ثانيا- بلمرة الاضافة الأيونية Ionic addition polymerization:

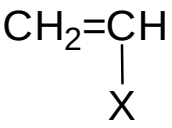
يقصد ببلمرة الاضافة الايونية هي بلمرة مونمر أو خليط مونمرات عن طريق اضافة مواد تحتوي على أيونات تقوم هذه الأيونات بعمل كبادئات بلمرة ، ويكون المركز الفعال في بلمرة الإضافة الأيونية أيوناً موجباً وأيوناً سالباً. تعد ميكانيكية البلمرة الأيونية أكثر تعقيداً من البلمرة الجذرية لأسباب عديدة منها: **(سؤال مهم : علل ميكانيكية البلمرة الأيونية أكثر تعقيداً من البلمرة الجذرية):**

* عدم تجانس محيط البلمرة حيث يحتوي في أغلب الأحيان على مونمرات عضوية ومحفزات لاعضوية.
* تعد تفاعلات البلمرة الأيونية من التفاعلات السريعة التي تتم في درجات حرارية واطئة نسبياً وتؤدي الى بلمرة عالية في مدة قصيرة مما يزيد في صعوبة متابعتها ودراسة حركيتها.

وهنالك نوعين من هذه البلمرة الأيونية هما إما البلمرة الأيونية الموجبة أو البلمرة الأيونية السالبة.

١-البلمرة الأيونية الموجبة Cationic polymerization:

تحدث عملية بلمرة الاضافة الكاتيونية الموجبة للمونمرات **التي تحتوي على مجاميع معوضة مانحة للألكترونات (مجاميع دافعة) ويكون المركز الفعال عبارة عن أيون موجب يعرف بالكاربونيوم،** ويكون على شكل مزدوج أيوني:



حيث:

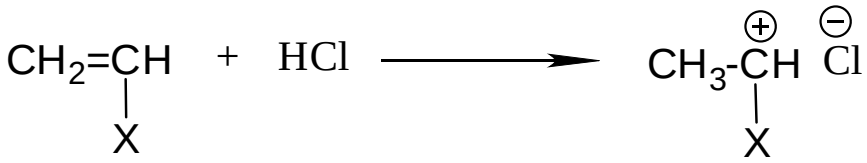
$X = (-R, -OR, -C_2H_5, -NH_2)$ (X: هي مجاميع دافعة اي مانحة للالكترونات)

أ- مرحلة البدء:

نستخدم هذا النوع من البلمرة بادئات لها القابلية على تكوين أيونات موجبة، وهناك **نوعين من البادئات المستخدمة** هي:

* الحوامض البروتونية Protonic acids:

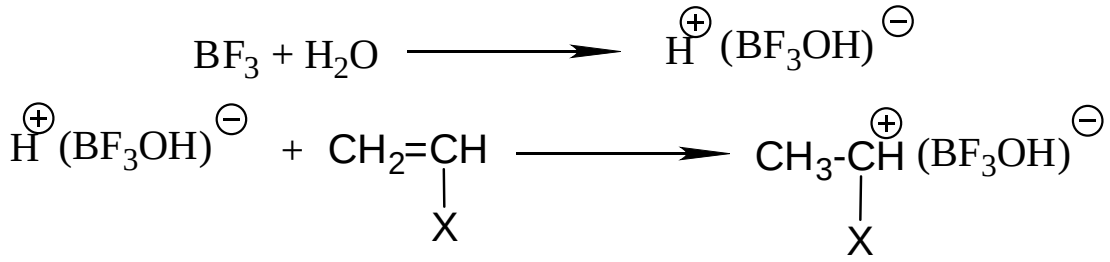
يتفاعل الحامض مع جزيئة المونمر لتكوين مزدوج أيوني:



ومن أمثلة هذه الحوامض حامض الهيدروكلوريك، وحامض الكبريتيك وغيرها.

1-* حوامض لويس Lewis acids:

تتفاعل حوامض لويس مع جزيئة المونمر لتكوين مزدوج أيوني:



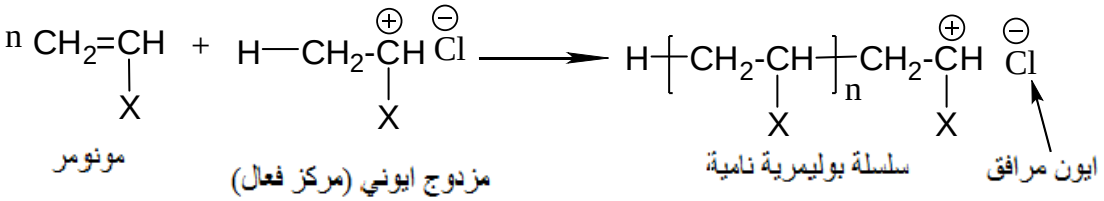
٢-حوامض لويس مثل $AlCl_3$، BF_3، $ZnCl_4$، $SnCl_4$ .....الخ.

لا تعمل هذه الحوامض في تحضير البلمرة مباشرة بل يجب تأينها أولاً، لذلك تحاج الى عوامل مرافقة مثل الماء والكحولات والإيثرات.

وتضاف الأيونات الموجبة المتكونة بهذه الطريقة الى المونيمر مباشرة مع بقاء الجزء السالب من المزدوج بجوار المركز الموجب طيلة فترة البلمرة.

ب- مرحلة الإنتشار:

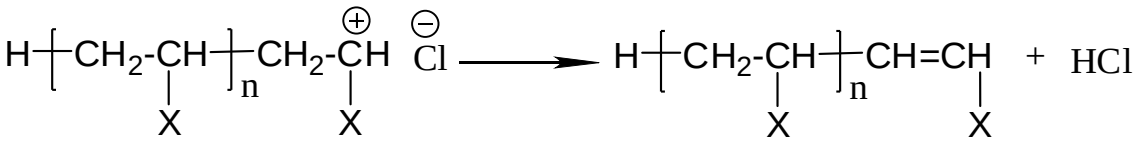
في هذه المرحلة يتم إضافة جزيئات المونيمر الى المركز الفعال، وبذلك تنمو السلاسل البوليمرية. إن سرعة إضافة جزيئات المونيمر الى المراكز الفعالة تعتمد على عدة عوامل منها تركيب المونيمر ونوع المذيب المستخدم وطبيعة الأيون السالب المرافق:



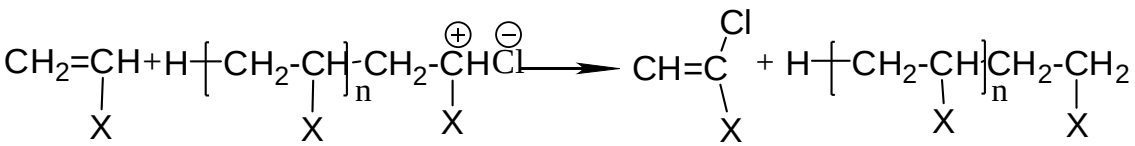
ج- مرحلة الإنتهاء:

في هذه المرحلة تتوقف السلاسل البولمرية النامية عن النمو. وتقتصر تفاعلات الإنتهاء في البلمرة الكاتيونية الموجبة على تفاعلات انتقال السلسلة لأن التفاعلات الأخرى غير ممكنة الحدوث في البلمرة الكاتيونية ويتم ذلك بالطرق التالية:

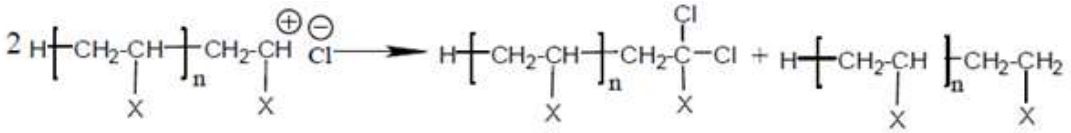
١- انتقال السلسلة النامية الى الأيون المرافق:



٢- أنتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهايدريد من المونيمر الى المركز الموجب الفعال:



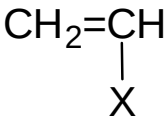
٣- إنتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهايدريد من سلسلة بوليمرية أخرى الى المركز الموجب الفعال:



٤- انتقال السلسلة الذي يتم عن طريق انتقال الأيون المرافق الى المذيب مثل الكلورفورم:

٢- البلمرة الأنيونية (السالبة) Anionic polymerization:

تحدث عملية بلمرة الإضافة الأنيونية السالبة للمونيمرات التي تحتوي على مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات:



حيث:X: هي مجاميع ساحبة للألكترونات

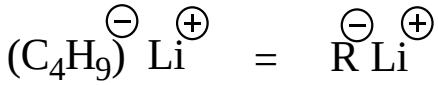
X= (-COOH, $-NO_2$, $-CH=CH_2$, -CN)

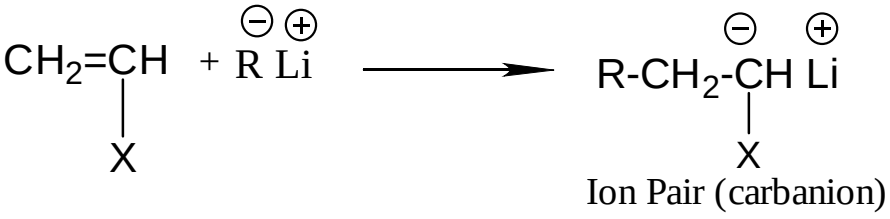
يكون المركز الفعال عبارة عن أيون سالب يعرف بالكاربانيون Carbanion يكون على شكل مزدوج أيوني Ion pair.

وتتضمن ميكانيكية البلمرة السالبة ثلاث مراحل هي:

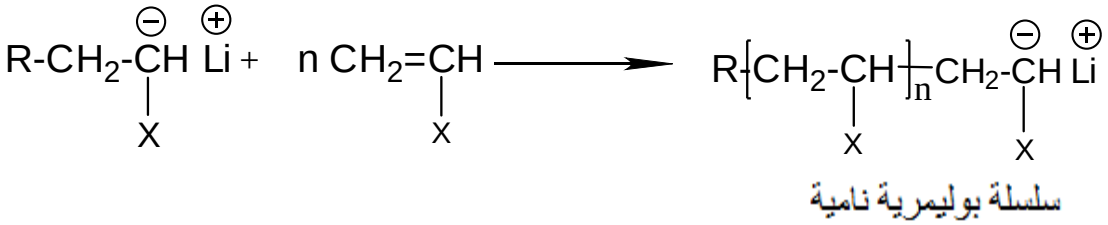
أ- مرحلة البدء:

تستخدم في حال البلمرة الأيونية السالبة بادئات قاعدية حيث يتم إضافة أيون سالب الى جزيئة المونيمر ومن الأمثلة بيوتيل الليثيوم أو اميد البوتاسيوم بوجود الأمونيوم وغيرها كما يلي:





ب- مرحلة الإنتشار:



سلسلة بوليمرية نامية

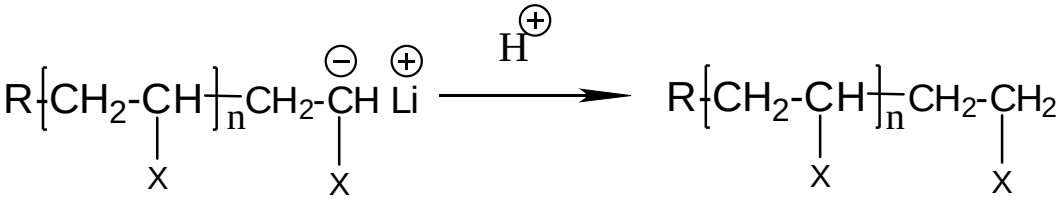
ج- مرحلة الإنتهاء:

تعد البلمرة الأنيونية السالبة من أنواع البلمرة الحية (علل مهم جدا :البلمرة الايونية من انواع البلمرة الحية) Living polymerization لأن هي البلمرة التي لا تتضمن عملية إنتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطاً حتى بعد نفاذ المونيمر وعند إستعمال مواد بدرجة عالية من النقاوة في البلمرة الأيونية السالبة فإن البوليمرات الناتجة لا تفقد مراكزها الفعالة نتيجة لعدم وجود الوسط الناقل للشحنة وبالتالي يبقى البوليمر مشحوناً ويسمى بالبوليمر الحي.

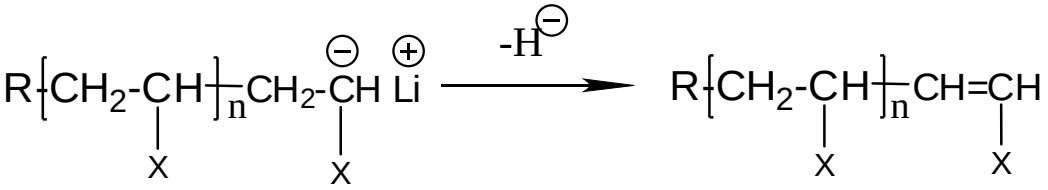
وفي البلمرة السالبة الحية تتم تفاعلات الإنتهاء للسلسلة النامية عن طريق المذيب فقط.

تتم مرحلة الإنتهاء في هذا النوع من البلمرة:

١- بانتقال بروتون من وسط التفاعل او المذيب إلى السلسلة البوليمرية النامية:



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



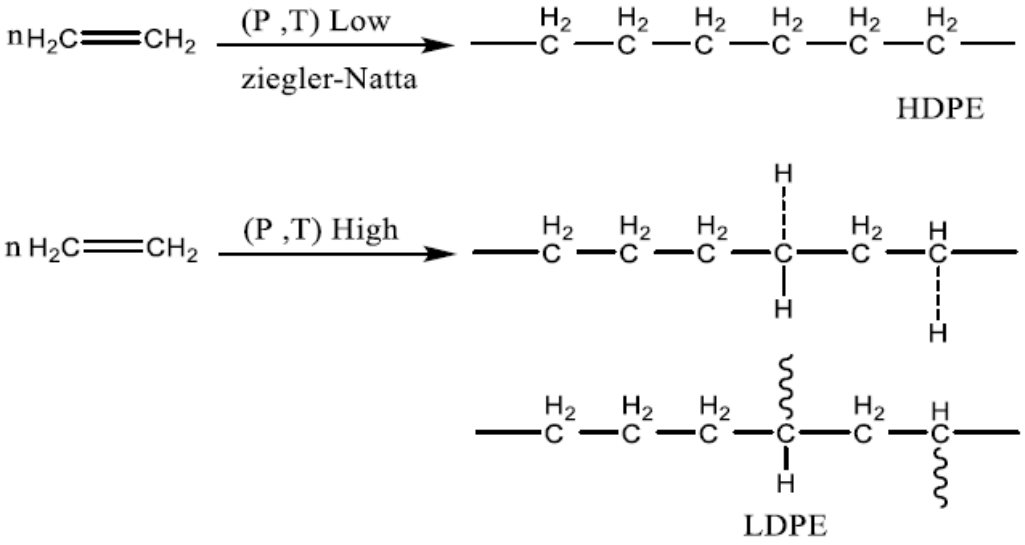
- البلمرة التناسقية(البلمرة المنتظمة فراغياً) :

تسمى بالبلمرة التناسقية (مهم جدا) Coordination Polymerization وذلك لأن المونمرات تكون معقداً تناسقياً مع المحفز قبل تحولها الى جزيئات كبيرة .وتسمى أيضاً بالبلمرة المنتظمة فراغيا (مهم جدا) Stereoregular Polymerization وذلك لأن البوليمرات الناتجة عنها تكون ذات ترتيب فراغي معين وليست عشوائية الترتيب وتسمى أيضا ببلمرة زيكلر -ناتا(مهم جدا) Ziegler – Natta نسبة الى العالمان اللذان اكتشفا المحفزات التناسقية الداخلة في هذا النوع من البلمرة.

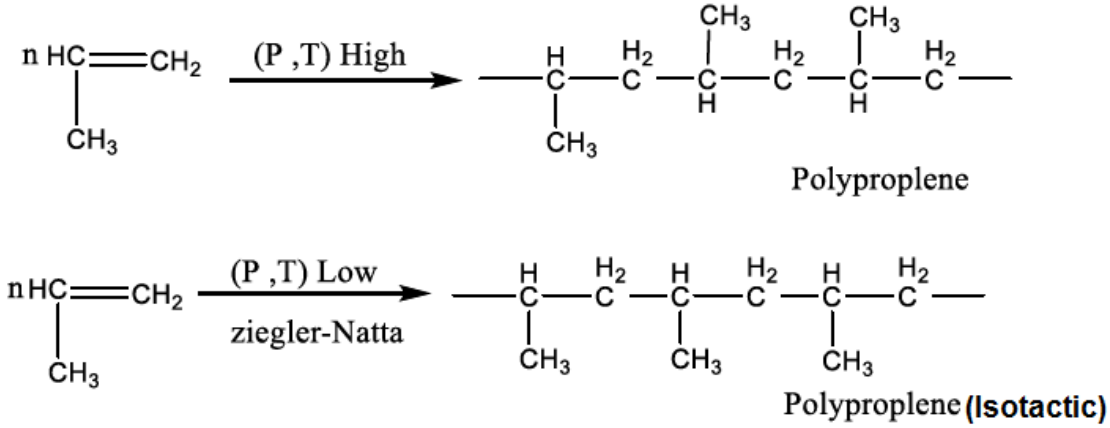
يطلق تعبير البلمرة التناسقية على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد في درجات حرارية واطئة نسبياً باستخدام عوامل مساعدة تناسقية.

بواسطة البلمرة التناسقية يمكن تحضير البولي أثلين مثلاً عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي وبوجود عامل مساعد وتحصل على بوليمر خطي منتظم فراغياً يحوي على تفرعات قليلة جداً وعلى درجة عالية من البلورية .في حين أن البولي أثلين المنتج بطريقة الضغوط العالية يحوي على تفرعات قصيرة وطويلة كثيرة ودرجة تبلور واطئة.

(الفرق بين البولي اثيلين المحضر بالبلمرة التناسقية (أوالمحضر تحت الضغط الجوي) والبولي اثيلين المحضر بطريقة الضغوط العالية؟)

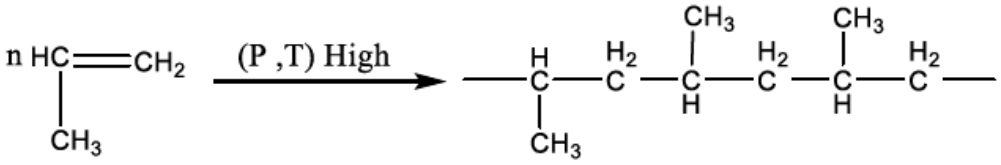


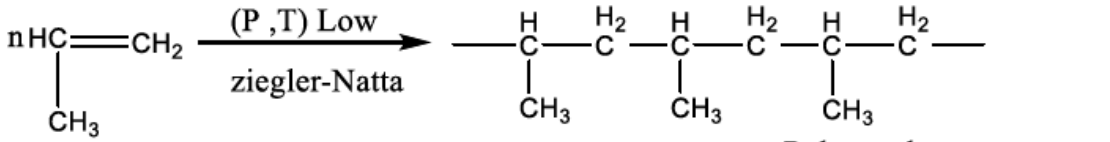
ان البولي بروبلين المحضر بطريقة الجذور الحرة يتمتع بصفات بلاستيكية غير جيدة بسبب ان مجاميع المثيل في السلسلة البوليمرية تكون موزعة بصورة عشوائية غير منتظمة ولكن بواسطة البلمرة التناسقية وباستخدام عوامل مساعدة حصلوا على مادة بلاستيكية ذات مواصفات ميكانيكية جيدة بسبب الانتظام الفراغي الذي يتم الحصول عليه في هذا النوع من البلمرة.



م/الفرق بين البولي بروبلين المحضر بطريقة الجذور الحرة والبولي بروبلين المحضر بطريقة البلمرة التناسقية ؟ مهم جدا

ج/ان البولي بروبلين المحضر بطريقة الجذور الحرة يتمتع بصفات بلاستيكية غير جيدة بسبب ان مجاميع المثيل في السلسلة البوليمرية تكون موزعة بصورة عشوائية غير منتظمة ولكن بواسطة البلمرة التناسقية وباستخدام عوامل مساعدة حصلوا على مادة بلاستيكية ذات مواصفات ميكانيكية جيدة بسبب الانتظام الفراغي الذي يتم الحصول عليه في هذا النوع من البلمرة.





تؤثر ظروف البلمرة مثل درجة الحرارة , طبيعة المذيب , نقاوة المواد المتفاعلة , نوعية العامل المساعد المستخدم على تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج.

ماهي العوامل التي تحدد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج في البلمرة التناسقية ؟

ج/ تؤثر ظروف البلمرة مثل درجة الحرارة , طبيعة المذيب , نقاوة المواد المتفاعلة , نوعية العامل المساعد المستخدم على تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج.

العامل المساعد في بلمرة زيكلر –ناتا يكون غير متجانس يتكون من جزئين :

الجزء الاول : يتكون من مركبات العناصر الانتقالية مثل هاليدات التيتانيوم او هاليدات الفناديوم او هاليدات الكروميوم وتسمى بالعوامل المساعدة

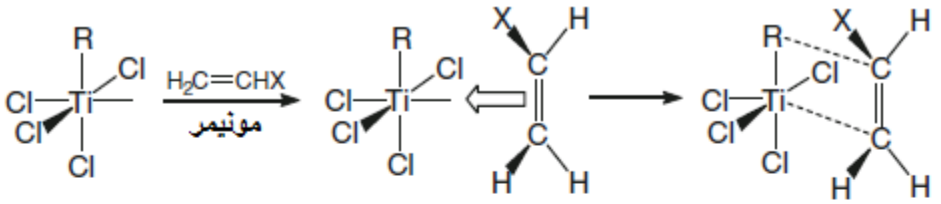
اما الجزء الثاني: فيتكون من بعض هيدريدات او اريلات او الكيلات الفلزات العائدة للزمرة الاولى والثانية والثالثة من الجدول الدوري وتسمى بالعوامل المساعدة المشاركة.

ومن اكثر العوامل المساعدة المستخدمة هي المركب المعقد الناتج من ارتباط رابع كلوريد التيتانيوم مع ثالث الكيل الالمنيوم

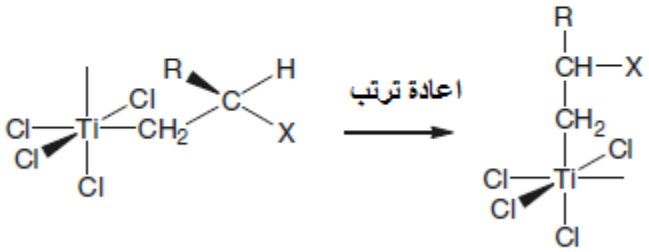
نتيجة للدراسات العديدة فقد اقترحت ميكانيكيتين لتفسير عملية البلمرة التناسقية :

الميكانيكية الأولى:

يطلق عليها الميكانيكية أحادية الفلز أو الأحادية المركز حيث يشارك العنصر الانتقالي بمفرده في خطوة الانتشار وتفترض هذه الميكانيكية اقتراب المونمر من خلال الاصرة باي إلى الاوربيتال الفارغ في العنصر الانتقالي وتكوين معقد معه.



العامل المساعد في بلمرة
زيكلر ناتا -احادية الفلز



البلمرة التناسقية- احادية الفلز

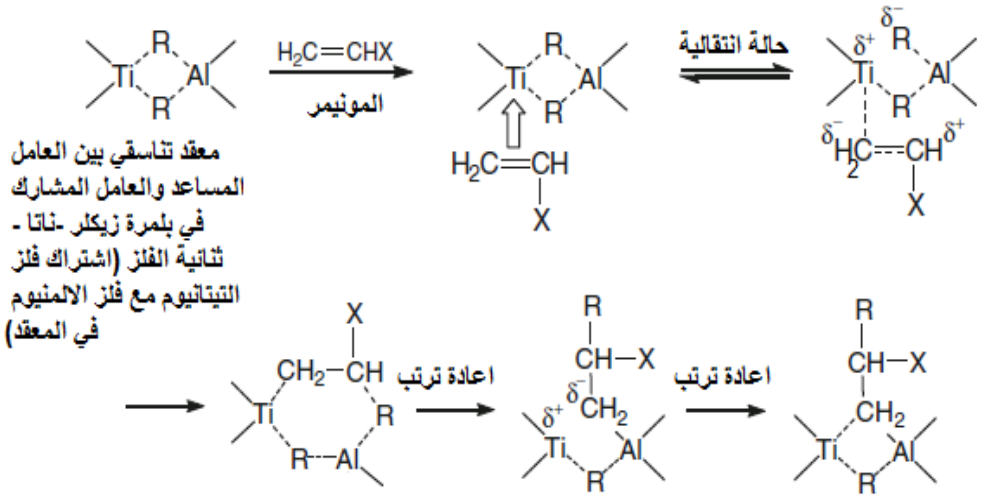
سؤال مهم جدا / اكتب ميكانيكية البلمرة التناسقية احادية الفلز ؟

الميكانيكية الثانية:

ويطلق عليها الميكانيكية الثنائية الفلز أو ثنائية المركز فيشارك فيها كلا الفلزين(العامل المساعد والعامل المشارك)في عملية الانتشار من خلال معقدهما المشترك مع المونمر.

$$AlR_3 + TiCl_4 \longrightarrow AlR_2Cl + TiRCl_3$$

العامل المساعد العامل المساعد المشارك



البلمرة التناسقية- ميكانيكية -ثنائية الفلز

اما عملية الانتهاء في البلمرة التناسقية فهناك تفاعلات عديدة تؤدي الى إنهاء البلمرة التناسقية فقد وجد ١- ان رفع درجة حرارة التفاعل يؤدي الى ايقاف البلمرة وأيضاً يمكن إنهاء التفاعل ٢- عن طريق إضافة بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل اثيل الزنك لأنهاء البلمرة من خلال تبادل المجاميع وعموماً فان ٣- البلمرة التناسقية من انواع البلمرة الحساسة جداً للملوثات التي تؤثر في سرعة البلمرة او توقفها كلياً لذا تجري تفاعلاتها في جو خامل او مفرغ وباستخدام مذيبات لا قطبية مجففة تماماً.