المحاضرة الثانية / كيمياء البوليمرات المرحلة الرابعة - ٩.

عمليات البلمرة polymerization processes

يمكن تقسيم العمليات التي بموجبها تحضر البوليمرات من مونيمراتها الى قسمين رئيسيين هما :-

١- بلمرة الاضافة Addition polymerization او البلمرة المتسلسلة chain growth polymerization وهذه تقسم بدورها الى عدة أنواع :-

أ- البلمرة المتسلسلة بالبذور الحرة .
ب- البلمرة المتسلسلة الايونية ← الموجبة / السالبة
جـ- البلمرة التناسقية
د- البلمرة بفتح الحلقة .

٢- البلمرة التكثيفية Condensation polymerization او البلمرة الخطوية step growth polymerization .

اولاً: بلمرة الاضافة (المتسلسلة) Addition polymerization

١- البلمرة بالبذور الحرة Free radical polymerization حيث يكون حامل السلسلة في عملية البلمرة هذه انواع من جزيئات تحتوي على الكترون منفرد اي جذر حر Free radical ويمكن ان يحمل هذا الجذر شحنة أو لا يحمل ولكن ديمومة حالة تكون البذور الحرة معتمدة على الشحنة R.

* ان المونومرات التي لها القابلية على البلمرة بهذه الطريقة هي الاولفينات (الالكينات) احادية التعويض او ثنائية التعويض في الموقع (١) اي

$CH_2=CHX$ or $CH_2=CXY$

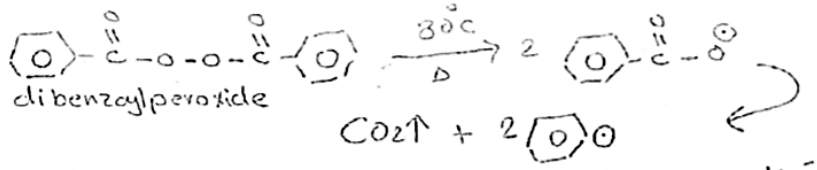
اما الاولفينات ثنائية التعويض في الموقع (١ و ٢) فانها لا تتبلمر او بلمرتها تكون صعبة جداً لذلك تتبلمر مع مونومرات اخرى ازدواجياً .

* ان عملية تحويل المونومر الفاينيلي ($CH_2=CHX$) الى بوليمر بهذه الطريقة تتم من خلال أربع مراحل اساسية وهي :-

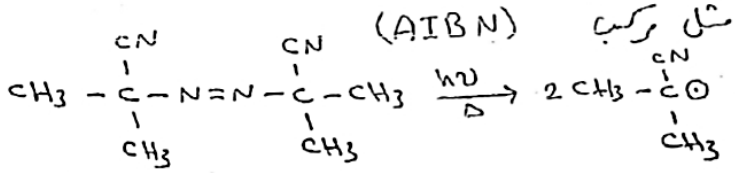
١- الابتداء ٢- النمو ٣- الانتقال الى السلسلة ٤- الانتهاء .

١- الابتداء Initiation وتسمى ايضاً خطوة التصغير : يتضمن انتاج البذر الحر الاولي من خلال البادئ "Initiator" واهم انواع البادئات هي :-

أ- مركبات البيروكسيدات العضوية مثل داي بنزويل بيروكسايد
dibenzoylperoxide.



ب- مركبات الازو مثل مركب (AIBN)



α,α' Azobisisobutylnitrile

تعطي هذه المواد (أ+ب) جذور حرة بالتشعيع او الحرارة.

ج- الأكسدة أو اختزال البيروكسيدات بواسطة العناصر الانتقالية

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\odot} + OH^{\ominus} + Fe^{+3}$$

$$V^{+3} + H_2O_2 \longrightarrow HO^{\odot} + OH^{\ominus} + V^{+4}$$

5- التحلل الضوئي لهاليدات المواد العضوية والعضوية الفلزية

$$RCl \xrightarrow{h\nu} R^{\odot} + Cl^{\odot}$$

$$RSSR \xrightarrow{h\nu} 2\,RS^{\odot}$$

ويمكن توضيح عملية الابتداء حسب المعادلة الآتية /initiator/:

$$Initiator \xrightarrow[h\nu]{\Delta} R_C^{\odot}$$

جذر حر أولي

واذا كان الحوثر الفاينيلي M هو $CH_2=CHX$ تكون عملية ابتداء السلسلة كما يلي

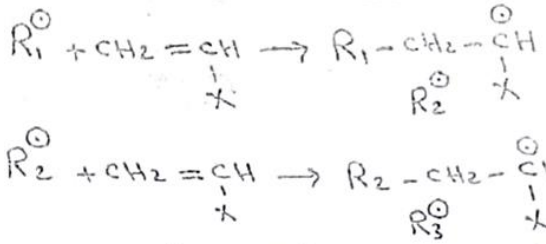
$$R_C^{\odot} + CH_2=\underset{X}{CH} \longrightarrow R_C-CH_2-\overset{\odot}{\underset{X}{CH}}$$

active center

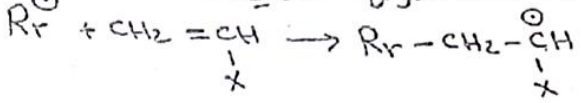
وباستمرار هذه العملية يحدث مايسمى بعملية النمو.

2- النمو أو الامتداد (propagation)

حيث يتم اضافة مونومر آخر الى البنر الحر المتكون $R_1^{\odot}$ ليتحول الى $R_2^{\odot}$ وآخر ليتحول الى $R_3^{\odot}$ وهكذا



ويمكن كتابة المعادلة العامة لهذه الخطوة كالاتي :-

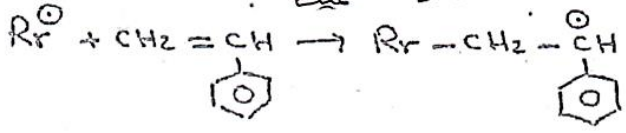


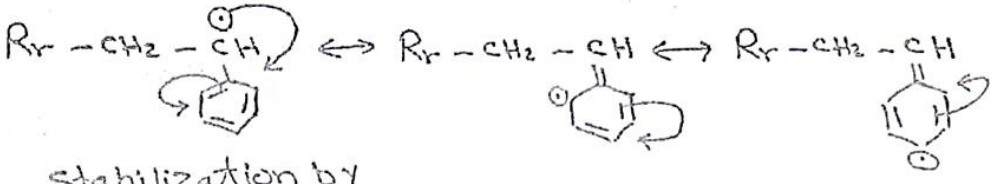
حيث ان (r) تمثل عدد جزيئات المونومر في البذر الحر الجزيئي .

ملاحظة :- تكون الاضافة هنا عن طريق رأس الى ذنب (head to tail)

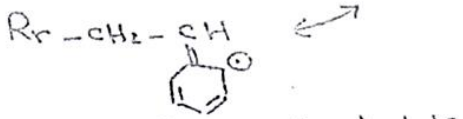
س/مهم] اغلب الاحيان حيث ان البذر الحر الثاني $R_r CH_2-\dot{C}HX$ اكثر احتمالية في التكوين من البذر الحر $R_r CHX-\dot{C}H_2$ وذلك بسبب :-

(١-) يكون التركيب الاول اكثر استقرارية من الثاني وذلك لمشاركة الالكترون المنفرد بالرنين مثال ذلك بذرة الستايرين جميل جداً





Stabilization by Resonance



(٢-) عامل الاعاقة الفراغية steric hindrance

٢- عملية انتقال السلسلة chain transfer

وتتم عن طريق تفاعل الاقتران حيث يتم تفاعل البذر الحر الثاني $R_r^{\odot}$ مع جزيئات المذيب او المونومر او البادئ او اية مواد اخرى

$$R_r^{\odot} + HQ \longrightarrow R_rH + Q^{\odot}$$

حيث يتولد بذر آخر من الجزيئة التي تعطي ذرة H او Cl مثل هذا البذر $Q^{\odot}$ يمكن ان يشكل سلسلة بوليمرية جديدة او قد يكون فعالاً حيث يتم نمو السلسلة البوليمرية .

* ان اهم المواد التي تسلك كعوامل ناقلة هي المركبتانات RSH
وراتج بروميد الكاربون CBr_4 وراتج كلوريد الكاربون CCl_4 ... الخ

4- الانتهاء Termination

في نهاية عملية البثرة تتم عملية الانهاء وتتم بطريقتين :-

اختراك أ- الانهاء بالاتحاد Termination by Combination
حيث يتحد جذرين من السلسلة البوليمرية وتكوين جزيئة بوليمر واحدة

$$R_r CH_2-\overset{\odot}{C}H + \overset{\odot}{C}H-CH_2-R_r \longrightarrow R_r-CH_2-\underset{X}{CH}-\underset{X}{CH}-CH_2-R_r$$

ب- الاتحاد اللاتناسبي Disproportionation
حيث يتم انتقال ذرة هايدروجين من جذر الى جزيئة بوليمرية اخرى ويتم انتهاء التفاعل

$$R_r CH_2-\overset{\odot}{C}H + \overset{\odot}{C}H-\overset{H}{C}-R_r \longrightarrow R_r CH_2-CH_2X + R_r CH=CHX$$

ملاحظة
من خلال ثلاثة فرضيات يمكن ان نستنتج معادلة البثرة
لبثرة المبذور المرة وهي

$$-\frac{d[M]}{dt} = \omega$$

① ان فعالية الجذر المر لا تعتمد على عدد وهذيات الجوذر اي ان $R_1^{\odot} = R_2^{\odot} = R_3^{\odot} \dots = R_r^{\odot}$ لذلك يمكن كتابة ثابت سرعة واحدة لـ K_p و K_p .

② ان سرعة استهلاك الجوذر في عملية النمو اكبر من سرعة تفاعل الجوذر في خطوة الانتقال او الابتداء.

③ سرعة البثرة تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لسرعة الابتداء بثبوت تركيز الجوذر وان K_p و K_{tc} و K_{td} ثوابت.

$$-\frac{d[M]}{dt} = \omega = \frac{K_p}{(K_{tc}+K_{td})^{1/2}} [M] \omega^{1/2}$$

بعض المصطلحات

* معدل طول السلسلة الركي mean Kinetic chain length :- معدل عدد الجوذرات التي تستهلك لكل سلسلة ابتدأت او هو نسبة سرعة النمو الى سرعة الابتداء او سرعة الانتهاء ويرمز لها $\bar{\nu}$

$$\bar{\nu} = \frac{K_p[M]}{}$$