Ring opening polymerization

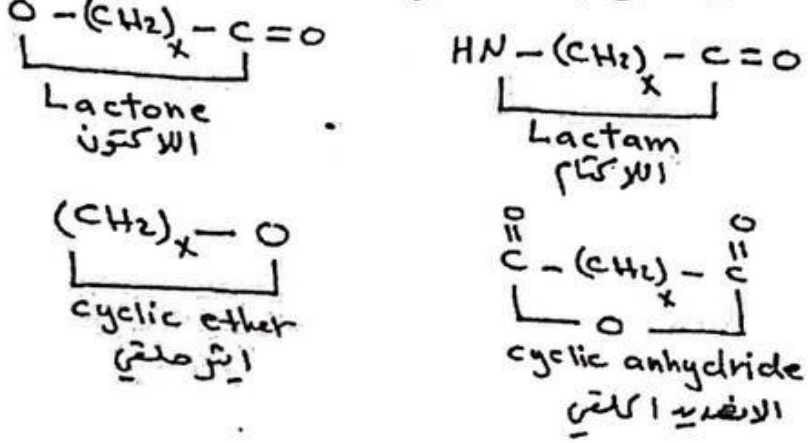
بلمرة فتح الحلقات

* تحضر البوليمرات عن طريق فتح التراكيب الحلقية لمونمراتها.
* يمكن ان تصنف هذه الطريقة ضمن بلمرة الاضافة لانه لاتنفقد اي جزء خلال عملية البلمرة أو احياناً ضمن البلمرة التكثيفية لوجود جاميع رابطة بين الوحدات التركيبية مثل رابطة الاميد ورابطة الاستر.
* ان بلمرة المونومرات الحلقية تتحدد بثلاثة عوامل رئيسية وهي :-

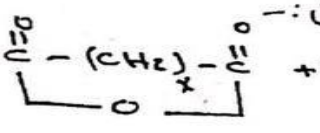
① مدى فعالية المجاميع الوظيفية في المونومر الحلقي.
② العامل المساعد او البادئ.
③ تأثير حجم الحلقة واستقراريتها (تعدد ذرات) حيث يعبر عن احجم العوامل حيث يؤثر حجم الحلقة في المونمر على فعاليته

= ان حجم الحلقة واستقراريتها يؤثر على فعالية المونومر بشكل رئيسي حيث بشكل عام المونومرات ذات الحلقات القلقة (الغير مستقرة) اكثر فعالية تجاه البلمرة من الحلقات المستقرة وتكون المونومرات الثلاثية والرباعية الحلقة والمونومرات التي تحتوي على 8-11 ذرة كاربون هي اسهل بلمرة من المونومرات الحلقية الخماسية والسداسية والباعية اذا عدها

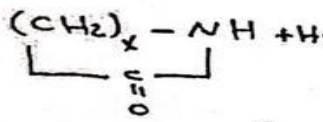
* بعض الامثلة على المركبات الحلقية



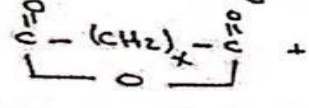
ملاحظة تتشابه معظم ~~[illegible]~~ الموشورات الحلقية بميكانيكية البلمرة المتسلسلة الايونية (الموجبة او السالبة) وقد يكون المركز الفعال في البلمرة عبارة عن جزيئة متعادلة مثل:-



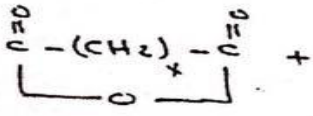
او



او قد يكون المركز الفعال عبارة عن ايون سالب مثل



او قد يكون المركز الفعال عبارة عن ايون موجب مثل



ملاحظة تتأثر البلمرة الايونية بفتح الحلقة بدرجة الحرارة والايون (المواضق والمذيب) والبلمرة الحلقية تشبه بلمرة الاضافة من حيث اضافة الموشورات وكذلك تشبه البلمرة التكثيفية من حيث زيادة الوزن الجزيئي تدريجياً بمرور زمن البلمرة.

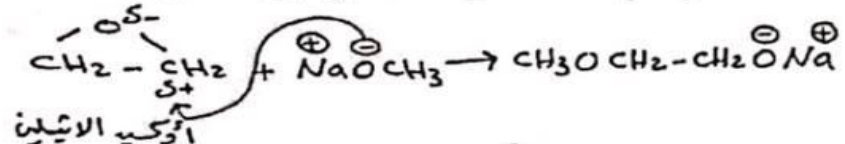
بلمرة الايثرات الحلقية

:- ان الاصرة الايثرية C-O تعتبر من الاواصر القوية وكذلك تعتبر من قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونيين على الاوكسجين -O-، وتقتصر هذه البلمرة على الايثرات الثلاثية الحلقة الاقل استقرارية وكذلك الرباعية ~~[illegible]~~ اما الخماسية والسداسية فهي لا تتبلمر.

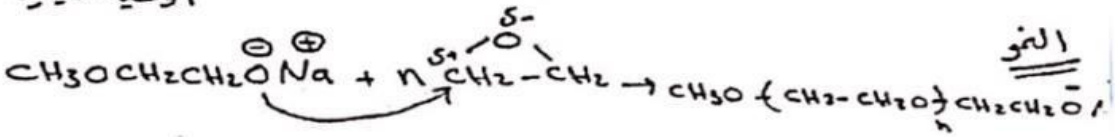
وتقسم ميكانيكية بلمرة الايثرات الحلقية الى قسمين:-

① ميكانيكية البلمرة الايونية لأوكسيد الاثيلين بواسطة $^{\oplus}Na\,^{\ominus}OCH_3$

البدء



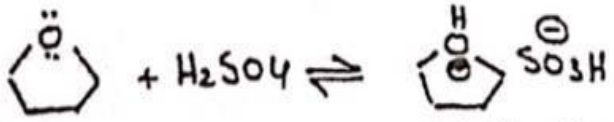
النمو



الانتهاء غالباً ما تكون عندما تضاف ~~[illegible]~~ عوامل الانتهاء اما في حالة عدم اضافتها تنتج بوليمرات حية living polymers.

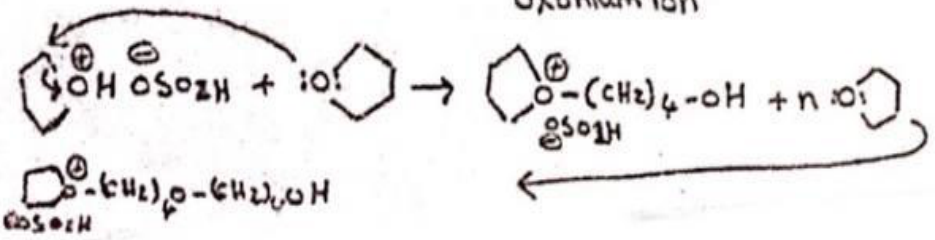
② البكرة الكاتيونية : تتم بتكوين ايون الاوكسونيوم والعوامل المساندة في هذه البكرة هي الحوامض البروتينية او حوامض لويس او مركبات عنصرية معدنية
مثال بكرة الاوكسايكلوبنتان والمسمى تيتراهايدروفيوران Tetrahydrofuran
ويمكن بكرته باستعمال حامض لويس او حامض بروتوني وهي التي تكون ايون الاوكسونيوم وتتضمن مهاجمة الموقع لذرة كاربون الفا مع هدوء عملية فتح حلقة انيا وهو تفاعل مشابه لتفاعلات SN_2

البدء

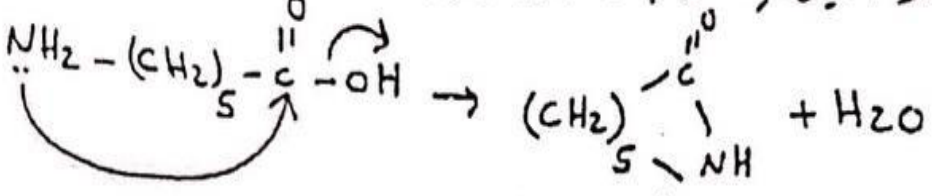


oxonium ion

النمو



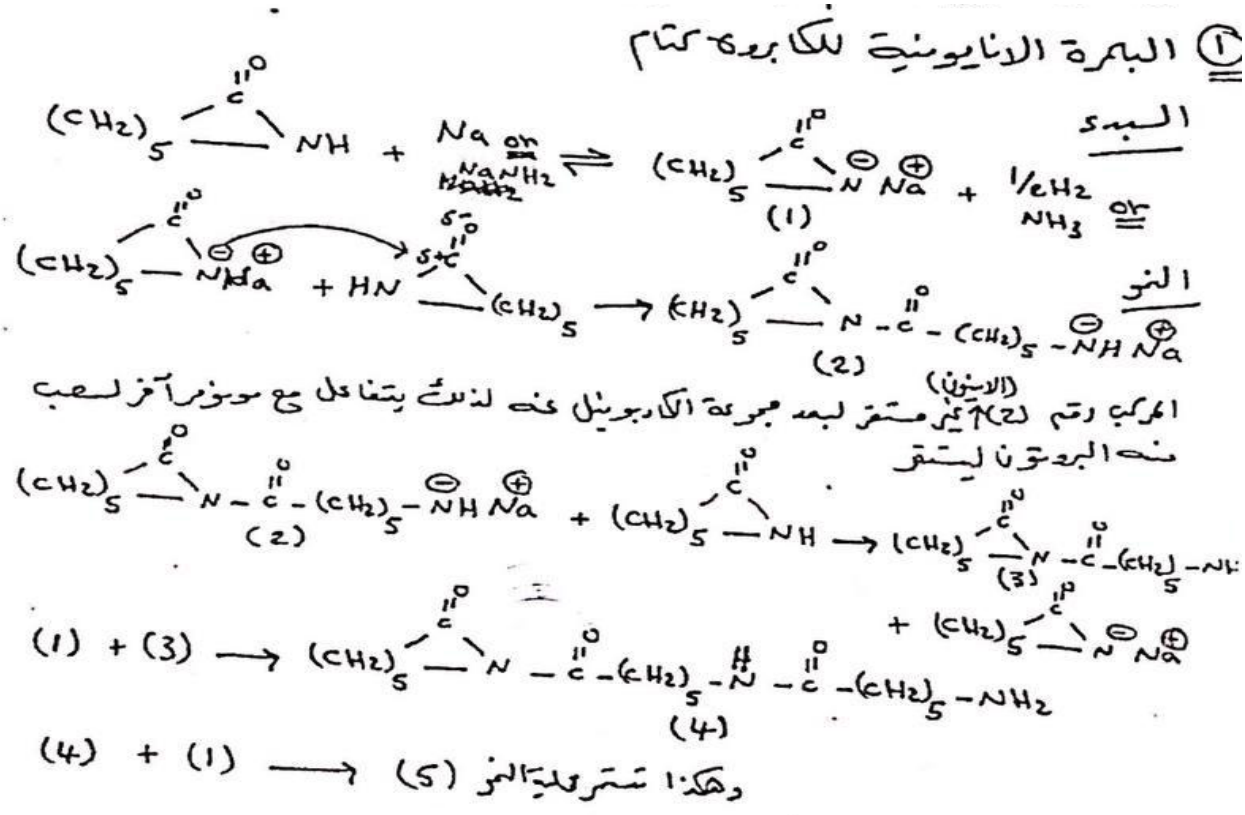
الامايدات الحلقية والمعروفة بالاكتام والتي تحضر بسهولة من الحوامض الامينية او تكاثف جزيئتين من الحوامض الامينية وتكوين حلقي يحتوي على مجموعة الامايد ويمكن بدء البكرة باستعمال بادئات كاتيونية او انيونية او باستعمال الماء.



Caprolactam

ويتبلمر الكابرولاكتام بعدة طرق :.

① البدرة الانايونية للكابرولاكتام



ملاحظة تختلف هذه البدرة عن البدرة البذرية والايونية السالبة والموجبة بما يلي :-

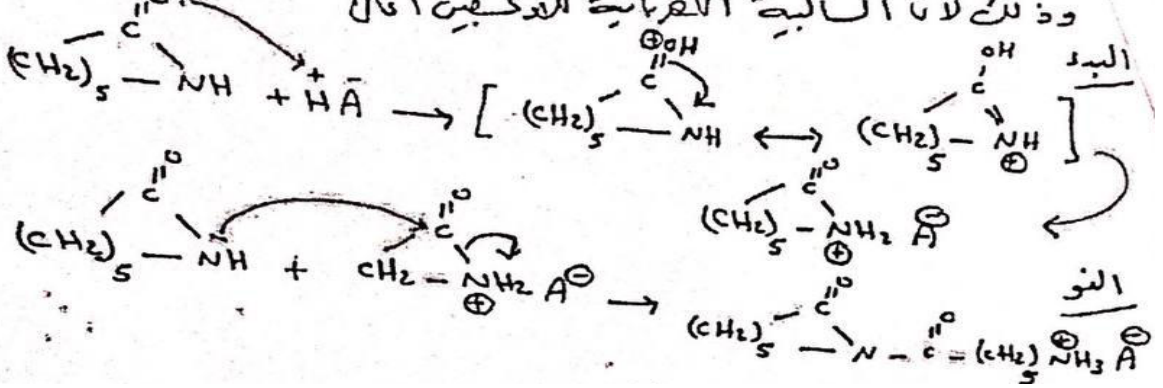
① المركز الفعال هو عبارة عن مركب له ارتباطات اميدية حلقية .

② المونومر نفسه لا يضاف الى السلسلة النامية ولكن انيون المونومر هو الذي يضاف الى السلسلة وهذا ما يسمى بالمونومر المنشط (Activated monomer).

بدرة الكاتيونية للكابرولاكتام

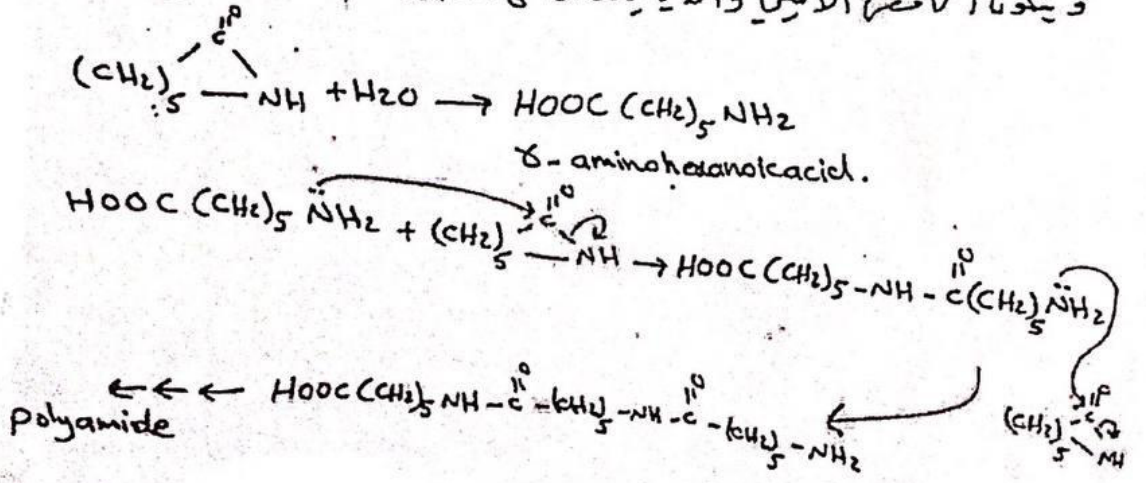
هناك عوامل مساعدة كثيرة لهذه البدرة ومن ضمنها الحوامض البروتينية وبصورة عامة نرمز لها HA .

تتضمن هذه البدرة اضافة بروتون $H^{\oplus}$ على الاوكسجين وليس على النايتروجين وذلك لان السالبية الكهربائية للاوكسجين اعلى



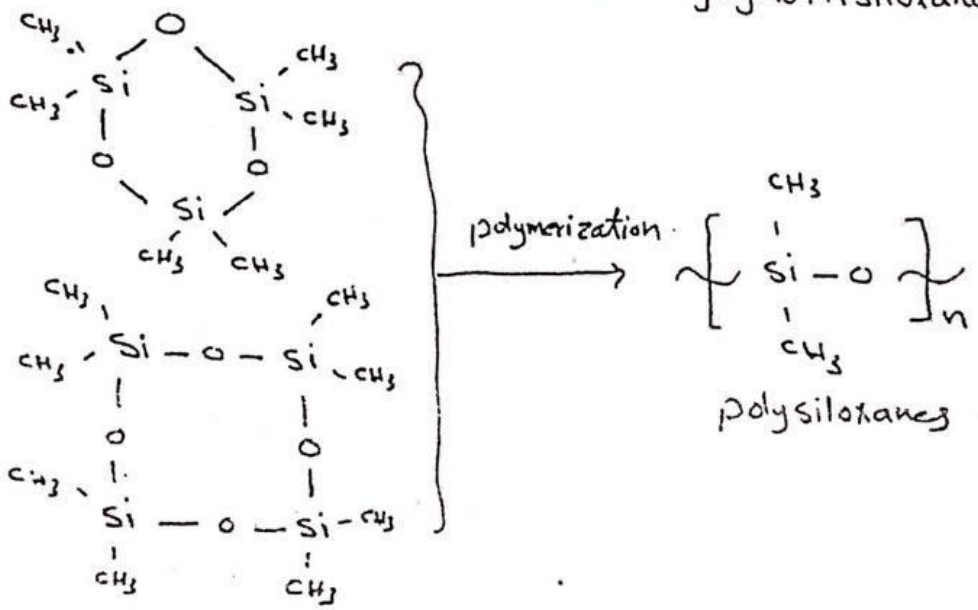
(٢) بكرة التحلل المائي للكابرولاكتام

يمكن استخدام الماء لبدء البكرة وبهذه الحالة تسمى بكرة التحلل المائي حيث تتحلل مبادئ الأمر حلقة الكابرولاكتام hydrolytic polymerization وتكون الحامض الأميني والذي يتفاعل مع الكابرولاكتام مما يؤدي فتح الحلقة



بكرة السيلكونات الحلقية

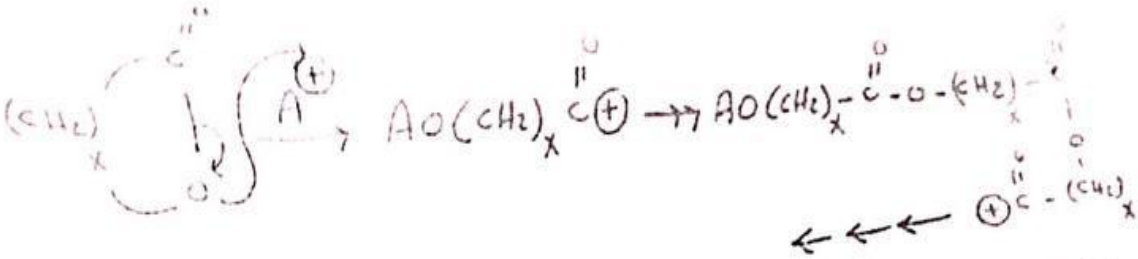
وتسمى بـ Polysiloxanes الكيلية وصناعياً بالسيلكونات Silicones وتمتاز هذه البوليمرات بواسطة البكرة الايونية للسيلكونات الحلقية Syclic Siloxanes وان اهم المونومرات التي تتبع بهذه العملية Octamethylcyclotetrasiloxanes و Hexamethylcyclotrisiloxanes



* ان اهم العوامل المساعدة لبعرة الهيدرات الكاربون السليكونية (انيونياً) هي اكاسيد الفلزات القلوية مثل Na_2O او K_2O او القلويات مثل NaOH او KOH بينما اهم العوامل المساعدة في البعرة (كاتيونياً) هي الحوامض البروتينية مثل HCl او حوامض لويس.

بعرة الاكتونات: ان الاكتونات يمكن بعرتها باستعمال بادئات كاتيونية او انيونية او تناسقية.

① البعرة الكاتيونية:- وتتضمن تكوين ايون الاسيليوم acylium ion كحالة وسطية كالاتي:-



② البعرة الانيونية

وتتم بالاضافة النيوكليوفيلية لمجموعة الكاربونيل يتبعها كسر آصرة اوكسجين-اسيل كالاتي