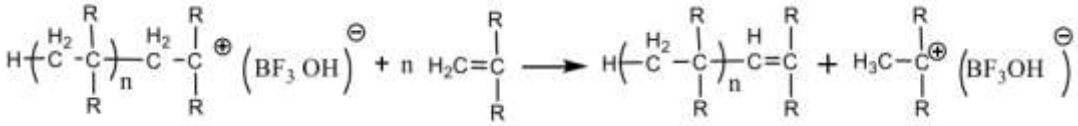
مرحلة الانتهاء

يوجد اكثر من تفاعل يمكن ان تؤدي الى انتهاء السلسلة البوليمرية النامية ومنها

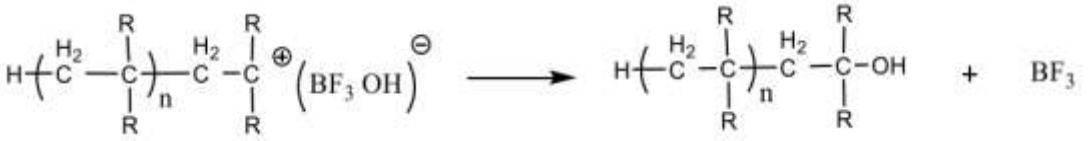
١- **تفاعل الانتهاء الذاتي (تفاعل الحذف :** (يعاد تكوين المركب المعقد المتكون من العامل المساعد والعامل المشارك مع تكوين سلسلة بوليمرية منتهية باصرة مزدوجة



انتقال السلسلة النامية الى المونومير



تجريد ايون هايدريد من المونومير



الانتهاء من خلال ارتباط جزئي المزدوج الايوني باصرة تساهمية

١- البلمرة الأنيونية Anionic Polymerization

في البلمرة الانايونية يكون المركز الفعال عبارة عن أنايون (ايون سالب) والذي يدعى بايون الكاربان . المونوميرات التي تعاني هذا النوع من البلمرة يجب ان تحتوي على مجاميع ساحبة للالكترونات والقادرة على تثبيت ايونات الكاربان الناتجة بواسطة الرنين. ومن الامثلة على هذه المجاميع مجاميع ، السيانو. النترو ، كاربوكسيل . فاينيل والفينيل ومن اهم المونوميرات التي يتم بلمرتها على النطاق الصناعي بالطريقة الانيونية هي الستايرين والبيوتادايين والايزوبرين والاكريلونتريل وميثا أكريلونتريل واكريلات المثيل ومثيل ميثا أكريلات . تشبه البلمرة الانايونية البلمرة الكاتايونية في عدة نواحي منها

١ – طبيعة المركز الفعال الذي يمكن ان يكون بشكل مزدوج ايوني حيث تعتمد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً على مدى تقارب جزئي المزدوج الأيوني من بعضهما .

٢ – ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة تقريباً حيث يجري كلا النوعين اما في المحاليل او بشكل بلمرة الكتلة البلمرة السائبة

٣ – سرعة التفاعل العالية جداً. ولكن تتصف البلمرة الانايونية بخصائص فريدة غير موجودة في الانواع الاخرى من البلمرة ومن اهم هذه الخصائص :

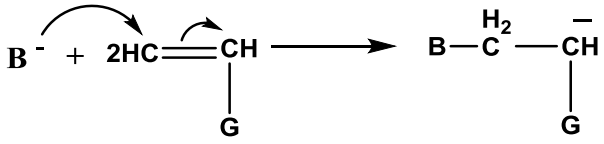
(١) إمكانية الحصول على مراكز فعالة ونامية وحية يمكن ان تحتفظ المراكز الفعالة الانايونية بفعاليتها لفترة طويلة نسبياً عند توفير الظروف المناسبة لها. فمثلا عند استخدام مذيبات غير بروتونيةAprotic solvents وفي غياب العوامل الناهية للسلسلة النامية ولهذه الصفة اهمية

خاصة من الناحية العملية وهي امكانية تحضير كوبوليمرات متكتلة Block copolymers وذلك باضافة المونومرين على فترات متتالية . من ناحية أخرى فإن امكانية الاحتفاظ بفعالية المركز الفعال الانايوني لفترة طويلة نسبياً تفسح نفس الفرط لكافة المراكز الفعالة بالنمو لنفس الفترة الزمنية تقريبا اي انه لا يحدث هنالك تفاعلات انهاء السلسلة أو تكون قليلة نبياً وهذا يعني أن البوليمر الناتج يكون له وزن جزيئي حاد التوزيع . تستخدم هذه الطريقة Narrow molecular weight distribution ذات اوزان البوليمرات القياسية فعلا في تحضير بوليمرات قياسية جزيئية محددة وحادة الانتشار .

ب – يمكن ان يكون المركز الفعال بهيئة ايون طليق وليس بشكل مزدوج ايوني ويمكن ان يكون المركز الفعال الانايوني مزدوج الفعالية أي يمكن أن ينمو من كلتا نهايتيه .

البادئات المستخدمة في البلمرة الانايونية Andante Initiators

توجد انواع مختلفة من بادئات البلمرة الانايونية والتي تقع في صنفين رئيسيين، يتضمن الصنف الأول على اضافة ايون سالب الى المونومير ويتضمن الصنفElectron transfere كما مبين في المثال الاتي .



اختيار الباديء المناسب للبلمرة الانابونية يعتبر مهماً جداً من الناحية العملية ويعتمد ذلك على طبيعة المونومير المراد بلمرته فمثلا يحتاج الباهرة الموتوميرات القليلة الفعالية الى بادئات قوية وفعالة اما المونوميرات الفعالة فيمكن العربية بواسطة بادئات ضعيفة فمثلا يمكن بلمرة الاكريلونتريل بواسطة أيون الهيدروكسيل ، غير ان ايونات الهيدروكسيل غير قادرة على بلمرة الستايرين الاقل فعالية وكذلك الحال بالنسبة لبكاربونات البوتاسيوم التي تعتبر قاعدة ضعيفة جداً فإنها قادرة على بلمرة ٢– نترو بروبين بكفاءة عالية ولكنها غير قادرة على بلمرة المونوميرات

الاقل فعالية ويمكن بلمرة المونوميرات الأكثر فعالية مثل سيانيد الفاينيليدين ببادي، ضعيف جداً وهو الماء وكذلك الحال بالنسبة للالفا– سياند اكريلات$CH_2 = C (CN) COOCH_3$ والذي يتبلمر بكفاءة عالية بواسطة الماء حيث يعتبر هذا المونومير ذات اهمية صناعية كبيرة حيث يعتبر من الاصماع التجارية المهمة السريع التصلب بفعل الرطوبة الموجودة في الجو والتي تسلك كعامل مساعد للبلمرة حيث يتكون وزن جزيئي عالي من البوليمر خلال بضعة ثواني .

أ – البادئات القاعدية : Base Initiators

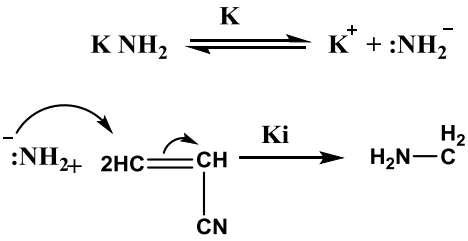
تعتمد قاعدية الباديء المناسبة لبلمرة مونومير ما على فعالية المونومير اضافة الى العوامل المتعلقة بظروف البلمرة مثل قطبية المذيب ودرجة حرارة التفاعل وطبيعة الايون المرافق في حالة وجوده فالمونوميرات الحاوية على مجاميع ساحبة للالكترونات قوية تحتاج الى بادئات ذات قاعدية ضعيفة والعكس صحيح ويمكن ترتيب المجاميع المعوضة في الاوليفينات حسب فعاليتها وقدرتها على سحب الالكترونات على النحو الآتي

$$-NO_2 > -C=O > -SO_2 > -CO_2 \approx -CN > -S=0 > -C_6H_5 \approx -CH=CH_2$$

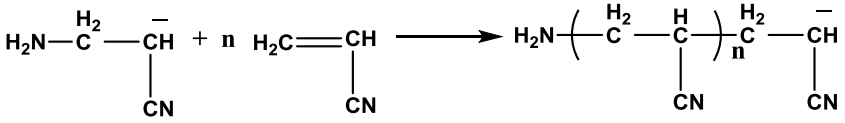
metal amides من اهم البادئات القاعدية المستخدمة في البلمرة الانايونية هي اميدات الفلزات

مثل اميدات البوتاسيوم والصوديوم والليثيوم . فقد وجد عند استخدام اميد البوتاسيوم بوجود الامونيا المسال كمذيب في بلمرة الستايرين بان المركز الفعال يكون بشكل انايون طليق وليس مزدوج ايوني ويعود سبب ذلك إلى ثابت العزل الكهربائي العالي جداً للأمونيا المسال وقوة الاذابة العالية له ذلك ويمكن توضيح خطوات البلمرة هذه على النحو الاتي

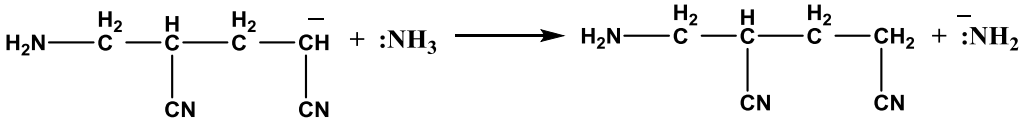
Initiation



Propagation



termination



يحث انتهاء البلمرة بالانتقال السلسلة النامية الى المذيب (الامونيا)

أ-. الألكيلات القاعدية Metallic alkyls

يستخدم عدد كبيل من المركبات العضوية الفلزية Organometallics بهيئة ألكيلات الفلزات لبدء تفاعلات البلمرة الانيونية ومن اهم هذة المركبات بيوتيل الليثيوم وتتضمن ميكلنيكية البدء اضافة العامل البادئ الى المونومير بالشكل التالي :