البلمرة المنتظمة فراغيا Stereoregular Polymerization :

في بلمرة النمو المتسلسل تتكون بوليمرات ذات تراكيب فراغية غير منتظمة، الايزومرات الهندسية (السز والترانس) تؤدي الى بوليمرات ذات خواص مختلفة وبالتالي يحدد ذلك استخدام وتطبيق البوليمر.

الا انه عند استخدام عوامل مساعدة تناسقية نحصل على بوليمرات ذات تنظيم فراغي معين وبنسب عالية جدا ويطلق على هذا النوع بالبلمرة التناسقية Coordination polymerization ويعود الفضل في ذلك للعالم الألماني كارل زيكلر Karl Ziegler والإيطالي جوليو ناتا Gulio Natta حيث حضر البولي اثلين بدرجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي وبوجود عامل مساعد وحصل على بوليمر خطي منتظم فراغيا ذو تفرع قليل ودرجة تبلور عالي وطور ناتا العوامل المساعدة للعالم زيكلر لانتاج البولي بروبلين وحصلا على جائزة نوبل 1963، وتكريماً لهما تم اطلاق اسم بلمرة زيكلر-ناتا Ziegler-Natta polymerization.

والجدول التالي يوضح مقارنة بين بلمرة الجذور الحرة والبلمرة المنتظمة فراغياً للبولي بروبلين والبولي اثيلين.

البولي بروبلين PP	**بلمرة جذور حرة**	الوضعية الفراغية غير منتظمة Atactic	تبلور واطئ	T_g و T_m واطئة	خصائص فيزيائية وميكانيكية غير مرغوبة
	بلمرة منتظمة فراغياً	الوضعية الفراغية منتظمة	تبلور عالي	T_g و T_m عالية	خصائص فيزيائية وميكانيكية مرغوبة
البولي اثيلين PE	**بلمرة اعتيادية بالضغط العالي**	بوليمر له تفرعات قصيرة وطويلة	تبلور واطئ	T_g و T_m واطئة	
	بلمرة منتظمة فراغياً	بوليمر خطي منتظم فراغياً	تبلور عالي	T_g و T_m عالية	

العوامل المستخدمة بصورة عامة هي ثلاثي اثيل الالمنيوم ورابع كلوريد التيتانيوم وعادة تؤثر ظروف البلمرة مثل الحرارة والضغط والمذيب والنقاوة ونوعية العامل المساعد في تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج. ان للعامل المساعد دوران مهمان في البلمرة التناسقية، فهو يعمل كبادئ كباقي العوامل البادئة الأخرى من جهة ومن جهة أخرى يكوّن ارتباطات تناسقية حيث يحدث نمو السلسلة عند ذرة الكاربون القريبة من العنصر الانتقالي الحاوي على المركز الفعال وبالتالي يلعب العامل المساعد دورا في التنظيم الفراغي للسلاسل البوليمرية وفي هذه البلمرة لاتتولد جذور حرة. تتكون العوامل المساعدة المستخدمة من قسمين **الاول هاليدات العناصر الانتقالية** كهاليدات الفناديوم والتيتانيوم والموليبيديوم. **والثاني مركبات عضوية فلزية** من الزمرة الاولى الى الثالثة ومن امثلتها

الكيلات واريلات وهيدريدات الفلزات وتدعى العوامل المساعدة المرافقة. يمكن من خلال هذه الطريقة بلمرة العديد من المونيمرات التي لاتتبلمر بالجذور الحرة او الايونية.

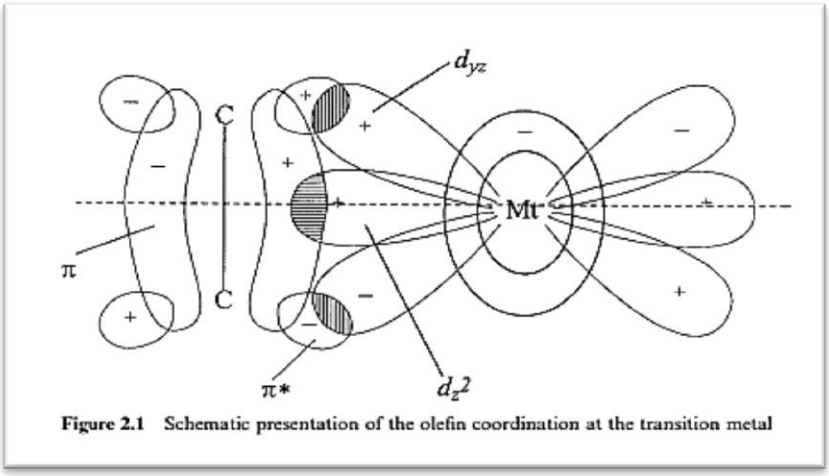
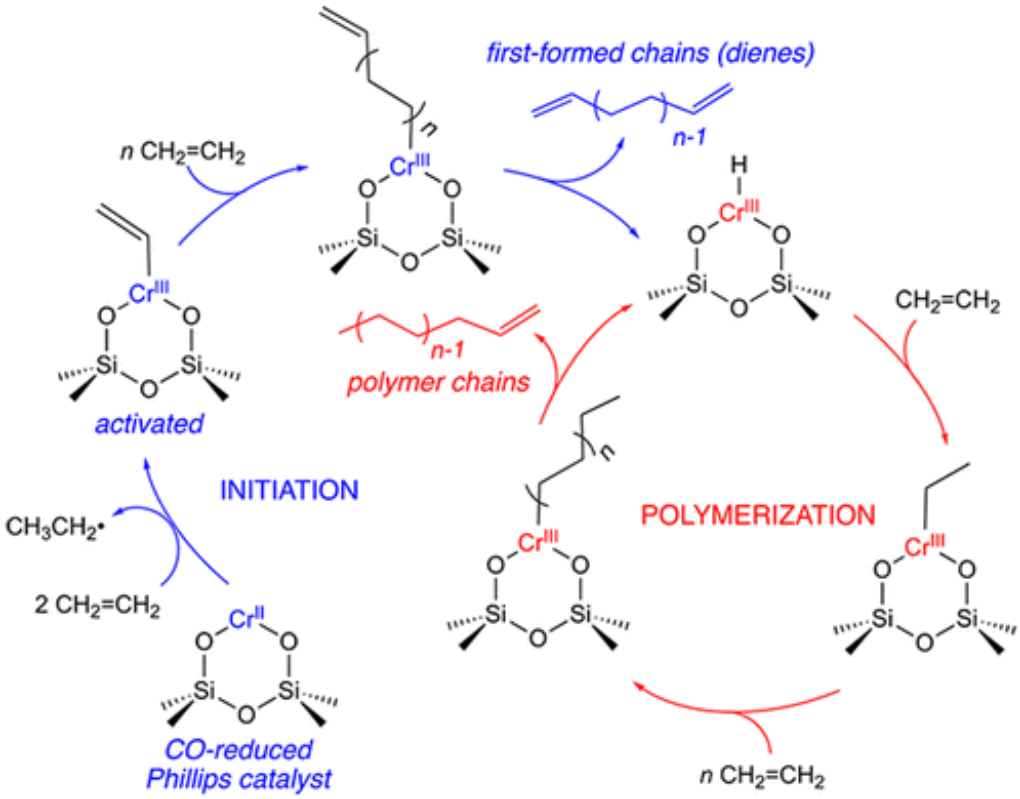


Figure 2.1 Schematic presentation of the olefin coordination at the transition metal

1- عوامل البلمرة من نوع فيليبس Phillips Catalyst

يُعرَّف العامل المساعد من نوع Phillips بأنه أوكسيد الكروم (CrO_3) المدعوم على السطوح المنشطة المتكونة من جزيئات السيليكا والألومينا بنسبة Si / Al = 87/13. يتم تنشيط المحفز عند 500-800 درجة مئوية باستخدام تيار هواء جاف. حدد هوجان بعدة طرق أن 0.1٪ فقط من إجمالي الكروم المدعوم كانت مراكز نشطة، وعلى أساس الماء المتكون لكل جزيئات CrO_3 ، كان هيكل الكرومات هو المسيطر ، بدلاً من ثنائي كرومات ، كما هو موضح في الشكل أدناه.

تتصرف محفزات فيليبس بطريقة البلمرة التناسقية التقليدية تقابل خطوة البدء توليد الأنواع النشطة عن طريق اختزال Cr (VI) إلى Cr (II)، يعتبر إدخال الأوليفينات المتتالية في سلسلة النمو هو خطوة التكاثر، حيث يمكن الحصول على أوزان جزيئية عالية جدًا، تعمل إضافة الهيدروجين الجزيئي أو الأوليفينات ألفا على تعزيز إنهاء السلسلة ، مما ينتج عنه بولي أوليفينات ذات وزن جزيئي أقل. وتختلف عن بلمرة زيكلر ناتا بان محفزات فيليبس لاتتطلب التنشيط باستخدام عامل مساعد ثانوي.



2- عوامل زيكلر – ناتا

هنالك عدد كثير من المركبات التي تدخل ضمن العوامل المحفزة لزيكلر – ناتا ولكثرتها لا يمكن حصرها هنا ولكن يمكن تعريف العامل المحفز لزيكلر ناتا عبارة عن مزيج من:

1) مركب الفلز الانتقالي لعناصر المجموعة (VI الى VII).

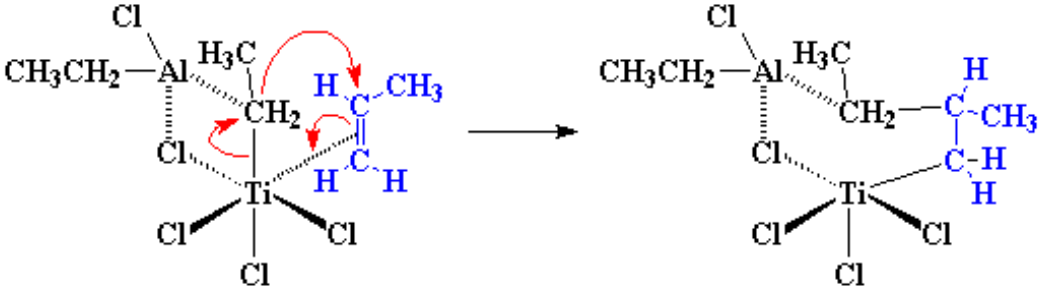
2) المركب العضوي المعدني لفلز المجموعة I الى III في الجدول الدوري.

ويشار لمركبات العناصر الانتقالية بالعوامل المحفزة والمركبات العضوية المعدنية بالعوامل المحفزة المشاركة. ان معظم العوامل المحفزة المعروفة عبارة عن هاليدات واوكسي هاليدات التيتانيوم ، فناديوم ، كروميوم ، مولبدنيوم ، او الزركونيوم او مركبات الحديد و الكوبلت، اما العوامل المحفزة المشاركة فهي عبارة عن هيدريدات ، الكيلات، او اريلات الفلزات الالمنيوم ، اللثيوم ، الزنك ، الكادميوم ، البريليوم، والمغنسيوم ، وان اهم واكثر العوامل المحفزة لزيكلر - ناتا التي درست بشكل مفصل هي مزيج من ثلاثي ورباعي هاليدات التيتانيوم مع مركبات ثلاثي الكيل الالمنيوم. لقد حضرت العوامل المحفزة بخلط المكونات في مذيب خامل جاف بغياب الاوكسجين، وعند درجات حرارية منخفضة تمتاز هذه العوامل

المحفزة بفعالياتها العالية نحو الكثير من المونيمرات غير القطبية ولها القابلية لتكوين بوليمرات ذات درجة عالية من الانتظام الفراغي وتتغير فعالية العامل المحفز عادة مع الزمن وفي غالب فانه يحتفظ بفعاليته لمده ساعة او ساعتين.

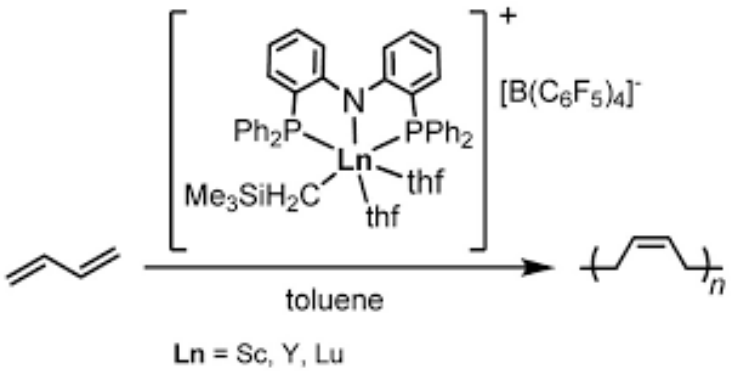
Titanium tetrachloride Triethyl-aluminium

آلية البلمرة الانتقائية الفراغية لأوليفينات ألفا وغيرها من الألكينات غير القطبية هي - تاصر المونومر والفلز الانتقالي (باستخدام المدارات d الفارغة) وتدعى بتفاعل التوغل او الادخال متبوعًا بعملية إدخال تنسيق أنيونية من أربعة مراكز يتم فيها إدخال المونومر في الاصرة فلز – كربون كما موضح بالاشكال التالية .



بشكل عام ، يتم إدخال جزيء أحادي بين ذرة التيتانيوم وذرة الكربون الطرفية في سلسلة متنامية. يحدث التكاثر على سطح ملح التيتانيوم الصلب. دائمًا ما يكون آخر مونومر مضاف هو المجموعة الطرفية في السلسلة.

العامل المساعد المعتمد على معقدات اللانثانيد مع مركبات الألمنيوم يمكن استخدامه لبلمرة الدايين وقد تمت الإشارة إليه منذ عام 1964. كانت La و Nd و Ce و Sm أكثر المعادن التي تمت دراستها كمحفزات من نوع Ziegler-Natta.



من ناحية أخرى ، أظهرت المعقدات الفلزية الانتقالية التي تستخدم Ni أو Fe أو Co أو Pd نشاطًا عاليًا لبلمرة الأوليفين. بسبب كثافتها الإلكترونية العالية واواصرها المخلبية الضخمة ، فإن المحفزات المعدنية الانتقالية أكثر استقرارًا وأكثر قدرة على بلمرة المونومرات بمجموعات وظيفية مختلفة.