

-13-

* المعدل العددي لدرجة البلمرة \bar{P}_n
 Number Average degree of polymerization

هو معدل عدد المونومرات في السلسلة البوليمرية الناتجة اي ان

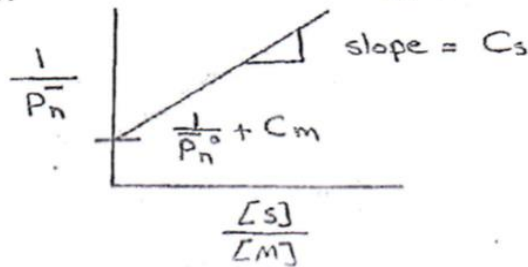
$$\bar{P}_n = \frac{W}{\frac{dp}{dt}} = \frac{\text{moles of monomer consumed in unit time}}{\text{moles of Polymer Formed in unit time}}$$

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

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

ومن المعدل العددي لدرجة البلمرة \bar{P}_n وبعدة اشتقاقات اشتق العالم مايو مايو Mayo معادلتها وذلك لتعيين ثوابت الانتقال للمذيب والمونومر

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_n^0} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]}$$



- حيث ان \bar{P}_n : المعدل العددي لدرجة البلمرة
 \bar{P}_n^0 : بفياب كامل الانتقال
 C_m : ثابت الانتقال للمونومر
 C_s : ثابت الانتقال للمذيب
 $[M]$ و $[S]$: تركيز المذيب وتركيز المونومر

* معدل العمر الزمني للسلسلة الناتجة $\bar{\tau}$
 يعرف بأنه معدل الوقت اللازم لبلور المونومر (R^0) لاستهلاكه من وحدات المونومر مقدار \bar{P}_n (معدل طول السلسلة المركبة).

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{P}_n}{k_p [M]}$$

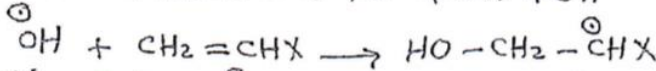
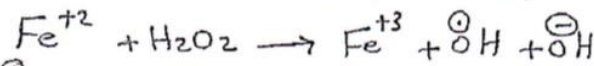
Inhibitors and Retarders المواد المثبطة والعاثق

ان البلمرة بالهيدور البرة تكون حساسة تجاه المواد المثبطة في ميهة التفاعل حيث احنا اننا نزيد او نقلل من سرعة البلمرة.

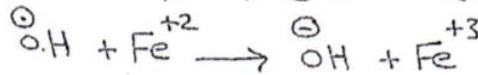
Inhibitor مادة من مادة مغالة فقط مع البذر البر اللوي الذي ينتج من الباديا وبذلك ينتج مادة يميز مغالة في عملية البلمرة لذلك مانا اماخ يوقف عملية البلمرة تماما.

Retarder مادة تتفاعل مع البذر البوليمري البر اللوي "propagation retarder" لذلك يوظف في عملية البلمرة ويقلل من سرعة البلمرة وبذلك يقلل من الوزنا الجزئين للبوليمر.

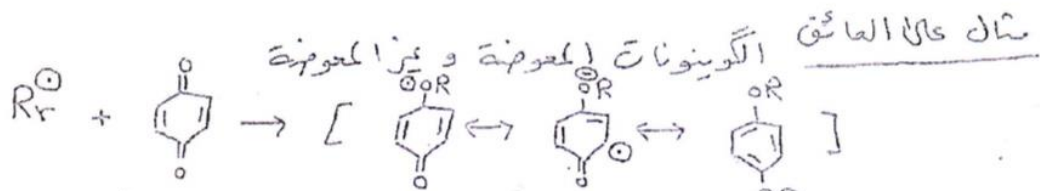
مثال على اماخ تراكيز عالية من ايونات Fe^{+2} في نظام البذر Fe^{+2}/H_2O_2



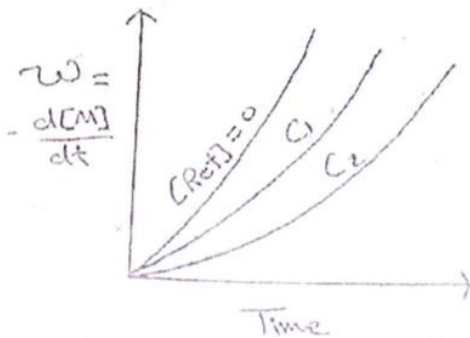
والزيادة من Fe^{+2} (ايونات الهيدور) تتفاعل مع $\overset{\oplus}{O}H$ وبذلك تسلك كماخ



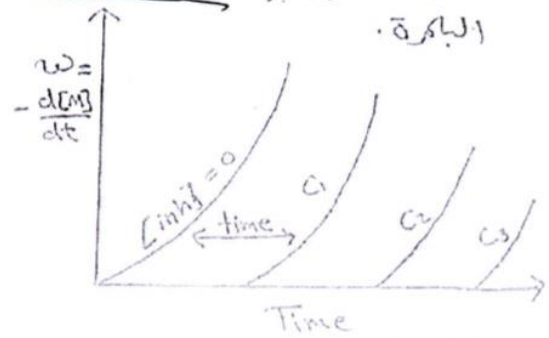
لذلك فان Fe^{+2} هنا يسلك كماخ.



* يمكن التمييز بين اماخ والعاثق تجريبيا من علاقة سرعة البلمرة مع زحنا البلمرة.



تأثير تركيز العاثق على سرعة البلمرة



تأثير تركيز اماخ على سرعة البلمرة

-16-

Ionic polymerization

البلمرة المتسلسلة الايونية

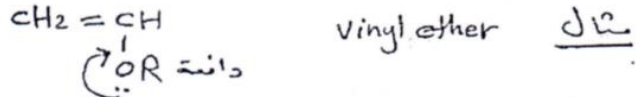
* في هذه العملية من البلمرة يتم اضافة المونومرات اكالسلة البوليمرية
من مزيق المركز الفعال الايوني الموجب في البلمرة الايونية الموجبة او
المركز الفعال الايوني السالب في البلمرة الايونية السالبة.

Carbocation cation polymerization R^+ حامل للحنة ايوناً موجب

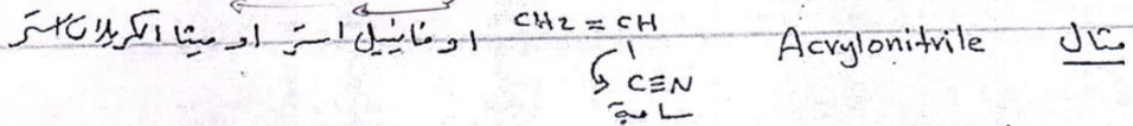
Carbanion anion polymerization R^- حامل للحنة ايوناً سالب

* ان ميكانيكة هذا النوع من البلمرة يزدودر تفصيلياً مثل ميكانيكة
البلمرة المتسلسلة بالبذور المرة وذلك لان هذه العملية سريعة جداً
وتتكون بدرجات حرارة واطلة جداً لذلك تكافأ ميكانيكة ومركبة هذه
البلمرة صعبة للغاية.
* ان ميكانيكة هذه البلمرة تعتمد على استقطابية الايون المتكون سواء
كان موجباً ام سالباً.

* ان المونومرات الفايينيلية التي تتوي على جميع دافعة الاكترونات
donating المتصلة بالاصرة المزدوجة تكون ايونات كاربونيوم مستقرة
وبذلك تتبلمر بميكانيكة البلمرة الايونية الموجبة.



وعلى نكس هذا فان المونومرات التي تتوي على جميع سامية للاكترونات
على الاصرة المزدوجة $C=C$ تكون ايونات كاربانيون سالبة مستقرة لذلك
تتبلمر بالميكانيكة الايونية السالبة. اي عوضاً بمجموعة الهيدروجين =



* ملاحظة في حالة استر المونومر الفايينيلي على جميع سامية للاكترونات
تفضل عملية البلمرة بالبذور المرة على البلمرة الايونية السالبة بسبب
عالم القالب Conjugation.