

الباب الثامن

البلمرّة الأيونية

الباب الثامن

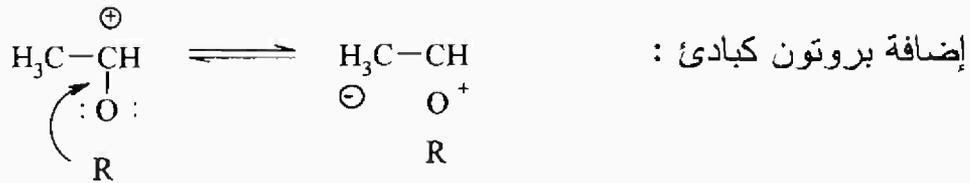
البلمرة الأيونية

Ionic Chain Growth Polymerization

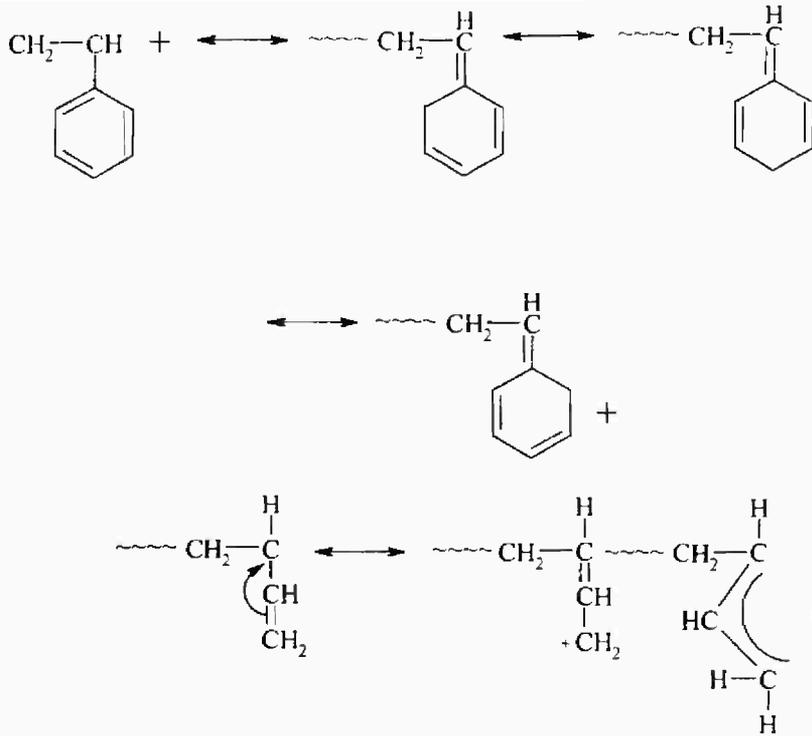
تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة Active centers موجبة (كاتيونية) Cationic أو سالبة (أنيونية) Anionic . وتسمى هذه الأيونات في الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم Carbonium ions وأيونات الكربان Carbonion على التوالي . وتشتمل مرحلة البدء في البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج الكتروني من أو إلى المونومير مكونة بذلك مزدوج أيوني Ion pair ، أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي Growing Ion ويسمى الآخر بالأيون المرافق Ion Counter الذي 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 في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن ، أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الأيونات coupling كما هو الحال في 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 لكاربونيوم الثابت ، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للإلكترونات في موقع ملائم من الجزئية بحيث تقلل من شحنة الأيون الموجب . ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث ، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما يلي :



يلاحظ أن ثبات أيون الكاربونيوم هنا ناتج عن انتشار الشحنة الموجبة Delocalisation على الجزئية وهذا يؤدي إلى زيادة استقرار الكاتيون ، ففي حالة غياب المجاميع المعوضة في المونومير كالاتيلين مثلاً فإن الشحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كربون واحدة ، ولكن وجود مجموعة الكوكسي (OR)-Alkoxy ستؤدي إلى استقرار أيون الكاربونيوم بانتشار الشحنة الموجبة على ذرتي الكربون والأكسجين . ويستقر أيون الكاربونيوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضة أخرى مثل الفينيل (C₆H₅-) والفينيل (CH₂-CH-) ومجاميع الألكيل (-R) كما يلي :



البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتيونية :

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

(1) الأحماض البروتونية Protonic acids

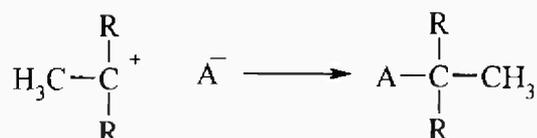
تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزئية الأولفين و يجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالأحماض المعدنية مثلاً . ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون في جزئية الحامض نيوكلوفيل ضعيف Weak Nucleophile ، ويعكس ذلك فإن الأيون السالب المرافق سيؤدي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



مزوج 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 في 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 في بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للجازولين وفي وقود الديزل وكمواد طلائية وأصماغ .

(2) أحماض لويس Lewis acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدا تفاعلات البلمرة الكاتيونية وأهم

هذه البادئات هي :

1- كلوريد الألومنيوم اللامائي (AlCl_3)

2- ثالث فلوريد البورون (BF_3)

3- كلوريد القصدير SnCl_4

4- كلوريد الزنك ZnCl_2

5- بروميد التيليريوم $TiBr_4$

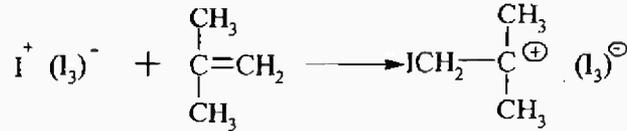
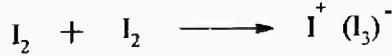
إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونوميرات فى درجات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية المهمة التى تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي Butyl rubber والبولي ايزوبرين Polyisoprene .

3- العوامل المساعدة الأخرى :

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



وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثل اليود (I_2) وأيون النحاسيك Cu^{++} وأيونات الاوكسونيوم Oxonium ion وبعض الإشعاعات ذات الطاقة العالية High energy radiation . إن جزيئات اليود تبدئ تفاعل البلمرة الكاتيونية كما يلي :



حركية البلمرة الكاتيونية :

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 للبلمرة على النحو الآتي :



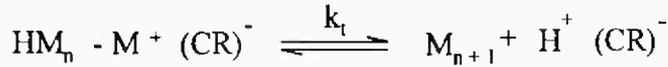
مرحلة البدء :



مرحلة التكاثر :



مرحلة الانتهاء :



يعبر عن سرع التفاعلات للمراحل الثلاث بنفس الطريقة التي ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهي 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 فعالة . وعند الاستقرار Steady state تصبح سرعة تفاعلي البدء والانتهاء متساويتان ، أي أن تركيز الفعالة النامية يبقى ثابتاً أي أنه :

$$R_i' = R_i$$

$$k_t[HM^+(CR)^-] = Kk_i[C][RH][M]$$

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

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

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

أما درجة البلمرة \bar{D}_p فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

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

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتيونية :

إن أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة البلمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي هي : البولي آيزوبرين Polyisoprene ، المعروف باسم مطاط الأيزوبرين والبولي ايزوبيوتين المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتيلي Butyl rubber . تتم بلمرة الأيزوبيوتين isobutene بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم في تفاعل فريدل كرافت مثل كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$. ويعتمد الوزن الجزيئي الناتج للبوليمر في البلمرة الكاتيونية على درجة حرارة البلمرة ، ففي درجات الحرارة العالية تحدث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي منخفض نسبياً . فعند إجراء بلمرة الأيزوبيوتين 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 في درجات

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

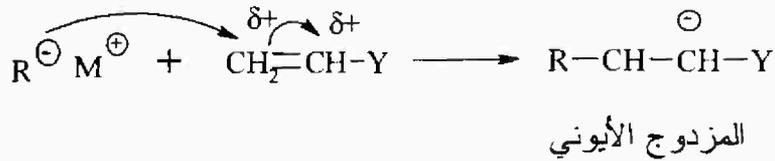
ثانياً : البلمرة الأنيونية : Anionic polymerization

- عندما تكون المراكز الفعالة أنيونات فتسمى البلمرة عندئذ بالبلمرة الأنيونية . وهي تشترك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص منها :
- (1) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني Ion pair في معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً على مدى تقارب جزيئي المزدوج الأيوني من بعضها .
 - (2) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأنيونية تجرى في المحاليل أو في المونومير ذاته (بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتيونية .
 - (3) سرعة التفاعل العالية جداً .

المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية :

يجب أن تكون مونوميرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنيونية تحتوي على مجاميع معوضة وساحبة للإلكترونات في المواقع المناسبة من الجزيئية ، بحيث أنها تقلل من الكثافة الإلكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث Induction وعن طريق الرنين ، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم في تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي أي الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطاب الذي

يحدث في جزئية الفينيل . ومن المجاميع الساحبة للإلكترونات هي مجموعة النيتريل (CN) والكربونيل ($\text{C}=\text{O}$) الموجودة في جزيئات الإنديهيدات أو الكيتونات أو الاسترات أو الأحماض الكربوكسيلية أو الأميدات . ويمكن الجزئية المعوضة كما يلي :



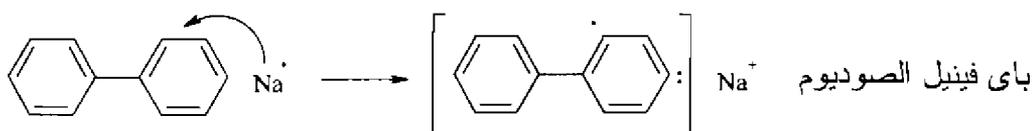
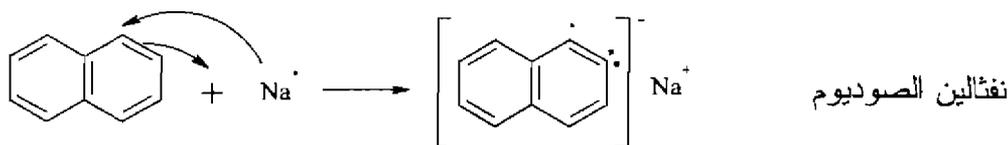
فلو فرضنا أن المونومير هو اكريلونايتريل $\text{CN}-\text{CH}_2 = \text{CH}$ فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يلي :



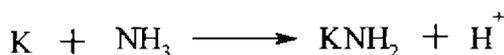
البيادانات المستخدمة في البلمرة الأيونية Anionic Initiators

أولاً : الفلزات القلوية Alkali metals

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم مثلاً . تبدأ البلمرة الأيونية بانتقال الإلكترون من الفلز القلوي إلى المونومير وبوجود بعض المركبات الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفتالين أو الانثراسين أو الباي فينيل Biphenyl وغيرها ، حيث ينتقل الإلكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكوناً الأنيون والجذر الحر في نفس الجزئية Aromatic Free radical anion ، مثل نفتالين الصوديوم Sodium naphthalene وباي فينيل الصوديوم Sodium biphenyl .

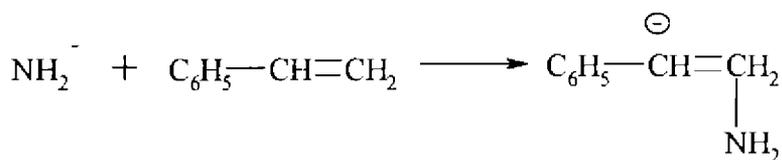


وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كبادئات ولكن بعد إذابتها فى
 الأمونيا المسال ، فالنوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :



أميد البوتاسيوم

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



إن الأيون المتكون أى الكربانيون يقوم بالتكاثف 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 وترأى فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl-
 methyl sodium .

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 القطبية العالية للأمونيا المسال . ولذا فإن سائل الأمونيا يستطيع عزل الأيونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الأيون السالب (الانايون) حرراً للتفاعل مع المونومير . وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثالثة فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل كما يلي:

$$R_i = k_i [H_2N:^-][M] \quad \text{سرعة تفاعل البدء :}$$

وبالتعويض عن قيمة $\overline{NH_2}$ 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 :

$$R_i = k_{ir,S} [M^-][NH_3]$$

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 :

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

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها كما يلي :

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

$$\bar{D}_p = \frac{[M]}{C_s [NH_3]}$$

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

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأيونية :

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

والسيلكون Celcon . ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحل محل العديد من المعادن في الكثير من الاستخدامات الهندسية ولذلك تعرف باسم البلاستيكات الهندسية Engineering plastics. راتنج 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 أي نيوكلوفيلية Nucleophilic مثل الكيلات الفلزات والكوكسيدات 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 التي 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 في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط Activation Energy لمثل هذه التفاعلات الأيونية منخفضة ، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة . وأيضاً فإن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء أي 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 تأثير 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 نقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الأيونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج ، ويعود سبب ذلك إلى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الأيونية ، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات أيونية (Ionpair) ، وهذه المزدوجات الأيونية لا تكون فعالة في البلمرة الأيونية ما لم ينفصلا عن بعضهما . ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب .

(ج) 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- ذاي كلورو إيثنان عند 25°م في الحالتين ، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هي 0.003 و 17 على التوالي . يفسر ذلك على أساس أن الأيون المرافق في الحالة الأولى 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 التي 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 في البلمرة الأنيونية للسنايرين عند 25°م في الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايد روفيوران.

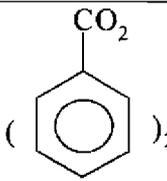
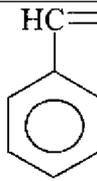
يبدو أن سرعة البلمرة k_p يزداد بازدياد ثابت تفكك المزدوج الأيوني Dissociation constant فإن تذاوب Solvation أيون الليثيوم أسهل بكثير من تذاوب ايون السيزيوم بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تزداد من السيزيوم إلى الليثيوم عندما تكون كاتيونات مرافقة . أى أنه بتعبير آخر تكون سرعة البلمرة في حالة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

تأثير حجم الأيون المرافق على سرعة تفاعل البلمرة الأنيونية للسنايرين في THF عند 25°م

| الأيون المرافق Counterion | ثابت تفكك المزدوج الأيوني $10 \times k$ | 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 عن الأسئلة التالية :

| البادئ | المونومير |
|--|--|
| CO_2  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH} + \text{Fe}^{++}$ $\text{Na} + \text{Naphthalene}$ H_2SO_4 BF_3 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ | $\text{HC}=\text{CH}_2$  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$ $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - n - \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{Cl}$ $\text{CH}_2 = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{O}$ $\text{CF}_2 = \text{O}$ |

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

(ب) بين البادئات أو البادئ المناسب كل مونومير .

(ج) ما هي ظروف البلمرة (درجة الحرارة والمذيب) المناسبة لكل بلمرة .

(د) أكتب معادلات تفاعلات الانتهاء الخاصة بكل بلمرة .

2 : عند بلمرة الايزوبيوتلين كاتيونياً في محلول البنزين باستخدام رابع كلوريد التيتانيوم . والماء كعامل مشارك للبادئ CO-Catalyst ، تحت

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

$$R_p = k[TiCl_4][أيزوبيوتلين][H_2O]^0$$

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 أي ظروف تصبح سرعة البلمرة :

أ : من المرتبة الأولى بالنسبة للماء .

ب : لا تعتمد على $TiCl_4$.

ج : 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 ، عوالم .

ب : ظروف البلمرة من حيث : درجة الحرارة والمذيب .

ج : البادئات .

د : الوزن الجزيئي للبوليمر وانتشاره .

هـ : سرعة البلمرة .

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

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

على سرعة البلمرة وعلى درجة البلمرة ؟ كيف يمكن منع حدوث هذا التجمع ؟

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

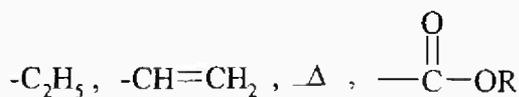
أ : إذا أجرى على المزيج بلمرة من نوع الجذور الحرة . ماذا تتوقع أن يكون الناتج .

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

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

أكتب المعادلات اللازمة في كل حالة مبيناً الأسباب .

7 : المركب $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ مونومير يعتمد في طريقة بلمرته على طبيعة المجموعة المعوضة (X) . وفيما يلي مجاميع مختلفة يمكن أن تعوض مكان (X) . بين قابلية المونومير الجديد على نوعية البلمرة (جذور حرة ، أنيونية ، كاتيونية) عند تعويض (X) بكل مجموعة من المجاميع التالية:



8 : أكتب معادلات وميكانيكية بلمرة أكسيد الأثيلين أنيونياً للحصول على البوليمر الآتي : $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n$