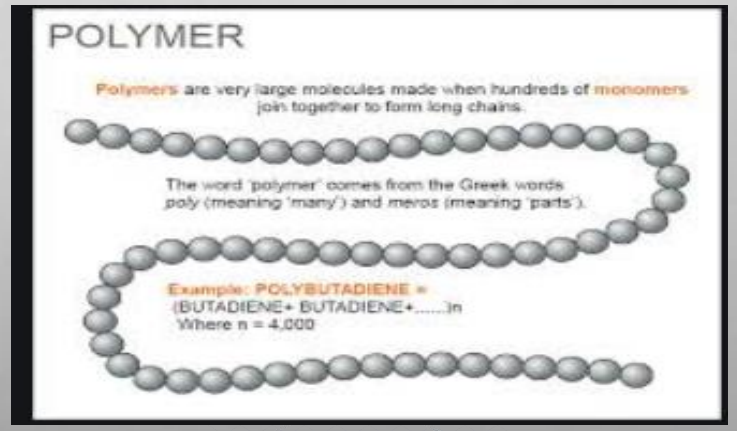
المحاضرة السادسة

البلمرة ذات النمو المتسلسل

البلمرة الانيونية

٤/أ

المرحلة الرابعة



التدريسية :

أ.م.د.نادية عاشور

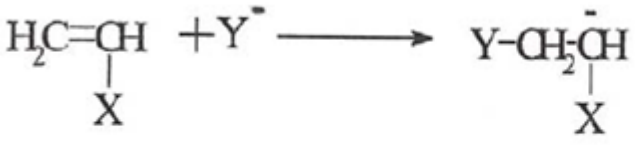
ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة

Anionic Polymerization of Vinyl Monomers

إن مونومرات الفينيل التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونومرات المحتوية على مجموعة ساحبة للإلكترونات (electron withdrawing) ففي حالة استخدام مونومر ذو التركيب الآتي $CH_2=CHX$ يجب أن تكون المجموعة X ساحبة للإلكترونات مثل CN أو $(CH=CH_2)$ أو C_6H_5 أو Cl. والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هي كما يلي :

١) مرحلة البدء Initiation

وهي بإضافة البادييء الى جزيئات المونومر وتكوين مراكز فعالة سالبة الشحنة (أنيونية). يكون البادييء من نوع قواعد لويس (Lewis base) أي لها مزدوج إلكتروني غير مشترك في تكوين رابطة، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل أيون OH^- كما في المعادلات الآتية :

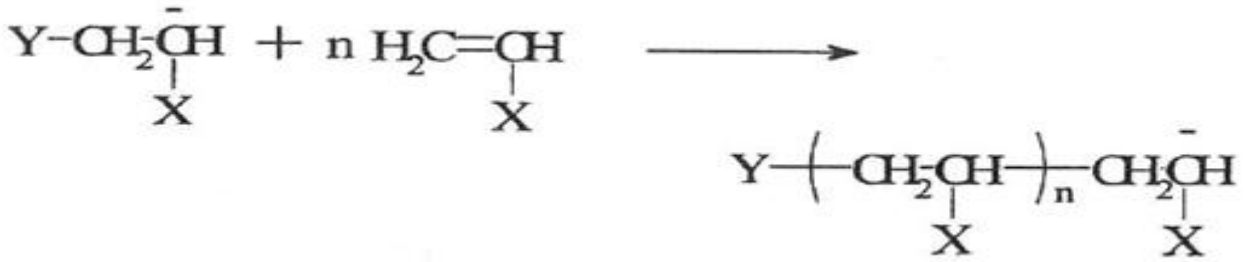


البدء Initiation

مركز فعال

حيث يمثل Y^- قاعدة ما تحمل شحنة سالبة.

٢) مرحلة التكاثر أو الإنتشار Propagation Step

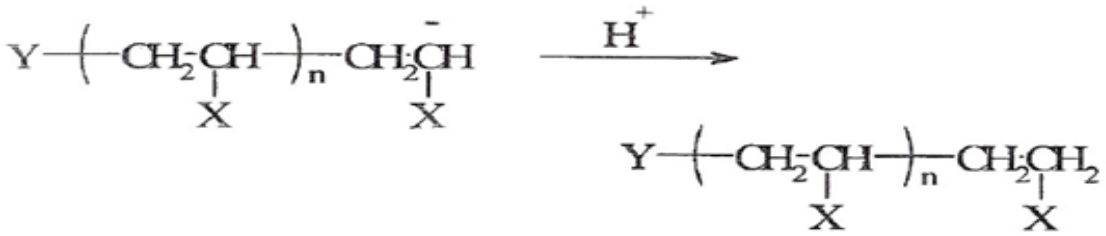


سلسلة بوليمرية نامية

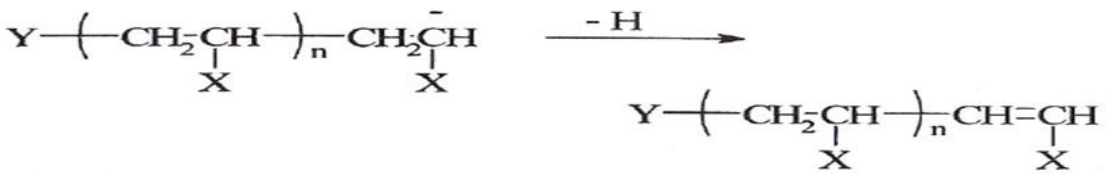
٣) مرحلة الإنتهاء Termination Step

تتم مرحلة الإنتهاء في هذا النوع من البلمرة

١)بانتقال بروتون من وسط التفاعل إلى السلسلة البوليمرية النامية :



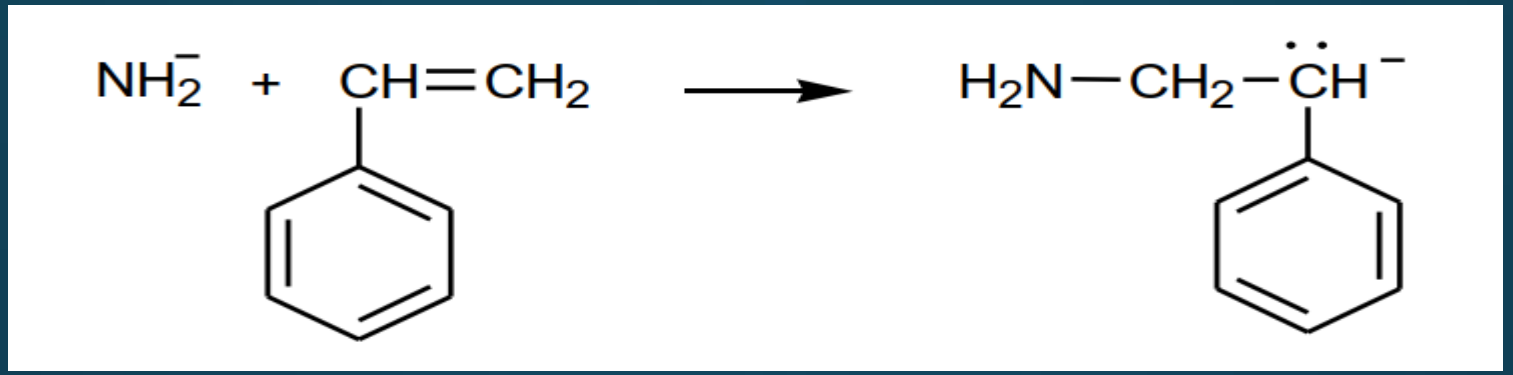
٢) أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد (- H) مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية :



البادئات المستخدمة في البلمرة الأنيونية
Anionic Initiators

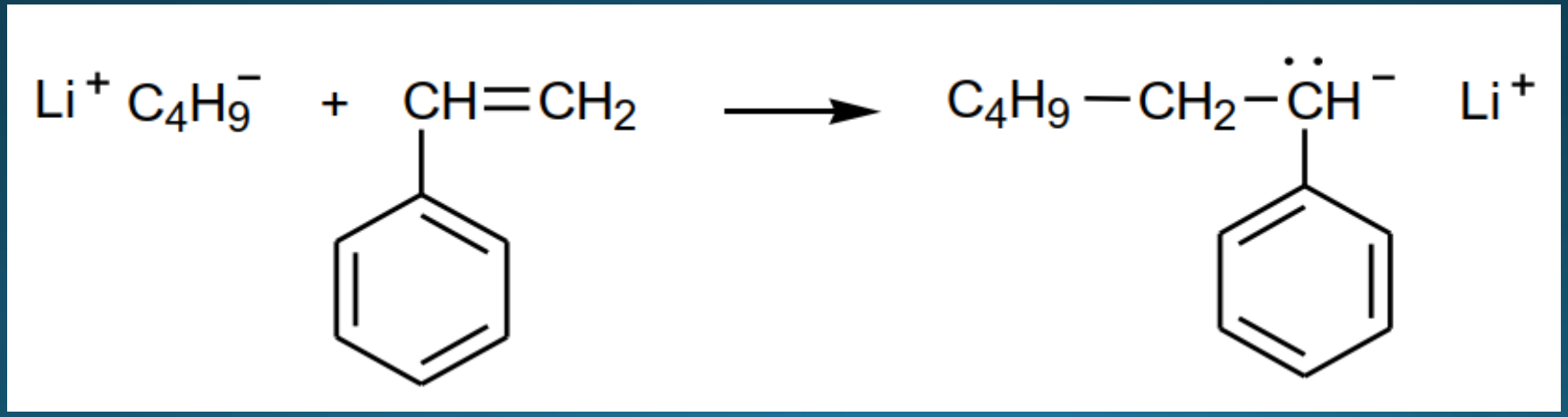
كثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إذابتها في الأمونيا المسال، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :

$$K + NH_3 \longrightarrow \underbrace{KNH_2}_{\text{أميد البوتاسيوم}} + H^+$$

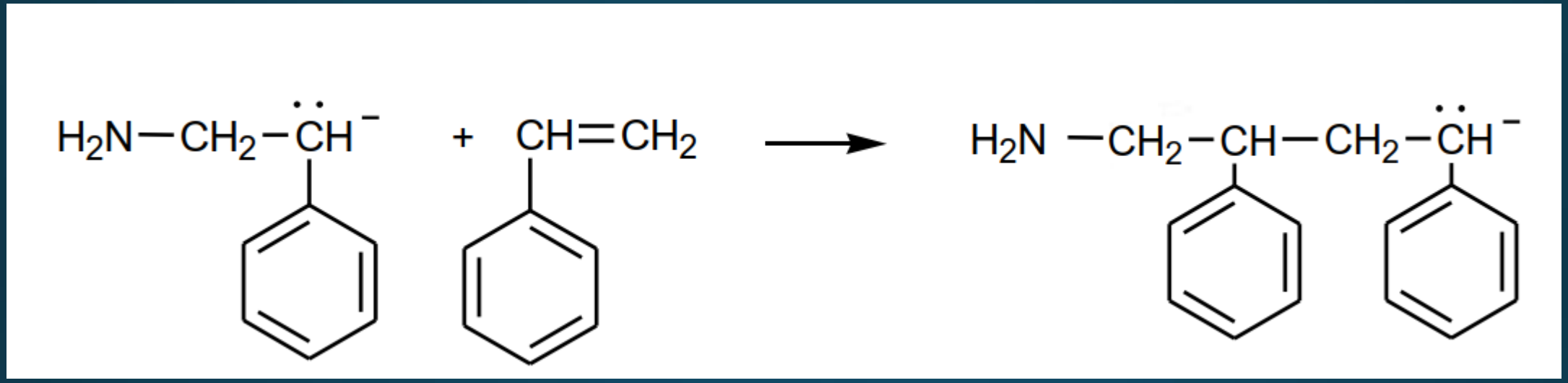


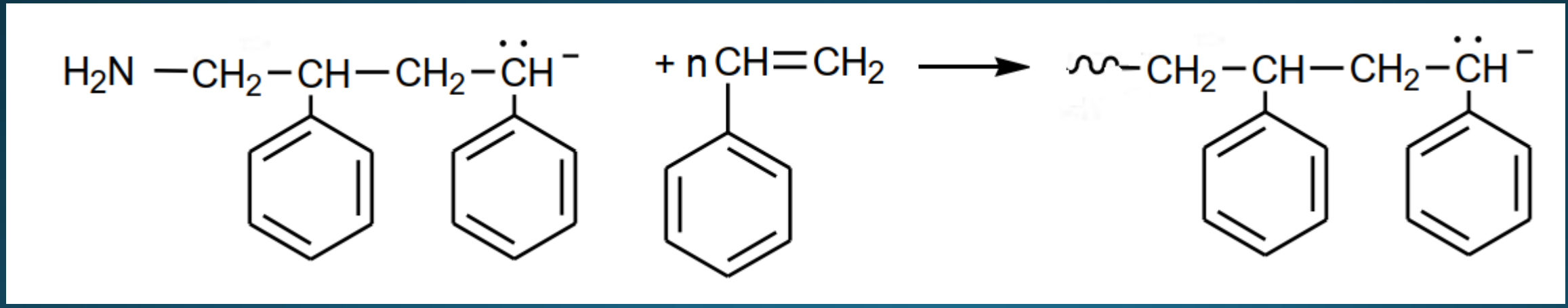
كذلك يمكن استخدام الكيلات العناصر القلوية مثل (LiC_4H_9)

مرحلة البدء تتم بتكوين المركز الفعال في مذيب البنزين



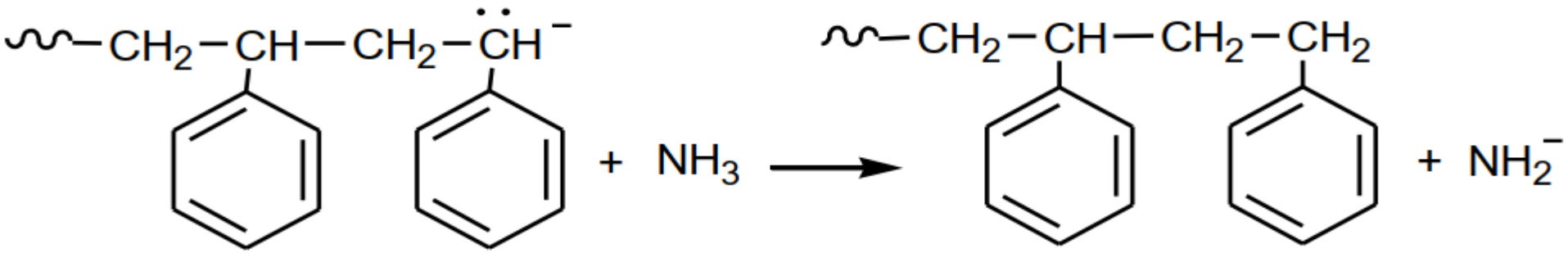
مرحلة النمو او التكاثر





٣) مرحلة الانتهاء

ذكر سابقا أن تفاعل البَلمَرة الكاتيونية يمكن أن ينتهي بقيام الايون المرافق السالب بانتزاع بروتون (H^+) من نهاية السلسلة النامية، وهذا يمكن ان يدفع للاعتقاد بأن تفاعل البَلمَرة الأَنيونية يمكن أن ينتهي بصورة موازية لذلك، اي ان يقوم أيون مرافق موجب مثل (K^+) بانتزاع أيون هيدريد ($H:^-$) من نهاية السلسلة النامية، لكن مثل هذا التفاعل غير محتمل ومن الصعب حصوله، وأحد الطرق البديلة والمحتملة التي يمكن أن ينتهي بها تفاعل البَلمَرة الأَنيونية يتضمن قيام الأيون السالب في نهاية السلسلة الناميّة بانتزاع بروتون من المذيب كما يتضحُ من المعادلة التالية:



العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية

بسبب طبيعة البلمرة الأيونية يلاحظ وجود بعض العوامل التي لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة (R_p) وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر :

أ) تأثير درجة الحرارة The Effect of Temperature

تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً تحت الصفر المئوي. ومما يسهل البلمرة في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط (activation energy) لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة.

وأيضاً فإن **ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الإنتهاء أي أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي**

يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض. ولقد ثبت أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومر أو إلى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزيئي للبوليمر.

وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على **التنظيم الفراغي للبوليمر** الناتج، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً فراغياً

ب) تأثير المذيب The Effect of Solvent

إن لقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج، **ويعود سبب ذلك الى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الأيونية**، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية (ion pair)، **وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة في البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما.** ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب.

ج) تأثير الأيون المرافق the Effect of Counter Ion

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية :

- **فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة التكاثر**، فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً للستيرين باستخدام اليود كباديء تارة وحامض البيركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب ١، ٢- داي كلورو إيثان (1,2 – dichloroethane) عند (25 °C) في الحالتين، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هي 0.003 و 17 على التوالي.

يفسر ذلك على أساس **أن الأيون المرافق في الحالة الأولى** هو I_3 الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتيون النامي، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستيرين ووصولها الى المركز النامي لغرض تفاعلها معه.