



جامعة الملك سعود
King Saud University

كيمياء البوليمرات العضوية

342 كيم

د. محمد النويهي
أ.د. سالم الذياب

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة الملك سعود
<http://fac.ksu.edu.sa/melnewehy>

المحتوى

- الخواص العامة للبوليمرات
- الطرق العامة لتحضير البوليمرات
- البلمرة المشتركة (التآزرية)

المرجع

كيمياء و تقنية البوليمرات
أ.د. سالم بن سليم الذياب
مكتبة المتنبّي ١٤٣٥ هـ
رقم الايداع: ١٤٣٥/٧١٥٤
ردمك: ٩٧٨-٦٠٣-٨٠٩٣-٩٨-٦

الفصل الأول

الخواص العامة للبولىمرات

مقدمه

- قبل ١٩٣٠ م

الاعتقاد السائد هو ان البولىمرات عبارة عن تجمعات من جزيئات صغيرة تتماثل فيما بينها بوطقة قويا التجاذب المتنوعه

- Staudinger (اوائل القرن العشرين)

وضح ان البولىمرات هي الا جزيئات عملاقه و افترض وجود روابط تساهميه بين ذرات الجزيئات و تبعد وجود تجمعات كما في حالة المركبات ذات الاوزان الجزيئيه المنخفضه. و يعتبر ولس كيميائ البولىمرات (ادت اعماله الى معرفة الصيغ البنائيه للجزيئات العملاقه – جائزة وبل عام ١٩٣٥ م)

- Carother

اخترع النايلون عام ١٩٣٥ م .

- Flory

توصل الى طرق دراسة خواص الجزيئات العملاقه (البولىمرات) (جائزة وبل عام ١٩٧٤ م) .

- لاحظ ما يلي:

- البوليمر **Polymer** يتكون من وحدات بنائية متكرره.

- الجزيء الكبير **Macromolecule**

هو جزيء له وزن جزيئي عا [(اكثر من ١٠٠٠) و ممكن ان يتكون من وحدات بنائية و ممكن ان لا يتكون من وحدات بنائية.

و يمكن أن نقول:

"All polymers are macromolecules but all macromolecules are not necessary polymers"

طبقا للتركيب الكيميائي تنقسم البوليمرات الى

البوليمرات غير العضوية
Inorganic Polymers

البوليمرات العضوية
Organic Polymers

البوليمرات الصناعية
Synthetic Polymers

البوليمرات الطبيعية
Natural Polymers

هي الناتج النهائي لجزء كبير من المواد البتروكيمياوية.
مثل: اللدائن و الألياف الصناعية (البولي استر - النايلون) و المطاط الصناعي.

لها دور مهم في كيمياء العمليات المتعلقة بحياة الانسان و الحيوان و النبات.
مثل: البروتينات و النشويات و السليلوز و الحمى □ النووية DNA & RNA

أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

الأهمية

❖ التركيب

تمثل ذرات الكربون العنصر الاساس في تركيب البوليمرات العضوية.

❖ الأهمية

البوليمرات العضوية لها اهمية بالغة في حياة الانسان:

- الغذاء (النشويات – البروتينات)
- الملابس (القطن – الصوف – الحرير – جلود الحيوانات)
- المسكن (الخشب)
- أغراض أخرى (المطاط – الصمغ)
- حلت محل المواد التقليدية كالمعادن بأنواعها نتيجة للتطور الهائل في الصناعات الكيميائية القائمة علي النفط و مشتقاته (صفات ميكانيكية جيدة – رخيصة الثمن)

أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

التصنيف
طبقاً للتركيب الكيميائي
للسلسلة الاساس

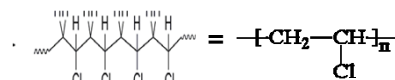
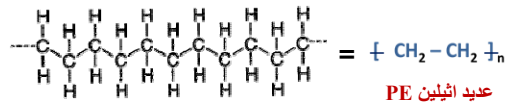
❖ التصنيف

و طبقاً للتركيب الكيميائي للسلسلة الاساس تنقسم البوليمرات الي قسمين:

١) المجموعة المتجانسة

تتكون فيها السلسلة الاساس من ذرات كربون فقط.

مثل: بولي ايثيلين و بولي (فاينيل كلوريد)



عديد كلوريد الفينيل PVC

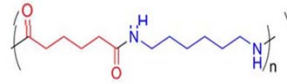
أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

التصنيف
طبقا للتركيب الكيميائي
للسلسلة الاساس

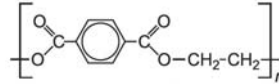
٢) المجموعة غير المتجانسة

تتكون فيها السلسلة الاساس من ذرات كربون و من ذرات اخري مثل الاكسجين و النيتروجين و غيرها.

مثل: البولي استر و النايلون ٦.٦.



Nylon 6,6

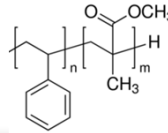


Polyester

البوليمرات المشتركة Copolymer

البوليمرات الصناعية التي تتكون من بلمرة نوعين او اكثر من الاحاديات.

مثل: البولي مر المشترك (ستيرين-ميثيل ميثاكريلات) Styrene methyl methacrylate copolymer



تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

❖ المجالات التطبيقية للبوليمرات العضوية

يرتبط المجال التطبيقي للبوليمر بـ

(١) الخواص الفيزيائية (درجة التبلور Crystallinity - درجة الانصهار البلورية T_m -

درجة الانتقال الزجاجي T_g)

(٢) الخواص الميكانيكية (قوة الشد - الاستطالة)

و تعتمد هذه الخواص علي طبيعة الوحدات البنائية و تناسب التركيب البنائي للبوليمر و مرونة البوليمر.

فقد تم تقسيم البوليمرات الى ما يلي كل من :

(1) البوليمرات اللدنة (البلاستيكية)

(2) البوليمرات الليفية

(3) البوليمرات المطاطية.

تقسيم البوليمرات طبقاً لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

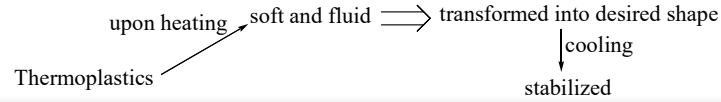
١) البوليمرات اللدنة (البلاستيكية) (بلاستومر) **Plastomers**

- هي مواد عضوية ذات اوزان جزيئية عالية.
- بلاستيك يطلق على كل مادة بها لدانة او تتشكل تحت الضغط و الحرارة.

و تنقسم طبقاً للسلوك الحراري إلى

١) البوليمرات (اللدائن الحرارية) **Thermoplastics**

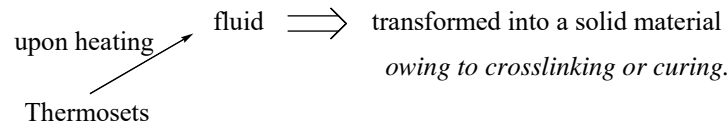
- هي البوليمرات التي تلدن (تلين) بالتسخين أو تنصهر عند تسخينها و بعد التبريد تعود إلى حالتها الأصلية مرة أخرى دون حدوث أي تغير كيميائي في تركيبها.
- يرجع سبب الانصهار أو اللين بالحرارة إلى ضعف الارتباط بين الجزيئات العملاقة مما يسهل انزلاقها فوق بعضها.
- يمكن تكرار هذه العملية عدة مرات بدون أن تتأثر صفات هذه البوليمرات (مثل قابليتها للذوبان أو الانصهار).
- مثل: بولي إيثيلين – بولي فائينيل كلوريد – بولي ستيرين – بولي بروبيلين



تقسيم البوليمرات طبقاً لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

2) البوليمرات او اللدائن التي تصلد بالتسخين **Thermoset**

- هي البوليمرات التي تلين أو تنصهر عند تسخينها ثم تجسأ أو تصلد بشكل غير قابل للانصهار عند التسخين مرة أخرى نتيجة إلى التغير في تركيبها الكيميائي حيث يتم حدوث المزيد من البلمرة و ترابط سلاسل البوليمر مع بعضها على كل بكرة معقدة التركيب.
- هذا النوع من البلمرات عديم الذوبان في المذيبات بأنواعها.
- مثل: الفينول فورمالدهيد – اليوريا فورمالدهيد – الميلامين فورمالدهيد.



تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

و تنقسم طبقا لتحملها للشد إلى

(١) قسم مرن يتحمل الشد Flexible plastics

- يزداد طولها بمقدار (٢٠-٨٠%) ولكنها لا ترتد الي و□عها الاصلي.
- مثل:

- بولي ايثيلين (يتحمل اطاله حتى ٥٠٠%)
- بولي هكسامثيلين أديب أميد: (لها خواص لدنه حيث اذا تمددت بالشد زاد التبلور و تتحو□ من ماده لدنه الى مادة ليفية و لا ترجع اللدائن عند اطالتها الى نقطة معينة سوى بنسبة اقل من ٢٠% من الطو□ الذي انتهت اليه.

(٢) اللدائن الصلبة Rigid plastics

- قسم ذو مقاومة□ ديدة للشد او المط او التشكل قد تطو□ بوليمرات هذا الصنف من ٠.٣-٠.٥% من طولها الاصلي قبل ان تتمزق نتيجة لـ:
- لوجود خاصية الترابط بين جزئيات البوليمر بروابط مستعر□ة Crosslinked .
مثل: الفينو□ فورمالدهيد – اليوريا فورمالدهيد – الميلا مين فورمالدهيد.
- او لوجود مجموعات جانبية كبيرة على جوانب سلسلة البوليمر.
مثل بولي ميثيل ميثاكريليت – بولي ستيرين.

تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

(2) البوليمرات الليفية (الألياف) Fibers

- تتميز هذه البوليمرات بمقاومة□ ديدة للتشوه و تتحمل استطالة صغيره (١٠-٥٠%)
- لها قوة□ د عالية (لاحتوائها على مراكز قطبية أو روابط هيدروجينية)
- تمتاز بضعف امتصاصها للرطوبة
- لها درجة تبلور عالية نتيجة لوجود القوي الثانوية
- مثل : بولي استر – بولي بروبيلين – بولي اكريلونيتريل
- ملاحظه:
- بولي بروبيلين له خصائص ليفية علي الرغم من عدم وجود مراكز قطبية او روابط هيدروجينية و ذلك نتيجة لقدرته على التبلور عند□ده.

(٣) البوليمرات المطاطية (الإستومير) Elastomers

- تتميز هذه البوليمرات بأن لها القدرة على تحمل زيادة في الطو□ تصل نسبتها على ٥٠٠-١٠٠٠% و من ثم ترتد الي□كلها الاصلي بعد ازالة السبب.
- و تنتج هذه المرونة من عملية الترابط الشبكي Crosslinked بين السلاسل المكونه لها.
- مثل: بولي بوتاديين Polybutadiene – بولي ايزوبرين Polyisoprene .

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

تتكون جزيئات البوليمر من سلاسل طويلة و سلاسل قصيرة و يمكن تقسيمها كما يلي:

(١) البوليمرات الخطية Linear Polymers

- يتكون هذا النوع من البوليمرات من سلاسل طويلة لا تحتوي علي تفرعات جانبية.
-مثل:

بولي ايثيلين - بولي ستيرين - بعض انواع البولي استر و البولي اميد



بوليمرات خطية Linear Polymers

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

(٢) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

- يتكون هذا النوع من البوليمرات من سلاسل رئيسية مستقيمة متصلة بتفرعات جانبية علي طول السلسلة الرئيسية.

- و هذه التفرعات مكونة من وحدات بنائية متكاملة و هي علي عدة أشكال اما ان تكون

- لا تحتوي علي طول او غير منتظمة و تسمى بالشكل المشطي Comb like
- تكون التفرعات الجانبية علي شكل تراكيب تقاطع Cruciform
- تحتوي علي البوليمر علي تفرعات جانبية كثيرة يمتد بعضها تفرعات اخرى قصيرة او طويلة و تسمى بالتفرعات الشجرية Dendritic structure



شكل مشط
Comb like



تفرعات قصيرة



تفرعات طويلة
(شكل شطي Comblike)



متعدد الفروع



شكل متقاطع ثنائي



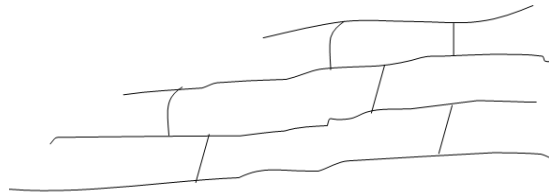
تفرعات غير منتظمة

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

البوليمرات الشبكية Crosslinked Polymers (٣)

- في هذا النوع من البوليمرات تتصل سلاسل البوليمرات مع بعضها بروابط ببنية تتكون من ذرات او عدة مجموعات من الذرات.

مثل: راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine formaldehyde resins



الصيغ البنائية و التسمية للبوليمرات

Structural Formula and Nomenclature of Polymers

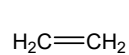
- الصيغة البنائية للبوليمرات Structural Formula of Polymers

هي بنية الجزيء الذي يتضح من خلالها نوع و عدد الذرات و توصف كيفية اتصال الذرات مع بعضها.

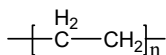
- جزيء البوليمر يتكون من وحدات بنائية متكررة Repeating units لذا يمكن الاستعانة بكتابة او رسم ذلك الجزيء بـ \square مع الصيغة البنائية المتكررة بين قوسين و يوصف الحرف n ليبين عدد مرات تكرار الوحدة البنائية.

- تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

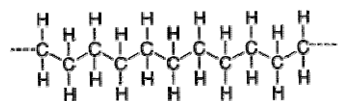
الاستعانة بمصدرها من الجزيئات الاحادية و يكتبى باضافة المقطع "عديد او بولي" Poly الى اسم المصدر.



اثيلين
Ethylene



عديد اثيلين
Polyethylene



الصيغ البنائية و التسمية للبولىمرات

Structural Formula and Nomenclature of Polymers

(١) تسمية بعض البولىمرات المحضرة من نوع واحد من الاحاديات

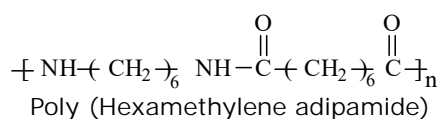
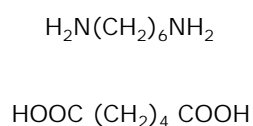
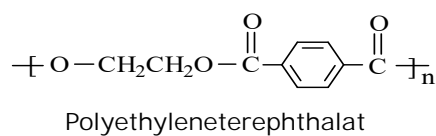
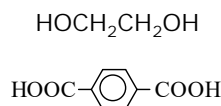
البولىمرات	الجزئيات الاحادية	البولىمرات	الجزئيات الاحادية
Poly propylene عديد البروبيلين $\text{+ CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{+}_n$	Propylene بروبيلين $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	Poly vinyl acetate عديد فاينيل الخليات $\text{+ CH}_2 - \underset{\text{O} \begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{+}_n$	Vinylacetate فاينيل الخليات $\text{CH}_2 = \underset{\text{O} \begin{array}{c} \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}$
Poly styrene عديد الستيرين $\text{+ CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{+}_n$	Styrene ستيرين $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	Poly methyl acrylate عديد ميثيل اكريلات $\text{+ CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{+}_n$	Methyl acrylate ميثيل اكريلات $\text{CH}_2 = \underset{\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}}{\text{CH}}$
Poly vinyl chloride عديد فاينيل كلوريد $\text{+ CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{+}_n$	Vinyl chloride فاينيل كلوريد $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	Poly butadiene عديد البوتاديين $\text{+ CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{+}_n$	Butadiene بوتاديين $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
Poly acrylonitrile عديد اكريلونتريل $\text{+ CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{+}_n$	Acrylonitrile اكريلونتريل $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$		

الصيغ البنائية و التسمية للبولىمرات

Structural Formula and Nomenclature of Polymers

(٢) تسمية البولىمرات المحضرة من تكاثف جزئيات عضوية مختلفة.

يتم تسمية البولىمرات المحضرة من تكاثف جزئيات Molecules مختلفة وفقاً لصيغة الوحدة البنائية المتكررة للبولىمر.

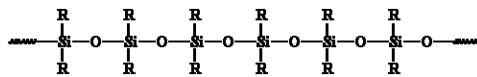


البوليمرات غير العضوية Inorganic Polymers

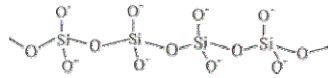
- تتكون سلسلة البوليمر الرئيسي من عناصر غير عضوية مثل السيليكون او الفوسفور او النيتروجين و غيرها في حين تتكون السلاسل الجانبية فيها من مجموعات تقوم على ذرات الكربون.

- تتميز هذه البوليمرات بمقاومة كبيرة للحرارة و لفعل المواد الكيميائية.

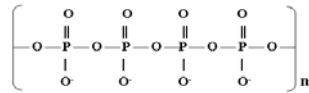
- الاستخدامات الصناعية لها محدودة عدا البوليمرات الناتجة من السيليكون Si حيث تستخدم في صناعة الزجاج (بولي اكسيد السيليكون) و في صناعة الالياف الزجاجية Glass Fibers و البولي سيليكات (اسبستوس).



الزجاج (بولي اكسيد السيليكون) Polysiloxane



بولي سيليكات (اسبستوس) Polysilicate



بولي فوسفات Polyphosphate

الفصل الثاني

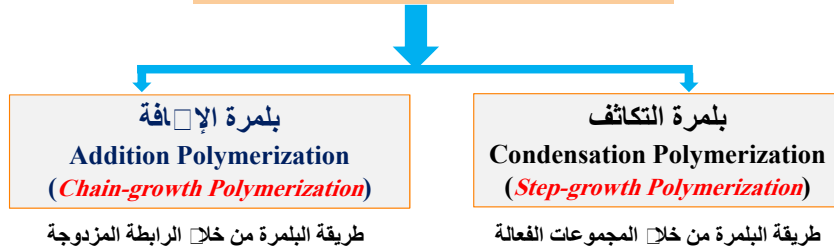
الطرق العامة لتحضير البوليمرات

الطرق العامة لتحضير البوليمرات General Methods for Preparation of Polymers

❖ البلمرة Polymerization

هي التفاعل أو العملية التي تحدث بين الاحاديات Monomers لترتبط ببعضها و تؤدي إلى نشوء جزيئات عملاقة.

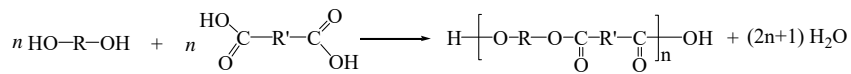
الطرق العامة للبلمرة طبقا للميكانيكية



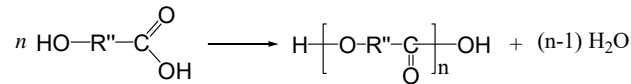
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

• يتفاعل جزيئان أو مركبان صغيران يحتوي كل منهما على مجموعتين فعاليتين متطابقتين في المركب ذاته ومختلفتين في المركبين



• وقد تكون المجموعتان مختلفتين في مركب واحد عندها لا يحتاج الأمر إلى مركبين.



❖ وطبقاً لميكانيكية التفاعل بالبلمرة الخطوية يصنف هذا النوع من البلمرة بـ "بلمرة النمو"

الخطوي "Step Growth Polymerization" تعطي :-

- بوليمر ذو شكل بنائى خطية Linear Polymers

- بوليمرات بروابط عرضية (متشابكة) Cross linked Polymers

أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية Linear Condensation Polymers

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization

- تتميز هذه البوليمرات بأنها من اللدائن التي تلين بالتسخين Thermoplastic.
- قد تتحول إلى بوليمرات ليفية لها درجات تبلور عالية لاحتوائها على مجموعات قطبية.
- أمثلة:

- عديد الأמיד (بولي أميد)
- عديد الاستر (بولي استر)
- عديد الكربونات (بولي كربونات)
- عديد اليوريثان (بولي يوريثان)

أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية Linear Condensation Polymers

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization

(١) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

□ اسباب تسميتها احتوائها على مجموعة الاميد -NHCO-

□ طرق تحضيرها

❖ الأמידة المباشرة Direct Amidation

لثنائي حمض Diacid مع ثنائي أمين Diamine

❖ الأמידة الذاتية Self Amidation

للحمو □ الأمينية

❖ فتح الحلقات ذات الرابطة الأמידية.

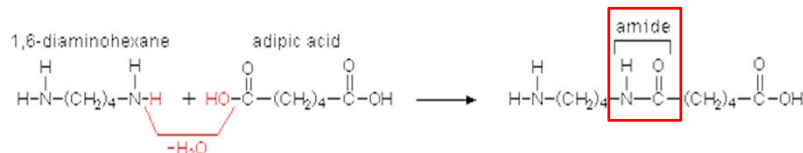
١) عديد الاميدات (بولی آمیدات) Polyamides

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

❖ الأמידة المباشرة Direct Amidation

٦.٦ - مثال: تحضير النايلون ٦,٦ Nylon6,6

من خلال تفاعل سداسي ميثيلين ثنائي الامين Hexamethylene diamine و حمض أديبيك Adipic acid بنسب مولية متساوية.

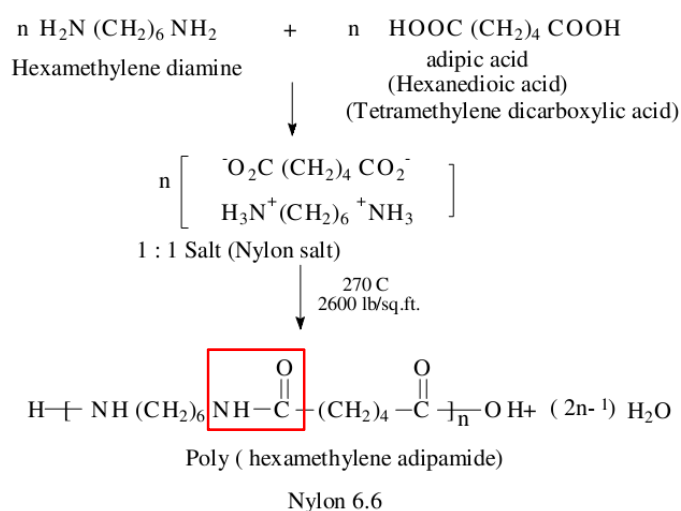


- يتكون في البداية ملح الأمونيوم Ammonium salt الذي يسمى ملح النايلون Nylon salt ويتسخن الملح الناتج عند درجة حرارة و□ غط مناسبين فإنه يفقد الماء ويتم التخلص منه كخار ويتكون بوليمر ذو وزن جزيئي يصل إلى ١٠,٠٠٠ ينصهر عند ٢٥٠ م وذلك وفقاً لخطوات التفاعل التالية :

١) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

❖ الأמידة المباشرة Direct Amidation

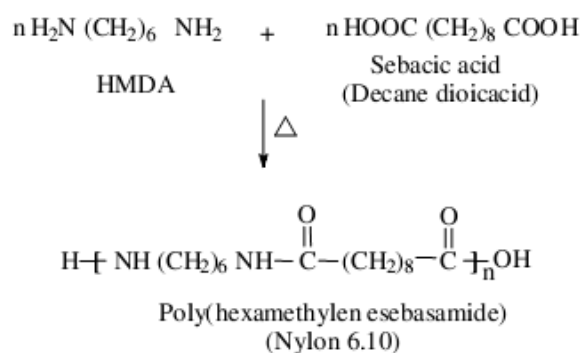


Polyamides (بولي أميدات) (١) عديد الاميدات (بولي أميدات)

Direct Amidation الأמידة المباشرة

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

- مثال: تحضير النايلون ٦,١٠ Nylon 6,10
اذ يتفاعل خلالها سداسي مثيلين الأمين مع حمض السيباسك Sebacic acid



Polyamides (بولي أميدات) (١) عديد الاميدات (بولي أميدات)

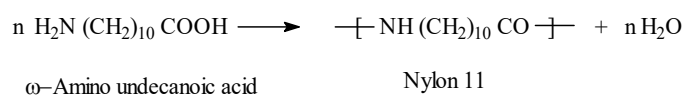
Self Amidation الأמידة الذاتية

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

- بلمرة الحموم □ الامينية كجزيئات احادية اذ يحتوي كل جزيء على مجموعتين فعاليتين مختلفتين.

- مثال: تحضير النايلون ١١ Nylon11

من خلال تفاعل جزيئات الحمض الأميني Amino undecanoic acid مع بعضها وفقاً لما يلي:

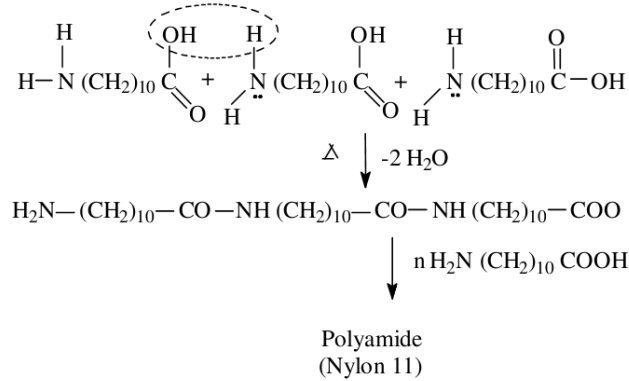


Polyamides (عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

❖ الأמידة الذاتية Self Amidation

- أما ميكانيكية التفاعل هذه فهي تحصل وفقاً لما يلي :



Polyamides (عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

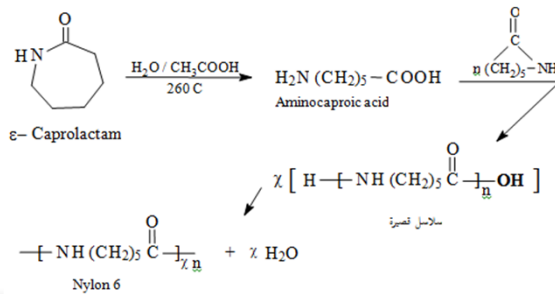
❖ البلمرة من خلال كسر الرابطة الأמידية في حلقة

- مثلاً: تحضير النايلون ٦ Nylon6

حيث يمثل مركب الكابرولاكتام المادة الأولية لهذا البولي أميد.

- ميكانيكية التفاعل

- تبدأ بكسر الرابطة الأמידية بوجود آثار من الماء فيتكون ملح الحمض الأميني الذي يتحوّل بالتسخين إلى حمض أميني.
- يتفاعل مع حلقات الكابرولاكتام منتجاً سلاسل قصيرة من البوليمر.
- تتفاعل مع بعضها لتكوين سلاسل بوليمرية طويلة.



هذا وتستعمل كميات قليلة من حمض الخل للتحكم في الوزن الجزيئي (طول السلسلة) عن طريق البرتنة Protonation لمجموعات الأمين الطرفية وبذلك يتوقف التفاعل.

١) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

❖ البلمرة من خلال كسر الرابطة الأميدية في حلقة

❖ مميزات البولي اميد

تتميز بأنها لدنة (تطو) الى أكثر من اربعة اـ هاف طولها الحقيقي اذا ما (دت) و تتحوـ الى مواد ليفية تنتظم فيها السلاسل مما يسمح بتكوين روابط هيدروجينية

❖ استخدامات البولي اميد

تستخدم الياف عديد الاميدات في صناعة السجاد و الموكيت و اقمشة الاثاث و انتاج الملابس و جوارب النساء و البسة السباحة

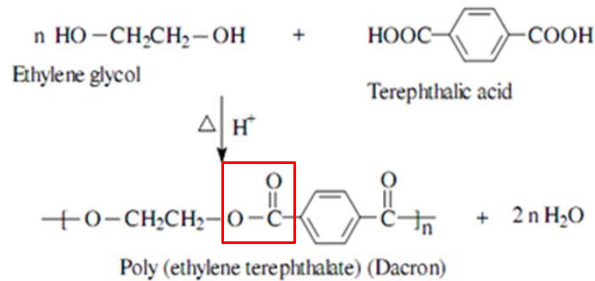
2) عديد الاستر (بولي استر) Polyesters

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

❑ سميت البولي استرات بهذا الاسم لاحتوائها علي مجموعة الاستر (-COO-)

❑ و يتم انتاج البولي استرات من تفاعل ايثيلين جليكول Ethylene glycol مع حمض ترفثاليك

.Terephthalic acid

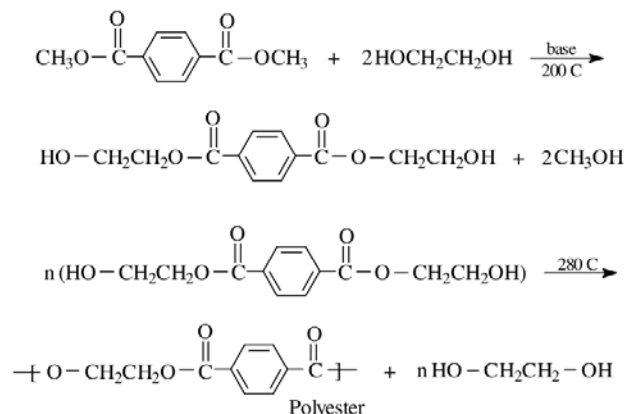


يمتاز البوليمر الناتج وفقاً لهذه الطريقة بوزن جزيئي منخفض يتفكك خلال التفاعل بسبب الحرارة العالية

Polyesters (2) عديد الاستر (بولي استر)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

□ الطريقة الأخرى المفضلة هي تحضيره من إسترات الحموض العضوية على مرحلتين كالتالي:-



Polyesters (2) عديد الاستر (بولي استر)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

□ استخدامات البولي استر

- تستخدم في صناعة الملابس الخارجية والستائر معطية ما يسمى بالداكرون Dacron أو

Terylen ترايلن

- هذا وقد يحوّل مصهور البوليمر إلى رقائق Films تأخذ الاسم التجاري ميلر Mayler .

- أو يحوّل مصهور البوليمر إلى قوالب لإنتاج العلب والعبوات المختلفة .

- من البولي أسترات المعروفة ما يسمى بـ كودل Kodel ويتكون أساساً من البلمرة بين

حمض ترفثالك و ١,٤-ثنائي هيدروكسي ميثيل سيكلو هكسان

1,4-Dihydroxy methyl cyclohexane

٣) عديد الكربونات (بولي كربونات) Polycarbonates

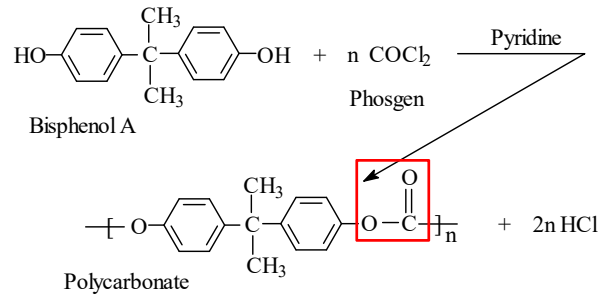
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

□ سميت البولي كربونات بهذا الاسم لاحتوائها على مجموعة كربونات (-OCOO-) يطلق على

هذا النوع من البوليمرات بالبلاستيك الهندسي Engineering Plastics

□ و يتم انتاج البولي كربونات من تفاعل مشتقات حمض الكربونيك مثل الفوسجين مع غواثنائي

مثل في وجود البيريدين كعامل مساعد فينتج بوليمر ذو وزن جزيئي مرتفع يسمى لكسان Lexane



٣) عديد الكربونات (بولي كربونات) Polycarbonates

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

□ استخدامات البولي كربونات

- تستخدم في صنع قطع غيار السيارات و الزجاج المقاوم للصدمات مثل تلك المقاومة

للرصاص و حاويات الاغذية و الابواب و البوابات و اسقف المسابح و الملاعب و

قبة و اهرامات المظلات و الادوات الكهربائية و ادوات الرسم و صناعة اجهزة

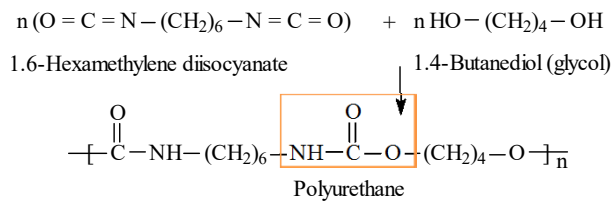
القياس و الادوات الطبية و اجزاء الاجهزة التي تتحمل درجات حرارة عالية.

٤) عديد اليوريثان (بولي يوريثان) Polyurethane

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

□ سمي البولي يوريثان بهذا الاسم لاحتوائها على مجموعة يوريثان (NHCOO)

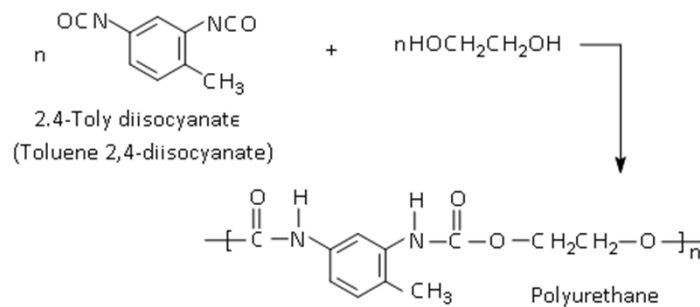
□ تتكون من تفاعل ثنائي الأيزوسيانات مع الاغوا □ ثنائية مجموعة الهيدروكسيل.



٤) عديد اليوريثان (بولي يوريثان) Polyurethane

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

□ وقد تتضمن الوحدات البنائية المتكررة في سلسلة البوليمر على حلقات أروماتية بدلا من سلاسل هيدروكربونية كما في المثال التالي :



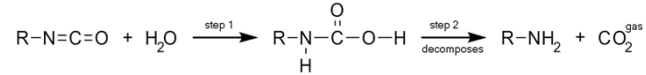
□ لا يتكون في تفاعلات تكوين البولي يوريثان نواتج ثانوية كما يحصل في تفاعلات تكوين البولي أميدات أو البولي إسترات.

٤) عديد اليوريثان (بولي يوريثان) Polyurethane

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
أولاً: بوليمرات التكاثف الخطية

رغوة البولي يوريثان

□ يؤدي إضافة كمية قليلة من الماء الى البوليمر أثناء تكوينه إلى تحرر غاز ثاني أكسيد الكربون الذي يؤدي الى نفث الخليط محدثاً رغوة تسمى رغوة البولي يوريثان معطياً الإسفنج .



□ هذا وتتفاعل المجموعات الأمينية الناتجة مع مجموعات أخرى من الأيزوسيانات مكونة روابط اليوريا التي تكسب المادة مزيداً من الصلابة .



❖ يستخدم البولي يوريثان في صناعات عديدة مثل صناعة الالياف و صناعة المطاط و في طلاء السطوح و في صناعة الرغوة الاسفنجية التي تدخل في صناعة الاثاث المنزلي و المفروقات و مواد التعبئة و التغليف و اغرا □ العنق و في صناعة مقاعد السيارات و الجلد الصناعي و الاحذية.

ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابكة بروابط عرضية

Crosslinked Polymers

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization

- تتكون من سلاسل طويلة متشعبة مترابطة فيما بينها على كل □ بكي.
- تتميز هذه البوليمرات بأنها غير قابلة للانصهار او الذوبان في المذيبات و مقاومة للعوامل الجوية.
- تسمى باللدائن الحرارية او الراتنجات الحرارية (المتصلبة حرارياً) Thermosetting Resins.
- أمثلة:

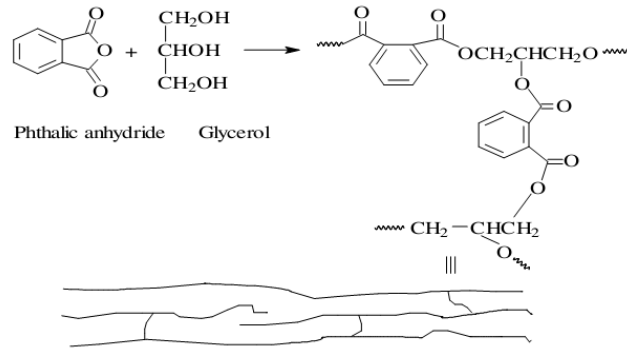
- عديد الاستر (بولي استر)
- عديد اليوريثان (بولي يوريثان)
- راتنجات اليوريا فورمالدهيد
- راتنجات الفينول فورمالدهيد
- راتنجات الالب اكسي

Polymers (1) (Polyester)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تتكون بتفاعل حمو □ ثنائية مجموعة الكربوكسيل مع اغو □ ثلاثية مجموعة الهيدروكسيل.

□ مثل معالجة حمض فيثاليك الالاماني بالجليسيرين

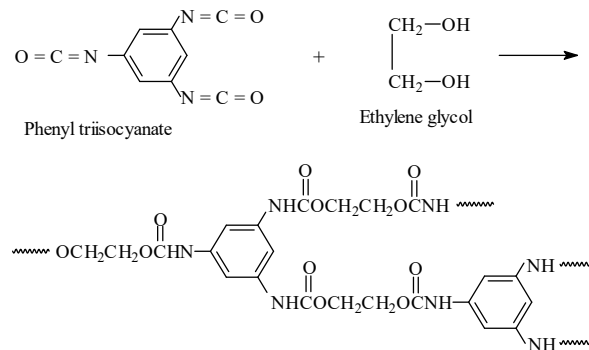


Polymers (2) (Polyurethane)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ يتفاعل مركب يحمل ثلاث مجموعات ايزوسيانات Triisocyanate مع مركب مثل ايثيلين الجليكو □.

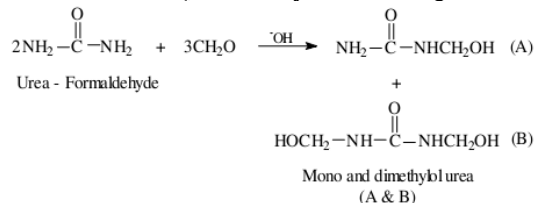
□ يزداد التفرع و التشابك اذا ما استمر التفاعل مدة اطول □.



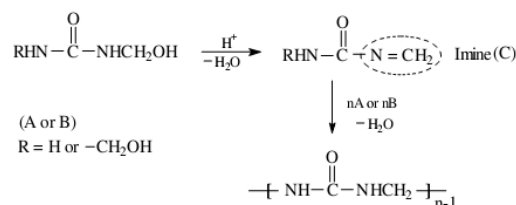
٣) راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تنتج من تفاعل اليوريا مع الفورمالدهيد في وسط قاعدي فيتكون مركبات الميثيلو Methanol



□ تتكاثف مركبات الميثيلو في وسط معتدل أو حمض عيف ليعطي البوليمر الشبكي Network Structure



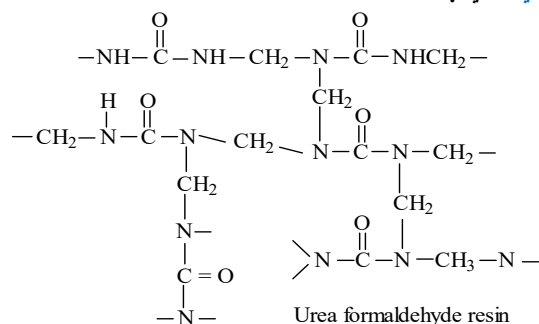
٣) راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ ترتبط مجموعة الأمين الثانوي في جزيئات البوليمر السابقة أثناء تكوينها مع جزيئات أخرى من الأمين

Imine (C) عن طريق ذرة الكربون الطرفية وهكذا يستمر التفاعل ليتكون في النهاية بوليمر □ بكي يمكن

تمثيله بالأشكال البنائية التالية :



تعرف تجارياً بالامينوبلاست Aminoplast .

٣) راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resins

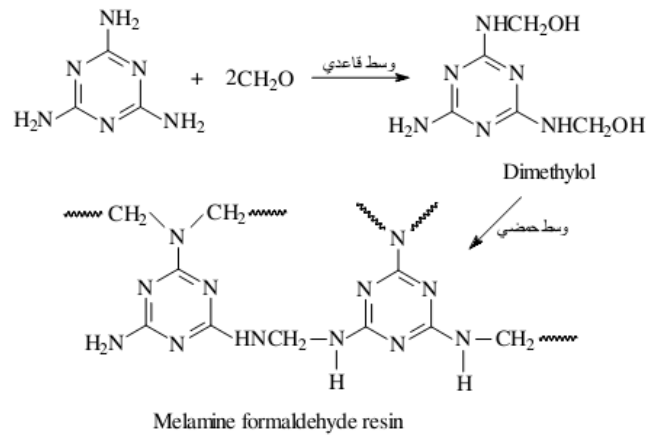
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابكة

❑ تستخدم راتنجات اليوريا فورمالدهيد كمادة مسامية عازلة للحرارة، و كمادة لاصقة لإنتاج الواح الخشب المكبوس و الخشب الرقائقي (الابلجاج)، و تضاف الي البلاستيك المقوي كمادة مالئة، و تستعمل في الدهانات و الورنيشات لانها ❑ فافه و مقاومة للضوء و تعرف تجارياً بالامينوبلاست .Aminoplast

٤) راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابكة

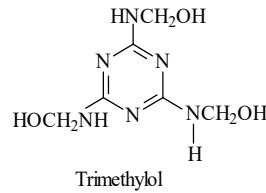
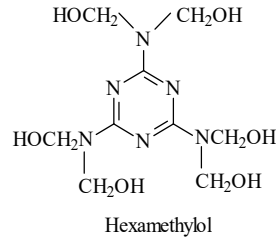
❑ يبدأ التفاعل في وسط قاعدي و تنتج مركبات المثيلو ❑ التي تتحو ❑ إلى بوليمر ❑ بكي في وسط معتد ❑ أو حمضي ❑ كيف كما يتضح من المعادلات التالية :



٤) راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ هناك أيضاً مركبات أخرى مثل الميثيلو □ الثلاثي وتنتهي بالميثيلو □ السداسي



- تعتبر أفضل من راتنجات اليوريا فورمالدهيد.
- و تستخدم كمادة مقاومة للحرارة، و □ فافة و غير مسامية و لها قوة ميكانيكية عالية و عازلة للكهرباء و تستخدم في الدهانات اللازمة لطلاء الافران و التلجالات و السخانات و افران المطابخ (البوتاجاز).
- تتميز دهانات الميلامين فورمالدهيد بأنها صلبة و مقاومة للماء.
- تعرف تجارياً بالميلانوبلاست **Melanoplast**.

٥) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تسمى بوليمرات الفينول فورمالدهيد أحياناً بالباكليتات Bakelites

- تتكون هذه البوليمرات من تكاثف الفينول □ مع الفورمالدهيد في وسط قاعدي أو في وسط حمضي على مرحلتين في المرحلة الأولى يتكون البوليمر أو الراتنج resin ذو الوزن الجزيئي المنخفض الذي يمكن صهره أو إذابته ويتم في المرحلة الثانية معالجة الراتنج السابق بحيث يقود إلى ناتج ذو روابط متقاطعة.

□ هناك نوعان من الراتنج ذي الوزن الجزيئي المنخفض وهما الريزول Resol و النوفولاك Novolak.

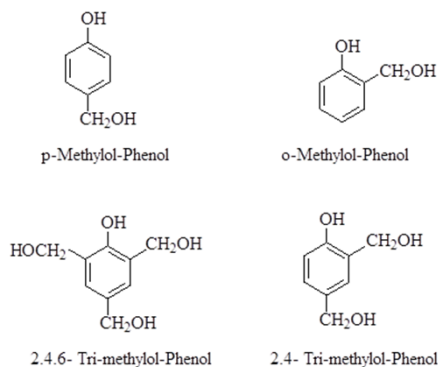
Novolak

٥) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

❖ الريزول Resol

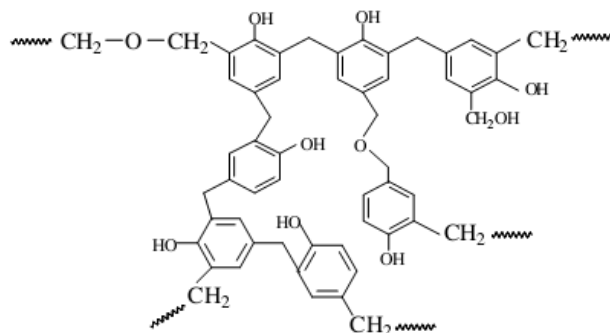
يتكون هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل الفينول مع فائض من الفورمالدهيد بنسبه تقارب (١:٥) وبوجود قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم.



٥) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

تتكاثر هذه المركبات مع بعضها وينتج بوليمر تترايط فيه الحلقات الأروماتية بجسور من المثيلين -CH₂- بالافه إلى روابط (جسور) أكسجينية تربط بين مجموعات المثيلين . ويمكن تمثيل بوليمر الريزول كما يلي:



(٥) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

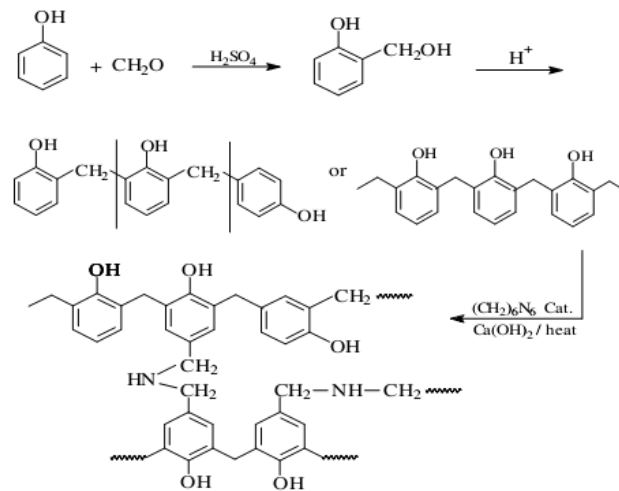
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

❖ النوفولاك Novolak

- ينشأ هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل كمية زائدة من الفينول مع الفورمالدهيد حوالي ١:١.٢٥ في وسط حمضي (إذ أن استخدام نسبة من الفورمالدهيد تقل عن الفينول تحول دون الحصول على مركبات المثيلو المتعددة كما في حالة الريزول يؤدي ارتباط بروتون الحمض مع الفورمالدهيد $H_2C=OH$ إلى تنشيط الأخير فيصبح ذا قابلية على التفاعل بسهولة مع الحلقة الأروماتية (تفاعلات استبدال نكلوفيلية) في مومي أورثو أو بارا)
- باستمرار التفاعل يتكون بوليمر مكون من حلقات أروماتية موصولة ببعضها عن طريق مجموعات المثيلين.
- تمتاز هذه المركبات (البوليمرات) بسهولة ذوبانها وإمكانية انصهارها ولا يتكون روابط متقاطعة إذ لا توجد مجموعات المثيلو القادرة على الترابط الشبكي.
- مرحلة المعالجة والتي يتم فيها تكون روابط مستعرضة ذات ثلاثة أبعاد إنما تتوقف على إضافة كمية قليلة من مواد رابطة مثل الهكسامين $(CH_2)_6N_4$ الذي يتكسر بوجود آثار من الرطوبة إلى كل من الفورمالدهيد والنشادر.

(٥) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

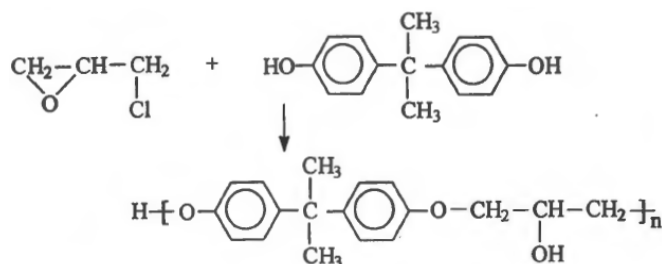
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة



٦) راتنجات اليبوكسي Epoxy Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

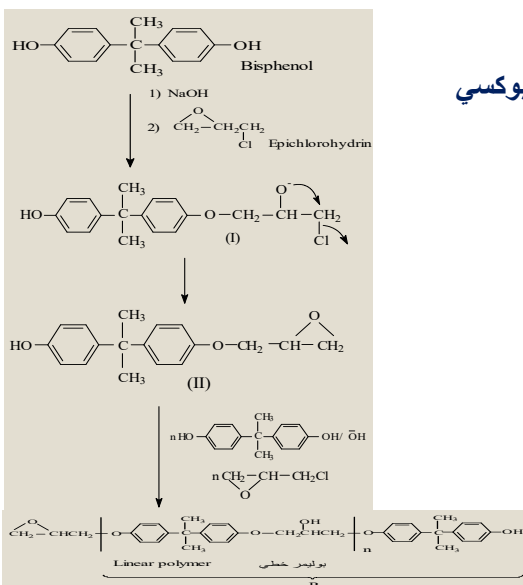
□ تنتج هذه البوليمرات من تفاعل إبي كلوروهيدرين Epichlorohydrin مع بس فينول Bisphenol A في وسط قاعدي قوي والبوليمر الناتج عبارة عن بوليمر خطي Linear



٦) راتنجات اليبوكسي Epoxy Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

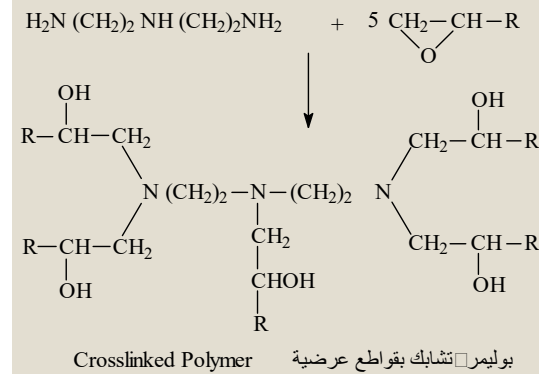
❖ ميكانيكية تحضير راتنجات اليبوكسي



٦) راتنجات اليبوكسي Epoxy Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تتم تقسية أو تحويل البوليمر الخطي السابق إلى بوليمر ذي روابط عرضية (Crosslinked) بإضافة مركبات الأمين كمادة رابطته بين السلاسل (باعتبار الرمز CH_2-CHR يعبر عن بوليمر الإيبوكسي الخطي)



هذا وتختلف نوعية الأمين المستخدم في هذا النوع من العمليات باختلاف التطبيق الصناعي للبوليمر الناتج

الألياف الصناعية Synthetic fibers

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ الألياف الصناعية عبارة عن بوليمرات من مصدر طبيعي **محور** أو مصدر غير طبيعي. مثل: الرايون (سيلولوز طبيعي محور) والترفيرا والترقا والنايلون والبرلون (كمصدر بتروكيماوي)

□ أهم العوامل التي تزيد من قوة الشد مايلي :

(أ) وجود قوى تجاذب كبيرة فيما بين الجزيئات (وتنتج هذه القوى من خلال التقارب بين سلاسل الجزيئات إلى درجة كافية) ومن العوامل التي تؤدي إلى تقارب الجزيئات وجود كل من الروابط الهيدروجينية والمجموعات القطبية وقوى فاندرفالس.

(ب) أن تكون سلاسل البوليمر خطية غير متفرعة وغير متشابهة (التفرع يعمل على إعاقة سلاسل البوليمر من التقارب فيما بينها)

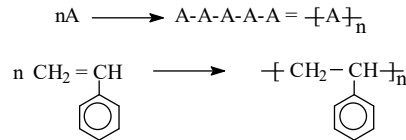
(ج) ينبغي أن تكون سلاسل البوليمر قليلة المرونة ويمكن توجيهها باتجاه محور الخيط أو الليف فمما يقلل من مرونتها وجود حلقات أروماتية من سلسلة البوليمر بحيث تكون في وضع لا تعيق عملية التوجيه والترتيب كما في سلاسل بولي تيرفتالات الإثيلين .

بلمرة الإضافة (البلمرة من خلال الرابطة الثنائية)

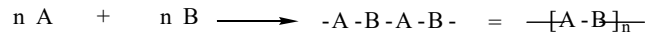
Addition Polymerization (Polymerization through Double Bond)

□ تتضمن خلالها الجزيئات الأحادية المحتوية على رابطة ثنائية إلى بعض مكونة سلسلة بوليمر تنمو وتكبر إثر انضمام أحاديات أخرى.

□ عندما تكون الجزيئات الداخلة في التفاعل من نوع واحد من الاحاديات فإن الناتج عبارة عن بوليمر متجانس Homopolymer.



□ عندما تكون الجزيئات الداخلة في التفاعل مكون من أكثر من نوع واحد من الاحاديات فإن الناتج عبارة عن بوليمر مشترك Copolymer



□ و طبقا لميكانيكية التفاعل تصنف بلمرة نمو السلسلة Chain Growth Polymerization.

بلمرة الإضافة (البلمرة من خلال الرابطة الثنائية)

Addition Polymerization (Polymerization through Double Bond)

□ يتم التفاعل السابق باستخدام مادة بادئة للتفاعل تختلف باختلاف طريقة التفاعل المستخدمة والطرق المستخدمة هي :-

(١) البلمرة الجذرية Radical Polymerization

(٢) البلمرة الأنيونية Anionic Polymerization

(٣) ألبلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

(٤) البلمرة التناسقية التي يستخدم فيها عوامل الحفز التناسقية (طريقة زيغلر-ناتا) .

(٥) البلمرة بفتح الحلقة Ring Opening Polymerization

□ وتتضمن كل طريقة من الطرق السابقة ميكانيكية مكونة من ثلاث مراحل أو خطوات هي:

(١) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

حيث تتكون المراكز النشطة active species

(٢) مرحلة انتشار التفاعل Propagation step

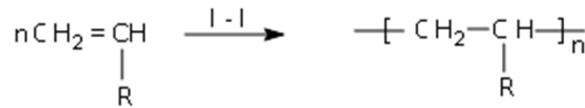
وفيها يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي .

(٣) مرحلة انتهاء التفاعل Termination step

ينتهي التفاعل بتلاقي المراكز الفعالة عن طريق تفاعلات تتوقف طبيعتها على نوع المركز الفعالي وعلى روف التفاعل .

بلمرة الرابطة الثنائية (الفينيل) Vinyl Polymerization

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization



- يعبر الرمز **R** عن ذرة أو مجموعة من الذرات مثل: **-Cl** أو **-CN** أو **-C₆H₅** أو **-OCH₃** أو **-CH₃**
- ويعبر الرمز **I-I** عن بادئ التفاعل **Initiator**.

□ ووفقاً لنوع المجموعة البديلة **R** ومواصفات البوليمر المطلوبة يتم اختيار نوع الحفاز أو بادئ التفاعل.

1) البلمرة الجذرية (طريقة الشقوق أو الجذور الحرة) Free Radical Polymerization

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

□ اهم طرق البلمرة المتسلسلة بالاضافة و اكثرها شيوعا و تكون النهايات الفعالة عبارة عن جذور حرة

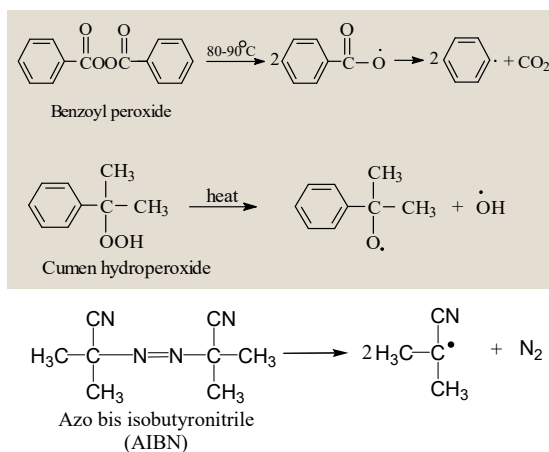
□ تبدأ البلمرة لتكوين البوليمر باستخدام بادئات للتفاعل ذات ثبات حراري منخفض تعطي جذوراً حرة عند تكسرها بفعل الحرارة أو الأشعة فوق البنفسجية **U.V** عن طريق كسر الرابطة باي **π**.

بادئات التفاعل Initiators

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(١) البلمرة الجذرية

❖ Thermal initiators البادئات الحرارية

تتفكك بفعل الحرارة لتعطي جذورا حرة مثل البيروكسيدات و الازونيترايل

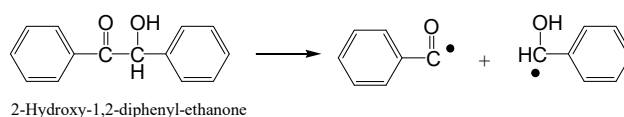


بادئات التفاعل Initiators

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(١) البلمرة الجذرية

❖ Photo initiators البادئات الضوئية

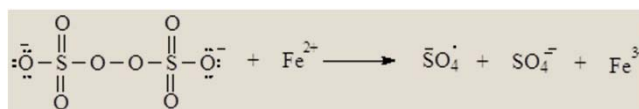
تتفكك بفعل الضوء لتعطي جذورا حرة مثل مركبات الكربونيل



❖ Redox initiators بادنات الاكسدة و الاختزال

تستخدم للحصول على الجذور الحرة في الاوساط المائية مثل البيروكسلفات ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) Persulphate

يوجد كبريتات الحديدوز (FeSO_4) Ferrous sulphate

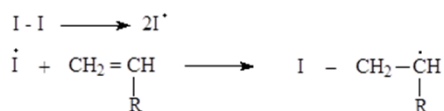


ميكانيكية التفاعل

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
(١) البلمرة الجذرية

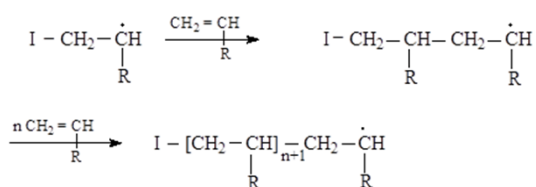
(١) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

في هذه المرحلة يتفكك البادئ إلى جذرين حرين تتضمن هذه الجذور الحرة إلى الجزيئات الأحادية مكونة مراكز فعالة



(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step

تتضمن في هذه المرحلة جزيئات أحادية أخرى إلى الجذور المتكونة



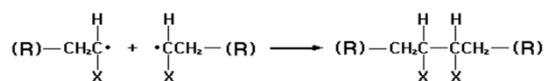
ميكانيكية التفاعل

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
(١) البلمرة الجذرية

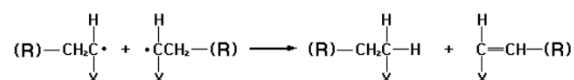
(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination Step

يبطل فعل المراكز النشطة (الجذور) بعملية termination عن طريق:

يلتحم جذران Combination or coupling

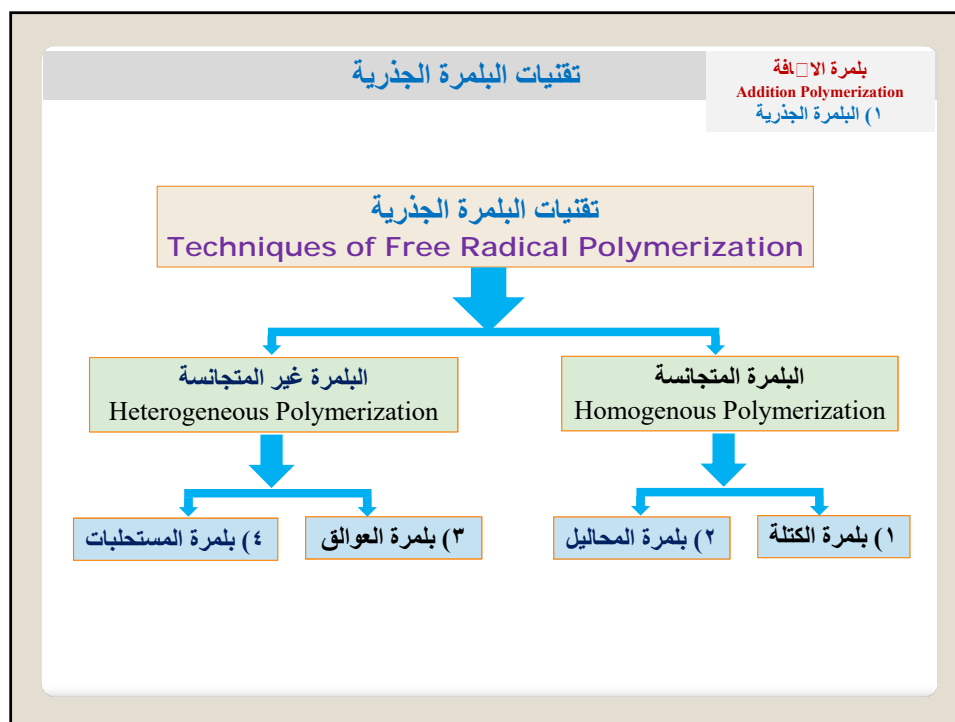
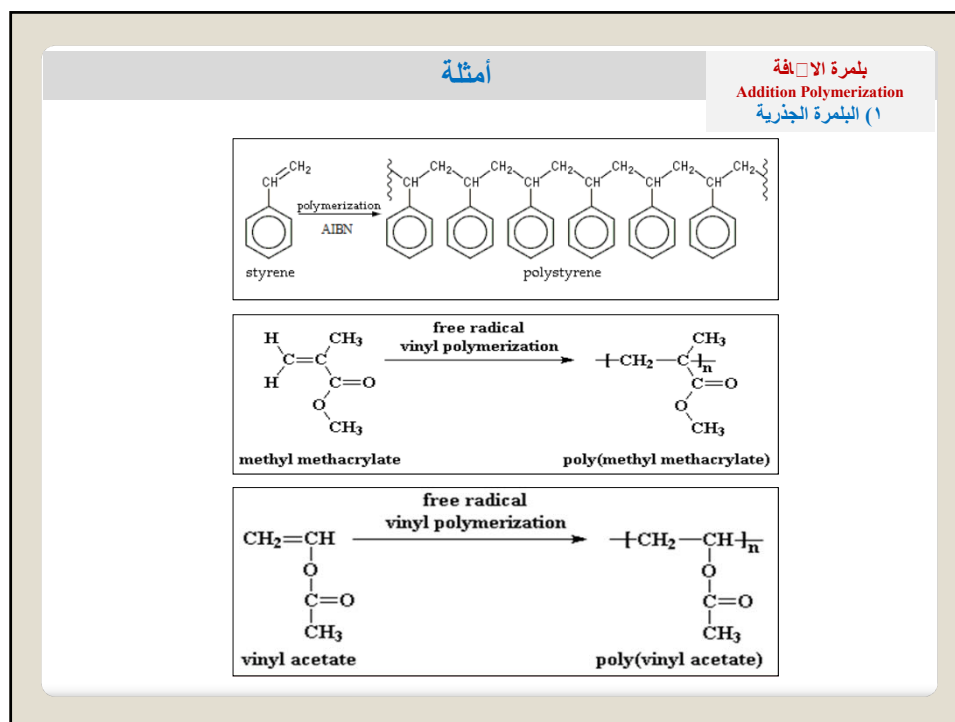


تنشط ذرة هيدروجين من ذرة الكربون المجاورة لمركز الجذر في سلسلة البوليمر Disproportionation



هذا وقد ينتقل الجذر الحر في السلسلة إلى المذيب أو الوحدة البنائية أو البادئ فينتهي نمو السلسلة.





Bulk Polymerization

(١) بلمرة الكتلة

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

- ❖ يتم هذا التفاعل بوجود المونمر و البادئ فقط على كل محلول و تجري البلمرة في ظروف مناسبة كدرجة الحرارة والضغط و نقاوة المونمر.
- ❖ تفاعلات الكتلة لا تحتاج الى مذيب لذا يجب ان يكون المونمر بحالة سائلة مثل الستايرين.

❖ مميزات بلمرة الكتلة:

- طريقة سهلة وعدم استخدام مذيب فيها.

❖ عيوب بلمرة الكتلة:

- صعوبة التحكم في درجة حرارة التفاعل
- يجب التخلص من الحرارة لانها تؤدي الى تفكك البوليمر (يتم التخلص من الحرارة بالتبريد).
- الارتفاع الشديد في اللزوجة يعرقل حركية البلمرة في الوصول الى مردود أعلى .
- صعوبة عملية استخلاص البوليمر الناتج بعد التفاعل من الوسط التفاعلي العالي اللزوجة وتنظيف المفاعلات بعد العملية.
- هذه التقنية غير مرغوب فيها على المستوى الصناعي رغم استغنائها الكلي عن المذيب.

Solution Polymerization

(2) بلمرة المحاليل

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

- ❖ تتم بلمرة المحاليل في وجود المذيب (يجب أن يكون مناسباً للبوليمر و المونمر و البادئ)
- ❖ تؤدي في نهاية المطاف إلى مردود أعلى.

- ❖ اللزوجة تكون متوسطة مما تسهل في التحريك و التحكم في درجة حرارة الوسط التفاعلي

❖ مميزات بلمرة المحاليل:

- يمكن التحكم في درجة حرارة الوسط التفاعلي.
- تؤدي في نهاية المطاف إلى مردود أعلى.
- هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثل ذلك بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الأصباغ و اللواصق و مواد الطلاء أو تحويلها إلى بوليمرات أخرى كالبولي فاينيل اسيتيت (polyvinyl acetate) إلى بولي فاينيل الكحول (polyvinyl alcohol)

❖ عيوب بلمرة المحاليل:

- التخلص من المذيب (يجب ان يكون له درجة غليان منخفضة و غير سام)

Suspension Polymerization (3) بلمرة العوالق

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

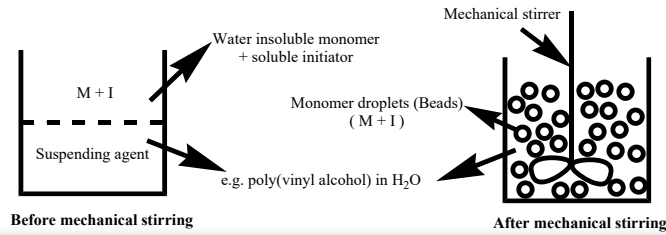
- ❖ البلمرة في العوالق هي البلمرة التي تجري في الوسط المائي (الذي يعمل كمبادي حراري للتخلص من حرارة عملية البلمرة).
- ❖ في هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في المونيمر داخل القطيرة الواحدة، فتتسلك كل قطيرة مونيمر وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها.
- ❖ يتم استخدام مواد مثبتة للعالق Suspending agent مثل بولي (فاينيل الكحول) و الذي يتميز بأنه لا يتداخل في التفاعل و يمنع عملية تجمع الحبيبات البوليمرية.
- ❖ يعتمد حجم الحبيبات المتكونة على سرعة التقليب.
- ❖ تستخدم هذه الطريقة على نطاق تجاري في تحضير العديد من البلاستيكاتها منها البولي ستيرين، وبولي (ميثيل ميثا أكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل)، وبولي (كلوريد الفينيلدين) وبولي أكريلونتريل.

Suspension Polymerization (3) بلمرة العوالق

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

❖ الطريقة:

- يكون فيها المونومر منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة droplets وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً suspension أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي.
- إن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات.



Suspension Polymerization (3) بلمرة العوالق

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

❖ مميزات بلمرة العوالق:

- قليلة التكاليف حيث تكون نسبة المونيمر الى الماء (١:١ الى ٤:١).
- سهولة التحكم في الحرارة الناتجة عن عملية البلمرة (لوجود الماء)
- يمكن التحكم في حجم الحبيبات البوليمرية الناتجة.
- نقاء البوليمر الناتج مقارنة بالناتج من بلمرة المستحلبات

Emulsion Polymerization (4) بلمرة المستحلبات

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

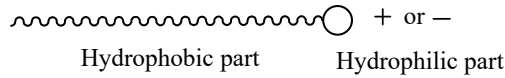
- ❖ في هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في الماء و لا يذوب في المونيمر.
- ❖ هناك أنواع مختلفة من هذه المواد المستحلبة Emulsifying agent قد تكون أيونية مثل : كبريتات الألكيل (الأريل كبريتات) - (الفوسفات). وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم.
- ❖ حجم الحبيبات المتكونة اصغر ١٠٠٠ مره مقارنة ببلمرة العوالق.
- ❖ تفاعل البلمرة يتم في دخل الجسيمات الغروية (micelles) المحتوية على المونيمر و البادئ، أما الماء الموجود بكثرة في الخليط يحيط بهذه الجسيمات و يكون مرسب للبوليمر بعد تكوينه.
- ❖ تستخدم هذه الطريقة على نطاق تجاري في تحضير العديد من البلاستيكات منها البولي ستيرين، وبولي (ميثيل ميثا أكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل)، وبولي (كلوريد الفينيلين) وبولي أكريلونتريل.

Emulsion Polymerization (٤) بلمرة المستحلبات

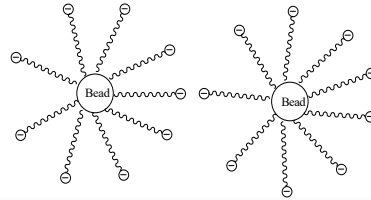
بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

❖ المواد المستحلبة Emulsifying surfactant

تتكون من رأس قطبي Hydrophilic و ذيل غير قطبي Hydrophobic



❖ عند تركيز اعلي من التركيز الحرج Critical micelle concentration (CMC) يحدث تجمع جسيمات غروية micelles .

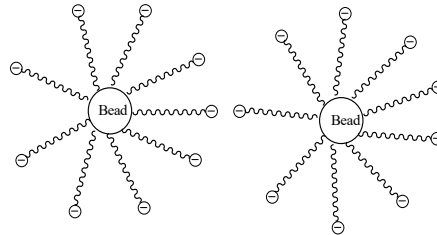


Emulsion Polymerization (٤) بلمرة المستحلبات

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

❖ الطريقة:

يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء، مثلاً: بيرسلفات الأمونيوم persulphate ammonium وبعض مركبات الأزو وغيرها. ويحتوي الوسط المائي على مادة مستحلبة -Emulsifying agent- وتكون عادة محلولاً صابونياً. ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على كل جسيمات غروية صابونية micelles مختلفة الحجم. وتكون نهايتها المحبة للماء hydrophilic إلى الخارج، ونهايتها الراضة (الكارهة) للماء hydrophobic إلى الداخل.



Emulsion Polymerization (4) بلمرة المستحلبات

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تقنيات البلمرة الجذرية

❖ مميزات بلمرة المستحلبات:

- تستخدم في تحضير اللاتكس و له تطبيقات مختلفة في الدهانات و المواد اللاصقة.
- سهولة التحكم في مراحل البلمرة المختلفة من خلال استخدام درجات حرارة منخفضة (أقل من 100°C)
- معد البلمرة عالي.
- لا تعتمد لزوجة اللاتكس المتكون علي الوزن الجزيئي للبولىمر الناتج.

تقنيات البلمرة الجذرية

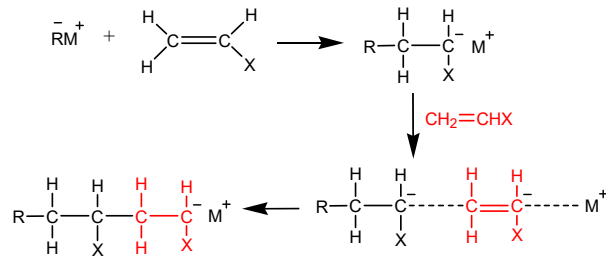
بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(1) البلمرة الجذرية

العيوب	المميزات	الطريقة
<ul style="list-style-type: none"> - اللزوجة العالية - صعوبة التحكم في درجة الحرارة 	<ul style="list-style-type: none"> - عدم وجود اي افات ملوثة 	بلمرة الكتلة
<ul style="list-style-type: none"> - تكلفة عالية للمذيب - صعوبة التخلص من المذيب - التلوث البيئي 	<ul style="list-style-type: none"> - لزوجة منخفضة - سهولة التحكم في درجة الحرارة 	بلمرة المحاليل
<ul style="list-style-type: none"> - الغسيل الكثير للتخلص من المادة المثبتة - تلوث البولىمر الناتج بالمادة المثبتة 	<ul style="list-style-type: none"> - انتشار الحرارة من خلال الوسط المائي - لزوجة منخفضة - البولىمر يتكون في صورة حبيبات و يمكن استخدامه مباشرة 	بلمرة العوالق
<ul style="list-style-type: none"> - الغسيل الكثير للتخلص من المادة المثبتة - تلوث البولىمر الناتج بالمادة المثبتة 	<ul style="list-style-type: none"> - انتشار الحرارة من خلال الوسط المائي - لزوجة منخفضة - البولىمر يتكون في صورة حبيبات و يمكن استخدامه مباشرة 	بلمرة المستحلبات

٢) البلمرة الانيونية Anionic Polymerization

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

- تستخدم الجزيئات التي تحتوي الأيونات السالبة في بدء هذه التفاعلات , ويجري هذا النوع من البلمرة في مذيب ذي درجة غليان منخفضة حتى يعمل تبخره على تبديد حرارة التفاعل .
- تستخدم القواعد القوية في بلمرة احاديث الفاينيل ذات المجموعات الساحبة للإلكترونات حيث تعمل على تثبيت الايون السالب المتكون خلال التفاعل.
- من امثلة المجموعات: مجموعة -CN و مجموعة -COOCH₃
- عادة ما تستخدم قاعدة قوية مثل بوتيل ليثيوم العادي **n-butyl lithium** في وجود فلز



ميكانيكية التفاعل

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
٢) البلمرة الانيونية

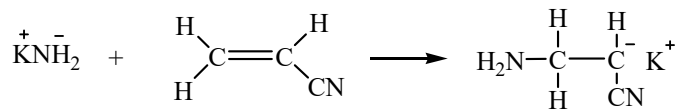
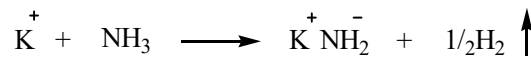
مثال: البلمرة الايونية للاكريلونيتريل في النشادر كمذيب عند -٧٠ درجة مئوية.

١) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

في هذه المرحلة يتكون بادئ التفاعل ثم ينضم إلى الجزيئات الأحادية مكونة مراكز فعالة

تكوين بادئ التفاعل Formation of Initiator

من أهم القواعد القوية المستخدمة اميد البوتاسيوم K^+NH_2^- (يحضر باضافة معدن البوتاسيوم الى النشادر)

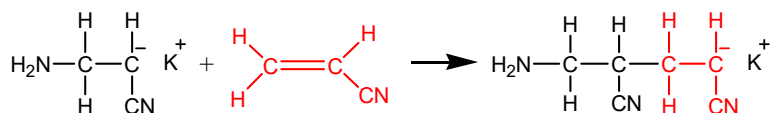


ميكانيكية التفاعل

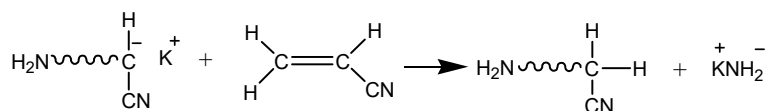
بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(٢) البلمرة الايونية

(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step

تنضم في هذه المرحلة جزيئات أحادية أخرى إلى الأيونات السالبة المتكونة



(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination Step



ميكانيكية التفاعل

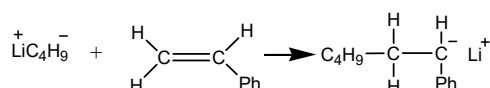
بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(٢) البلمرة الايونية

البوليمر الحي Living Polymer

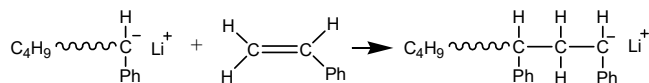
يتكون عندما تستخدم قاعدة القوية مثل بوتيل ليثيوم العادي n-butyl lithium أو ثلاثي فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl Methyl Sodium في وجود مذيب خامل مثل Tetrahydrofuran (THF) و 1,2-Dimethoxyethane و Dioxane حيث تستمر البلمرة حتى تستهلك جميع الجزيئات الحرة.

مثال: البلمرة الايونية للاستيرين في THF في وجود n-Butyl lithium

(١) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step



(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step



ميكانيكية التفاعل

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(٢) البلمرة الانيونية

□ في البوليمر الحي

- تظل كل المجموعات النهائية نشطة و تشارك في عملية البلمرة
- المجموعات النهائية النشطة تستعيد نشاطها عند اضافة احاديات جديدة
- الناتج النهائي يكون بوليمر كتلي (قالبى) Block copolymer اذا اُضيف احادي جديد مختلف عن السابق.
- قد يُلجأ إلى إبطاء مفعول ثاني الأنيون المتكون هذا والذي يكبر بالتدريج ، وذلك بإضافة قليل من الماء أو الإيثانول أو يضاف أي مركب فيه ذرة هيدروجين تمتلك صفات حمضية .
- تتميز البوليمرات المتكونة بطريقة أنيونية بأنها ذات أوزان جزيئية دقيقة التوزيع أو (متقاربة) Narrow molecular weight distribution وذلك لأن البوليمرات الناتجة تتميز بان سلاسلها لها أطوال متقاربة .
- مثل: بولي ستيرين PD = 1.01 و يستخدم كمادة عيارية في جهاز نفاذية الجل GPC

البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization (٣)

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

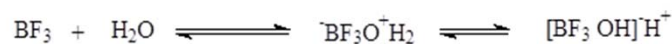
تعتمد ميكانيكية البلمرة على **البادئات للتفاعل** و التي تعمل على نشوء أيون كربونيوم:

❖ الحموض البروتينية Protonic Acid :

- مثل حمض كلوريد الهيدروجين HCl وحمض الكبريت H₂SO₄ وحمض بركلورات HClO₄ وثلاثي كلور حمض الخل Cl₃CCOOH في مذيب قطبي مثل ثنائي كلوريد الميثيلين CH₂Cl₂
- وهذا الوسط يقوم بدور مهم إذ يرتبط بالأيون السالب المرافق Counter ion في هذا و تتعذر البلمرة إذا ما استخدم مذيب غير القطبي كالتولوين وسطاً للتفاعل ويحدث في هذه الحالة تفاعل إضافة إلى الرابطة المضاعفة بدلاً من البلمرة.

❖ حمو لويس (الهاليدات المعدنية) Lewis Acids

- عامل الحفز مثل BF₃ و AlCl₃ و ZnCl₂ و SnCl₄ و TiBr₄ بوجود Co-catalyst (كمية قليلة من الماء أو الأغصا أو الحموض البروتينية) وعند درجة حرارة منخفضة فيتكون معقد Adduct يعمل على تقديم البروتون اللازم للشروع في البلمرة:



٣) البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

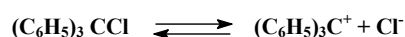
❖ أملاح الكربونيوم Carbonium Salts

ومن أمثلة هذه المستهلات أسيتيل بركلورات *acteyl per chlorate* و ثلاثي بيوتيل بركلورات

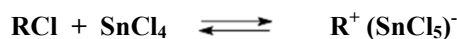
Triphenyl chloro ثلاثی فینیل کلورامیثان **(*t*-BuClO₄) *tert*-Butyl per chlorate**

methane (C₆H₅)₃CCl

ويمثل التوازن التالي تكوين أيون الكربون الذي له القدرة على بدء البلمرة :



قد يتكون أيون الكربونيوم أيضاً عندما يتفاعل هاليد الألكيل مع حمض لويس (عوامل فريد- كرافت).



تعتبر الحمى □ المعدنية وعوامل فريد □ كرافت أكثر العوامل المحفزة استخداماً :

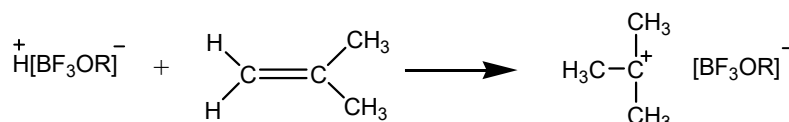
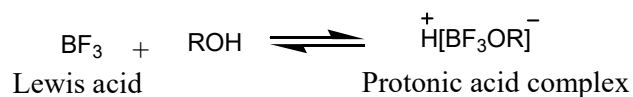
ميكانيكية التفاعل

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(٣) البلمرة الكاتيونية

مثال: البلمرة الكاتيونية لـ لايزوبيوتين باستخدام BF_3 كبادئ و الكحول كحافز مساعد.

١) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

في هذه المرحلة يتكون بادئ التفاعل ثم ينضم إلى الجزيئات الأحادية مكونة مراكز فعاله

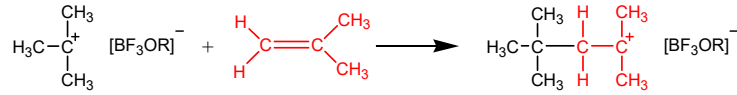


ميكانيكية التفاعل

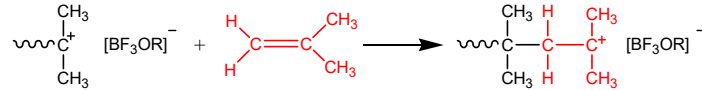
بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(٣) البلمرة الكاتيونية

(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step

ادخل (حشر) الاحادي monomer بين ايون الكربون الموجب و الايون المرافق.

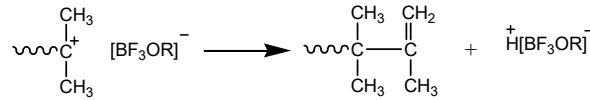


And subsequently:



(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination Step

اعادة انتاج $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OR}]^-$ Protonic acid complex من الكاربونيوم في السلسلة.



ميكانيكية التفاعل

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
(٣) البلمرة الكاتيونية

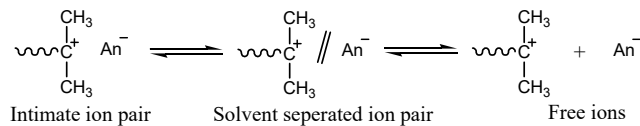
□ البادئ النشط لا يستهلك و يمكن اعتباره كعامل حفاز.

كلما زادت قوة Complex زادت سرعة بدء التفاعل و قللت من سرعة نهاية التفاعل.

□ عملية الاذابة Solvation ممكن ان تمنع مرحلة انتهاء التفاعل حيث انها

• تعزز خطوة بدء وكذلك تفكك زوج الايون في نهاية السلسلة المتزايدة

• معد انتشار السلسلة يزداد مع الكاربونيوم الحر



□ في المذيب القطبي

كل احادي جديد يضاف يجب ان يحشر في زوج الايون و لذلك دور البادئ لا يقتصر فقط

على بدء التفاعل كما في حالة الجذور الحرة.

العوامل المؤثرة على سرعة البلمرة الايونية (الانايونية و الكاتيونية)

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

تتأثر سرعة التفاعل في مرحلة تكاثر البلمرة الأيونية (السالبة أو الموجبة) بعدد من العوامل منها :

(١) تأثير درجة الحرارة Temperature Effect

درجات الحرارة العالية تساعد على إنهاء المراكز النشطة ، كما تقلل من التنظيم الفراغي للبوليمر .
درجات الحرارة المنخفضة تقلل من إنهاء المراكز النشطة ، كما تعمل على رفع التنظيم الفراغي للبوليمر . لذا تتم عملية البلمرة باستخدام مذيب له درجة غليان منخفضة (أقل من ١٠٠ درجة) .

(٢) تأثير المذيب Solvent effect

تزداد سرعة البلمرة عندما يكون المذيب (أو وسط التفاعل) قطبياً، حيث يعمل هذا الوسط على المبعاد بين الأيونات الموجبة والأيونات السالبة وهذا يعطي تلك الأيونات (المتكوبة أثناء التفاعل) حرية أكثر في التفاعل مع الأحاديات .
تستخدم ثنائي كلورو الميثان CH_2Cl_2 كمذيب قطبي أفضل من استخدام رباعي كلورو الميثان CCl_4 كمذيب غير قطبي
و استخدام رباعي هيدرو فوران THF كمذيب قطبي أفضل من ثنائي الأوكسان Dioxane كمذيب غير قطبي

العوامل المؤثرة على سرعة البلمرة الايونية (الانايونية و الكاتيونية)

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

(٣) تأثير الأيون المرافق Counter ion effect

سرعة النمو (التفاعل) تزداد كلما قل حجم الأيون المرافق ، يعود السبب في ذلك إلى سرعة تداوب Solvation بين جزيئات المذيب المستقطب والأيون المرافق
مثلاً : سرعة بلمرة الستيرين تتضاعف إذا استخدم كاتيون الليثيوم بدلاً من كاتيون الصوديوم الأكبر حجماً في مذيب قطبي كرباعي هيدرو فوران THF

(٤) تأثير التركيب البنائي للأحاديات Monomer Structure effect

تزداد سرعة البلمرة الأيونية كلما كانت المجموعات المتصلة بالرابطة الثنائية في الأحاديات أكثر ساهمة في استقرار الأيون المتكون فمثلاً :-
• تزداد فعالية الأحاديات في البلمرة الأيونية بزيادة قدرة المجموعات البديلة على حب الإلكترون كما يتضح من الترتيب التالي :

أكريلو يتريل < بثل بئاكريليت < تيرين < بوتاديين
Acrylonitrile > Methylmethacrylate > Styrene > Butadiene

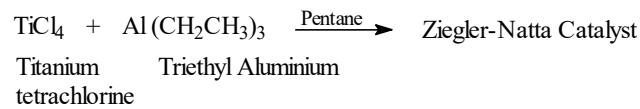
• تزداد فعالية الأحاديات في البلمرة الكاتيونية بزيادة قدرة المجموعات البديلة على دفع الإلكترونات كما يتضح من الترتيب التالي :

Ethyl vinyl ethers > Isobutylene > Styrene > Propylene > Ethylene
إيثيل فينيل إيثر < إيزوبوتيلين < تيرين < بروبيلين < إيثيلين

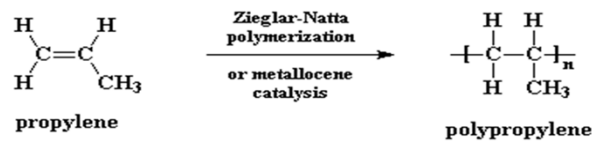
٤) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي Coordination Polymerization

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

□ يتكون هذه الحافز بخلط هاليد معدني انتقالي transition metal مثل TiCl_4 مع الكيل معدني $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$ في مذيب هيدروكربوني خامل كالبنزين والحافز المتكون عبارة عن مادة ليفية عديمة الذوبان لذلك فإن العامل الحفاز في هذه الحالة يعتبر عامل حفز غير متجانس.



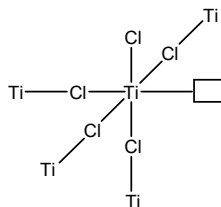
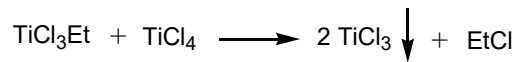
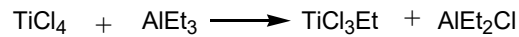
□ مثال:



ميكانيكية التفاعل

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
٤) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي

العملية الاولى: تكون بادئات التفاعل



ميكانيكية التفاعل

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
٤) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي

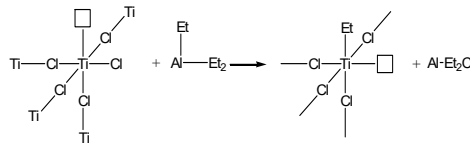
العملية الثانية: وتشمل

- نمو سلسلة البوليمر التي تبدأ بارتباط الجزيء الأحادي monomer في الموقع التناسقي الشاغر على ذرة التيتانيوم برابطة من النوع π .
- ادخال أو حشر الجزيء الأحادي بين ذرة التيتانيوم وذرة كربون مجموعة الايثيل و ينتج عنها سلسلة الكيلية ممتدة مخلفة مو □ ها □ اغرا على ذرة التيتانيوم
- يتصل به جزيء آخر برابطة تناسقية من النوع π
- ثم يتم التفاعل بين احادي الجزيء و السلسلة الاكيلية الممتدة مخلفة مو □ ها □ اغرا و هكذا

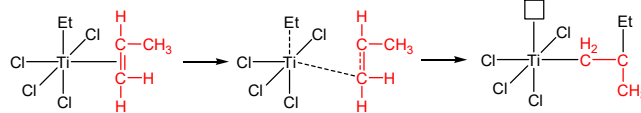
ميكانيكية التفاعل

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
٤) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي

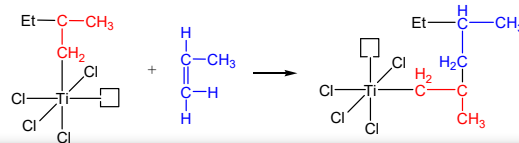
Alkylation of Ti^{3+} with a vacant orbital



Initiation Step;



Propagation Step;



ميكانيكية التفاعل

بلمرة الإضافة

Addition Polymerization

٤) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي

هناك مواد أخرى حفازة تقوم بدور في عملية البلمرة من أمثلة هذه المواد:

١- هاليدات المعادن الانتقالية وتشمل كل من :

Vanadium oxy chloride	VOCl
Molybdenum pentachloride	MoCl ₅
Tungsten hexachloride	WCl ₆

٢- الكيلات أو فينيلات المعادن وتشمل كل من :

Diethyl beryllium	Be(CH ₂ CH ₃) ₂
Dimethyl diethyl titanium	(CH ₃ CH ₂) ₃ Ti(CH ₃) ₂
Phenyl lithium	

تجدر الإشارة إلى أن قابلية ذرة التيتانيوم لهذا النوع من التفاعل هو نتيجة لإحتوائها على دارتين فارغتين من نوع d يمكنها اكتساب أزواج إلكترونات ممنوحة من جزيئات أخرى كالأحاديات

monomers لتكوّن روابط تناسقية Coordination bonds

٥) البلمرة بفتح الحلقة

Ring Opening Polymerization

بلمرة الإضافة

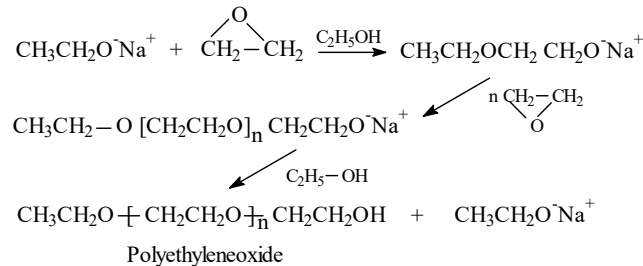
Addition Polymerization

تستخدم في عملية البلمرة هذه مواد حفازة اما انيونية او كاتيونية و تتوقف هذه العملية على:

- حجم الحلقة
- فعالية المجموعات الفعالة في تلك الحلقة
- نوع المادة الحافزة المستخدمة لبدء التفاعل.

١) بلمرة الإثيرات الحلقية:

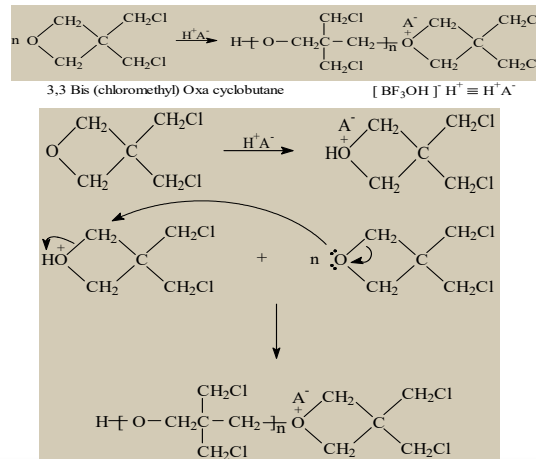
تتبلر الإثيرات الحلقية باستخدام مواد حفازة كاتيونية فيما عدا الإيوكسيدات التي يمكنها أيضاً أن تتبلر بواسطة المواد الأنيونية الحافزة ، يعود ذلك إلى وجود التوتر العالي في الحلقة الثلاثية هذا ويتحدد الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بكمية المذيب الموجود ، وتتم البلمرة كما يلي :



(١) بلمرة الإثيرات الحلقية

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
(٥) البلمرة بفتح الحلقة

من الأمثلة الأخرى على بلمرة الإثيرات الحلقية بالطريقة الكاتيونية هو بلمرة المركب
3.3-bis (chloromethylene) oxa cyclobutane

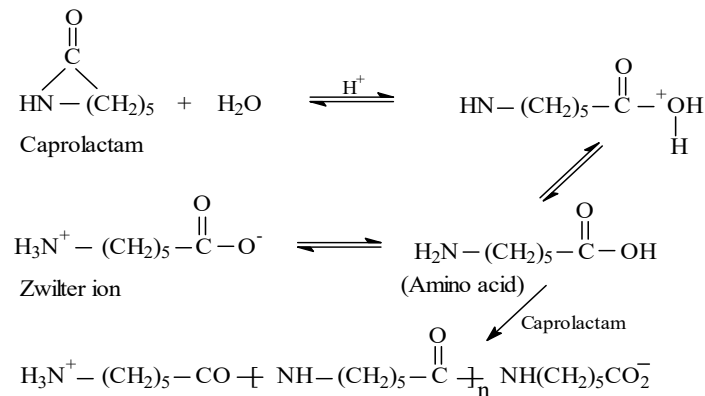


ميكانيكية التفاعل:

(٢) بلمرة الاميدات الحلقية

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
(٥) البلمرة بفتح الحلقة

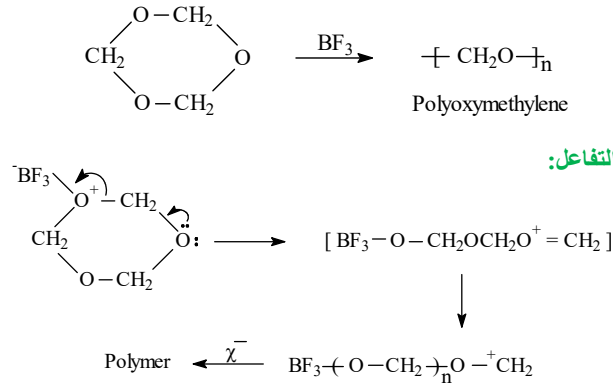
□ تتبلمر الاميدات الحلقية باستخدام مواد حافزة كاتيونية و استخدام الماء (على سبيل المثال) كعامل حفز.



٣) بلمرة الاسيتال الحلقي

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
٥) البلمرة بفتح الحلقة

□ يتبلر الاسيتال الحلقي بسهولة عن طريق البلمرة الكاتيونية كما في بلمرة الاكسان الثلاثي Trioxane (أي الفورمالدهيد السداسي الحلقي) بوجود حمض لويس كعامل مساعد حيث يتكون بولي أكسي مثيلين.



تحويل البوليمرات

Modification of Polymerization

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization

□ التحويل: تتحوّل البوليمرات الطبيعية و الصناعية الى بوليمرات اخرى اذا ما خضعت الى تفاعلات كيميائية

□ من الامثلة:

- حلمهة (خلات الفاينيل المتعدد) Hydrolysis of Poly(vinyl acetate)
- وسيتم التركيز على هذا النوع كأحد الامثلة على تحويل البوليمر ومن الامثلة الاخرى على تحويل البوليمر
- هلجنة الإثيلين المتعدد والمطاط Halogenation of Polyethylene and Rubber
- أسترة وأثرة السيلولوز Esterification and Etherification of Cellulose
- تفاعلات التقاطع (التشابك) للبولي أسترات غير المشبعة Crosslinking of unsaturated polyesters

مقارنة بين بلمرة التكاثف وبلمرة الإضافة

Differences between
Step-growth polymerization & Chain-growth polymerization

بلمرة النمو الخطوي Step-growth polymerization	بلمرة النمو المتسلسل Chain-growth polymerization	وجه المقارنة
عادة ما يتكون ناتج ثانوي (فيما عدا بولي يوريثان) غير روري	لا يوجد روري	نواتج ثانوية
نفس الميكانيكية و الآلية في جميع الاماكن	تقنية أو آلية مختلفة تعمل في مراحل مختلفة من ردة الفعل (التفاعل) (البداية ، التكاثر، الانتهاء)	بادئ التفاعل
- ينمو الاحادي بشكل بطئ و تدريجي من خلا تكاثف الاحادي المحتوي على مجموعتين وافتين على الأقل لتشكيل الربط في سلسلة البوليمر. - النمو يكون في جميع انحاء السلسلة	- نمو السلسلة سريع ويحدث في فترة قصيرة بين بدء وإنهاء التفاعل و تظل تقريبا نفسها في جميع انحاء البلمرة - النمو يكون بآفة احادي في نهاية السلسلة الواحدة	ميكانيكية التفاعل
- متوسط الوزن الجزيئي يزيد ببطء في انخفا التحويل و بدرجة عالية من ردة الفعل للحصو على طول سلسلة طويلة - النهايات تبقى نشطة	- من اساس السلسلة و تزيد سريعا في وقت مبكر - السلاسل غير نشطة بعد انتهاء التفاعل	نمو السلسلة
الوزن الجزيئي يكون منخفض نسبيا	الوزن الجزيئي عالي في معظم الاحوال	انتهاء التفاعل

الفصل الثالث

البلمرة المشتركة (التآزرية)

البلمرة المشتركة (التآزيرية)
Copolymerization

- ❑ **البوليمر المشترك (التآزري) Copolymer** هو البوليمر الذي يقوم على احاديدين مختلفين او اكثر.
- ❑ يمكن عن طريقها التحكم بخصائص البوليمرات بتغيير طبيعة و نسب الاحاديات المستخدمة في عملية البلمرة.

□ أمثلة:

- **بولي ستيرين** هو بوليمر هش Brittle لا يتحمل الصدمات الا قليلا و مقاومته لفعل المذيبات □ عيפה للغاية، الامر الذي حد من استخداماته صناعيا.
- يمكن التقلب على هذه الخصائص عن طريق البلمره المشتركة مع ببيوتاديين و اكريلونيتريل حيث يتكون بوليمر مشترك ثلاثي Terpolymer المعروف باسم ABS (Styrene-butadiene-acrylonitrile copolymer)
- يمتاز هذا البوليمر بأنه ذو قوة تصادم عاليه و ذو مقاومه كبيرة لفعل المذيبات العضوية المسببة للتشقق.
- يمكن زيادة مرونة **البولي ايثيلين** عن طريق بلمره الايثيلين مع □ افة نسبة معينة من البروبين او ١- بوبوتين او ١-هكسين.

تصنيف البوليمرات المشتركة

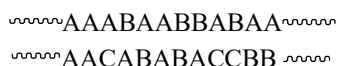
البلمرة المشتركة Copolymerization

- ❑ تصنف البوليمرات المشتركة ذات النمو المتسلسل Chain growth copolymers تبعا لتركيب البوليمر (كيفية توزيع الوحدات البنائية) الى:

(١) بوليمر مشترك على التناوب



(۲) بولیمر مشترک غیر منتظم (عشوائی)



Block copolymer (۳ بوليمر مشترك كتلى (قالبى)



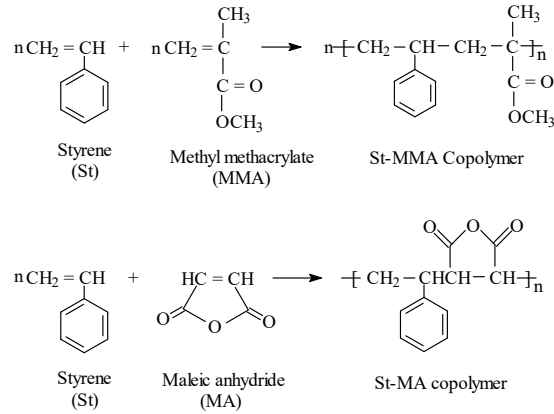
4) بوليمر مشترك مطعم



(١) بوليمر مشترك على التناوب Alternating copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

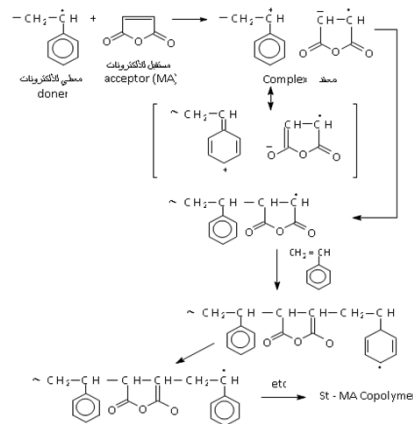
□ تترتب الوحدات البنائية المختلفة في سلسلة البوليمر بشكل متعاقب و عدد البوليمرات بهذا الشكل قليل و صعبة التحضير.



(١) بوليمر مشترك على التناوب Alternating copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

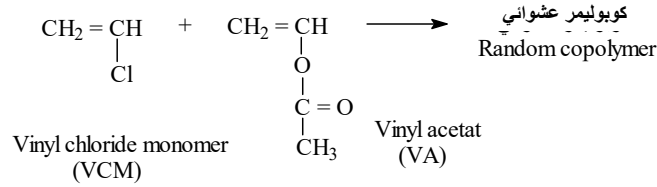
ويعود السبب في تكون البوليمر المشترك إلى حدوث انتقالًا إلكترون بين الأحاديّات الماتحة والأحاديّات المستقبلية للإلكترونات أي بين الستيرين وبلاماء حمض المالك (يتكون معقد مانح وجاذب للإلكترونات و حيث يتناوب الستيرين وبلاء ماء الحمض منح أو استقباليًا الإلكترون وينتج في النهاية سلسلة بوليمرية كما يتضح □ ما يلي :



٢) بوليمر مشترك غير منتظم (عشوائي) Random copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

□ تكون الوحدات البنائية المختلفة في سلسلة البوليمر غير المنتظم موزعة بطريقة عشوائية لا على الترتيب.



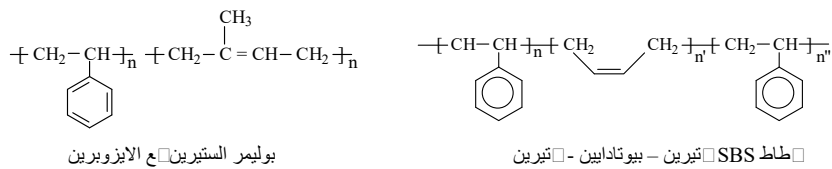
٣) بوليمر مشترك كتلي (قالب) Block copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

□ تكون الوحدات البنائية المختلفة في هذا النوع على طول سلسلة البوليمر في كل كتل من البوليمر المتجانس متلة بكتل أخرى من نوع آخر من البوليمر المتجانس.

□ البلمرة الانيونية هي الطريقة الأكثر يوعا لتحضير هذا النوع.

□ يتم البدء ببوليمر احادي من نفس النوع حتي تنتهي مكونة "بوليمر حي Living polymer" ثم يضاف الى هذا البوليمر الحي احاديات من نوع آخر فتستهلك مكونة الكتلة الثانية، و بتكرار عملية الاضافة يتكون بوليمر مشترك كتلي.



٤) بوليمر مشترك مطعم Graft copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

تتكون هذه البوليمرات من سلاسل متفرعة تتألف السلاسل الرئيسة فيها من نوع واحد من الوحدات البنائية و يتفرع عنها سلاسل من وحدات بنائية أخرى مختلفة عن الأصل.

طريقة التحضير:

انشاء مراكز فعالة (جذور او ايونات) على طول السلسلة الام (الاساسية) تعمل هذه المراكز على نشوء سلسلة بوليمر فرعية مكونة من احاديات أخرى تختلف عن الاحاديات الاصل.

ويتم انشاء المراكز الفعالة في السلسلة الاساس باحدى الطرق التالية:

Transfer grafting

(١) التطعيم بواسطة الانتقال

Irradiation grafting

(٢) التطعيم بواسطة التشعيع

Chemical grafting

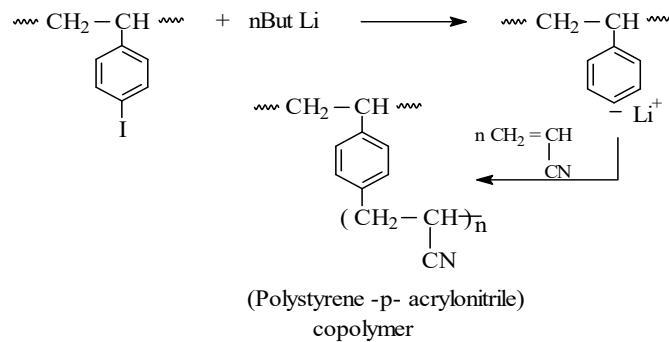
(٣) التطعيم كيميائياً

تبرز اهمية هذه البوليمرات في مجا الالياف الصناعية و الدهانات.

٤) بوليمر مشترك مطعم Graft copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

بلمرة التطعيم بالطرق الكيميائية Chemical grafting



البلمرة المشتركة Copolymerization

معادلة البلمرة المشتركة
Copolymerization Equation

□ **معادلة البلمرة المشتركة:** الحصول على العلاقة بين نسب فعالية و تركيز الجزيئات الاحادية المشتركة في البلمرة و بخاصة ما يتعلق منها بالبلمرة عن طريق ميكانيكية الجذور الحرة.

□ **مثال:** البلمرة المشتركة التي تحصل بين الودنتين M_1 and M_2

$I^\cdot +$

$K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22}$ = ثوابت سرعة التفاعلات السابقة

البلمرة المشتركة Copolymerization

معادلة البلمرة المشتركة
Copolymerization Equation

□ يمكن التعبير عن سرعة التفاعل **Rate of Reaction** كما يلي:

❖ في حالة الاحتمال الاول:

Rate of Reaction = $K_{11} [M_1^\cdot][M_1]$ (1)

❖ في حالة الاحتمال الثاني:

Rate of Reaction = $K_{12} [M_1^\cdot][M_2]$ (2)

❖ في حالة الاحتمال الثالث:

Rate of Reaction = $K_{21} [M_2^\cdot][M_1]$ (3)

❖ في حالة الاحتمال الرابع:

Rate of Reaction = $K_{22} [M_2^\cdot][M_2]$ (4)

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization Equation

البلمرة المشتركة Copolymerization

□ في حالة التوازن At Steady state

تكون السلاسل التي تنتهي بالجذر M_1 = السلاسل التي تنتهي بالجذر M_2
سرعة التفاعل في الاحتمال الثاني (٢) = سرعة التفاعل في الاحتمال الثالث (٣)

$$K_{12} [M_1^\bullet][M_2] = K_{21} [M_2^\bullet][M_1]$$

□ ويمكن التعبير عن سرعة اختفاء الجزيئات الأحادية Rate of monomer disappearance

و التي تمثل أيضا سرعة دخول أحاديات الجزيء في البوليمر المشترك كما يلي:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = K_{11} [M_1^\bullet][M_1] + K_{21} [M_2^\bullet][M_1]$$

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = K_{12} [M_1^\bullet][M_2] + K_{22} [M_2^\bullet][M_2]$$

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization Equation

البلمرة المشتركة Copolymerization

□ اذا ما قسمت احدى المعادلتين هاتين على الاخرى (مع مراعاة حالة التوازن) ثم عوّدت قيم التوازن بالرمز r التي تمثل "نسب فعالية الجزيئات الأحادية Monomer reactivity ratios:

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$$

□ يمكن الحصول على معادلة تعبر عن تركيب البوليمر المشترك و تسمى معادلة البلمرة المشتركة

:Copolymerization Equation

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}$$

حيث $d[M_1]$ and $d[M_2]$ هي نسبة الاحاديين M_1 and M_2 في البوليمر المشترك.
 r_1 and r_2 هي نسب فعالية الوحدات البنائية Reactivity Ratio (لها تأثير على نوع و تركيب البوليمر المشترك الناتج).

نسب فعالية الاحاديات Monomer Reactivity Ratios

□ نسب فعالية الاحاديات r هي نسبة ثابت سرعة تفاعل جذر من الاحادي الاول □ عند ا □ افته لجزي احادي من النوع نفسه الى ثابت سرعة تفاعل جذر من الاحادي الاول □ عند ا □ افته لجزي احادي من نوع آخر كما يلي:

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$$

K تعبر عن ثابت سرعة التفاعل rate constant

□ قيمة r : تتراوح القيمة $r = 0-1$

$r = 0$ لا يمكن ان تتبلر الاحاديات بمفردها الى بوليمر متجانس

$r > 1$ المركز الفعا □ ينشط با □ افة وحدة بنائية من نفس النوع

نسب فعالية الاحاديات Monomer Reactivity Ratios

❖ اعتمادا على حاصل □ رب نسب الفعالية (r_1 & r_2) يمكن تقسيم البوليمرات المشتركة الى:

❖ البوليمرات المشتركة المثالية Ideal Copolymers

$$r_1 r_2 = 1 \quad \square$$

□ اذا نشطت المراكز الفعالة لدى ا □ افة اي من الاحاديات تحت نفس الظروف.

□ يحصل في البلمرة الايونية

❖ البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers

$$r_1 = r_2 \approx 1 \quad \square$$

□ نسبة الوحدات البنائية في البوليمر المشترك ≈ نسب الاحاديات في مزيج البلمرة

□ ترتيب الوحدات بشكل عشوائي

□ مثل: بلمرة الاكريلونيتريل ($r_1 = 0.84$) و كلوريد الفايثيلين ($r_2 = 0.99$)

البلمرة المشتركة Copolymerization

نسب فعالية الاحاديات
Monomer Reactivity Ratios

❖ البوليملرات المشتركة المتناوبة Alternating Copolymers

$r_1 \& r_2 < 1$ □

□ تكون الوحدات البنائية متناوبة تناوبا تاما اذا كان $r_1 \& r_2 \approx 0$

□ تركيب البوليمر المشترك الناتج لا يقوم على النسب المولية للاحاديات الداخلة في التفاعل.

□ مثل:

- بلمرة الستيرين (Styrene) ($r_1 = 0.01$) و حمض المالك بلا ماء (Maleic anhydride) ($r_2 = 0.00$)

- بلمرة ميثيل اكريلونيتريل (Methyl acrylonitrile) ($r_1 = 0.15$) و ميثيل ستيرين (Methyl styrene) ($r_2 = 0.21$)

- بلمرة الستيرين (Styrene) ($r_1 = 0.4$) و الاكريلونيتريل (Acrylonitrile) ($r_2 = 0.04$)

□ عندما تكون قيمة $r_1 >> 1$ and $r_2 << 1$

□ يميل المركز الذي تكون احاديته اكثر فعالية الى □ م الاحاديات من نوعه (4)

البلمرة المشتركة Copolymerization

نسب فعالية الاحاديات
Monomer Reactivity Ratios

❖ البوليملرات المشتركة الكتلية Block Copolymers

□ عندما تكون قيمة r_1 and $r_2 > 1$ (اي $r_1 r_2 > 1$)

□ المراكز الفعالة تميل الى □ م الاحاديات من النوع نفسه مكونة سلاسل بوليمرية تحتوي على كتل من الوحدات البنائية المتماثل أو مزيج من نوعين من السلاسل البوليمرية المتجانسة

.Homopolymer

□ عندما تكون $r_1 \& r_2 >> 1$ يتكون نوعان من البوليملرات المتجانسة و لا يتكون بوليمر مشترك.

□ عندما يكون $r_1 >> 1$ و $r_2 << 1$ فان البوليمر الناتج يكون غنيا بالوحدات البنائية M_1

□ مثل:

- بلمرة الاكريلونيتريل (Acrylonitrile) ($r_1 = 44$) مع خلات الفانيل ($r_2 = 0.06$)

- بلمرة الستيرين (Styrene) ($r_2 = 55$) مع خلات الفانيل ($r_2 = 0.01$)

نسب فعالية الاحاديات

البلمرة المشتركة Copolymerization

Monomer Reactivity Ratios

Block Copolymers البوليمرات المشتركة الكتلية

- عندما تكون قيمة r_1 and $r_2 > 1$ (اي $r_1 r_2 > 1$)
- المراكز الفعالة تميل الى □ م الاحاديات من النوع نفسه مكونة سلاسل بوليمرية تحتوي على كتل من الوحدات البنائية المتماثل أو مزيج من نوعين من السلاسل البوليمرية المتجانسة Homopolymer.
- عندما تكون r_1 & $r_2 \gg 1$ يتكون نوعان من البوليمرات المتجانسة و لا يتكون بوليمر مشترك.
- عندما يكون $r_1 > 1$ و $r_2 < 1$ فإن البوليمر الناتج يكون غنيا بالوحدات البنائية M_1
- مثل:
- بلمرة الاكريلونيتريل (Acrylonitrile) ($r_1 = 44$) مع خلات الفايثيل ($r_2 = 0.06$)
- بلمرة الستيرين (Styrene) ($r_2 = 55$) مع خلات الفايثيل ($r_2 = 0.01$)

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

البلمرة المشتركة
Copolymerization

Factors Affecting Free-Radical Copolymerization

(١) تأثير □ روف التفاعل Effect of Reaction Condition

□ لا تتوقف على

- مرحلة بدء التفاعل (مهما كان طبيعة بادئات التفاعل)
- مرحلة انتهاء التفاعل.

(أ) تأثير طبيعة وسط التفاعل

قيمة نسب فعالية الوحدات البنائية و تركيب البوليمر المشترك الناتج لا يتغيران بتغير نوع التقنية في البلمرة المشتركة (بلمرة الكتلة او بلمرة المحاليل او العوالق او في المستحلبات)

(ب) تأثير درجة الحرارة

- لها تأثير قليل على نسب فعالية الاحاديات و على تركيب البوليمر الناتج
- مثال: بلمرة الستيرين و ميثيل ميثاكريلات عند درجات حرارة مختلفة هي
 $r_1 = 0.52$ و $r_2 = 0.46$ عند درجة حرارة 60°C
 $r_1 = 0.59$ و $r_2 = 0.54$ عند درجة حرارة 131°C
- كلما زادت درجة الحرارة قلت انتقائية البوليمر المشترك الناتج (تقترب نسب فعالية الاحاديات من الوحدة).

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Factors Affecting Free-Radical Copolymerization

البلمرة المشتركة
Copolymerization

(ج) تأثير الضغط

- نفس تأثير درجة الحرارة
- كلما زاد الضغط قلت انتقائية البلمرة المشتركة بتحويل قيمة نسب الفعالية نحو البلمرة المشتركة المثالية.

• مثال: بلمرة ميثيل ميثاكريلات و اكريلونيتريل

$r_1 r_2 = 0.16$	at 1 atm
$r_1 r_2 = 0.54$	at 100 atm
$r_1 r_2 = 0.91$	at 1000 atm

(د) تأثير الطنين (الرنين)

Resonance
تزيد فعالية الاحاديات تجاه الجذر الحر بزيادة ثبات التراكيب الطنينية للجذر الحر المتكون.

• المجموعات البديلة التالية تزيد من فعالية الاحاديات حسب الترتيب التالي:



العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Factors Affecting Free-Radical Copolymerization

البلمرة المشتركة
Copolymerization

(هـ) تأثير الاعاقة

تقل فعالية الاحاديات تجاه الجذر الحر مع زيادة الاعاقة.

مثال: بلمرة الستيرين مع

الوحدة البنائية	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة التفاعل للوحدة البنائية مع جذر البولي ستيرين
احادي كلوريد الايثيلين	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	8.7
ثنائي كلوريد الايثيلين (1,2-)	$\text{HC}=\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}$	3.9
رباعي كلوريد الايثيلين	$\text{Cl}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{Cl}$	0.7

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Factors Affecting Free-Radical Copolymerization

البلمرة المشتركة
Copolymerization

٤) تأثير القطبية

- زيادة الفرق بين قطبية الاحاديات تؤدي الى تكوين بوليمر مشترك متبادلاً (متناوب).

مثلاً: بلمرة الاكريلونيترايل مع البيوتاديين حيث $r_1 r_2 = 0$

- عند تقارب قطبية الاحاديات يتكون بوليمر مشترك مثالي.

مثلاً: بلمرة الاكريلونيترايل مع ميثيل فينيل كيتون حيث $r_1 r_2 = 1$.