

الفصل التاسع
البلمرة الحلقية
Ring Opening
Polymerization

الفصل التاسع

البلمرة الحلقية

Ring Opening Polymerization

مقدمة :

يتم تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات أحياناً ضمن بوليمرات الإضافة لعدد من الأسباب منها : عدم تكوين نواتج عرضية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الإضافة. وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البوليمرات التكتيفية لوجود مجاميع رابطة (interlinkage group) بين الوحدات التركيبية. ولقد وجد أن قابلية بلمرة هذه المونومرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية.

العوامل المحددة لبلمرة مونومرات البلمرة الحلقية

١) مدى فعالية المجاميع الدالة في الحلقة :

إن فاعلية المجاميع الدالة في المركبات الحلقية لا تختلف كثيراً عن فعاليتها في المركبات العضوية غير الحلقية المناظرة لها إلا أن الشكل الحلقي للجزيئة يؤدي الى بعض الفروق.

٢ العامل الحفاز

إن دور العامل الحفاز أو العامل البادئ لا يختلف كثيراً عن دور العوامل الحفاز والبادئات في تحضير البوليمرات التكتفية أو بوليمرات الإضافة.

٣ تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها :

إن لحجم الحلقة في المونومر تأثير كبير على فعاليتها فبشكل عام تكون المونومرات الحلقية القليلة الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة ويمكن القول أن قابلية المونومرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونومرات الثلاثية الحلقة، يلي ذلك المونومرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من (8 – 11 atoms). أما المونومرات الخماسية والسداسية وحتى السباعي منها إلى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها. والجدول (١) يبين بعض المونومرات الحلقية وبوليمراتها :

جدول (1) : بعض المونومرات الحلقية وبوليمراتها

تركيب البوليمر	التركيب الكيميائي للمونومر	المونومر الحلقى
$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	$\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O})$	اللاكتون
$\left[\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	$\text{HN}-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O})$	اللاكتام
$\left[(\text{CH}_2)_x-\text{O} \right]_n$	$(\text{CH}_2)_x-\text{O}$	الإيثر الحلقى
$\left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_n$	$\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_x-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$	الأحماض اللامائية الحلقية

ومن المعروف أن الأوليفينات الحلقية لا تتبلر عن طريق الرابطة الفينيلية بسبب الإعاقة الفراغية المحيطة بها، ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الألكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلمرة بطريقتين هما :

(1) عن طريق الإضافة إلى الرابطة المزدوجة أي انفتاح الرابطة المزدوجة.

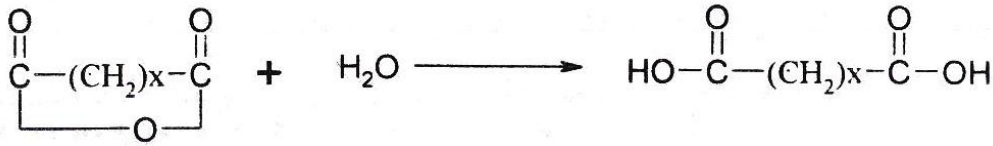
(2) عن طريق انفتاح الحلقة (ring opening polymerization) إن القوة الدافعة للبلمرة في هذه المونومرات هي لا شك تأتي بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جداً. وينشأ عدم الاستقرار في الحلقات عن وجود الحلقات

الصغيرة التي تسبب حيوداً في قيمة زوايا الكربون – الكربون – الكربون عن مقدارها الطبيعي والبالغ (105.5) .

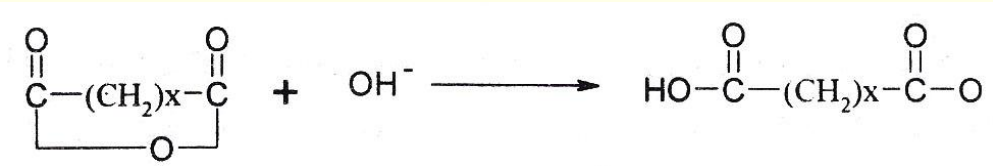
ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونومرات

Mechanism of Ring Opening Polymerization

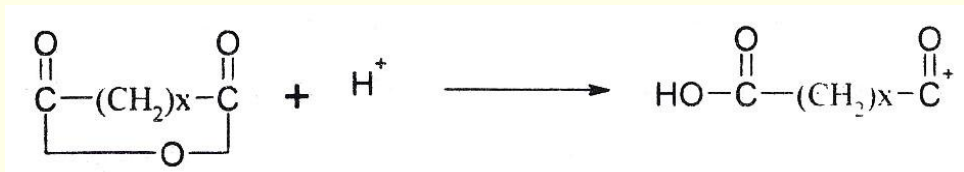
يمكن بلمرة المونومرات الحلقية باستعمال البادئات الأيونية (ionic initiators) أو الجزيئية (molecular initiator)، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركباً أيونياً أو جزيئياً متعادلاً وهذا يكون مركزاً فعالاً قاراً على إضافة المزيد من المونومرات الحلقية كما يلي :



المركز الفعال الجزيئي



مركز فعال أنيوني



مركز فعال كاتيوني

ومن العوامل الأيونية الكثيرة الإستعمال في بلمرة المونومرات الحلقية هي : الصوديوم، (OR^-) ، (OH^-) ، (H^+) ، (BF_3) والماء.

ولقد وجد إن البادئات الأيونية أكثر فعالية من البادئات الجزيئية وعليه يقتصر استعمال الأخيرة في بلمرة المونومرات الحلقية الفعالة جداً. وإن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية للمركبات الحلقية هي نفس العوامل في البلمرة الأيونية لمونومرات الفينيل كتأثير المذيب والأيون المرافق ودرجة الحرارة. وهناك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونومرات الحلقية وبين ميكانيكيتي البلمرة ذات النمو المتسلسل (chain growth) والبلمرة ذات النمو (التدريجي) (step growth)

- **فتشبه الأولى** من حيث أن إضافة المونومر تجري على المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء وأن البلمرة تتضمن على المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل.
- أما تشابه ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكتيفية فيمكن في اعتماد الوزن الجزيئي للبوليمر على زمن البلمرة في معظم حالات بلمرة المونومرات الحلقية أي أن الوزن الجزيئي للبوليمرات يزداد تدريجياً وببطء خلال عملية البلمرة.

بلمرة الإيثرات الحلقية

Polymerization of Cyclic Ethers

إن الرابطة الإيثرية تعتبر من الإرتباطات القوية، ولذا تعتبر هذه المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونيين غير مشتركة في تكوين الروابط.

- وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية، على المونومرات الثلاثية الحلقة والرابعة الحلقة.
- أما الإيثرات الخماسية الحلقة فلا تبلمر بسهولة
- وإذا كانت الإيثرات الخماسية الحلقة معوضة، لا تبلمر إطلاقاً

مثال ذلك :

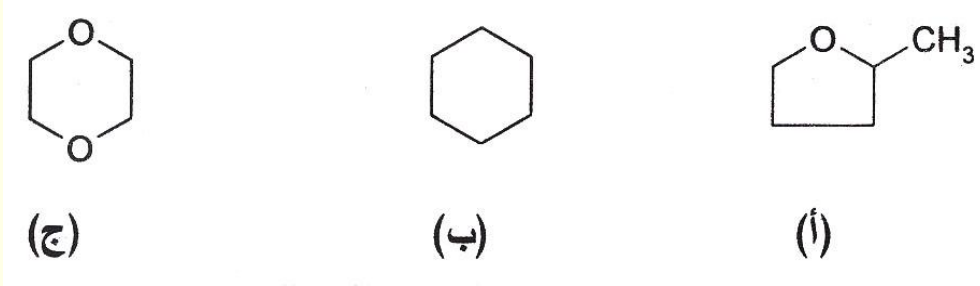
٢- ميثيل - تترا - هايدروفيوران (المركب أ).

ويرجع السبب إلى أن المجموعة المعوضة تساهم في ثبات واستقرار التراكيب الحلقية وبذلك تقل فعاليتها في البلمرة الحلقية.

- المركبات الإيثرية السداسية الحلقة لا تتبلمر أيضاً

مثل :

تتراهيدروبايران (tetrahydropyran) (المركب ب)
و ١ ، ٤ - داايوكسان (1, 4 - dioxane) (المركب ج).



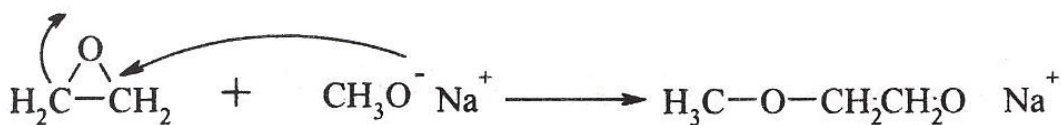
البلمرة الأنيونية للإثيرات الحلقية

Anionic Polymerization of Cyclic Ethers

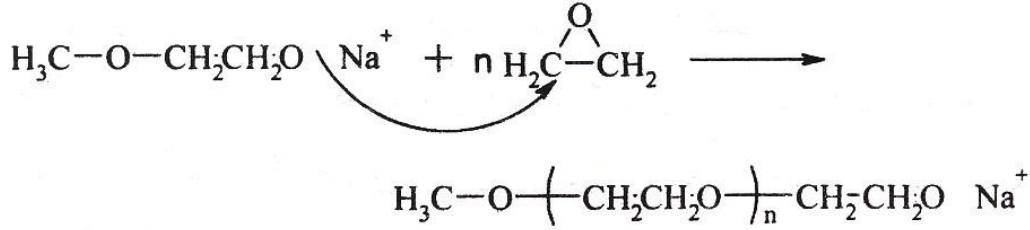
إن بلمرة الإثيرات الحلقية مهمة جداً من الناحية الصناعية، وأكثرها أهمية هي بلمرة :

- أكسيد الإيثيلين (ethylene oxide)
- وبلمرة (أكسيد البروبيلين (propylene - oxide))،
- اللذان يتبلمران أنيونياً باستخدام بادئات مثل :
- الهيدروكسيدات
- والألكوكسيدات
- وبعض أكسيد الفلزات
- وبعض المركبات العضوية المعدنية
- وبعض القواعد الأخرى
- ويمكن توضيح خطوات بلمرة أكسيد الإيثيلين باستخدام ميثوكسيد الصوديوم ($\text{Na}^+ \text{OCH}_3^-$) كعامل مساعد كما يلي :

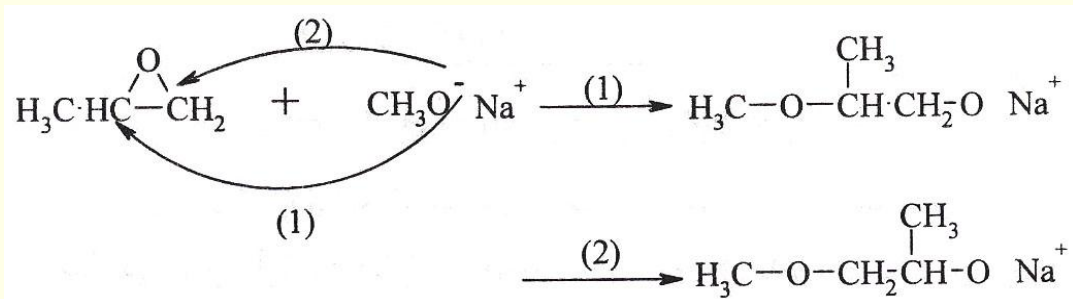
مرحلة البدء :



مرحلة التكاثر :



أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة في حالة استخدام مذيب بروتوني (aprotic solvent) وعند غياب العوامل المنهية للسلسلة النامية (terminating agents) ولهذا السبب تعد البلمرة الأنيونية للإيبوكسيدات هي من نوع البلمرة الأنيونية الحية (living anionic polymerization). وعند بلمرة الإيبوكسيدات غير المتناظرة (unsymmetrical) تفتح الحلقة باتجاهين مثل ما يحدث في حالة استخدام أكسيد البروبيلين كما يلي :



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

- وعند بلمرة الإيبوكسيدات باستخدام ميثوكسيد الصوديوم كعامل مساعد فإن الوزن الجزيئي للبوليمر يزداد تدريجياً مع زمن البلمرة، أي له سمات البلمرة التكتيفية
- ولكن الحالة السابقة ليست صفة عامة فعند بلمرة أكسيد الإيثيلين مثلاً وباستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) كعامل مساعد يبقى الوزن الجزيئي للبوليمر ثابتاً خلال البلمرة، أي 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 الجزيئي العالي في وقت قصير نسبياً.

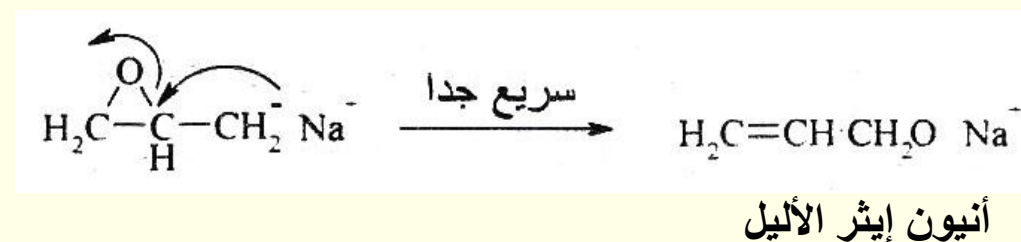
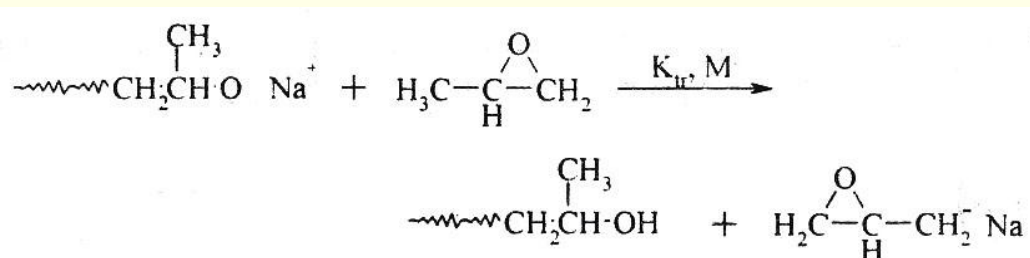
حساب درجة البلمرة عند زمن (t)

عندما يعتمد الوزن الجزيئي على زمن البلمرة، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين (t) وذلك بتعيين نسبة المونومر للتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة الآتية :

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

تركيز المونومر الأولي - تركيز المونومر المتبقي بعد مرور مدة من الزمن (t)
تركيز العامل المساعد الأولي

يكون عادة البوليمر الناتج من بلمرة الإيبوكسيدات منخفض في الوزن الجزيئي نسبياً أي أقل من (5000)، ونادراً ما يبلغ الوزن الجزيئي للبوليمر (10,000). وسبب ذلك قلة فعالية حلقة الإيبوكسيد تجاه المركز الفعال الأنيوني وحدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومر وخاصة إذا كان المونومر أكسيد الإيثيلين المعوض مثل أكسيد البروبيلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية أخذ بروتون من مجموعة الألكيل المرتبطة بحلقة الإيبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الإيبوكسيد وتكوين الإيثر الإليلي كما يلي :



ولقد وجد أن لهذه البولي إيثرات ذات الوزن الجزيئي المنخفض استخدامات عدة مثل صناعة البولي يوريثان.

البلمرة الكاتيونية للإثيرات الحلقية Cationic Polymerization of Cyclic Ethers

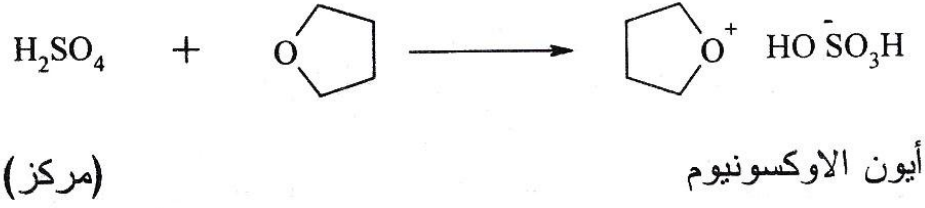
يمكن بلمرة الإيبوكسيدات كاتيونياً باستخدام عدد من العوامل المساعدة، وتجرى عملية البلمرة من خلال تكوين أيون الأوكسونيوم (oxonium ion) الذي يكون بمثابة المركز الفعال وتوليد أيون الأوكسونيوم يستخدم عدد من العوامل المساعدة .

العوامل المساعدة لتوليد أيون الأوكسونيوم

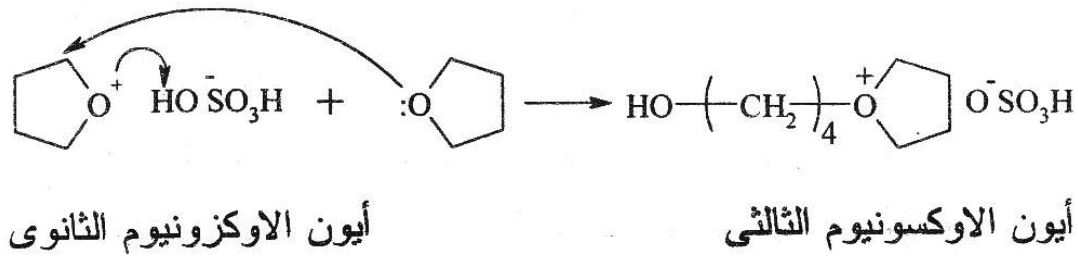
١) الأحماض البروتونية Protonic Acids

وتشمل الأحماض البروتونية القوية جداً مثل حامض الكبريتيك المركز، وثلاثي فلورو حامض الخليك (trifluoroacetic acid). ويمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين أيون الأوكسونيوم في بلمرة الفيوران المهدرج كما يأتي :

تفاعل الحامض البروتوني مع الإيثر الحلقي الفيوران المهدرج ويتكون أيون الأوكسونيوم الثانوي (secondary oxonium ion) :

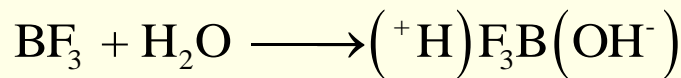


ثم يرتبط أيون الأوكسونيوم الثانوي مع جزيئة أخرى من الإيثر الحلقية لتكوين أيون الأوكسونيوم الثالثي (tertiary oxonium ion) وهذا مركز فعال قادر على إضافة مونومرات الإيثر الحلقية إلى السلسلة البوليمرية النامية.

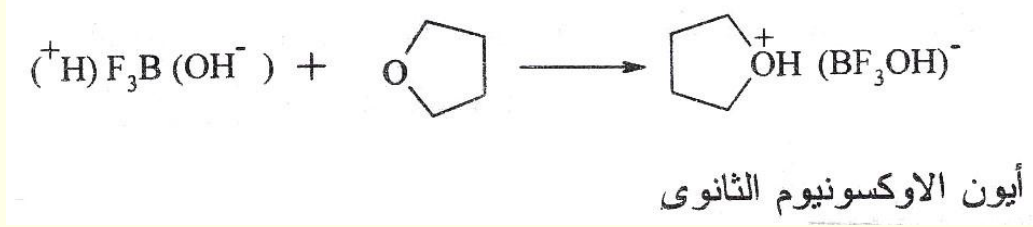


٢) أحماض لويس Lewis Acids

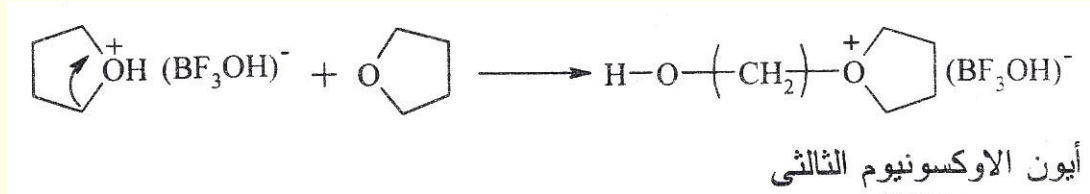
يمكن بلمرة الإيثرات الحلقية كاتيونياً باستخدام أحماض لويس مثل : BF_3 ، SnCl_4 وبوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتي :



ثم يرتبط المركب المعقد الناتج مع المونومر لتكوين أيون الأوكسونيوم الثانوي :



وأخيراً يرتبط بجزئية أخرى من المونومر لتكوين أيون الأوكسونيوم الثالثي :



٣ المركبات العضوية الفلزية Organometallic Compounds

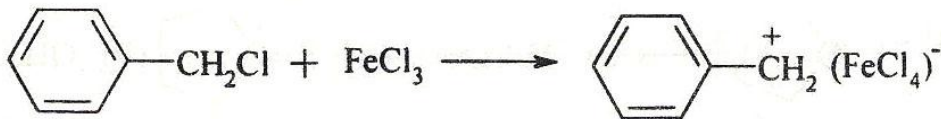
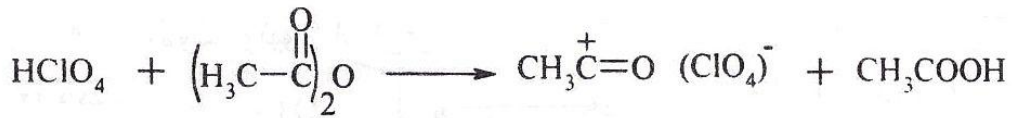
لقد استخدمت أعداداً من المركبات العضوية الفلزية لبلمرة الإيثرات الحلقية كاتيونياً أهمها ثنائي إيثيل الخارصين $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ وثلاثي إيثيل الألومينيوم $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيون الأوكسونيوم

الثالثي، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناسقية. وحسب الميكانيكية الأخيرة (التناسقية) تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية ومن النواتج الوسطية التي يعتقد تكونها هي :

$$(C_2H_5)_2-Al-O-Al-(C_2H_5)_2, \quad C_2H_5-Zn-O-Zn-C_2H_5$$

٤) أيون الكربونيوم Carbonium Ions

تستخدم أيونات الكربونيوم في بدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية للإثيرات الحلقية. وتشبه هذه إلى حد كبير الأحماض البروتونية مع استبدال البروتون (H^+) بأيون الكربونيوم (R^+). وفيما يلي بعض التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين أيونات الكاربونيوم :



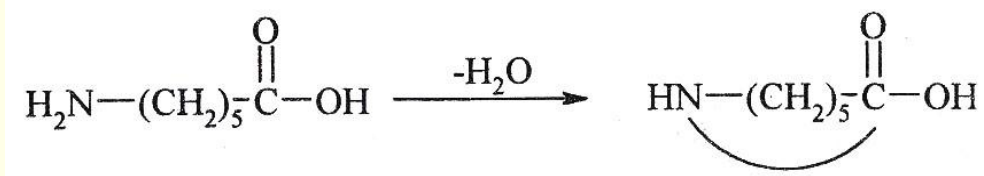
بلمرة الأميدات الحلقية**Polymerization of Cyclic Amides**

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالفواعد، والعوامل المساعد الكاتيونية و جزيئات الماء.

والأميدات الحلقية المعروفة أيضاً باللاكتام (lactam) تحضر

إما

- بسحب جزيئية ماء من الأحماض الأمينية
- أو بتكاثف جزيئين من الأحماض الأمينية وفقد جزيئين من الماء وتكوين مركب حلقي يحتوي على دالتين للأمايد كما يلي :



يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية.

وتسمى :

- الأميدات الرباعية الحلقة - بيتا - بروبيو - لاكتام (beta propiolactam).

-
- الأميدات الخماسية الحلقية جاما – بيوتيرو لاكتام
(gamma-butyrolactam).
 - الأميدات السادسة الحلقية دلتا-فاليرولاكتام
(delta-valerolactam).
 - السباعية الحلقية ٦- هيكسكابرولاكتام
6-hexa-caprolactam

البلمرة الأنيونية للأميدات

Anionic Polymerization of Cyclic Amides

يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام بادئات أنيونية مثل القواعد القوية :

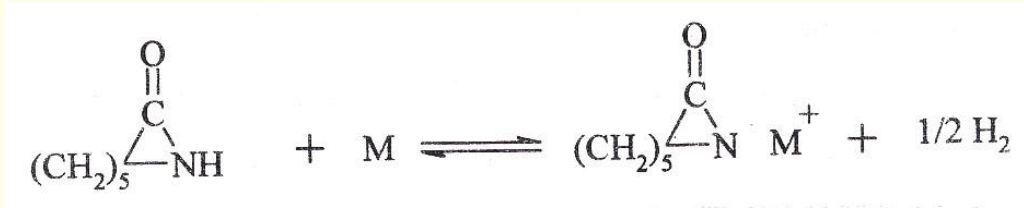
١- الفلزات القلوية

٢- هيدريدات الفلزات

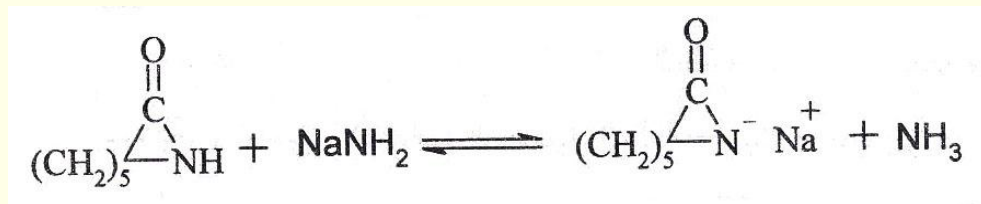
٣- أميدات الفلزات

٤- المركبات العضوية المعدنية

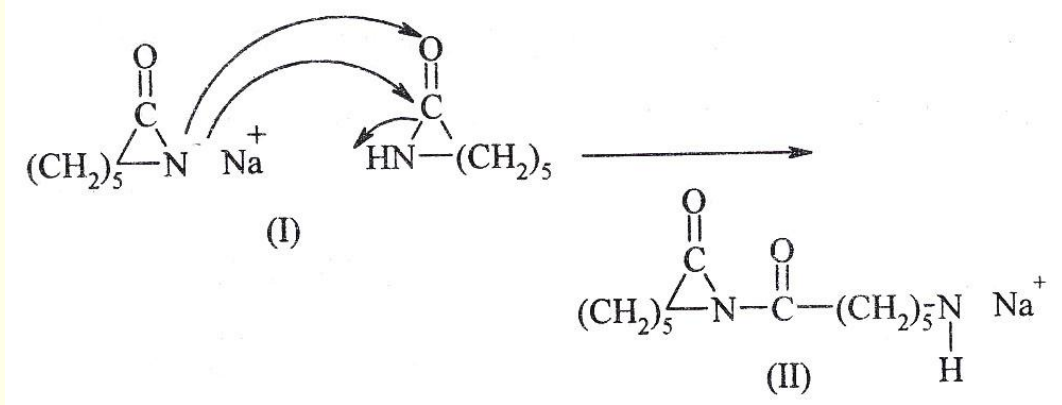
وتتضمن مرحلة البدء تكوين الأنيون من اللاكتام، ومثال ذلك بلمرة الكابرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :



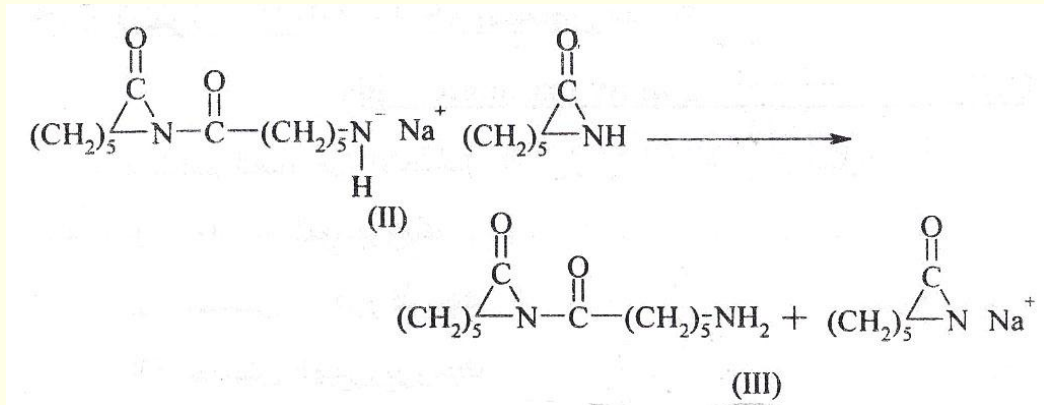
حيث M يمثل الفلز وعند استخدام مركبات الفلزات كأמיד الصوديوم :



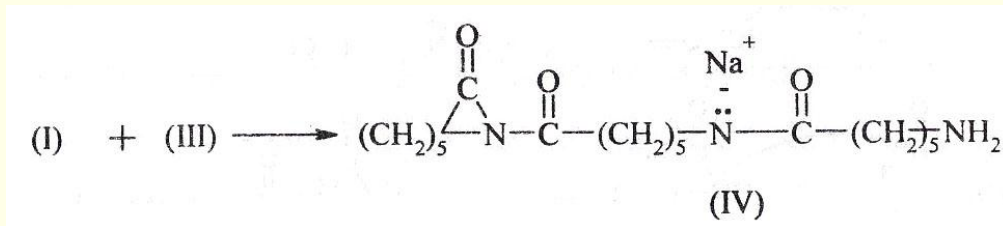
ولقد وجد أن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد، كالهيدروكسيدات والألكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الأنيون المتولد في المحلول، وهذا يؤثر على حالة الإتزان ولكن عند استخدام الأميدات فإن الأمونيا الناتجة يمكن إزالتها من التفاعل بسهولة، وبذلك يختل الإتزان ويتجه التفاعل إلى اليمين، ثم يتفاعل أيون اللاكتام (1) مع جزيئة أخرى من المونومر :



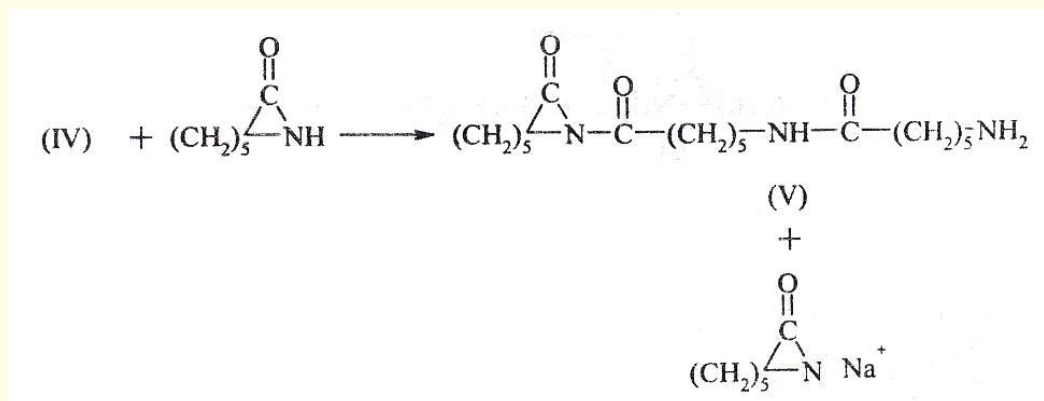
إن أيون الأمين الأولي الناتج في المعادلة السابقة (II) يختلف عن أيون الكابرو لاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعده مجموعة الكاربونيل عنه، لذلك يكون فعالاً جداً، وبإمكانه تجريد بروتون من المونومر بسرعة :



يعد المركب (III) بمثابة المركز الفعال لهذا النوع من البلمرة، ولقد أمكن عملياً عزل هذا المركب وتشخيصه، ثم يجرى التفاعل بين المركب (III) أنيون الكابرو لاكتام (I) :



يجرد الأنيون (IV) بروتون من جزيئه أخرى من المونومر الحلقي وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :



البلمرة الكاتيونية للأميدات الحلقية

تتبلر الأميدات الحلقية كاتيونياً باستخدام بعض العوامل المساعدة وأهمها ما يأتي :

١) البلمرة الكاتيونية بواسطة الأحماض البروتونية Cationic Polymerization by Protonic Acids

تستخدم العديد من الأحماض البروتونية لهذا الغرض مثل :

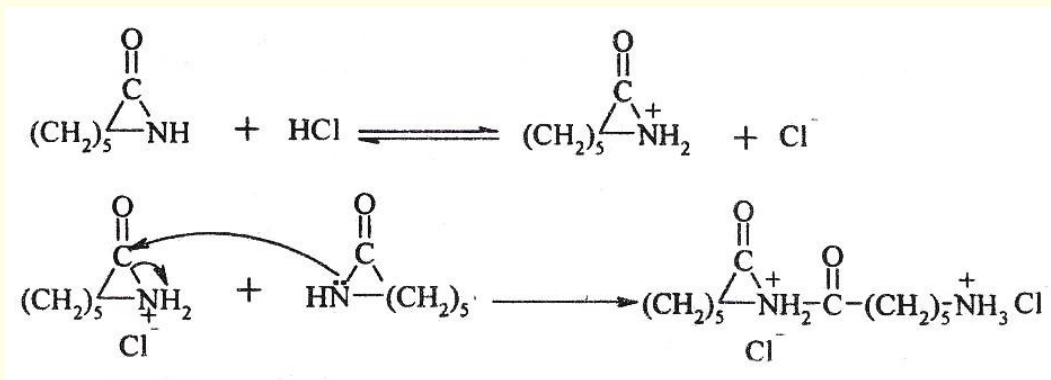
(١) حامض الفوسفوريك

(٢) حامض الهيدروكلوريك

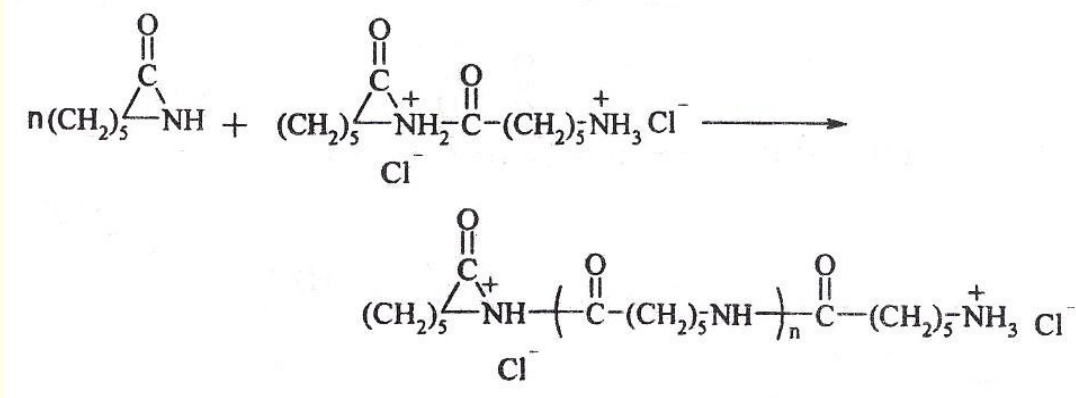
(٣) حامض الهيدروبروميك

(٤) بعض الأحماض الكربوكسيلية

وتتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة كما يلي :



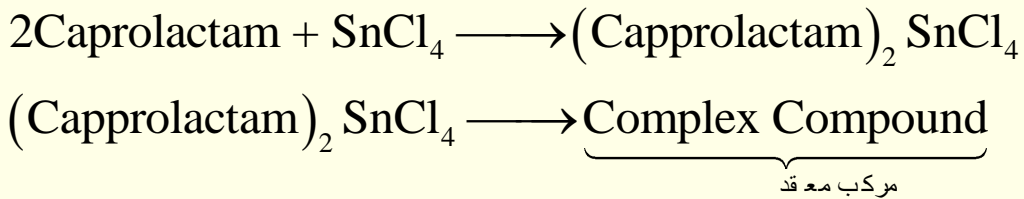
أما مرحلة التكاثر فتتم بالشكل الآتي :



تعتمد كفاءة الحامض كبادئ في هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته (acidity)، لأن كلاً من مرحلة البدء والتكاثر تتضمن هجوم نيوكليوفيلي (nucleophilic) من ذرة نيتروجين المونومر على مجموعة الكاربونيل في اللاكتام.

٢) البلمرة الكاتيونية باستخدام أحماض لويس

لقد استخدمت بعض أحماض لويس (Lewis Acid) في بلمرة اللاكتام، وأهمها استعمالاً هو كلوريد القصدير (SnCl_4)، حيث ترتبط جريئتان من المونومر مع كلوريد القصدير.

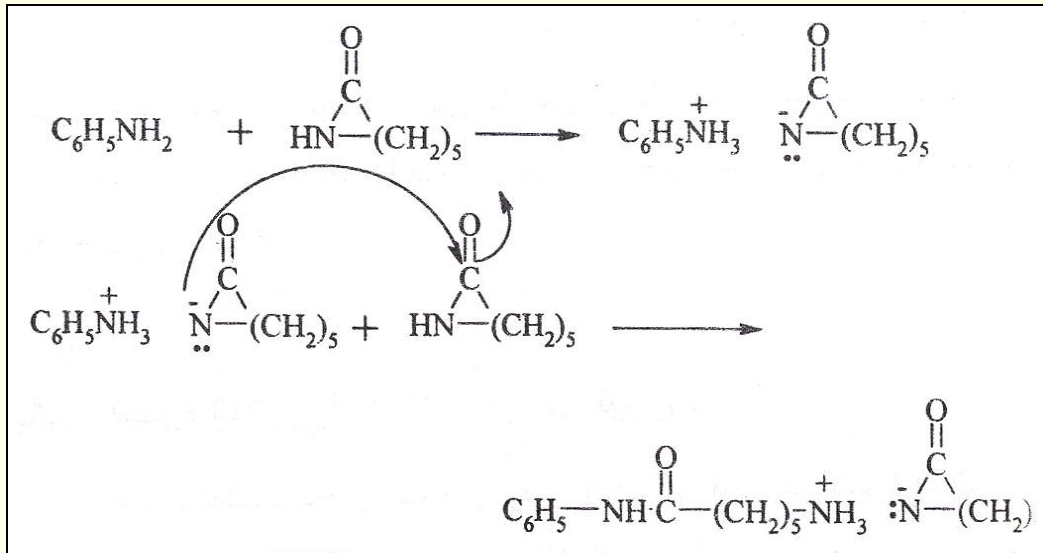


وتم التعرف على المركب المعقد الناتج بواسطة تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء (Infrared) ووجد أنه يفقد جزيئة كلوريد الهيدروجين وتكوين مركب معقد آخر يسلك كمرکز فعال في هذا النوع من البلمرة.

٣ البلمرة الكاتيونية للاكتام بواسطة الأمينات

Cationic Polymerization of Lactams by Amines

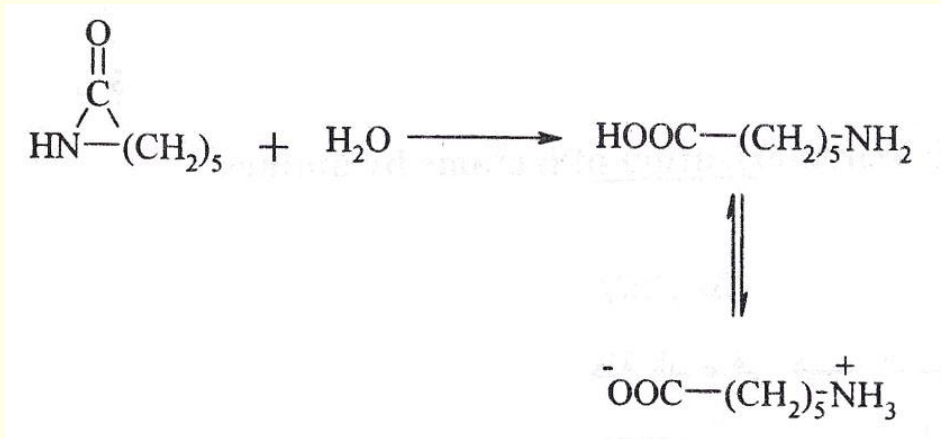
تستخدم بعض الأمينات لبلمرة الكابرو لاكتام مثل الأنيلين (aniline) أو أمين البنزيل (benzyl amine)، وتتضمن مرحلة البدء في هذا النوع من البلمرة الكاتيونية تكوين ملح الأمونيوم (ammonium salt) من جراء تفاعل الأمين مع اللاكتام كما يلي:



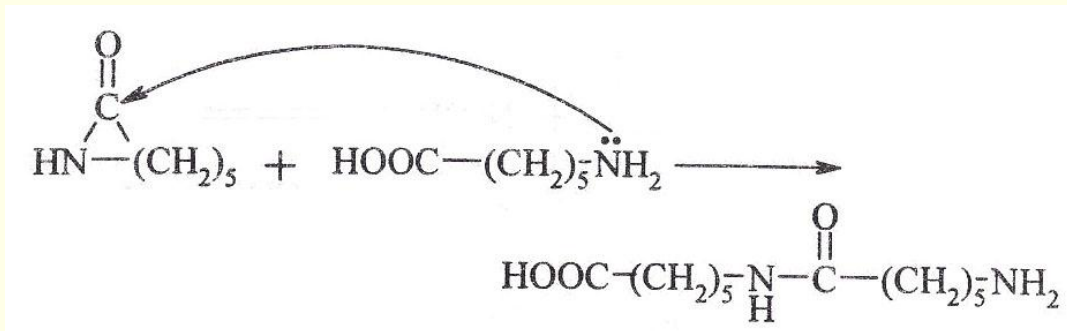
وهكذا يتوالى إضافة المونومرات الى السلسلة النامية.

بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام الماء كحافز**Polymerization of Cyclic Amide by Water Analysis**

إن بلمرة الكابرو ولاكتام باستخدام الماء كحافز من الطرق الصناعية الهامة ويتضمن التفاعل التحلل المائي (hydrolysis) للاكتام وتكوين الحامض الأميني :



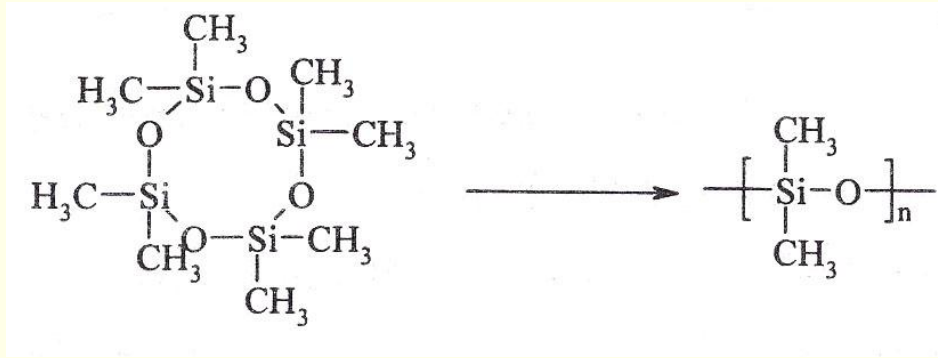
ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الأميني مع الكابرو ولاكتام :



وهكذا يتوالى إضافة المونومر إلى الحامض الأميني الذي يكون بمثابة مركز فعال.

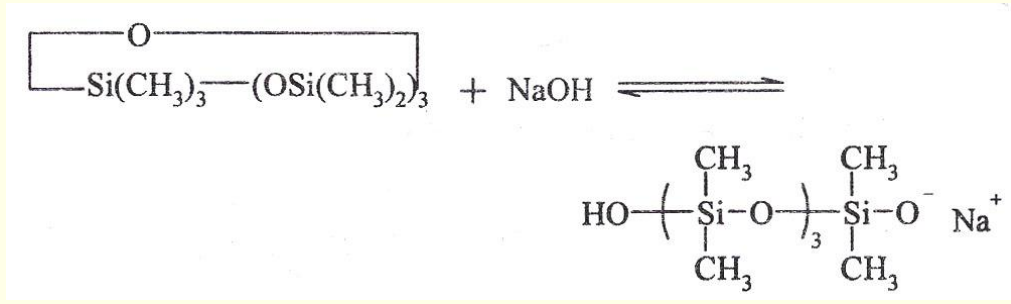
بلمرة السايلوكسانات الحلقية Polymerization of Cyclosiloxanes

وتحضر من السايلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الأنيونية أو الكاتيونية ولعل أهم من هذه المونميرات الحلقية تجارياً هو أوكتا ميثيل سايكلوتترا سايلوكسان (octamethylcyclotetrasiloxane)

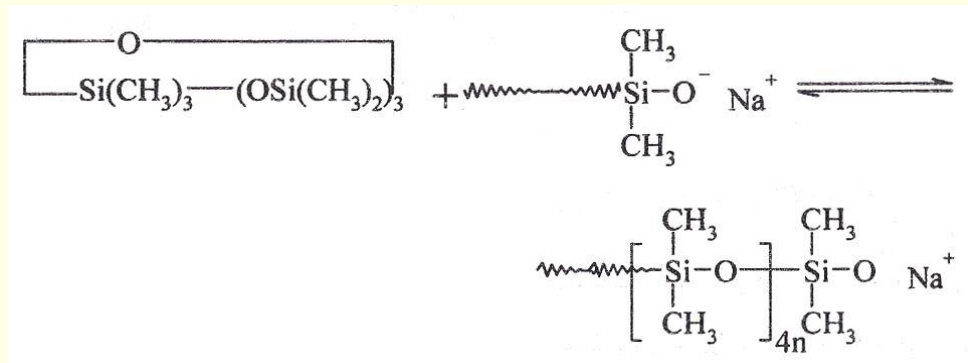


أ) البلمرة الأنيونية للسايلوكسانات الحلقية Anionic Polymerization of Cyclic Siloxanes

يمكن بلمرة السايلوكسانات الحلقية أنيونياً باستخدام عدد من العوامل الحفازة مثل أكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيداتها وبعض المركبات الأخرى مثل $(\text{CH}_3)_2\text{SiOK}$ أو القواعد. وتتضمن مرحلة البدء التفاعل كما يلي :



أما مرحلة التكاثر فتكون كما يلي :

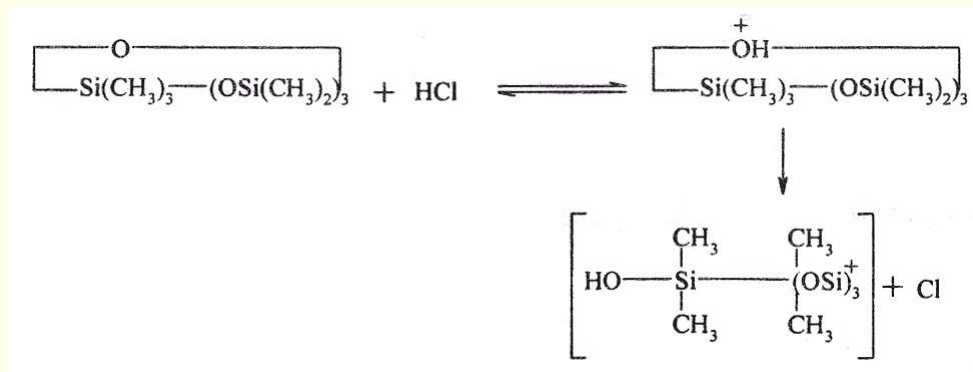


وكلا التفاعلين هما من التفاعلات الباعثة عن النواة (neocleophilic).

ب) البلمرة الكاتيونية للسايلوكونات الحلقية

Cationic Polymerization of Cyclic Siloxanes

تجري البلمرة الكاتيونية للسايلوكونات الحلقية عادة باستخدام الأحماض البروتونية (protonic acids) أحماض لويس كعوامل حفازة وتجري مرحلة البدء والتكاثر كما يلي :



مرحلة التكاثر:

