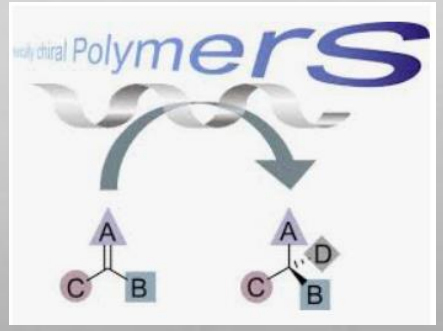
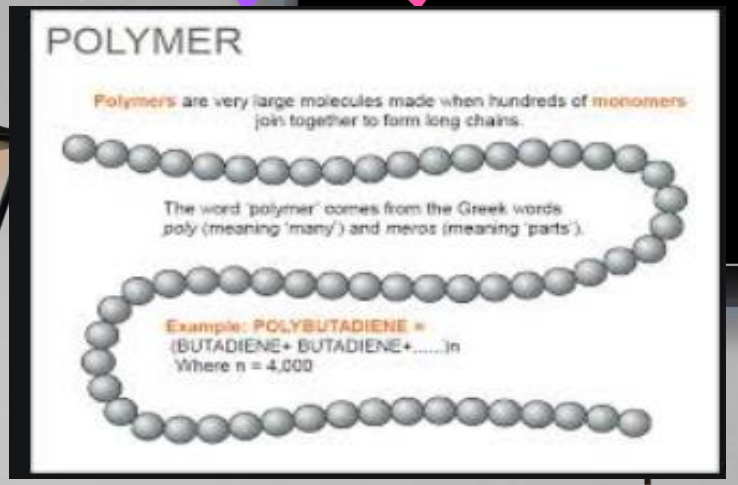
المحاضرة الخامسة

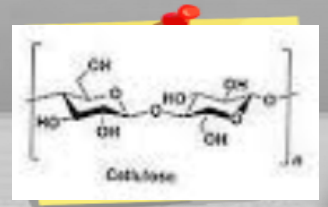
البلمرة ذات النمو المتسلسل

٤/أ

المرحلة الرابعة







التدريسية :

أ.م.د.نادية عاشور

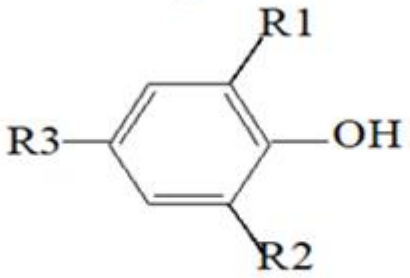
د) تفاعلات الانتهاء الناتجة عن إضافة عوامل خاصة تنهي السلاسل النامية Termination Agents

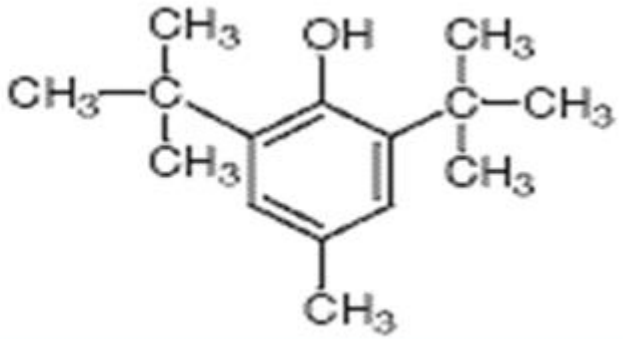
هناك أنواع مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها، وذلك بتفاعلها مع المركز الفعالة النامية (growing active center) وتسمى هذه العوامل بـ (العوامل المانعة (inhibiting agents) أو الموانع (inhibitors) وهناك مواد أخرى تسمى بالعوامل المؤخرة لتفاعلات النمو (retarding agents) أو المعوقات (retardants). والإختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو، فالنوع الأول أي الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثر توقفاً تاماً.

من المواد المانعة

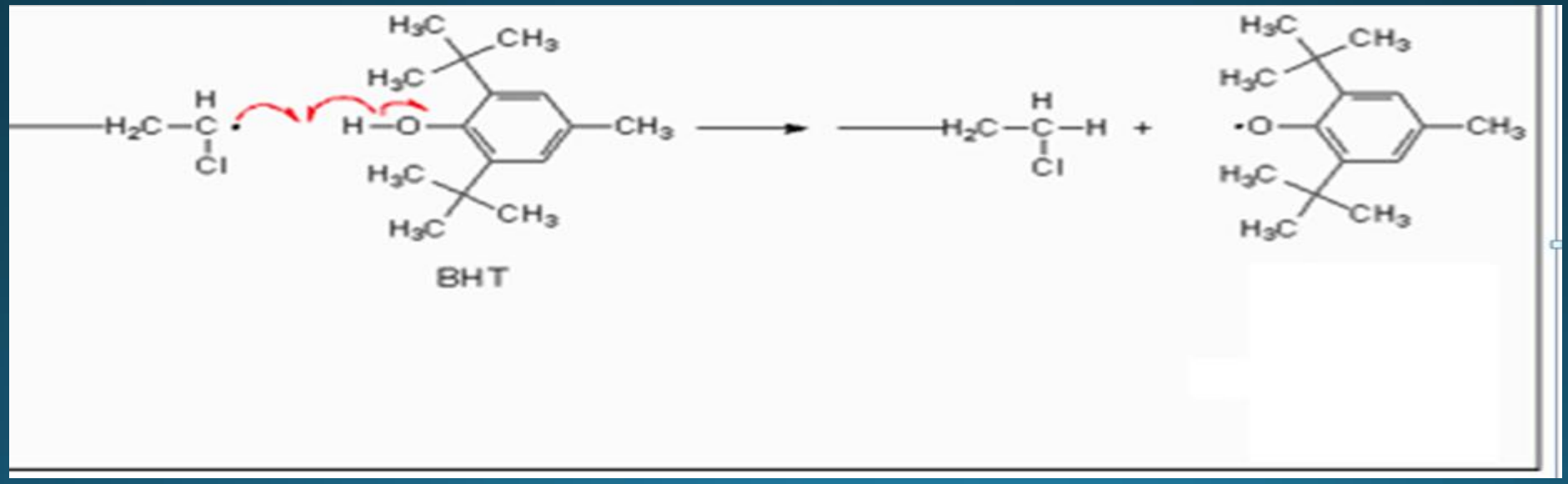
(inhibitors)

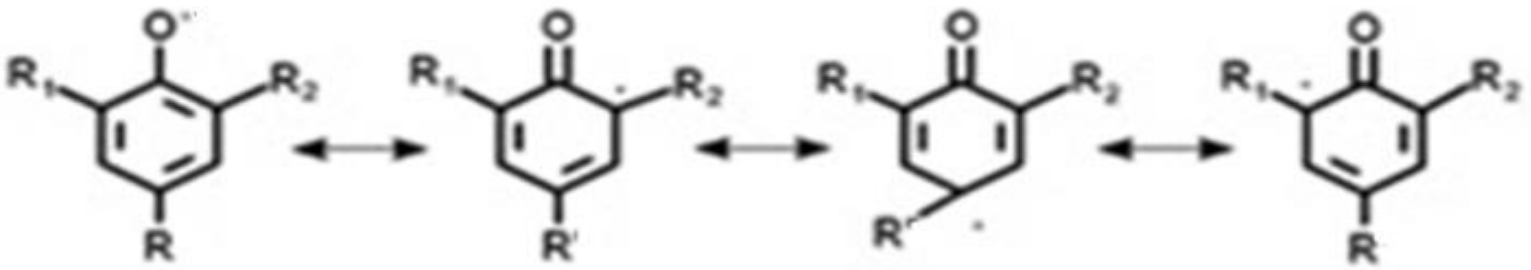
a) Phenolic derivative





2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol





b) hydroquinone & quinone

ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات الموجبة (كاتيونية)

Cationic Polymerization of Vinyl Polymers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل باستعمال مونومر ذو تركيب كيميائي ($CH_2 = CHX$) وذلك عندما تكون X مجموعة واهبة للإلكترونات (electron donating group) مثل (-OH)، ($-CH_3$)، ($-C_2H_5$)، (-OR) أو غيرها وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة وهذه الخطوات هي :

١) **مرحلة البدء** Initiation Step

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادي (initiator) بالمونومر وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتيون cation)، لذلك فإن البادي يكون عادة حامض برونستد (bronsted acid) أو حامض لويس مع الماء (Lewis acid).

ولو فرضنا أن البادي هو أيون الهيدروجين الآتي من حامض بروتوني مثل HCl أو حامض H_2SO_4 فإن **مرحلة البدء** تكون كما يأتي :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

مركز فعال Active center

٢) مرحلة التكاثر أو الإنتشار Propagation Step

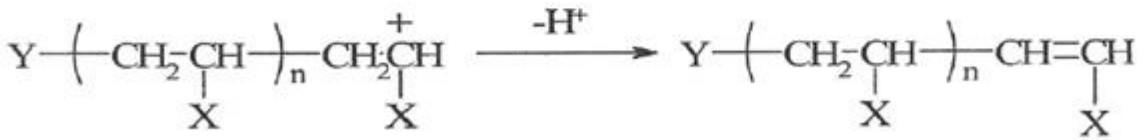
وتتلخص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر الى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :

٣) مرحلة الإنتهاء Termination

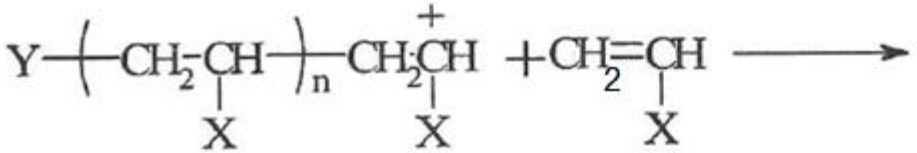
إنَ تفاعلَ الانتهاء لا يمكنُ انّ يتمّ بواسطة الازدواج بين سلسلتين ناميتين كما هو الحال في البَلمَرة بالجذور الحُرَّة، ويعود ذلك لقوى التّنافر بين الشحنات الموجبة (المتشابهة) في نهايات هذه السلاسل، ولكنْ يمكنُ لتّفاعل الانتهاء أنْ يتم من خلال إعادة ترتيب للذرات في المُعَقَّد والذي يتكون من كل من السلسلة الناميّة والأيون المرافق، فإنتزاع بروتون (H^+) من نهاية السلسلة الناميّة بواسطة الأيون المرافق يؤدي الى تَكَون رابطة مُزدَوَجة في نهاية السلسلة النامية، كما يترافق ذلك مع إعادة إنتاج بادئ التّفاعل كما يظهر من المعادلة التالية:

تحدث تفاعلات الإنتهاء :

١) بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة كما يأتي :

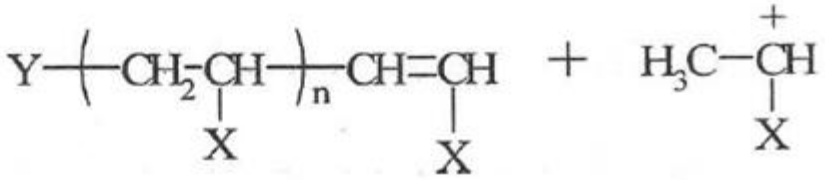


٢) **وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة** (chain transfer) وذلك عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزيئة مونومر كما في المعادلة التالية :



السلسلة النامية

السلسلة المنتهية



وتنتهي هذه السلسلة عند إضافة أيون سالب قابل للإتحاد بالأيون الموجب.

البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتيونية

١) الأحماض البروتونية Protonic Acids

الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك (perchloric acid) وحامض الكبريتيك (sulphuric acid) وحامض الفوسفوريك (phosphoric acid) **إلا أن الوزن الجزيئي الناتج باستخدام هذه البادئات يكون منخفضاً نسبياً**

٢) أحماض لويس Lewis Acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية واهم هذه البادئات هي :

١) كلوريد الألومينيوم اللامائي ($AlCl_3$)

٢) ثالث فلوريد البورون BF_3

مثال // بلمرة الايزوبيوتلين بأستخدام BF_3

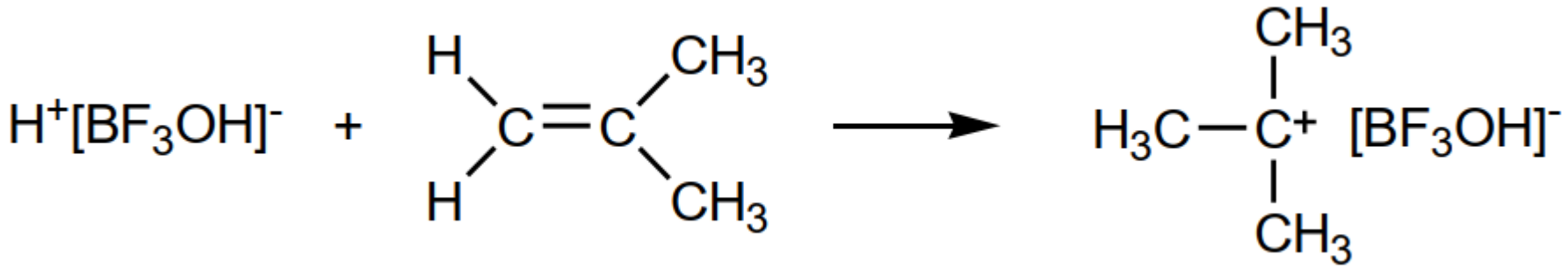
١) مرحلة البدء

من أهم بادئات التفاعل المستخدمة في عمليات البَلمَرة الكاتيونية أحماض لويس مثل المركبات (BF_3 , $AlCl_3$ و $SnCl_4$)، لكن وجد أنّ هذه المُرَكَّبات لا تكونُ فَعَّالَة في تفاعلات البَلمَرة الكاتيونية ما لم يُضاف لها كميات قليلة من الماء أو الكحول، حيثُ يعملُ المركب المضاف كحَفّاز مشارك (co – catalyst)

- تكوين بادئ التّفاعل على صورة مُعَقَّد نتيجة التّفاعل بين كل من BF_3 وجُزَيئات الماء:

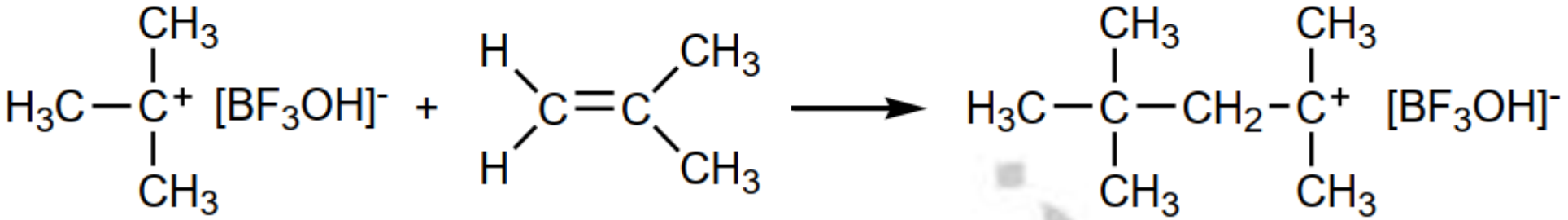
$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ [BF_3OH]^-$$

- انتقال بروتون (H^+) من المُعَقَّد السابق إلى جُزَيء مونومر لتكوين مُزدَوَج أيوني:

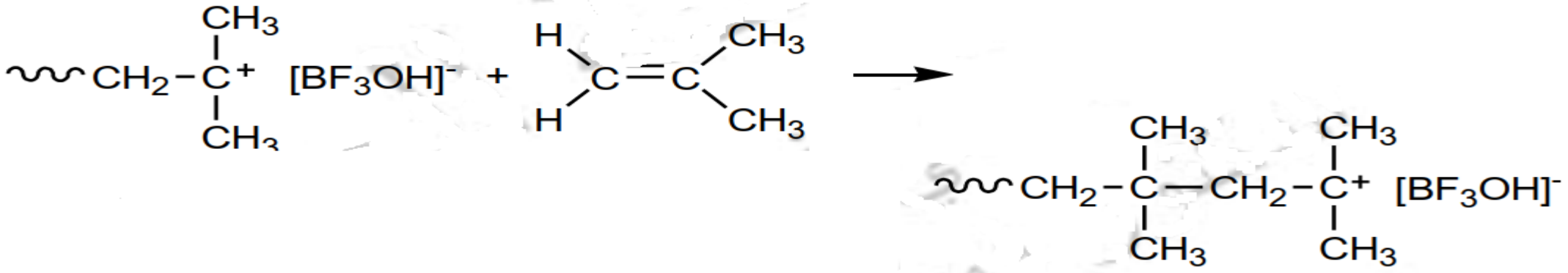


٢) مرحلة التكاثر او الانتشار

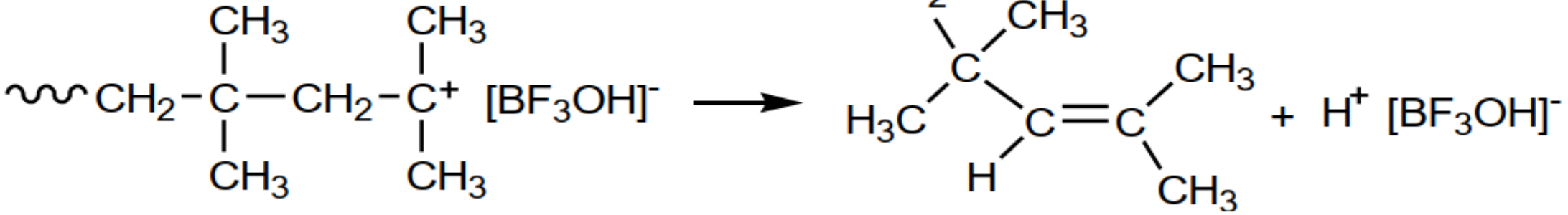
- مرحلة الانتشار والمتضمنة إضافة جُزَيئات المونومر للمُزدَوَج الأيوني، وهي إضافة من نوع رأس–إلى–ذيل:

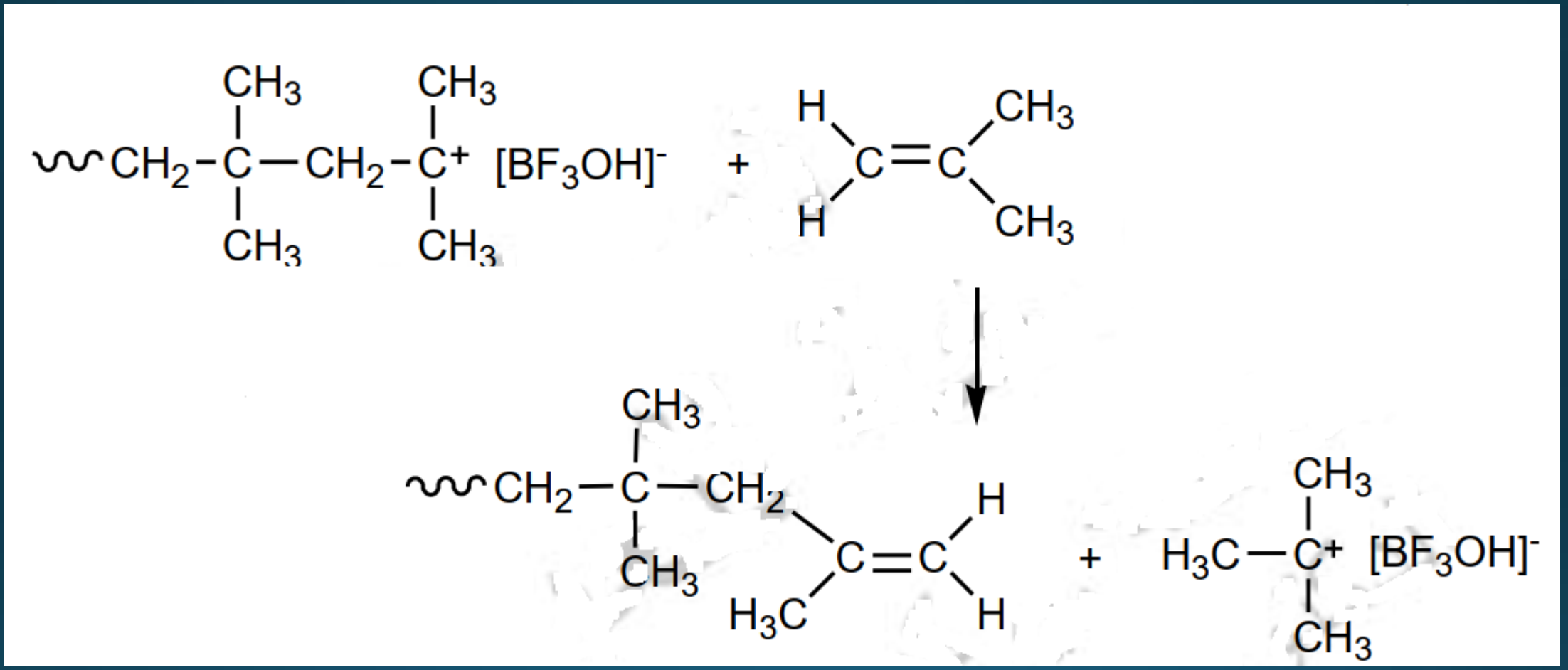


- الاستمرار في مرحلة الانتشار، ويعبرُ عنها بالتّفاعل العام التالي:



٣) مرحلة الانتهاء




CH3
CH3
CH2 C CH2 C+ [BF3OH]-
CH3
CH3
+
H
CH3
C C
H
CH3
CH3
CH2 C CH2
CH3
C C
H
H3C
H
+
CH3
H3C C+ [BF3OH]-
CH3