-21- Wafaa AlKoofee

البلمرة التناسقية
Coordination polymerization
Stereoregular polymerization
أو البلمرة المنتظمة فراغياً

سميت هذه البلمرة بهذا الاسم بسبب استخدام العامل المساعد التناسقي لإجراء عملية بلمرة متسلسلة للمونومرات الفاينيلية وهذا المعقد التناسقي يبقى مرافقاً مع السلسلة النامية.

ان للتركيب الفراغي للبوليمر تأثيراً مهماً على خواص البوليمرات وفي عمليات البلمرة السابقة (بلمرة البنزويلية والايونية) يصعب السيطرة على التركيب الفراغي للبوليمر ويصعب التحكم بالخواص الميكانيكية والفيزيائية بالشكل الذي يفي بالاستخدامات الصناعية المطلوبة.

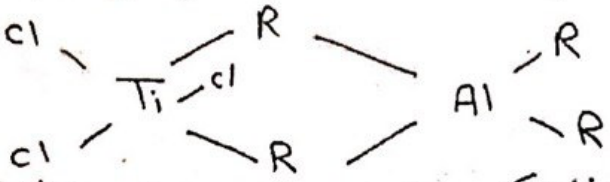
وقد تم اكتشاف العوامل المساعدة التي من خلالها السيطرة على عملية البلمرة ومن ثم التوتيب الفراغي للبوليمر من قبل العالم الالماني زيكلر Zieglar عندما كان يعمل خلال الحرب العالمية الثانية في معهد الفحم في المانيا على طريقة لتحويل البزيثات الهيدروكاربونية الصغيرة الى كازولين الذي كانت المانيا بأمس الحاجة اليه في ذلك الحين وقد دهش هذا العالم عندما استخدم هذا العامل المساعد مع الاثيلين وقد تحول الاثيلين الى مطوق ابيض من البولي اثيلين الخطي وهو عكس ما كان يحصل عليه بعملية البلمرة البنزية حيث كان ينتج بولي اثيلين متفرع وقد استخدم العالم الايطالي Natta هذا العامل المساعد في بلمرة البروبلين وكان اول مرة يحصل على البولي بروبلين المنتظم فراغياً (Isotactic polypropylene) المادة الاكثر استخداماً في الصناعات البلاستيكية في العالم وهكذا بدأ يتوسع استخدام هذا العامل المساعد في انواع مختلفة من المونومرات ... ونظراً للجهود المتميزة لهذين العالمين فقد تقاسما جائزة نوبل للكيمياء عام ١٩٦٣م

* تتكون العوامل المساعدة المستخدمة في عملية البلمرة من قسمين:-

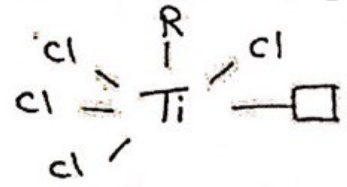
الاول: مركبات تشمل بعض العناصر الانتقالية من الزمرة الرابعة الى الثامنة سميت بالعوامل المساعدة ومن امثلتها هاليدات العناصر الانتقالية كهاليدات التيتانيوم والفناديوم والموليبديوم $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_3, $MoCl_4$

الثاني: يشمل مركبات عضوية فلزية من الزمرة الاولى الى الثالثة سميت بالعوامل المساعدة المشاركة ومن امثلتها الكيلات وأريلات وهيدريدات الفلزات AlR_3, ($R = CH_3, OCH_3, C_2H_5$)

2-



اما الاشكال الاخرى تتضمن تركيب احادي العنصر او احادي الفلز ويكون التركيب النموذجي كالاتي



* ان الحرف الفارغ يدل على المدار الالكتروني الفارغ لعنصر التيتانيوم الثنائي الاوجه

** ان لهذه العوامل المساندة خاصيتان مهمتان :-

① بواسطته يمكن بلمرة الكثير من البوليمرات التي كانت تتبلمر بالبذور الحرة او بواسطة البلمرة الايونية تحت الضغوط الاعتيادية من ضغط وحرارة للحصول على بوليمرات خطية ستقيمة .

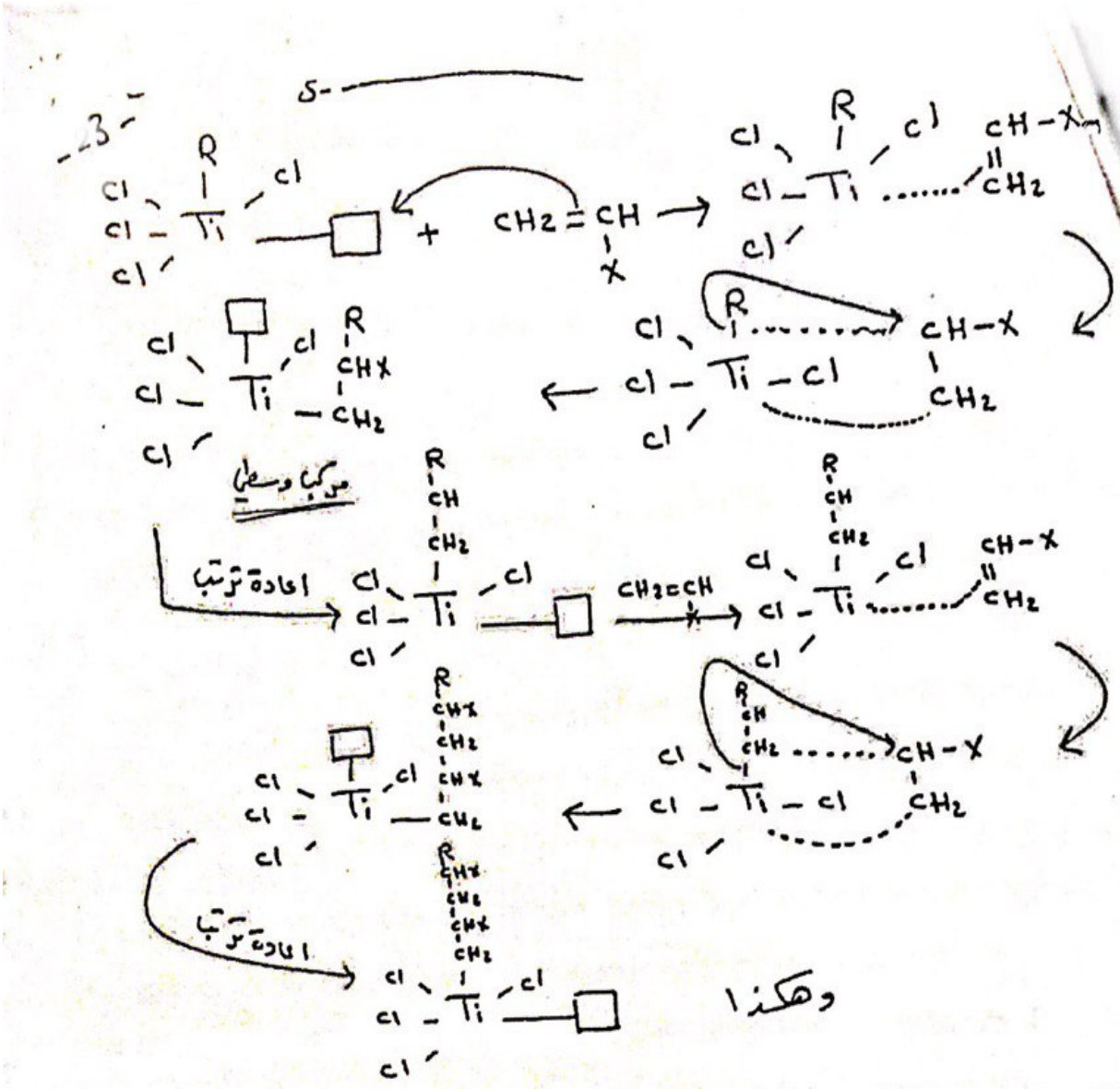
② يمكن بواسطتها السيطرة على تركيب البوليمر اي بالامكان تحضير بوليمرات منتظمة زاخياً لذلك له اهمية تجارية كبيرة .

ميكانيكية البلمرة التناسقية

توجد في الوقت الحاضر ميكانيكيتان تناسقيتان باستعمال العوامل المساندة و المساندة المشاركة (زيگلر - ناتا) ورغم انه لا يمكن التفصيل بين الميكانيكيتين الا انهما تشتركان بشكل موكد على القيام بتفاعل التوغل او الشق حيث يحشر الحوامر نفسه بين المركز الفعال اي ذرة الفلز الانتقالي وبين المجموعة R الموجودة في العامل المحفز ويمكن توضيح الميكانيكيتين كالاتي :-

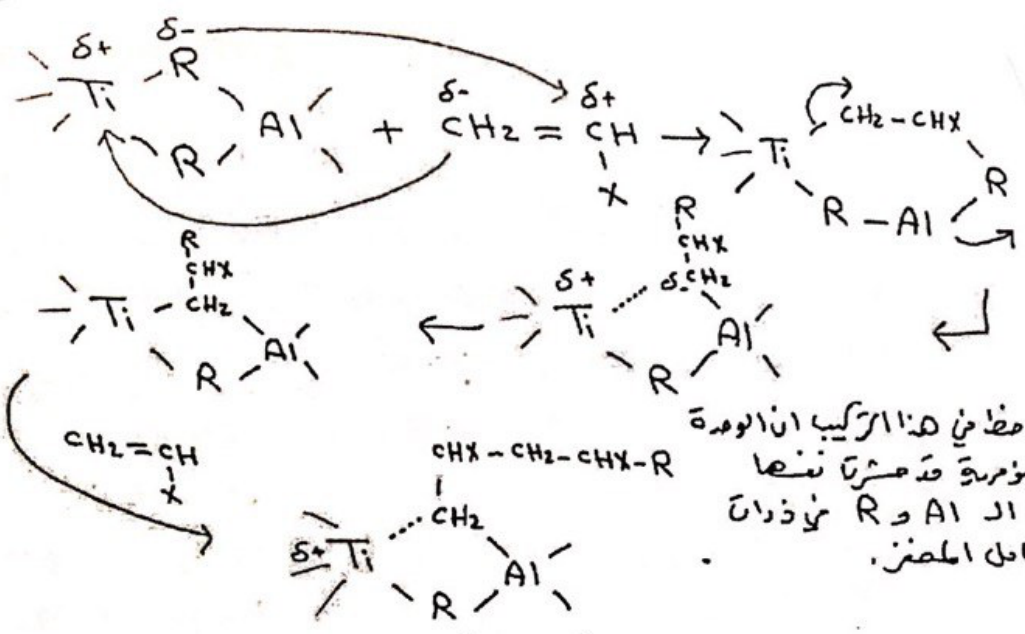
① الميكانيكية احادية الفلز او المركز :-

تتضمن مركز فعال متكون من فلز انتقالي خماسي التناسق والمنشط بواسطة الاستبدال بمجموعة الاكيل من العامل المحفز ثم يكون الحوامر معقداً تناسقياً مع الاوربيتال الفارغ الموجود على ذرة الـ Ti على سطح العامل المحفز اي في المكان الغير مرتبط بذرة Cl بعدها يحصل تفاعل التوغل بين السلسلة النامية وبين مجموعة R وذرة Ti تاركاً الموقع الفارغ في الشكل الثنائي السطوح بعدها يحصل اعادة ترتيب للمركب الوسطي الناتج لكي يرجع موقع الاوربيتال الفارغ الى وضعه الاول وهكذا يتغير موقع الاوربيتال بعد كل اضافة الى السلسلة وهذه خطوة مهمة لضمان الحصول على الانتظام الفراغي .



② الميكانيكية ثنائية الفلز او المركز

يستخدم فيها العامل المحفز المستضد مركبات الالمنيوم والتيتانيوم ويلاحظ ارتباط الكوثمر بـ Ti من قبل الكترونات الاصرة π والمرتبطة بنفس الوقت مع الالمنيوم عبر مجموعة الالكيل او السلسلة البوليمرية النامية حيث تتوغل جزيئة المونومر وتستقر ما بين مجموعة الالكيل او السلسلة النامية وبين ذرة الـ Ti وبذلك تتكون الحالة الانتقالية للحلقة الرباعية ويصاحب ذلك انفصام الاصرة ما بين العنصر الانتقالي والسلسلة النامية وهكذا يعود التركيب المعقد ليضيف اليه جزيئة مونومرية اخرى بنفس الطريقة وكما في المعادلات الاتية:-



نلاحظ في هذا التركيب ان الوحدة الحوامرية قد حشرت نفسها بين الـ Al و R في ذرات العامل المحفز.

العوامل المؤثرة على درجة الانتظام الفراغي

① نوع العنصر : حيث يؤثر نوع العنصر على درجة الانتظام الفراغي والجدول التالي يوضح هذا الامر (العامل المساند هو $Al(C_2H_5)_3$ لجميع البروبلين)

مركب العنصر الانتقالي	نسبة الانتظام
$TiCl_4$	48%
$TiBr_4$	42%
$\delta\ TiCl_3$	90%
$\beta\ TiCl_3$	45%
VCl_3	73%
$CrCl_3$	36%
VCl_4	48%
$VOCl_2$	32%

② حجم المجموعة (R) في العامل المساند : حيث كلما كبر حجم مجموعة الـ R في العامل المساند تقل درجة الانتظام الفراغي كما مبين في الجدول الآتي :-

حجم R في العامل المساند	نسبة الانتظام
$Al(C_2H_5)_3$	79%
$Al(C_{16}H_{37})_3$	59%

عوامل المؤثرة على مسار عملية البلمرة المتسلسلة الأيونية :-

هنالك ثلاثة عوامل رئيسية تؤثر على عملية البلمرة الايونية (موجبة أو سالبة) وهي :-

① درجة الحرارة :- وتؤثر كالاتي :-

أ- تدرس جميع التفاعلات في عملية البلمرة الايونية بدرجات حرارة واطئة وبذلك تكون طاقة التنشيط ΔE لمعظم هذه العمليات سالبة.

ب- ان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة تفاعلات الانتشار اكثر من سرعة النمو لذلك تتكون بوليمرات واطئة الوزن الجزيئي اي انه سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تزداد بزيادة درجة الحرارة.

ج- كلما انخفضت درجة حرارة البلمرة كان البوليمر الناتج اكثر انتظاماً.

② تأثير المذيب :- ويؤثر كالاتي :-

ان المراكز الفعالة في البوليمر مع الايون المرافق في البلمرة الايونية تسمى بالمزدوجات الايونية وتكون هذه المزدوجات فعالة عندما تكون منفصلة اي بالصورة الاتية

$$A^+ + B^-$$

لذلك كلما كان ثابت العزل الكهربائي للمذيب عالي (اي كلما كان اكثر استقطابية) كلما استطاع عزل الايونين عن بعضهما وبالتالي زيادة في سرعة البلمرة.

③ تأثير الايون المرافق "Counterion" ويؤثر كالاتي :-

أ- كلما ازدادت قوة الارتباط بين الايون المرافق والايون النامي (المركز الفعال) كلما قلت سرعة البلمرة R_p او قل ثابت سرعة النمو K_p.

ب- كلما كان حجم الايون المرافق صغيراً كلما تزداد سرعة البلمرة R_p او ثابت سرعة النمو K_p.

6-

ما الفرق بين البكرة البذرية والايونية ؟

البكرة البذرية

- تتم عملية البلمرة بواسطة البذور الحرة.
1. سرعة البكرة واطئة نسبياً.
2. تتم البكرة بدرجات حرارية اعتيادية اي بين (١٠- ٩٠°م)
3. الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج واطئ نسبياً اي حوالي $10^4 - 10^5$ غم/مول
4. تتم عملية الانتهاء بتفاعل جذرين نامين اي تفاعل من الدرجة الثانية.
5. نسبة التحويل (اي تحويل المونومر الى بوليمر) واطئة جداً وبوقت طويل.
6. البادئ ينفذ خلال عملية البكرة.

البكرة الايونية

1. تتم عملية البلمرة بواسطة الايونات الموجبة والسالبة.
2. سرعة البكرة عالية جداً.
3. تتم البكرة بدرجات حرارية واطئة جداً اي بين (٥ - ٧٠°م)
4. الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج عالي جداً اي حوالي $10^6 - 10^7$ غم/مول أو أكثر.
5. تتم عملية الانتهاء بإعادة ترتيب نهاية السلسلة النامية او انتقال الى جزيئة صغيرة اي تفاعل من الدرجة الاولى.
6. نسبة التحويل عالية وبوقت قصير جداً.
7. البادئ عبارة عن كامل ما لا يسترجع عندما تنتهي عملية البكرة.