



مدرسة البيان الشاملة - طمرة
تخصص - كيمياء
صف الثاني عشر

عارضة بموضوع

”البوليمرات حسب الطلب“

تفاعلات البلاستيك

إعداد :

الاستاذ محمد شحادة



"بوليمرات مصنعة حسب طلبك"

تأخيص موضوع البوليمرات

ماكروجزيئات
ومواد بلاستيكية

تفاعلات البلمرة

الانتظام الفراغي
للماكروجزيئات

انتظام السلسل
في الركام
صفات البوليمر

الاريطة
الصليبية

تركيب وتشكيل
المواد البلاستيكية

الفصل الثاني : نتعامل بمبني السلسلة المنفردة الماكروجزيء

تضاعلات البلمرة

بلمرة بالتكثيف



المونومير يحتوي على
مجموعتان وظيفيتان .
بالاضافة للسلسلة ينتج ايضا
جزيئات صغيرة .

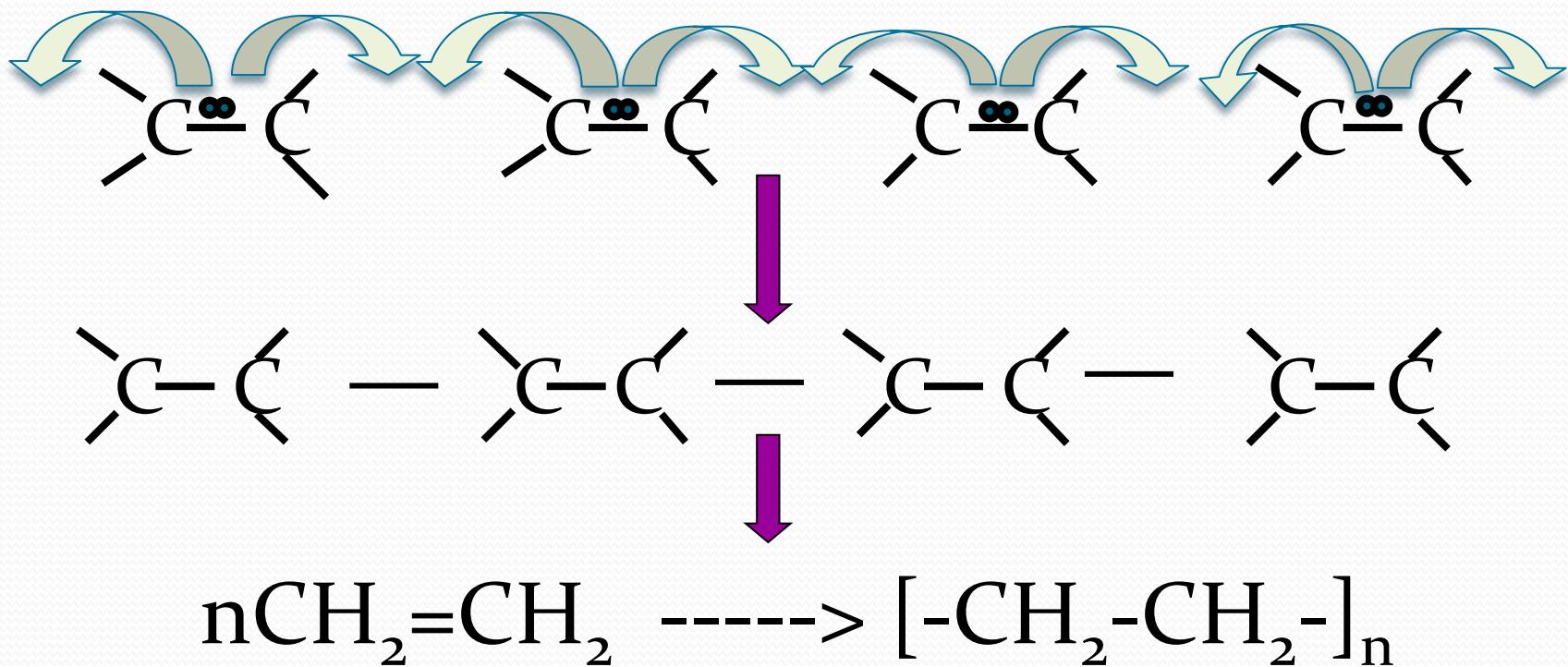
بلمرة بالضم



المونومير يحتوي على رابط
مزدوج (زوجي). ($C=C$).
البلمرة تحدث عن طريق
الضم وفتح الرابط الزوجي .

بامرة بالضم

المونوميرات ذات الرابط الزوجي (المزدوج) تنضم لبعضها البعض مكونة جزيء طويل (ضخم - سلسلة)



أ- انتاج بولي اثيلين (PE) منخفض الكثافة .

الظروف : ضغط مرتفع - 100 atm ودرجة حرارة - 300°C

بالية الراديكال - في هذه الآلية نستعمل مبادر من نوع **ROOR** الذي يتפרק عند التسخين وينتج منه راديكالان .



المبادر :- مادة تبدأ عملية البلمرة ويبقى مرتبطة بطرف السلسلة البوليمرية. المبادر يقرر آلية التفاعل.

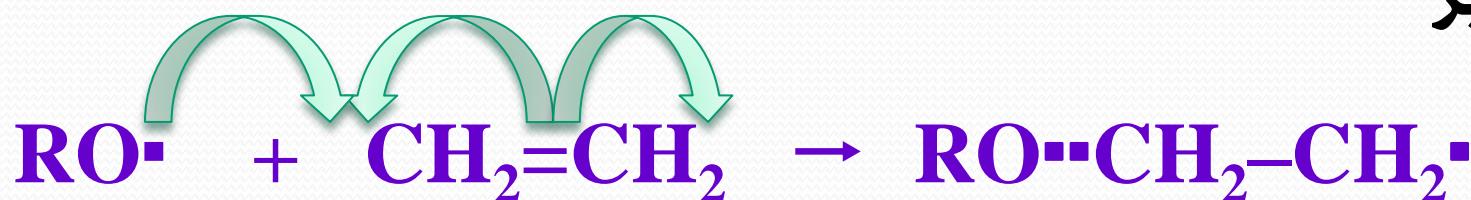
الراديكال :- جسيم غير ثابت فعال جداً يتفاعل مع أي مادة للحصول على الالكترون الذي ينقصها لذلك يهاجم الرابط الزوجي في المونومير،

آلية التفاعل (الراديکال):

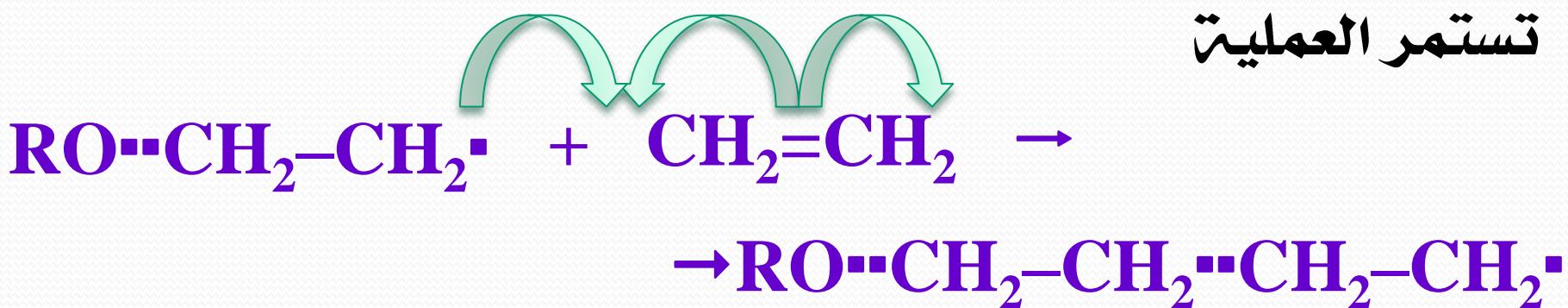


بداية عملية انتاج الراديکال

- ❖ الراديکال غير ثابت يتفاعل بسرعة مهاجمًا الرابط الزوجي في المونومير

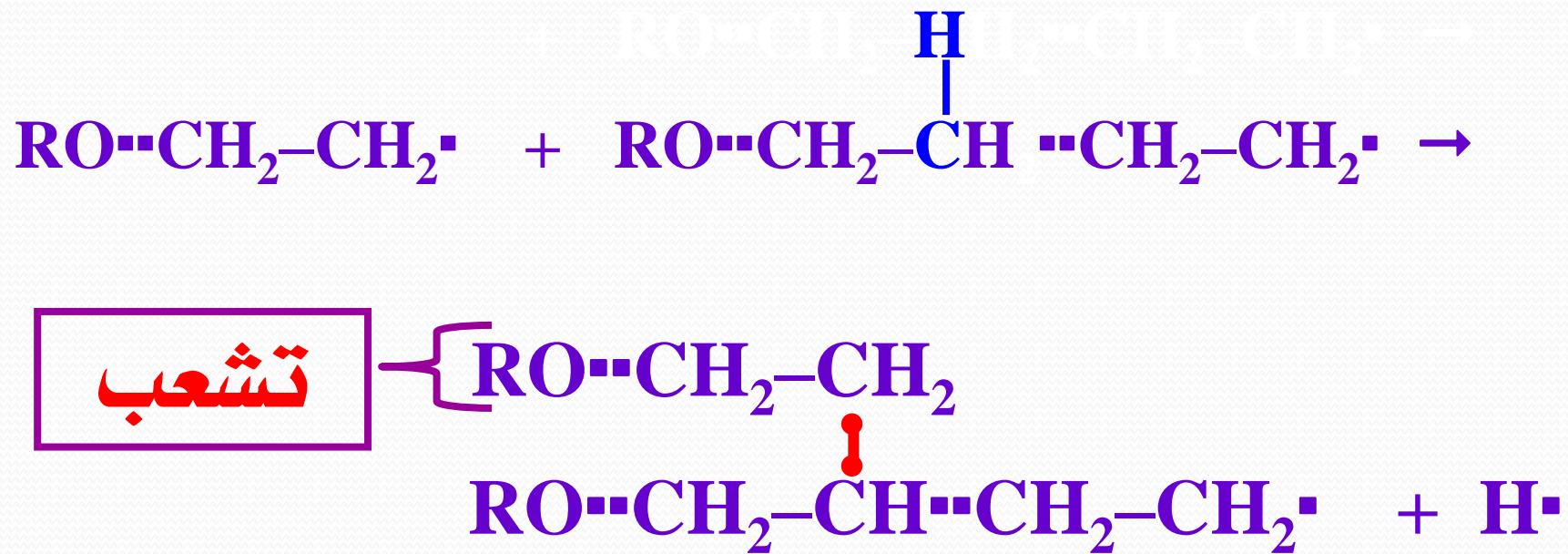


- ❖ الراديکال الناتج يهاجم رابط زوجي في مونومير آخر وهذا تستمرة العملية



آلية التفاعل (الراديکال) :

الراديكال له القدرة على كسر الرباط الفردي C-H في كل مكان بالسلسلة البوليمرية وذلك يؤدي إلى انتاج تشعبات في البوليمر .



آلية التفاعل (الراديكال) -

توقف نمو السلسلة البوليمرية

- * تكوين رابط بين راديكاليين مختلفين عن طريق تشارك الكتروني منفردين

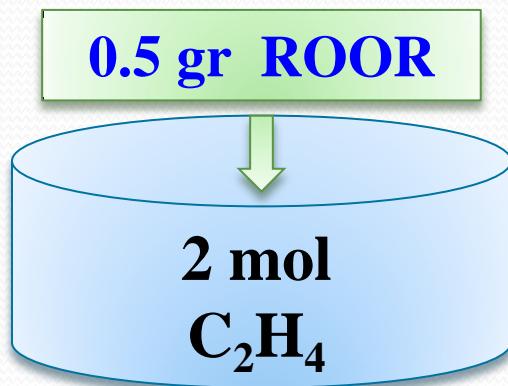


- * ارتباط $\text{H}\cdot$ (راديكال) الناتج من التشعب مع الطرف الراديكالي للسلسلة البوليمرية .

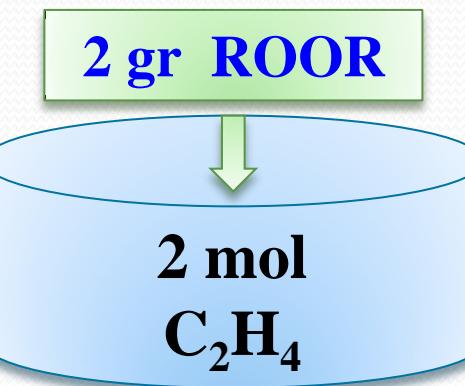


كيف تؤثر كمية المبادر على عملية البالمرة وعلى البوليمر؟

كمية المبادر تحدد تقريباً عدد السلسل وطولها ، كلما كانت كمية المبادر أكبر نحصل على سلاسل أكثر ويكون طولها أقصر.



عدد السلسل قليل
سلسل طويلة



عدد السلسل كبير
سلسل قصيرة

كل جزيء مبادر بالمعدل يستطيع تكوين سلسلتين بوليمريتين

مميزات البلمرة بوجود مبادر

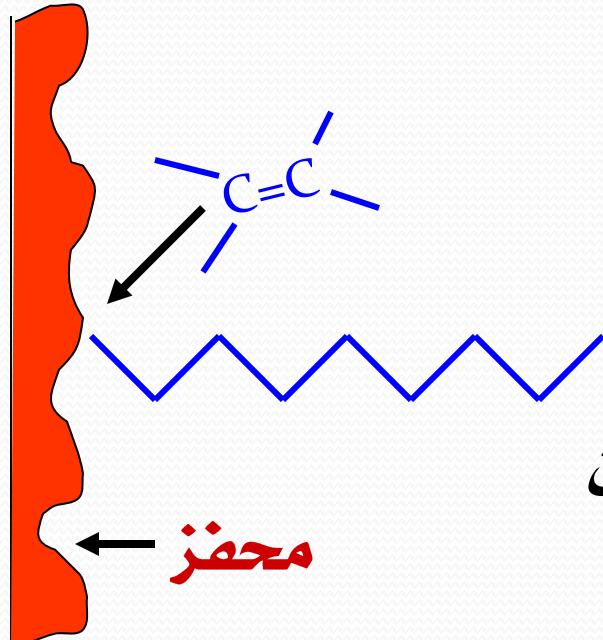
- ❖ لا يمكن السيطرة عليها ومراقبتها وتحديد الناتج
- ❖ مرحلة الاختتام في سلسلة معينة قد تحدث في نفس الوقت مع مراحل النمو والاستطالة في سلاسل أخرى . لذلك لا تتشكل السلاسل بنفس المقدار في زمن معين .
- ❖ التشعبات المتكونة تكون عشوائية في طولها وموقعها داخل السلسلة .
- ❖ ناتج البلمرة يكون عبارة عن خليط من السلاسل المختلفة في : الطول والشعبات (عدددها ، طولها وموقعها على السلسلة)

بما ان الناتج عبارة عن مخلوط من سلاسل مختلفة لذلك لا تستطيع ان تنتظمه في رزم مرتبة بل تبقى متبااعدة عن بعضها البعض

لذلك يكون الناتج
(**بوليمر منخفض الكثافة**)  LD

بـ- انتاج بولي اثيلين (PE) مرتفع الكثافة .

الظروف : ضغط = 3 atm ودرجة حرارة = 70°C وبوجود محفز زيجلر ناتا [خليط صلب يحتوي على تري ايثيل الومنيوم $(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ ورابع كلوريد التيتانيوم (TiCl_4) او مواد مشابهه]



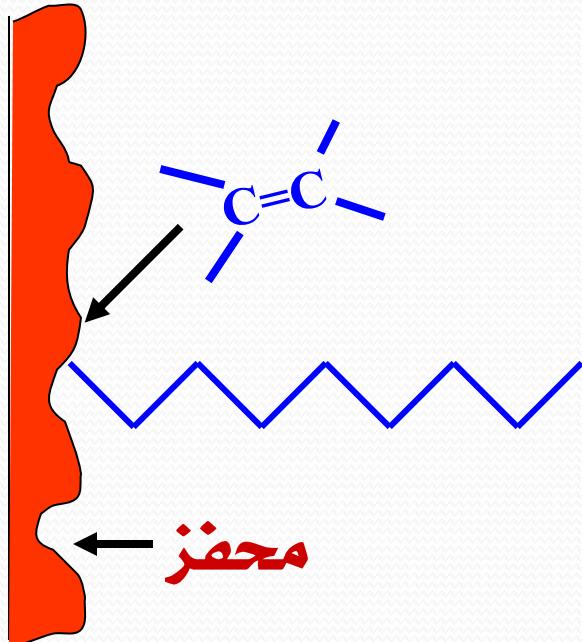
البوليمر- ترابط المونوميرات، يحدث على سطح المحفز

يمكن التحكم بطول السلسلة وذلك بواسطة اضافة مادة مثل غاز الهيدروجين $\text{H}_{(g)}$. حيث ان جزيئات الهيدروجين تنهي عملية البلمرة .

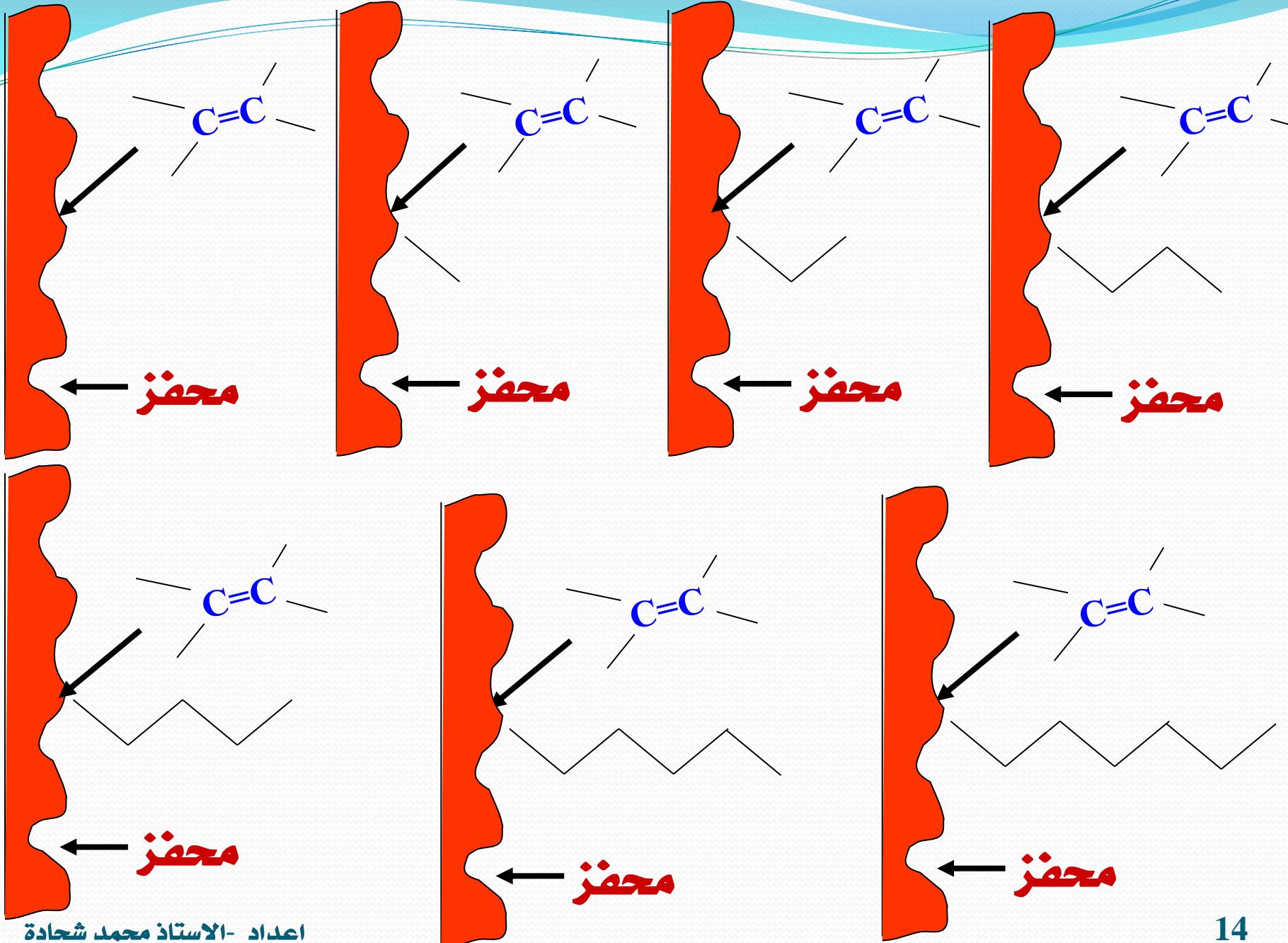
كيف يتكون البوليمر (الآلية)

المونومير $R_2C=CR_2$ يرتبط بشكل ما بسطح المحفز ومن ثم تبدأ عملية استطالة السلسلة عن طريق ارتباط المونومير الأول بمونومير آخر وهكذا تستمرة العملية.

عملية الاستطالة تبدا من طرف السلسلة المرتبط بسطح المحفز.



- ❖ نحصل على بوليمر غير متشعب .
- سلسله ترجمه بكثافه مرتفعه جدا .
- التنوع بطول السلسل يكون قليل.

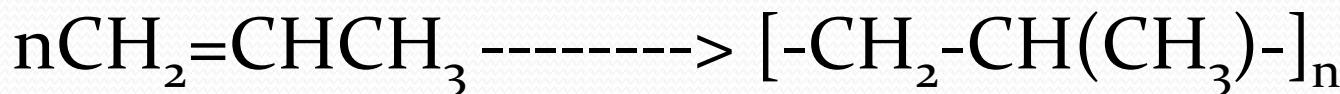


مميزات البُلّمرة بوجود محفز

- ❖ في هذه الطريقة تنمو سلاسل طويلة بدون تشعب.
- ❖ يمكن التحكم بطول السلسلة بانها نموها بواسطة اضافة مادة تفصلها عن سطح المحفز مثل H_2 .
- ❖ في هذه الطريقة يوجد توجيه فلااغي لعملية نمو السلسلة.
- ❖ البوليمر يكون ذا مبني فراغي منتظم.
- ❖ السلسلة لها مبني ممتد ”مسحوب“ لذلك تستطيع ان تتجمع في رزم ذات كثافة عالية.
- ❖ مواد ذات متانة عالية وتحمل حرارة عالية.

بامرة بالضم لانتاج مواد (بوليمرات) اخرى

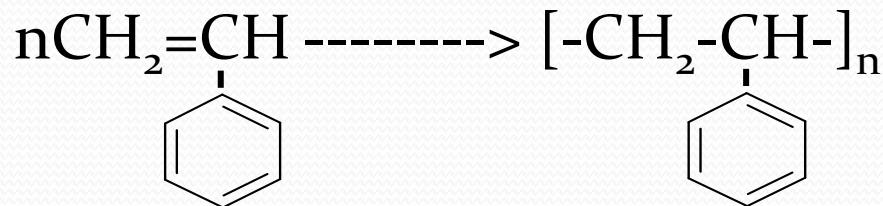
❖ انتاج بولي بروبوليدين (PP):



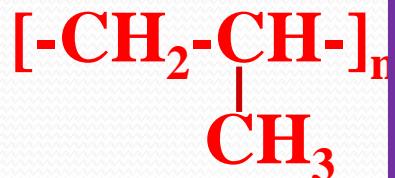
❖ انتاج بولي(كلوروايثيلين) (PVC):



❖ انتاج بولي ستيرن (PS):



ظروف البلاستيك وصفات البولي بروبيلين



**بلاستيك بوجود
محضر زيجلر ناتا**

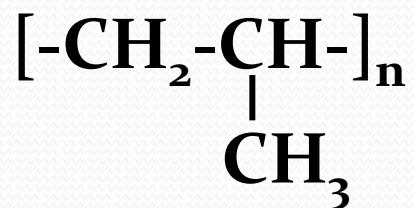
تحكم بالطول

سلسل طولية غير متشعب
مجموعات الـ CH_3 في اتجاه واحد
مبني مسحوب ولوبي
رزم عالية الكثافة
مادة باورية قوية (قاسية)
HDPP

**بلاستيك
راديكالية**

نمو عشوائي
سلسل متشعب ومتفلقة
رزم غير منتظم
رزم منخفضة الكثافة
ينتج مادة لينة
LDPP

ظروف البلامرة وصفات البولي بروبيلين

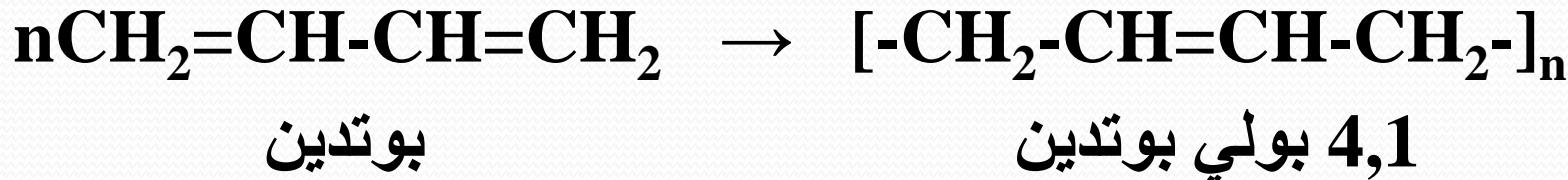


- ❖ **بلامرة راديكالية بدون محفز** ، تعطي سلاسل متشعبه ومتفتله برمء غير منتظم. ينتج مادة لينة ذات استعمال محدود .
- ❖ **بلامرة بوجود محفز زيجلر ناتا** ، يكون بدون تشعبات ، وينتج مادة بلوريه اكثروا قوى . المجموعات الظاهرة من هيكل البوليمر تتجه لجهه واحدة . كي تبتعد عن بعضها البعض وينتج اثر ذلك مبني لولبي منتظم ذو كثافه عاليه .

غير مطلوب

بلمرة البوتدين

المونومير يحتوي على رابطين زوجيين



الضم بالآلية • 4 - 1 •

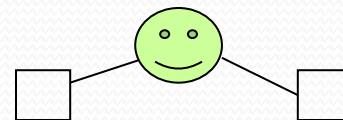
في السلسلة المركزية للبوليمر يوجد رابط زوجي .

تاليص - البوليمرات الناتجة بالضم

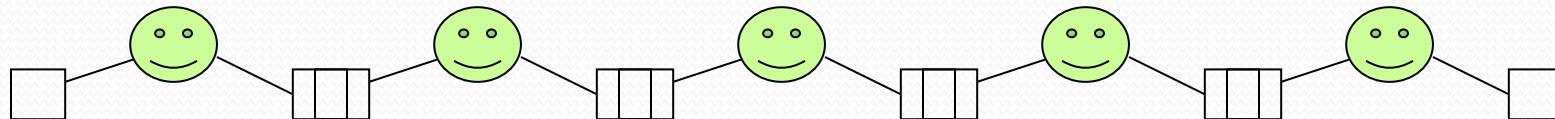
- ❖ في عملية الضم تتفاعل فقط مونوميرات ذات رابط زوجي واحد على الأقل .
- ❖ لكل البوليمرات الناتجة في تفاعل الضم ، مبني الذرات في الوحدة المتكررة يشبه مبني الذرات في المونومير .
- ❖ العمود الفقري لهذه البوليمرات فيه ذرات كربون فقط .
- ❖ ضم المونوميرات يحدث واحد تلو الآخر الى ان تنتهي المونوميرات الموجودة في وعاء التفاعل .
- ❖ دارج تسميته ببلمرة السلسلة.

بلمرة بالتكثيف

المونوميرات تحتوي على مجموعات وظيفية على الأقل .



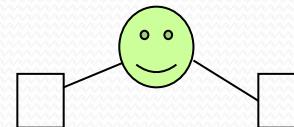
البوليمرات تنتج من تفاعل تكثيف لالمجموعات الوظيفية الموجودة على مونوميرات مختلفة



المجموعات الوظيفية

على المونومير ان يحتوي على مجموعتان وظيفيتان مختلفتان على الاقل .

الامكانيات للمجموعات الوظيفية هي كالتالي :



حامض ثانوي الكاربوكسيل



دو كحول



دو امين



هاليد الحامض الكاربوكسيلي



دو كحول



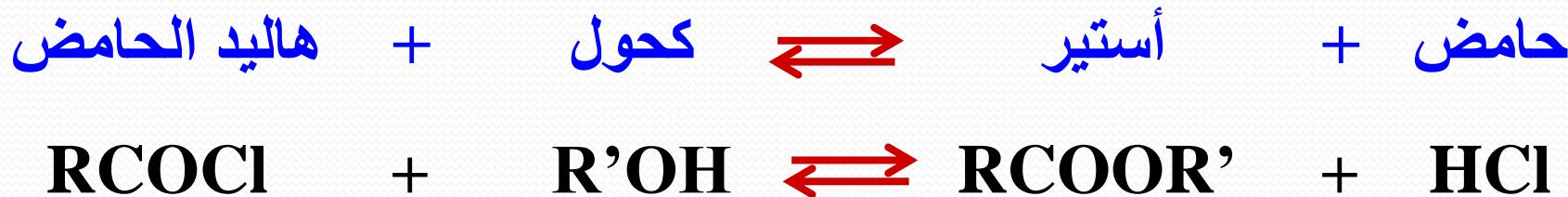
دو امين

تفاعلات التكثيف

أ- الاسترة- تفاعل بين حامض كربوكسيلي وبين كحول. ينتج من التفاعل استير وماء



يمكن استبدال الحامض الكريبوكسيلي بهاليد الحامض الكربوكسيلي وينتج استير وحامض (HX) .



تفاعلات التكثيف

ب- تفاعل تكوين الأميد – تفاعل بين حامض كربوكسيلي وبين أمين. وينتج من التفاعل أميد وماء .



يمكن استبدال الحامض الكريوكتسيلي بهاليد الحامض الكريوكتسيلي وينتج أميد وحامض (HX) .

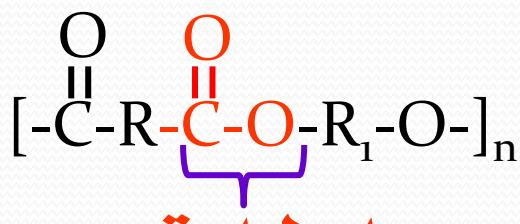


بلمرة بالتكثيف

أ- انتاج البولي استير



صيغة الوحدة المتكررة:



رابط استيري

عندما نستعمل بدوهاليد الحامض بدل الدوكاربوكسيل نحصل على بوليمر شبيه ولكن بدل الماء ينتج كلاوريد الهيدروجين في عملية البلمرة .

بلمرة بالتكثيف

أ- انتاج البولي استير

مثال : بولي ايثيلين تري بتيلات (PET)



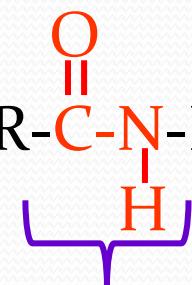
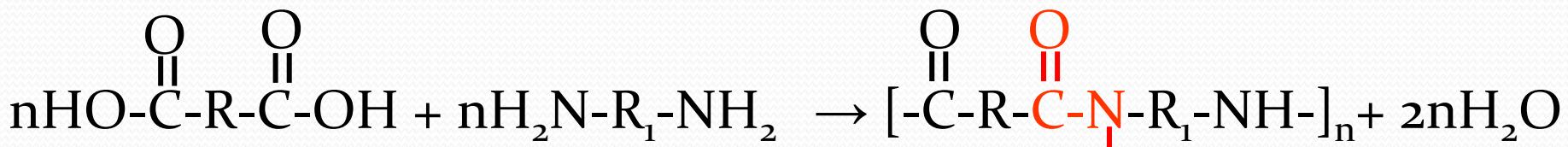
يُستعمل في انتاج الياف لصناعة الأقمشة وكذلك
لانتاج زجاجات للمشروبات الخفيفة .

سجل صيغ المونوميرات التي تتج منها ؟

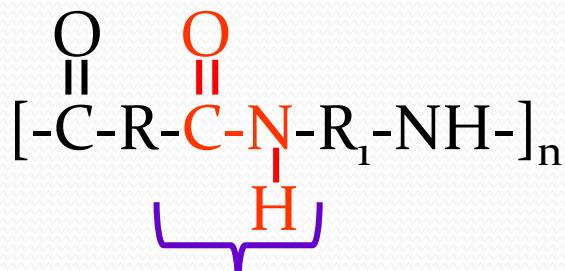
بلمرة بالتكثيف

ب- انتاج البولي اميد

بولي اميد ينتج من حامض دوكربوكسيلي (او دوهاليد الحامض)
ودو-أمين :



رابط اميدي



رابط اميدي

صيغة الوحدة المتكررة:

بلمرة بالتكثيف

بـ- انتاج البولي امييد

مثال: نايلون 6,6

الذي يُنتج من هكساميثيلين دو امين وحامض الايديك .



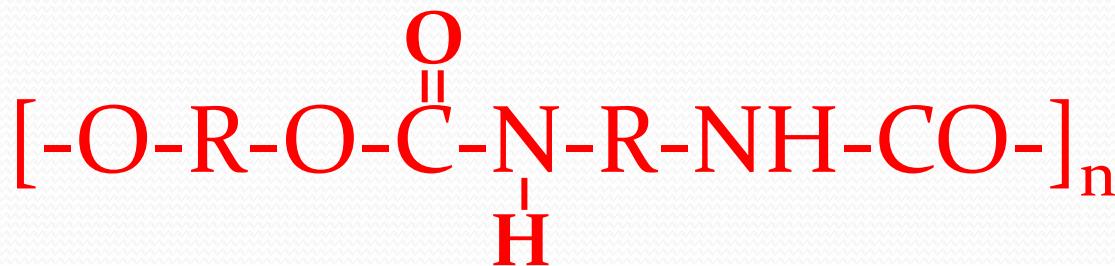
سجل صيغ المونوميرات التي تتجزء منها النايلون 6,6

غير مطلوب

بولي ايثر وبولي اوريتان



بولي ايثر



بولي اوريتان

المجموعة الوظيفية للأوريتان ناتجة من وصل مجموعة استيرية بمجموعة أميدية .

تلخيص - البالمرة بالتكثيف

❖ تدعى ايضاً بالمرة بمراحل.

سلسل اطول \Rightarrow سلاسل اطول \Rightarrow ديميرات وتريميرات \Rightarrow مونوميرات

مرحلة سريعة

مرحلة بطئية

❖ العمود الفقري للسلسلة البوليمر يحتوي بالإضافة لذرات الكربون ذرات اوكسجين ونيتروجين .

❖ البوليمرات تمر بتفاعلات حلماة (هييدروليزا) التفاعل بطيء بسبب صعوبة الوصول للمجموعات الوظيفية (الاستير والاميد) .

درجة تبلمر البوليمرات - \overline{DP}

- اثناء البلمرة (ضماً او تكثيفاً) تنتج بوليمرات تحتوي على سلاسل ذات اطوال مختلفة . لذلك يسند سلاسل البوليمر

طول سلسلة متوسط

لطول المتوسط لسلسل البوليمر يتغير بتغير ظروف البلمرة .

درجة التبلمر المتوسطة - \overline{DP}

- ❖ تعبّر عن معدل عدد الوحدات المتكررة التي تكون سلسلة البوليمر
- ❖ يدعى الناتج بوليمرا اذا كانت درجة التبلمر المتوسطة فوق 50

درجة تبلمر البوليمرات - DP

مصطلاح خاص بالبوليمرات الغير متشعبة .

$$\overline{DP} = \frac{\text{عدد مولات المونوميرات}}{\text{عدد مولات المبادر} * 2}$$

الكتلة المولارية المتوسطة - \bar{M}

- ❖ يمكن التعبير عن طول سلسلة البوليمر بواسطة الكتلة المولارية المتوسطة.

$$\bar{M} = \overline{DP} * M_w$$

- ❖ الكتلة المولارية المطلوبة للبوليمر تتحدد حسب استعمال البوليمر لأنها تؤثر على صفات البوليمر.
- ❖ البوليمرات المستعملة بالالياف تكون ذات كتلة مولارية مرتفعة.
- ❖ البوليمرات المستعملة بالدبق تكون ذات كتلة مولارية منخفضة.

سؤال من الكتاب ص 34

حساب درجة التبلمر المتوسطة والكتلة المولارية المتوسطة

ينتج البوليمر - بريسيك :
 من المونومير ميثيل ميتاكريلات -

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ -
 والمبادر بنزوييل بوروكسيد - $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-OOC-C}_6\text{H}_5$.

لوعاء التفاعل ادخلو 5 غرام مونومير ميثيل ميتاكريلات و 0.1
 غرام مبادر .

.1 ما هي درجة التبلمر المتوسطة للبوليمر الناتج ؟

.2 ما هي الكتلة المولارية المتوسطة للبوليمر الناتج ؟

حل السؤال :

حساب درجة التبلمر المتوسطة والكتلة المولارية المتوسطة

$$M_w = 12*5 + 1*8 + 16*2 = 100 \text{ gr/mol}$$

الكتلة المولارية للمونومير -

$$n = m/M_w = 5 / 100 = 0.05 \text{ mol}$$

$$M_w = 12*14 + 1*10 + 16*6 = 242 \text{ gr/mol}$$

الكتلة المولارية للمبادر -

$$n = m/M_w = 0.1 / 242 = 0.0004 \text{ mol}$$

$$2 * 0.0004 = 0.0008 \text{ mol}$$

كل مول مبادر ينتج 2 مول راديكالات لذا ينتج :

عدد مولات الراديكالات يساوي الحد الاقصى لعدد مولات السلسل الناتجة وتساوي لدرجة التبلمر (DP) :

$$\overline{DP} = 0.05 / 0.0008 = 60$$

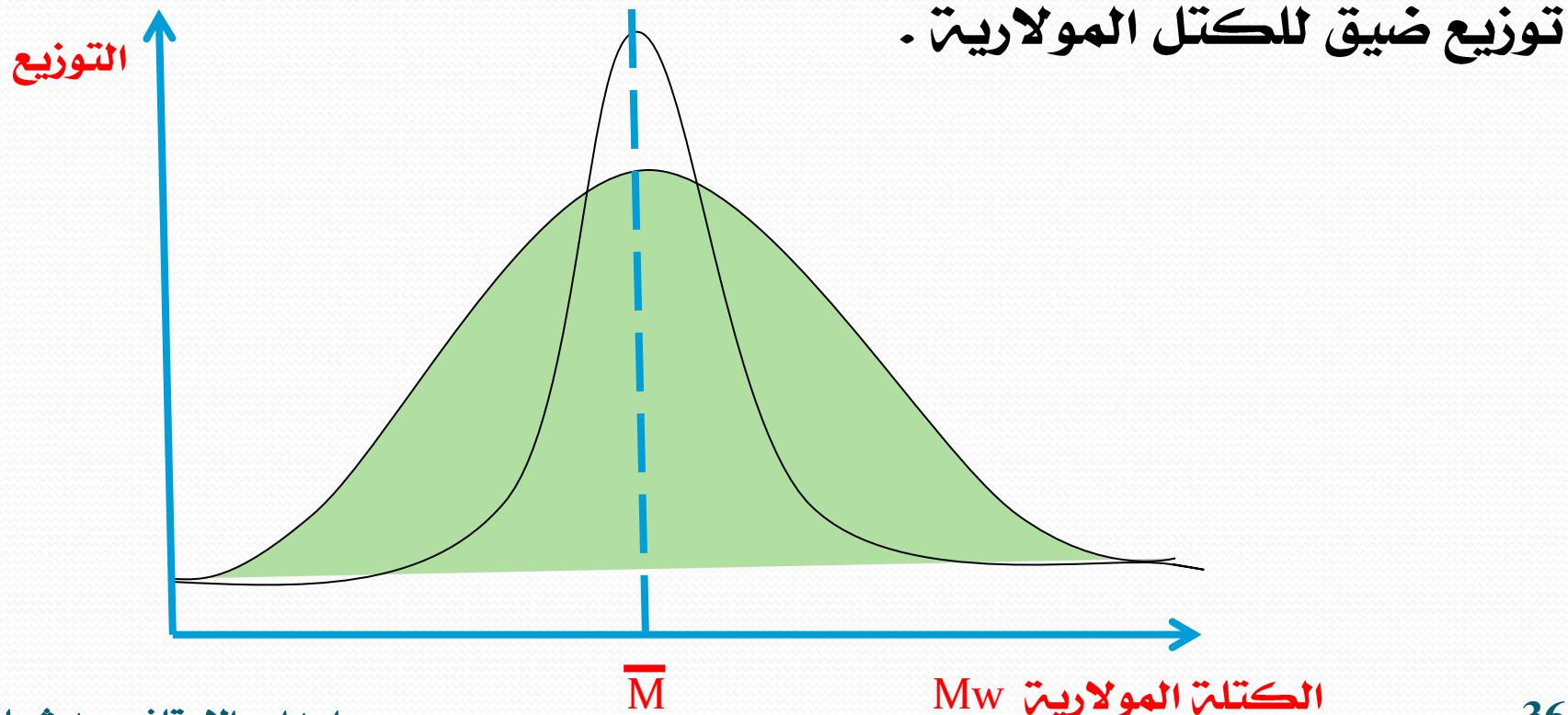
عدد متوسط للمونوميرات في السلسلة .1

$$\overline{M} = 60 * 100 = 6000 \text{ gr/mol}$$

.2. الكتلة المولارية المتوسطة :

توزيع قيم الكتل المولارية

- توزيع مقادير مقاييس اطوال السلسل حول الطول المتوسط (اصغر و اكبر) قد يكون مجاله واسعا او ضيقا .
- كي نحضر منتوجات جيدة ذات صفات معرفة سلفا تلزم بوليمرات لها توزيع ضيق للكتل المولارية .



مقارنة بين بلمرة بالضم وبين بلمرة بالتكثيف

- ❖ المونومير يحتوي على مجموعتان وظيفيتان على الأقل .
- ❖ ظروف التفاعل : محفز وتسخين
- ❖ السلسل مستقيمية.
- ❖ بلمرة بمراحل
- ❖ بالعمود الضري يوجد ذرات C , O , N

- ❖ المونومير يحتوي على رابط زوجي واحد على الأقل .
- ❖ ظروف التفاعل : مبادر او محفز وتسخين
- ❖ السلسل مستقيمية ومتشعبه .
- ❖ نمو تدريجي ، في كل خطوة يرتبط مونومير واحد للسلسلة النامية .
- ❖ بالعمود الضري يوجد ذرات كربون فقط

مقارنة بين بلمرة بالضم وبين بلمرة بالتكثيف

❖ لا يمكن تحديدها مسبقاً حسب كمية المونوميرات المتفاعلة.

❖ لا يمكن الوصول لدرجات تبلمر عالية وتوزيع واسع لمجال الكتل المولارية.

❖ لا يوجد رقم ثابت الاربطة التي يقدمها المونومير.

❖ تركيب الذرات في الوحدة المتكررة غير مماثل لتركيب الذرات في المونومير.

❖ درجة التبلمر المتوسطة تتبع حسب كمية المبادر، كمية المونومير وشروط التبلمر.

❖ يمكن الوصول لدرجات تبلمر عالية وتوزيع ضيق لمجال الكتل المولارية.

❖ كل مونومير يقدم رابطين C-C.

❖ تركيب الذرات في الوحدة المتكررة مماثل لتركيب الذرات في المونومير.

كوبوليمر

تعريف :

عبارة عن بوليمر مبني من وحدات متكررة مختلفة .

صفات الكوبوليمر تتعلق بـ :

• صورة انتظام المونوميرات

• نسب وكمية المونوميرات

كوبوليمر

مقطعي

عشوائي

في هذه البوليمرات تتناوب على طول السلسلة مقاطع من المونوميرات المختلفة بترتيب واطوال محددة . - blocks - من الهوموبوليمر. **توجد وحدة متكررة ثابتة**

في هذه البوليمرات تظهر المونوميرات المختلفة دون ترتيب محدد .

لا توجد وحدة متكررة ثابتة

التحضير:- في البداية يتم انتاج بوليمرات من انواع مختلفة من المونوميرات ذات اطوال متشابهة و مع مجموعات وظيفية ملائمة، بعد ذلك يتم خلط هذه المقاطع لتكون البوليمر المطلوب .

AAABBBBAAABBBBAAA

التحضير:-
بلمرة عشوائية لخلط من المونوميرات مبني:

ABAABBBAAAB