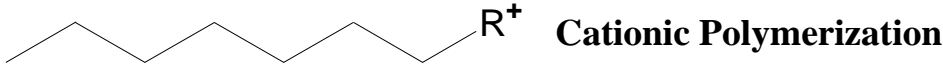
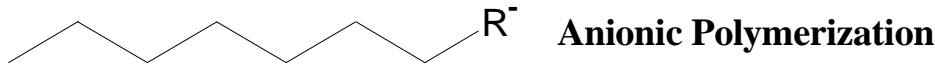


## البلمرة الايونية: Ionic Polymerization

- في هذه العملية من عمليات البلمرة يتم اضافة المونومرات الى السلسلة البوليمرية عن طريق المركز الفعال الايوني الموجب (في البلمرة الايونية الموجبة) والسالب (في البلمرة الايونية السالبة).
- حامل السلسلة (المركز الفعال) في البلمرة الايونية الموجبة ايون موجب



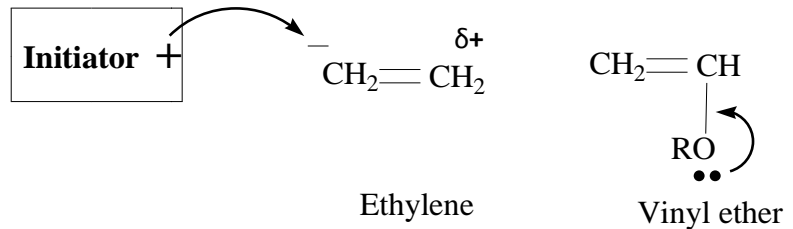
حامل السلسلة (المركز الفعال) في البلمرة الايونية السالبة ايون سالب



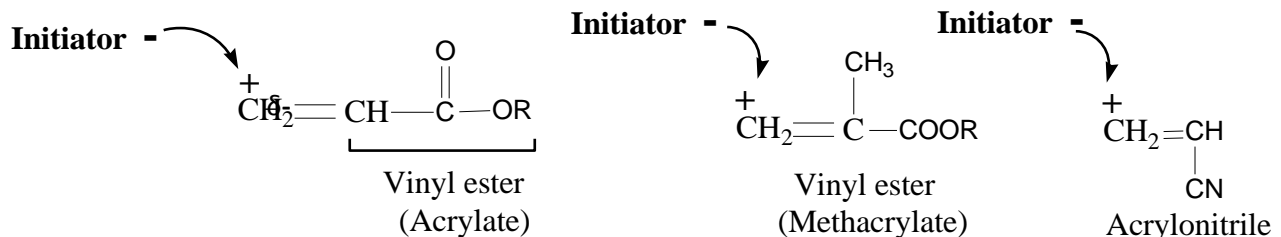
- بصورة عامة فان ميكانيكية البلمرة بهذه الطريقة غير مدروسة تفصيلاً مثل بلمرة الجذور الحرة ذلك لان هذه العملية سريعة جدا وتحدث في درجات حرارة منخفضة وهذا يجعل من دراسة ميكانيكية وحركية البلمرة امر معقد.
- تتحدد طبيعة المونومر المتبلر حسب استقطابية جزيئة المونومر كذلك القوة القاعدية او الحاضية (قاعدة او حامض لويس للأيون المتكونة) للأيون المشترك.

Many monomers can polymerize by more than one mechanism, but the most appropriate polymerization mechanism for each monomer is related to the polarity of the monomers and the Lewis acid–base strength of the ion formed.

المونومرات الفايصلية التي تحتوي على مجاميع واهية للاليكترونات (electron donating) متصلة بالاصرة المزدوجة تكون ايونات كاربونيوم carbonium ion (carbocation) مستقرة وبذلك تتبلر بسهولة بميكانيكية البلمرة الايونية الموجبة. مثلاً:



وعلى عكس هذا فان المونومرات التي تحتوي على مجاميع ساحبة للاليكترونات على لاصرة المزدوجة C=C تكون ايونات سالبة مستقرة كاربانيان Carbanion ion لذلك تتبلر بالبلمرة الايونية السالبة مثلاً



ملاحظة: في حال احتواء المونومر الفايثيلي على مجاميع ساحبة للاليكترونات تفضل عملية البلمرة بالجذور الحرة على البلمرة الايونية السالبة بسبب حدوث ظاهرة التعاقب Conjugation. لذلك فإن المونومرات يمكن ان تتبلر بأكثر من ميكانيكية.

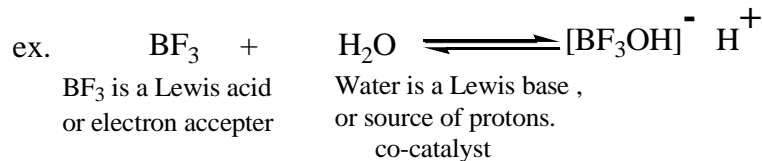
### أولاً: البلمرة الايونية الموجبة Cationic Polymerization

اكثر نظرية مقبولة للبلمرة الايونية الموجبة هو ايون الكاربونيوم كحامل للسلسلة . البادئ او العامل المساعد هو عبارة عن حوامض لويس وعوامل فريدل كرافت المساعدة مثل  $AlBr_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $VOCl_3$  وهذه جميعها مواد متقبلة للاليكترونات ومعظمها يتطلب عامل مساعد مساهم Co-catalyst لتكوين البروتونات و هي قواعد لويس مثل  $H_2O$ ,  $NH_3$  . فمثلا بلمرة الايزوبيوتيلين بوجود  $BF_3$  كعامل مساعد. الخطوة الرئيسية هو تفاعل العامل المساعد مع العامل المساعد المساهم. فعلى سبيل المثال هنا ال  $H_2O$  هو العامل المساعد المساهم الذي يلعب دور كقاعدة لويس او مصدر البروتونات.

Many vinyl monomers with electron-releasing groups such as alkoxy, phenyl, or alkyl readily polymerize in the presence of very small amounts of a catalyst of the type used in Friedel-Crafts reactions. Examples of effective catalysts are  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $BF_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ . Sometimes, strong protonic acids such as  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  or  $H_3PO_4$  are also used. The Friedel-Craft catalysts are examples of Lewis acids with strong electron-acceptor capability. They usually require a co-catalyst, namely a Lewis base such as water, alcohol or acetic acid which forms a complex with the catalyst that stabilizes the counterion and prevents recombination.

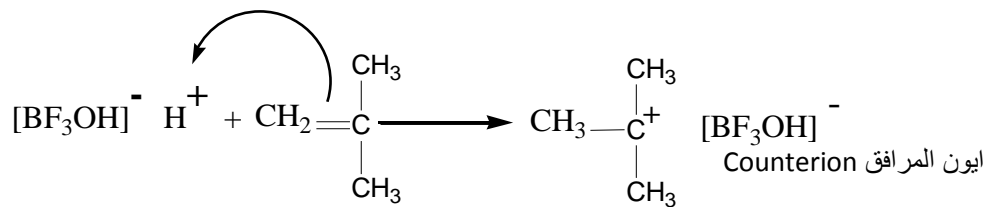
### • ميكانيكية البلمرة الايونية الموجبة Mechanism of Cationic Polymerization

تكوين البادئ:

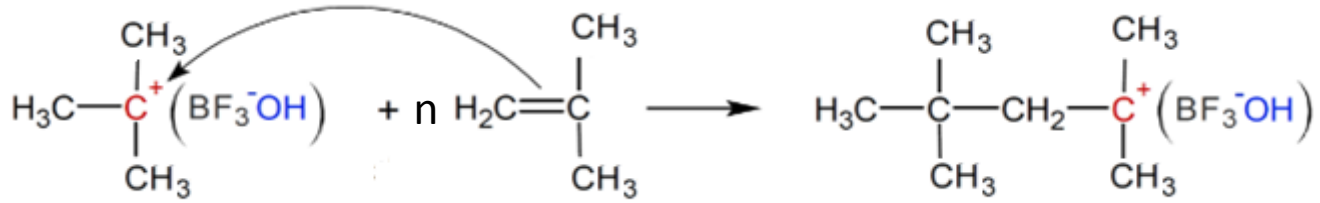


### • تفاعل الابتداء Initiation step

خلال هذه العملية يضاف البروتون الى المونومير ليكون ايون كاربونيوم مستقر ويكون البروتون مع الايون المرافق دائما متلازمين وتسمى (ion pair) مثل  $(H^+ BF_3OH^-)$  .



- خطوة النمو Propagation step: في هذه الخطوة يتفاعل كل carbocation مع المونومر فينيل ويضيفه الى السلسلة البوليمرية ومن ثم لتشكيل carbocation جديد, وتستمر هذه العملية الى نظريا الى ان تستهلك كل المونومرات الموجودة.

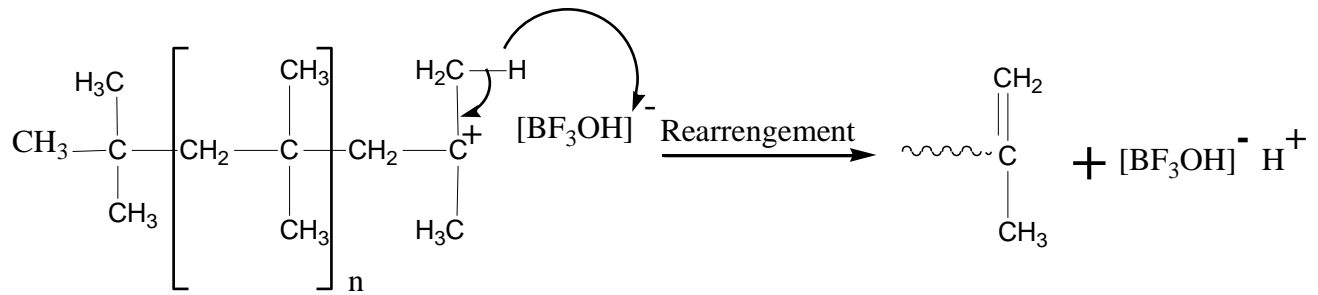


- خلال مرحلة النمو فإن ايون الكاربونيوم والايون المرافق المتلازمين يجب ان يكونان قريبين من بعضهما لذلك يجب استخدام مذيب هيدروكاربوني ذات ثابت عزل كهربائي واطيء للحفاظ عليهما على شكل Ion pair ولكي لاينفصل الايون السالب عن نهاية السلسلة النامية عندئذ فان السلسلة النامية ماهي الا عبارة عن مزيج ايوني كبير. مع العلم انه بسبب اختلاف حجم الايونين (السالب والموجب) فان قوة التجاذب بينهما بصورة عامة تكون ضعيفة.

### • خطوة الانتهاء Termination step

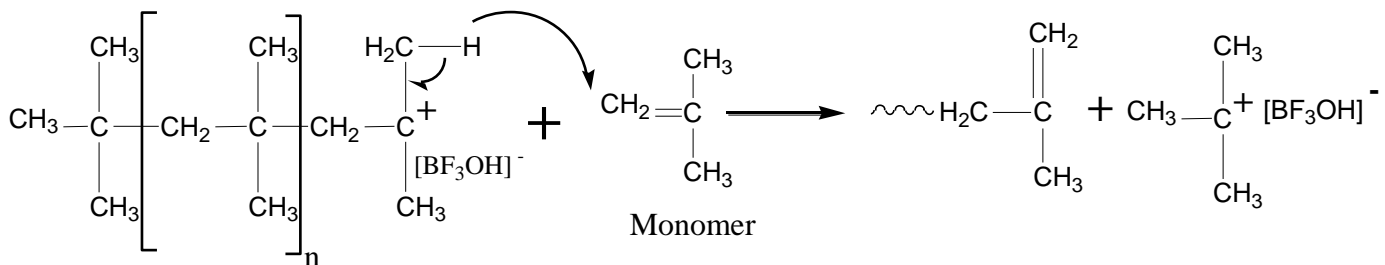
تحدث خطوة الانتهاء بطريقتين

- اعادة الترتب Rearrangement للمزدوج الايوني Ion pair في نهاية السلسلة لينتج وذلك بانتقال البروتون من الى الايون السالب المرافق الى الجذر النامي وتكوين وحدة نهائية Terminal unit غير مشبعة (اصرة مزدوجة) في نهاية السلسلة.



ان العامل المساعد المتولد (الاصلي) يبدأ من جديد سلسلة بوليمرية وبنفس الخطوات السابقة.

- احتمال انتقال السلسلة الى المونومر وينتج عنها تولد معدن نشط جديد يمكن ان يبدأ عملية بلمرة لسلسلة جديدة.



ملاحظة مهمة: على عكس بلمرة الجذور الحرة فإن العامل المساعد في البلمرة الايونية يكون غير متصل في البوليمر النهائي . والمبدأ ان عدة جزيئات (سلاسل) بوليمرية يمكن ان تنتج عن كل جزيئة من العامل المساعد !! وهذا لم نلاحظه في بلمرة الجذور الحرة اذا ان البادئ (الجذر الحر) يبقى جزء من السلسلة البوليمرية النهائية.

• معادلة سرعة البلمرة الايونية الموجبة هي

$$W = \frac{K_i P_i}{K_t} [R^+ A^-] [M]^2$$

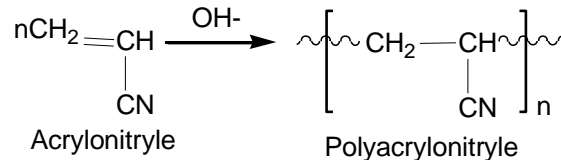
حيث

|                                  |             |                              |
|----------------------------------|-------------|------------------------------|
| Ki                               | initiation  | ثابت سرعة البدء              |
| Kp                               | Propagation | ثابت سرعة النمو              |
| kt                               | Termination | ثابت سرعة الانتهاء           |
| [R <sup>+</sup> A <sup>-</sup> ] |             | تركيز العامل المساعد المشارك |
| [M]                              |             | تركيز المونومر               |

### ثانياً: البلمرة الايونية السالبة Anionic Polymerization

- يكون المركز الفعال (حامل السلسلة) في هذا النوع من البلمرة عبارة عن ايون سالب (انايون Anion) (كاربانيون Carbanion).
- المونومرات التي تدخل هذا النوع من البلمرة يجب ان تحتوي على مجاميع ساحبة للاليكترونات electron withdrawing وايضا قادرة على تثبيت الكاربونيون الناتج بواسطة تأثير الروزونانس ومن الامثلة على هذه المجاميع . CN, NO<sub>2</sub>, COOH, .
- البادئ غالبا يكون قاعدة قوية وكلما كان الايون السالب اكثر قاعدية يكون البادئ والعامل المساعد اكثر كفاءة. بصورة عامة تحتاج المونومرات القليلة الفعالية الى اتجاه هذا النوع من البلمرة الى بادئات قوية وفعالة اما المونومرات الفعالة فيمكن بلمرتها بواسطة بادئات ضعيفة. من الامثلة على المونومرات التي تتبلر بهذه الطريقة هي

مثلا يمكن بلمرة الاكبرلونايتريل بواسطة ايون الهيدروكسيد, في حين ان نفس الايون يكون غير قادر على بلمرة الستايرين الاقل فعالية.



styrenes, dienes, acrylates and methacrylates, aldehydes, epoxides, acrylonitriles and cyanoacrylates readily undergo anionic polymerization reactions.

اهم الامثلة على البوائى لهذه البلمرة هي:

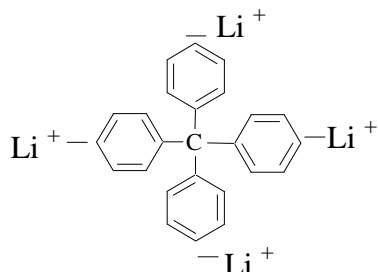
١- البادئات القاعدية Alkaloids :

أ- اميدات الفلزات Metal amides مثل اميد البوتاسيوم KNH<sub>2</sub> حيث بوجود الامونيا المسال NH<sub>3</sub> ذات القاعدية الشديدة وثابت العزل الكهربائي العالي يتكون ايون سالب طليق وليس ion pair

ب- الكيلات الفلزات مثل بيوتيل الليثيوم C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li

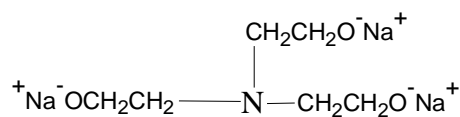
٢- البادئات المتضمنة انتقال اليكترون وهي كثيرة ومن امثلتها الفلزات مثل K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> (من نقاط ضعفها انها حساسة جدا للرطوبة وبذلك ممكن ان تفقد فعاليتها)

٣- هناك بوائى تعطي فرصة فريدة للبلمرة باتجاهات مختلفة مثل Triethoxy amine salt تبدأ البلمرة بثلاث اتجاهات و tetraphenylmethyl lithium salt تبدأ البلمرة بأربع اتجاهات.



Tetra phenyl methyl lithium salt

بلمرة بأربع اتجاهات

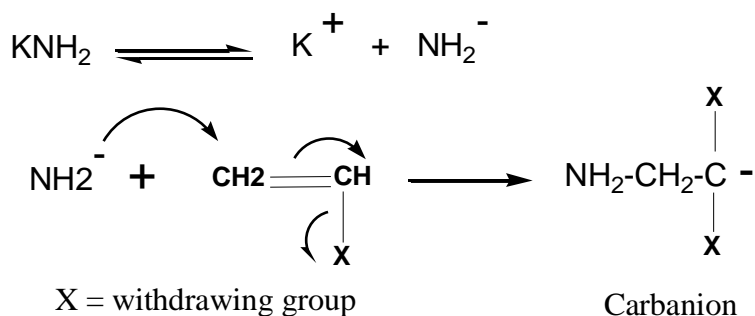


Triethoxy amine salt

بلمرة بثلاث اتجاهات

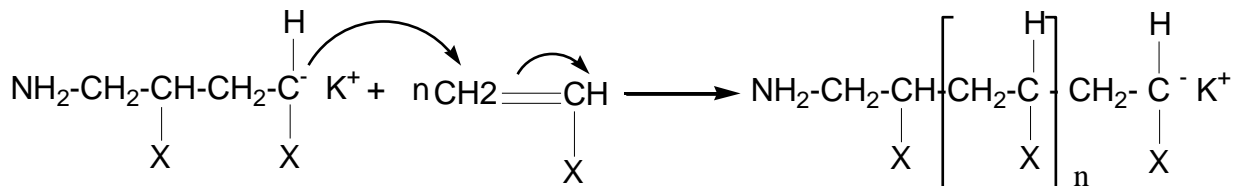
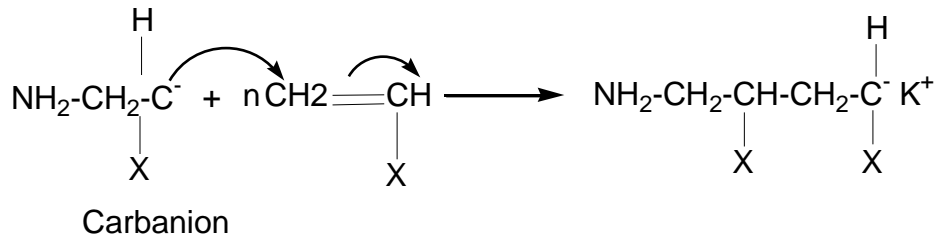
### ميكانيزم البلمرة الايونية السالبة Mechanisim of Anionic Polymerization

• خطوة الابداء :Initiation step



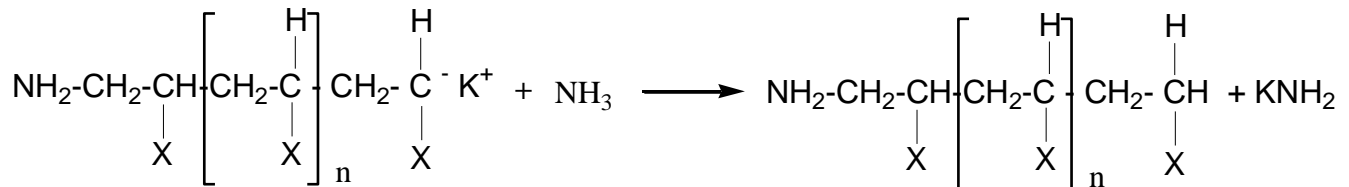
\*باعتبار ان للامونيا ثابت عزل كهربائي عالي لذلك فأن ايون البوتاسيوم المرافق للكاربانيون يبقى منفصل ويمكن ان يهمل

• خطوة النمو Propagation Step :



• خطوة الانتهاء Termination Step

في هذا النوع من البلمرة فإن عملية الانتهاء لاتحدث وبذلك تبقى السلسلة النامية فعالة حيث تحتوي في نهاياتها على الايون الذي يمكن ان يضيف المزيد من المونومرات الى ان تستهلك كل المونومرات الموجودة. تسمى هذا النوع من السلسلة البوليمرية الناتجة ب البولمرات الحية Living polymers .  
من الممكن ان يحدث الانتهاء بالانتقال فقط عن طريق اضافة عوامل النتهاء Termination agents كالماء او الامونيا مثلاً وكما يلي :



معادلة السرعة للبلمرة الايونية السالبة

$$W = \frac{K_i P_i}{K_t} \cdot \frac{[\text{K}^+\text{NH}_2^-]}{[\text{NH}_3]}$$