

Ionic polymerization

البلمرة ايونية

* في هذه العملية من البلمرة يتم اضافة المونومرات كالكلة البوليمرية
من طرفي المركز الفعال الايوني الموجب في البلمرة الايونية الموجبة او
المركز الفعال الايوني السالب في البلمرة الايونية السالبة.

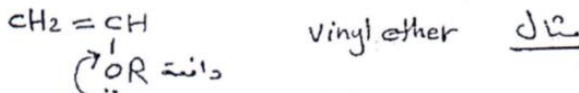
حامل لعدة ايونات موجبة cation polymerization R^{\oplus}
Carbocation

حامل لعدة ايونات سالبة anion polymerization R^{\ominus}
Carbanion ion

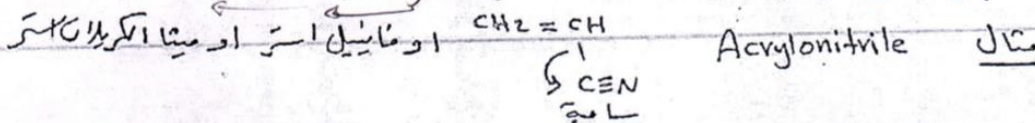
* ان ميكانيكية هذا النوع من البلمرة يميز مدوره تفصيلياً مثل ميكانيكية
البلمرة المتسلسلة بالبنزورالمره وذلك لان هذه العملية سريعة جداً
وتتم بدرجات حرارة واطقة جداً لذلك تكون ميكانيكية ومركبة هذه
البلمرة صعبة للغاية.

* ان ميكانيكية هذه البلمرة تعتمد على استقطابية الايونات المتكونه سواء
كانا موجبة ام سالبة.

* ان المونومرات الفايينيلية التي تنتمي الى جميع دافئة الاكروونات
donating المتشابهة بالامره المرادوية تكون ايونات كاربونيوم مستقرة
وبذلك تتبهر بميكانيكية البلمرة الايونية الموجبة.



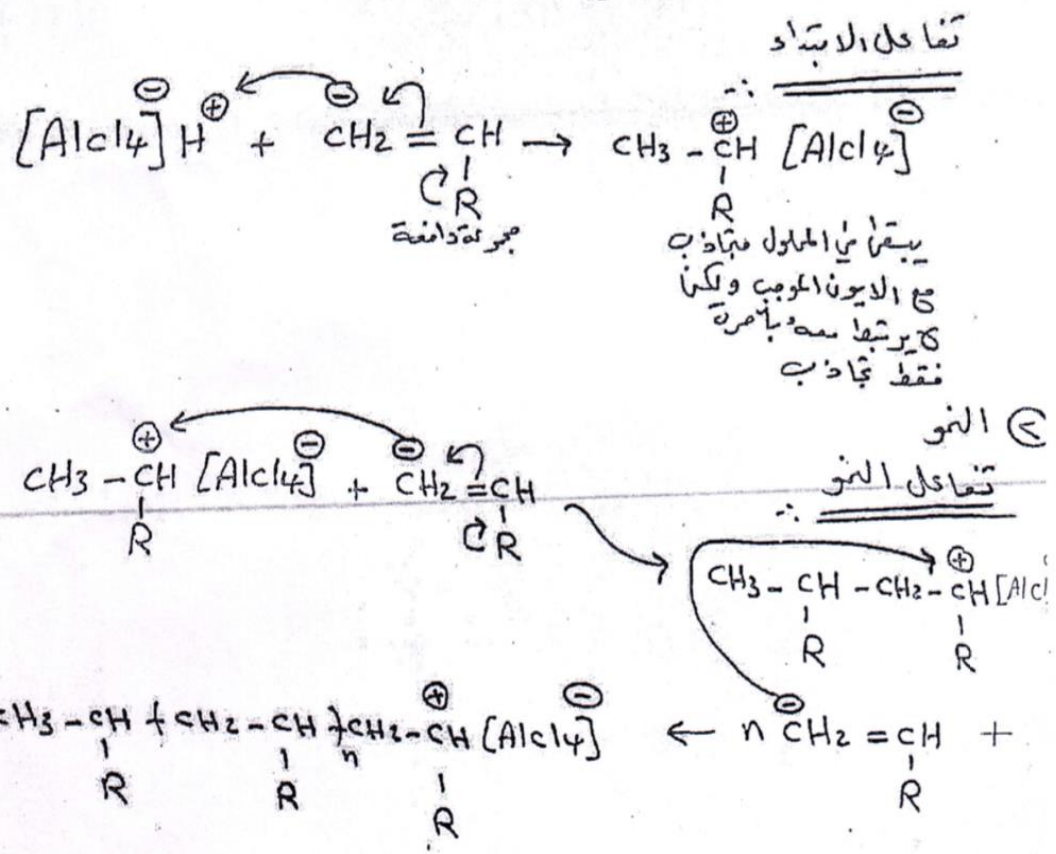
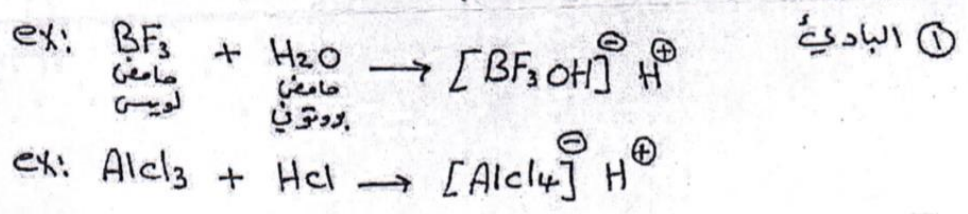
وعلى عكس هذا فان المونومرات التي تنتمي الى جميع حامدة الاكروونات
على الاصره المرادوية $C=C$ تكون ايونات كاربانيون سالبة مستقرة لذلك
تتبهر بميكانيكية البلمرة الايونية السالبة. اي عوضاً عن $\begin{matrix} | \\ O \\ | \\ R \end{matrix}$ يكون $=$



* ملاحظة في حالة اصراء المونومر الفاييني الى جميع حامدة الاكروونات
تفضل عملية البلمرة بالبنزورالمره على البلمرة الايونية السالبة بسبب
حامل القاب conjugation.

البيرة الايونية الموجبة Cationic polymerization

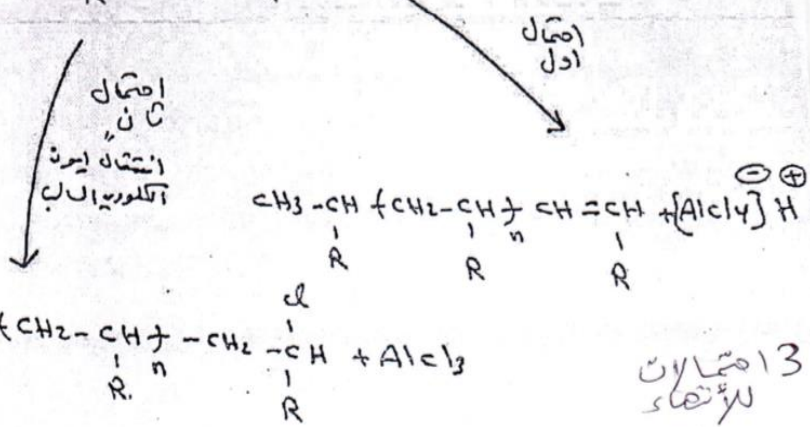
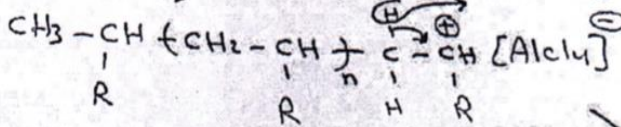
* البادئ أو العامل المساعد للبيرة الايونية الموجبة هي عبارة عن
 عوامل لويس وعوامل مزيدل كراتن المسماة مثل $AlBr_3$ و $AlCl_3$ و BF_3
 و $SnCl_4$ و H_2SO_4 و $VOCl_3$ وهذه جميعها مواد متقبلة
 للإلكترونات ومعظمها يتقبل عامل مساعد مهم Co-catalyst
 لتقبل البروتون وهي عبارة عن قواعد لويس مثل H_2O و NH_3 .
 * ميكانيزم البيرة الايونية الموجبة :-



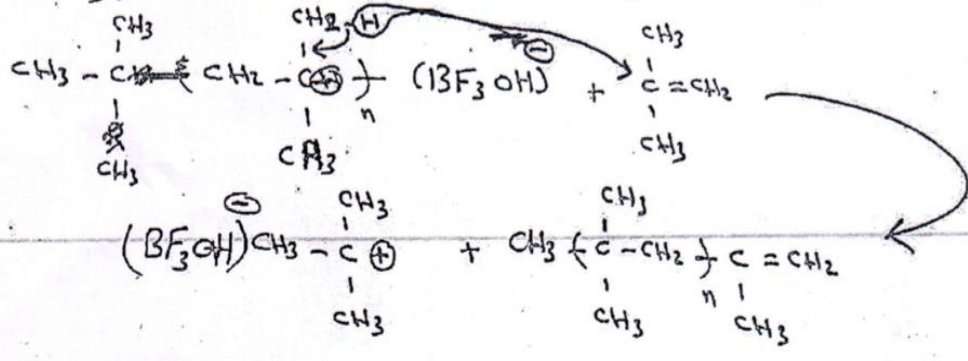
-18-

④ الانتقاد

تفاعل الانتقاد الايون السالب يسبق مرافقاً للمركز الفعال الموجب في مرحلتين البدء والنمو وتعد مرحلة الانتقاد بمرحلة تعادل الشحنة اما بانتقال بروتون H^+ الى الايون السالب المرافق وتكوين آصرة مزدوجة في نهاية السلسلة اي يبدت في اعادة ترتيب Rearrangement او يتغير الايونين المرافقين الا ايونين مرين ثم اعادة الشحنتين وتعاد لها



ملاحظة هناك احتمال آخر للانتقاد هو انتقال السلسلة الى الكومونومر



* معادلة السرعة للبرورة الايونية الموجبة هي

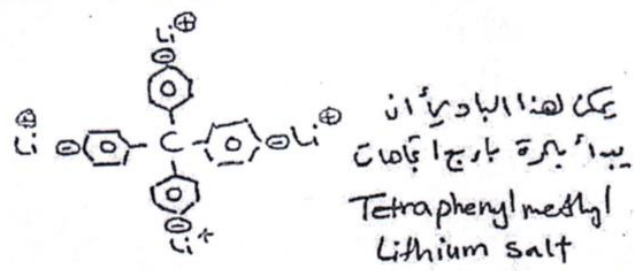
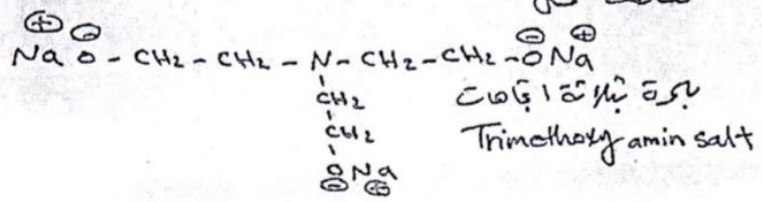
$$\omega = \frac{k_i k_p}{k_t} \cdot [R^+][M]^2$$

$$\omega = \frac{k_i k_p}{k_t} \cdot [R^+][M]^2$$

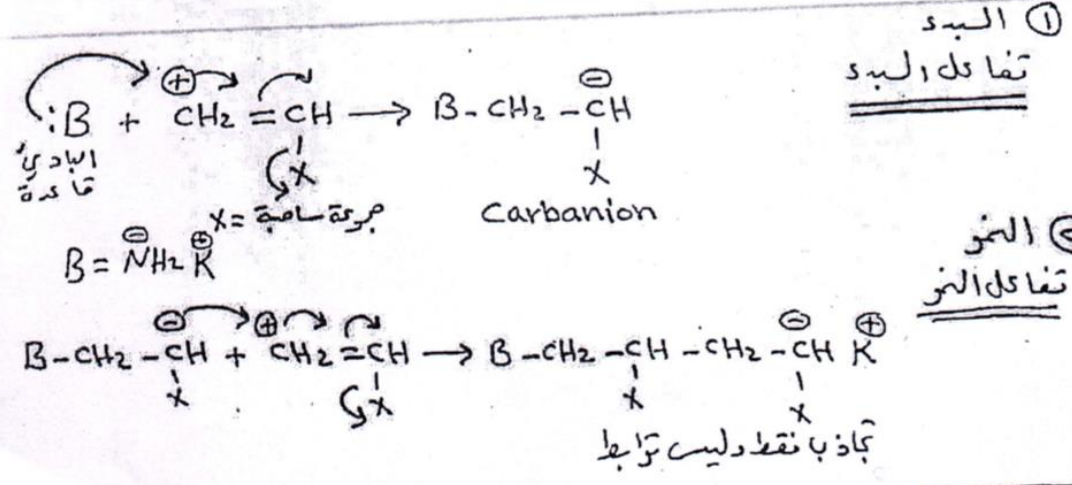
Anionic polymerization البلمرة الايونية السالبة

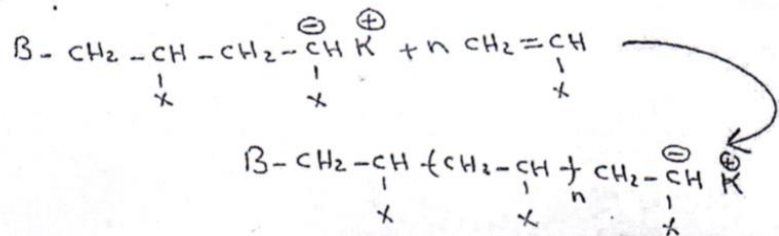
- * يكون حامل الشحنة في هذا النوع من البلمرة الكاربانيون Carbanion
- * الكونومات الفينيلية التي تتبلمر بهذا النوع تكون طاردة على جميع سامة للاكترونات مثل NO_2 و CN و $COOH$
- * الابدائي في هذا النوع غالباً ما يكون قاعدية مثل NH_2K او C_4H_9Li
- * امثلة على الابدائي: - المسامر القوية و الامانات القوية ، الهيدروكسيدات ، السيانيدات ، الالكوكسيدات .

ملاحظة هناك بوادئ تعطي قسمة لنوالسلة البوليمرية باتجاهات متضادة مثل

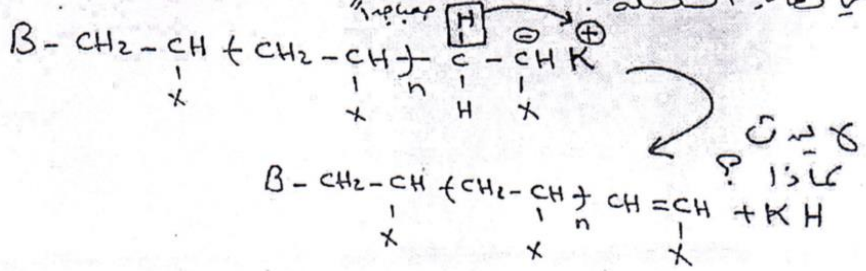


* ميكانيكية البلمرة الايونية السالبة

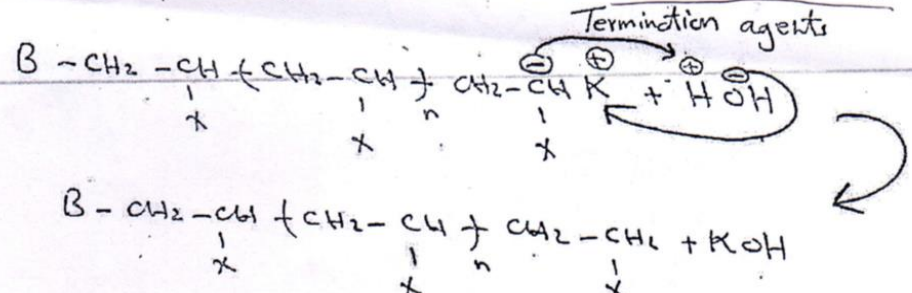




الانتهاء :- في هذا النوع من البلمرة لا يعمل ازدواج الكترولونات أو انتقال H^{\oplus} من جزيعة الا اخرى وذلك لصعوبة انتقال ايون الهيدريد السالب H^{\ominus} الى الايونات الموجبة المتراصة وتكون اامرة مزدوجة في نهاية السلسلة



ملاحظة :- في البلمرة الايونية السالبة وعلى الاغلب ليس هناك خطوات انتهاء تمت الفروض الاعتيادية بل ينهي التفاعل عندما تتفاعل كل جزيئات المونومر والنتاج سلسلة بولييرية حرة لو قدت بكمية مانعة المونومر او غيره فان البوليريستر بالنو ويمكن توقيفه من خلال مادة تتفاعل مع ايون الكاربانيون مثل اضافة الماء او الامونيا وتسمى عوامل الانتهااد



وتسمى البوليرات الناتجة في هذا النوع من البلمرة بالبوليرات الحرة

living polymers . * معادلة السرعة للبلمرة الايونية السالبة

$$R_p = \frac{K_p K_i}{K_t} \cdot \frac{[K^+][M]_0^2}{[M]_0}$$