

عمليات البلمرة : Polymerization Process

يمكن تقسم عمليات البلمرة التي من خلالها تحضر البوليمرات من مونومراتها الى قسمين رئيسيين هما

أولاً: بلمرة الاضافة Addition Polymerization او تسمى ب البلمرة المتسلسلة Chain Growth Polymerization

وهذه تقسم بدورها الى

أ - البلمرة بالجذور الحرة Free Radical Polymerization

ب - البلمرة الايونية (الموجبة والسالبة) Ionic Polymerization

ج- البلمرة التناسقية Coordination Polymerization

د- البلمرة بفتح الحلقة Ring Opening Polymerization

ثانياً: البلمرة التكتيفية او (الخطوية) Condensation Polymerization (Step Growth Polymerization)

البلمرة الاضافة Addition polymerization

أ- البلمرة بالجذور الحرة Free Radical polymerization :-

حيث يكون حامل السلسلة في عملية البلمرة هذه انواع من جزيئات تحنوي عل اليكترون منفرد (unpaired electron) اي جذر حر (Free Radical) بصورة عامة تكون الجذور الحرة جزيئات متعادلة ولكن ذات فعالية عالية ($R\cdot$).

● ان المونومرات التي لها القابلية على البلمرة بهذه الطريقة هي الاوليفينات احادية التعويض او ثنائية التعويض في موقع (١) حصراً (Mono or Di-substituted) مثل احادية التعويض $CH_2=CHX$ او ثنائية التعويض $CH_2=CXY$

ملاحظة: الاوليفينات الثنائية التعويض (بمجاميع الاكيل) في كلا الموقعين موقعين (١) و (٢) فانها لا تتبلمر او تتبلمر بصعوبة بالغة في بلمرة الجذور الحرة ولكن يمكن ان تتبلمر تساهميا مع مونومرات اخرى.

في عملية البلمرة ولتحويل المونومير الفايثيل $(CH_2=CHX \quad X=Ph, Cl, OR)$ الى بوليمر بطريقة البلمرة بالجذور الحرة تتم عن طريق اربع مراحل اساسية ومهمة

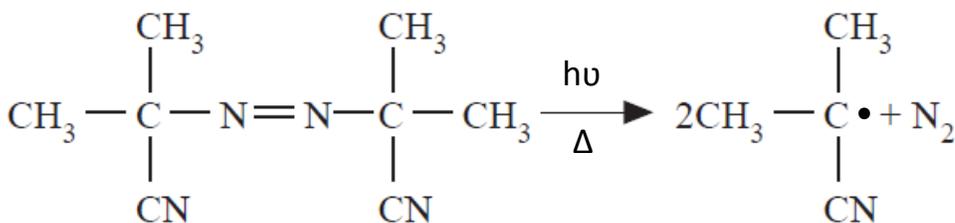
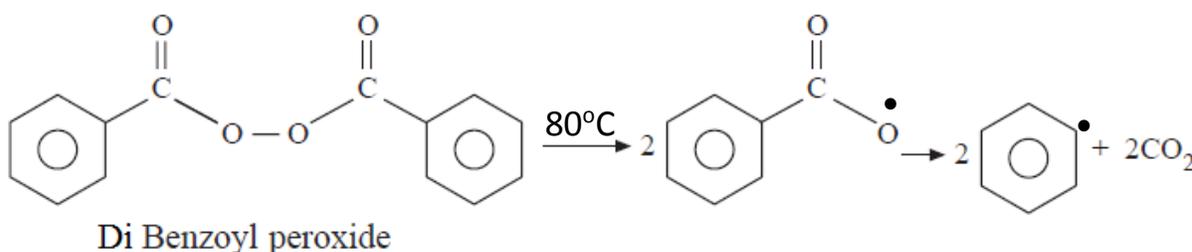
هي: البدء Initiation - النمو Propagation - الانتهاء Termination - (احتمال وجود مرحلة رابعة وهي انتقال الى السلسلة Chain transfer)

١- البدء **Initiation**:

تسمى ايضا بخطوة التحفيز يتضمن انتاج الجذر الحر الاولي من تحلل او تفكك الباديء (Initiator) كخطوة اولى: واهم انواع البادئات هي البروكسيدات العضوية مثل Dibenzoyl peroxide و مركبات الازو مثل Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) تعطي هذه المواد جذور حرة فعالة ونشطة وذلك بتعريض الباديء الى التشعيع او الحرارة .

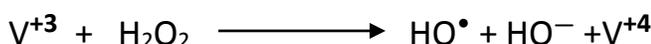
Free radicals can be generated by a number of ways, including thermal or photochemical decomposition of organic peroxides, hydroperoxides, or azo or diazo compounds. Other methods of generation of free radicals include dissociation of covalent bonds by high-energy irradiation and oxidation–reduction (redox) reactions. The active species produced by these processes are referred to as initiators. These species are frequently but erroneously also called catalysts. Initiators are consumed in the reaction while catalysts are regenerated after the reaction. Compounds usually used for free-radical generation include

أ- التفكك الحراري او الضوئي لمركبات البروكسيدات العضوية مثل دايبنزويل بيروكسايد ومركبات الازو مثل (AIBN)

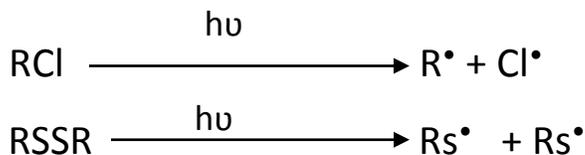


azobisisobutyronitrile (AIBN)

ب- اكسدة او اختزال (Redox) البيروكسيدات بواسطة العناصر الانتقالية



ج- التحلل الضوئي لهاليدات المواد العضوية والعضوية الفلزية . هذه العملية تكون بطيئة نسبيا تتبعها عملية اسرع بكثير يتم خلالها تفاعل الجذر الحر الاولي مع المونومر وهذه العملية تستمر الى ان تحدث عملية الانتهاء لتعطي جزئية بوليمر.

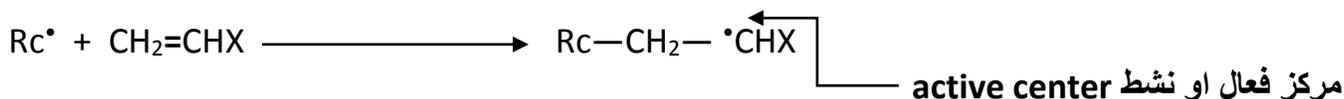


يمكن توضيح العملية كما يلي

البدا (Initiation) للبلورة بالجذور الحرة بصورة عامة كما يلي :



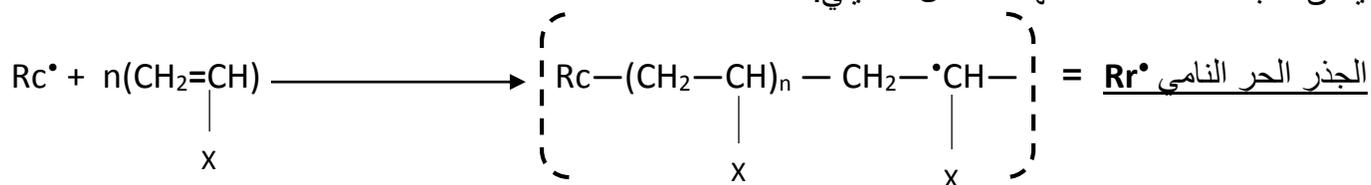
اذا كان المونومر الفايثيل هو $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ستكون عملية ابتداء التفاعل المتسلسل كما يلي



وباستمرار هذه العملية يحدث مايسمى بعملية النمو وكما يلي:

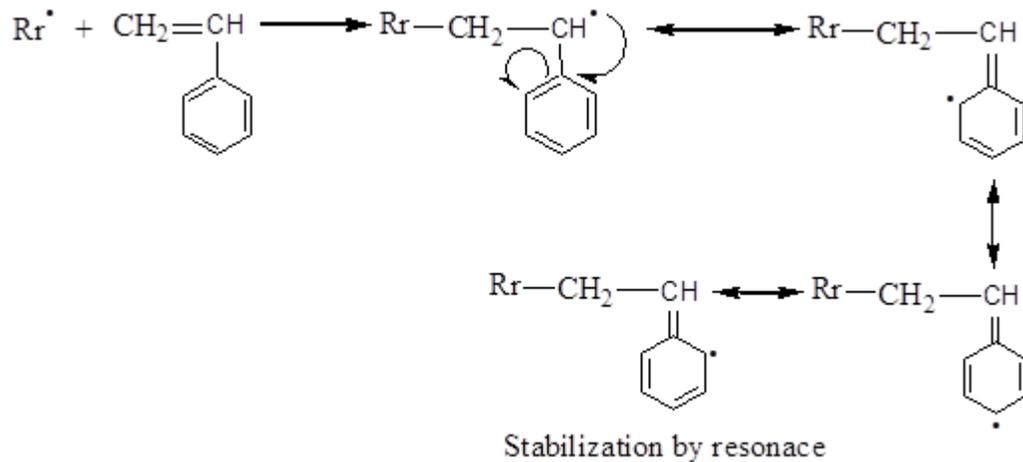
٢- النمو او الامتداد Propagation :

حيث يضيف الجذر الحر المتكون $\text{Rc}-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{HX}$ مونومر اخر ثم ثالث ورابع الى السلسلة وهكذا تستمر العملية الى ان تتكون سلسلة بوليمرية متكونة من عدد غير محدد من المونومرات (يساوي r: عدد جزيئات المونومر في الجذر الحر النامي) $\text{Rc}-(\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{HX})_r$ يمكن كتابة المعادلة العامة لهذه التفاعل كما يلي:



يجب ملاحظة ان الاضافة هنا تتم بطريقة الرأس الى الذنب Head to Tail حيث ان الجذر الحر النامي $\text{Rc}-\text{CH}_2-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{HX}$ هو اكثر احتمالية في التكوين من الجذر الحر بهذه الصيغة $\text{Rc}-\text{CHX}-\overset{\bullet}{\text{C}}\text{H}_2$ وذلك لسببين (X=Ph or Cl)

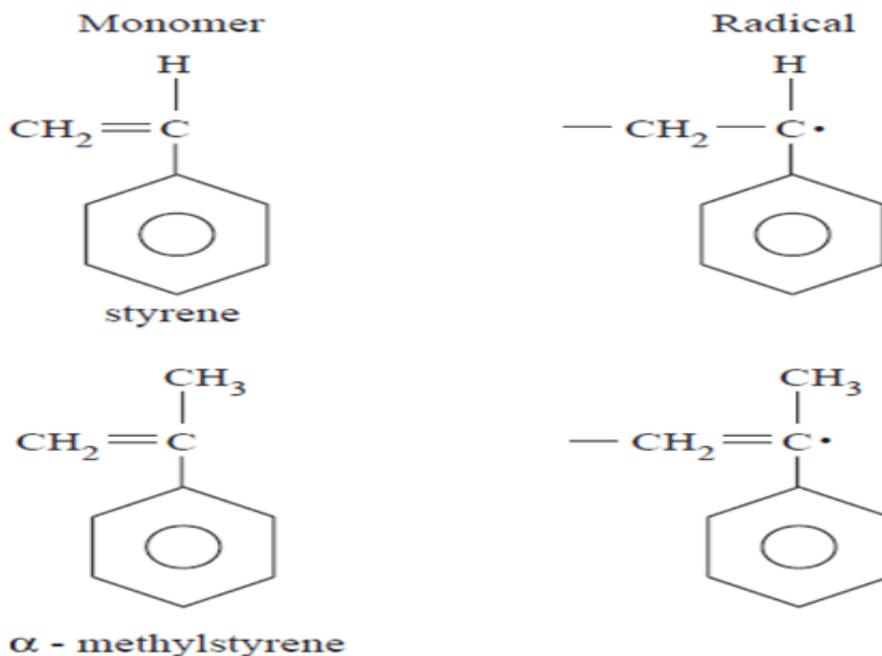
أ- يمكن للتركيب الاول ان يشارك فيه الاليكترون بتراكيب رنينية اكثر استقراراً Stabilization by resonance من الثاني وذلك لمشاركة الاليكترون المنفرد بالرنين ومثال ذلك بلمرة الستايرين.



ب- عامل الإعاقة الفراغية (Steric hindrance):

The reactivities of methylstyrene and styrene radicals are essentially the same due to their similar resonance stabilization. However, the activation of the double bond by the phenyl group is compensated somewhat by the presence of the electron-donating methyl group in methylstyrene. The methyl group also provides steric hindrance at the reactive site. Consequently, methylstyrene is less reactive than styrene.

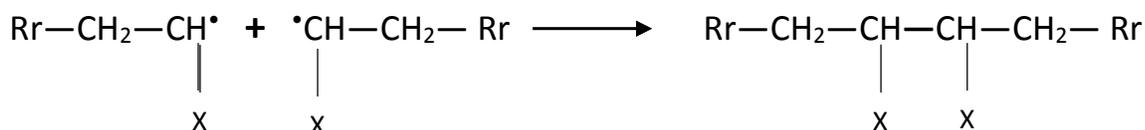
تفاعلات ميثيل ستايرين وجذور الستايرين هي نفسها تقريبا مستقرة بسبب الرنين. ومع ذلك فإن تنشيط الاصرة المزدوجة من قبل مجموعة فينيل يعوض تأثير المجموعة الدافعة (الميثيل) في ميثيل ستايرين. الا ان العامل الاكثر تأثيرا الناتج من وجود مجموعة الميثيل هو الإعاقة الفراغية (التزاحم الفراغي) الذي تسببه مجموعة الميثيل والتي تكون عائقاً لحدوث التفاعل. لذلك فإن الفا ميثيل ستايرين (الستايرين المعوض) هو اقل فعالية تجاه تفاعلات الجذور الحرة من الستايرين غير المعوض وكما موضح في الشكل ادناه.!! (حيث r يمثل عدد جزئيات المونومر في الجذر الحر النامي).



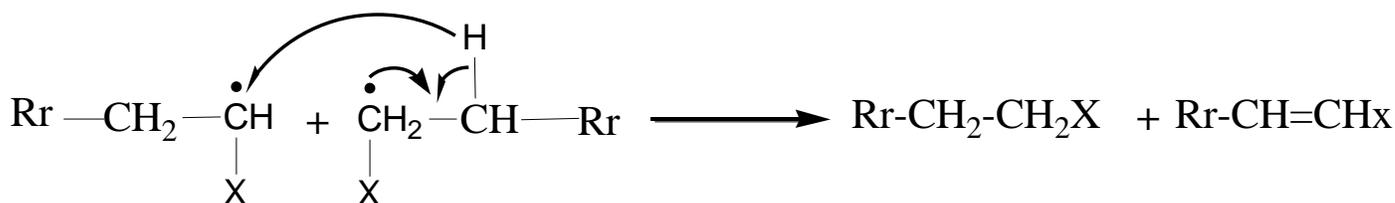
٣- الانتهاء Termination :

في نهاية عملية البلمرة المتسلسلة تحدث مايسمى بخطوة الانتهاء (termination step) وتحدث بطريقتين:

أ- الانتهاء بالاتحاد Termination by combination : وتحدث باتحاد سلسلتين ناميتين



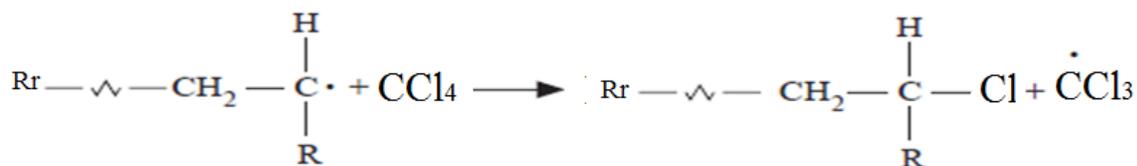
ب- الاتحاد اللاتناسبي Disproportionation : حيث يتم انتقال ذرة هيدروجين من جذر حر الى جزيئة بوليمرية اخرى ويتم انتهاء التفاعل كما يلي:



حيث Rr هو الجذر الحر النامي

٤- انتقال السلسلة Chain transfer :

تحدث عند طريق تفاعل اقتناص Abstraction reaction حيث يتم انتقال الجذر الحر النامي Rr• مع جزيئات اخرى تسمى العوامل الناقلة للسلسلة (chain transfer agents) والتي قد تكون جزيئات مونومر أو بوليمر ، أو جزيء مثل مذيب ، أو جزيئات أخرى يتم إدخالها عن قصد أو عن غير قصد في خليط التفاعل حيث يتولد جذر اخر من الجزيئة التي تعطي ذرة H او Cl مثلا وهذا الجذر يمكن ان يشكل سلسة بوليمرية جديدة قد لا تكون فعالة حيث لاتنمو السلسلة البوليمرية . ان اهم المواد التي تسلك كعوامل ناقلة للسلسلة هي مركبات المركبتان RSH و رابع بروميد الكربون CBr₄ و رابع كلوريد الكربون CCl₄.



Ideally, free-radical polymerization involves three basic steps: initiation, propagation, and termination, as discussed above. However, a fourth step, called chain transfer, is usually involved. In chain-transfer reactions, a growing polymer chain is deactivated or terminated by transferring its growth activity to a previously inactive specie.

(Chain transfer agent) : could be a monomer, polymer, or other molecules deliberately or inadvertently introduced into the reaction mixture.

بعض الروابط لمشاهدة كيفية حدوث بلمرة الاضافة (بالجذور الحرة)

<https://www.youtube.com/watch?v=HpPHN7fcLHI>

<https://www.youtube.com/watch?v=HiEzIDLlcu4>

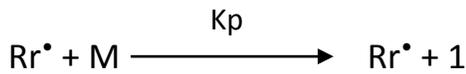
<https://www.youtube.com/watch?v=9nQOrgwNuJE>

حركية بلمرة الاضافة بواسطة الجذور الحرة : Kinetics of free radical addition polymerization

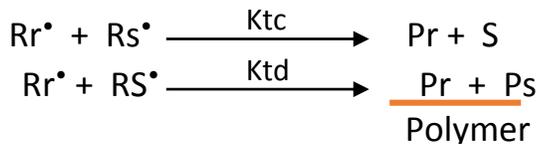
١- البدء



٢- النمو Propagation

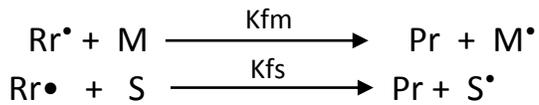


٣- الانتهاء Termination



أ- الانتهاء بالاتحاد
ب- الانتهاء اللاتناسبي

٤- الانتقال



أ- انتقال المونومير
ب- بانتقال الى المذيب (solvent)

من هذا نجد ان سرعة البلمرة هي في تعني الاساس معدل استهلاك المونومر خلال خطوة النمو

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

وباستخدام ثلاث فرضيات رئيسية يمكن ان نستخرج معادلة سرعة البلمرة

- ١- ان فعالية الجذر الحر النامي لايعتمد على عدد وحدات المونومر الذي يحتويه $R^\bullet_3 = R^\bullet_2 = R^\bullet_1$ لذلك يمكن كتابة ثابت سرعة واحد لكل من K_f and K_p . حيث R_r هو مجموع تراكيز كافة الجذور الحرة في النظام
- ٢- ان سرعة استهلاك المونومير في عملية النمو اكبر من سرعة تفاعل المونومر في خطوة الانتقال او الابتداء
- ٣- سرعة البلمرة تتناسب طرديا مع الجذر الحر التريبيعي لسرعة الابتداء بثبوت تركيز المونومر وان K_{td} , K_{tc} , K_p ثوابت:

$$\frac{-d [M]}{dt} = W = \frac{K_p}{(k_t c + K_t d)^{1/2}} [M] I^{1/2}$$

مصطلحات مهمة:

- معدل طول السلسلة الحركي mean kinetic chain length - هو معدل عدد المونومرات التي تستهلك لكل سلسلة ابتدأت او هو نسبة سرعة النمو الى سرعة الابتداء او سرعة الانتهاء ويرمز لها ب

$$\bar{V} = \frac{K_p [M]}{(K_t I)^{1/2}}$$

- المعدل العددي لدرجة البلمرة \bar{P}_n (Number Average Degree of Polymerization): وهو معدل عدد المونومرات في السلسلة البوليمرية الناتجة اي ان

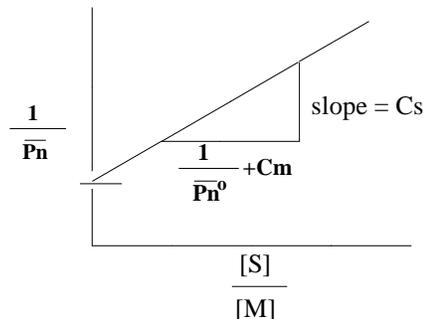
$$\bar{P}_n = \frac{W}{\frac{dp}{dt}} = \frac{\text{moles of monomers that consumed in unit time}}{\text{moles of polymers formed in unit time}}$$

$$\frac{-d [M]}{dt} = W = \frac{K_p [M] I^{1/2}}{(k_t c + K_t d)^{1/2}}$$

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

ومن المعدل العددي لدرجة البلمرة \bar{P}_n وبعده اشتقاقا تمكن العالم مايو Mayo من وضع معادلته وذلك لتعيين ثوابت الانتقال للمذيب والمونومير .

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



حيث P_n : المعدل العددي لدرجة البلمرة
 P_n^0 : المعدل العددي لدرجة البلمرة بغياب عامل الانتقال
 C_m : ثابت الانتقال للمونومر
 C_s ثابت الانتقال للمذيب
 $[M]$ و $[S]$: تركيز المذيب وتركيز المونومر

- معدل العمر الزمني للسلسلة النامية (τ) يعرف بأنه معدل الوقت اللازم للجذر الحر R^\bullet لاضافة عدد من وحدات المونومر مقداره U (معدل طول السلسلة الحركية).

$$\tau = \frac{U}{K_p[M]}$$

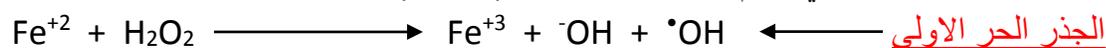
الموانع والعوائق Inhibitors and retarders

ان البلمرة بالجذور الحرة تكون حساسة تجاه المواد الشائبة في محيط التفاعل وهذه اما تقلل من سرعة البلمرة W او توقفها تماماً.

- 1- المانع Inhibitor : عبارة عن مادة فعالة فقط للتفاعل مع الجذر الحر الاولي RC^\bullet الذي ينتج من البادئ وبذلك ينتج مادة غير فعالة في عملية البلمرة (اما جذر حر مستقر او مادة غير جذرية) لذلك فإن المانع يوقف عملية البلمرة تماماً.

ومن اهم امثلة الموانع

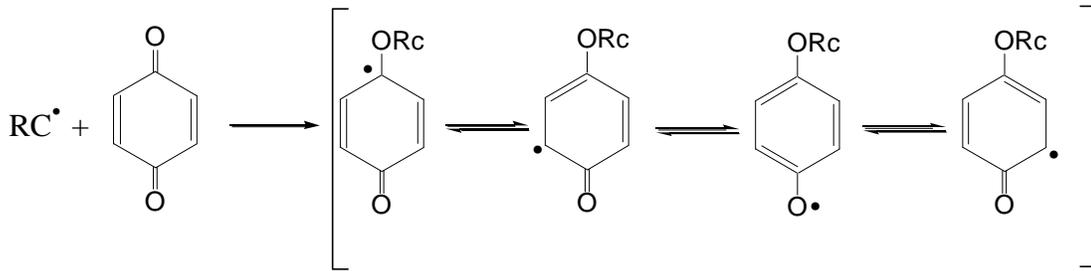
1- تراكيز عالية من من ايونات Fe^{+2} في نظام البدء Fe^{+2}/H_2O_2 (redox)



الزيادة في ايونات الحديدوز Fe^{+2} تتفاعل مع الجذر الحر الاولي $^\bullet OH$ (Rc^\bullet) وبذلك تسلك كمانع Inhibitor .

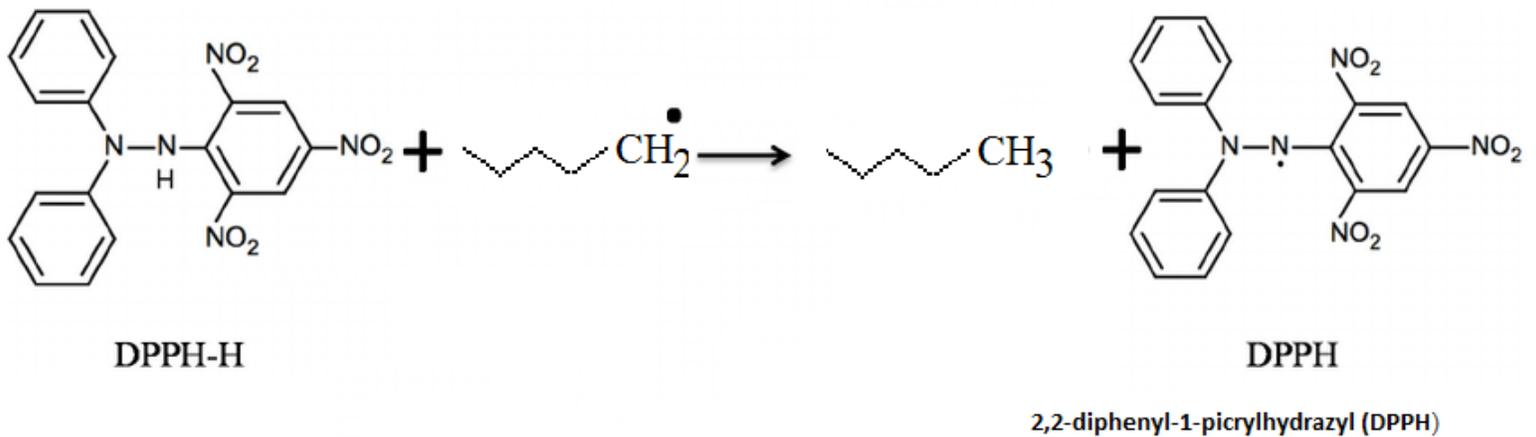


2- الكوينونات حيث تكون جذر حر مستقر جداً مع الجذر الحر الاولي RC^\bullet الناتج من البادئ.



جذر حر غير فعال مستقر جدا وثابت

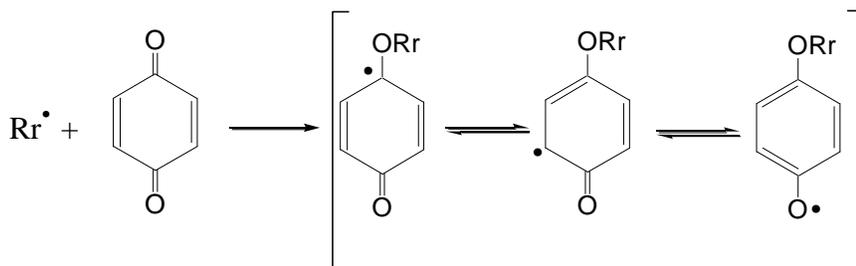
واحد من اهم المركبات الفعالة جدا في منع عمليات البلمرة هو 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)



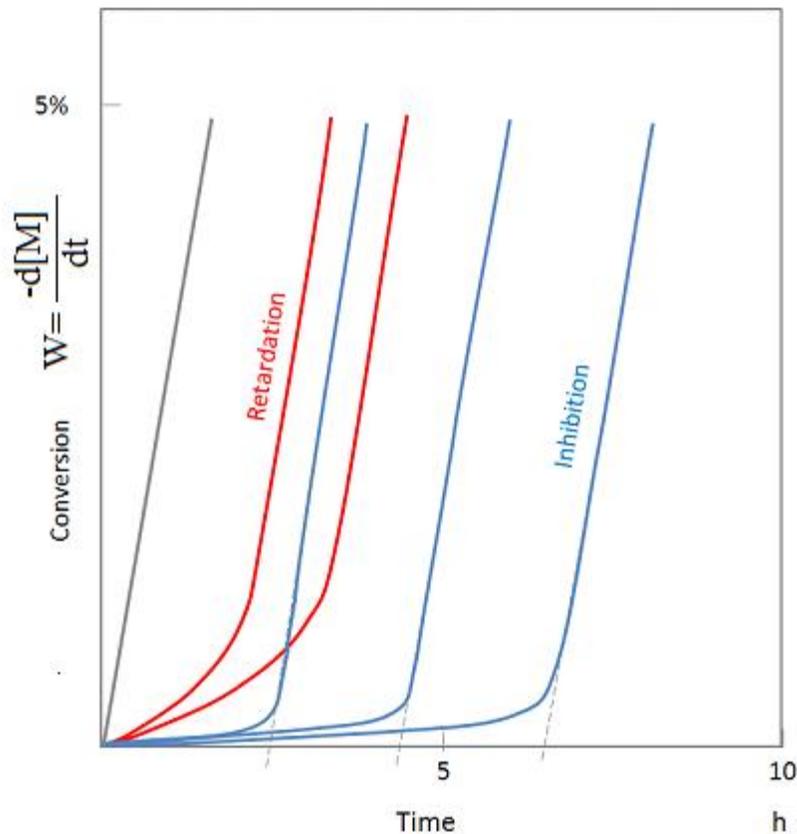
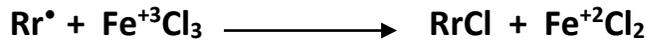
٣- العائق Retarder : هو مادة تتفاعل مع الجذر الحر البوليمري النامي لذلك فهو يؤخر عملية البلمرة ويقتل من سرعته البلمرة وبذلك يقلل من الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج. (إذا اضيف العائق بكميات كبيرة او اذا كان فعال جدا بحيث يوقف عملية البلمرة عندئذ يسمى مانع).



من امثلة العائق هي الهيدروكوبونات المعوضة وغير المعوضة



ومن الامثلة الاخرى للعوائق هي مادة $FeCl_3$



في المخطط اعلاه يمكن التمييز بين المانع والعائق تجريبيا من خلال العلاقة بين سرعة البلمرة والزمن وكما يلي :
(conversion) يقصد بها نسبة تحول المونيمر الى بوليمر يعني استهلاك للمونومير وهذا مؤشر لسرعة البلمرة)

The rate of polymerization of vinyl monomers can be reduced or almost completely inhibited by the addition of relative small amounts of certain molecules, called *retarders* and *inhibitors*. Inhibitors are substances that almost completely suppress the polymerization reaction, that is, the inhibitor has to be completely consumed before the reaction rate assumes its normal value. The *induction time*, which is the time between

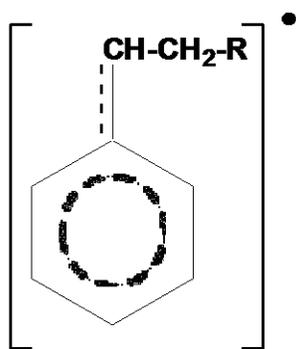
addition of initiator and start of reaction (normal rate of reaction), is linear proportional to the amount of inhibitor added. Retarders, on the other hand, only reduce the rate of polymerization, that is, the rate of reaction steadily increases as the retarder is consumed. The *equivalent induction time* of a retarder is the time that would have been required for all the retarder to be consumed if it had completely suppressed the reaction.

According to the general theory of inhibition, inhibitors and retarders react with initiator radicals to give products that are unable to induce further polymerization; retarders are less reactive than inhibitors and, therefore, do not entirely prevent initiators from reacting with monomers followed by the [propagation reaction](#). Thus, a high concentration of retarder will simulate the behavior of an inhibitor.

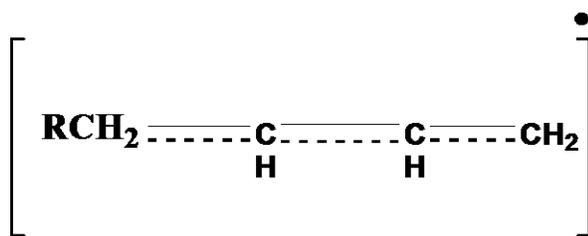
Typical conversion time curves are shown below. The polymerization in the presence of an inhibitor (blue curves) shows a flat plateau with no or very low reaction rates; at a certain point in time (induction time) the reaction rate rapidly increases to a value close to the one found in the absence of inhibitor. The retarder, on the other hand, reduces only the rate of polymerization (red curves). The reaction rate increases steadily as the retarder is consumed and finally assumes its normal rate.

فعالية المونومات : Activity of monomers

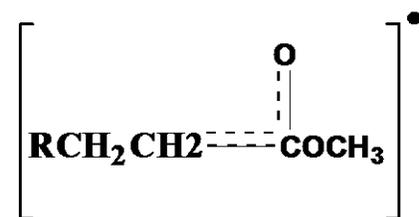
كلما كان الجذر الحر النامي اكثر استقرارية (بالرنيين) فأن سرعة اضافة المونومات تكون ابطأ وبذلك يكون K_p (ثابت سرعة النمو) واطيء كما هو الحال بالنسبة لمونومات الستايرين **Styrene** والميثيل ميثا اكريليت **Methyl methacrylate** او ١ و٣-بتوتادايين **1,3-butadiene** والايزوبرين.



Styrene free radical

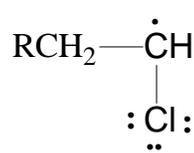


Butadiene free radical

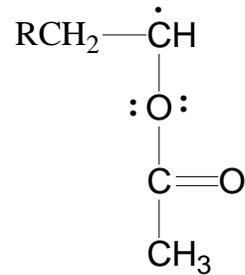


Methyl methacrylate free radical

أما مونومرات الفايثيل كلورايد والفاينيل اسيتات فإن الجذر الحر النامي من هذه المونومرات لا يشترك في عملية الرنين **Resonance** لذلك تكون جذوره غير مستقرة وذات فعالية عالية نسبة الى بقية المونومرات.



Vinyl Chloride free radical



Vinyl acetate free radical