جامعة الانبار
كلية العلوم التطبيقية –هيت
قسم الكيمياء التطبيقية
المادة: كيمياء البوليمر
المرحلة الثالثة

المحاضرة السادسة

م.م. أثير صادق محمود

Anionic polymerization
البلمرة الايونية السالبة

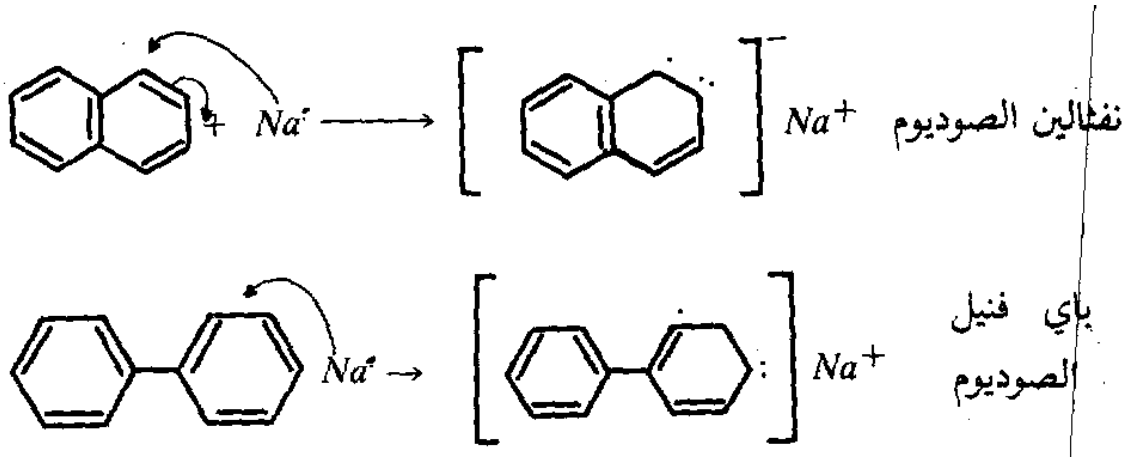
المركز الفعال في البلمرة الايونية السالبة هو ايون الكاربون السالب (Carbanion ion). والمونومرات التي تدخل هذا النوع من التفاعل هي التي تحتوي على مجاميع معوضة ساحبة للالكترونات Electron withdrawing group لتقلل من الكثافة الالكترونية على ذرة الكاربون المجاورة للمجموعة المعوضة فتزيد من استقرارية ايون الكاربون السالب وتسهل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي مكونا المزدوج الايوني ، ان المونومرات التي تتبلمر بالطريقة الكتايونية ممكن ان تتبلمر بالطريقة الانيونية أيضا بشرط قدرتها على تثبيت الايون السالب المتكون من خلال الرنين مثل الستايرين او بيوتاداين .

البادئات المستخدمة :

اختيار البادئ المناسب يعتمد على فعالية المونومر والمجموعة الساحبة المعوضة حيث كلما زادت فعالية المونومر امكن استخدام بادئ اقل فعالية، وتعتمد فعالية البادئ على قاعدية الايون السالب ، كلما زادت حامضية المونومر امكن اجراء البلمرة ببادئ ذي قاعدية قليلة مثلا اكريل نايتريل ومثل ميثا اكرلات يتبلمران ببادئات ضعيفة القاعدية مثل الهيدروكسيدات بينما ستايرين لا يمكن بلمرته بالهايدروكسيل كبادئ ولكن يتبلمر بالاميدات القلوية .

أنواع البادئات :

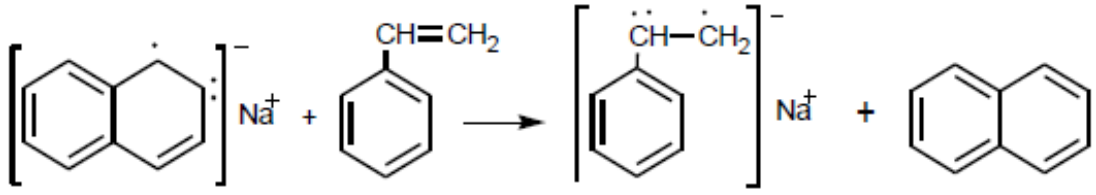
١- الفلزات القلوية مثل الصوديوم حيث ينتقل الكترون من الفلز الى المونومر بوجود مركبات متعددة الحلقة الاروماتية حيث ينتقل الالكترون الى المركب الاروماتي أولا مكونا جذر حر وايون في نفس الجزيئة:



نفثالين الصوديوم

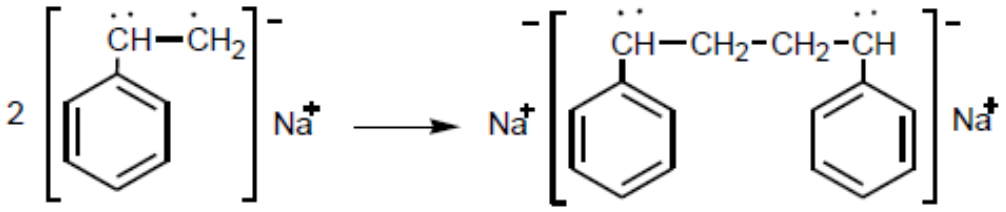
باي فنيل الصوديوم

تكون خطوة البدء بانتقال الكترون الجذر الحر الى المونومر مثلا الستايرين :



ستايريل

ممكن ان تزدوج المراكز الفعالة مكونة ايونات سالبة تتكاثر من جهتين تسمى dicarbanion حيث يتم إضافة المونومرات على طرفي البادئ في مرحلة النمو :



أنيون ثنائي

قد تستخدم الفلزات القلوية بعد اذابتها في الامونيا السائلة .

٢- الكيلات الفلزات Metal alkyls : مثل بيوتل الليثيوم وثلاثي فنل مثل الصوديوم

٣- اميدات الفلزات مثل اميد الصوديوم واميد البوتاسيوم

$$K + NH_3 \longrightarrow KNH_2 + (H)^+$$

أميد البوتاسيوم

تكون ميكانيكية البلمرة الايونية السالبة كالتالي:

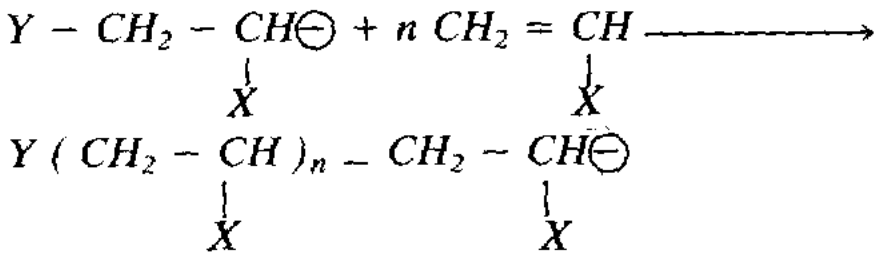
١ - مرحلة البدء Initiation step ويحصل إضافة البادئ الى جزيئات المونومر ليكون ايون سالب ويحصل هذا انتقال ايون او مزدوج الكتروني الى المونومر ، البادئات المستخدمة تحتوي مزدوج الكتروني غير مشارك في اصرة (قواعد لويس)

$$Y^{\ominus} + CH_2 = \underset{X}{CH} \rightarrow Y - CH_2 - \underset{X}{CH}^{\ominus}$$

مركز فعال

حيث تمثل Y^- أي قاعدة تحمل شحنة سالبة .

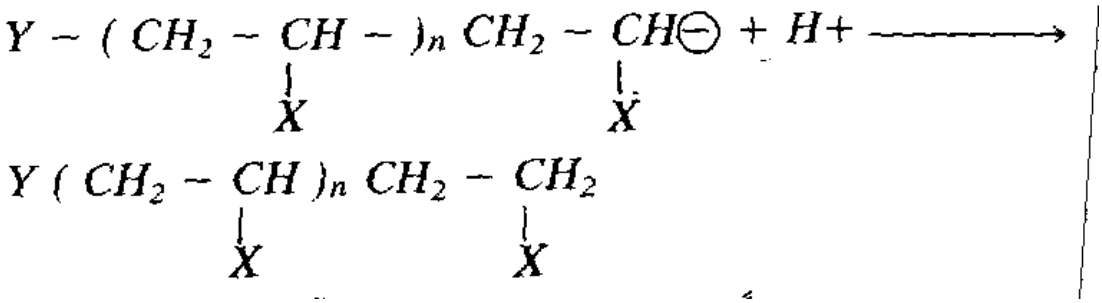
٢- مرحلة النمو propagation step:وبها يحصل إضافة المزيد من المونومرات مكونا السلسلة النامية



سلسلة بوليمرية نامية .

٣- مرحلة الانتهاء Termination step

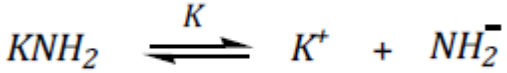
يحصل بانتقال بروتون من وسط التفاعل الى السلسلة النامية



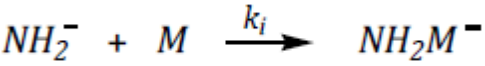
في حال تم التفاعل في مذيب اقل استقطاب مثلا هيدروكاربونات وكان وسط التفاعل نقي من أي مركبات ممكن ان تعطي بروتون مثل الماء او الكحولات ، هذا يجعل خطوة انتهاء التفاعل غير ممكنة فتبقى المراكز الفعالة ويسمى البوليمر في هذه الحالة ب البوليمر الحي Living Polymer . حيث تبقى المراكز الفعالة حتى بعد تفاعل جميع جزيئات المونومر ، وفي حال إضافة مونومرات أخرى يستمر التفاعل وحتى اذا كانت مونومرات مختلفة يمكنها التفاعل مع المركز الفعال يتكون بوليمرات مشتركة قالبية Blok Co-polymers .

حركية البلمرة الايونية السالبة :

البدء : يتحلل البادئ أولا منتجا ايونات :



ثم يتم إضافة مونومر الى الايون الناتج مكونا المركز الفعال :



$$R_i = k_i [NH_2^-][M]$$

مرحلة النمو : يتم إضافة المزيد من المونومرات للمركز الفعال مكونا السلسلة النامية :

$$NH_2M_i^- + M \xrightarrow{k_p} NH_2M_{i+1}^-$$

$$R_p = k_p [NH_2 M_i^-][M]$$

مرحلة الانتهاء : ويحصل بانتقال السلسلة الى المذيب:

$$NH_2M_i^- + NH_3 \xrightarrow{k_{tr}} NH_2M_iH + NH_2^-$$

$$R_t = k_{tr} [NH_2 M_i^-][NH_3]$$

وحسب فرضية الحالة المستقرة $R_i = R_t$ فيكون :

$$k_i [NH_2^-][M] = k_{tr} [NH_2 M_i^-][NH_3]$$

$$[NH_2 M_i^-] = \frac{k_i}{k_{tr}} \frac{[NH_2^-][M]}{[NH_3]}$$

نعوضها في معادلة سرعة النمو ينتج :

$$R_p = \frac{k_i k_p}{k_{tr}} \frac{[NH_2^-][M]^2}{[NH_3]}$$

من المعادلة الأخيرة يتضح ان سرعة البلمرة تتناسب طرديا مع مربع تركيز المونومر وتركيز البادئ وعكسيا مع تركيز المذيب .

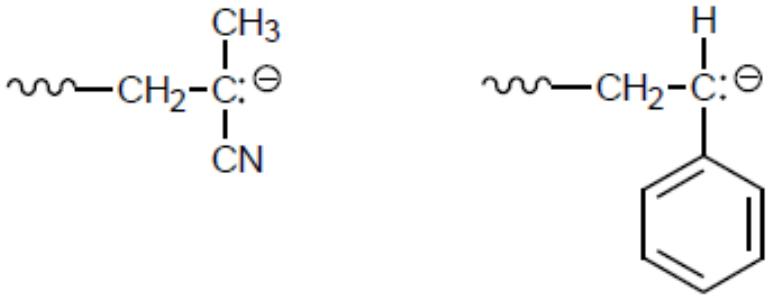
يمكن حساب معدل درجة البلمرة :

$$\overline{x}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} \frac{[M]}{[NH_3]}$$

من المعادلة الأخيرة يتبين ان درجة البلمرة تتناسب عكسيا مع تركيز المذيب أيضا بسبب ان الانتهاء يحصل بانتقال فعالية السلسلة الى المذيب .

ان المجموعة المعوضة في المونومر لها دور في الوزن الجزيئي للبوليمر مثلا : عند بلمرة ستايرين بالطريقة الانيونية بوجود الامونيا السائلة ينتج بولمر ذات وزن جزيئي منخفض بينما بلمرة اكريلونايتريل تحت نفس الضروف ينتج بوليمر بوزن جزيئي اعلى ويفسر ذلك :

ان التفاعل بوجود الامونيا كمذيب هذا يعني احتمالية حصول انتقال بروتون من الامونيا الى السلسلة النامية وانهاء التفاعل وهذا يحصل للمونومرين الا ان الفرق بالمجموعتين المعوضة



إنّ مجموعة (CN−) تُعتَبَر مجموعة ساحبة للإلكترونات أكثرَ من مجموعة الفنيل، ممّا يعني أنّ الشحنة السالبة في نهاية السلسلة النامية في حالة الستايرين تكون أكثر تركيزًا، وبالتالي أكثر عُرضَة لانتقال بروتون إليها من المذيب (أي من الأمونيا). وهذا يعني انتهاء التفاعل خلال فترة زمنية أقصر وإنتاج مُبلَمَرات ذات كتل مولية منخفضة، بينما يؤدي توزيع الشحنة السالبة المجاورة لمجموعة (CN−) إلى بطء في تفاعلات الانتقال، وهذا يعني زيادة الزمن المتاح لمرحلة انتشار التفاعل، وبالتالي توفر امكانية تكوين جزيئات من المبلمر ذات كتل مولية أعلى.

من البوليمرات التي تتبلمر بالطريقة الانيونية بولي بيوتادايين ومركبات الكاربونيل مثل بولي فورملديهايد لانتاج الراتنج المسمى اسيتال الذي يعد من البوليمرات الهندسية لما له من صفات ميكانيكية عالية .

العوامل المؤثرة على بلمرة الاضافة الايونية :

١- درجة الحرارة : تتم البلمرة الايونية (كتيونية اوانيونية) بدرجات حرارة منخفظة حيث ان معظم طاقات النشيط منخفظة ،ان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من تفاعلات انتقال السلسلة فيقل الوزن الجزيئي ، كذلك تؤثر درجة الحرارة على الانتظام الفراغي للبوليمر حيث كلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر اكثر انتضاما فراغيا .

٢- تاثير المذيب : لكون المراكز الفعالة في البلمرة الايونية تكون مزدوجات ايونية وهذه المزدوجات لا تكون فعالة مالم تنفصل عن بعض ويتم الفصل بواسطة المذيب ولهذا تؤثر قطبية المذيب على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر ، كلما كان ثابت العزل للمذيب عاليا أي كلما كان مستقطب اكثر زادت قدرته على الفصل .

٣- تاثير الايون المرافق : كلما زادت قوة ارتباطه بالايون النامي قلت سرعة البلمرة . وهذا التاثير من خلال الإعاقة الفراغية نتيجة حجم الايون او نتيجة تركز الشحنة .

البلمرة التناسقية Coordination polymerization:

تستخدم بادئات غير متجانسة وتتم البلمرة على سطح البادئ ويكون البوليمر الناتج قليل التفرع ومنتظم فراغيا وتسمى أيضا بلمرة زكلر- ناتا نسبة للعالمين اللذان اكتشفا العوامل المساعدة لهذه البلمرة . ولكون الانتضام الفراغي من العوامل المحددة لصفات البوليمر تعد هذه الطريقة من طرق البلمرة المهمة .

بعض العوامل التي تحدد الانتضام الفراغي للبوليمر :

١- درجة الحرارة يكون البولمر منتظم بدرجة حرارة واطئة .

٢- كيفية الارتباط بين المركز النامي والبادئ والمونومر .

٣- ظروف البلمرة مثل المذيب والايون المرافق .

من البوليمرات التي تتبلمر بهذه الطريقة هو الاثلين فينتج بولي اثلين عالي الكثافة HDPE حيث تتم البلمرة بدرجة حرارة منخفظة وباستخدام مركبات العناصر الانتقالية كبادئات يكون البولمر الناتج ذات صفات ميكانيكية اعلى من التي يحصل عليها من بلمرة الاثلين بالجذور الحرة لانتاج LDPE .