

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
POLYMER CHEMISTRY 2
FOURTH GRADE



SECOND SEMASTER

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR
DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

MAY- 2021

Course Outline



- ❑ **Ionic Chain-Growth Polymerization.**
 - **Cationic Polymerization.**
 - **Anionic Polymerization.**
- ❑ **Coordination or Stereo regular polymerization.**
- ❑ **Phillips technology for production of HDPE.**
- ❑ **Polymerization of cyclic monomers.**
- ❑ **Polymer properties, Characterization and Analysis.**
- ❑ **Molecular weight of polymers.**
- ❑ **Polymer Additives.**

POLYMER CHEMISTRY 2
LECTURE ONE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
FOURTH GRADE



**IONIC CHAIN-GROWTH
POLYMERIZATION**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR
DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Ionic Chain-Growth Polymerization

حسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرافة IUPAC يمكن ان تصنف تفاعلات البلمرة كما يلي:

تفاعلات البلمره (Polymerization Reactions)



Cationic Polymerization



- **Ionic Chain Growth Polymerization**

Ionic chain-growth polymerization involves the three steps initiation step, propagation

step, termination step; first, reacts of monomer (مونومير) with initiator to form active center and then growing chain in propagation step. Usually, the monomer is unsaturated, almost always a derivative of ethene (ethylene), and most commonly vinylic. The polymerization process is classified to anionic, cationic, or free radical.

Ionic polymerization can be either cationic or anionic. This difference stems from the nature of the ion pair (مزدوج الايوني) on the growing polymeric chains. If in the process of growth, the chains carry positive centers, or carbon cations (Carbonium ions ايونات

ايونات الكاربونيوم), the mechanism of chain growth is designated as cationic (كاتايونية).

On the other hand, if the growing chains carry negative ions, or carb anions (Carbanion ايونات

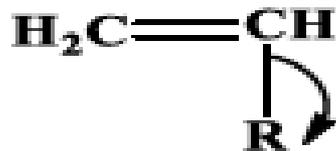
انايونية). then the polymerization is designated as anionic (انايونية).

The two different modes of polymerization can be compared further by examining the two types of initiation. The cationic ones occur by electrophilic attacks of the initiators on the monomers. Conversely, the anionic-ones take place by nucleophilic attacks. The two reactions can be shown as follows::

Cationic Polymerization

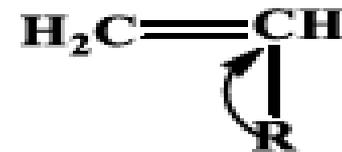


Anionic



R= Electron withdrawing

Cationic



R= Electron donating

Initiation	Monomer	Growing Polymeric Chains	Type of Reaction	Type of A substituent
I^{\oplus}	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{A}$	$\text{I}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}^{\oplus}(\text{H})\text{A}$	Electrophilic addition	Electron-donating substituents lead to cationic mechanism. (R, RO...)
I^{\ominus}	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{A}$	$\text{I}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}^{\ominus}(\text{H})\text{A}$	Nucleophilic addition	Electron withdrawing substituent lead to anionic mechanism. (CN, X....)

Cationic Polymerization



Notes:

Ionic polymerizations and free radical polymerization have many similar characteristics:

- a) All the chain growth polymerization types involve three steps (Initiation step , مرحلة البدء , Propagation step , مرحلة التكاثر , Termination step .(مرحلة الانتهاء)
- b) All of chain growth polymerization types need initiators to initiate polymerization reaction.
- The comparison between cationic and anionic mechanisms for polymerization, with free radical polymerization
 - a) The growing polymeric chain carrier free radical on free radical polymerization, but carrier ions (positive or negative) on cationic and anionic polymerization.
 - b) Termination step by coupling not occurred in ionic polymerization.
 - c) Ionic polymerization occurred at very low temperature compare with free radical polymerization.
 - d) The rates of ionic polymerizations are usually faster than those of radical polymerizations.

Cationic Polymerization



2. Cationic chain-growth polymerization البلمرة المتسلسلة الكاتايونية

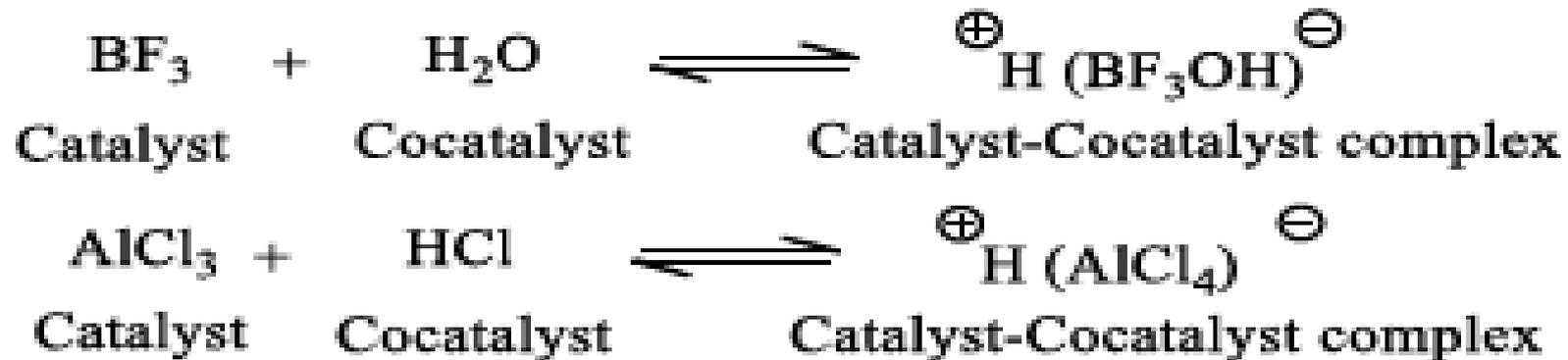
Cationic polymerization is a type of chain growth polymerization in which a cationic initiator (proton H^+) transfers to a vinylic monomer to form active center. This reactive monomer goes on to react similarly with other monomers to form growing polymeric chain carrying positive charge at its end.

a) Initiation

1) Lewis acids) : (حوامض لويس) the initiator is formed by the combination of Lewis acid

($AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$ and $SbCl_5$) used as catalyst with a co catalyst like water, inorganic proton acid, alkyl halides.

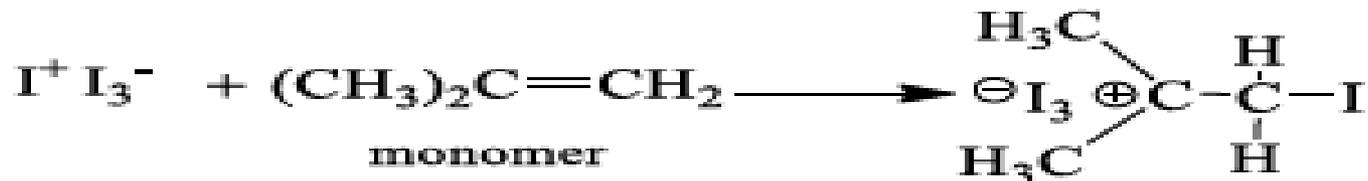
Cationic Polymerization



2) Protonic acid : *أحماض البروتونية* like HCl, HBr, HI, H₂SO₄ and H₃PO₄)

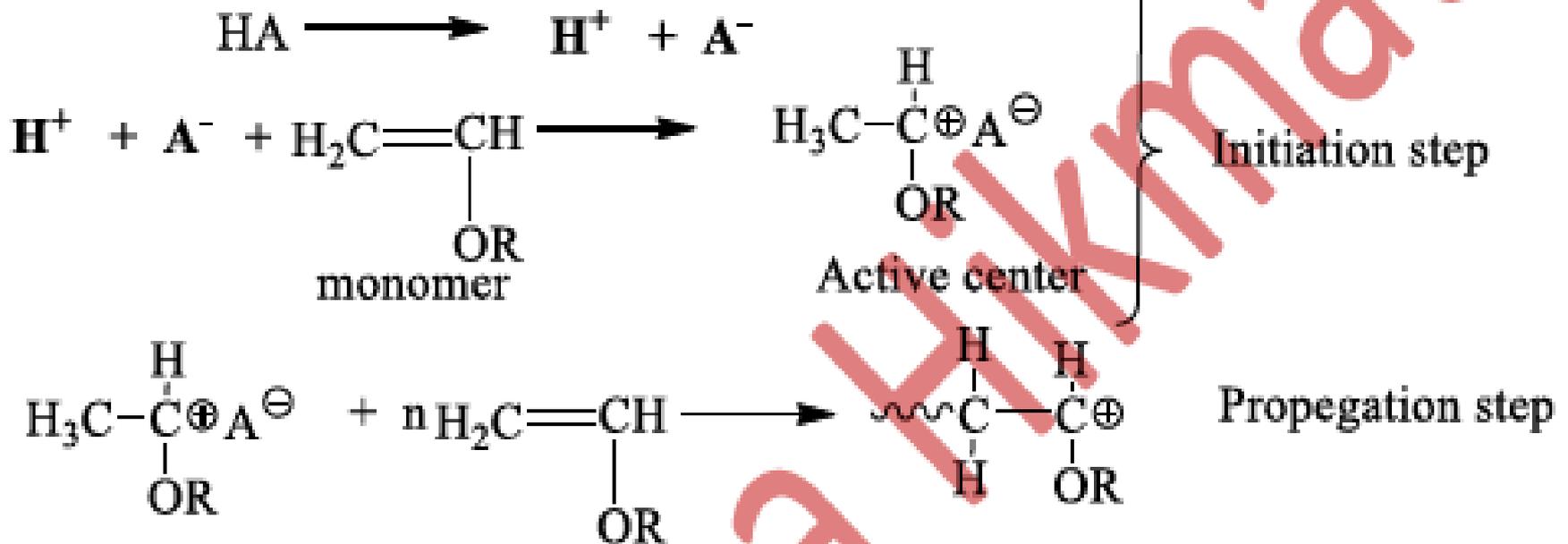


3) Other initiators: like (I⁺ and Cu⁺²)



Cationic Polymerization

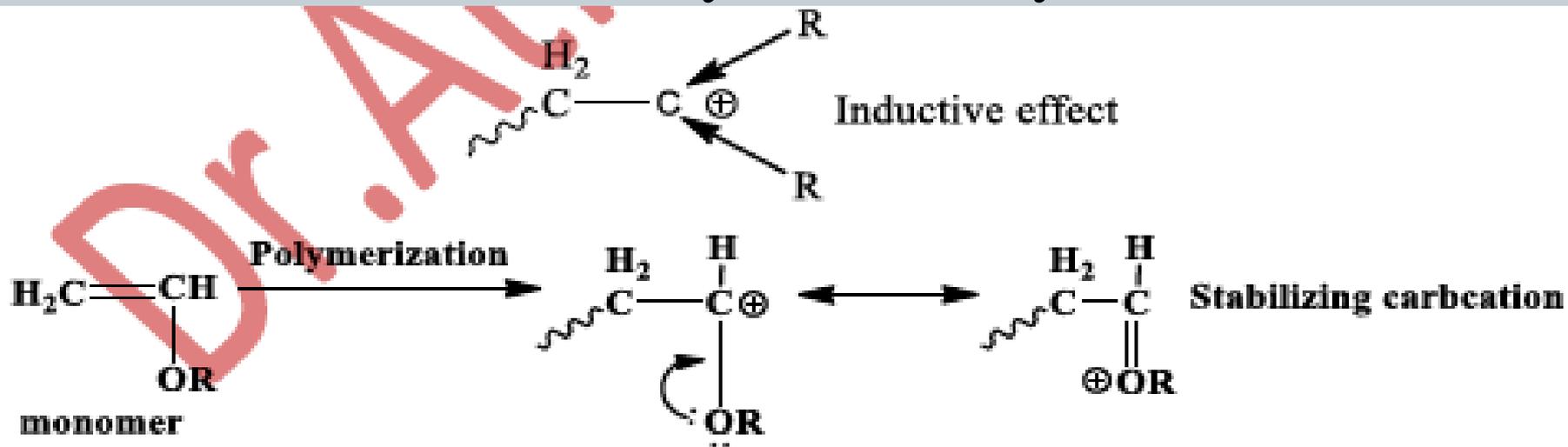
b) Propagation in Cationic Polymerization: This is the second rapid step of polymerization reaction where second third forth monomer units are added with generated large growing polymeric chain carrying positive charge.



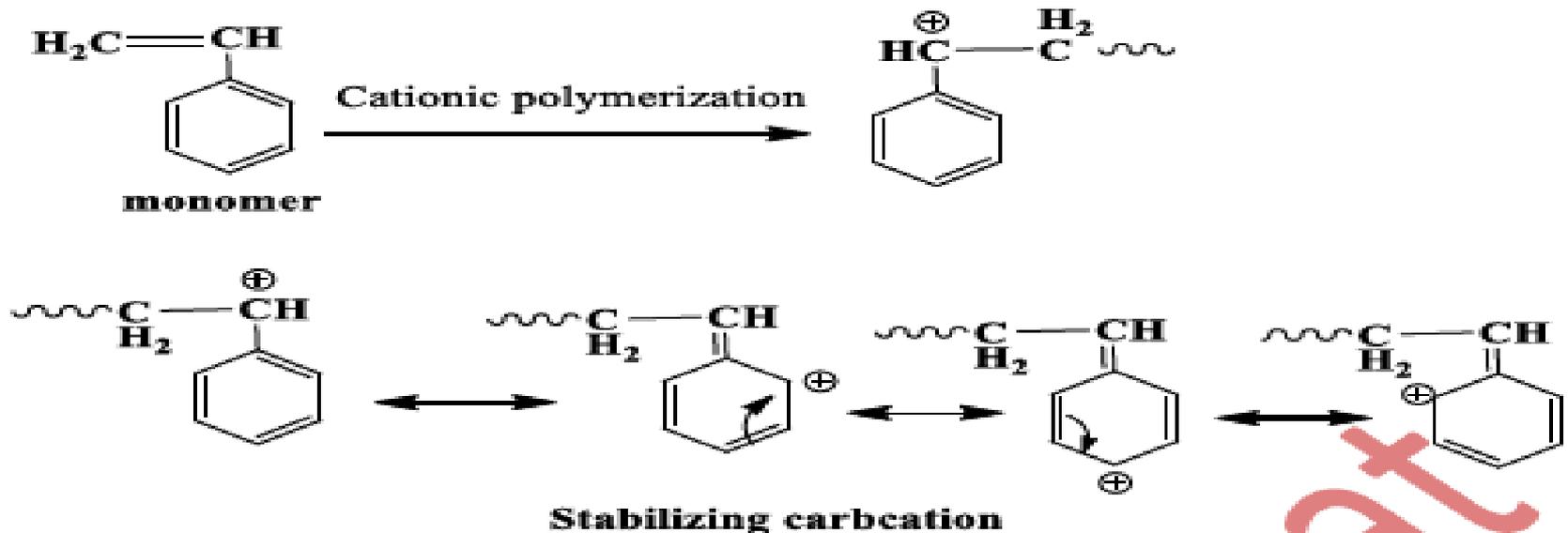
Cationic Polymerization

Monomer Structure

The monomers should be vinylic monomer substituted by Electron-donating groups such as alkoxy, phenyl, vinyl, 1,1-dialkyl, and so on to stabilize the cationic intermediate (Positive charge) by inductive effect or resonance such as isobutylene and styrene.



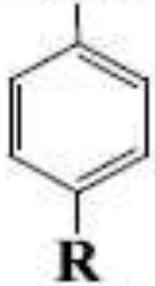
Cationic Polymerization



Notes:

- Substituent's must be able to stabilize a formal positive charge. For olefins,
 - tertiary > secondary > primary due to inductive effect.
- For styrenic monomers:

Cationic Polymerization

Monomer	Para Substituents	K_p (liter/mole.sec)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	R= Cl	0.0012
	R= H	0.0037
	R= CH ₃	0.095
	R= OCH ₃	6

Steric effects dominate for ortho substitution in styrene, and all substituent's reduce K_p irrespective of inductive effects.

- ❖ Commercial polymers manufactured by cationic polymerization include butyl rubber, poly methyl styrene, poly isoprene and polystyrene.
- ❖ Solvents have large effects on polymerization rate and polymer molecular weight because of changes in the relative concentrations of free ions and ion pair (المزدوج الأيوني) propagating species. Therefore the solvents should be high polarity and high dielectric constant, dielectric constant increases, the solvating power of the reaction medium increases and there is an increased fraction of free ions (which are highly reactive).

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE TWO

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



FOURTH GRADE

CATIONIC/ANIONIC

POLYMERIZATIONS

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

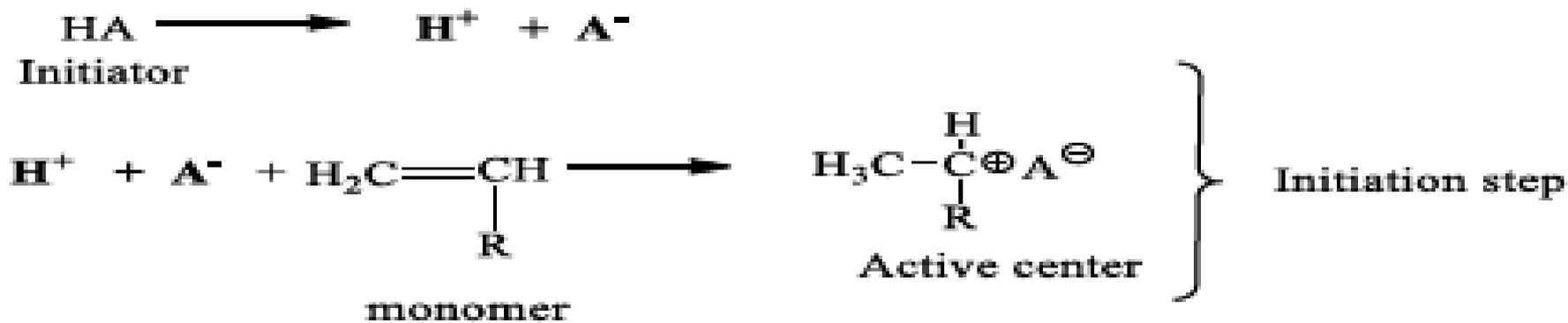
Cationic Polymerization

3. Mechanism cationic polymerization

a) Initiation step:

This is the first step of cationic polymerization reaction where initiator (Protonic acid or catalyst-cocatalyst complex) is added to the monomer unit resulting in the formation of cat ion center (active center)(carbonium ion) in monomer unit.

a)

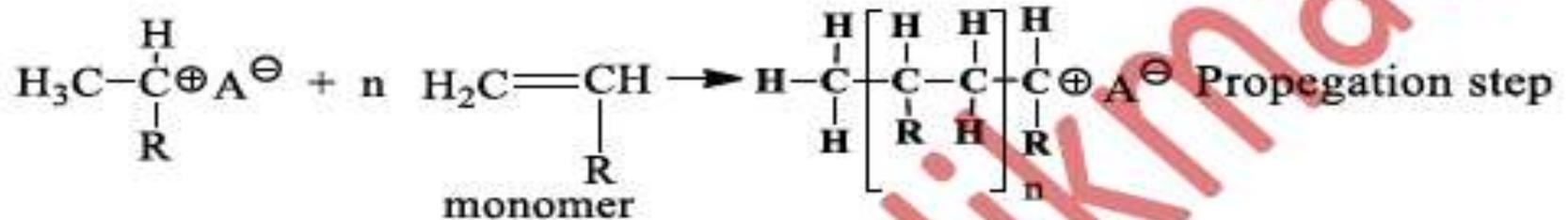


Cationic Polymerization



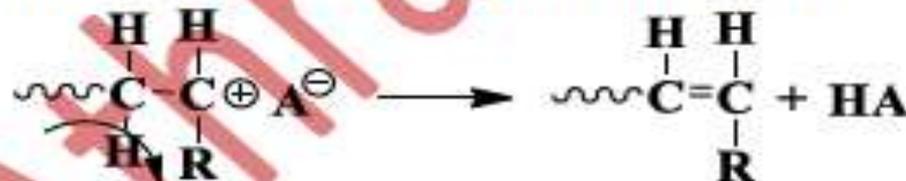
b) Propagation step: This is the second rapid step of cationic polymerization reaction where second third forthmonomer units are added with generated cation center(carbinium ion) in monomer unit consecutively resulting in the formation of large growing polymeric chain cation.

b)



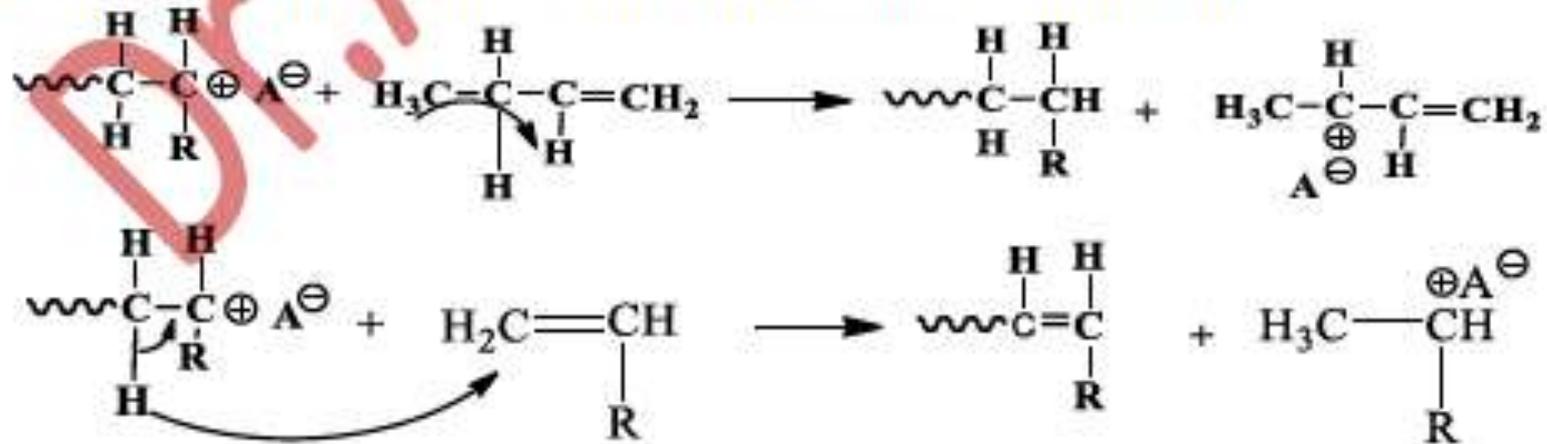
c) Termination step: This is the third and final step of polymerization reaction where termination of cation by chain transfer only (not termination by coupling) according to below:

1) **Chain transfer to counter ion:** it is also called self termination (تفاعل الانتهاء الذاتي) because of formation unsaturated polymeric chain and complex

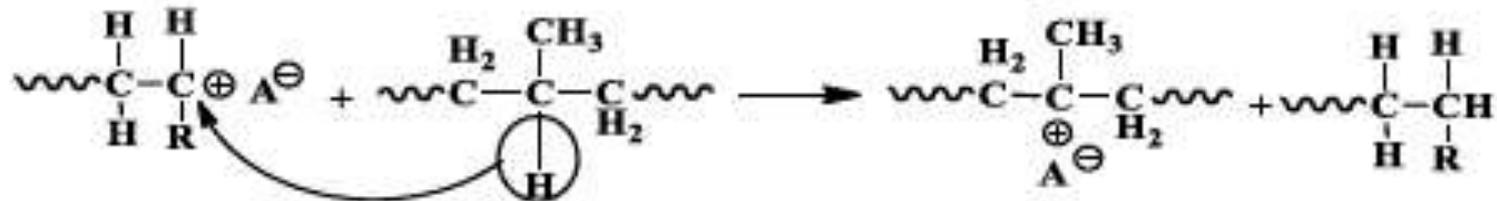


Cationic Polymerization

- 2) **Chain transfer to monomer:** involved two methods first, eliminate hydride from polymer and second, proton transfer from polymeric chain to polymer.



- 3) **Chain transfer to polymer:** يحدث هذا التفاعل عندما يحتوي البوليمر على ذرة هيدروجين ثالثة اي مرتبطة بذرة كربون ثالثة بسهل انتقال ايون الهيدريد الى البوليمر.



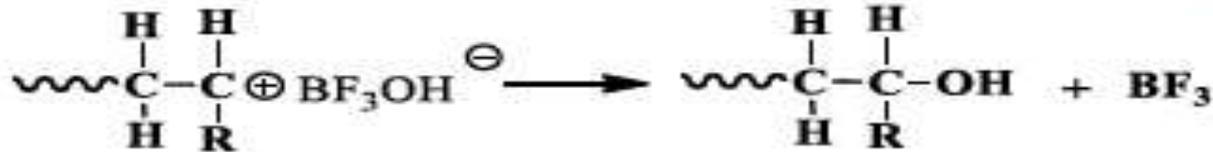
Cationic Polymerization



4) **Chain transfer to solvent:** as equation below



5) **Termination reaction by combination of ion pair** (تفاعلات الانتهاء عن طريق ارتباط جزئي) (المزدوج الأيوني كما موضح أدناه):



Note:

❖ هناك عدة عوامل تؤثر على سرعة تفاعل التكاثر أهمها:

تركيب المونومير: كلما كان المونومير غير معوض بمجاميع كبيرة تسبب الإعاقة الفراغية ومعوض بمجاميع دافعة للإلكترونات أو حلقة أروماتية تمنح أشكال رتيئة سيؤدي ذلك إلى زيادة ثبات النهاية النامية الموجبة (Carbocation) مما يزيد سرعة البلمرة.

طبيعة المذيب المستخدم: كلما كان عالي القطبية و ذو ثابت عزل كهربائي عالي تمكن من إبعاد الأيون المرافق السالب عن النهاية الموجبة للسلسلة مما يسمح بهجوم المزيد من جزيئات المونومير بسهولة فتزداد سرعة التكاثر.

تركيز العامل المساعد المشارك (Cocatalyst): لوحظ أن تركيز العامل المساعد المشارك المستخدم مع حامض لويس يؤثر على سرعة التكاثر فكلما زاد التركيز زادت سرعة التكاثر إلى أن تصل إلى حد أقصى فيصبح بعدها عديم التأثير.

تأثير الأيون المرافق (Counter ion): حيث يلعب حجم الأيون المرافق دورا هاما في تفاعل التكاثر ويعتمد على سهولة تدوير الأيون المرافق وإبعاده عن المركز النامي الموجب مما يزيد من سرعة البلمرة.

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

**THANKS FOR YOUR
ATTENTION**

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE THREE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**FOURTH GRADE
CATIONIC/ANIONIC
POLYMERIZATIONS**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Cationic Polymerization

4. Kinetic steps for cationic polymerization (حركية البلمرة الكاتايونية)

The kinetic steps of cationic chain polymerization representing for initiation, propagation, and termination is presented below [equation 1-4]. By assume the co catalyst as C, the catalyst as RH, and the monomer as M, we can write:



Rate of initiation

$$R_i = K K_i [C][RH][M]$$

Rate of propagation

$$R_p = K_p [HM^+(CR)^-][M]$$

Rate of termination

$$R_t = K_t [HM_n M^+(CR)^-]$$

Cationic Polymerization



حيث أن:

R_i, R_p, R_t : تمثل سرع تفاعلات البدء والتكاثر والانتهاج على التوالي.
 K_i, K_p, K_t : تمثل ثابت السرعة لكل من تفاعلات البدء والتكاثر والانتهاج.
 K : ثابت سرعة تكوين المعقد.

$[HM^+CR^-]$: يمثل تركيز جميع المزدوجات الايونية الفعالة.
عند حالة الاستقرار (Steady state) تصبح سرعة البدء مساوية الى سرع تفاعلات الانتهاج

$$R_i = R_t$$

من خلال التعويض عن قيم R_i و R_t في العلاقة الاخيرة والتعويض عن قيمة $[HM^+CR^-]$ بما يعادلها سنتوصل الى المعادلات النهائية التالية:

1- المعادلة العامة المعبرة عن سرعة البلمرة الكاتيونية:

$$R_p = KK_p k_i [C][RH][M^2] / K_t \dots (5)$$

2- العلاقة المعبرة عن درجة البلمرة (الوزن الجزيئي):

$$\bar{X}_n = \bar{D}_p = R_p / R_t = K_p [M] / K_t \dots (6)$$

3- في حالة حصول الانتهاج بواسطة الانتقال السلسلة النامية الى المونومير (Monomer) نحير عن سرعة البلمرة بالمعادلة التالية:

$$R_p = KK_p k_i [C][RH][M] / K_{tM} \dots (7)$$

وتصبح معادلة درجة البلمرة كما يلي:

$$\bar{X}_n = \bar{D}_p = R_p / R_{t,M} = 1 / C_M \dots (8)$$

حيث $C_M =$ ثابت انتقال السلسلة النامية الى المونومير.

Cationic Polymerization

4- في حالة حصول الانتهاء عن طريق انتقال السلسلة النامية الى المذيب (Solvent) تصبح معادلة سرعة البلمرة كما يلي:

$$R_p = K K_p K_i [C][RH][M^2] / K_{t,s} [S] \quad \dots (9)$$

حيث ان $[S]$ = تركيز المذيب و تصبح درجة البلمرة كما في ابداه:

$$\bar{X}_n = [M] / C_s [S] \quad \dots (10)$$

حيث (C_s) يمثل ثابت انتقال السلسلة النامية الى المذيب.

من خلال المعادلات (5) و (7) و (9) نلاحظ بأن سرعة البلمرة الكاتايونية تتناسب طرديا مع كل من تركيز البادئ (العامل المساعد والعامل المساعد المشترك) وتركيز المونومير.

كذلك نلاحظ ان الوزن الجزيئي للبوليمر (المعبر عنه بدلالة درجة البلمرة) لا يعتمد على تركيز البادئ بل يعتمد على تركيز المونومير طرديا والمذيب عكسيا.

تتجز البلمرة الكاتايونية بشكل عام في درجات حرارية واطنة بحيث ينتج بوليمر ذو وزن جزيئي عالي. اما اذا تمت البلمرة في درجات حرارية عالية فان سرعة التفاعلات الانتهاء تزداد مع ارتفاع الحرارة مما يقلل الوزن الجزيئي للبوليمر.

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

**THANKS FOR YOUR
ATTENTION**

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE FOUR

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**FOURTH GRADE
CATIONIC/ANIONIC
POLYMERIZATIONS**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Anionic chain-growth polymerization



البلمرة الأنيونية هي بلمرة متسلسلة تتجز من خلال المراحل الثلاثة بدء وتكاثر وانتهاء حيث يتم استخدام بلانات تولد ايونات سالبة تعمل على بدء البلمرة وتهاجم جزيئة المونومير الفايينيلية مكونة مركز فعال أنيوني (كاربانيون) والذي ينمو في مرحلة التكاثر لينتج سلسلة بوليمرية نامية تحمل في نهايتها شحنة سالبة.

ان المونومرات الفايينيلية التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونومرات المحتوية على مجموعة ساحبة (Electron withdrawing) ذو التركيب $(CH_2=CHX)$ حيث تمثل X مجموعة ساحبة للإلكترونات مثل $(COOH, -COOR, CN, CH_2=CH_2, -NO_2, -Cl... etc)$ تعمل المجاميع الساحبة على تثبيت الكاربانيون المتكون، وهي تتشارك مع البلمرة الكاتيونية في العديد من الخواص منها:

- (1) سرعة البلمرة عالية جدا.
- (2) تقنيات البلمرة هي بلمرة الكتلة أو المحاليل.
- (3) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني (Ion pair)

البلمرة الأنيونية لها خصائص مميزة هي:

- (1) قد لا يكون المركز الفعال مزدوج أيوني بل أيون طليق.
- (2) قد يكون المركز الفعال الأنيوني قابلا للنمو من نهايتها.
- (3) يمكن الحصول على مراكز فعالة نامية حية (Living active centers) تبقى فعالة لفترة طويلة تحت الظروف المناسبة.

Anionic chain-growth polymerization

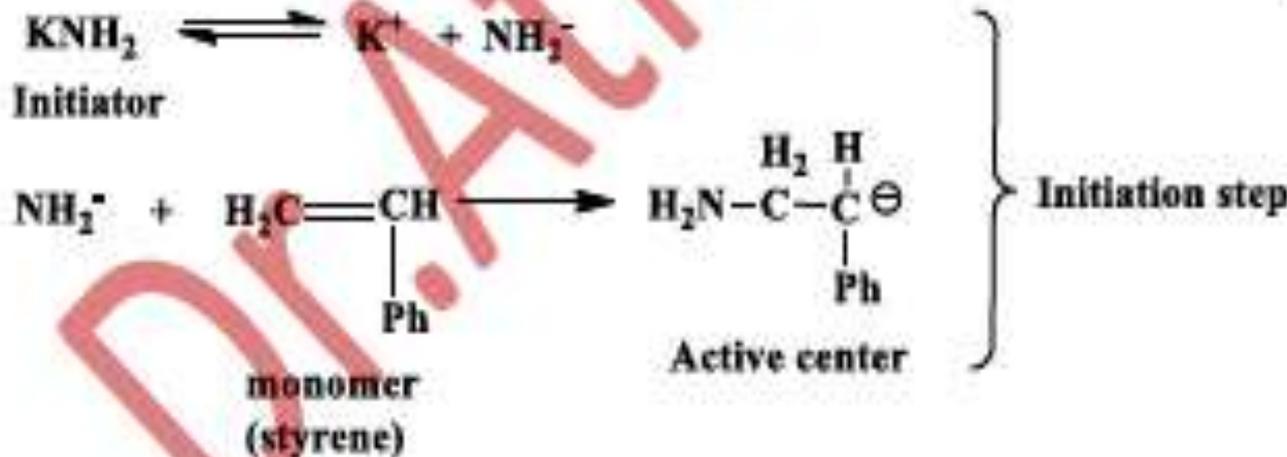
المراحل الاساسية لهذه البلمرة هي :-

I. مرحلة البدء Initiation

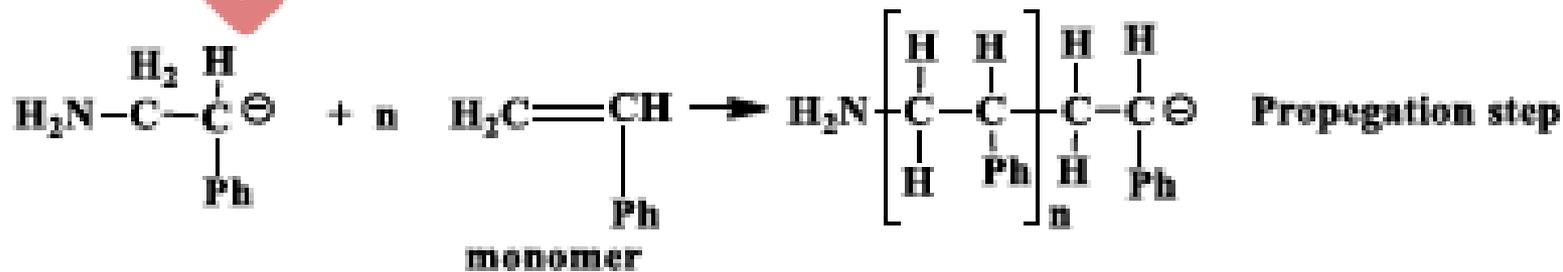
انواع البادئات المستخدمة في البلمرة الانيونية Anionic initiators

اولا: الفلزات القلوية Alkali metals

من الفلزات القلوية المستخدمة كبادئات في البلمرة الانيونية مثل (KNH_2 , NaNH_2 , LiNH_2) بوجود الامونيا المسال كمذيب وتسمى ايضا اميدات الفلزات (metal amides). كما في بلمرة الستايرين حيث يكون المركز الفعال بشكل انايون طليق وليس مزدوج ايوني لوجود الامونيا المسال والذي يعطى بتأثير عزل كهربائي عالي وقوة اذابة عالية بحيث يبعد الايون المرافق (Counter ion) ويجعل المركز الفعال (Active center) بشكل انايون طليق. كما موضح ادناه:



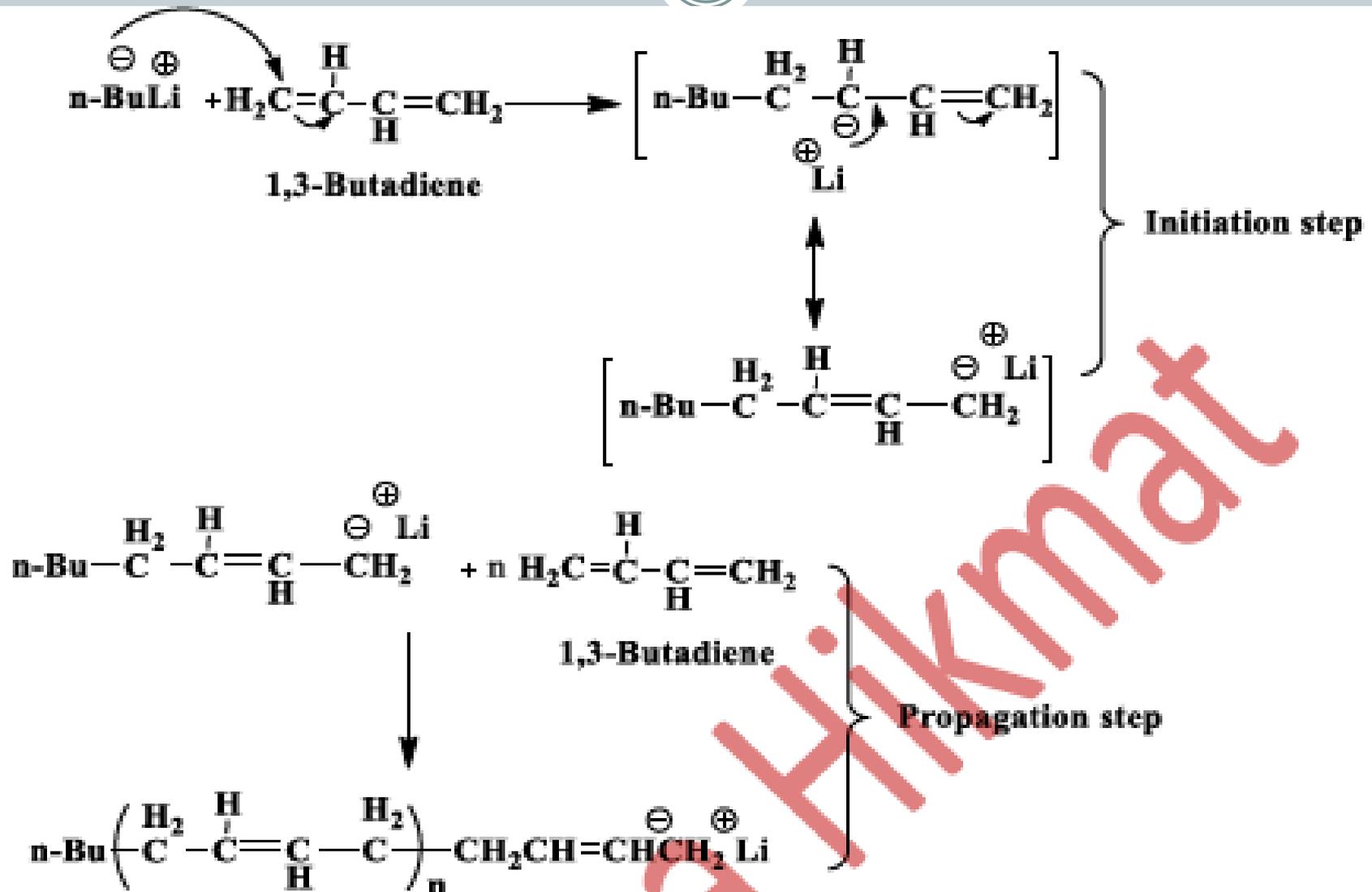
Anionic chain-growth polymerization



ثانياً: الكيلات الفلزات Metal Alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنيونية، والأكثر هذه المركبات استعمالاً هي الألكيلات الفلزية مثل بيونيل الليثيوم (n-BuLi) (n-Butyl lithium) وثلاثي فينيل صوديوم (Tri phenyl methyl sodium) كما موضح أدناه:

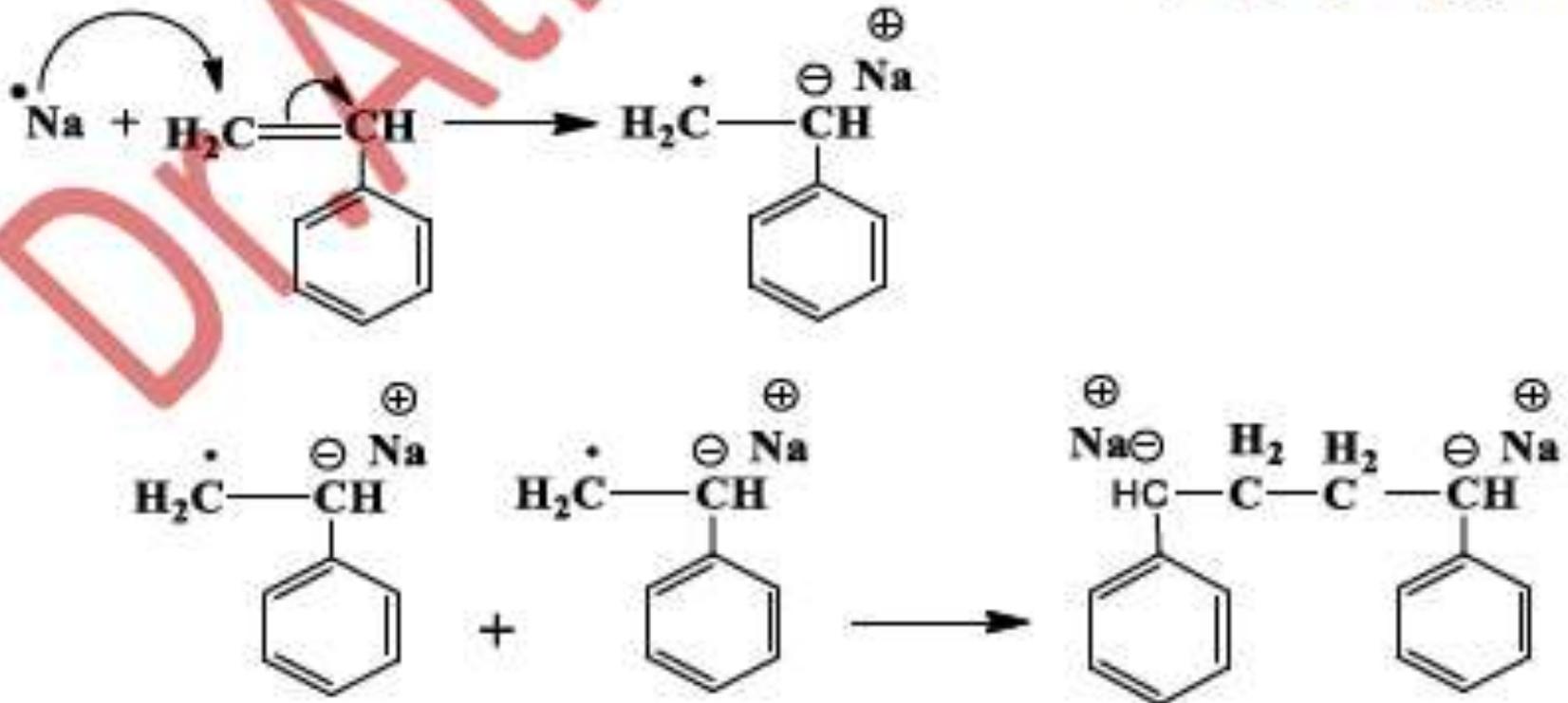
Anionic chain-growth polymerization



Anionic chain-growth polymerization

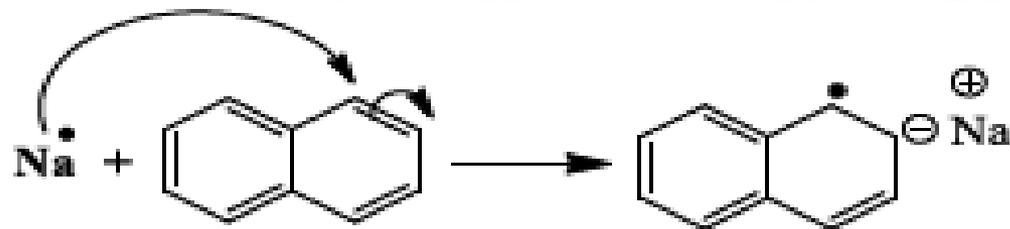
ثالثاً: بادئات تتضمن انتقال الكتروني Electron transfer initiators

(a) تبدأ البلمرة الأنيونية بانتقال المباشر للكترون من الفلز القلوي الى المونومير: يحدث الانتقال الإلكتروني من الفلز مثل الصوديوم أو البوتاسيوم الذي له القابلية على بلمرة 1,3-Butadiene بواسطة تفاعله مع المونومر مكوناً مركزاً فعالاً بهيئة جذر وأيون في نفس الوقت وسرعان ما يزدوج مكوناً مركزاً فعالاً تنائي الأنيوني كما موضح أدناه:

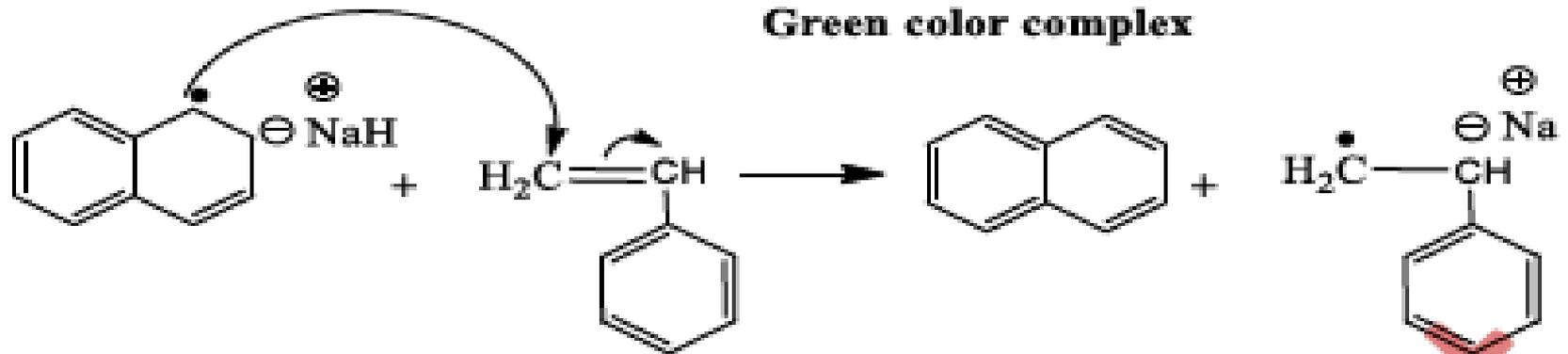


Anionic chain-growth polymerization

(b) تبدأ البلمرة الأنيونية بـ انتقال الإلكترون عبر مركب وسيط إلى المونومير: هنا ينتقل الإلكترون من الفلز مثل الصوديوم إلى المركبات أروماتية (مثل النفتالين naphthalene و ثنائي فينيل الصوديوم sodium biphenyl) مكونا معقد ملون وهذا المعقد المتكون هو المسؤول عن نقل الإلكترون إلى المونومير فينتج مركز فعال وتبدأ البلمرة كما موضح في المعادلات التالية:



Green color complex



Colorless solution because
disappearance complex

Anionic chain-growth polymerization

رابعاً: يدم البوليمرة باستخدام اشعاعات مؤينة مثل اشعة كاما

II. مرحلة التكاثر في البلمرة الانايونية Propagation step of anionic polymerization

في هذه المرحلة يتم اضافة المزيد من الجزئيات المونومير الى المركز الفعال الانايوني مما يؤدي الى نمو السلسلة البوليمرية.

هناك عدة عوامل تؤثر على سرعة عملية النمو والتكاثر (الانتشار) في البلمرة الانايونية منها **طبيعة تركيب المونومير** فكلما كان المونومير معوض بمجاميع ساحية للالكترونات (التي تقلل من كثافة الشحنة السالبة) ووجود حلقات بنزين تساهم في ثبات الشحنة السالبة بفعل الرنين ووجود المعوضات يؤدي الى زيادة سرعة التكاثر. كذلك **المذيب** يؤثر على سرعة التكاثر فكلما كان له قدرة عالية على ابعاد جزئي المزدوج الايوني عن بعضهما أدى الى زيادة سرعة البلمرة. كما يجب ان يكون المذيب غير بروتوني (Aprotic solvent) حتى لا يمنح بروتون للنهية النامية السالبة ويؤدي الى انتهاء البلمرة. كذلك درجة الحرارة كلما كانت **درجة الحرارة** منخفضة زادت سرعة التكاثر.

III. مرحلة الانتهاء في البلمرة الانايونية Termination step of anionic polymerization

عند اجراء البلمرة الانايونية تحت ظروف مناسبة بوجود مذيب مناسب لا تحدث تفاعلات الانتهاء لذا يطلق على البلمرة الانايونية (البلمرة الحية) (Living polymerization). ان امكانية بقاء المراكز الفعالة الانايونية لفترة طويلة تسمح نفس المجال لكافة المراكز الفعالة بالنمو لنفس الفترة تقريبا وعليه سيكون البوليمر الناتج ذو وزن جزئي حاد التوزيع أو الانتشار (وزن جزئي محدد) ((Narrow Molecular Weight (NMWD) Distribution)) وعلى هذا الاساس تعتبر البلمرة الانايونية أفضل طريقة لبلمرة للحصول على بوليمرات ذات وزن جزئي محدد.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE FIVE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**FOURTH GRADE
CATIONIC/ANIONIC
POLYMERIZATIONS**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Anionic chain-growth polymerization

حركية البلمرة الأنيونية Kinetic of anionic polymerization

يمكن دراسة حركية البلمرة الأنيونية عند بلمرة المونومير M باستخدام بادئ الأميد الفلزي KNH_2 في الأمونيا المسال كمذيب فيمكن التعبير عن سرعة التفاعلات للمراحل الثلاثة كما يلي:

$$R_i = K_i [\text{NH}_2^-][\text{M}]$$

وبالتعويض عن قيمة $[\text{NH}_2^-]$ نحصل على

$$R_i = K_i K [\text{KNH}_2][\text{M}] / [\text{K}^+] \quad \text{Rate of initiation step}$$

$$R_p = K_p [\text{M}^-][\text{M}] \quad \text{Rate of Propagation step}$$

$$R_{t,s} = K_{t,s} [\text{M}^-][\text{NH}_3] \quad \text{Rate of termination step}$$

حيث ان R_i , R_p , $R_{t,s}$ تمثل سرعة تفاعلات البدء والتكاثر والانتهاء على التوالي.

K_i , K_p , $K_{t,s}$ تمثل ثابت السرعة لتفاعلات البدء والتكاثر والانتهاء على التوالي.

K يمثل ثابت سرعة تفكك البادئ.

Anionic chain-growth polymerization



[M] يمثل تركيز المونومير، $[KNH_2]$ يمثل تركيز البادئ، $[NH_3]$ تركيز المذيب. عند حالة الاستقرار Steady state تصبح $R_i = R_t$ ومن خلال التعويض نحصل على العلاقة النهائية:
معادلة التعبير عن سرعة البلمرة الأنيونية (1) $R_p = K_p K_i K [NH_2^-][M]^2 / K_{t,s}[NH_3]$
أما درجة البلمرة حيث يعبر عنها بالمعادلة أدناه:

$$\bar{X}_n = \bar{D}_p = R_p / R_{t,s} = [M] / C_s [NH_3] \dots (2)$$

حيث C_s يمثل ثابت انتقال السلسلة النامية إلى المذيب.
من المعادلات (1) و (2) نلاحظ أن سرعة البلمرة الأنيونية تتناسب طردياً مع تركيز المونومير ومع تركيز البادئ وتتناسب عكسياً مع تركيز المذيب.
أما بالنسبة إلى درجة البلمرة (الوزن الجزيئي) فإنها تتناسب طردياً مع تركيز مونومير وعكسياً مع C_s وتركيز الامونيا.

الفرق بين البلمرة الكاتيونية والبلمرة الانايونية



ت	البلمرة الكاتيونية	البلمرة الانايونية
1	المركز الفعال هي الايونات الموجبة (ايون الكاربونيوم) والذي يكون على شكل مزدوج ايوني Ionic pair	المركز الفعال هي الايونات السالبة (ايون كاربانيون) والذي يكون على شكل مزدوج ايوني pair ionic او ايون طليق
2	تحدث في المونومرات التي تحتوي على مجاميع معوضة واهية للكثرونات تو تركيب (CH ₂ =CHX)	تحدث للمونومرات التي تحتوي على مجاميع معوضة ساحية للكثرونات تو تركيب (CH ₂ =CHX)
3	اليادئات المستخدمة عبارة عن حوامض مثل البروتونية (بروتسند) H ₃ PO ₄ و H ₂ SO ₄ وحوامض لويس BF ₃ , AlCl ₃ وغيرها.	اليادئات المستخدمة عبارة عن قواعد مثل الفلزات القوية مثل Na وأميدات الفلزات مثل أميد الصوديوم NaNH ₂ وأميد البوتاسيوم KNH ₂ والالكيلات مثل بيوتيل الليثيوم C ₄ H ₉ Li
4	البلمرة الموجبة تتضمن عملية انتهاء عن طريق انتقال السلسلة النامية فقط.	البلمرة السالبة لا تتضمن عملية انتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطا حتى بعد نفاذ المونومير.
5	ظروف البلمرة تجري وفق بلمرة المحاليل او بلمرة الكتلة.	ظروف البلمرة تجري وفق بلمرة المحاليل او بلمرة الكتلة.
6	سرعة التفاعل عالية جدا.	سرعة التفاعل عالية جدا.
7	من البوليمرات المحضرة بهذا النوع من البلمرة البولي ايزوبرين Polyisoprene المعروف باسم مطاط الأيزوبرين البولي ايزوبيوتين Isobutene المعروف تجاريا باسم المطاط البيوتيلي Butyl rubber	من البوليمرات المحضرة بهذا النوع من البلمرة البولي بيوتاديين Polybutadiene البولي اكريلونتريل راتنج الاسيتال Acetal resin المعروف تجاريا باسم سيليكون أو دلرين

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE SIX

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**COORDINATION OR
STEREOREGULAR
POLYMERIZATION**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Coordination or Stereoregular polymerization



هو إمكانية تحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي معين (Stereoregular) وذلك باستخدام عوامل مساعدة غير متجانسة (Heterogenous catalysts) في درجات حرارية منخفضة يدعى هذا النوع من التفاعل بالبلورة التنسيقية (Coordination polymerization) وتتم بخطوة واحدة غير أيونية وتتميز هذه البلورة بتكوين بوليمر خطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية حيث يعتبر التنظيم الفراغي في البوليمرات من الامور المهمة و ذو تأثير كبير على الصفات البوليمرية الفيزيائية والحرارية والميكانيكية. لاجل دراسة البلورة التنسيقية لابد من التعرف على انواع الايزوميرات البوليمرية.

Coordination or Stereoregular polymerization

(2) ايزوميرات بوليمرية تنشأ من مونومر واحد لكن تختلف في كيفية اتصال المونوميرات (الوحدات التركيبية) فقد يكون الاتصال بالرأس (Head-Head) أو الرأس بالذيل (Head-Tail) أو ذيل-ذيل (Tail-Tail) كما موضح في جزئية السلايين لو فرضنا بداية الجزئية هي الرأس (Head) ونهاية الجزئية الذيل (Tail) فعند البلمرة نحصل على سلاسل بولي ستايرين فيها ارتباط الوحدات المتكررة مع بعضها من نوع (Head-Tail) وقد يكون الارتباط بين الوحدات التركيبية من نوع (Head-Head) أو (Tail-Tail):



Coordination or Stereoregular polymerization



Figure below shows bond head-tail between repeating units

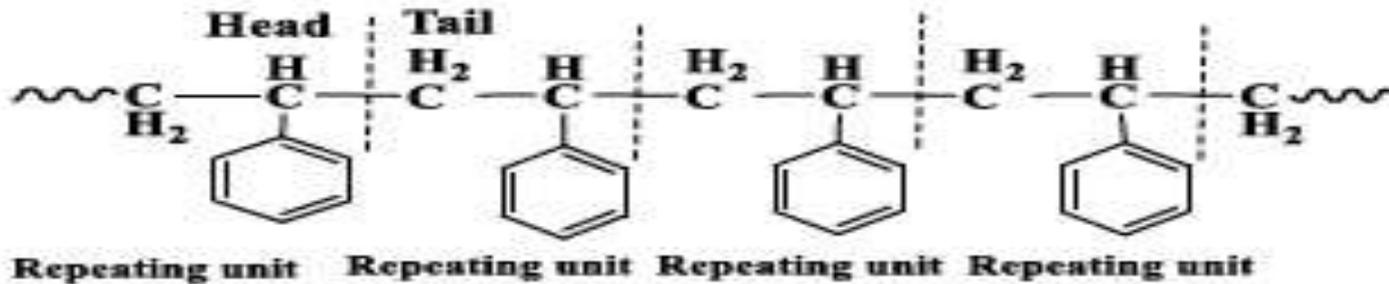
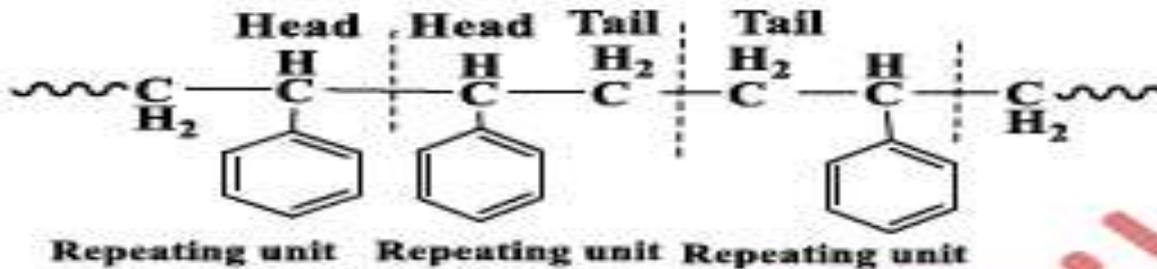


Figure below shows bond head-head and tail-tail between repeating units



All head-to-tail units



Some head-to-head and tail-to-tail units

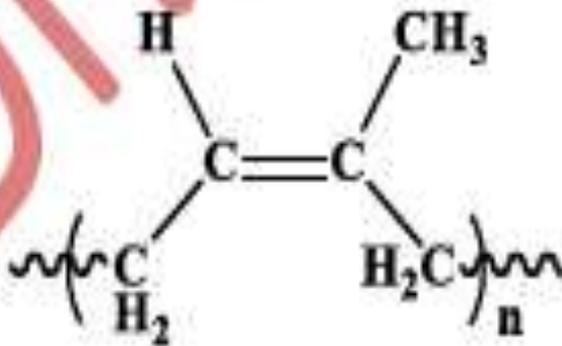


Coordination or Stereoregular polymerization

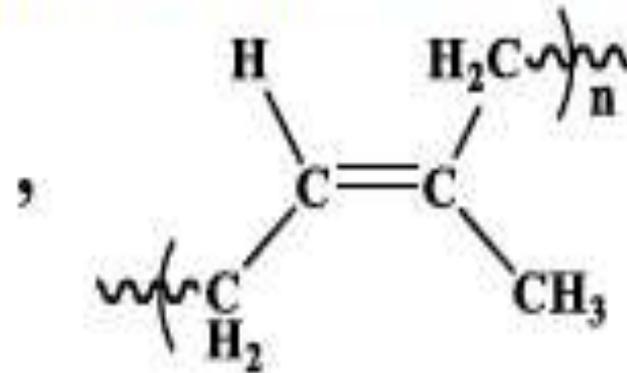


3 أيزوميرات موضعية (Positional isomers)

وهي بوليمرات حاوية على اصرة مزدوجة تختلف في وضعيتها الفراغية تكون متماثلة للنايزوميرات المعروفة في المركبات العضوية البسيطة سس (Cis) أو ترانس (Trans) في نظام Cis بحوي اصرة مزدوجة في السلسلة البوليمرية و ذرات الهيدروجين جميعها على جهة واحدة من السلسلة أما في النظام Trans فأن ذرات الهيدروجين تتبادل الموقع بالنسبة للمستوى الذي تقع فيه الاصرة المزدوجة. أن هذه الانتباه مهمة من الناحية العملية وذلك للاختلاف الكبير في خواصها الكيميائية والميكانيكية وتدعى في بعض الاحيان بالانتباه الهندسية Geometrical isomers.



Cis-1,4-poly (isoprene)



Trans-1,4-Poly (isoprene)

Coordination or Stereoregular polymerization



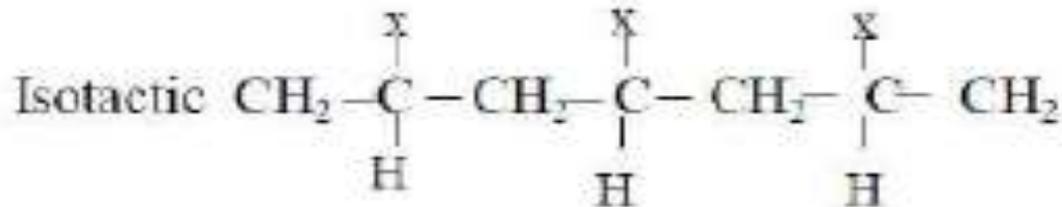
4) أيزوميرات بوليمرية حسب التاكثيكية (Tacticity)

تدعى ظاهرة ترتيب المجاميع على السلسلة البوليمرية بـ التاكثيكية (Tacticity) وعلى هذا الأساس توجد ثلاث أشكال من هذه التراكيب وهي:

أولاً: بوليمرات أيزوتاكثيكية Isotactic polymers

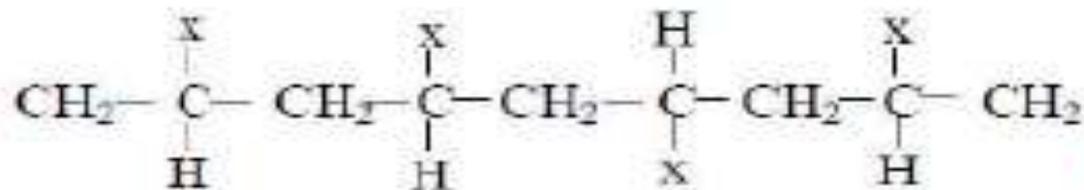
يطلق على البوليمر عندما تترتب المجاميع المعوضة (الفعالة) على جهة واحدة من مستوى السلسلة البوليمرية. ويكون توزيعها بصورة متناظرة (أي تكون المجاميع المعوضة جميعها فوق المستوى الذي تقع فيه ذرات الكربون أو تحت المستوى) كما في Poly propylene.

Coordination or Stereoregular polymerization



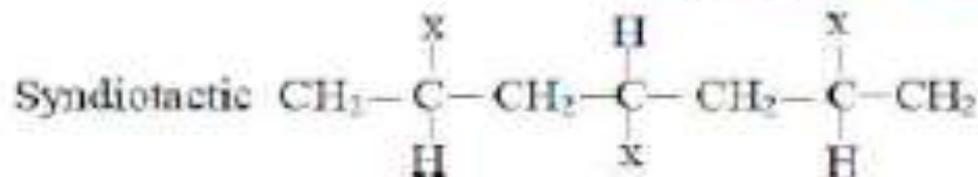
ثانياً: بوليمرات أتاكتيكية **Atactic polymers**

يطلق على البوليمر عندما تترتب المجاميع المعوضة الفعالة بصورة غير منتظمة أي بصورة عشوائية (أي فوق وتحت مستوى ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية) مثل (PMMA (Poly Methyl Meth acrylate) كما موضح في الشكل ادناه:



ثالثاً: بوليمرات سينديوتاكتيكية **Syndiotactic polymers**

يطلق على البوليمر عندما تتناوب المجاميع الفعالة في السلسلة البوليمرية الواحدة ويكون موقعها أعلى وأسفل المستوى للسلسلة البوليمرية بانتظام.



REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2
LECTURE SEVEN
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



FOURTH GRADE
COORDINATION OR
STEREOREGULAR
POLYMERIZATION

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR
DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Coordination or Stereoregular polymerization

Mechanism of coordination polymerization ميكانيكية البلمرة التناسقية

خلال هذا النوع من البلمرة تستخدم عوامل مساعدة تناسقية Coordination catalyst والتي لها دور كبير في التنظيم الفراغي للبوليمر. حيث يقوم ببداية البلمرة Initiation من جهة ومن جهة اخرى يكون ارتباطات تناسقية تؤدي الى التوجيه الفراغي للمجاميع المختلفة حيث يكون العامل المساعد الجسم الذي يمدص Adsorbed عليه البادئ والمونومير مما يسهل تنظيم المجاميع المختلفة.

أن سرعة البلمرة التناسقية وكذلك معدل درجة البلمرة لها D_p تعتمد على المساحة السطحية للعامل المساعد المغطاة بالمونومير وباقي المتفاعلات.

أهم العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي Steric regularity في بوليمرات الفينيلية

- (1) درجة الحرارة: فقد لوحظ ان انجاز البلمرة في درجات حرارية منخفضة سيقبل من التناظر الالكتروسدانكي بين المجاميع المعوضة مما يجعل احتمالية التنظيم الفراغي أكثر فنحصل على بوليمر منتظم فراغيا بينما يحدث العكس بارتفاع درجات الحرارة.
- (2) المذيب المستخدم: المذيب القطبي له تأثير على التنظيم الفراغي للبوليمر فكلما زادت قطبية المذيب زادت قابليته على ابعاد الايون المرافق عن النهاية النامية مما يقل القدرة التناسقية ويقلل التنظيم الفراغي للبوليمر.

Coordination or Stereoregular polymerization



(3) حجم الأيون المرافق: حجم الأيون المرافق من العوامل المهمة فكلما كان حجم الأيون المرافق صغيراً زادت القوة التناسقية بينه وبين النهاية النامية أدى ذلك إلى زيادة التنظيم الفراغي.

(4) نوعية العامل المساعد المستخدم: كلما كان العامل المساعد له القابلية على تكوين ارتباطات تناسقية تؤدي إلى توجيه المجاميع فراغياً أزداد التنظيم الفراغي للبوليمر.

العوامل المساعدة زيكلر ناتا Zeigler – Natta catalyst

تمكن العالم زيكلر من بلورة الإثيلين في درجات حرارية منخفضة وتحت الضغط الجوي الاعتيادي وباستخدام بعض مركبات العناصر الانتقالية مع بعض المركبات العضوية المعدنية وقد وجد بان البوليمر الناتج هو غير متفرع وله كثافة وقوة ومثانة Toughness ودرجة انصهار اعلى من البولي اثيلين المستحصل عليه بواسطة الجذور الحرة. وسمي هذا البوليمر بالبولي اثيلين العالي الكثافة (High Density Poly Ethylene) (HDPE).

وفي نفس العام الذي أعلن فيه زيكلر عن اكتشافه وجد العالم ناتا Natta أن العوامل المساعدة التي اكتشفها زيكلر

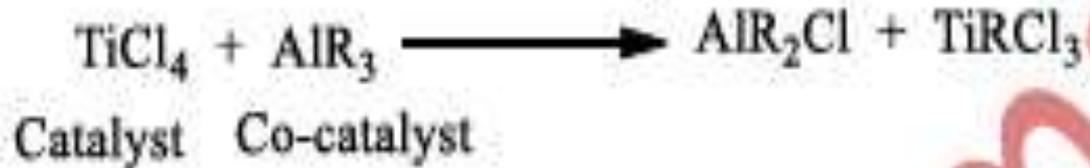
يمكن أن تبلور الألفا- أولفينات إلى بوليمرات ذات تراكيب منتظمة فراغياً Stereoregular Alpha Olifine polymer.

Coordination or Stereoregular polymerization

تتكون عوامل زيغلر ناتا من جزئين: الجزء الاول, يتكون من مركبات العناصر الانتقالية الموجودة في الزمر الرابعة الى الثامنة من الجدول الدوري (هاليدات التيتانيوم أو الفناديوم أو الكروم). اما الجزء الثاني فيتكون من المركبات العضوية المعدنية Organometalic للعناصر العائدة للزمره الاولى والثانية والثالثة من الجدول الدوري (تتضمن هيدريدات أو الكيلات أو أربلات لبعض الفلزات مثل Al, Li, Cd, Zn).

يطلق على الجزء الاول بالعوامل المساعدة Catalyst وعلى الجزء الثاني بالعوامل المساعدة المشتركة Co-catalyst.

من ابرز الامثلة على عوامل زيغلر ناتا هي العوامل المحضرة من تفاعل رابع هاليد التيتانيوم $TiCl_4$ (Catalyst) مع ثلاث الكيلات الالمنيوم AlR_3 (Co-Catalyst) علما انه يتم تحضيره بمزج العامل المساعد والعامل المشترك معا في مذيب خامل, جاف وخالي من الاوكسجين.



Coordination or Stereoregular polymerization

العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي للبوليمر المحضر باستخدام عوامل زيغلر تاتا

(1) الخصائص السطحية للعامل المساعد.

(2) تكافؤ العنصر الانتقالي المستخدم ونسبته في مزيج العامل المساعد.

(3) حجم مجموعة الأكل المرتبطة بالفلز في العامل المساعد المشترك فكلما كبر حجمها قل التنظيم الفراغي.

تقنية فيليبس لإنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) باستخدام تقنية فيليبس لإنتاج البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE)

العامل المساعد المستخدم في هذه التقنية هو ثالث أكسيد الكروم المستند على السيلكا SiO_2 تمثل السيلكا هنا العامل المساعد وفائدته أنه يعمل على زيادة المساحة السطحية.

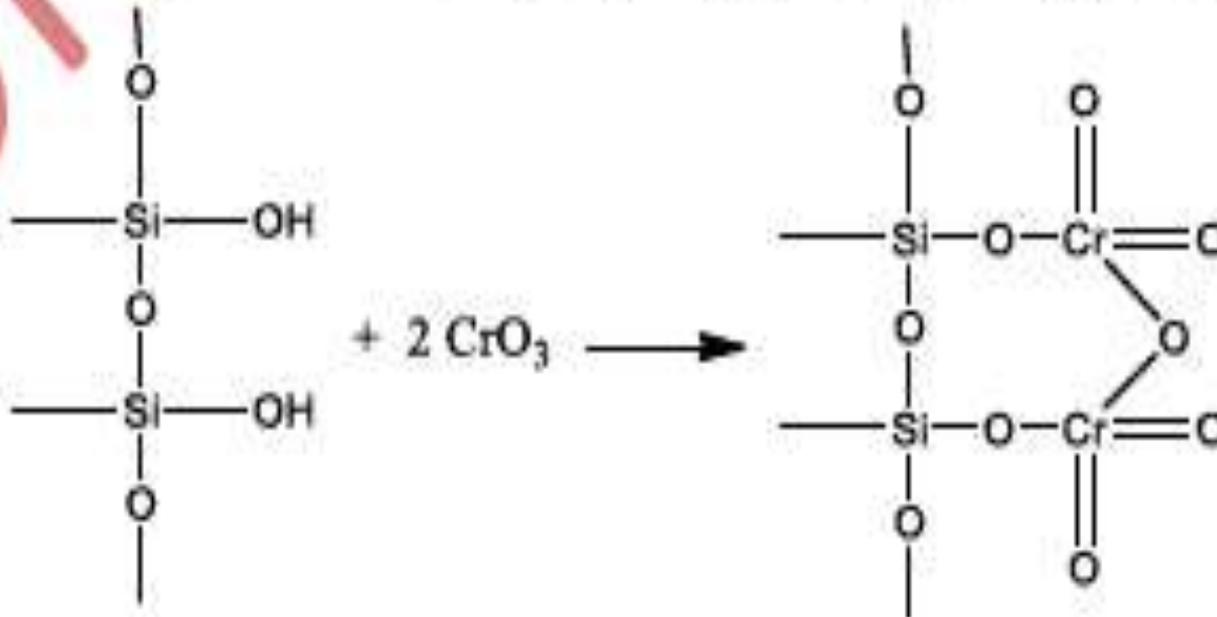
من الخطوات المهمة التي يتم إنجازها قبل إجراء البلمرة ما يلي:

(1) تحضير العامل المساعد: يتم ذلك بتحضير محلول مائي من ثالث أكسيد الكروم بعدها تُسبغ السيلكا (العامل

المساعد) بالمحلول المائي المحضر ثم تجفف.

Coordination or Stereoregular polymerization

(2) تنشيط العامل المساعد: العامل المساعد الذي تم استخدامه في الخطوة السابقة يتم تسخينه في تيار هوائي عند مدى حراري (400-1000 °C) لعدة ساعات ثم يخزن تحت النروجين الجاف لحين الاستعمال. ويعبر عن التفاعلات الحاصلة خلال مرحلة التنشيط والتي تحدث بين المجاميع السيلول الموجودة على السطح الساند (السليكا) وثالث اوكسيد الكروم كما موضح ادناه:



Coordination or Stereoregular polymerization



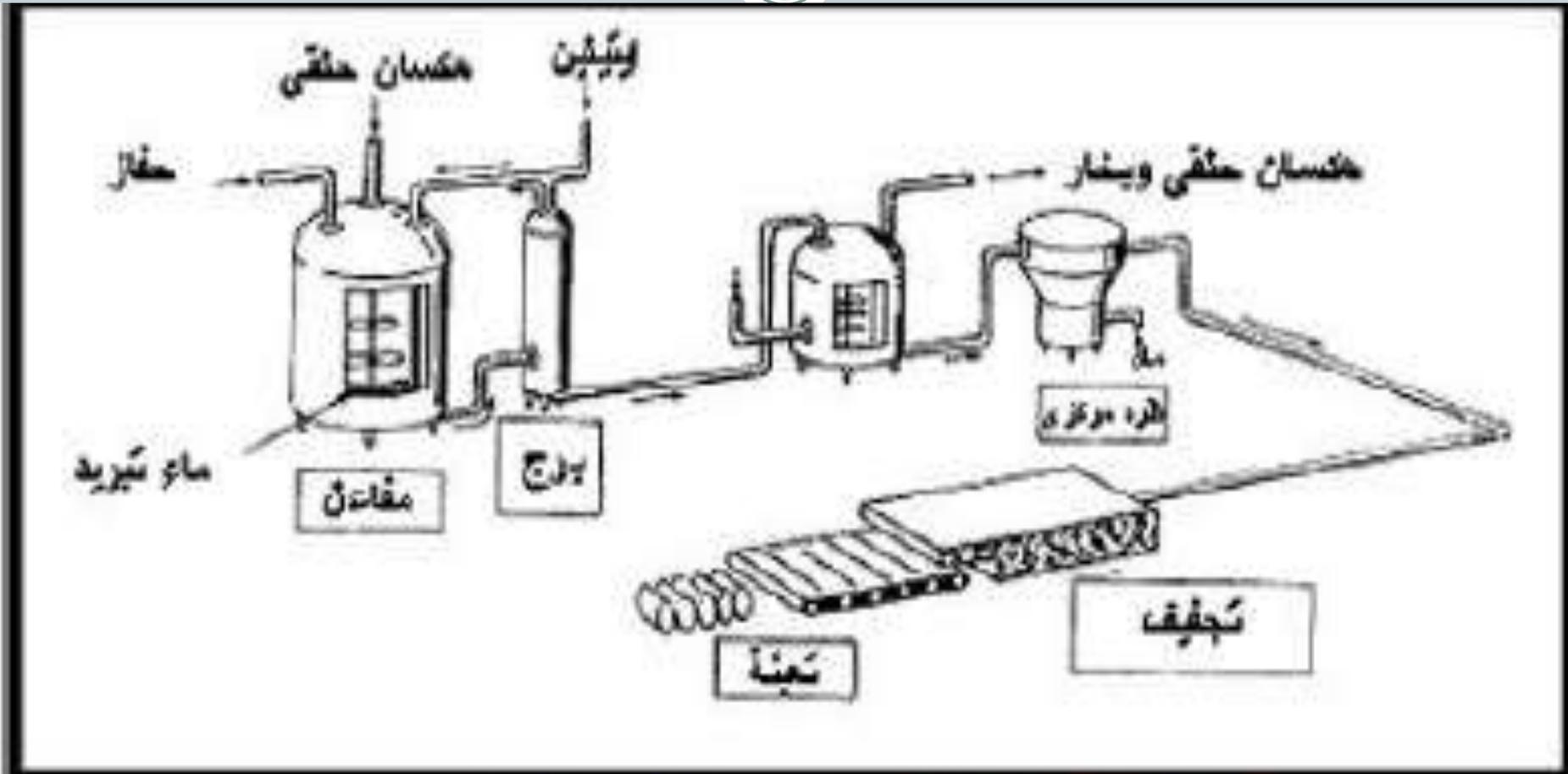
مراحل تقنية فيليبس لإنتاج البولي إثيلين عالي الكثافة في الظروف العالية:

يُضخ العامل المساعد المحضّر سابقاً والموجود بشكل عالي في المذيب الهيدروكربوني وغاز الإيثيلين النقي وهكسان الحلقي المستخدم كـ مونومير، يضغط غاز الهيدروجين الذي يعمل كـ منظم للوزن الجزيئي إلى مفاعل

البلمرة والذي يسمى (Loop reactor). تُجري البلمرة عند درجة حرارة تتراوح بين (100-108 °C) وتحت ضغط (42 atm).

ينتج البولي إثيلين على هيئة علق (Shurry)، يمرر إلى خزان خاص يدعى (Flash chamber) لغرض فصل الإيثيلين الغير متفاعل والمذيب من دقائق البوليمر لإعادة استخدامها. يفصل البوليمر بالترسيح ويجفف وتضاف له بعض المثبتات (Stabilizers) والمضافات (Additives) ويحول إلى أجهزة البثق إلى حبيبات بلاستيكية جاهزة للتخزين أو التصنيع.

Coordination or Stereoregular polymerization



مصنع إنتاج البولي ايثيلين عالي (مرتفع) الكثافة.

Coordination or Stereoregular polymerization

تأثير ظروف البلمرة على الوزن الجزيئي للبولي إيثيلين المحضر وفة، تقنية فيلبس:

- (1) يزداد الوزن الجزيئي للبولي إيثيلين المحضر بزيادة الضغط المسلط أثناء البلمرة.
- (2) يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر بانخفاض درجة الحرارة البلمرة.
- (3) يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر عند تقليل تركيز الكروم على السيلكا.
- (4) يتخفض الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر بوجود غاز الهيدروجين.
- (5) يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر بانخفاض درجة حرارة التنشيط لنفس العامل المساعد.

:Notes

- (1) يتم إجراء بلمرة الإيثيلين في تقنية فيلبس أتباع تقنية البلمرة في العوايق حيث يعود السبب لانها تعطي منتج عالي من البوليمر بحدود 90%.
- (2) يتم استخدام سوائل هيدروكاربونية كوسط خلال البلمرة ويجب ان تمتاز هذه السوائل بأنها لا تذيب البوليمر الناتج مثل الهكسان والبنزين.
- (3) المونومير المستخدم (غاز الإيثيلين) يجب أن يكون عالي النقاوة وكذلك السوائل الهيدروكاربونية المستخدمة والغازات الأخرى أيضا يجب ان تكون عالية النقاوة حيث ثبت أن وجود تراكيز قليلة (اي تصل الى اجزاء بالمليون) من O_2 أو CO أو Cl_2 أو CO_2 يؤدي الى تسمم العامل المساعد وقفل البلمرة.

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE EIGHT

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



FOURTH GRADE

**POLYMERIZATION OF CYCLIC
MONOMERS**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Introduction

- ❖ تحضير الكثير من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية, اكثر المونوميرات الحلقية التي تتبلر بانفتاح الحلقات هي المونوميرات الحلقية القلقة قليلة الاستقرار تكون اسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة.
- ❖ يمكن القول أن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقة, يلي ذلك الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من (8-11) ذرة. أما المونوميرات الخماسية والسداسية وحتى السباعية منها حد ما تعتبر مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها.
- ❖ يعود السبب في ذلك الى الشد والتوتر الموجود داخل الحلقة والذي يجعلها غير مستقرة حيث تدخل بانفتاح الحلقات بسهولة وبذلك تتخلص من الشد وتصبح مستقرة.
- ❖ أن العامل الرئيسي الذي يؤثر على سرعة بلمرة المونومير آت الحلقية هو حجم الحلقة ومقدار ثباتها كلما كان الشد داخل الحلقة كبير كانت الحلقة اقل استقرارا وتدخل البلمرة بسرعة

Introduction



جدول يوضح بعض المونوميرات الحلقية وبولييمراتها.

تركيب البوليمر	التركيب الكيميائي للمونومر	المونومر الحلقي
$\left[\text{O} - (\text{CH}_2)_x - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$		اللاكتون
$\left[\underset{\text{H}}{\text{N}} - (\text{CH}_2)_x - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$		اللاكتام
$\left[\text{---} (\text{CH}_2)_x - \text{O} \right]_n$		الإيثر الحلقي
$\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_x - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} \right]_n$		الأحماض اللامائية الحلقية

ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات

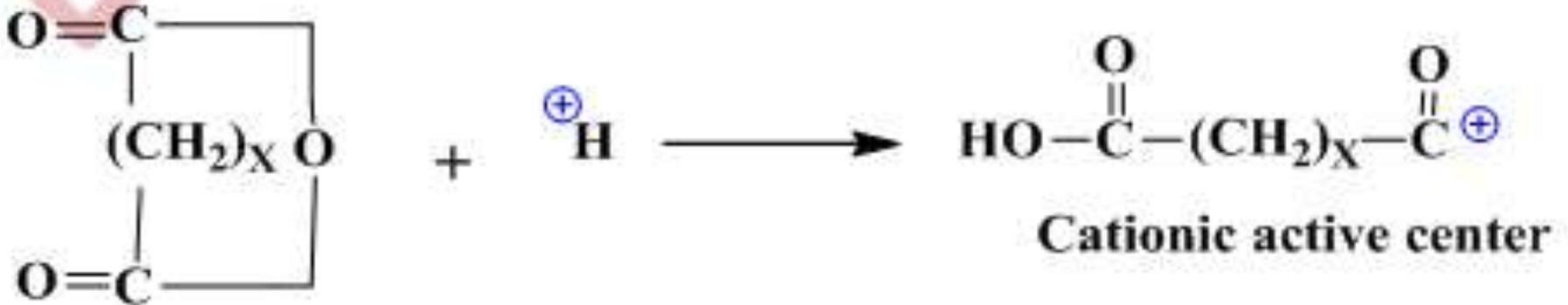
Mechanism of ring opening polymerization



يمكن بلمرة المونوميرات الحلقية وفق ميكانيكية البلمرة الايونية وذلك باستخدام بادئات البلمرة الكاتايونية والانايونية مثل الحوامض البروتونية و حوامض لويس و OH^- و KNH_2 وغيرها كما موضح ادناه:



Anionic active center



Cationic active center

Notes



✓ هناك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية والبلمرة ذات النمو المتسلسل (Chain growth) والبلمرة ذات النمو الخطوي (Step growth), فتشبه الاولى من حيث اضافة المونوميرات تجري على المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء والبلمرة تتضمن ثلاث مراحل بدء وتكاثر وانتهاء.

✓ أما التشابه مع ميكانيكية البلمرة التكثيفية حيث أن الوزن الجزيئي للبوليمرات يزداد تدريجيا ويبطء خلال عملية البلمرة.

بلمرة بعض المونوميرات الحلقية المهمة صناعيا

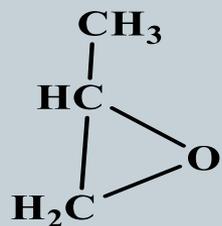


اولا: بلمرة الايثرات الحلقية Polymerization of cyclic ethers

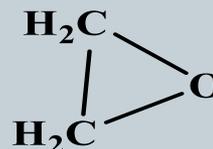
- أن الاصرة الايثرية تعتبر من الاواصر القوية حيث تقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرباعية الحلقة, أما اللايثرات الخماسية الحلقة فهي اصعب والايثرات سداسية الحلقية فلا تتبلمر اطلاقا.
- مثل:أوكسيد الاثيلين وأوكسيد البروبلين حيث تنجز البلمرة انايونيا باستخدام الكوكسيدات كبادئات كما يأتي:

بلمرة الايثرات الحلقية

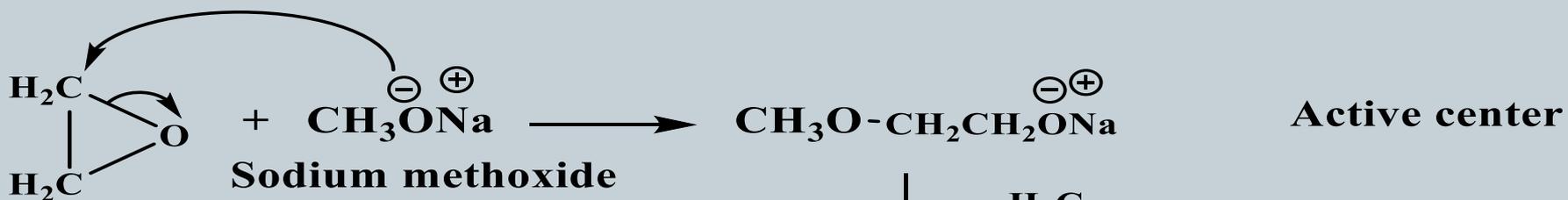
Polymerization of cyclic ethers



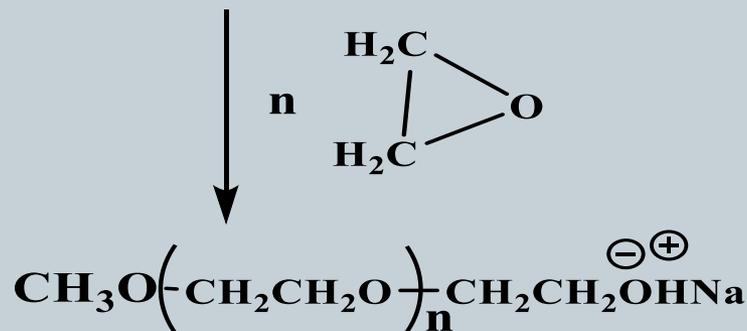
Propylene oxide



Ethylene oxide



Ethylene oxide



Propagation step

بلمرة الايثرات الحلقية

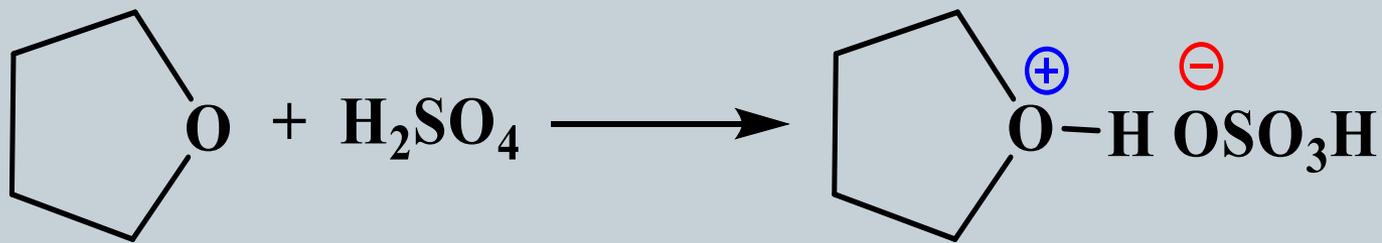
Polymerization of cyclic ethers

أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة لان البلمرة الانايونية حية **Living anionic polymerization**.

يمكن بلمرة الايبوكسيدات كاتايونيا بأستخدام الحوامض البوتونية او حوامض لويس كبدئات وتجري البلمرة من خلال تكوين ايون الاوكسونيوم الذي يكون بمثابة المركز الفعال, يمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين ايون الاوكسونيوم في بلمرة الفيوران المهدرج

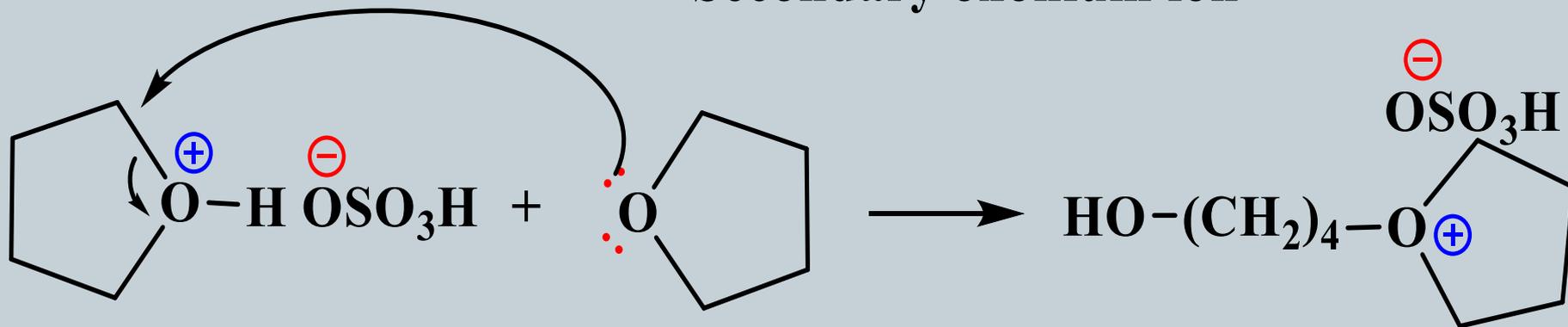
تفاعل الحامض البروتوني مع الايثر الحلقي (Tetra hydro furan THF) يتكون أيون الاوكسونيوم الثانوي **Secondary oxonium ion** ثم يرتبط أيون الاوكسونيوم الثانوي مع جزيئة اخرى من الايثر الحلقي ليكون أيون الاوكسونيوم الثالثي **Tertiary oxonium ion** والآخر يمثل مركز فعال قادر على اضافة مونوميرات الايثر الحلقي الى السلسلة البوليمرية النامية.

Polymerization of cyclic ethers بلمرة الايثرات الحلقية ethers



THF

Secondary oxonium ion



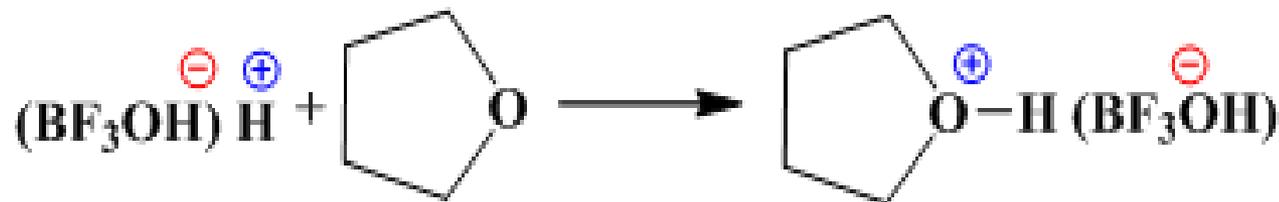
Secondary oxonium ion

Tertiary oxonium ion

بلمرة الايثرات الحلقية

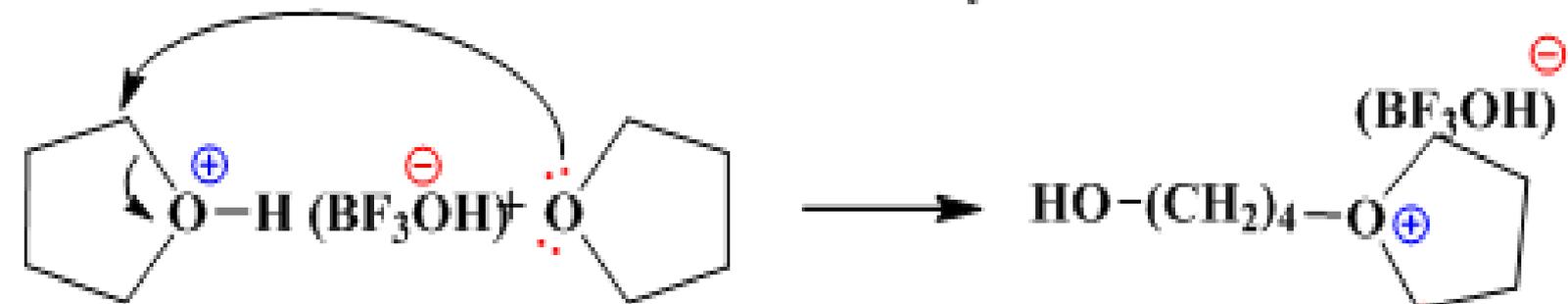
Polymerization of cyclic ethers

يمكن بلمرة الايثرات الحلقية كاتايونياً باستخدام حوامض لويس كما يأتي:



THF

Secondary oxonium ion



Secondary oxonium ion

THF

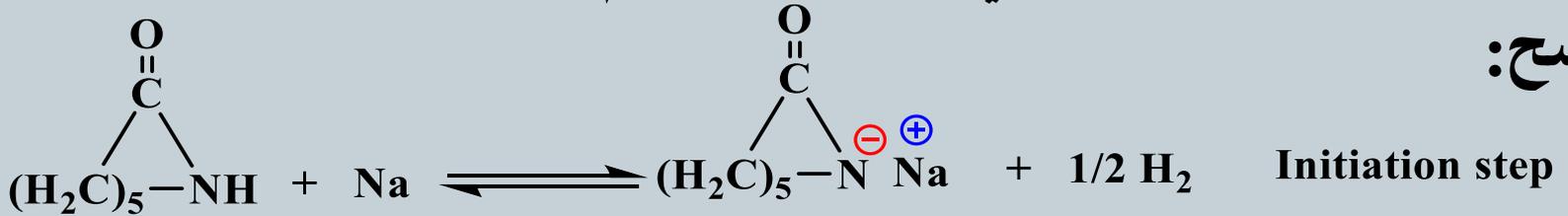
Tertiary oxonium ion

بلمرة بعض المونوميرات الحلقية المهمة صناعيا

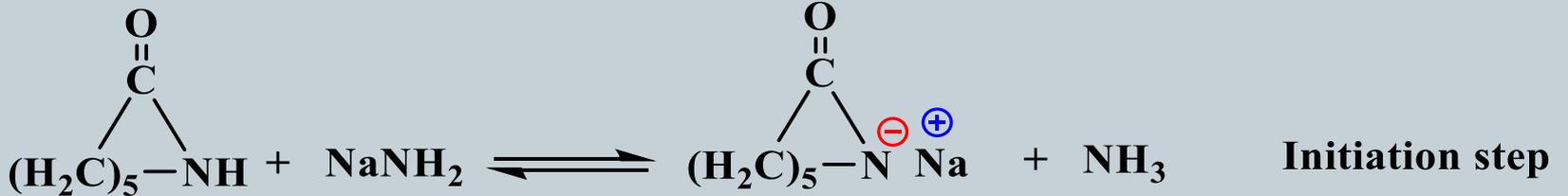
ثانيا: بلمرة الأميدات الحلقية (اللاكتام Lactam)

يمكن بلمرة الاميدات الحلقية بـأنفتاح الحلقة والتي يمكن ان تنجز وفق البلمرة الانايونية أو الكاتايونية. أهم البادئات المستخدمة في البلمرة الكاتايونية هي الحوامض البروتونية وحوامض لويس أما بالنسبة الى البلمرة الانايونية فمن اهم البادئات المستخدمة هي فلز الصوديوم أو أميد الفلزات القلوية كما

موضح:



Active center



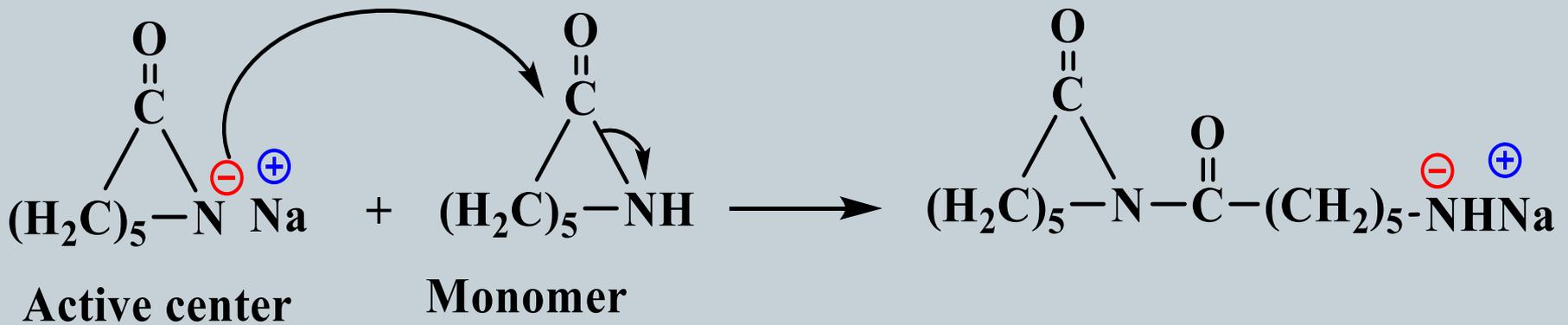
Active center

Caprolactam

بلمرة الأميدات الحلقية (اللاكتام Lactam)

من خلال المعادلتين اعلاه أن استخدام أميد الفلز كبادئ أفضل من استخدام الفلز لان الناتج العرضي هو NH_3 والذي يمكن ازالته بسهولة مما يوجه التفاعل باتجاه تكوين المركز الفعال وهو المطلوب.

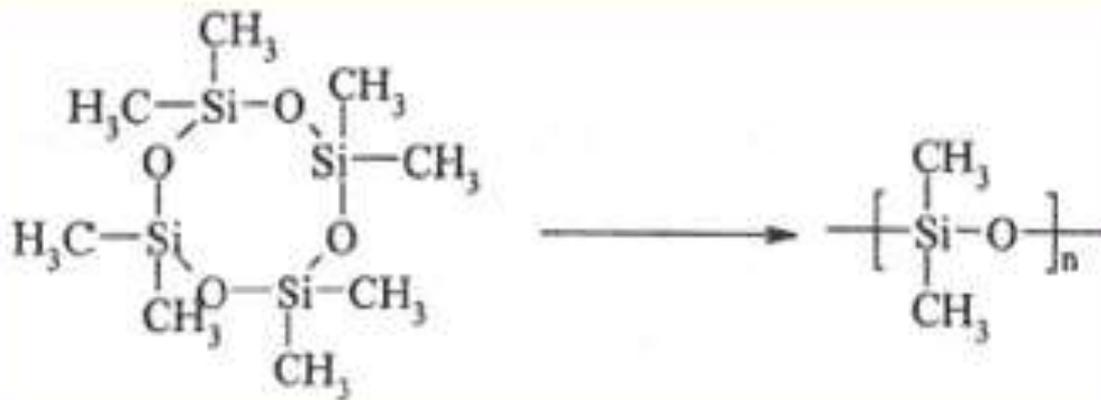
بعدها يتفاعل المركز الفعال مع جزيئات اخرى من المونومير ليكون سلسلة بوليمرية نامية ويستمر التكاثر بنفس الطريقة لانتاج البوليمر كما في ادناه:



بلمرة بعض المونوميرات الحلقية المهمة صناعيا

ثالثا: بلمرة الساييلوكسانات الحلقية Cyclic siloxanes

تسمى البولي (ساييلوكسانات) الخيطية تجاريا بالسليوكونات Silicones وتُحضر من الساييلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الانايونية أو الكاتيونية ولعل اهم من هذه المونوميرات الحلقية التجارية هو أوكتا مثيل سايلو تتراساييلوكسان (Octamethylcyclotetrasiloxane).



REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

**THANKS FOR YOUR
ATTENTION**

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE NINE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



FOURTH GRADE POLYMER PROPERTIES, CHARACTERIZATION AND ANALYSIS

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

Polymer properties, Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة مثل قوة الشد (Tensile strength) وقوة التصادم (Impact strength) وغيرها من الخواص الميكانيكية والفيزيائية المهمة. أن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التي لها علاقة بهذه الاستخدامات. ومن الخواص المهمة للبوليمرات وتشمل ما يلي:

التبلور في البوليمرات (Crystalline): يقصد بالتبلور هو ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية وتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة (Crystalline regions) أما باقي أجزاء السلسلة فيبقى موزع بشكل اعتباطي. أن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد ان البوليمر تمتلك درجة عالية من البلورة. من أهم العوامل التي تؤثر على مقدار التبلور في البوليمر تشمل ما يلي:

عوامل تتعلق بالتركيب الكيميائي للبوليمر **Factors of polymer chemical structure**

القوة بين السلاسل البوليمرية **Inter chain forces**

حرية الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية **Local mobility of polymer**

بشكل عام لا بد من اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها البعض الى مدى مناسب بحيث يسمح بحدوث قوى التجاذب و التآثر بين السلاسل البوليمرية وهذا بدوره يؤدي الى تكوين المواقع البلورية لذا فكل عامل يُسهل اقتراب السلاسل من بعضها سيزيد من قابلية التبلور في البوليمر والعكس صحيح.

خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

Polymer properties, Characterization and Analysis

أما إذا كانت : السلاسل كثيرة التفرع, وجود مجاميع كبيرة تشكل إعاقة فراغية, ترتب السلاسل آتاكتيكي **Atactic**. أدى الى صعوبة اقتراب السلاسل من بعضها وبالتالي قلة قابلية التبلور أو عدم وجود تبلور.

أضافة الى ذلك فإن القوى بين السلاسل البوليمرية **Inter chain forces** كلما زادت أدى ذلك الى زيادة قابلية التبلور وهذه القوى تتضمن قوى التجاذب القطبي بين السلاسل, الاواصر الهيدروجينية أضافة الى قوى فاندرفالز.

كذلك زيادة الحركة الموضعية للسلاسل **Local mobility** يؤدي الى زيادة قابليتها على التبلور.

درجة الانصهار البلورية (T_m) Crystalline melting point:

درجة الانصهار البلورية T_m : وهي الدرجة الحرارية التي تختفي عندها التراكيب البلورية. وهناك عدة عوامل تؤثر على درجة الانصهار البلورية منها:

البلمرة المشتركة: تؤدي الى خفض قيمة T_m .

الملدنات والمذيبات: وجودها يؤدي الى خفض T_m .

خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

Polymer properties, Characterization and Analysis

مرونة السلاسل البوليمرية: كلما زادت مرونة السلاسل البوليمرية أدى ذلك الى خفض قيمة T_m . فعند وجود المجاميع الايثرية أو أسترية في السلاسل سيؤدي الى زيادة مرونة السلاسل وبالتالي خفض T_m بينما وجود حلقات بنزين في السلاسل يمنح الصلادة ويقلل المرونة وبذلك تزداد T_m . أما وجود مجاميع الأמיד فيؤدي الى تكوين الاواصر الهيدروجينية مما يؤدي الى زيادة قيمة T_m .

القوى بين السلاسل البوليمرية : كلما زادت القوى بين السلاسل البوليمرية زادت قيمة T_M وعلية فإن قيمة T_M تزداد بوجود المجاميع القطبية المعوضة تزيد من القوى التجاذب بين السلاسل كما أن وجود الاواصر الهيدروجينية يزيد قيمة T_M . إضافة الى أن خطية السلاسل ووجود التناظر يرفع من قيمة T_M بينما وجود التفرعات , عدم التناظر , ووجود الإعاقة الفراغية كلها تخفض قيمة T_M .

خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

Polymer properties, Characterization and Analysis

نظريات التبلور في البوليمرات

من اهم النظريات التي فسرت ظاهرة التبلور في البوليمرات هي ما يلي:

نظرية الاجزاء الوهاجة Fringed-micelle theory.

نظرية السلاسل المطوية Folded-chain theory

الحالة الزجاجية ودرجة انتقال الزجاجي T_g

Glassy state and glass transition temperature

عند تبريد منصهر البوليمر قد تحصل ظاهرة فوق التبريد فيتحول صهير البوليمر من سائل لزج الى مادة صلبة زجاجية دون ان يتبلور, فالدرجة الحرارية التي يحدث عندها ذلك هي درجة التحول للزجاج (T_g). glass transition temperature.

Glassy state and glass transition temperature

من أهم النظريات التي فسرت الحالة الزجاجية في البوليمرات هي نظرية الحجم الحر (Free Volume Theory) حيث تنص هذه النظرية بان البوليمرات الزجاجية تحتوي على حجوم حرة غير مشغولة بالبوليمر (فارغة) ووجود هذه الحجوم يجعل البوليمر الزجاجي أقل كثافة من نظيره المتبلور.

العوامل المؤثرة على قيمة T_g :

تزداد قيمة T_g بوجود المجاميع التي تسبب الإعاقة الفراغية.

تزداد قيمة T_g بزيادة درجة التشابك.

تنخفض قيمة T_g كلما زادت مرونة السلاسل البوليمرية.

تنخفض قيمة T_g بزيادة التناظر.

تنخفض قيمة T_g بوجود الملدنات.

تنخفض قيمة T_g بوجود البلمرة المشتركة.

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

Mechanical properties of polymers

من أهم الخصائص الميكانيكية للبوليمرات :

■ الاجهاد والتوتر Stress-Strain

الاجهاد هو القوة المسلطة على وحدة المساحة من نموذج بوليمر

$$\delta = F / A \quad (\text{حيث } F = \text{القوة}, A = \text{المساحة}).$$

التوتر هو مقدار التغير الحاصل في طول النموذج نتيجة التعرض للاجهاد.

$$\varepsilon = L - L_0 / L_0 \quad (\text{حيث } L_0 \text{ يمثل الطول الاصلي}, L = \text{يمثل الطول بعد الاجهاد}).$$

هناك منحنيات تعبر عن العلاقة بين الاجهاد والتوتر للبوليمرات تُعرف بمنحنيات الاجهاد والتوتر (Stress-Strain Curves).

من خلال طبيعة هذه المنحنيات يمكن الحصول على معلومات عن خصائص البوليمر منها:

أقصى جهد يمكن أن يتحملة البوليمر , قوة ومتانة البوليمر, مرونة البوليمر.

عند دراسة منحنى الاجهاد والتوتر سنلاحظ أن الجزء الاول منه خط مستقيم وهو يعبر عن السلوك المرن للنموذج وان الميل Slope لهذا الجزء يمثل معامل المرونة (Elastic Modulus) ومعامل المرونة يساوي النسبة بين التغير في الاجهاد والتغير في التوتر .

$$\text{Elastic modulus} = \Delta \text{ stress} / \Delta \text{ strain}$$

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

Mechanical properties of polymers

تُصنّف البوليمرات الى اصناف رئيسية حسب منحنيات الإجهاد والتوتر وهي:

✚ بوليمرات هشة Brittle

✚ بوليمرات قابلة للسحب Ductile

✚ بوليمرات مرنة Elastic

B. الخصائص الأتزلافية Creep properties

يُقصد بالخصائص الأتزلافية هي مقدار التغير الحاصل على البوليمر بمرور الزمن نتيجة تسليط إجهاد ثابت. مثال على ذلك قياس التغير الحاصل في طول نموذج بوليمر مع مرور الزمن عند تعرضه الى إجهاد ثابت.

C. قوة التصادم Impact strength

تعرف قوة التصادم بأنها الطاقة اللازمة لكسر نموذج بوليمر عند تعرضه لإجهاد بسرعة عالية. وقوة التصادم للبوليمرات القابلة للسحب أعلى من قوة التصادم للبوليمرات الهشة.

تحليل البوليمرات Polymer analysis



من التحاليل المهمة التي تجري على البوليمرات هي:

• التحليل الحراري للبوليمرات Thermal Analysis of polymers

هناك عدة أنواع من التحاليل الحرارية يمكن تطبيقها على البوليمرات مثل TG, DTG, DTA, DSC وغيرها. حيث في البعض منها يتم تعريض نموذج البوليمر الى برنامج حراري ويتم قياس التغير في وزن النموذج مع تغير الحرارة أو مع مرور الزمن عند درجة حرارة ثابتة. يُستفاد منها في :

التعرف على الثبات الحراري للبوليمر.

تعيين الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها البوليمر .

تعيين بعض الثوابت الفيزيائية للبوليمر مثل T_m و T_g .

حساب سرعة تحلل البوليمر.

• التحليل الطيفي للبوليمرات Spectral Analysis of polymers

يُستعان بالتحاليل الطيفية لغرض تشخيص التركيب الكيميائي للبوليمرات ومن أهم هذه الطرق أو التحاليل مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR والتي من خلال حزم الامتصاص يتم تشخيص المجاميع الفعالة الموجودة في تركيب البوليمرات .

كذلك مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV إضافة الى مطيافية الرنين النووي المغناطيسي بنوعيه البروتوني H-NMR والكاربوني C^{13} -NMR والتي من خلالها يتم معرفة أو تشخيص المجاميع الرئيسية المكونة لتركيب البوليمر من خلال أعداد البروتونات أو ذرات الكربون في النموذج (طيف النموذج).

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE TEN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



**FOURTH GRADE
MOLECULAR WEIGHT OF
POLYMERS**

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Molecular weight of polymers



الوزن الجزيئي للبوليمرات - Molecular weight of polymers

الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافا كبيرا عن مفهوم الوزن الجزيئي المركبات العضوية او لاعضوية، وذلك لان السلاسل البوليمرية تتباين في اطوالها اي انها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الاوزان للجزيئية $weights\ molecular$ Average وليس وزن جزيئي مطلق.

يمكن تعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات بالطرق الكيميائية والفيزيائية وهي

Viscosity Measurements	طرق قياس اللزوجة	1
End Group Analysis	تحليل المجموع النهائية للسلاسل	2
Colligative Physical Properties	كالتخفيض الفيزيائية الخصائص تعيين درجة الانجماد وارتفاع درجة الغليان	3
Osmotic Pressure	قياس الضغط الازموزي	4
Light Scattering	طرق التشتت الضوئي	5
Ultracentrifugation	الطرد المركزي فائق السرعة	6

Molecular weight of polymers

هناك طرق ثلاثة لحساب الوزن الجزيئي للبوليمر لتحديد درجة البلمرة والخصائص العامة. ويطلق عليها المعدلات العددية والوزنية واللزوجة للوزن الجزيئي.

(1) المعدل العددي أو الحسابي Number Average molecular weight : يرمز له \bar{M}_n يعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل البوليمرية دون الاهتمام بأوزانها.

(2) المعدل الوزني للوزن الجزيئي Weight Average molecular weight : يرمز له بـ \bar{M}_w يعتمد على أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها.

(3) المعدل الوزني للوزن الجزيئي Weight Average molecular weight : يرمز له بـ \bar{M}_v يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر وهو الأكثر دلالة على الوزن الجزيئي الحقيقي .

نسبة انتشار (أو توزيع) الوزن الجزيئي (MWD) Molecular weight distribution ratio : يقصد بنسبة انتشار الوزن الجزيئي معرفة نسبة السلاسل ذات الأوزان الجزيئية المختلفة الموجودة في البوليمر وعادة يعبر عنها بالنسبة التالية : $(w / \bar{M}_n \bar{M})$.

Molecular weight of polymers

Determination of number average (المعدل الحسابي) الجزيئي للوزن العدي للمول الجزيئي molecular weight

تَعتمد الطرق المستخدمة في قياس المعدل العدي للوزن الجزيئي على بعض الخواص الكمية Colligative properties تلك الصفات التي تعتمد على عدد حزيئات البوليمر. من أهم هذه الطرق والأجهزة المستخدمة ما يلي:

A. التحيين الكمي للمجاميع النهائية في السلاسل البوليمرية End group analysis
يمكن تعيين المعدل العدي للوزن الجزيئي للبوليمرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة أن معظم الطرق التحليل المتوفرة حاليا تقتصر على تعيين الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبيا أي أقل من (25,000) وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية في البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليل نسبيا الأمر الذي يصعب تحليله كميًا بدقة.
يمكن تطبيق هذه الطريقة بنجاح مع البولي استرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة التسحيح (Titration) حيث يمكن عن طريق التسحيح حساب عدد ملي مكافئات الكاربوكسيل وعدد ملي مكافئات الهيدروكسيل في وزن معلوم من البوليمر. وبذلك يمكن تطبيق العلاقة التالية للحصول على قيمة \bar{M}_n .

Molecular weight of polymers



$$\text{number of moles of Polymers/gram} = \frac{\text{number of mequivalents of carboxyl} + \text{number of mequivalents of hydroxyl}}{\text{Weight of Polymer in grams} \times 2 \times 1000}$$

وبالتالي فإن المعدل العددي للوزن الجزيئي (\bar{M}_n) يساوي :

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\text{Number of moles of Polymers / gram}}$$

عدد مولات البوليمر / غم = (عدد ملي مكافئات الكربوكسيل + عدد ملي مكافئات الهيدروكسيل) / 2×1000
 \times وزن البوليمر (بالغرام)

Molecular weight of polymers



B. الطرق المعتمدة على ارتفاع درجة الغليان Ebuliometry وانخفاض درجة انجماد المحاليل

Cryoscopy

تستخدم هذه الطريقة في تعيين الاوزان الجزيئية للمركبات البسيطة باستخدام العلاقات الترموديناميكية في حالة الاعتماد على الانخفاض في درجة الانجماد التالية:

$$\left(\frac{\Delta T_f}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f \overline{Mn}}$$

اما في حالة الاعتماد على ارتفاع درجة الغليان تستخدم العلاقة ادناه:

$$\left(\frac{\Delta T_b}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v \overline{Mn}}$$

حيث أن:

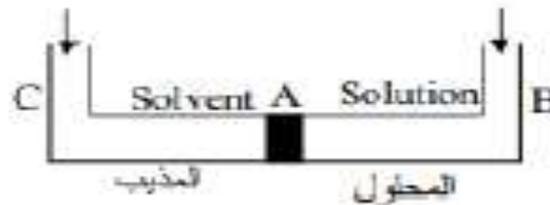
C = تمثل التركيز، ΔT_f = مقدار انخفاض درجة الانجماد، T = درجة الحرارة المطلقة، ρ = كثافة المذيب،
 R = ثابت الغازات، ΔT_b = مقدار ارتفاع درجة الغليان، ΔH_f و ΔH_v = الحرارة الكامنة للتبخر والانصهار
على التوالي لكل غرام من المذيب، \overline{Mn} = المعدل العددي أو الحسابي للوزن الجزيئي.

Molecular weight of polymers



C. الطريقة المعتمدة على قياس الضغط الأزموزي Osmotic pressure :

تعرف ظاهرة التنافذ Osmosis بأنها انتقال المذيب الى المحلول البوليمر خلال غشاء نصف ناضح وهناك أنبوب شعري متصل بالمحلول وانبوب شعري آخر متصل بالمذيب. الغشاء نصف الناضح يتكون عادةً من رقائق بوليمرية مثل المطاط وهو يسمح بمرور جزيئات المذيب ولا يسمح بمرور جزيئات المذاب بالتنافذ خلال الغشاء ويستمر مرور جزيئات المذيب الى جهة المحلول الى أن يتساوى الضغط على جانبي الغشاء معنى ذلك بلوغ حالة التوازن والتي يُلاحظ عندها ارتفاع السائل في الأنبوب الشعري المتصل بالمحلول. يُقاس الضغط الأزموزي من خلال الفرق بين الأرتفاعين للسائل عند الموقع (B) و (C) كما في الشكل وبعدها تُطبق معادلة فان ت هوف (Vant Hoff) لحساب قيمة \overline{Mn} كما موضح ادناه:



Vant Hoff equation $\left(\frac{\pi}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{\overline{Mn}}$

Molecular weight of polymers



حيث أن: π = الضغط الأزموزي ، C = التركيز (غم/مل) ، R = ثابت الغاز ، T = درجة الحرارة المطلقة ،
 \bar{M}_n = المعدل العددي أو الحسابي للوزن الجزيئي.

تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w :

تعتمد طرق القياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي على اوزان أو كتل السلاسل البوليمرية. وليس على عدد الجزيئات فالجزيئات الكبيرة لها تأثير الجوهري على الوزن الجزيئي أما الجزيئات الصغيرة فيكون تأثيرها قليل جدا على هذا النوع من الوزن الجزيئي.

يتم تعيين \bar{M}_w باستعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء أو قوة الطرد المركزية. من أهم الطرق المتبعة في تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي ما يلي:

A. قياس المعدل الوزني بواسطة تشتت الضوء Determination of \bar{M}_w by light scattering

B. قياس المعدل الوزني بواسطة قوة الطرد المركزية Determination of \bar{M}_w by

ultracentrifugation

Molecular weight of polymers



تعيين المعدل اللزوي للوزن الجزيئي \bar{M}_v Determination of viscosity average molecular weight

يُقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الأنسياب Flow resistance لجزيئات السائل من قبل بعضها لبعض. إن هذه الطريقة تُعتبر نسبية Relative لأنها تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية معينة من المحلول للأنسياب خلال الأنبوب الشعري (t) نسبة إلى الزمن المستغرق لأنسياب نفس الكمية من المذيب (t₀) في نفس الدرجة الحرارة. هناك عدة تعابير تُستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول وتُسمى ما يلي:

A. اللزوجة النسبية Relative viscosity: ويرمز لها η_{rel} ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Relative viscosity} = \frac{t}{t_0}$$

Molecular weight of polymers

A. اللزوجة النسبية Relative viscosity: ويرمز لها η_{rel} ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Relative viscosity} = \frac{t}{t_0}$$

B. اللزوجة النوعية: ويرمز لها η_{sp} ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Specific viscosity} = \frac{t}{t_0} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

C. اللزوجة المختزلة: ويرمز لها η_{red} ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Reduced viscosity} = \frac{\eta_{spec}}{c} = \frac{t - t_0}{c t_0}$$

D. اللزوجة اللوغارتمية Inherent viscosity: ويرمز لها η_{inh} ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Inherent viscosity} = \ln \frac{\eta_{rel}}{c}$$

E. اللزوجة الجوهرية Intrinsic viscosity: ويرمز لها $[\eta]$ ويعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$\text{Intrinsic viscosity} = \left(\frac{t - t_0}{c t_0} \right)_{c \rightarrow 0}$$

Molecular weight of polymers



في جميع هذه العلاقات $t_0 =$ الزمن المستغرق لانتساب حجم معين من المذيب $t =$ الزمن المستغرق لانتساب نفس الحجم من المحلول ذو التركيز (C) في نفس الأنبوب الشعري تحت نفس الدرجة الحرارية. توجد أنواعا مختلفة من أجهزة قياس اللزوجة Viscometer وأهم أنواعه:

A. أوستوالد فينسك Ostwald-Fenske .

B. ابيلوهد Ubbelohde .

يمكن حساب قيمة \bar{M}_v من خلال معادلة (Mark-Huink) والموضحة أدناه:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

حيث يتم حساب قيمة $[\eta]$ اللزوجة الجوهرية بطرق بيانية أما (K,a) فهما عبارة عن ثوابت تعتمد قيمتهما على طبيعة البوليمر ودرجة الحرارة المذيب.

Molecular weight of polymers



وبالتعويض عن قيمة $[\eta]$ وقيم a و K في المعادلة يتم حساب قيمة \bar{M}_v المطلوبة.
قد تكتب معادلة (Mark-Huink) بصيغة لوغاريتمية كما موضح:

$$\log[\eta] = \log K + a \log \bar{M}_v$$

طرق تجزئة البوليمرات Fractionation techniques of polymers

يتم اتباع عدة طرق لتجزئة البوليمرات لغرض تسهيل تعيين توزيع أو انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر يعني معرفة نسبة السلاسل البوليمرية ذات الأوزان الجزيئية المختلفة الموجودة في البوليمر. من أهم هذه الطرق

A. الترسيب التجزيئي Fractional precipitation

B. تجزئة البوليمرات بواسطة الاستخلاص (النوبان التجزيئي) Fractional Extraction

C. تجزئة البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوغرافي Gel permeation chromatography

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2

LECTURE ELEVEN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY



FOURTH GRADE POLYMER ADDITIVES

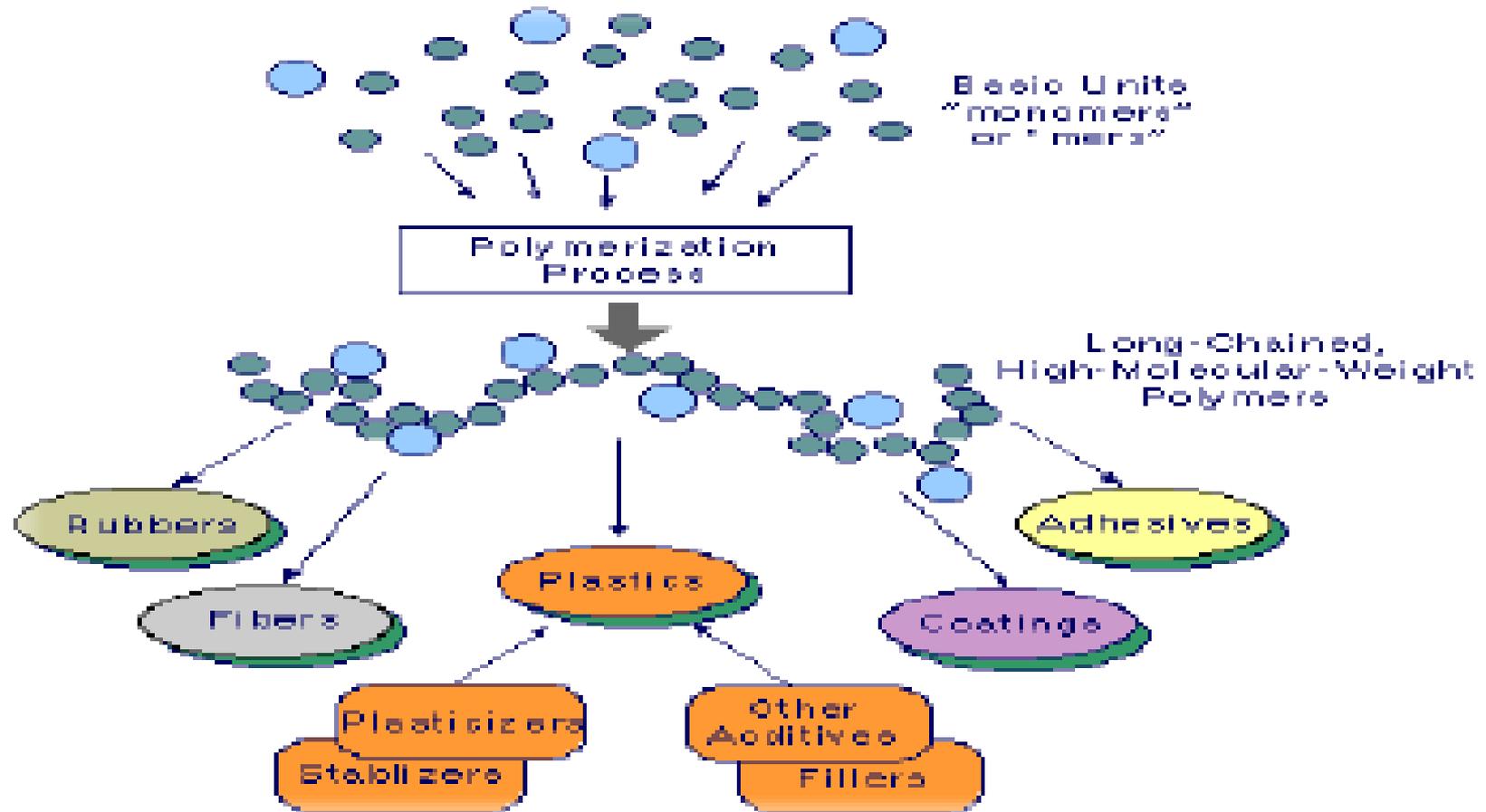
BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR

DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Polymer Additives



Polymer Family, the formation of plastics, and the polymerization process. (المطالع)

Polymer Additives



Oxo degradation and oxo-biodegradation process for polymers. (ملاحظة)

Polymer Additives



Polymer Additives | المضافات الخاصة بالبوليمرات

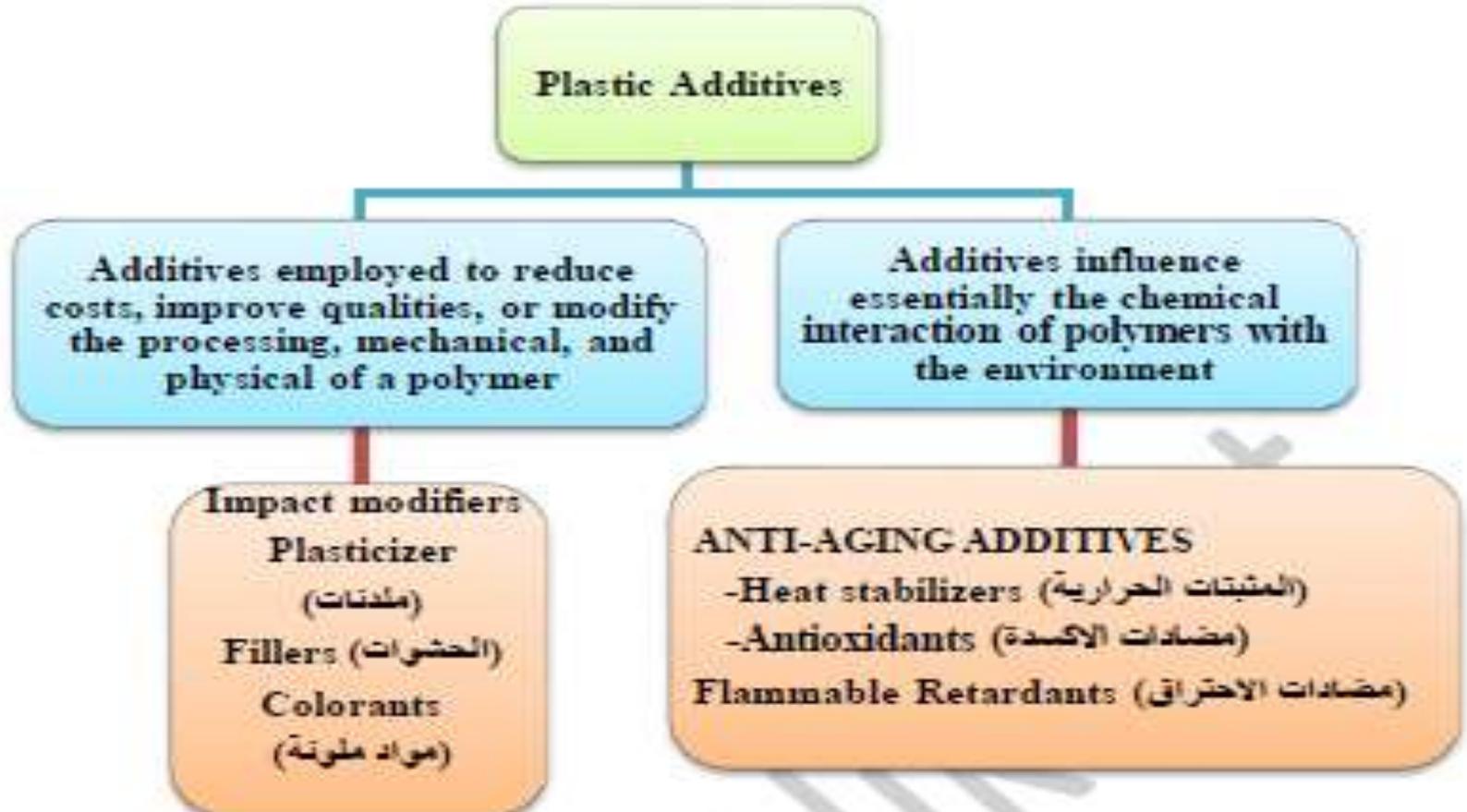
Polymers unsuitable for processing in pure unmodified form, for example; Polyolefin's-Oxidative degradation due to heat and pressure during processing, PVC-Degradation at processing temperature.

Additives any substance that is added generally in small concentration to resins (polymers) (except nonreinforcing fillers) in order to :

- ✦ Alter (change) their properties.
- ✦ Facilitate processing.
- ✦ Change the physical, chemical or electrical properties of end products.
- ✦ Reduce the cost.

Polymer Additives

Additives can be classified as follows:



Polymer Additives



1. Plasticizers

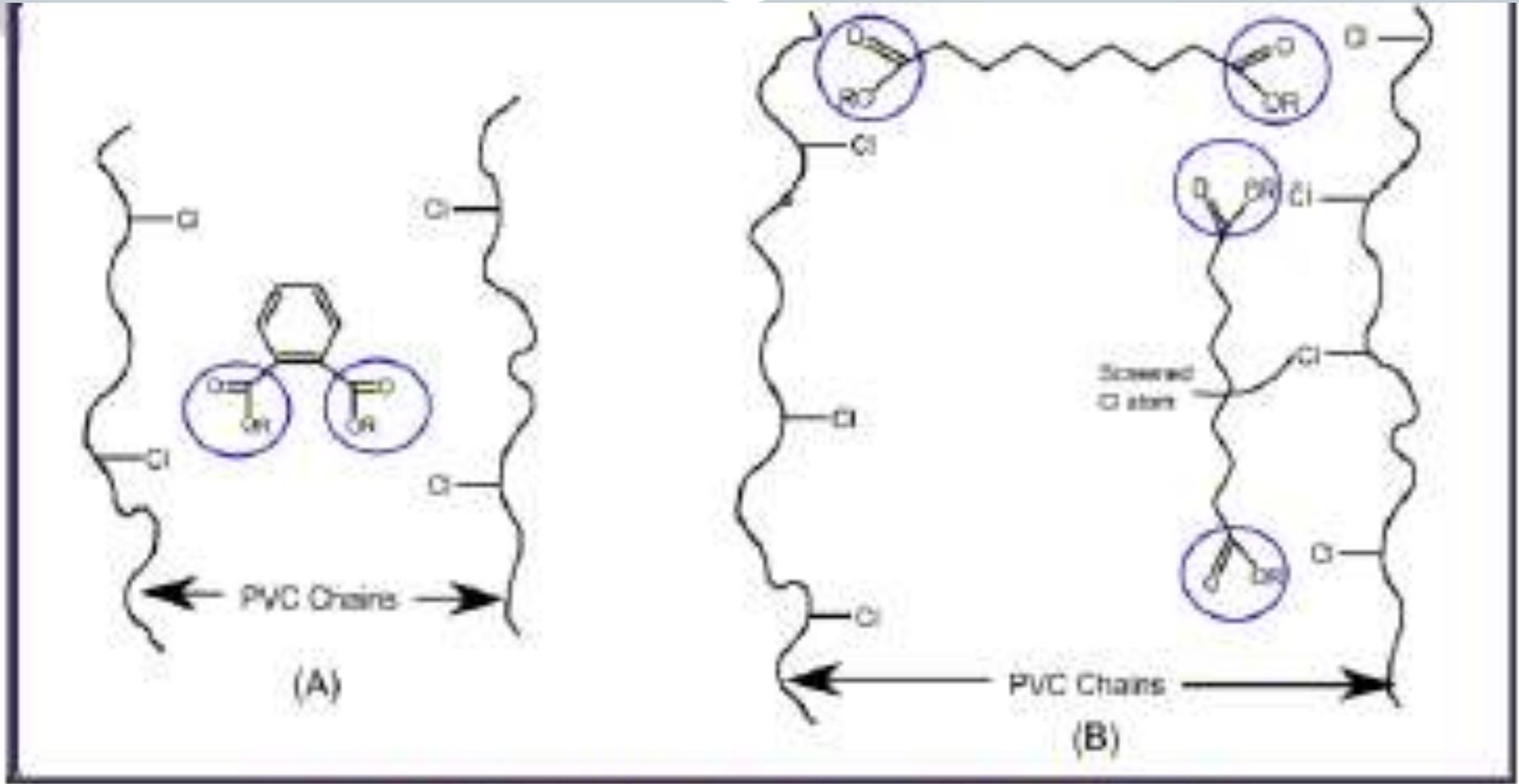
Plasticizers are additives that increase the plasticity or flexibility of a plastic material.

The mechanism of plasticization involves the formation of secondary bonds between plasticizer and polymer chains, where they act like “spacers” فواصل/رابطه increasing the distance of neighbor chains, hindering their interaction and increasing their mobility.

This results in a more flexible plastic, but causes a loss of strength and hardness. Plasticizers are most commonly used with polyvinyl chloride because without assistance it is too rigid to be processed. Plasticizers can be helpful for production, but they are potentially toxic and should not be used for food packaging applications for fear of migration into foods.

The physical action of plasticizers produces a reduction of Young's modulus, Tensile strength, density, melt viscosity, T_m and glass transition temperature of the polymer, while they enhance the final product flexibility, rubber properties.

Polymer Additives



Effect of different types of plasticizers on PVC chain.

Polymer Additives



The ideal plasticizer must satisfy the following requirements;

- ✦ **Compatibility** *الانسجامية*
- ✦ **Permanence** : requires low volatility, Flame retardant (high), extraction resistance (مقاومة الاستخلاص عالية), non migration, and heat and light stability.
- ✦ **Efficiency**: Also it should be low cost, increase softness and flexibility to polymers, alters softening point, tensile strength (decreasing), elongation at break and impact strength, easy melt.

✦ Types of Plasticizers

- a) **Phthalates**: These are highly compatible with resin and can be used alone; e.g.
 - ♣ Phthalates – Dioctyl phthalate (DOP), Diiso octyl phthalate (DIOP).
 - ♣ Phosphates – Tricresyl Phosphate (TCP).
- b) **Non phthalates**: These are less compatible with resin and are usually employed together with primary plasticizers; e.g.
 - ♣ Di Octyl Sebacate (DOS).
 - ♣ Adipic Acid Polyesters.

Polymer Additives



2. Flame or fire Retardants مضادات الحرائق

Most polymers can be easily incinerated. The flame retardant additives in a resin formulation is ideally the outright inhibition of ignition where possible, Flame retardants do not transform the polymer into a nonburning material but delay or reduce the incineration, Flame Retardants prevent combustion by:

- Insulate
- Creating endothermic cooling reaction
- Coating the product

The burning characteristics of polymers are modified by certain compounds; alumina trihydrates $\text{Al}(\text{OH})_3$; phosphorus compounds, ammonium phosphate.

Polymer Additives

3. Impact modifiers

The use of brittle polymers, such as polyvinyl chloride (PVC) and polystyrene (PS), polyamides and polyolefin's at low temperatures was limited prior to the development of rubber-toughened polymers. PVC has been toughened by the addition of small amounts of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) and other elastomeric materials.

The traditional purpose of impact modifiers is to absorb the impact energy by inducing plastic deformation before crack initiation and propagation can happen.

In general, impact modifiers are elastomeric or rubbery in nature, with a lower modulus compared to the polymer matrix and a low glass transition temperature (T_g).

Impact modifiers can be either incorporated in the polymerization reaction or incorporated as solid particulate in the processing step as particles (e.g. SBR is used for polystyrene material, Acrylic rubbers for Polyamides copolymers). The most common impact modifiers are listed below with their relative contribution to the global market.

Polymer Additives



Table 1: Global market contribution of the most common impact modifiers.

Impact modifier	Contribution to global market
ABS – acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymers	45%
MBS – methacrylate-butadiene-styrene terpolymers	
Acrylics(Acrylonitrile-styreneacrylate)	30%
Elastomers (Ethylene-propylene Copolymer)	10%
CPE – Chlorinated polyethylene	10%
Others	5%

Polymer Additives

4. Stabilizers: (المثبتات)

The properties of most plastics materials change with the passage of time. These property changes are a result of structural modifications of which there are four main types:

- a) Chain scission-resulting in a loss in strength and toughness.
- b) Cross-linking which may lead to hardening, brittleness and changes in.
- c) Development of chromophoric groups leading to color formation.
- d) Development of polar groups such as carbonyl groups in polyolefin's that effect on electrical and chemical properties.

Degradation mechanisms for polymers can occur by a different causes such as:

- ❖ Heat (thermal degradation and thermal oxidative degradation when in the presence of oxygen).
- ❖ Light (photodegradation).
- ❖ Oxygen (oxidative degradation).
- ❖ Weathering (generally UV degradation and Ozone Cracking).

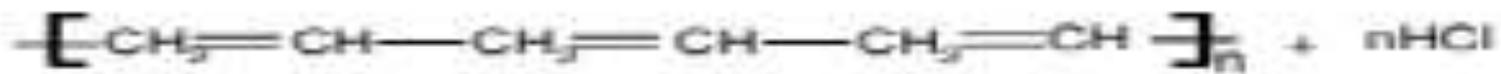
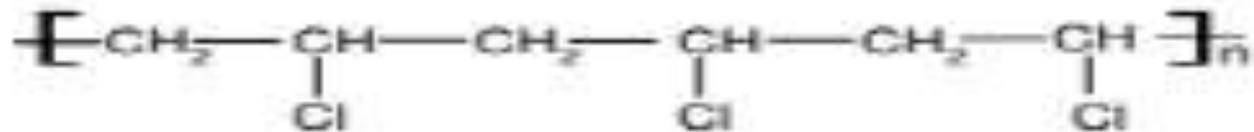
Polymer Additives



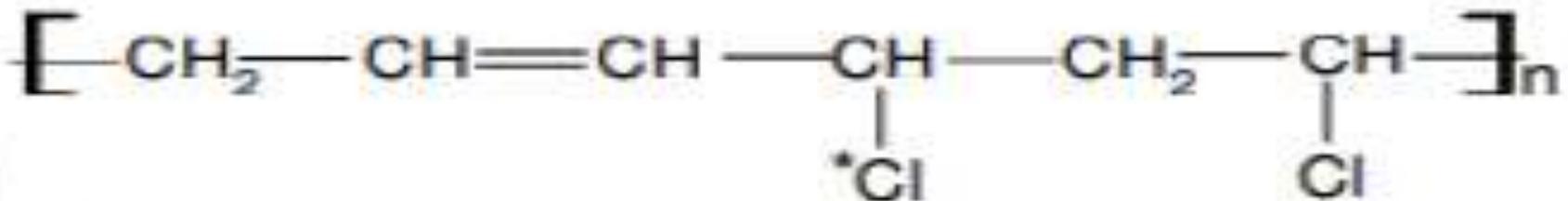
✘ THERMAL DEGRADATION OF PVC

Thermal degradation of PVC occurs by an autocatalytic dehydrochlorination reaction with the subsequent formation of conjugated double bonds. After the loss of the first HCl molecule, the subsequent unsaturated structure formed in a PVC chain is an allylic chlorine structure. However, this allylic chlorine stimulates the next loss of an HCl molecule and the repeated process leads to the chain dehydrochlorination.

Polymer Additives

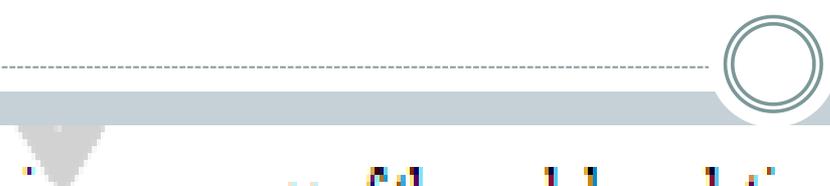


Thermal degradation of PVC.



(*).Allylic chlorine atom.

Polymer Additives



The primary process of thermal degradation includes three main steps:

1. Initiation of dehydrochlorination.
2. Elimination of HCl and simultaneous formation of conjugated double bond and
3. Termination of dehydrochlorination.

The evolution of HCl takes place by elimination from the polymer backbone and discoloration is due to the formation of conjugated polyene sequences of 5 to 25 double bonds.

Polymer Additives



✘ PVC THERMAL STABILIZERS:

PVC stabilizers could be classified based on mode of action into the following:

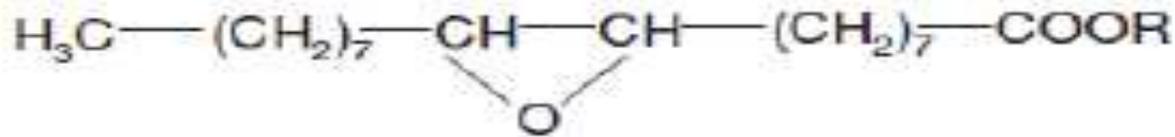
✦ Primary stabilizers

These types of stabilizers function by reacting with allylic chlorine atoms, thereby preventing further dehydrochlorination. This process should be faster than the chain propagation itself, requiring a very active nucleophile. However, the reactivity of the nucleophile should not be so high as to react with the secondary chlorine of the PVC chain. To be effective, the stabilizer must be associated by complex formation with the polymer chlorine atoms, e.g. organo-tin compounds (dibutyltin meleates), and lead compounds [tri basic lead sulphate (TBLs)].

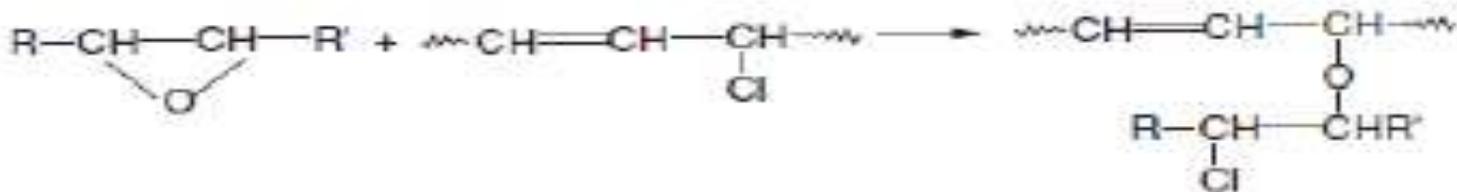
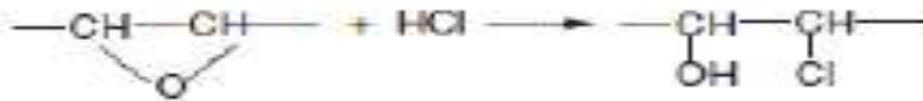
Polymer Additives

Secondary stabilizers

This type of stabilizers function by scavenging the HCl/Cl radical generated. HCl is a catalyst for the chain propagation reaction and the initiation step. Scavenging cannot stop the degradation process completely since it is diffusion controlled. However, HCl scavenging considerably reduces the rate of degradation, e.g. alkylorganophosphites, epoxy compounds, and beta diketones.



Epoxy compounds general formula.



Epoxy compounds mode of action.

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION

POLYMER CHEMISTRY 2
LECTURE TWEELEVE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



FOURTH GRADE
POLYMER ADDITIVES

BY

DR. ODAY HADI – ASSISTANT PROFESSOR
DR. ATHRAA H. AHMAD – LECTURER

2021

Polymer Additives

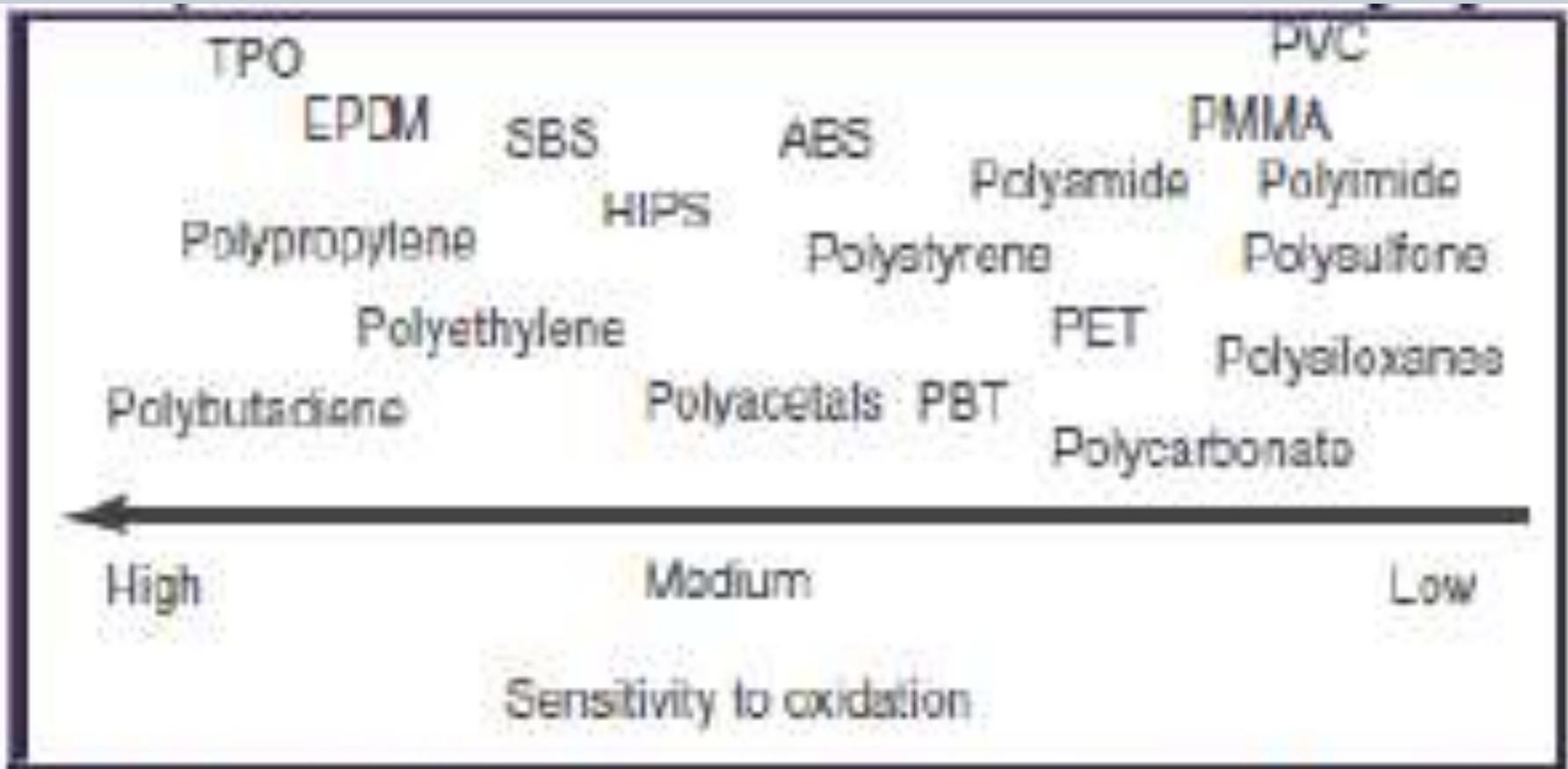
5. Antioxidants

Oxidation can cause loss of impact strength, elongation, surface cracks and discoloration. Antioxidants (AO) are chemical compounds which protect polymers and plastics against thermal and photo-oxidative processes occurring during natural ageing.

✘ Polymer Degradation

The sensitivity of polymers to oxidation depends on the chemical structure of the polymer. Polystyrene, poly(methyl methacrylate) or polyimide, and other high performance polymers are quite stable; but PP and other polyolefin's such as polybutadiene are very sensitive to oxidation as shown in following figure:

Polymer Additives



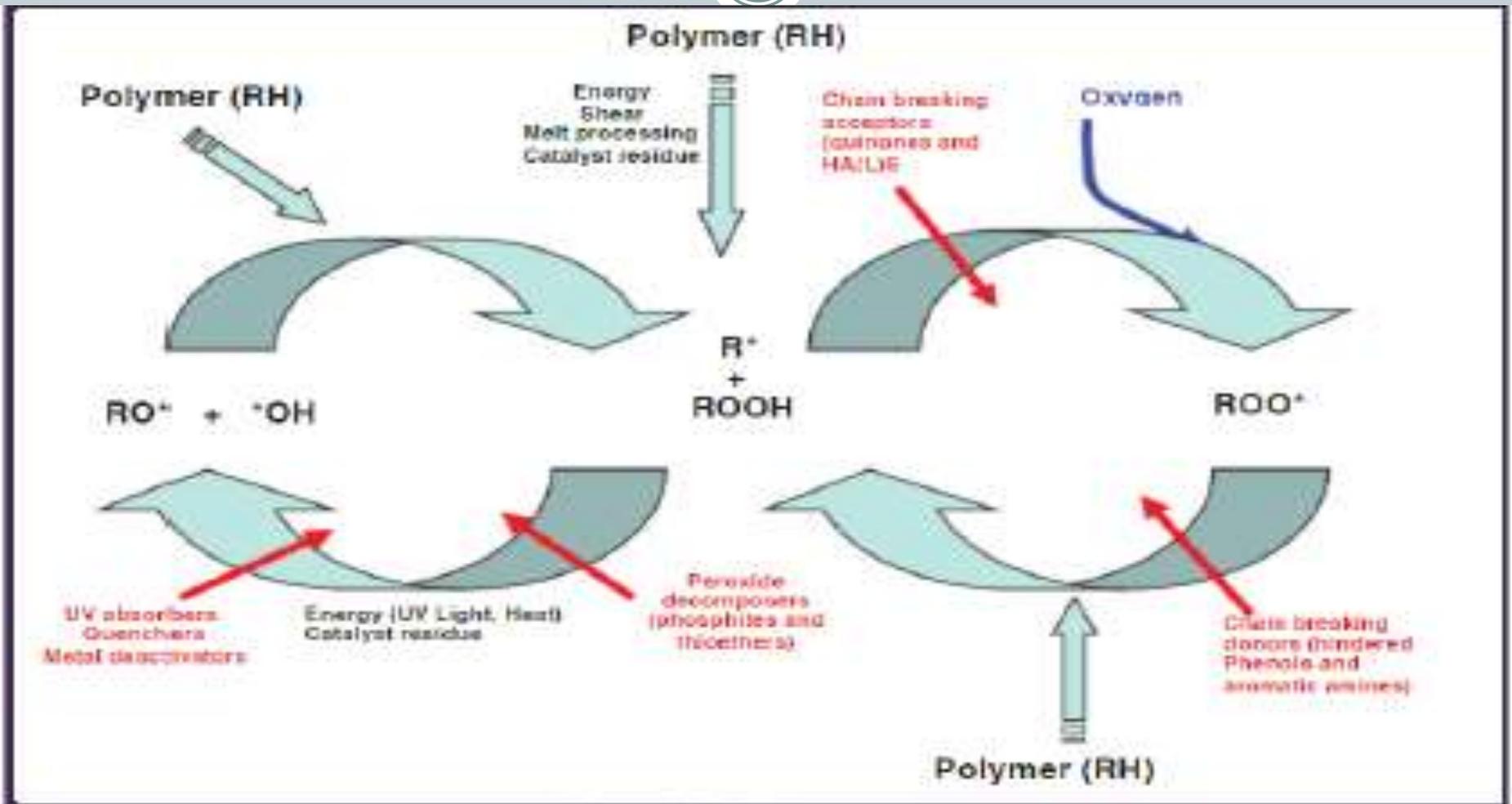
Relative sensitivity of selected thermoplastic polymers to oxidation.

Polymer Additives



The auto-accelerated oxidation of polymers starts with an initiation step forming radicals, for example, from defect structures in the polymer chain. Reaction with molecular oxygen results in peroxy radicals followed by hydroperoxide formation through H abstraction, and hydroperoxides decompose into alkoxy and hydroxyl radicals. Furthermore, the polymer chain is modified through the formation of oxygen-containing structures (carbonyls, alcohols, carboxyls) and unsaturated groups (vinyl, vinylidene, allylic). Disproportionation and depolymerization result in low molecular weight products.

Polymer Additives



Auto-accelerated oxidation cycle for polymers and role of stabilizers.

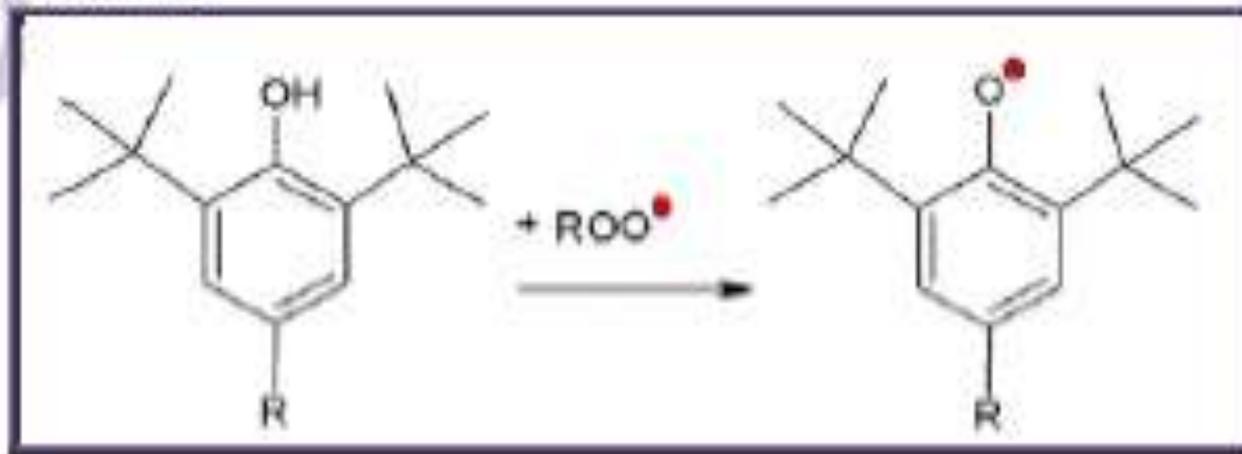
Polymer Additives

✗ Classification of antioxidants

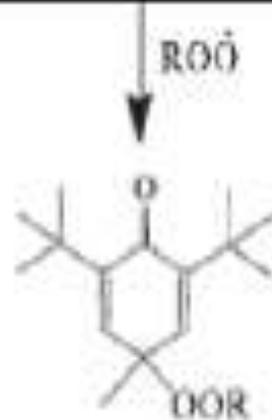
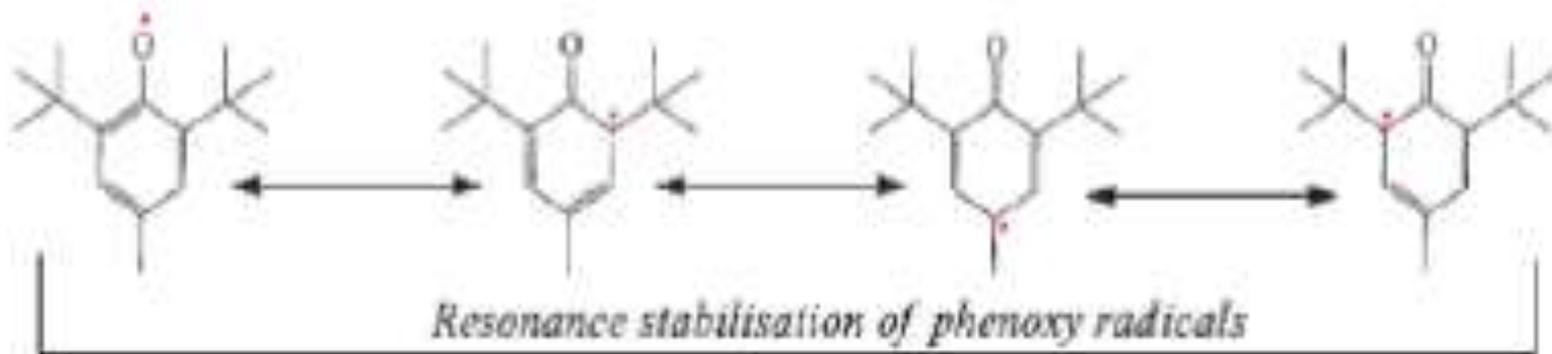
a) Chain-breaking antioxidants (chain terminators, chain scavengers): مضادات الاكسدة الموقفة للسلسلة

Antioxidants inhibit oxidation by chain terminating reactions. They have reactive OH or NH groups (hindered phenols and secondary aromatic amines like, 4,4-thiobis(2-tert-butyl-5-methylphenol) and N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine).

They react with peroxy radicals to form hydroperoxides and prevent the abstraction of hydrogen from the polymer backbone. The phenoxy radicals generated are very stable by resonance.



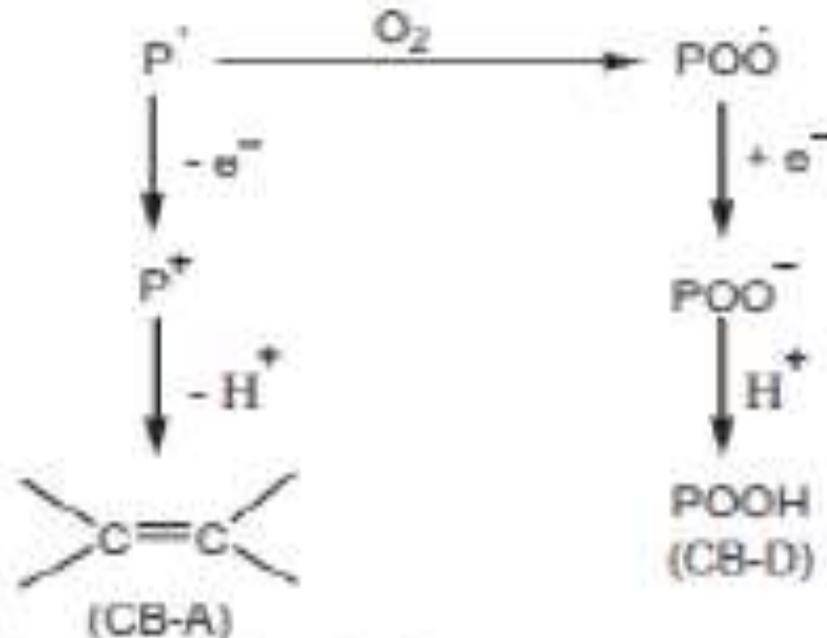
Polymer Additives



Deactivation of $\text{ROO}\cdot$ Radicals by hindered phenols and formation of oxygen-containing structures.

Polymer Additives

Two classes antioxidants can generally be identified: radical scavengers (chain-breaking acceptors) and H-donors (chain-breaking donors).



Anti-oxidant mechanisms (chain breaking).

P=polymer chain, CB-A= chain-breaking acceptors, CB-D= chain-breaking donors,

Polymer Additives



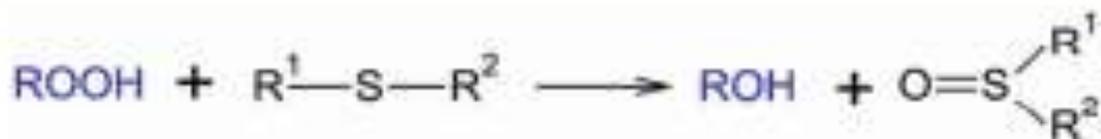
b) Preventive antioxidant (Peroxide Decomposers): مضادات الاكسدة المانعة

These antioxidants are able to prevent the formation of free radicals by decompose hydroperoxides (ROOH) and converting it into inert secondary products and therefore are also known as hydroperoxide decomposers.

The most widely used classes of hydroperoxide decomposers are organic compounds containing phosphorous and sulphur, respectively, called organophosphates' and thioethers. As shown below:



Decomposition of hydroperoxides by organophosphorus compounds.



Decomposition of hydroperoxides by thiosynergists.

Polymer Additives



6. Fillers

The term filler is usually applied to solid additives incorporated (تُمزج أو تُدمج) into the polymer to modify its physical (usually mechanical) properties. (reverse action of plasticizers).

Fillers due to increase the values of tensile strength, modulus and hardness, with decrease cost, The product become stiffer and stronger than the base polymer. The most common are; calcium carbonate, silica, Asbestos Fibbers, clay, calcium sulfate, glass fibres, and alumina trihydrate.

Polymer Additives



7. Colorants: مواد ملونة

The marketability of a polymer product depends on its color; therefore the purpose of adding a colorant to a resin is varieties of coloured polymers, also improves mechanical strength.

✗ Colorants - types

✚ **Pigments:** pigments are insoluble in water and an organic solvent, its classified into two main types organic and inorganic pigments such as; Benzimidazolone, Isoindolinone, Diazo pigments, Anthraquinonem, Copper phthalocyanine (blue), Titanium dioxide (white), Chromium oxide (green).

Polymer Additives

✦ **Dyes:** are also known as colorant material, its soluble in water and an organic solvent, stronger, brighter and more transparent than pigments, such as Azo dyes, Anthraquinone (AQ).

One of their main disadvantages is the high solubility in plastics, for which reason they are very prone to move or migrate often resulting in color macroscopically changing.

- ❖ Colorants are available in a variety of forms, including pellets, cubes, granules, powder, liquid, and paste dispersions.
- ❖ Carbon blacks' (CB) particle size and shape influence performance attributes in plastic applications as follow:
 - ♣ Colorant,
 - ♣ Stability against UV radiation (stabilizer),
 - ♣ Mechanical properties and
 - ♣ Electrical conductivity.

REFERENCES



- ▶ Targeted and control drug delivery by S.P.Vyas and R.K.Khar. Pg. no 417 to 422.
- ▶ The eastern pharmacist-august,1998, vol. no 41.
- ▶ Remington : The science and practice of pharmacy. Vol.no 1 [20th edition]
- ▶ www.google.com
- ▶ Bio pharmaceuticals and pharmacokinetics by D.M.Brahmankar and Sunil.B.Jaiswal.

THANKS FOR YOUR
ATTENTION