الخواص الفيزيائية للبوليمرات:
Physical properties of polymers

يمكن تصنيف البوليمرات حسب حالتها الفيزيائية إلى: (مهم)
١- بوليمرات متبلورة (Crystalline polymers).
٢- بوليمرات غير متبلورة (Amorphous polymers).
٣- البوليمرات شبه المتبلورة (Semicrystaline polymers).

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون فيها سلاسل جزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) (Frozen liquids) كما هو الحال في الزجاج العادي. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة.

التبلور ودرجة الانصهار: Crystallinity and Crystalline Melting Point

إن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة. ففي أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية، وتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة (غير المنتظمة) تسمى بدرجة التبلور (degree of crystallinity).

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها:
* بواسطة تشتت الأشعة السينية (X – ray diffraction).
* أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية.
* وهناك طرق أخرى تعتمد على القياسات الحرارية (Enthalpy Measurements).

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان (نظريتان) للتبلور في البوليمرات:

المفهوم الأول: (نظرية الأجواء الوهاجة) مهم جدا

وفيه تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية (Microscopy) فوجد أنها تكون عادة شكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمى هذه النظرية (Fringed micelle theory).

المفهوم الثاني: (نظرية السلاسل المطوية) مهم جدا

وضع هذا المفهوم بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بوليمرات منفردة (Single crystal) من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تكون نتيجة للطيات (Folds) المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوي السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذ النظرية بنظرية السلاسل المطوية (Folded chain theory).

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور: مهم جدا

تعتمد درجة التبلور (Degree of crystallinity) على عدة عوامل أهمها:

١- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية.

٢- حجم هذه المجاميع.

٣- مدى قطبيتها.

٤- درجة تفرع السلاسل البوليمرية.

٥- الانتظام الفراغي (Sereoregularity) للسلاسل البوليمرية.

٦- سرعة تبريد منصهر البوليمر، فإذا كان التبريد مفاجئاً (Quenching) تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

طرق زيادة درجة التبلور: (مهم جدا)

من الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي:

١- اختيار المذيب المناسب.

٢- درجة الحرارة المناسبة.

٣- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة (Hot precipitation).

وتمتاز البوليمرات المتبلورة (Crystalline polymers):

* بمتانتها.
* ارتفاع درجات انصهارها.
* خواصها الميكانيكية الجيدة.
* مقاومتها العالية للمذيبات.
* لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية.
* وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية (Crystalline melting point) ويرمز لها عادة بالرمز T_m، وهي درجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية.

طرق قياس درجة الإنصهار البلورية (T_m) في البوليمرات:

تقاس درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها :

* باستخدام المجاهر المستقطبة (polarizing microscope).
* بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي (Enthalpy) مثل:

جهاز مقياس المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimetry (DSC)

وجهاز التحليل الحراري التفاضلي (Differential thermal analysis (DTA)

ولقد وجد أن درجة الإنصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور، فالبولي ستيرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة حرارة ($100\ ^{O}C$) وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية.

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية: مهم جدا

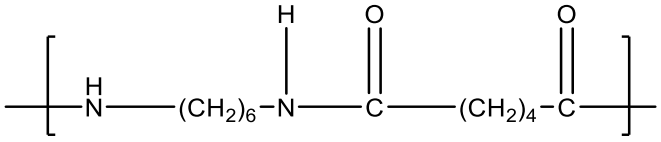
تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها:

١- الوزن الجزيئي للبوليمر.
٢- وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر.
٣- القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).
٤- درجة الإنتظام الفراغي.

ويقال بصورة عامة ان درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن:

علل /للنايلون 66 درجة انصهار تبلغ ($T_m = 265\ ^{o}C$). أما درجة أنصهار البولي (أدييات الهكسا ميثيلين) فتبلغ (Tm = 60o C). مهم

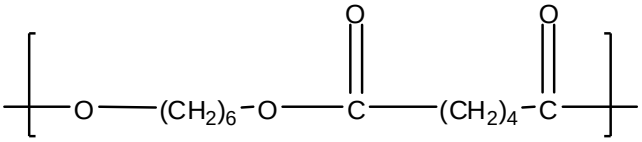
ج/



T_m = 265 ^oC

Nylone - 66

*أما درجة أنصهار البولي (أديبات الهكسا ميثيلين) فتبلغ (T_m = 60^o C).



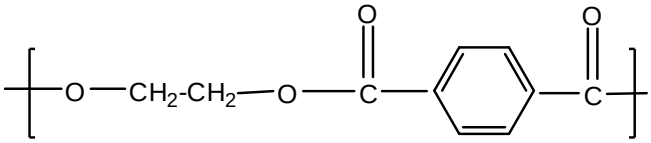
Tm = 60 oC

Poly (hexamethylene adipate)

ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول (نايلون – 66) .(ان وجود الروابط الهيدروجينية في سلاسل البوليمر يزيد من درجة الانصهار)

علل/ ينصهر البولي (تيرفثالات الإيثيلين) في درجة حرارة تقرب من (T_m = C).

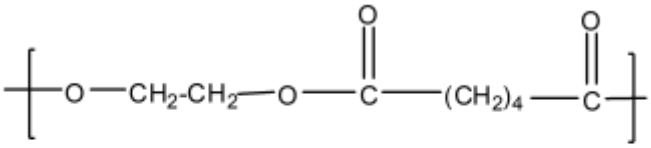
220 بينما ينصهر البولي (أديبات الإيثلين) عند (T_m = 50^o C). مهم جدا



Poly(ethylene terphthalate)

Tm= 220^{o}C

ج/ ان سبب ارتفاع درجة الإنصهار للبولي (تيرفثالات الإيثلين) يعود إلى وجود التراكيب الأروماتية في السلاسل البوليمرية.(ان وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر يزيد من درجة الانصهار)



Poly(ethylene adipate)

Tm= 50°C

عمليـــــــــــــــــــات البلمـــــــــــــــــــرة

تحضر البوليمرات من مواردها الطبيعية، ويطلق مصطلح البلمرة Polymerization على عملية تحويل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونمرات) إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية.

وتكون عمليات البلمرة ممكنة:مهمة

من الناحية الكيميائية: إذا كانت المونمرات تحتوي عل مركزين وظيفيين

ومن الناحية الثرموديناميكية: يجب ان تكون طاقة جبس الحرة لعملية البلمرة سالبة حتى يمكن حصول تفاعل كيميائي

ومن الناحية الحركية يجب توفر شرطيين أساسيين: مهم

١- قابلية تحفيز الجزيئات المهيئة للتفاعل بصورة مباشرة وسريعة نسبياً.
٢- تكون سرعة اتحاد الجزيئات (مرحلة النمو) أكبر من سرعة انتهاء المراكز الفعالة.

أنظـــمة البلمـــــــــــــــرة وظروفـــــــــها

تحضر البوليمرات مختبرياً وصناعياً بطرق مختلفة تعتمد على طبيعة نظام البلمرة ويشمل نظام البلمرة المتكامل جميع المكونات الداخلة في تفاعل البلمرة مثل المونمو، المحفز، المذيب، البوليمر الناتج والمضافات الأخرى، ويمكن تقسيم أنظمة البلمرة إلى ما يلي:

أولاً: البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization:

وتتم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس واحدة كالسائل أو الصلب أو الغاز والطور السائل هو المستخدم على نطاق صناعي. وتشمل البلمرة متجانسة على نوعين من التقنيات هي:

١- بلمرة الكتلة Mass Polymerization:

من أكثر الطرق شيوعاً وأبسطها وتستخدم لإنتاج العديد من البوليمرات الصناعية **خصوصاً البوليمرات التكثيفية**. تتم العملية عن طريق وضع خليط المونمر وبادئ البلمرة في تفاعل ومن ثم تعريضها لدرجة الحرارة التي تحدث عندها البلمرة.

مميزات بلمرة الكتلة مهم جدا: أهم ما يميز هذه الطريقة هو الازدياد المفاجئ لطول السلاسل البوليمرية عند نهاية عملية البلمرة، مما يؤدي إلى زيادة لزوجة المحلول في المراحل الأخيرة من التفاعل مما يؤدي إلى تقييد حركة السلاسل، ولذا تصبح تفاعلات الازدواج صعبة وتبقى السلاسل البوليمرية تنمو دون عائق.

من المشاكل الرئيسية التي تواجه هذه الطريقة هي: مهم جدا

* اللزوجة العالية التي تؤدي إلى صعوبة تحريك مزيج التفاعل.
* ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي إلى تفاعلات جانبية تؤدي إلى زيادة سرعة تفاعل مرحلة الانتهاء والذي يؤدي بدوره الى نقصان الوزن الجزيئي للبوليمر.

علل/ تقنية بلمرة الكتلة ملائمة لانتاج البوليمرات التكثيفية اكثر من البوليمرات الفانيلية مهم جدا ؟ وذلك لأن تفاعلات المونمرات الفانيلية بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكثيف التي يصاحبها انبعاث قابل للحرارة، بالاضافة الى أن في المونمرات التكثيفية فان معظم التفاعل يحدث عندما تكون لزوجة النظام قليلة مما يؤدي الى سهولة التحريك وتوزيع الحرارة بصورة متساوية والسيطرة على التفاعل تكون أسهل مما في البوليمرات الفانيلية.

ومن البوليمرات التي يتم تصنيعها بهذه الطريقة هي بولي ستايرين وبولي كلوريد الفاينيل وبولي مثيل أكريلات.

٢- بلمرة المحلول Solution Polymerization:

تجري عملية بلمرة المحلول في المحاليل بإذابة المونمر أو خليط المونومرات في مذيب مناسب عند بداية التفاعل، ثم بعد ذلك يضاف باديء البلمرة. **عند استخدام المذيب يجب ملاحظة ما يلي: (شروط المذيب): مهم جدا**

* يجب أن يكون المذيب مناسب ويعمل على اذابة المونومرات الداخلة في التفاعل وكذلك باديء البلمرة.
* عند استخدام مذيب يدخل بما يسمى تفاعلات انتقال السلسلة وهي تفاعلات ثانوية تؤثر على التفاعل وعلى سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي وتؤدي الى توقف البلمرة.
* يستفاد من المذيب في تقليل لزوجة المزيج.
* يستفاد من المذيب في السيطرة على درجة الحرارة.
* تفضل المذيبات التي تستخدم مع البوليمر مباشرةً بعد تحضيره بدون الحاجة الى فصله مثل استخدام البوليمرات المحضرة والمذابة في المذيب الداخل بالبلمرة كالطلاء واللواصق والأصباغ.

من مساوئ هذه الطريقة هي: مهم جدا

* أنها تعتبر طريقة غير اقتصادية، وذلك بسبب استخدام المذيب وما يتبع ذلك من صعوبة في عمليات فصله وتنقية الناتج.
* بالاضافة الى بطء سرعة التفاعل.

من الأمثلة على البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة هي البوليمرات الفانيلية، البولي أثلين، بولي أكريلوتترايل، بولي خلات الفاينيل.

ثانياً: البلمرة الغير متجانسة Heterogeneous Polymerization:

تتضمن هذه البلمرة أكثر من طور واحد في وسط البلمرة فقد يكون المونمر في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر الناتج في الحالة الصلبة، ويشمل هذا النوع من البلمرة على عدة أنواع من التقنيات منها:

١ـ البلمرة المعلقة Suspension polymerization:

يقصد بالبلمرة المعلقة (تعريف مهم جدا) هي البلمرة التي تجري في الوسط المائي ويكون فيها المونمر منتشراً على هيئة قطيرات صغيرة، وبذلك يكون فيها المحلول

المتكون عالقاً وليس محلولاً حقيقياً، ويكون البادييء مذاباً في المونمر داخل القطيرات، أما البوليمر الناتج يكون على شكل حبيبات صلبة معلقة في المحيط.

علل/سبب اضافة هيدروكسيد الألمنيوم، فوسفات الكالسيوم في البلمرة المعلقة(مهم جدا)

هي مواد مثبتة ذائبة في الماء تعرف بـ (مثبتة العوالق) تمنع إلتصاق القطيرات ببعضها البعض والحفاظ على استقرارية المحلول المعلق

عند استخدام هذه الطريقة يمكن السيطرة على درجة الحرارة والتخلص من تفاعلات انتقال السلسلة وترسب البوليمر بشكل حبيبات حيث يتم ترشيحه وقد يستخدم بشكل معلق.

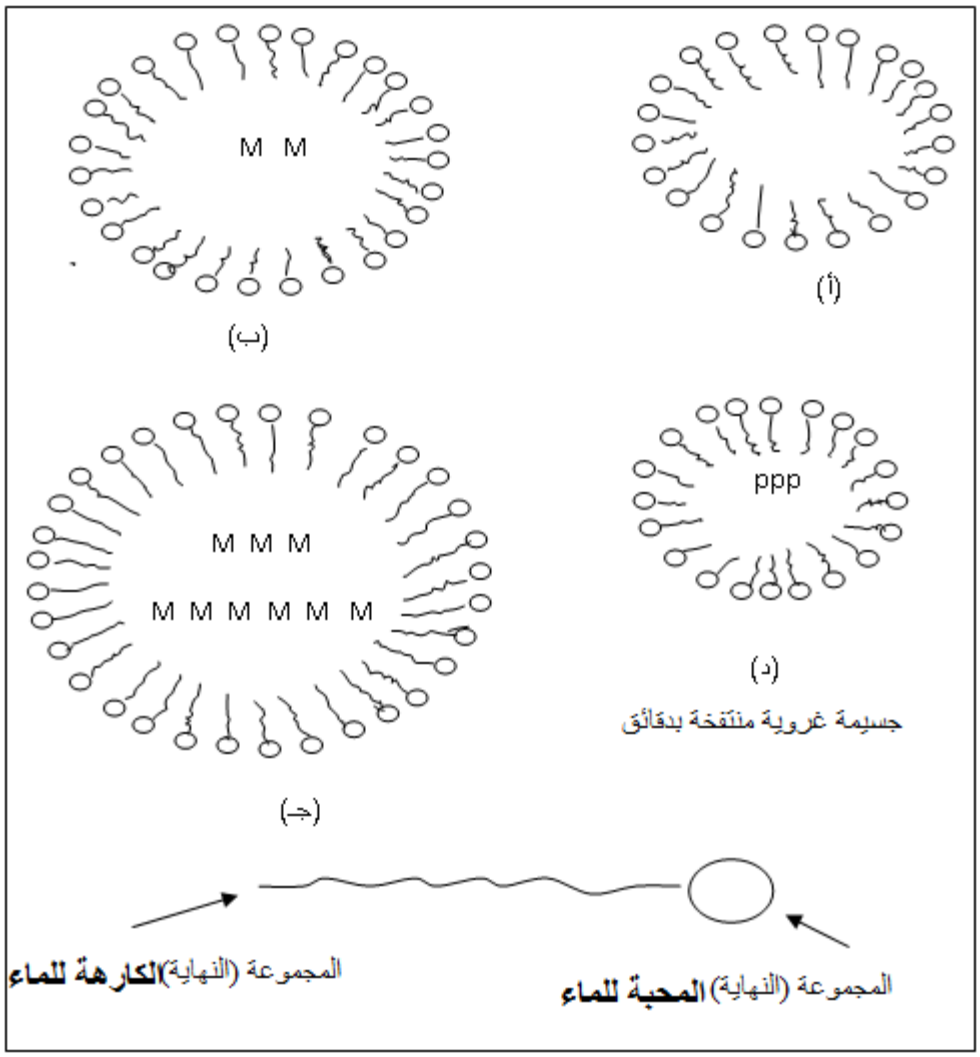
ومن أمثلة البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة هي بولي كلوريد الفاينيل وبوليمراته المشتركة، وبولي مثيل اكريلات.

٢- البلمرة المستحلبة Emulsion Polymerization مهم جدا (تعريف)

يتكون نظام هذه البلمرة من طورين سائلين منفصلين، طور مائي مستمر يحتوي على البادئ بداخله، وطور لامائي منفصل يتكون من المونيمر الموجود ضمن المادة المستحلبة. والمواد المستحلبة المستخدمة هي مثل الصابون، ايثيل السليلوز، كبريتات الألكيل.

ويتيح هذا النوع من البلمرة تكون بوليمرات بأوزان جزيئية عالية، في البداية تكون المادة المستحلبة على شكل مذيلات Micilles أحد طرفيها محب للماء Hydrophilic والأخر كارهاً للماء Hydrophobic كما في الشكل- ١- أ.

وعند وضع المونيمر تحيط به هذه المذيلات بأطرافها العضوية الكارهة للماء بشكل كريات صغيرة عائمة في المحيط المائي الشكل – ١ – ب. وعند إحتكاك المونيمر بالجذور الحرة تبدأ عملية البلمرة التي تستمر بدون توقف نتيجةً لإنعزالها داخل المذيلات الشكل – ١ – ج، د.



شكل-١- اشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب

يمكن استخدام بادئات البلمرة والتي تكون ذائبة في الوسط المائي حيث تتولد الجذور الحرة في الطور السائل ثم تنفذ الى داخل المذيلات وتجري عملية البلمرة داخل المذيلات، من البادئات المستخدمة نظام الحديدوز – بيروكسيد الهيدروجين:

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow HO^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{+3}$$

وتستمر عملية البلمرة ال أن يدخل جذر حر أخر الى الجسيمة الغروية لتحصل عملية انتهاء البلمرة.

من محاسن طريقة البلمرة المستحلبة(مهم) هي

١- بلمرة سريعة
٢- نحصل من خلالها على بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية
٣- كما يمكن السيطرة بسهولة على حرارة التفاعل.
ومن مساوئها هي تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة.

٣- البلمرة البينة: (تعريف مهم)

يتكون هذا النوع من البلمرة من طورين سائلين أحدهما مائي والأخر عضوي، ويحتوي كل طور على نوع معين المونيمرات وتجري عملية البلمرة على السطح الفاصل بين المحلولين.

تستخدم هذه الطريقة في تحضير البوليمرات التكثيفية والاسترية والبولي أميدات وخصوصاً النايلون. وتجري هذه الطريقة عند درجات حرارة إعتيادية، إلاّ أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض مع الكحولات الثنائية أو الأمين الثنائي لتكوين البولي استرات أو البولي اميدات على التوالي.

٤-البلمرة الترسيبية (تعريف مهم)

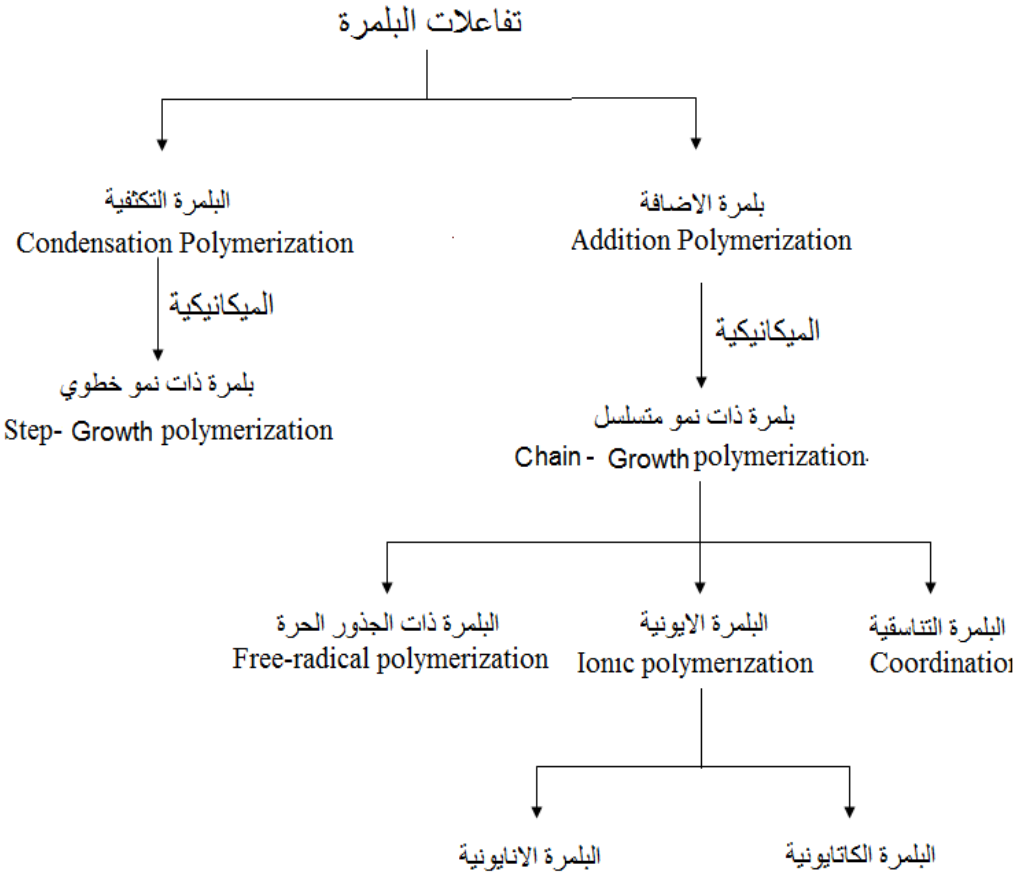
هي نوع من أنواع بلمرة الكتلة أو المحلول مع فرق واحد هو ان البوليمر المتكون يكون غير ذائب في المونيمر أو المذيب المستخدم حيث يترسب البوليمر بشكل صلب حال تكونه مثل بلمرة الستايرين في الكحولات وبلمرة ميثا اكريلات المثيل في الماء.

٥- البلمرة في الطور الغازي(تعريف مهم):

نلخص بإمرار المونيمر الغازي الى غرفة التفاعل، وتتم البلمرة تحت ضغط عالي مثل إستخدام تحويل المونيمر كغاز الأثلين في مسحوق البولي أثلين.

تصنيف تفاعلات البلمرة (مهم جدا)

حسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرف IUPAC يمكن ان تصنف تفاعلات البلمرات كما يلي:



0

بلمرة الإضافة

هي عبارة عن إضافة متكررة لوحدات مونيمرية متشابهة الى بعضها البعض بصورة متعاقبة بدون تكوين نواتج عرضية. تمر عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل بثلاث مراحل مختلفة هي:

المرحلة الأولى: مرحلة البدء: Initiation

في هذه المرحلة يتولد المركز الفعال نتيجة لمهاجمة الجذر الحر أو البادئة الأيونية المتكونة جزيئة المونيمر، ثّم ينتقل المركز الفعّال الى مقدمة الجزيئة المونيمرية.

المرحلة الثانية: مرحلة النمو أو التكاثر: Propagation

في هذه المرحلة ينمو المركز الفعّال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة حيث يُضاف الى السلسلة البوليمرية جزيئات مونيمرية جديدة وتعرف السلسلة المتكونة البوليمرية بالسلسلة النامية.

المرحلة الثالثة: مرحلة الإنتهاء: Termination

يتم في هذه المرحلة توقف السلسلة البوليمرية عن النمو ويتم ذلك اما بإزدواج سلسلتين ناميتين فتتكون سلسلة بوليمرية واحدة خاملة لا تحتوي على مراكز فعّالة، أو عن طريق نقل المركز الفعّال.

تكون هذه الخطوات الثلاثة مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية بصورة عامة، وتكون سرعة خطوة التكاثر أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير من بدء التفاعل إذا كانت السرعة التي تنتهي بها فعالية السلسلة البوليمرية أكبر من سرعة التكاثر فعند ذلك لا يكون هنالك مجال لنمو السلسة البوليمرية ولا تتكون جزيئات كبيرة، أي أن البوليمر الناتج يكون ذو وزن جزيئي صغير.

خصائص أو مميزات بلمرة الإضافة: مهم جدا جدا

١- لا يرافق هذه التفاعلات تكوين أية نواتج عرضية.

٢- يتناقص تركيز المونيمر مع تزايد زمن التفاعل.

٣- نحصل على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي عند فترة قصيرة من بداية تفاعل البلمرة.

٤- تجري عملية ذات النمو المتسلسل للمونيمرات التي تحتوي على أصرة مزدوجة لها القابلية مع الجذور الحرة أو البادئ أيوني لتكوين مركز فعّال.

٥- عند رفع درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل تزداد ولكن يتناقص الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.

٦- لا يؤثر زمن التفاعل على الوزن الجزيئي للبوليمر وإنما على حصيلة البوليمر الناتج النهائية.

٧- تُضاف وحدة بنائية مونيمرية واحدة في كل تفاعل متسلسل الى السلسلة البوليمرية النامية.

أنواع البلمرة ذات النمو المتسلسل:

أولا-البلمرة المتسلسلة بالجذور الحرة:

Free radical chain growth polymerization

يعدهذا النوع من البلمرة من التفاعلات المتسلسلة التي تستخدم فيها الجذور الحرة Free radical لإيجاد المركز الفعّال ثّم تبدأ بعد ذلك إضافة جزيئات المونيمر اليه.

وتحضر البوليمرات في هذا النوع في الغالب من مونيمرات حاوية على أصرة مزدوجة تدعى الفاينيل.

$$CH_2=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}$$

حيث:

X= -Cl: (vinyl chloride)، -H: (ethylene)، -C_6H_5: (Styrene)، -OH: (Vinyl alcohol)

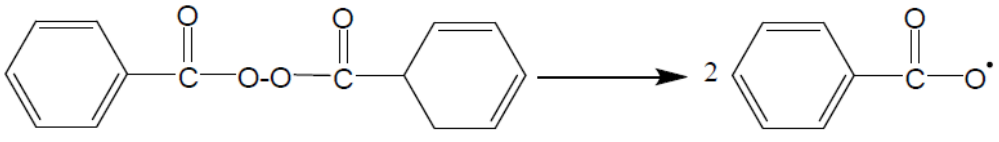
وتتكون مراحل البلمرة بواسطة الجذور الحرة من ثلاث مراحل هي البدء، التكاثر أو الإنتشار ثمّ الإنتهاء وكما يلي:

١- مرحلة البدء Initiation:

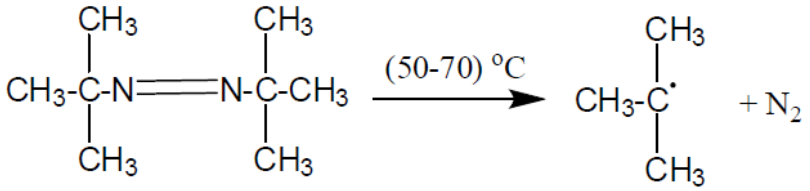
تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل وتدعى البادئات Initiation، إذن البادئات هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعّالة عند تعرضها للحرارة أو الأشعة الكهرومغناطيسية أو نتيجة لتفاعل كيمياوي وتكون قادرة على أن تبدأ تفاعلات متسلسلة عن طريق الإرتباط بجزيئات المونيمر لتكوين مراكز فعّالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونيمر وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في وقت قصير. وهناك عدة أنواع من البادئات المستخدمة في حالة البلمرة المتسلسلة بواسطة الجذور الحرة منها:

أ- البادئات الحرارية تعريف مهم Thermal initiators:

هي بادئات أو مركبات قلقة حرارياً تتفكك بتأثير الحرارة مكونةً جذور حرة قادرة على البدء بتفاعل البلمرة، وتحتوي في كثير من الأحيان على أواصر سهلة التفكك مثل مركبات البيروكسيدات، ومركبات الهيدروبيروكسيدات، ومركبات الأوزو.....الخ. كما يلي:



Benzoyl peroxide — Oxy benzoyl radical



Azobisiso butyronitrile — Azo butyronitrile radical

ب- بادئات الأكسدة والإختزال Redox initiators: تعريف مهم

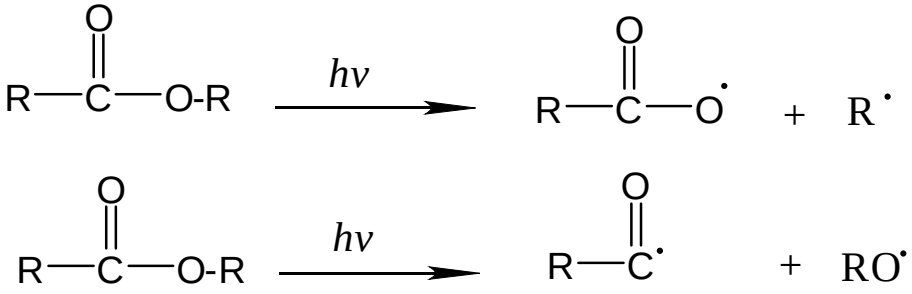
تعمل بادئات التأكسد والإختزال على توليد الجذور الحرة من خلال تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مختزل. وتتم هذه التفاعلات في درجات حرارية واطئة نسبياً ومنها نظام الحديدوز – بيروكسيد الهيدروجين لتوليد جذر الهيدروكسيل:

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow HO^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{+3}$$

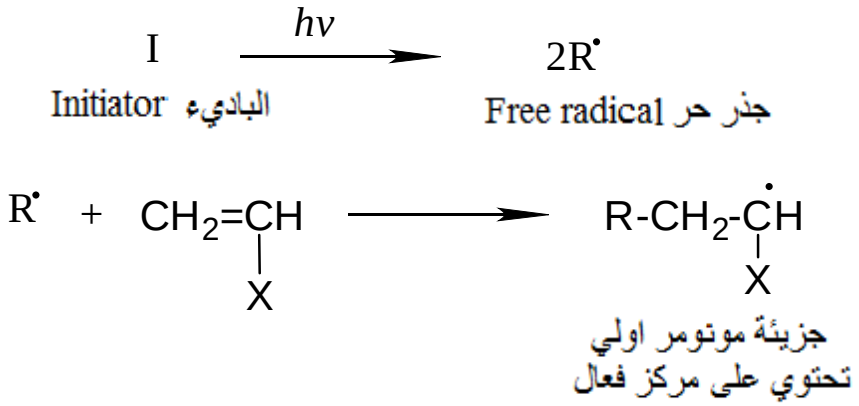
$$ROOR + Fe^{+2} \longrightarrow RO^{\bullet} + RO^{-} + Fe^{+3}$$

ج- بادئات ضوئية Photo initiators: تعريف مهم

يمكن توليد الجذور الحرة عن طريق بعض العمليات الضوكيميائية ويتم هذا عن طريق تفكك بعض البادئات بتأثير الضوء عند طول موجي معين وتكوين جذور حرة:

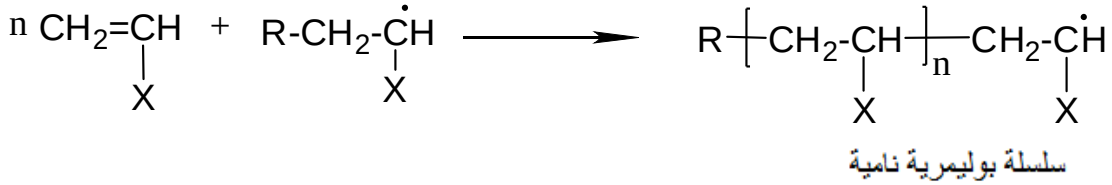


إذن تتضمن خطوة البدء في تفاعلات البلمرة إضافة الجذر الحر المتكون من البادئ الى جزيئة المونيمر الأولى مباشرةً لتكوين ما يعرف بالجذر الأولي وكما يلي:



٢ـ مرحلة التكاثر أو النمو Propagation:

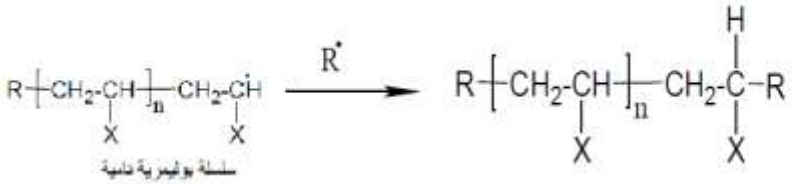
تتضمن هذه المرحلة إضافة جزيئة المونيمر الى المركز الفعّال المتكون في مرحلة البدء، وهكذا تبدأ السلسلة البوليمرية بالنمو لتكوين ما يعرف بالسلسلة البوليمرية النامية:

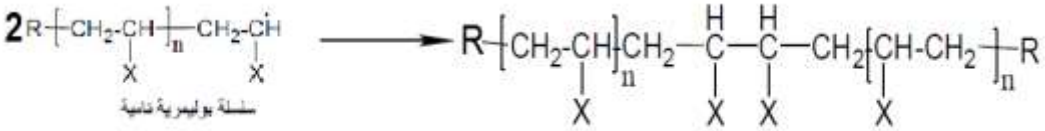


٣ـ مرحلة الإنتهاء Termination:

تتضمن هذه المرحلة إختفاء المراكز الفعّالة على السلسلة البوليمرية النامية وإنتهاؤها. وتتم ميكانيكية الإنتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الإنتهاء وأهمها:

أـ تفاعلات الإنتهاء عن طريق إتحاد الجذور الحرة مع بعضها البعض وتسمى العملية بالإزدواج Coupling وكما يلي:

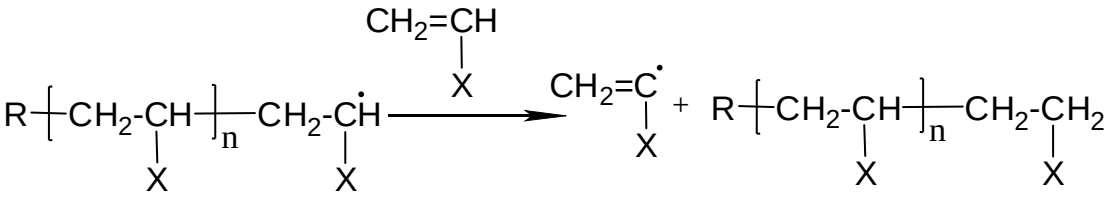




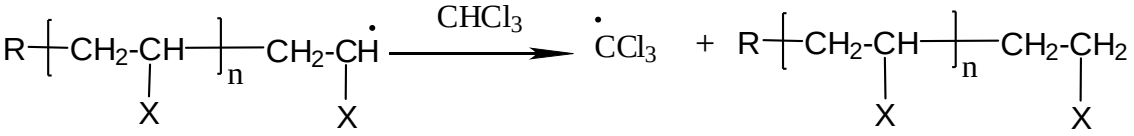
مهم جدا جدا تفاعلات الانتهاء عن طريق الازدواج

بـ تفاعلات الإنتهاء التي تحدث نتيجة انتقال السلسلة النامية: مهم جدا

قد يتم ذلك بإنتقال السلسلة البوليمرية النامية الى المونيمر كما يلي:

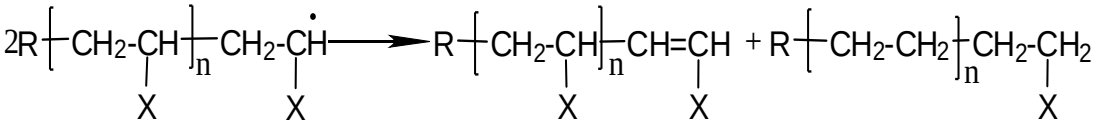


أو قد يتم ذلك بانتقال السلسلة البوليمرية النامية الى المذيب: مهم جدا



ج- تفاعلات الإنتهاء بواسطة تفاعلات الإضمحلال Disproportion: مهم جدا

يمكن ان تنتهي فعالية الجذور الكبيرة عن طريق الإنتقال بين ذرات الجزيئية لذرة، وهنا تشترك سلستان ناميتان فتتحول احداهما الى سلسلة منتهية بأصرة مزدوجة، الأخرى تتحول الى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو:



د- إضافة مواد معينة الى السلاسل البوليمرية النامية لإبطائها أو إيقافها وهي نوعين:

*** إضافة المعوقات Retardants: مهم جدا (تعريف)**

وهي عبارة عن مواد تعمل على إبطاء سرعة نمو السلاسل البوليمرية أثناء التفاعل، عن طريق توليد جذور حرة ذات فعالية قليلة يمكنها أن تؤثر في سرعة البلمرة وتزيد من سرعة تفاعل الإنتهاء عن طريق تفاعل الإزدواج . من الأمثلة على هذا النوع هو مركب النتروبنزين.

علل/ ماتأثير مركب النتروبنزين على بلمرة الاضافة بالجذور الحرة (مهم جدا)؟

***اضافة المانعات Inhibitors: مهم جدا (تعريف)**

هي مركبات تضاف الى السلاسل البوليمرية النامية لإيقاف التفاعل الكيمياوي وإيقاف التكاثر أو الإنتشار توقف تام . وهي تستخدم للحصول على وزن جزيئي معين مثل مركب الباراكينون وهو مركب له القابلية على تكوين جذر حر مستقر بالرنين، وكذلك مركب الداي فنيل بكريل هيدرازين DPPH.

علل/ ماتأثير اضافة مركب الباراكينون أو مركب الداي فنيل بكريل هيدرازينDPPH على بلمرة الاضافة بالجذور الحرة (مهم جدا)؟