

### Ionic polymerization

#### البلمرة الأيونية

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

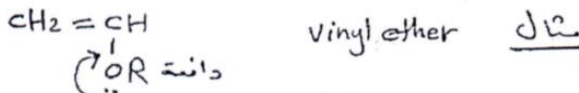
Carbocation  $R^{\oplus}$  cation polymerization  
حامل لعلة ايون موجب

Carbanion ion  $R^{\ominus}$  anion polymerization  
حامل لعلة ايون سالب

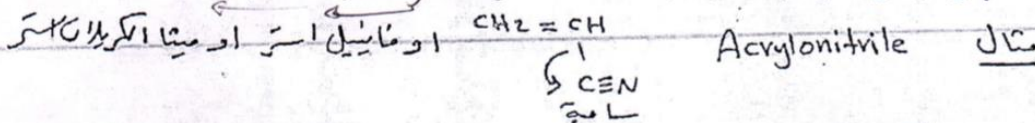
\* ان ميكانيكية هذا النوع من البلمرة يميز مدوره تفصيلياً مثل ميكانيكية  
البلمرة المتسلسلة بالبنود المرة وذلك لان هذه العملية سريعة جدا  
وتتم بدرجات حرارة واطقة جدا لذلك تكون ميكانيكية ومركبة هذه  
البلمرة صعبة للغاية.

\* ان ميكانيكية هذه البلمرة تعتمد على استقطابية الايون المتكون سواء  
كانا موجبا ام سالبا.

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



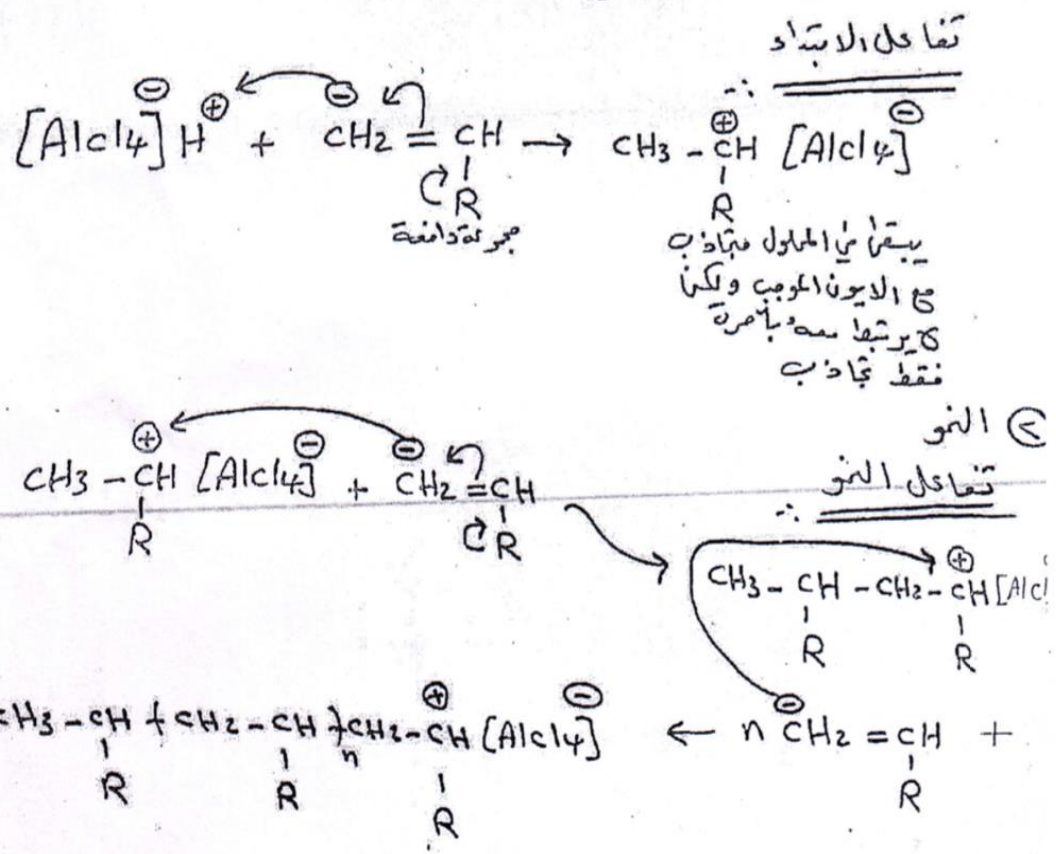
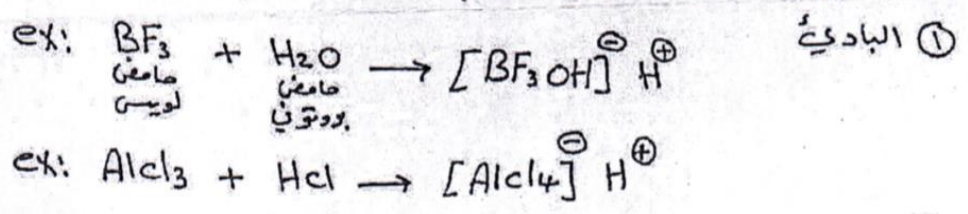
وعلى عكس هذا فان المونومرات التي تنتمي الى جميع سامة الاكروونات  
على الاصرة المرادوية  $C=C$  تكون ايونات كاربانيون سالبة مستقرة لذلك  
تتبهر بميكانيكية الايونية السالبة. اي عوض عن  $CH_2 = CH - O - R$



\* ملاحظة في حالة امراء المونومر الفاييني الى جميع سامة الاكروونات  
تفضل عملية البلمرة بالبنود المرة على البلمرة الايونية السالبة بسبب  
حامل القاب conjugation.

### البيرة الايونية الموجبة Cationic polymerization

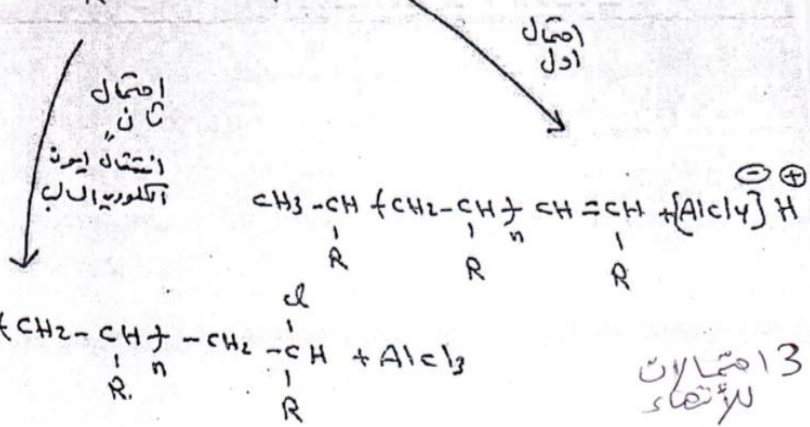
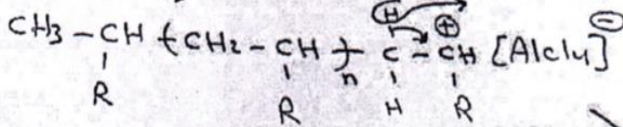
\* البادئ أو العامل المساعد للبيرة الايونية الموجبة هي عبارة عن  
 عوامل لويس وعوامل مزيدل كراتن المسماة مثل  $AlBr_3$  و  $AlCl_3$  و  $BF_3$   
 و  $SnCl_4$  و  $H_2SO_4$  و  $VOCl_3$  وهذه جميعها مواد متقبلة  
 للإلكترونات ومعظمها يتقبل عامل مساعد مهم Co-catalyst  
 لتقبل البروتون وهي عبارة عن قواعد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



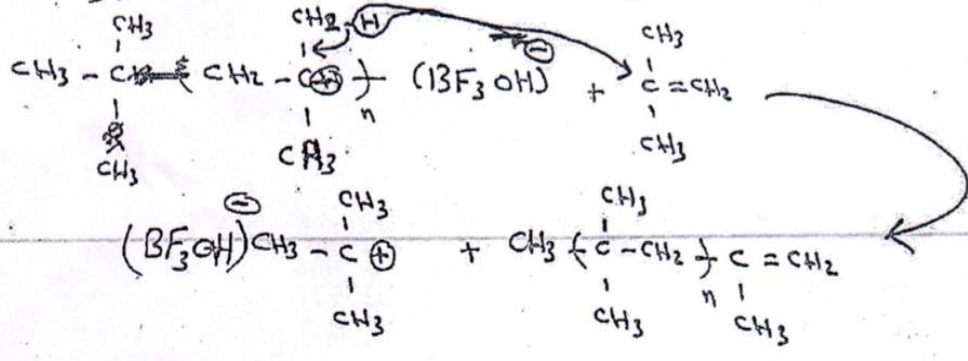
-18-

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

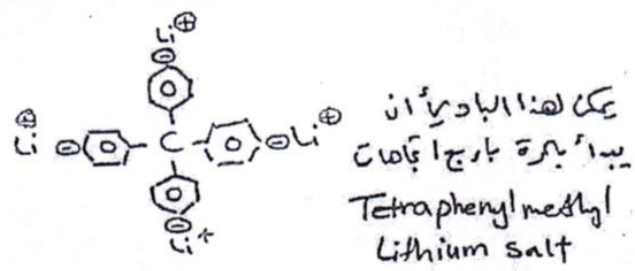
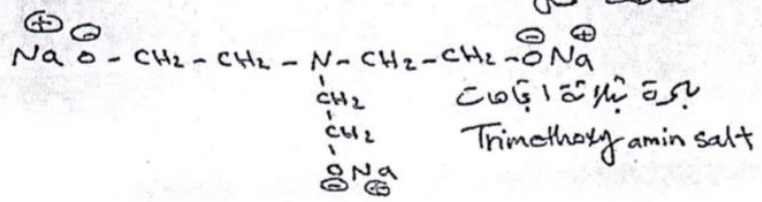
$$\omega = \frac{k_i k_p}{k_t} \cdot [R^+][M]^2$$

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

## Anionic polymerization البلمرة الايونية السالبة

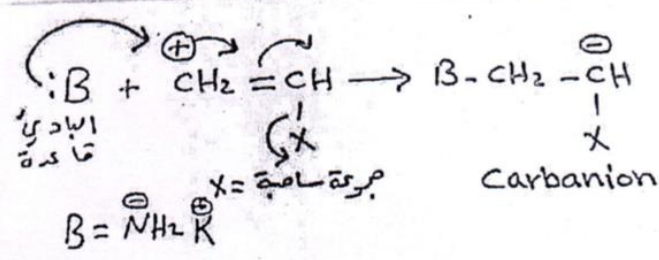
- \* يكون حامل الشحنة في هذا النوع من البلمرة الكاربانيون Carbanion
- \* الكونومات الفينيلية التي تتبلمر بهذا النوع تكون طاردة على جميع سامة للاكترونات مثل  $NO_2$  و  $CN$  و  $COOH$
- \* الابدائي في هذا النوع غالباً ما يكون قاعدية مثل  $NH_2K$  او  $C_4H_9Li$
- \* امثلة على الابدائي: - المسامر القوية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

ملاحظة هناك بوادئ تعطي قسمة لنوالسلة البوليمرية باتجاهات متضادة مثل

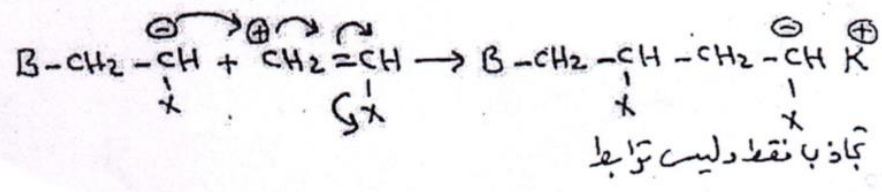


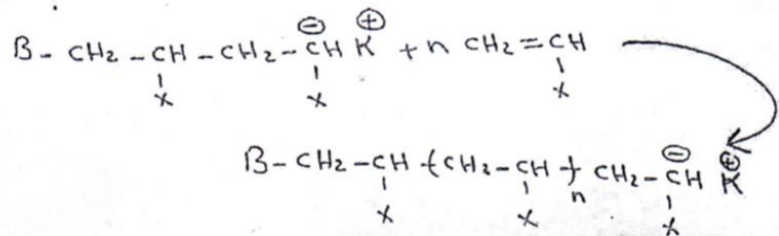
\* ميكانيكية البلمرة الايونية السالبة

① البدء  
تفاعل البدء

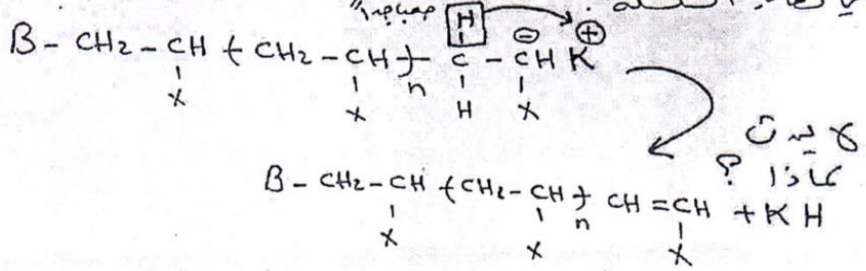


② النمو  
تفاعل النمو

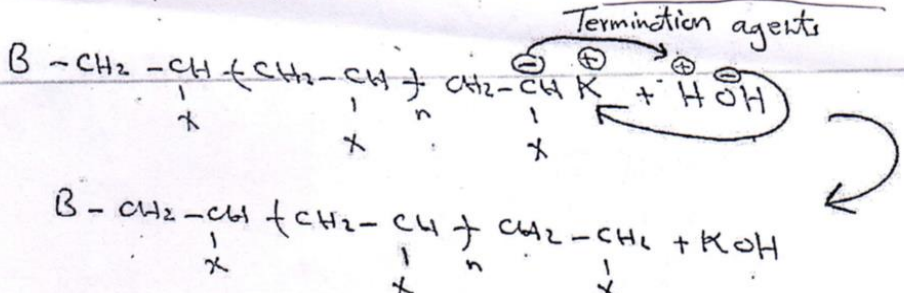




الانتهاء :- في هذا النوع من البلمرة لا يعمل ازدواج الكترولونات أو انتقال  $H^{\oplus}$  من جزيئة الاخرى وذلك لصعوبة انتقال ايون الهيدريد السالب  $H^{\ominus}$  الى الايونات الموجبة المتراصة وتكون اامرة مزدوجة في نهاية السلسلة



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



وتسمى البوليرات الناتجة في هذا النوع من البلمرة بالبوليرات السرية

living polymers . \* معادلة السرعة للبلمرة الايونية السالبة

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