



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 للبولىمىرات
- الطرق العامة لتحضير البولىمىرات
- البلمرة المشتركة (التآزرية)

المرجع

كيميااء و تقنىة البولىمىرات
أ.د. سالم بن سللم الذىاب
مكتبة المتنبي 1435 هـ
رقم الاىءاع: 1435/7154
رءمك: 978-603-8093-98-6

الفصل الأول

الخواص العامة للبولىمرات

مقدمه

- قبل 1930 م

الاعتقاد السائد هو ان البوليمرات عبارة عن تجمعات من جزئيات صغيرة تتماسك فيما بينها بواسطة قوي التجاذب المتنوعه

- **Staudinger** (اوائل القرن العشرين)

وضح ان البوليمرات ما هي الا جزئيات عملاقه و افترض وجود روابط تساهميه بين ذرات الجزئيات و استبعد وجود تجمعات كما في حالة المركبات ذات الاوزان الجزيئيه المنخفضه.
و يعتبر مؤسس كيمياء البوليمرات
(ادت اعماله الى معرفة الصيغ البنائيه للجزئيات العملاقه – جائزة نوبل عام 1935 م)

- **Carother**

اخترع النايلون عام 1935 م .

- **Flory**

توصل الى طرق دراسة خواص الجزئيات العملاقه (البوليمرات) (جائزة نوبل عام 1974 م) .

- البوليمرات Polymers

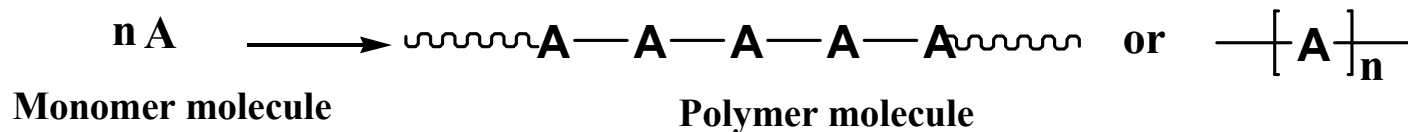
هي جزيئات كبيرة تتكون من ارتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيره تسمى الاحاديات Monomers تتصل بعضها ببعض بروابط تساهمية مشكلة سلاسل طويله.

- مصطلح بوليمر Polymer يتكون من مقطعين يونانيين:

Poly = متعدد و mer = وحدة او جزء

- البلمرة Polymerization هي التفاعل او العملية التي تحدث بين الاحاديات Monomers لترتبط ببعضها.

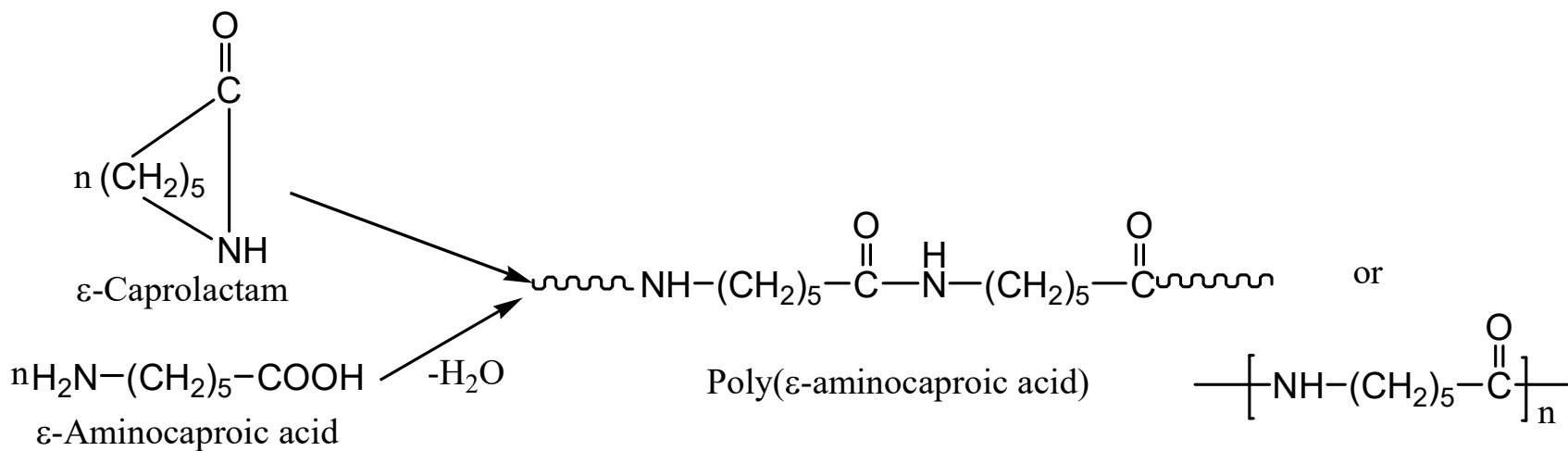
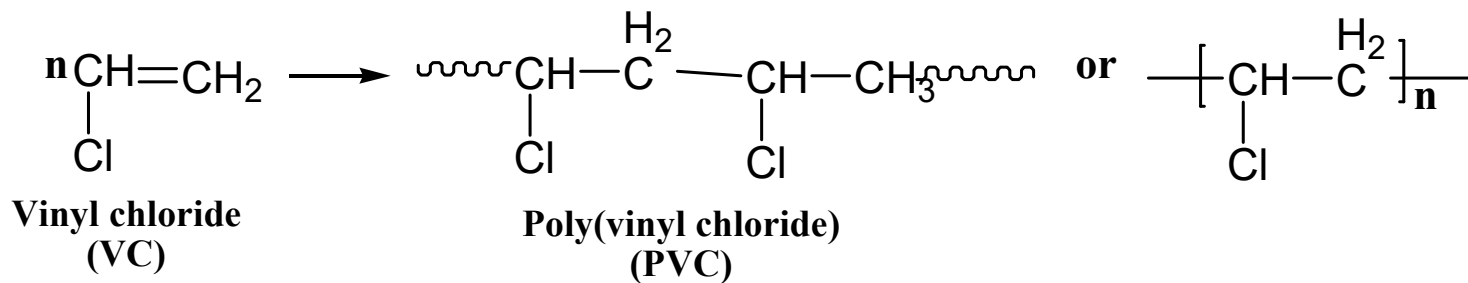
- الوحدة البنائية Structural unit هي المقاطع المتكرره في السلسله.



n = an integer "the degree of polymerization"

-A- = the repeating unit.

- أمثلة:



- لاحظ ما يلي:

- البوليمر Polymer يتكون من وحدات بنائية متكرره.

- الجزئ الكبير Macromolecule

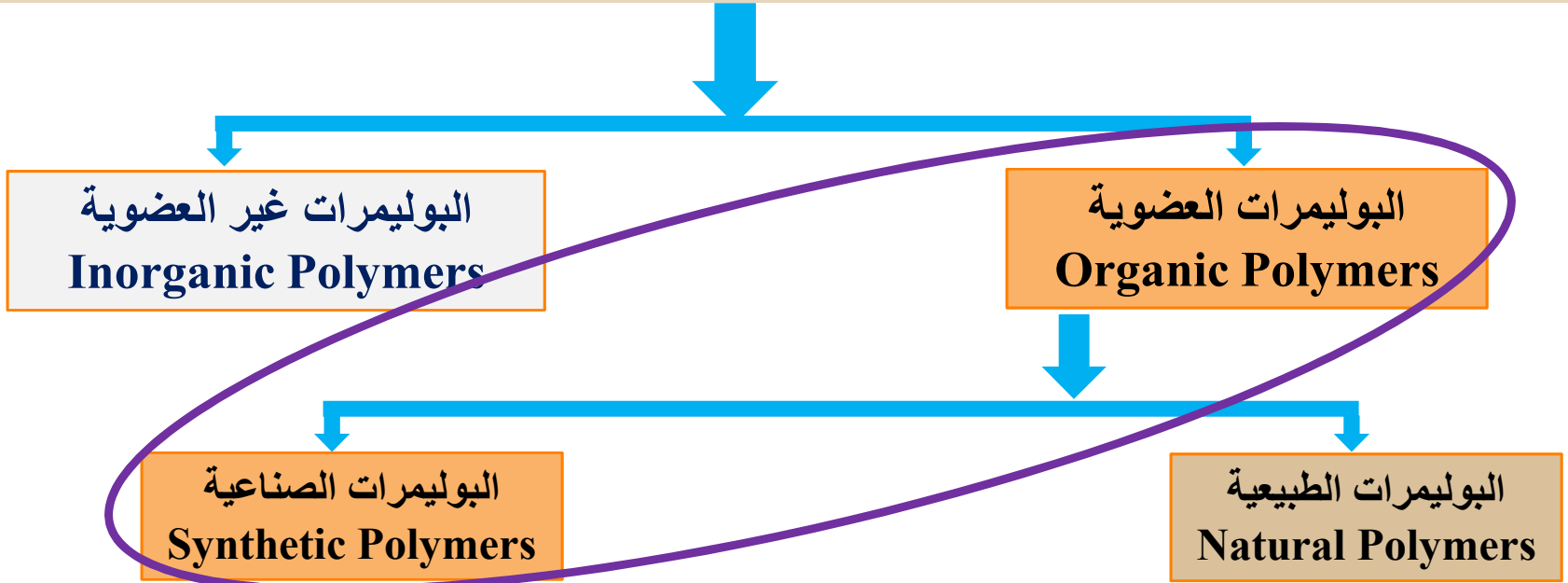
هو جزئ له وزن جزيئي عال (اكثر من 1000) و ممكن ان يتكون من وحدات بنائية و ممكن ان

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



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 الإنسان و الحيوان و النبات.
مثل: البروتينات و النشويات و السليلوز و الحموض النووية DNA & RNA

❖ 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 اخرى (المطاط – الصموغ)

- حلت محل المواد التقليدية كالمعادن بانواعها نتيجة للتطور الهائل في الصناعات الكيميائية

القائمة علي النفط و مشتقاته (صفات ميكانيكية جيدة – رخيصة الثمن)

أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

التصنيف
طبقا للتركيب الكيميائي
للسلسلة الاساس

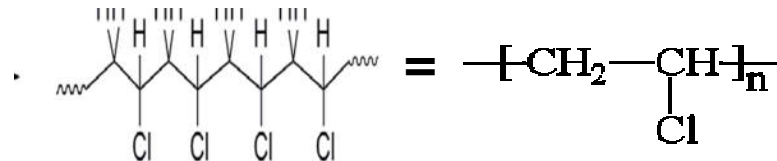
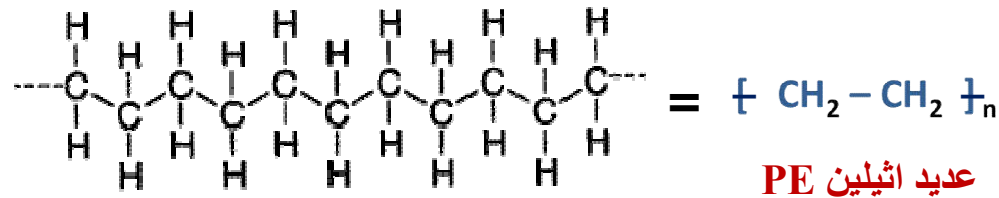
❖ التصنيف

و طبقا للتركيب الكيميائي للسلسلة الاساس تنقسم البوليمرات الي قسمين:

(1) المجموعة المتجانسة

تتكون فيها السلسلة الاساس من ذرات كربون فقط.

مثل: بولي ايثيلين و بولي (فاينيل كلوريد)



عديد كلوريد الفينيل PVC

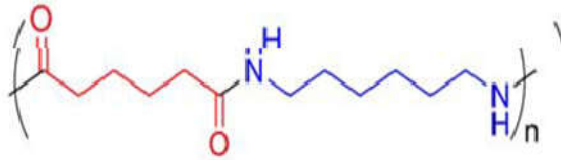
أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

التصنيف
طبقا للتركيب الكيميائي
للسلسلة الاساس

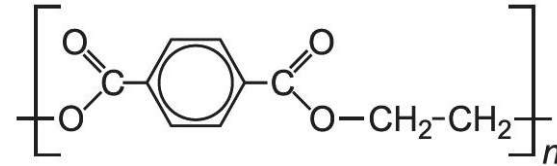
(2) المجموعة غير المتجانسة

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

مثل: البولي استر و النايلون 6.6.



Nylon 6,6

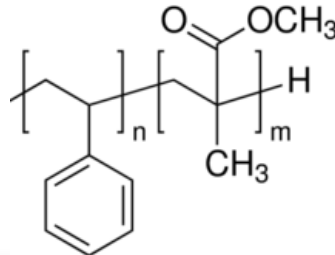


Polyester

البوليمرات المشتركة Copolymer

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

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



تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

❖ المجالات التطبيقية للبوليمرات العضوية

يرتبط المجال التطبيقي للبوليمر بـ

(1) الخواص الفيزيائية (درجة التبلور Crystallinity – درجة الانصهار البلورية T_m – درجة

الانتقال الزجاجي T_g)

(2) الخواص الميكانيكية (قوة الشد – الاستطاله)

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 اللدنه (البلاستيكيه)

(2) البوليمرات الليفيه

(3) البوليمرات المطاطية.

تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

1) 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 طبقا للسلوك الحرارى إلى

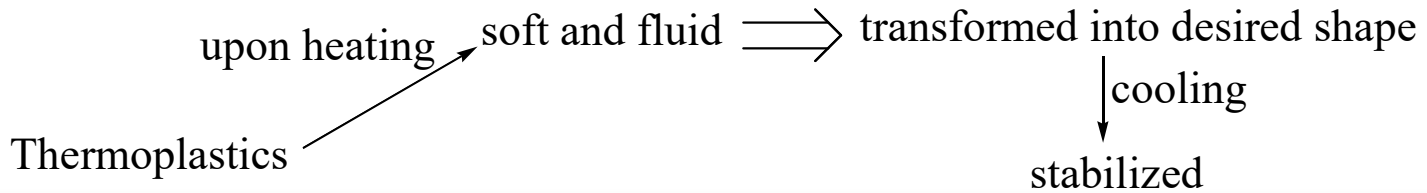
1) البوليمرات (اللدائن الحرارية) Thermoplastics

- هي البوليمرات التي تلدن (تلين) بالتسخين أو تنصهر عند تسخينها و بعد التبريد تعود إلى حالتها الاصلية مرة اخرى دون حدوث اي تغير كيميائي في تركيبها.

- يرجع سبب الانصهار او اللين بالحرارة الي ضعف الارتباط بين الجزيئات العملاقة مما يسهل انزلاقها فوق بعضها.

- يمكن تكرار هذه العملية عدة مرات بدون ان تتأثر صفات هذه البوليمرات (مثل قابليتها للذوبان او الانصهار).

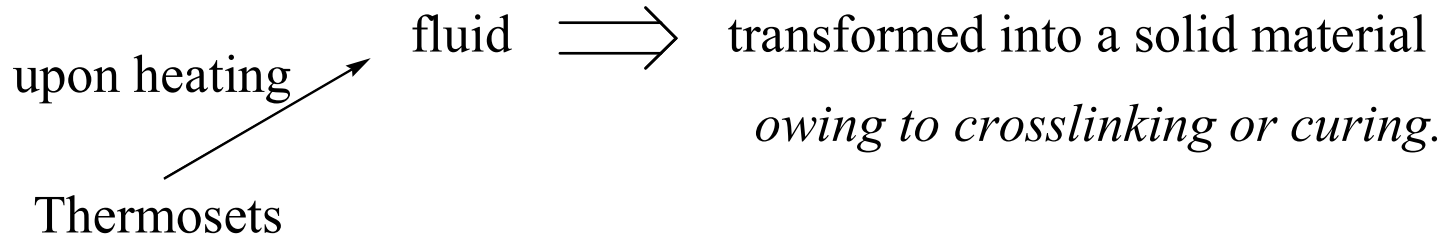
- مثل: بولي ايثيلين – بولي فاينيل كلوريد – بولي ستيرين – بولي بروبيلين



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 شكل شبكة معقدة التركيب.
- هذا النوع من البلمرات عديم الذوبان في المذيبات بانواعها.
- مثل: الفينول فورمالدهيد – اليوريا فورمالدهيد – الميلامين فورمالدهيد.

upon heating  fluid \Rightarrow transformed into a solid material
owing to crosslinking or curing.

Thermosets

تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

و تنقسم طبقا لتحملها للشد إلى

(1) قسم مرن يتحمل الشد Flexible plastics

- يزداد طولها بمقدار (20-800%) و لكنها لا ترتد الي وضعها الاصلي.
- مثل:

• بولي ايثيلين (يتحمل اطاله حتى 500%)

• بولي هكسامثيلين أديب أميد: (لها خواص لدنه حيث اذا تمددت بالشد زاد التبلور و تتحول من ماده لدنه الى مادة ليفية و لا ترجع اللدائن عند اطالتها الى نقطة معينة سوى بنسبة اقل من 20% من الطول الذي انتهت اليه.

(2) اللدائن الصلبة Rigid plastics

- قسم ذو مقاومة شديدة للشد او المط او التشكل قد تطول بوليمرات هذا الصنف من 0.5-3% من طولها الاصلي قبل ان تتمزق نتيجة لـ:

- لوجود خاصية الترابط بين جزئيات البوليمر بروابط مستعرضة Crosslinked .
مثل: الفينول فورمالدهيد – اليوريا فورمالدهيد – الميلامين 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 شديده للتشوه و تتحمل استطالة صغيره (10-50%)
 - لها قوة شد 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 شده.

(3) البوليمرات المطاطية (الإستومير) Elastomers

- تتميز هذه البوليمرات بأن لها القدرة على تحمل زيادة في الطول تصل نسبتها على 500-1000% و من ثم ترتد الى شكلها الاصلي بعد ازالة السبب.
- و تنتج هذه المرونه من عملية الترابط الشبكي Crosslinked بين السلاسل المكونه لها.
- مثل: بولي بوتادايين 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:

(1) 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

(2) 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 على عدة اشكال اما ان تكون

- سلاسل قصيره او طويله او غير منتظمه و تسمى بالشكل المشطي Comb like
- تكون التفرعات الجانبية على شكل تراكيب متقاطعہ Cruciform
- تحتوي سلاسل البوليمر على تفرعات جانبية كثيرة يمتد من بعضها تفرعات اخرى قصيرة او طويله و تسمى بالتفرعات الشجرية Dendritic structure



شكل متقاطِ
ruciform



تفرعات قصيرة

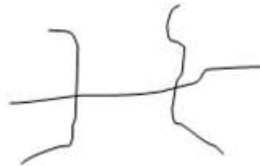


تفرعات طويلة

(شكل شطي Comblike)



متعدد التفر



شكل متقاطع ثنائي



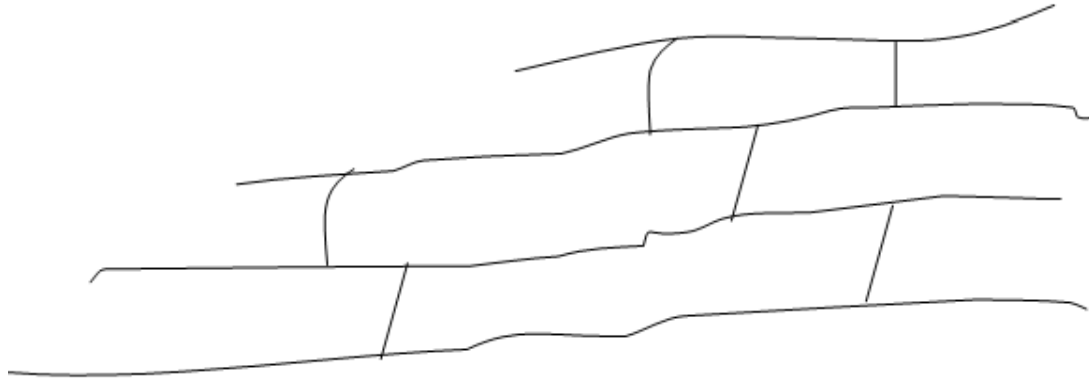
تفرعات غير منتظمة

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

(3) البوليمرات الشبكية Crosslinked Polymers

- في هذا النوع من البوليمرات تتصل سلاسل البوليمرات مع بعضها بروابط بينية 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

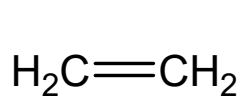
- الصيغة البنائية للبوليمرات Structural Formula of Polymers

هي بنية الجزئ الذي يتضح من خلالها نوع و عدد الذرات و توضح كيفية اتصال الذرات مع بعضها.

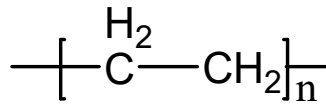
- جزئ البوليمر يتكون من وحدات بنائية متكررة **Repeating units** لذا يمكن الاستعاضة عن كتابة او رسم ذلك الجزئ بوضع الصيغة البنائية المتكررة بين قوسين و يوضع الحرف n ليبين عدد مرات تكرار الوحدة البنائية.

- تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

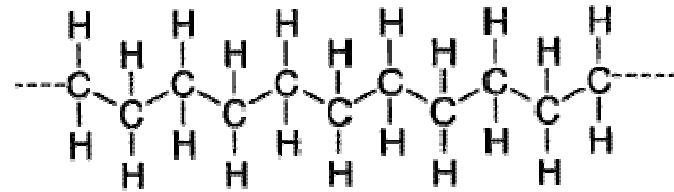
الاستعانة بمصدرها من الجزئيات الاحادية و يكتبى باضافة المقطع "عديد او بولي" Poly الى اسم المصدر.



اثيلين
Ethylene



عديد اثيلين
Polyethylene



الصيغ البنائية و التسمية للبوليمرات

Structural Formula and Nomenclature of Polymers

(1) تسمية بعض البوليمرات المحضرة من نوع واحد من الاحاديات

البوليمرات	الجزئيات الاحادية
عديد البروبلين Poly propylene $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	بروبلين Propylene $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
عديد الستيرين Poly styrene $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	ستيرين Styrene $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
عديد فايثيل كلوريد Poly vinyl chloride $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	فايثيل كلوريد Vinyl chloride $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
عديد اكريلونتريل Poly acrylonitrile $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	اكريلونتريل Acrylonitrile $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$

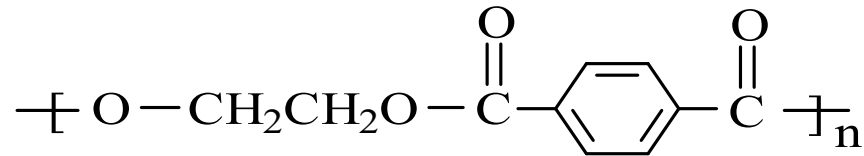
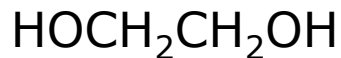
البوليمرات	الجزئيات الاحادية
عديد فايثيل الخلات Poly vinyl acetate $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	فايثيل الخلات Vinylacetate $\text{CH}_2 = \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}}$
عديد ميثيل اكريلات Poly methyl acrylate $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	ميثيل اكريلات Methyl acrylate $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3}{\text{CH}}$
عديد البوتاديين Poly butadiene $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	بوتاديين Butadiene $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

الصيغ البنائية و التسمية للبوليمرات

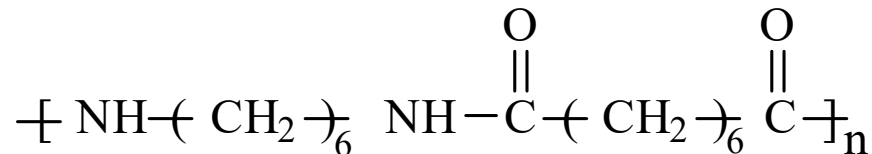
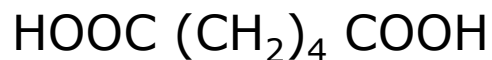
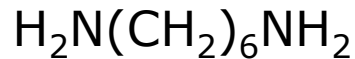
Structural Formula and Nomenclature of Polymers

(2) تسمية البوليمرات المحضرة من تكاثف جزيئات عضوية مختلفة.

يتم تسمية البوليمرات المحضرة من تكاثف جزيئات Molecules مختلفة وفقاً لصيغة الوحدة البنائية المتكررة للبوليمر.



Polyethyleneterephthalat



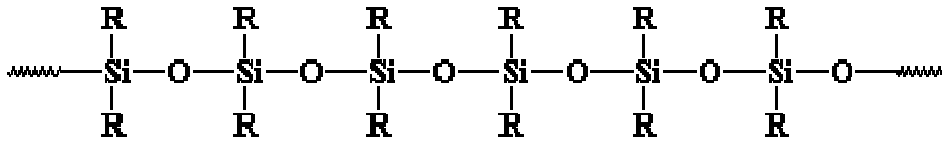
Poly (Hexamethylene adipamide)

Inorganic Polymers البوليمرات غير العضوية

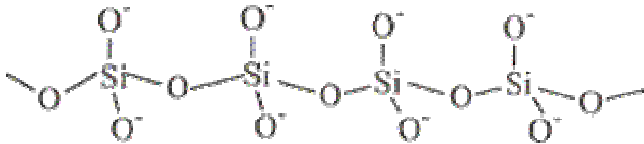
- تتكون سلسلة البوليمر الرئيسي من عناصر غير عضوية مثل السيليكون او الفوسفور او النيتروجين و غيرها في حين تتكون السلاسل الجانبية فيها من مجموعات تقوم على ذرات الكربون.

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

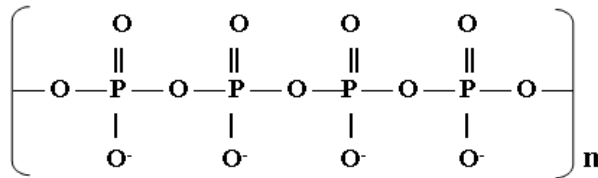
- الاستخدامات الصناعية لها محدودة عدا البوليمرات الناتجة من السيليكون Si حيث تستخدم في صناعة الزجاج (بولي اكسيد السيليكون) و في صناعة الالياف الزجاجية Glass Fibers و البولي سيليكات (اسبستوس).



الزجاج (بولي اكسيد السيليكون) Polysiloxane



بولي سيليكات (اسبستوس) Polysilicate



بولي فوسفات Polyphosphate

الفصل الثاني

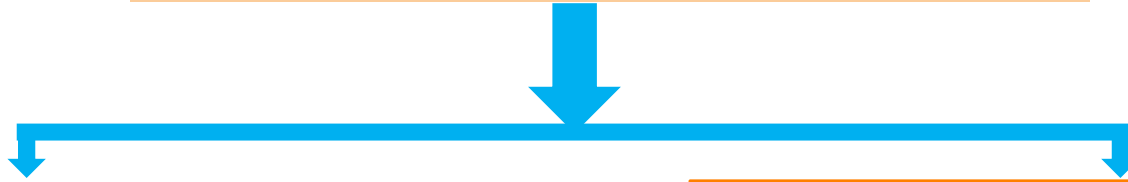
الطرق العامه لتحضير البوليمرات

الطرق العامة لتحضير البوليمرات General Methods for Preparation of Polymers

❖ البلمرة Polymerization

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

الطرق العامة للبلمرة طبقا للميكانيكية



بلمرة الإضافة

Addition Polymerization
(*Chain-growth Polymerization*)

طريقة البلمرة من خلال الرابطة المزدوجة

بلمرة التكاثف

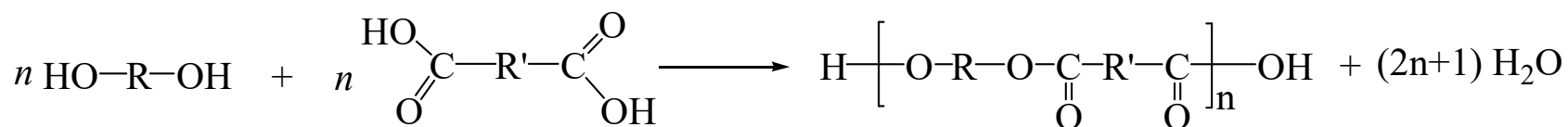
Condensation Polymerization
(*Step-growth Polymerization*)

طريقة البلمرة من خلال المجموعات الفعالة

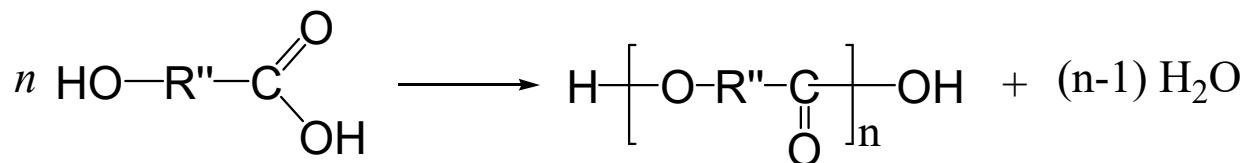
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

- يتفاعل **جزيئان أو مركبان صغيران** يحتوي كل منهما على مجموعتين فعاليتين متطابقتين في المركب ذاته ومختلفين 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 أشكال بنائية 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 الى بوليمرات ليفية لها درجات تبلمر 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

(1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

□ اسباب تسميتها احتوائها على مجموعة الاميد -NHC=O-

□ طرق تحضيرها

❖ الأמידة المباشرة Direct Amidation

لثنائي حمض Diacid مع ثنائي أمين Diamine

❖ الأמידة الذاتية Self Amidation

للحموض الأمينية

❖ فتح الحلقات ذات الرابطة الأמידية.

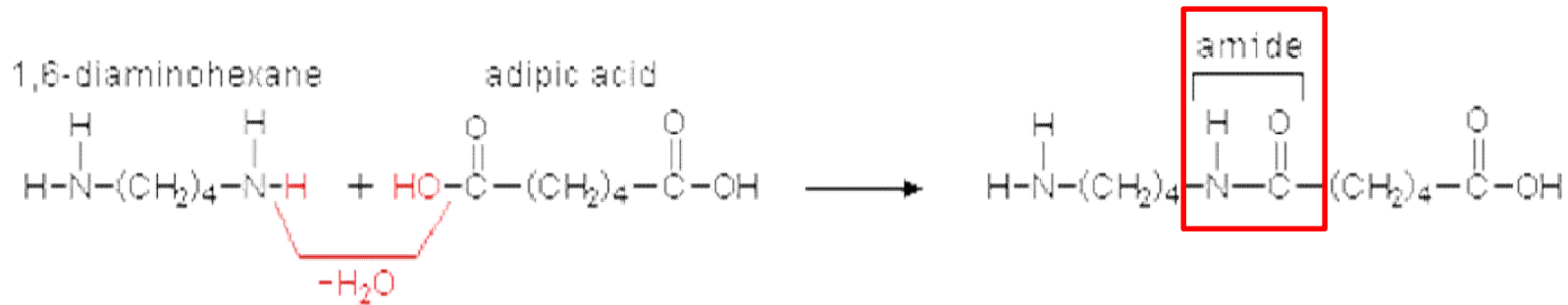
Polyamides (1) عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

❖ الأמידة المباشرة Direct Amidation

- مثال: تحضير النايلون 6.6 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 وبتسخين الملح الناتج عند درجة حرارة وضغط مناسبين فإنه يفقد الماء ويتم التخلص منه كبخار ويتكون بوليمر ذو وزن جزيئي يصل إلى 10,000 ينصهر عند 250 م وذلك وفقاً لخطوات التفاعل التالية :

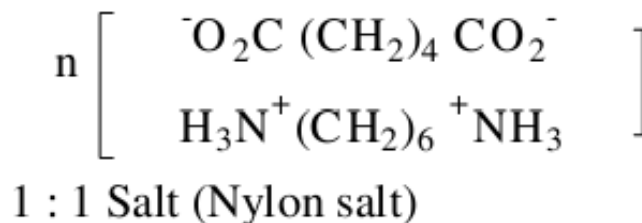
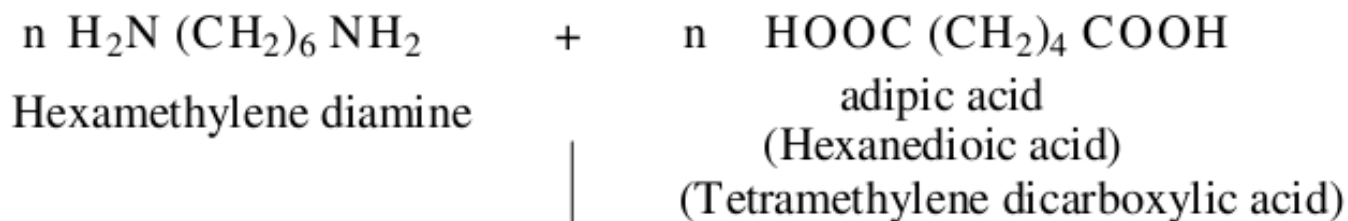
Polyamides (1) عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف

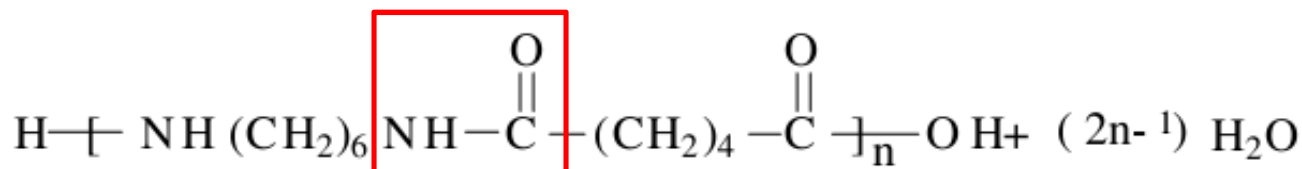
Condensation Polymerization

اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

Direct Amidation ❖ الأמידة المباشرة



270 C
2600 lb/sq.ft.



Poly (hexamethylene adipamide)

Nylon 6.6

Polyamides (1) عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

Direct Amidation الأميذة المباشرة

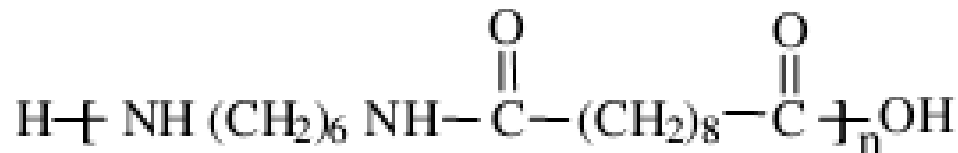
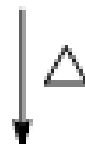
- مثال: تحضير النايلون 10.6 Nylon 6,10

اذ يتفاعل خلالها سداسي مثيلين الأمين مع حمض السيباسك Sebacic acid



HMDA

Sebacic acid
(Decane dioicacid)



Poly(hexamethylen esebasamide)
(Nylon 6.10)

Polyamides (1) عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

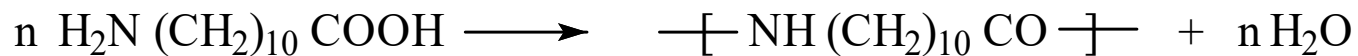
Self Amidation الأמידة الذاتية ❖

- بلمرة الحموض الامينية كجزيئات احادية اذ يحتوي كل جزئ على مجموعتين فعاليتين مختلفتين.

- مثال: تحضير النايلون 11 Nylon11

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

يلي:



ω -Amino undecanoic acid

Nylon 11

Polyamides (1) عديد الاميدات (بولي أميدات)

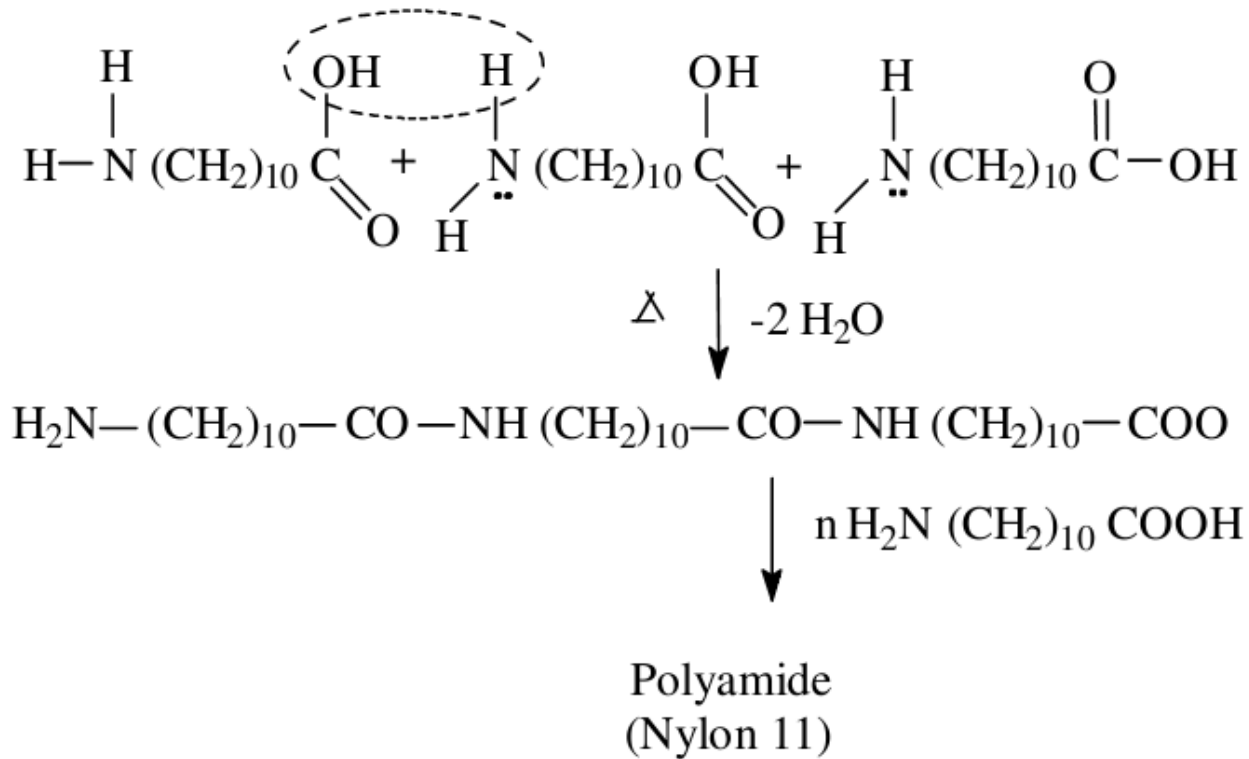
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

Self Amidation الأמידة الذاتية ❖

- أما ميكانيكية التفاعل هذه فهي تحصل وفقاً لما يلي :



Polyamides (1) عديد الاميدات (بولي أميدات)

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

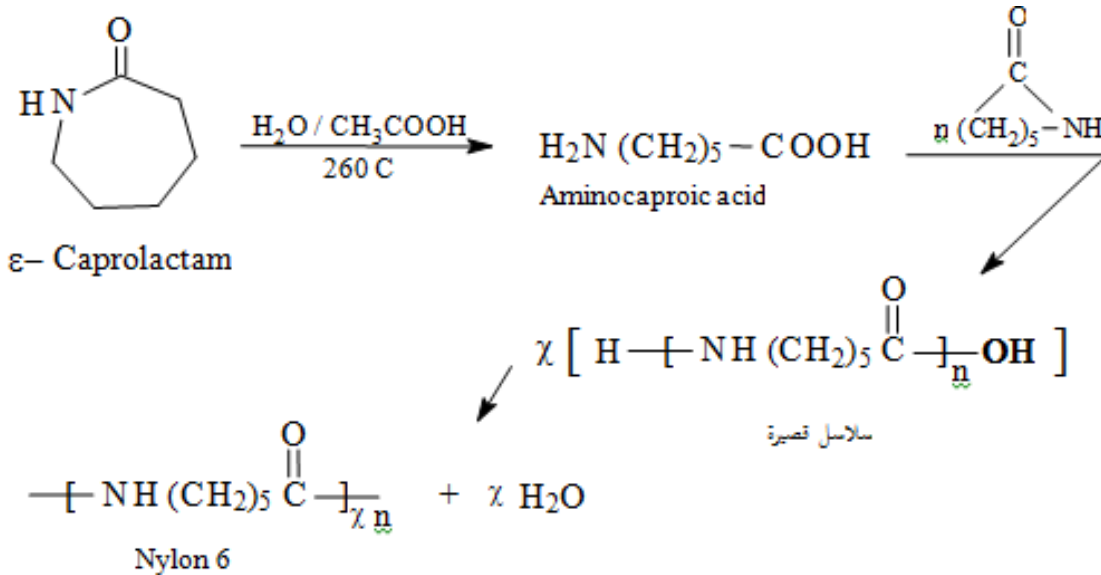
❖ البلمرة من خلال كسر الرابطة الأميدية في حلقة

- مثال: تحضير النايلون 6 Nylon6

حيث يمثل مركب الكابرولاكتام المادة الاولية لهذا البولي أميد.

- ميكانيكية التفاعل

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



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

1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

❖ البلمرة من خلال كسر الرابطة الأميدية في حلقة

❖ مميزات البولي اميد

تتميز بأنها لدنة (تطول الى اكثر من اربعة اضعاف طولها الحقيقي اذا ما شدت) و تتحول الى مواد ليفية تنتظم فيها السلاسل مما يسمح بتكوين روابط هيدروجينية

❖ استخدامات البولي اميد

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

Polyesters (2) عديد الاستر (بولي استر)

بلمرة التكاثف

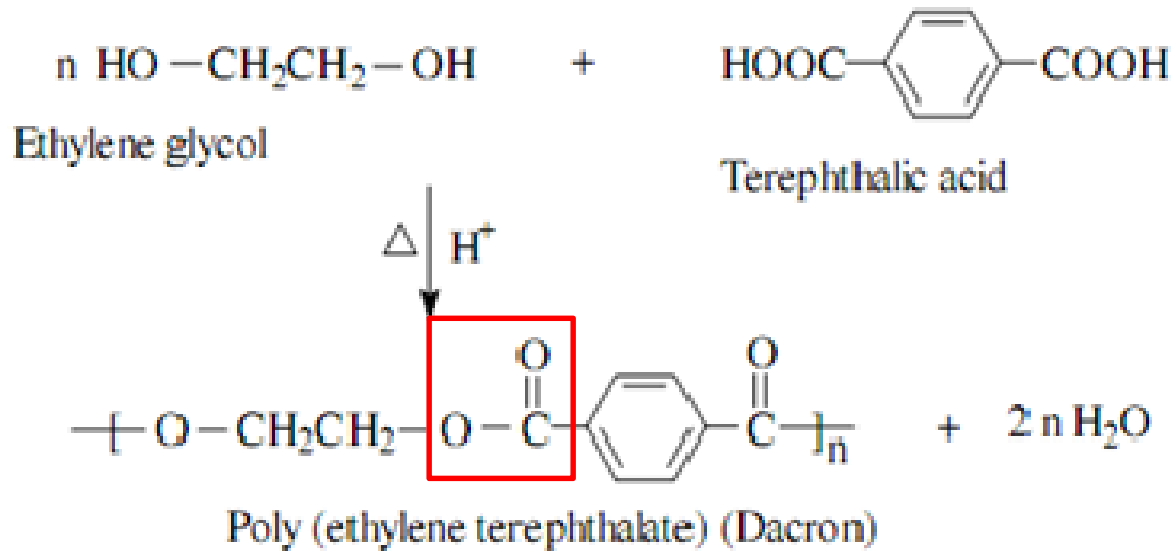
Condensation Polymerization

اولا: 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 ترفيثاليك

.Terephthalic acid



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

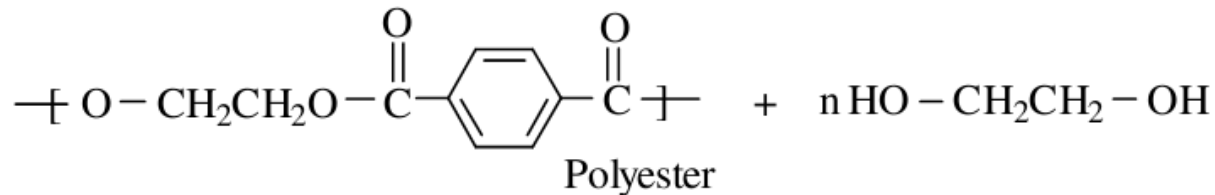
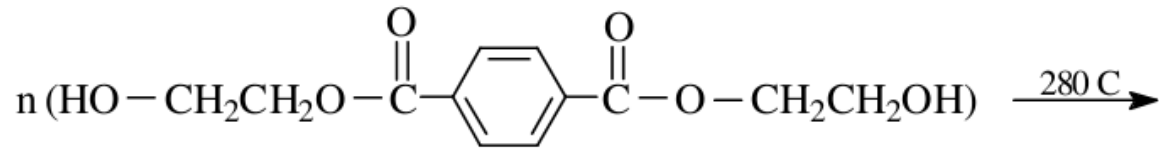
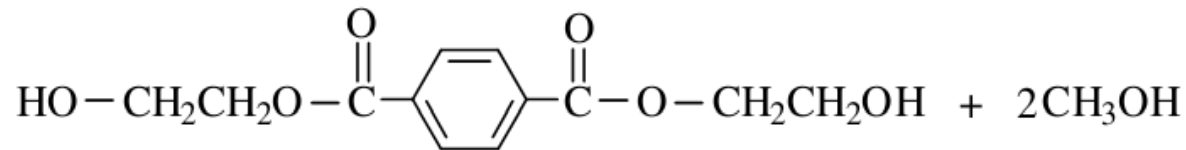
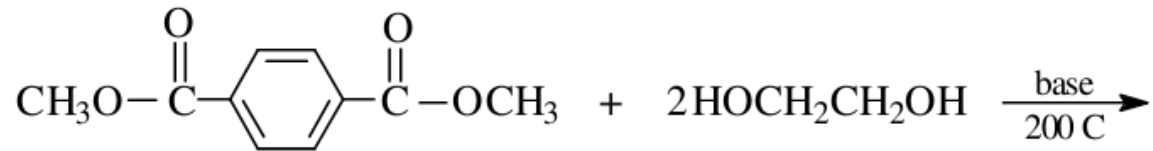
Polyesters (2) عديد الاستر (بولي استر)

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

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



□ استخدامات البولي استر

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

ترايلن Terylen

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

- أو يحول 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 1,4-ثنائي هيدروكسي ميثيل سيكلو هكسان

.1,4-Dihydroxy methyl cyclohexane

3) عديد الكربونات (بولي كربونات) Polycarbonates

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

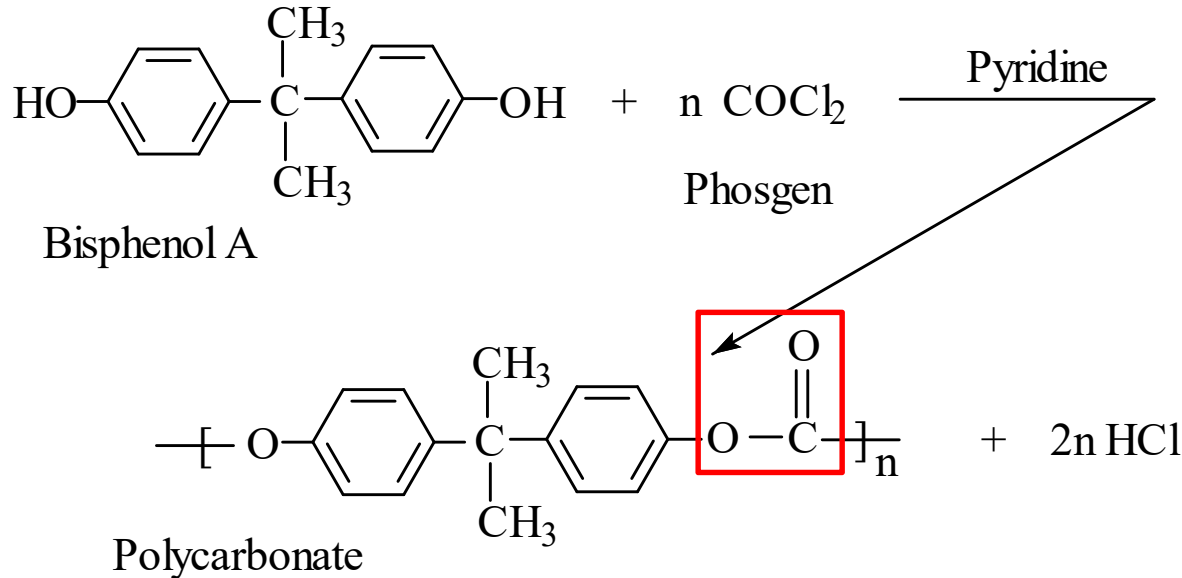
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

□ سميت البولي كربونات بهذا الاسم لاحتوائها علي 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 غول ثنائي

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



□ استخدامات البولي كربونات

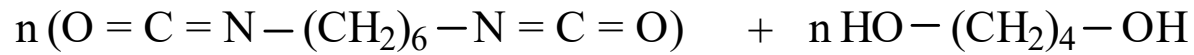
- تستخدم في صنع قطع غيار السيارات و الزجاج المقاوم للصدمات مثل تلك المقاومة للرصاص و حاويات الاغذية و الابواب و البوابات و اسقف المسابح و الملاعب و قيب و اهرامات المظلات و الادوات الكهربائية و ادوات الرسم و صناعة اجهزة القياس و الادوات الطبية و اجزاء الاجهزة التي تتحمل درجات حرارة عالية.

Polyurethane (4) عديد اليوريثان (بولي يوريثان)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

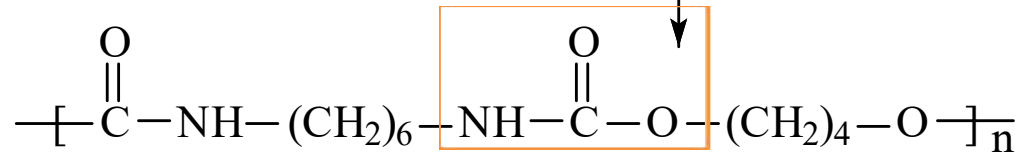
□ سمي البولي يوريثان بهذا الاسم لاحتوائها على مجموعة يوريثان (NHCOO)

□ تتكون من تفاعل ثنائي الايزوسيانات مع الاغوال ثنائية مجموعة الهيدروكسيل.



1.6-Hexamethylene diisocyanate

1.4-Butanediol (glycol)

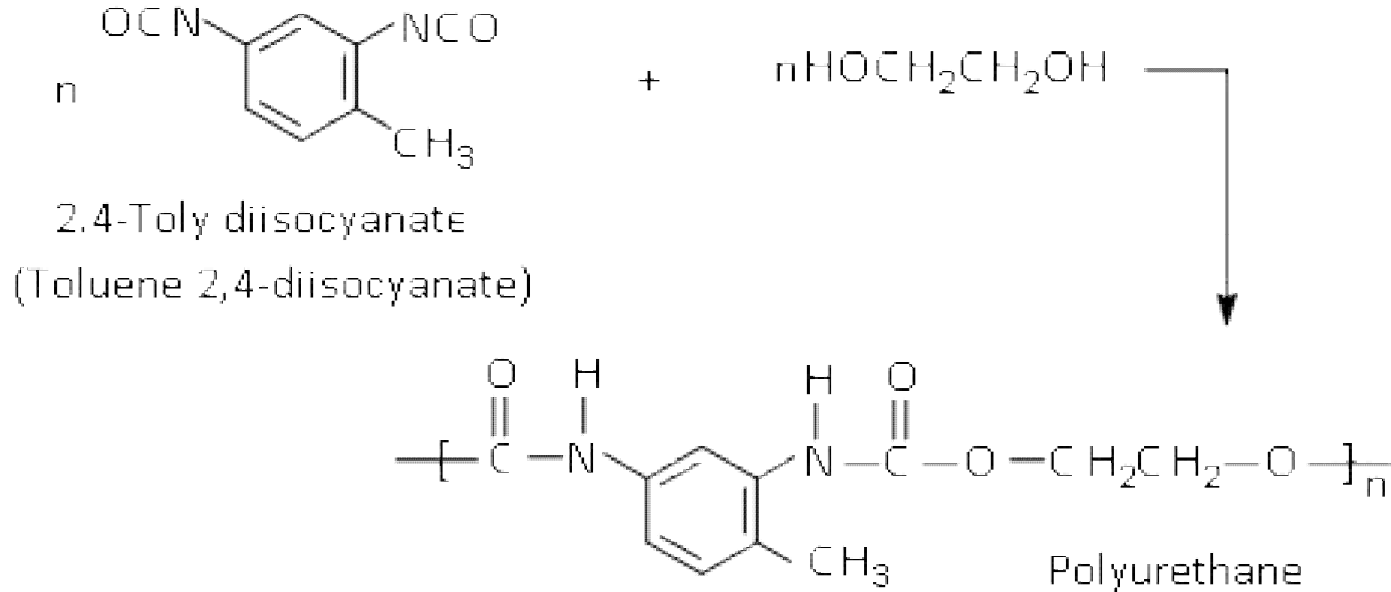


Polyurethane

Polyurethane (4) عديد اليوريثان (بولي يوريثان)

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

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



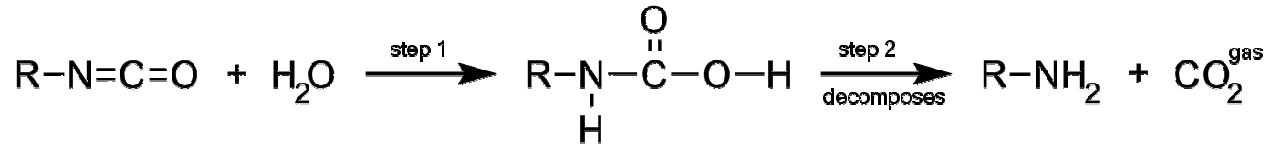
□ لا يتكون في تفاعلات تكوين البولي يوريثان نواتج ثانوية كما يحصل في تفاعلات تكوين البولي أميدات أو البولي إسترات.

Polyurethane (4) عديد اليوريثان (بولي يوريثان)

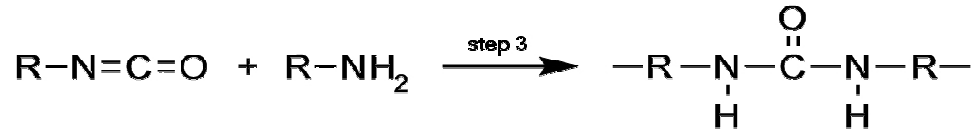
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
اولا: بوليمرات التكاثف الخطية

رغوة البولي يوريثان

□ يؤدي إضافة كمية قليلة من الماء الى البوليمر اثناء تكونه إلى تحرر غاز ثنائي اكسيد الكربون الذي يؤدي الى نفش الخليط محدثاً رغوة تسمى رغوة البولي يوريثان معطيا 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 المفروشات و مواد التعبئة و التغليف و اغراض العزل 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 شكل شبكي.
- 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 الابر اوكسي

Polyesters (1) عديد الاستر (بولي ستر)

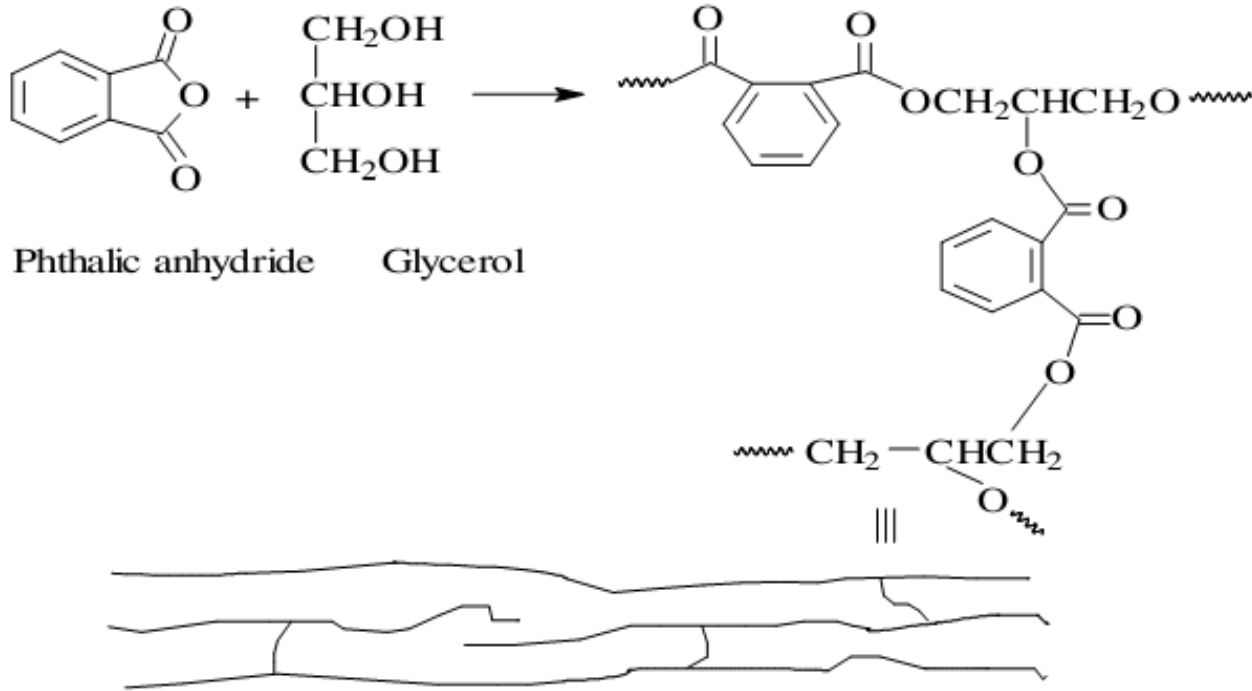
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

ثانيا: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تتكون بتفاعل حموض ثنائية مجموعة الكربوكسيل مع اغوال ثلاثية مجموعة الهيدروكسيل.

□ مثل معالجة حمض فيثاليك الالاماني بالجليسيرين



Polyurethane عديد اليوريثان (2)

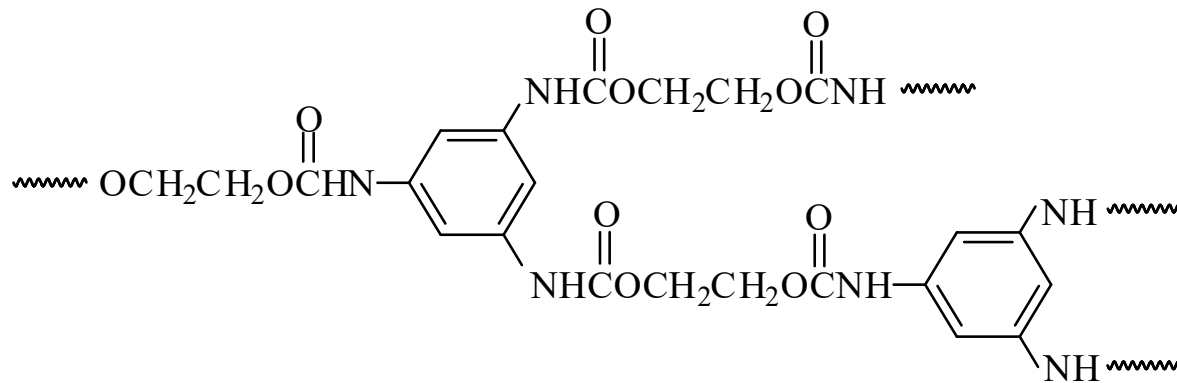
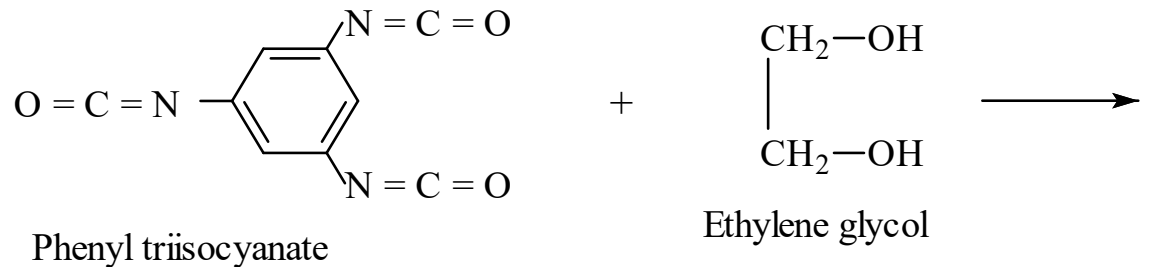
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

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

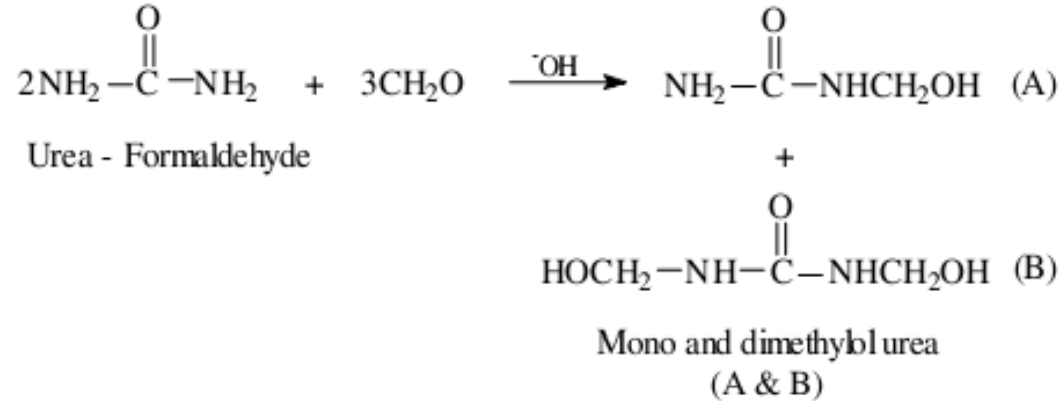
□ يزداد التفرع و التشابك اذا ما استمر التفاعل مدة اطول.



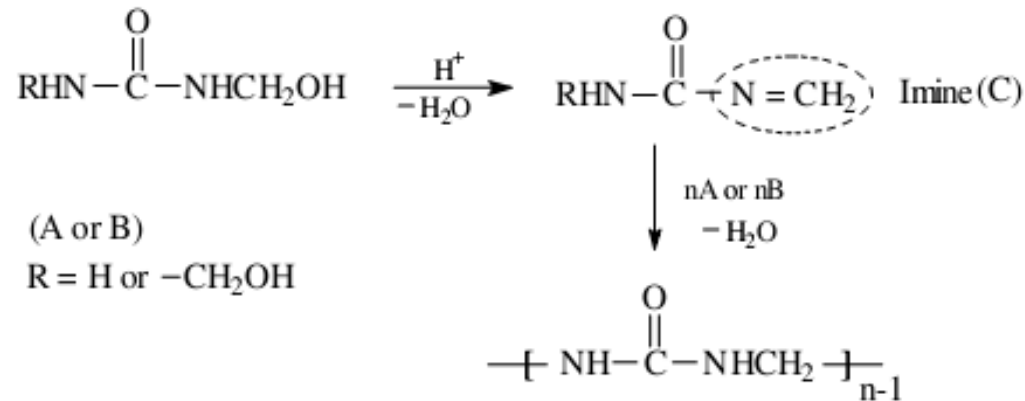
(3) راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تنتج من تفاعل اليوريا مع الفورمالدهيد في وسط قاعدي فيتكون مركبات الميثيول **Methylol**



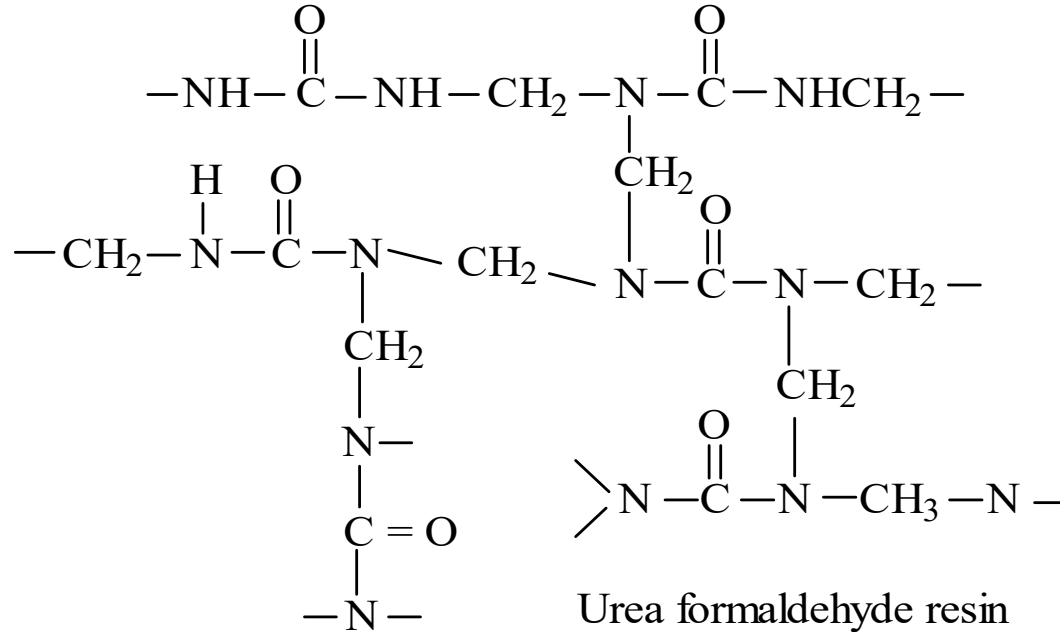
□ تتكاثف مركبات الميثيول في وسط معتدل او حمض ضعيف ليعطي البوليمر الشبكي **Network Structure**



(3) 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 (C) Imine عن طريق ذرة الكربون الطرفية وهكذا يستمر التفاعل ليتكون في النهاية بوليمر شبكي يمكن تمثيله بالأشكال البنائية التالية :



تعرف تجارياً بالامينوبلاست . Aminoplast

(3) راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resins

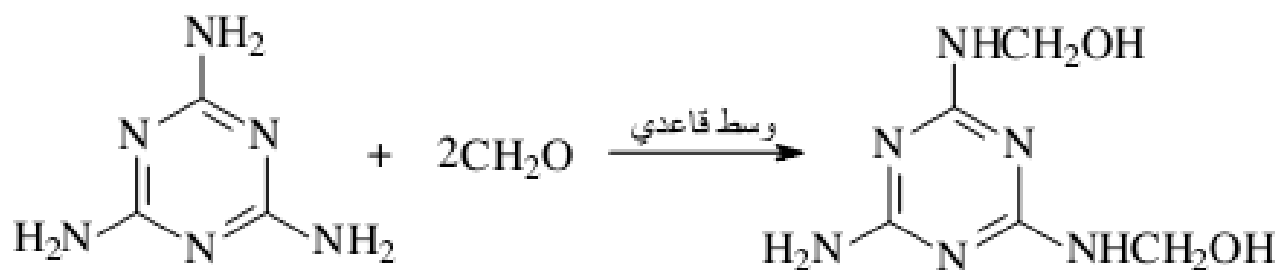
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابكة

□ تستخدم راتنجات اليوريا فورمالدهيد كمادة مسامية عازلة للحرارة، و كمادة لاصقة لانتاج الواح الخشب المكبوس و الخشب الرقائقي (الابلكاج)، و تضاف الي البلاستيك المقوي كمادة مألئة، و تستعمل في الدهانات و الورنيشات لانها شفافة و مقاومة للضوء و تعرف تجاريا بالامينوبلاست .Aminoplast

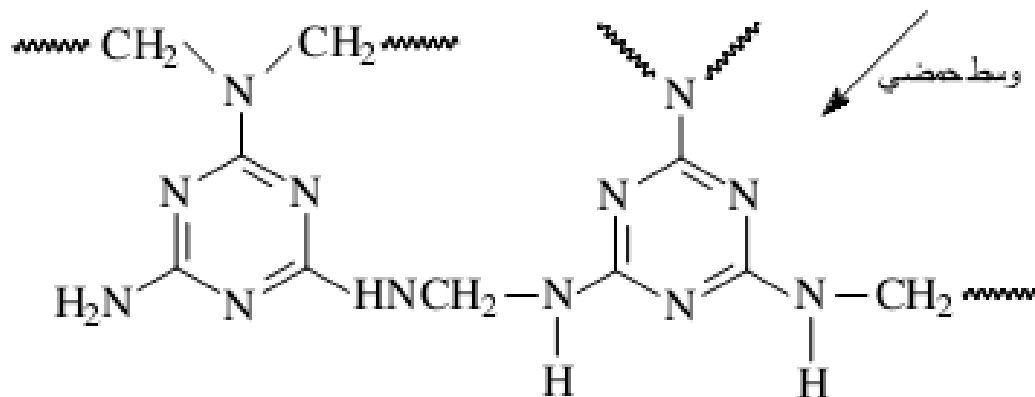
(4) راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ يبدأ التفاعل في وسط قاعدي وتنتج مركبات المثيلول التي تتحول إلى بوليمر شبكي في وسط معتدل أو حمضي ضعيف كما يتضح من المعادلات التالية :



Dimethylol

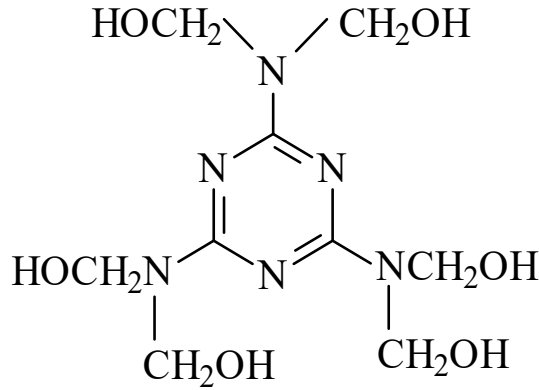


Melamine formaldehyde resin

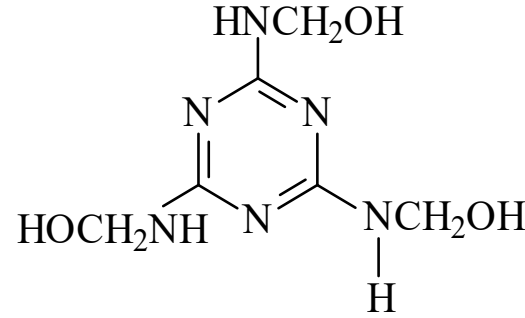
(4) راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ هناك أيضاً مركبات أخرى مثل الميثيول الثلاثي وتنتهي بالميثيول السداسي



Hexamethylol



Trimethylol

□ تعتبر افضل من راتنجات اليوريا فورمالدهيد.

□ و تستخدم كمادة مقاومة للحرارة، و شفافة و غير مسامية و لها قوة ميكانيكية عالية و عازلة للكهرباء و

تستخدم في الدهانات اللازمة لطلاء الافران و الثلاجات و السخانات و افران المطابخ (البوتاجاز).

□ تتميز دهانات الميلامين فورمالدهيد بأنها صلبة و مقاومة للماء.

□ تعرف تجارياً بالميلانوبلاست **Melanoplast**.

(5) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابكة

- تسمى بوليمرات الفينول فورمالدهيد أحياناً **بالباكيات 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**

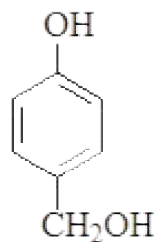
Novolak

(5) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

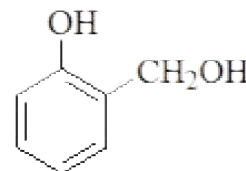
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

❖ الريزول Resol

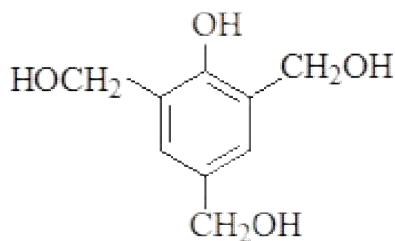
يتكون هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل الفينول مع فائض من الفورمالدهيد بنسبه تقارب (1:5) وبوجود قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم.



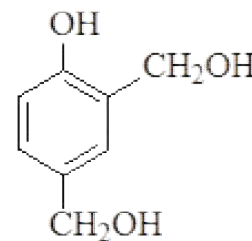
p-Methylol-Phenol



o-Methylol-Phenol



2,4,6- Tri-methylol-Phenol

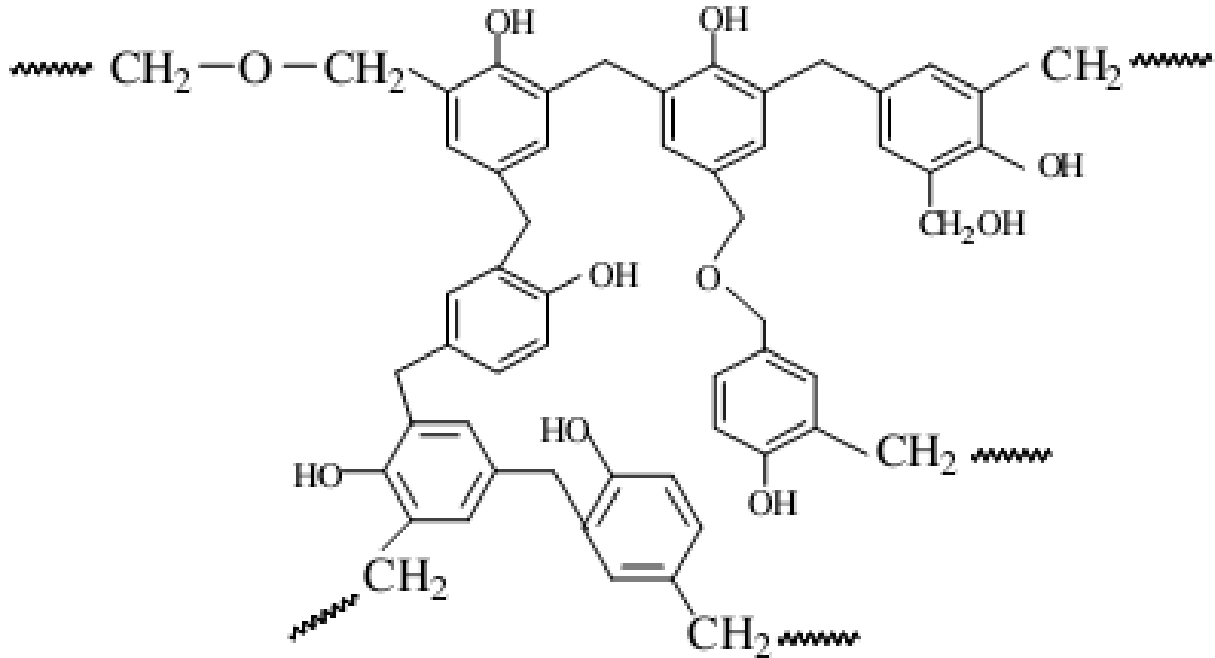


2,4- Tri-methylol-Phenol

(5) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ **تتكاثف** هذه المركبات مع بعضها **وينتج** بوليمر تترايط فيه الحلقات الأروماتية بجسور من الميثيلين $-CH_2-$ بالإضافة إلى روابط (جسور) أكسجينية تربط بين مجموعات الميثيلين . ويمكن تمثيل بوليمر الريزول كما يلي:



(5) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

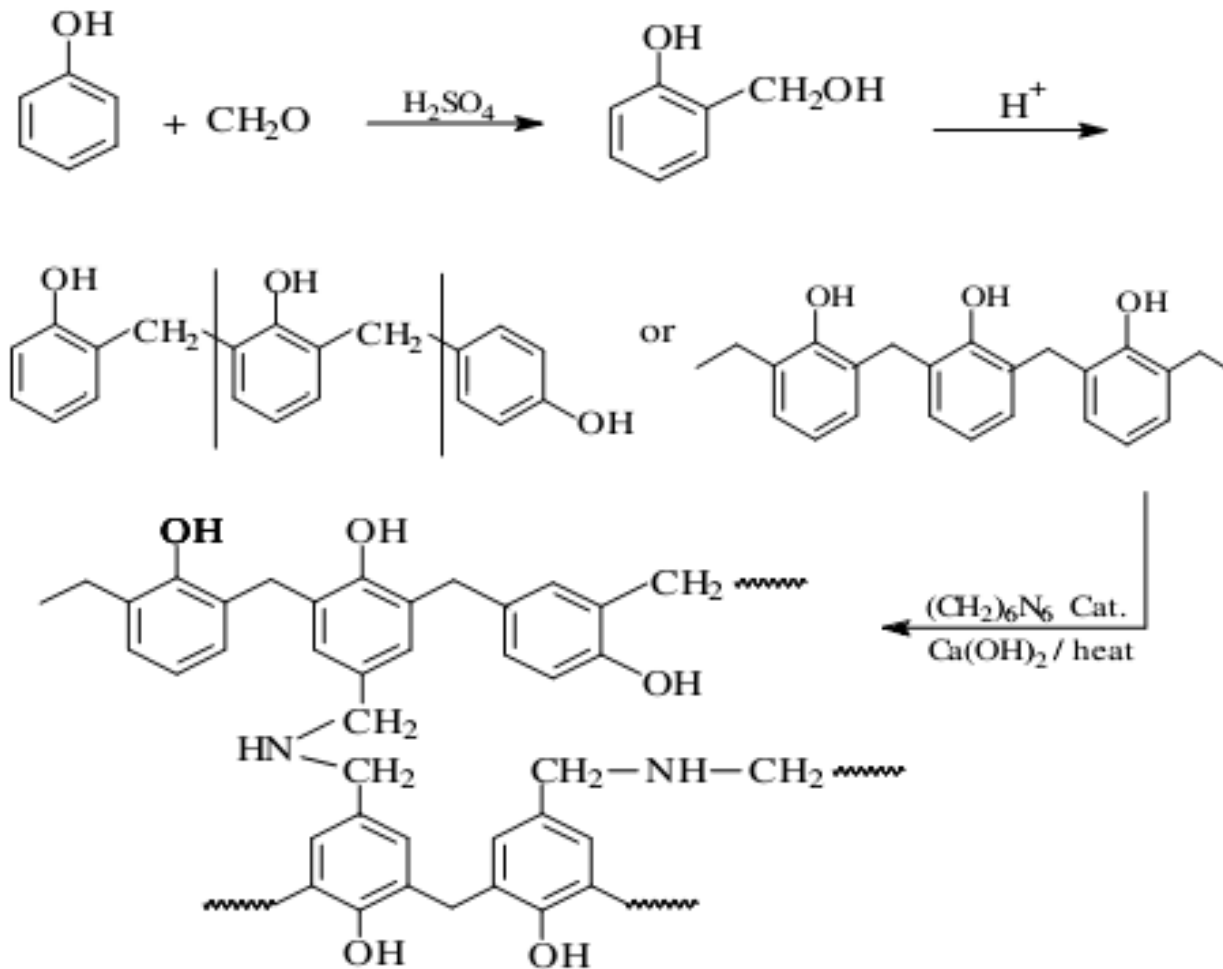
بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

❖ النوفولاك Novolak

- ينشأ هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل كمية زائدة من الفينول مع الفورمالدهيد حوالي 1:1.25 في وسط حمضي (إذ أن استخدام نسبة من الفورمالدهيد تقل عن الفينول تحول دون الحصول على مركبات المثلول المتعددة كما في حال 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 موضعي أورثو أو بارا)
- باستمرار التفاعل يتكون بوليمر مكون من حلقات أروماتية موصول ببعضها عن طريق مجموعات المثلين.
- **تمتاز هذه المركبات** (البوليمرات) بسهولة ذوبانها وإمكانية انصهارها ولا يتكون روابط متقاطعة إذ لا توجد مجموعات المثلول 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 Hexamine $(CH_2)_6N_4$ الذي يتكسر بوجود آثار من الرطوبة إلى كل من الفورمالدهيد والنشادر.

(5) راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة



Epoxy Resins راتنجات الابوكسي (6)

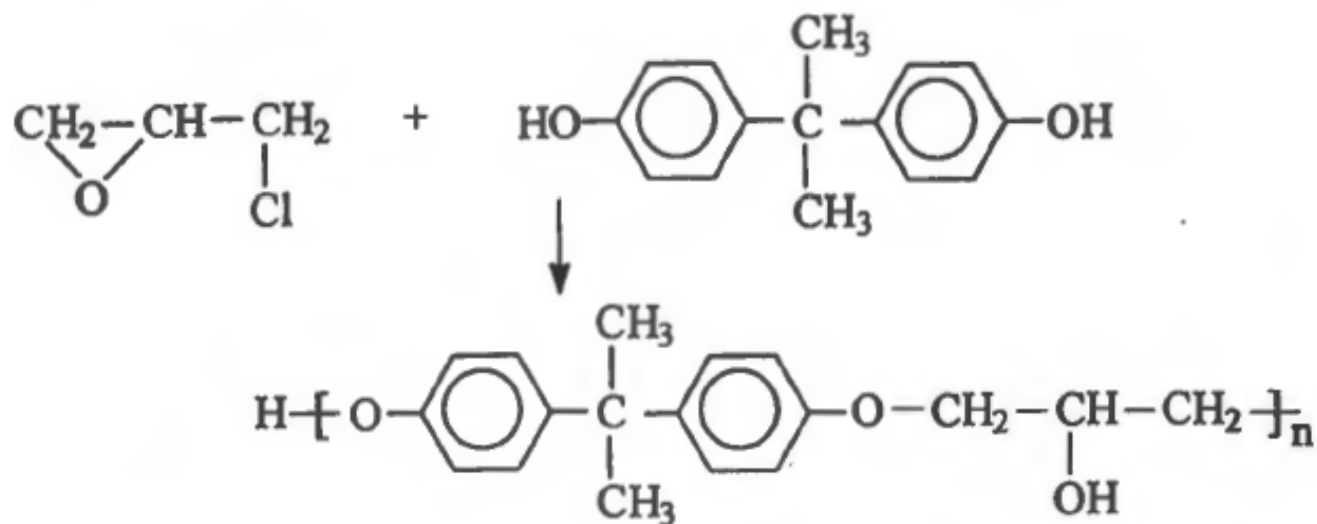
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تنتج هذه البوليمرات من تفاعل إبي كلوروهيدرين Epichlorohydrin مع بس فينول

Linear Bisphenol A في وسط قاعدي قوي والبوليمر الناتج عبارة عن بوليمر خطي

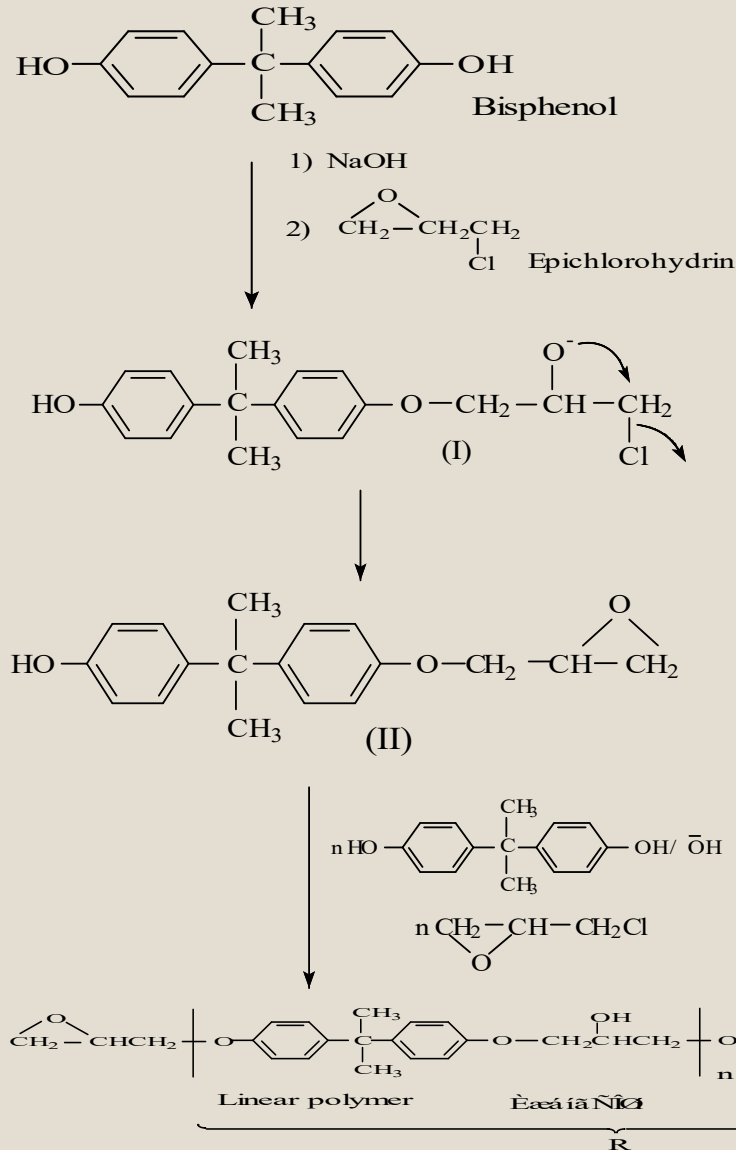


Epoxy Resins راتنجات الابدوكسي (6)

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

ثانيا: بوليمرات التكاثف المتشابكة



❖ ميكانيكية تحضير راتنجات الابدوكسي

Epoxy Resins راتنجات الابدوكسي (6)

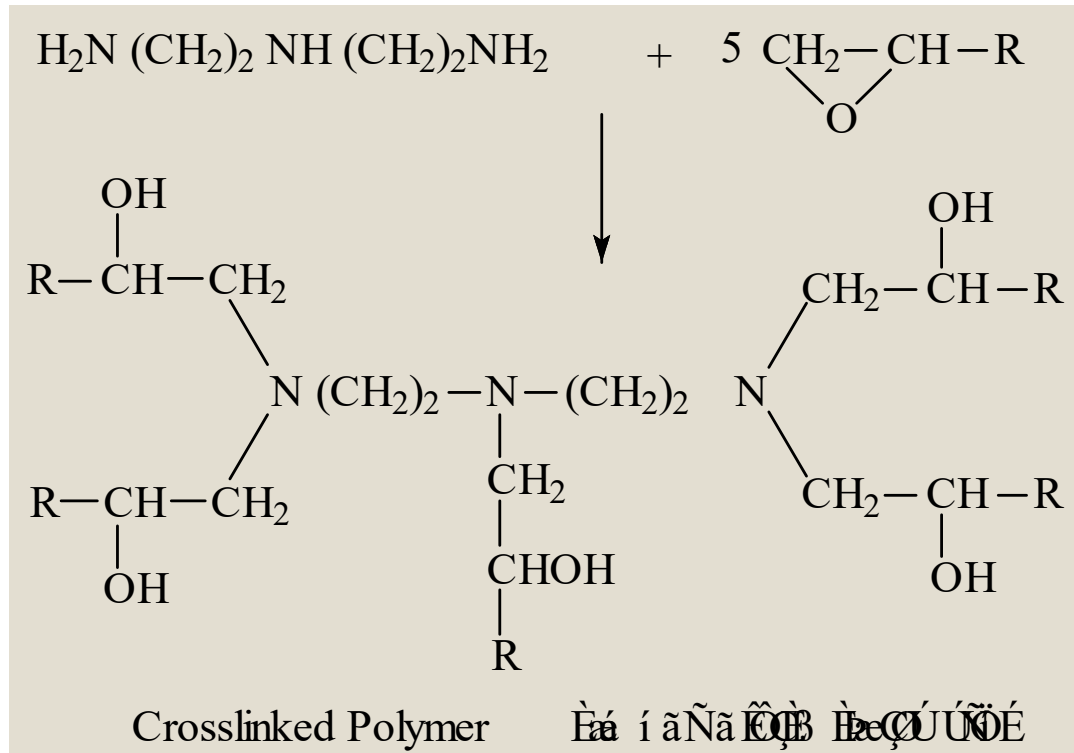
بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

ثانيا: بوليمرات التكاثف المتشابهة

□ تتم تقسية أو تحويل البوليمر الخطي السابق إلى بوليمر ذي روابط عرضية (Crosslinked) باضافة

مركبات الامين كمادة رابطته بين السلاسل (باعتبار الرمز CH_2-CHR يعبر عن بوليمر الابدوكسي الخطي)



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

الألياف الصناعية Synthetic fibers

بلمرة التكاثف

Condensation Polymerization

ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابكة

□ الألياف الصناعية عبارة عن بوليمرات من مصدر طبيعي محور أو مصدر غير طبيعي.

مثل: الرايون (سيلولوز طبيعي محور) والترفيرا والترقال 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 و المجموعات القطبية وقوى فاندرفالس.

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

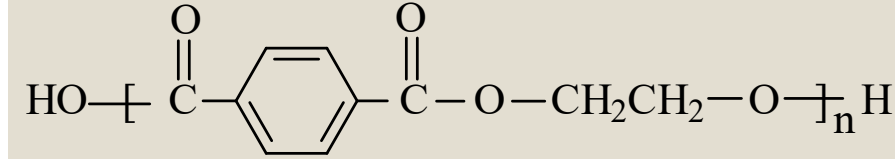
ج) ينبغي أن تكون سلاسل البوليمر قليلة المرونة ويمكن توجيهها باتجاه محور الخيط أو الليف
فما يقلل من مرونتها وجود حلقات اروماتية ضمن سلسلة البوليمر بحيث تكون في وضع لا تعيق عملية التوجيه والترتيب كما في سلاسل بولي تيرفتالات الإثيلين .

Synthetic fibers الألياف الصناعية

بلمرة التكاثف

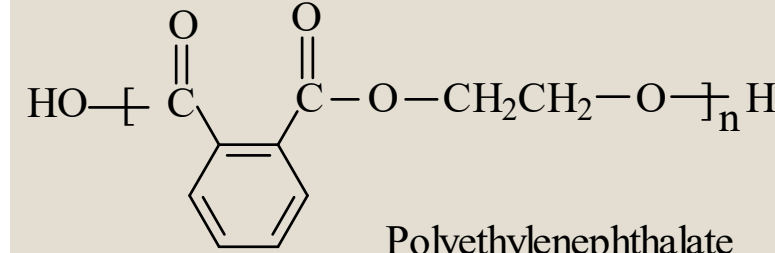
Condensation Polymerization

ثانياً: بوليمرات التكاثف المتشابهة



Polyethyleneterephthalate

وبالمقارنة فإن هذا البوليمر غير صالح لتكون الألياف الصناعية بسبب وجود الحلقة في وضع يعيق عملية التوجيه أو الترتيب .



Polyethylenephthalate

تتصف معظم الألياف الصناعية بأنها مواد تحتوي على مناطق بلورية إلى حد كبير ويعزى ذلك أيضاً إلى أسباب مثل انتظام سلاسل البوليمر ووجود قوى تجاذب. إلا أنه يوجد بوليمرات أخرى ليست بلورية (وهذه نسبتها قليلة) ومع كل هذا يمكن عمل ألياف منها وبمستوى جيد . من ذلك مثلاً : بولي اكريلونتريل أما كيف يمكن عمل ألياف منها فيعود إلى وجود مجموعات النتريل ذات القطبية الدائمة في البوليمر

تعتمد مجالات استخدام الألياف الصناعية (او الطبيعية) على الخواص التالية:

1- درجة الانصهار أو درجة التلين Softening Point

يجب أن يكون للبوليمرات المستخدمة في صناعة الألياف درجة انصهار أو (تلين) عالية نسبياً ليتمكنها تحمل عمليات الغسيل والكوي والاستخدامات الأخرى التي تتعرض لها تلك الألياف كالحرارة العالية التي تتعرض لها الألياف المستخدمة في صناعة إطارات السيارات لذلك كان من الضروري أن تتصف الألياف الصناعية المستخدمة في صناعة المنسوجات بالثبات وعدم التأثر (من الناحيتين البنائية والكيميائية) للدرجات المئوية التي هي دون المائة .

2-الثبات الكيميائي Chemical stability

ينبغي ألا تتأثر ألياف المنسوجات بعمليات الأكسدة والتحلل المائي في الوسط القاعدي أو الحمضي .

3- القابلية للصبغة Dying Ability

إن أي تعذر في إمكانية صبغة الألياف الصناعية يعد من استخداماتها كما هو الحال بالنسبة للألياف البولي بروبيلين إذ أن عدم قابلية هذا النوع من البوليمر لكثير من أنواع الصبغة حد جداً من استخداماته في تصنيع الألياف ولا يكفي أن تصبغ الألياف بل ينبغي أن يبقى لون الصبغة عليها ثابتاً وبخاصة إذا تعرضت للضوء أو الغسيل.

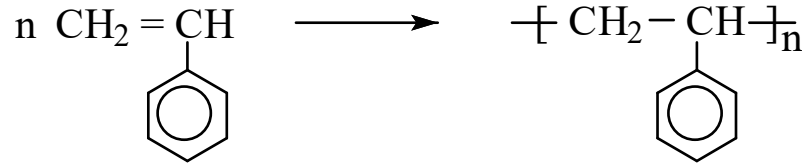
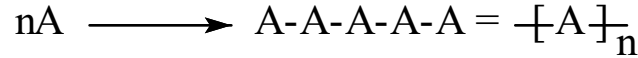
4- امتصاص الرطوبة Moisture Absorption

تمتاز الألياف ذات القابلية الجيدة إلى امتصاص الرطوبة بتأثرها الملحوظ على إضفاء جو من الراحة ترافق ارتداء الأقمشة المصنوعة.

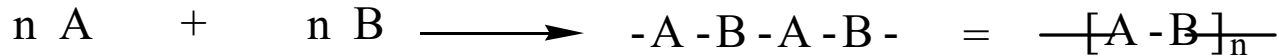
بلمرة الإضافة (البلمرة من خلال الرابطة الثنائية)

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 فان الناتج عبارة عن بوليمر متجانس **Homopolymer**.



- عندما تكون الجزيئات الداخلة في التفاعل مكون من اكثر من نوع واحد من الاحاديات فان 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 :-

(1) البلمرة الجذرية Radical Polymerization

(2) البلمرة الأنيونية Anionic Polymerization

(3) البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

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

(5) البلمرة بفتح الحلقة Ring Opening Polymerization

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

(1) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

حيث تتكون المراكز النشطة active species

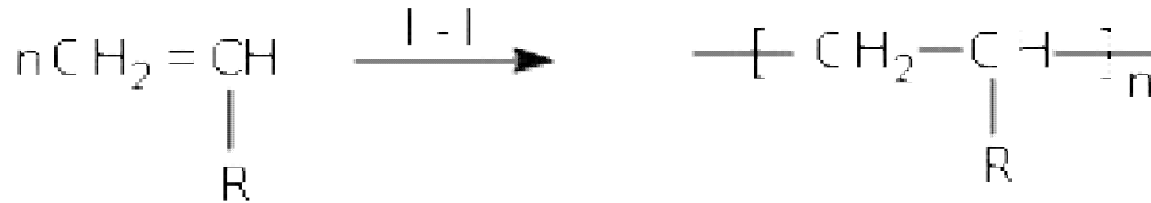
(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation step

وفيها يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي .

(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination step

ينتهي التفاعل بتلاشي المراكز الفعالة عن طريق تفاعلات تتوقف طبيعتها على نوع المركز الفعال وعلى ظروف التفاعل .

بلمرة الرابطة الثنائية (الفينيل) Vinyl 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 إختيار نوع الحفاز أو بأديء التفاعل.

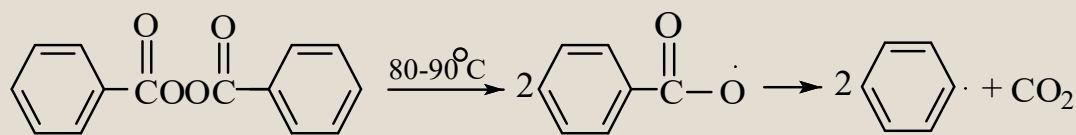
1) البلمرة الجذرية (طريقة الشقوق او الجذور الحرة) Free Radical Polymerization

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

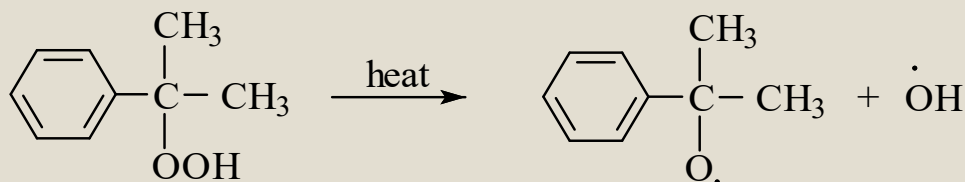
□ تبدأ البلمرة لتكوين البوليمر باستخدام **بادئات** للتفاعل ذات ثبات حراري منخفض تعطي جذوراً حرة عند تكسرها بفعل **الحرارة** أو **الأشعة فوق البنفسجية U.V** عن طريق كسر الرابطة باي π .

❖ Thermal initiators البادات الحرارية

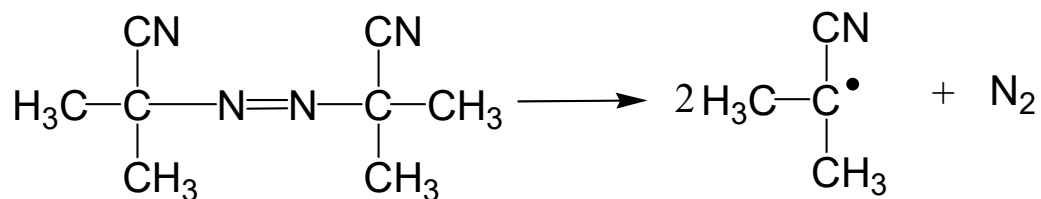
تتفكك بفعل الحرارة لتعطي جذورا حرة مثل البيروكسيدات و الازونيترايل



Benzoyl peroxide



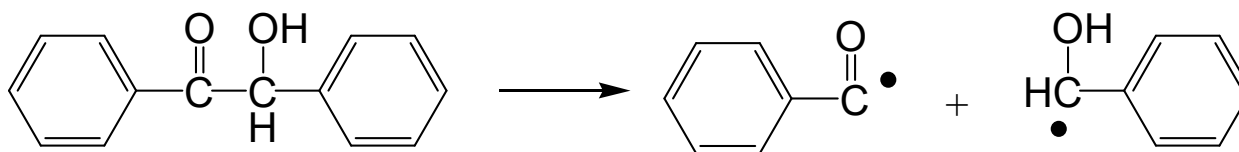
Cumen hydroperoxide



Azo bis isobutyronitrile
(AIBN)

❖ بادئات الضوئية Photo initiators

تتفكك بفعل الضوء لتعطي جذورا حرة مثل مركبات الكربونيل

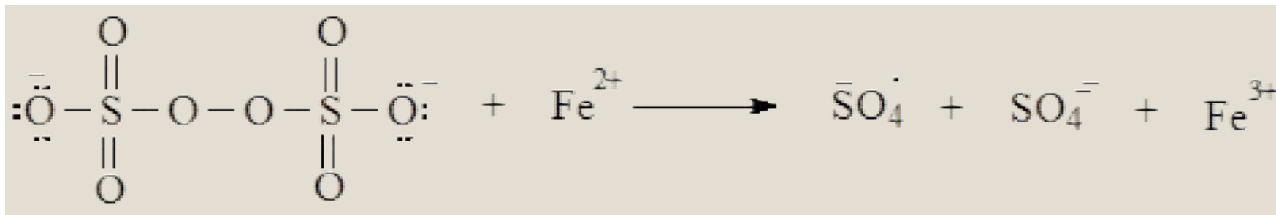


2-Hydroxy-1,2-diphenyl-ethanone

❖ بادئات الاكسدة و الاختزال Redox initiators

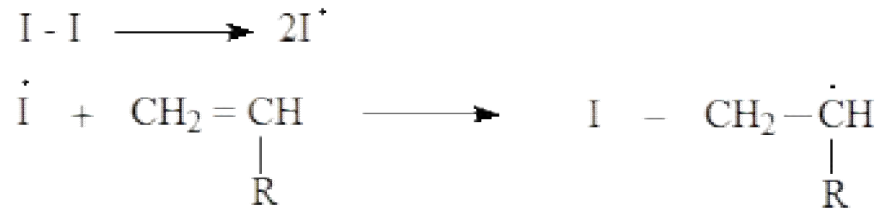
تستخدم للحصول على الجذور الحرة في الاوساط المائية مثل البيرسلفات ($K_2S_2O_8$) Persulphate

بوجود كبريتات الحديدوز ($FeSO_4$) Ferrous sulphate



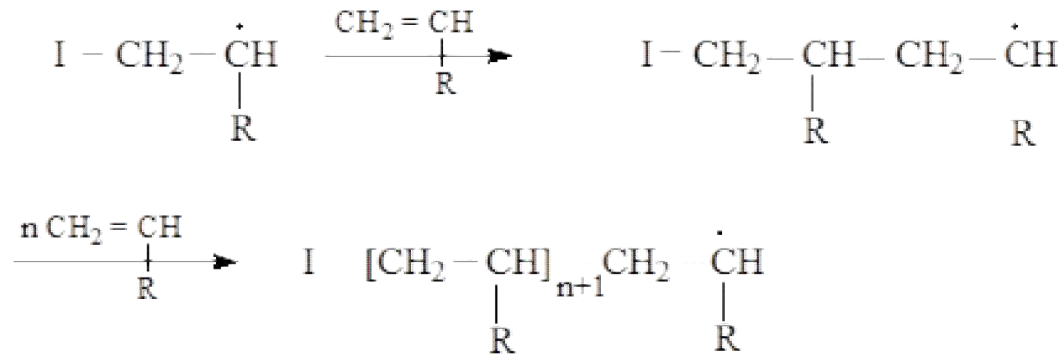
(1) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

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



(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step

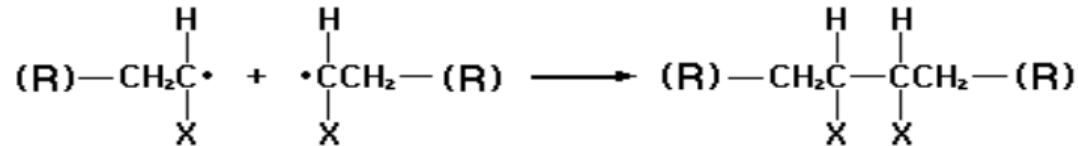
تنضم في هذه المرحلة جزيئات أحادية أخرى إلى الجذور المتكونة



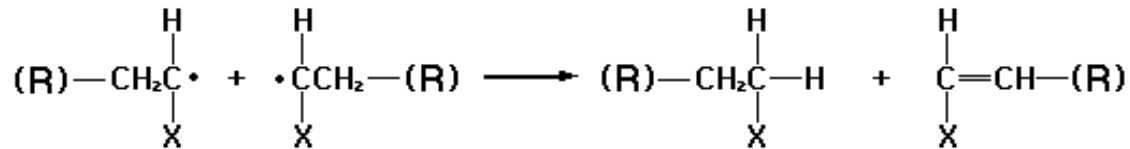
(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination Step

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**

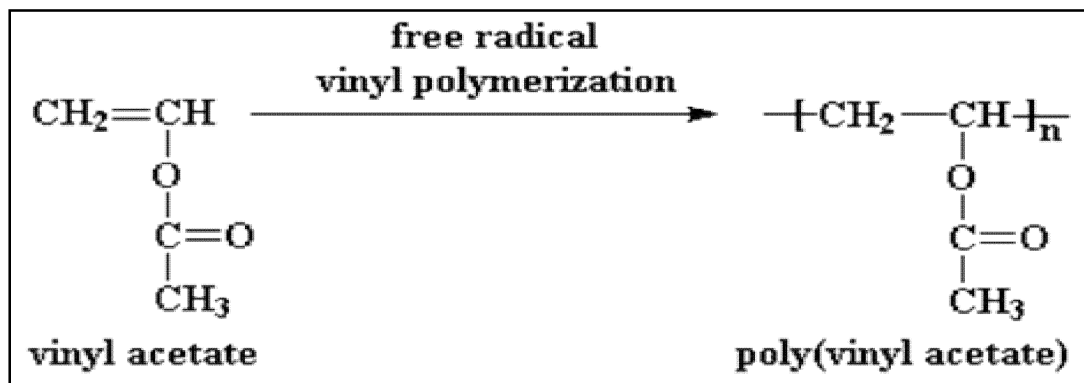
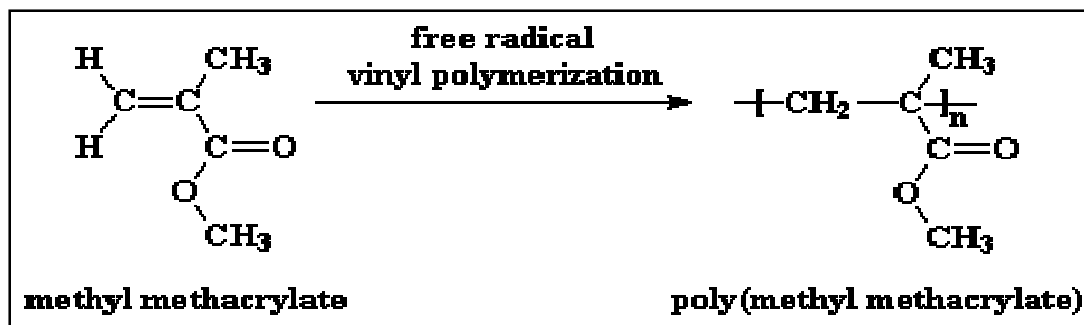
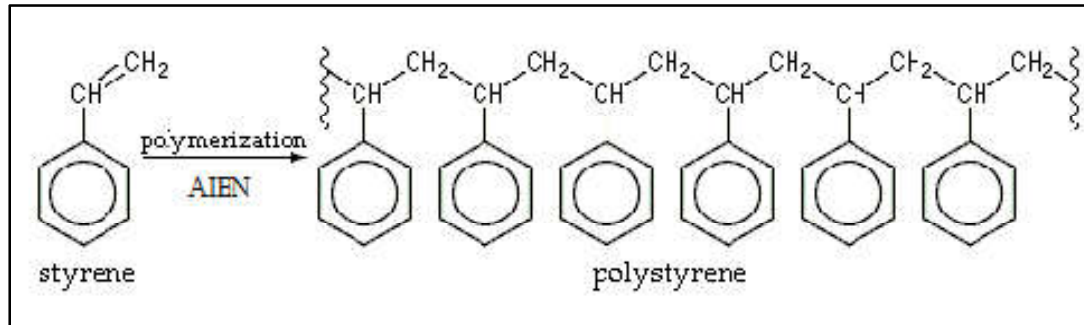


هذا وقد ينتقل الجذر الحرفي في السلسلة إلى المذيب أو الوحدة البنائية أو البادئ فينتهي نمو السلسلة.

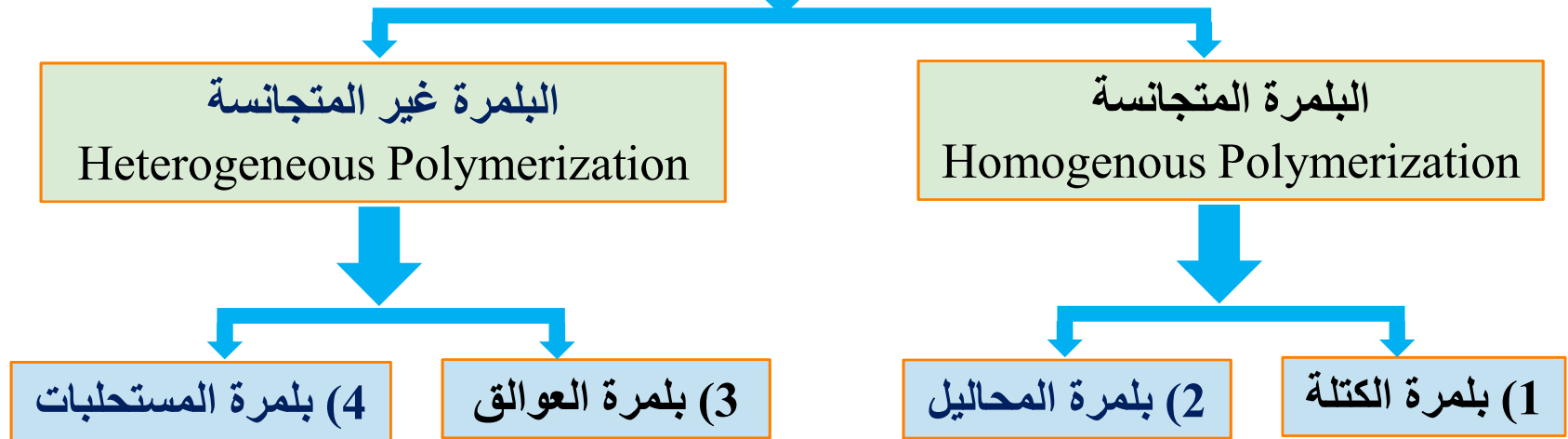


أمثلة

بلمرة الاضافة Addition Polymerization البلمرة الجذرية (1)



تقنيات البلمرة الجذرية
Techniques of Free Radical Polymerization



❖ يتم هذا التفاعل بوجود المونمر و البادئ فقط على شكل محلول و تجري البلمرة في ظروف مناسبة كدرجة الحرارة والضغط و نقاوة المونمر.

❖ تفاعلات الكتلة لا تحتاج الى مذيب لذا يجب ان يكون المونومر بحالة سائلة مثل الستايرين.

❖ **مميزات بلمرة الكتلة:**

طريقة سهلة و عدم 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 إلى 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.

- ❖ تتم بلمرة المحاليل في وجود المذيب (يجب أن يكون مناسباً للبوليمر و المونيمر 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)

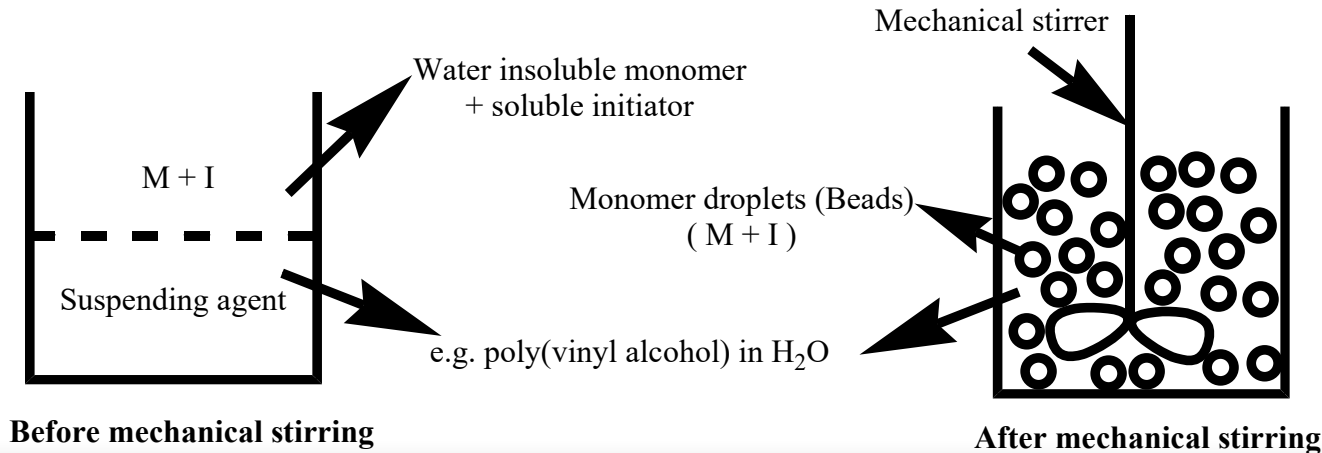
- ❖ **عيوب بلمرة المحاليل:**
- التخلص من المذيب (يجب ان يكون له درجة غليان منخفضة و غير سام)

- ❖ البلمرة في العوالق هي البلمرة التي تجري في الوسط المائي (الذي يعمل كمبادل حراري للتخلص من حرارة عملية البلمرة).
- ❖ في هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في المونيمر داخل القطيرة الواحدة، فتسلك 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 علي سرعة التقلب.
- ❖ تستخدم هذه الطريقة على نطاق تجاري في تحضير العديد من البلاستيكات منها البولي ستيرين، وبولي (ميثيل ميثا أكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل)، وبولي (كلوريد الفينيلدين) وبولي أكريلونتريل.

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.



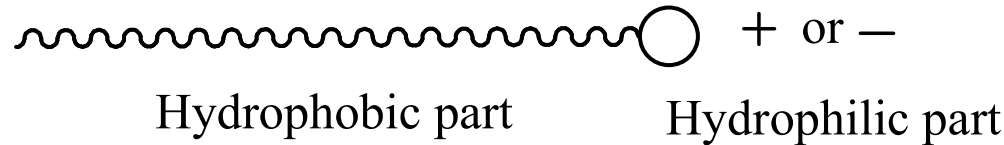
❖ مميزات بلمرة العوالق:

- قليلة التكاليف حيث تكون نسبة المونيمر الى الماء (1:1 الي 4:1).
- 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

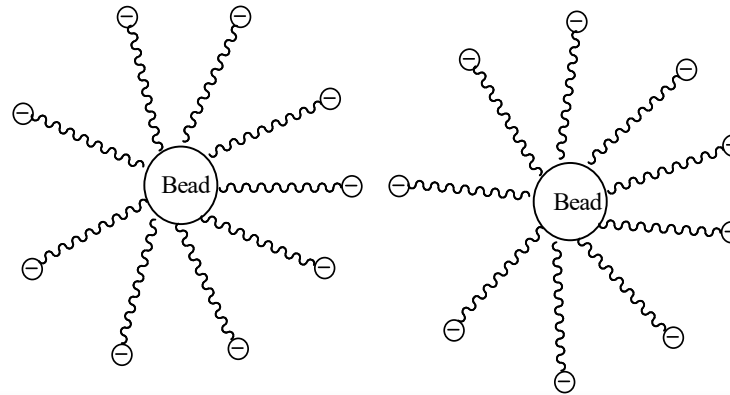
- ❖ في هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في الماء و لا يذوب في المونيمر.
- ❖ هناك أنواع مختلفة من هذه المواد المستحلبة **Emulsifying agent** قد تكون أيونية مثل :
كبريتات الألكيل (الأريل كبريتات) - (الفوسفات). وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم.
- ❖ حجم الحبيبات المتكونة اصغر 1000 مره مقارنة ببلمرة العوالمق.
- ❖ 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 الفينيلدين) وبولي أكريلونتريل.

❖ 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 .

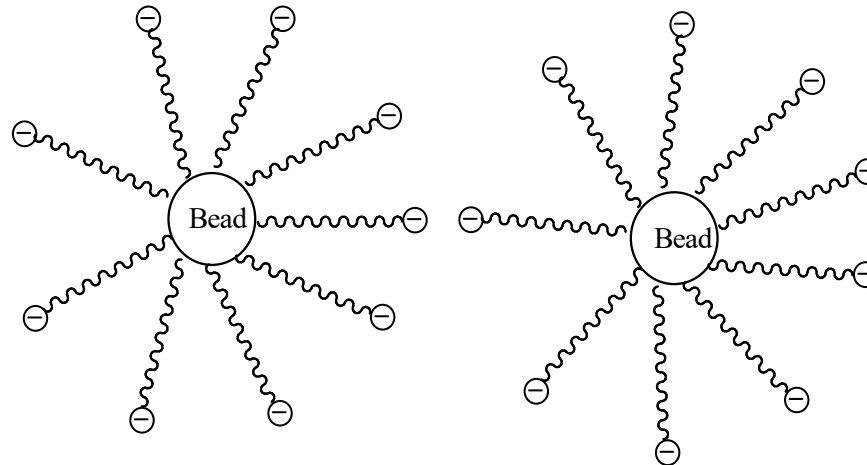


الطريقة:

يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء، مثال ذلك: بيرسلفات الأمونيوم persulphate ammonium 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 الراضة (الكارهة) للماء hydrophobic إلى الداخل.



❖ 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)
- معدل البلمرة عالي.
- لا تعتمد لزوجة اللاتكس المتكون علي الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.

تقنيات البلمرة الجذرية

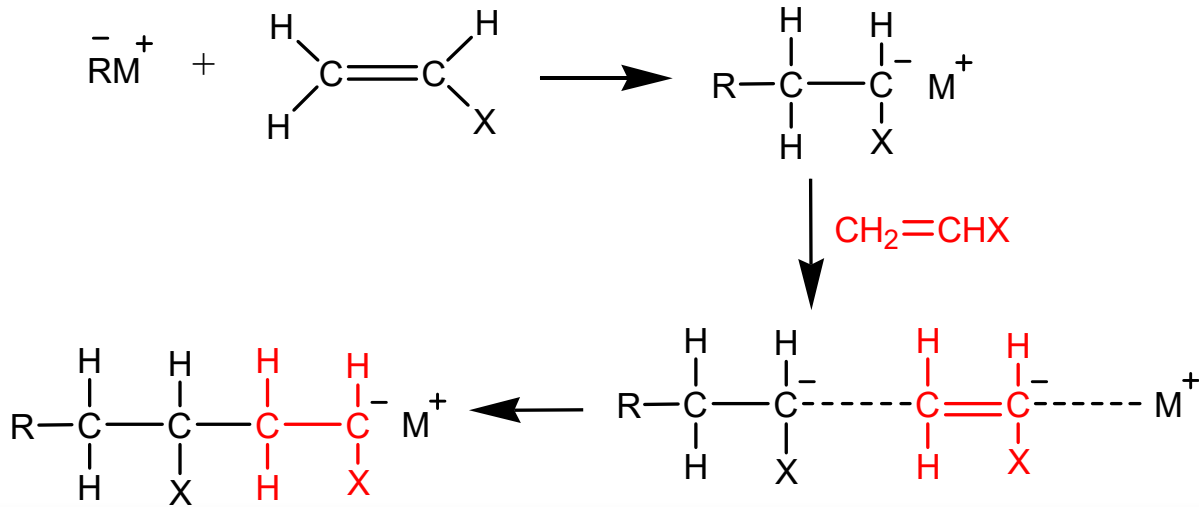
بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
1) البلمرة الجذرية

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 اضافات 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 البوليمر الناتج بالمادة المثبتة	<ul style="list-style-type: none">- انتشار الحرارة من خلال الوسط المائي- لزوجة منخفضة- البوليمر يتكون في صورة حبيبات و يمكن استخدامه مباشرة	بلمرة العوالق
<ul style="list-style-type: none">- الغسيل الكثير للتخلص من المادة المثبتة- تلوث البوليمر الناتج بالمادة المثبتة	<ul style="list-style-type: none">- انتشار الحرارة من خلال الوسط المائي- لزوجة منخفضة- البوليمر يتكون في صورة حبيبات و يمكن استخدامه مباشرة	بلمرة المستحلبات

Anionic Polymerization (2) البلمرة الانيونية

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 تبريد حرارة التفاعل .
- تستخدم القواعد القوية في بلمرة احاديات الفاينيل ذات المجموعات الساحبة للإلكترونات حيث تعمل على تثبيت الايون السالب المتكون خلال التفاعل.
- من امثلة المجموعات: مجموعة $-CN$ و مجموعة $-COOCH_3$
- عادة ما تستخدم قاعدة القوية مثل بوتيل ليثيوم العادي **n-butyl lithium** في وجود فلز



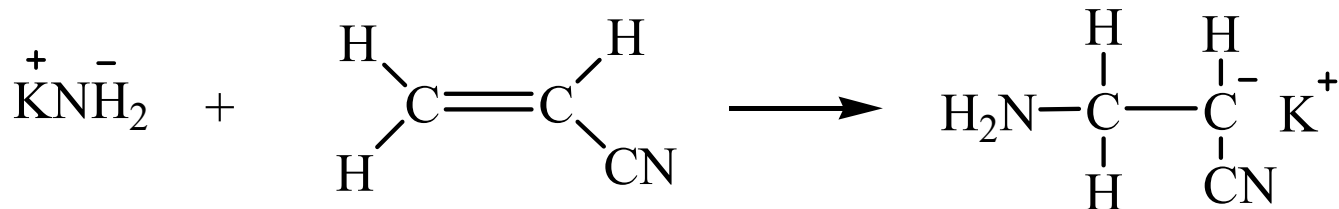
مثال: البلمرة الايونية للاكريلونيترايل في النشادر كمذيب عند -70 درجة مئوية.

(1) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

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

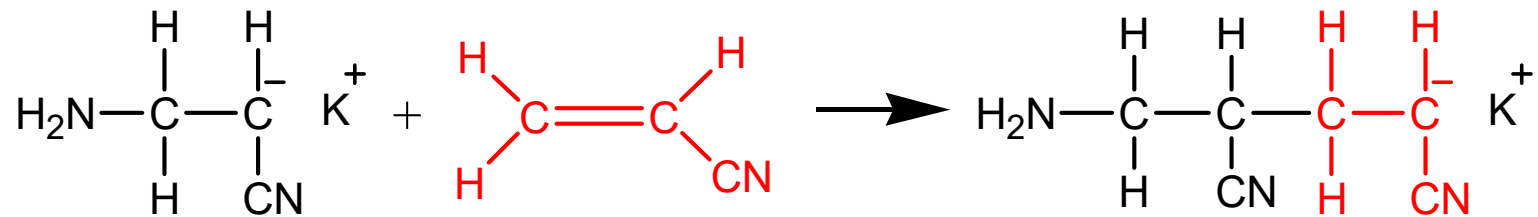
تكوين بادئ التفاعل Formation of Initiator

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

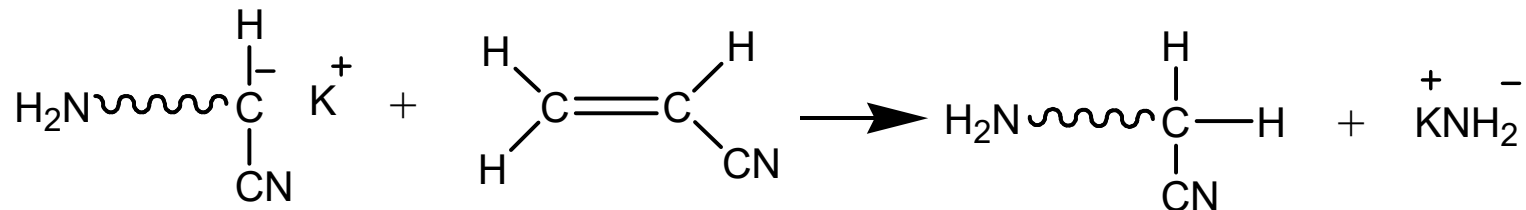


(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step

تتضم في هذه المرحلة جزيئات أحادية أخرى إلى الأيونات السالبة المتكونة



(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination Step

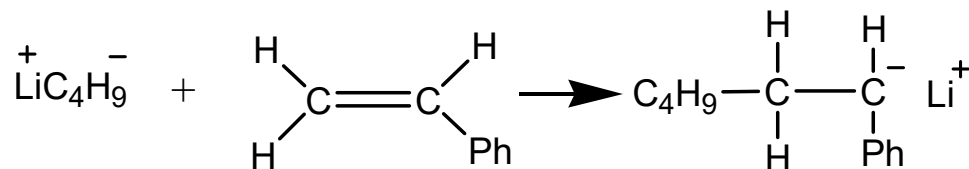


□ البوليمر الحي Living Polymer

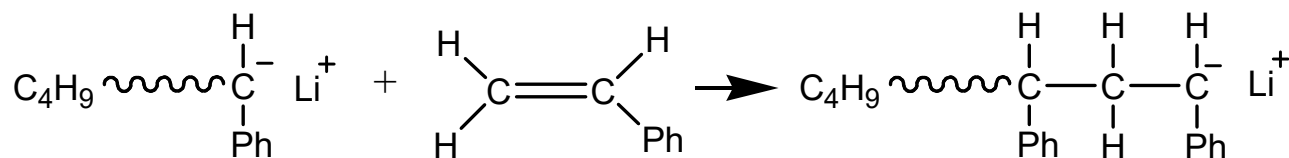
يتكون عندما تستخدم قاعدة القوية مثل بوتيل ليثيوم العادي n-butyl lithium أو ثلاثي فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl Methyl Sodium في وجود مذيب خامل مثل Tetrahydrofuran (THF) و 1,2-Dimethoxyethane و Dioxane حيث تستمر البلمرة حتى تستهلك جميع الجزيئات الحرة.

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

(1) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step



(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step



□ 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 اضيف احادي جديد مختلف عن السابق.

□ قد يُلجأ إلى إبطال مفعول ثنائي 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 ضيقة التوزيع أو (مقاربة) Narrow molecular weight distribution وذلك لأن البوليمرات الناتجة تتميز بأن سلاسلها لها أطوال متقاربة .

مثل: بولي ستيرين $PD = 1.01$ و يستخدم كمادة عيارية في جهاز نفاذية الجل GPC

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

❖ الحموض البروتينية Protonic Acid :

- مثل حمض كلوريد الهيدروجين HCl وحمض الكبريت H_2SO_4 وحمض بركلورات $HClO_4$ وثلاثي كلور حمض الخل Cl_3CCOOH في مذيب قطبي مثل ثنائي كلوريد الميثيلين CH_2Cl_2
- 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.

❖ حموض لويس (الهاليدات المعدنية) Lewis Acids

- عامل الحفز مثل BF_3 و $AlCl_3$ و $ZnCl_2$ و $SnCl_4$ و $TiBr_4$ بوجود Co-catalyst (كمية قليلة من الماء أو الأغوال أو الحموض البروتينية) وعند درجة حرارة منخفضة فيتكون معقد ضم Adduct يعمل على تقديم البروتون اللازم للشروع في البلمرة:

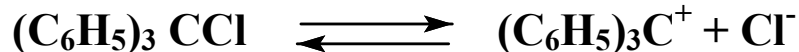


❖ أملاح الكربونيوم Carbonium Salts

ومن أمثلة هذه المستهلات أسيتيل بركلورات acteyl per chlorate و ثلاثي بيوتيل بركلورات
tert-Butyl per chlorate (*t*-BuClO₄) وثلاثي فينيل كلورالميثان Triphenyl chloro

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 فريدل كرافت) .

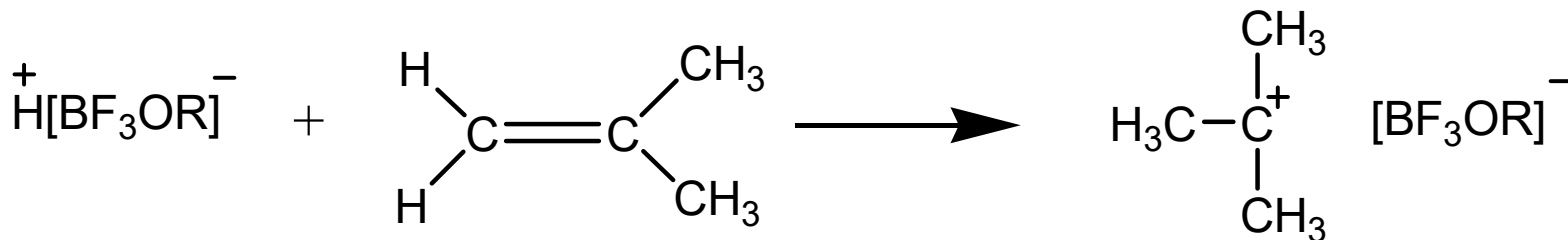
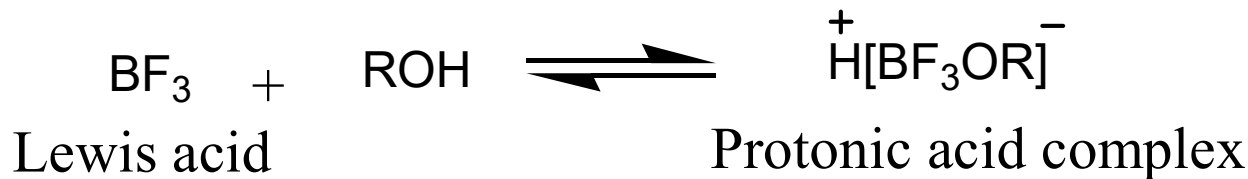


تعتبر الحموض المعدنية وعوامل فريدل كرافت أكثر العوامل المحفزة استخداماً :

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

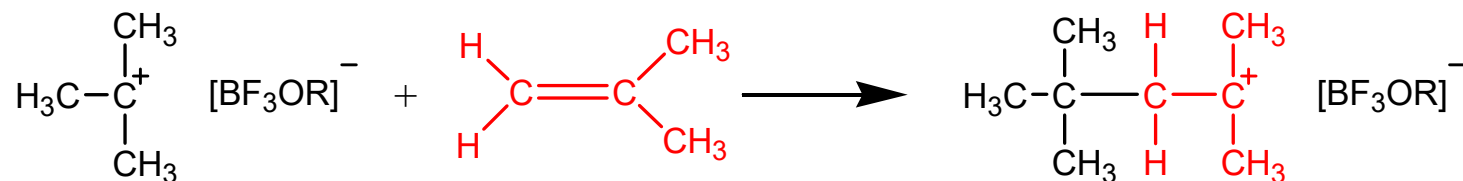
1) مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

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

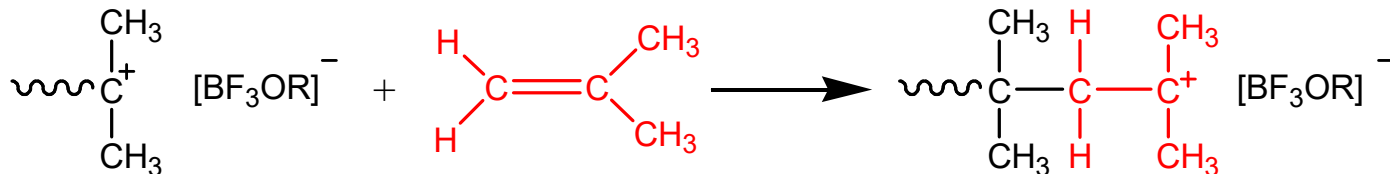


(2) مرحلة انتشار التفاعل Propagation Step

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

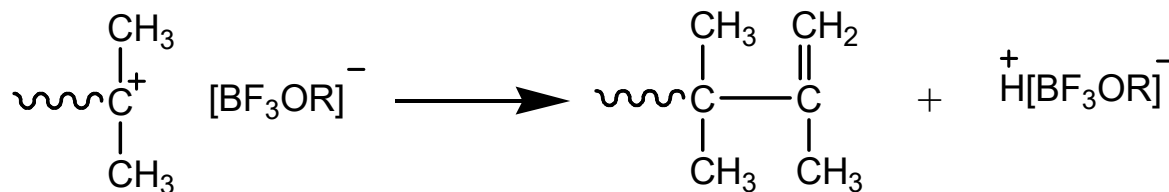


And subsequently:



(3) مرحلة انتهاء التفاعل Termination Step

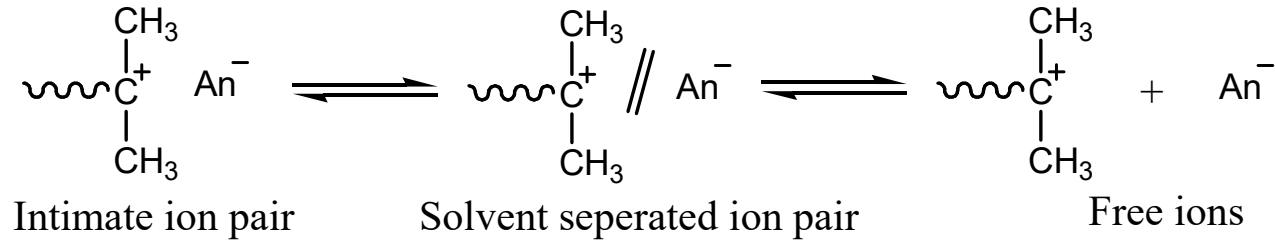
اعادة انتاج Protonic acid complex $\text{H}^+[\text{BF}_3\text{OR}]^-$ من الكاربونيوم في السلسلة.



□ البادئ النشط لا يستهلك و يمكن اعتباره كعامل حفاز.
كلما زادت قوة **Complex** زادت سرعة بدء التفاعل و قلت من سرعة نهاية التفاعل.

□ عملية الاذابة **Solvation** ممكن ان تمنع مرحلة انهاء التفاعل حيث انها

- تعزز خطوة بدء وكذلك تفكك زوج الأيون في نهاية السلسلة المتزايدة
- معدل انتشار السلسلة يزداد مع الكربونيوم الحر



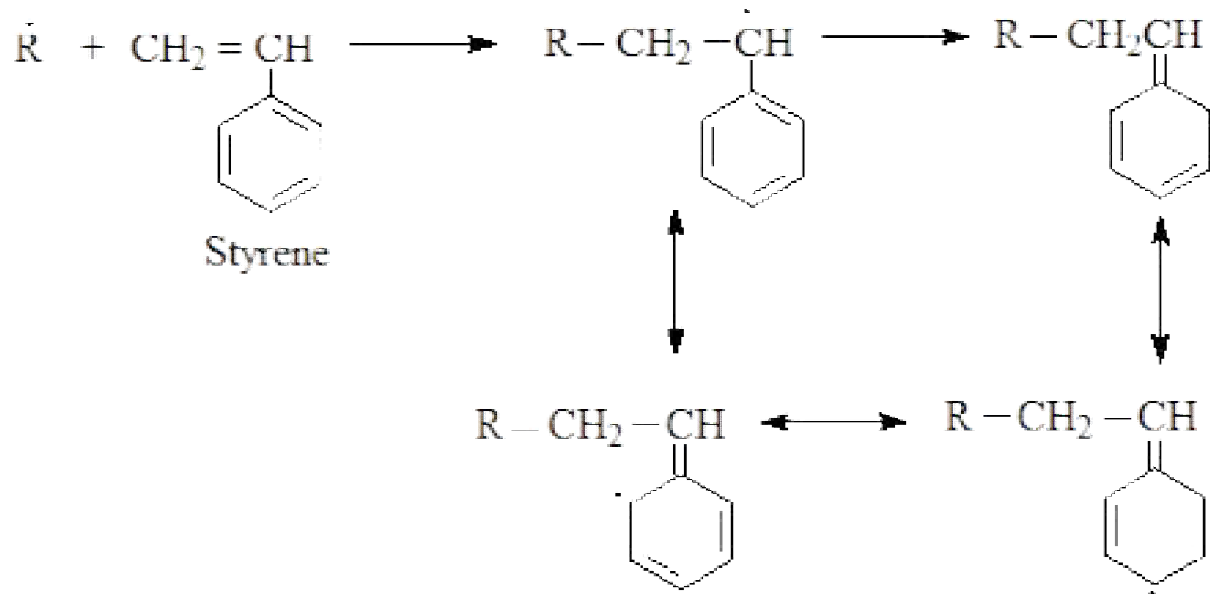
□ في المذيب القطبي

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.

بلمرة الاضافة Addition Polymerization

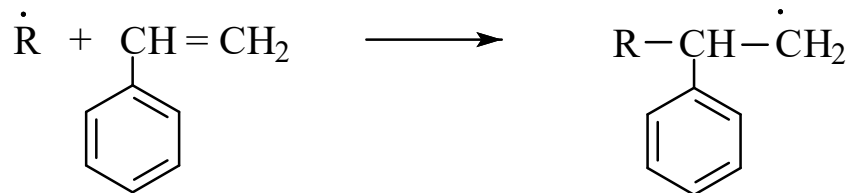
تجدر الإشارة أنه في بوليمرات الإضافة تتصل الجزيئات الأحادية ببعضها عن طريق الرأس بالذيل ويعود السبب في هذا الاختيار إلى كل من :

الإعاقة الفراغية Steric hindrance و الطنين أو الرنين Resonance

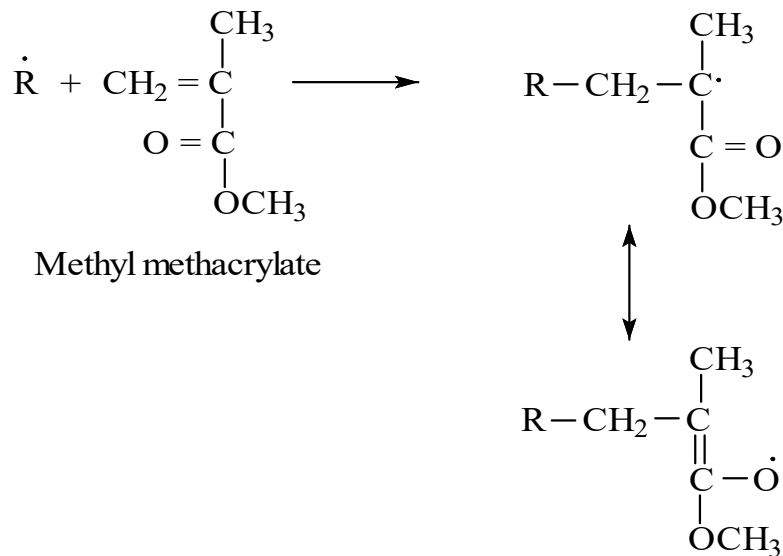


بلمرة الاضافة Addition Polymerization

في حالة الاتصال بالرأس يجعل الجذر (أو الأنيون) الناتج غير مستقر لعدم إمكانية حدوث ظاهرة الطنين.



ومن الأمثلة التوضيحية الأخرى



العوامل المؤثرة على سرعة البلمرة الايونية (الانيونية و الكاتيونية)

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

(1) 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 (اقل من 100 درجة).

(2) تأثير المذيب Solvent effect

تزداد سرعة البلمرة عندما يكون المذيب (أو وسط التفاعل) قطبياً، حيث يعمل هذا الوسط على المباعدة بين الأيونات الموجبة والأيونات السالبة وهذا يعطي تلك الأيونات (المتكونة أثناء التفاعل) حرية أكثر في التفاعل مع الأحاديات .

استخدام ثنائي كلوروميثان CH_2Cl_2 كمذيب قطبي افضل من استخدام رباعي كلوروميثان CCl_4 كمذيب غير قطبي

و استخدام رباعي هيدروفوران THF كمذيب قطبي افضل من ثنائي الأوكسان Dioxane كمذيب غير قطبي

العوامل المؤثرة على سرعة البلمرة الايونية (الانيونية و الكاتيونية)

(3) تأثير الأيون المرافق Counter ion effect

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

(4) تأثير التركيب البنائي للأحاديات Monomer Structure effect

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

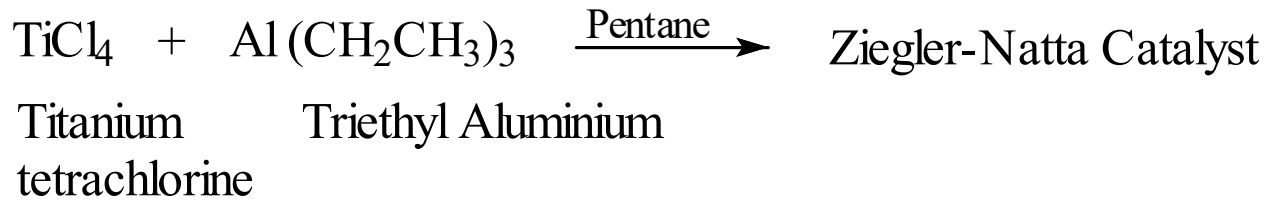
أكريلونيتريل < ميثيل ميثاكريليت < ستيرين < بوتاديين
Acrylonitrile > Methylmethacrylate > Styrene > Butadiene

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

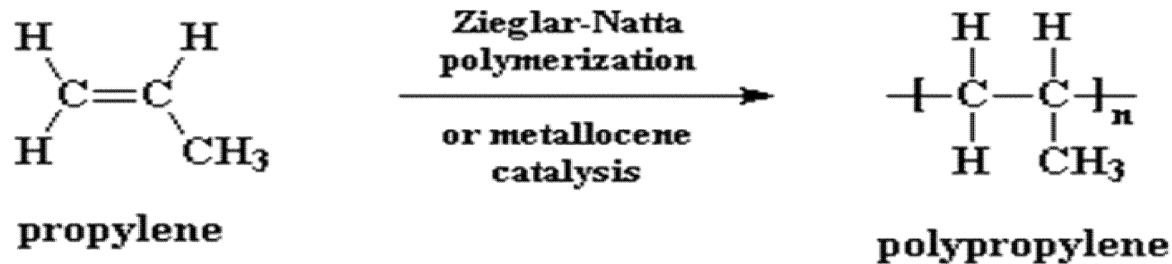
Ethyl vinyl ethers > Isobutylene > Styrene > Propylene > Ethylene
إيثيل فينيل إيثر < ايزوبوتيلين < ستيرين < بروبيلين < إيثيلين

(4) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي Coordination Polymerization

□ يتكون هذه الحافز بخلط هاليد معدني انتقالي transition metal مثل $TiCl_4$ مع ألكيل معدني $(CH_3CH_2)_3Al$ في مذيب هيدروكربوني حامل كالبنتان والحافز المتكون عبارة عن مادة ليفية عديمة الذوبان لذلك فإن العامل الحفاز في هذه الحالة يعتبر عامل حفز غير متجانس.



□ مثال:



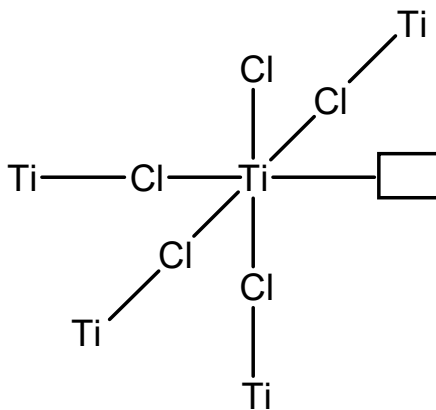
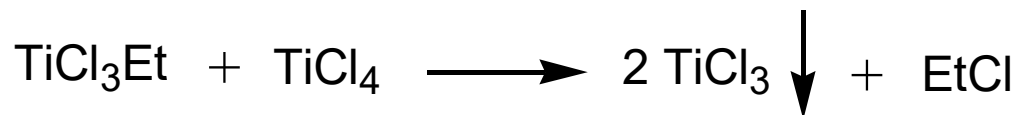
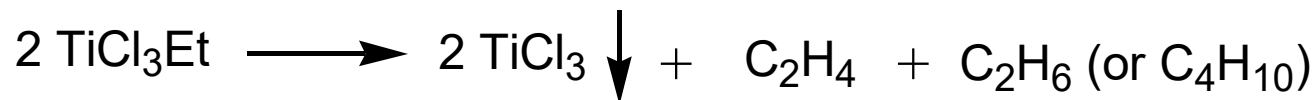
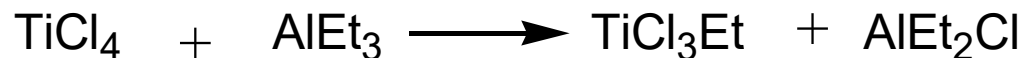
ميكانيكية التفاعل

بلمرة الاضافة

Addition Polymerization

(4) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي

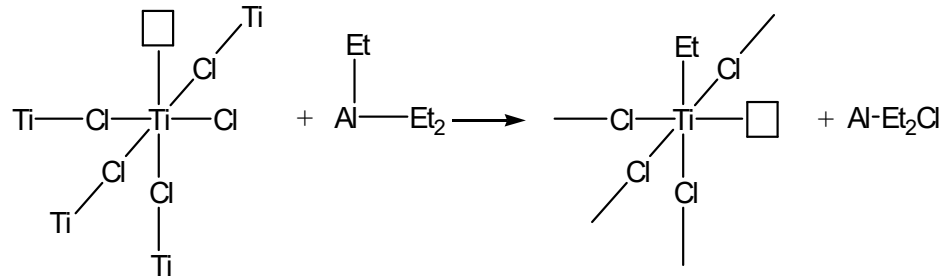
العملية الاولى: تكون بادئات التفاعل



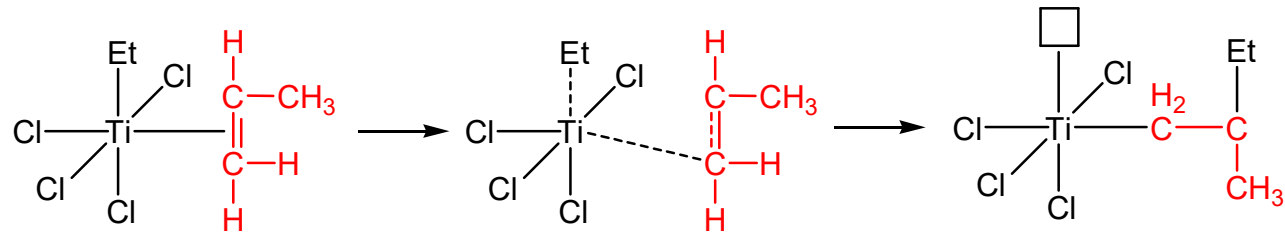
العملية الثانية: و تشمل

- نمو سلسلة البوليمر التي تبدأ بارتباط الجزيء الأحادي monomer في الموقع التناسقي الشاغر على ذرة التيتانيوم برابطة من النوع π .
- ادخال او حشر الجزيء الاحادي بين ذرة التيتانيوم و ذرة كربون مجموعة الايثيل و ينتج عنها سلسلة الكيلية ممتدة مخلقة موضعا شاغرا على ذرة التيتانيوم
- يتصل به جزيء آخر برابطة تناسقية من النوع π
- ثم يتم التفاعل بين احادي الجزيء و السلسلة الالكيلية الممتدة مخلقة موضعا شاغرا و هكذا

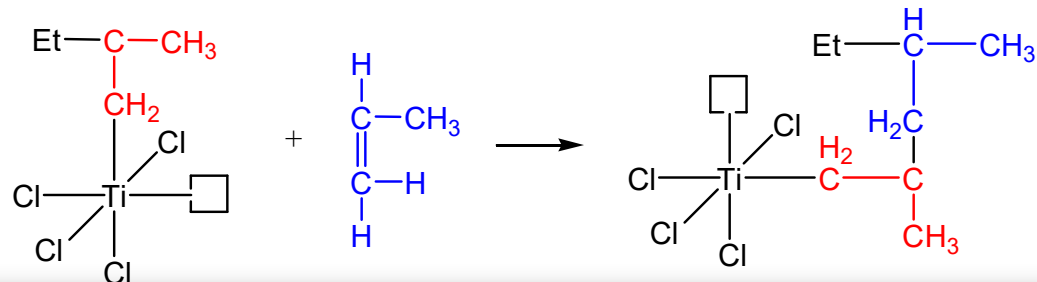
Alkylation of Ti^{3+} with a vacant orbital



Initiation Step;



Propagation Step;



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

1- هاليدات المعادن الانتقالية وتشمل كل من :

Vanadium oxy chloride	VOCl
Molybdenum pentachloride	MoCl_5
Tungsten hexachloride	WCl_6

2- الكيلات أو فينيلات المعادن وتشمل كل من :

Diethyl beryllium	$\text{Be}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
Dimethyl diethyl titanium	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3 \text{Ti}(\text{CH}_3)_2$
Phenyl lithium	

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

monomers لتكوّن روابط تناسقية Coordination bonds

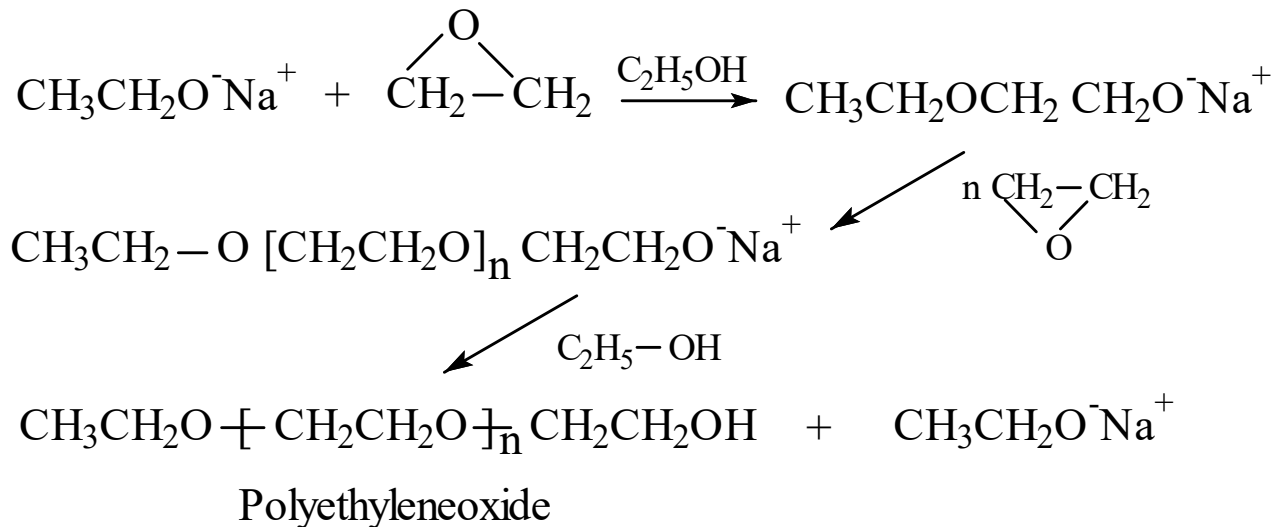
(5) البلمرة بفتح الحلقة Ring Opening Polymerization

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

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

(1) بلمرة الإيثرات الحلقية:

تتبلر الإيثرات الحلقية باستخدام مواد حافزة كاتيونية فيما عدا الإبوكسيدات 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 :

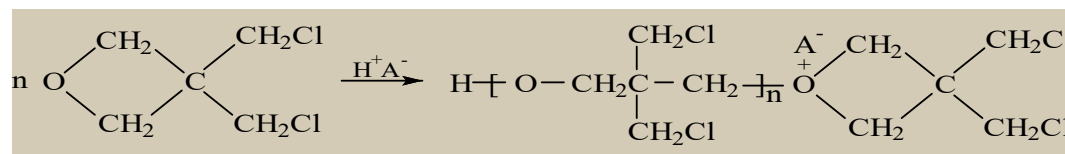


1) بلمرة الإيثرات الحلقية

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
5) البلمرة بفتح الحلقة

من الأمثلة الأخرى على بلمرة الأيثرات الحلقية بالطريقة الكاتيونية هو بلمرة المركب

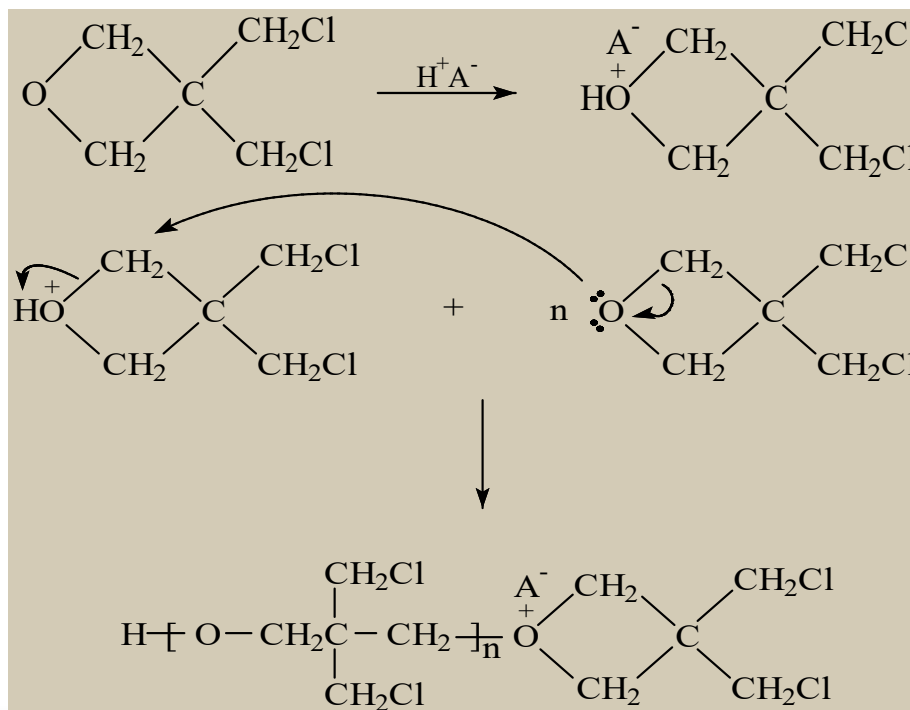
3.3-bis (chloromethylene) oxa cyclobutane



3,3 Bis (chloromethyl) Oxa cyclobutane



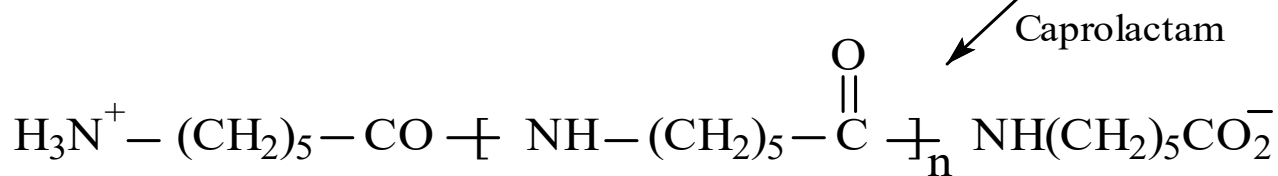
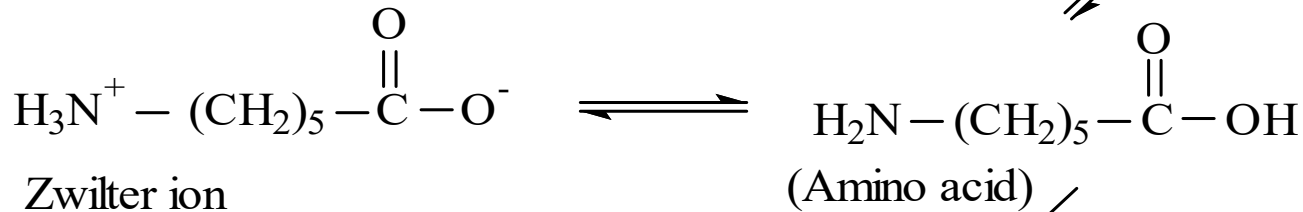
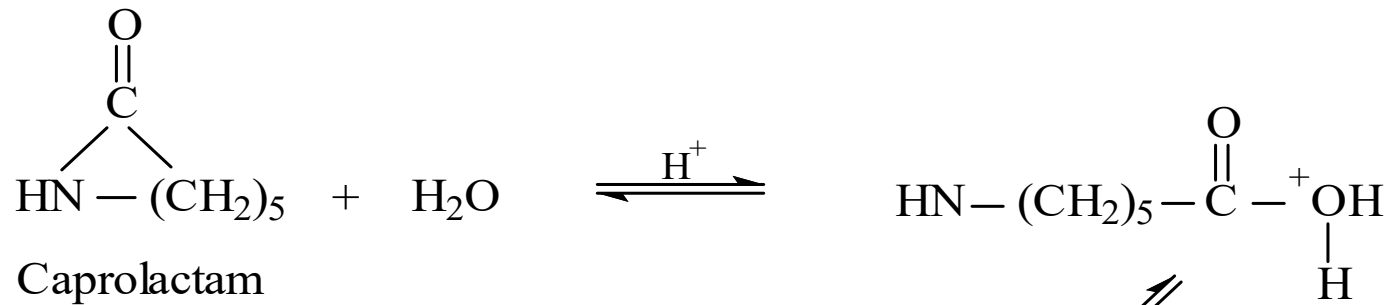
ميكانيكية التفاعل:



2) بلورة الاميدات الحلقية

بلورة الاضافة
Addition Polymerization
5) البلورة بفتح الحلقة

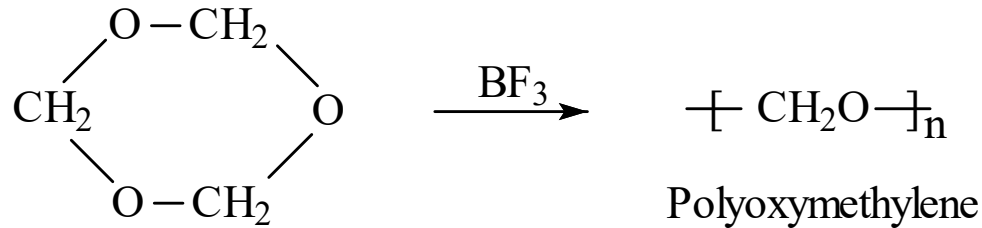
□ تتبلر الاميدات الحلقية باستخدام مواد حافزة كاتيونية و استخدام الماء (على سبيل المثال) كعامل حفز.



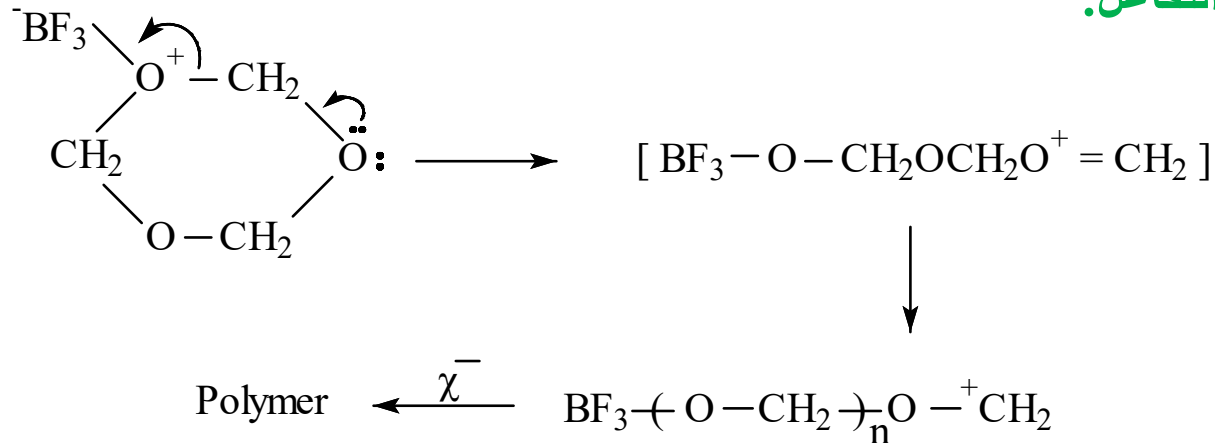
3) بلمرة الأسيثال الحلقي

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
5) البلمرة بفتح الحلقة

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



□ ميكانيكية التفاعل:



تحويل البوليمرات

Modification of Polymerization

- **التحويل:** تتحول البوليمرات الطبيعية و الصناعية الى بوليمرات اخرى اذا ما خضعت الى تفاعلات كيميائية
- من الامثلة:

• **حلمهة (خلات الفايثيل 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 وأيثرة السيلولوز Esterification and Etherification of Cellulose**

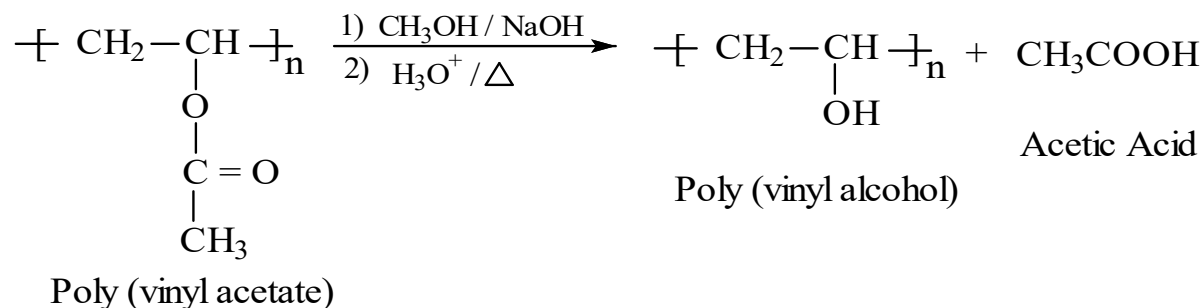
• **تفاعلات التقاطع (التشابك) للبولي أسترات غير المشبعة Crosslinking of**

unsaturated polyesters

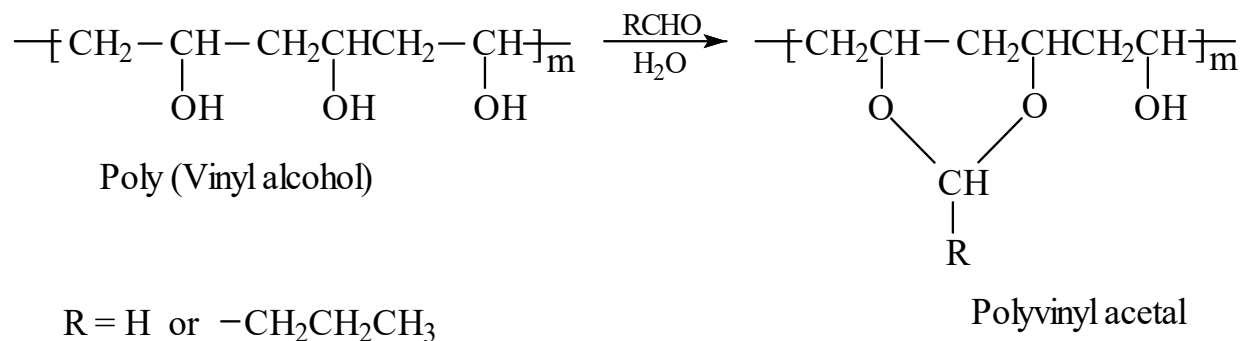
حلمة عديد (خلات الفايثيل)

بلمرة الاضافة
Addition Polymerization
تحويل البوليمرات

□ يتكون عديد (فايثيل الكحول) Poly(vinyl alcohol) الذي لا يمكن تحضيره عن طريق البلمرة المباشرة للأحاديات وفقا لما يلي :-



□ ويتكون عديد (فايثيل أسيتال) Poly(vinyl acetal) عند تفاعل عديد (فايثيل الكحول) مع الالدهيدات في وسط مائي و بوجود حمض كعامل حافظ كما يلي :-



مقارنة بين بلمرة التكاثف وبلمرة الإضافة

Differences between

Step-growth polymerization & Chain-growth polymerization

أ) البلمرة بالتكثيف (أوالبلمرة الخطوية Step-growth polymerization)

1- يزداد حجم جزئ البوليمر ببطء حيث تترايط السلاسل الأقصر لتكون سلاسل أطول كما يلي :



وهكذا حتى يتم الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي كبير .

2- يتطلب التفاعل زمن أطول قد يستغرق عدة ساعات.

3- يزداد الوزن الجزيئي بزيادة درجة التحول .

ب) البلمرة بالإضافة (البلمرة بنموالسلسلة Chain-growth polymerization)

1- يتم الحصول على وزن جزيئي عال مرتفع خلال بضع ثوان

2- يحتوي وسط التفاعل على الأحاديات monomers وجزئيات البوليمر ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة .

3- زيادة زمن التفاعل يؤدي إلى زيادة عدد جزئيات البوليمر الناتجة بينما لا يتأثر الوزن الجزيئي للبوليمر

الناتج بدرجة كبيرة .

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 ضروري	لا يوجد ضروري	نواتج ثانوية بادئ التفاعل
نفس الميكانيكية و الآلية في جميع الاماكن	تقنية أو آلية مختلفة تعمل في مراحل مختلفة من ردة الفعل (التفاعل) (البداية ، التكاثر، الانتهاء)	ميكانيكية التفاعل
- ينمو الاحادي بشكل بطئ و تدريجي من خلال تكاثف الاحادي المحتوي علي مجموعتين وظيفتين علي 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 باضافة احادي في نهاية السلسلة الواحدة	نمو السلسلة
- متوسط الوزن الجزيئي يزيد ببطء في انخفاض التحويل و بدرجة عالية من ردة الفعل للحصول على طول سلسلة طويلة - النهايات تبقى نشطة	- من اساس السلسلة و تزيد سريريا في وقت مبكر - السلاسل غير نشطة بعد انتهاء التفاعل	انهاء التفاعل
الوزن الجزيئي يكون منخفض نسبيا	الوزن الجزيئي عالي في معظم الاحوال	الوزن الجزيئي

الفصل الثالث

البلمرّة المشتركة (التآزرية)

البلمرة المشتركة (التآزيرية) Copolymerization

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

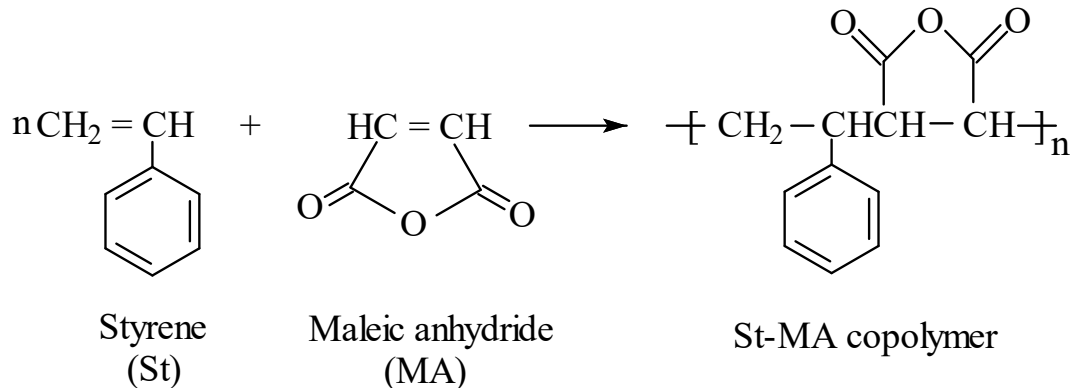
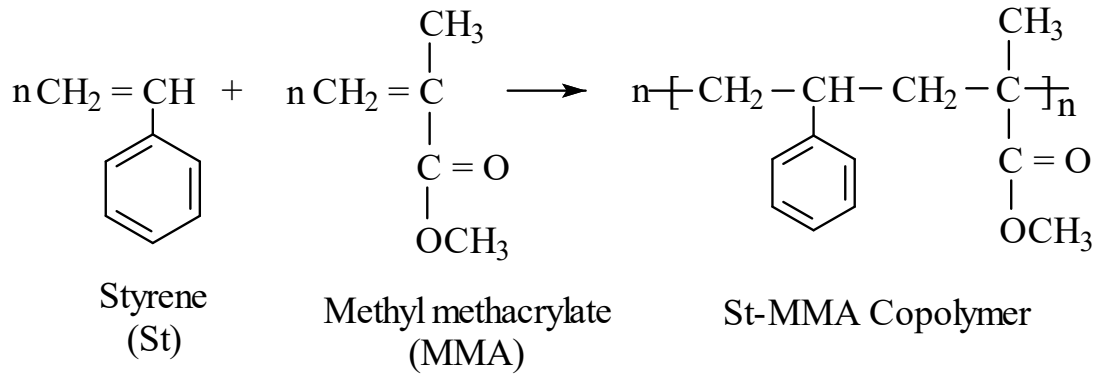
□ أمثلة:

- **بولي ستيرين** هو بوليمر هش Brittle لا يتحمل الصدمات الا قليلا و مقاومته لفعل المذيبات ضعيفه للغاية، الامر الذي حد من استخداماته صناعيا.
- يمكن التغلب على هذه الخصائص عن طريق البلمره المشتركه مع بيوتادايين 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 بلمرة الايثيلين مع اضافة نسبة معينة من البروبين او 1-بيوتين او 1-هكسين.

1) بوليمر مشترك على التناوب Alternating copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

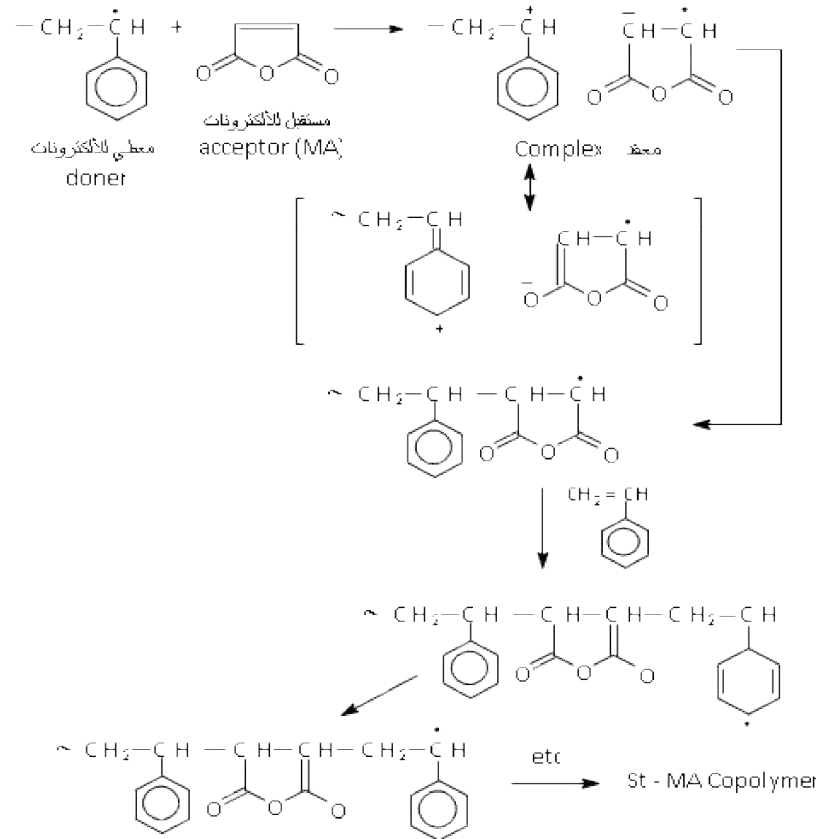
□ تترتب الوحدات البنائية المختلفة في سلسلة البوليمر بشكل متعاقب و عدد البوليمرات بهذا الشكل قليل و صعبة التحضير.



(1) بوليمر مشترك على التناوب Alternating copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

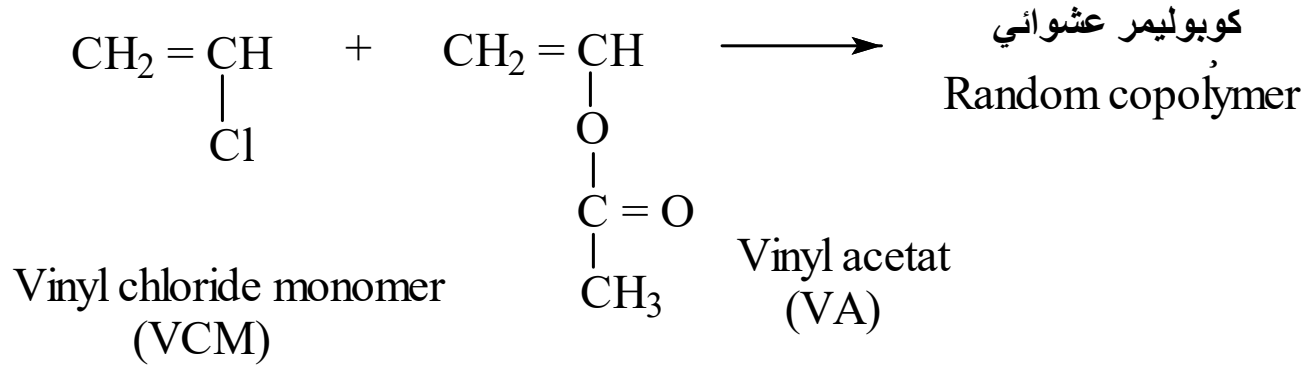
ويعود السبب في تكون البوليمر المشترك إلى حدوث انتقال الكترون بين الاحاديات المانحة والاحاديات المستقبلية للإلكترونات أي بين الستيرين وبلاماء حمض الماليك (يتكون معقد مانح وجاذب للإلكترونات و حيث يتناوب الستيرين وبلاء ماء الحمض منح أو استقبال الإلكترون وينتج في النهاية سلسلة بوليمرية كما يتضح مما يلي :



(2) 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.



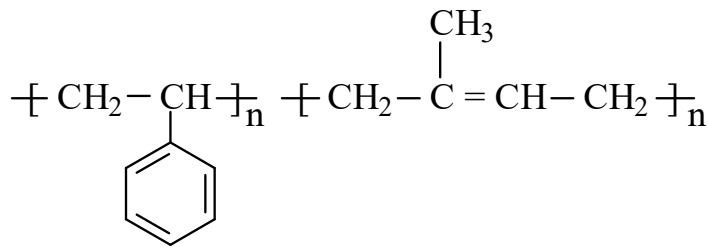
(3) بوليمر مشترك كتلي (قالبى) Block copolymer

البلمرة المشتركة Copolymerization
تصنيف البوليمرات المشتركة

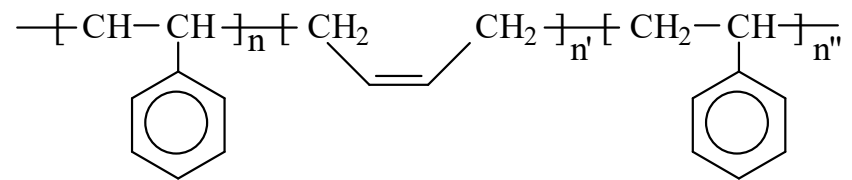
□ تكون الوحدات البنائية المختلفة في هذا النوع على طول سلسلة البوليمر في شكل كتل من البوليمر المتجانس متلة بكتل اخرى من نوع آخر من البوليمر المتجانس.

□ البلمرة الانيونية هي الطريقة الاكثر شيوعا 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.



بوليمر الستيرين مع الايزوبرين



مطاط SBS ستيرين - بيوتادايين - ستيرين

4) بوليمر مشترك مطعم Graft copolymer

□ تتكون هذه البوليمرات من سلاسل متفرعة تتألف السلاسل الرئيسه فيها من نوع واحد من الوحدات البنائية و يتفرع عنها سلاسل من وحدات بنائية اخرى مختلفة عن الاصل.

□ طريقة التحضير:

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

❖ و يتم انشاء المراكز الفعالة في السلسلة الاساس باحدى الطرق التالية:

Transfer grafting

(1) التطعيم بواسطة الانتقال

Irradiation grafting

(2) التطعيم بواسطة التشعيع

Chemical grafting

(3) التطعيم كيميائياً

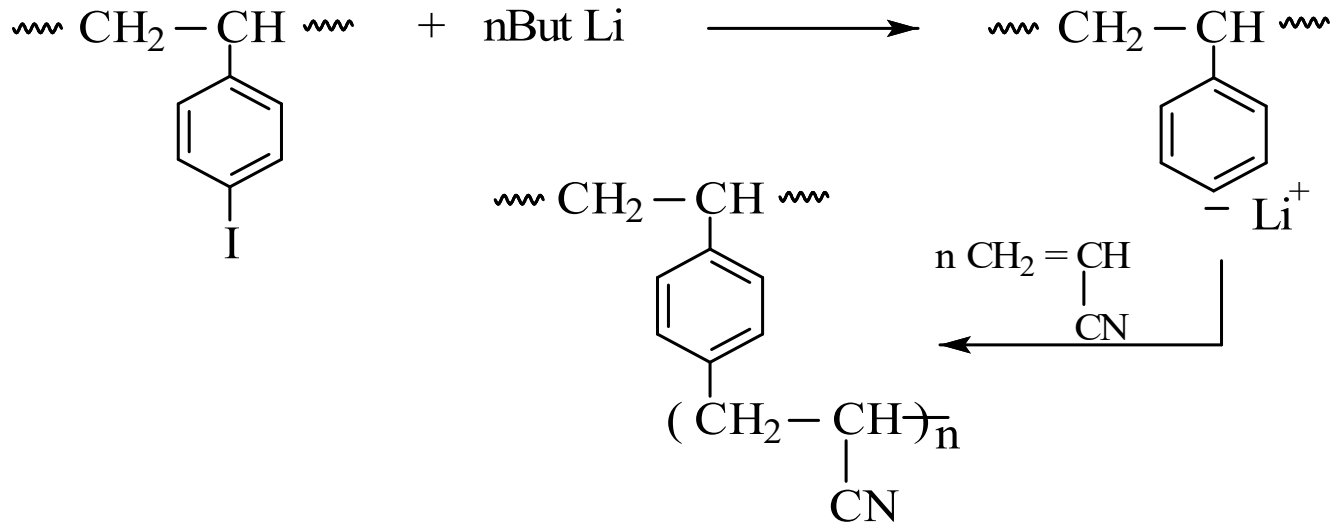
□ تبرز اهمية هذه البوليمرات في مجال الالياف الصناعية و الدهانات.

(4) بوليمر مشترك مطعم Graft copolymer

البلمرة المشتركة
تصنيف البوليمرات المشتركة

Chemical grafting

بلمرة التطعيم بالطرق الكيميائية



(Polystyrene -p- acrylonitrile)
copolymer

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 الـ M_1 and M_2 الـ



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

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization Equation

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

❖ في حالة الاحتمال الاول:

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

❖ في حالة الاحتمال الثاني:

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

❖ في حالة الاحتمال الثالث:

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

❖ في حالة الاحتمال الرابع:

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

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization Equation

□ في حالة التوازن At Steady state

تكون السلاسل التي تنتهي بالجذر M_1 = السلاسل التي تنتهي بالجذر M_2
 سرعة التفاعل في الاحتمال الثاني (2) = سرعة التفاعل في الاحتمال الثالث (3)

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

□ ويمكن التعبير عن سرعة اختفاء الجزئيات الاحادية Rate of monomer disappearance

و التي تمثل ايضا سرعة دخول احاديات الجزئ 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

□ إذا ما قسمت احدى المعادلتين هاتين على الاخرى (مع مراعاة حالة التوازن) ثم عوضت قيم التوازن بالرمز r التي تمثل "نسب فعالية الجزيئات الاحادية" **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 اضافته لجزئ احادي من النوع نفسه الى ثابت سرعة تفاعل جذر من الاحادي الاول عند اضافته لجزئ 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 الفعال ينشط باضافة وحدة بنائية من نفس النوع

نسب فعالية الاحاديات Monomer Reactivity Ratios

❖ اعتمادا على حاصل ضرب 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 اضافة 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 \approx نسب الاحاديات في مزيج البلمرة

□ ترتيب الوحدات بشكل عشوائي

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

Monomer Reactivity Ratios

❖ البوليمرات المشتركة المتناوبة Alternating Copolymers

$$r_1 \& r_2 < 1 \quad \square$$

□ 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

$$(r_2 = 0.21) \text{ Methyl styrene}$$

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

□ عندما تكون قيمة $r_1 \gg 1$ and $r_2 \ll 1$

يميل المركز الذي تكون احاديته اكثر فعالية الى ضم الاحاديات من نوعه 4)

Monomer Reactivity Ratios

❖ البوليمرات المشتركة الكتلية Block Copolymers

- عندما تكون قيمة r_1 and $r_2 > 1$ (اي $r_1 r_2 > 1$)
- المراكز الفعالة تميل الى ضم 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 $r_1 \gg 1$ و $r_2 \ll 1$ فان البوليمر الناتج يكون غنيا بالوحدات البنائية M_1
- مثل:

- بلمرة الاكريلونيترايل Acrylonitrile ($r_1 = 44$) مع خلات الفاينيل ($r_2 = 0.06$)

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

Monomer Reactivity Ratios

❖ البوليمرات المشتركة الكتلية Block Copolymers

- عندما تكون قيمة r_1 and $r_2 > 1$ (اي $r_1 r_2 > 1$)
- المراكز الفعالة تميل الى ضم 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 $r_1 \gg 1$ و $r_2 \ll 1$ فان البوليمر الناتج يكون غنيا بالوحدات البنائية M_1
- مثل:

- بلمرة الاكريلونيترايل Acrylonitrile ($r_1 = 44$) مع خلات الفاينيل ($r_2 = 0.06$)

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

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

Factors Affecting Free-Radical Copolymerization

البلمرة المشتركة
Copolymerization

(1) تأثير ظروف التفاعل Effect of Reaction Condition

❖ لا تتوقف على

- مرحلة بدء التفاعل (مهما كان طبيعة بادئات التفاعل)

- مرحلة انهاء 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

$$r_1 r_2 = 0.16$$

$$r_1 r_2 = 0.54$$

$$r_1 r_2 = 0.91$$

at 1 atm

at 100 atm

at 1000 atm

(2) تأثير الطين (الرنين) Resonance

• تزداد فعالية الاحاديات تجاه الجذر الحر بزيادة ثبات التراكيب الطينية 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

(3) تأثير الاعاقة الفراغية

- 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	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	8.7
ترانس-1,2-ثنائي كلوريد الايثيلين	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	3.9
رباعي كلوريد الايثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.7

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

Factors Affecting Free-Radical Copolymerization

البلمرة المشتركة
Copolymerization

(4) تأثير القطبية

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

مثال: بلمرة الاكريلونيترايل مع البيوتادايين حيث $r_1 r_2 = 0$

- عند تقارب قطبية الاحاديات يتكون بوليمر مشترك مثالي.

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