

## العوامل المؤثرة على مسار عملية البلمرة الايونية:

- ١- تأثير درجة الحرارة: تؤثر درجة الحرارة بثلاث طرق
  - أ- جميع تفاعلات البلمرة الايونية تحدث بدرجات حرارة واطنة والسبب يعود الى ان طاقة التنشيط  $\Delta E$  لهذه التفاعلات تكون واطنة واحيانا سالبة.
  - ب- ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء اكثر من سرعة النمو لذلك تتكون بوليمرات ذات وزن جزيئي قليل والسبب يعود الى انه بزيادة درجات الحرارة فأن سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تزداد بصورة سريعة.
  - ت- كلما انخفضت درجة حرارة البلمرة فأن البوليمر الناتج يكون اكثر انتظاما.
- ٢- تأثير المذيب: تتأثر سرعة البلمرة بهذه الطريقة بقطبية المذيب ويتأثر بذلك الوزن الجزيئي ويعود سبب ذلك الى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الايونية والتي هي عبارة عن مزدوجات ايونية ولا تكون هذه المزدوجات فعالة مالم تنفصلا عن بعضهما كما يلي :  $A^+ B^-$  وهذا يتطلب وجود مذيب ذات ثابت عزل كهربائي عالي (اي عالي الاستقطاب) قادر على عزل او ابعاد الايونات عن بعضها وبالتالي زيادة في سرعة البلمرة.
- ٣-
  - أ- تأثير الايون المرافق Counterion: كلما ازدادت قوة ارتباط الايون المرافق مع الايون النامي كلما قلت سرعة البلمرة (W) او قل ثابت سرعة النمو (Kp) . ب- كلما كان حجم الايون المرافق صغيراً كلما تزداد سرعة البلمرة (W) او يزداد ثابت سرعة النمو (Kp)

### مقارنة بين البلمرة الجذرية والايونية

البلمرة الجذرية	البلمرة الايونية
Free radical polymerization	Ionic Polymerization
١ تحدث عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة	تحدث بواسطة الايونات الموجبة و السالبة
٢ سرعة البلمرة واطنة نسبياً بين	سرعة البلمرة عالية جدا
٣ تحدث البلمرة بدرجات حرارة واطنة نسبياً بين (10-100 °C)	تحدث البلمرة بدرجات حرارة واطنة جدا بين (0 - 100- °C)
٤ الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج واطيء نسبياً بين (10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> g/mol)	الوزن الجزيئي للبوليمر عالي جدا ويصل ما بين (10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup> g/mol)
٥ يحدث الانتهاء بتفاعل جذريين ناميين اي تفاعل من الدرجة الثانية	تحدث عملية الانتهاء باعادة ترتيب نهايات السلسلة النامية او انتقال الى جزيئة صغيرة اي تفاعل من الدرجة الاولى
٦ نسبة تحول المونومر الى بوليمر واطأ وتحتاج وقت اطول	نسبة تحول المونومر الى بوليمر عالية وسريعة بوقت قصير
٧ البادئ ينفذ خلال عملية البلمرة	الباديء عبارة عن عامل مساعد يسترجع عندما تنتهي عملية البلمرة

## البلمرة التناسقية : Coordination Polymerization

ان واحدة من اهم التطورات التي حدثت في عالم البوليمرات هي امكانية تحضير بوليمرات ذات انتظام فراغي عالي معين Stereoregular ذلك باستخدام عوامل مساعدة غير متجانسة. تلعب العوامل المساعدة التناسقية Coordination Catalyst دوراً كبيراً في الانتظام الفراغي على عكس طرق البلمرة السابقة (الجزور الحرة والايونية) حيث يصعب فيها السيطرة على التركيب الفراغي للبوليمر وبالتالي صعوبة التحكم بالخواص الميكانيكية والفيزيائية للبوليمر خاصة المستخدمة منها في تطبيقات مهمة. سميت هذه الطريقة من البلمرة بالتناسقية بسبب استخدام العامل المساعد التناسقي لاجراء عملية بلمرة متسلسلة للمونمرات الفايذيلية. كما هو الحال في عمليات البلمرة التي تستخدم عوامل مساعد فان العامل المساعد التناسقي يبقى مرافقاً للسلسلة النامية حتى نهاية عملية البلمرة.

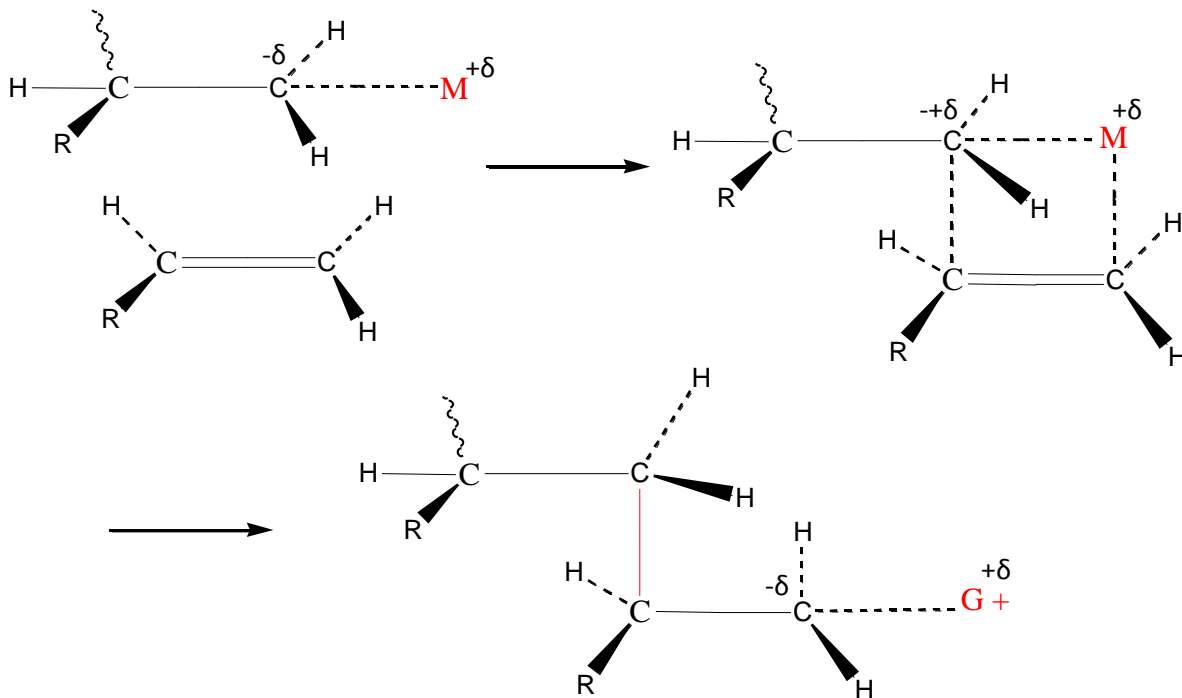
للعامل المساعد التناسقي دوران مهمان في البلمرة.

- ١- يقوم ببدء عملية البلمرة Initiation كباقي العوامل.
- ٢- يكون ارتباطات تناسقية تؤدي الى توجيه فراغي للمجاميع المختلفة وبالتالي له دور كبير في عملية التنظيم الفراغي.

هناك العديد من الفرضيات والميكانيكات المقترحة لتوضيح تكوين البوليمرات المنتظمة فراغياً واهم هذه الفرضيات هي استخدام العامل المساعد التناسقي ، حيث يعتقد بأن المونومر والسلسلة النامية للبوليمر يكونان ممتزان على سطح العامل المساعد حيث تحدث عملية البلمرة على سطح العامل المساعد. حيث تكون نهاية السلسلة البوليمرية النامية الممتزة على سطح العامل المساعد مستقطبة ذات شحنة جزئية سالبة ( $\delta^-$ ) وهذا مايسهل امتزازها على سطح العامل المساعد الذي يحملشحنة جزئية موجبة ( $\delta^+$ ). حيث يكون جزء من العامل المساعد مرتبطاً بواسطة اصرة تناسقية مع النهاية النامية للسلسلة البوليمرية وكذلك مع جزيئة المونومر التي تكون في طريقها للدخول الى السلسلة البوليمرية من خلال الحالة الانتقالية الرباعية المركز التي يمثل العامل المساعد احد الاركان الاربعة. وبعد تكوين هذه الحالة الانتقالية يتكسر الارتباط بين العامل المساعد والسلسلة البوليمرية النامية حال اضافة المونومر الى السلسلة البوليمرية النامية ويسمى هذا النوع من الميكانيكية بالتناسقة (Concerted mechanism).

هكذا تتكرر عملية الاضافة ويدخل المونومر الى السلسلة البوليمرية النامية بوضعية معينة مما يؤدي الى تكوين بوليمر منتظم فراغياً اي بوليمر ايزوتاكتيكي Isotactic polymer لان المجموعة المعوضة يسمح لها بالتفاعل بوضعية واحدة بسبب التنافر الألكيتروستاتيكي بينها وبين العامل المساعد او بسبب العاقبة الفراغية Steric hindrance.

اما البوليمر السانديوتاكتيكي Syndiotactic polymer (المتناوب - Trans ) فيتكون عندما يستطيع العامل المساعد ان يرتبط تناسقياً مع المونومر بوضعيتين ويعتقد ان سبب تكون البوليمر السانديوتاكتيكي هو نتيجة التنافر الموجود بين المجاميع المعوضة في الوحدات البنائية المتتالية في السلسلة البوليمرية.



مخطط يوضح كيفية امتزاز المونومر على سطح العامل المساعد وادخاله ضمن السلسلة البوليمرية

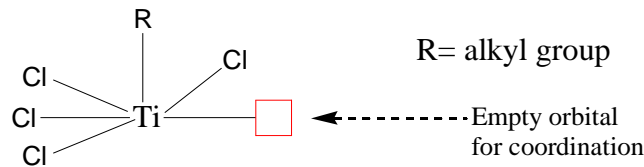
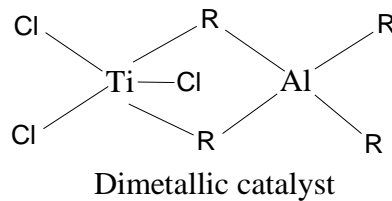
تم اكتشاف العوامل المساعدة التي من خلالها تم السيطرة على عملية البلمرة ومن ثم الترتيب الفراغي للبوليمر الناتج من قبل العالم الالمانى زيكلر Ziegler عندما كان يعمل خلال الحرب العالمية الثانية على طريقة لتحويل الجزيئات الهيدروكاربونية الصغيرة الى كازولين الذي كانت المانيا بامس الحاجة اليه خلال الحرب العالمية الثانية. دهش العالم الالمانى عندما استخدم العامل المساعد مع الاثلين  $CH_2=CH_2$  وقد تحول الاثلين الى مسحوق ابيض من البولي اثلين الخطي العالى الكثافة (High density polyethylene (HDPE) الذي يمتاز بصلابته و بدرجة انصهاره العالية, وهو عكس ماكان يحصل البلمرة الجذرية تحت الضغوط الواطئة لنفس المونومر (الاثلين) حيث كان ينتج بوليمر خطي متفرع لزج ذات مواصفات غير مقبولة صناعياً. ثم جاء بعد ذلك العالم الايطالى ناتا Natta استخدم نفس العامل المساعد في بلمرة البروبيلين حيث حصل ولاول مرة على البولي بروبلين منتظم فراغياً (Isotactic polypropylene) المادة الاكثر استخداما في الصناعات البلاستيكية في العالم. وهكذا بدأ يتوسع استخدام هذا العامل المساعد في بلمرة انواع اخرى من البوليمرات. ونظرا لتلك الجهود المبذولة من قبل العالمين فقد حصلوا على جائزو نوبل للكيمياء عام ١٩٦٣ وتم تسمية العامل المساعد باسميهما Ziegler-Natta .

العوامل المساعدة من نوع زيكلر ناتا: وتشمل هذا النوع على عدد كبير جدا من المركبات لايتسع لذكرها جميعا لكن وبشكل عام يمكن ان نعرفها بانها تتكون من جزئين يسمى نظام **Catalyst Co-catalyst system** :

- ١- الجزء الاول : ويسمى بالعامل المحفز (**Catalyst**) يتكون من مركبات العناصر الانتقالية من الزمرة الرابعة الى الثامنة من الجدول الدوري ومنها هاليدات التيتانيوم, الفناديوم, الكروم, المولبديوم والزركونيوم وعلى بعض مركبات الحديد والكوبلت. تعتبر العوامل  $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $MoCl_4$ ,  $VCl_3$  من اشهرها.
- ٢- الجزء الثاني يسمى العامل المساعد المشارك (**Co-catalyst**) و هو من المركبات العضوية الفلزية Organometallic التي تنتمي الى الزمرة الاولى الى الثالثة ووظيفتها يعمل كعمال ناقل للسلسلة chain transfer agent كذلك يعمل على تحفيز الطرف الفعال من العامل المساعد لتنشيط عملية البلمرة . ومن امثلتها الهيدريدات , والالكيلات Alkyles , والاريلات لبعض الفلزات مثل  $Al$ ,  $Li$ ,  $Zn$ ,  $Be$ ,  $Mg$  حيث ان العناصر ذات الشحنات الكهربائية الموجبة الاكبر تكون أكثر نشاطاً للعامل المساعد المشارك.

In a Ziegler-Natta system, a cocatalyst acts as a chain transfer agent. A cocatalyst activates the sites on the catalyst. It forms a complex with the catalyst site and makes them active for polymerization. Aluminium alkyls are normally used as the cocatalysts in Ziegler-Natta polymerization.

من اشهر واكثر عوامل زيكلرناتا استخدمها هو المعقد الناتج من ارتباط ثالث او رابع هاليدات التيتانيوم مع ثالث او رابع اكيلات الالمنيوم ( $TiCl_4(3)/Al(R)_3(4)$ ) حيث ( $R=CH_3, OCH_3, C_2H_5, OC_2H_5$ ) ويسمى هذا بالعامل المحفز - ثنائي الفلز. اما الاشكال الاخرى تتضمن تراكيب احادية الفلز (  $Ti$  خماسي التكافؤ) كما في الشكل النموذجي الاتي.



اوربييتال فارغ للتناسق - يدل على المدار الاليكتروني الفارغ لعنصر التيتانيوم

شكل يوضح اشهر عوامل زيكلرناتا التناسقية **Catalyst Co-catalyst system** التي تستخدم في بلمرة الالوفينات بنوعيه احادي وثنائي الفلز

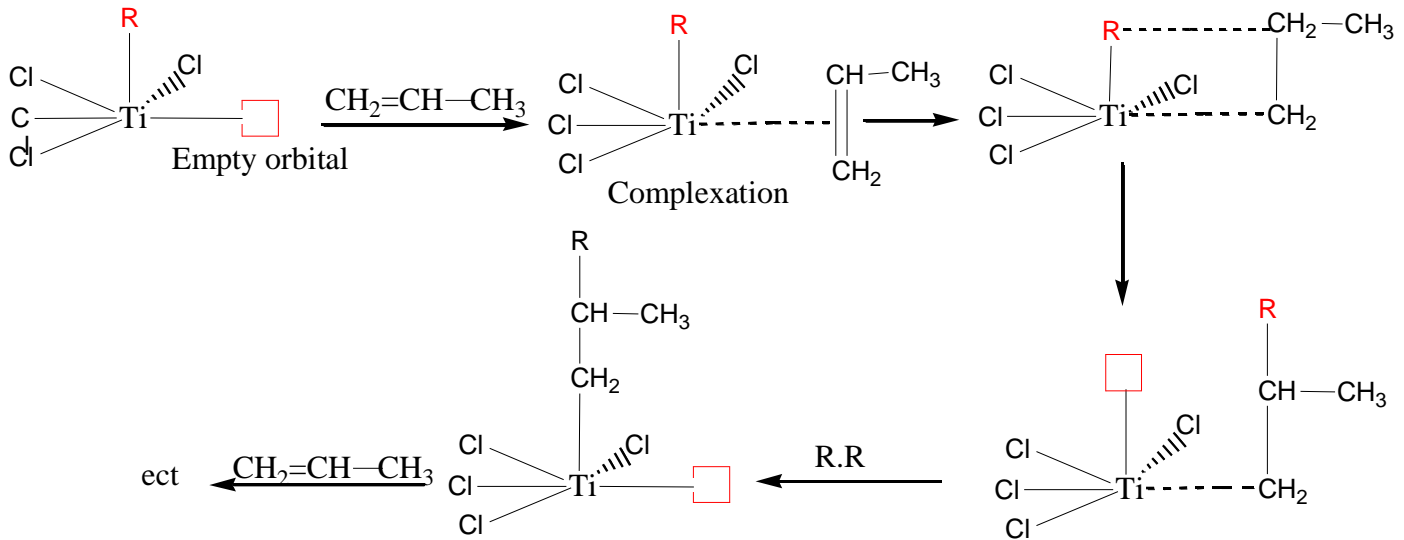
تحضر العوامل المساعدة لزيكلرناتا عادة بمزج المكونات في مذيب خامل وجاف مثل الهكسان (hexane) بغياب الاوكسجين ويكون هذا العامل المساعد فعال جدا في بلورة المونومرات الفايينيلية Vinylene polymers غير المستقطبة مكونة بوليمرات منتظمة فراغياً Stereoregular Polymers.

### ميكانيقية البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة Ziegler-Natta

بالرغم من البحوث الكثيرة في هذا المجال لكن بشكل خاص فإن ميكانيقية الحقيقية لبلمرة زيكلر ناتا غير معروفة على وجه الدقة. ان بدء البلمرة بعوامل زيكلر-ناتا قد يكون ايوني سالب Anionic او ايوني موجب Cationic او جذور حرة Free radicals ذلك لان البوادىء الملائمة لهذه الانواع الثلاثة متوفرة كأحد مكونات العامل المساعد او المساعد المشارك, الا ان الاكثر ترجيحاً هي ان عملية البدء تكون شبيهة بالبلمرة الايونية السالبة.

توجد في الوقت الحاضر ميكانيكيتان اساسيتان مقبولتان لتفسير البلمرة التناسقية باستعمال العوامل المساعدة لزيكلر ناتا رغم انه لايمكن تفضيل احدهما على الاخرى الا انهما تشتركان بشكل اساسي على القيام بتفاعل التوغل او الحشر (Insertion) حيث يحشر المونومر نفسه بين المركز الفعال (اي ذرة الفلو الانتقالي) وبين المجموعة R الموجودة في العامل المحفز ويمكن توضيح الميكانيكيتن كالاتي:

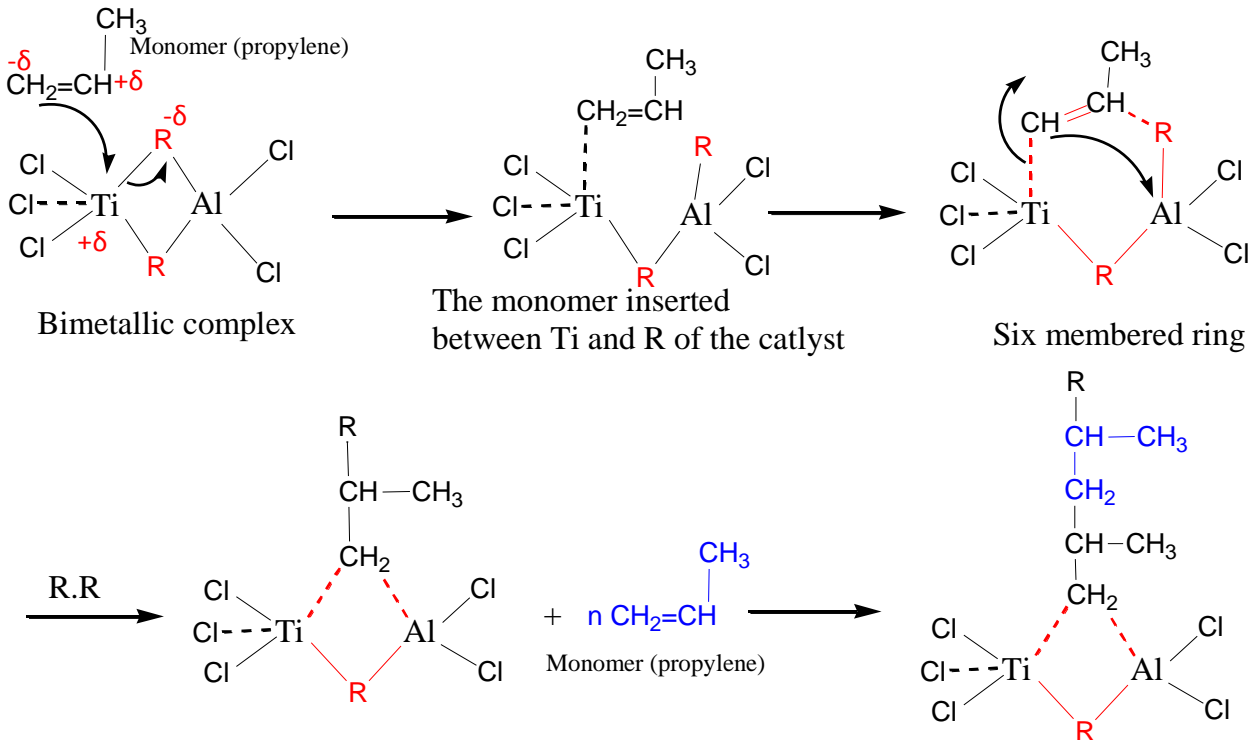
١- الميكانيقية الاحادية الفلز Monometallic Mechanism :- تتضمن مركز فعال متكون من فلز انتقالي خماسي التناسق Penta coordinate والمنشط بواسطة الاستبدال بمجموعة الالكيل من العامل المحفز ثم يكون المونومر مرتبط تناسقياً مع الاوربيتال الفارغ الموجود على ذرة التيتانيوم Ti على سطح العمل المحفز والذي بدوره توغل بين السلسلة النامية او مجموعة R وذرة التيتانيوم تاركا الموقع بعدها يحصل اعادة ترتيب للمركب الوسيطى الناتج لكي يرجع موقع الاوربتال الفارغ الى وضعه الاول وهكذا يتوالى تغير موقع الاوربتال الفارغ بعد كل اضافة مونومر للسلسلة وهذه خطوة مهمة لضمان الحصول على بانتظام فراغى عالي.



في هذه العملية يتكون بوليمر ذات توزيع فراغى من نوع Syndiotactic.

### ٢- الميكانيقية الثنائية الفلز Bimetallic mechanism

يستخدم في هذه الميكانيقية العامل المساعد المتضمن لمركبات الالمنيوم والتيتانيوم ايضا. حيث يلاحظ ارتباط المونومر بالتيتانيوم من خلال اليكترونات باي π والمرتبطة بنفس الوقت مع الالمنيوم عبر مجموعة الاكيل او السلسلة او البوليمرية النامية. حيث تتوغل (تحشر) insertion جزيئة المونومر نفسها وتستقر ما بين مجموعة الالكيل والسلسلة النامية وذرة التيتانيوم ويصاحب ذلك بالطبع انفصالا للاصر بين العنصر الانتقالي والسلسلة النامية. وهكذا يعود التركيب المعقد ثانياً ليضيف مونومر (جزيئة مونومرية) اخرى بنفس الطريقة.



تنمو السلاسل البوليمرية على المواقع الفعالة الموجودة على سطح الفلز (في العامل المساعد) حيث تتوغل جزيئات المونومر بين السلاسل النامية والمواقع الفعالة على سطح العامل المساعد.

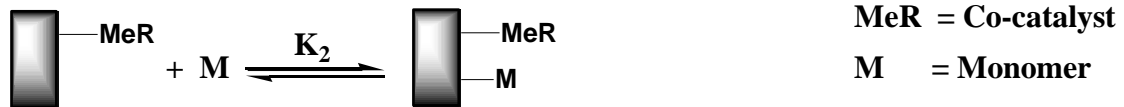
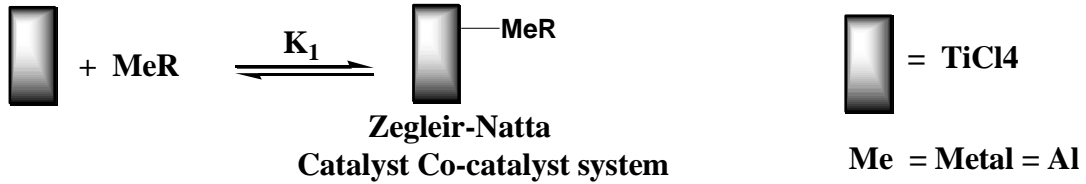
ان فعالية العامل المساعد لا تبقى فعالة لفترة طويلة بل اقصى فعالية لها تبلغ بعد مضي ساعة الى ساعتين من بدء التفاعل. بالرغم من استخدام  $TiCl_4$  في الغالب كأحد مكونات العامل المساعد لزيكلر ناتا لكي تعطي  $TiCl_3$  بعد اختزالها ، الا انه وجد بان استخدام  $TiCl_3$  مباشرة يكون له فعالية اكثر. من المعروف ان  $TiCl_3$  يوجد بعدة اشكال بلورية يرمز لها ( $\alpha, \beta, \gamma, \sigma$ ) الا ان التجارب اثبتت ان ( $\gamma, \alpha, \sigma$ ) تكون بوليمرات ذات انتظام فراغي عالي ، كما وجد ان  $Beta-TiCl_3$  تعطي نسبة اعلى من بوليمرات الاتاكتيك *Atactic polymer* غير المنتظم فراغياً. من هذا يتبين لنا ان الانتظام الفراغي للبوليمر يعتمد اعتمادا كبيراً على الخصائص السطحية للعامل المساعد حيث ان نوع العنصر يؤثر بشكل مباشر على درجة الانتظام . كما وجد ايضا ان لمجموعة الاكليل  $R$  المرتبطة بالفلز  $Al(R)_3$  في العامل المساعد المشارك تأثير كبير على درجة الانتظام الفراغي. فقد اثبتت التجارب ان نسبة الانتظام الفراغي *Stereo regularity* يقل كلما زاد حجم مجموعة الاكليل مثلاً  $Al(C_2H_5)_3$  تكون نسبة الانتظام 79 % مقارنة مع  $Al(C_{16}H_{37})_3$  بنسبة انتظام 59%.

Catalyst	% of Stereo-regularity
$TiCl_4$	48
$TBr_3$	42
$\sigma TiCl_3$	90
$\beta TiCl_3$	45
$VCl_3$	73
$CrCl_3$	36
$VCl_4$	48
$VOCl_2$	32

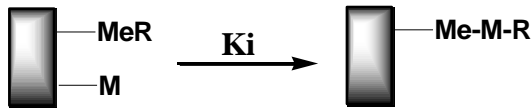
**حركية البلمرة التناسقية Kinetics of coordination polymerization** : بصورة عامة يقصد حركية التفاعل الكيميائي هو دراسة معدل التغير في سرعة التفاعلات الكيميائية والعوامل المؤثرة فيها مثل الضغط ودرجة الحرارة والتركيز وطبيعة العوامل المتفاعلة والعوامل المحفزة أو المثبطة، كما أنها تقوم بوضع نماذج رياضية التي توصف خواص التفاعلات الكيميائية.

في البلمرة التناسقية تختلف حركية البلمرة عن حركيات البلمرة الأخرى وذلك بسبب طبيعة العامل المساعد غير المتجانس. إذ تتم البلمرة التناسقية بصورة عامة على سطح العامل المساعد الصلب  $TiCl_4$  ويرمز له بالمستطيل المضلل و العامل المساعد المساهم  $co-catalyst$  ويرمز له ب (MeR) (Me يمثل فلز Metal) اما المونومر فيرمز له ب (M) خطوات البلمرة حركيا هي كالاتي :

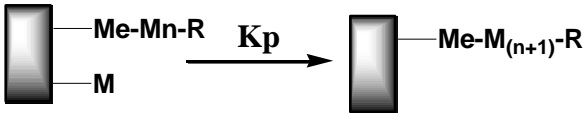
١- امتزاز الكيل الفلز والمونومر على سطح العامل المساعد (مركب العنصر الانتقالي) متمثله بالمعادلتين الاتيتين



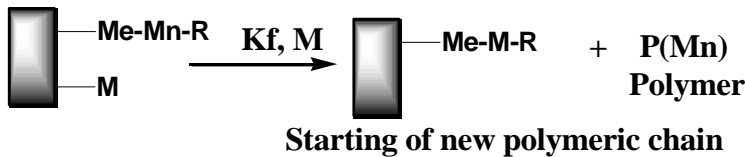
٢- البدء Initiation : تتفاعل الجزيئات المتمتزة على سطح العامل المساعد (حشر او اضافة المونومر insertion of the monomer)



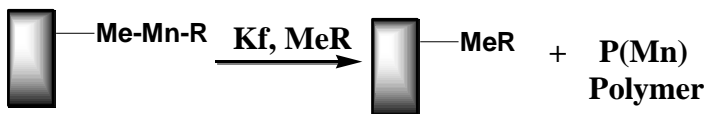
٣- النمو Propagation: تتضمن اضافة المونومر المتمتز على سطح العامل المساعد الى السلسلة البوليمرية النامية.



٤- الانتقال :- يحدث بطريقتين  
أ- انتقال السلسلة الى المونومر

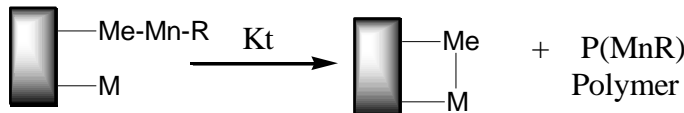


ب- انتقال السلسلة الى اكيل الفلز (العامل المساعد المشارك)



٥- الانتهاء:

أ- يحدث الانتهاء بتفاعل المونومر المتمتز على سطح العامل المساعد مع السلسلة النامية المتمتزة وتكوين مركب غير فعال (غير قادر على النمو)



ب- قد يحدث الانتهاء بسبب تفاعلات انتقال السلسلة النامية الى  $TiCl_4$  او الى الماء او الكحولات او غيرها.