

البلمرة المتسلسلة

Chain Polymerization

(٣، ١) مقدمة

Introduction

يمثل هذا النوع النسبة الكبيرة من البوليمرات المحضرة صناعيا والتي تنتج بأطنان كبيرة مثل البولي إيثين، البولي أستيرين، البولي فينيل كلوريد (PVC) والأكريلات. وتشمل ميكانيكية التفاعل لكل هذه المواد فتح الرابطة الثنائية في الألكين لتصبح كل ذرات الكربون في السلسلة الرئيسية مرتبطة بروابط سيجما الأحادية. (إذا تم استخدام داين، سوف تبقى رابطة ثنائية في البوليمر، كما سيتم توضيحه فيما بعد). ومع هذا فإن الصيغة التجريبية للبوليمر الناتج (الشكل رقم ١.١١) هي ببساطة مجموع أعداد الأحاديات الأساسية، وتسمى هذه البوليمرات غالبا بوليمرات الإضافة *addition polymers* وبصفة خاصة في الكتب القديمة. ويوجد بعض اللبس مع تفاعلات النمو الخطوي مثل تكوين البولي يوريثان والذي لا ينتج عنه فقد جزيء صغير (انظر الفصل الرابع).



دايول ثنائي أيزوسيانات بولي يوريثان

وتختلف ميكانيكيات التفاعلات التي تؤثر على بناء الكتلة المولية للبوليمر (RMM) والعوامل الأخرى لبوليمرات الألكين والبولي يورثينات. وتشمل أنظمة الألكين ميكانيكيات تفاعلات السلسلة، ويفضل أن يسمى هذا النوع من المواد ببوليمرات السلسلة chain polymers.

وبصفة عامة يمكن تحضير بوليمرات السلسلة بإحدى الطرق الثلاثة التالية:

١- بلمرة الشق الحر *free-radical polymerization*، ويتم فيها كسر الرابطة الثنائية للألكين تجانسياً (إلكترون في كل اتجاه). ولكي يتم ذلك نحتاج إلى بادئات تحتوي على إلكترون منفرد.

٢- البلمرة الكاتيونية *cationic polymerization*، ويتم فيها استخدام أنواع من المواد التي تفتقر للإلكترونات لنزع إلكترون من الرابطة الثنائية الغنية بالإلكترونات؛ أي أن كسر الرابطة الثنائية يكون غير متجانس ويعطي مجموعة طرفية موجبة الشحنة.

٣- البلمرة الأنيونية *anionic polymerization*، ويتم فيها استخدام أنواع من المواد الأغنى بالإلكترونات من الرابطة الثنائية باي (π) لزيادة الكثافة الإلكترونية للرابطة الثنائية؛ أي أن كسر الرابطة الثنائية يكون غير متجانس ويعطي مجموعة طرفية سالبة الشحنة.

ويوضح الجدول رقم (٣.١) الاتجاه العام لقابلية البلمرة لعدد من أحاديات الألكين. (حفازات التناسق المعقدة [أنظمة زيغلر-ناتا Ziegler Natta's systems] وهي عبارة عن أنظمة أنيونية لها نشاط سطحي أنيوني وغير موجودة في هذا الجدول).

الجدول رقم (١، ٣). قابلية الأحاديات لنوع البدء لبلمرة التسلسلة.

الأحادي	التركيب	طريقة البدء	
		كاتيونية	شقوق حررة
أيزوبيوتين	$H_2C=C(CH_3)_2$	√	×
إثيرات الفينيل	$H_2C=CHOR$	√	×
إيثين	$H_2C=CH_2$	√	√
فينيل إستر	$H_2C=CHOCOR$	×	√
فينيل هاليد	$H_2C=CHX$	×	√
أكريلك إستر	$H_2C=CHCOOR$	×	√
أكريونيترايل	$H_2C=CHCN$	×	√
هاليدات الفينيليدين	$H_2C=CX_2$	×	√
ستيرين	$H_2C=CHC_6H_5$	√	√

R تمثل مجموعة الألكيل وتمثل X الهالوجين.

وبصفة عامة فإن بلمرة التسلسلة لها الخواص العامة الآتية:

- ١- خطوة البدء (البداية) ويتم فيها إنتاج أنواع نشطة تهاجم أول جزيء أحادي.
 - ٢- خطوة الاستمرار (التتابع) ويتم فيها إضافة عدد كبير آخر من الأحاديات بالتتابع ليعطي سلسلة من البوليمر طويلة وما زالت تحتوي على مجموعة طرفية نشطة.
 - ٣- خطوة الإنهاء (النهاية) ويتم فيها تثبيط المجموعة الطرفية النشطة (يجب أن يحدث هذا وإلا سينمو البوليمر بطريقة غير محددة).
- ولهذه الخطوات أنظمة حركية مختلفة، والتحكم في الخطوات المختلفة للتفاعلات ذو أهمية أساسية عند إنتاج بوليمر تجاري بطريقة التسلسل. ولقد تم تطوير عدد من الإستراتيجيات لإنتاج مواد يمكن التحكم في RMM لها وخواصها.

(٣, ٢) بلمرة الفايثيل بطريقة الجذر الحر

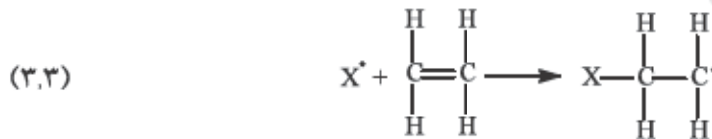
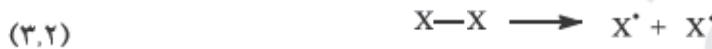
Free Radical Vinyl Polymerization

الشق الحر عبارة عن أنواع من المواد تحتوي على إلكترون منفرد إضافي. وهذا الشق الحر نشط جدا قادر على انتزاع إلكترون من خلال التفاعل مع مادة أخرى لاستكمال إلكتروناته. نأخذ على سبيل المثال تفاعل شق (جذر) الميثيل الحر مع الهيدروجين (المعادلة رقم ٣,١):



نجد أن الميثيل الحر يتسبب في كسر الرابطة الأحادية (σ) للهيدروجين كسرا متجانسا ويكوّن الرابطة (σ) الخاصة به بين ذرتي الكربون والهيدروجين، تاركا جذر حر وهو $\text{H} \cdot$. ويُعدُّ هذا الجذر الحر هو النوع النشط والذي سيحاول أن يتفاعل مع أنواع أخرى من المتفاعلات ليكمل إلكتروناته.

ويتم التنشيط (خطوة البدء للبوليمرات) عن طريق كسر جزيء البادئ (X) كسرا متجانسا عادة بالتكسير الحراري (المعادلة رقم ٣,٢)، ويمكن لهذه المشتقات المحتوية على إلكترون منفرد أن تتفاعل مع الأحادي، وهو في هذه الحالة $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ، وذلك عن طريق كسر الرابطة الثنائية (المعادلة رقم ٣,٣).



وبصفة عامة يمكن كتابة ذلك كما هو موضح بالمعادلتين (٣,٤) و (١٣,٤):



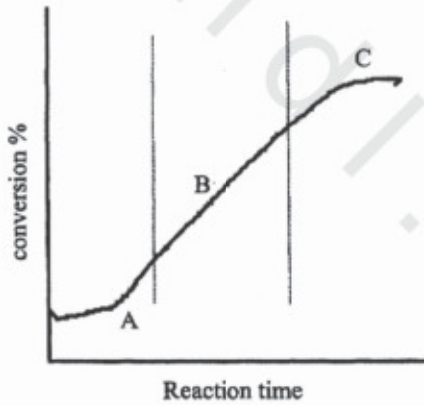
والآن يُصبح الأحادي النشط ($RM\cdot$) حراً ليتفاعل مع أكبر عدد من الأحاديات (المعادلات ٣,٥-ج).



وتسمى عملية تثبيط النمو بخطوة الإنهاء وتحدث عند اتحاد جذرين من تلك الأنواع الحرة لينتج بوليمر خامل كما يلي [معادلة ٣,٦]:



ويعطي الشكل رقم (٣,١) مخطط التحول بالنسبة لخطوة البدء للأحادي (M) باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين.



الشكل رقم (٣,١). منحنى زمن التحول لبلمرة التسلسلة. (A) يزداد معدل التفاعل أثناء تكون هذا الطور بسبب تكوين الجذر الحر في النظام ونزع الشوائب بواسطة الجذور الحرة (معادلة رقم ٣,٤)، (B) ويكون معدل البلمرة فيها ثابتاً (معادلة رقم ٣,٥)، (C) تمثل المرحلة النهائية وفيها يظهر تأثير فعل الكتلة حيث يتضاءل تركيز الأحادي ويحدث توقف وإنهاء المشتقات الحرة (معادلة رقم ٣,٦).

إذا كانت التفاعلات A و B التي تحدث فقط فسوف يزداد معدل التفاعل بصفة مستمرة إلى أن يحدث انفجار. وحيث أنه يحدث إنتاج أو تكسير للشقوق الحرة في التفاعل B، لذلك لا بد أن يحدث اتزان بين A و C ليعطي معدل بلمرة ثابت؛ أي أن الجزء B من المخطط يكون ذا معدل ثابت. وتسمى B بالحالة الثابتة بينما يكون معدل إنتاج (A) يساوي معدل تكسير (C). وهذا المفهوم مهم في حركية البوليمرات بفرض أن معدل إنتاج المشتقات النشطة يساوي معدل الإنهاء، وإن هذا يسمح بحساب تركيز المشتقات النشطة.

(١, ٢, ٣) بادئات الجذور الحرة Free Radical Initiators

وُجد أن أحاديات معينة لها روابط ثنائية نشطة بدرجة كافية لكي يحدث لها بلمرة بالتسخين (على سبيل المثال، الاستيرين، ميثيل ميثا أكريلات). إلا أن معظم الأحاديات الأخرى تحتاج إلى بادئ للبلمرة. يوجد عدد كبير من البادئات المتوفرة. وفيما يلي بعض الأنواع الأكثر شيوعاً.

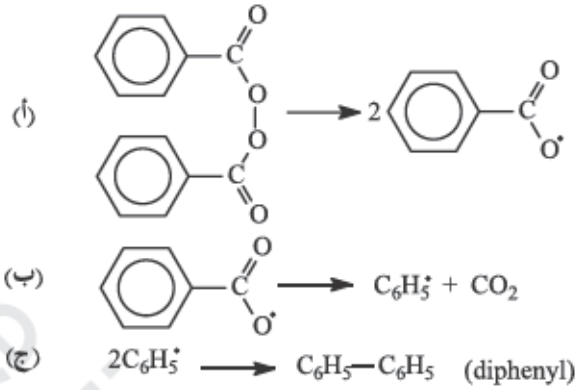
(١, ٢, ٣) فوق الأكاسيد (البيروكسيدات) وفوق الأكاسيد الهيدروجينية (الهيدروبيروكسيدات)

Peroxides (R-O-O-R) and hydroperoxides (R-O-O-H)

يُعدُّ فوق أكسيد البنزويل (ثنائي أرويل) بمثابة فوق الأكسيد الأكثر شيوعاً (الشكل رقم ٣.٢ أ) والذي يتم تكسيره بالحرارة.

ويمكن أن تحدث تفاعلات أخرى إما لإنتاج مشتقات حرة إضافية (الشكل رقم

٣.٢ ب) أو يحدث لها إنهاء ذاتي (الشكل رقم ٣.٢ ج).

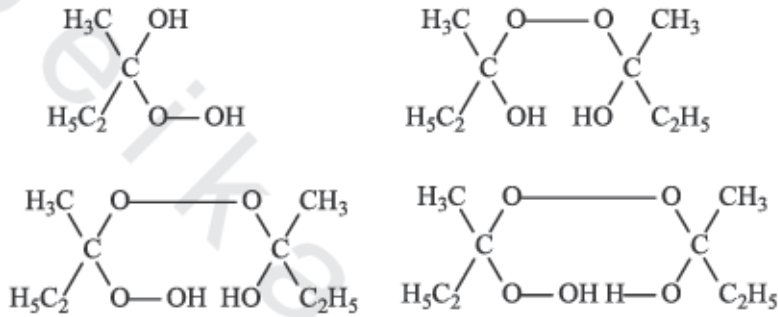


الشكل رقم (٢، ٣). التفاعلات التي تحدث أثناء تكسير فوق أكسيد البنزويل (بادئ الجذر الحر).

والأنواع الأخرى الشائعة من فوق الأكاسيد تشمل فوق أكسيد الأستيل (إيثانويل) ($\text{CH}_3\text{COOOCOCH}_3$) وفوق الأكسيد الهيدروجيني ($\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{OH}^\bullet$) وفوق الأكسيد غير العضوي بيركبريتات البوتاسيوم. ويعطي فوق أكسيد الإيثانويل جذورا تذوب في الأوساط العضوية، بينما تعطي فوق الأكاسيد الهيدروجينية جذور الهيدروكسيل (OH^\bullet) التي تذوب في الماء وجذور (RO^\bullet) التي تذوب في الأوساط العضوية.

ومن الناحية المثالية، يجب أن يكون البادئ ثابتا نسبيا عند درجة حرارة الغرفة ويتم تكسيره بسرعة عند درجة حرارة التشغيل. على سبيل المثال، طاقة التنشيط اللازمة لتكسير فوق أكسيد البنزويل تساوي ١٢٠ كيلو جول/مول تقريبا، وهذا يجعل تكسيره سريع عند ٥٠°م. لفوق أكسيد البنزويل فترة نصف عمر ٣٠ دقيقة عند درجة حرارة ١٠٠°م، لذا فإن جذور البنزويل تكون ثابتة بالقدر الكافي لكي تتفاعل مع الأحادي قبل انتزاع ثاني أكسيد الكربون. وعلى العكس، فإن جذور الأستوكسي ($\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$) تكون أقل ثباتا وهذا يؤدي إلى نقص البادئ.

ونظراً لأن الصناعة تسعى إلى الاقتصاد لذلك يتم إنتاج نظام فوق الأكسيد بواسطة الأكسدة الهوائية لميثيل إيثيل الكيتون رخيص الثمن ليعطي عدداً من مشتقات فوق الأكسيد وفوق الأكسيد الهيدروجيني والتي تستخدم مباشرة في التفاعل (الشكل رقم ٣,٣).



الشكل رقم (٣,٣). "فوق أكسيد ميثيل إيثيل كيتون": تمثل المشتقات الناتجة عن الأكسدة الهوائية للميثيل إيثيل كيتون.

ويمكن تكسير فوق الأكسيد عند درجة حرارة منخفضة وذلك بإضافة المعززات (المثيرات) *promoters*. على سبيل المثال، إضافة N,N' -ثنائي ميثيل أنيلين إلى فوق أكسيد البنزويل. كما وُجد أن أملاح الفلزات الانتقالية التي يحدث لها أكسدة واختزال وذات تكافؤ متغير مثل أملاح الحديد والمنجنيز والكوبلت تكون فعالة أيضاً (الشكل رقم ٣,٤).

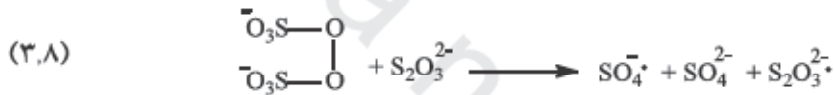


الشكل رقم (٣,٤). أيون الفلز الانتقالي كمسرّع لتكسير فوق الأكسيد.

إن انتقال إلكترون منفرد وسيلة هامة جداً في بدء البلمرة التي تتم عند درجة حرارة منخفضة أو بلمرة الاستحلاب. على سبيل المثال، يتم استخدام تكسير فوق أكسيد الكوميل الهيدروجيني cumyl hydroperoxide في بلمرة الاستحلاب للاستيرين والبيوتاديين لتكوين مطاط الاستيرين بيوتاديين (SB) styrene butadiene (المعادلة رقم ٣,٧).



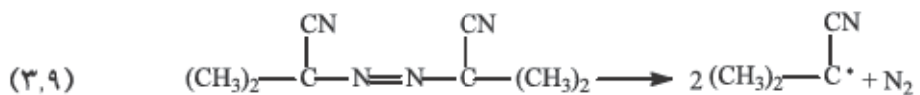
يُعدُّ بيروكسيدات البوتاسيوم، $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، أحد أمثلة فوق الأكاسيد غير العضوية (المعادلة رقم ٣,٨) والذي يتم تنشيطه بواسطة الثيوكبريتات كعامل مختزل).



ويمكن تحفيز تكسير البيروكسيدات إلى جذور أيضاً باستخدام أيونات الحديد الثنائي (الحديدوز).

Azo Compounds (٣, ٢, ١, ٢) مركبات الأزو

يُعدُّ الأزو بيس أيزوبيوتيرونيتريل (AIBN or AZBN) azobisisobutyronitrile هو الأكثر شيوعاً. ويتم تكسيره عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، كما أن له فترة عمر نصف ١,٣ ساعة عند ٨٠°م. ويمكن حثه ليتم تكسيره عند درجة حرارة الغرفة وذلك بواسطة تشيعه بالأشعة فوق البنفسجية ($\lambda = 360 \text{ nm}$). ويمكن تمثيل تفاعل التكسير بالمعادلة رقم (٣,٩).



وهذا البادئ مهم جدا لأنه يعطي نظام تفاعل نظيف، وهو مفيد في البحث الأكاديمي. وكما هو معروف أن وجود الأكسجين والذي يمكن اعتباره جذر ثنائي يثبط البلمرة باستخدام الجذور الحرة، ولذلك فإن استخدام AIBN ينتج عن تكسيره غاز النيتروجين كنتاج تفاعل يضمن حدوث التفاعل في جو خامل.

Photoinitiators البادئات الضوئية (٣,٢,١,٣)

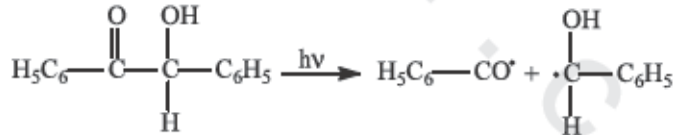
أهم ما يميز استخدام التحلل الضوئي أنه لا يعتمد على درجة الحرارة، وهذا يمكننا من إجراء عملية البلمرة عند درجة حرارة منخفضة وبتحكم أفضل حيث أنه يمكن استخدام مدى ضيق من الأطوال الموجية. ومن الأمثلة الأخرى للبادئات الضوئية ثنائي الكبريتيد (المعادلة رقم ٣,١٠)، والبنزوين (المعادلة رقم ٣,١١)، والبنزائل (المعادلة رقم ٣,١٢)، بالإضافة إلى الأنواع الأخرى من فوق الأكاسيد وأنواع الآزو الشبيهة بـ AZBN.

(٣,١٠)



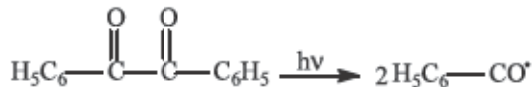
ثنائي الكبريتيد

(٣,١١)



البنزوين

(٣,١٢)



البنزائل

Kinetics of Free Radical Polymerization (٣, ٢, ٢) حركية البلمرة بالجذور الحرة

وُجد أن معدل سرعة التفاعل لأي عملية كيميائية يتناسب مع تركيز المتفاعلات. لذلك فإنه كلما استهلكت المتفاعلات كلما قل معدل سرعة التفاعل. ويمكن تخيّل ذلك بفرض أن هناك برميل ممتلئ بالماء من البداية ويتم تصريف الماء منه من خلال ثقب عند قاعدته. في البداية، نجد أن ضغط الماء سوف يؤدي إلى تصريف الماء بسرعة من خلال الثقب، ومع ذلك، كلما قل مستوى الماء يقل الضغط وبالتالي لا يتم تسريب الماء من البرميل بسرعة. وهكذا فإنه بالمصطلحات الحركية يمكن تمثيل معدل سرعة التفاعلين A و B لإنتاج C كما يلي:



ومن الحركية البسيطة نجد أن معدل سرعة التفاعل بمصطلحات فقد المادة المتفاعلة A (وفقد B والحصول على C) يمكن أن يُعطى بالمعادلة رقم (٣,١٤).

$$(٣,١٤) \quad \left(\frac{-d[A]}{dt} \right) = k[A][B] = \left(\frac{-d[B]}{dt} \right) \text{ or } \left(\frac{+d[C]}{dt} \right)$$

وسوف يتم استخدام أفكار الحركية البسيطة في بقية هذا الجزء لنوضح كيف يعتمد معدل البلمرة والكتلة المولية النسبية RMM للبوليمر على تركيز البادئ والأحادي. وفي هذا الجزء فإن جزيء البادئ Initiator والجذر الحر Free radical والأحادي Monomer سوف نشير إليهم بالرموز I و R و M على الترتيب. كما أن معدلات العمليات المختلفة، أي البدء initiation والاستمرار propagation والإنهاء termination تُعطى بالرموز R_i و R_p و R_t وثابتي التفاعل المختلفين للبدء والاستمرار ... إلخ تُعطى بالرموز k_i و k_p ... إلخ.

Initiation البدء (٣,٢,٢,١)

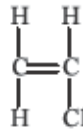
لقد أوضحنا سابقا أن الخطوة البطيئة لعملية البدء تُعطى بالمعادلة رقم (٣.٤ أ). حيث إن إنتاج المراكز النشطة (R^\cdot) يكون أسرع مرتين من فقد جزيء البادئ ($-d[I]/dt$) ولكن كل الجذور الحرة الناتجة لا تشارك في عملية تنشيط الأحادي حيث إن بعض الجذور يحدث لها إعادة اتحاد (انظر إنتاج ثنائي الفينيل، الشكل رقم ٣.٢ ج)، ويُعطى إنتاج المراكز النشطة بالمعادلة رقم (٣.١٥).

$$(٣.١٥) \quad \left(\frac{+d[R^\cdot]}{dt} \right) = 2fk_i[I]$$

حيث يمثل f كفاءة البادئ ($0 < f < 1$).

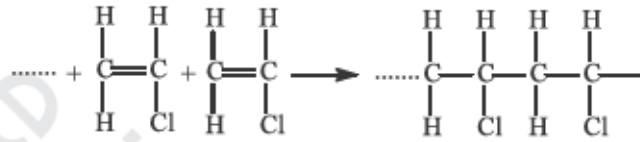
Propagation الاستمرار (٣,٢,٢,٢)

بعد تنشيط الأحادي (RM^\cdot) فإنه يلي ذلك إضافة سريعة لوحدات الأحادي أكثر، على سبيل المثال، $RM^\cdot + M \rightarrow RMM^\cdot \rightarrow RMMM^\cdot$ ففي حالة الإيثين (أحادي متماثل) يحدث الهجوم على أي ذرة كربون بدون تفضيل إحداها على الأخرى. ومع ذلك فإن الكلورو إيثين حيث استبدلت فيه ذرة الهيدروجين بذرة كلور، فأصبحت ذرتي الكربون اليمنى واليسرى غير متماثلتين (الشكل رقم ٣.٥).

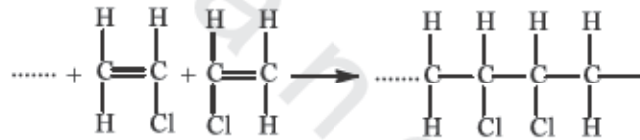


الشكل رقم (٣,٥). كلوريد الفينيل.

عند بلمرة كلوريد الفايثيل إلى سلاسل فإنه توجد طريقتان للارتباط بين الجزيئين معا، أي ارتباط "الرأس مع الذيل" (الشكل رقم ٣,٦) وهذه هي الطريق المعتادة، أو ارتباط "الذيل مع الذيل" (الشكل رقم ٣,٧).



الشكل رقم (٣,٦). بلمرة كلوريد الفايثيل الرأس مع الذيل.



الشكل رقم (٣,٧). بلمرة كلوريد الفايثيل الذيل مع الذيل.

ومن الناحية العملية، وُجد أن ارتباط الرأس مع الذيل هو الشائع حدوثه بكل المقاييس، وبالتأكيد يحدث ذلك للأحادي (CH₂=CHR) الذي يحتوي على مجموعة مستبدلة R كبيرة الحجم. ويرجع ذلك إلى أن مجموعة R كبيرة الحجم وتفضل عدم إعاقة مجموعة الميثيلين (CH₂) في أي الجانبين. ويفضل أيضا ارتباط الرأس بالذيل حيث يحتوي الأحادي على ثنائي القطب حيث أن الأحاديات تتراص بنفس الطريقة لتقليل تداخل الشحنة.

ولا يهم نوع الإضافة حيث أن كل الأحاديات يتم استهلاكها وفي النهاية تدخل في تركيب البوليمر. وهكذا فإن معدل فقد الأحادي [d[M]/dt] يمكن أن يتساوى مع

معدل الاستمرار (R_p) أو معدل إنتاج البوليمر $+d[P]/dt$. ويمكن أن يُعطى معدل استمرار البلمرة R_p بطريقة أبسط عن طريق المعادلة رقم (٣,١٦).

$$(٣,١٦) \quad -d[M]/dt = k_p[R\cdot][M]$$

Termination الإلغاء (٣,٢,٢,٣)

تحدث خطوة الإلغاء (التثبيط) عند اتحاد أي اثنين من الأنواع الحرة لتنتج بوليمر "خامل" (المعادلة رقم ٣,٦). وبصفة عامة يوجد شكلان لخطوة الإلغاء هما الاتحاد والتفكك غير المتجانس disproportionation، ولكن طريقة اتحاد اثنين من الجذور (الاتحاد) معا يكون هو الأقل طاقة، فيحتاج تقريبا إلى ٢٠ كيلو جول. وهنا سوف تكون خطوة الإلغاء مقيدة بحدوث تفاعل الاتحاد الموضح بالمعادلة رقم (٣,٦) ولذا يمكن تمثيل المعادلة الحركية بالمعادلة رقم (٣,١٧).

$$(٣,١٧) \quad R_t = 2k_t[R\cdot]^2$$

(المعامل ٢ يأتي من أن خطوة الإلغاء تحدث عن طريق اتحاد سلسلتين). وبافتراض الحالة المستقرة Steady State Hypothesis فإن معدل البدء يساوي معدل الإلغاء (أو $R_i = R_t$) وبافتراض أن $f = 1$ فإن ذلك يسمح باشتقاق المعادلة رقم (٣,١٨).

$$(٣,١٨) \quad R_p = k' [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad \text{أو} \quad R_p = (k_p) \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M][I]^{\frac{1}{2}}$$

$$k' = (k_p) \left(\frac{k_i}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{حيث}$$

(٣, ٢, ٢, ٤) درجة البلمرة Degree of Polymerization

يُرمز إلى درجة البلمرة بالرمز X_n أو D_p (في الكتب القديمة) وتُعرَّف على أنها عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر. وعلى هذا فإنها ترتبط بوضوح بطول السلسلة وبالكتلة المولية للبوليمر \overline{M}_n . على سبيل المثال، $X_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$ حيث إن \overline{M}_n تساوي المتوسط العددي للكتلة المولية النسبية RMM و M_0 هي الكتلة المولية النسبية RMM للأحادي. ومن ثم فإن خطوة الاستمرار (R_p) هي الخطوة التي يتم فيها استهلاك الأحادي، وخطوة الإنهاء (R_t) هي الخطوة التي تؤدي إلى إنتاج سلاسل البوليمر، لذلك فإن عدد الوحدات في السلسلة يُعطى بالمعادلة رقم (٣, ١٩).

$$X_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{2k_t \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}} \quad (٣, ١٩)$$

$$X_n = \frac{k''[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{أو}$$

والخلاصة أنه توجد لدينا معادلتين لتوصيف تأثير كل من تركيز الأحادي والبادئ على معدل البلمرة والكتلة المولية الناتجة.

$$R_p = k'[M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (٣, ٢٠)$$

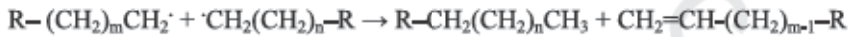
$$X_n = \frac{k''[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}} \quad (٣, ٢١)$$

ومن هذه المعادلات يمكن استنتاج الآتي :

- ١- يزداد معدل التفاعل كلما زاد تركيز الأحادي [M] وبادئ التفاعل [I].
 - ٢- سوف تقل الكتلة المولية النسبية RMM كلما زاد تركيز بادئ التفاعل [I]. وكذلك فإن تغيير كلا من تركيز الأحادي [M] وبادئ التفاعل [I] تعتبر وسيلة للتحكم في RMM.
 - ٣- بزيادة درجة الحرارة يزداد كلا من k_p و k_t و k_i . وعملياً لوحظ أن معدل التحوّل الكلي يزداد تقريباً مرتين أو ثلاث مرات لكل زيادة في درجة الحرارة مقدارها 10°C . وحيث أن RMM تتناسب عكسياً مع k_t و k_i ، وتقل بزيادة درجة الحرارة.
- ومن المناقشات الحركية السابقة يمكن القول بأن خطوة الإنهاء تتم بالازدواج:



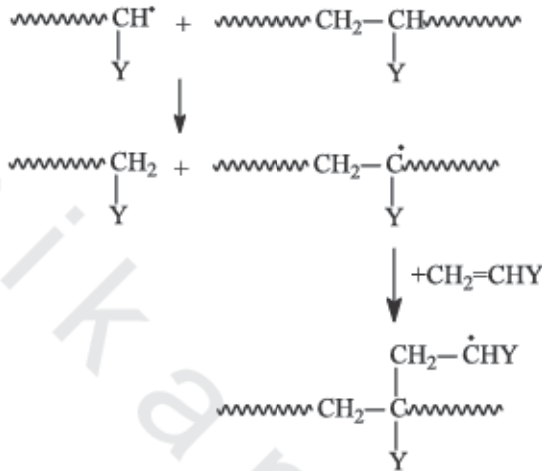
ومع هذا فإن عملية الإنهاء يمكن أن تحدث أيضاً بطريقة التفكك غير المتجانس **disproportionation** حيث يتم انتزاع ذرة هيدروجين أو انتقالها من ذرة الكربون المجاورة إلى مواقع أنواع الشقوق الحرة (الشكل رقم ٣,٨). وهذا يؤدي لإنتاج سلسلة غير نشطة وسلسلة أخرى ما زالت تحتوي على رابطة ثنائية ويمكن إعادة تحفيزها.



الشكل رقم (٣,٨). خطوة الإنهاء عن طريق التفكك غير المتجانس.

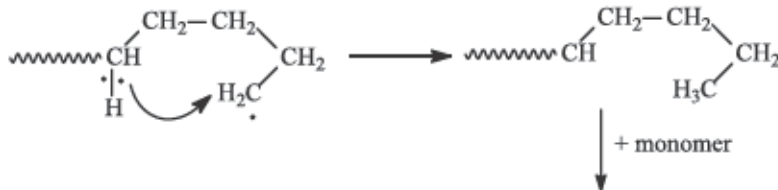
ومع هذا فإن الطاقة المطلوبة تكون متساوية سواء تم نزع ذرة الهيدروجين من الجذر النشط أو من البوليمر الخامل (الشكل رقم ٣,٩). ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل في الشكل رقم (٣,٩) بافتراض أن $\text{CH}_2=\text{CHY}$ هو الأحادي ويتضح أن هذه العملية تشمل انتزاع ذرة هيدروجين من جزيء آخر. ويؤدي ذلك إلى إنتاج جذر نشط جديد على سلسلة البوليمر. وهذا الجذر النشط يكون قادراً على النمو ليعطي تفرعا

لسلسلة البوليمر. ويؤثر ذلك على مقدرة البوليمر على التبلور ومن ثم يؤثر على قوته الميكانيكية.



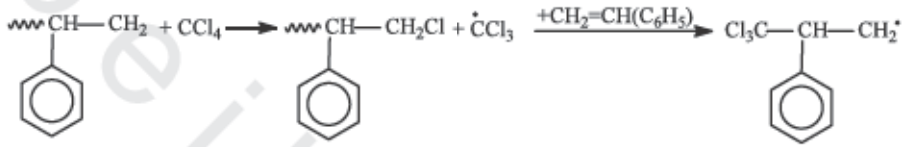
الشكل رقم (٩، ٣). الانتزاع من -CHY.

ويمكن أن تتم عملية الانتزاع أيضا من نفس الجزيء ليتم إنتاج سلاسل فرعية متدلّية وتسمى عادة "الهجوم من الخلف" "backbiting" كما هو موضح في الشكل رقم (١٠، ٣). وهذا هو الأكثر شيوعا مع الألكين إيثنين غير المستبدل حيث إنه لا يوجد مجموعة مستبدلة R تسبب إعاقة فراغية. وهذا يفسّر لماذا تؤدي الطرق البدائية في تحضير البولي إيثنين إلى تكوين مادة متبلّمة كثيرة التفرع لها خواص فيزيائية ضعيفة.



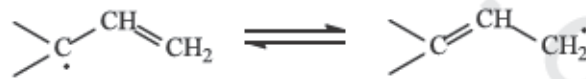
الشكل رقم (١٠، ٣). الهجوم من الخلف.

وكما هو معروف أيضا، تحدث عملية الانتزاع أو انتقال السلسلة مع البادئ أو الأحادي أو المذيب. على سبيل المثال، البولي ستايرين المحضّر في رابع كلوريد الكربون يحتوي على ذرة كلور في نهايات السلسلة نتيجة انتقال السلسلة كما هو موضح في الشكل رقم (٣،١١).



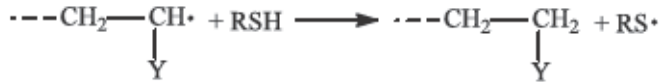
الشكل رقم (٣،١١). انتقال السلسلة للبولي ستايرين المحضّر في رابع كلوريد الكربون.

تعتبر عملية انتقال البروتون إلى الأحادي مهمة في الأحاديات المحتوية على ذرات هيدروجين أليلي allylic hydrogens، أي $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$ حيث إن جذور الأليلي تكون ثابتة عن طريق الطنين. لهذا السبب فإن البولي بروبين ذو الوزن الجزيئي العالي (أي، ذو كتلة مولية عالية) لا يمكن تحضيره عن طريق البلمرة بالجذور (الشكل رقم ٣،١٢).

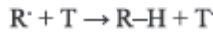


الشكل رقم (٣،١٢). هيدروجين أليلي.

وتكون عملية انتقال السلسلة ذات أهمية في التحكم في RMM وكذلك في تحديد خواص البوليمر. ويمكن تعريف عامل انتقال السلسلة chain transfer agent على أنه مادة تُضاف إلى خليط البوليمر للتحكم في RMM. كما أن لهذه الكواشف قابلية عالية لانتزاع ذرة الهيدروجين. ومثال على ذلك المركبات mercaptan, RSH.



وبوضوح فإن عامل الانتقال لا يستطيع إدراك الفرق بين $\text{RMM}\cdot$ و $\text{RMM}\cdot$ و $\text{RM}\cdot$ أو RM_n ، لذلك تستخدم القيمة الشاملة $\text{R}\cdot$. ويتم الإشارة إلى التفاعل العام للجذر $\text{R}\cdot$ مع عامل الانتقال T كما يلي:



ويمكن كتابة المعادلة الحركية مثل المعادلة رقم (٣،٢٢).

$$(٣،٢٢) \quad R_{tr} = k_{tr}[\text{R}\cdot][\text{T}]$$

ومن ثم فإن هناك عمليتين تؤديان إلى وقف نمو الجذر وتكوين البوليمر؛ أي الإنهاء والانتقال، ومن ثم فإن درجة البلمرة، X_n ، يمكن إعادة تعريفها. في هذه الحالات تُعطى درجة البلمرة بالمعادلة رقم (٣،٢٣).

$$(٣،٢٣) \quad (X_n)_{tr} = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}}$$

حيث إن $\frac{R_p}{R_t}$ تساوي X_n ، وفي غياب الانتقال فإن درجة البلمرة تُعطى بالمعادلة رقم (٣،٢٤).

$$(٣،٢٤) \quad \frac{1}{(X_n)_{tr}} = \frac{1}{X_n} + C_T \frac{[\text{T}]}{[\text{M}]}$$

حيث إن $C_T = \frac{k_{tr}}{k_p}$ هو ثابت الانتقال **transfer constant**. لذلك كلما ازداد ثابت الانتقال أو تركيز عامل الانتقال فإن درجة البلمرة ومن ثم RMM تُصبح أقل.

وهذا يعني أنه إذا كان المذيب يسلك سلوك عامل الانتقال فإنه يمكن أن يؤثر على بناء RMM للبوليمر. كما وُجد أن البولي ستايرين الناتج في رابع كلوريد الكربون له RMM أقل مقارنة بالبولي ستايرين الناتج في مذيب البنزين الأقل نشاطاً (الجدول رقم ٣,٢).

الجدول رقم (٣,٢): ثوابت انتقال السلسلة C_T لبلمرات الجذور الحرة.

عامل الانتقال	ستايرين	ميثيل ميثا أكريلات
البنزين	0.023	0.040
المكسان الحلقي	0.031	0.10
الكلوروفورم	0.5	0.2
رابع كلوريد الكربون	90	2.40
رابع بروميد الكربون	22000	2700
بيوتائل مراكابن العادي	210000	6600

(٣,٢,٢,٥) المثبطات والمعوقات Inhibitors and Retarders

تتفاعل مواد معينة مع الجذور الحرة لتنتج أنواع تكون غير قادرة على بدء عملية البلمرة. وإذا كانت هذه العملية ذات كفاءة عالية في منع عملية البلمرة فإن هذه المواد تسمى مثبطات *inhibitors*. وإذا كانت المادة تقريباً تُبطئ عملية البلمرة فإنها تسمى معوقة *retarder*. وُجد أن الأكسجين عبارة عن معوق ومانع جيد معاً لتفاعلات الجذور الحرة ويجب التخلص منه بإجراء التفاعل في جو خامل.

وتُضاف عادة الموانع إلى البوليمرات بتركيز قليل لمنع عملية البلمرة أثناء النقل والتخزين. لذلك فإنه من الضروري نزع هذا المعوق من الأحادي المخزن قبل استخدامه. وعلى المستوى الصناعي نجد أن هذه العملية ليست اقتصادية، ولذلك نستخدم المانع بحيث يكون غير نشط في وجود الأكسجين أو نستخدم البادئ بنسبة عالية للتغلب على المانع قبل بدء عملية البلمرة.

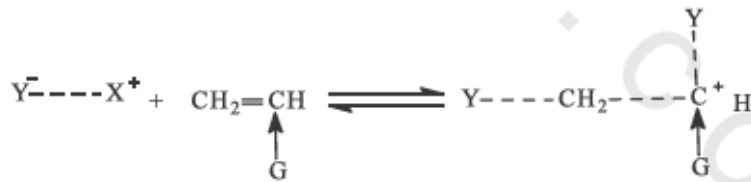
(٣,٣) بلمرة السلسلة الأيونية

Ionic Chain Polymerization

(٣,٣,١) مفاهيم عامة General Aspects

وُجد أن البلمرة بالجذور ليست انتقائية وتحدث خطوة الإنهاء عن طريق الاتحاد أو التفكك غير المتجانس. ولكن في البلمرة الأيونية يكون مركز النمو حاملاً لشحنة سالبة (أنيونية) أو شحنة موجبة (كاتيونية). لذلك فإنه في البلمرة الأيونية يكون احتمال حدوث خطوة الإنهاء عن طريق الاتحاد قليلة حيث إن الشحنات المتشابهة تتنافر مع بعضها بعضاً.

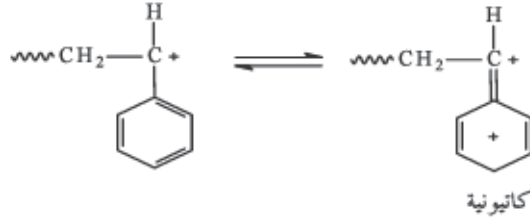
وبالرغم من أن معظم الألكينات يتم بدءها عن طريق الجذر الحر، فإن عملية البدء بواسطة الأنيون (أو الكاتيون) سوف تعتمد على المجموعات المستبدلة الموجودة في الألكين، أي على الصفات المميزة لكل من الحث أو الطنين (الرنين) للمجموعة المستبدلة (انظر الجدول رقم ٣,١ صفحة ١٠٩). على سبيل المثال، المجموعات المستبدلة (G) المانحة للإلكترونات مثل مجموعة الألكوكسي (OR)، الألكيل (R) أو الفينيل (C₆H₅) تزيد كثافة السحابة الإلكترونية على الرابطة C=C وبذلك تقوم بتسهيل الارتباط مع المشتقات الكاتيونية، كما هو موضح في الشكل رقم (٣,١٣).



الشكل رقم (٣,١٣): ثبات الأنواع الكاتيونية عن طريق المجموعة (G) المانحة للإلكترونات.

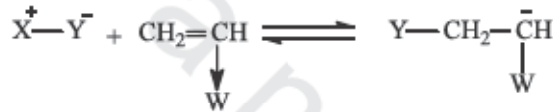
وتستطيع المجموعات المستبدلة أن تقوم أيضاً بثبيت الشحنة الجديدة عن طريق

الطنين، كما هو موضح في الشكل رقم (٣,١٤).



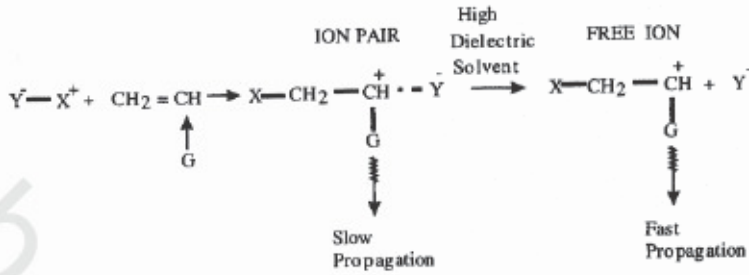
الشكل رقم (٣, ١٤). ثبات الشحنة بواسطة الحلقة الأروماتية.

ومن ناحية أخرى فإن المجموعات الساحبة للإلكترونات مثل مجموعة السيانو (CN) والكربونيل (CO) تقوم بثبيت الأنيون الأولي ، كما هو موضح في الشكل رقم (٣, ١٥) (انظر الجدول رقم ٣, ١).



الشكل رقم (٣, ١٥). ثبات الأنيون عن طريق المجموعة (W) الساحبة للإلكترونات.

وكما ذكر سابقا فإن الأنواع الحرة تكون متعادلة وتؤدي إلى حدوث عملية البلمرة تقريبا لكل روابط C=C بغض النظر عن قطبية المذيب. وبالرغم من ذلك ، ولأن البلمرة الأيونية تحدث عن طريق أنواع مشحونة فإن نوع المذيب مهم. كما وُجد أن المذيبات التي لها ثابت عزل عالي تسمح بعملية فصل كامل للأيونات ، وأن المذيبات ذات ثابت العزل المنخفض تقوم بحفظ الأيونات معا كزوج من الأيونات. وحيث إن الأيونات الحرة لها إعاقة فراغية أقل فإنها تكون قادرة على أن تستمر (تتفاعل) ألف مرة أسرع من أزواج الأيونات (الشكل رقم ٣, ١٦).

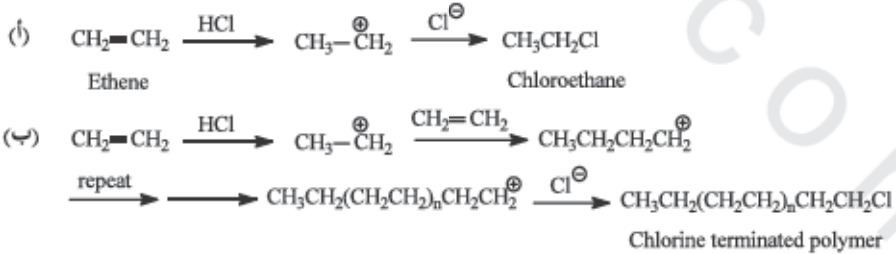


الشكل رقم (٣, ١٦). الأيونات الحرة مقابل الأيون المزدوج.

بالرغم من أنه لا يوجد إعادة اتحاد في بلمرة التسلسلة الأيونية، هناك انتقال للشحنة إلى المذيب. وهذا يتحقق بصورة كبيرة في الوسط ذي ثابت عزل عالٍ ليسرع من عملية البلمرة، ولكن يعطي منتج أقل كتلة مولية.

(٣, ٣, ٢) البلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization

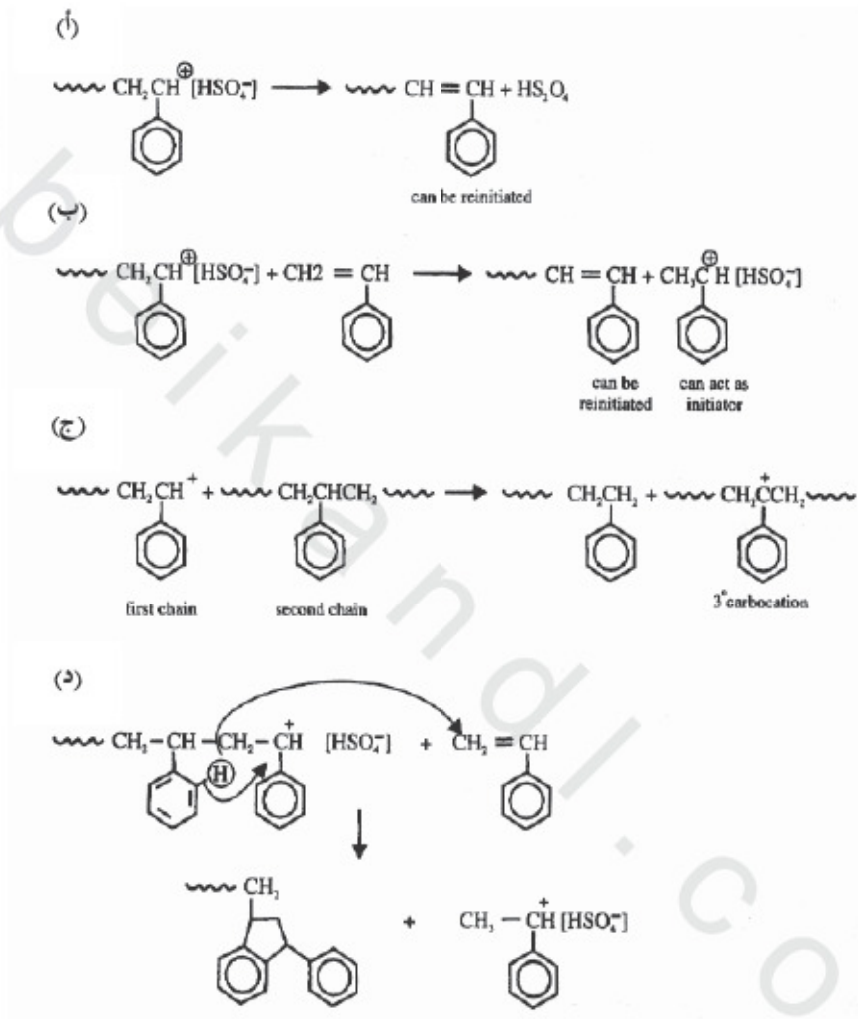
يمكن التوقع بأن البروتون هو أكثر البادئات الإلكتروفيلية المتوفرة. ومع ذلك فإن تفاعل أحادي الإيثين مع كلوريد الهيدروجين يتم بكميات ثابتة، ولا يعتبر عملية بلمرة ولكنه يعتبر إضافة إلكتروفيلية حيث إن البروتون يُضاف أولاً إلى الرابطة الثنائية للألكين الغنية بالإلكترونات ليعطي كاتيون كربوني والذي يتم إضافته بعد ذلك إلى النيوكليوفيل CF₃ (الشكل رقم ٣, ١٧ أ).



الشكل رقم (٣, ١٧). تفاعلات الإيثين مع كلوريد الهيدروجين (أ) تفاعل الجزيء الصغير ليعطي كلوروايثين بنسبة ثابتة (ب) يسمح التركيز القليل من HCl ببللمرة الأنواع الكربوكاتيونية البدائية قبل خطوة الإنهاء عن طريق الأنيون النيوكليوفيلي.

ولكي تحدث البلمرة يجب أن تكون كمية البروتون H^+ قليلة، وتكون فقط كافية لبدء ميكانيكية التفاعل. ويفضل أيضا ألا يكون الأنيون نيوكليوفيل ليسمح بعملية التتابع بأن تتم على نطاق معقول قبل حدوث خطوة الإنهاء (الشكل رقم ٣، ١٧ ب). ويجب أن يتم استخدام أنيونات نيوكليوفيلية أقل من Cl^- ، على سبيل المثال، ClO_4^- ، HSO_4^- ، CF_3COO^- . وفي هذا النوع من البلمرة ستكون إحدى نهايات البوليمر CH_3 بينما النهاية الأخرى سوف تعتمد على ميكانيكية خطوة الإنهاء. على سبيل المثال، إذا كانت المجموعة المهاجمة هي CF_3COO^- فإننا نحصل على إستر، ولكن إسترات البيركلورات وثنائي الكبريتات تكون أقل ثباتا، لذلك تحدث تفاعلات أخرى في خطوة الإنهاء. وإذا كان الوسط يحتوي على ماء فإنه يتفاعل ويعطي مجموعات هيدروكسيل طرفية. وقد تحدث طريقة بديلة وهي فقد H^+ ليعطي سلسلة تنتهي بالكين.

ومن الناحية الفنية وجد أنه إذا لم يتم فقد H^+ وتم إعادة اتحاده مع الأنيون لإعادة تكوين الحفاز الحمضي (أي H^+A^-) فإن عملية الإنهاء تسمى انتقال إلى أيون معاكس 'transfer to counter-ion' (الشكل رقم ١٣، ١٨ أ)، بينما إذا هاجم H^+ أحادي آخر لبدء بلمرة سلسلة جديدة فإن العملية تسمى انتقال إلى الأحادي 'transfer to monomer' (الشكل رقم ٣، ١٨ ب). وقد يحدث أيضا الانتزاع من سلسلة أخرى (الشكل رقم ٣، ١٨ ج) أو يحدث تفاعلات أكثر تعقيدا مثل حدوث ألكلة للحلقة ring alkylation (الشكل رقم ٣، ١٨ د)، وهذا التفاعل الأخير يحدث على وجه الخصوص للستايرين والأحاديات المستبدلة في الحلقة الأروماتية المماثلة، وهذه أمثلة تم ذكرها لعدد من التفاعلات الكيميائية في أحادي الألكين البسيط. كما يوجد تعقيد أكثر وهو أن الكاتيونات الكربونية الأليفاتية يحدث لها إعادة ترتيب كما يلي: الأولي ← الثانوي ← الثالثي، وهذا يؤدي إلى تفرعات في البوليمر.

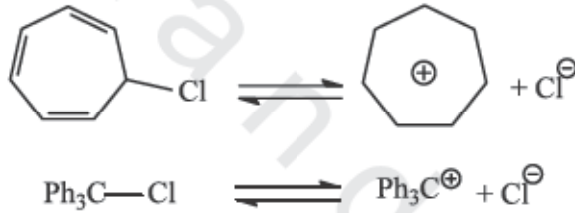


الشكل رقم (٣، ١٨). ميكانيكيات خطوة الإنهاء لبلمرة السلسلة الكاربوكاتيونية المخفزة بالحمض (مثل

الستايرين) (أ) الانتقال للأيون المعاكس؛ (ب) الانتقال للأحادي؛ (ج) انتزاع؛ (د)

ألكلة للحلقة (ملاحظة: هجوم الأنيون النيوكليوفيلي غير موضح).

كما توجد طرق أخرى لإجراء خطوة البدء للبلمرة الكاتيونية بصفة خاصة في الأوساط غير المائية وهي أملاح أيون الكربونيوم، على سبيل المثال، التروبيليوم tropylium (كاتيون هبتا ثلاثي إينيل الحلقي cycloheptatrienyl cation) أو كلوريد الترايتيل trityl chloride (الشكل رقم ٣، ١٩). وهنا نجد أن حلقات البنزين الثلاثة تقوم بتثبيت ذرة الكربون الموجبة التي تهاجم الأحادي الأول معطية مجموعة الترايتيل الطرفية الأساسية. ومع ذلك وُجد أنه عندما تكون المجموعة R أروماتية فقط أو OMe (إيثر) أو أنواع مانحة للإلكترونات فإن الألكين ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) يكون نشطا بدرجة كافية لهذا النوع من خطوة بدء البلمرة.



الشكل رقم (٣، ١٩). تمثيل أملاح أيون الكربينيوم لبدء سلسلة البوليمر الكربوكاتيونية.

وُجد أن أكثر أنظمة البدء التي يمكن تطبيقها في المحاليل غير المائية تشمل أحماض لويس (على سبيل المثال، كلوريد الألمنيوم AlCl_3 ، ثلاثي فلوريد البورون BF_3 ، رابع كلوريد التيتانيوم TiCl_4 ، كلوريد الحديد الثلاثي (الحديديك) FeCl_3). ومن حيث المبدأ، تتناسق الرابطة الثنائية للألكين الغنية بالإلكترونات مع ذرة المعدن الفقيرة في الإلكترونات. ومع ذلك فإن حمض لويس بمفرده يكون غير كافٍ لحدوث بلمرة ولذلك يتم إضافة كميات قليلة من البادئ المشترك 'co-initiator' أو الحفاز المشترك 'co-catalyst'. وهذه المواد تمتلك ذرة هيدروجين نشطة (على سبيل المثال، الماء، الكحولات) وتُكوّن كميات صغيرة من حمض معقد قوي complex protic acid، على

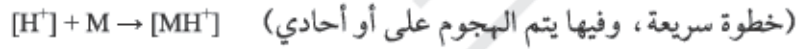
سبيل المثال، $H^+BF_3OH^-$ والذي يُدخل هيدروجين على المجموعة الطرفية للبوليمر الابتدائي.

على سبيل المثال، يمكن أيضا بلمرة الأيزوبيوتيلين ليعطي RMM عالية جدا تبلغ عدة ملايين فقط خلال ثوانٍ قليلة عند $-70^\circ C$ عن طريق استخدام حافز BF_3 وكمية صغيرة جدا من مادة مانحة للبروتون (الشكل رقم ٣.٢٠). وهنا نجد أن وجود مجموعتي الميثيل المانحة للإلكترونات تفضل البلمرة الكاتيونية. والمشكلة العملية هنا أن التفاعل يكون طاردا للحرارة ويُطلق حرارة كافية لتكسير البوليمر المتكون. لذلك فإنه من الضروري أن يكون لدينا نظام لتصريف الحرارة لتجنب زيادتها.

(١، ٢، ٣، ٣) الحركية العامة للبلمرة الكاتيونية المخفزة بحمض لويس

General Kinetics of Lewis Acid Catalysed Cationic Polymerization

كما هو شائع مع الجذور الحرة فإن خطوة البدء في الحفز بحمض لويس يُعتقد أن تحدث في خطوة بطيئة وخطوة سريعة، أي:



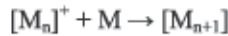
حيث إن AX هنا هو حمض لويس، BH هي قاعدة لويس، M تمثل الأحادي.

وعملية الاستمرار ببساطة هي إضافة العديد من الأحاديات بالتتابع إلى المعقد

النشط $[MH^+]$:



أو بصورة عامة:



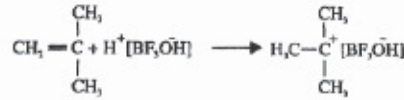
وتعتمد حركية عملية الاستمرار على كل من قوة الحمض (الحمض الأقوى يعطي أيونات أكثر ويصبح معدل التفاعل أسرع) والسماحية النسبية (ثابت ثنائي الكهربية أو ثابت العزل الكهربائي) للمذيب (كلما زاد ثابت العزل للوسط الذي تحدث فيه البلمرة ازداد فصل الأيونات ويصبح معدل التفاعل أسرع). على سبيل المثال، وُجد أن حمض البيركلوريك HClO_4 ($\text{HClO}_4 = \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$) أقوى من TiCl_4 ($\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ [\text{TiCl}_4^-]$) وهو بدوره أقوى من I_2 ($\text{I}_2 = \text{I} + \text{I}_3^-$) وهذا الترتيب من ناحية القوة الإلكترونية. ويعطي الجدول رقم (٣,٣) ثوابت معدل الاستمرار المختلفة باستخدام الأنظمة البادئة الموضحة أعلاه وذلك لبلمرة الاستيرين. ومرة أخرى نجد أنه من المهم ملاحظة أنه لا يوجد تغير في عدد الأيونات أثناء عملية الاستمرار. ووجد فقط أن خطواتي البدء والإنهاء تغيران من هذه الأعداد.

الجدول رقم (٣,٣): تأثير ثابت العزل الكهربائي (ε) لوسط البلمرة على ثابت معدل عملية استمرار الاستيرين (k_p) للبلمرة الكاتيونية.

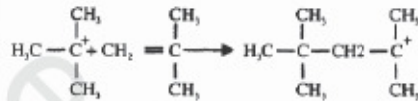
المذيب	السماحية النسبية (ε)	نظام الحفاز	k_p /وحدات اختيارية
CH_2Cl_2	9.7	HClO_4	17.0
CH_2Cl_2	9.7	$\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$	6.0
CH_2Cl_2	9.7	I_2	0.003
CH_2Cl_2	9.7	HClO_4	17.0
80/20 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$	7.0	HClO_4	3.20
60/40 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$	5.2	HClO_4	0.40
CCl_4	2.3	HClO_4	0.0012



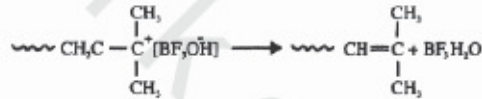
(initiation-fast step)



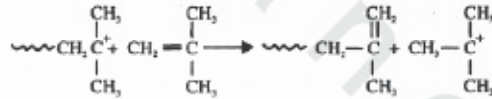
(initiation-slow step)



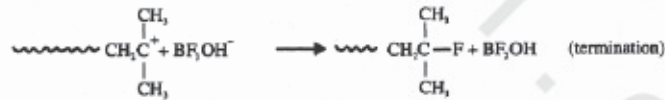
(propagation)



(transfer to initiator)



(transfer to monomer)



(termination)

الشكل رقم (٣, ٢٠). العمليات التي تتم أثناء البلمرة الكاتيونية للأيزوبوتيلين (٢-سيثيل بروبين).

(٢, ٢, ٣, ٣) حركية الأيزوبوتيلين باستخدام البادئ ثلاثي فلوريد البورون/الماء

Kinetics of Isobutene Initiated by $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$

تُعطى خطوة البدء بالمعادلة رقم (٣, ٢٥).

(٣, ٢٥)

$$R_i = k_i[M][C]$$

حيث أن $C =$ الحفاز/الحفاز المشترك ($\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$).

وتُعطى خطوة الاستمرار بالمعادلة رقم (٣, ٢٦).

$$(٣,٢٦) \quad R_p = [MH^+][M]$$

وخطوة الإنهاء التي تحدث عن طريق إعادة الترتيب **rearrangement** تُعطي بالمعادلة رقم (٣,٢٧).

$$(٣,٢٧) \quad R_t = k_t[MH^+]$$

وبتطبيق حالة الثبات (i.e. $R_i = R_t$) نحصل على المعادلتين رقم (٣,٢٨) ورقم (٣,٢٩).

$$(٣,٢٨) \quad R_p = (k_p k_i / k_t) [M]^2 [C]$$

$$(٣,٢٩) \quad X_n = (k_p / k_t) [M]$$

وعلى اعتبار أن خطوة الإنهاء تحدث عن طريق الانتقال **transfer** إلى الأحادي، أي أن: $R_{tr} = k_{tr}[MH^+][M]$ ، ومن ثم فإن تطبيق حالة الثبات يعطي المعادلتين رقم (٣,٣٠) ورقم (٣,٣١).

$$(٣,٣٠) \quad R_p = (k_p k_i / k_{tr}) [M][C]$$

$$(٣,٣١) \quad X_n = (k_p / k_{tr})$$

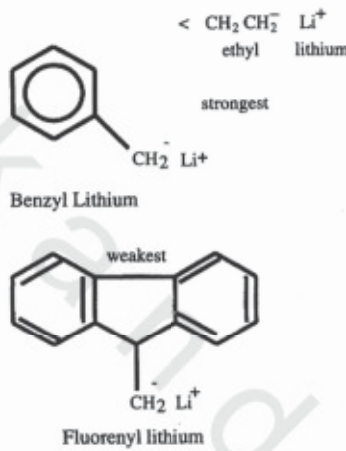
وهكذا، إذا كانت عملية إنتاج البوليمرات باستخدام هذه الطريقة تنتهي بعملية إعادة الترتيب أو الانتقال، فإن اعتماد معدل التفاعل والكتل المولية الناتجة عن التراكيز الابتدائية للبادئ أو الأحادي تكون أقل تعقيدا عما يُلاحظ في بلمرة الجذر الحر (المعادلتان رقم ٣,٢٠ ورقم ٣,٢١).

(٣,٣,٣) بلمرة السلسلة الأنيونية **Anionic Chain Polymerization**

يتم بدء هذا النوع عن طريق استخدام نيوكليوفيلات لتعطي شحنة أنيونية في نهاية سلسلة الاستمرار. والأحاديات القابلة لهذا النوع من البلمرة يجب أن تحتوي على مجموعة R ساحبة للإلكترونات لتكون قادرة على تثبيت الكربونين.

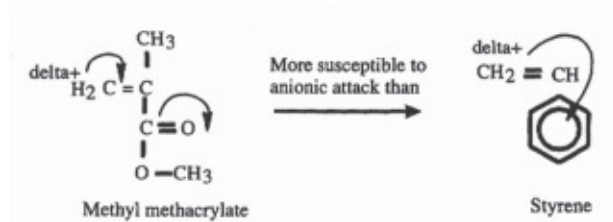


وتعتمد أيضا قابلية الأحادي للمهاجمة على نشاط البادئ. وعلى سبيل المثال لمجموعة المركبات العضو معدنية وُجد أن بنزيل الليثيوم أقل قاعدية (عدم تمركز أكثر) من إيثيل الليثيوم، وفلورينيل الليثيوم fluorenyl lithium الأقل قاعدية.



الشكل رقم (٣،٢١). القاعدية المثلة للبادئات الأنيونية.

وإذا تم مقارنة أحاديات مختلفة مثل ميثيل ميثا أكريلات، ستايرين، بروبان مع كل من هذه البادئات فإنه يمكننا رؤية تأثير الاتزان الدقيق لنشاط الأحادي-البادئ (الشكل رقم ٣،٢٢ والجدول رقم ٣،٤).



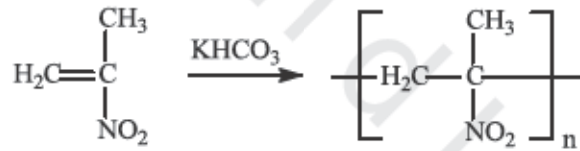
الشكل رقم (٣،٢٢). بلمرة التسلسلة الأنيونية للميثيل ميثا أكريلات مقابل الستايرين.

الجدول رقم (٣، ٤). مقارنة الأنظمة المختلفة للبادئ/الأحادي.

زيادة الميل إلى البلمرة الأنيونية ←			الزيادة في قاعدية البادئ
ميثيل ميثا أكريلات	ستايرين	بروبين	
√	×	×	فلورينيل الليثيوم
√	√	×	بنزيل الليثيوم
√	√	√	إيثيل الليثيوم

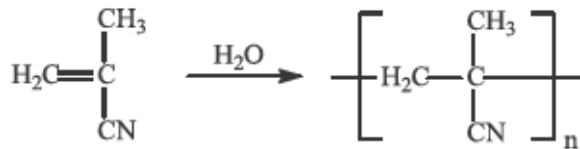
وكما يوضح الجدول رقم (٣، ٤) فإن فلورينيل الليثيوم يقوم ببدء بلمرة الميثيل ميثا أكريلات وليس الستايرين وبنزيل الليثيوم يُبدئ كل منهما وألكيل الليثيوم يقوم حتى ببدء بلمرة البروبين.

وهناك أمثلة أخرى تظهر فيها أهمية قوة القاعدة مثل النيتروألكينات (الشكل رقم ٣، ٢٣) وبلمرة السيانونوبروبين (الشكل رقم ٣، ٢٤).



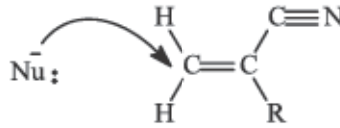
الشكل رقم (٣، ٢٣). بلمرة السلسلة الأنيونية للنيتروألكين.

وتتم بلمرة أحادي السيانونوبروبين بسهولة في وجود الرطوبة، كما أن لواصلق السيانونوأكريلات مبنية على نشاط عالٍ مشابهه.



الشكل رقم (٣، ٢٤). بلمرة السلسلة الأنيونية للسيانونوبروبين.

وتعتبر السيانوأكريلات المكون الأساسي للصمغ عالي الأداء 'Super Glue' والمشهور بمشاكله المرتبطة بملامسة الجلد. ووجد أن التأثير القوي الساحب للإلكترونات لكل من مجموعات الإستر والسيانو يجعل الأحادي له قابلية عالية؛ لأن يُهاجم بواسطة الماء النيوكليوفيلي الموجود على الجلد (الشكل رقم ٣,٢٥).

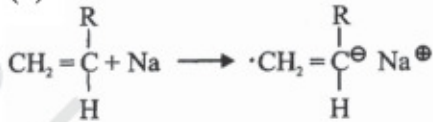


الشكل رقم (٣,٢٥). بلمرة السيانوأكريلات.

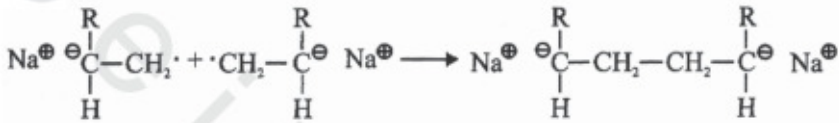
وتعتبر المركبات العضو معدنية وبخاصة مركبات الليثيوم العضوي والتي تستخدم كبادئ أنيونية هي الأكثر شيوعا. وتلك المركبات تكون حساسة للهواء وتذوب في المذيبات الهيدروكربونية، كما أنها نشيطة جدا تجاه المركبات التي تحتوي على بروتونات غير مستقرة، مثل H_2O و ROH و RNH_2 و RCO_2H ... إلخ. وهناك أنواع أنيونية أخرى قوية الأملاح من النوع X^+Y^- حيث أن Y تكون NH_2 أو ما يشبهها. على سبيل المثال، معدن البوتاسيوم نشط جدا حيث أنه يقوم بنزع بروتون من الأمونيا ليتم خروج الهيدروجين ونحصل على أميد البوتاسيوم ($K^+NH_2^-$ ، البوتاساميد potassamide). ويعتبر أيون الأميد هو البادئ الأنيوني. وفي النهاية نجد أن المعادن القاعدية تستطيع أن تتفاعل مباشرة مع الألكين عن طريق انتقال الإلكترون (الشكل رقم ٣,٢٦ أ) أو أن عملية أخرى يمكن أن تتوسط بواسطة جزيء مثل النفتالين (الشكل رقم ٣,٢٦ ب) وفيما بعد سيتم ذكر أمثلة لكل من الأنظمة البادئة.

(أ)

(١)



(٢)



(ب)



الشكل رقم (٣،٢٦): خطوة البدء لبلورة السلسلة الأنيونية (١)(أ) خطوة البدء المباشرة بواسطة المعدن لتعطي أنيون جذري؛ (٢) تكوين جزيئين من الأنيون الجذري؛ (ب) النظام غير المباشر المعدن والوسيط (توضح الخطوة الأولى فقط).

(١، ٣، ٣، ٣) بلمرة الستايرين بواسطة إيثيل الليثيوم

Polymerization of Styrene With Ethyl Lithium

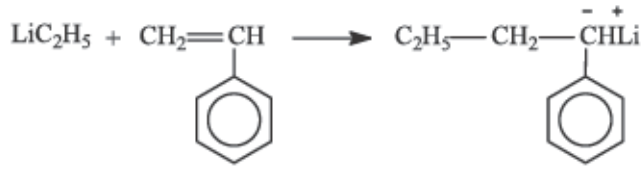
يتم إنتاج ملح إيثيل الليثيوم عن طريق تفاعل فلز الليثيوم مع كلوريد الإيثيل (المعادلة رقم ٣،٣٢) في وجود مذيب غير قطبي (مثل الهكسان).

(٣،٣٢)



وتشمل خطوة البدء الحقيقية تفاعل إيثيل الليثيوم مع الأحادي في مذيب خامل

عند درجة حرارة الغرفة (الشكل رقم ٣،٢٧).

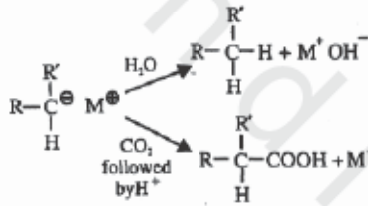


عدم اللون

ستايريل الليثيوم (أحمر دموي)

الشكل رقم (٣, ٢٧). خطوة البدء لبلمرة الستايرين بواسطة إيثيل الليثيوم.

ملحوظة: حيث إن أنيون الستايريل ذو لون عميق، فإنه يمكن تتبع حركية عملية البدء عن طريق علم الأطياف ($\lambda = 350 \text{ nm}$). ومن المهم أن يكون المذيب المستخدم غير قطبي حيث أن ألكيل الليثيوم نشط جدا. على سبيل المثال وجود الماء أو ثاني أكسيد الكربون يمكن أن يمنع حدوث بلمرة أخرى كما هو موضح في الشكل رقم (٣, ٢٨).



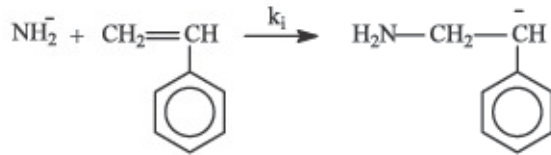
الشكل رقم (٣, ٢٨). تمثيل خطوات الإنهاء لبلمرة التسلسلة التي يتم بدايتها أنيونيا.

(٣, ٣, ٣, ٢) الستايرين وأميد البوتاسيوم (KNH_2)**Styrene and Potassium Amide (KNH_2)**

يعتبر هذا التفاعل من أوائل التفاعلات الخاصة ببلمرة الستايرين باستخدام طريقة البلمرة الأيونية. يحضّر بادئ التفاعل عن طريق ذوبان البوتاسيوم في الأمونيا السائلة (-33°C). خطوات بدء التفاعل موضحة في المعادلة رقم (٣, ٣٣) والشكل رقم (٣, ٢٩).

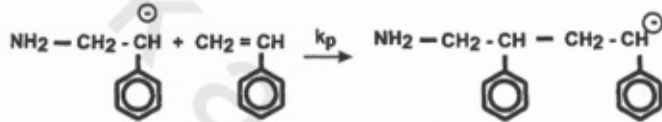
(٣, ٣٣)



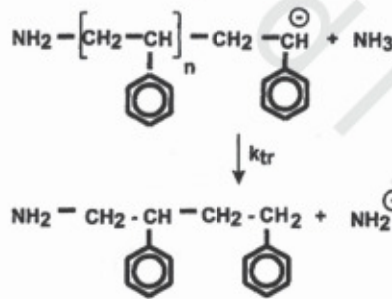


الشكل رقم (٣،٢٩) بدء بلمرة الستايرين باستخدام أميد الفلز (أيون M^- غير موضح).

يلي خطوة بدء التفاعل خطوة استمرار البلمرة (الشكل رقم ٣،٣٠) وخطوة الإنهاء التي تنتهي فيها عملية البلمرة بانتزاع بروتون من المذيب (الأمونيا السائلة) بواسطة الأنيون النامي (الشكل رقم ٣،٣١).



الشكل رقم (٣،٣٠) خطوة استمرار بلمرة الستايرين في وجود الأميد.



الشكل رقم (٣،٣١) خطوة إنهاء بلمرة الستايرين في وجود الأميد.

فمن الناحية الحركية، يمكن التعبير عن الخطوات الثلاث السابقة وهي البدء والاستمرار والإنهاء بالمعادلات من (٣،٣٤) إلى (٣،٣٦).

$$(٣،٣٤) \quad R_i = k_i[\text{NH}_2^-][\text{M}]$$

$$(٣،٣٥) \quad R_p = k_p[\text{M}][\text{M}^-]$$

$$(٣،٣٦) \quad R_{tr} = k_{tr}[\text{M}^-][\text{NH}_3]$$

وباستخدام فرضية الحالة الثابتة (انظر الجزء الخاص عن الجذور الحرة) يمكن اشتقاق المعادلتين رقم (٣,٣٧) ورقم (٣,٣٨).

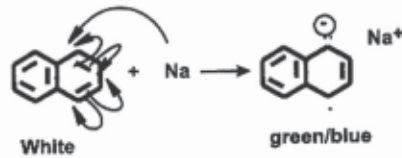
$$(٣,٣٧) \quad R_p = \frac{k_p k_i [\text{NH}_2^-][M]^2}{k_{tr} \text{NH}_3}$$

$$(٣,٣٨) \quad \overline{X_n} = \frac{k_p [M]}{k_{tr} [\text{NH}_3]}$$

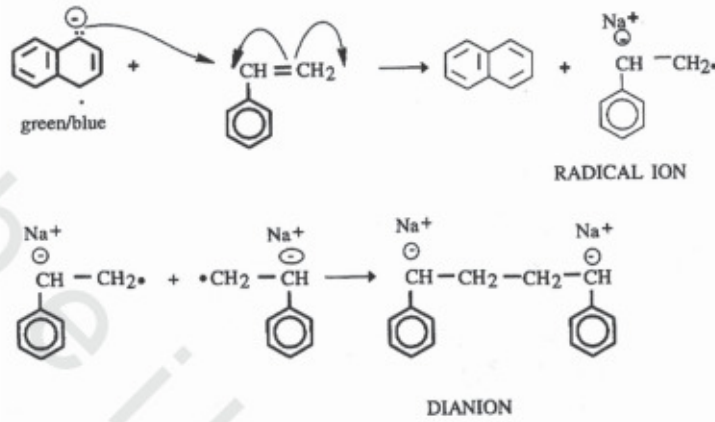
وبطريقة أخرى، فإن مضاعفة تركيز الستايرين سوف يؤدي إلى مضاعفة الكتلة المولية (المعادلة رقم ٣,٣٨) وزيادة أربعة أضعاف في معدل البلمرة (المعادلة رقم ٣,٣٧). عمليا، وُجد أن معدل البلمرة مطابقا للمعادلة رقم (٣,٣٧) والتي توضح أهمية استخدام فرضية الحالة الثابتة في هذا النظام.

Styrene and Sodium Naphthalide (٣,٣,٣,٣) الستايرين ونفثاليد الصوديوم

يعتبر هذا التفاعل على وجه الخصوص مثالا على استخدام النفثالين كعامل ناقل للإلكترون. تتضمن خطوة البدء تفاعل الصوديوم مع النفثالين لكي ينتج مركب نفثاليد الصوديوم (الشكل رقم ٣,٣٢)، والذي يتفاعل بدوره مع الستايرين ليكون ما يُعرف بالأنيون الثنائي dianion (الشكل رقم ٣,٣٣)، حيث ينمو طرفيه عن طريق التفاعل مع الأحادي.



الشكل رقم (٣,٣٢). بادئ نفثالين الصوديوم.



الشكل رقم (٣,٣٣). إنتاج الأنيون الثاني.

ومن المهم أن نعلم بأن إنهاء كل بلمرات السلسلة الأنيونية لها وضع مهم. الكربوأنيونات carbanions لديها مدارات ممتلئة تماما ولا تستطيع أن تحدث عملية إعادة ترتيب، بينما الكربوكاتيونات carocations على الجانب الآخر لديها مدارات فارغة حيث تتحرك الكثافة الإلكترونية مع تحرك الرابطة، وهذا يفسر أنه يمكن إعادة ترتيبها. إن فقد أيون الهيدريد (H⁻) أيضا كنوع ذي طاقة عالية غير مرغوب من الناحية التيرموديناميكية. وهكذا تتم خطوة إنهاء التفاعل عن طريق الانتقال إلى المذيب. ومع ذلك، وفي كثير من الحالات يعتبر التخلص الشديد من الماء أو الأكسجين أو ثاني أكسيد الكربون أو وجود شوائب نشطة يمكن أن يؤدي إلى بلمرة بدون حدوث خطوة إنهاء للتفاعل ذاتيا أو حتى عن طريق انتقال السلسلة. وهكذا، عندما تتم بلمرة الستايرين باستخدام نفتاليد الصوديوم يتحول لون بادئ التفاعل من اللون الأخضر المائل إلى الزرقة إلى اللون الأحمر (لون أنيون الستايرين) ويدوم اللون الأحمر حتى بعد إتمام حدوث التفاعل بنسبة تحول ١٠٠٪. وفي حالة إضافة المزيد من الأحادي فإن عملية البلمرة سوف تستمر. وهذا النوع من التفاعلات يُطلق عليه اسم البوليمر الحي living polymer. وفي حالة إضافة أحادي ثاني فإننا نحصل على ما يسمى

البوليمر المشترك الكتلي **block copolymer**. وعندما يستهلك الأحادي الثاني يتم إضافة أحادي ثالث وهكذا.

وإذا تمت محاولة إنهاء تفاعل تكوين البوليمر الحي عن طريق إضافة ثاني أكسيد الكربون، فإنه ينتج بوليمر في نهايته مجموعات طرفية COOH (الشكل رقم ٣,٢٨). هذا النظام يدخل ضمن تركيب البلمرة بطريقة النمو الخطوي وبذلك يمكن إدخال كتل من وحدات ناتجة من بلمرة متسلسلة داخل نظام النمو الخطوي (بوليمرات تليتاكتية telechelic).

ويعتبر أحد العوامل المترتبة على عدم حدوث خطوة إنهاء التفاعل أو انتقال السلسلة هو أن توزيع الكتلة المولية يشغل حيزاً ضيقاً (أحادي الانتشار) monodisperse، مما يسمح باستخدام البوليمر كمعيار في كروماتوجرافيا النفاذية الهلامية gel permeation chromatography لقياس الكتلة المولية.

(٣, ٣, ٣, ٤) أنظمة أخرى من سلاسل البوليمر الحي

Other Living Chain Polymer Systems

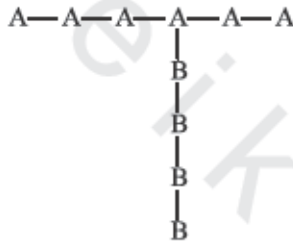
ترجع سهولة دراسة البوليمر الحي إلى تجنب استخدام إلكتروفيالات لإنهاء نمو سلاسل البوليمر، ولكن بعض البوليمرات الحية الأخرى يجب أن تُدرس بحرص. وهكذا فإنه في حالة غياب النيوكليوفيلات ومع وجود نهاية طرف سلسلة لا يحدث لها عملية ترتيب بسهولة أو فقد بروتون يمكن الحصول على البوليمر الكاتيوني الحي 'living cationic'، على سبيل المثال، ألفا ميثيل ستايرين أو إيثرات الفايثيل. إذا كان لزوج الإلكترونات الحر على نهاية سلسلة بوليمر يحتوي على جذر محمي ضد إنهاء البلمرة بطريقة الاتحاد، عندئذ تحدث البلمرة للبوليمر الحي النشط وينتج عنها منتج أحادي التشتت له RMM يمكن التحكم فيها. ومن الأمثلة المفيدة على ذلك الميثا أكريلات.

Copolymerization (٣, ٣, ٤) البلمرة المشتركة

هي عملية إنتاج بوليمرات من أكثر من أحادي. ويمكن تحضيرها بتفاعل الأحادي A والأحادي B لتعطي الأنواع الآتية:

ABAABAAABBBBAA random copolymers مشتركة عشوائية

AAAABBBBAA block copolymers مشتركة كتلية



graft copolymers مشتركة مطعمة

ABABABAB alternating copolymers مشتركة متتابعة

تنتج عن البوليمرات المشتركة عادة تحسنا في الخواص. على سبيل المثال، عند بلمرة الستايرين مع ميثيل ميثا أكريلات نحصل على منتج له خصائص متعددة مثل تحسّن مقاومة الحرارة (البولي ستايرين مثلا يلين عند درجة حرارة 100°C ، وبيرسبكس Perspex يلين عند 120°C)، وكذلك فإن عملية البلمرة المشتركة لأحادي خلاات الفايثيل غير المتبلور مع البولي إيثين المتبلور تحسّن من المرونة، أما البلمرة المشتركة لخلاات الفايثيل مع كلوريد الفايثيل ينتج عنه بوليمر من بولي كلوريد الفايثيل (PVC) يمتاز بسهولة تصنيعه ومرونته ولكنه يتحلل عند تسخينه. وغالبا فإن البوليمرات المشتركة تجمع بين أحسن الصفات الموجودة في كل من الأحاديين اللذين يدخلان في تركيبه، بينما الخلط الفيزيائي البسيط من البوليمر لعمل مخاليط ربما يعطي خواص أقل وغير مفضلة، وسوف نتناول كل نوع على حدة.

(١, ٤, ٣, ٣) البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers

يتم إنتاج هذه البوليمرات عن طريق تفاعل بلمرة الجذر الحر، على سبيل المثال، يتم إنتاج Buna-S من تفاعل البيوتادايين والستايرين. يعطي الستايرين للبوليمر الناتج خاصية الصلابة وجودة الخواص الميكانيكية بينما يعطي البيوتادايين للبوليمر خاصية المرونة والقدرة على عمل روابط متقاطعة. وهناك مثال آخر ناتج من تفاعل الأكريلونيتريل (Courtelte fibre) مع بيريدين الفانيل. يعمل بيريدين الفانيل على تحسين قابلية البوليمر للتلوين حيث أن معظم الصبغات التجارية تتفاعل مع زوج الإلكترونات الحرة على ذرة النيتروجين في البيريدين.

ويرجع اختلاف خواص البوليمرات المشتركة إلى اختلاف نسبة الأحاديات المكونة له. على سبيل المثال، لو كان هناك بوليمر من بولي خلات الفانيل (100%) *polyvinyl acetate* (PVA) له كتلة مولية حوالي 10000 فيمكن استخدامه في الأساس كمادة لاصقة، وكذلك بولي كلوريد الفانيل *polyvinyl chloride* (PVC) (100%) يمكن استخدامه كبديل للمطاط بعد إضافة مادة ملدنة *plasticizer*، بينما لو كان لدينا بوليمر مشترك من PVC:PVA بنسبة 90:10 فإن البوليمر المشترك الناتج يمتاز بالقوة ومقاومة المذيبات.

ومن سمات سلاسل البوليمرات المشتركة أن نسبة الأحاديات في بداية الخلط تتحقق في تركيب البوليمر الناتج، وهذا فقط عندما يكون نشاط الأحاديات متساوٍ. ومع ذلك فإن افتراض فرضية الحالة المستقر وأن الأحادي يستهلك فقط في خطوات نمو البوليمر، تؤدي إلى المعادلة رقم (٣,٣٩).

$$(٣,٣٩) \quad \frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)}$$

حيث إن f_1 و F_1 عبارة عن الكسر المولي للأحادي الأول قبل التفاعل وفي البوليمر المشترك الناتج على التوالي. يوضح الجدول رقم (٣,٥) بعض نسب الفعالية لبعض أنظمة البوليمرات التجارية الهامة.

الجدول رقم (٣,٥). قيم تقريبية لنسب الفعالية لبعض البوليمرات المشتركة المهمة التي تنتج بتفاعل النمو السلسلي.

r_2	r_1	درجة الحرارة (°C)	الأحادي (2)	الأحادي (1)
0.15	1.20	80	أكريلونيتريل	ميثيل ميثا أكريلات
0.75	0.25	90	بيوتاديين	ميثيل ميثا أكريلات
1.40	0.80	60	بيوتاديين	ستايرين
0.50	0.50	80	ميثيل ميثا أكريلات	ستايرين
0.01	55.00	60	خلات الفايثيل	ستايرين
6.00	0.07	70	أكريلونيتريل	خلات الفايثيل
20.00	0.015	60	ميثيل ميثا أكريلات	خلات الفايثيل

(٣,٣,٤,٢) البوليمرات المشتركة الكتلية Block Copolymers

يتم تحضير هذه البوليمرات عن طريق ارتباط اثنتين أو أكثر من السلاسل المتجانسة خطياً. يتم عادة تحضير هذه النوعية إما عن طريق سلسلة بوليمر حي أو عن طريق أنظمة النمو الخطوي. ومن أهم الأمثلة على ذلك تكوين "القالب الثنائي" 'diblock' و "القالب الثلاثي" 'triblock' و "الطبقة البينية" 'sandwich'. وكمثال على تفاعل النمو الخطوي لتكوين القالب الثنائي هو ذلك البوليمر المحضر من البولي يوريثان polyurethane والبولي إيثر polyether. يعطي البولي يوريثان الصفات الخاصة بالصلادة عن طريق التركيب المنتظم للجزيئات والتي تمتاز بارتفاع درجة الانصهار (T_m) بينما يعطي البولي إيثر الخاصية المرنة للبوليمر الناتج. إذن، يجمع البوليمر الناتج

بين صفة الصلادة وصفة المرونة في البوليمر الناتج والذي يجد تطبيقا في صناعة بدل الغطس والتي تتطلب وجود خاصية قوة الشد وقابلية استرجاع الشكل.

وكمثال على البوليمر المشترك ذي الطبقة البينية هذا النوع الذي ينتج عن تفاعل البيوتاديين والستايرين. وتعتمد خواص المادة الناتجة على نوع المادة الملائمة (السائدة). على سبيل المثال، إذا كانت المادة الملائمة في الخليط هي الستايرين فإن المادة الناتجة تكون مطاطية صلبة، بينما إذا كانت المادة الملائمة في الخليط هي البيوتاديين فإن المادة الناتجة تكون بلاستيك مرن، أي أقل هشاشة وأكثر مقاومة للكسر.

وتمتاز البوليمرات المشتركة ثلاثية القالب مثل بوليمر (الأكريلونيتريل، البيوتاديين، الستايرين) ABS (*acrylonitrile, butadiene, styrene*) بالقدرة الفائقة على مقاومة الصدمات وعلى متانة الخواص الميكانيكية (لذلك تستخدم في صناعة خوذة حماية الرأس) وتمتاز كذلك بقدرتها على مقاومة الكيماويات.

(٣, ٣, ٤, ٣) البوليمرات المشتركة المطعمة **Graft Copolymers**

يمكن اعتبار هذا النوع متفرع من البوليمر المشترك ولذا فإن خواصهما تتشابه. ومن أهم الأمثلة على هذا النوع البوليمر المكون من الأكريلات (سلسلة فرعية) مع النايلون (سلسلة رئيسية) لتحسين قابلية الأقمشة للصبغة. وينتج هذا النوع من تحضير بوليمر تحتوي السلسلة الرئيسية له على مجموعة نشطة متدلّية pendant قابلة للتفاعل مع أحادي آخر أو عن طريق تعريض بوليمر متجانس homopolymer لإشعاع مؤين (شعاع من الإلكترونات) وذلك في وجود أحادي آخر.

(٣, ٣, ٤, ٤) البوليمرات المشتركة المتبادلة **Alternating Copolymers**

ويعتبر هذا النوع منتظم كليا كالآتي: (-ABABABAB-) ويحتاج إلى ظروف خاصة جدا لإنتاجه، وعمليا يستحيل إنتاج هذا النوع من البوليمرات باستخدام طريقة الجذور الحرة، ويعتبر هذا النوع ذا قيمة تجارية محدودة.

(٣, ٤) تطورات بوليمرات السلسلة الحديثة

Modern Chain Polymer Developments

(٣, ٤, ١) الحفازات المعقدة المتناسقة Co-Ordination Complex Catalysts

قبل عام ١٩٥٣م تم بلمرة الإيثين تحت ضغط عالي (١٠٠٠ ضغط جوي) ودرجة حرارة متوسطة (حتى 300°C) باستخدام طريقة الجذور الحرة. وباستخدام طريقة المهاجمة الخلفية (كما في الشكل رقم ٣.١٠ حيث يتسبب ذلك في إنتاج بوليمر له تفرعات جانبية عديدة على جانبي السلسلة الرئيسية وله خواص ميكانيكية وحرارية متوسطة مع محدودية في التبلور، وهذا النوع من البوليمر يسمى البولي إيثين منخفض الكثافة (low density polyethene) LDPE).

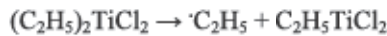
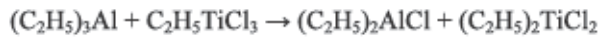
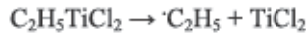
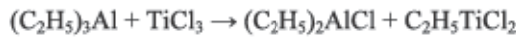
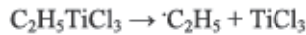
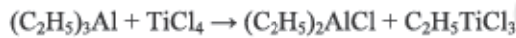
وفي عام ١٩٥٣م اكتشف العالم زيغلر Ziegler طريقة لبلمرة الإيثين في درجات الحرارة العادية وتحت الضغط الجوي العادي ولكن في وجود عامل حفاز يحتوي على عنصر انتقالي متغير التكافؤ. ويمتاز البوليمر الناتج من هذه الطريقة بأنه يتميز بدرجة تبلور عالية وصيغته الوضعية CH₂ وخالي من التفرعات الجانبية والعيوب، وهذا هو النوع المعروف الآن بالبولي إيثين عالي الكثافة (high density polyethene) (HDPE).

وفي عام ١٩٥٤م قام العالم ناتا Natta باستخدام عامل حفاز مشابه في بلمرة البروبيلين فحصل على بوليمر تميز بأن له شكلا فراغيا معيناً أطلق عليه اسم أيزوتاكتيك isotactic، كما تميز بأن له قوة شد ومثانة عالية عن النوع المحض سابقا باستخدام الجذور الحرة، ويمكن استخدامه في إنتاج شرائح من البلاستيك، وكذلك في صناعة الحبال (الخيوط المجدولة)، كما يدخل في صناعة نوافذ السيارات وفي تطبيقات هندسية أخرى.

وتدخل حفازات زيغلر-ناتا في العديد من الاستخدامات ويتم تحضيرها عن طريق تفاعل ألكيل الفلزات من المجموعات من الأولى إلى الثالثة (على سبيل المثال،

ثلاثي إيثيل الألمنيوم، ثنائي إيثيل الزنك، ... إلخ) مع مركبات من الفلزات الانتقالية من المجموعات الرابعة إلى الثامنة (مثل رابع كلوريد التيتانيوم، أكسي كلوريد الفانديوم، خامس كلوريد الموليبيديوم، سداسي كلوريد التنجستن، ... إلخ). ويتم إذابة المكونات في مذيب عضوي (تولوين أو هبتان عادي) عند درجة حرارة الغرفة حيث يحدث تفاعل طارد للحرارة يصاحبه خروج غازات وتترسب مادة صلبة داكنة اللون من العامل الحفاز.

يحتاج هذا التفاعل إلى عناية خاصة عند إجرائه في المعمل بسبب نشاط المواد المتفاعلة. على سبيل المثال، عند استخدام الحفاز ثلاثي إيثيل الألمنيوم (سريع الاشتعال) وكذلك رابع كلوريد التيتانيوم (يتحلل عند تعرضه لبخار الماء في وجود الأكسجين)، هذا بالإضافة إلى أن الأحادي يعتبر من المواد القابلة للاشتعال. ومع ذلك، يمكن التغلب على هذه المشاكل في الصناعة باستخدام مفاعلات خاصة لذلك. يوضح الشكل رقم (٣،٣٤) أهم التفاعلات الخاصة بتكوين العامل الحفاز. إن وجود البيوتان والإيثان والإيثين والبولي إيثين قصير السلسلة في مخلوط الحفاز قبل إضافة أحادي الألكين يعود إلى إنتاج جذور الإيثيل.

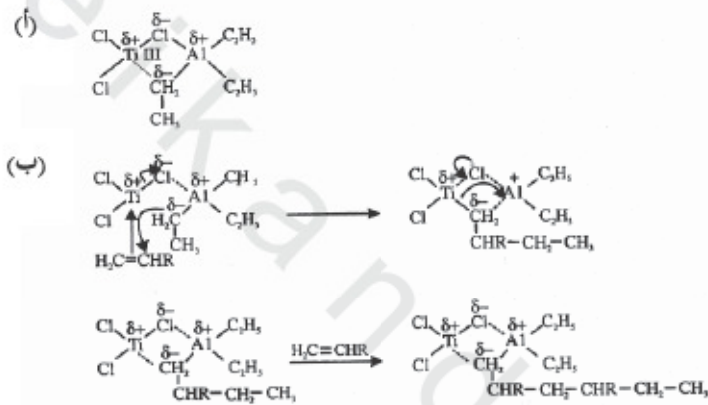


الشكل رقم (٣،٣٤). التفاعلات الممكنة أثناء تحضير الحفاز المعقد المتناسق (زيجلر-ناتا) من ثلاثي إيثيل الألمنيوم ورابع كلوريد التيتانيوم.

وتعتبر خطوة اختزال فلز التيتانيوم الرباعي إلى تكافؤ أقل من أهم الخطوات الكيميائية. وهذه الأنواع النشطة هي مفتاح التفاعل لأنها تستطيع الارتباط تناسقياً مع الرابطة الثنائية في الألكين. والخطوة الأولى في عملية البلمرة تتم عند تعرّض الأحادي للحفاز المحضّر والقديم. وهي عملية سطحية يمكنها أن تفسر التحكم في الأشكال الفراغية للبوليمر.

هناك عدد من الميكانيكيات المقترحة. أقدمها ميكانيكية ناتا ثنائية الفلز (الشكل رقم

(٣,٣٥).



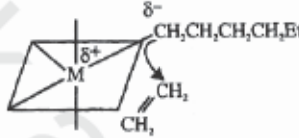
الشكل رقم (٣,٣٥). ميكانيكية ناتا ثنائية الفلز للحفز المعقد المتناسق لبلمرة السلسلة.

(أ) معقد الحفاز المقترح بعد تفاعلات التبادل الابتدائية وقبل دخول الأحادي عليه؛

(ب) الميكانيكية المقترحة لتفاعلات البلمرة في وجود الأحادي.

ومع ذلك، تم استبدال هذه الميكانيكية بميكانيكية أخرى تُعرف بميكانيكية كوزيس أحادية الفلز؛ حيث يعطي الشكل رقم (٣,٣٦) الشكل التخطيطي لها. في الشكل رقم (٣,٣٦) نجد أن أنواع التيتانيوم الثلاثي (Ti(III)) لها مدار فارغ ذا تناسق كروي حيث يتناسق الألكين الأول من خلال الرابطة باي (π) قبل التفاعل مع الشحنة السالبة الموجودة على طرفه وتتحول الرابطة (π) إلى رابطة أحادية من النوع (σ) ترتبط بفلز التيتانيوم. ويزاح الفراغ بما يسمح باقتراب أحادي آخر حيث يتم الارتباط عن طريق الرابطة التناسقية يتبعها الإضافة على الرابطة المزدوجة للسلسلة. وهكذا يؤدي تحرك هذا الفراغ للخلف وللأمام إلى إضافة

المزيد من الأحاديات على ذرة الفلز مما يؤدي إلى نمو سلسلة البوليمر. ووجود مجموعات الألكيل R في جزيء الأحادي إلى التماثل، بالإضافة إلى الشكل الهندسي كمتطلبات أساسية لإضافة وحدات جديدة من الأحادي إلى الفلز من نفس الطريق مما يسمح بالسيطرة على الشكل الفراغي الذي يعتبر ضرورياً ونحصل على ما يسمى بوليمر أيزوتاكتيك isotactic حيث تحتاج ذرة الفلز المركزية لتكوين رابطة من النوع (σ) وكذلك رابطة من النوع (π) مع ذرة الكربون، وهذا بدوره يفسر لماذا لا يعتبر فلز الحديد من العوامل الحفازة الجيدة حيث يرجع السبب إلى أنه يفضل تكوين رابطة من النوع (π) عن تكوين رابطة من النوع (σ).



الشكل رقم (٣،٣٦). ميكانيكية كوزيه أحادية الفلز للحفز المعقد المتناسق. يقترَب الألكين الجديد من الفراغ الموجود في المعدن المكون للعامل الحفاز ويهاجم عن طريق الشحنة السالبة.

أما بخصوص الموجود في التركيب الفراغي للبوليمرات والمعروف باسم سينديوتاكتيك syndiotactic، يجب إضافة وحدات الأحادي بحيث تكون المجموعات المستبدلة موزعة تبادلياً على طول السلسلة الرئيسية. هذا النوع من البوليمر غير شائع الاستخدام حيث يتطلب ذوبان العامل الحفاز لكي يسمح للأحادي بأن يسلك الاتجاه البديل. وتعتبر أنواع الفاناديل مع الليجانادات العضوية مثل الأسيتو أسيتونات هي الأكثر شيوعاً كعامل حفاز لإنتاج هذا النوع من البوليمرات.

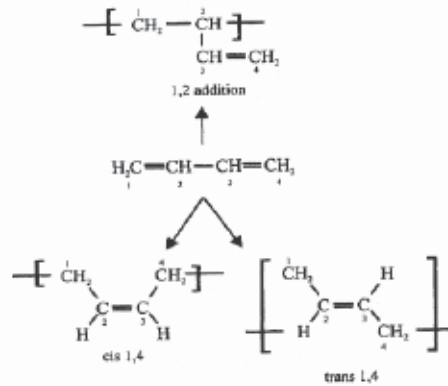
يوضح الجدولان رقماً (٣،٦)، (٣،٧) كيف أن اختيار عامل الحفز المناسب يمكن أن يؤثر على المنتج النهائي حيث يُلاحظ مع استخدام أحادي الداين وجود العديد من المنتجات المتماكية isomeric products (الشكل رقم ٣،٣٧) وهذه يمكن التمييز بينها عن طريق اختيار حفاز زيبلر-ناتا المناسب.

الجدول رقم (٣,٦). تأثير الحفاز المعقد التناسقي على التنظيم الفراغي للبولي بروبين.
(لا تعطي بلمرة الجذر الحر هذه التنظيمات الفراغية للبوليمر).

الحفاز	التركيب الفراغي المنتظم (%)
$R_3Al + TiCl_4$	35
$R_3Al + TiCl_4 + NaF$	97
$R_3Al + TiCl_3$	85
$R_2AlCl + TiCl_3$	99
$RNa + TiCl_4$	90
$RLi + TiCl_4$	90

الجدول رقم (٣,٧). تأثير خطوة بدء التفاعل على الشكل البنائي للبولي بيوتاديين.

عامل بدء التفاعل	سيس-١،٤	ترانس-١،٤	١،٢
الجذر الحر	19	60	21
فلز الصوديوم	10	25	65
فلز الليثيوم	35	52	13
بيوتايل الليثيوم	33	55	12
$TiCl_4/Al\ t-Bu_3$	95	2	3
$CoCl_2/AlEt_2Cl/pyridine$	98	1	1
VCl_3-AlEt_3	0	99	1

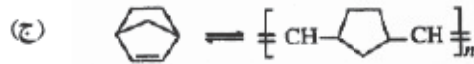
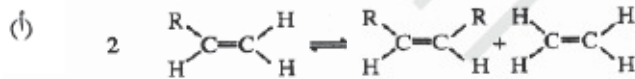


الشكل رقم (٣,٣٧). نواتج بلمرة البيوتاديين إلى نواتج متماكبة.

(٢, ٤, ٣) بلمرة التبادل المزدوج Metathesis Polymerization

تغير آخر يحدث في البلمرة المتسلسلة يخص بلمرة التبادل المزدوج والتي يتم فيها تفاعل خاص بإعادة تنظيم الروابط المرتبطة بالمدارات الأمامية للمركبات الحلقية قبل الإضافة الحلقية (على سبيل المثال، تفاعل دايلز- ألدرد Diels-Alder reaction ويشمل كذلك إعادة ترتيب إلكترونات الحلقة electrocyclic rearrangement) حيث يتضمن تحول متبادل للرابطة (π) والرابطة (σ) عن طريق تداخل المدارات.

ويعتبر هجرة الرابطة المزدوجة في تفاعلات التبادل المزدوج مفيد في بلمرة مركبات الألكين الحلقية حيث ينشأ عن فتح الحلقة تقليل الإجهاد (الشكل رقم ٣.٣٨). المنتج المتوقع من بلمرة السلسلة التقليدية للبتين الحلقية هو مركب معاق فراغياً، على العكس مع المنتج الناتج عن فتح الحلقة عن طريق تفاعل بلمرة التبادل المزدوج ring opening metathesis polymerization (ROMP) (الشكل رقم ٣.٣٩). الحفازات المستخدمة متنوعة، ولذلك فإن أي تغير ولو طفيف في تركيب العامل الحفاز يمكن أن يؤدي إلى تغير الكيمياء الفراغية للمنتج النهائي.

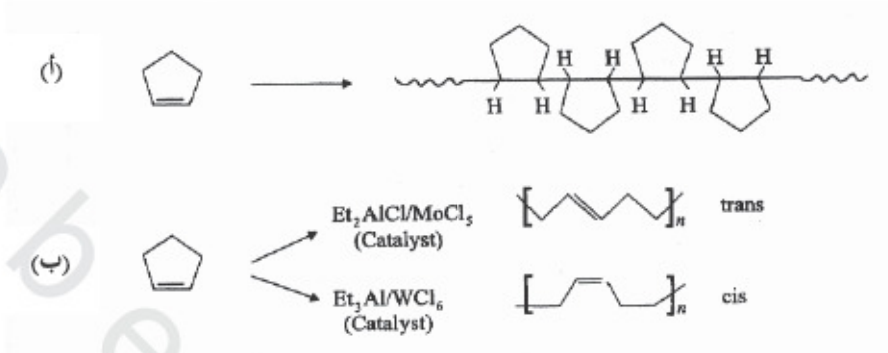


الشكل رقم (٣, ٣٨). أمثلة لبعض تفاعلات التبادل المزدوج.

(أ) تفاعل تبادلي لجزيء صغير يحتوي على رابطة مزدوجة.

(ب) تكوين بولي بنتين.

(ج) بلمرة نوربورين.



الشكل رقم (٣, ٣٩). بلمرة البنتين الحلقي.

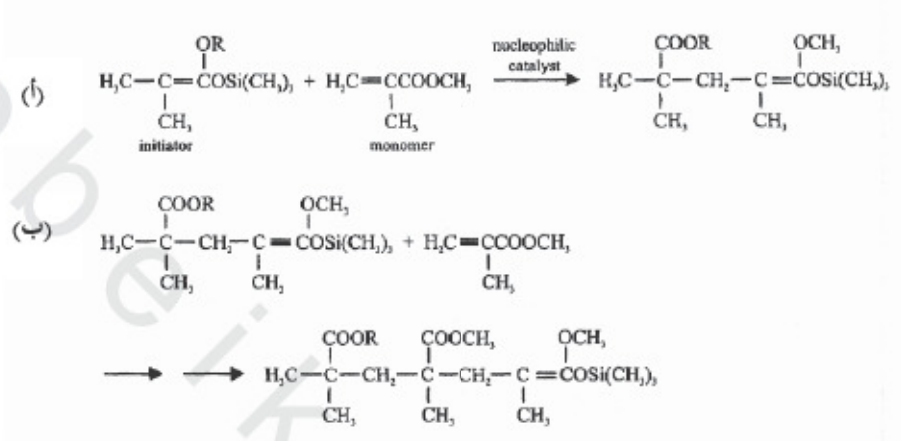
(أ) المنتج المتوقع من بلمرة الألكين التقليدية.

(ب) التبادل المزدوج عن طريق فتح الحلقة مع التحكم في الكيمياء الفراغية.

(٣, ٤, ٣) بلمرة انتقال المجموعة Group Transfer Polymerization

يعتبر هذا النوع المتطور حديثاً أحد أنواع البوليمرات الحية وهو مكلف إلى حد ما، ويرجع ذلك إلى ضرورة تنقية المواد المستخدمة بدرجة عالية وفي ظروف خالية من الماء.

ويجب أن يحتوي الأحادي على مجموعة جانبية مثل مجموعة الكربونيل أو مجموعة النيتريل، لذلك فإن معظم الأحاديات التي تدخل ضمن هذا النطاق هي الأكريلات، وأساساً المجموعة المنتقلة تكون سيليل كيتين أسيتال silyl ketene acetal، باستخدام حافز نيوكليوفيلي سهل الذوبان ويحتوي على شحنة سالبة مثل أملاح السيانيد أو أملاح الأزيد أو أملاح الفلوريد مثل البيس(ثنائي ميثيل أمينو)سلفونيوم ثنائي فلوريد bis(dimethyl amino) sulphonium bifluoride عند درجة حرارة الغرفة. يوضح الشكل رقم (٣, ٤٠) خطوتي البدء والاستمرار. أما خطوة الإنهاء فتتم بإضافة مركبات تحتوي على هيدروجين نشط. وترجع إمكانية استخدام مواد الطلاء للألياف الضوئي مع مواد معروف معامل انكسارها إلى إعطاء هذه الطريقة من البلمرة ميزة خاصة.



الشكل رقم (٣، ٤٠). بلمرة انتقال المجموعة.

(أ) خطوة بدء التفاعل.

(ب) خطوة استمرار التفاعل (نمو السلسلة).

(٣، ٥) طرق تشييد بوليمرات التسلسلة تجاريا

Commercial Chain Polymer Syntheses

وتتضمن إنتاج معظم أنواع اللدائن الحرارية thermoplastics المنتشرة على نطاق واسع مثل البولي إيثين، البولي ستايرين، بولي كلوريد الفايثيل (PVC)، بولي خلات الفايثيل ومشتقاتهم، وكذلك مجموعة من البولي أسيلات ومشتقاتها، والمطاط الاصطناعي (بولي داين)، وكذلك أنواع خاصة من البوليمرات مثل بولي رباعي فلورو إيثين (PTFE) polytetrafluoroethene. وتنقسم طرق التحضير إلى أربع طرق رئيسية وهي البلمرة الكتلية bulk، والبلمرة على هيئة محلول، والبلمرة على هيئة مستحلب، والبلمرة على هيئة معلق. توجد بعض الطرق الهامة والاقتصادية المستخدمة في إنتاج الأحاديات وسوف نتناول بالتفصيل كلا من الطرق الأربعة السابقة والتي يمكن تلخيصها كالآتي:

(٣,٥,١) البلمرة الكتلية Bulk Polymerization

تُعد هذه الطريقة من أبسط الطرق لتحضير البوليمرات وتتضمن خلط الأحادي في الحالة السائلة وعامل انتقال السلسلة (للتحكم في الكتلة المولية النسبية RMM للبوليمر الناتج) في وجود مادة بادئة للتفاعل بدون استخدام مذيب. وعلى الرغم من أن البوليمر الناتج يمتاز بدرجة نقاوة عالية، إلا أنه يصعب التخلص من البقايا البسيطة من الأحادي في البوليمر الناتج. وأيضاً، فإن بلمرة الجذر الحر تكون غالباً طاردة للحرارة، ولهذا فإن درجة حرارة التفاعل ترتفع تدريجياً لدرجة يصعب معها التحكم فيها، ولذلك يجب إجراء هذا النوع من البلمرة على كميات صغيرة حتى يمكن التحكم في ظروف التفاعل. ففي أثناء عملية البلمرة تكون هناك صعوبة في التقاء سلاسل البوليمر معاً مما يعوق حدوث خطوة إنهاء التفاعل، وهذا يؤدي بدوره إلى زيادة اللزوجة بدرجة كبيرة، وهذا ما يُعرف بظاهرة التسارع الذاتي autoacceleration وأحياناً يُطلق عليها تأثير ترموسدروف-نوريش الهلامي Trommsdorff-Norrish gel effect.

وتستخدم البلمرة الكتلية لإنتاج ألواح شفافة من البولي ستايرين، والميثيل ميثا أكريلات والبولي إيثيلين منخفض الكثافة والمخضّر تحت ضغوط عالية باستخدام الجذور الحرة حيث تُجرى عملية البلمرة في قوالب مصممة لعمل المنتج في شكله النهائي.

(٣,٥,٢) البلمرة على هيئة محلول Solution Polymerization

كل من الأحادي والبادئ يجب أن يكونوا قابلين للذوبان بحيث يمكن التحكم في درجة حرارة التفاعل. يستخدم المذيب كعازل للحرارة أثناء التفاعل، وهناك عدة عوامل تحكم اختيار هذه الطريقة منها سُمية المذيب وقابليته للاشتعال والتكلفة المبدئية، وكذلك درجة غليانه. ويؤدي وجود المذيب إلى خفض الكتلة المولية النسبية RMM للبوليمر الناتج عن طريق انتقال السلسلة. يصعب التخلص من بقايا المذيب في البوليمر الناتج.

يُحضَّر عدد من البوليمرات بهذه الطريقة باستخدام وسائط مائية مثل بولي فاينيل بيروليدين، بولي أكريلاميد وكذلك حمض الأكريليك، بينما بعض البوليمرات الأخرى والتي تُحضَّر بهذه الطريقة وتستخدم مذيبات عضوية (مثل الهيدروكربونات، الإيثرات، الإسترات والكحولات) مثل البولي ستايرين، بولي كلوريد الفاينيل، بولي بيوتادايين، بولي ميثيل ميثا أكريلات، وأخيرا بولي فلوريد الفاينيلدين. واختيار النظام المناسب يؤدي إلى بوليمرات ذاتية في المحاليل بتركيز كافية لتشغيلها مباشرة في تطبيقات معينة مثل اللواصق والدهانات.

(٣,٥,٣) البلمرة على هيئة معلق Suspension Polymerization

تكون السوائل غير قابلة للامتزاج من محاليل معلق بها قطرات صغيرة قطرها حوالي 10^{-2} سم، وباستخدام إثارة ميكانيكية كافية فإن كل قطرة تمثل مفاعل صغير لعمل بلمرة كتلية. وعلى الرغم من أن الماء يعتبر وسطا جيدا للتخلص من حرارة التفاعل، إلا أن بادئ التفاعل لا بد أن يكون قابل للذوبان مباشرة في الأحادي. ومن أهم مميزات هذه الطريقة أن البوليمر الناتج يكون على شكل حبيبات صغيرة أو خرز يمكن فصله وترسيبه بسهولة ثم غسله وتجفيفه، كما أن التخلص من المذيب يتم بسهولة. ويمكن اعتبار البوليمر المحضر بهذه الطريقة نقيا إلى حد كبير، ولكن البوليمرات التي تذوب في الأحاديات تكون لزجة، ولذلك يجب إضافة مواد تسمح بثبات تلك الحبيبات في شكلها المعلق مثل إضافة الجيلاتين أو البولي كحول الفاينيل أو ميثيل السليلوز.

ويمكن بهذه الطريقة تحضير البولي ستايرين والبولي كلوريد الفاينيل (PVC) وكذلك PTFE. ويعتبر PTFE من المواد التي لها معامل احتكاك منخفض، ولذلك تستخدم في التغطية، ولها أيضا درجة ثبات حراري عالية، وتمتاز أيضا بمقاومتها للكيمائيات. ومع ذلك فإن هذا البوليمر لا يذوب في أي من المذيبات المعروفة.

(٣, ٥, ٤) البلمرة على هيئة مستحلب Emulsion Polymerization

تعد هذه الطريقة من أكثر طرق البلمرة استخداما على النطاق التجاري في بلمرات الجذر الحر للفاينيل وللدائين. ويتكون هذا النظام من الماء كوسط ناقل لحرارة التفاعل، ويجب أن يكون بادئ التفاعل قابل للذوبان في الماء (مثل استخدام بيروكسيدات البوتاسيوم أو الأمونيوم)، بينما يكون الأحادي غير قابل للذوبان في الماء وقادر على تكوين حبيبات صغيرة جدا قطرها حوالي 10^{-2} سم، كما يمكن إضافة مواد خافضة للتوتر السطحي (على سبيل المثال، أنواع تشبه الصابون) مثل دوديكايل بنزين سلفونات الصوديوم sodium dodecylbenzene sulphonate (مثلا، $C_{12}H_{23}PhSO_3^-$) ليساعد على الاحتفاظ بالحبيبات داخل المحلول.

وينتج البوليمر على هيئة مستحلب latex يتراوح قطر حبيباتها بين 0.05 و $2 \mu m$. ويمكن استخدامه في تحضير دهانات البويات أو ترسيبها (بإضافة ملح أو حمض لزيادة القوة الأيونية). ويمكن فصلها وغسلها جيدا من بقايا الصابون. وعلى الرغم من أهمية هذه التقنية إلا أن وجود بقايا من المادة الصابونية الخافضة للتوتر السطحي تؤثر على العزل الكهربائي والنقاوة البصرية لها.

ويحضر البولي أكريلات بهذه الطريقة حيث لا توجد مشاكل تتعلق بالحرارة أو فصل جزيئات البوليمر الناتج، وكذلك المشاكل الناتجة عن زيادة درجة اللزوجة كما في الطريقة السابقة. ولا تتأثر هذه الطريقة عموما بعامل اللزوجة حيث تمتاز البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة بارتفاع RMM لها. ويحضر بهذه الطريقة أنواع مختلفة من المطاط الصناعي، كما هو موضح في الجدول رقم (٣,٨). كما يوضح الجدول رقم (٣,٩) مقارنة بين طرق البلمرة بالجذور الحرة المختلفة المستخدمة.

الجدول رقم (٣,٨) نموذج لمكونات المطاط/اللاتكس وزمن الإنتاج.

المكونات/الكتلة	ستايرين-بيوتاديين مطاط	بولي أكريلات لاتكس
ماء	190	133
بيوتاديين	70	-
ستايرين	30	-
إيثيل أكريلات	-	93
٢-كلورو فينيل إيثر	-	5
بارا-ثنائي فاينيل بترين	-	2
صايون	-	3
بير كبريتات البوتاسيوم (بأدى)	0.3	1
دوديكايل مركابت العادي	0.5	-
بيروفسفات الصوديوم	-	7
زمن التفاعل (ساعة)	12	8
درجة الحرارة (مئوية)	50	60
الناتج (%)	65	100

الجدول رقم (٣,٩). مقارنة بين التقنيات المختلفة لبلمرة الجذور الحرة.

الطريقة	مميزاتها	عيوبها
بلمرة الكتلة	بسيطة.	تفاعل طارد للحرارة
بلمرة المعلق	لا تحتوي على شوائب مضافة	تفاعل يصعب التحكم فيه درجة لزوجة عالية
بلمرة المحلول	يمكن التخلص من حرارة التفاعل درجة لزوجة أقل البوليمر الناتج على شكل حبيبات يمكن استخدامه مباشرة	يحتاج البوليمر إلى غسيل وتخفيف يمكن حدوث تجمع (تكتل) يحتوي الناتج على بعض الشوائب
بلمرة الجذور الحرة	يمكن التخلص من حرارة التفاعل درجة لزوجة أقل يمكن استخدام البوليمر مباشرة كمحلول	تكلفة استخدام المذيب صعوبة التخلص من المذيب تلوث البيئة عند التخلص من المذيب

تابع الجدول رقم (٣, ٩).

الطريقة	مميزاتها	عيوبها
بلمرة المستحلب	يمكن التخلص من حرارة التفاعل	يحتوي البوليمر على بعض الشوائب
	درجة لزوجة أقل	صعوبة التحكم في RMM
	يمكن استخدام البوليمر مباشرة كمستحلب	يحتاج البوليمر إلى غسيل وتجفيف

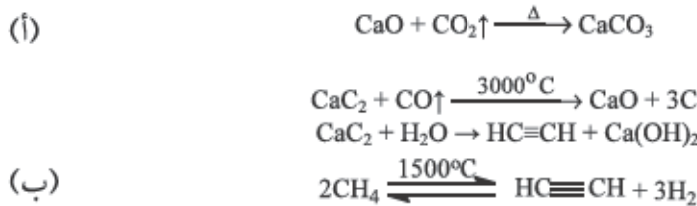
(٣, ٦) تشييد الأحاديات

Syntheses of Monomers

(٣, ٦, ١) الأحاديات المبنية على الإيثين والإيثاين

Monomers Based on Ethyne and Ethyne

الستايرين (فينيل الإيثين) *Styrene (phenylethene)*: يحضر بتفاعل فريدل-كرافت من الإيثين (أحد منتجات تكسير البترول) مع البنزين، وكلاهما يعتبر رخيص الثمن، وينتج عن هذا التفاعل إيثيل البنزين، وبالتالي يمكن تحفيز تفاعل نزع الهيدروجين. وفي فترة ما قبل الستينات من القرن العشرين ومع وفرة وسهولة الحصول على البترول والغاز الطبيعي أمكن تحضير كلوريد الفايثيل *vinyl chloride* ومشتقاته من الأستيلين (الإيثاين). ويمكن الحصول على الإيثاين من تفاعل الطباشير والحجر الجيري (كربونات الكالسيوم) بالتسخين مع الكربون ليعطي أولا كبريد الكالسيوم ومن ثم يُعامل بالماء ليعطي غاز الإيثاين. وحديثا، تم الحصول على الإيثاين عن طريق التكسير الحفزي لبعض منتجات الغاز الطبيعي حسب الشكل رقم (٣, ٤١ ب)، على الرغم من صعوبة هذه الطريقة وتعقيدها.



الشكل رقم (٣, ٤١). طريقة تحضير الإيثاين تجاريا.

(أ) الطريقة القديمة باستخدام كبريد الكالسيوم.

(ب) الطريقة الحديثة عن طريق تكسير الغاز الطبيعي.

يتطلب إنتاج كلوريد الفايثيل (أو أحاديات الفايثيل الأخرى) إضافة حمض الهيدروكلوريك (أو أي حمض مناسب) إلى الإيثاين (الشكل رقم ٣,٤٢ ب). يحتاج هذا التفاعل إلى استخدام الحفاز المناسب والتحكم في درجة الحرارة لتجنب إضافة أخرى للحفاظ على الرابطة غير المشبعة (الشكل رقم ٣,٤٢ ب).

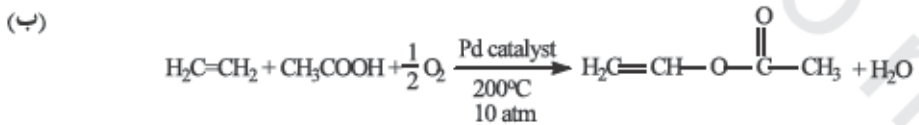
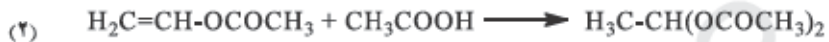
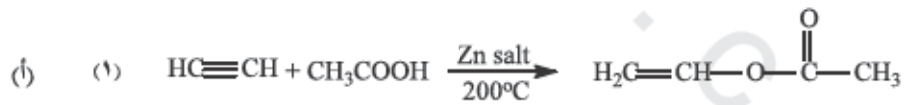


الشكل رقم (٣,٤٢). تمثيل لتكوين أحادي الفايثيل من الإيثاين.

(أ) التفاعل المرغوب يتضمن إضافة واحدة.

(ب) التفاعل الزائد يتضمن إضافة ثانية.

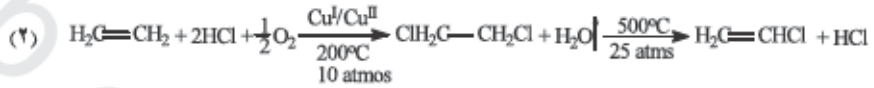
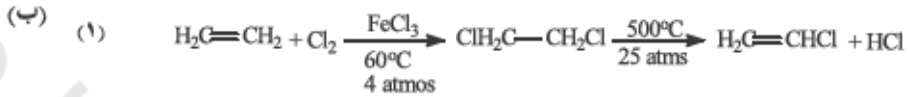
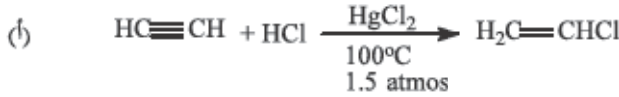
تتضمن قائمة الأحاديات المحضرة من الإيثاين (حتى الستينات من القرن العشرين) كلا من خلات الفايثيل ((إيثنايل إيثانوات) وكذلك كلوريد الفايثيل. ونظرا لأن غاز الإيثاين يعتبر رخيص الثمن نسبيا، لذلك أمكن تحضير تلك الأحاديات منه طبقا للشكلين رقم (٣,٤٣) ورقم (٣,٤٤) على التوالي.



الشكل رقم (٣,٤٣). تشييد خلات الفايثيل (إيثنايل إيثانوات) تجاريا.

(أ) الطريقة القديمة من الإيثاين (١) التفاعل المرغوب؛ (٢) التفاعل الإضافي.

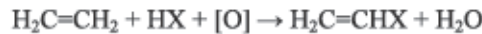
(ب) الطريقة الحديثة من الإيثين.



الشكل رقم (٣، ٤٤). تشبيد الكلورو إيثين (كلوريد الفايثيل) من:

(أ) الإيثاين؛ (ب) الإيثين (١) مسار الكلورة؛ (٢) مسار الأكسي كلورة.

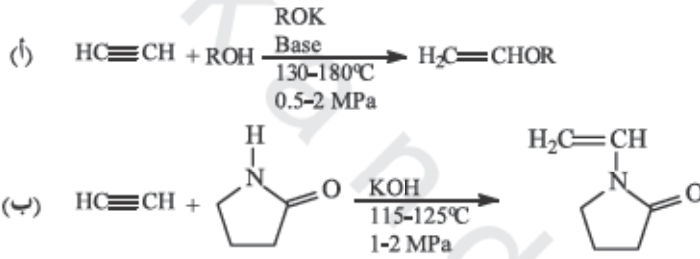
توجد هناك نظرة اقتصادية في تحضير كلوريد الفايثيل وهي أن الكلور (المحضر من التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم) مرتفع الثمن نسبياً. ويوضح التفاعل في الشكل رقم (٣، ٤٤) أن (١) يتم فقد ذرة كلور وخروج HCl كنتاج ثانوي، بينما التفاعل في الشكل رقم (٣، ٤٤) (٢) يستخدم HCl كمادة أساسية، لذلك يقوم المنتجان بعمل اتزان لكي يتم إجراء التفاعلين (أ) و (ب) بشكل متوازٍ وذلك للاستفادة الاقتصادية من كل من ذرات الكلور وجزء الكلور Cl₂ معاً. المخطط العام لتكوين الألكين المستبدل من الإيثين بالاستبدال المؤكسد موضح في الشكل رقم (٣، ٤٥).



الشكل رقم (٣، ٤٥). تمثيل تكوين أحادي الفايثيل من الإيثين بالاستبدال المؤكسد.

ما زالت بعض الأحاديات التي تحتوي على رابطة مزدوجة يمكن تحضيرها على نطاق اقتصادي من الإيثاين. وتتضمن تلك الأحاديات إيثرات الفايثيل *vinyl ethers* و *N*-فايثيل بيروليدون *N-vinyl pyrrolidone*. بالنسبة لإيثرات الفايثيل (الشكل رقم

(٣،٤٦ أ)، تعتمد طريقة التحضير على وجود عامل حفاز في وجود قاعدة عند تفاعل الكحول مع الرابطة الثلاثية. تعتبر أنسب طرق لبلمرة تلك الأحاديات بواسطة البلمرة في وجود البادئات الكاتيونية مثل $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. أما بالنسبة لأحادي فاينيل البيروليدون فيمكن تحضيره أيضا بتفاعل لاكتام بيروليدون (أي أميد حلقي) مع الرابطة الثلاثية للإيثاين في وجود عامل حفاز في وسط قاعدي (الشكل رقم ٣،٤٦ ب). ويعتبر هذا الأحادي قابل للذوبان في الماء وتتم عملية بلمرته بطريقة المحلول المائي في وجود بادئ فوق أكسيد الهيدروجين ليعطي بوليمر ذائب في الماء.

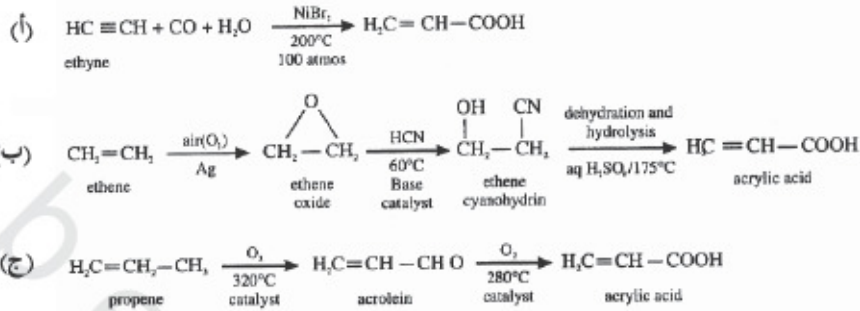


الشكل رقم (٣،٤٦). تشبيد بعض البوليمرات من الإيثاين:

(أ) فاينيل الإيثر؛ (ب) N-فاينيل بيروليدون

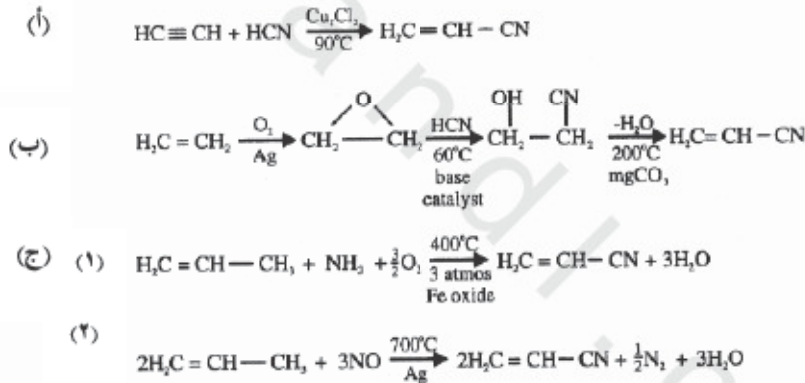
(٣،٦،٢) مسارات أخرى لتشبيد الفاينيل Other Vinyl Synthetic Routes

أساسا، يمكن إنتاج العديد من أحاديات الفاينيل من الإيثاين أو الإيثين، على سبيل المثال، حمض الأكريليك (حمض البروينويك، الشكل رقم ٣،٤٧ أ،ب) أو الأكريلونيتريل (سيانو إيثين، الشكل رقم ٣،٤٨ أ،ب). ومع ذلك، فإن كلا من الأحاديين السابقين يمكن تحضيرهما الآن من أحادي البروبين والذي يعتبر رخيص نسبيا (الشكل رقم ٣،٤٧ ج والشكل رقم ٣،٤٨ ج). ويلاحظ استخدام حفازات وظروف أخرى مطلوبة لتحضير هذه الأحاديات.



الشكل رقم (٧، ٤، ٣). مسارات تشييد حمض الأكريليك:

(أ) من الإيثاين؛ (ب) من الإيثين؛ (ج) من البروبين.

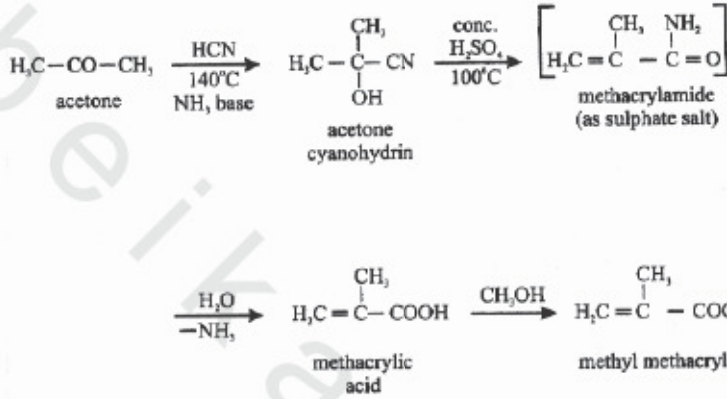


الشكل رقم (٨، ٤، ٣). المسارات التجارية لتحضير الأكريلونيترييل (السيانو إيثاين):

(أ) من الإيثاين؛ (ب) من الإيثين؛ (ج) من البروبين (١) ... ammoxidation؛ (٢) من أكسيد النيتروجين.

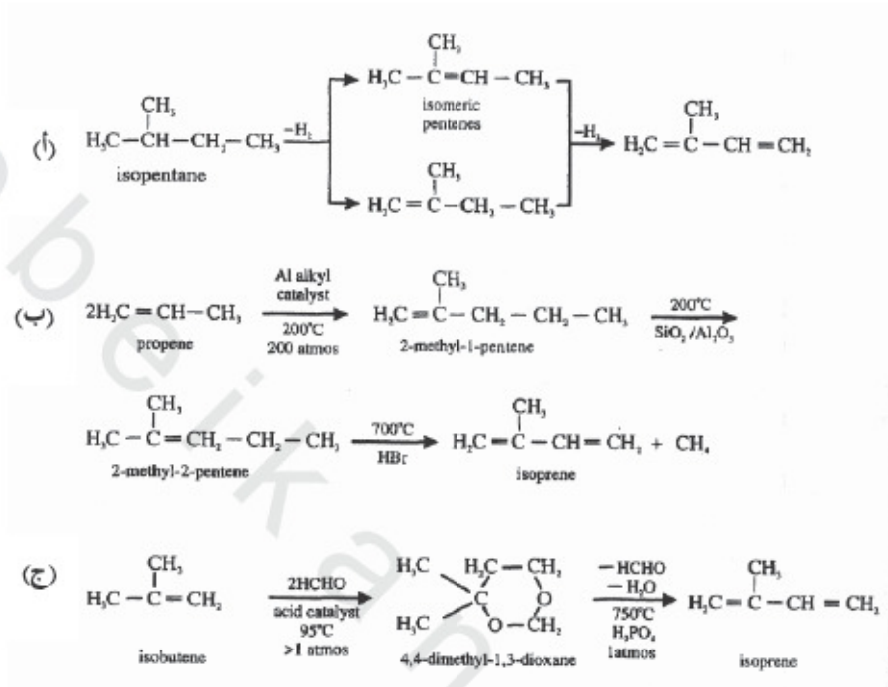
كما يمكن تشييد الميثيل ميثا أكريلات من الأسيتون (رخيص الثمن) وذلك بتفاعله أولاً مع HCN ثم مع حمض الكبريتيك، والذي يعمل بدوره على نزع ذرتي هيدروجين ليعطي الرابطة الثنائية، بينما في نفس الوقت يسبب التحلل المائي لمجموعة السيانو أولاً

بتحويلها لمجموعة أميد أولا (لا يمكن عزلها) ثم إلى حمض (الشكل رقم ٣.٤٩). ويمكن تحضير العديد من الإسترات من حمض الميثا أكريليك عن طريق عملية الأسترة.



الشكل رقم (٣.٤٩). التشييد التجاري لميثا أكريلات من الأسترون.

ومن الطرق الحديثة والمستخدمة حاليا لتجنب سُمية سيانيد الهيدروجين، الأكسدة المحفزة على خطوتين لمركب الأيزوبيوتين في وجود الهواء ليحول CH_3-COOH إلى $-\text{COOH}$. أما الداينيات فتتطلب استراتيجية تشييد مختلفة. وأبسط الداينيات هو البيوتاديين، ويتم الحصول عليه عن طريق التكسير الحراري للبترو. وهناك مسارات أخرى تعتمد على تفاعلات نزع الهيدروجين، إما من البيوتانات *butanes* أو من مستخلصات البترول الأخرى. ويُعد الأيزوبرين *isoprene* من أهم الأحادييات التي تدخل في صناعة المطاط الاصطناعي. ويمكن تحضيره بنزع الهيدروجين من الأيزوبنتان (الشكل رقم ٣.٥٠ أ) أو من تفاعل يتضمن إعادة توزيع الرابطة وتفاعلات تكسير ذات درجات حرارة مرتفعة للألكينات، هذه التفاعلات لا تدخل ضمن التفاعلات المعملية (الشكلان رقمي ٣.٥٠ ب، ج). وهناك أمثلة إضافية توضح أهمية الحفز في التشييد الصناعي.



الشكل رقم (٣, ٥٠). مسارات تشبيد الأيزوبرين (٢-ميثيل بيوتاديين).

(أ) تفاعل نزع الهيدروجين الحراري؛ (ب) طريقة البروين؛ (ج) طريقة الأيزوبيوتين.

يعتبر الكلوروبرين chloroprene مختلفا عن الأيزوبرين ، حيث يحتوي على ذرة كلور بدلا من مجموعة الميثيل ، ويتطلب تحضيره من البيوتاديين استراتيجيات مختلفة. يتحول هذا المركب أيضا عند بلمرته إلى بولي كلوروبرين polychloroprene ، والذي يُعرف أيضا باسم النيوبرين Neoprene ، وقد كان مفيدا أثناء الحرب العالمية الثانية كمطاط صناعي له صفات جيدة مثل تحمله للعوامل الجوية ومقاومته للحرارة والزيت.

(٣, ٦, ٣) الأحاديات المفلورة Fluorinated Monomers

لأن المركبات التي تحتوي على الفلور غالبية الثمن نسبيا فإن بوليمراتها محدودة الانتشار والاستخدام. ويعتبر عنصر الفلور من العناصر التي تسبب التآكل بشدة وشديدة التفاعل ، ويعتبر من المواد الخطرة. وتختلف كيمياء الفلور كليا عن كيمياء

الهالوجينات المعروفة أو التقليدية من حيث اختلاف الاستراتيجيات المطلوبة. وعموماً، الطريقة الأكثر تأثيراً من ناحية التكلفة هي أن نبدأ بمركبات الكلور المناسبة. مثلاً، يمكن تحضير بوليمر رباعي فلورو إيثين (PTFE) على خطوتين (الشكل رقم ٣.٥١). وبسبب خواصه (درجة انصهاره العالية وكذلك عدم قدرته على الذوبان) فهناك صعوبة في طريقة تشكيله، ولبعض التطبيقات يُفضل عمل بلمرة مشتركة منه مع أحادي آخر مثل الإيثين أو أحد المنتجات الهيدروكربونية الأخرى. ونظراً لعدم قابليته للالتصاق فإنه يدخل في صناعة أواني الطهي وذلك باستخدام عدة طبقات منه، إحدى هذه الطبقات الملاصقة للمعدن هي البوليمر المشترك بينما الطبقة السطحية منه هي (PTFE) نفسه.



الشكل رقم (٣,٥١). تشييد بوليمر رباعي فلورو إيثين.

(٣,٧) خواص بوليمرات النمو المتسلسل

Properties of Chain-Growth Polymers

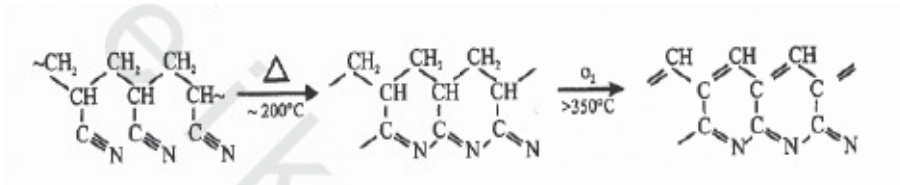
البوليمرات المحضرة بطريقة بلمرة الكتلة مثل البولي إيثين، البولي بروبين، البولي ستايرين، مشتقات البولي أكلايليك والبولي داينيات، تستخدم على نطاق واسع وفي كثير من التطبيقات التي من الصعب أن يتم تجميعها وحصرها داخل نطاق هذا الكتاب التمهيدي، وخاصة منذ أن بدأت عمليات التطوير والتحديث والتي نتج عنها انتشار استخدام البوليمرات المشتركة والبوليمرات المخلطة والمركبات composites أو

البوليمرات المعدلة المعالجة. وللقراء المهتمين بالحصول على المزيد من المعلومات يمكنهم الاطلاع على الفصل السابع لوجود مواضيع متخصصة.

على الرغم من أن بعض البوليمرات تبدو بسيطة مثل البولي إيثين *polyethene* إلا أن لديها العديد من التعقيدات في تنوع أشكالها فمثلاً: البولي إيثين منخفض الكثافة (LDPE) low density والبولي إيثين عالي الكثافة (HDPE) high density والبولي إيثين ذي الوزن الجزيئي العالي (UHMWPE) ultra high molecular weight وكذلك البوليمرات المشتركة مثل البولي إيثين الخطي عالي الكثافة linear high density (LHDPE) وكذلك المطاطي EPM/EDPM (بوليمرات مشتركة مع البروبين والدايينات)، EVA (بوليمر مشترك مع خلاص الفايثيل)، وكذلك الأيونومرات ionomers (بوليمرات مشتركة تحتوي على كميات ضئيلة من حمض الميثا أكريلات حيث الفلز ثنائي التكافؤ مثل Mg^{2+} يدخل في تركيب روابط متقاطعة أيونية بين السلاسل للحصول على المتانة)، بينما يعتبر EPDM سلفونات من المواد الأيونومية ionomer المطاطية ؛ لوجود مجموعات السلفونات الأيونية المتدليلة.

يُعد البولي ستايرين *polystyrene* سهل الكسر نسبياً، ولكنه يعطي صفة المتانة (القوة) للبوليمرات المشتركة. على سبيل المثال، المطاط المكون من الستايرين-بيوتاديين (SBR) *styrene-butadiene rubbers*، يضيف وجود البيوتاديين صفة المرونة (الليونة) للبوليمر الناتج. بينما البوليمر الثلاثي terpolymer المكون من الأكريلونيتريل-البيوتاديين-الستايرين (ABS) *acrylonitrile-butadiene-styrene* يمتاز بدرجة تبلور أعلى وقدرة على تكوين ألياف قوية نتيجة إضافة الأكريلونيتريل. ويكون البيوتاديين والأكريلونيتريل بوليمر مشترك مطاط معروف بمطاط النيتريل (NBR) والتميز بقدرته الفائقة على مقاومة نفاذية المواد البترولية والمذيبات المشابهة.

يستخدم البولي أكريلونيتريل *polyacrylonitrile (PAN)* في إنتاج ألياف الكربون 'carbon fibers'، والتي بدأ إنتاجها في الستينيات من القرن العشرين، وعند تحلل هذه البوليمرات حرارياً (الشكل رقم ٣,٥٢) ينتج بوليمرات على هيئة سلم ladder polymer ولا يحتوي تركيبها بالكامل على كربون كما يدل عليه الاسم.



الشكل رقم (٣,٥٢). تكوين ألياف الكربون من تسخين البولي أكريلونيتريل.

إن معظم أنظمة البوليمرات التجارية عبارة عن مخاليط من عدة مكونات. على سبيل المثال، يمتاز البولي كلوريد الفاينيل PVC النقي بدرجة صلابة نسبياً ($T_g \approx 85^\circ\text{C}$)، ولكنه غالباً ما يُضاف إليه ملدنات من زيت ثقيل مثل فيثالات الإستر. ويؤدي ذلك بالتالي إلى بعض المشكلات خاصة فيما يتعلق بتغليف الأطعمة وخاصة الأطعمة الدهنية (مثل الجبن) أو تعرضه للتسخين في أفران الميكروويف المنزلية حيث يؤدي ذلك إلى خروج هذه الملدنات إلى الأطعمة. وقد أمكن تحسين الخواص التشغيلية لبوليمرات PVC المشتركة بإضافة كميات صغيرة من خلات الفاينيل أو كلوريد الفاينيليدين.

ويدخل البولي أكريلات *polyacrylates* في صناعة اللدائن الحرارية الشفافة والتي تمتاز بدرجة مقاومة معقولة للعوامل الجوية المختلفة. ويمكن تثبيت بوليمرات الأكريلك والمستخدم في التغطية coatings بالحرارة بإضافة يوريثان أو إيبوكسي إليها لتعطي بوليمر شبكي صلب غير قابل للذوبان والذي يستخدم على نطاق واسع في صناعة السيارات.

ويعتبر كلا من بوليمر كحول البولي فاينيل *polyvinyl alcohol* والبولي فاينيل بيروليدون *polyvinyl pyrrolidone (PVP)* والبولي أكريلاميد سهلة الذوبان في الماء، مما يؤدي إلى زيادة لزوجة المحاليل ومن ثم تستخدم لإعطاء شكل غليظ القوام والحجم والتي تدخل في كثير من التطبيقات مثل الأغذية والأدوية ومستحضرات التجميل والمواد اللاصقة. والبولي فاينيل بيروليدين له خاصية تقليل الذوبانية أو كرهه للماء، لذلك يستخدم في نزع الصبغات من الأقمشة، واستخدام مرة كأحد مشتقات الدم. يمكن تحويل البولي أكريلاميد إلى بوليمر شبكي بإضافة نسبة صغيرة من أحادي يحتوي على مجموعتين وظيفيتين مثل (bis acrylamide) ليعطي هلام (جيل) يستخدم في البيولوجي حيث يعتبر هلام استشراد (هجرة الجزيئات المعلقة في مجال كهربائي) البولي أكريلاميد *polyacrylamide gel electrophoresis (PAGE)* من المواد القادرة على فصل أنواع من البروتينات في الموقع *in situ* المبني على أساس اختلاف الشحنات.

وما زال المطاط المعروف بالبولي إيزوبرين *rubber (polyisoprene)* يستخدم على نطاق واسع حيث تطورت طرق ما بعد معالجته وذلك بخلاف طريقة الفلكنة حيث لا ينتج كل أنواع البولي أيزوبرين روابط متقاطعة. وهكذا فإن المطاط الكلور *chlorinated rubber* ليس بولي كلوروبروبين (٢-كلور-١، ٣-بيوتاديين) ولكنه ينتج من معالجة المطاط بغاز الكلور في وجود مذيب رابع كلوريد الكربون الساخن. وتسمح هذه الظروف من الجذور الحرة باستبدال ذرة هيدروجين بذرة كلور وتعطي كلورة عديدة *polychlorination* بطريقة معقدة كيميائياً. وهناك طرق أخرى لمعالجة المطاط الطبيعي ومنها الأكسدة أو التفاعل مع حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروكلوريك. وتستخدم أيضاً طرق المعالجة الكيميائية لعدد آخر من البوليمرات وكمثال على ذلك بولي كلوريد الفايينيل الكلور.

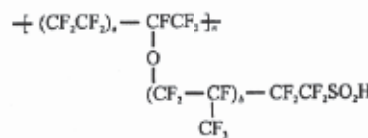
ويعتبر تفاعل فلكنة vulcanization الأيزوبرين (انظر الفصل الخامس) المستول عن صلابة المطاط مع احتفاظه بقدر كاف من المرونة. ومع ذلك، فإن هناك بعض المتطلبات للمطاط الجيد، على سبيل المثال، ما يستخدم في إنتاج إطارات السيارات حيث يتطلب أن يعمل الإطار بنفس الكفاءة سواء في الأجواء الباردة الصباحية أو في أجواء الصيف الحارة بعد الظهر. بالإضافة إلى ذلك تحمله للحرارة الناتجة عن الاحتكاك أثناء الحركة. ومطاط البيوتاديين بدون الفراغ الذي تشغله مجموعة الميثيل في الأيزوبرين يعتبر بوليمر متبلور، وعليه فالإطارات الحديثة تعتبر خليطاً من أنواع مطاط الداين المختلفة والتي تتضمن أنظمة البوليمر المشترك (ستايرين-بيوتاديين) والتي يتم فيها التحكم في درجتي الزجاج (T_g) والانصهار (T_m)، بجانب التغيرات في الطور التي تؤثر على درجة الحرارة. وتعتبر المواد المائبة مثل أسود الكربون، مكون هام في تطور صناعة إطارات السيارات والتي تعتبر قصة رائعة في كيمياء تطبيقات المواد.

وتعتبر البوليمرات المفلورة مفيدة؛ وذلك بسبب خاصية السالبة الكهربائية العالية، وكذلك صغر حجم ذرة الفلور. ومن أشهر الأمثلة بوليمر رابع فلوريد الإيثين (PTFE) والذي يتمتع بصفات خاصة من الناحية الكيميائية والثبات الحراري. وكذلك فلوريد البولي فاينيلدين (PVDF) polyvinylidene fluoride له خواص غير شائعة وهي الكهربائية الإجهادية piezoelectricity وكذلك خاصية الكهرباء الحرارية pyroelectricity وهي ظاهرة تخص التحول من الحركة الميكانيكية أو التغير الحراري إلى إشارة كهربائية. وهذا السلوك ينشأ أصلاً من تبادل مجموعتي CH_2 والمجموعة القطبية CF_2 على امتداد سلسلة البوليمر، وهذا بدوره يتحول إلى التغير الفراغي من خلال التسلسلة من خلال ذرات الكربون المهجنة sp^3 . ولكن نفس التأثير غير موجود في حالة تبادل $CH_2=CH_2$ و $CF_2=CF_2$ في بوليمر مشترك، فالبوليمر لا بد وأن يُستقطب ويتطلب ذلك تسخينه عند

درجة حرارة أعلى من T_g وإعادة توجيهه في وجود مجال كهربائي قبل حدوث تشييط لدرجة التجمد. وتعتبر الفرص المتاحة بواسطة البوليمر PVDF ذات فائدة في كثير من التطبيقات (انظر الفصل السادس).

وهناك أنظمة أخرى مفلورة السلاسل مبنية على سداسي فلورو بروبين hexafluoropropene ($CF_3CF=CF_2$) وكذلك بيرفلورو ميثيل فاينيل إيثر perfluoromethyl vinyl ether ($CF_2=CF-O-CF_3$) والتي تدخل في تحضير البوليمرات المشتركة الأخرى لتعطي مطاط ذا صفات ممتازة من الناحية الكيميائية والثبات الحراري لاستخدامه في منع تسرب الغاز والوصلات المطاطية وتطبيقات أخرى فيها التكلفة العالية غير هامة. وهذه الأنواع لها أسماء تجارية مثل فيتوم Vitom™ وفليورال Fluorel™ وكالريز Kalrez™ وكيفلر Kevlar™ وأخرى.

ومن أهم التطبيقات التقنية المرتبطة بهذه المواد هو استخدامها في عملية التبادل الأيوني للأغشية الرقيقة الموضحة في الشكل رقم (٣.٥٣) والمعروف باسم نافيون Nafion والذي تنتجه شركة ديو بونت Du Pont. وهو عبارة عن بوليمر مشترك مكون من PTFE/polyvinyl ether مع وجود مجموعة حمض السلفونيك متدلدية. تم تطوير هذا البوليمر ليستخدم في التحليل الكهربائي للمح الطعام لكي يفصل أيون الكلور غير المرغوب فيه عند المصعد عن أيون هيدروكسيد الصوديوم والذي يُفصل عند المهبط.



الشكل رقم (٣.٥٣). مركب Nafion في شكله الحمضي.

وبصفة عامة فإن معالجة موضوع النفاذية من خلال البوليمر كغشاء يعتبر خارج نطاق هذا الكتاب، ولكن بعض التطورات المعقولة قد حدثت بالفعل ليس فقط فيما يتعلق بفصل الأيونات، ولكن أيضا في المحاليل والغازات، ولها أهمية في العديد من التطبيقات. على سبيل المثال، انخفاض معدل النفاذية لثاني أكسيد الكربون من خلال البوليمر PETF يطيل العمر الافتراضي لمشروبات الغازية والتي يدخل PET في عبواتها. بينما يعتبر انخفاض النفاذية للغازات كما في مطاط البيوتيل (مثال للبوليمر المشترك المكون من الأيزوبرين وقليل من الأيزوبرين) والذي يتيح استخدامه في صنع الإطارات الداخلية لإطارات السيارات. إن تأثير كلا من النفاذية والفصل ليس فقط نتيجة للتركيب الكيميائي للبوليمر، ولكن أيضا نتيجة لحجم الفراغات وكثافتها الكتلية bulk density وبعض العوامل الفيزيائية الأخرى والتي تنشأ عن طرق التحضير والمعالجة لاحقا. فالبوليمرات التي تتراوح مساميتها من ١٠ أنجستروم (10Å) إلى ١٠ ميكرومتر (10 µm) يمكن إنتاجها (المعروفة بالمرشحات الفائقة ultrafilters والمرشحات الدقيقة microfilters) والتي عند استخدامها في صورة أفلام يكون لديها القدرة على التمييز بين الحبيبات ذات الأحجام المختلفة مثل البكتيريا (للتعقيم البارد) والفيروسات والنشاء والبروتين وحتى جزيئات أصغر.

تمثل المسامية والنفاذية عاملان هامين في كثير من التطبيقات؛ فالعدسات اللاصقة الصلبة مثلا والمصنوعة من البولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) تعتبر غير منفذة نسبيا، بينما العدسات اللاصقة اللينة يدخل في تركيبها هيدروكسي إيثيل ميثا أكريلات (hydroxyethyl methacrylate) (HEMA) حيث تعمل مجموعة الهيدروكسيل على تحسّن التوافق مع الماء. إن التطورات الحديثة في مجال العدسات اللاصقة ما زال مستمرا حتى يمكن لبس هذه العدسات لفترة أطول داخل العين، فاستخدام بوليمر له

نفاذية للأكسجين مقارنة للنفاذية الطبيعية للعين، مثل إنتاج بوليمرات مهجنة في وجود مكون محب للماء مثل بولي فاينيل بيروليدون (PVP) *polyvinyl pyrrolidone* وأيضا مكون كاره للماء مثل البولي سيلوكسان polysiloxane.

وتتضمن أحد التطورات الحديثة الأخرى إنتاج اختراق التركيب الشبكي للبوليمر (IPNs) *interpenetrating polymer networks* حيث تتم بلمرة أحد البوليمرات بطريقة منفصلة داخل البوليمر الأول، عادة عن طريق انتفاخ swelling البوليمر الأول مع البوليمر الثاني في محلول ثم البدء في عملية البلمرة. على سبيل المثال، يمكن بلمرة الأكريلات داخل شبكة البولي يوريثان. إذن، عملية IPNs ينتج عنها سلوكا مختلفا عن البوليمرات التقليدية مثل البوليمرات الثنائية المحتوية على نفس المكونات أو عن النوع الشبكي للبوليمر والذي يتم إنتاجه بطريقة التشابك crosslinking لوحدا من الأكريليك في وجود سلسلة من البولي يوريثان غير المشبع. ومرة أخرى فإن IPNs توضح مرة أخرى كيف أن خواص البوليمرات يمكن أن تختلف عن طريق التحكم في تركيبها.