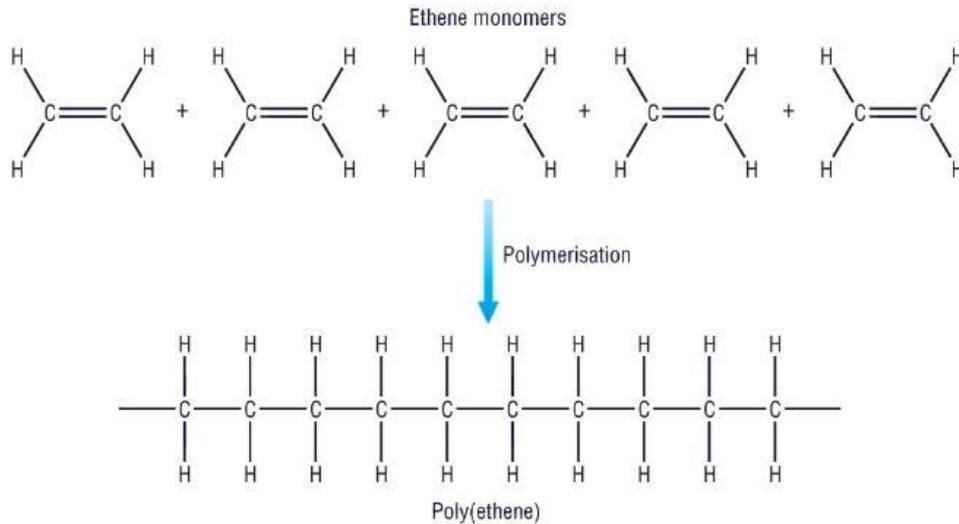


بلمرة الاضافة Addition polymerization

وتسمى ايضاً بالبلمرة ذات النمو المتسلسل Chain growth polymerization، أن بلمرة الإضافة هي عملية كيميائية التي يتم من خلالها إنتاج ما يسمى تقليدياً ببوليمرات الإضافة نتيجة إضافة جزيئات المونوميرات لبعضها البعض بطريقة متتابعة وسريعة، مكونة في كل لحظة ارتباط مركز فعال (يمكن الحصول على المركز الفعال من خلال تفاعل الاصرة المزدوجة مع الجذر الحر او بادئ أيوني) يعزز استمرار التفاعل لإرتباط مونوميرات إضافية أخرى. النتيجة النهائية لهذا النوع من البلمرة تكون سلسلة بوليمر طويلة ذات وزن جزيئي عال ومحتوية على نفس عدد ذرات المونوميرات المتفاعلة "الإبتدائية". وبالتالي تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في جزيئة البوليمر مماثلة للصيغة الجزيئية للمونومير، مثال ذلك بلمرة جزيئات كلوريد الفايثيل (Vinyl chloride) معطية بولي كلوريد الفايثيل (PVC) . او البولي اثيلين



ان المونوميرات التي لها القدرة على التبلر بهذه الطريقة هي الاولييفينات احادية التعويض او ثنائي التعويض في الموقع 1 أي $CH_2=CHX$ or $CH_2=CXY$. تتضمن هذه العملية تفاعلات منفصلة ومتوالية بين مراكز فعالة متولدة تباعاً بجزيئات المونوميرات. المسار العام لتفاعلات النمو المتسلسل يتبع نفس خطوات ميكانيكية الجذور الحرة (Free Radicals) المعتادة. تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي:

1- **بخطوة الإبتداء Initiation Step:** تبدأ العملية بهذه الخطوة التي يتكون أثنائها مركز أو موقع

نشط " جذر حر" بجزيئة المونومير، خلال تفاعل إضافة، بمونومير آخر. حيث يتكون المركز الفعال بجزيئة المونومير بإضافة مادة خاصة تدعى البادئ (Initiator) والبادئات وهي عبارة عن مركبات كيميائية قادرة على تكوين جذور حرة بإمكانها تبدأ تفاعلات متسلسلة بغية تكوين



سلاسل جديدة فقد تتكون الجذور الحرة. هناك ثلاثة أنواع رئيسية من البادئات: بادئات حرارية وبادئات ضوئية وبادئات أكسدة وإختزال.

2- **خطوة الانتشار والنمو Propagation:** وهي تتبع خطوة الإبتداء والتي ينمو خلالها المركز الفعال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة بإضافة مزيد من جزيئات المونومر مكونة سلاسل ذات اوزان جزيئية عالية.

3- **خطوة الانتهاء Termination:** وهي تلي خطوة النمو وتتضمن ازدواج سلسلتين ناميتين فتتكون سلسلة بوليمرية واحدة لا تحتوي على مركز فعال. تعتمد طبيعة المراكز الفعالة، على نوع مادة البادئ المستخدم في خطوة الإبتداء، وعلى طبيعة المونومير المتفاعل المستخدم في تحضير البوليمر. يعتبر وضع الرأس إلى الذيل هو السائد في تكوين البوليمرات. والجدول التالي يوضح اهم بوليمرات الإضافة:

Monomer name	Formula	Polymer
Ethylene (ethene)	$H_2C=CH_2$	Polyethylene
Propylene (propene)	$H_2C=CHCH_3$	Polypropylene
Styrene	$H_2C=CH-$ 	Polystyrene
Acrylonitrile (propenenitrile)	$H_2C=CHCN$	Polyacrylonitrile (Orion, Acrilan)
Vinyl acetate (ethenyl ethanoate)	$H_2C=CH-O-C(=O)CH_3$	Poly(vinyl acetate)
Methyl methacrylate (methyl 2-methylpropenoate)	$H_2C=C(CH_3)-C(=O)CH_3$	Poly(methyl methacrylate) (Plexiglas, Lucite)
Vinyl chloride (chloroethene)	$H_2C=CHCl$	Poly(vinyl chloride)(PVC)
Tetrafluoroethylene (tetrafluoroethene)	$F_2C=CF_2$	Poly(tetrafluoro ethylene) (Teflon)

بادئات البلمرة Initiators:

بادئات البلمرة عبارة عن مواد لها القابلية على تكوين جذور حرة عندما تتعرض الى الحرارة او الاشعة الكهرومغناطيسية او نتيجة تفاعل كيميائي وتكون قادرة على ان تبدأ تفاعلات متسلسلة لتكوين سلاسل بوليمرية. هناك طرق مختلفة للحصول على الجذور الحرة :

1. **التفكك الحراري Thermal Decompostion:** عند تعرض بعض المركبات الكيميائية غير المستقرة الى الحرارة فانها تتفكك مكونة جذورا حرة ومن امثلة هذه المركبات البيروكسيدات العضوية ومركبات الازو.



2. البادئات الضوئية Photoinitiators

يمكن ان تتكون الجذور الحرة بفعل الاشعة فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية المسلطة على بعض المركبات العضوية والتي تكون حساسة لهذه الاشعة وتدعى هذه المواد بالبادئات الضوئية.



3. بادئات الاكسدة والاختزال Redox reactions

تتولد الجذور الحرة نتيجة لتفاعلات الاكسدة والاختزال

يتفاعل ايون الحديدوز مع البروكسيد ليعطي جذر الهيدروكسيل الحر وايون الحديدك ويمكن ان يتفاعل ايون Fe^{2+} مع بعض المركبات العضوية ليكون جذورا حرة كما في التفاعلات الحرة .

كذلك يمكن الحصول على الجذور الحرة من البيرسلفات Persulphate والتي تستخدم على نطاق واسع لتوليد جذور حرة في الوسط المائي .

4. مصادر اخرى : يمكن الحصول على الجذور الحرة باستخدام اشعة بيتا او كاما او اشعة X .

للتعبير عن كفاءة بادئ البلمرة نستخدم تعبير كفاءة بادئ البلمرة Initiator efficiency والذي قيمته تكون اقل من 1 ويمكن التعبير عنه كما يلي:

$$\text{كفاءة البادئ} = \frac{\text{عدد الجذور المتوفرة}}{\text{عدد الجذور الكلي الناتجة}}$$

تعتمد كفاءة البلمرة على عوامل عديدة منها ظروف عملية البلمرة من درجة حرارة ومواد مستخدمة ووسط التفاعل وطبيعة التركيب الكيميائي للجذور الحرة. وينبغي ان يكون عمر النصف للجذر الحر قصيرا عند درجة حرارة معينة وهذا يعني ان البادئ نشيط وفعال.



بعض البوليمرات المهمة المنتجة بطريقة الجذور الحرة

بولي اثيلين (PE) Polyethylene

البولي اثيلين هو نوع من البلاستيك الخام وينقسم إلى أقسام منها البولي اثيلين عالي الكثافة ويرمز له بـ (HDPE) ويعتبر البولي اثيلين عالي الكثافة أكثر صلابة من أنواع البولي اثيلين الأخرى وهو أثقل وأكثر قساوة بالمقارنة مع البولي اثيلين منخفض الكثافة. والبولي اثيلين ذو تركيب كيميائي $-(CH_2=CH_2)_n-$ وهو بلاستيك صلب له لون ابيض لبنى، يتأثر البولي اثيلين بالبنزين والمركبات الهيدروكربونية الاروماتية.

بولي كلوريد الفايثيل (PVC) Polyvinyl chloride

يعتبر بولي كلوريد الفايثيل هو ثاني أكبر بوليمر (بعد البولي إثيلين) والأكثر تنوعا من بين جميع اللدائن الحرارية، مع استخدام مواد مضافة مناسبة مثل المثبتات والملدنات يمكن جعلها صلبة أو مرنة لمجموعة متنوعة من الاستخدامات النهائية. كلوريد الفايثيل يمكن ان ينتج كبوليمر مشترك مع مونومرات أخرى لتحسين نوعية المنتج. بسبب الثبات الحراري المحدود مع كمية قليلة من التبلور، تكون لزوجة PVC عالية جداً في درجات الحرارة الطبيعية لذلك فإن المثبتات الحرارية ومواد التشحيم تعتبر مكونات أساسية للمعالجة بالنسبة لـ PVC. بعض المثبتات فعالة في تحسين الصفات مثل مركبات الرصاص التي تعتبر مثبتات حرارية جيدة ولكنها سامة. يتزايد استخدام أملاح Zn، Ca، Ba، Cd ولكن السمية تحد من نطاق تطبيقات Cd. بولي كلوريد الفايثيل هو مقاوم للماء والهيدروكربونات، ولكنه قابل للذوبان في المذيبات القطبية تشمل التطبيقات النموذجية أنابيب مياه الأمطار وقضبان الستائر وإطارات النوافذ الداخلية.

يختلف الشكل الهندسي لـ PVC وفقاً لظروف التفاعل الخاصة، لكن المصنّعين بشكل عام يفضلون الشكل السيندوتاكتيك حيث يمثل حوالي 50٪ من إنتاج PVC. كمية التبلور في حدود 5٪ -10٪.

بولي ستايرين (PS) Polystyrene

البولي ستايرين هو مادة صلبة من البلاستيك المطاوعة للحرارة وغير قابل للتحلل، ينتج هذا البوليمر عن طريق الجذور الحرة وينتج بالشكل الاتاكتيكي وباستخدام بلمرة الكتلة والعوالق ويعتبر من البوليمرات الهشة وللأغراض الصناعية يستخدم البولي ستايرين المرن الممزوج بكميات قليلة من

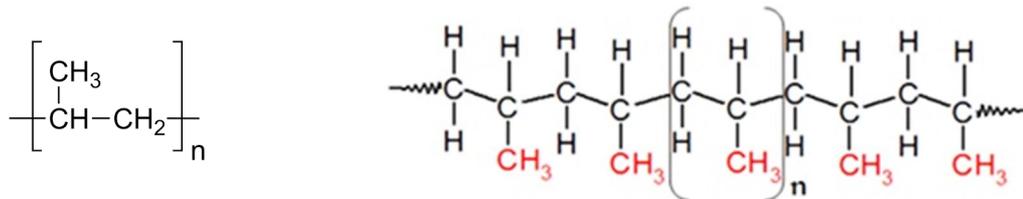


المطاط الذي يكون منتشرًا بصورة منتظمة في محلول البوليمر. البولي ستايرين هو بلاستيك متعدد الاستخدامات يستخدم لتقديم طيف واسع ومتنوع من المنتجات الاستهلاكية.

يمتلك البولي ستايرين مجموعة تطبيقات واسعة في المجال الطبي بالإضافة للاستخدامات الصناعية الواسعة حيث أن تنوعها جعلها أكثر ملاءمة للاستخدام في المجال الطبي. وتستخدم راتنجات PS في تصنيع الأجهزة الطبية والتي تشمل زراعة الأنسجة وأنابيب الاختبار والعديد من معدات الاختبار التشخيصي كذلك يدخل في صناعة الكؤوس الطبية ولوحات المفاتيح الطبية والصناديق البلاستيكية.

البولي بروبيلين (PP) Polypropylene

مادة البولي بروبيلين هي مادة صلبة ومتصلدة بالحرارة متبلورة ناتجة من تفاعل مونومر البروبيلين ولا يمكن بلمرة البروبيلين إلى وزن جزيئي عالي بواسطة الجذور الحرة وذلك لسهولة اقتناص الجذور الحرة لذرات الهيدوجين من مجموعة المثلثي بسبب حدوث انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات المونيمر بما يقلل الوزن الجزيئي لأنها تمنع تشكيل سلاسل طويلة واقتصر الإنتاج التجاري للبولي بروبيلين على بلمرة زيكلرناتا والبوليمر الناتج من نوع الايزوتاكتيكي الخطي، ويعتبر من بين أرخص أنواع البلاستيك المتاحة اليوم.



يحتوي البولي بروبيلين على تطبيقات، كبلاستيك وكألياف في: صناعة السيارات والتطبيقات الصناعية والسلع الاستهلاكية والأثاث. هو بوليمر خفيف الوزن وهذه الميزة جعلته الخيار المناسب لتطبيقات توفير الوزن كما انه يمتلك مقاومة ممتازة للأحماض المخففة والمركزة والكحول والقواعد.

بولي مثيل ميثا اكريليت (PMMA) Poly Methyl Methacrylate

يعتبر من أكثر البوليمرات شفافية وليس له لون ويمتلك درجة انصهار عالية ويمتاز بمقاومة عالية للصدمات ومقاومة الظروف الخارجية ويمكن ان يتشكل على شكل انابيب والواح مصبوبة. تتم البلمرة



بتقنية الكتلة وبلمرة العوالق وهو بوليمر خطي مطاوع للحرارة وغير متبلور من نوع السينيديوتاكتيك يقاوم القلويات يستخدم كبديل للزجاج لشفافيته ويستخدم في الاشارات المرورية والعدسات.

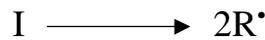
بولي تترافلورواثيلين (Teflon) Tetrafluoroethylene

يحضر من تترافلورواثيلين واكتشفت بلمرته عام 1962 ويتبلر ببلمرة الجذور الحرة، له درجة تبلور عالية والتفرعات قليلة جدا وله تركيب منتظم وبسبب صغر حجم ذرة الفلور فان درجة التبلور تكون عالية تصل الى 95 % , درجة انصهاره عالية 327م يمتلك مقاومة عالية للكيمياويات والمذيبات له صفات عزل كهربائي كبيرة. يستخدم في تغطية الاسلاك الكهربائية وللعزل الحراري وفي المضخات وتغليف اواني الطبخ. يستخدم التفلون الآن في العديد من التطبيقات الأخرى بما في ذلك العمل كمادة طبية حيوية في القرنيات الاصطناعية وكعظام بديلة للأنف والجمجمة والأنف والركبتين وأجزاء الأذن وصمامات القلب والأوتار والخيوط الجراحية وطقم الأسنان والقصبه الهوائية الاصطناعية. كما تم استخدامه في مخاريط الأنف والواقى الحراري للمركبات الفضائية وخزانات الوقود الخاصة بهم.

حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل:

تتضمن عملية بلمرة الاضافة ثلاث مراحل اساسية هي البدء والنمو والانتها.

❖ **مرحلة البدء :** وهي مرحلة تكوين الجذور الحرة وتفاعلها مع المونيمرات لتكوين المراكز الفعالة.





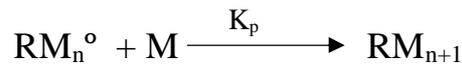
حيث يمثل I بادئ البلمرة ويمثل R° الجذر الحر و M جزيئة المونيمر ويعبر عن سرعة التفاعل بـ v_i بسرعة تكوين المراكز الفعالة

$$v_i = d[RM^\circ]/dt = 2kd f [I]$$

يمثل f كفاءة بادئ البلمرة.

❖ **مرحلة النمو والانتشار** تتضمن اضافة المونيمر الى المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء

وهكذا تبدأ السلسلة البوليمرية بالنمو



ويمكن التعبير عن سرعة تفاعل النمو R_p كما يلي :

$$R_p = K_p [M] [M^\circ]$$

❖ **مرحلة الانتهاء:** وفيها يتوقف نمو السلاسل البوليمرية ويتم ذلك بطريقتين:

- ازدواج سلسلتين بوليمريتين لتكوين سلسلة بوليمرية واحدة خامدة ويعرف هذا النوع بتفاعل الازدواج Combination reactions.
- اقتناص احدى السلسلتين البوليمريتين ذرة هيدروجين فيكون بذلك سلسلة مشبعة واخرى تحوي اصرة مزدوجة ويعرف هذا النوع بعدم التناسب Disproportion reaction.

ويمكن التعبير عن سرعة الانتهاء R_t كما يلي :

$$R_t = 2K_t [M] [M^\circ]$$



❖ تفاعلات انتقال السلسلة Chain transfer reactions

تحدث تفاعلات انتقال السلسلة نتيجة لأنتقال المراكز الفعالة الى جزيئات اخرى مثل جزيئة مذيب او مركب هيدروكاربوني او بوليمر, وهذه التفاعلات تؤدي الى حدوث تفرعات جانبية طويلة اوقصيرة في البوليمر وتؤدي الى تغيير درجة التبلور ودرجة الانتقال الزجاجي والانصهار واللزوجة.

لوحظ قصر السلاسل البوليمرية عند بلمرة بعض المونيمرات في مذيبات معينة وذلك بسبب انتقال السلسلة البوليمرية الى جزيئة المذيب كما في التفاعل التالي :

في صناعة البولي اثلين واطيء الكثافة تضاف مركبات هيدروكاربونية تعمل عمل مركب ناقل للسلسلة البوليمرية. ويسبب ذلك حدوث تفرعات قصيرة.

المعطلات والمانععات Retardants and Inhibitors

هناك بعض المركبات التي لها القابلية على توليد جذور حرة ذات فاعلية الازدواج يعرف هذا النوع من المركبات بالمعطلات. ومن هذه المركبات النيتروبنزين كما في التفاعل التالي :



اما المانعات فهي عبارة عن مركبات لها القابلية على ايقاف تفاعل كيميائي غير مرغوب فيه والفرق بينه وبين المعطلات هو درجة الكفاءة في ايقاف التفاعلات المتسلسلة حيث تتفاعل مع المراكز الفعالة وتحولها الى مركبات مستقرة خامدة ومن هذه المواد 2,4,6-tri-tert-butyl phenol .

ويعد الداى فينيل بكريل هيدرازين (DPPH) من افضل انواع المانعات.

يستفاد من المانعات في خزن المونيمرات وبعض البوليمرات حيث تضاف اليها فتزيد من ثباتها واستقرارها تجاه الحرارة والاكسجين وللسيطرة على الوزن الجزيئي.

خصائص البلمرة ذات النمو المتسلسل:

- لا يرافق هذه التفاعلات تكون اي نواتج عرضية.
- تجري البلمرة للمونيمرات الحاوية على اصرة مزدوجة لها التفاعل مع جذر حر او بادئ ايوني لتكوين المركز الفعال.
- سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة ولكن يتناقص الوزن الجزيئي.
- نحصل على وزن جزيئي عالي عند فترة قصيرة من بداية عملية البلمرة.
- لا يؤثر زمن التفاعل على الوزن الجزيئي للبوليمر ولكنه يؤثر على حصيله البوليمر.
- يتناقص تركيز المونيمر مع تزايد زمن التفاعل.

بلمرة التكتيف	بلمرة الإضافة	
يمكن ان يحدث التفاعل بين أية جزيئين في مزيج التفاعل	تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية	أ
يختفي المونومر من مزيج التفاعل منذ المراحل الأولى من البلمرة	يقل تركيز المونومر تدريجيا كلما استمر التفاعل	ب
لا يتكون الوزن الجزيئي العالي إلا في المراحل الأخيرة من البلمرة	يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى من البلمرة	ج
ان زيادة زمن التفاعل يؤدي الى زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر	لزمن التفاعل تأثير قليل على الوزن الجزيئي الا ان بازدياد زمن التفاعل تزداد الحصيله الإنتاجية	د



والجدول التالي يوضح مقارنة بين البلمرة ذات النمو المتسلسل والبلمرة الخطوية:

Situation	Chain polymerization	Step polymerization
Molecular weight	High molecular weight formed immediately, doesn't change with time	High molecular weight molecule formed at the end of reaction, change with time
Monomer concentration	Change throughout the course of the reaction	Only available in the beginning of the reaction, then form dimer, trimer, etc
Any time of the reaction	Contain monomer, high polymer, and growing chain	Beginning—monomer Middle—growing chain End—high polymer
Polymerization step	Only monomer and propagation species can react	Any two molecules can react
Reaction time	Short	Long
Reaction temperature	Low	High