كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : غرويات وجزيئات ضخمة

المحاضرة : **10+9**/نظري/ د.سمر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

البلمرة المتسلسلة

تعريفها: هي انضمام عدة جزيئات من المونومير بعضها إلى بعض دون أن يرافقه ذلك تحلل نواتج ثانوية، أي أن عملية البلمرة تجري دون أي تغير في التركيب الكيميائي للمونومرات المتحدة (الوحدة الأولية).

ويعبر عن ذلك بالمعادلة:

$$nA \longrightarrow (A)_n$$

وأهم المركبات التي تخضع لعملية البلمرة المتسلسلة هي:

١- الأوليفينات وتتفاعل وتتم البلمرة بفتح الروابط المضاعفة.

$$n\,CH_2=CHX \longrightarrow -CH_2-CHX-CH_2-CHX-CH_2-CHX-$$

٢- المركبات التي تحتوي على أكثر من رابطة مضاعفة مثل البوتادينين.

$$n\,CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow$$

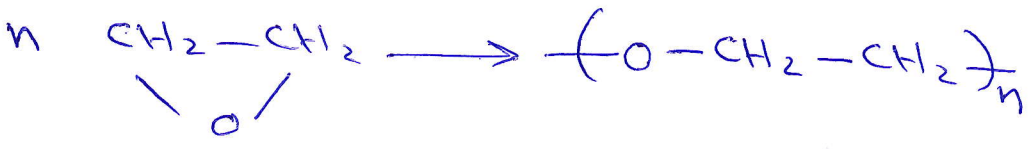
$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

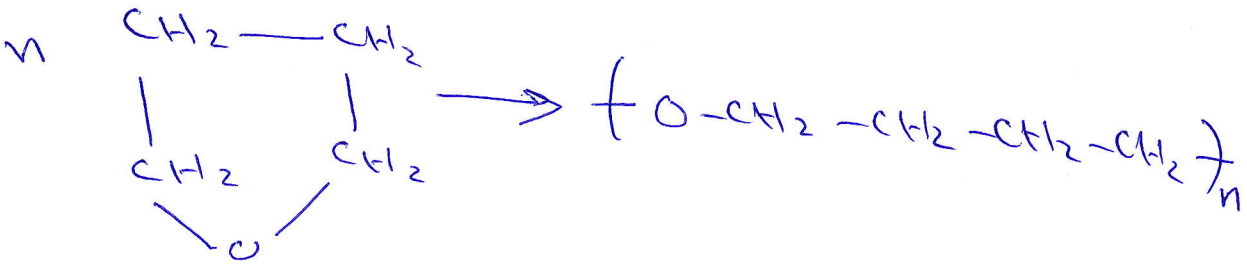
٣- المركبات الحاوية على روابط مضاعفة بين الكربون وذرة عنصر فالأوكسجين والآزوت.

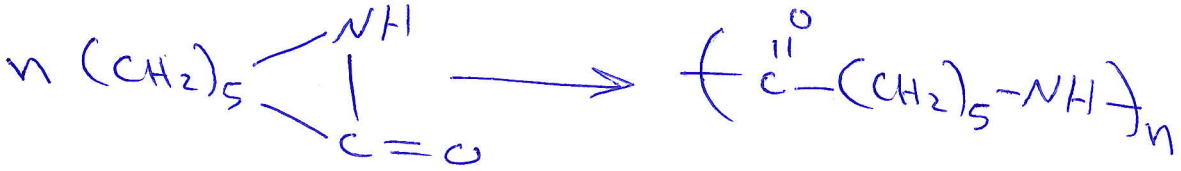
$$n\,CH_2=O \longrightarrow -CH_2-O-CH_2-O-CH_2O-$$

$$n\,\underset{R}{N}=\overset{O}{\overset{\|}{C}} \longrightarrow (\underset{R}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}})_n$$

٤- المركبات الحلقية يزالمتبانة : تتم عملية البلمرة بفتح الحلقة وينتج بذلك سي بوليمر ذي سلاسل يزفتبانة مكاهوالحال في بلمرة أوكسيد الايثيلين وتتراهيدروفوران و ع فاير د لاكتام .







أنواع البلمرة المستحدثة :

١- البلمرة الراديكالية .
٢- البلمرة الكاتيونية ، الأنيونية) .
٣- البلمرة التناسقية .
٤- فتح الحلقات .

١- البلمرة الراديكالية

هي تفاعل متسلسل تكون المراكز النشيطة فيه عبارة عن جذور حرة لاتحمل شحنة كهربائية بل تحتوي سي الكترونات يزفتراديكالية .

وتتألف آلية البلمرة الراديكالية من ثلاث مراحل :

١- تنشيط المركز النشيط :

$$M_1 \longrightarrow M_1^*$$

٢- نمو السلسلة :

$$M_1^* + M_1 \longrightarrow M_2^*$$

$$M_2^* + M_1 \longrightarrow M_3^*$$

$$M_{n-1}^* + M_1 \longrightarrow M_n^*$$

٣- انقطاع السلسلة :

$$M_n^* \longrightarrow M_n$$

حيث: M_1 جزيء المونومير ، M_1^* المركز النشيط

M_n^* ، M_3^* ، M_2^* الجذور البوليمرية النامية .

M_n جزيء البوليمير

١- مرحلة تنشيط المركز النشيط :

تتألف هذه المرحلة من مرحلتين في المرحلة الأولى تتشكل الجذور الحرة ، في المرحلة الثانية يتحد الجذر الحر مع جزيئة واحدة من جزيئات المونومير لتشكيل المركز النشيط للسلسلة النامية . ويوجد عدة طرق لتشكيل الجذور الحرة .

أ- باستخدام مواد كيميائية محرضة :

تعتبر هذه الطريقة من أهم الطرق المستخدمة لاستحصال البوليمرات الصناعية ، وتزداد سرعة تفكك المادة المحرضة مع ازدياد درجة الحرارة .

أهم طرق التمزيق الكيميائي المستخدمة :

أ- التمزيق بالبيروكسيدات (فوق الأحماض) :

١- فوق أوكسيد البنزويل :

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\bullet}$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5^{\bullet} + CO_2$$

ويوجد احتمالات كثيرة لتفاعل هذه الجذور :

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5$$

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \longrightarrow C_6H_5-C_6H_5$$

$$C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\bullet} + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5$$

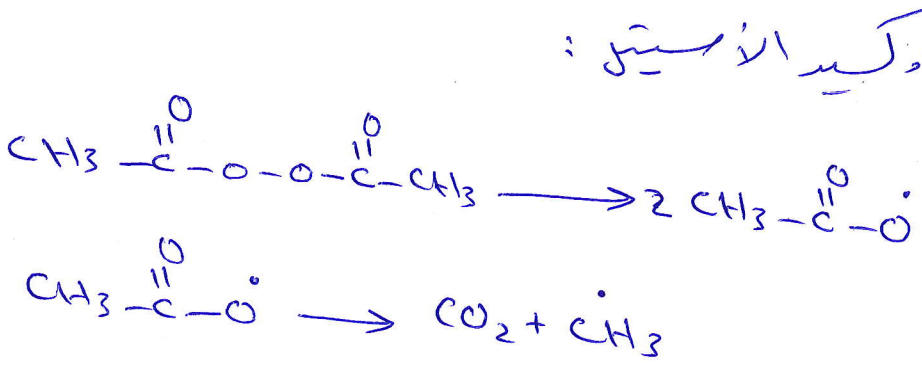
ويوجد احتمال التفاعل مع المذيب والذي يرمز له بـ R-H

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\bullet} + R-H \longrightarrow C_6H_5-COOH + R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-COOR + C_6H_5-COO^{\bullet}$$

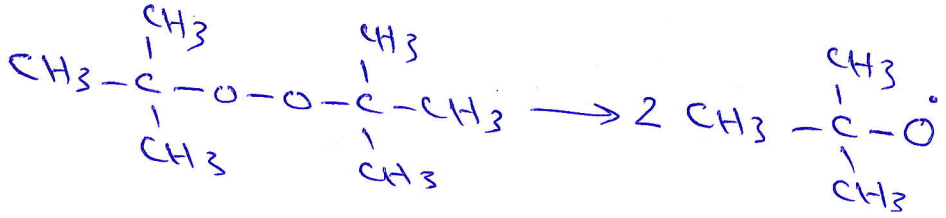
يستخدم فوق أوكسيد البنزويل عندما تكون درجة حرارة البلمرة (٥٠-٨٠) وتتوقف نوعية الجذر في كل تفاعل على درجة حرارة التفاعل ، وعلى وجود أو عدم وجود مذيب وعلى نوع المذيب المستخدم . وأكثر الجذور فاعلية هو الجذر $C_6H_5COO^{\bullet}$.

ب - فوق أوكسيد الأسيتيل :



تتم عملية البلمرة بواسطة فوق أوكسيد الأسيتيل في المجال (70-90) درجة مئوية .

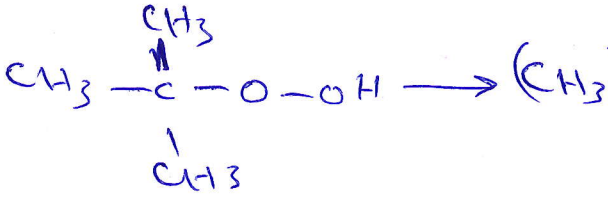
ج - فوق أوكسيد ثالثي البوتيل :



وتستخدم عند درجات حرارة مرتفعة فوق الدرجة 100 مئوية .

2- التحريض بهيدروفوق الأكاسيد :

مثال عليه فوق أوكسيد البوتيل الثلاثي الذي يتفكك كما يلي :



3- التحريض بمواد الردوكس (الأكسدة والإرجاع) :

تستخدم هذه المواد عند إجراء البلمرة في مستحلبات وعند درجات حرارة منخفضة .

مثل استخدام مركبات الحديد الثنائية التكافؤ Fe^{+2} مع الماء الأوكسجيني H_2O_2 .

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow \dot{O}H + \bar{O}H + Fe^{+3}$$

تعمل الجذور $\dot{O}H$ المتشكلة أن تدخل في عملية تفعل المركز النشيط .

ب - البلمرة الحرارية (البلمرة الحرة حرارياً) :

يوجد عدد كبير من المونومرات تتبلمر عند تسخينها دون مادة محفزة. مثال ذلك الستايرين وميثيل ميثاكريلات والايزوبرين والبوتادين. لذلك توضع هذه المونومرات في الثلاجة خشية من تبلمرها التلقائي.

ج - البلمرة الفوتوكيميائية :

تتشكل الجذور الحرة في هذه البلمرة نتيجة تعرض المونومر إلى الأشعة فوق البنفسجية، فتمتص جزيئة المونومر الطاقة الضوئية وتنتقل إلى الحالة المثارة، فتتشكل لتوها جذور حرة قادرة على بلمرة بقية جزيئات المونومر.

$$M + h.\nu \longrightarrow M^*$$

$$M^* \longrightarrow R^{\cdot} + R^{\cdot}$$

مثال : الستايرن

$$C_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5^{\cdot} + CH_2=\dot{C}H$$

د - مرحلة نمو السلسلة :

يتم في هذه المرحلة ضم جزيئة المونومر إلى المركز النشيط المتشكل وهكذا تستمر السلسلة في النمو طالما أنها تحتفظ بصفات الجذر الحر، ويعتبر الفينيل الجذر الحر إلى الرابطة المضاعفة الأكثر من جذر بوليمري هو العملية الأساسية في تفاعل نمو السلسلة البوليمرية.

$$R^{\cdot} + CH_2=\underset{X}{CH} \longrightarrow R-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} \xrightarrow{CH_2=CHX}$$

$$R-CH_2-\underset{X}{CH}-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H}$$

وهكذا

$$R-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} + n\,CH_2=\underset{X}{CH} \longrightarrow R-(CH_2-\underset{X}{CH})_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H}$$

ويجري ضم جزيئات المونومير إلى الجذر الكبير بطريقتين :

$$R^{\cdot} + CH_2=\underset{X}{CH} \longrightarrow R-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} \quad (1)$$

$$R^{\cdot} + CH_2=\underset{X}{CH} \longrightarrow R-\underset{X}{CH}-\dot{C}H_2 \quad (2)$$

وقد وجد أن التفاعل الأول أكثر ثباتاً من التفاعل الثاني بسبب وجود المستبدل X

٢- مرحلة انقطاع السلسلة :

يحدث انقطاع السلسلة بعدة طرق والتي تقسم إلى مجموعتين :

أ- انقطاع نتيجة التفاعل بين سلسلتين نامتين أو بين سلسلة نامية وجذر المادة المرطبة. وهذا يحدث بثلاث طرق :

أ- انقطاع السلسلة بتزاوج الجذور البوليمرية مع بعضها البعض بوجود سلسلة بوليمرية تحتوي في أحد أطرافها على بقايا المادة المرطبة

$$R-[M]_n-M^{\cdot} + \dot{M}-[M]_m-R \longrightarrow R-[M]_n-M-M-[M]_m-R$$

ج- انقطاع تابع عن انتقال ذرة هيدروجين أو هالوجين من سلسلة بوليمرية نامية إلى سلسلة أخرى. ونتيجة ذلك نحصل على سلسلتين بوليمريتين أحدهما مشبعة والثانية غير مشبعة وكلاهما يحتوي على بقايا المادة المرجعة.

$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} + \dot{C}H-CH_2\left[CH-CH_2\right]_m R \longrightarrow$$

(انتقال هيدروجين)

$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n CH_2-\underset{X}{CH_2} + \underset{X}{CH}=CH\left[CH-CH_2\right]_m R$$

د- انقطاع السلسلة نتيجة لارتداد السلسلة النامية مع الجذور الناتجة عن تفكك المادة المرجعة.

$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} + \dot{R} \longrightarrow R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n CH_2-\underset{X}{CH}-R$$

ه- انقطاع السلسلة نتيجة لانتقال المركز النشيط:

يوجد لهذا الانقطاع أربع طرق، حيث يمكن للمركز النشيط في السلسلة النامية أن ينتقل إلى المونومير أو البوليمر أو المذيب أو إلى المادة المرجعة.

أ- انتقال المركز النشيط إلى المونومير:

الحالة الأولى

$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n-CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} + CH_2=CH \longrightarrow$$

(نقل هيدروجين)

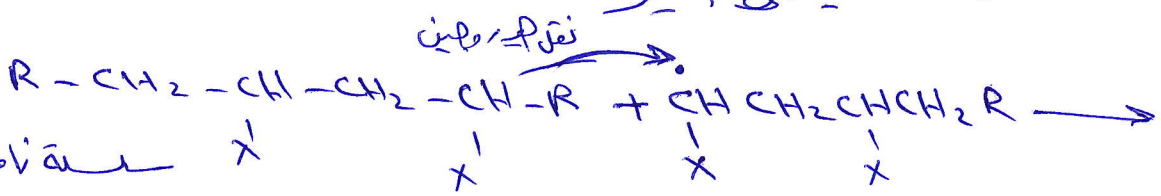
$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n-CH_2-\underset{X}{CH_2} + \dot{C}H=CH$$

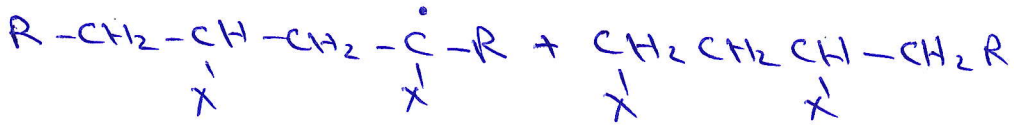
$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n CH_2-\underset{X}{\dot{C}H} + CH_2=CH \longrightarrow$$

(نقل هيدروجين)

$$R\left[CH_2-\underset{X}{CH}\right]_n-CH=\underset{X}{CH} + CH_2-\dot{C}H$$

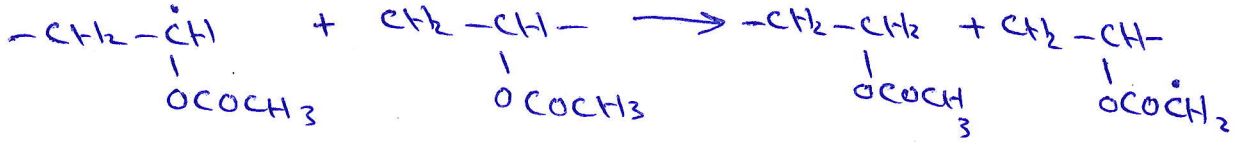
٢- انتقال المركز النشيط إلى البوليمر :



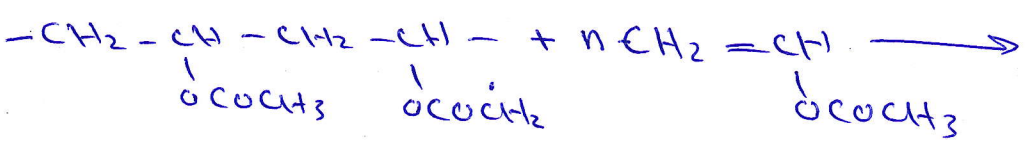


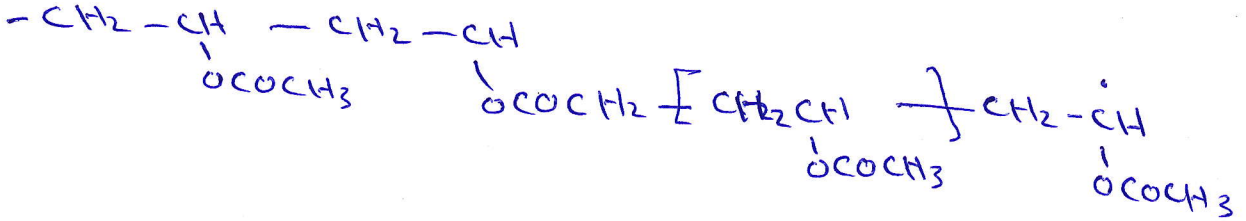
انتقل المركز النشيط إلى السلسلة البوليمرية

عند بلمرة فينيل أسيتات يتم انتقال المركز النشيط إلى البوليمر عند درجة الحرارة 40-50 مئوية، ويساهم في عملية الانتشار ذرة هيدروجين من ذرة الأسيتات.

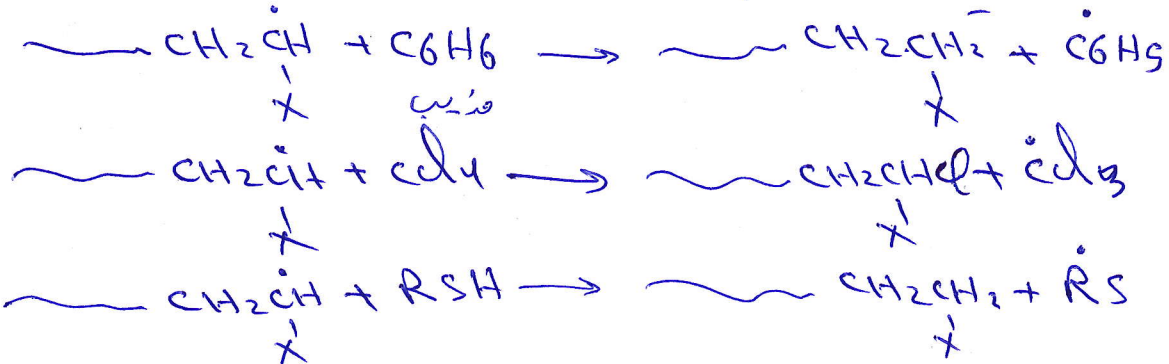


ثم يقوم المركز النشيط الجديد في عملية البلمرة من جديد كما يلي :

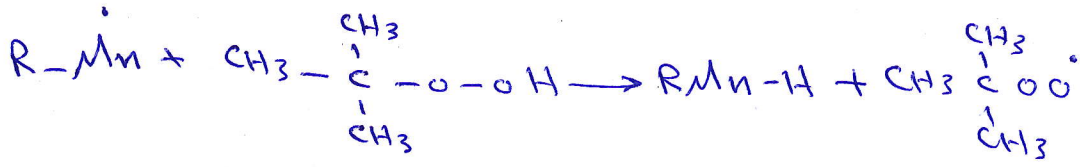




٣- انتقال المركز النشيط إلى المذيب :



٤- انتقال المركز النشيط إلى المادة المرشحة :



* أمثلة عن مونومرات و البوليمرات الناتجة عنها وفق البكرة الراديكالية :

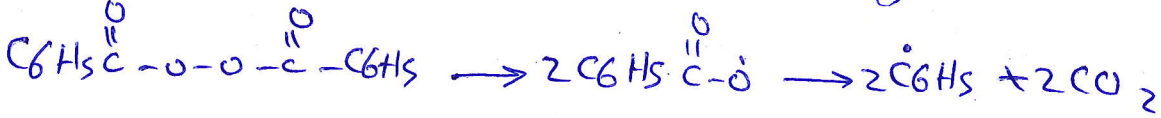
اسم المونومير		البوليمير	
نترو ايتيلين	$CH_2=CH$ NO_2	بوليمر نترو ايتيلين	$\{CH_2-CH\}_n$ NO_2
ايتيلين	$CH_2=CH_2$	بوليمر الايتيلين	$\{CH_2-CH_2\}_n$
بروبيلين	$CH_2=CH$ CH_3	بوليمر بروبيلين	$\{CH_2-CH\}_n$ CH_3
ستايرين	$CH_2=CH$ 	بولي ستايرين	$\{CH_2-CH\}_n$

*تمرين :

البث آلية البكرة الراديكالية لتحضير بولي فينيل فلورايد بوجود مادة مرشحة فوق أوكسيد البنزويل .

الحل :

١- تفكك المادة المرشحة :



٣- المراكز النشيطة هي الجذور الحرة الناتجة عن تفكك المادة المرغية:

$$C_6H_5^{\bullet} + CH_2=\underset{\underset{\ell}{|}}{CH} \longrightarrow C_6H_5CH_2\overset{\bullet}{\underset{\ell}{C}}H$$

٢- عوالق السلسلة:

$$C_6H_5CH_2\overset{\bullet}{\underset{\ell}{C}}H + n\left(CH_2=\underset{\ell}{CH}\right) \longrightarrow C_6H_5\left(CH_2\underset{\ell}{CH}\right)_n CH_2\overset{\bullet}{\underset{\ell}{C}}H$$

٤- الانقطاع:

الانقطاع تزاوج السلاسل المونومرية النامية

$$C_6H_5\left(CH_2\underset{\ell}{CH}\right)_n CH_2\overset{\bullet}{\underset{\ell}{C}}H + \overset{\bullet}{C}H\underset{\ell}{CH_2}\left(\underset{\ell}{CH}-CH_2\right)C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\sim\sim CH_2\underset{\ell}{CH}-\underset{\ell}{CH}-CH_2\sim\sim$$

* تمرين:

الكتب آلية تحضير بوي أكريل نتريل بوجود مادة محرضة من مواد الروودكس، والانقطاع بانتقال المراكز النشيطة إلى المونومير، وأيضاً تزاوج السلاسل النامية، وأيضاً بانتقال المركز النشيط إلى البوليمر.

الحل:

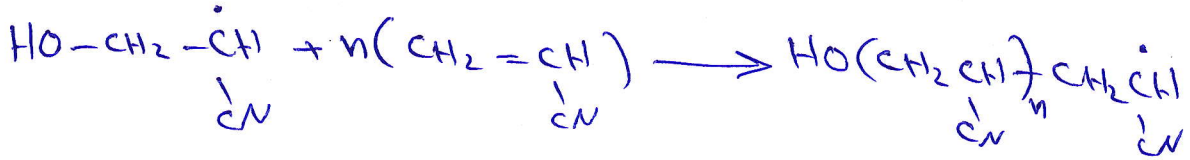
١-

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + H\overset{\bullet}{O} + H\bar{O}$$

٢- المراكز النشيطة هي الجذور الحرة الناتجة عن تفكك المادة المرغية $H\overset{\bullet}{O}$

$$H\overset{\bullet}{O} + CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \longrightarrow HO-CH_2-\overset{\bullet}{\underset{CN}{C}}H$$

٢- عملية الإطالة :

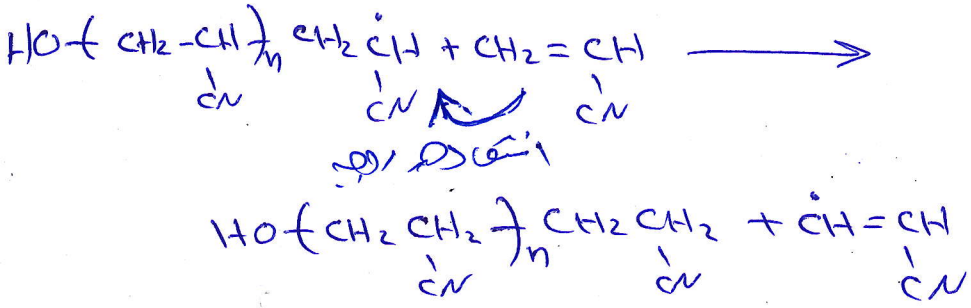


٤- الإنقطاع :

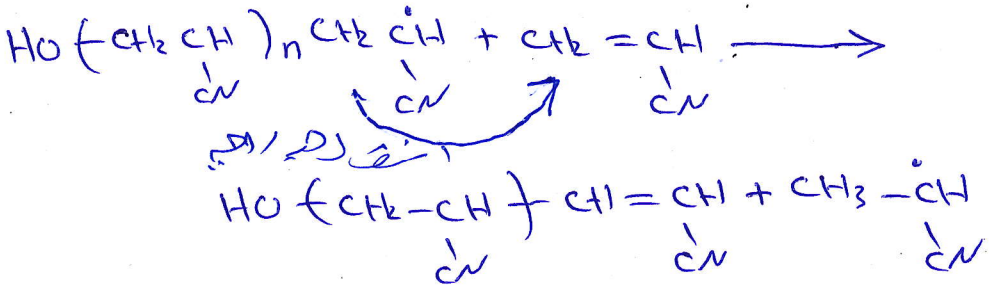
أ- تزاوج السلاسل الناميّة :

ب- انتقال المركز النشيط إلى المونومير :

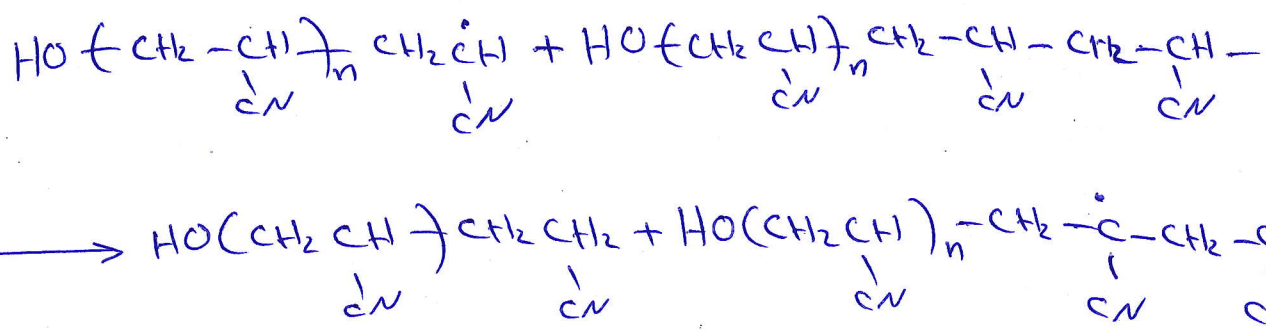
الحالة الأولى :



الحالة الثانية :



ج- انتقال المركز النشيط إلى البوليمر :



ل - البلمرة الشاردية

تتم البلمرة الشاردية بوجود مواد محرضة تستهلك أثناء عملية البلمرة، ولا تدخل في تركيب البوليمر الناتج. وهي نوعان: بلمرة كاتيونية وبلمرة أنيونية.

ففي البلمرة الكاتيونية للمونومرات الفينيلية يحمل الكربون شحنة موجبة

$$-CH_2-\overset{R}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}}\ X^-$$

أما في البلمرة الأنيونية فإن ذرة الكربون تحمل الشحنة السالبة

$$-CH_2-\overset{R}{\underset{|}{\overset{-}{C}H}}\ X^+$$

* تقسم المونومرات إلى نوعين حسب طبيعة المجموعة المرتبطة بـ:

أ- المونومرات الحاوية على مجموعات دافعة للالكترونات:

تفضل هذه المونومرات طريقة البلمرة الكاتيونية حيث تعطي كاتيون مستقر. وأهم هذه المونومرات: الايزوبوتيلين والستايرن والايثرات الفينيلية والألكيلية.

وتستخدم في هذه البلمرة مواد محرضة حاضة للالكترونات وأهم الحموض التي تتمتع بهذه الخاصة هي: HCl ، CF_3COOH الثلاثي فلور حمض الخل، H_2SO_4، H_2O، أو الحموض لويس: BF_3، $AlCl_3$، $AlBr_3$، $FeCl_3$، $SnCl_4$

ب- المونومرات الحاوية على مجموعات ساحبة للالكترونات:

تفضل هذه المونومرات البلمرة الأنيونية وأهم هذه المونومرات:

$CH_2=CH-CO_2R$ ، $CH_2=CCl_2$ ، $CH_2=C(CN)_2$

ونستنتج في هذه البكرة مواد محرضة وافعة للالكترونات هي :

1- الأسس التي تعطي زوجاً من الالكترونات هي نوعان :

* الأسس الكلاسيكية KNH_2 ، NaOH ، KOH (أميدور البوتاسيوم)

* المركبات العضوية المعدنية مثل بوتيل الليثيوم C_4H_9Li ، إيثيل الصوديوم C_2H_5NaO

2. المعادن القلوية مثل الصوديوم

تمرين :

اكتب آلية البكرة الثنائية للإيزوبوتيلين بوجود وسيط من ثالث فلور البور والماء كوسيط مساعد.

الحل :

1- مرحلة تشكل المركز النشيط :

$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+(BF_3OH^-)$$

2- مرحلة غو السلسلة :

$$H^+(BF_3OH^-) + CH_2=C(CH_3)(CH_3) \longrightarrow H-CH_2-C^+(CH_3)(CH_3)\ (BF_3OH^-)$$

3- مرحلة غو السلسلة :

$$H-CH_2-C^+(CH_3)(CH_3)\ (BF_3OH^-) + n\,CH_2=C(CH_3)(CH_3) \longrightarrow H\{CH_2-C(CH_3)(CH_3)\}_n CH_2-C^+(CH_3)(CH_3)\ (BF_3OH^-)$$

4- الانقطاع بانتقال المركز النشيط : يتم نزع بروتون من السلسلة الثانية وانتقاله إلى الرابطة الثنائية في المونومير .

$$\sim CH_2-C^+(CH_3)(CH_3)\ (BF_3OH^-) + CH_2=C(CH_3)(CH_3) \longrightarrow$$

$$\sim CH=C(CH_3)(CH_3) + CH_3-C^+(CH_3)(CH_3)\ (BF_3OH^-)$$

تمرين : كتب آلية البلمرة الكاردية لتحضير بوي ستايرين باستخدام ثلاثي فلورو حمض الخل مع أن يكون الانتقاع تزاوج الشوارد المعاكسة .

الحل :

1- مرحلة تشكل المركز النشيط

$$CF_3COOH \longrightarrow (CF_3COO^-)\,H^+$$

$$(CF_3COO^-)H^+ + CH_2=CH \longrightarrow H-CH_2-\overset{+}{C}H\,(CF_3COO^-)$$

(O) (O)

2- نمو السلسلة :

$$H\{CH_2\overset{+}{C}H\,CF_3COO^-) + n\,CH_2=CH \longrightarrow H\{CH_2-CH\}_n CH_2\overset{+}{C}H(CF_3COO^-)$$

(O) (O) (O) (O)

3- الانقطاع : تزاوج السلاسل

$$H\{CH_2CH\}_n CH_2\overset{+}{C}H\,(CF_3COO^-) \longrightarrow H\{CH_2CH\}_n CH_2CH\,CF_3COO$$

(O) (O) (O) (O)

تمرين (البلمرة الأنيونية)

كتب آلية البلمرة الكاردية (الأنيونية) لتحضير بوي أكريل نتريل بوجود أميد البوتاسيوم والأمونيوم.

الحل : 1- تشكل المركز النشيط

$$KNH_2 \rightleftharpoons K^+ + NH_2^-$$

2- النمو :

$$NH_2^- + CH_2=CH \longrightarrow H_2N-CH_2\overset{-}{C}H$$

CN

$$H_2N\,CH_2\overset{-}{C}H + n\,CH_2=CH \longrightarrow H_2N\{CH_2CH\}_n CH_2\overset{-}{C}H\,K^+$$

CN CN CN CN

3- الانقطاع : عند ذكر مذيب الأمونيا فالانقطاع يتم بانتقال المركز النشيط للمذيب

$$\sim(CH_2-CH)_n CH_2\overset{-}{C}H\,K^+ + NH_3 \longrightarrow \sim(CH_2-CH)_n CH_2CH_2 + NH_2K^+$$

CN CN مذيب CN CN