-13-

* المعدل العددي لدرجة البلمرة $\bar{P}_n$

Number Avarage degree of polymerization

هو معدل عدد الجزيئات في السلسلة البوليمرية النامية أي أن

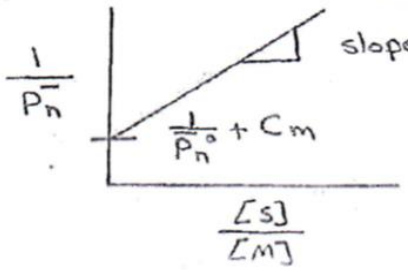
$$\bar{P}_n = \frac{\omega}{\frac{dp}{dt}} = \frac{\text{moles of monomer consumed in unit time}}{\text{moles of Polymer formed in unit time}}$$

$$= \frac{\text{عدد المولات المستهلكة للمونومر في وحدة الزمن}}{\text{عدد مولات البوليمر المتكونة في وحدة الزمن}}$$

$$= \frac{\text{سرعة استهلاك المونومر}}{\text{سرعة تكوين البوليمر}}$$

ومن المعدل العددي لدرجة البلمرة $\bar{P}_n$ وبعدة اشتقاقات، اشتق العالم مايو Mayo معادلته وذلك لتعيين ثوابت الانتقال للمذيب وللمونومر

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_n^{\circ}} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]}$$



حيث ان $\bar{P}_n$: المعدل العددي لدرجة البلمرة

$\bar{P}_n^{\circ}$: " " " " " بغياب عامل الانتقال

C_m : ثابت الانتقال للمونومر

C_s : ثابت الانتقال للمذيب

$[S]$ و $[M]$: تركيز المذيب وتركيز المونومر

* معدل العمر الزمني للسلسلة النامية τ

يعرف بانه معدل الوقت اللازم لابتزاز الـ (R°) لاضافة عدد من وحدات المونومر مقداره $\bar{v}$ (معدل طول السلسلة المركبة).

$$\tau = \frac{\bar{v}}{K_p[M]}$$

Inhibitors and Retarders الكوابح والعوائق

ان البكرة بالبدور المرة تكون حساسة تجاه الاكواد الثنائية في ميكانيكية التفاعل حيث اما ان تزيد او تقلل من سرعة البكرة.

الكابح Inhibitor عبارة عن مادة فعالة فقط مع البذر الحر الاولي الذي ينتج من البادئ وبذلك ينتج مادة غير فعالة في عملية البكرة لذلك فان الكابح يوقف عملية البكرة تماماً.

العائق Retarder مادة تتفاعل مع البذر البوليمري الحر الناشي "propagation retarder" لذلك يؤخر عملية البكرة ويقلل من سرعة البكرة وبذلك يقلل من الوزن الجزيئي للبوليمر.

مثال على الكابح تراكيز عالية من ايونات Fe^{+2} في نظام البيروكسيد Fe^{+2}/H_2O_2

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{+3} + \overset{\odot}{O}H + \overset{\ominus}{O}H$$

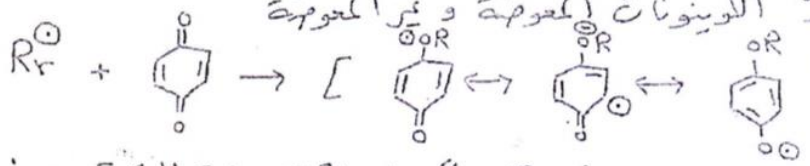
$$\overset{\odot}{O}H + CH_2=CHX \longrightarrow HO-CH_2-\overset{\odot}{C}HX$$

والزيادة من Fe^{+2} (ايونات الحديدوز) تتفاعل مع $\overset{\odot}{O}H$ وبذلك تسلك كمواخ

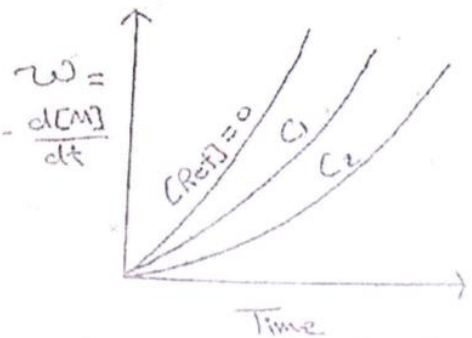
$$\overset{\odot}{O}H + Fe^{+2} \longrightarrow \overset{\ominus}{O}H + Fe^{+3}$$

لذلك فان Fe^{+2} هنا يسلك كمواخ.

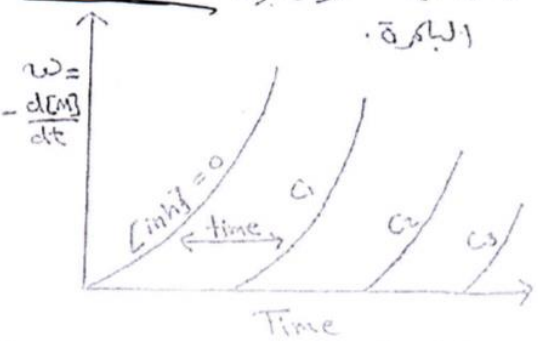
مثال على العائق الكوينونات المعوضة وغير المعوضة



* يمكن التمييز بين الكابح والعائق تجريبياً من علاقة سرعة البكرة مع زمن البكرة.



تأثير تركيز العائق على سرعة البكرة

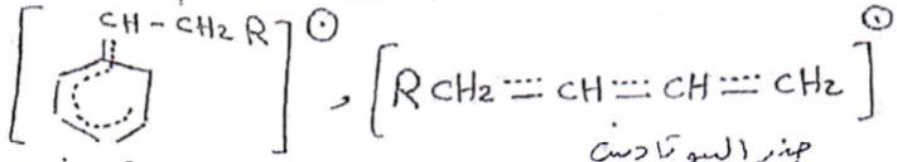


تأثير تركيز الكابح على سرعة البكرة

-15-

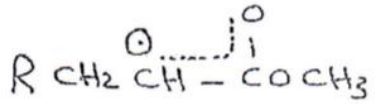
فعالية المونومرات Activity of monomers

كلما كان الجذر الحر الناتج اكثر استقرارية (بالرنين) يفضل مونومر بسرعة اوطأ وبذلك يكون Kp (ثابت سرعة النمو) واطئ كما هو الحال بالنسبة لمونومر الستايرين Styrene والمثيل ميثا اكريلات methyl methacrylate و او٣- بيوتاداين 1و3-butadiene والايزوبرين Isoprene



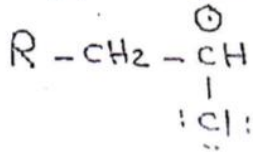
جذر الستايرين

جذر البيوتاداين

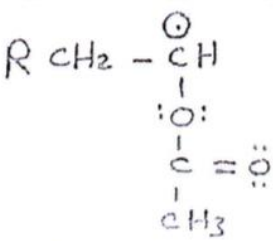


جذر المثيل اكريلات

اما مونومرات الفنيل كلورايد والفنيل استيات فان الجذر الحر الناتج من هذه المونومرات لا يشترك في عملية الرنين Resonance لذلك تكون غير مستقرة اي ان فعاليتها عالية نسبة الى بقية المونومرات



جذر الفنيل كلورايد



جذر الفنيل استيات

Ionic polymerization
البلمرة المتسلسلة الايونية

* في هذه العملية من البلمرة يتم اضافة المونومرات الى السلسلة البوليمرية عن طريق المركز الفعال الايوني الموجب في البلمرة الايونية الموجبة او المركز الفعال الايوني السالب في البلمرة الايونية السالبة.

~~~~ $R^{\oplus}$ Carbocation — cation polymerization حامل للسلسلة ايون موجب

~~~~ $R^{\ominus}$ Carbanion ion — anion polymerization حامل للسلسلة ايون سالب

* ان ميكانيكية هذا النوع من البلمرة يمر بمدورين تفصيلياً مثل ميكانيكية البلمرة المتسلسلة بالبذور الحرة وذلك لان هذه العملية حرية جذرية وتتم بدرجات حرارية واطئة جداً لذلك تكون ميكانيكية وحركية هذه البلمرة معقدة للغاية.

* ان ميكانيكية هذه البلمرة تعتمد على استقطابية الايون المتكون سواء كانا موجباً او سالباً.

* ان المونومرات الفاينيلية التي تحتوي على جاميج دافعة للالكترونات donating ة المتصلة بالاصرة المزدوجة تكون ايونات كاربونية موجبة مستقرة وبذلك تتسلسل بميكانيكية البلمرة الايونية الموجبة.

مثال Vinyl ether

$CH_2 = CH$
|
$\overset{\delta^-}{O}R$ دافعة

وعلى عكس هذا فان المونومرات التي تحتوي على جاميج سامبة للالكترونات على الاصرة المزدوجة $C=C$ تكون ايونات كاربانيان سالبة مستقرة لذلك تتسلسل بالميكانيكية الايونية السالبة. الـ C سالب = الجزء الموجب + الجزء السالب

مثال Acrylonitrile — او مثيل اكريلات او مثيل اكريلونايتريل

$CH_2 = CH$
|
$C \equiv N$ سامبة

* ملاحظة في حالة احتواء المونومر الفاينيلي على جاميج سامبة للالكترونات تفضل عملية البلمرة بالبذور الحرة على البلمرة الايونية السالبة بسبب حامل التعاقب Conjugation.