الباب التاسع

البلمرة الحلقية

الباب التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات أحيانا ضمن بوليمرات الاضافة لعدد من الأسباب منها . عدم تكون نواتج عرضية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الاضافة . وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البوليمرات التكثفية لوجود مجاميع رابطة Interlinkage group بين الوحدات التركيبية . ولقد وجد إن قابلية بلمرة هذه المونوميرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية هى كما يلى :

1- مدى فاعلية المجاميع الدالة فى الحلقة :

إن فاعلية المجاميع الدالة فى المركبات الحلقية لا تختلف كثيرا عن فعاليتها فى المركبات العضوية غير الحلقية المناضرة لها إلا أن الشكل الحلقى للجزيئة يؤدى الى بعض الفروق .

2- العامل الحافز

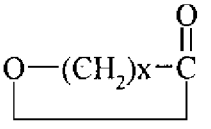
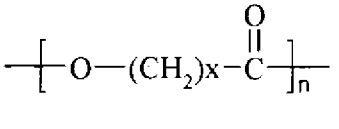
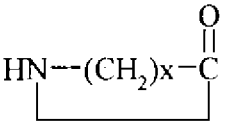
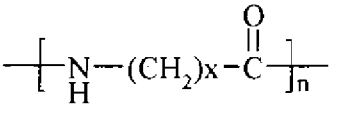
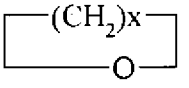
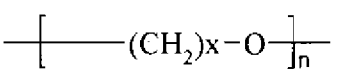
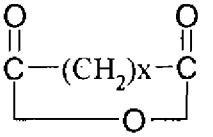
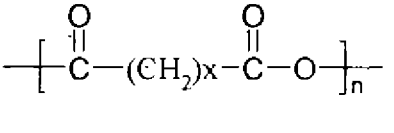
إن دور العامل الحافز أو العامل البادئ لا يختلف كثيرا عن دور العوامل الحفازة والبادئات فى تحضير البوليمرات التكثفية أو بوليمرات الاضافة .

3- تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها :

إن لحجم الحلقة فى المونومير تأثير كبير على فعاليته فبشكل عام تكون المونوميرات الحلقية القلقة قليل الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة ويمكن القول أن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون

عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقة ، يلى ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من 8-11 ذرة . اما المونوميرات الخماسية والسداسية وحتى السباعية منها الى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها والجدول التالى يبين بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها:-

بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها

المونومير الحلقى	التركيب الكيميائى للمونومير	تركيب البوليمر
اللاكتون		
الاكتام		
الايثر الحلقى		
الأحماض اللامائية الحلقية		

ومن المعروف أن الاولفينات الحلقية لا تتبلمر عن طريق الرابطة الفاينيلية بسبب الاعاقة الفراغية المحيطة بها ، ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الالكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلمرة بطريقتين هما :

1- عن طريق الاضافة الى الرابطة المزدوجة أى انفتاح الرابطة المزدوجة .

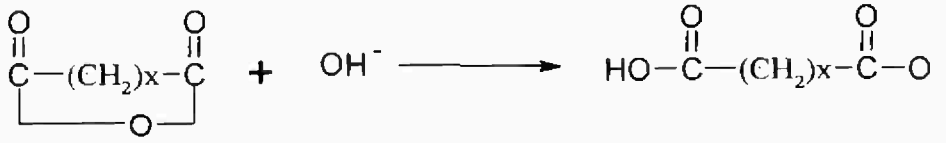
2- عن طريق انفتاح الحلقة Ring opening polymerization

إن القوة الدافعة للبلمرة فى هذه المونومرات هى لاشك تـأتى بسـبب التوتر أو الشد الموجود فيها ، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جدا . وينشـأ عدم الاستقرار فى الحلقات عن وجود الحلقات الصغيرة التى تسبب حيودا فى قيمة زوايا الكربون – الكربون – الكربون عن مقـدارها الطبيعـى والبـالغ 105.5.

ميكانيكية البلمـرة بفـتح حلقـات المونـومرات Mechanism of ring opening polymerization

يمكن بلمرة المونوميرات الحلقيـة باسـتعمال البادئـات Initiators الأيونية أو الجزيئية Molecular initiator ، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركبا أيونياأو جزيئيا متعادلا وهذا يكون مركـزا فعـالا قادرا على إضافة المزيد من المونوميرات الحلقية كما يلى :

المركز الفعال الجزيئى



مركز فعال أنايونى

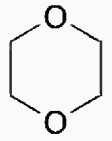
مركز فعال كاتايونى

ومن العوامل الحفازة الأيونية الكثيرة الاستعمال فى بلمرة المونوميرات الحلقية هى : الصوديوم OR^- ، OH^- ، H^+ ، BF_3 والماء . ولقد وجد إن البادئات الأيونية أكثر فعالية من البادئات الجزيئية وعليه يقتصر استعمال الأخيرة فى بلمرة المونوميرات الحلقية الفعالة جدا. وإن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية للمركبات الحلقية هى نفس العوامل فى البلمرة الأيونية لمونوميرات الفاينيل كتأثير المذيب والأيون الموافق ودرجة الحرارة. وهنالك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية وبين ميكانيكيتى البلمرة ذات النمو المتسلسل والبلمرة ذات النمو الخطوى فتشبه الأولى من حيث أن إضافة المونومير تجرى على المركز الفعال المتكون فى مرحلة البدء وأن البلمرة تتضمن على المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل . أما تشابه ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكثفية فيمكن فى اعتماد الوزن الجزيئى للبوليمر على زمن البلمرة فى معظم حالات بلمرة المونوميرات الحلقية أى ان الوزن الجزيئى للبوليمرات يزداد تدريجيا وببطء خلال عملية البلمرة .

بلمرة الايثرات الحلقية : Polymerization of cyclic ethers

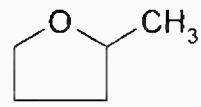
إن الرابطة الايثرية تعتبر من الارتباطات القوية ، ولذا تعتبر هذه المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونين غير مشتركة فى تكوين روابط . وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية ، على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرباعية الحلقة . أما الايثرات الخماسية الحلقة فلا تبلمر بسهولة ، واذا كانت الايثرات الخماسية الحلقة معوضة . لا تبلمر اطلاقا مثال ذلك 2-مثيل-تترا-هايدروفيوران (المركب (أ)). ويرجع السبب الى أن المجموعة المعوضة تساهم فى ثبات واستقرار التراكيب الحلقية وبذلك تقل فعاليتها فى البلمرة الحلقية . إن المركبات الايثرية السداسية الحلقة لا

تتبلمر أيضا مثل تتراهيدروبايران Tetrahydropyran (المركب (ب)) و 4،1-دايوكسان 1,4-dioxane (المركب جـ) .



(ج)

(ب)



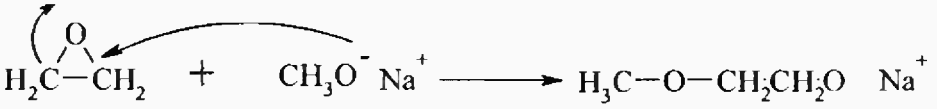
(أ)

البلمرة الأنايونية للايثرات الحلقية

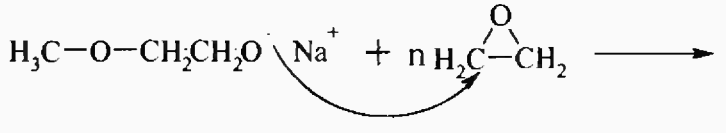
Anionic Polymerization of cyclic ethers

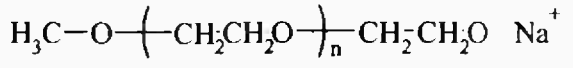
إن بلمرة الايثرات الحلقية مهمة جدا من الناحية الصناعية ، وأكثرها أهمية هى بلمرة أوكسيد الاثيلين Ethylene oxide وبلمرة أوكسيد البروبلين Propylene-oxide ، اللذان يتبلمران أنايونيا باستخدام بادئات مثل الهيدروكسيدات ، والالكوكسيدات ، وبعض أوكسيدات الفلزات وبعض المركبات العضوية المعدنية وبعض القواعد الأخرى ، ويمكن توضيح خطوات بلمرة أوكسيد الاثيلين باستخدام ميثوكسيد الصوديوم $Na^+ {}^-OCH_3$ كعامل مساعد كما يلى :

مرحلة البدء :

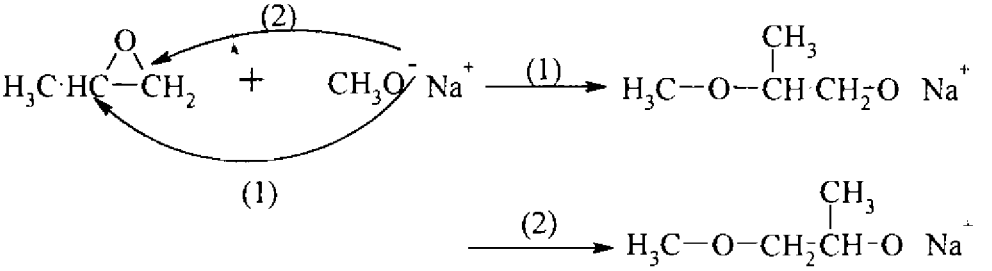


مرحلة التكاثر :





أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة فى حالة استخدام مذيب غير بروتونى Aprotic solvent وعند غياب العوامل المنهية للسلسلة النامية Terminating agents ولهذا السبب تعد البلمرة الأنايونية للايبوكسيدات هى من نوع البلمرة الأنايونية الحية Living anionic polymerization . وعند بلمرة الايبوكسيدات غير المتناظرة unsymmerical تتفتح الحلقة باتجاهين مثل ما يحدث فى حالة استخدام أوكسيد البروبلين كما يلى :



ويحتمل أن هذه التفاعلات ستؤثر على تركيب البوليمر الناتج ولكن لا يتأثر تركيب البوليمر باتجاه الاضافة حيث تؤدى الى تكوين بوليمرين متشابهين عدى نهايات السلاسل البوليمرية . أما من الناحية الميكانيكية فيعتقد أن الإضافة تكون محبذة على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية أى التفاعل باتجاه (2) حيث يكون هو الغالب .

وعند بلمرة الايبوكسيدات باستخدام ميثوكسيد الصوديوم كعامل مساعد فإن الوزن الجزيئى للبوليمر يزداد تدريجيا مع زمن البلمرة ، أى له سمات البلمرة التكثفية ولكن فى هذه الحالة ليست صفة عامة فعند بلمرة اوكسيد الاثيلين مثلا وباستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل مساعد يبقى الوزن الجزيئى للبوليمر ثابتا خلال البلمرة ، أى أن لهذه البلمرة سمات البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية . ويعتقد أن سبب هذا السلوك هو أن البلمرة تتم على

سطح العامل المساعد ، ولهذا السبب تكون البلمرة سريعة ويتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئى العالى فى وقت قصير نسبيا .

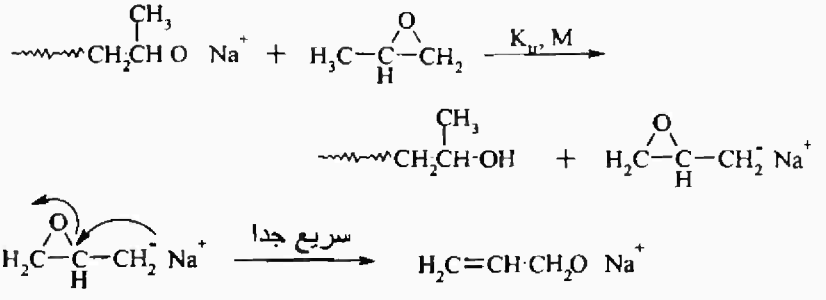
وعندما يعتمد الوزن الجزيئى على زمن البلمرة ، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين t وذلك بتعين نسبة المونومير للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة الآتية :

درجة البلمرة عند الزمن (t) = $(\bar{D}_n)_t$

تركيز المونومير الأولى – تركيز المونومير المتبقى بعد مرور مدة من الزمن (t)

تركيز العامل المساعد الأولى

يكون عادة البوليمر الناتج من بلمرة الايبوكسيدات منخفض فى الوزن الجزيئى نسبيا أى أقل من 5000 ، ونادرا ما يبلغ الوزن الجزيئى للبوليمر 10.000 . وسبب ذلك قلة فعالية حلقة الايبوكسايد تجاه المركز الفعال الأنايونى وحدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى المونومير وخاصة اذا كان المونومير أوكسيد الاثلين المعوض مثل أوكسيد البروبلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية أخذ بروتون من مجموعة الالكيل المرتبطة بحلقة الايبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الايبوكسيد وتكوين الايثر الاليلى كما يلى :



أنايون ايثر الأليل

ولقد وجد أن لهذه البولى ايثرات ذات الوزن الجزيئى المنخفض استخدامات عدة مثل صناعة البولى يوريثان .

البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية

Cationic polymerization of cyclic ethers

يمكن بلمرة الايبوكسدات كاتايونيا باستخدام عدد من العوامل المساعدة ، تجرى عملية البلمرة من خلال تكوين ايون الاوكسونيوم Oxonium ion الذى يكون بمثابة المركز الفعال ولتوليد أيون الاوكسونيوم يستخدم عددا من العوامل المساعدة أهمها:

أولا : الأحماض البروتونية Protonic acids :

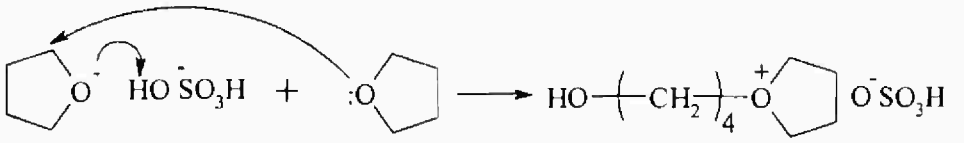
وتشمل الأحماض البروتونية القوية جدا مثل حامض الكبريتيك المركز، وثلاثى فلوروحامض الخليك Triflouroacetic acid ويمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين أيون الاوكسونيوم فى بلمرة الفيوران المهدرج كما يأتى :

تفاعل الحامض البروتونى مع الايثر الحلقى الفيوران المهدرج ويتكون أيون الآوكسوتيوم الثانوى Secondary oxonium ion :

أيون الاوكسونيوم (مركز)

ثم يرتبط أيون الاوكسونيوم الثانوى مع جزيئة أخرى من الايثر الحلقى لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثى tertiary oxonium ion وهذا مركز

فعال قادر على اضافة مونوميرات الاثير الحلقى الى السلسلة البوليمرية النامية .



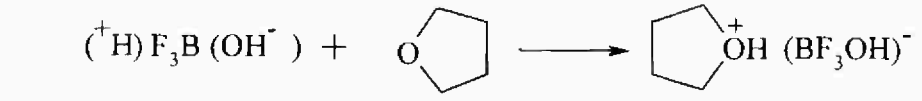
أيون الاوكسونيوم الثالثى　　أيون الاوكزونيوم الثانوى

ثانيا : أحماض لويس Lewis acids :

يمكن بلمرة الايثرات الحلقية كاتايونيا باستخدام أحماض لويس مثل BF_3 ، $SnCl_4$ وبوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتى:

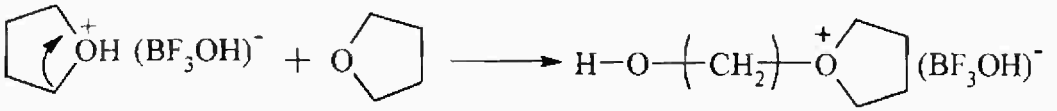
$$BF_3 + H_2O \longrightarrow (^{+}H)\,F_3B\,(OH^{-})$$

ثم يرتبط المركب المعقد الناتج مع المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثانوى :



أيون الاوكسونيوم الثانوى

وأخيرا يرتبط بجزيئة أخرى من المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثى :



أيون الاوكسونيوم الثالثى

ثالثا : المركبات العضوية الفلزية : Organometalic compounds

لقد استخدمت أعدادا من المركبات العضوية الفلزية لبلمرة الايثـرات الحلقية كاتايونيا أهمها ثنائى أثيل الخارصـين $Zn(C_2H_5)_2$ وثلاثـى اثيـل الالومنيوم $Al(C_2H_5)_3$. وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول ، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيـون الاوكسونيوم الثالثى ، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناسـقية . وحسـب المكيانيكية الأخيرة تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عـن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية ومن النواتج الوسطية التى يعتقد تكونها هى :

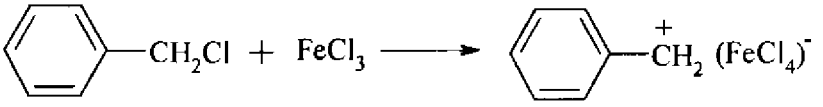
$(C_2H_5)_2–Al–O–Al–(C_2H_5)_2$, $C_2H_5–Zn–O–Zn–C_2H_5$

رابعا : أيون الكاربونيوم Carbonium ions :

تستخدم أيونات الكاربونيوم فى بـدء تفـاعلات البلمـرة الكاتايونيـة للايثرات الحلقية . وتشبه هذه الى حد كبير الأحماض البروتونية مع استبدال البروتون (H^+) بأيون الكاربونيوم (R^+) وفيما يلى بعض التفاعلات التى تؤدى الى تكوين أيونات الكاربونيوم :

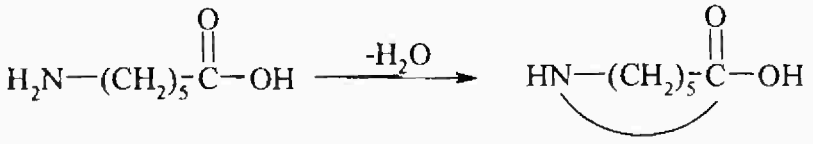
$$HClO_4 + \left(H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_2O \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}=O\ (ClO_4)^- + CH_3COOH$$

$$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + SnCl_4 \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}=O\ (SnCl_5)^-$$



بلمرة الأميدات الحلقية Polymerization of cyclic amides

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالقواعد، والعوامل المساعدة الكاتايونية وجزئيات الماء . والأميدات الحلقية المعروفة أيضا باللاكتام lactam تحضر إما بسحب جزيئية ماء من الأحماض الامينية أو بتكاثف جزيئتى من الأحماض الأمينية وفقد جزيئتين من الماء وتكوين مركب حلقى يحتوى على دالتين للاميد كما يلى :



يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية. وتسمى الأميدات الرباعية الحلقة – بيتا – بروبيو – لاكتام Beta-propiolactam ، بينما الأميدات الخماسية الحلقة فتسمى جاما – بيوتير لاكتام Gamma-butyrolactam أما الأميدات السداسية الحلقة فتسمى دلتا – فاليرولاكتام Delta-valerolactam والسباعية الحلقة 6–هيكسا كابرولاكتام 6-hexa-caprolactam .

البلمرة الانايونية للاميدات

Anionic polymerization of cyclic amides

يمكن بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام بادئات أنايونية مثل القواعد القوية :

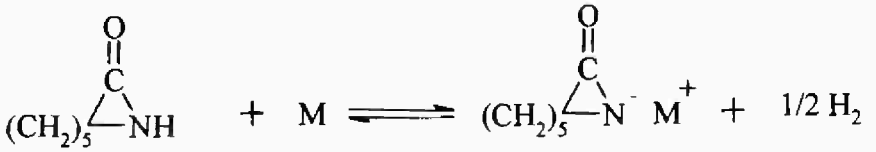
1– الفلزات القلوية

2– هيدريدات الفلزات

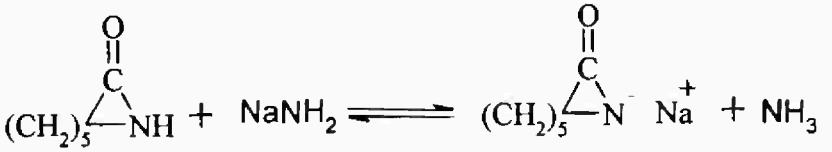
3- اميدات الفلزات

4- المركبات العضوية المعدنية .

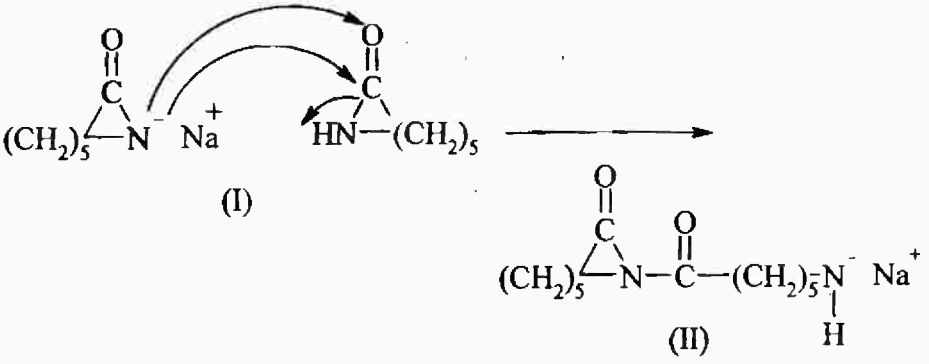
وتتضمن مرحلة البدء تكوين الانايون من اللاكتام ، ومثال ذلك بلمرة الكابرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :



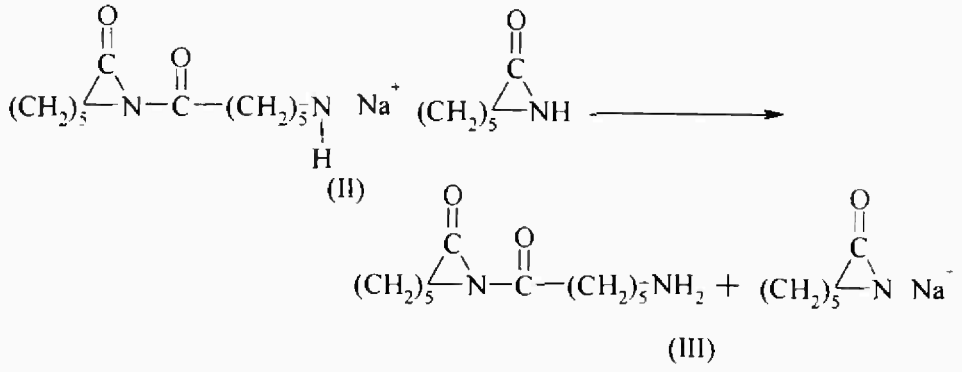
حيث M يمثل الفلز وعند استخدام مركبات الفلزات كأميد الصوديوم :



ولقد وجد إن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد ، كالهيدروكسيدات والالكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الانايون المتولد في المحلول ، وهذا يؤثر على حالة الاتزان ولكن عند استخدام الاميدات فإن الامونيا الناتجة يمكن ازالتها من التفاعل بسهولة ، وبذلك يختل الإتزان ويتجه التفاعل الى اليمين ، ثم يتفاعل أنايون الاكتام (I) مع جزيئة أخرى من المونومير :



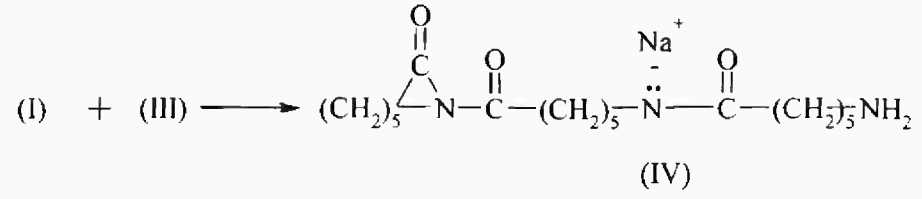
إن انايون الامين الأولى الناتج فى المعادلة السابقة (II) يختلف عن أنايون الكابرولاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعد مجموعة الكاربونيل عنه ، لذلك يكون فعالا جدا ، وبامكانه تجريد بروتون من المونومير بسرعة:



(II)

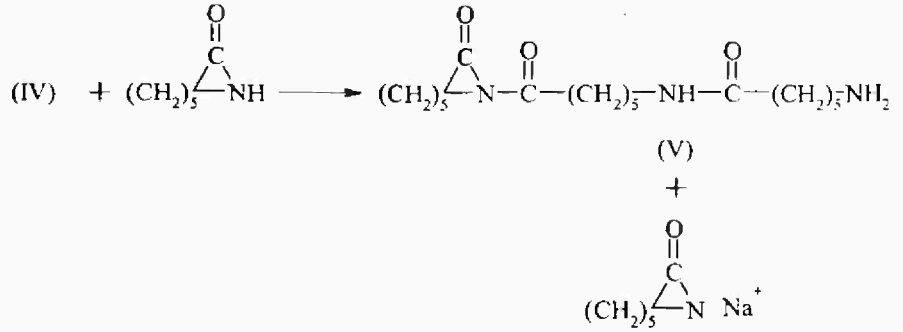
(III)

يعد المركب (III) بمثابة المركز الفعال هى هذا النوع من البلمرة ، ولقد أمكن عمليا عزل هذا المركب وتشخيصه ، ثم يجرى التفاعل بين المركب (III) انايون الكابرولاكتام (I) :



(IV)

يجرد الانايون (IV) بروتون من جزيئة أخرى من المونومير الحلقى وتكون هذه الخطوة سريعة جدا :



(V)

البلمرة الكاتايونية للاميدات الحلقية :

تتبلمر الاميدات الحلقية كاتايونيا باستخدام بعض العوامل المساعدة وأهمها ما يأتى:

أولا : البلمرة الكاتايونية بواسطة الأحماض البروتونية :

Cationic polymerization by protionic acids

تستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل:

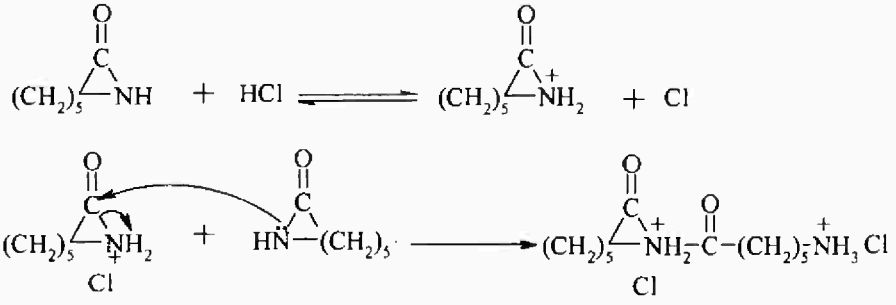
1- حامض الفوسفوريك

2- حامض الهيدروكلوريك

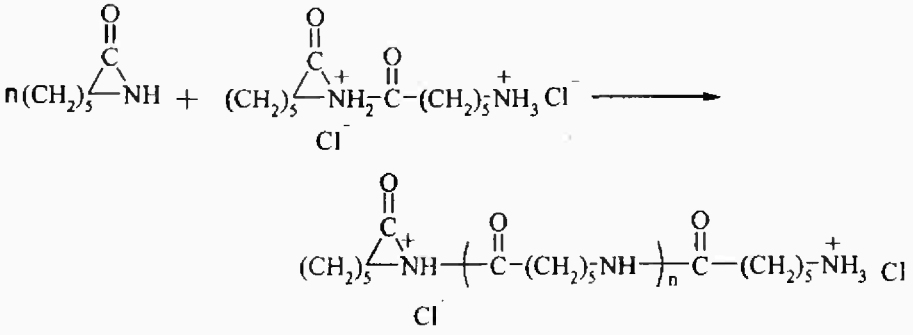
3- حامض الهيدروبروميك

4- بعض الأحماض الكاربوكسيلية

وتتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة كما يلى :



أما مرحلة التكاثر فتتم بالشكل التالى :



تعتمد كفاءة الحامض كبادئ فى هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته Acidity ، لأن كلا من مرحلة البدء والتكاثر تتضمن هجوم نيوكلوفيلى Nucleophilic من ذرة نتروجين المونومير على مجموعة الكاربونيل فى اللاكتام .

ثانيا : البلمرة الكاتايونية باستخدام أحماض لويس :

لقد استخدمت بعض أحماض لويس Lewis acid فى بلمرة اللاكتام ، وأهمها استعمالا هو كلوريد القصدير $SnCl_4$ ، حيث ترتبط جزيئتان من المونومير مع كلوريد القصدير.

2 كابرولاكتام + $SnCl_4$ ——————> $SnCl_4$ (كابرولاكتام)$_2$

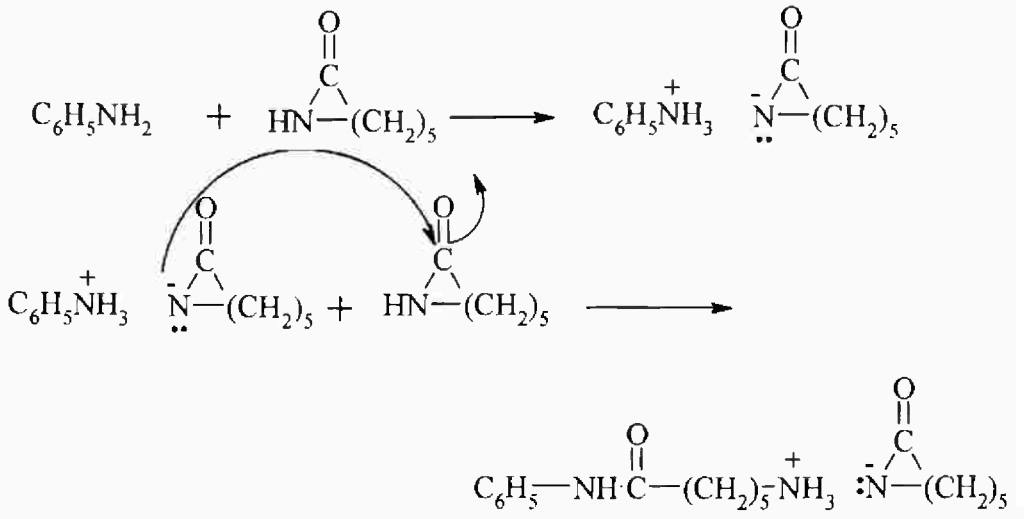
$SnCl_4$ (كابرولاكتام)$_2$ ——————> مركب معقد

وتم التعرف على المركب المعقد الناتج بواسطة تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared ووجد أنه يفقد جزيئة كلوريد الهيدروجين ولتكوين مركب معقد آخر يسلك كمركز فعال فى هذا النوع من البلمرة .

ثالثا : البلمرة الكاتايونية للاكتام بواسطة الأمينات

Cationic polymerization of lactams by amines

تستخدم بعض الامينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الانلين aniline أو أمين البنزيل benzyl amine ، وتتضمن مرحلة البدء فى هذا النوع من البلمرة الكاتايونية تكوين ملح الامونيوم ammonium salt من جراء تفاعل الأمين مع الاكتام كما يلى :

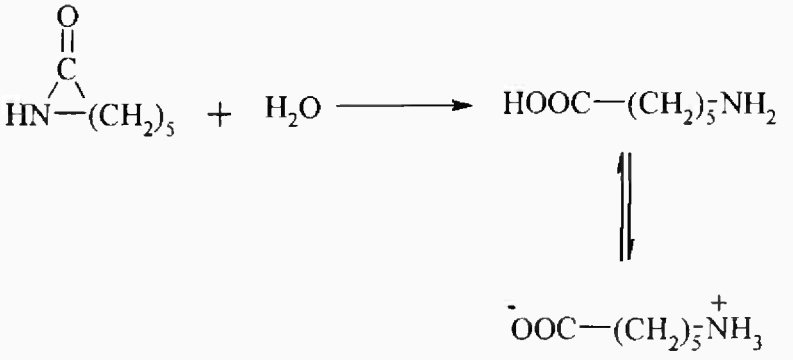


وهكذا يتوالى اضافة المونوميرات الى السلسلة البوليمرية النامية :

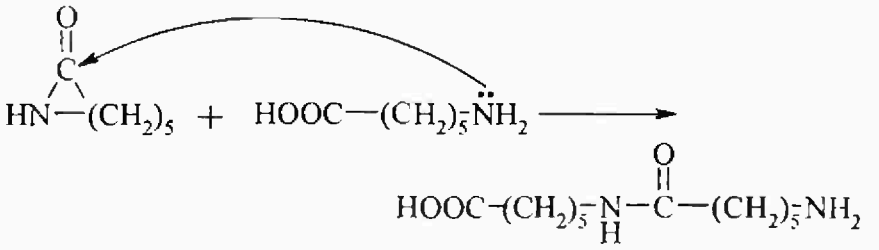
بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز

Polymerization of cyclic amide by water analysis

إن بلمرة الكابرولاكتام باستخدام الماء كحافز من الطـرق الصـناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائى Hydrolysis للاكتام وتكوين الحامض الامينى :



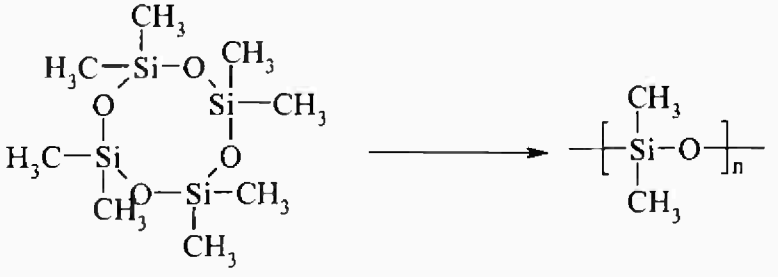
ثم يلى ذلك تفاعل الحامض الامينى مع الكابرولاكتام :



وهكذا يتوالى اضافة المونومير الى الحامض الأميني الـذى يكـون بمثابة مركز فعال .

بلمرة السايلوكسانات الحلقية Polymerization of cyclosiloxanes

وتحضر من السايلوكسانات الحلقية بواسـطة البلمـرة الانايونيـة أو الكاتايونية ولعل أهم من هذه المونوميرات الحلقية تجاريـا هـو اوكتامثيـل سايكلوتتراسايلوكسان Octamethylcyclotetrasiloxane

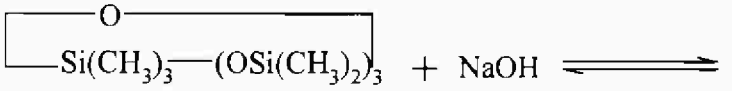


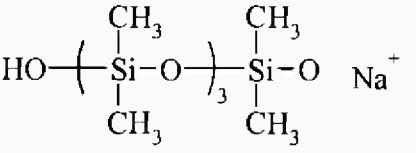
(أ) البلمرة الانانوبنة للسايلوكسانات الحلقية

Anionic polymerization of cyclic siloxanes

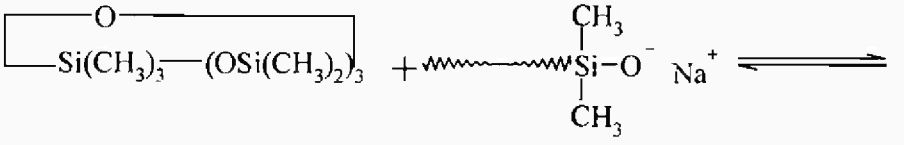
يمكن بلمرة السايلوكسانات الحلقية انايونيا باستخدام عدد من العوامـل الحفازة مثل اكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسـيداتها وبعـض المركبـات الأخرى مثل $(CH_3)_2SiOK$ أو القواعد .

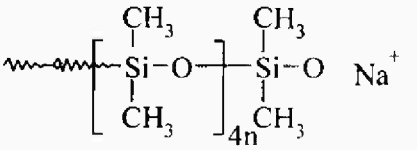
وتتضمن مرحلة البدء التفاعل كما يلى :





أما مرحلة التكاثر فتكون كما يلى :



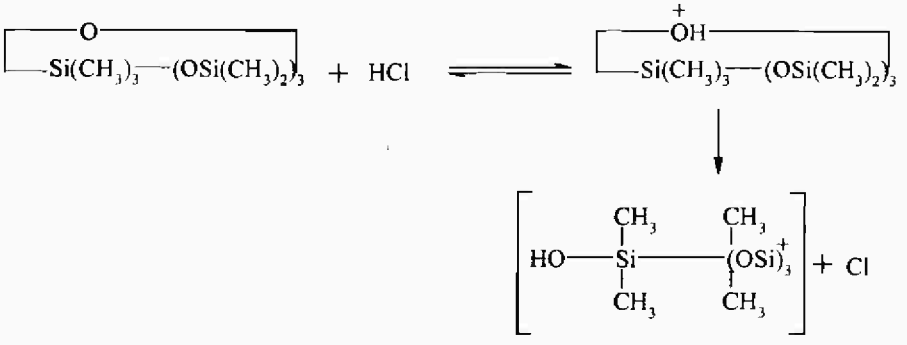


وكلا التفاعلين هما من التفاعلات الباحثة عن النواة Neocleophilic

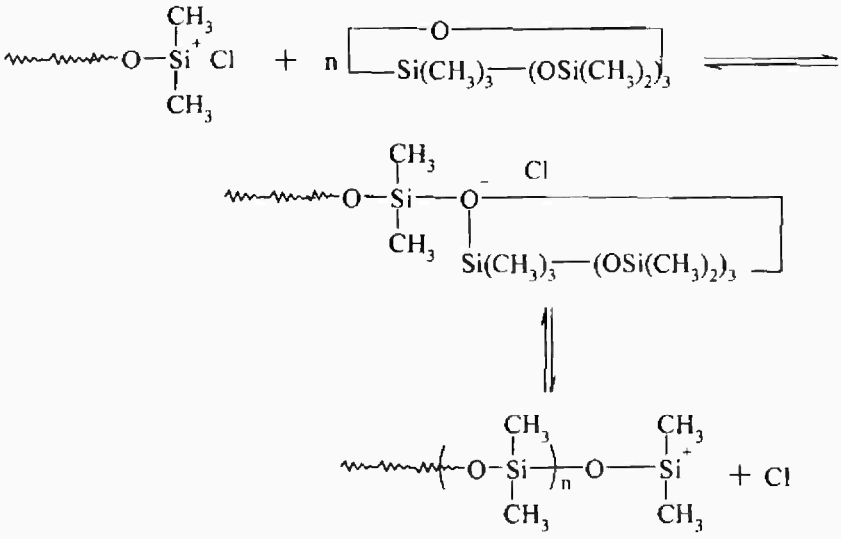
(ب) البلمرة الكاتايونية للسايلوكسانات الحلقية :

Cationic polymerization of cyclic siloxanes

تجرى البلمرة الكاتايونية للسايلوكسانات الحلقية عادة باستخدام الأحماض البروتونية protonic acids أحماض لويس كعوامل حفازة وتجرى مرحلة البدء والتكاثر كما يلى:



مرحلة التكاثر



الأسئلة

1. لاحظ كل من المونوميرات والعوامل الحفازة التالية :

المونومير		العوامل الحفازة للبلمرة
أوكسيد البروبلين	Propylene oxide	$n\text{-}C_4H_9Li$
كابرولاكتام	ε-Caprolactam	BF_3
بيوتيرولاكتام	Butyrolactam	H_2SO_4
اثيلين ئيمين	Ethyleneimine	$NaOC_2H_5$
كبريتيد البروبلين	Propylene	H_2O
ثلاثى أوكسان	Trioxane	
أوكزاسايكلوبيوتان	Oxacyclobutane	

أ. أى من العوامل الحفازة تعتقد أنها ملائمة لبلمرة كل مونومير من المونوميرات السابقة وأى من العوامل الحفازة تحتاج الى وجود عوامل حفازة مشاركة .

ب. بين التفاعلات المتضمنة الخطوات الثلاث لبلمرة كل مونومير باستخدام جميع العوامل الحفازة المناسبة واكتب المعادلات اللازمة .

2. ناقش تأثير حجم الحلقة على قابليتها للبلمرة عن طريق الفتح .

3. يتكون بوليمر ذو وزن جزيئى منخفض عند بلمرة أوكسيد البروبلين انايونيا ناقش ذلك ووضح التفاعلات التى تدعم تفسيرك .

4. وضح تأثير المنشطات Activator على البلمـرة الكاتايونيـة للايثـرات الحلقية .

5. وضح تأثير كلوريد الاسيتيل والمونومير المنشط على البلمرة الانايونيـة للاكتام .