المحاضرة السابعة

البلمرة (polymerization)

تصنيف البوليمرات وفقاً للتفاعل الكيميائي المؤدي الى تكوينها

١- التصنيف القديم)

أ- بلمرة الاضافة Addition Polymerization

ب-بلمرة التكثيفية Condensation Polymerization

٢- التصنيف الجديد

أ- بلمرة النمو المتسلسلة chain growth Polymerization

ب-بلمرة النمو الخطوي Step growth Polymerization

التصنيف القديم يعتمد على الميكانيكية التي ينتج بها التفاعل وعلى طبيعة الجزيئات البوليميرية بينما التصنيف الحديث يأخذ بعين الاعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمير الناتج وخصوصا الوزن الجزيئي وان طبيعة البوليمير تعتمد على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التي تتم بها عملية بناء السلسلة البوليميرية.

مقارنة بين بين بلمرة الاضافة والبلمرة التكثيفية

١- البوليمرات في بلمرة الاضافة تحضر من مونمرات تحتوي على اواصر مزدوجة او من مونوميرات حلقية اما البلمرة التكثيفية فتحضر البوليمرات عاده من مونوميرات تحتوي مجموعتين فعاليتين على الاقل.

٢- البوليمرات في بلمرة الاضافة لا تتكون نواتج عرضية ولا تفاعلات غير عكسية ولا تحتوي على مجاميع رابطة بين الوحدات اما البلمرة التكثيفية فتكون نواتج عرضية مثل الماء و HClوتكون تفاعلات عكسية وتحتوي على مجاميع رابطة مثل الرابطة الاستريه والامايدية.

٣- تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية في بلمرة الاضافة بينما في بلمرة التكثيفية يحصل بين اي جزيئي في مزيج التفاعل.

٤- يقل تركيز المونومير تدريجياً كلما استمر التفاعل المتسلسل في بلمرة الاضافة بينما يختفي المونومير من مزيج التفاعل من المراحل الاولى للتفاعلات التكثيفية.

٥- يتكون البوليمير ذو الوزن الجزيئي العالي من المراحل الاولى العالي من المراحل الاولى من بلمرة الاضافة في وقت قصير بينما يزداد الوزن الجزيئي بأزدياد زمن التفاعل ولا يتكون الوزن الجزيئي العالي الا في المراحل الاخيرة من بلمرة التكثيف.

البلمـرة ذات النمــو المتـسلسـلة (بلمـرة الاضـافــة)

تمتاز بثلاث خطوات

خطوة البدء Initiation step

خطوة النمو Propagation step

خطوة الانتهاء Termination step

❖تكون هذه الخطوات مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية وتكون سرعة خطوة التكاثر اكبر من سرعة الخطوات الاخرى

١- **خطوة البدء Initiation step** :تمتاز بتفكك البادئ ليعطي مركب نشطا غير مستقر($I^{\bullet}\ I^{\Theta}$ I^{+}) القابل للنمو ومهاجمة الآصرة المزدوجة ليعطي المركز الفعال active center الذي يكون نشيطا لذلك كل نوع من انواع بلمرة الاضافة بادئات خاصة بها بحيث ينمو المركز الفعال بسرعة عالية تؤدي الى تكوين سلسلة بوليميرية طويلة عالية الوزن الجزيئي قد تكون هذه المراكز الفعالة

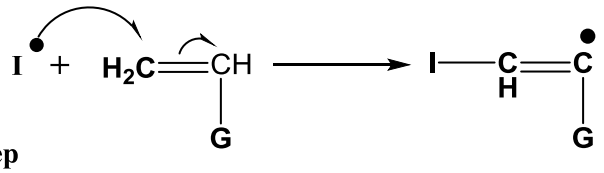
٢-. خطوة النمو**Propagation step** : تتضمن هذه الخطوة مهاجمة المركز الفعال النامي لجزيئات المونومير وتكون **سلسلة بوليميرية نامية.**

٣-. **خطوة الانتهاء Termination step** :تتضمن هذه الخطوة اختفاء المراكز الفعالة وانتهائها وهي تحتوي العديد من التفاعلات وهي واسعة وكبيرة وكل نوع من البلمرة يحتوي على تفاعلات خاصه به فمثلا الجذور الحرة تنتهي بتفاعلات الازدواج.

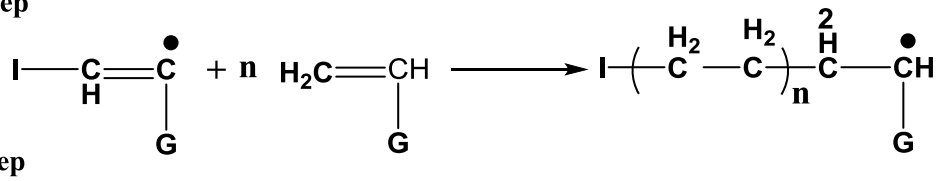
وتتم بلمرة الأضافة بثلاث طرق وهي :-

١- جذور حرة free radicals ($I^{\bullet}$)

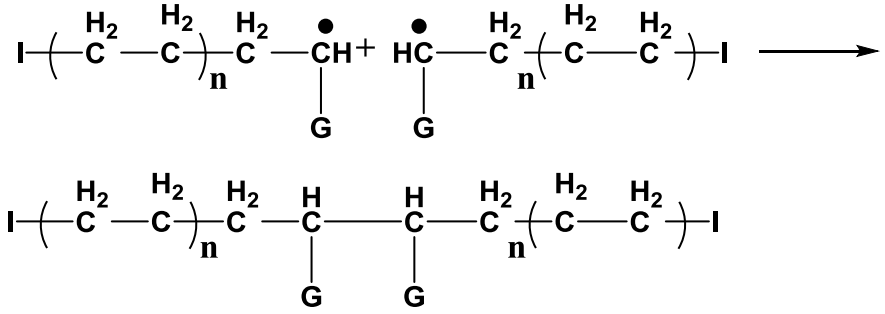
initiation step



propagation step



termination step

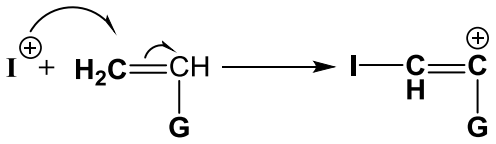


٢- ايونات ions

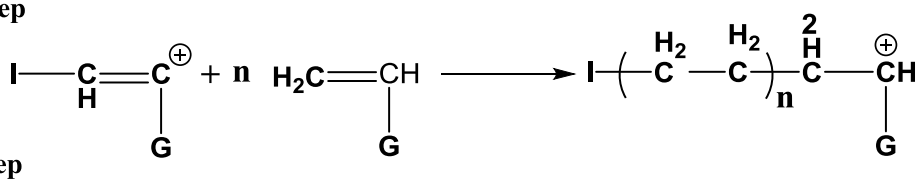
أ- ايون موجب Cations (I^{-})

احد اهم بادئات البلمرة الكتيونية هو $(BF_3OH)^{-}\ H^{+}$

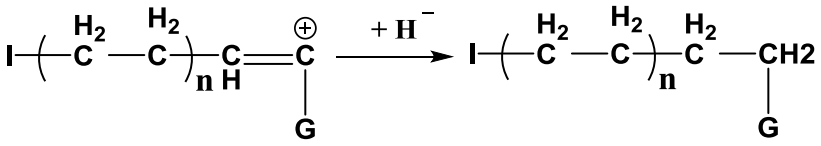
initiation step



propagation step



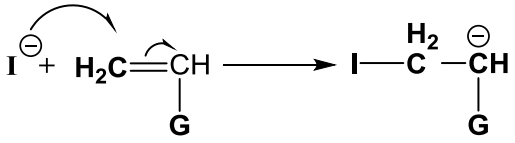
termination step



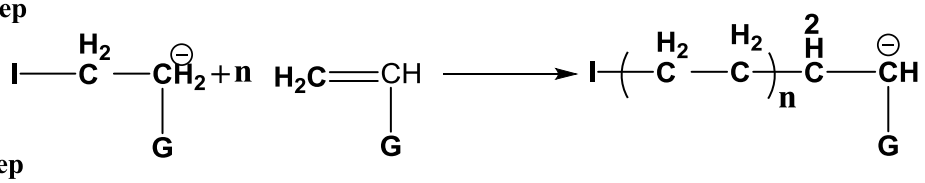
ب-الايون السالب Anion (I^+)

احد اهم بادئات البلمرة الانيونية الالكيلات الفلزية $(R-Li)^+ H^-$

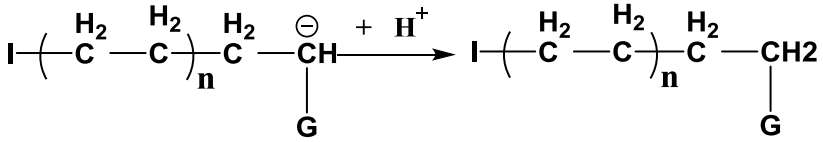
initiation step



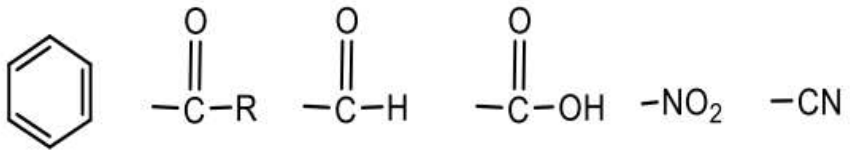
propagation step



termination step



نوع بلمرة الاضافة تعتمد بالدرجة الاساسية سواء كانت جذور حرة او ايونية (كتيونية او انيونية) على نوع المجموعة المعوضة (G) على المونومير مثلا اذا كانت المجاميع المعوضة(**G**) من النوع الذي تسحب الالكترونات فأنها تؤدي الى تقليل الكثافة الالكترونية على الكاربون المتصل بالاصرة المزدوجة وفي هذه الحالة تفضل البلمرة الانايونية. **G =**



بينما اذا كانت المجاميع المعوضة(**G**) من النوع واهبة للإلكترونات فأنها تؤدي الى زيادة الكثافة الالكترونية على الاصرة المزدوجة وفي هذه الحالة تفضل البلمرة الكاتأيونية

معظم المونوميرات غير المعاقة فراغيا يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة

H Cl F Br

تعتمد طبيعة المراكز الفعالة على نوع البادئ المستخدم وطبيعة المونومير لذلك تقسم بلمرة الاضافة الى :

1-البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة

2-البلمرة ذات النمو المتسلسل الايونية (الكاتايونية ، الانايونية)