الباب الثامن

البلمرة الأيونية

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب الثامن

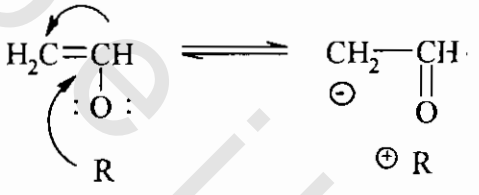
البلمرة الأيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

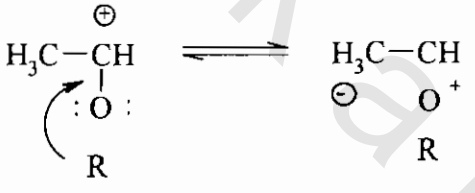
تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة Active centers موجبة (كاتيونية) Cationic أو سالبة (أنيونية) Anionic . وتسمي هذه الأيونات فى الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم Carbonium ions وأيونات الكربان Carbonion على التوالي . وتشتمل مرحلة البدء فى البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج الكتروني من أو إلى المونومير مكونة بذلك مزدوج أيوني Ion pair ، أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي Growing Ion ويسمى الآخر بالأيون المرافق Ion Counter الذى يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي . وللأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية . أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومير Insertion بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً. وتمتاز مرحلة التكاثر فى هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة فى فترة قصيرة من الزمن ، أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الايونات coupling كما هو الحال فى البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

أولاً : البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization

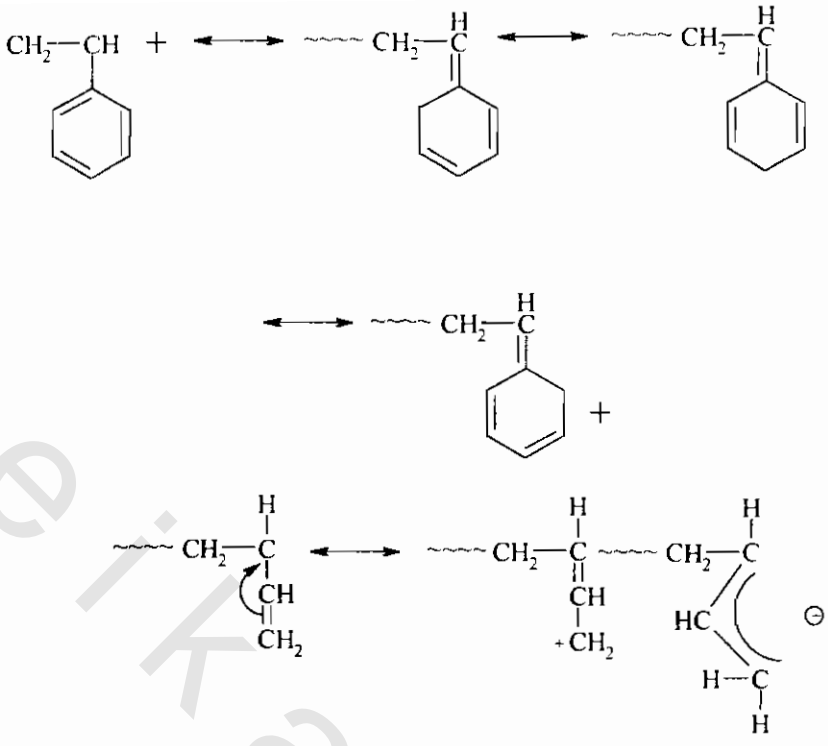
يجب أن تكون المونوميرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين أيون لكربونيوم الثابت ، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للالكترونات في موقع ملائم من الجزئية بحيث تقلل من شحنة الأيـــون الموجب . ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث ، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي :



إضافة بروتون كبادئ :



يلاحظ أن ثبات أيون الكربونيوم هنا ناتج عن انتشار الشحنة الموجبة Delocalisation على الجزئية وهذا يؤدي إلى زيادة اســـتقرار الكـــاتيون ، ففي حالة غياب المجاميع المعوضة في المونومير كالاثيلين مثلاً فإن الشـــحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كربون واحـــدة ، ولكـــن وجـــود مجموعـــة الكوكسي Alkoxy-(OR) ستؤدي إلى استقرار أيون الكربونيـــوم بانتشـــار الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون والأكسجين . ويستقر أيون الكربونيـــوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضـــة أخرى مثل الفينيل (C_6H_5-) والفينيل (CH_2-CH-) ومجاميع الالكيـــل (-R) كما يلي :

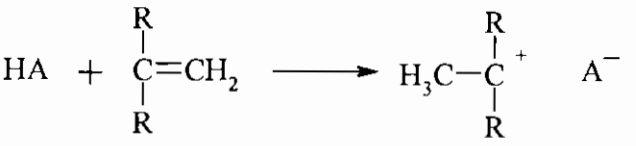


البادئات المستخدمة فى البلمرة الكاتيونية :

تستخدم لبدأ تفاعلات البلمرة الكاتيونية أنواع مختلفة من البادئات Initiators القادرة على بلمرة المونوميرات المحتوية على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات وهى كما يلي :

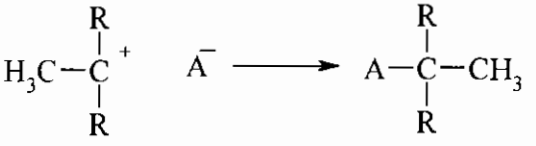
(1) الأحماض البروتونية Protonic acids

تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزئية الأولفين و يجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً . ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون فى جزئية الحامض نيوكلوفيل ضعيف Weak Nucleophile ، ويعكس ذلك فإن الأيون السالب المرافق سيؤدي إلى إنهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي برابطة تساهمية قوية كما يلي :



مزدوج أيوني Ion pair

فإذا كان الأيون السالب (A^-) باحث قوى عن النواة فيحصل التفاعل التالي :



ولذا فيستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض ، وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً فى البحث عن النواة . ومن الأحماض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك perchloric acid وحامض الكبريتيك sulphuric acid وحامض الفوسفوريك Phosphoric acid إلا أن الوزن الجزيئي الناتج باستخدام هذه البادئات يكون منخفضاً نسبياً ومفيدة فى بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للجازولين وفى وقود الديزل وكمواد طلائية وأصماغ .

(2) أحماض لويس Lewis acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدا تفاعلات البلمرة الكاتيونية وأهم هذه البادئات هى :

1- كلوريد الألومنيوم اللامائي ($AlCl_3$)

2- ثالث فلوريد البورون (BF_3)

3- كلوريد القصدير $SnCl_4$

4- كلوريد الخارصين $ZnCl_2$

5- بروميد التيليريوم $TiBr_4$

إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونـــوميرات فـــى درجـــات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عاليـــة ومن البوليمرات الصناعية المهمة التى تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي Butyl rubber والبولي ايزوبرين Polyisoprene .

3- <u>العوامل المساعدة الأخرى :</u>

وجد أن أيون الكربونيوم Carbonium ion الناتج من تفاعل بعـــض هاليدات الالكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة فى تفاعل فريـــدل كرافـــت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

$$RCl + SnCl_4 \longrightarrow R^+ (SnCl_5)^-$$

وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثـــل اليود (I_2) وأيون النحاسيك Cu^{++} وأيونـــات الاوكســـونيوم Oxonium ion وبعض الإشـــعاعات ذات الطاقـــة العاليـــة High energy radiation . إن جزيئات اليود تبدئ تفاعل البلمرة الكاتيونية كما يلي :

$$I_2 + I_2 \longrightarrow I^+ (I_3)^-$$

$$I^+ (I_3)^- + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}=CH_2 \longrightarrow ICH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C^{\oplus}}}}} \quad (I_3)^{\ominus}$$

<u>حركية البلمرة الكاتيونية :</u>

لنفرض أن الرمز (C) للعامل المساعد والرمز RH للعامل المشترك للعامل المساعد . أما المونومير فنرمز له بالرمز (M) .

وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن المراحل الثلاث للبلمـــرة علـــى النحو الآتي :

$$C + RH \overset{k}{\rightleftharpoons} H^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة البدء :

$$H^{+}(CR)^{-} \overset{k_i}{\rightleftharpoons} HM^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة التكاثر :

$$HM^{+}(CR)^{-} + nM \overset{k_p}{\rightleftharpoons} HM_n - M^{+}(CR)^{-}$$

مرحلة الانتهاء :

$$HM_n - M^{+}(CR)^{-} \overset{k_t}{\rightleftharpoons} M_{n+1} + H^{+}(CR)^{-}$$

يعبر عن سرع التفاعلات للمراحل الثلاث بنفس الطريقة التى ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهى كما يلي :

$$R_i = k[M][H^{+}(CR)^{-}]$$

وبالتعبير عن قيمة $[H^{+}(CR)^{-}]$ نجد أن :

$$R_i = kk_i[C][RH][M]$$

حيث أن k يمثل ثابت الاتزان ، ويمثل $[HM^{+}(CR)^{-}]$ التركيز الكلي لجميع المزدوجات الأيونية Ion pair اللاتي تسلك كمراكز فعالـــة . وعنـــد الاستقرار Steady state تصبح سرعة تفاعلي البدء والانتهاء متســـاويتان ، أى أن تركيز الفعالة النامية يبقى ثابتاً أى أنه :

$$R_i = R_t$$

$$k_i[HM^{\oplus}(CR)^{-}] = Kk_i[C][RH][M]$$

$$[HM^{\oplus}(CR)^{-}] = \frac{Kk_i}{k_t}[C][RH][M]$$

وبالتعويض عن قيمة $[HM^{\oplus}(CR)^{-}]$ تحصل على :

$$R_p = \frac{Kk_i k_P}{k_t}[C][RH][M]^2$$

أما درجة البلمرة $\overline{D}p$ فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\overline{D}p = \frac{R_P}{R_t} = \frac{k_p}{k_t}[M]$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وعلى تركيز المونومير وعلى تركيز العامل المساعد والعامل المشارك للعامل المساعد . أما درجة البلمرة فى فتعتمد على تركيز المونومير ولا تعتمد على تركيز العامل المساعد .

<u>بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية :</u>

إن أهم البوليمرات التى تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي هى : البولي آيزوبرين Polyisoprene ، المعروف باسم مطاط الايزوبرين والبولي ايزوبيوتين المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتيلي Butyl rubber . تتم بلمرة الايزوبيوتين isobutene بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم فى تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$. ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر فى البلمرة الكاتيونية على درجة حرارة البلمرة ، ففى درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً. فعند إجراء بلمرة الايزوبيوتين باستخدام كلوريد الألومنيوم أو ثالث كلوريد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح بين 0-50° م يكون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بحدود 3000 ويكون مادة زيتية لزجة تضاف إلى زيوت التشحيم أو إلى وقود الديزل . وعند إجراء البلمرة فى درجات

حرارية حوالي (−100° م) فإن معدل سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تكـــون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك فيتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً يصل إلى مئات الآلاف .

ثانياً : البلمرة الأنيونية : Anionic polymerization

عندما تكون المراكز الفعالة أنويونات فتسمي البلمرة عندئذ بـــالبلمرة الأنيونية . وهى تشترك مع البلمرة الكاتيونية فى العديد من الخواص منها :

(1) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيـــوني Ion pair فـــى معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً علـــى مـــدى تقارب جزيئي المزدوج الأيوني من بعضها .

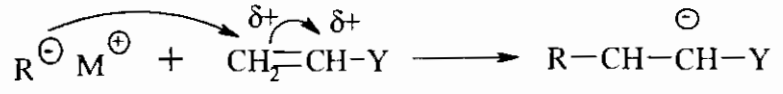
(2) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأنيونية تجـــرى فـــى المحاليل أو فى المونومير ذاته (بلمرة الكتلة) كمـــا فـــى البلمـــرة الكاتيونية .

(3) سرعة التفاعل العالية جداً .

المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية :

يجب أن تكون مونوميرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنيونية تحتوى على مجاميع معوضة وساحبة للالكترونات فى المواقع المناسبة مـــن الجزئيـــة ، بحيث أنها تقلل من الكثافة الالكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربـــون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث Induction وعـــن طريـــق الرنين ، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم فى تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي أى الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطاب الذي

يحدث فى جزئية الفينيل . ومن المجاميع الساحبة للالكترونات هى مجموعة النيتريل (CN) والكربونيل $(-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-)$ الموجودة فى جزيئات الالدهيدات أو الكيتونات أو الاسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات . ويمكن الجزيئة المعوضة كما يلي :



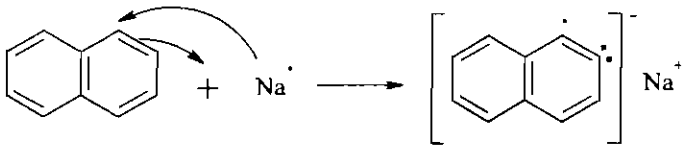
المزدوج الأيوني

فلو فرضنا أن المونومير هو اكريلونايتريل $CN-CH_2=CH$ فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلي :

البادئات المستخدمة فى البلمرة الأنيونية Anionic Initiators

أولاً : الفلزات القلوية Alkali metals

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم مثلاً . تبدأ البلمرة الأنيونية بانتقال الالكترون من الفلز القلوي إلى المونومير وبوجود بعض المركبات الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفثالين أو الانثراسين أو الباى فينيل Biphenyl وغيرها ، حيث ينتقل الالكترون فى البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكوناً الأنيون والجذر الحر فى نفس الجزيئة Aromatic Free radical anion ، مثل نفثالين الصوديوم Sodium naphthalene وباى فينيل الصوديوم Sodium biphenyl .



نفثالين الصوديوم

باى فينيل الصوديوم

وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إذابتها فى الأمونيا المسال ، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :

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

أميد البوتاسيوم

وأيون الأميد NH_2^- المذيب فى الأمونيا يضاف إلى المونومير كما يلي :

$$NH_2^- + C_6H_5{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5{-}\overset{\ominus}{C}H{-}CH_2{-}NH_2$$

إن الأيون المتكون أى الكربانيون يقوم بالتكاثر وذلك بإضافة مونوميرات أخرى بنفس الطريقة .

ثانياً : الكيلات الفلزات : Metal alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنيونية ، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هى الالكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم Butyl lithium وترای فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl-methyl sodium .

obeikandl.com

ثالثاً : أميدات الفلزات Metals amides :

إن أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلمرة الأنيونية ومن أهم الأميدات المستعملة هي أميد الصوديوم Sodium amide وأميد البوتاسيوم في الأمونيا المسال Liquid ammonia

حركية البلمرة الأنيونية Kinetics of anionic polymerization :

تستخدم في الصناعة أميدات الفلزات كعوامل بادئة في البلمرة الأنيونية وذلك لكونها البلمرة الأيونية الوحيدة التي يكون المركز الفعال فيها أيوناً طليقاً free ion وليس مزدوجاً أيونياً وذلك بسبب القطبيةِ العالية للأمونيا المسال . ولذا فإن سائل الأمونيا يستطيع عزل الأيونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الأيون السالب (الانايون) حراً للتفاعل مع المونومير . وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثالثة فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل كما يلي:

سرعة تفاعل البدء : $R_i = k_i[H_2N:^-][M]$

وبالتعويض عن قيمة $\overline{N}H_2$ نحصل على :

$$R_i = k_i k \frac{[M][KNH_2]}{[K^+\}}$$

سرعة تفاعل مرحلة التكاثر :

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

سرعة تفاعل الانتهاء :

$$R_t = k_{tr.S}[M^-][NH_3]$$

وعند وصول التفاعل حالة الإتزان أو الاستقرار steady state تكون :

$$R_i = R_t$$

$$k_i k \frac{[M][KNH_2]}{[K^+]} = k_{tr.S}[M^-][NH_3]$$

أى أن

$$[M^-] = \frac{k_i k[M][KNH_2]}{k_{tr.S}[k^+][NH_3]}$$

وبالتعويض عن قيمة M نحصل على :

$$R_p = \frac{k_i k}{k_{tr.S}} \frac{[M][KNH_2]}{[k^+][NH_3]}$$

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها كما يلي :

$$\overline{D}_P = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{k_{tr.S}[NH_3]}$$

$$\overline{D}_P = \frac{[M]}{C_s[NH_3]}$$

يلاحظ أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وتركيز العامل البادئ وتتناسب عكسياً مع تركيز المذيب .

<u>بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنيونية :</u>

تستخدم هذه الطريقة فى تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها البولي (بيوتاداين) ، والبولي ايزوبرين polyisoprene ، ومركبات كربونيل خاصة وكذلك راتنج الاسيتال Acetal resin والذي لاقي رواجاً تجارياً كبيراً ويعرف تحت أسماء أخرى كثيرة مثل الدلرين Dilrine

والسيلكون Celcon . ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحل محل العديد من المعادن فى الكثير من الاستخدامات الهندسية ولذلك تعرف باسم البلاستيكات الهندسية Engineering plastics. راتنجات الاسيتال من بلمرة الفورمالدهيد Formaldehyde أو الثلاثي أوكسان Trioxane وهو مركب حلقي متكون من ارتباط ثلاث جزيئات من الفورمالدهيد . يمكن بلمرة الفورمالدهيد بواسطة أحد العوامل الباحثة عن النواة أى نيوكلوفيلية Nucleophilic مثل الكيلات الفلزات والكوكسيداتها والأمينات الأليفاتية الثالثية tertiary aliphatic amines والفوسفينات phosphines والارسينات Arsines وغيرها .

العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية :

Factors affecting anionic polymerization

بسبب طبيعة البلمرة الأيونية يلاحظ وجود بعض العوامل التى لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة (R_p) وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر .

(أ) تأثير درجة الحرارة The effect of temperature :

تجرى البلمرة الأيونية سواء أنيونية أو كاتيونية بشكل عام عند درجات حرارة منخفضة جداً ما تحت الصفر المئوي . ومما يسهل البلمرة فى درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط Activation Energy لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة ، وفى بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة . وأيضاً فإن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء أى أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض . ولقد ثبت أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة

تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزيئي للبوليمر . وجد أن لدرجة الحرارة تاثير كبير على التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج ، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً فراغياً Stereo regularity .

(ب) تأثير المذيب The effect of solvent :

إن لقطبية المذيب المستخدم فى البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج ، ويعود سبب ذلك إلى طبيعة المراكز الفعالة فى البلمرة الأيونية ، لأن المراكز الفعالة فى أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية (Ionpair) ، وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة فى البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما . ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب .

(جـ) تأثير الأيون المرافق The effect of counterion :

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية ، فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الأيون النامي كلما قلت سرعة تفاعل التكاثر فعند البلمرة الكاتيونية مثلاً للستايرين باستخدام اليود كبادئ تارة وحامض البركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب 1 ، 2- داي كلورو إيثان عند 25°م فى الحالتين ، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هى 0.003 و 17 على التوالي . يفسر ذلك على أساس أن الأيون المرافق فى الحالة الأولي هو I_3 الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتيون النامي ، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستايرين ووصولها إلى المركز النامي لغرض تفاعلها معه . ومن العوامل الأخرى التى يسببها الأيون المرافق تركيز الشحنة الكهربائية عليه وغيرها من العوامل. ومن جهة أخرى يلاحظ السرعة العالية للبلمرة عند وجود أيون حر

طليق ويبين الجدول تأثير حجم الأيون المرافق فى البلمرة الأنيونية للستايرين عند 25°م فى الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايد روفيوران.

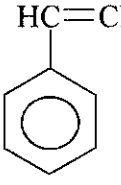
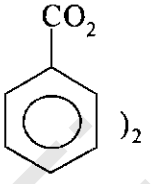
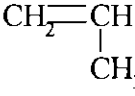
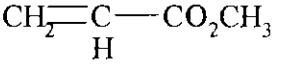
يبدو أن سرعة البلمرة k_p يزداد بازدياد ثابت تفكك المزدوج الأيوني Dissociation constant فإن تذاوب Solvation أيون الليثيوم أسهل بكثير من تذاوب ايون السيزيوم بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تزداد من السيزيوم إلى الليثيوم عندما تكون كاتيونات مرافقة . أى أنه بتعبير آخر تكون سرعة البلمرة فى حالة الليثيوم أكبر ما يمكن بينما فى حالة أيـــون السيزيوم بأقل ما يمكن فى الجدول أدناه .

تأثير حجم الأيون المرافق على سرعة تفاعل البلمرة الأنيونية للستايرين فى THF عند 25°م

الأيون المرافق Counterion	ثابت تفكك المزدوج الأيوني $k \times 10^{7}$	ثابت سرعة البلمرة للمزدوج الأيوني (k_p)
Li^+	2.2	160
Na^+	1.5	80
K^+	0.8	80-60
Rb^+	0.1	80-50
Cs^+	0.02	22

الأسئلة

1: أفحص المونوميرات والعوامل البادئة التالية جيداً ثم أجب عـــن الأســـئلة التالية :

المونوميـر	البادئ
	
$CH_2 = C(CN)_2$	$(CH_3)_3\ COOH + Fe^{++}$
$CH_2 = C(CH_3)_2$	$Na + Naphthalene$
$CH_2 = CH - O - n - C_4H_9$	H_2SO_4
	BF_3
	$n\text{-}C_4H_9Li$
$CH_2 = O$	
$CF_2 = O$	

(أ) وضع بواسطة معادلات كيفية قيام كل بادئ بعملية بدأ البلمرة .

(ب) بين البادئات أو البادئ المناسب كل مونومير .

(جـــ) ما هى ظروف البلمرة (درجة الحرارة والمذيب) المناسبة لكل بلمرة .

(د) أكتب معادلات تفاعلات الانتهاء الخاصة بكل بلمرة .

2 : عند بلمرة الايزوبيوتلين كاتيونياً فى محلول البنـــزين باســـتخدام رابـــع كلوريد التيتانيوم . والماء كعامل مشارك للبادئ CO-Catalyst ، تحت

ظروف معينة وجد أن سرعة تفاعل البلمرة المستحصل عليها عملياً كانت:

$$Rp = k[TiCl_4][\text{أيزوبيوتلين}][H_2O]^o$$

إذا علمت أن الانتهاء يتم بواسطة تفاعل الانتهاء الذاتي Autotermination لتكوين بوليمر غير مشبع والعامل البادئ والعامل المشارك للبادئ . وضح ميكانيكية هذه البلمرة واشتق معادلة التعبير عن درجة البلمرة ؟ تحت أى ظروف تصبح سرعة البلمرة :

أ : من المرتبة الأولي بالنسبة للماء .

ب : لا تعتمد على $TiCl_4$.

جـ : من المرتبة الثانية بالنسبة للايزوبيوتلين .

د : من المرتبة الثانية بالنسبة للماء .

3 : كون مقارنة بين البلمرة الأيونية والبلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة من حيث :

أ : ظروف البلمرة المناسبة : كتلة ، محاليل ، مستحلبات ، عوالق.

ب : ظروف البلمرة من حيث : درجة الحرارة والمذيب .

جـ : البادئات .

د : الوزن الجزيئي للبوليمر وانتشاره .

هـ : سرعة البلمرة .

4 : هل يمكن استخدام الموانع Inhibitors لإنهاء تفاعلات البلمرة الكاتيونية. بين التفاعلات التى تحدث فى حالة استخدام البنزوكوينون؟

5 : إذا علمت أن أيونات بيوتيل الليثيوم تكون تراكيب متجمعة Association-Structures بشكل $(C_4H_9Li)_6$ ، بين كيف يؤثر ذلك

obeikandl.com

على سرعة البلمرة وعلى درجة البلمرة ؟ كيف يمكن منع حـــدوث هـــذا التجمع ؟

6 : إذا كان لديك مزيجاً مكوناً من كميات متساوية من المونوميرين الستايرين 50% + ميثيل ميثا اكريلات 50% .

أ : إذا أجرى على المزيج بلمرة من نوع الجذور الحرة . ماذا تتوقـــع أن يكون الناتج .

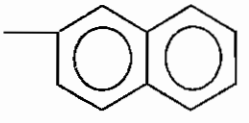
ب : إذا أجرى على المزيج بلمرة كاتيونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج.

جـــ : إذا أجرى على المزيج بلمرة أنيونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج.

أكتب المعادلات اللازمة فى كل حالة مبيناً الأسباب .

7 : المركب $CH_2 = CHX$ مونومير يعتمد فى طريقة بلمرته على طبيعـــة المجموعة المعوضة (X) . وفيما يلى مجاميع مختلفة يمكن أن تعـــوض مكان (X) . بين قابلية المونومير الجديد على نوعية البلمرة (جذور حرة ، أنيونية ، كاتيونية) عند تعويض (X) بكل مجموعة من المجاميع التالية:

$$-C_2H_5\ ,\ -CH{=}CH_2\ ,\ -\Delta\ ,\ -\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR$$



$$,\ -C_6H_5\ ,$$

8 : أكتب معادلات وميكانيكية بلمرة أكسيد الأثيلين أنايونياً للحصـــول علـــى البوليمر الآتي : $(CH_2 - CH_2 - O)_n$