



مقدمة في علم البوليمرات

➤ Some definition

Monomer

Oligomers

Polymers

➤ Classification of macromolecules

➤ Stereochemistry of polymer

➤ Addition polymerization

❖ Mechanism and kinetic of addition polymerization

❖ Initiator

1- Azo initiator

2- Peroxy initiator

3- Redox initiator

❖ Inhibition of radical polymerization



➤ **Polymerization techniques**

1-Bulk polymerization

2-Solution polymerization

3- Heterogeneous polymerization

4- Suspension polymerization

5-Emulsion polymerization

➤ **Ionic polymerization**

1-Cationic polymerization

2- Anionic polymerization

➤ **Coordination polymerization**

➤ **Condensation polymerization**

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة في علم البوليمرات

نبذة تاريخية

استخدامات البوليمرات القديمة في الصناعة

تعريف هامة

القوى الجزيئية في البوليمرات

تسمية البوليمرات

العوامل التي تتوقف عليها صفات البوليمرات

تصنيف البوليمرات

تفاعلات تكوين البوليمرات

الكيمياء الفراغية للبوليمرات

نبذة تاريخية

يعتبر علم البوليمرات احد العلوم الكيميائية الحديثة حيث عرف تركيبها بالتحديد بعد عام ١٩٢٠ .

- استخدم الانسان القديم البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون, في صناعة الملابس والطعام

والاصماغالخ.

-في القرن الثامن عشر صنف البوليمرات ضمن الغرويات كحالة مستقلة من حالات المادة.

-في عام ١٨٨٠ تم تعيين الوزن الجزيئي لبعض البوليمرات مثل النشأ والمطاط الطبيعي وساد

الاعتقاد بوجود الجزيئات الكبيرة لكن بعض العلماء لم يتقبل هذا الاعتقاد.

- تم تحضير عدد من البوليمرات مثل البولي ستايرين وبولي جلايكول الايثلين ونالت فرضية

الجزيئات الكبيرة تأييد الكثير من العلماء .

-في عام ١٩٢٩ قام العالم الأمريكي كاروثرز بتحضير النايلون الشهير المعروف باسم نايلون ٦٦ .

استخدامات البوليمرات القديمة في الصناعة

المطاط الطبيعي

استخدم في صناعة قطع המחاة وتم عمل فلكنة المطاط (زيادة قساوة المطاط) مما ادي الى انتشار العديد من الصناعات المتعلقة بذلك.

نترات السليلوز

استخدم في صناعة المتفجرات (قطن البارود) والحرير الصناعي والزجاج .

السليلوز المرسب

استخدم في صناعة الحرير الصناعي (حرير الكوبرامونيوم).

الفينول فورمالدهيد

يعتبر من اقدم البوليمرات المصنعة من مصادر غير طبيعية وعرف باسم الباكليت واستخدم في صناعة أجهزة التلفزيون القديمة.

جدول يوضح بعض البوليمرات القديمة وتاريخ انتاجها

البوليمر	تاريخ الإنتاج
مطاط طبيعي (وفلكنة المطاط)	1777 – 1838
نترات السليلوز - سليولويد (باغة)	1838 – 1868
نترات السليلوز - سليولويد (باغة) (استخدامه في زجاج الأمان واللاكيهات)	1920
أسيئات السليلوز	1856 – 1914
فينول فورمالدهيد (باكليت)	1907
بولي ستيرين	1922 – 1937
بولي فينيل كلوريد	1927 – 1942
بولي أميد (نايلون 66)	1929 – 1938
يوريا فورمالدهيد	1929
بولي أكريلات (ميثيل ميثا أكريلات)	1931
بولي فينيل أسيئات وبولي فينيل الكحول	1936
بولي يوريثان	1937
بولي إيثيلين منخفض الكثافة	1939 – 1954
ميلامين فورمالدهيد	1939
بولي أستر	1941
راتنجات الإيبوكسي	1947
بولي كربونات	1957
بولي إيثيلين خطي (عالي الكثافة)	1957

تعريف هامة

١- البوليمر polymer

ان كلمة بوليمر عبارة عن كلمة لاتينية تتكون من مقطعين :

بولي (Poly) ويعني متعدد ومير (Mer) ويعني جزء , أي انها مركبات

عديدة الاجزاء وهى تسمى في بعض الاحيان بالجزئ العملاق.

ان جزيئة البوليمر عبارة عن جزيئة كبيرة تتكون من جزيئات صغيرة

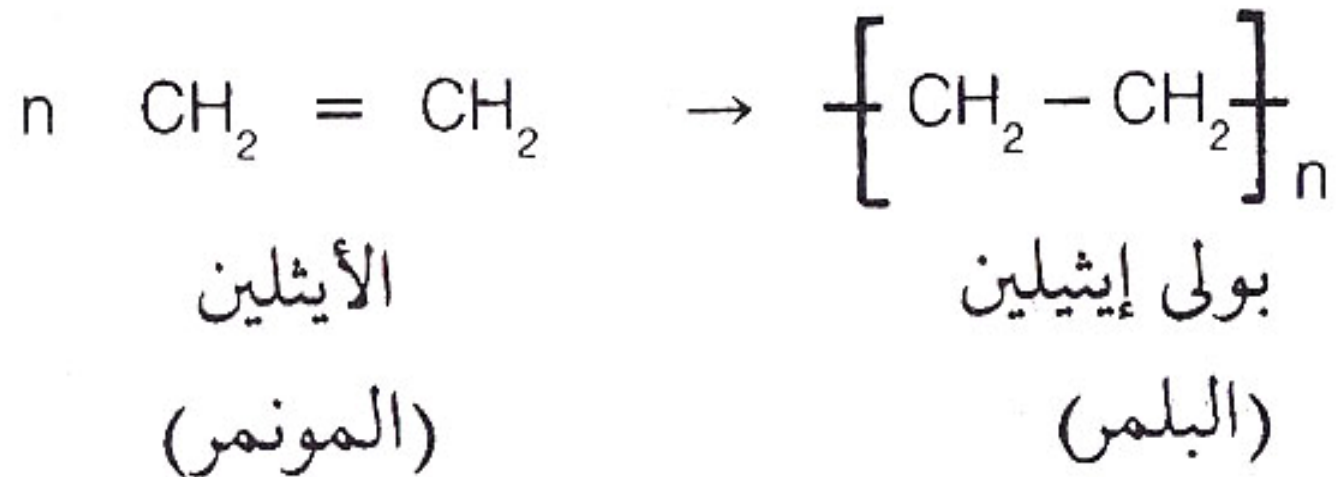
مرتبطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية.

٢- المونيمر Monomer

جزيئات بسيطة تبنى منها جزيئة البوليمر (احادي الجزيئة).

٣- عملية البلمرة (polymerization)

عمليات اتحاد جزيئات المونيمر لتكوين جزيئة البوليمر



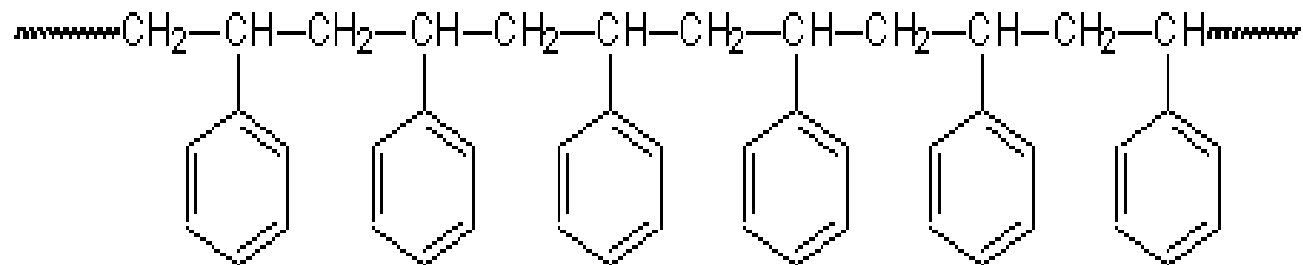
٤- الوحدة التركيبية المتكررة Structural repeating Unit

تتكون سلسلة البوليمرات من وحدات متكررة (توضع بين قوسين) قد تكون مكافئة لجزيئة المونيمر او تنقصها ذرة او ذرتين.

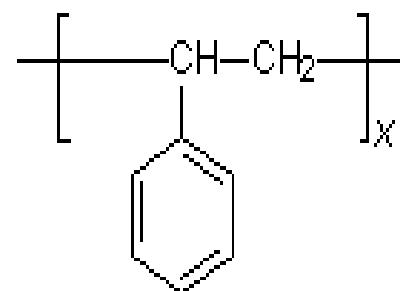
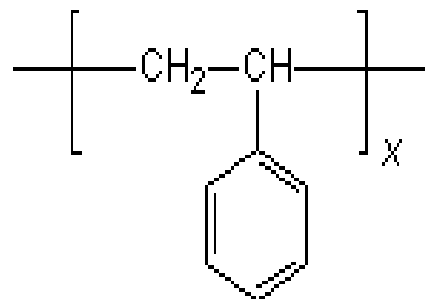
٥- درجة البلمرة (Degree of Polymerization)

يرمز لها بالرمز **(DP)** وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية في سلسلة البوليمر (n) , كلما ازدادت قيمتها دل ذلك على كبر الوزن الجزيئي للبوليمر.

الوزن الجزيئي للبوليمر $D_p \times$ الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة



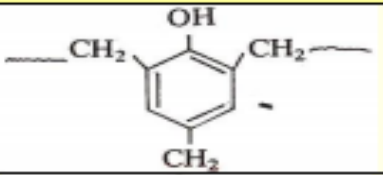
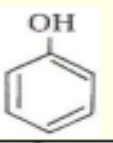
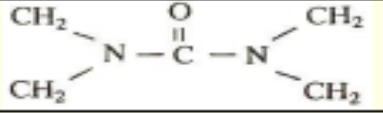
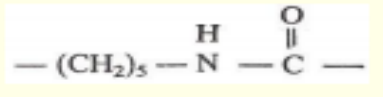
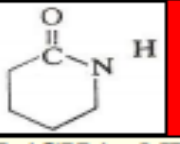
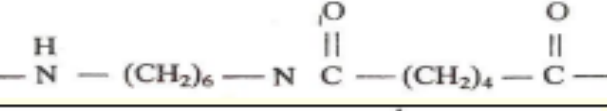
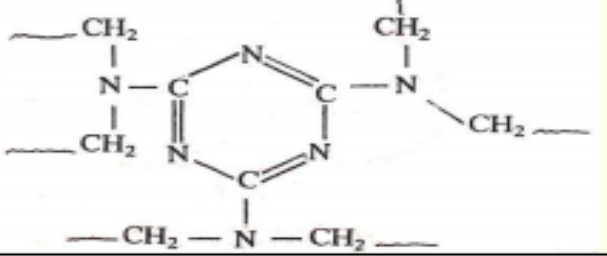
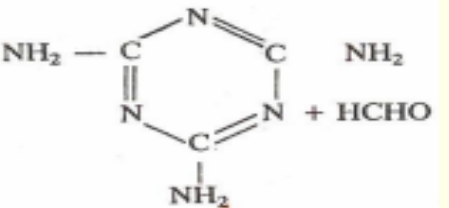
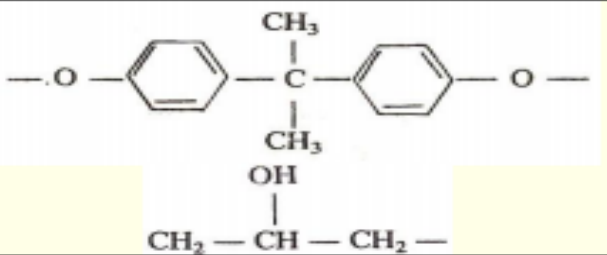
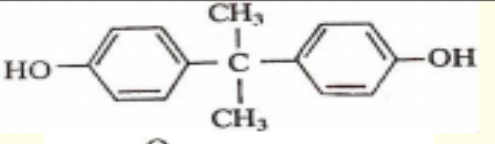
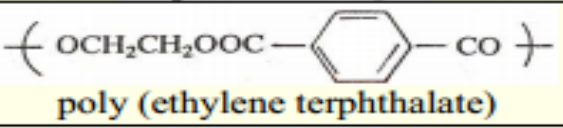
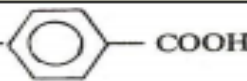
polystyrene



جدول يوضح بعض بوليمرات الإضافة والمونيمرات المكونة لها

بوليمرات الإضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
بولي إيثيلين	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
بولي بروبيلين	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} -$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$
بولي (كلوريد الفينيل)	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} -$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
بولي (كلوريد الفينيلدين)	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} -$	$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$
بولي ستيرين	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}} -$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$
بولي بيوتاديين	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
بولي أيزوبوتيلين	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} -$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$
بولي أيزوبرين	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_2 -$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$

جدول يوضح بعض بوليمرات التكثيف والمونيمرات المكونة لها

بوليمرات التكثيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
راتنجات الفينول فورمالدهيد		$\text{HCHO} + $ 
راتنجات اليوريا فورمالدهيد		$\text{HCHO} + \text{NH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$
نايلون - 6		
نايلون - 66		$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
راتنجات الميلامين فورمالدهيد		 + HCHO
راتنجات الإيبوكسي		 + $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$
بولي (تيرفثالات الإيثيلين)	 poly (ethylene terphthalate)	$\text{HOCO} - $  $- \text{COOH}$ $\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

القوى الجزيئية في البوليمرات

إن للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الانصهار ودرجة الانتقال الزجاجي واللزوجة والذوبان والثبات الحراري والتبلور وغيرها. يوجد نوعان من الارتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمر

النوع الأول:

الأواصر المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليميرية مع بعضها وتمثل الروابط التساهمية الغالبة المطلقة في معظم البوليمرات.

النوع الثاني :

يطلق عليها القوى الثانوية وتكون عادة بين السلاسل البوليميرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة ومن أمثلتها قوى فان دير فالز (قوى الاستقطاب , قوى الحث , قوى الانتشار , الأواصر الهيدروجينية).

تسمية البوليمرات

- أولاً : التسمية المبنية على مصادر البوليمرات

تعتبر من أبسط الطرق وأكثرها استعمالاً حيث يهمل ذكر المجاميع الطرفية أو درجة التشابك حيث يضاف مقطع بولي قبل الاسم العلمي للمونيمر مثل (بولي إيثيلين , بولي ستايرين , بولي بيوتادين) .

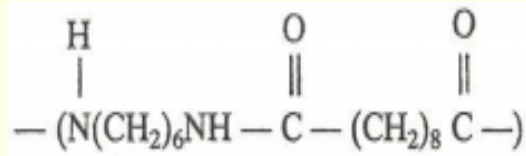
- ثانياً : التسميات المبنية على أساس تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر

تمكننا هذه الطريقة من تسمية البوليمرات المشتقة من مونيمرين أو أكثر حيث توضع كلمة بولي قبل قوس يحتوي اسم الوحدة التركيبية للبوليمر .

مثال توضيحي

البوليمر المحضر من :

هكسا ميثيلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine)
وحامض السباسيك (sebacic acid) يسمى إلى الوحدة
التركيبية التي هي أميد والتي لها التركيب التالي :

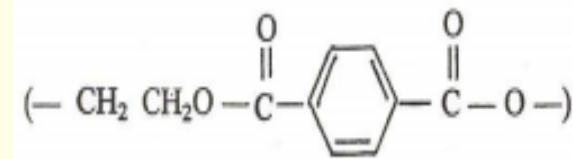


فيكون اسم البوليمر كالاتي :

بولي (هكسا ميثيلين سبساميد)
poly(hexamethylene sebasamide)

مثال توضيحي

البوليمر المحضر من إيثيلين الجلايكول وحامض التيرفثاليك
يسمى نسبة إلى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج والتي هي استر
لها التركيب التالي :



فيكون اسم البوليمر الناتج كالاتي :

بولي (تيرفثالات الإيثيلين)
poly(ethylene terphthalate)

ثالثا : التسمية التجارية او المألوفة

أصبحت هذه التسميات اكثر الفة وشيوعا في الاستعمال بالرغم من إن بعض التسميات ليس لها علاقة بالتركيب الكيميائي للبولىمر.

من الأمثلة الشائعة هي بوليمرات المشتقة من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والداي امينات والمعروفة علميا تحت اسم البولي اميدات وتعرف تحت الاسم الشائع بالنايلون نسبة الى التسمية التي اطلقها مكتشفها الأول كاروثرز مع إضافة ارقام للدلالة على عدد ذرات الكربون مثل نايلون ٦٦ (ست ذرات من الأمين وست ذرات من الحامض).

تيفلون Teflon :

بولي (رباعي – فلوروايثيلين) $-(CF_2-CF_2)-$
poly (tetrafluoroethylene)

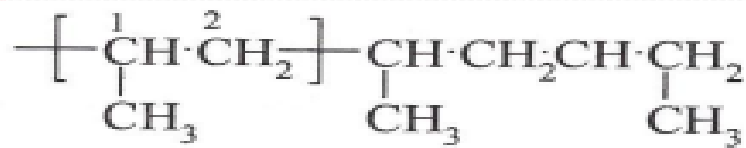
PVC : $-(CH_2-CH_2)-Cl$

بولي (كلوريد الفينيل)
poly (vinyl chloride)

رابعاً : التسمية المبنية على النظام العالمي

نظراً لتزايد عدد البوليمرات المحضرة صناعياً فقد أصبح من الضروري إيجاد نظام عام للتسمية. إن هذا النظام في التسمية غير معروف لدى الكثيرين ومتبع في عدد قليل من المراجع العلمية وهي الطريقة الوحيدة المتبعة في الدوريات والمجلات العلمية . في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة في سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها :

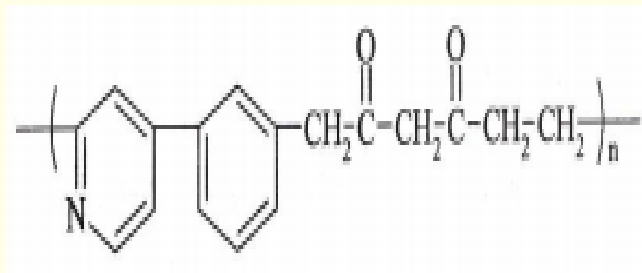
- أ- إن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيماً .
- ب- إذا كانت في السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرها فيجب إن تعطى هذه الذرات الأولوية في ترقيم الوحدات المتكررة.



بولي (١ - ميثيل - إيثيلين)
poly(1-methylethylene)

وعلى هذا الأساس يمكن تسمية البوليمر كما يلي:

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر التالي :



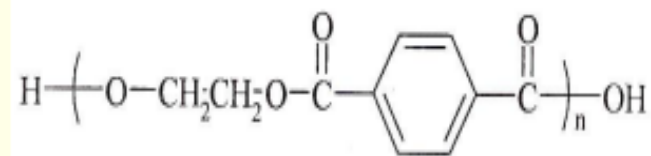
poly{2,4-pyridinyl-[4-(2-chloroethyl)-(1,3-phenylene)-(2,4-dioxo-hexamethylene)}

بولي (٢، ٤ - بيريدينيل | ٤ - ٢ - كلور إيثيل - ١، ٣ - فينيلين | - ٢، ٤ - داي أوكسي - هكساميثيلين).

ويمكن تسمية :

بولي (تيرفثالات الإيثيلين)
poly(ethyleneterphthalate)

حسب هذه الطريقة كما يلي :



poly (oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl)

بولي (أوكسي إيثيلين - أوكسي - تيرفثالويل).

العوامل التي تتوقف عليها صفات البوليمرات

١- الوزن الجزيئي للبوليمر

- تتميز المركبات العضوية العادية بأنها عديمة التماسك ولا تتحمل الضغط .

اما البولمرات فتتميز ب:

• المتانة .

• المقاومة والدوام .

• طويلة السلاسل  كبيرة الحجم .

• لها المقدرة على الامتداد وملئ الفراغ .

• مقاومه للذوبان في المذيبات بسبب كبر وزنها الجزيئي .

كل ذلك يزيد من استخدامها وانتشار تطبيقاتها .

٢- طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

وتتمثل في :-

- تركيب الوحدات المتكررة .
 - هندستها .
 - نوعيه المجاميع العضوية .
 - الاواصر الكيميائية .
- جميعها تؤثر في الخواص الكيميائيه والفيزيائيه للبوليمر .

٣- القوى الجزيئية

تصنف إلى نوعين

١- القوة الضمنية: intermolecular forces

القوى التي تعمل ضمن الجزيئات نفسها.

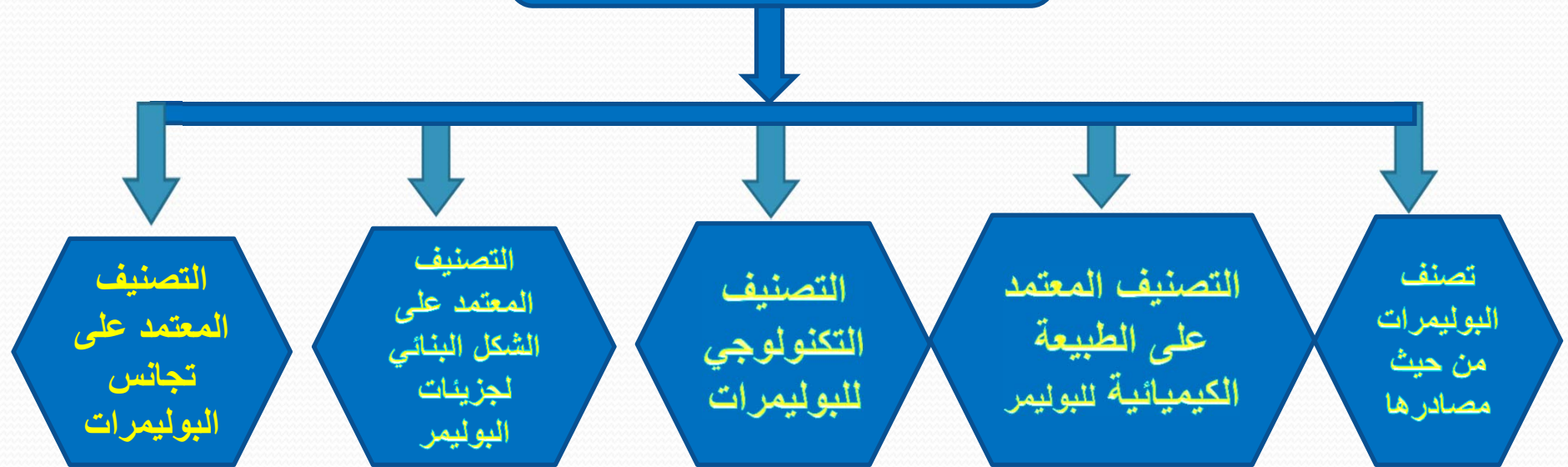
٢- القوى المؤثرة بين الجزيئات:

القوى التي تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو المواد المختلفة أي

إن الجزيئة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات . وهى أنواع مختلفة كما يلي :

- تأثير الأقطاب بين الجزيئات dipole effect
- الرابطة الهيدروجينية hydrogen bonding
- الإستقطاب بواسطة الحث induced dipole
- قوى فان درفال Van der waals forces للتنافر أو التجاذب

تصنيف البوليمرات



تصنيف البوليمرات

أولا : تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أصناف رئيسية

أ - **البوليمرات الطبيعية** وتنقسم هذه البوليمرات الى :

١ - **بوليمرات من مصدر عضوي**

عبارة عن منتجات طبيعية من مصدر حيواني او نباتي مثل :

السليولوز , النشا , الشعر , الجلود , القطن و المطاط الطبيعي

٢ - **بوليمرات من مصادر غير عضوية**

مثل : الأسبستوس – الجرافيت – الزجاج.

ب- البوليمرات المحضرة صناعيًا (البوليمرات الصناعية)

وتشمل البوليمرات التي يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة و تشمل البلاستيك , المطاط الصناعي و

الالياف الصناعية

وتنقسم الى :

بوليمرات عضوية : مثل البولي ايثيلين و البولي استر

بوليمرات غير عضوية :مثل البولي سليكون

ج- البوليمرات الطبيعية المحورة :يتم تحويلها من البوليمرات الطبيعية اما بتغيير تركيبها الكيميائي

كادخال مجاميع جديدة ,بتغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة او بتطعيم بوليمر طبيعي على

بوليمر صناعي مثل خلاات السليلوز و نترات السليلوز.

ثانيًا : التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر

صنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية او غير عضوية الى ثلاثة أصناف رئيسية :

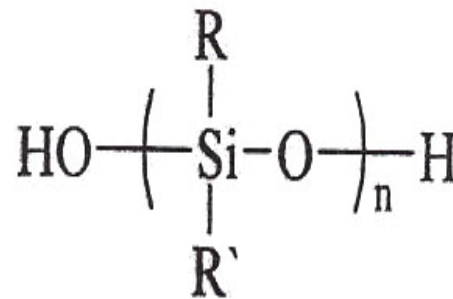
أ -البوليمرات العضوية مثل: بولي ستايرين والبولي ايثلين

ب - البوليمرات غير العضوية (لا عضوية بحتة) : يدخل في تكوينها بعض العناصر غير العضوية مثل

السيليكون , النتروجين , الفسفور و البورون.

ج -البوليمرات العضوية – غير العضوية : تشتمل وحداتها المتكررة على مجاميع عضوية و اخرى غير

عضوية مثل:



ثالثًا : التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

تصنيف البوليمرات وفقًا لخواص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين :

أ -البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics :

وهي مواد صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة حتى تنصهر و تسيل برفع درجة الحرارة اكثر , وعند انخفاض درجة الحرارة اكثر ترجع الى حالتها الاعتيادية مثال عليها البولي ايثلين, و البولي استيرين .

ب -البوليمرات المتصلبة حراريًا (غير المطاوعة للحرارة): Thermosetting Polymers:

يشمل هذا النوع من البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين و لكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (بوليمرات الثيرموسيت) ,حيث تتشابك سلاسلها البوليمرية بفعل الحرارة مثال عليها راتنجات الفينول الفورمالدهيد , و اليوريا فورمالدهيد .

ج- البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers

تتميز هذه البوليمرات بصفات مميزة كالاستطالة بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص

ومن اهم بوليمرات هذا الصنف

المطاط	التركيب الكيميائي	تاريخ إدخال صناعته
المطاط الطبيعي بولي (سس ١ ، ٤ - أيزوبرين).	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2)_n \end{array}$	-
النيوبرين (بولي كلوربرين)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2)_n \end{array}$	1931
مطاط النتريل nitrile rubber	كوبوليمرات البيوتاديين - أكريلونتريل	1937
مطاط س . ب (S. B. Rubber)	كوبوليمرات الستيرين - بيوتاديين	1937
مطاط البيوتيل butyl rubber	كوبوليمرات الأيزوبيوتين - أيزوبرين (نسبة لايزوبرين 0.6 – 3.5 %)	1934
مطاط البيوتاديين (butadiene rubber)	بولي بيوتاديين (سس - ١ ، ٤ - ترانس - ١ ، ٤ و ١ ، ٢)	1961

د - الألياف Fibers

تشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الملابس والفرش

يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة

- ١- القوة و المتانة
- ٢- قابليتها على التبلور
- ٣- تكون درجة انتقالها الزجاجية عالية حتى تستطيع مقاومة ظروف الاستخدام كالغسل و الكوي .
- ٤- سلاسلها البلوليمرية تتميز بانها خطية غالبا
- ٥ - يجب ان تكون القوي الجزيئية فيها عالية , لذلك يجب ان تحتوي سلاسل البوليمر على مجاميع مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها .
- ٦ - لها قابلية لتقبل الاصباغ و امتصاص الرطوبة

ومن أهم بوليمرات هذا الصنف

- النايلون (البولي أميدات). البولي إسترات الخطية.
- بولي (اكريلو نتريل) البولي بروبيلين وغيرها.

هـ - اللواصق والمواد الطلائية Adhesive and Coatings

ان نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها :

نوع السطوح المستخدمة	البوليمر المناسب	طبيعة الالتصاق
الخشب و الورق (نفاذة)	جميع انواع البوليمرات	تداخل فيزيائي
الزجاج و المعادن (غير نفاذة)	بوليمرات حاوية على مجاميع مستقطبة	تداخل كيميائي

من امثلتها الصمغ العربي , النشا , المطاط الطبيعي

رابعًا : التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر

أ) البوليمرات الخطية Linear Polymers

تكون الوحدات المتكررة مرتبطة بشكل خطي , لها قابلية على التبلور , ولها صفات ميكانيكية مرغوبة و من امثلتها البولي ايثيلين عالي الكثافة .

ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

من امثلتها البولي ايثيلين منخفض الكثافة

ج) البوليمرات المتشابكة (crosslinked polymers)

تكون السلاسل البوليميرية متشابكة ومرتبطة مع بعضها بأكثر من موقع , لدرجة التشابك تأثير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية , عند ازدياد درجة التشابك :
تقل الصفات المطاطية.

ترتفع درجة الانصهار.

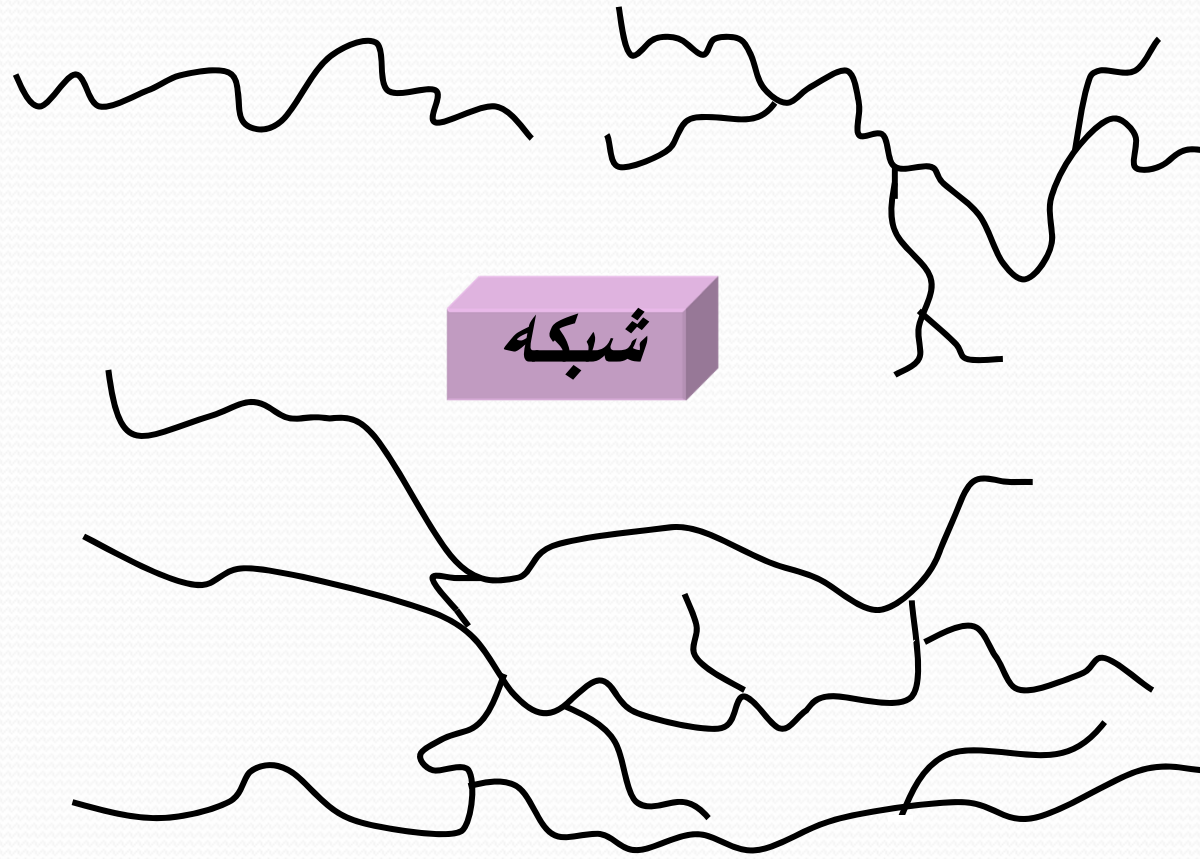
يصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير موصل للحرارة والكهرباء.

ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف : البوليمرات المتصلبة حراريا مثل :
راتنجات اليوريا فورمالدهيد.و الفينول فورمالدهيد

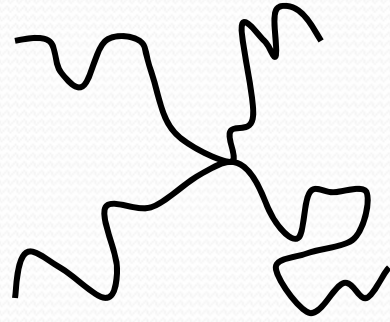
خطية

متفرع

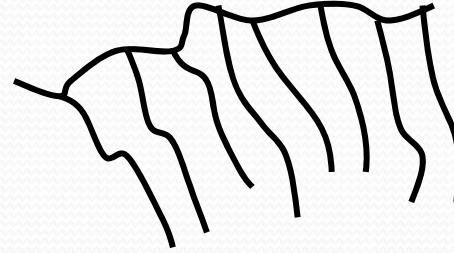
شبكة



الاشكال الهندسية للبوليمرات المتفرعة



نجمية



مشطيه



سلميه



شبه سلميه

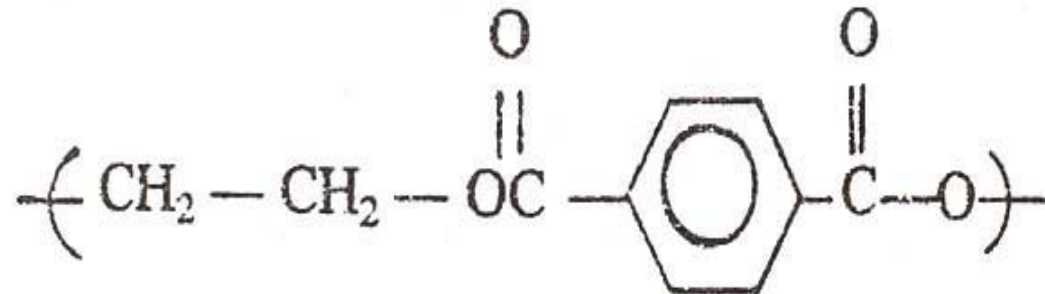
خامسًا : التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

أ) البوليمرات المتجانسة (Homopolymers)

تتكون من نوع واحد من الوحدات المتكررة مثل بولي تيرفتالات الايثلين

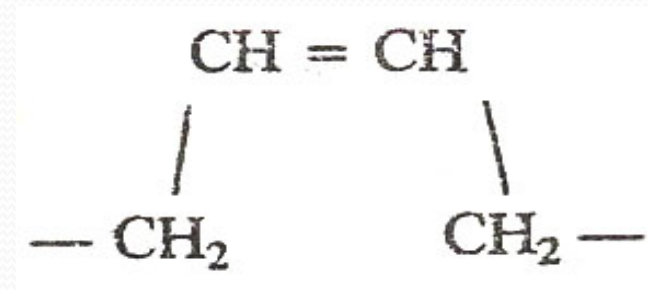
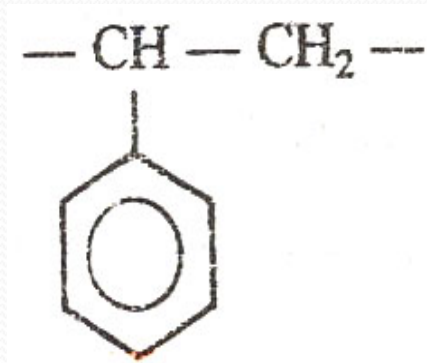


Homopolymer



ب) البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers

تتكون من أكثر من نوع واحد من الوحدات المتكررة مثل مطاط استيرين بيوتا دايين (SB) فإنه يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هي :



ج) البوليمرات المركبات composites polymer

تتكون من نوعين من المواد او اكثر وهي تكون عادة غير متجانسة وهي تتكون من اضافة بعض المواد الي

البوليمرات المتجانسة

وهناك أنواع مختلفة من المضافات

١-المائات : تكون عادة مواد صلبة تعمل على زيادة صلادة البوليمر مثل الزجاج , الرمل , الكربون الاسود

٢) الملدنات : عبارة عن سوائل ذات درجات غليان عالية تعمل عند اضافتها للبوليمر من تقليل صلابتها وتزداد

مرونتها وتنخفض درجة انتقالها الزجاجية ودرجة انصهارها

٣)تكون بعض المضافات على هيئة اسلاك معدنية

د) المخاليط البوليمرية polymer blends

يتكون هذا الصنف من البوليمرات من مزج نوعين او اكثر من البوليمرات مزجا فيزيائيا ,مثل مزيج من القطن

و البولي استر .

تفاعلات تكوين البوليمرات

هناك نوعان رئيسيان من التفاعلات لتكوين البوليمرات

أولا : تفاعلات التكثيف

يتميز المونيمر الذي يصلح لإنتاج بوليمرات التكثيف بقدرته على التفاعل من طرفين

على الأقل بمعنى آخر لديه مركزي تفاعل أو أكثر

قد تكون المجموعتين من نفس النوع أو من نوعين مختلفين

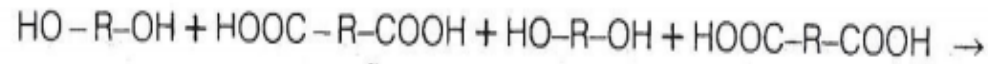
من أهم التفاعلات المكونة لبوليمرات التكثيف

١- تفاعل تكوين الاستر

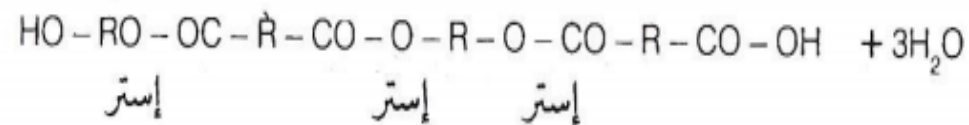
٢- تفاعل تكوين الأמיד

٣- تفاعل تكوين الكربونات

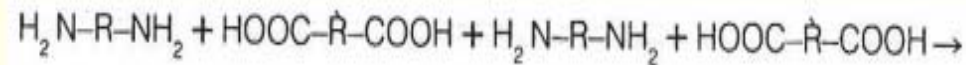
بعض تفاعلات التكثيف



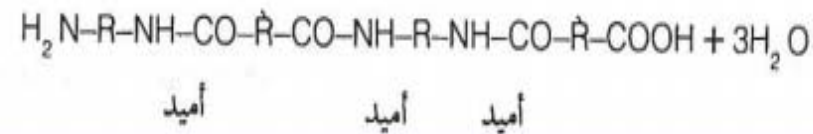
دايول داي أسيد



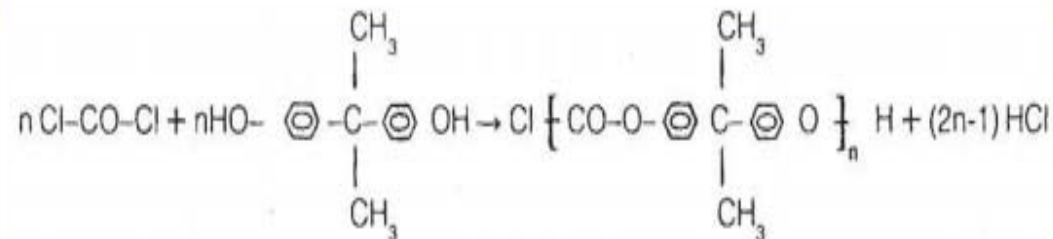
تكوين إستر



داي أمين داي أسيد



تكوين أميد



تكوين كربونات

جدول يوضح المجاميع الرابطة لبعض البولمرات التكاثفيه

البوليمر	التركيب الكيميائي للوحدات المتكرره	المجموعه الرابطة
بولى استر	$\left(\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)_n$	$\text{—C}(=\text{O})\text{O—}$
بولى كربونات	$\left(\text{R—O—C}(=\text{O})\text{O—} \right)_n$	$\text{O—C}(=\text{O})\text{O—}$
بولى اميد	$\left(\text{H—N}(\text{H})\text{—R—N}(\text{H})\text{—C}(=\text{O})\text{—R—C}(=\text{O})\text{—} \right)_n \text{OH}$	$\text{—HN—C}(=\text{O})\text{—}$
بولى استال	$\left(\text{O—C}(\text{H})(\text{R})\text{O—} \right)_n$	$\text{O—C}(\text{H})(\text{R})\text{O—}$
سليولوز	$\left(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{—O—} \right)_n$	—C—O—C—

ثانيا : تفاعلات الإضافة

المونيمر الذي يصلح لتفاعلات الإضافة يتميز بالخصائص الآتية

إن يحتوي على رابطة مضاعفة أو إن يكون مركب حلقي من حلقة غير متجانسة مثل حلقة اللاكتونات أو الأثيرات الحلقية.

تبدأ تفاعلات الإضافة بوجود عوامل تسمى عوامل بدء التفاعل وهي

في تفاعلات الإضافة للرابطة المزدوجة :

١- الشقوق الحرة

٢- الأيونات الموجبة

٣- الأيونات السالبة

٤- استخدام عوامل غير متجانسة مثل زيغلر ناتا

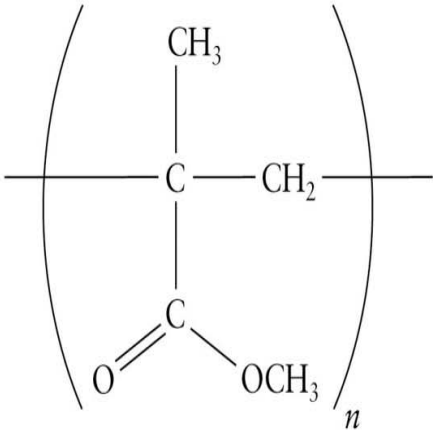
في تفاعلات الإضافة للحلقات الغير متجانسة :

تستخدم المواد الحفازة الأيونية ولا تصلح الشقوق الحرة أو العوامل غير المتجانسة لكل نوع من أنواع المونيمرات عوامل

حفازة خاصة به

جدول يوضح بعض البوليمرات التي تتفاعل بالإضافة

TABLE 19.2 Common Addition Polymers

Monomer name	Formula	Polymer formula	Common name
ethene*	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	polyethylene
vinyl chloride	$\text{CHCl}=\text{CH}_2$	$-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)_n-$	polyvinyl chloride
styrene	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2)_n-$	polystyrene
acrylonitrile	$\text{CH}(\text{CN})=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2)_n-$	Orlon, Acrilan
propene*	$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$	polypropylene
methyl methacrylate	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$		Plexiglas, Lucite
tetrafluoroethene*	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	Teflon, PTFE [†]

*The suffix *-ene* is replaced by *-ylene* in the common names of these compounds, hence the names of the corresponding polymers.

[†]PTFE, polytetrafluoroethylene.

بعض المونيمرات والحفازات الخاصة بها

المونومر	الصيغة التركيبية	عوامل حفازة متجانسة			عوامل حفازة غير متجانسة
		شقوق حرة	كاتيونات	أنيونات	
الإيثيلين	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	+	-	+	+
البروبيلين	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$	-	-	-	+
البيوتين	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-	-	-	+
أيزوبيوتين	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	-	+	-
١، ٣-بيوتادين	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	-	+
أيزوبرين	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+	+	-	+
كلوريد الفينيل	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	+	+	-	+
كلوريد الفينيلين	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	+	+	-	-

بوليمرات الإضافة

- تعد هذه البوليمرات أكثر أهمية من البوليمرات التكثيفية وخاصة في صناعة المطاط المحسن .
- اقسام بوليمرات الإضافة

تصنف على أساس ميكانيكية التحضير الى :

البلمرة بواسطة الجذور الحرة Free radical polymerization

البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization

البلمرة الانيونية Anionic polymerization

1 . البلمرة عن طرق الجذور الحرة (Free radical polymerization):

هذا النوع من البلمرة يعتمد على حوافز قادرة على تكوين جذور حرة عند درجات حرارة معتدلة مثل البايروكسيدات pyroxide و الازونيتريلات azonitril . أما المونمرات القادرة على التبلمر بهذه الحوافز هي مركبات فينيلية (vinyl compounds) تحتوي أساسا على مجموعة ساحبة للإلكترونات (electroattractive) مثل: الستايرين (styrene) و الاكريلات (acrylates) و المثاكريلات (methacrylates) و احماضها.

آلية هذه البلمرة تمر بمراحل ثلاثة هي:

• **البدء (Initiation)** تكون مرحلة البدء كالتالي:



تكوين الجذور الحرة:

تتم هذه المرحلة إما بالتسخين أو بالإشعاع كالفوق البنفسجي UV radiation

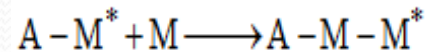


تكوين المركز النشط:

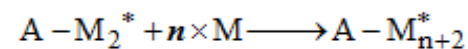
(المركز النشط) (active center)

• **النمو (Propagation)**

في هذه المرحلة يتم نمو السلسلة بإضافة مونمر تلو الآخر على المركز النشط كالتالي:



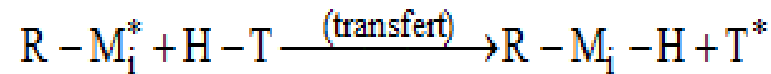
مرحلة تكوين (macroradical)



النهاية (Termination)

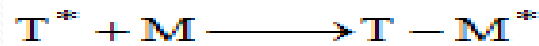
في هذا الطور يكتمل نمو السلاسل البوليمرية كالتالي:

١- إما بتحويل (macroradical) حيث يتشعب باقتلاع ذرة (بشكل عام ذرة هيدروجين أو ذرة هالوجين) من جزيء موجود في الوسط التفاعلي كجزيئات المذيب أو جزيئات الشوائب أو جزيئات المونيمر أو من البوليمر نفسه كما هو موضح في الشكل التالي:



(macroradical غير نشط) (عامل التحويل - transfer agent)

في هذه الحالة عامل التحويل يبطل فعالية (macromolecule) وباستطاعته بدء نمو سلسلة



بوليمرية جديدة كما هو في الشكل:

تفاعلات التحويل في هذا النوع من البلمرة لا ينقص من عدد المراكز النشطة و لا يؤثر على حركية

البلمرة و لكن بما انه يوقف النمو الطبيعي لسلاسل البوليمر في نفس الوقت يبتدىء نمو سلاسل جديدة وبالتالي يقلل من طول السلاسل و يؤثر على وزنها الجزيئي و توزيعه.

٢ - إما باتحاد سلسلتين متجاورتين و تكوين سلسلة أطول كما في الشكل التالي:



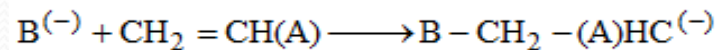
• ٢. البلمرة الأنيونية (Anionic polymerization)

البلمرة الأنيونية يكون فيها المركز النشط (active center) أنيون (Anion) و بصفة خاصة (carbanion) عندما يكون المونيمر أليفين (olefin).

من بين الحوافز التي باستطاعتها تكوين مراكز نشطة نذكر منها: المواد القاعدية القوية و تمر هذه البلمرة كما في البلمرة عن طريق الجذور الحرة بالأطوار التالية:

• البدء (Initiation)

• إن أي أليفين يمكن تنشيطه بتفاعله مع قاعدة (B^-)



• الكربانيون carbanion المكون هو عبارة عن جسيم يحتوي على كربون يحمل زوج من الإلكترونات الحرة.

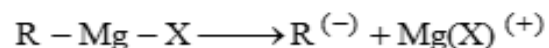
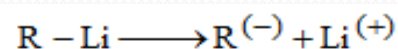
• القاعدة (B^-) يمكنها أن تكون:

أيون الهيدروكسيل (OH^-) الناتج عن انشطار KOH أو NaOH في الأوساط المائية بحيث لا يتفاعل مع المجموعة الوظيفية (A) للمونمر مثل $CH_2=C(CN)_2$.

أيونات الالكوكسائل (alcoxyle) أو الفايнокسائل (phenoxyle) أو (NH_2^-) .

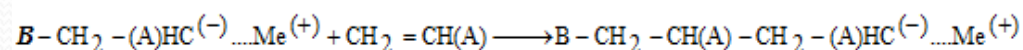
وقد تكون كربانيون محرر (R^{-}) في وسط حامل كالهيدروكربون (hydrocarbon) و الايثر (ether) المكونة من

انشطار المواد العضو معدنية (organometallic) مثل: $R-Li$, $R-Mg-X$ كالتالي:



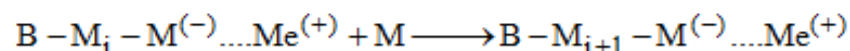
• النمو (Propagation)

نمو السلاسل البوليمرية في هذا النوع من البلمرة يتم عبر تفاعلات متتالية من النوع التالي:



داي مر منشط (dimer actived) مونيمر منشط (monomer actived)

و بصفة عامة إذا كان M يمثل المونيمر يمكن كتابة مرحلة النمو كالتالي:



في كل خطوة يتم إدخال مونيمر M بين الانيون $M^{(-)}$ و الكاتيون $Me^{(+)}$ المعدني.

● النهاية (Termination)

من البديهي أن النهايات الكربانيونية للسلاسل البوليمرية المتكونة في المرحلة السابقة لا تتفاعل مع بعضها البعض، و بما ان هذا النوع من البلمرة يقتضي العمل في وسط خاليا تماما من الشوائب فالمرحلة النهائية في هذه الحالة غير موجودة و البوليمر الناتج يسمى "بوليمر حيا" (Live polymer) إلا في حالة إضافة قليل من مركب حامضي في هذه المرحلة فيتم تعديل الكربانيون والحصول على بوليمر ميت أو مكتمل. نعني بالبوليمر الحي تفاعله من جديد في حالة إضافة المونيمر إليه.

• ٣-البلمرة الكاتيونية (Cationic polymerization)

البلمرة الكاتيونية للاوليفينات تتم بتكوين مراكز نشطة كربوكاتيونية و تمر كما في البلمرة الانيونية بالمراحل التالية:

• البدء (Initiation)

في هذا النوع من البلمرة التفاعلات يمكن أن تبدأ باستعمال الحوافز المختارة من بين الحوافز الحمضية حسب مفهوم برونشتد أو لويس أو بمركبات يمكنها أن تؤدي في آخر المطاف إلى كربوكاتيونات.

إن الأحماض البروتونية القوية (AmH) مثل: HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ تنشط بسهولة و تعطي بروتون $\text{H}^{(+)}$ يثبت على جزيء الاليفين مما يكون كربوكاتيون كما في المعادلة التالية:



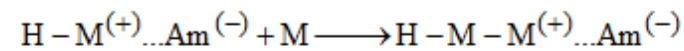
(انشطار الحامض)



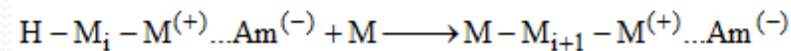
(مونيمر منشط على شكل كربوكاتيون) (تنشيط المونيمر - البدء)

• النمو (Propagation)

هذه المرحلة تشبه إلى حد بعيد التي خطتها البلمرة الانيونية ، و فيه النمو الكاتيوني يتم بإدخال جزيئات المونمر الواحد تلو الآخر بين الكربوكاتيون المكون و الايون المرافق له. إذا كان التفاعل يتم باستخدام الحامض AmH يمكن تمثيل هذه المرحلة كالتالي:



و

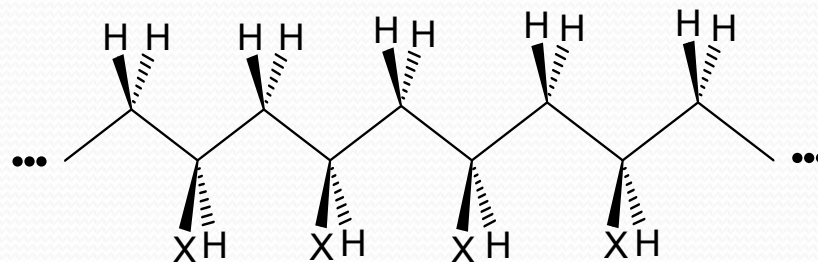


مرحلة النمو تتأثر بطبيعة الحافز (AmH) و بطبيعة المذيب المستعمل في البلمرة أو بعبارة أخرى تتأثر بقوة الشد بين الزوج الأيوني الموجود في كل سلسلة من البوليمر $(+M \dots \dots Am^{(-)})$.

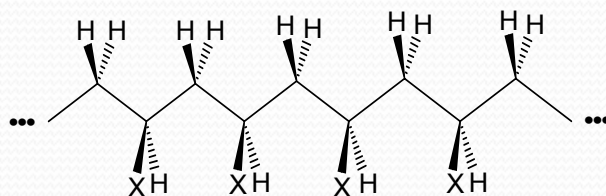
• النهاية (Termination)

تشبه كذلك التي تمر بها البلمرة الانيونية إلا في حالات شاذة .

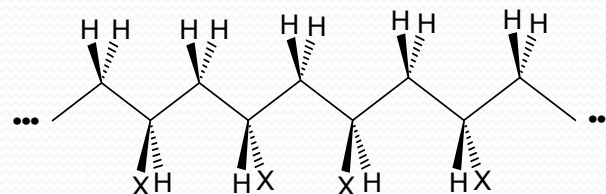
Stereoisomers



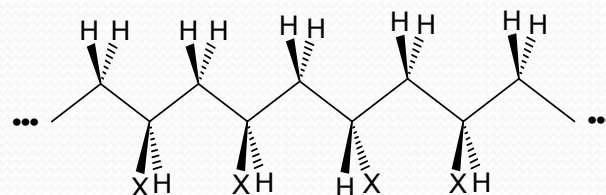
Asymmetric
carbons



• Isotactic



• Syndiotactic



• Atactic

البلمرة بالإضافة

**Polymerization
by Addition**

يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

- (1) البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.
- (2) البلمرة ذات النمو المتسلسل الايونية (البلمرة الانيونية و البلمرة الكاتيونية)

* اذا كانت المجاميع المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعيق البلمرة بسبب الاعاقة الفراغية (steric hindrance) اما اذا كانت المجاميع المعوضة من النوع الذي تسحب الالكترونات (electron withdrawing) فإنها تؤدي الى تقليل الكثافة الالكترونية على الكربون المتصل بالرابطة المزدوجة .

وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونيمر بالميكانيكية الانيونية (anionic polymerization)، كالأكريلونتريل مثلاً.

* بينما اذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للإلكترونات (electron donating groups) فإنها تزيد الكثافة الالكترونية على الرابطة المزدوجة ، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونيمر بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبلين . وبصورة عامة فان معظم المونوميرات غير المعاقة فراغيا يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة .

أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة

Type of Initiators Used in Free Radical Polymerization

ان البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزيئات المونومر ، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها اضافة مزيد من جزيئات المونومر، وتكون سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن .
وهناك انواع مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونومرات الفينيل ولكل منها ميزتها الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونومرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة .

بادئات الأكسدة والاختزال
Redox Initiators

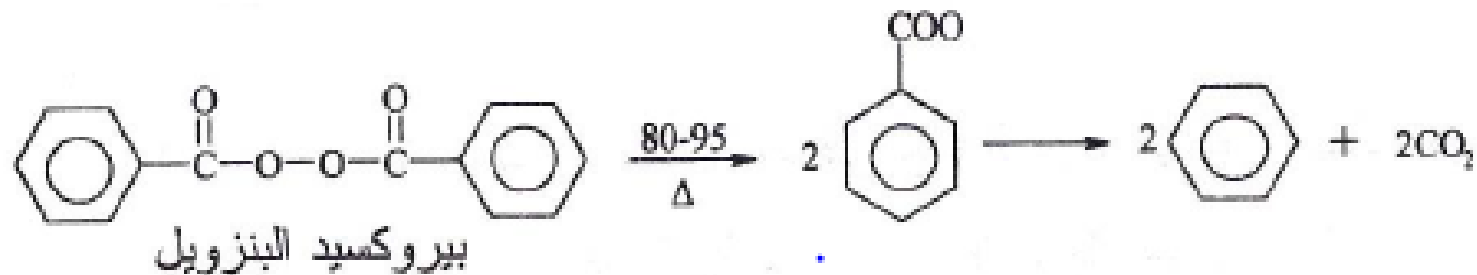
البادئات الضوئية
Photoinitiators

البادئات الحرارية
Thermal Initiators

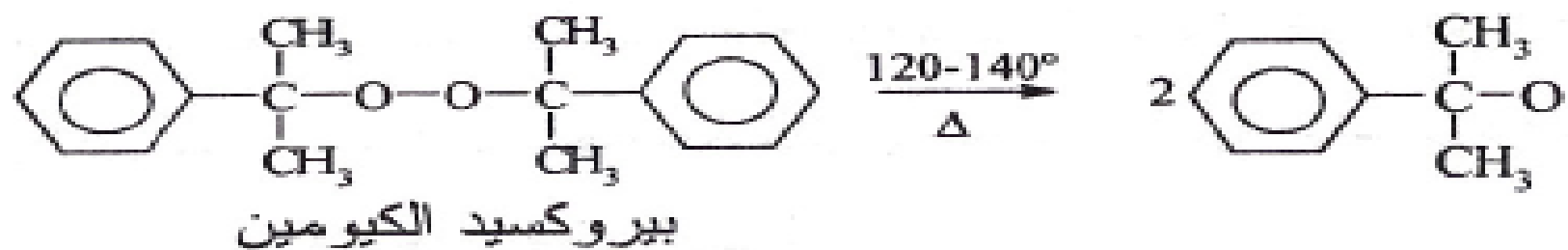
أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators

وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة . ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيروكسيدات (peroxides) والهيدروبيروكسيدات (hydroperoxide) ومركبات الآزو (azo-compounds) والداي آزو (diazo-compounds) وتسمى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية (الحفازات الحرارية) (Thermal Catalysts) ، وهناك عدد كبير من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف من حيث طاقة تفككها ، ولعل أكثر هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide) وبيروكسيد الكيومين (cumene peroxide) وآزو ايزوبوتيرونتريل (AIBN) azoisobuteronitrile والمعادلات التالية توضح ذلك :

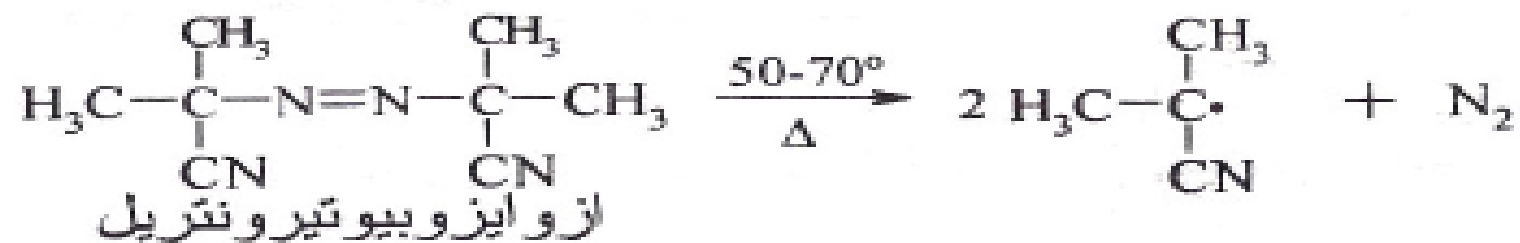
1.



2.

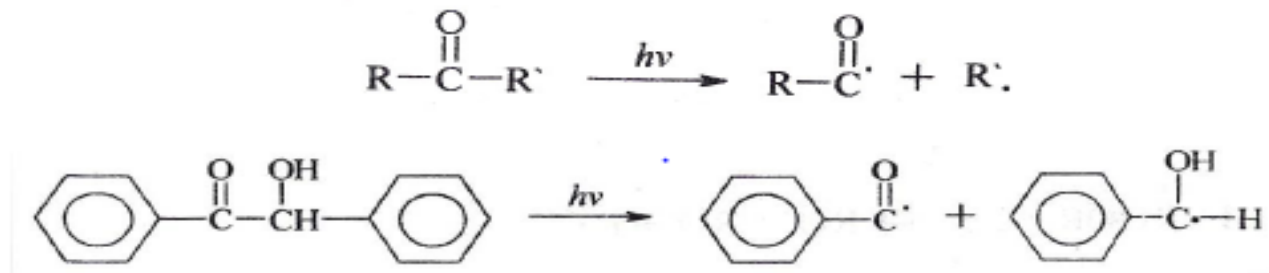


3.

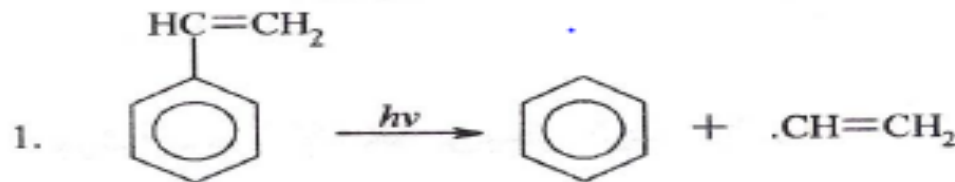


ثانيًا : البادئات الضوئية Photoinitiators

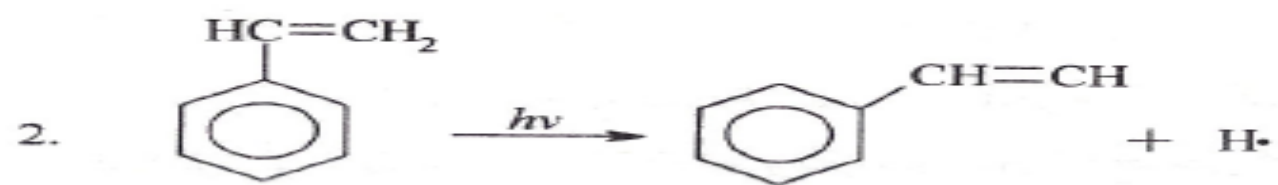
إن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضا بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جذورا حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية (organometallics) والمعادلات التالية توضح ذلك .



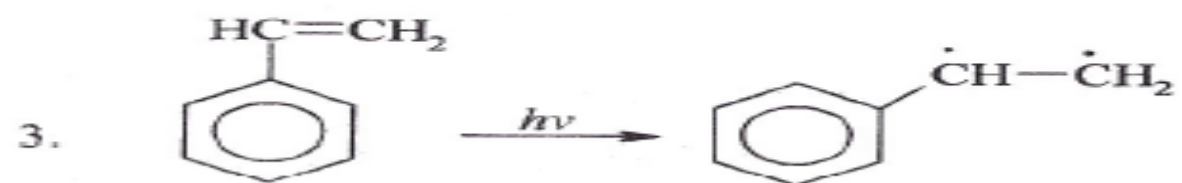
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومر نفسها ، وذلك عند تعرضها لضوء ذي طول موجي معين ، كما هو الحال مع الستيرين مثلا الذي يكون جذورا حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :



أو

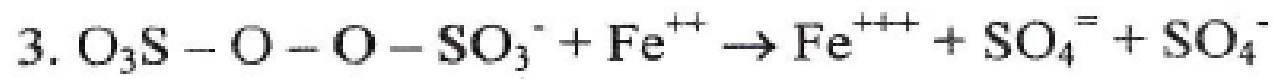


أو



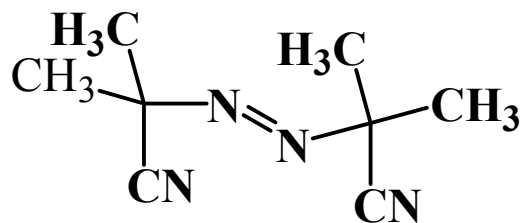
ثالثًا : بادئات الأكسدة والاختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة ، وهذه خاصية مهمة لان تكوين الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارة منخفضة تتراوح بين (0 - 50 °C) ، وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization). وقد تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال عضوية او لا عضوية ، ومن امثلة هذه التفاعلات تفكك البيروكسيد بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي :

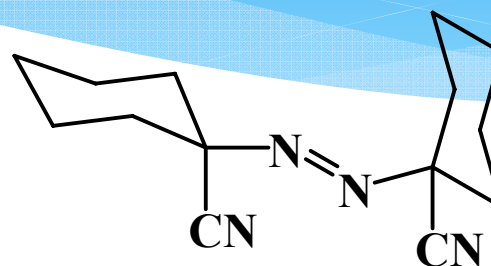


Thermal Initiators

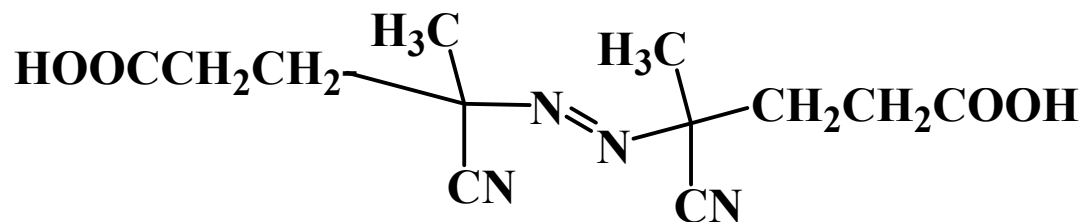
1- Azo Initiators *



azobisisobutyronitrile, AIBN



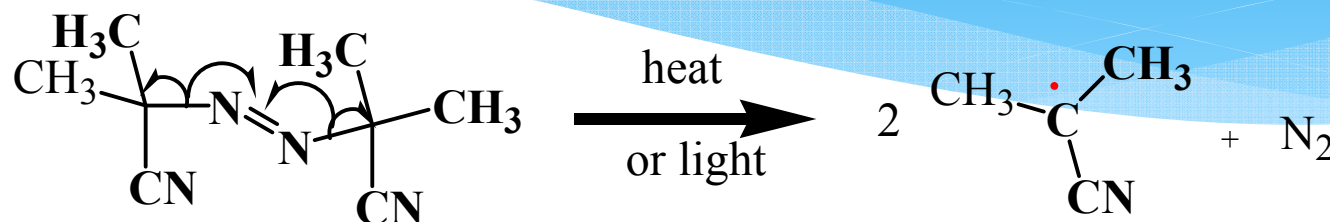
1,1'-azobis(1-cyclohexanenitrile)



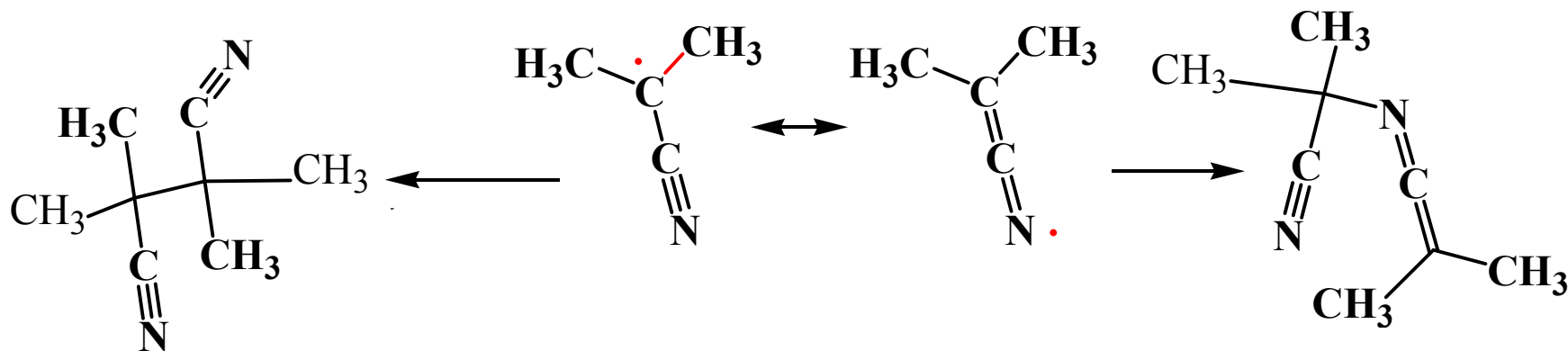
4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid)

Decomposition of Azo Initiators

2- bond cleavage to liberate nitrogen *

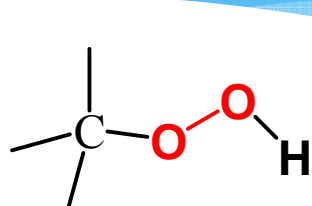


Cage Recombination ---Side reaction- irreversible coupling of succinonitrile radicals, efficiency decreases at high conversion

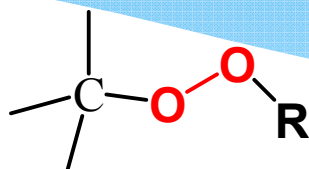


2-Peroxy Initiators *

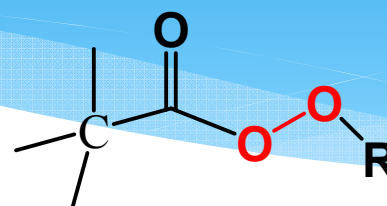
High temperature initiators *



Hydroperoxides
Td = 155-175 C

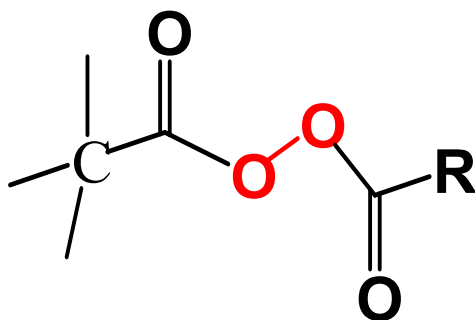


Dialkyl Peroxides
100-135 C

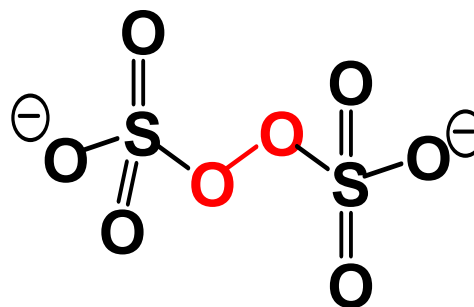


Peresters
110-130 C

Moderate temperature initiators

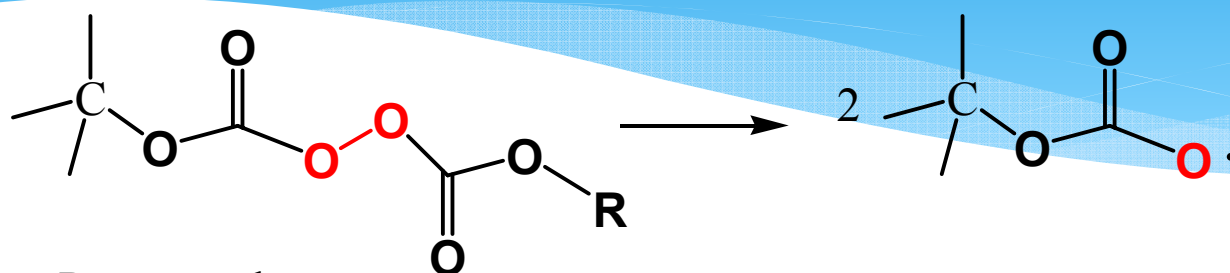


Diacyl Peroxides
Td = 35-80 C



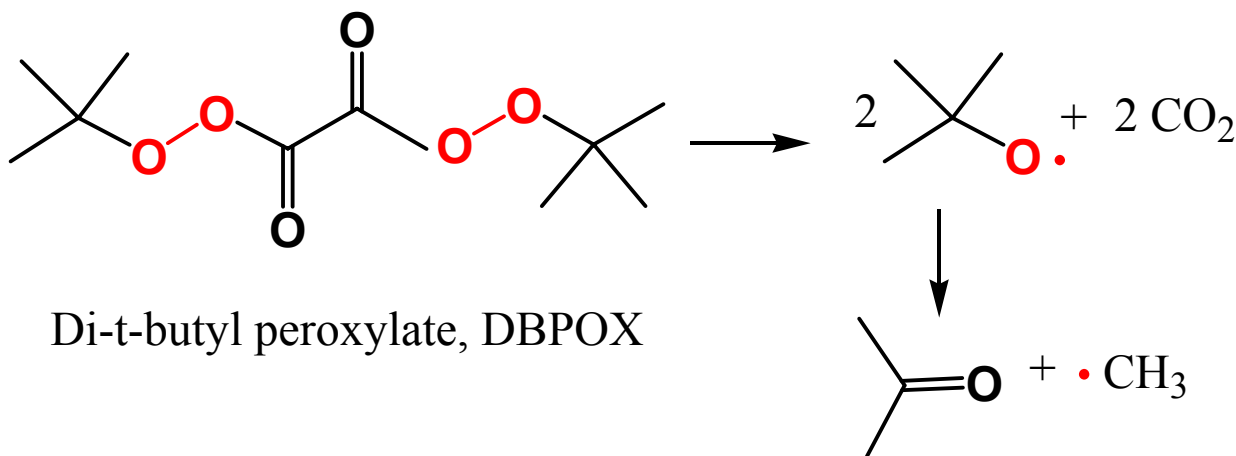
Persulfates
50-90 C

Low temperature initiators, 35-60 C



Peroxyarbonates

3-bond cleavage process?

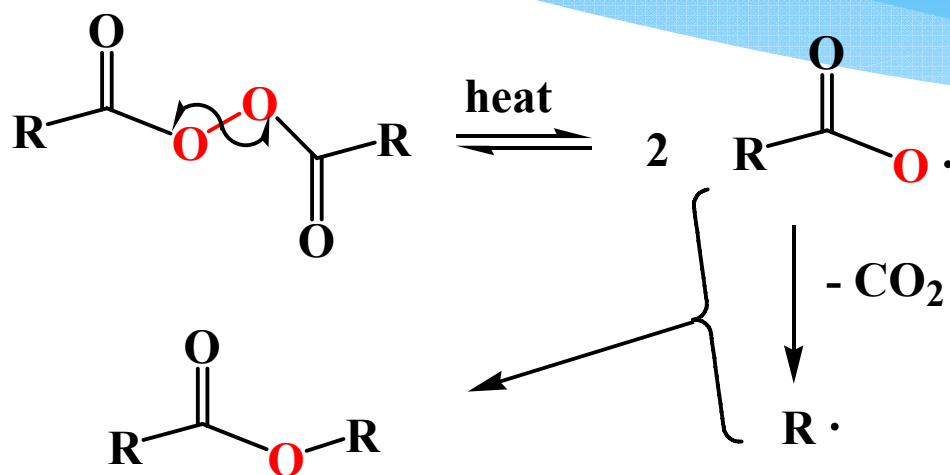


Di-*t*-butyl peroxydicarboxylate, DBPOX

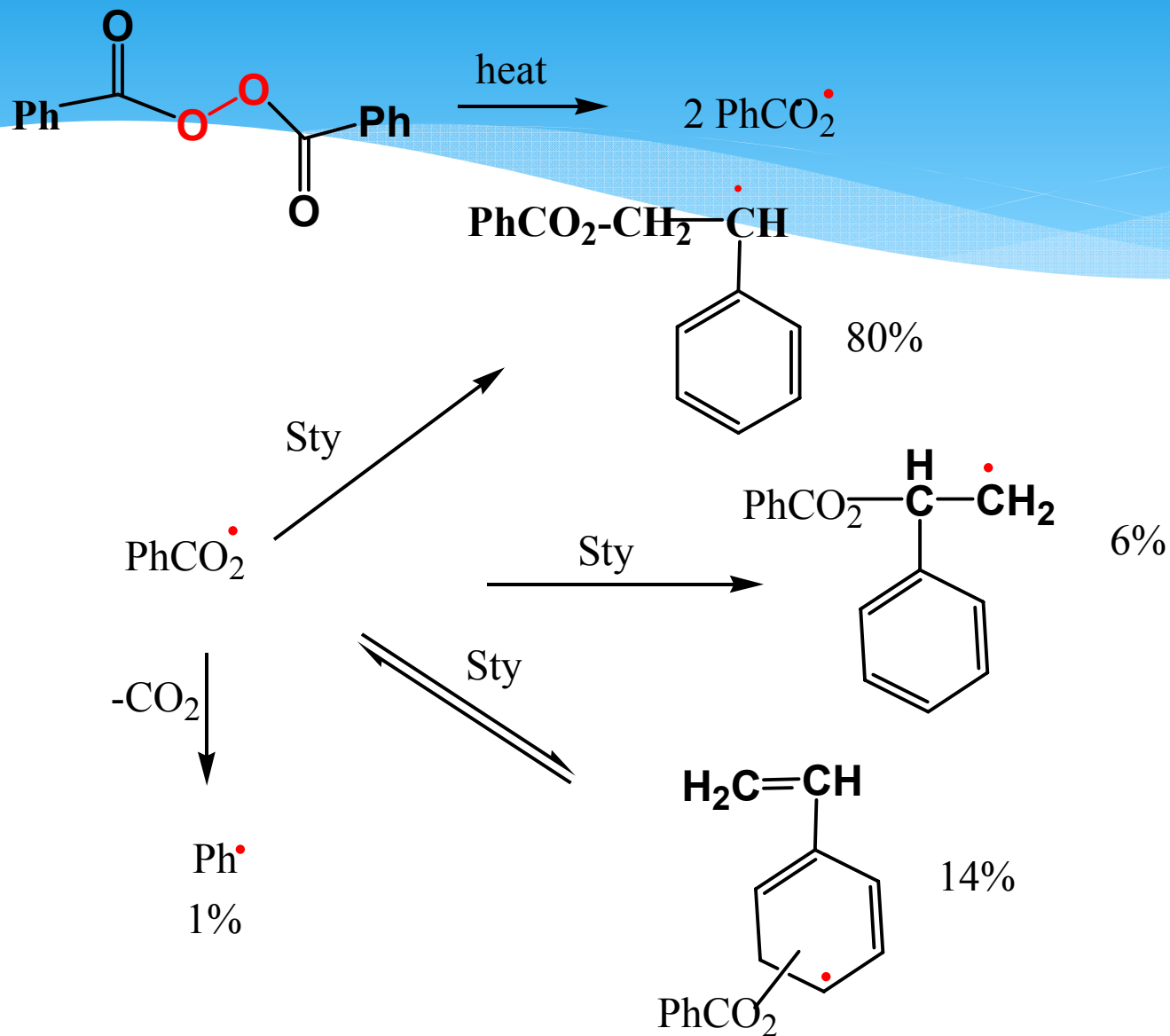
β-cleavage to carbon centered radical

Decomposition of Peroxy Initiators

1-bond cleavage process *

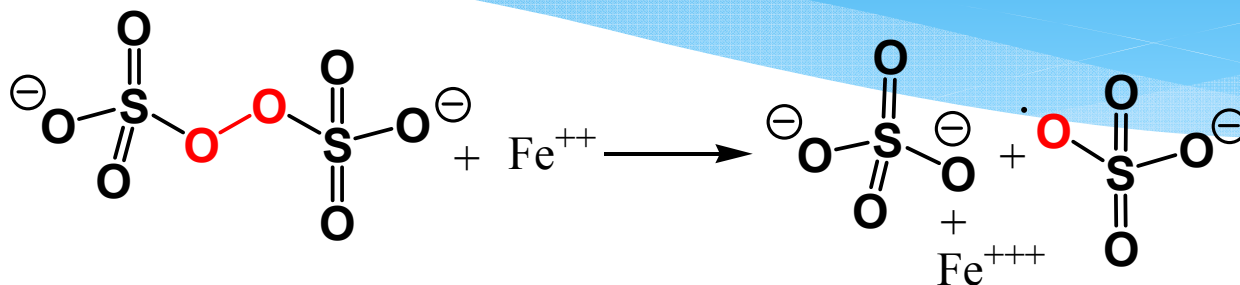


Reaction of benzoyloxy radicals with styrene

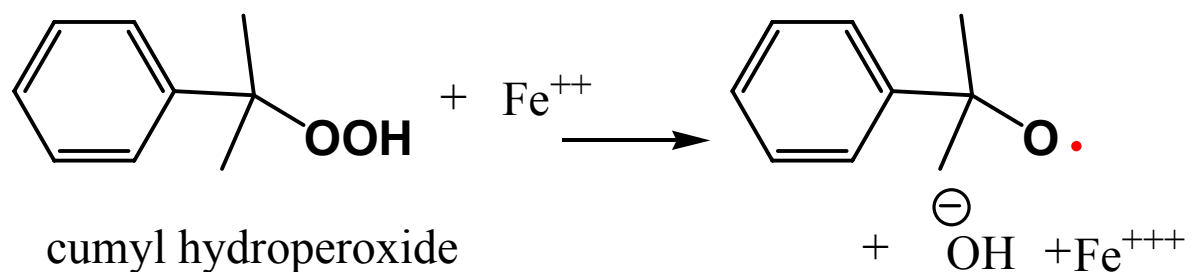


Redox Initiation

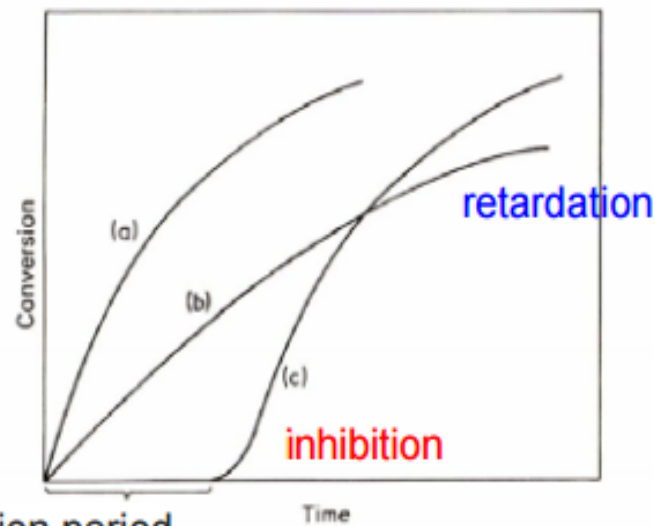
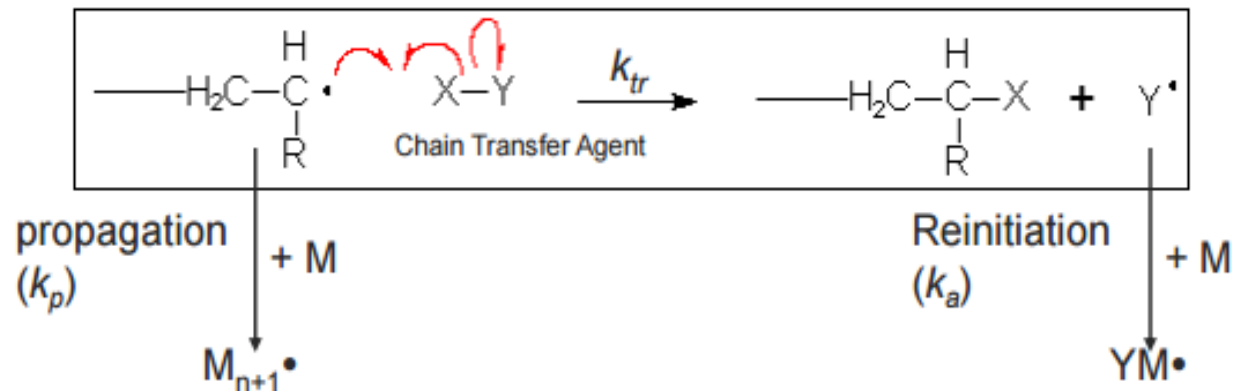
0-5 C in water



0-5 C in organic/aqueous phase



Retardation and Inhibition

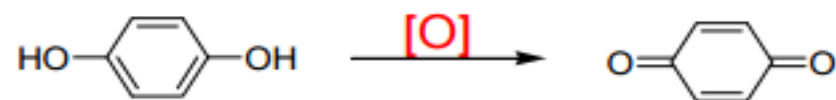


- (a) without X-Y
- (b) $k_{tr} \gg k_p > k_a$; **retardation**
(Nitrobenzene)
- (c) $k_{tr} \gg k_p, k_a \approx 0$; **inhibition**
(BHT or quinones)

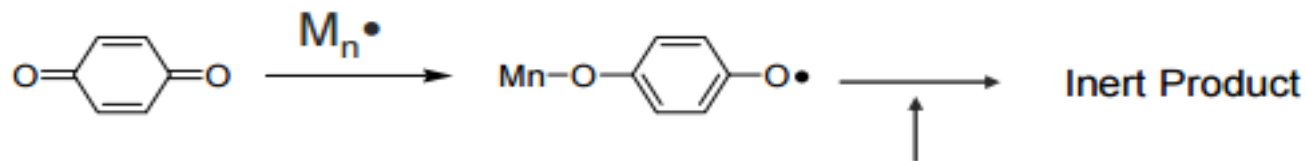
Inhibitors

- Quinones

Hydroquinone prevents radical-initiated polymerization. This application exploits the antioxidant properties of hydroquinone.



Hydroquinone can undergo mild oxidation to convert to the compound parabenzoquinone, often called **p-quinone** or **simply quinone**.

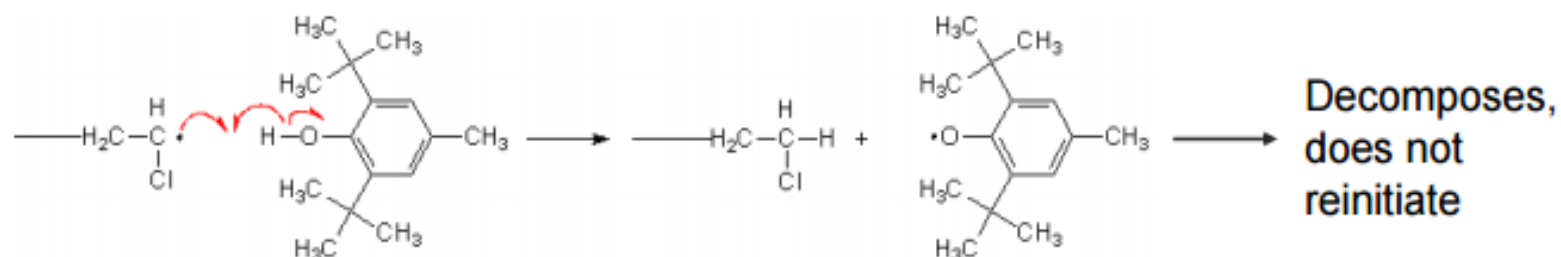


Stabilized by electron delocalization and reacts with either another inhibitor radical (by combination or disproportionation) or with an inhibitor or other radical.

Inhibitors

- Phenols with bulky groups

ex. BHT : phenols with bulky groups ortho to the OH group

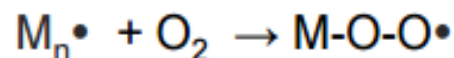


BHT (butylated hydroxy toluene)

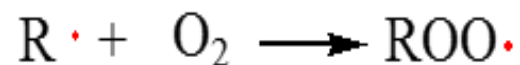
→ Such free-radical scavengers often act as antioxidants

- Oxygen

O₂ contains two unpaired electrons and is capable of both initiating and inhibiting polymerization



Polymerization media are usually thoroughly purged with inert gas to remove O₂, otherwise the reaction may not work.



Oxygen centered radicals stopped by hydrogen transfer

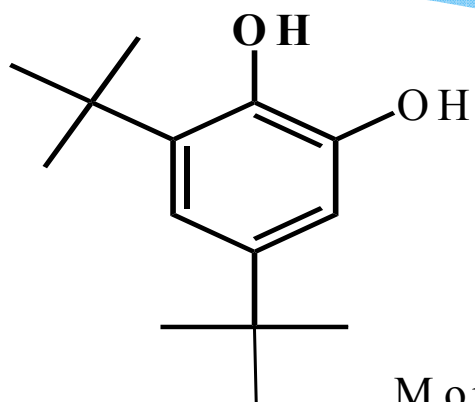
Carbon centered radicals stopped by addition



Inhibitors

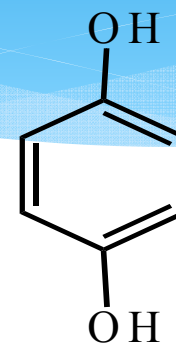
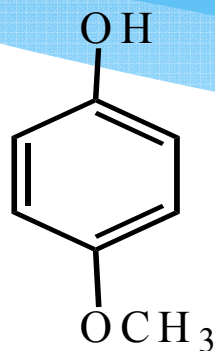
- Most commercial monomers are packaged with traces of inhibitor to prevent premature polymerization.
- The inhibitor can be removed prior to polymerization by distillation chromatography, or extraction.
- Inhibitors are added in minute quantities to interrupt radical chain reactions that lead to decomposition.
- They are also used in foods to slow oxidation that leads to spoilage.

Typical Inhibitors

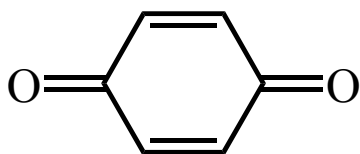


3,5-ditert-butyl catechol

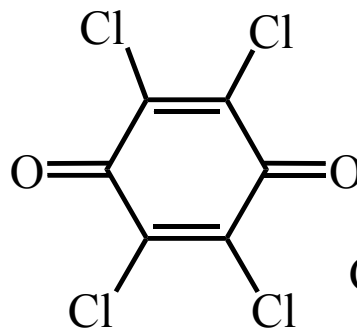
Monomethylhydroquinone, MEHQ



HQ



Benzoquinone



Chloranil

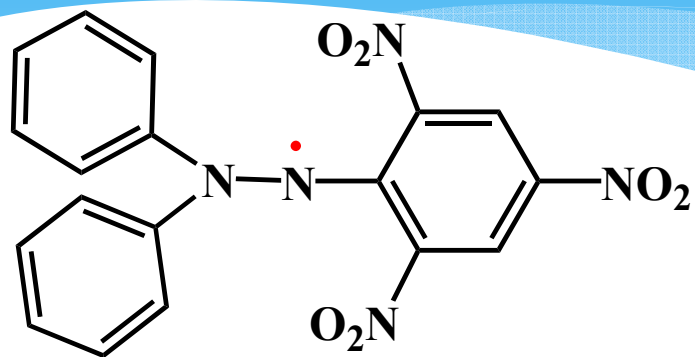
O_2

$FeCl_3$

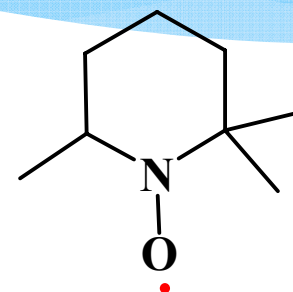
$CuCl_2$

S

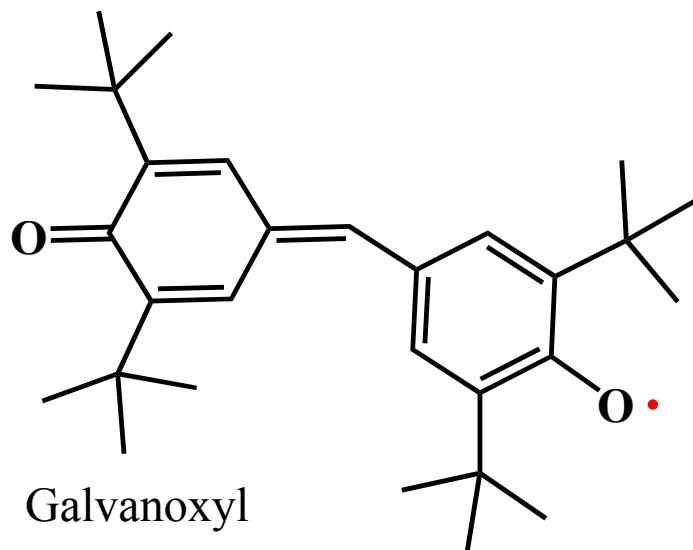
Stable Radical Inhibitors



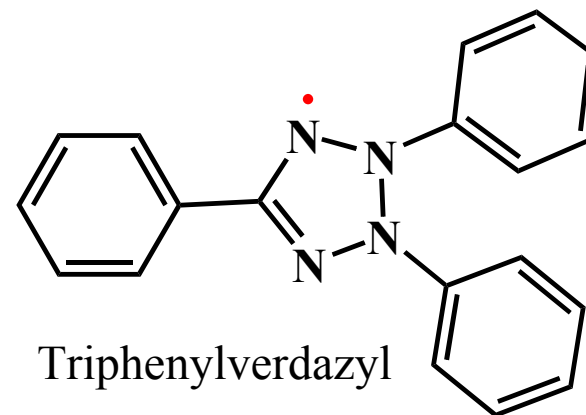
Diphenylpicrylhydrazyl, DPPH



TEMPO



Galvanoxyl



Triphenylverdazyl

حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة Kinetic of Free Radical Addition Polymerization

بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلة بخطوات البدء والتكاثر أو الانتشار والانتهاه .
ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثالا عاما كالمونومير M والبادئ I
(**مرحلة البدء :**

تتلخص بخطوتين ، خطوة تفكك البادئ لتكوين الجذور الحرة وخطوة ارتباط الجذور الحرة مع جزيئة المونومير لتكوين مركز فعال كما يلي :



حيث أن :

k_d : ثابت تفكك البادئ (decomposition constant)

k_a : ثابت إضافة الجذر الحر الى المونومير.

٢) مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation Step

وتتضمن إضافة مزيد من جزيئات المونومير الى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :



حيث :

k_p : يمثل ثابت سرعة التكاثر

يلاحظ ان ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي ، لان سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية .

٣) مرحلة الانتهاء Termination

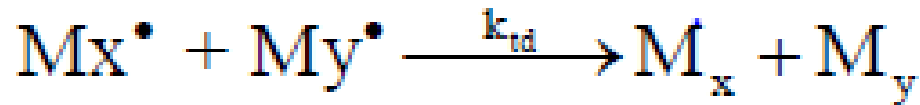
فنتضمن أكثر من نوع من تفاعلات الانتهاء وأهمها:

١) تفاعلات ازدواج الجذور الحرة (coupling)



٢) تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

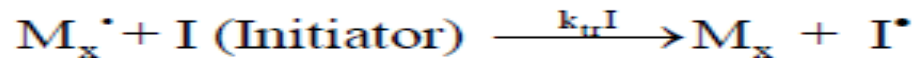
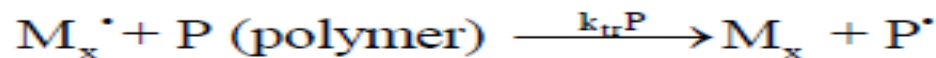
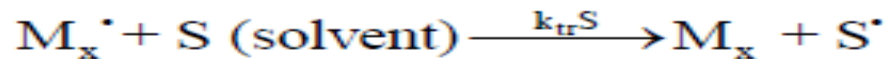
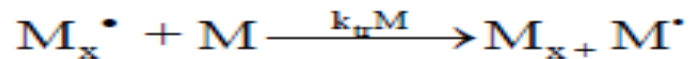
وتتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول إحداها الى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة



٣) تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain Transfer Reactions

قد تنتقل السلسلة النامية الى جزيئة مونومير أو الى جزيئة المذيب أو الى سلسلة بوليمر كما هم مبين

ادناه على النحو التالي :



حيث f يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ.

[I]: تركيز البادئ المستخدم

R_i: سرعة تفاعل البدء

يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

$$R_i = \left(- \frac{d[M^{\bullet}]}{dt} \right)_i = 2 f k_d [I]$$

أن سرعة تفاعل الانتهاء هي مجموع سرعة تفاعلات الانتهاء والتي تحدث فعلا أثناء البلمرة ، فإذا كان الانتهاء يحدث فقط من ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الانتهاء كما يلي :

$$R_t = \left(\frac{-d[M^*]}{dt} \right)_t = 2 k_t [M^*]^2$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الانتهاء تحدث فعلا فيعبر عن سرعة تفاعل الانتهاء كما يلي :

$$R_i = 2 k_t [M^*]^2 + k_{td} [M_x^*][M_y^*] + k_{tm} [M_x^*][M] + k_{tr} [M_x^*][S] + k_{tp} [M_x^*][P] + k_{ti} [M_x^*][I]$$

انتقال السلسلة
انتقال الى البوليمر
انتقال الى المذيب
انتقال الى المونومير
اضمحلال
ازدواج
الى المذيب

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الانتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة . ويلاحظ مما سبق ان تركيز الجذور الحرة $[M^*]$ يبقى ثابتا خلال عملية البلمرة لأنه يحدث هناك نوعا من الاتزان بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فان سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريبا لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة الاتزان او ما يسمى بحالة الاستمرار او الاستقرار (steady state).

$$R_i = R_t$$

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [M^*]^2 \quad \longrightarrow \quad [M^*] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

وبالتالي

$$[M^{\bullet}] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

وعند التعويض عن قيم M^{\bullet} الناتجة من حالة steady state

اما سرعة تفاعل التكاثر أو الإنتشار فيعبر عنها أما يلي :

$$R_p = \left(\frac{-d[M]}{dt} \right) = k_p [M] [M^{\bullet}]$$

وبالتعويض عن قيمة M^{\bullet} نحصل على

$$R_p = \left(\frac{-d[M]}{dt} \right) = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

عمليات البلمرة وظروفها
Polymerization Conditions



```
graph TD; A[عمليات البلمرة وظروفها  
Polymerization Conditions] --> B[البلمرة غير المتجانسة  
Heterogeneous Polymerization]; A --> C[البلمرة المتجانسة  
Homogeneous Polymerization]; C --> D[بلمرة المحاليل  
Solution Polymerization]; C --> E[بلمرة الكتلة  
bulk polymerization];
```

The diagram is a flowchart illustrating the classification of polymerization conditions. It starts with a top-level box labeled 'عمليات البلمرة وظروفها' (Polymerization Conditions) in Arabic and 'Polymerization Conditions' in English. This box has two arrows pointing down to two intermediate boxes: 'البلمرة غير المتجانسة' (Heterogeneous Polymerization) on the left and 'البلمرة المتجانسة' (Homogeneous Polymerization) on the right. The 'Homogeneous Polymerization' box further branches into two bottom-level boxes: 'بلمرة المحاليل' (Solution Polymerization) on the left and 'بلمرة الكتلة' (bulk polymerization) on the right. The boxes are color-coded: green for the top and middle levels, and blue for the bottom level. The background features a blue gradient with a wavy line separating the top section from the rest of the diagram.

البلمرة غير المتجانسة
Heterogeneous
Polymerization

البلمرة المتجانسة
Homogeneous
Polymerization

بلمرة المحاليل
Solution
Polymerization

بلمرة الكتلة
bulk
polymerization

البلمرة غير المتجانسة
Heterogeneous
Polymerization

البلمرة الترسيبية
Precipitation
Polymerization

البلمرة في الطور
الغازي
Gas Phase
Polymerization

البلمرة بين سطحي
محلول
Interfacial
Polymerization

البلمرة في
المستحلبات
Emulsion
Polymerization

البلمرة في العوالق
Suspension
Polymerization

أولاً : البلمرة المتجانسة Homogeneous Polymerization

تتم عملية البلمرة هذه عادة في وسط متجانس واحد كالمسائل او الصلب او الغاز وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين اساسيتين هما:

(أ) بلمرة الكتلة bulk polymerization

تتلخص هذه العملية بتسخين المونومر الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة (initiators) ثم يسخن المونومر الى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت لدرجة الحرارة الى ان تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة فيتحول المونومر الى بوليمر. بلمرة الكتلة تلائم المونومرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونومراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستيرين والبولي (ميثيل ميثا اكريلات) وغيرهما . كما ان بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكثيفية لان بلمرة الاضافة تمتاز بصورة عامة بتحرير حرارة شديدة.

مميزات وعيوب نظام بلمرة الكتلة

المميزات :

- (1) البولييمر الناتج يكون نقيًا جدًا نظرًا لعدم وجود مكونات أخرى في خليط التفاعل ما عدا المونومر والعامل الحفاز . ونقاء البولييمر مهمة جدًا في بعض التطبيقات الصناعية مثل مجال استخدامات الكهرباء أو الضوئيات.
- (2) البولييمر يمكن أن يتكون وهو في قالب الصب لإعداد منتج البلاستيك في شكله النهائي خصوصًا إذا كان مرغوبًا في إضافة مادة لعمل روابط عرضية (cross-links) في البولييمر المطلوب .
- (3) تعطي عملية بلمرة الكتلة أكبر نسبة ناتج من البولييمر بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

العيوب :

- (1) من الصعوبة إدارتها نظرًا لمشكلة تسرب الحرارة.
- (2) في بعض الأحيان تكون عملية بطيئة مما يقلل من اقتصاديتها .
- (3) إذا تعرض البولييمر إلى حرارة عالية نتيجة الحرارة المطرودة فإن ذلك يعطي بوليمرًا له وزن جزيئي منخفض .
- (4) في معظم الأحيان يكون من الصعوبة بمكان التخلص من آخر آثار المونومر غير المتفاعل لا سيما في حالة الحاجة إلى البولييمر واستخدامه في تغليف الطعام وما يتطلبه هذا من قيود على وجود الشوائب في البولييمر

ب) بلمرة المحاليل Solution Polymerization

هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونومرات الفينيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة في مزيج البلمرة الى الوسط المبرد (cooling medium) ، كما ان البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب في المذيب ويكون الملح الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريد وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب .

ومثال ذلك البوليمرات المستخدمة في صناعة الالصبغ واللواصق ومواد الطلاء ويجب اختيار المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث

☐ لا يشترك المحلول في التفاعل

☐ يكون رخيص الثمن

☐ غير سام

☐ ثابت كيميائيا

☐ معتدلة درجة غليانه

☐ ان يكون مذيبا مناسباً لكل من البوليمر والمونومر والبادئ .

مميزات وعيوب نظام البلمرة في المحلول

المميزات :

- (1) سهولة عملية تسريب حرارة تفاعل البلمرة .
- (2) يمكن استخدام البوليمر الناتج في صورة محلول في المذيب كما هو مثل استخدامات البوليمر في صناعة البويات (الطلاء) .

العيوب :

- (1) استخدام كميات كبيرة من المذيب وهذا مكلف اقتصاديا وكذلك وجود خطورة من قابليته للاشتعال كما انه قد يكون ساما .
- (2) فصل المذيب واسترجاعه الى عملية تكنولوجية زائدة .
- (3) التخلص من آخر آثار المذيب تكون مكلفة اقتصاديا .
- (4) استخدام المذيب كمادة لا تدخل في عملية البلمرة يجعل ناتج التفاعل قليلا بالنسبة لحجم وعاء التفاعل .
- (5) استخدام المذيب يؤدي الى تصغير الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج من خلال احتمال حدوث نقل لمركز نشاط سلسلة البوليمر (chain transfer) الى المذيب .

ثانيا : البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization

وتتضمن هذه البلمرة وجود اكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومر في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة وتشتمل البلمرة غير المتجانسة على تقنيات عدة اهمها ما يلي :

أ) البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

ويقصد بها البلمرة التي تجرى في الوسط المائي . ويكون فيها المونومر منتشرا في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة (droplets) وبذلك فان المحلول المتكون لا يكون حقيقيا وانما معلقا (suspension) اما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي . وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذابا في المونومر وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها. ان البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح ثم غسلها بالماء للتخلص من المواد العالقة وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكيات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستيرين و بولي (ميثيل ميثا اكريلات) وبولي (كلوريد الفينيل) وبولي (كلوريد الفينيليدين (vinylidene chloride) وبولي (اكريلونتريل) poly acrylonitrile

مميزات وعيوب نظام البلمرة في العوالق

المميزات :

- (1) حرارة البلمرة يمكن التخلص منها بسهولة في الوسط المائي .
- (2) يحصل على البوليمر منها في صورة بسيطة يمكن التعامل معها .

العيوب :

- (1) يعتبر كمية الناتج منخفضة بالنسبة لحجم وعاء التفاعل .
- (2) درجة نقاوة البوليمر قليلة بالمقارنة بالبوليمر المنتج بنظام بلمرة الكتلة نظرا لاحتمال وجود بعض الشوائب من المواد المثبتة الاضافية عالقة بسطح كريات البوليمر .
- (3) يصعب اجراء العملية في صورة مستمرة .

ب) البلمرة في المستحلبات Emulsion Polymerization

تشبه البلمرة في المستحلبات البلمرة في العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار (dispersion medium) ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة .

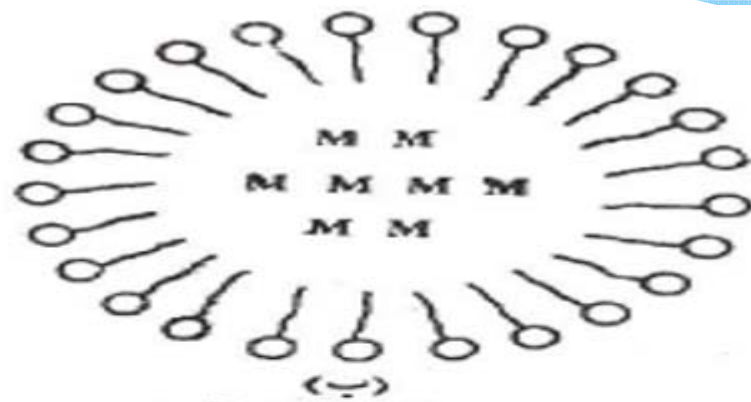
ويتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء ، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء ، مثال ذلك بير سلفات الامونيوم (ammonium persulphate) وبعض مركبات الآزو وغيرها ، ويحتوي الوسط المائي على مادة مستحلبة (emulsifying-agent) وتكون عادة محلولاً صابونياً . ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية (micelles) مختلفة الحجم وتكون نهايتها المحبة للماء (hydrophilic) إلى الخارج ، ونهايتها الكارهة للماء (hydrophobic) إلى الداخل .
هناك أنواع مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل :

كبريتات الألكيل

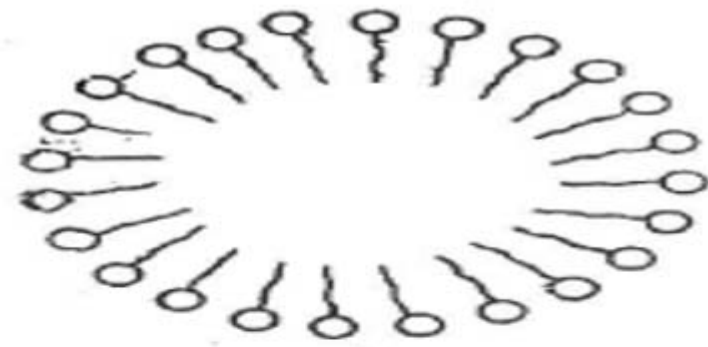
كبريتات الأريل

الفوسفات

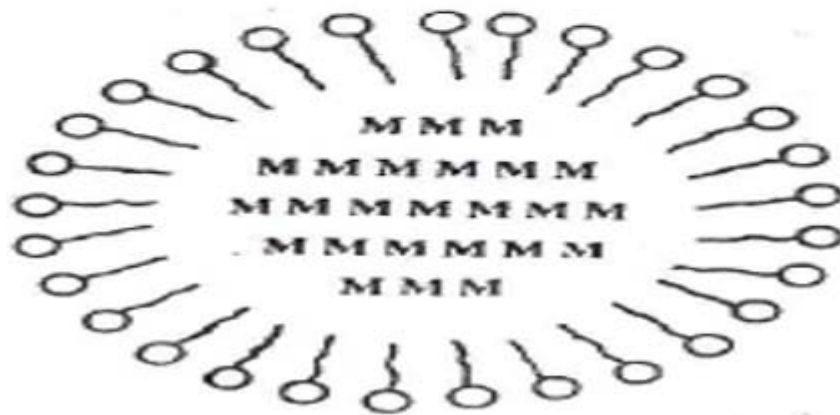
وتستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفينيل (vinyl polymers) على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستيرين وبولي كلوريد الفينيل والمطاط الصناعي (styrene-butadiene rubber (SBR)



(ب)
جسيمة غروية متفخعة بالمونومير



(i)
جسيمة غروية



(ج)
قطيرة من المونومير محاطة بجزئيات اللادة المستحلبة



(د)
جسيمة غروية متفخعة بدقائق البوليمر

مميزات وعيوب نظام البلمرة في المستحلبات

المميزات :

- (1) العملية سهلة في ادارتها ودرجة اللزوجة لوسط التفاعل منخفضة بالنسبة لعملية البلمرة في المحلول بنفس التركيز
- (2) ان وجود الماء بسعته الحرارية الكبيرة يساعد على تسرب حرارة التفاعل الكبيرة .
- (3) يمكن الحصول على معدل عال للتفاعل .
- (4) يمكن انتاج جزيئات بوليمر بوزن جزيئي عالي من خلال استعمال درجة تركيز عال من الصابون ودرجة تركيز اقل من العامل الحفاز .
- (5) يستخدم البوليمر وهو في صورة مستحلب اللاتكس الناتج في صناعة البويات واللواصق وخلافة بضمن ان البوليمر منتشر انتشارا جيدا في المستحلب.

العيوب :

- (1) من الصعب الحصول على بوليمر نقي .
- (2) الحاجة الى عمليات تكنولوجية عالية للحصول على البوليمر في الصورة الصلبة .
- (3) وجود الماء يقلل من كمية الانتاج بالنسبة لحجم وعاء التفاعل .

ج) البلمرة بين سطحي محلولين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البولييمرات التكثيفية كما في تحضير البولي استرات والبولي اميدات والبولي كربونات .

ولهذه الطريقة اهمية خاصة اذ يمكن تحضير البولييمرات عند درجات حرارة عادية الا انها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الاحماض مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل او مع المركبات ثنائية الامين لتكوين البولي استرات والبولي اميدات .

حيث تتم هذه البلمرة عادة بين مونومرين يكونان بشكل محلولين مختلفين وغير قابلين للامتزاج (immiscible) بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونومرين كأن يكون احدهما وسطا مائيا والآخر مذيب عضوي .
فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين

د) البلمرة في الطور الغازي Gas Phase Polymerization

ان هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة ، وتتخلص بإمرار المونومر او المونومر الغاز الى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار اشعة فوق بنفسجية فيتكون البوليمر حالا مكونا ضبابا لا يلبث ان يترسب .
ويمكن استعمال هذه الطريقة لبلمرة المونومرات المحتوية على مجموعة الفينيل مثل كلوريد الفينيل او الايثلين

هـ) البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل او بلمرة الكتلة .
ان البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومر او في المذيب .
وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه احيانا بعض السلاسل المستمرة في النمو بعد الترسيب نظرا لاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة .
ومن الامثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستيرين في الكحولات والميثيل ميثا اكريلات في الماء ، وتحدث هذه العملية اثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل او لكلوريد الفينيليدين حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومر .



البلمرة الأيونية

Ionic Polymerization

مقدمة :

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة (active centers) تسمى بأيونات الكربونيوم (carbonium ions) وهي :

موجبة (كاتيونية) (cationic)
او سالبة (أنيونية) (anionic).

أيونات الكرباكتيون (carbocation) أيونات الكربانيون (carbanion) .

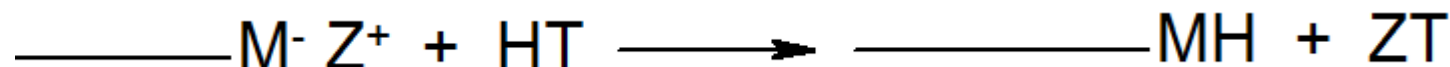
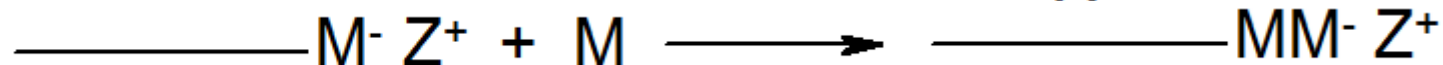
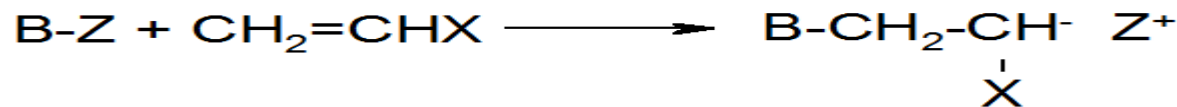
➤ مرحلة البدء يتم فيها انتقال ايون او مزدوج الكتروني من والى المونومر مكونة بذلك مزدوج ايوني (ion pair) .

■ احدهما يكون هو المركز الفعال او الايون النامي (growing ion) .

■ الآخر بالايون المرافق (ion counter) الذي يبقى عادة بالقرب من الايون النامي .

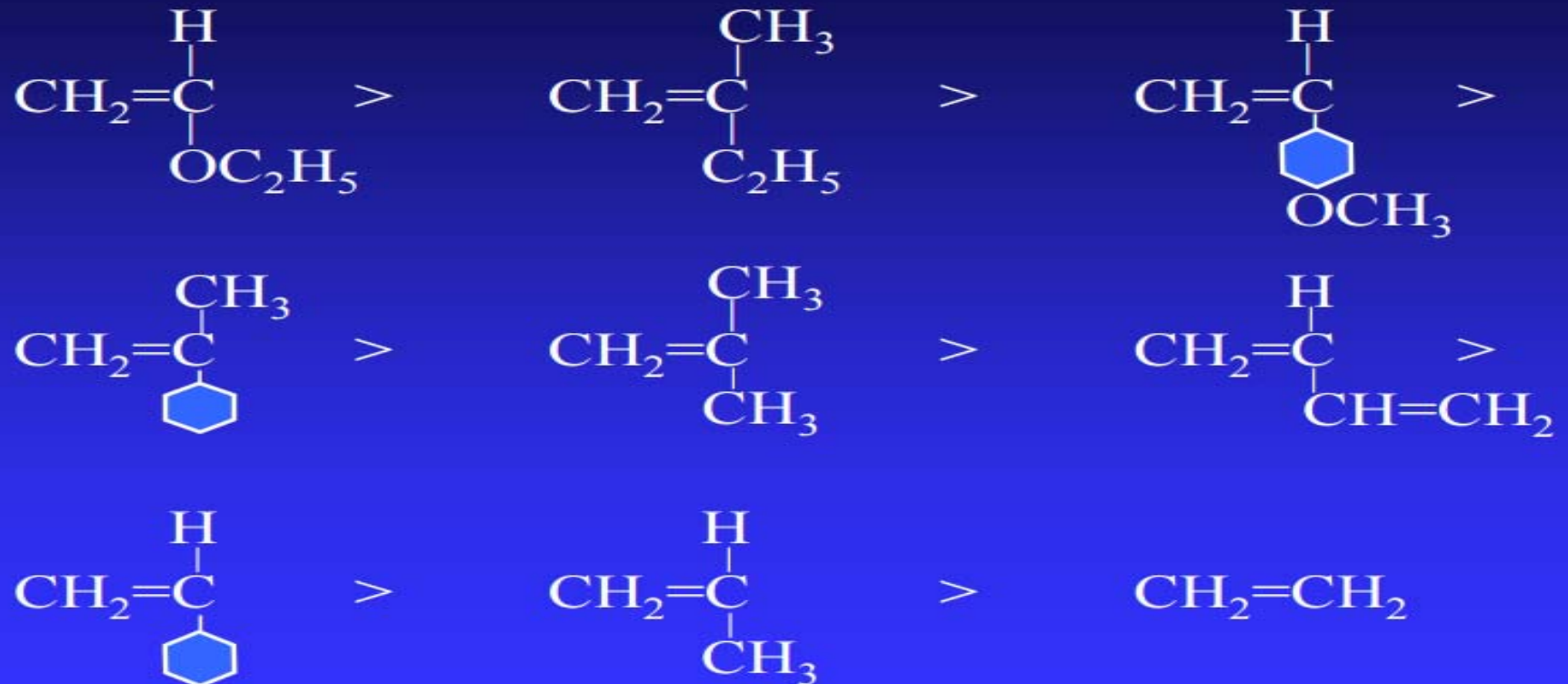
➤ اما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومر (insertion) بين المزدوج الايوني وإضافته الى المركز النامي .

➤ اما مرحلة انتهاء هنا فلا تحدث اطلاقا بطريقة ازدواج الايونات (coupling) كما هو الحال في البلمرة الجذور الحرة .

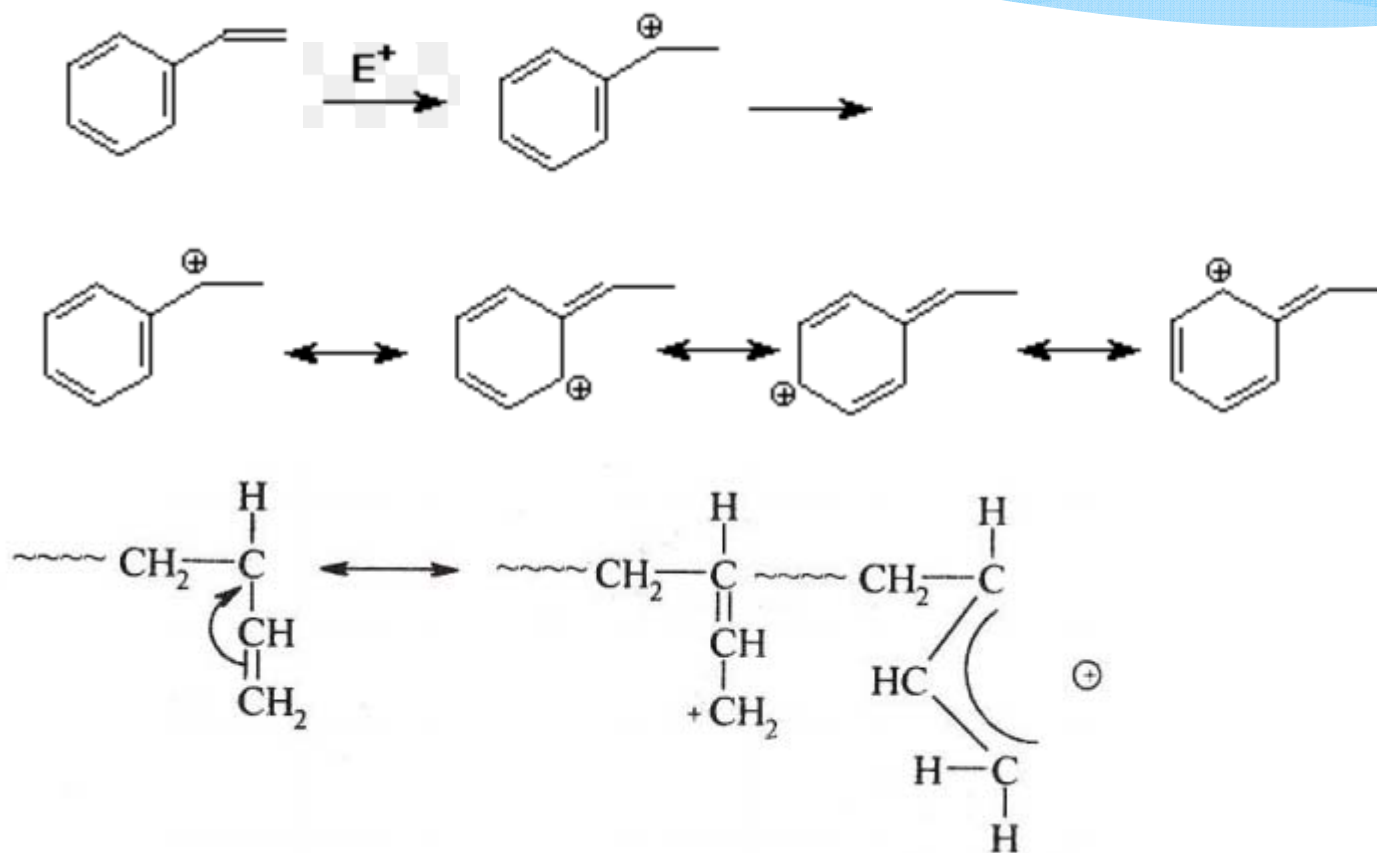


أولاً : البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

يجب ان تكون المونومرات المستعملة في البلمرة الكاتيونية لها قابلية على تكوين أيون الكربونيوم الثابت ، ويتطلب ذلك وجود مجموعة او مجاميع واهبة للإلكترونات في موقع ملائم من الجزيئة:



يستقر أيون الكربونيوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع
معوضة مثل الفينيل أو الايثلين كما يلي :



البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتيونية

تستخدم لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية انواع مختلفة من البادئات (initiators) القادرة على بلمرة المونومرات المحتوية على مجاميع معوضه واهبة للإلكترونات وهي كما يلي :

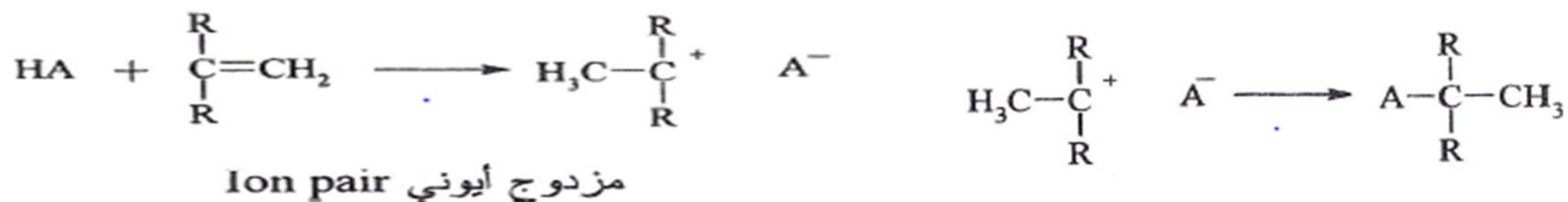
العوامل المساعدة
الأخرى

أحماض لويس
Lewis Acids

الأحماض البروتونية
Protonic Acids

الأحماض البروتونية Protonic Acids

تستخدم بعض الأحماض البروتونية لبدء قسم من البلمرة الكاتيونية وذلك بإضافة بروتون الى جزيئة الاولفين ويجب ان يكون الحامض المستخدم قويا كالأحماض المعدنية . ويجب ان يكون الايون السالب المرافق للبروتون نيوكلوفيل ضعيف (weak nucleophile) اوسيؤدي الايون السالب المرافق الى انهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي برابطة تساهمية



- يستبعد استخدام الأحماض الهالوجينية لهذا الغرض وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قويا في البحث عن النواة .
- من الأحماض المستخدمة حامض فوق كلوريك (perchloric acid) وحامض الكبريتيك (sulphuric acid) وحامض الفوسفوريك (phosphoric acid) .
- الوزن الجزيئي الناتج باستخدام هذه البادئات يكون منخفضا نسبيا ومفيدة في بعض التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للجازولين في وقود الديزل وكمواد طلائية واصماغ ..

أحماض لويس Lewis Acids

تستخدم أحماض لويس المختلفة لبدء تفاعلات البلمرة الكاتيونية وأهم هذه البادئات هي :

(1) كلوريد الألومينيوم اللامائي (AlCl_3)

(2) ثالث فلوريد البورون BF_3

(3) كلوريد القصدير SnCl_4

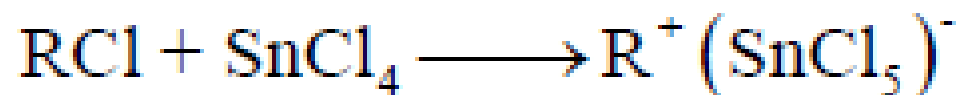
(4) كلوريد الخارصين ZnCl_2

(5) بروميد التيليريوم TiBr_4 .

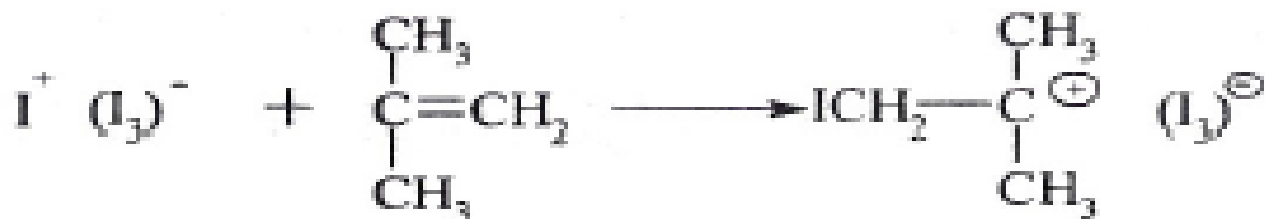
ان هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونومرات في درجات حرارة منخفضة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات اوزان جزيئية عالية ومن البوليمرات الصناعية المهمة التي تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي (butyl rubber) والبولي ايزوبرين (polyisoprene)

العوامل المساعدة الأخرى

وجد ان ايون الكربونيوم (carbonium ion) الناتج من تفاعل بعض هاليدات الالكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة في تفاعل فريدل كرافت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :

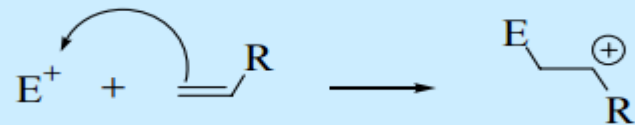
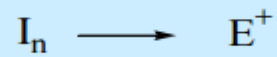


وقد اثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الاخرى مثل اليود (I_2) وايون النحاسيك وايون الاوكسونيوم (oxonium ion) وبعض الاشعاعات ذات الطاقة العالية (high energy radiation). ان جزيئات اليود تبدا تفاعل البلمرة الكاتيونية كما يلي :

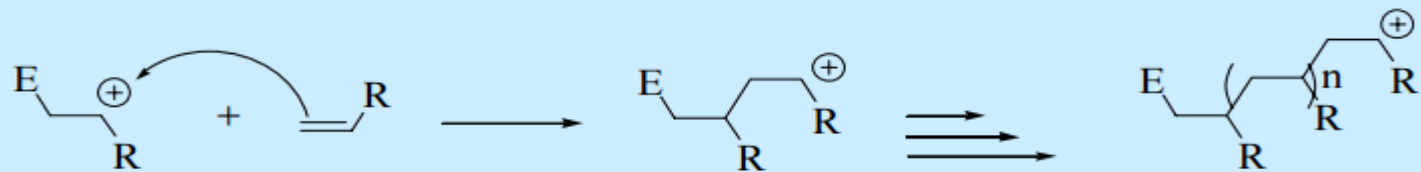


ميكانيكية البلمرة الكاتيونية

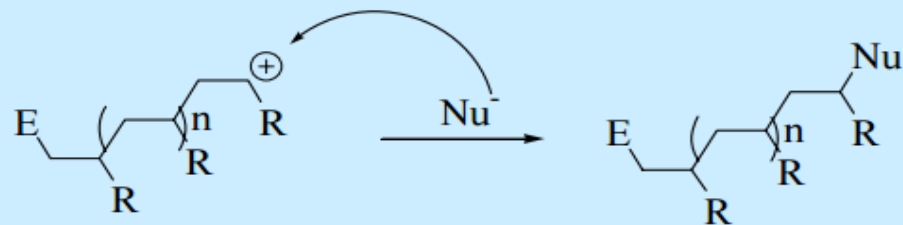
Initiation



Propagation

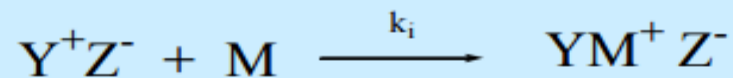


Termination



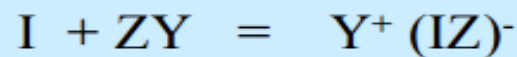
حركية البلمرة الكاتيونية

1. Single Cation Initiation

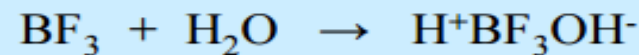


$$R_i = k_i [M] [Y^+Z^-]$$

2. Cation Initiator Complex



$$R_i = k_i [M] [\text{complex}]$$

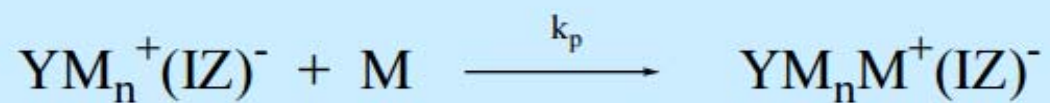
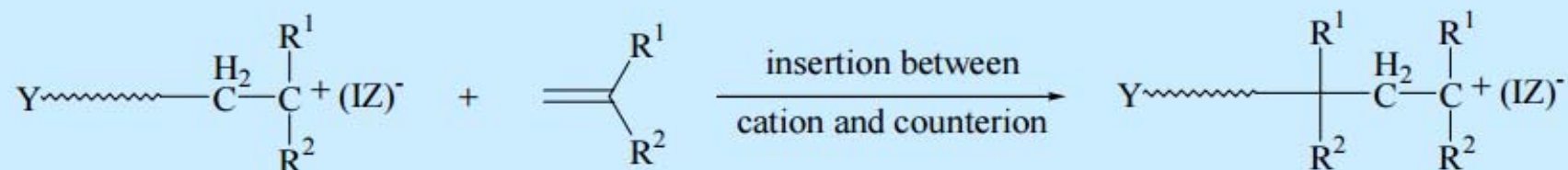


$$K = [H^+BF_3OH^-]/[BF_3] [H_2O]$$

$$\text{therefore: complex} = [H^+BF_3OH^-] = K [BF_3] [H_2O]$$

$$R_i = k_i [M] \{K [BF_3] [H_2O]\}$$

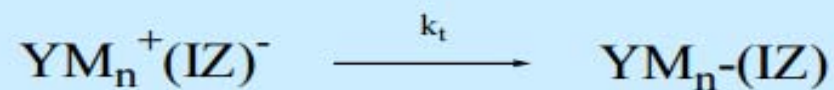
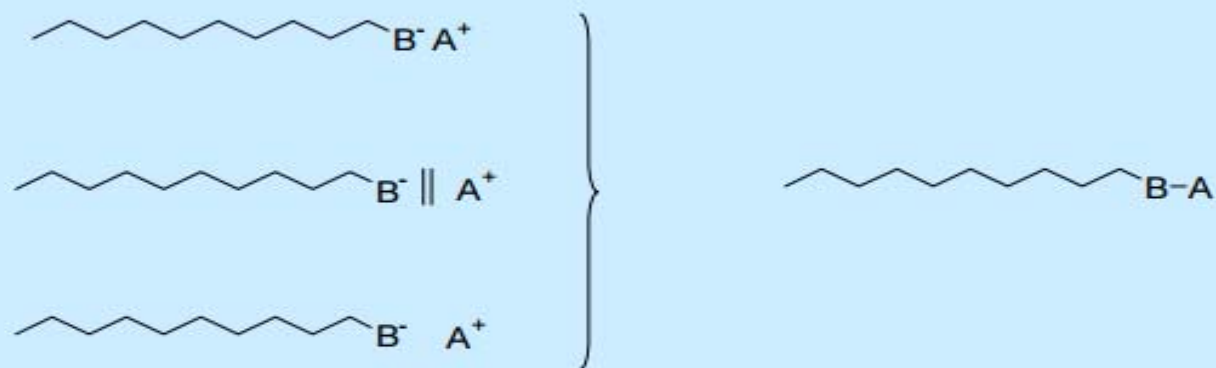
Propagation



$$R_p = k_p [\text{M}] [\text{M}^+]$$

Termination

Recombination of Ion Pairs – can control with solvent polarity



$$R_t = k_t [M^+]$$

$$R_i = K k_i [I] [ZY] [M]$$

$$R_p = k_p [YM^+(IZ)^-] [M]$$

$$R_t = k_t [YM^+(IZ)^-]$$

Apply steady state: $R_i = R_t$

$$[YM^+(IZ)^-] = \frac{K k_i [ZY] [M]}{k_t}$$

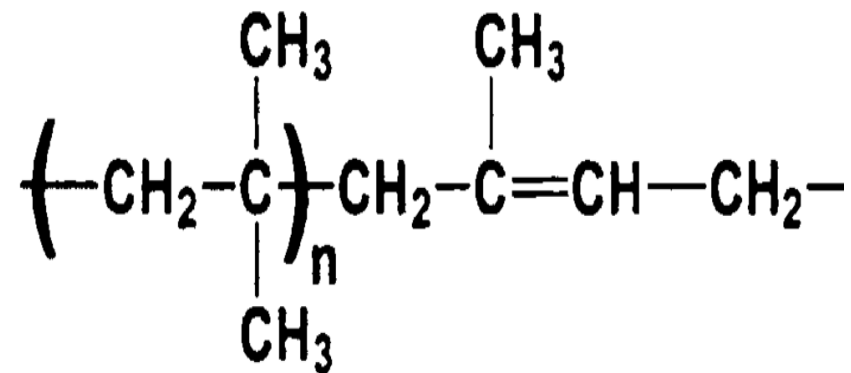
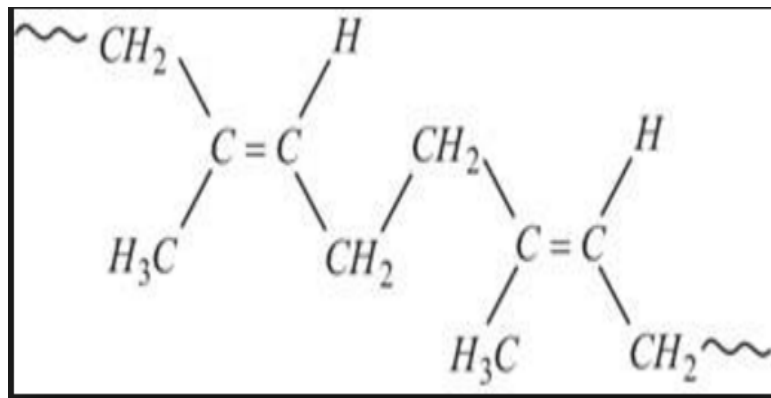
$$R_p = k_p \frac{K k_i [ZY] [M]^2}{k_t} \quad DP = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t}$$

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة باللمرة الكاتيونية

ان اهم البوليمرات التي تحضر بواسطة اللمرة الكاتيونية على النطاق الصناعي هي :

❖ البولي ايزوبرين (polyisoprene) المعروف باسم مطاط الايزوبرين .

❖ البولي ايزوبيوتين المعروف تجاريا باسم المطاط البيوتيلي (butyl rubber)



ثانيًا : البلمرة الأنأيونية Anionic Polymerization

عندما تكون المراكز الفعالة أيونات تسمى البلمرة عندئذ بالبلمرة الأنأيونية . وهي تشترك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص .

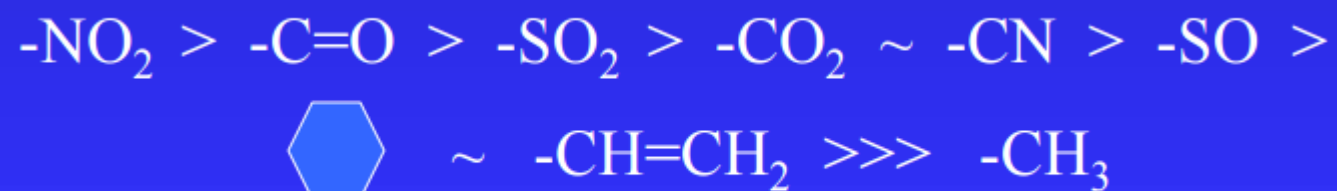
الخواص المشتركة بين البلمرة الأنأيونية والبلمرة الكاتيونية:

- (1) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني (ion pair) في معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتمادا كبيرا على مدى تقارب جزيئ المزدوج الايوني من بعضها .
- (2) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة فالبلمرة الأنأيونية تجري في المحاليل او في المونومر ذاتة (بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتيونية .
- (3) سرعة التفاعل العالية جدا.

المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنأيونية

يجب ان تكون مونومرات الفينيل القابلة للبلمرة الأنأيونية تحتوي على مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات في المواقع المناسبة من الجزيئ ، بحيث انها تقلل من الكثافة الإلكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث (induction) وعن طريق الرنين ، ومن ناحية أخرى فانها تساهم في تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي أي الباحث عن النواة وتكوين المزدوج الايوني.

ومن المجاميع الساحبة للإلكترونات هي :



فلو فرضنا ان المونومر هو اكريلونتريل (CN-CH₂=CH) فان السلسلة النامية للبولىمر ستكون كما يلي :

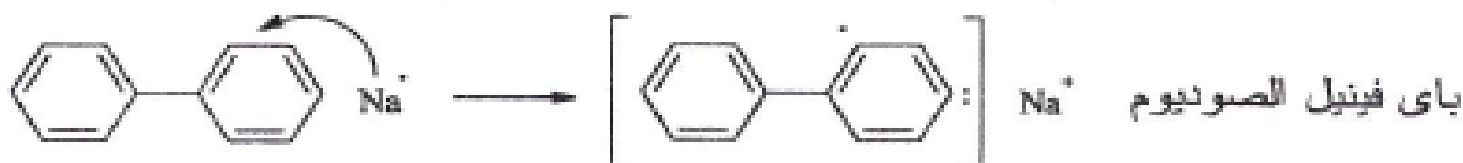
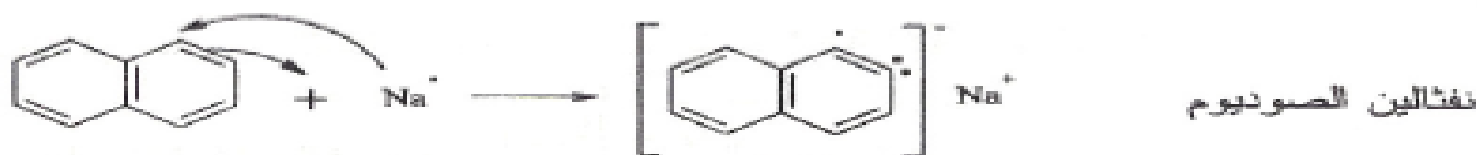


البادئ المستخدمة في البلمرة الأيونية

Anionic Initiators

أولاً : الفلزات القلوية Alkali Metals

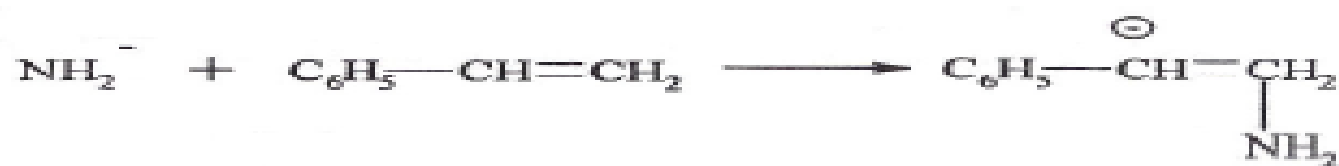
تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية مثل الصوديوم. حيث تبدأ البلمرة بانتقال الإلكترون من الفلز إلى المونومر وبوجود بعض المركبات الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفتالين أو الأنثراسين أو الباي فينيل (biphenyl) وغيرها ، حيث ينتقل الإلكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكونا الأنيون والجذر الحر في نفس الجزيئة ، (aromatic free radical anion) مثل نفتالين الصوديوم (sodium naphthalene) (تفاعل ١) باي فينيل الصوديوم (sodium biphenyl) (تفاعل ٢)



وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كإحداثيات ولكن بعد إذابتها في الأمونيا المسال، فالبيوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :



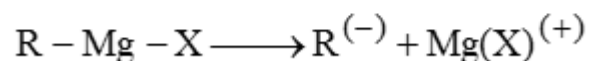
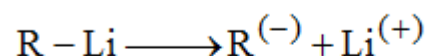
وأيون الأميد (NH_2^-) المذاب في الأمونيا يضاف الى المونومر كما يلي :



إن لأيون المتكون (الكربانيون) يقوم بالتكاثف وذلك بإضافة مونومرات أخرى بنفس الطريقة.

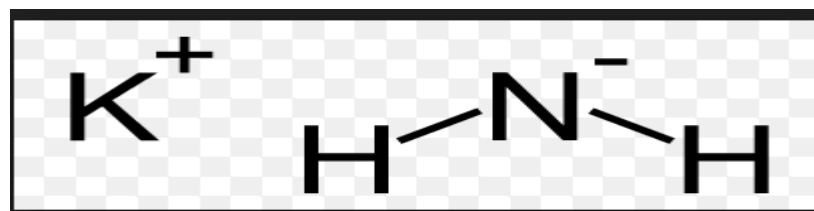
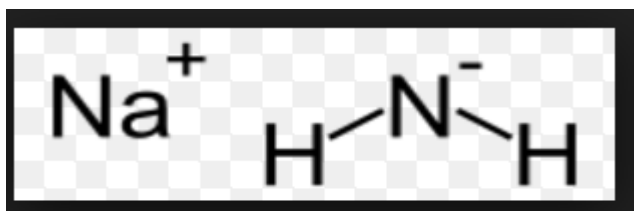
ثانيًا : الكيلات الفلزات Metal Alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الانيونية ، وأكثر هذه المركبات استعمالا هي الالكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم (butyl lithium) وتراي فينيل ميثيل الصوديوم (triphenylmethyl sodium).



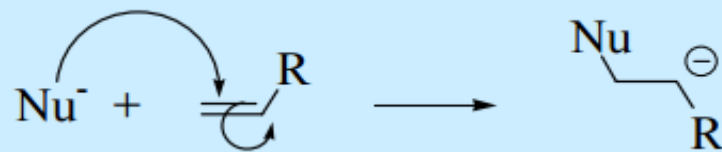
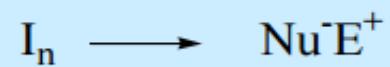
ثالثًا : أميدات الفلزات Metals Amides

ان اميدات الفلزات من اكثر العوامل المساعدة استعمالا للبلمرة الانيونية ومن اهم الاميدات المستعملة هي اميد الصوديوم (sodium amide) واميد البوتاسيوم في المونيا المسال (liquid ammonia).

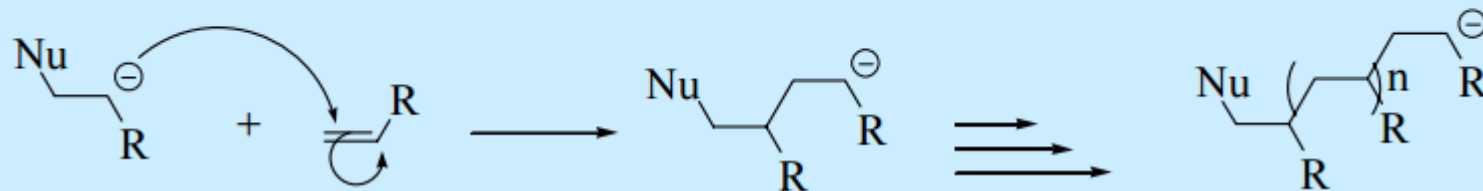


ميكانيكة البلمرة الانيونية

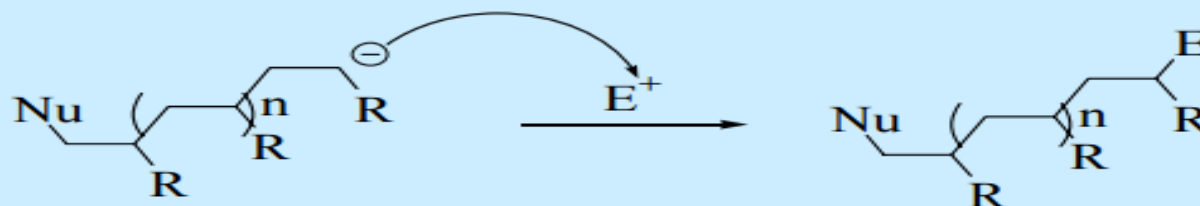
Initiation



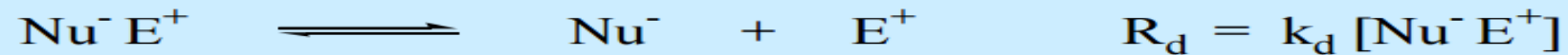
Propagation



Termination



حركية البلمرة الايونية

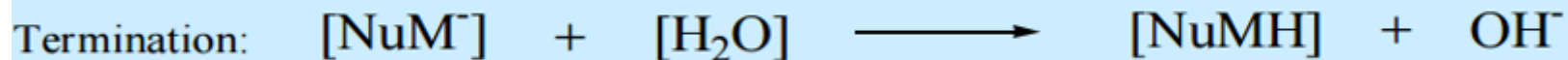


$$K = \frac{[\text{Nu}^-] [\text{E}^+]}{[\text{Nu}^- \text{E}^+]} \longrightarrow [\text{Nu}^-] = \frac{K [\text{Nu}^- \text{E}^+]}{[\text{E}^+]}$$

$$R_i = \frac{k_i K [\text{Nu}^- \text{E}^+] [\text{M}]}{[\text{E}^+]}$$



$$R_p = k_p [\text{M}] [\text{NuM}^-]$$



$$R_t = k_t [\text{H}_2\text{O}] [\text{NuM}^-]$$

Steady state approx:

$$R_i = \frac{k_i K [\text{Nu}^- \text{E}^+] [\text{M}]}{[\text{E}^+]} = R_t = k_t [\text{H}_2\text{O}] [\text{NuM}^-]$$

$$[\text{NuM}^-] = \frac{k_i K [\text{Nu}^- \text{E}^+] [\text{M}]}{k_t [\text{H}_2\text{O}] [\text{E}^+]}$$

$$R_p = k_p [\text{M}] [\text{NuM}^-]$$

$$R_p = \frac{k_p k_i K [\text{Nu}^- \text{E}^+] [\text{M}]^2}{k_t [\text{H}_2\text{O}] [\text{E}^+]}$$

Degree of Polymerization

$$\text{DP} = R_p/R_t = R_p/R_i$$

$$= \frac{k_p k_i K [\text{Nu}^- \text{E}^+] [\text{M}]^2}{k_t [\text{H}_2\text{O}] [\text{E}^+]} \bigg/ \frac{k_i K [\text{Nu}^- \text{E}^+] [\text{M}]}{[\text{E}^+]}$$

$$= \frac{k_p [\text{M}]}{k_i [\text{H}_2\text{O}]}$$

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنيونية

تستخدم هذه الطريقة في تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعيا منها :

- البولي (بيوتاديين)
- والبولي ايزوبرين (polyisoprene)
- وكذلك راتنج الاسيتال (acetal resin) والذي لاقى رواجاً تجارياً كبيراً تحت أسماء كثيرة مثل الدلرين (dilrine) والسليكون (celcon) . ولهذا الراتنج صفات ميكانيكية ممتازة ولذا اخذ يحل محل العديد من المعادن في كثير الاستخدامات الهندسية ولذا تعرف باسم البلاستيكات الهندسية (engineering plastics).

العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية

Factors Affecting Anionic Polymerization

(أ) تأثير درجة الحرارة The Effect of Temperature

تجرى البلمرة الانيونية والكاتيونية عند درجات حرارة منخفضة جدا تحت الصفر المئوي. فإن ارتفاع درجة الحرارة تزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء أي انها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثف وبالتالي يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض. وكذلك تزيد من سرعة انتقال السلسلة الى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزيئي للبوليمر. كذلك زيادة درجة الحرارة يؤثر على التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر اكثر انتظاما فراغيا (stereo regularity).

(ب) تأثير المذيب The Effect of Solvent

ان لقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الايونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج وذلك بسبب طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الايونية ، لان المراكز الفعالة في اغلب الاحيان تكون مزدوجات ايونية وهذه المزدوجات الايونية لا تكون فعالة في البلمرة الايونية مالم ينفصلا عن بعضهما . ويتم ذلك بواسطة المذيب .

(ج) تأثير الأيون المرافق the Effect of Counter Ion

للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الايونية . فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الايون النامي كلما قلت سرعة التكاثف

بلمرة التكثيف

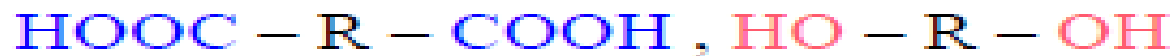
**Condensation
polymerization**

بلمرة التكثيف

Condensation polymerization

- البلمرة عن طريق التكاثف مثل تفاعلات الأستره يحدث بين الحمض والكحول.
- ولحدوث تفاعل بلمرة لابد من وجود أكثر من مجموعة في الجزيء الواحد قابلة للتفاعل على الأقل مجموعتان.
- يشترط في المركب الكيميائي البسيط (المونومر) ان يكون له القدرة على التفاعل من الطرفين بواسطة مجموعات فعالة مثل (NH_2 , COOH , OH) في حالة تحضير بوليمرات خطية .
- وعلى أكثر من مجموعتين فعاليتين لتحضير البوليمرات المتشابكة وفي كل مرة يخرج منتج ثانوي مثل جزيئات الماء او الامونيا او كلوريد الهيدروجين وتستخدم هذه الطريقة في تخليق الالياف الصناعية ومثال بسيط عليها بوليمر الفينول – فورمالدهيد (Bakelit).
- هو نوع من البلاستيك يدخل في صناعة صناديق واطارات الاجهزة والادوات مثل الراديو والتليفزيون والكاميرات وغيرها. ويعد نوع من انواع بلمرات التكثيف ويحضر من تكاثف الفينول والفورمالدهيد.

أي اما ان يحمل الجزيء مجموعتين فعاليتين متشابهتين .

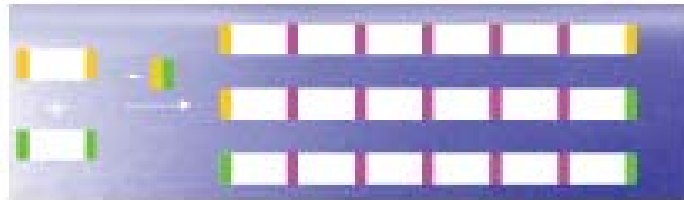


- او ان يحمل الجزيء المجموعتين الفعاليتين المراد تفاعلها مع بعضها (مختلفتين)
- مثل : ($\text{HO} - \text{R} - \text{COOH}$, $\text{HOOC} - \text{R} - \text{NH}_2$)

- وفي حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونومرات مع بعضها لتكوين الدايمر والترايمر والتترايمر وهكذا.
 - أي ان المونومر يختلف في المراحل الاولى من التفاعل مؤلفا جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة
- ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك في المراحل الاخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات اوزان جزيئية عالية.

البوليمر	التركيب الكيميائي للوحدات المتكررة	المجموعة الرابطة
بولي استر	$\left(\text{---} \text{C} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n$	$\text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \text{---}$
بولي كربونات	$\left(\text{R} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O} \right)_n$	$\text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{O}$
بولي اميد	$\text{H} \left(\text{N} \text{---} \text{R} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \bar{\text{R}} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \right)_n \text{OH}$	$\text{---} \text{HN} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---}$
بولي ايتال	$\left(\text{O} \text{---} \text{C}(\text{H})(\text{R}) \text{---} \text{O} \right)_n$	$\text{O} \text{---} \text{C}(\text{H})(\text{R}) \text{---} \text{O}$
سيلوز	$\left(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 \text{---} \text{O} \right)_n$	$\text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---}$

- كما ذكرنا سابقا ان تفاعلات التكثيف ينتج عنها منتج ثانوي يكون عادة الماء .
- وبما ان تفاعلات التكثيف بصفة عامة وتفاعلات الاسترة بصفة خاصة هي من التفاعلات العكسية وتنتهي بالاتزان.
- فللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يستوجب ان يسير التفاعل باتجاه واحد وهو تكوين البوليمر.
- لذا يجب ازالة الناتج الثانوي المتكون في تفاعل البلمرة وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر ومن أشهر التفاعلات تكوين الاستر وتكوين الاميد.
- سنأخذ مثال على تفاعلات الاسترة بين diol & di carboxylic acid ونتابع ميكانيكية تفاعل التكثيف:.



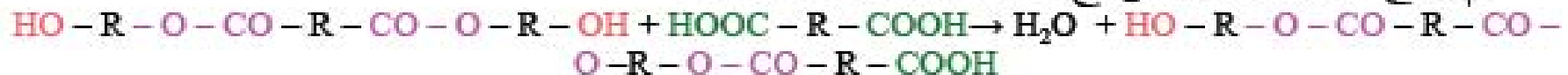
الخطوة الثانية:

اول منتج يتفاعل بدوره مع جزئ آخر من diol or Dicarboxylic acid



الخطوة الثانية:

ثم الناتج يجب ان يتفاعل مع Dicarboxylic acid



- الخطوة الرابعة:

- ثم الناتج يتفاعل بدوره مع مونومر او سلسلة صغيرة كما في تفاعل 2,3 وهكذا الى ان تكتمل السلسلة بعد عدة تفاعلات استرة.

- يمكن تلخيص الميكانيكية كما يلي:

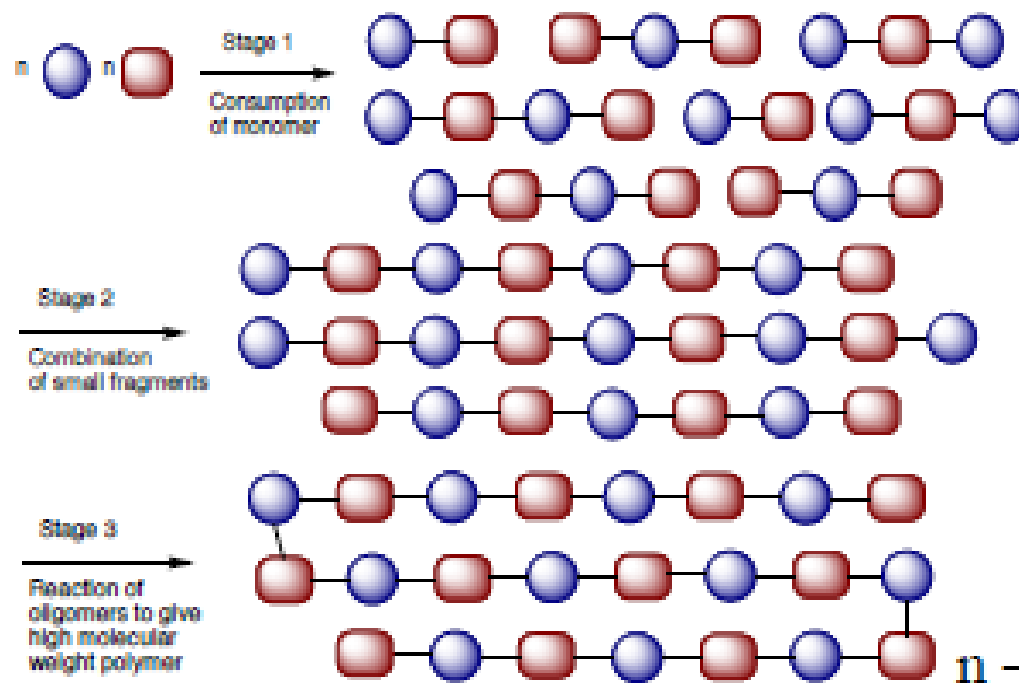


احادي الجزئ + احادي الجزئ \rightarrow ثنائي الجزئ

ثنائي الجزئ + احادي الجزئ \rightarrow ثلاثي الجزئ

ثنائي الجزئ + ثنائي الجزئ \rightarrow رباعي الجزئ

ثلاثي الجزئ + احادي الجزئ \rightarrow رباعي الجزئ



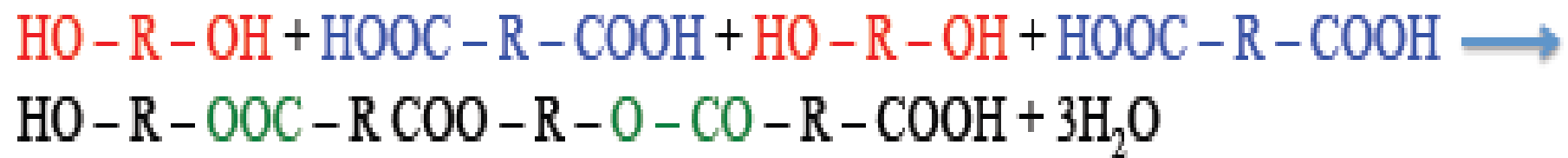
ويمكن ان يتجه عكسيا نتيجة لوجود المنتج الثانوي (الماء) ولذلك يجب ان نأخذ في الاعتبار ما يلي:

1. الحاجة الى تسخين (١٥٠ - ٢٥٠)
٢. يمكن ازالة الماء بجانب التسخين باستخدام التفريغ او بواسطة امرار غاز النيتروجين باستمرار خلال التفاعل.
٣. كعادة أي تفاعل استره فان التفاعل بطئ جدا وكمية قليلة من حمض معدني كعامل مساعد تضاف لإسراع التفاعل.
٤. تفاعلات بلمرات التكثيف تنتج في وسط تركيز عالي من تركيزات المواد المتفاعلة وهذا لتقليل احتمالية التحلق (تكوين الحلقات).
٥. من اجل الحصول على بلمرات ذات وزن جزيئي عالي يجب ان تكون النسب الحسابية الكيميائية محدودة تماما وفي حالة تساوي او قريب من التساوي وكلما بعدت النسب من التساوي كلما قل الوزن الجزيئي

• تفاعل التكثيف يمكن ايقافه بأحد الطرق التالية:

- (1) التبريد المفاجئ.
- (2) تغيير النسب الحسابية للمونومرات حتى لا تكون متساوي.
- (3) اضافة جزئ احادي المجموعة الفعالة مثل (ROH , RCOOH)

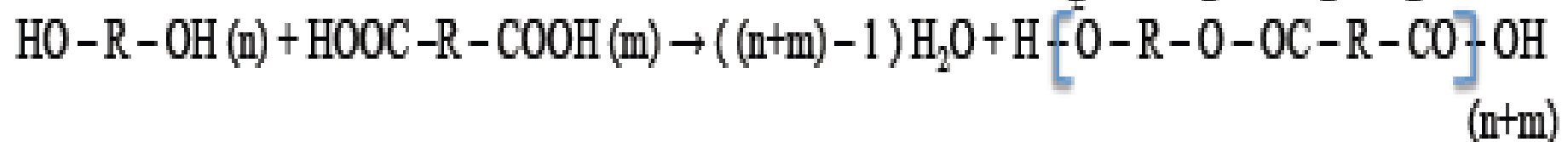
- في حالة وجود المجموعتين الفعالتين المتشابه على طرفي الجزيء فإننا نحصل على مكان الاتصال بمجموعة الأستر بين أجزاء البوليمر:



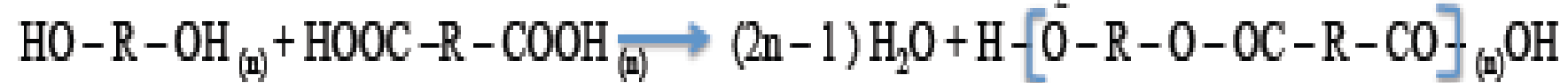
ثلاثة روابط أستر تكونت وخرجت ثلاثة جزيئات ماء

يسمى البوليمر الناتج (بولي أستر) بعد نزع الماء نتيجة تفاعلات التكثيف وهو عبارة عن تكرار التفاعل السابق لمرات عديدة.

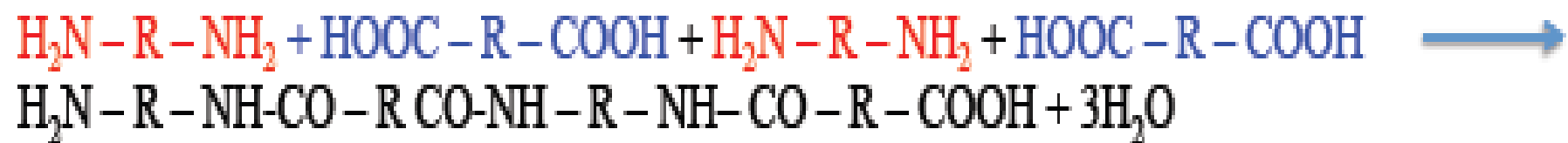
- ويمكن تمثيل التفاعل كما يلي:



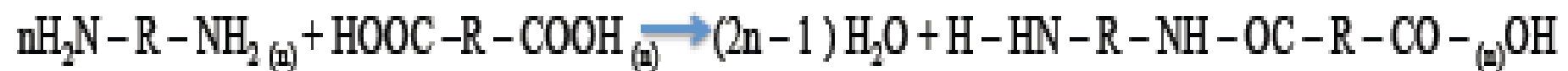
- وحيث ان في مثل هذه التفاعلات يكون عدد الجزيئات من الداى كربوكسيل والدايول نفسه أي ان $n=m$ فيمكن كتابة المعادلة كالتالي:



- ويمكن استبدال الدايول بمونومر داى أمين



او بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد (n) من جزيئات
المونومر تمثيل التفاعل كالتالي:



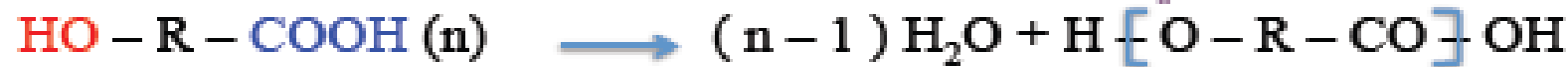
- في حالة وجود مجموعتين فعاليتين مختلفتين ويمكن ان تتفاعل مع بعضها البعض مثل:



- فان التفاعل التكثيفي له يكون

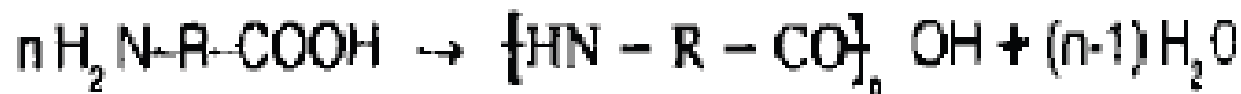


و تمثل الصيغة العامة له كما يلي:



- ونكتشف الماء بعد ذلك حتى نعرف كمية الماء وبالتالي نعرف كمية الاستر او عدد روابط الاستر المتكونة.

- ويمكن تمثيل تفاعلات تكوين البولي اميد ايضا مثل السابق وذلك باستعاضة مجموعة OH بمجموعة امين NH_2 .

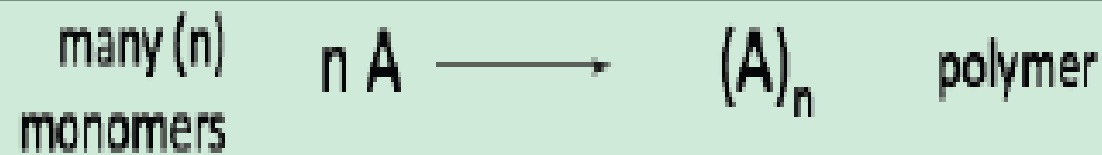


وتسمى البلمرات المذكورة اعلاه ببلمرات التكثيف حيث انه يفقد جزئ ماء لكل رابطة.

من خصائص هذه التفاعلات

- تحتاج الى درجة حرارة عالية لإتمام التفاعل وتبخير الماء الناتج.
- تمرير غاز مثل N_2 لإزالة الماء الناتج.
- يحتاج الى عامل مساعد مثل الاحماض المعدنية لإسراع التفاعل ومع ذلك فان التفاعل بطئ

- الفرق بين بلمرة التكثيف و بلمرة الإضافة هو في نوع النواتج:
- بلمرة الإضافة ← بوليمر فقط
- تقوم على البلمرة من خلال الرابطة المزدوجة



- بلمرة التكثيف ← بوليمر + جزيء ذات وزن جزيئي صغير
- تقوم على البلمرة من خلال المجموعات الفعالة



- الفرق بين بلمرة النمو السلسلي و بلمرة النمو التدريجي هو في ميكانيكية التفاعل :
- بلمرة النمو السلسلي ← شقوي حرة او انيون (إضافة)
- بلمرة النمو التدريجي ← مجموعات وظيفية (إضافة او تكثيف)

step-growth polymerization	chain-growth polymerization
النمو بواسطة تكوين مصفوفات ذات سلاسل قصيرة	النمو يتم بإضافة المونمر الى طرف او طرفين السلسلة فقط
اختفاء المونمر في المراحل الاولى من التفاعل	وجود المونمر الى اخر مراحل التفاعل
نفس الخطوات تتكرر خلال التفاعل	عدة خطوات تسلسلية خلال عدة مراحل (التنشيط-الانتشار - ايقاف التفاعل)
اطراف البوليمر تبقى نشطة (لا يوجد خطوة ايقاف للتفاعل)	بعد ايقاف التفاعل تصبح الاطراف خاملة و غير نشطة
لا يلزم بادئ للتفاعل	يلزم بادئ للتفاعل

تصنيف بوليمرات التكثيف

حسب الشكل

بوليمرات
متشابكة

بوليمرات
خطية

حسب نوع التفاعل

تفاعلات
التعويض
الالكتروفيلي
للمركبات
الاروماتية

تفاعلات
الاضافة الى
الرابطه
المزدوجة

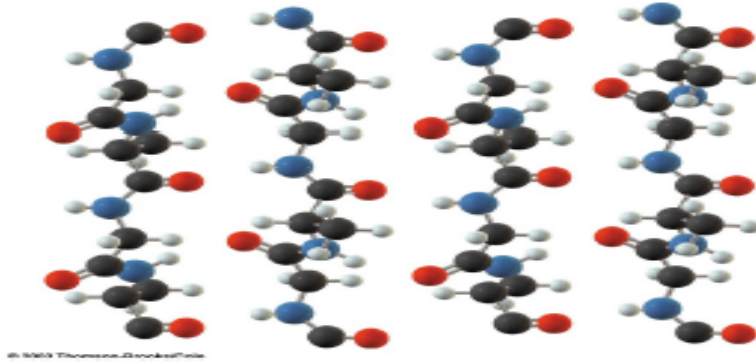
تفاعلات
التعويض
النيوكليوفيلية

تفاعلات
مجموعة
الكربونيل
المتضمنة
على الاضافة
ثم التعويض

تفاعل البلمرة
المتضمنة
تكوين مركبات
حلقيه اضافية
الى السلاسل
المفتوحة

التفاعلات
التي تحتوي
ميكانيكية
الاضافة الى
الكربونيل
والحذف

البولى أميدات Polyamides



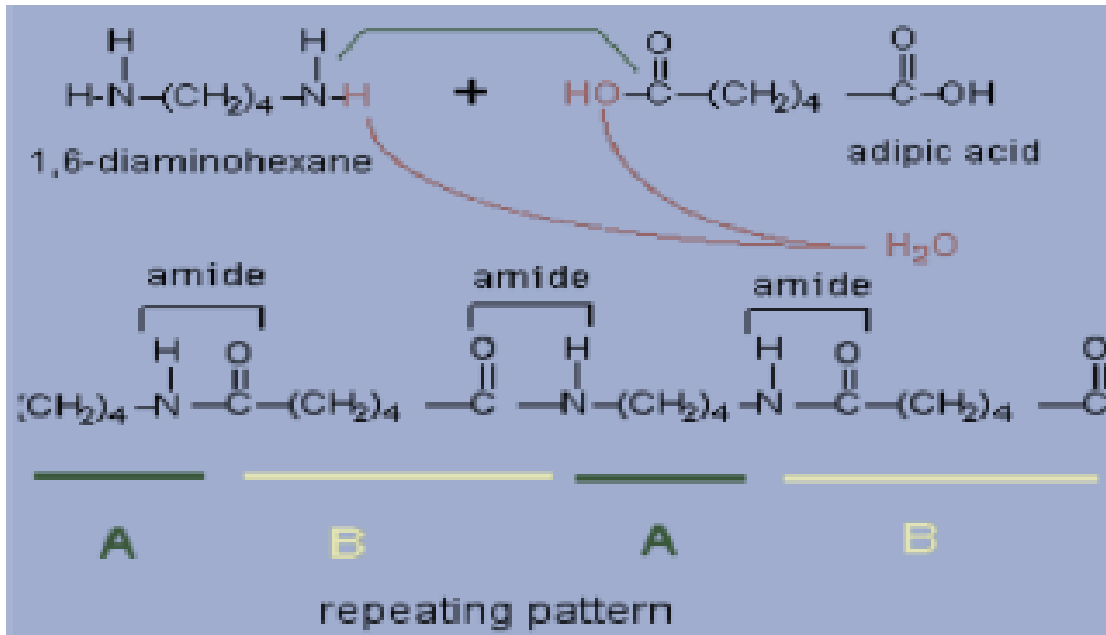
1. بوليمرات خطية

تدعى البوليمرات الخطية باللدائن التي تلين بالتسخين thermoplastic قد تتحول هذه البوليمرات إلى بوليمرات ليفية لها درجات تبلر عالية لإحتوائها على مجموعات قطبيه مثال بولى أميد ، بولى استر ، بولى كربونات و بولى يوريثان .

- مثال ١ : بولى أميد : يحضر إما عن طريق الاميده المباشره direct amidation لثنائى حمض مع ثنائى أمين أو الاميده الذاتيه self amidation للحموض الامينيه او عن طريق الحلقات ذات الرابطه الاميديه حيث تنكسر إلى حمض أمينى

• الأميده المباشره

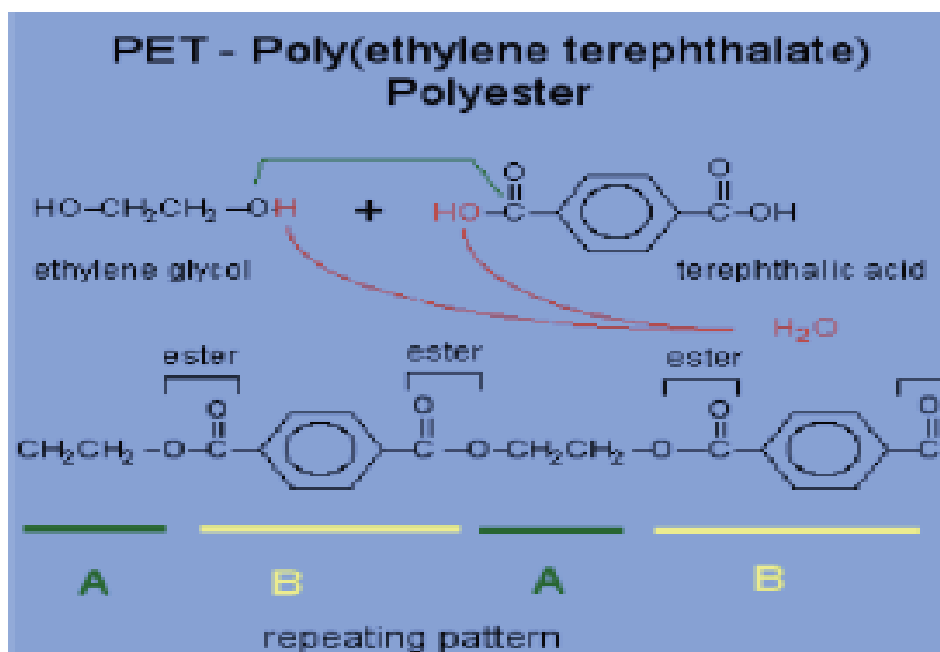
- تتم بهذه الطريقه أهم البولى أميدات
Polyamides : وهو النايلون .



• وفقاً للمعادله

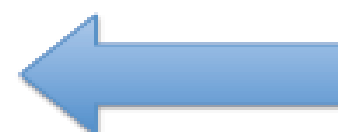


- مثال ٢: **بولي استرات**: يحضر من خلال تفاعل أغوال ذات مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر مع حموض عضويه ذات مجموعتي كربوكسيل



- الاستره المباشرة:

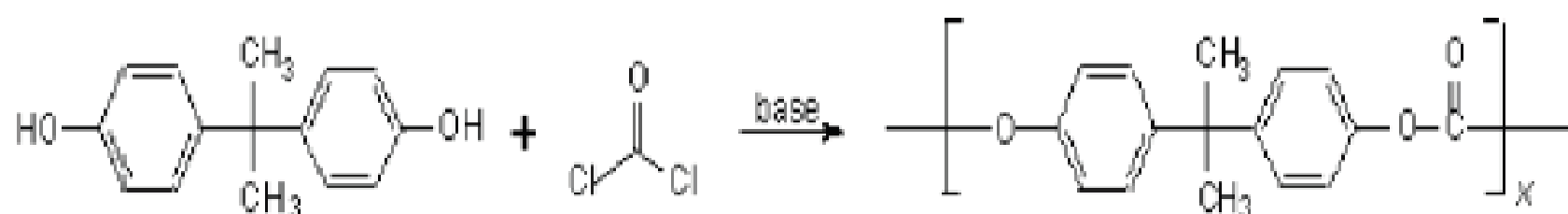
- وقد سبق ان ذكرت في الفقرة السابقة



- وفقاً للمعادله

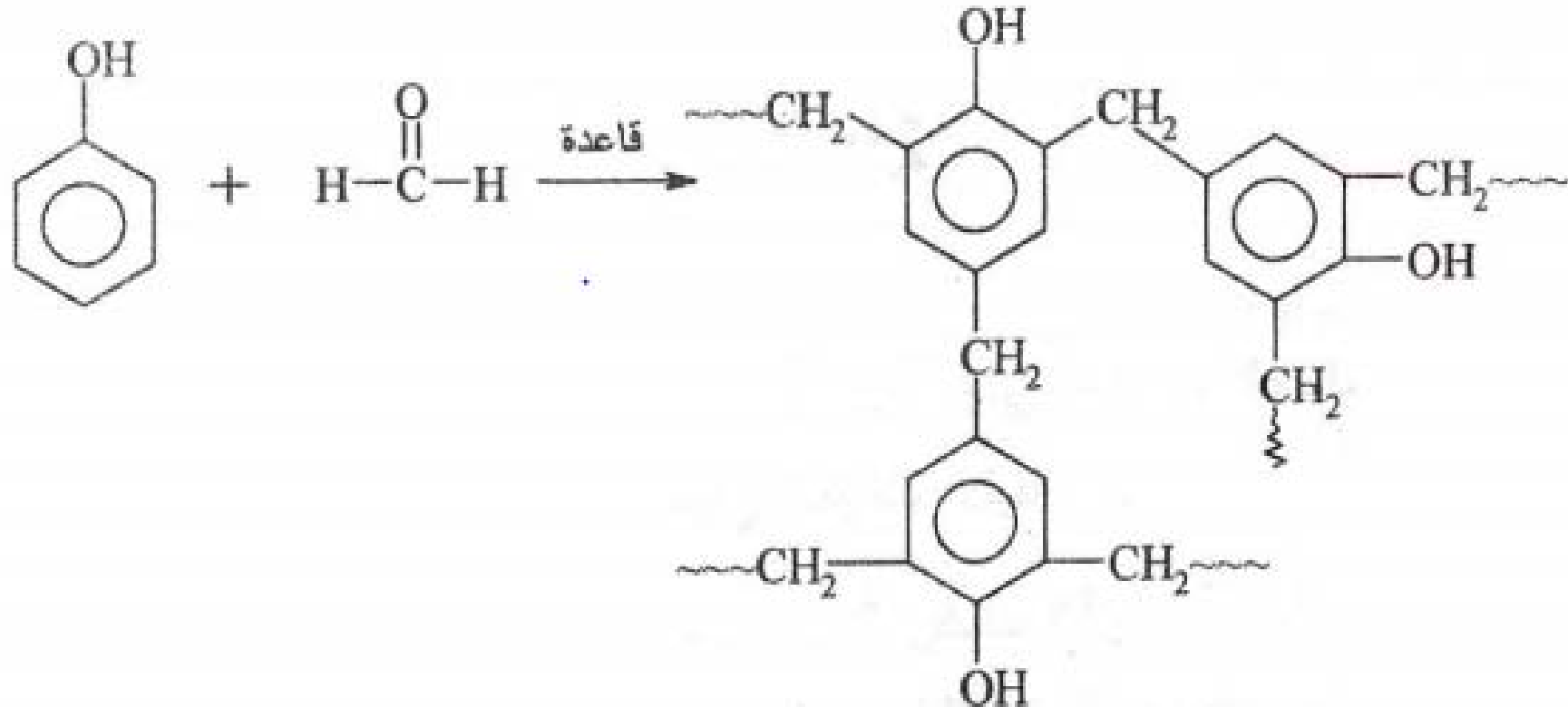
- مثال ٣: **بولي كربونات**: يحضر من خلال تفاعل أغوال ذات مجموعتي هيدروكسيل أو يس فينول مع الفوسجين بوجود البيريدين كقاعده لإقتناص كلوريد الهيدروجين ليحول دون حدوث تفاعل

- وفقاً للمعادله



٢. بوليمرات بروابط عرضيه متشابكة

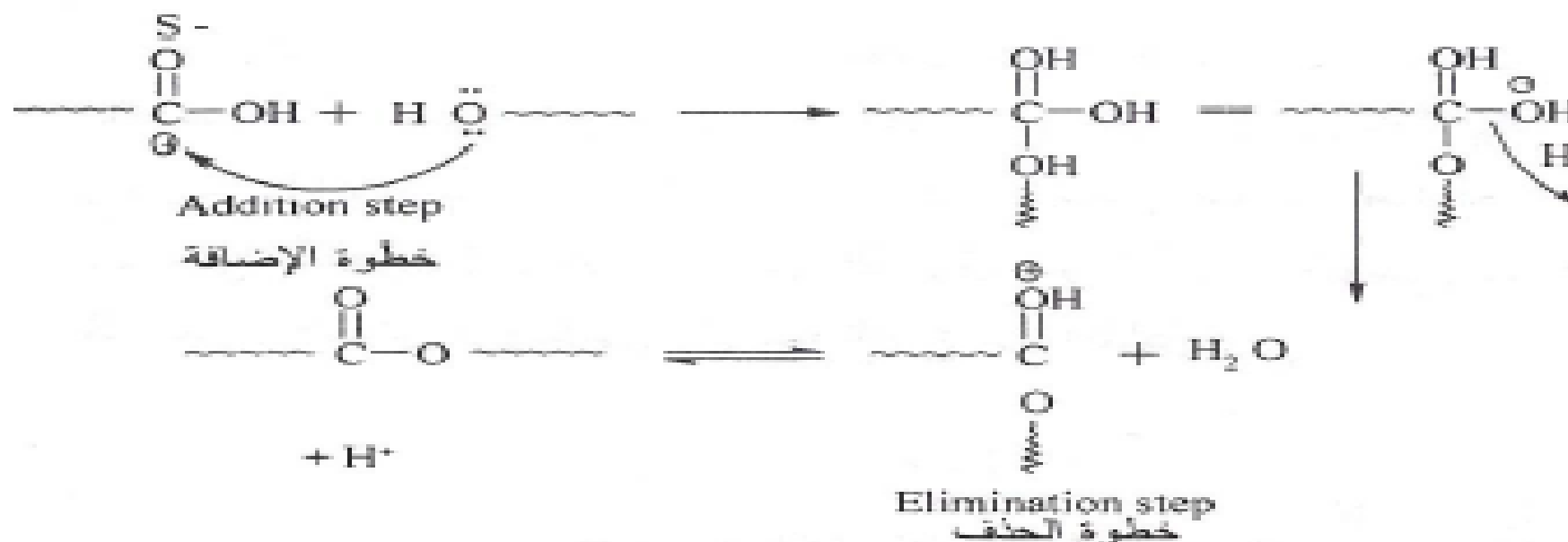
تدعى البوليمرات ذات الروابط المتشابكة باللدائن الحرارية او الراتنجات الحرارية **thermosetting** وتشمل : بوليمرات اليوريا فورمالدهايد، بوليمرات الميلامين فورمالدهايد، بوليمرات الفينول فورمالدهايد، بوليمرات (راتنجات) الإيب أكسى. تتكون من سلاسل طويله متشعبه ومتشابكة وتتميز بعدم قابليتها للانصهار او الذوبان فى المذيبات كما إنها مقاومه للعوامل الطبيعية .



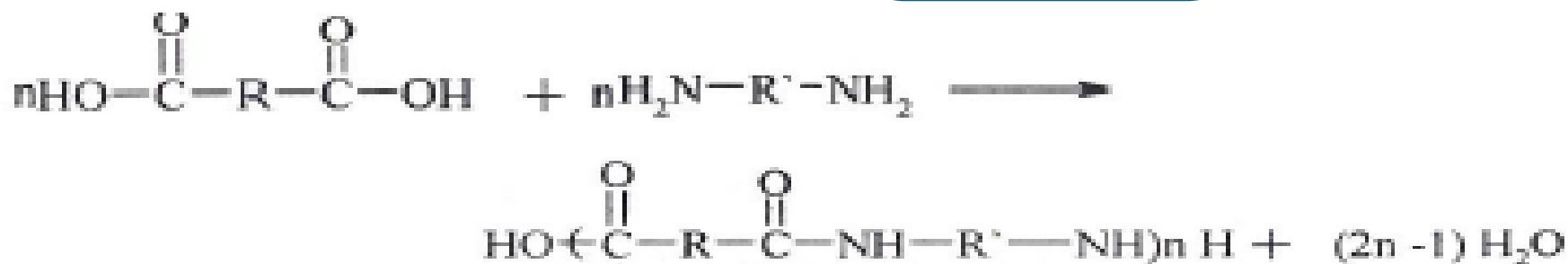
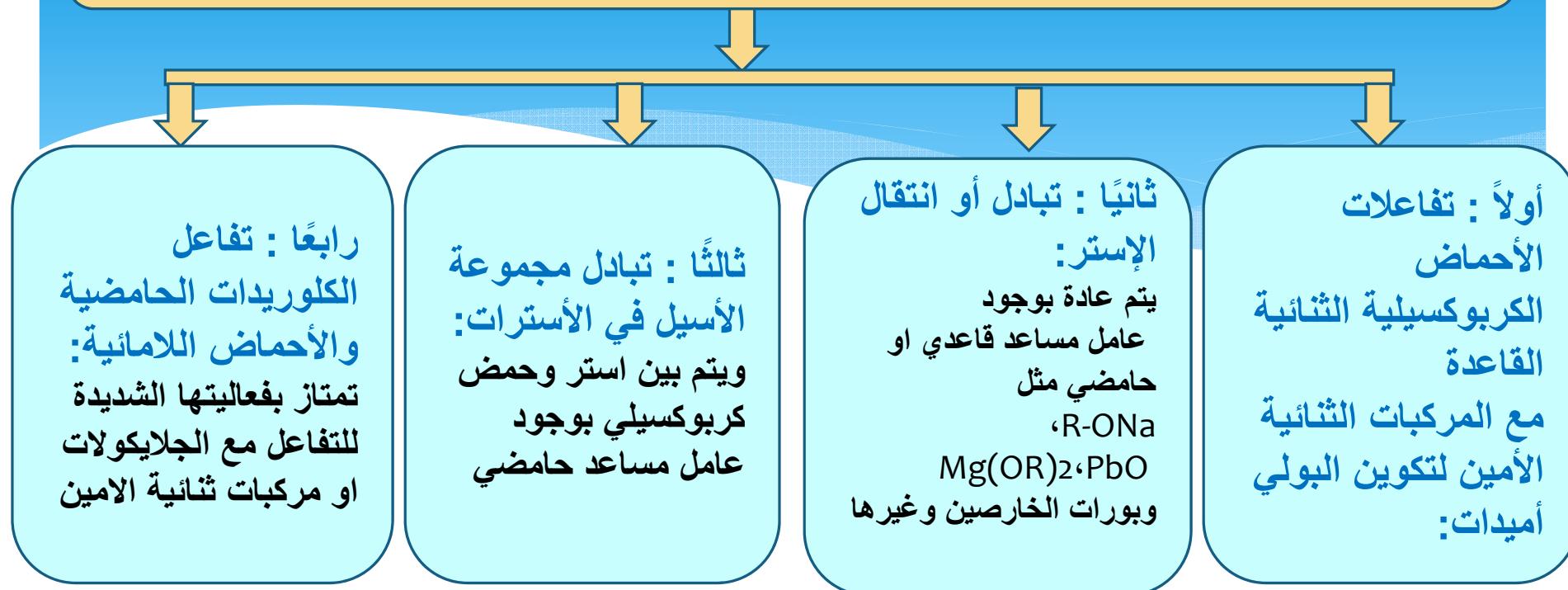
التفاعلات التي تحتوي ميكانيكية الاضافة الى الكربونيل والحذف

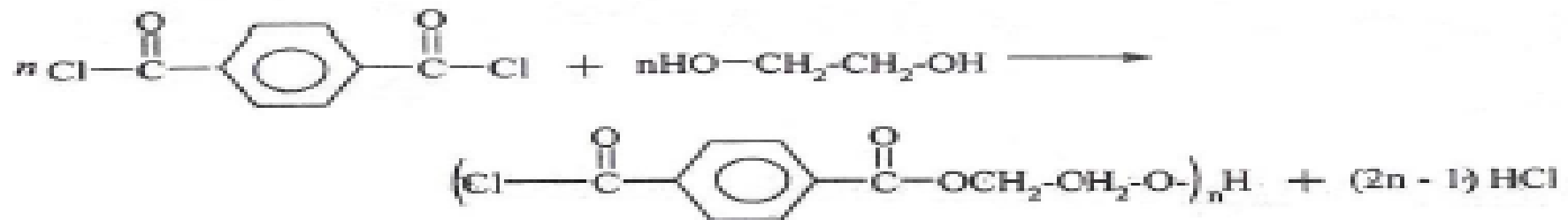
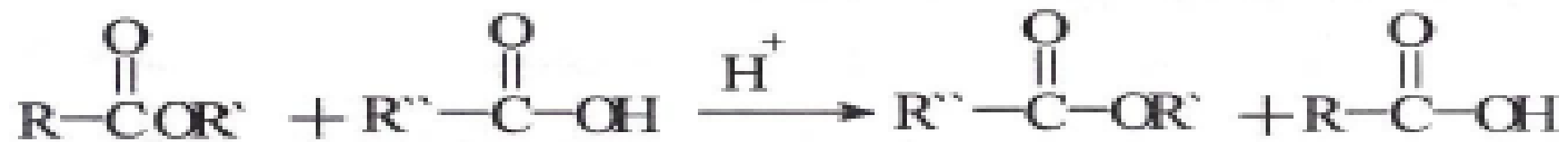
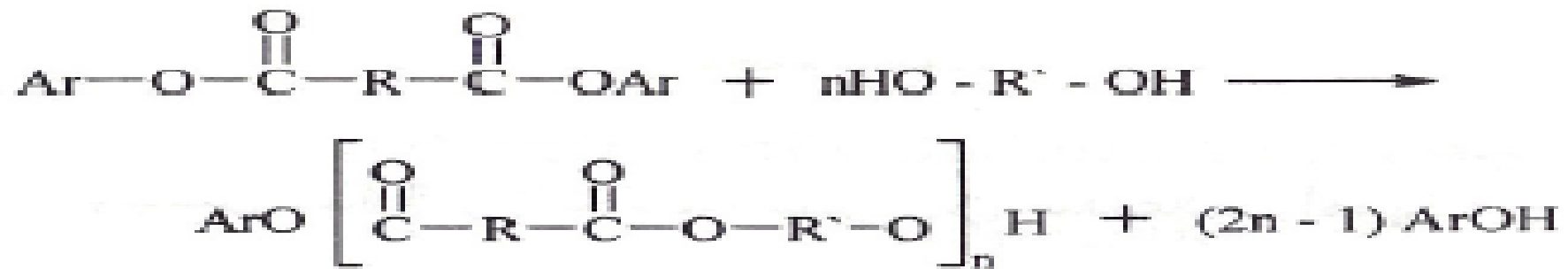
Reactions Involving Addition-Elimination to the Carbonyl Group

يتضمن التفاعل خطوتين اساسيتين هما خطوة الاضافة الى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الاحماض الكربوكسيلية او مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر وتلي ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي

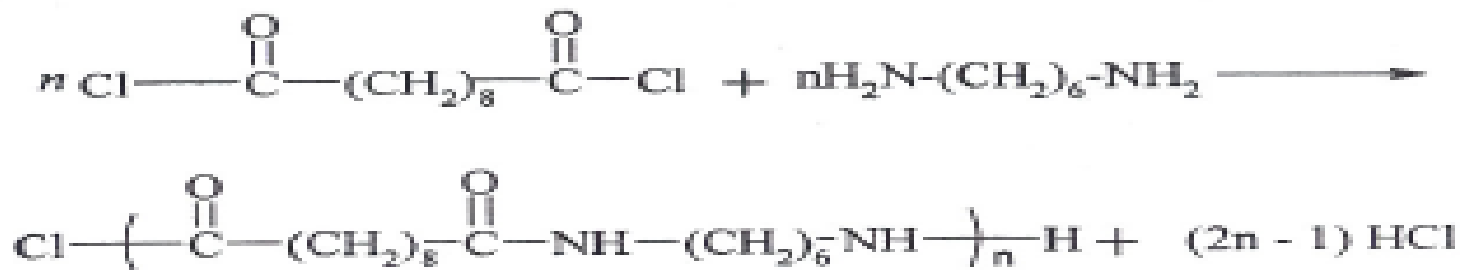


التفاعلات التي تحتوي ميكانيكية الاضافة الى الكربونيل والحذف
Reactions Involving Addition-Elimination to the Carbonyl Group





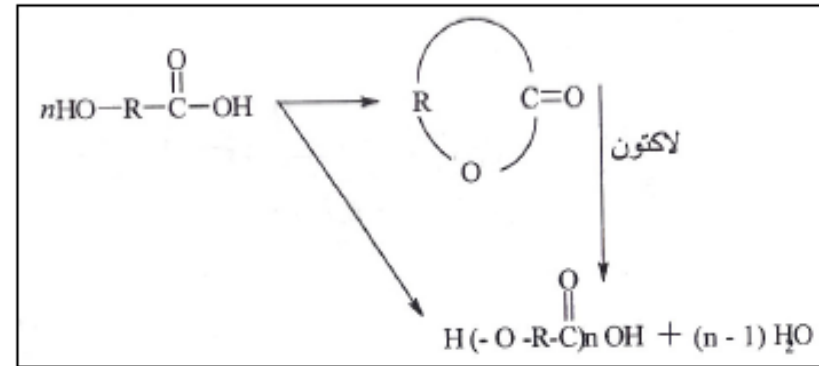
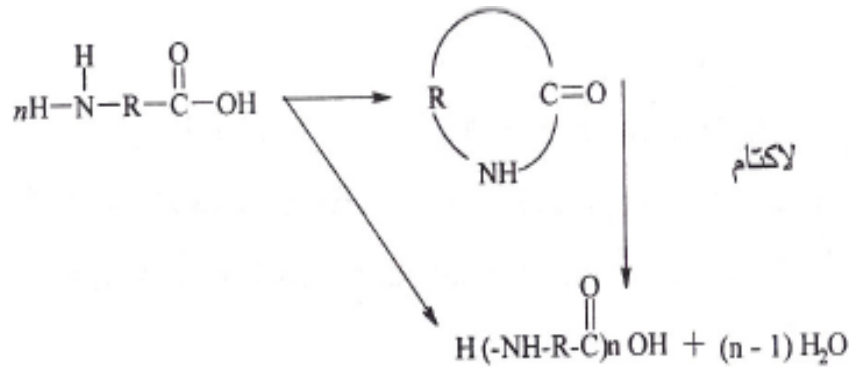
بولي (تيرفتالات الاثيلين)



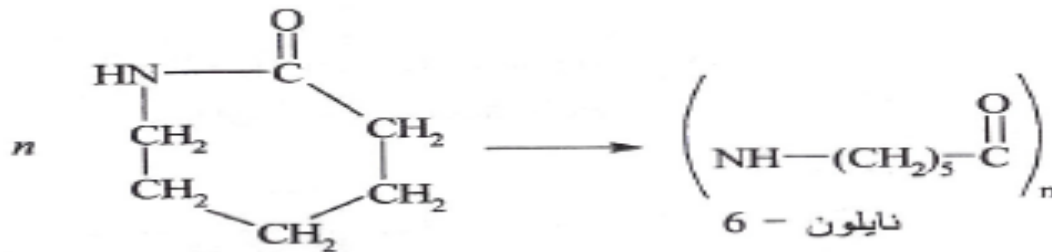
تفاعل البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقية اضافية الى السلاسل المفتوحة

Reactions Involving the Formation of Cyclic Compounds Versus Polymeric Chains

من الامثلة على ذلك مونوميرات الاحماض الامينية (amino acids) واحماض الهيدروكسي الكربوكسيلية (hydroxycarboxylic acids) التي بإمكانها ان تكون السلاسل البوليمرية او مشتقات اللاكتام (lactam) واللاكتون (lactone) الحلقية كما يلي :

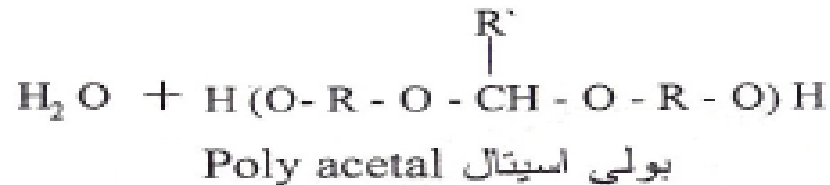
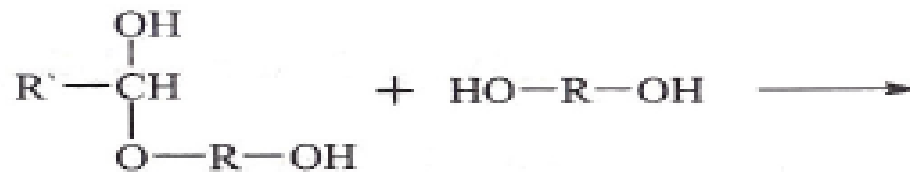
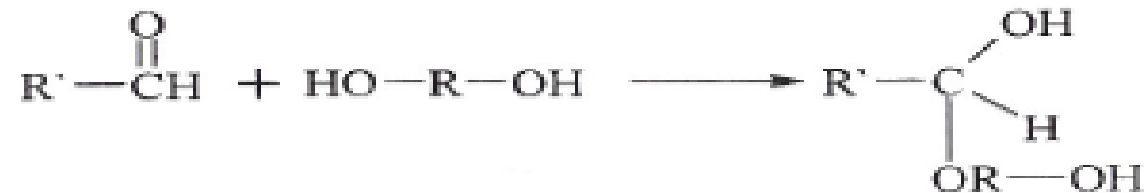


اما العامل الذي يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة أي ثبات الحلقة وكذلك ظروف التفاعل . وهناك مركبات حلقية يمكن تحويلها الى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة مثل تحضير النايلون -6 من الكابرو لاكتام



تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الاضافة ثم التعويض Carbonyl Addition – Substitution Reactions

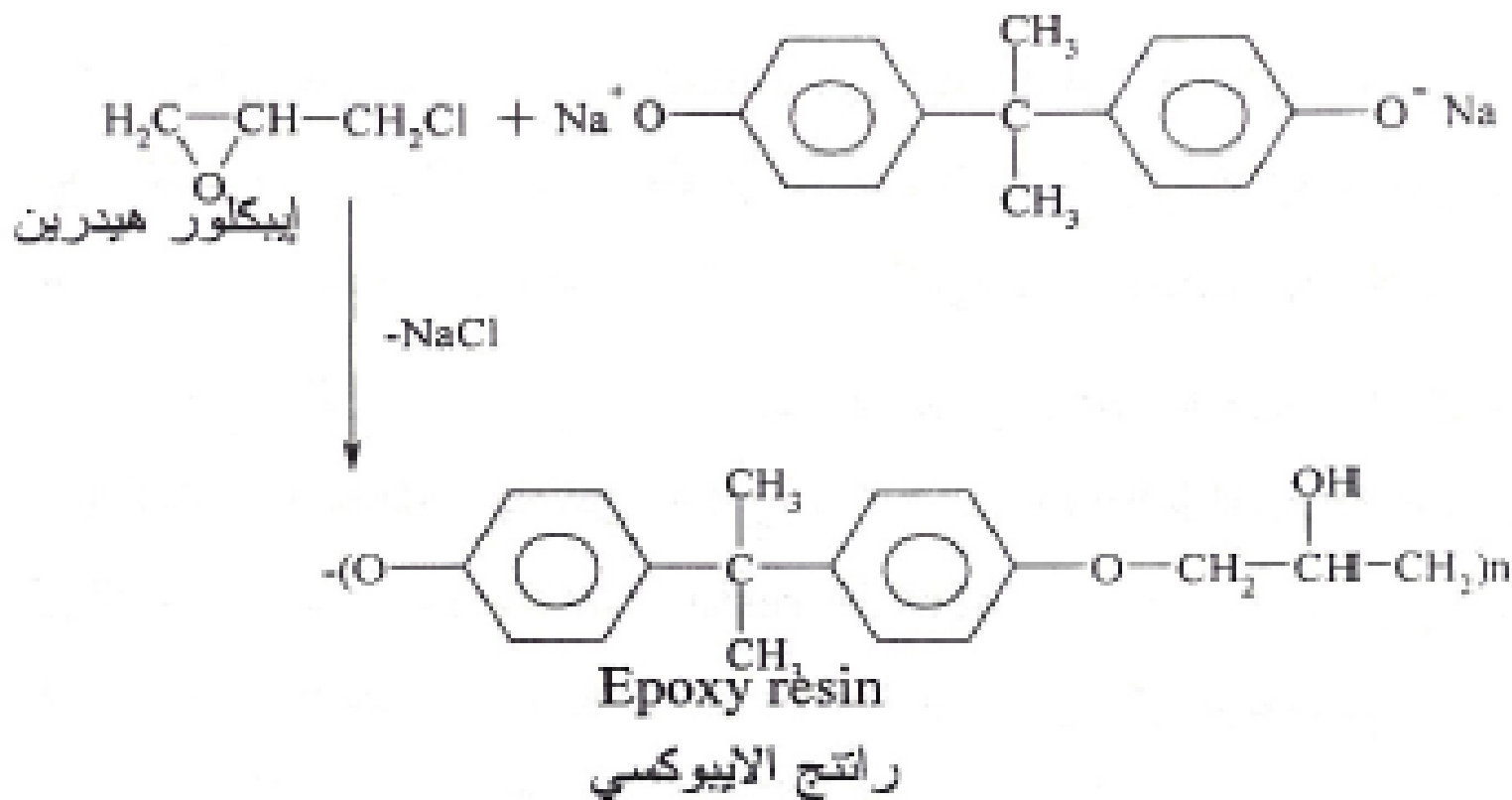
ومن اهمها تفاعلات الألدهيدات مع الكحولات ، وتتم بخطوتين خطوة الاضافة الى الرابطة المزدوجة في الكربونيل ثم تتبعها خطوة التعويض (substitution). وتستخدم هذه الطريقة لتحضير البوليمرات كالبولي اسيتالات وراتنجات الميلامين – فورمالدهيد (melamine-formaldehyde) وراتنجات الفينول فورمالدهيد (phenol phormaldehyde resin) وراتنجات اليوريا فورمالدهيد (urea formaldehyde resin) ويمكن توضيح الاضافة والتعويض كما في تحضير البولي اسيتال :



تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية

Nucleophilic Substitution Reactions

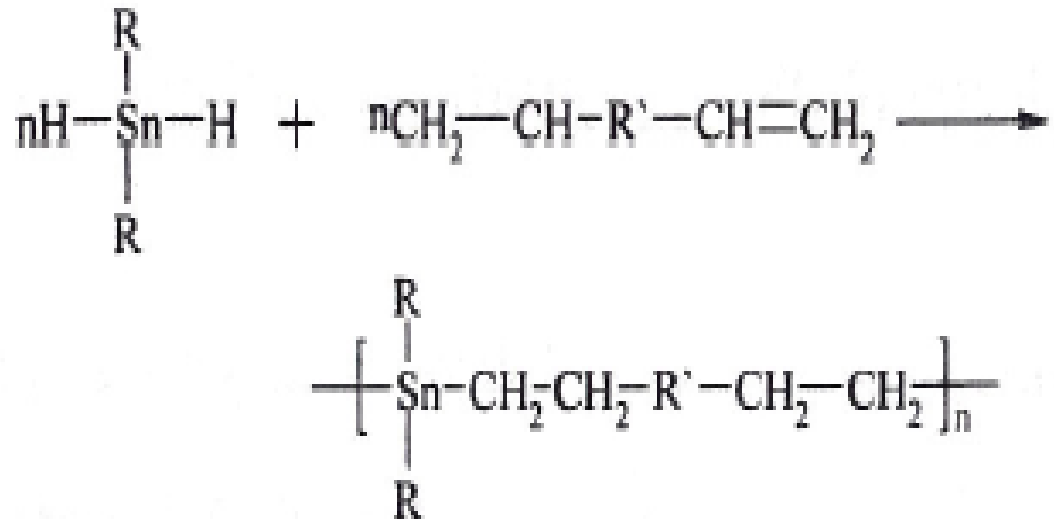
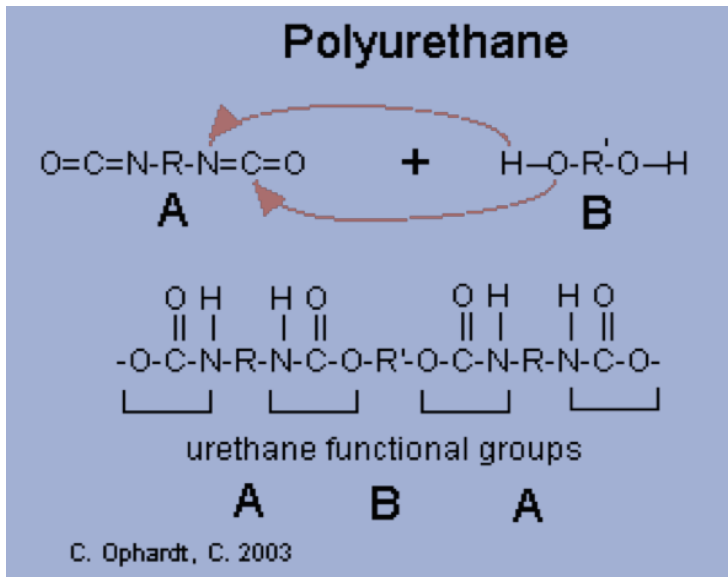
تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات اهمها راتنجات الايبوكسي (epoxy resins) حيث تحضر من الايبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكليوفيلية كقواعد لويس مثلا



تفاعلات الاضافة الى الرابطة المزدوجة Double Bond Addition Reactions

توجد بعض تفاعلات الاضافة الى الرابطة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بوليمرات تكثيفية ، ومن اهمها البولي يوريثان ويتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانية (urethane group) بين الوحدات التركيبية .

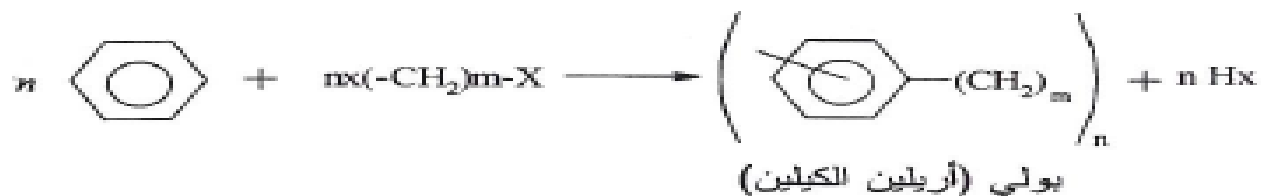
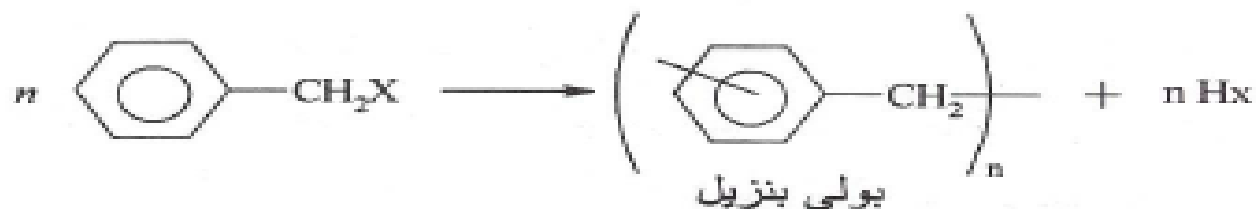
وهناك عدد كبير من البوليمرات يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها بولي يوريا وبولي ثايوكابامات وبولي يوريلين وبولي (اكسيد الايمين) والبوليمرات التي تعتمد على تفاعل دلز-الدر وبعض البوليمرات العضوية الفلزية مثل البوليمرات الناتجة من اضافة هيدريدات الفلزات العضوية الى الرابطة المزدوجة :



تفاعلات التعويض الالكتروفيلي للمركبات الاروماتية Aromatic Electrophilic-Substitution Reactions

تحضر هذه البوليمرات التكثيفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النوع المستخدم في تفاعلات فريدل- كرافت .

واهم هذه البوليمرات بولي بنزيل (polybenzyl) والبولي (أريل الكيلين) (poly (arylene - alkylene) والبولي (بارا فينيلين) (poly(p-phenylene) كما في التفاعلات التالية :



+ 2nHX



البلمرة التناسقية
coordination
polymerization

البلمرة بحوافز زيكلر – ناتا
Ziegler-Natta
(polymerization)

مقدمة :

لعل اهم تطوير حدث في علم البوليمرات في الآونة الأخيرة هو امكانية تحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي معين (Stereoregular) وذلك باستخدام عوامل مساعدة غير متجانسة (Heterogenous Catalysts) يدعى هذا النوع من البلمرة بالبلمرة التناسقية coordination polymerization .
ان البداية الحقيقية للبلمرة التناسقية تعتبر منذ اكتشاف العالمين زيكلر وناتا عام ١٩٥٥م لنوع مطور من العوامل المساعدة القادرة على تكوين بوليمرات ذات تركيب فراغي منتظم في درجات حرارة واطئة .

وتصنف البوليمرات التناسقية فراغيا على حسب ترتيب المجموعة المعوضة الى :

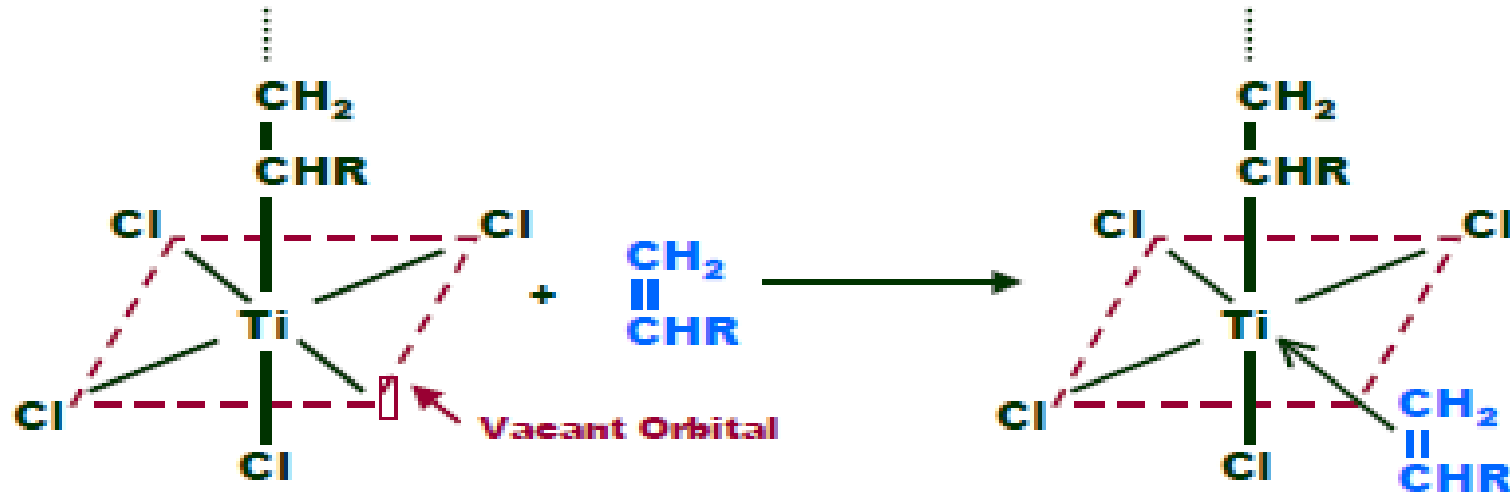
- (1) **بوليمرات ايزوتاكتيكية :** وفيها ترتب المجاميع المعوضة على جهة واحدة من السلسلة البوليمرية .
- (2) **بوليمرات سينديوتاكتيكية :** وفيها ترتب المجاميع المعوضة فوق وتحت مستوى ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية .
- (3) **بوليمرات أتاكتيكية :** وفيها ترتب المجاميع المعوضة فوق وتحت مستوى ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية .

العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي في البوليمرات :

- (1) درجة الحرارة
- (2) قطبية المذيب وحجم الايون المرافق

مقدمة زيكلر Ziegler - ناتا Natta :

في اوائل الخمسينات وجد العالم زيكلر Ziegler ان الايثلين يمكن بلمرته في درجات حرارة منخفضة وتحت الضغط الجوي الاعتيادي باستخدام بعض مركبات العناصر الانتقالية مع بعض المركبات العضوية . وقد وجد ان البولي ايثلين الناتج هو غير متفرع وله كثافة اعلى من البولي ايثلين المتحصل عليه بالبلورة بواسطة الجذور الحرة . كما وجد ان البوليمر الناتج له قوة ومتانة ودرجة انصهار اعلى من نظيرة الناتج من الجذور الحرة وسمي هذا البوليمر فيما بعد بالبولي ايثلين عالي الكثافة . وفي نفس العام وجد العالم ناتا Natta ان العوامل المساعدة التي اكتشفها زيكلر يمكن ان تبلمر الألفا- اولفينات الى بوليمرات ذات تراكيب منتظمة فراغيا



العوامل المساعدة من نوع زيكلر- ناتا

1) مركب عضومعدني (organometallic) أو هايدروور معدن (metalhydruce) ينتمي إلى مجموعات I و II و III من عناصر الجدول الدوري و الأكثر فعالية التي تنتمي إلى المجموعة III و خاصة منها الألمنيوم مثل:

هايدروور الألمنيوم AlH_3

ثلاثي كلور الالمنيوم $AlCl_3$

ثلاثي الكويل المنيوم AlR_3

احادي الكلورو داي المنيوم $AlClR_2$

2) و مشتق معدن تحويلي ينتمي إلى المجموعات IV و V و VI نذكر منها:

التيتان (Titane) على أشكال: $Ti(4+)$ و $Ti(3+)$ و $Ti(2+)$

الفناديوم (Vanadium) على أشكال: $V(5+)$ و $VO(3+)$ و $V(4+)$ و $VO(2+)$

الموليبدن (Molybdane) على شكل: $Mo(5+)$

التانكستن (Tungesten) على الشكل: $W(6+)$

الكروم (Crome) على أشكال: $Cr(6+)$ و $Cr(3+)$

هذا المشتق يمكن أن يكون اسيتايلاسيتونات (acetylacetonate) أو سايكلو بنتادايينيل (cyclopentadienyl) أو الكولات (alcolate).

Ziegler Natta Catalysts

- Too numerous to describe all variants
- Two Components

– Transition metal compound
“catalyst”



Group IV to VIII metals

– Organometallic compound
“co-catalyst”



Group I to III metals

I II III IV V VI VII VIII I II III																
H																He
Li	Be															B C N O F Ne
Na	Mg															Al Si P S Cl Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub					
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No Lr

زيجلر ناتا (ziegler-nata)

وهي محفزات صلبة وتستخدم في البلمرة الغازية ويتم التفاعل على السطح الصلب .وتستخدم في تحضير البولي ايثيلين والبولي بروبيلين .

والميكانيكية الحقيقية لهذه التفاعلات غير معروفة ولكن يوجد فرضين :

• **ميكانيكية احادي المعدن** انها تتم بواسطة معدن التيتانيوم الانتقالي

• **ميكانيكية ثنائي المعدن:** فانها تتم بتكوين متراكب من التيتانيوم مع مجموعة الكيل الى ذرة المونيوم.

تحضر العوامل المساعدة لزيكلر – ناتا عادة بمزج المكونات في مذيب جاف خامل بغياب الاوكسجين . ويكون هذا المزيج من العوامل المساعدة فعالة جدا لبلمرة مونومرات الفايثيل غير المستقطبة مكونة بوليمرات منتظمة فراغيا .

ان فعالية العامل المساعد هذا لا تبقى بنفس الدرجة من الفعالية وانما تتغير الفعالية بمرور الزمن وتبلغ اقصى فعاليتها بعد مضي ساعة او ساعتين من بدء التفاعل .

ويعتقد بان التفاعلات التي تحصل عند مزج العامل المساعد والعامل المساعد المشارك هو من النوع التالي:

Ziegler Natta Catalyst

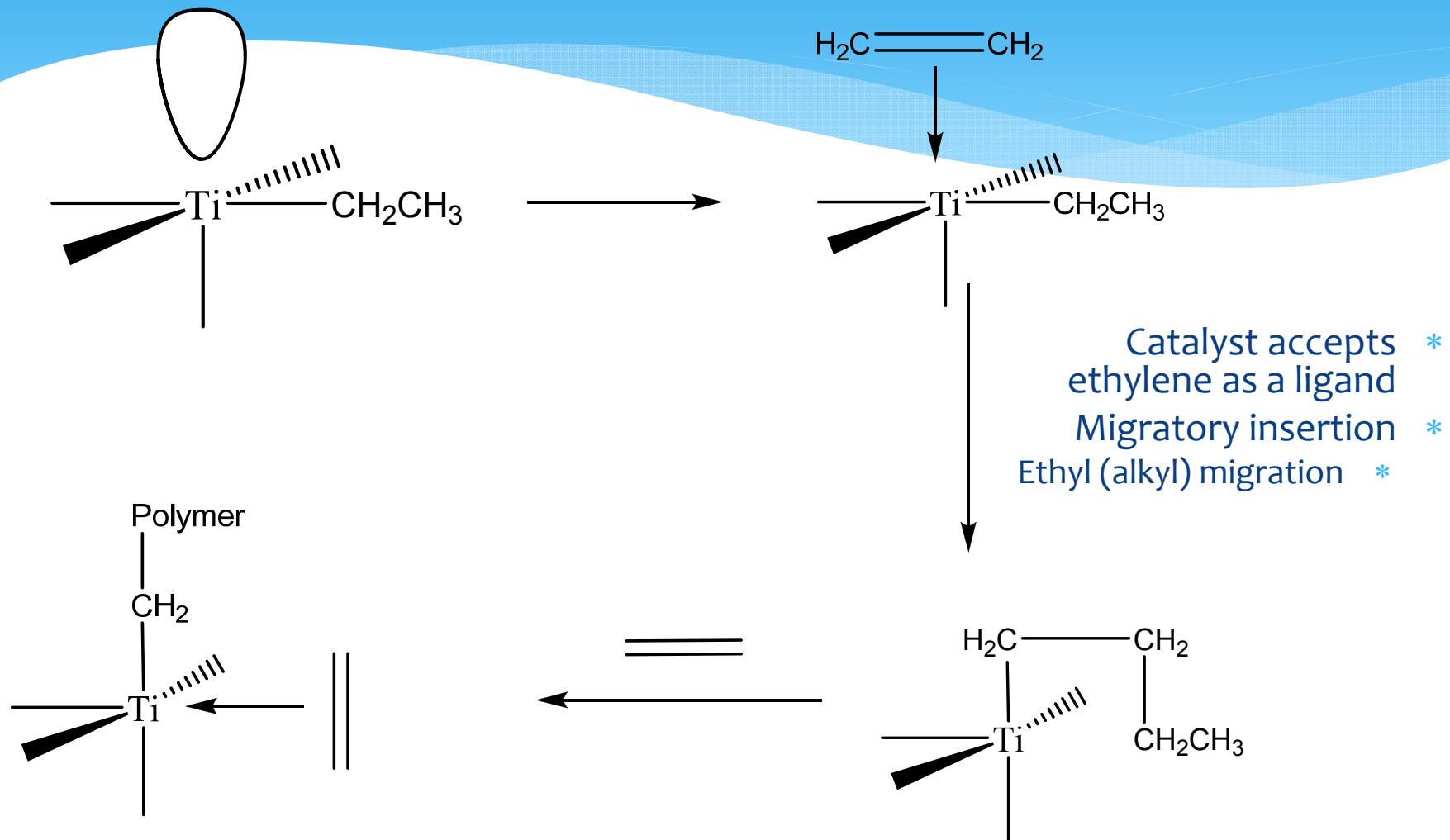
Example: Titanium catalyst *



Mechanism of Ziegler Natta Polymerizations:

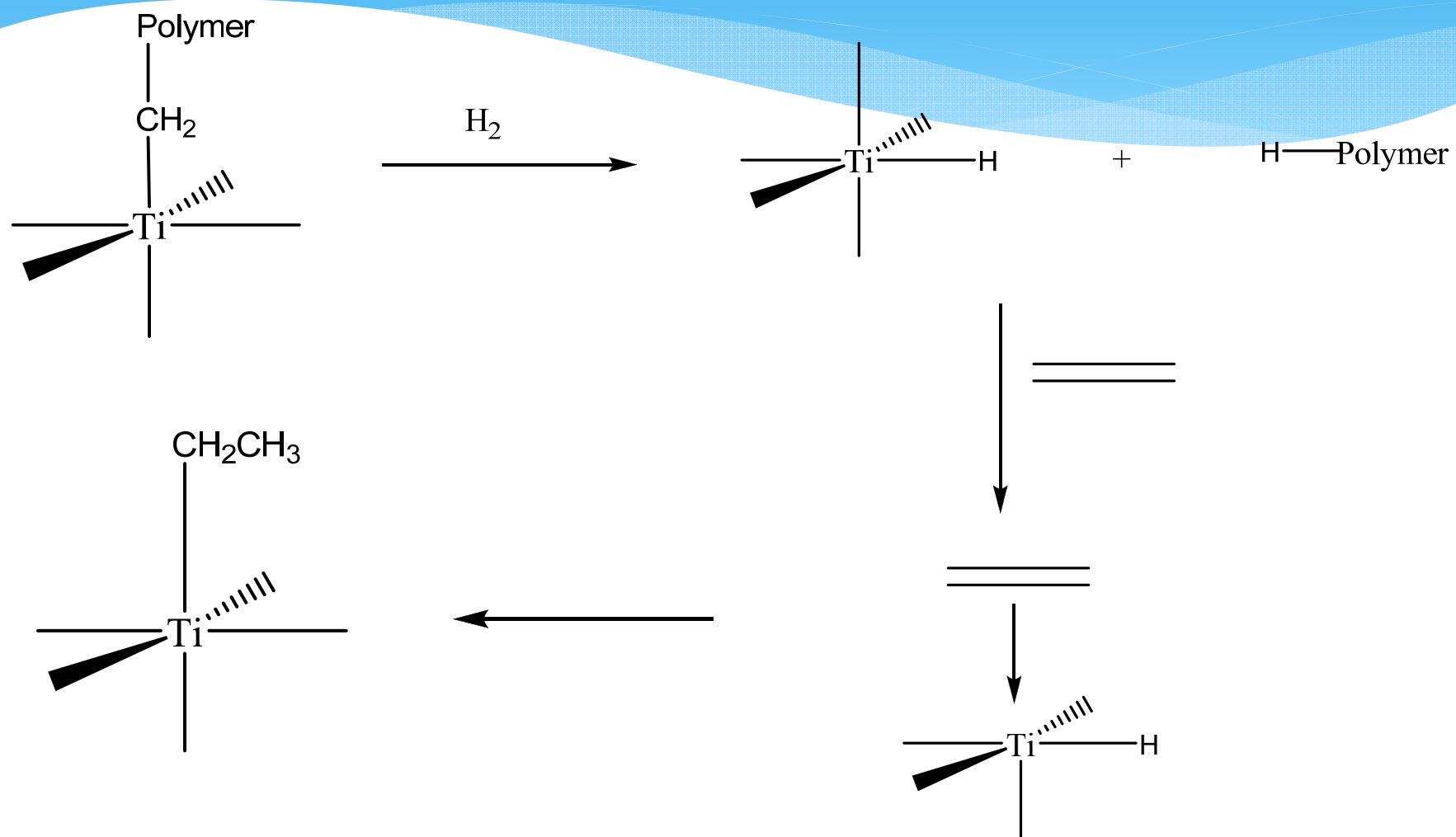
Initiation and Propagation

ميكانيزماتية احادي المعدن

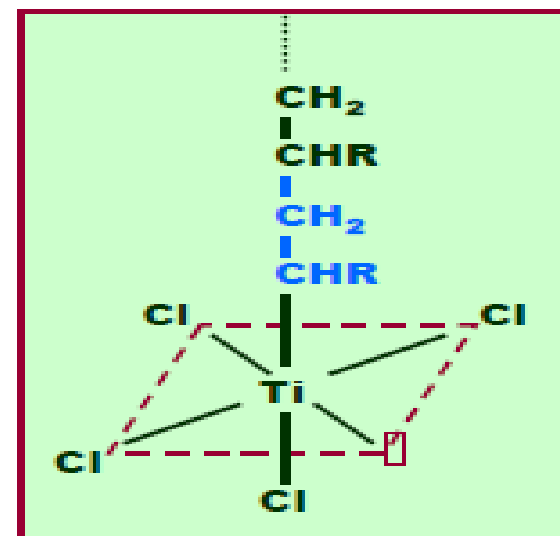


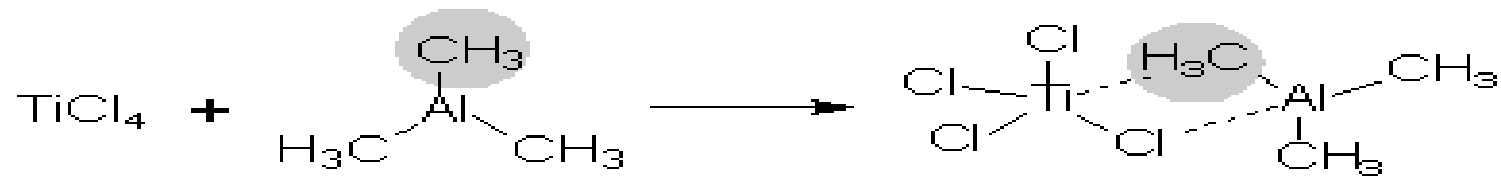
Mechanism of Ziegler Natta Polymerizations:

Termination

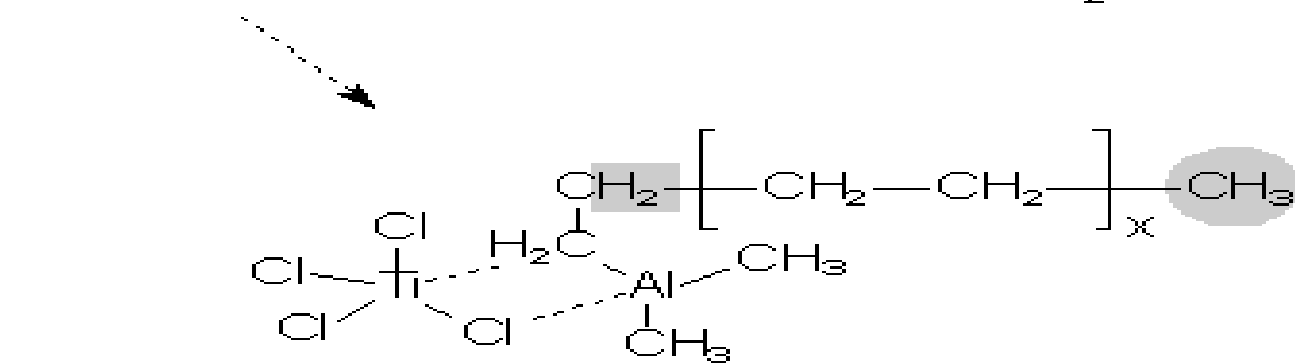
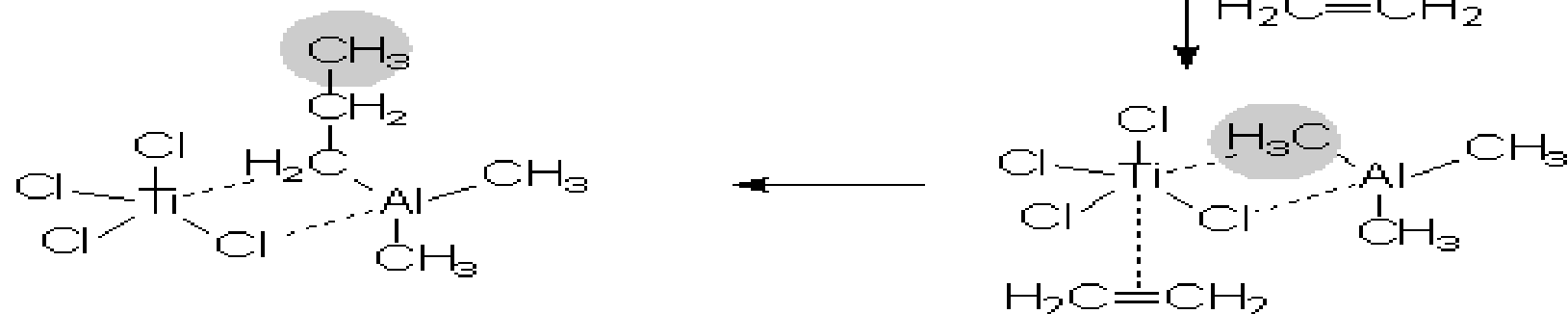


ميكانيكية ثنائي المعدن

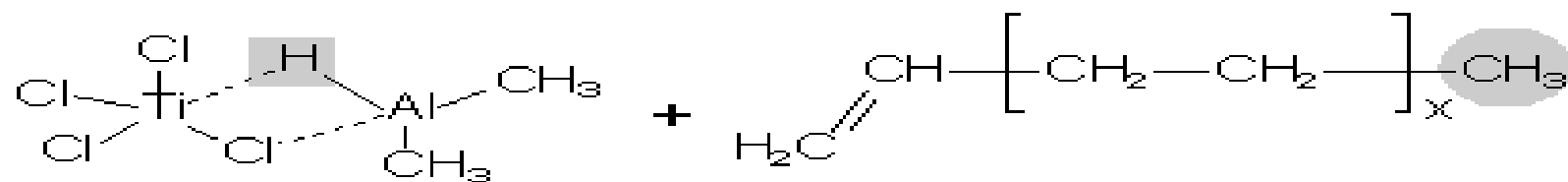




Insoluble complex
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$



Termination by chain transfer.



Kinetics of coordination polymerization

A case of heterogeneous polymerization.

It is defined : \blacksquare is the surface of the transition-metal compound,
AR is the metal alkyl,
M is the monomer,
 M_x is the polymer.

Adsorption of metal alkyl from solution to form the active site



Adsorption of M from solution



Initiation



Propagation



Termination (transfer)



Termination (monomer forms an inactive site)



It is assumed that the process occurs in Langmuir isotherm condition and it is defined that :

θ_A and θ_M are the fractions of the available surface covered by AR and M respectively,

$[C^*]$ is the concentration of growing chains,

Then the overall rate can be determined.

$$\theta_A = \frac{K_1[AR]}{1 + K_1[AR] + K_2[M]} \quad \theta_M = \frac{K_2[M]}{1 + K_1[AR] + K_2[M]}$$

The overall rate:
$$R_o = -\frac{d[M]}{dt} = (k_p + k_t)\theta_M[C^*]$$

Assume that $[C^*]$ reaches steady state so that the initiation rate is similar to the termination rate.

$$k_i\theta_A\theta_M = k_t[C^*]\theta_M$$

The overall rate:
$$R_o = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{(k_p + k_t)k_i}{k_t} \frac{K_1K_2[AR][M]}{(1 + K_1[AR] + K_2[M])^2}$$

المراجع

١- مقدمة في علم البوليمرات إعداد/ د. عمر بن عبدالله الهزازي

٢- كيمياء الجزئيات الكبيرة. د/ كوركيس عبد ال آدم د/ ذنون عبد العزيز

٣- البوليمرات سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء Philip lorimer David Walton
ترجمة أ.د. محمد عوض عبد المنعم أ. حسني حسن

٤- كيمياء وتقنية البوليمرات (الألياف الصناعية , اللدائن , المطاط) إنتاجها و استخداماتها . للدكتور حسين علي
كاشف الغطاء والدكتور / كوركيس عبد آل آدم . جامعة البصرة ، ١٩٨٢م.

5-Carrahers Polymer Chemistry 8Ed. Charles E. Carraher,Jr

6.[http://mslab.polymer.pusan.ac.kr/_data_/down.php?filepath=C:/KebiHome/myhome/_data_/board/&filename=CHAPTER%206%20Cationic%20Polymerization\(1\).pdf](http://mslab.polymer.pusan.ac.kr/_data_/down.php?filepath=C:/KebiHome/myhome/_data_/board/&filename=CHAPTER%206%20Cationic%20Polymerization(1).pdf)

7.<http://macro.lsu.edu/corecourses/MSweb7/PDF/Anionic%20Polymerization%20Note>.

8-<http://macro.lsu.edu/corecourses/MSweb7/PDF/Notes%2ocationic%20lecture.pdf>

9. http://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/4331217/_Polymer_-_Lecture-_5.pdf

10. http://www.ias.ac.in/initiat/sci_ed/resources/chemistry/chainpolymerization.pdf

س١ : ما المقصود بالمصطلحات الآتية :

Homopolymer ، Monomer
Structural repeating unit ، Copolymer
Fibers

س٢ : ماهي العوامل التي تتوقف عليها صفات البوليمر ؟

س٣ : ما الفرق بين Thermoplastic and thermosetting

س٤ : صنف انواع البادئات المستخدمة في تفاعلات الاضافة بالشقوق الحرة

س٥ : ما هي صفات المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل ؟

س٦ : اذكر مميزات وعيوب بلمرة الكتلة؟

س٧ : ماهو الفرق بين البلمرة في العوالق والبلمرة في المستحلبات ؟

س٨ : وضح تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain Transfer في ميكانيكة الاضافة بالشقوق الحرة

س٩ : عدد انواع البادئات المستخدمة في بلمرة الاضافة الكاتيونية؟

س١٠ : ماهي الخواص المشتركة بين البلمره الانيونية والكاتيونية ؟

س١١ : اذكر اهم العوامل المؤثرة على البلمره الايونية؟

س١٢ : عدد انواع البادئات المستخدمة في بلمرة الاضافة الانيونية؟

س ١٣ : يعتبر الاسبستوس من البوليمرات

(أ) ذات المصدر العضوي

(ج) المحضرة صناعيا

س ١٤ : تتميز الالياف (Fibers) بـ

(أ) درجة انتقال زجاجية واطئة

(ج) عدم قدرتها على التبلور

س ١٥ : يعتبر البولي ايثلين منخفض الكثافة من

(أ) البوليمرات الخطية

(ج) البوليمرات المتشابكة

س ١٦ : تصنف مركبات الآزو ضمن

(أ) البادئات الحرارية

(ج) بادئات الاكسدة والاختزال

س ١٧ : تتناسب معدل سرعة تفاعل الانتشار في تفاعلات الاضافة بالجذور الحرة

(أ) طرديا مع تركيز المونومر

(ج) عكسيا مع تركيز المونومر

س ١٨ : تمتاز بلمرة الكتلة بأنها

(أ) تعطي بوليمرات نقية

(ج) أ ، ب

(ب) ذات المصدر غير العضوي

(د) ليس مما سبق

(ب) درجة انتقال زجاجية عالية

(د) ليس مما سبق

(ب) البوليمرات المتفرعة

(د) ليس مما سبق

(ب) البادئات الضوئية

(د) أ ، ب

س ١٧ : تتناسب معدل سرعة تفاعل الانتشار في تفاعلات الاضافة بالجذور الحرة

(ب) طرديا مع تركيز البادئ

(د) عكسيا مع تركيز البادئ

(ب) تعطي مردود عالي من الناتج

(د) ليس أي مما سبق

س ١٨ : تحدث البلمرة في المستحلبات

- (أ) داخل قطيرات المونومر المنتشرة في المستحلب
(ج) الطور المائي
(ب) المذيبات المنتفخة بالمونيمر
(د) ليس مما سبق

س ١٩ : من البادئات المستخدمة في البلمرة الانيونية

- (أ) $R-MgX$
(ج) I_2
(ب) $ZnCl_2$
(د) $TiBr_4$

س ٢٠ : تتناسب معدل سرعة تفاعل الانتشار في تفاعلات الاضافة الكاتيونية

- (أ) طرديا مع تركيز المونومر
(ج) طرديا مع مربع تركيز المونومر
(ب) عكسيا مع تركيز البادئ
(د) طرديا مع مربع تركيز البادئ

س ٢١ : من اهم شروط تفاعلات التكثيف

- (أ) مونيمرات لها القدره على التفاعل
من خلال مجموعتين فعاليتين
(ج) زيادة تركيز المواد المتفاعلة
(ب) يجب منع التفاعل العكسي
(د) كل ما سبق

س ٢٢ : يتم ايقاف تفاعلات التكثيف بـ

- (أ) التبريد المفاجئ
(ج) أ, ب
(ب) اضافة جزئيات احادية المجموعة الفعالة
(د) ليس مما سبق

س ٢٣ : اللدائن الحرارية هي:

(أ) بوليمرات خطية

(ج) thermosetting

(ب) بوليمرات متشابكة
(د) أ، ج

س ٢٤ : ميكانيكية تكوين راتنجات الفينول فورمالدهيد هي:

(أ) إضافة ثم تعويض

(ج) إضافة فقط

(ب) إضافة ثم حذف

(د) ليس مما سبق

س ٢٥ : يتميز البولي ايثلين الناتج من البلمرة التناسقية عن البلمرة بالجذور الحرة بـ

(أ) غير متفرع

(ج) درجة انصهار أقل

(ب) كثافة أقل

(د) متانة أقل

س ٢٦ : عندما تترتب المجاميع المعوضة على جهة واحدة من السلسلة البوليمرية يسمى البوليمر

(أ) Isotacti

(ج) Atactic

(ب) Syndiotactic

(د) ليس مما سبق

س ٢٧ : العامل الرئيسي في سرعة النمو للتفاعلات البلمرة التناسقية هو :

(أ) تركيز المونيمر

(ج) المساحة السطحية للعامل المساعد

(ب) تركيز العامل المساعد

(د) ليس مما سبق

س ٢٨: تتميز البلمرة التناسقية بـ
(أ) تحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي Stereoregular (ب) استخدام عوامل غير متجانسة
(ج) أ، ب (د) ليس مما سبق

س ٢٩: قارن بين
Chain growth polymerization و Step –growth polymerization

س ٣٠: وضح اشكال الايزومرات Stereoisomers للبوليمرات الخطية ؟