



بلمرة الاضافة الايونية : Ionic addition polymerization

وهي بلمرة المونيمرات عن طريق اضافة مواد تحتوي على ايونات والتي تعمل كبادئات بلمرة ويكون المركز الفعال اما ايونا موجبا او سالبا. تستخدم هذه الطريقة في انتاج العديد من البوليمرات مثل المطاط الصناعي . تتبلر المونيمرات الاوليافية ذات التركيب $CH_2=CHY$ كاتيونيا اذا كانت Y مانحة للاكترونات وانيونيا اذا كانت ساحبة للاكترونات ويمكن من خلال البلمرة السيطرة على التركيب الفراغي للبوليمر.

تتضمن مرحلة البدء تكون مزدوج اينيوني بسبب انتقال ايون او مزدوج الكتروني من او الى المونيمر احدهما يكون الايون النامي Growing ion والآخر الايون المرافق Counter ion الذي يكون مصاحبا للايون النامي وله تاثير كبير على سرعة البلمرة.

أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومير بين المزدوج الأيوني و أضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً . تمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة و تكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن .أما مرحلة الانتهاء فلا تحصل إطلاقاً بطريقة ازدواج الايونات كما هو الحل في البلمرة بواسطة الجذور الحرة .

لللمرة الأيونية تطبيقات واسعة على النطاق الصناعي حيث تستخدم في تحضير العديد من البوليمرات منها بلمرة المونوميرات الحلقية مثل الايثرات الحلقية لتكوين البولي ايثرات و اللاكتام لتكوين البولي أميدات و اللاكتونات لتكوين البولي أسترات و بلمرة الالديهايدات و الكيتونات لتكوين البولي ايثرات .

البلمرة الانيونية Anionic Polymerization

وتحدث للمونيمرات الحاوية على المجاميع الساحبة مثل النايتر و الكاربوكسيل والسيانو وغيرها والمركز الفعال عبارة عن ايون كاربونانيون carbanion ويمكن ان يكون على شكل حر او شكل مزدوج اينيوني. يمكن تمثيل الجزيئة المعوضة كما يلي



مثلا لو فرضنا إن المونومير هو اكريلونايتريل $CH_2=CH-CN$ فإن السلسلة النامية لهذا المونومير ستكون كما يلي :

ومن البادئات المستخدمة هي :

- البادئات القاعدية : تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم مثلاً ، تبدأ البلمرة الانايونية بانتقال الإلكترون من الفلز القلوي إلى المونومير و بوجود بعض المركبات الاروماتية متعددة الحلقات كالنفثالين أو الانتراسين أو الباي فنيل و غيرها ، حيث ينتقل الإلكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الاروماتي مكوناً الانايون و الجذر الحر في نفس الجزيئة مثل نفثالين الصوديوم و باي فنيل الصوديوم.



تبدأ خطوة البدء بانتقال الالكترن الزائد للجذر الحر الانايوني الى جزيئة المونومير و لناخذ الستايرين
مثلاً فانه يكون الجذر الحر الانايوني و يثبت نفسه بالرنين كما يلي :

- اميدات الفلزات: ويتم فيها اضافة الايون السالب الى جزيئة المونيمر مثل أميد البوتاسيوم بوجود الامونيا المسال والكيلات الفلزات كما يلي :

- البادئات المتضمنة انتقال الكتروني مثل الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم مثل



تتأثر هذه المونيمرات بدرجة الحرارة وطبيعة المذيب وتركيب المونيمر ونوع المجموعة المعوضة وطبيعة الايون المرافق.

البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

تحدث للمونيمرات المحتوية على مجاميع مانحة للإلكترونات مثل الألكايل والألكوكسي والفينيل وغيرها وتكون قادرة على تثبيت ايون الكاربونيوم ويكون المركز الفعال عبارة عن ايون موجب.

والبادئ لها القابلية على توليد ايونات موجبة مثل :

- **الحوامض البروتينية :** تستخدم بعض الحوامض البروتينية لبدء قسم من التفاعلات البلمرة الكاتيونية و ذلك بإضافة بروتون إلى جزيئه الأولفين . يجب إن يكون الحامض المستخدم قوياً كالحوامض المعدنية مثلاً و يجب إن يكون الايون السالب المرافق للبروتون في جزيئة الحامض نيوكليوفيل ضعيف و بعكس ذلك فإن الايون السالب المرافق سيؤدي إلى إنهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي بأصرة تساهمية قوية. إلا أن الوزن الجزيئي المستحصل عليه باستخدام هذه البادئات



يكون واطئاً نسبياً و مفيدة في بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للكازولين و في وقود الديزل و كمواد طلائية و أصباغ .



- **حوامض لويس** : تستخدم حوامض لويس المختلفة لبدأ تفاعلات البلمرة الكاتايونية و أهم هذه البادئات هي كلوريد الألمنيوم اللامائي AlCl_3 و ثالث فلوريد البورون BF_3 و كلوريد القصدير SnCl_4 و كلوريد الخارصين ZnCl_2 وبروميد التيليريوم TiBr_4 . إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونوميرات في درجات حرارية واطئة ، و تساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية . من البوليمرات الصناعية التي تحضر من هذه البادئات المطاط البيوتيلي و البولي ايزوبرين ، عند استخدام بادئات لويس يستوجب استعمال بعض المركبات الخاصة كعوامل مساعدة و هي عادة جزيئات واهبة للبروتونات كالماء و بعض الحوامض العضوية وبعض المركبات العضوية الهيدروكربونية .



وهناك مركبات اخرى يمكن استخدامها مثل اليود وتراي فينيل كلوروميثان وبيركلورات البيوتيل .

TABLE 3-1 Types of Chain Polymerization Undergone by Various Unsaturated Monomers

Monomers	Type of Initiation		
	Radical	Cationic	Anionic ^a
Ethylene	+	+	+
1-Alkyl alkenes (α -olefins)	-	-	+
1,1-Dialkyl alkenes	-	+	-
1,3-Dienes	+	+	+
Styrene, α -methyl styrene	+	+	+
Halogenated alkenes	+	-	-
Vinyl esters ($\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$)	+	-	-
Acrylates, methacrylates	+	-	+
Acrylonitrile, methacrylonitrile	+	-	+
Acrylamide, methacrylamide	+	-	+
Vinyl ethers	-	+	-
N-Vinyl carbazole	+	+	-
N-Vinyl pyrrolidone	+	+	-
Aldehydes, ketones	-	+	+

^aIncludes anionic coordination initiation (Chap. 8).