

البلمرة بفتح الحلقة : Ring opening polymerization

تشارك البلمرة بفتح الحلقة في نقاط رئيسية مع بلمرة الاضافة والتكثيف, لكنها تختلف عن كل انواع البلمرة عنها في نقاط محددة

- 1- لا يحدث فقدان لجزيئ اثناء عملية البلمرة على عكس بلمرة التكثيف حيث يرافقها دائما فقدان جزيئة صغيرة تخرج من التفاعل كنواتج ثانوي By-product .
- 2- لاتحدث هذه البلمرة باضافة مجاميع على الاصرة المزدوجة (كما هو الحال في باقي انواع بلمرة الاضافة).
- 3- الخطوة الرئيسية لهذه البلمرة هي فتح الحلقة المونومرية ثم تتبعا اضافات متعددة ومتعاقبة للمونومرات.
- 4- البوليمرات الناتجة دائما تكون خطية.
- 5- الوحدة التركيبية للمونومر دائما تكون متشابهة.

من اهم عمليات البلمرة التي تجري بهذه الطريقة هي بلمرة مركبات الايبوكسي Epoxy , اللاكتون Lactone , الامايدات الحلقية مثل كابرولاتم (لتحضير مركب نايلون 6 Nylon).

من اهم التطبيقات لهذه البلمرة هي في عمليات الطلاء Coating , تصنيع الالياف , المواد المطاطية , اللاواصق , والبلمرات المطاوعة وغير المطاوعة للحرارة.

تحدد قابلية المونومرات على البلمرة بهذه الطريقة بثلاث عوامل رئيسية هي :

1- مدى فعالية المجاميع الوظيفية في المركب الحلقي

2- العامل المساعد او الباديء

3- تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها واستقراريتها.

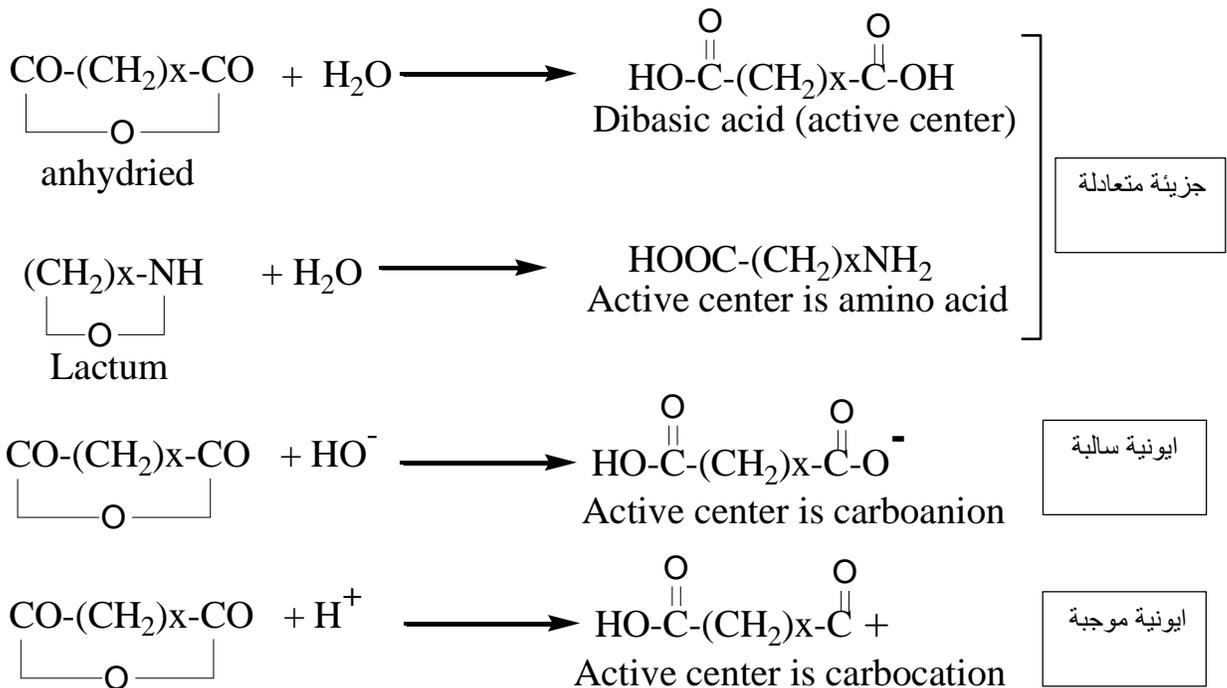
النقطة الاخيرة هي اهم العوامل حيث يؤثر حجم الحلقة في المونومر على مدى فعاليتها وسهولة بلمرتها. المونومرات ذات الحلقات القلقة غير المستقرة, مثلا الحلقة الثلاثية (كما في الايبوكسي) تكون (غير مستقرة) وبلمرتها اسهل من الحلقة الرباعية (كما في اللاكتون). ثم تأتي المركبات ذات الحلقات 8-11 ذرة كربون حيث يمكن بلمرتها في لکن في ظروف معينة . أما الحلقات الخماسية والسداسية والسباعية فهي الى حد ما يصعب بلمرتها.

ملاحظة: تتبلر معظم المونومرات الحلقية بميكانيكية البلمرة الايونية (الموجبة او السالبة) وذلك بوجود حامض او قاعدة.

الجدول التالي يوضح بعض المونومرات التي تتبلرمة بهذه الطريقة.

اسم التجاري	نوع البلمرة Polymerization	تركيب الوحدة المتكررة في البوليمر	التركيب الكيميائي	المونومر الحلقي
بولي استر (خيوط)	ايونية موجبة او سالبة	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO} \right]_y$	$\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}=\text{O}$	اللاكتون Lactone
نايلون (بولي اميد) (خيوط)	ايونية سالبة	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO} \right]_y$	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}=\text{O}$	اللاكتام Lactam اميد حلقي (برلون)
ايوكسيديات (بولي ايثر)	ايونية موجبة او سالبة	$\left[(\text{CH}_2)_x-\text{O} \right]_y$	$(\text{CH}_2)_x-\text{O}$	الايثر الحلقي Cyclic ether
بولي استر (خيوط)	ايونية سالبة	$\left[\text{CO}-(\text{CH}_2)_x-\text{COO} \right]_y$	$\text{CO}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}$	الانهايدريد الحلقي Cyclic anhydried
سيلكون	ايونية موجبة او سالبة	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	Octamethyl cyclo tetrasiloxane سايلوكسانات الحلقية

كما ذكرنا فان معظم المونورات الحلقية تتبلر بلمرة ايونية سالبة او موجبة لذلك فان المركز الفعال عبارة عن ايونات او جزيئات متعادلة.



من العوامل المساعدة الايونية المستخدمة في هذا النوع من البلمرة هي $\text{BF}_3, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}, \text{RO}^-, \text{OH}^-, \text{Na}$

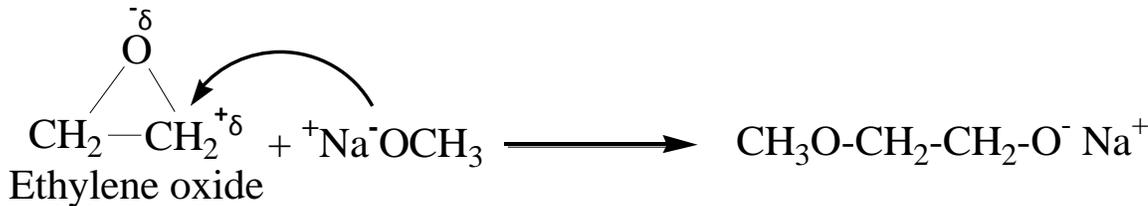
تتأثر البلمرة الايونية بفتح الحلقة Ring opening polymerization كما هو الحال في البلمرة الايونية بدرجة الحرارة والايون المرافق والمذيب. والبلمرة الحلقية تشبه البلمرة المتسلسلة من حيث الاضافة, وتشبه كذلك البلمرة التكتيفية من ناحية زيادة الوزن الجزيئي تدريجياً مع مرور زمن البلمرة.

اولاً:- بلمرة الايثرات الحلقية:

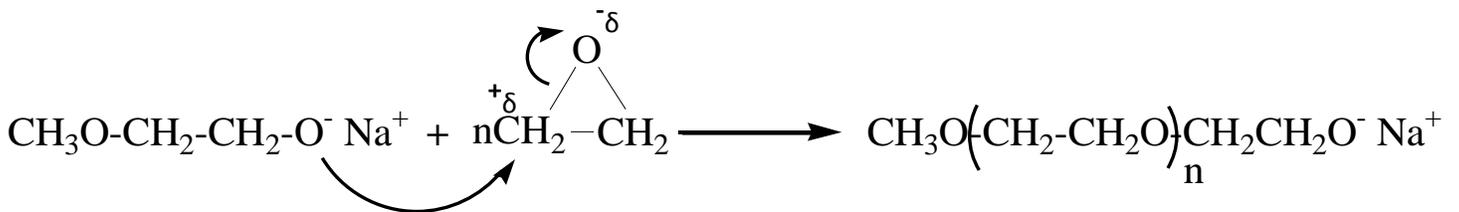
أن الارتباطات (الاصرة) الايثرية -C-O-C- من الارتباطات القوية وتعتبر من قواعد لويس لوجود مزدوجين اليكترونيين على ذرة الاوكسجين \ddot{O}^- غير مشتركة في تكوين اواصر وتقتصر بلمرة هذه المواد على الايثرات الثلاثية الحلقية الاقل استقراراً وكذلك الرباعية . اما الخماسية والسداسية فهي لا تتبلمر. تقسم ميكانيكية بلمرة الايثرات الحلقية الى قسمين:-

١- ميكانيكية البلمرة الايونية : بلمرة اوكسيد الاثلين انيونياً بواسطة $CH_3O^-Na^+$

الابتداء Initiation



النمو Propagation

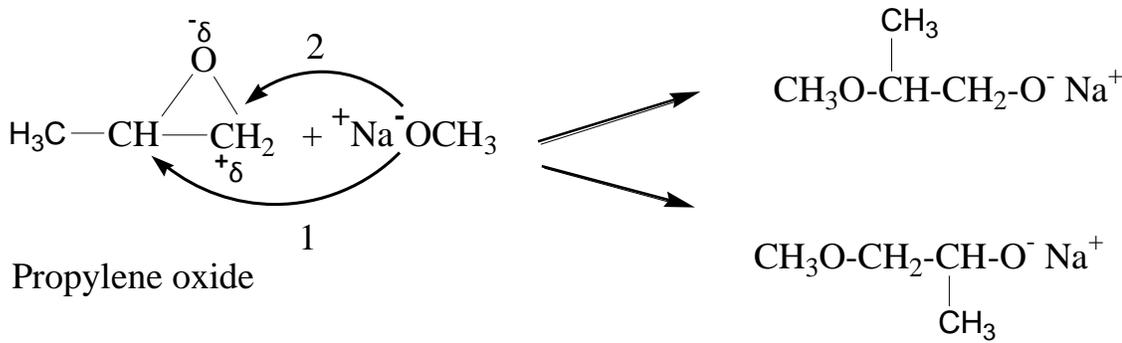


الانتهاء Termination :- غالباً ماتحدث عملية الانتهاء بالمذيبيات غير البروتونية (Aprotic solvents) وعند غياب عوامل الانتهاء للسلسلة النامية ينتج بوليمر حي Living polymer . اما في حالة الايوكسيديات غير المتناظرة مثل اوكسيد البروبلين فإن الحلقة الثلاثية عبد عملية البدء تفتح بالتجاهين هما :-

***Aprotic solvents:** An aprotic solvent is a solvent that has no O-H or N-H bonds.

The "a" means "without", and "protic" refers to protons or hydrogen atoms. The specific meaning of aprotic is that the molecules have no H atoms on O or N. This means that the molecules cannot form H-bonds with themselves, but they may accept H-bonds from other molecules. For example, acetone does not have an O-H group, but it has a C=O group that can participate in H-bonding. So acetone is an *aprotic* solvent.

* **المذيب غير البروتوني** هو مذيب لا يحتوي على روابط O-H أو N-H. كلمة "a" تعني "بدون", و "protic" تشير إلى البروتونات أو ذرات الهيدروجين. المعنى المحدد لـ aprotic هو أن الجزيئات ليس لها ذرات H مرتبطة مباشرة بذرات O أو N. هذا يعني أن الجزيئات لا يمكنها تكوين روابط H (هيدروجينية) مع نفسها، لكنها قد تقبلها مع جزيئات أخرى. على سبيل المثال، لا يحتوي الأسيتون على مجموعة O-H، ولكن لديه مجموعة C=O يمكنها المشاركة في الترابط H. لذا فإن الأسيتون هو مذيب غير بروتوني. كذلك CH₂Cl₂, DMF, DMSO و THF.



لا توجد خطوة انتهاء
 يبقى بوليمر حي
 Living ونهايته فعالة

يتكون عندها بوليمر متشابه في المجموعة النهائية ويكون التفاعل باتجاه ٢ اكثر لعدم وجود الاعاقة الفراغية على الكربون في



٢- ميكانيكية البلمرة الكاتيونية:-

حيث يتكون ايون الاوكسونيوم والعوامل المساعدة في هذه البلمرة هي

أ- الحوامض البروتونية القوية مثل CF3COOH or H2SO4

ب- حوامض لويس مثل SnCl4 or BF3 مع وجود عوامل مساعدة مشاركة مثل الماء.

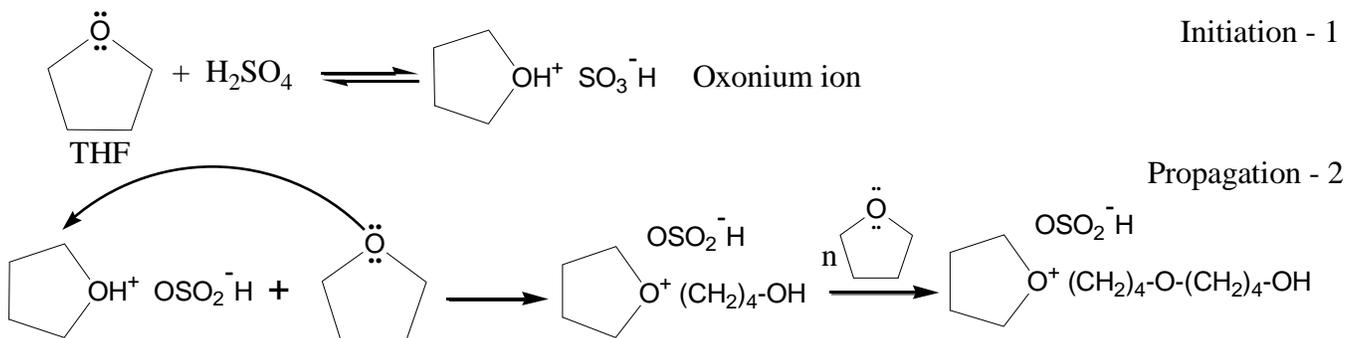
ت- المركبات العضوية المعدنية Oranometallic مثل Al(C2H5)3 or Zn(C2H5)3

مثال على ذلك بلمرة الاوكساسايكلوبيوتان Oxacyclobutan المسمى ب اوكسيبتان Oxetan و الاوكسوسايكلوبنتان

المسمى ب THF Tetrahydrofuran يمكن بلمرتها باستعمال العديد من حوامض لويس او حامض بروتوني

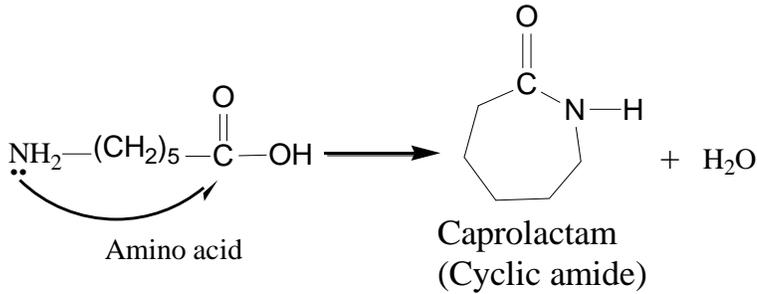
التي تكون ايون الاوكسونيوم . تتضمن مهاجمة المونومر لذرة كربون الفامع حدوث عملية فتح حلقة انياً وهو تفاعل

نوعاً ما مشابه لتفاعلات SN2 .



ثانياً :- بلمرة الاميدات الحلقية :Polymerization of Cyclic Amides

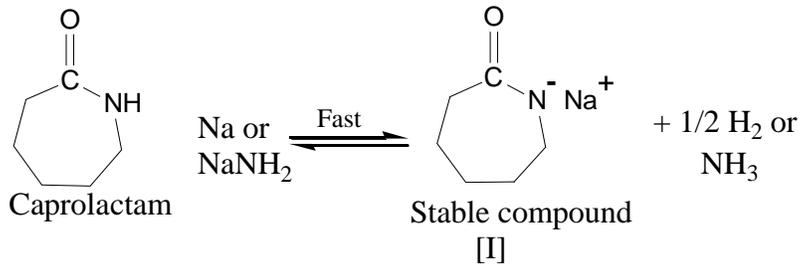
الاميدات الحلقية تعرف ب اللاتكم Lactam و تحضر من سحب جزئية ماء من الحوامض الامينية او بتكاتف جزئيتين من الحوامض الامينية مع فقد جزئيتين من الماء وتكوين مركب حلقي يحتوي على مجموعة الامايد يسمى ب الكابرولاكتام Caprolactam وهو المادة الاولية لانتاج Nylon 6.



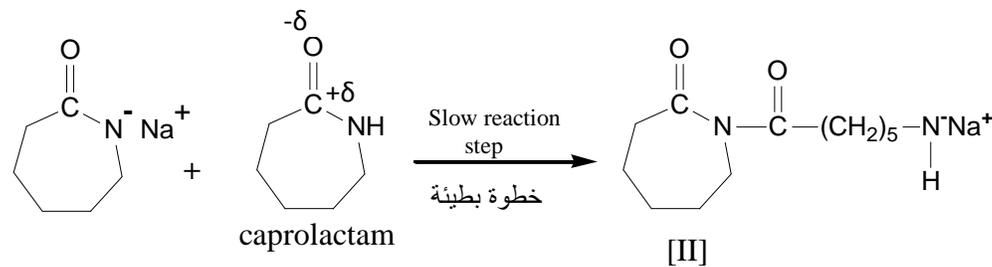
تبدأ البلمرة باستعمال بادئات انيونية او كاتيونية او باستعمال الماء.

أ- البلمرة الانيونية بفتح الحلقة للكابرولاكتام **Anionic ring opening polymerization of caprolactam** : تتم باستخدام القواعد القلوية وهيدروكسيدات الفلزات واميدات الفلزات (NaNH₂) حيث يجرد اللاتكم من ذره هيدروجين واحدة.

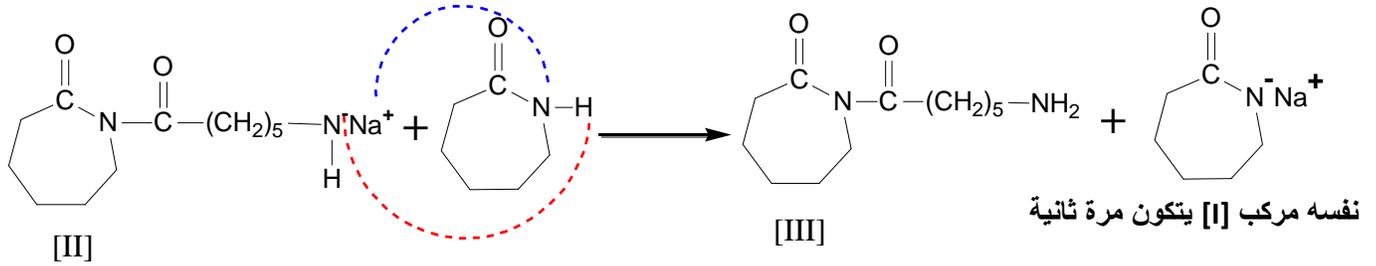
البدء Initiation : تبدأ بتكوين انيون اللاتكم باستخدام فلز الصوديوم او باستخدام NaNH₂ حيث ينتج NH₃ في حال استخدام الاخير.



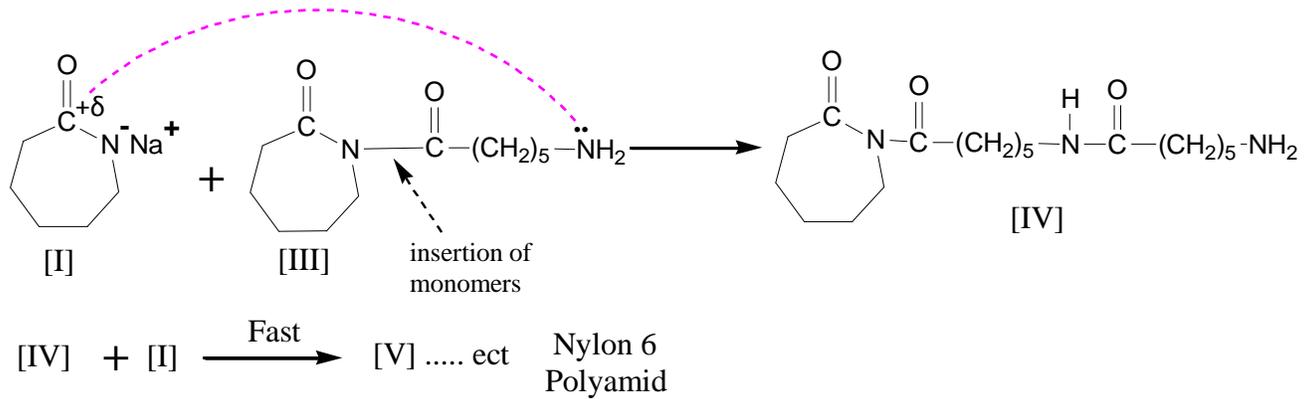
النمو Propagation :



خطوة النمو بطيئة حيث يتكون مركب انيوني غير مستقر غير قابل على تثبيت نفسه لبعده مجموعة الكاربونيل كما هو الحال في [I] لذلك يكون فعال جدا في تجريد بروتون من المونومر وبسرعة لتكون مركب مستقر [III].



هنا تحدث خطوة حشر Insertion المونومر Caprolactam الى السلسلة النامية وينتقل البروتون الى نهاية السلسلة



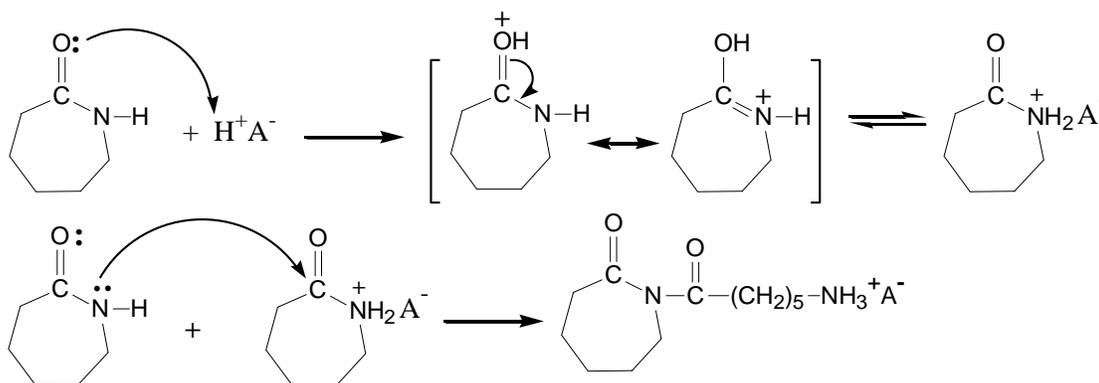
تختلف هذه البلمرة عن الجذرية والايونية السالبة والموجبة بما يلي

- ١- المركز الفعال عبارة عن مركب له ارتباطات اميدية حلقية
- ٢- المونومر نفسه لا يضاف الى السلسلة النامية ولكن انيون المونومر هو الذي يضاف وهذا مايسمى المونومر المنشط (Activated monomer)

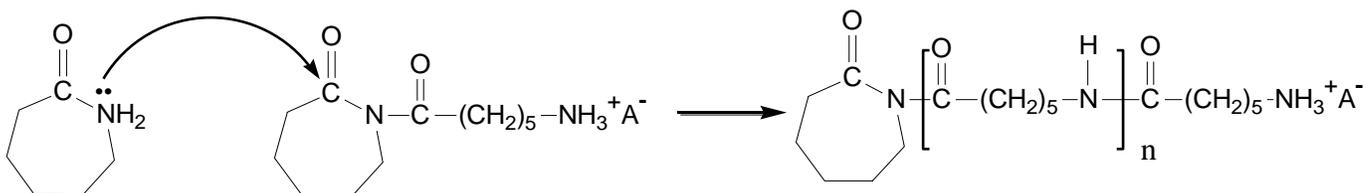
ب- البلمرة الكاتيونية بفتح الحلقة للكابرولاكتام Cationic ring opening polymerization of caprolactam

هناك عوامل مساعدة كثيرة لاجراء هذه البلمرة ولغرض التبسيط ومن ضمنها الحوامض البروتونية مثل HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ويرمز لها بصورة عامة بـ HA . يعتقد ان هذه البلمرة تتضمن في بادئ الامر اضافة بروتون على الاوكسجين او على النتروجين وخصوصا على الاوكسجين (بسبب السالبية الكهربية الاعلى للاوكسجين). ان المهاجمة النيوكوفيلية للمونومر على الحامض N-بروتو الاكثر فعالية تتبع تفاعلات اسيلة Acylation فاتحة الحلقة لمجموعة الامين الاولي ينتج عنها تكون البولي اميد.

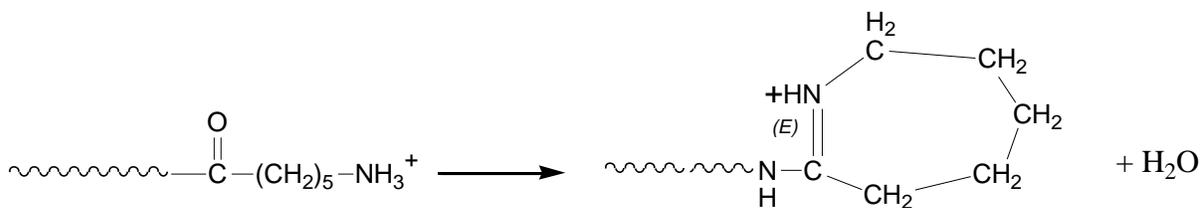
Initiation البدء



Propagation النمو

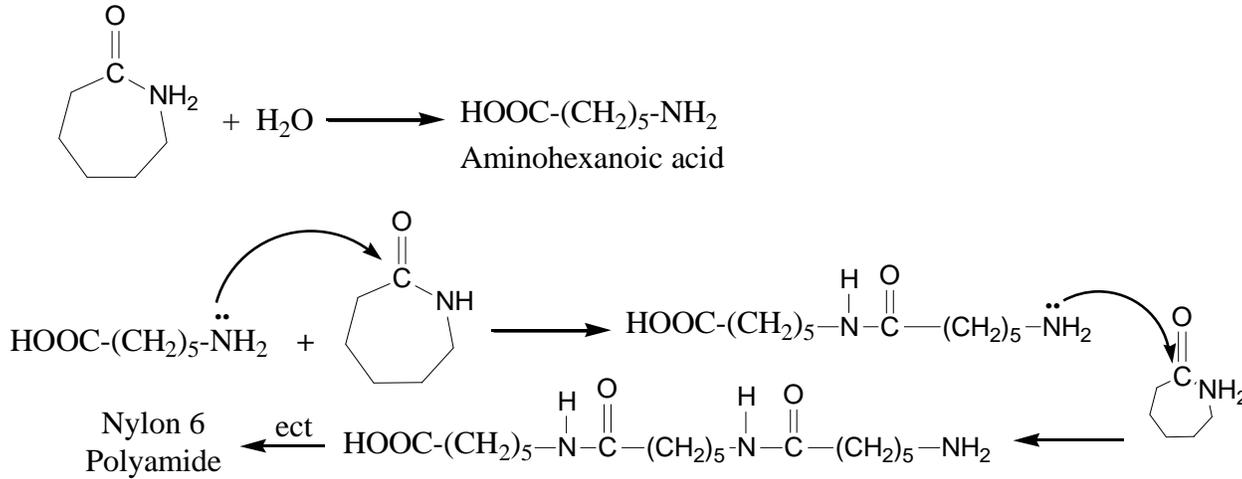


بصورة عامة لا يمكن الحصول على اوزان جزيئة عالية تحت ظروف كاتيونية وقد يعزى سبب ذلك الى تفاعلات تكون الحلقة ضمن الجزيئة Intermolecular cyclic reaction التي تتضمن مجاميع الامين النهائية.



ج- البلمرة بالتحلل المائي Hydrolytic Polymerization :

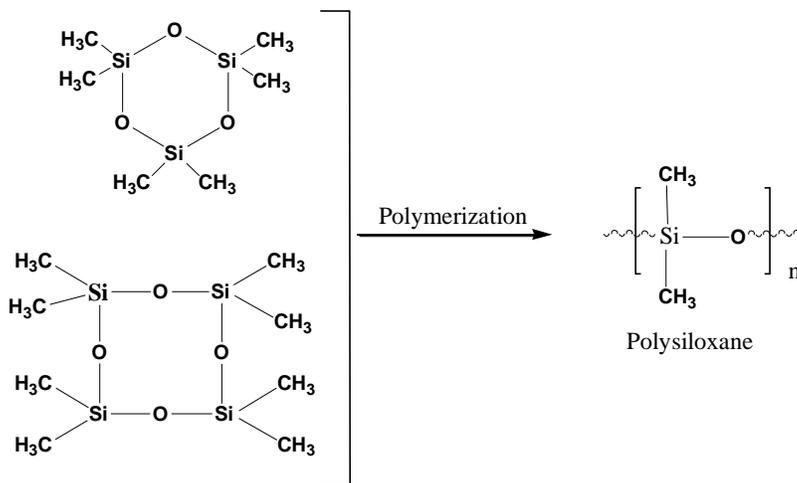
يمكن استعمال الماء لبدء عملية البلمرة بعملية تسمى بلمرة التحلل المائي , ويعتقد انها تتضمن في بادئ الامر حدوث التحلل المائي لحلقة الكابرولاكتام لتكوين الحامض الاميني والذي يتفاعل مع الكابرولاكتام عن طريق فتح الحلقة.



بلمرة السيلوكسينات الحلقية: Polymerization of cyclic Siloxanes

تسمى ب polysiloxane الخطية وصناعيا بالسليكونات , تحضر بواسطة البلمرة الانيونية او الكاتيونية للسليكونات الحلقية Cyclic siloxane .
 لعل اهم المونومرات التي تتبلمر بهذه الطريقة هي Octamethylcyclotetra siloxane او Hexamethylcyclo trisiloxane .

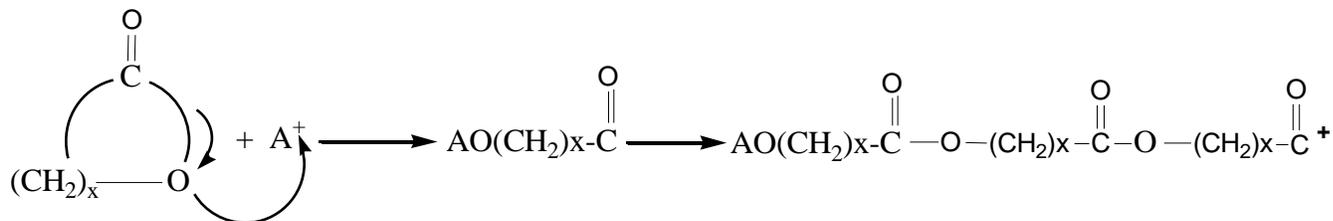
من المهم معرفة ان بوليمرات السيلينيات Polysilane التي تحتوي على الرابطة Si-Si هي بوليمرات غير مهمة من الناحية الصناعية لان طاقة الاصرة Si-Si هي بحوالي 301Kcal/mol وهي اقل من اصرة C-C لذلك فأنها تنكسر بسرعة عند تعرضها للحرارة او اي مصدر طاقة اخرى. لكن السيلوكسينات Siloxanes التي تحتوي على اصرة Si-O هي اقوى بكثير من اصرة C-O لذلك فأن بوليمرات الحاوية على اصرة Si-O هي مركبات مهمة جدا من الناحية الصناعية.



ان اهم العوامل المساعدة لبلمرة المونومرات الحلقية السليكونية (انيونياً) هي اكاسيد الفلزات القلوية مثل K_2O or Na_2O او القلويات مثل KOH , بينما اهم العوامل المساعدة في البلمرة (كاتيونياً) هي الحوامض البروتونية مثل HCl او حوامض لويس.

بلمرة اللاكتونات Polymerization of Lactons : يمكن بلمرة اللاكتونات باستعمال بادئات كاتيونية او انيونية او تناسقية.

أ- البلمرة الكاتيونية: وتتضمن تكوين ايون الاسيليوم Acylium ion كحالة وسطية



البلمرة الانيونية : وتتم بالاضافة النيوكلوфильية لمجموعة الكربونيل يتبعها كسر اصرة اوكسجين اسيل كالاتي:

