

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/312987882>

Introduction to Polymer Chemistry (in Arabic) مقدمة في كيمياء المبلمرات

Book · October 2016

CITATIONS

0

READS

2,281

1 author:



Fahed Takrori

Hebron University

13 PUBLICATIONS 85 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:

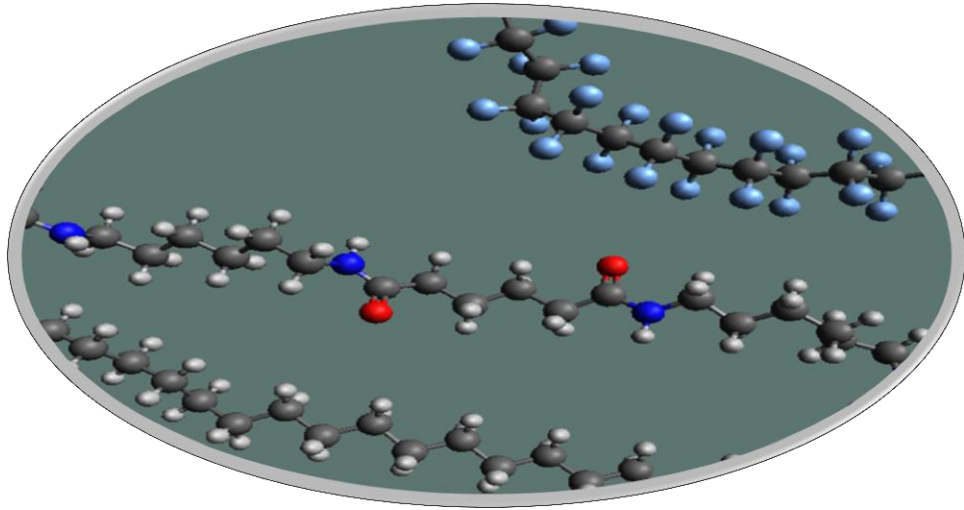


epidemiology [View project](#)



الفصل الاول من كتاب مقدمة في كيمياء المبلمرات [View project](#)

مقدمة في كيمياء المبلمرات



د. فهد ماجد التكروري
قسم الكيمياء
جامعة الخليل
فلسطين

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ رَبِّ اشْرَحْ لِي صَدْرِي (25)

وَيَسِّرْ لِي أَمْرِي (26)

وَاحْلُلْ عُقْدَةً مِنْ لِسَانِي (27)

يَفْقَهُوا قَوْلِي (28)

صدق الله العظيم

إهداء

لذكرى المرحومين بإذن الله:

والدي

وأخي أبو إياك

وأختي أم عبد الله

داعياً المولى - جلت قدرته -

أن يجعل أجر هذا الجهد

في ميزان حسناتهم وحسناتنا.

تمهيد

تَحْتَلُّ المُبْلَمَرَاتُ، ومن ضمنها اللدائنُ أو المواد البلاستيكية مكانةً هامةً في الحياة المعاصرة، فقد تَوَسَّعَ استخدامُ هذه المواد، وزاد استهلاكُها، وأصبحتْ تدخل في مكونات كثير من الأشياء المحيطة بنا مثل: الملابس والأثاث والأجهزة الكهربائية ووسائل المواصلات، وبسبب أهمية هذه المواد وسعة انتشارها فقد تم إدراج العديد من المساقات التي تتعلق بعلم المُبْلَمَرَاتِ ضمن الخطط الدراسية لكليات العلوم والهندسة في كثير من الجامعات والمعاهد العليا في الوطن العربي.

من خلال عملي كمحاضر في قسم الكيمياء في جامعة الخليل لاحظتُ الصَّعوباتِ التي تواجه الطُّلبة خلال دراستهم لمساق: "مقدمة في علم المُبْلَمَرَاتِ" نظرًا لتفرد هذا الفرع من العلوم بمفردات وتعريفات خاصة به، ومما يفاقم من هذه الصعوبات أن اللغة الإنجليزية هي المعتمدة في العملية التعليمية، يُضاف إلى ذلك ندرة المصادر والمراجع العربية التي تُغطي هذا الفرع من العلوم، من هنا تكمن الحاجة إلى الاهتمام بتوفير مراجع باللغة العربية تهتم بهذا الفرع الحيوي من العلوم، وتجعل إيصال معاني المفردات أيسر، وفهم المضامين العلمية أعمق، وهو ما يمنح الدارسين والقراء القدرة على الإبداع والتطوير في هذا المجال.

نظرا لسعة علم المبلمرات وتعدد مواضيعها، فمن الصعوبة أن يتم تغطية كافة جوانبه في كتاب واحد، وهو ما يدفع كل من يكتب في هذا المجال ان يكون انتقائيا في اختيار ما سيشتمل عليه كتابه من مواضيع وما سيتم إستبعاده، ويرتبط القرار في ذلك بالهدف من اعداد الكتاب والفئة المستهدفة التي يتوقع ان تستفيد مما ورد به، وقد تم اعداد هذا الكتاب ليناسب احتياجات طلبة أقسام الكيمياء في المستوى الجامعي الاول (البكالوريوس) ، علما أن الكثير مما تم طرحه من مواضيع يمكن أن يكون مفيدا للطلبة في تخصصات الهندسة الكيماوية أو هندسة المواد، إضافة الى طلبة كلية الصيدلة، يضاف الى هؤلاء العاملون في الصناعات البلاستيكية ممن لديهم معرفة في اساسيات علم الكيمياء.

يقع الكتابُ في تسعة فصولٍ، يتضمنُ الفصلان الأول والثاني نبذةً تاريخيةً عن المُبْلَمَرَاتِ، وتعريفات خاصة بهذا العلم، إضافة إلى تسمية المُبْلَمَرَاتِ وأهم الطرق المعتمدة في تصنيفها، ويتطرق الفصلان الثالث والرابع إلى عمليات البلمرة بميكانيكيتها المختلفة، بينما حُصِنَ الفصل الخامس للبلمرة المشتركة، أما الفصل السادس فيتعرض لعدد من التقنيات الرئيسية المستخدمة في تحضير المُبْلَمَرَاتِ، ويشتملُ الفصل السابع على مجموعة من أهم الخصائص الفيزيائية والميكانيكية التي تتصفُ بها المُبْلَمَرَاتِ، ويشتملُ الفصل الثامن على مواضيع متعلقة بمحاليل المُبْلَمَرَاتِ وخصائصها، وما يرتبطُ بذلك من طرق مستخدمة في قياس الكتل المولية للمُبْلَمَرَاتِ، وأخيرًا تم في الفصل التاسع والأخير انتقاء مجموعة من المُبْلَمَرَاتِ الأكثر شيوعًا وأهمية لبيان طرق تحضيرها وأهم استخداماتها، وتحتوي فصول الكتاب على مجموعة من الأسئلة والتي تهدف الى ترسيخ المفاهيم العلمية الواردة فيها، وصنفت هذه الأسئلة على هيئة "أمثلة" تم وضع حلٍ كاملٍ ومفصلٍ لها، أو "تدريبات" ألحقتُ بها إجابات نهائية كلية أو جزئية، إضافة الى مجموعة ثالثة من "الاسئلة" في نهاية كل فصل من فصول الكتاب، وتم مراعاة أن تكون المجموعة الأخيرة أكثر شمولاً من سابقتها، وتحتاج الى بذل جهد إضافي للوصول الى الاجابات المطلوبة، أو الاستعانة بمصادر إضافية للمعلومات مثل الكتب المتخصصة والتي يمكن أن تتوفر في المكتبات العامة، أو من خلال الشبكة العنكبوتية.

شكر وتقدير

بعد أن تم إعداد هذا الكتاب بفضل الله وكرمه، أودُّ أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان من الأخوة والزَّملاء الذي كان لجهدهم وملاحظاتهم الأثرُ البالغُ في خروج هذا العمل بصورته النهائيَّة، وبادئ ذي بدءٍ أتقدم بالشكر الجزيل للأخ والزميل الدكتور أحمد عياد لما بذله من جُهدٍ موصول في تدقيق المادة العلميَّة وإبداء ملاحظاته عليها، ومساهمته في إعداد جزء هام من الرِّسومات التَّوضيحيَّة الواردة في الكتاب بطريقة احترافيَّة تطلبت منه كثيرًا من الصَّبر والأناة، كما أتقدم بالشكر لكل من الدكتور هشام الشويكي لقيامه بالتدقيق اللغوي لما ورد في الكتاب، والأستاذ الدكتور فخري حسن لملاحظاته ونصائحه، والسَّادة صلاح أبو سنينه ومحمد مرعب لما أبدوه من مساعدة ومؤازرة وإهتمام، والشكر موصولٌ إلى جميع أفراد عائلتي خاصة الوالدة والزَّوجة والأبناء لما أبدوه من مؤازرة وتشجيع أثناء إخراج هذا الكتاب في صورته النهائيَّة.

الفصل الأول

مقدمة

1-1 نبذة تاريخية

تعتبر معظم الكتب الحديثة المتخصصة في علم المُبلمرات أن كلمة مُبلمر (polymer) تعود في اشتقاقها إلى اللغة اللاتينية، وتتكوّن من مقطعين هما: (poly – meros) وتعني (متعدد-الوحدة) ، وبالتالي يُمكن القول بأنّ كلمة مُبلمر تشير إلى جُزءٍ ضخمٍ يحتوي على عددٍ كبيرٍ من الوحدات المتكررة، ويُعتبر علمُ المُبلمرات من العلوم الحديثة نسبيًا، إذ كانت بداياته في مطلع القرن العشرين، ثمّ شهد تطورًا كبيرًا على الصعيدين النظريّ والعملّي بعد منتصف ذلك القرن. هذا بالرغم من اعتماد البشر منذ الأزل في الغذاء والكساء والسكن على مواد مُكوّنة من جُزيئات ضخمة مثل القطن والصوف والبروتين، وحتى وقت قريب لم يكن يُعرف الكثير عن طبيعة هذه المواد، أمّا معرفتنا الحاليّة في هذا المجال فيعود الفضل فيها لمساهمات عددٍ كبيرٍ من العلماء ممّن سَخروا جُلّ حياتهم لتطوير هذا الفرع من العلوم، وكان من ثمار هذا الجهد إنتاج المُبلمرات المُصنّعة بأنواعها المختلفة وخصائصها المتعددة والفريدة بحيثُ أصبحت هذه المواد تشكل جزءًا أساسيًا من حياتنا المعاصرة.

لقد واجهت الكيميائيين في بدايات القرن الماضي مُعضلةً تفسير الكيفيّة التي ترتبطُ بها الذرات فيما بينها لتشكيل الجُزيئات، وأدى ذلك إلى كثيرٍ من الجدل العلميّ، وكان سببُ الخلاف عائدًا إلى تبني كثيرٍ من العلماء في تلك الفترة للاستنتاجات التي توصل إليها الكيميائيّ الإنجليزيّ توماس جراهام (Thomas Graham) في العام 1861م لتفسير الكيفيّة التي ترتبطُ بها جُزيئات مُركّبات مثل النشا والسيليلوز بعضها ببعض، فقد لاحظ جراهام أنّ محاليل النشا والسيليلوز لم يكن بالإمكان ترشيحها من خلال ورقة ترشيح دقيقة الثقوب، كما لم يكن بالإمكان تنقيتها على شكل بلورات، وهذا ما دفعه إلى الاعتقاد بأنّ هذه المواد لها خصوصية، وأطلق عليها اسم الغرويات (colloids)، وهي كلمة مشتقة من اللاتينية وتعني المواد اللاصقة، وبحسب اعتقاد جراهام فإنّ جُزيئات المواد الغروية تحوي عددًا قليلًا من الذرات، وبالتالي فإن لها كتلاً موليّة منخفضة، لكنها ترتبطُ فيما بينها بقوى فيزيائيّة قوية تجعل هذه المواد الغروية متميزة عن غيرها من المواد القابلة للتبلور، وقد بقي هذا التصور الخاطئ سائدًا بين العلماء لجيلين كاملين، ودفعهم إلى استبعاد فكرة أنّ تكون الكثير من المُركّبات الشبيهة بالنشا والسيليلوز هي جُزيئات ضخمة، بالرغم من توفر نتائج لبعض الأبحاث العلمية في تلك الفترة كانت تشير إلى إمكانية وجود المُركّبات الضخمة، ومن ذلك قيام الباحث الإنجليزي جريفيل ويليامز (Greville Williams) في العام 1860م باستخلاص مادة زيتية بسيطة التركيب من المطاط الطبيعي وهي مُركّب الأيزوبرين (isoprene) بواسطة التقطير، ثمّ القيام بتصنيع مادة مطاطية من الأيزوبرين، بحيث أصبحت العلاقة بين المطاط والأيزوبرين واضحة بل وبديهية، وأنّ المطاط عبارة عن مُبلمر من الأيزوبرين -أي يحتوي على العديد من جُزيئات هذا المُركّب- لكنّ المعضلة بقيت في الكيفيّة التي ترتبطُ بها جُزيئات الأيزوبرين معًا لتكوين المطاط، وقد طرح العالم الألماني كارل هاريس (Carl Harries) قرابة العام 1904م احتمالية أنّ يكون المطاط عبارة عن سلاسل طويلة مُكوّنة من جُزيئات الأيزوبرين البسيطة التركيب، لكنّه عاد واستبعد هذا الاحتمال لأنّه عجز عن تفسير الكيفيّة التي ترتبطُ بها وحدات الأيزوبرين الموجودة في بداية ونهاية كلّ سلسلة، والتي تضمّن وجود العدد الكافي من الروابط الكيماويّة المحيطة

بذرات الكربون عند هذه الاطراف، وكان مخرجُه من هذه المعضلة طرح إمكانية أن تكون جزيئات المطاط حلقية الشكل.

لم يمنع الفهم الخاطئ لطبيعة الجزيئات الضخمة وتركيبها من حصول عدد من الاختراعات في هذا المجال، من أهمها قيام جون هيات (John Hyatt) عام 1870م بإخضاع مادة السيليلوز للمعالجة الكيماوية، ثم تشكيل الناتج تحت تأثير الضغط والحرارة وصولاً لمادة جديدة أطلق عليها اسم سيلولويد (celluloid)، وقام باستخدامها كبديل عن العاج الطبيعي باهظ الثمن في تصنيع كرات البلياردو، وبينما يعتبر السيلولويد من أوائل المُبلمرات التي أنتجت من خلال تعديلات كيماوية، تم إجرائها على مُبلمر طبيعي هو السيليلوز، فإن مادة الباكليت (bakelite) تُعتبر أول مُبلمر صناعي تم إنتاجه من تفاعل مُركبي الفينول والفورمالدهيد، وكان ذلك عام 1909م من قِبَل الكيماوي ليو باكلاند (Leo Baekeland).

تم إطلاق مفهوم الجزيئات الضخمة (macromolecules) لأول مرة من قِبَل العالم الألماني هيرمان شتاودنجر (Herman Staudinger) عام 1920م، دون أن تتوفر لديه الإثباتات العلمية القطعية لتأكيد صحة فرضيته، مما جعله عرضة لكثير من المعارضة بل والنقد الشديد، ومن ذلك وصف أحد العلماء البارزين في مجال الكيمياء العضوية في ذلك الوقت طرح شتاودنجر لفرضيته كمن يدعي أمام أحد العلماء في مجال علم الحيوان العثور على فيلٍ ضخيم طوله 450 متراً، وارتفاعه 100 متر في مكان ما في مجاهل إفريقيا، كما قام الكيماوي الألماني هنريك فيلاند (Heinrich Wieland) والحائز على جائزة نوبل بتوجيه رسالة قاسية إلى شتاودنجر نصحه فيها بأن يُلغي من مُخيلته إمكانية وجود مُركب عضويّ تزيد كتلته المولية عن 5000 غم/مول، لكن شتاودنجر أصر على صحة فرضيته بل وشرع في دعم فكرة وجود المُركبات الضخمة من خلال نتائج عملية لتجارب صممها لإثبات هذه الفرضية، وتحولت هذه الفرضية إلى حقيقة علمية بعد تطوير بعض الأجهزة العلمية أهمها جهاز للطررد المركزي فائق السرعة تم بواسطته فصل مادة هيموجلوبين الدم وتبين أن الكتلة المولية لهذه المادة تزيد عن 66000 غم/مول، أما التطبيق العملي لحقيقة وجود الجزيئات الضخمة فلم يتأخر كثيراً، حيث قاد العالم الأمريكي والاس كاروثرز (Wallace Carothers) فريقاً من الباحثين في شركة دو بونت (Du Pont)، وكان من أهم نتائج عمل هذا الفريق تصنيع مُبلمرات تجارية هامة مثل النايلون ومتعدد الإستر، واعتراضاً بإنجازاته، وتقديراً لإسهاماته العلمية تم تكريم شتاودنجر عام 1953م بمنحه جائزة نوبل في الكيمياء باعتباره المؤسس لكيمياء الجزيئات الضخمة.

2-1 مفاهيم أساسية

من أجل فهم تركيب المُبلمرات وخصائصها، لا بد من التمهيد لذلك بمجموعة من التعريفات والمفاهيم التي يجب أن يتم إيضاحها، على أن يتم شرح هذه المفاهيم بصورة مفصلة في مواضع لاحقة من هذا الكتاب.

يُعرف المُبلمر أنه جزيءٌ ضخمٌ مكونٌ من سلسلة طويلة من الذرات المرتبطة معاً بروابط تساهمية، ويتم إنتاج المُبلمرات نتيجة لعملية البلمرة (polymerization) والتي يتم من خلالها تفاعل جزيئات صغيرة يسمى كل واحد منها مونومر (monomer) أي أحادي-الوحدة؛ لترتبط هذه الجزيئات ببعضها بروابط تساهمية؛ لتشكل جزيئات على صورة سلاسل يمكن أن يحتوي بعضها على أكثر من خمسين ألف ذرة كربون، وهذه السلاسل الضخمة هي التي تُعطي المُبلمرات خصائصها الفيزيائية والميكانيكية التي تميزها عن المواد الأخرى مثل الزجاج والمعادن والسيراميك، ويتضح

مدى الارتباط بين حجم الجزيئات وجانب من خصائصها الفيزيائية عند إجراء مقارنة بين عددٍ من الألكانات التي تحوي أعداداً متزايدةً من ذرات الكربون وصولاً إلى جزيئات ضخمة بها آلاف من هذه الذرات (أي مُبلمرات)، فالمركبات ذات الكتل المولية المتدنية (ميثان، إيثان، بروبان، بيوتان) تكون في الحالة الغازية على درجات الحرارة العادية، ثم تتصاعدُ درجات الغليان للمركبات مع زيادة أعداد ذرات الكربون المكونة لها، بالإضافة إلى تغيّر في حالة المُركبات من حالة السيولة إلى الزيتية إلى الشمعية وصولاً إلى مُركبات صلبة يؤدي رفع درجات حرارتها إلى أن تتحطم قبل الوصول إلى درجة الغليان كما يتبين من الجدول (1 - 1).

جدول 1-1 بعض الخصائص لهيدروكربونات خطية

عدد ذرات الكربون	درجات الغليان (م°)	الاسم	الحالة عند الحرارة العادية	أهم الاستخدامات
4-1	> 30	غاز	غازية	تدفئة
10-5	180-30	غازولين	سائلة	وقود لوسائل النقل
12-11	230-180	كيروسين	سائلة	وقود محركات نفاثة، تدفئة
17-13	300-230	زيوت معدنية خفيفة	سائلة	محركات ديزل، تدفئة
25-18	400-305	زيوت معدنية ثقيلة	سائلة لزجة	تدفئة
50-26	تحلل	شمع	شمعية	شمع الإضاءة
1000-50	تحلل	شمع	شمعية قاسية إلى صلبة	مادة شمعية للتغليف
5000-1000	تحلل	متعدد إيثيلين	صلبة	عبوات، رقائق، قناني
< 5000	تحلل	متعدد إيثيلين	صلبة	أكياس للنفايات، ألياف، أجزاء للعربات

3-1 تسمية المُبلمرات

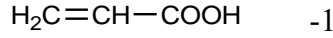
تواجه الدارسين لعلم المُبلمرات صعوبات في تسمية هذه المُركبات وذلك لتعدد طرق التسمية، فأحياناً تُستخدَم الأسماء التجارية أو الأسماء الشائعة، إلى جانب استخدام الأسماء المعتمدة من قِبَل الاتحاد العالمي للكيميائيين (IUPAC)، حيث قام الاتحاد عام 1952م بتشكيل لجنة فرعية تُعنى بتسمية الجزيئات الضخمة، ومراجعة هذه التسميات من خلال اجتماعات دورية تعقد لهذه الغاية، وبالرغم من ذلك فإن كثيراً من الأسماء المستخدمة للمُبلمرات تستند إلى الأسماء الشائعة، فمثلاً المُركب $(CH_2 = CH_2)$ عبارة عن غاز يُطلق عليه اسم إيثيلين، وهو الاسم الشائع له، أما اسمه النظامي المعتمد من الاتحاد العالمي للكيميائيين فهو إيثين، وعملية البلّرة لهذا الغاز تُنتج مُركباً صلباً يُطلق عليه متعدد إيثيلين (polyethylene)، وهو الاسم الشائع والمُستخدَم على نطاق واسع علمياً وتجاريّاً، بالرغم من أن الاسم النظامي له هو متعدد إيثين (polyethene)، أو متعدد ميثيلين (polymethylene)، وإجمالاً فإن تسمية كثير من المُبلمرات تستند إلى اسم المونومر في حال كان هذا الاسم مكوناً من مقطع واحد فقط، ويكون الاسم مسبوفاً بكلمة "متعدد"، كما الحال في متعدد ستايرين (polystyrene)، ومتعدد بروبيلين (polypropylene)، أما إن احتوى اسم المونومر على أكثر من مقطع فتُستخدَم الأقواس في الاسم، كما الحال في متعدد (كلوريد الفينيل) (poly(vinyl chloride)).

بالإضافة إلى الأسماء الشائعة والأسماء النظامية فإن بعض المُبلمرات نسبت إلى مكتشفها، كما الحال في مُبلمر البكالايت، أو استخدمت لها أسماء مبتدعة مثل النايلون

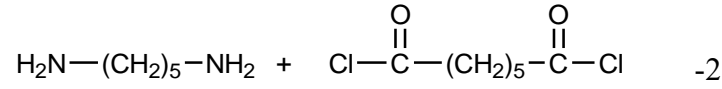
الذي يسمى -أيضًا- متعدد الأמיד لاحتوائه على مجموعة الأמיד، ونظرًا لتنوع النايلون وتعدد تراكيبيته، فقد تم إلحاق الاسم بأرقام ذات دلالة معينة، مثل النايلون - 6 والنايلون - 6,6 والنايلون - 10,6 حيث ترمز هذه الأرقام لأعداد ذرات الكربون في جزيئات المونومر المستخدمة لإنتاج هذا المُبلمر، كما أن كثيرًا من المُبلمرات الشائعة تُعرف من خلال أحرف مُختصرة تدل عليها، فعلى سبيل المثال متعدد الإيثيلين معروف بالأحرف (PE) ومتعدد البروبيلين (PP) وهكذا، والجدول (1 - 2) يحوي مجموعة من أشهر المُبلمرات التجارية، وأكثرها شيوعًا، إضافة إلى الأسماء والصيغ الكيماوية للمونومرات الداخلة في تركيبها، وأهم الاستخدامات لهذه المُبلمرات.

تدريب 1-1

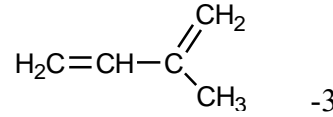
إضافة إلى المُبلمرات الواردة في الجدول (1 - 2)، ما هو التركيب الكيماوي للوحدة المتكررة واسم المُبلمر الناتج من بلمرة كل من الجزيئات التالية؟ وما هي أهم استخدامات هذه المُبلمرات؟



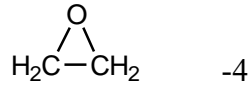
حامض الأكريليك
(acrylic acid)



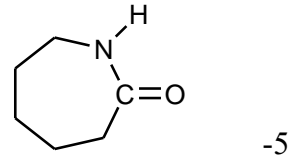
خماسي ميثيلين ثنائي الامين
(pentamethylene diamine) كلوريد البيميلويل
(pimeloyl chloride)



أيزوبرين



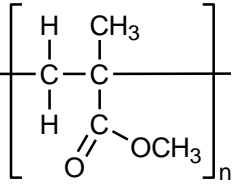
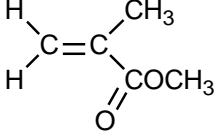
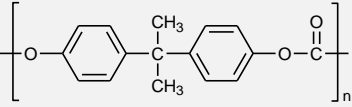
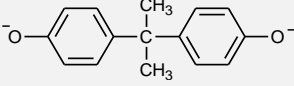
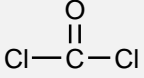
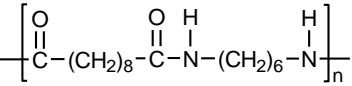
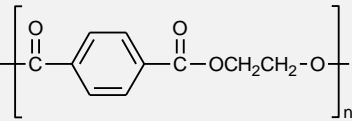
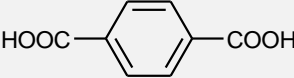
اكسيد الإيثيلين
(ethylene oxide)



كابرولاكتام
(caprolactam)

جدول 1-2 التراكيب الكيميائية لبعض المُبلمرات شائعة الاستخدام وأهم استخداماتها

أهم استخدامات المبلمر	اسم المبلمر والصيغة الكيميائية للوحدة المتكررة	اسم المونومر وصيغته الكيميائية
أنابيب، أكياس، عوازل للأسلاك والكوابل الكهربائية	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ <p>متعدد إيثيلين (PE)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>إيثيلين (Ethylene)</p>
التعبئة والتغليف، أقمشة، حبال، سجاد، حاويات، معدات المختبرات، مكبرات الصوت، مكونات السيارات	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ <p>متعدد بروبيلين (PP)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>بروبيلين (Propylene)</p>
التفلون المستخدم في أواني الطهي لتمييزه بعامل احتكاك منخفض، عازل كهربائي عالي الجودة	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$ <p>متعدد (رباعي فلوروايثيلين) (PTFE)</p>	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ <p>رباعي فلورو إيثيلين (Tetrafluoroethylene)</p>
مُبلمر منخفض الثمن، يدخل في صناعة المطاط الصناعي، وفي المواد العازلة (كلكل)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ <p>متعدد ستايرين (PS)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>ستايرين (Styrene)</p>
أنابيب وخرطوم المياه، معاطف واقية من المطر، قناني للعصائر	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$ <p>متعدد (كلوريد الفينيل) (PVC)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ <p>كلوريد الفينيل (Vinyl chloride)</p>
ألياف وخيوط نسيجية، تصنع منه الياف الكربون والجرافيت	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array} \right]_n$ <p>متعدد اكريلونيتريل (PAN)</p>	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array}$ <p>اكريلونيتريل (Acrylonitrile)</p>

<p>عدسات لاصقة، صفائح شفافة، أنايب، بديل عن الزجاج في نوافذ الطائرات</p>	 <p>متعدد (ميثيل ميثاكريليت) (PMMA)</p>	 <p>ميثيل ميثاكريليت (Methyl methacrylate)</p>
<p>مجالات الإنشاءات والبناء، معدات الالكترونية (اقراص مدمجة)، معدات كهربائية (عازل جيد)، وسائط النقل والاتصالات</p>	 <p>متعدد الكربونات (PC)</p>	 <p>ملح قلوي من بيسفينول A (Bisphenol-A alkali salt)</p>  <p>فوسجين (Phosgene)</p>
<p>ألياف وخيوط نسيجية، دواليب، عجلات، مسننات ناقلات الحركة في وسائل النقل، خيوط لفراشي الأسنان</p>	 <p>نايلون- 6,10 (Nylon- 6,10)</p>	<p>H₂N—(CH₂)₆—NH₂</p> <p>سداسي ميثيلين ثنائي أمين (Hexamethylene diamine)</p> <p>HOOC—(CH₂)₈—COOH</p> <p>حامض سيباسيك (Sebacic acid)</p>
<p>ألياف وخيوط نسيجية، صفائح ورقائق، قناني للمشروبات الغازية</p>	 <p>متعدد إيثيلين تيرفتالات (PET)</p>	<p>HOCH₂—CH₂OH</p> <p>إيثيلين جلايكول (Ethylene glycol)</p>  <p>حامض تيرفتاليك (Terphthalic acid)</p>

$$(1 - 1) \quad \bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

ويمكن حساب قيمة (\bar{M}_n) بدلالة عدد المولات باستبدال عدد الجزيئات بالكسر المولي (n_i) والمُعَرَّف كالآتي:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

وبما أن مجموع الكسر المولي = 1 فيمكن إعادة كتابة المعادلة (1 - 1) لتصبح:

$$(2 - 1) \quad \bar{M}_n = \sum n_i M_i$$

بالتوازي مع المعادلات السابقة فإن حساب مُعدَّل الكتلة الموليَّة الوزني يتم من خلال أوزان هذه الجزيئات أي:

$$(3 - 1) \quad \bar{M}_w = \frac{\sum M_i W_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

أما إن تم استبدال الأوزان في المعادلة السابقة بالكسر الوزني والمُعَرَّف كالآتي:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i}$$

وبما أن مجموع الكسر الوزني = 1 فإن المعادلة (3 - 1) تصبح على الصورة التالية:

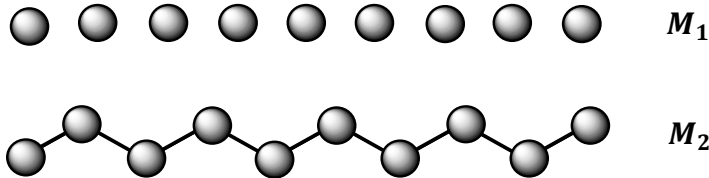
$$(4 - 1) \quad \bar{M}_w = \sum M_i w_i$$

واستكمالاً للمعادلات السابقة يمكن إيجاد قيمة (\bar{M}_n) بدلالة الكسر الوزني حسب المعادلة:

$$(5 - 1) \quad \bar{M}_n = \frac{1}{\sum (w_i/M_i)}$$

مثال 1-1

افتراض وجود مزيج مكون من تسع جزيئات صغيرة من نوع (M_1) الكتلة الموليَّة للجزيء الواحد منها هو 10 غم/مول، بالإضافة إلى جزيء واحد (M_2) كتلته الموليَّة 100 غم/مول، فما هي قيم كل من مُعدَّل الكتلة الموليَّة العددي والوزني لهذا المزيج؟



الحل:

يمكن إجراء الحسابات بناءً على أعداد الجزيئات حسب المعادلتين (1 - 1) و (3 - 1) كما يلي:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{9 \times 10 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 1 \times 100 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{9 + 1} = 19.0 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{9 \times 10^2 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)^2 + 1 \times 100^2 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)^2}{9 \times 10 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 1 \times 100 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = 57.4 \text{ g/mol}$$

ويمكن الوصول إلى النتائج ذاتها بإجراء الحسابات بناءً على قيم الكسر المولي والكسر الوزني حسب (2 - 1) و (4 - 1)، كما يتضح فيما يلي:

$$n_{M_1} = \frac{9}{\sum 9 + 1} = 0.9 \quad n_{M_2} = \frac{1}{\sum 9 + 1} = 0.1$$

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i = 0.9 \times 10 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 0.1 \times 100 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 19.0 \text{ g/mol}$$

$$w_{M_1} = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{10 \times 9}{\sum 10 \times 9 + 100 \times 1} = 0.474$$

$$w_{M_2} = \frac{100 \times 1}{\sum 10 \times 9 + 100 \times 1} = 0.526$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 0.473 \times 10 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 0.527 \times 100 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)$$

$$\bar{M}_w = 57.4 \text{ g/mol}$$

تدريب 1-1

تم مزج ثلاث عينات من مُبَلَمَرَات أحادية-التشتت أوزانها 20، 50 و 30 غم، وكتلتها المولية: 20000، 100000، 300000 غم/مول على التوالي، فما هي قيم كل من (\bar{M}_n) و (\bar{M}_w) للمزيج إذا لم يحصل تفاعلٌ بين الجزيئات المختلفة؟
 $\bar{M}_n = 6.25 \times 10^4 \text{ g/mol}$, $\bar{M}_w = 1.44 \times 10^5 \text{ g/mol}$

يمكن تحديد أطوال جزيئات المُبَلَمَرَات بحساب قيمة درجة البلمرة (degree of polymerization)، والتي تعني عدد الوحدات المتكررة في كل سلسلة، وبما أن السلاسل تكون غالباً بأطوال متعددة، لذا يتم استخدام قيمة متوسطة تُدعى مُعَدَّل درجة البلمرة العددي (\bar{x}_n)، ويكون بالإمكان حساب قيمتها من قيمة مُعَدَّل الكتلة المولية العددي بحسب المعادلة التالية:

$$(6 - 1) \quad \bar{x}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_o}$$

حيثُ تمثلُ (M_o) قيمة الكتلة المولية للوحدة المتكررة، وبصورةٍ موازيةٍ للمعادلة السابقة يمكنُ تعريفُ قيمةٍ مُعدَّلٍ درجة البلمرة الوزني (\bar{x}_w) بربط قيمة هذا المُعدَّل مع مُعدَّل الكتلة المولية الوزني أي:

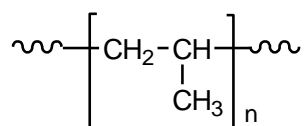
$$(7 - 1) \quad \bar{x}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_o}$$

مثال 2-1

إذا كان مُعدَّل درجة البلمرة العددي (\bar{x}_n) لمُبلَمَر متعدد بروبيلين (PP) يُساوي 3000 فما هي قيمة مُعدَّل الكتلة المولية العددي (\bar{M}_n) لهذا المُبلَمَر؟

الحل:

بما أنَّ الصيغة العامة للوحدة المتكررة لمُبلَمَر متعدد بروبيلين هي:



يمكنُ حسابُ الكتلة المولية للوحدة المتكررة كما يلي:

$$M_o = 3 \times 12.0 \text{ (g/mol)} + 6 \times 1.0 \text{ (g/mol)} = 42.0 \text{ g/mol}$$

باستخدام المعادلة (1 - 6)، يتم حساب مُعدَّل الكتلة المولية العددي كما يلي:

$$\bar{M}_n = \bar{x}_n M_o = 42.0 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 3 \times 10^3 = 1.26 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

تدريب 3-1

إذا كان مُعدَّل درجة البلمرة العددي لمُبلَمَر متعدد ستايرين يساوي 4000 فما هي قيمة مُعدَّل الكتلة المولية العددي لهذا المُبلَمَر؟

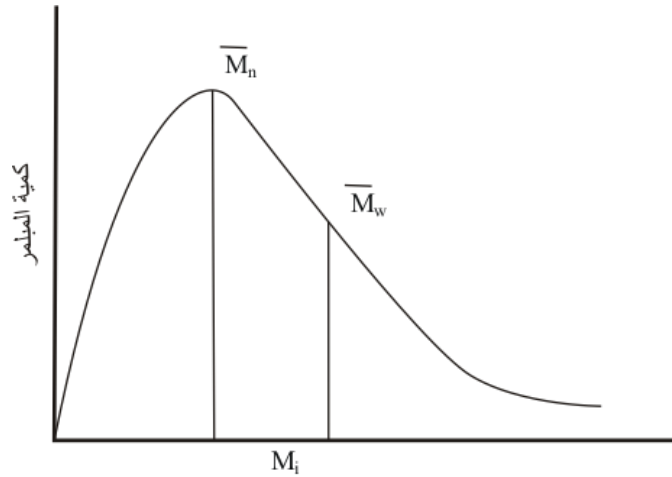
$$\bar{M}_n = 4.16 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

يمثل الشكل (1 - 1) التوزيع المثالي أو النموذجي للكتل المولية لجزيئات المُبلَمَرات، علماً أنَّ الوصولَ إلى التوزيع الحقيقي لعينة من أيِّ مُبلَمَر يتطلب عملياً التقسيم الجزيئي (fractionation) لجزيئات هذه العينة بحيث يتم فصل هذه الجزيئات إلى أجزاء حسب أطوالها (أو كتلتها المولية)، بحيث يتكون كلِّ جزءٍ بعد فصله من سلاسل من المُبلَمَر ذات أطوال متقاربة، وفي هذه الحالة تعتبر الجزيئات المكونة لأيِّ جزءٍ أنها أحادية التشتت (monodisperse)، ثم يتم قياس كلِّ من الكتل والكتل المولية لكلِّ جزءٍ من هذه الأجزاء، أما الكيفية التي تتوزع بها الكتل المولية لكلِّ عينة فيعبر عنها إما بالعلاقات الرياضية أو المنحنيات كما يظهر في الشكل (1 - 1)، وبما أنَّ الشكل المذكور يُظهر أنَّ عملية التقسيم الجزيئي أدت إلى فصل جزيئات المُبلَمَر إلى أجزاء متعددة ومتباينة في أطوالها أو كتلتها المولية، فيمكن وصف العينة بأنها متعددة

التشتت (polydisperse)، ونظرًا لأنّ عملية التقسيم الجزئي لأيّ مُبَلَمَر تُعْتَبَر عملاً مُرهقًا، ويحتاج إلى كثيرٍ من الجهد والوقت، فلا يلجأ إلى إجرائها إلا في حالاتٍ خاصةٍ، وغالبًا ما يُستعاضُ عنها بحسابِ قيمةٍ ما يُسمّى معامل التّبائِن (heterogeneity index) أو (HI)، ويتمّ إيجادُ قيمةٍ هذا المعامل كما يلي:

$$(8-1) \quad HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

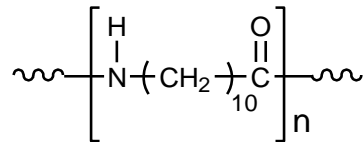
ومن خلال احتساب قيمة هذا المعامل يتمّ الوصول إلى تصور تقريبيّ عن مدى اتساع أو ضيق التّشتت الكتلي للمُبلّمرات.



شكل 1-1 التّوزع التّموزجي للكتل المولية للسلاسل المكونة لِعَيّنة بوليمر

مثال 3-1

الصيغة العامة لمُبلّمَر نايلون-11 هي:



فإذا وُجِدَ أنّ مُعدّلَ درجة البلمرة العددي لِعَيّنة من هذا المُبلّمَر تساوي 120 وقيمة مُعدّل الكتلة المولية الوزني (\bar{M}_w) تساوي 125000 غم/مول، ما هي قيمة معامل التّبائِن (HI) لهذه العيّنة؟

الحل:

من الصيغة العامة للمُبلّمَر يتمّ احتساب قيمة الكتلة المولية للوحدة المتكررة

$$M_0 = 11 \times 12.0 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + 21 \times 1.0 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + 1 \times 14.0 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$M_0 = 183.0 \text{ g/mol}$$

باستخدام المعادلة (1 - 6) يتم احتساب مُعدّل الكتلة المولية العددي كما يلي:

$$\bar{M}_n = \bar{x}_n M_0 = 183.0 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 120 = 21960 \text{ g/mol}$$

أما معامل التباين فيمكن إيجاد قيمته من المعادلة (1 - 8):

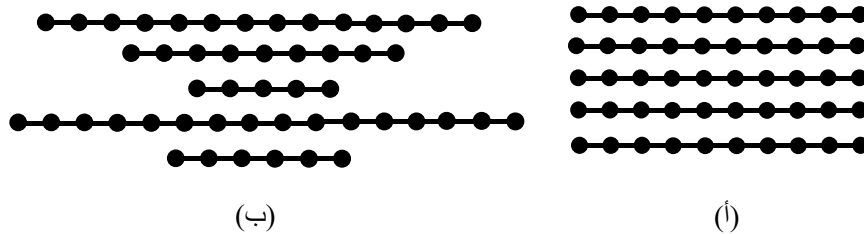
$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{1.25 \times 10^5 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}{21960 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)} = 5.96$$

تدريب 4-1

ما هي قيمة معامل التباين (HI) لمزيج مكون من ثلاثة أجزاء متساوية في كتلتها، وكل جزء منها أحادي التشتت علمًا أنّ الكتل المولية لهذه الأجزاء هي: 1000، 10000 و 100000 غم/مول؟

$$HI = 13.7$$

إنّ تساوي قيم (\bar{x}_n) أو (\bar{M}_n) لعينتي مُبلّم لا يعني بالضرورة التّطابق في الكيفية التي تتوزع فيها الكتل المولية لجزيئات المُبلّم في العينتين، ويمكن إيضاح ذلك من خلال الشّكل (1 - 2)، حيث تمّ توزيع خمسين كُرّة تمثّل كلّ واحدة من هذه الكُرّات وحدة متكررة على خمس سلاسل، وبهذا تكون قيم (\bar{x}_n) في كلا المثالين تساوي عشر كُرّات/سلسلة مع فارق هام يتمثّل في كيفية هذا التوزيع، ففي الحالة (أ) كان التوزيع متساويًا والسلاسل أحادية-التشتت لإحتواء كل سلسلة على عشر كُرّات/سلسلة بالضبط، بينما تمثّل الحالة (ب) سلاسل متعددة-التشتت لأنها احتوت أعدادًا متباينةً من الكُرّات (الوحدات المتكررة)، مع بقاء قيمة معدل عدد الكُرّات لكل سلسلة مساويًا للحالة (أ)، وتكمن أهمية طبيعة التوزيع للكتل المولية في المُبلّمات لحقيقة الاختلاف في الخصائص الفيزيائية والميكانيكية بين عينتين من المُبلّم نفسه، لهما قيمّ متساويةً لمعدل الكتلة المولية، لكنهما تختلفان في طبيعة التوزيع لهذه الكتل، حيث تكون الأفضلية في الخصائص عادة للمُبلّمات أحادية-التشتت.



شكل 1-2 شكل توضيحي لسلاسل تحوي بالمعدل على 10 وحدات لكتنها: (أ) أحادية-التشتت (ب) متعددة-التشتت

الأسئلة

- 1-1 ما هو الفرق بين المونومر والأوليغومر والمُبلَمَر؟ أعطِ مثالاً يمثُل كلَّ حالة.
- 2-1 عدّد أسماء ست مُبلَمَرات من التي تتعاملُ معها في حياتك اليومية.
- 3-1 إذا كانت قيمة (\bar{M}_n) لمتعدد إيثيلين هي 1.4 مليون غم/مول، فما هي قيمة مُعدَّل درجة البلمرة العددي (\bar{x}_n) ؟
- 4-1 ما هي قيم كلِّ معدل الكتلة العددي والوزني لمزيج مكونٍ من خمسة جُزَيئات ضخمة لها الكتل المولية التالية:

2.00×10^6	1.75×10^6	1.50×10^6	1.35×10^6	1.25×10^6
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

- 5-1 تم تجزئة عَيِّنة من مُبلَمَر إلى ستة أجزاء أحادية التشنت، والجدول التالي يتضمَّن الكتل المولية و عدد المولات لهذه العينات، فما هي قيم كلِّ من (\bar{M}_n) و (\bar{M}_w) ، ومعامل التَّبَائِن (HI) لِلعَيِّنة الأصلية؟

عدد المولات (n_i) /مول	الكتلة المولية (M_i) / (غم/مول)
0.003	1.0×10^4
0.008	1.2×10^4
0.011	1.4×10^4
0.017	1.6×10^4
0.009	1.8×10^4
0.001	2.0×10^4

- 6-1 تم تجزئة عَيِّنة مُبلَمَر ثلاثة أجزاء أحادية التشنت، كما يظهر في الجدول التالي:

الجزء	الكتلة (غم)	الكتلة المولية (غم/مول)
أ	10	100000
ب	20	؟
ج	100	10000

- فإذا علمت أنَّ مُعدَّل الكتلة المولية الوزني لِلعَيِّنة قبل التقسيم الجُزئي لها هو 23000 غم/مول، فما هي الكتلة المولية للجزء "ب" في الجدول السابق؟

- 7-1 اعتبرَ شتاودنجر المؤسس لكيمياء الجُزَيئات الضخمة، وتم منحه جائزة نوبل عام 1953م، كما أعقب ذلك منح الجائزة المذكورة لعدد من الكيميائيين الذين عملوا في مجالات مختلفة متعلقة بعلم المُبلَمَرات، ابحثْ عن أسماء هؤلاء العلماء، وفي أيِّ سنوات تمَّ منحهم جائزة نوبل، إضافة إلى نوع الإسهامات والإنجازات العلمية التي قدموها في هذا المجال؟

الفصل الثاني

تصنيف المُبلمرات

إنَّ محاولة تصنيف المُبلمرات إلى أنواع مختلفة تواجه عادةً بإشكالية تعدد المعايير التي يمكنُ اعتمادها أساسًا لعملية التصنيف، وبالتالي ميل هذه العملية إلى العشوائية، وبالرغم من ذلك فسيتم استعراض عددٍ من هذه التصنيفات، إما بصورةٍ مقتضبةٍ أو مفصلةٍ؛ وذلك بحسب أهمية وشمولية هذه التصنيفات.

1-2 التصنيف حسب المصدر

تُصنّف المُبلمراتُ حسب مصادرِها إلى المجموعات التالية:

- مُبلمرات طبيعية (حيوية) .
- مُبلمرات عضوية مُصنّعة .
- مُبلمرات شبه-مُصنّعة .
- مُبلمرات غير-عضوية .

1-1-2 مُبلمرات طبيعية (حيوية) (Natural polymers)

وهي المُبلمرات التي يمكنُ الحصول عليها من مواد طبيعية، وتضم هذه المجموعة مُركّبات مثل البروتينات، السكريات المتعددة (السيليلوز والنشا)، المطاط الطبيعي ومجموعة من الأصماغ، وأهم المشاكل التي تُصاحبُ الاعتماد على هذا النوع من المواد:

- لهذه المواد خصائص فيزيائية محددة، ومن الصّعب بالعادة التّحكم بهذه الخصائص أو إجراء تغيير عليها.
 - الكميات المنتجة من هذه المواد مرتبطة بالاعتبارات المناخية والإنتاج الزراعي، ويمكن أن تكون تكاليف الإنتاج عالية نسبيًا، كما أن أسعارها يمكنُ أن تكون متذبذبةً بحسب العرض والطلب.
- بالرغم من أهمية المُبلمرات الطبيعية في حياة البشر إلا أن دراسة هذه المُركّبات هي خارج مجال الاهتمام لهذا الكتاب.

2-1-2 مُبلمرات عضوية مُصنّعة

وهي المجموعة الأهم ضمن المُركّبات الضخمة، وهي مجال الاهتمام في هذا الكتاب والمقصودة عند الحديث عن المُبلمرات، وتتنوع أنواعها وخصائصها بتنوع جزيئات المونومر (أو الوحدات المتكررة)، وبما أن المصدر الرئيس للحصول على الأنواع المختلفة من المونومرات (إيثيلين، ستايرين، كلوريد الفينيل..... الخ) هو مشتقات البترول، فهذا أدى إلى توفر هذه المُبلمرات ورخص ثمنها، كما أن سهولة تشكيلها والتّحكم بخصائصها أتاح المجال لأن يُتم "تفصيل" هذه المُبلمرات من حيث الشكل والتّركيب؛ لتوائم التطبيقات والاستخدامات التي صُنعت لأجلها، وهذا يفسر الانتشار الكبير لاستخدام هذه المُركّبات منذ أواسط القرن الماضي حتّى الآن بحيث أصبح المُبلمرات تنافس المواد التقليدية الأخرى مثل الزجاج والسيراميك والمعادن من حيث كميات الإنتاج وسعة الانتشار.

يُطلق على المُبلمرات الناتجة من تفاعل نوع واحدٍ من المونومرات اسم مُبلمرات مُتجانسة (homopolymers)، ومن الأمثلة على ذلك متعدد الإيثيلين ومتعدد (كلوريد الفينيل)، لكن توجد إمكانية للحصول على خصائص إضافية ومتميزة من خلال استخدام

3-2-2 المُلَبَمَرَات الشَّبَكِيَّة (Crosslinked or network polymers)

عندما ترتبط سلاسل المُلَبَمَر بعضها مع بعض في نقاط متعددة يصبح المُلَبَمَر على هيئة شبكة كما يتبين من الشكل (2 - 1 - ج)، ويمكن أن تتم عملية الربط بين السلاسل أثناء عملية التلمرة؛ وذلك باستخدام المونومرات المناسبة، كما يمكن عملية الربط بإضافة بعض أنواع المواد الكيماوية إلى المُلَبَمَر بعد إنهاء عملية التلمرة، وهذا ما سيتم بيانه بالتفصيل لاحقاً، كما يمكن التحكم في درجة أو مدى التشابك داخل المُلَبَمَر، فإن كان هذا التشابك كثيفاً تحول المُلَبَمَر إلى شبكة ثلاثية الأبعاد، تكون فيه كل السلاسل المكونة لهذا المُلَبَمَر مرتبطة معا منتجة جزيئاً واحداً غاية في الضخامة، ويتصف المُلَبَمَر الشبكي الناتج بالصلابة والقساوة والاستقرار على درجات الحرارة العالية، أما إن كان التشابك خفيفاً فتكون الغاية من ذلك أن يكتسب المُلَبَمَر خاصية المرونة، وهي الصفة المطلوبة للمُلَبَمَرَات التي تُستخدم كمادة مرنة أو مطاطية، ومثال للتشابك الخفيف ما يتم خلال عملية الفلكنة للمطاط الطبيعي.

3-2 التصنيف حسب السلوك الحراري

يعتبر هذا أهم تصنيف لمن يعمل في مجالات تصنيع المُلَبَمَرَات وتشكيلها وتحويلها إلى منتجات استهلاكية، حيث تصنف المُلَبَمَرَات حسب تأثيرها برفع درجة حرارتها إلى:

1-3-2 المُلَبَمَرَات المَطْوَعَة حرارياً (Thermoplastics)

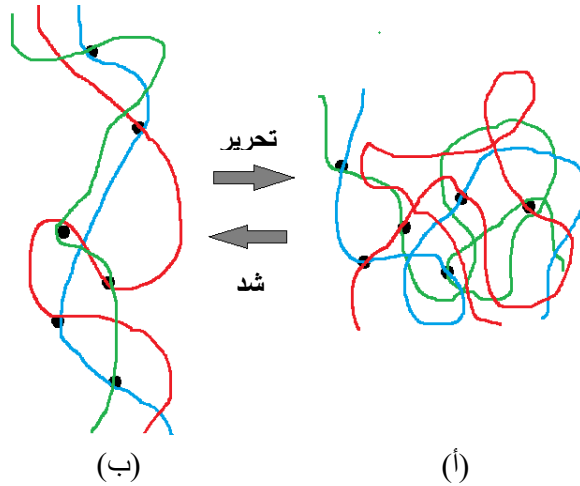
ويطلق على هذه المجموعة اختصاراً كلمة بلاستيك (plastic)، وتشكل هذه المجموعة ما يربو عن 90% من كمية ما ينتج من مُلَبَمَرَات، ويؤدي تسخين هذه المُلَبَمَرَات لأن تتحول من مواد صلبة إلى مواد لينة، ثم لمصهور قابل للتشكيل والقولبة، وهناك إمكانية لتكرار عملية الصهر وإعادة التشكيل مرات عديدة، كما أن المواد البلاستيكية تكون قابلة للسحب والتمدد تحت تأثير قوى الشد عليها وهذا التمدد يعتبر تمعدداً دائماً لأن هذه المواد لا تعود إلى شكلها السابق بعد إزالة قوى الشد المؤثر عليها، أما من الناحية البنائية فإن المُلَبَمَرَات المَطْوَعَة حرارياً تكون عادة مُلَبَمَرَات حَطِيَّة أو مُتَفَرَعَة.

2-3-2 المُلَبَمَرَات المَتَصَلِّبَة حرارياً (Thermosets)

وهي مُلَبَمَرَات شَبَكِيَّة كثيفة التشابك ترتبط فيها سلاسل المُلَبَمَر كافة فيما بينها لتشكيل جزيئاً واحداً ضخماً، وهذا ما يكسبها صفات الصلابة وعدم القابلية للسحب، بالإضافة إلى ثبات هذه المُلَبَمَرَات على درجات الحرارة العالية، فتعرض هذه المُلَبَمَرَات للحرارة عند تسخينها لا يؤدي إلى تلينها أو تحولها إلى مصهور، مما يعني أنها غير قابلة لإعادة التشكيل أو التدوير بعد تصنيعها واكتسابها لشكلها النهائي، أما الاستمرار في رفع درجات الحرارة لهذه المُلَبَمَرَات عند مستويات عالية فيمكن أن يؤدي في النهاية إلى تحطيمها وانحلالها، ومن الأمثلة على هذه المُلَبَمَرَات كل من الباكليت والملايين.

3-3-2 المُلَبَمَرَات المرنة المطاطية (Elastomers)

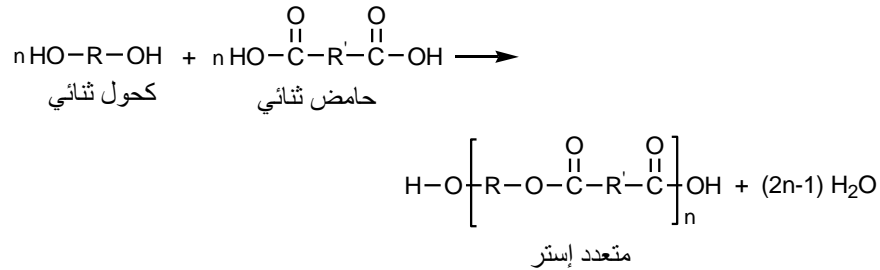
مُلَبَمَرَات لها صفة المرونة والقابلية للتمدد والاستطالة، ويمكن أن يصل طول بعض هذه المُلَبَمَرَات تحت تأثير إجهاد (قوة) الشد عليها أضعاف طولها الأصلي، لكنها سرعان ما تعود إلى طولها السابق إن تم تحريرها من الإجهاد المؤثر عليها، كما يبين الشكل (2 - 3)، وصفة المرونة ترتبط بالبناء التركيبي لهذه المواد حيث إنها مُلَبَمَرَات شَبَكِيَّة لكن التشابك بين سلاسلها قليل لا يحول دون أن تتحرك جزيئات المُلَبَمَر منزلة فوق بعضها بعضاً تحت تأثير القوى الواقعة عليها لكنه أي التشابك - كقيل بعودة السلاسل إلى مكانها الأصلي بعد زوال القوى المؤثرة على المُلَبَمَر، وبالتالي فإن حركة جزيئات المطاط من مكانها وتمدها يعتبر مؤقتاً، وليس من النوع الدائم.



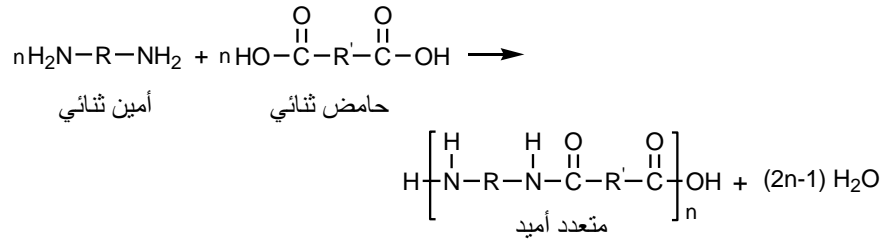
شكل 2-3 رسم توضيحي يمثل سلاسل المطاط قبل تعرضها للشد في الشكل (أ) ثم حركة السلاسل بفعل الشد كما في الشكل (ب) ثم العودة للشكل الاصلي (أ) في حال التحرر من الشد نتيجة للتشابك بين الجزيئات (النقاط السوداء تمثل مواضع التشابك)

4-2 التصنيف حسب ميكانيكية تفاعل البلمرة

قام العالم كاروثرز (Carothers) عام 1929م بتصنيف المُبلمرات إلى مجموعتين هما مُبلمرات التكثيف (condensation polymers) ومُبلمرات الإضافة (addition polymers)، واستند في ذلك التصنيف إلى مقارنة للتركيب الذري لكل من المونومرات والمُبلمرات الناتجة عنها، ففي حالة مُبلمرات التكثيف تتفاعل المجموعات الوظيفية في جزيئات المونومرات فيما بينها لإنتاج المُبلمرات، ويرافق هذه العملية عادة إنتاج جزيئات صغيرة مثل الماء، ومن الأمثلة على ذلك تفاعل كحول ثنائي الهيدروكسيل مع حامض ثنائي الكربوكسيل لإنتاج متعدد الإستر:



أو تفاعل حامض ثنائي الكربوكسيل مع أمين ثنائي لإنتاج متعدد الأميد:

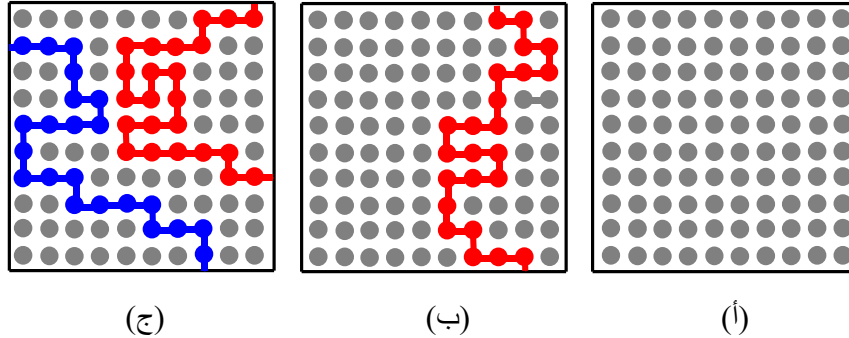


التفاعلات التسلسلية فتخص غالبًا المونومرات المحتوية على رابطة مزدوجة (التي تنتج مُبلمرات الإضافة)، ولكلٍ من هذين التفاعلين سمات خاصة تمّ تلخيصها في الجدول (2 - 1).

جدول 1-2 السمات المميزة لميكانيكية تفاعلات البلمرة التسلسلية والخطوية

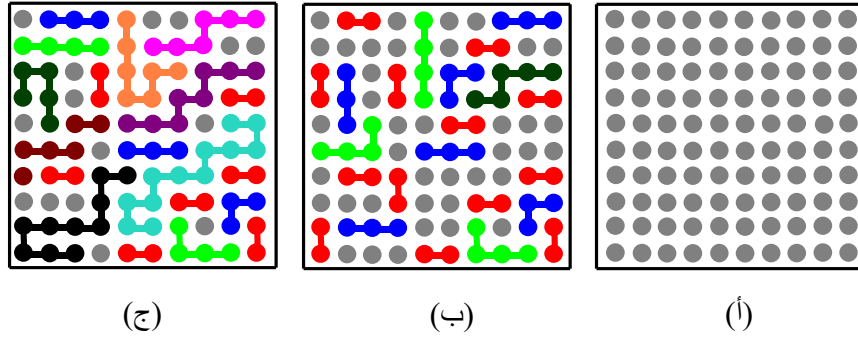
البلمرة الخطوية	البلمرة التسلسلية
أي جزيء موجود بإمكانه التفاعل مع غيره من الجزيئات.	السلاسل المنتهية بمراكز فعالة هي فقط القادرة على إضافة جزيئات المونومر كوحداث متكررة.
تختفي جزيئات المونومر في مراحل مُبكرة من زمن التفاعل.	يتناقص تركيز جزيئات المونومر تدريجيًا خلال زمن التفاعل.
تتزايد الكتل المولية للجزيئات المتفاعلة تدريجيًا خلال زمن التفاعل.	تتكون سلاسل طويلة ذات كتل مولية عالية بعد فترة وجيزة من بدء التفاعل.
إطالة زمن التفاعل ضروري للحصول على مُبلمر تكون جزيئاته ذات كتل مولية عالية.	إطالة زمن التفاعل يزيد من عائد التفاعل لكنّ تأثير ذلك على الكتل المولية للجزيئات المُبلمر الناتج محدود.
في كل مراحل التفاعل يحوي مزيج التفاعل جزيئات من كل الأطوال، ونسب وجود هذه الجزيئات يمكن حسابها إحصائيًا.	أثناء عملية البلمرة يحتوي خليط التفاعل على جزيئات المونومر وسلاسل المُبلمر ومجموعة قليلة من السلاسل ذات المراكز الفعالة وهي في طور النمو.

يمكن فهم الطريقة التي تؤدي لإنشاء جزيئات ضخمة أثناء تفاعل البلمرة التسلسلية من خلال الشكل (2 - 4) حيث تتكون هذه السلاسل بعد فترة وجيزة من بداية التفاعل من خلال إضافة جزيئات المونومر إلى المراكز الفعالة، وإلى جانب هذه السلاسل الضخمة تبقى هنالك جزيئات مونومر غير متفاعلة، ومع زيادة زمن التفاعل يزداد عدد السلاسل المتكونة، لكنّ دون أن يُصاحب ذلك زيادة على أطوال السلاسل، بل على العكس فإنّ تناقص كمية المونومر سيؤدي إلى إنشاء سلاسل أقصر في المراحل المتأخرة من التفاعل.



شكل 2-4 رسم توضيحي لعلاقة زمن التفاعل مع حجم الجزيئات في البلمرة التسلسلية: (أ) جزيئات مونومر غير متفاعلة، (ب) نشوء سلاسل ذات كتلة مولية عالية مع بداية التفاعل، (ج) مع زيادة زمن التفاعل يزداد عدد السلاسل وليس حجمها.

بخلاف البلمرة التسلسلية فإن عامل الزمن يعتبر أساسياً في البلمرة الخطوية لضمان الحصول على جزيئات ذات كتل مولية عالية، أما الكيفية التي تنشأ بها هذه الجزيئات فيتضح من خلال الشكل (2 - 5)، فمع بداية التفاعل فإن جزيئات المونومر تتفاعل فيما بينها من خلال المجموعات الوظيفية، وبالتالي لا توجد حاجة إلى وجود بادئ للتفاعل كما هو الحال في البلمرة التسلسلية، مع أن بعض التفاعلات الخطوية (التكثيفية) تحتاج لإضافة حفاز (catalyst) من أجل تسريع التفاعل في حال كان بطيئاً، وبسبب إمكانية حصول تفاعل بين أي من جزيئات المونومر في أي وقت لهذا تختفي جزيئات المونومر في مراحل مبكرة من بدء التفاعل، لكن ذلك لا يعني بالضرورة نشوء جزيئات ضخمة خلال فترة وجيزة، بل إن الناتج يحتوي في البداية على جزيئات مكونة وحدتين أو ثلاث وحدات أو أربع وحدات متكررة فقط، لكن مع مرور الوقت يحصل زيادة في عدد الوحدات المتكررة داخل الجزيئات الناتجة من عملية البلمرة، أما الوصول إلى تكوين جزيئات ضخمة فيتم في مراحل متأخرة من زمن التفاعل، وكما سيتضح من معادلة كاروثرز - التي سترد في الفصل الثالث - فإن تفاعل 90% من المجموعات الوظيفية في جزيئات المونومر ($p = 0.9$) يعني إنشاء سلاسل تحتوي بالمعدل على عشر وحدات متكررة فقط، وهذا يعتبر رقماً متواضعاً في علم البلمرات.

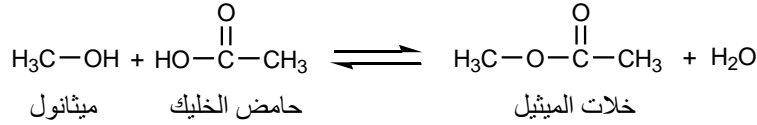


شكل 5-2 رسم توضيحي لعلاقة زمن التفاعل مع حجم الجزيئات في البلمرة الخطوية:
(أ) جزيئات مونومر غير متفاعلة، (ب) نشوء جزيئات ذات كتل مولية منخفضة عند بداية التفاعل، (ج) مع زيادة زمن التفاعل يزداد حجم الجزيئات، لكن السلاسل الضخمة لا تتكون إلا في مراحل متأخرة.

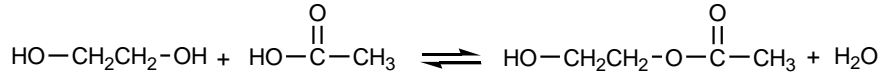
الفصل الثالث

تفاعلات البلمرة الخطوية (التكثيفية)

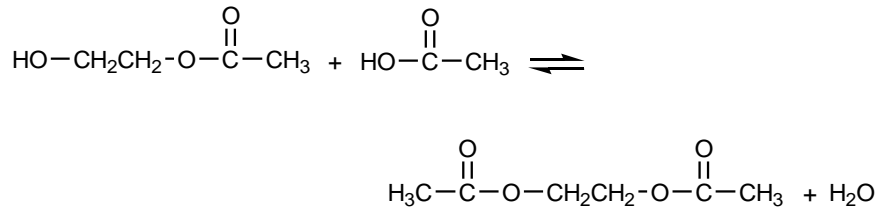
مرّ معنا في الفصل السابق أنّ المُبلمراتِ يمكنُ أن تُصنّفَ حسب ميكانيكية التفاعل إلى بلمرة خطوية (تكثيفية) و بلمرة تسلسلية (إضافة)، وتفاعلات التكثيف من التفاعلات المعروفة في مجال الكيمياء العضوية حيثُ يتضمنُ هذا النوعُ من التفاعلات اتحاد مُركّبين عضويين أحدهما مُركّب حمضي مثل حامض الخليك أو كلوريد الحامض والآخر مُركّب قاعدي مثل الكحول أو الأمين ونواتج هذه التفاعلات تكون مُركّبات ذات كتل مولية منخفضة مثل الإستر أو الأמיד، بالإضافة إلى إنتاج جُزيئات الماء، والمعادلة التالية تبيّنُ تفاعلُ حامض الخليك مع الميثانول لإنتاج خلات الميثيل (إستر) والماء، وهي معادلة ممثلةٌ لهذا النوع من التفاعلات:



والمُركّبُ الناتجُ فقدَ قدرته على الاستمرار في التفاعل؛ لافتقاره إلى المجموعات الوظيفية أو الفاعلة (مجموعتي الهيدروكسيل والكاربوكسيل)، فوجود هاتين المجموعتين ضروري للاستمرار في التفاعل، لكن في حال تمّ استبدال الميثانول في التفاعل السابق بمُركّب الإيثيلين جلايكول، وهو كحول يحوي مجموعتي هيدروكسيل فإنّ تفاعله مع حامض الخليك سيتمّ حسب المسار التالي:



وبما أنّ الناتج يحوي بالإضافة إلى مجموعة الإستر غير الفاعلة مجموعة هيدروكسيل لم تتفاعل بعدُ، لذا فإنّ هذا الناتج سيكون قادراً على التفاعل مع جُزيء إضافي من حامض الخليك لإنتاج مجموعة إستر جديدة، وخروج جُزيء ماء إضافي كما تبيّنُ المعادلة الكيميائية التالية:



إنّ وجود كحول ثنائي الهيدروكسيل أدّى إلى تفاعل جُزيء واحد من هذه الكحول مع جزيئين من الحامض لإنتاج مُركّب يحوي مجموعتي إستر غير فاعلتين وجزيئين من الماء في خطوتين متتاليتين، وهذا يقود إلى التساؤل عن المسار الذي سيتمّ سلوكه في حال تمّ التفاعل بين جُزيئات ثنائية المجموعات الوظيفية، هذا النوع من التفاعلات يمكن أن يمثله تفاعل الإيثيلين جلايكول مع حامض الأديبك، والخطوة الأولى في هذا التفاعل ستكونُ كالتالي:

$$(2 - 3) \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

والعلاقة الأخيرة معروفة بمعادلة كاروثرز، وهي تفترض تساوي عدد المجموعات الوظيفية في جزيئات المونومر، وكما توضّح القيم الواردة في الجدول (2 - 3) فإنّ تفاعل 90% من جزيئات المونومر يعني أنّ جزيئات المُبلمر الناتجة من هذا التفاعل تحتوي بالمعدل على عشر وحدات متكررة فقط، أمّا الحصول على جزيئات مُبلمر ذات كتل مولية عالية، وبالتالي الوصول الى خصائص فيزيائية وميكانيكية تتناسب الاستخدامات المتعددة للمُبلمرات فيتطلب أن تكون قيم مدى التفاعل قريبة من الواحد الصحيح (أي أن تكون كل جزيئات المونومر قد تفاعلت تقريبًا)، أمّا إن كان عدد المجموعات الفاعلة في بداية التفاعل غير متساوٍ، فإنّ المعادلة السابقة يتمّ تعديلها إلى الصورة التالية:

$$(3 - 3) \quad \bar{x}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)}$$

حيثُ يمثل الرمز (r) النسبة بين أعداد المجموعات الوظيفية في بداية التفاعل على أن تكون هذه النسبة دائمًا أقلّ أو مساوية للواحد الصحيح ($r \leq 1$)، وفي حال تساوي عدد المجموعات الوظيفية ($r = 1$) فإن ذلك يعني العودة إلى المعادلة (2 - 3)، والأمثلة التالية تبيّن أنّ الحصول على مُبلمر له كتلة مولية عالية مرتبط بتساوي أعداد المجموعات الوظيفية عند بداية تفاعل البلمرة، بينما يؤدي عدم التساوي بين أعداد المجموعات الوظيفية عند بداية التفاعل إلى انخفاض في قيم مُعدّل درجة البلمرة حتّى في الحالات التي يتمّ بها دفع تفاعل البلمرة نحو الاكتمال ($p \rightarrow 1$).

جدول 2-3 العلاقة بين قيم مدى البلمرة ومُعدّل درجة البلمرة

p	0.50	0.90	0.99	0.999	0.9999
\bar{x}_n	2	10	100	1000	10000

مثال 2-3

احسب مُعدّل درجة البلمرة (\bar{x}_n) لمتعدد إستر ناتج من تفاعل كحول ثنائي مع حامض كربو كسيلي ثنائي، إذا كانت قيمة مدى البلمرة (p) ≈ 1 في حال:
أولاً- أضيفت أعداد متساوية من مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل
ثانياً- كانت أعداد إحدى المجموعتين تزيد عن الأخرى بنسبة 2%

الحل:

أولاً- في حال اقتربت قيمة p من الواحد الصحيح فحسب المعادلة (2 - 3):

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-1} = \infty$$

أي أنّ مُعدّل درجة البلمرة يؤول إلى اللانهاية.

ثانياً- في حال عدم التساوي في أعداد المجموعات الوظيفية عند بداية التفاعل يتمّ حساب قيمة (r) كما يلي:

$$r = \frac{100}{102} = 0.9804$$

أما القيمة الفُصوى لمُعَدَّل درجة البلمرة الذي يمكن الوصول له فيحسب كما يلي:

$$\bar{x}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} = \frac{(1+0.9804)}{(1+0.9804-2 \times 0.9804 \times 1)} = 101$$

ويتضح من هذا المثال التأثير الكبير لعدم التساوي بين أعداد المجموعات الوظيفية على إمكانية الحصول على جزيئات مُبلمر ذات كتل مولية عالية.

تدريب 1-3

احسب مُعَدَّل درجة البلمرة (\bar{x}_n) لمتعدد إستر ناتج من تفاعل كحول ثنائي مع حامض كربو كسيل ثنائي إذا كانت قيمة مدى البلمرة (p) = 0.998 في حال: أولاً- أضيفت أعداد متساوية من مجموعات الهيدروكسيل والكربوكسيل. ثانياً- كانت أعداد إحدى المجموعتين تزيد عن الأخرى بنسبة 5%.

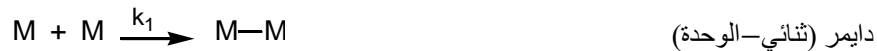
(38,500)

2-1-3 حركية البلمرة الخطوية الخطية

تتبع أهمية دراسة حركية تفاعلات البلمرة من جانبيين هما: أولاً: أن أحد المعايير التي تم الاستناد إليها في عملية تصنيف المُبلمرات كان أساسه ميكانيكية التفاعل الذي أدى لتكوين المُبلمر كما تمّ إيضاح ذلك في الوحدة الثانية من هذا الكتاب، والوصول إلى تحديد ميكانيكية أيّ تفاعل يرتبط عادةً بدراسة حركية هذا التفاعل.

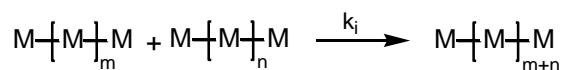
ثانياً: أن دراسة حركية التفاعلات الكيماوية يعني دراسة العوامل التي تؤثر في سرعة التفاعل مثل: تراكيز المواد المتفاعلة، ودرجة حرارة التفاعل، واستخدام المُحفّزات؛ ودراسة هذه العوامل وتأثيراتها يعطي الامكانية للتحكم بالتفاعل، وفي توفير أفضل الظروف لإجرائه، كما أن حساب سرعة استهلاك المواد المتفاعلة (أو سرعة إنتاج المواد الناتجة) يعني معرفة الزمن اللازم للحصول على النواتج بالكميات والخصائص المخطط لها مسبقاً، وتزداد أهمية عامل الزمن في التفاعلات المرتبطة بالصناعات الكيماوية الضخمة ذات الإنتاج العالي حيث يحتل إنتاج المُبلمرات جانباً مهماً من هذه الصناعات.

نظرياً يعتبر اشتقاق معادلة تمثل حركية البلمرة الخطوية غاية في التعقيد؛ ويعود ذلك لوجود أعداد كثيرة ومتنوعة من الجزيئات التي يتم إنتاجها خلال فترة زمنية وجيزة من بداية التفاعل، فلو أُعطي جزيء المونومر (أحادي-الوحدة) الرمز M وكانت جزيئاته فقط موجودة عند بدء التفاعل، سيلاحظ بعد مرور زمن قصير وجود مزيج من الجزيئات التي تتحوي على أعداد مختلفة من الوحدات المتكررة، وهذه الجزيئات هي نتاج سلسلة من التفاعلات المتلاحقة والتي تمثلها المعادلات التالية:





أما الصورة العامة لهذا النوع من التفاعلات والذي يقود إلى تكوين المُبلمرات فيمكن تمثيله بالمعادلة العامة التالية:



إن إنتاج المُبلمرات ذات الكتل المولية العالية يعني وجود عشرات بل مئات الوحدات المتكررة داخل جزيئات هذه المُبلمرات، وهذا يعني الحاجة إلى التعامل مع مئات المعادلات الرياضية للوصول إلى معادلة تمثل سرعة التفاعل، وهو أمر في غاية الصعوبة والتعقيد، وإحدى الطرق التي يستخدمها العاملون في مجال علم الرياضيات في حال تعذر الحل الرياضي المباشر لمعادلة ما ان يتم اللجوء إلى إجراء عمليات التقريب، حيث يؤدي ذلك إلى الوصول إلى نتائج قريبة من الجواب الصحيح، ولكن بجهد أقل وسرعة أكبر مما هو حاصل عند إجراء الحل المباشر، وسيتم العمل هنا على تبسيط عملية الاشتقاق لمعادلة تمثل حركية البلمرة الخطوية من خلال وضع الافتراضات التالية:

1- تساوي أعداد المجموعات الوظيفية عند بداية التفاعل: وهو شرط يمكن تحقيقه عملياً بإضافة أعداد متساوية من مولات حمض كربوكسيلي ثنائي وكحول ثنائي في مزيج تفاعل البلمرة، كما يمكن إجراء عملية البلمرة باستخدام مونومر يحتوي على المجموعتين الوظيفيتين معاً، وفي هذه الحالة يمكن استخدام مونومر له التركيب (HO-R-COOH)، ويشار هنا إلى أن ضمان تساوي أعداد المجموعات الوظيفية يعتبر أمراً ضرورياً لأي عملية بلمرة خطوية يكون الهدف منها إنتاج مُبلمر خطي له كتلة مولية عالية، وهذا ما تبين سابقاً من تطبيق معادلة كاروثرز المُعدلة في المثال (3 - 2).

2- تساوي فاعلية المجموعات الوظيفية المتشابهة: أي أن المجموعة الوظيفية لها الفاعلية نفسها، بغض النظر عن حجم الجزيء الذي ترتبط به هذه المجموعة، وقد تم إثبات صحة هذه الفرضية عملياً من خلال دراسة فاعلية المجموعات الوظيفية في عدد كبير من المُركبات العضوية، ومثال ذلك تفاعلات بين الكحول وعدد من الأحماض الكربوكسيلية لإنتاج الإسترات، فقد تم استخدام أحماض كربوكسيلية لها الصيغة الجزيئية العامة $[CH_3(CH_2)_xCOOH]$ ، وتبين أن فاعلية مجموعة الكربوكسيل في الأحماض المستخدمة لم تتغير بتغير قيمة x (أي بتغير الكتلة المولية لهذه الأحماض)، وهذا ما أطلق عليه العالم فلوري عام 1936م مبدأ تساوي الفاعلية (principle of equal reactivity)، وقد تم منح فلوري جائزة نوبل عام 1974م لما قدمه من إسهامات في الجوانب النظرية والعملية في مجالات الكيمياء الفيزيائية للمُبلمرات.

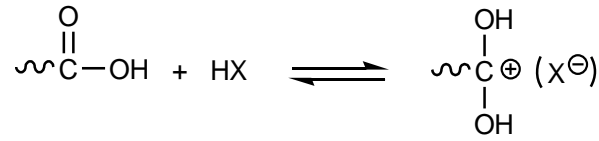
3- اكتمال التفاعل وعدم وجود حالة اتزان: بالرغم أن تفاعلات تكوين الإستر تصل عادة إلى حالة اتزان بين المواد المتفاعلة والنواتج بعد فترة ما من بدء التفاعل، إلا أن الاشتقاق الرياضي يفترض أن التفاعل يسير باتجاه النواتج بصورة تامة، وعملياً لا بد من التخلّص من حالة الاتزان في تفاعلات البلمرة، ودفع التفاعل باتجاه النواتج وصولاً إلى قيم $(p \cong 1)$ من أجل الحصول على مُبلمر له كتلة مولية عالية كما تبين من المعادلة (3 - 1)، ولتحقيق هذه الغاية يتم عملياً

التخلص من الماء الناتج اثناء تفاعل تكوين الاستر لدفع حالة الاتزان نحو التواتج.

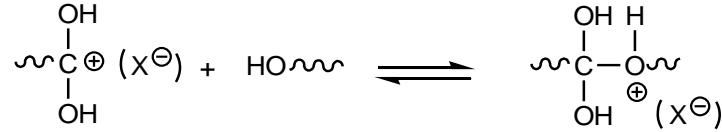
وفيما يلي سيتم اشتقاق معادلات رياضية لحركية تفاعلات تكوين متعدد الإستر في حالتين، أما الحالة الاولى فتمثل معادلة التفاعل المُحفَّز من خلال إضافة حمض قوي لمزيج التفاعل، بينما تمثل الحالة الثانية معادلة التفاعل غير محفز (أو المُحفَّز ذاتيا).

1-2-1-3 حركية البلمرة الخطوية الخطية المحفزة

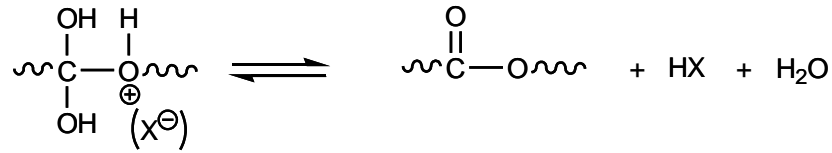
من المعروف ضمن تفاعلات الكيمياء العضوية أن تفاعل حامض كربو كسيل وكحول لإنتاج إستر يعتبر تفاعلاً بطيئاً، ويتم عادةً تسريع هذا النوع من التفاعلات بإضافة حامض قوي إلى مزيج التفاعل، وقد تم اقتراح الميكانيكية التالية والتي تبين كيفية إنتاج متعدد إستر من خلال تفاعل مجموعات كربوكسيل مع هيدروكسيل بوجود حامض قوي (HX) يعمل كحفاز، حيث يتوقع أن الخطوة الأولى في التفاعل تتمثل بانتقال بروتون (H^+) من الحامض القوي إلى الحامض الكربوكسيلي:



يلي ذلك التفاعل مع مجموعة الهيدروكسيل:



وتؤدي مجموعة من الخطوات التالية لإنتاج مجموعات الإستر، وخروج جزيئات الماء، مع استرجاع الحامض القوي (الحفاز)، وهو ما يتضح من المعادلة العامة التالية:



ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بسرعة التناقص في تركيز مجموعة الهيدروكسيل أو الكربوكسيل كما يلي:

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{-d[\text{OH}]}{dt} = k [\text{COOH}][\text{OH}][\text{حفاز}]$$

وبما أن تركيز الحفاز يبقى ثابتاً لذا يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{-d[\text{OH}]}{dt} = k [\text{COOH}][\text{OH}] \quad k = k' [\text{حفاز}]$$

فإذا تمّ التعبيرُ عن تركيز الهيدروكسيل أو الكربوكسيل بالرمز $[c]$ ، عندئذٍ يمكنُ أن يتمّ إعادة كتابة المعادلة السابقة بالصورة المبسطة التالية:

$$\frac{-d[c]}{dt} = k [c]^2$$

وإعادة ترتيب هذه المعادلة وإجراء عملية التكامل يؤدي إلى المعادلة التالية:

$$-\int_{c_0}^c \frac{d[c]}{[c]^2} = \int_0^t k dt$$

أما نتيجة عملية التكامل لهذه المشتقة فسيقودُ إلى العلاقة التالية:

$$(4 - 3) \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$$

أما العلاقة بين مدى التفاعل والزمن فيتم التعبير عنها من خلال المعادلتين التاليتين:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

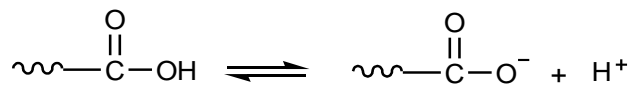
وصولاً إلى المعادلة التي تربط بين زمن التفاعل وقيمة التحول من مونومر إلى مُبلمر:

$$(5 - 3) \quad c_0 k t = \frac{1}{1-p} - 1$$

تُبين المعادلتان (4 - 3) أو (5 - 3) أنّ رسم علاقة بين قيم $\left(\frac{1}{c}\right)$ أو $\left(\frac{1}{1-p}\right)$ على المحور الصادي مقابل الزمن (t) على محور السيني سوف يقودُ إلى الحصول على علاقة خطية، وهو أمر وارد في حال كانت الافتراضات التي تمّ استخدامها لتسهيل عملية اشتقاق معادلة سرعة التفاعل معقولة ومبررة، ويمكنُ حسابُ ثابت التفاعل (k) من ميل الخط المستقيم الناتج من العلاقات الرياضية السابقة، وقد تمّ عملياً إثبات وجود هذه العلاقة الخطية في كثيرٍ من التفاعلات الخطوية، كما أنّ وجود علاقة عكسية بين (p) وكلّ من زمن التفاعل ومعدّل درجة البلمرة (\bar{x}_n) يعني أنّ علاقةً طرديةً تربط بين زمن التفاعل ومعدّل درجة البلمرة، وهو ما ينسجم مع سمات البلمرة الخطوية الواردة في الجدول (2 - 1)، حيث أعتبر عامل الزمن والاستمرار في التفاعل لفترة طويلة حاسماً في إنتاج مُبلمرات لها كتل مولية عالية.

3-2-1-2-2 حركية البلمرة الخطوية الخطية غير المُحفزة (أو المحفزة ذاتياً)

إنّ عدم إضافة حامض لخليط التفاعل بين حامض كربوكسيلي وكحول يعني أنّ التفاعل سيكون بطيئاً، أما الكيفية التي يتم بها تحفيز هذا التفاعل فيتبين من الخطوات التالية، حيث يؤدي تحلل الحامض الكربوكسيلي أولاً لإنتاج بروتون (H^+) :



إن رسم علاقة بين $\left(\frac{1}{c^2}\right)$ أو $\left\{\frac{1}{(1-p)^2}\right\}$ مقابل الزمن يتوقع أن يُعطي علاقة خطية في حال كان التفاعل محفزًا ذاتيًا (بدون إضافة محفز خارجي)، كما يمكن حساب قيمة ثابت التفاعل من ميل الخط الناتج، ومن المهم ملاحظة حاجة التفاعل لفترات زمنية أطول من تلك التي تلزم في حال تم تحفيز التفاعل خارجياً للوصول إلى نفس قيم (\bar{x}_n) ، والمثال (3 – 2) يمثل تطبيقاً لما تم شرحه عن حركية تفاعلات البلمرة الخطوية المحفزة وغير المحفزة، وعلاقة ذلك بالكتلة المولية للمبلمر الناتج.

مثال 3-3

تمثل النتائج التالية القيم التي تم الحصول عليها خلال البلمرة الخطوية للمونومر 12- هيدروكسي حامض ستيريك عند درجة 160 م°، وقد تم أخذ عينات من مزيج التفاعل خلال فترات زمنية محددة، ثم إجراء معايرة للعينات بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم المذاب في الإيثانول:

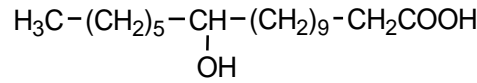
الزمن (ساعة)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
[COOH] (مول/لتر)	3.10	1.30	0.83	0.61	0.48	0.40	0.34

(أ) هل التفاعل السابق مُحفَّز خارجياً (بإضافة حامض)، أو مُحفَّز ذاتياً (لم يضاف له مُحفَّز خارجي)؟

(ب) ما هي قيمة ثابت التفاعل (k) ؟

(ت) ما هي قيمة مدى التفاعل (p) بعد مرور ساعة ونصف من بدء التفاعل؟

**ملاحظة: الصيغة الكيماوية للمركب 12- هيدروكسي حامض ستيريك هي:

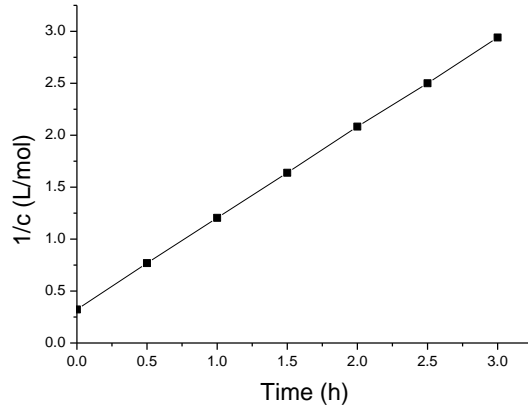


الحل:

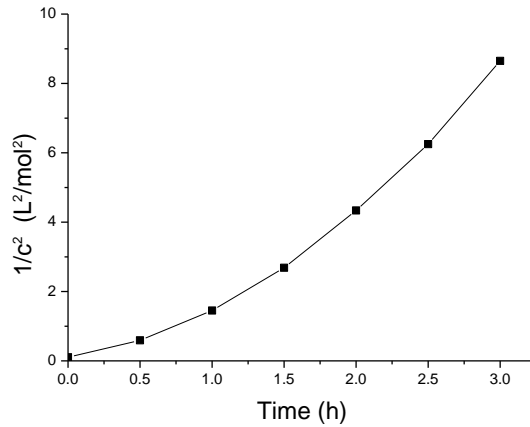
(أ) يتم الوصول إلى الاستنتاج بأن التفاعل مُحفَّز خارجياً أو لا من خلال معرفة ما إذا كان التغير في قيم تركيز المونومر مع الزمن يمثل تفاعل من الدرجة الثانية (التفاعل المُحفَّز خارجياً)، أو من الدرجة الثالثة (التفاعل غير المُحفَّز)، فإذا اعتُبر أن تركيز الحامض $[\text{COOH}] = c$ ، فيمكن من خلال رسم شكلين يمثل أحدهما العلاقة بين $\left(\frac{1}{c}\right)$ مع الزمن، والآخر للعلاقة بين $\left(\frac{1}{c^2}\right)$ مع الزمن، ثم ملاحظة أي الشكلين الناتجين يمثل علاقة خطية الوصول إلى النتيجة المطلوبة، والجدول التالي يبين القيم التي سُنستَخدم في رسم الشكلين المذكورين:

الزمن (ساعة)	$1/c$ (لتر/مول)	$1/c^2$ (لتر ² /مول ²)
0	0.323	0.104
0.5	0.769	0.591
1.0	1.205	1.452
1.5	1.639	2.686
2.0	2.083	4.338
2.5	2.500	6.250
3.0	2.941	8.649

وكما يظهر من الشكلين (1 - 3) و (2 - 3) فإنَّ العلاقة الخطية يمثلها الشكل الأول والناتج من رسم علاقة بين $\left(\frac{1}{c}\right)$ مقابل الزمن، ممَّا يعني أنَّ تفاعل البلمرة كان تفاعلاً من الدرجة الثانية، وبالتالي فهو تفاعلٌ تمَّ تحفيزه بإضافة حامضٍ خارجيٍّ له.



شكل 1-3 العلاقة بين $\left(\frac{1}{c}\right)$ مقابل الزمن لتفاعل البلمرة لمركب 12 – هيدروكسي حامض ستيريك



شكل 2-3 العلاقة بين $\left(\frac{1}{c^2}\right)$ مقابل الزمن لتفاعل البلمرة لمركب 12 – هيدروكسي حامض ستيريك

(ب) من الشكل (1 - 3) يتم حساب ميل الخط المستقيم الذي يساوي قيمة ثابت التفاعل:

$$k = 0.874 \text{ L/mol h}$$

(ت) بما أن قيمة ثابت التفاعل تم إيجادها فيمكن من خلال المعادلة (3 - 5) ، وبعد أن يتم إعادة ترتيبها الوصول للعلاقة التالية:

$$c_0 k t + 1 = \frac{1}{1-p}$$

$$3.10 \text{ (mol/L)} \times 0.874 \text{ (L/mol h)} \times 1.5 \text{ (h)} + 1 = \frac{1}{1-p}$$

$$p = 0.80$$

تدريب 2-3

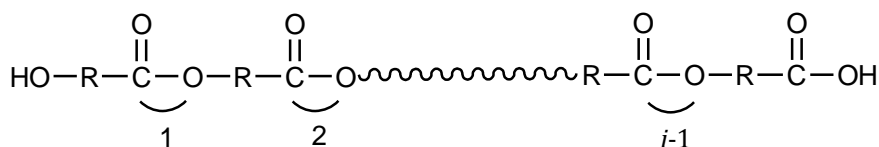
في المثال السابق أوجد قيم مدى التفاعل (p) ومعدل درجة البلمرة (\bar{x}_n) ومعدل الكتلة المولية العددية (\bar{M}_n) للمبلمر الناتج بعد مرور خمس ساعات من بدء التفاعل .
 $p = 0.93, \bar{x}_n = 14.3, \bar{M}_n \approx 4000 \text{ g/mol}$

3-1-3 توزيع الكتلة المولية للبلمرة الخطوية الخطية

إن تكوين جزيئات المبلمرات الضخمة أثناء عملية البلمرة يتم من خلال عملية تنسّم بالعشوائية، مما يؤدي إلى تكوين سلاسل متباينة الأطوال، وقد تمّ بيان ذلك في الفصل الأول من هذا الكتاب، ويمكن توقع الكيفية التي تنتشر أو تتوزع بها الكتل المولية لجزيئات المبلمر خلال عملية البلمرة الخطوية من خلال الحسابات الإحصائية، ففي حالة البلمرة الخطوية الخطية لجزيء ω -هيدروكسي حامض الكربوكسيل، وله الصيغة العامة:



فلو تم اعتبار أن مبدأ تساوي فاعلية المجموعات الوظيفية لتفاعل الجزيء السابق نافذاً، وإعادة تعريف مدى البلمر (p) إستناداً الى علم الاحصاء ليكون مساوياً لاحتمالية أن تتفاعل مجموعة هيدروكسيل مع مجموعة كربوكسيل لتكوين رابطة إستر، وفي حال تكوين سلسلة من متعدد الإستر تحوي i من الوحدات المتكررة فسيكون لها الصيغة الكيماوية التالية:



واحتمالية أن تتكون مجموعة الإستر الأولى داخل السلسلة p
بينما احتمالية أن تنتج مجموعة الإستر الثانية p^2
واحتمالية إنتاج سلسلة بها $(i - 1)$ من مجموعات الإستر p^{i-1}
واحتمالية وجود مجموعة كربوكسيل (أو هيدروكسيل) غير متفاعلة $(1 - p)$
من كل ما سبق يكون احتمالية إنتاج جزيء من متعدد الإستر يحتوي على (i) من الوحدات المتكررة، مع وجود مجموعة وظيفية واحدة غير متفاعلة هي:

$$p_i = p^{i-1} (1 - p)$$

في هذه المرحلة من الحسابات لا بدّ من إيجاد عدد السلال التي تحوي على (i) وحدة متكررة وعدم الاكتفاء بتقدير احتمالات تكونها فقط، فإذا تمّ اعتبار أن عدد الجزيئات الموجودة في مزيج التفاعل عند الزمن (t) هو (N) ، فإنّ عدد الجزيئات التي تحتوي على (i) وحدة هو (N_i) ويمكن حساب هذا العدد من المعادلة:

$$(8 - 3) \quad N_i = p_i N = N p^{i-1} (1 - p)$$

لكن من الصعب معرفة العدد الكلي للجزيئات (N) عند أي لحظة زمنية خلال حصول التفاعل بسبب التغير الدائم الحاصل على هذه الأعداد، لكن المعلوم هنا هو فقط أعداد الجزيئات عند بداية التفاعل أي (N_0)، لكن يمكن إيجاد علاقة بين كلٍّ من (N) و (N_0) من خلال المعادلة (3 - 1) والتي يمكن إعادة كتابتها كما يلي:

$$N = N_0(1 - p)$$

وبالتالي فإن عدد الجزيئات التي تكوّنت أثناء عملية البلّمة والتي تحتوي سلسلها على (i) وحدة متكررة يتم حسابها من خلال تعويض قيمة (N) الواردة في المعادلة الأخيرة في المعادلة (3 - 8)، وهذا يقود إلى المعادلة التالية:

$$(9 - 3) \quad N_i = N_0 p^{i-1} (1 - p)^2$$

وتتميز المعادلة (3 - 9) بأنها تُعطي الإمكانية لحساب أعداد الجزيئات التي تحتوي على (i) من الوحدات المتكررة، وتستند هذه الحسابات على أعداد جزيئات المونومر في بداية التفاعل وعلى قيمة مدى التفاعل، أما الكسر المولي للجزيئات التي تحوي (i) وحدة فيمكن حسابها بناء على العلاقة التالية:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N}$$

ويمكن أن يتم ربط قيمة الكسر المولي مع عدد الوحدات المتكررة ومدى التفاعل بإجراء تعويض لقيم كل من i و N في المعادلات السابقة وصولاً إلى المعادلة التالية:

$$(10 - 3) \quad n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_0 p^{i-1} (1-p)^2}{N_0 (1-p)} = p^{i-1} (1 - p)$$

والمعادلة الأخيرة تمثل نموذجاً أو حالة مثالية يطلق عليها توزع فلوري-شولتز (Flory - Schultz distribution)، ويتبين من خلالها الكيفية التي تتوزع بها أطوال السلاسل أو الكتل المولية للمُبلّم الناتج في كل مرحلة مراحل البلّمة المختلفة، والشكل (3 - 3) يبين هذه الكيفية عندما يصل مدى التفاعل إلى قيمة (0.99)، وكما هو واضح من الشكل المذكور فإن قيمة (\bar{x}_n) تساوي 100، وهي القيمة نفسها التي يتم حسابها من المعادلة (3 - 2) أي معادلة كاروثرز.

من المناسب عادة التعامل مع كتل الجزيئات التي تحوي أعداداً محددة من الوحدات المتكررة وليس مع عددها، وهذا ما يحصل عملياً في عملية التجزئة لعينات المُبلّمات في حالة دراسة الكيفية التي تنتشر بها الكتل المولية لجزيئات المُبلّم، وهو ما تمّ إيضاحه في ذلك في الفصل الأول من هذا الكتاب، حيث ذكر بأن جزيئات المُبلّم يتم فصلها إلى مجموعات بحسب أطوال هذه الجزيئات، ثمّ تحدد كلٌّ من الكتل والكتل المولية لكل جزء من هذه الأجزاء، ولغاية إجراء مقارنة بين الاشتقاق النظري لانتشار الكتل المولية للمُبلّمات مع النتائج العملية، فإن إجراء الحسابات النظرية يتطلب أن تستند هذه الحسابات لكتل الجزيئات ذات الأبعاد المحددة وليس أعدادها فقط، لذا يتم تعريف الكسر الوزني للجزيئات التي تحتوي على (i) وحدة كما يلي:

$$w_i = \frac{\text{كتلة الجزيئات التي تحوي } i \text{ وحدة}}{\text{مجموع كتل جميع الجزيئات}}$$

وبما أن الكتلة المولية للوحدة المتكررة قد أعطيت سابقاً الرمز (M_0) فيمكن كتابة الكسر الوزني على النحو التالي:

$$(11 - 3) \quad w_i = \frac{N_i \times (i \times M_0)}{N_0 \times M_0} = \frac{i N_i}{N_0}$$

وبالجمع بين المعادلتين (3 - 9) و (3 - 10) يتم حساب قيم الكسر الوزني كما يلي:

$$(12 - 3) \quad w_i = i p^{i-1} (1 - p)^2$$

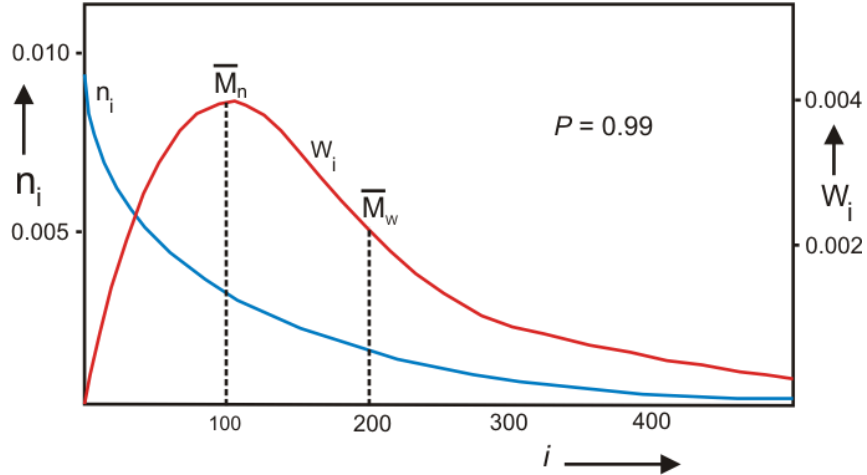
ويمكن من خلال المعادلات السابقة حساب كل من معدل الكتلة المولية العددي (\bar{M}_n) والوزني (\bar{M}_w) بالاعتماد على الحسابات الإحصائية، وبدءاً بالمعادلة (1 - 2) بحيث يتم تعديلها بتعويض قيمة (N_i) الواردة في المعادلة (3 - 8)، واستبدال قيمة (M_i) بالقيمة (M_0)؛ لتصبح على الصورة التالية:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i = \sum i M_0 p^{i-1} (1 - p) = M_0 (1 - p) \sum i p^{i-1}$$

وفي حال تم استخدام العلاقة الرياضية التالية وتعويضها في المعادلة الأخيرة:

$$\sum_1^{\infty} i p^{i-1} = \frac{1}{(1 - p)^2} \quad p < 1$$

يتم الوصول إلى أن قيمة مُعَدَّل الكتلة المولية العددي ممتثلة للمعادلة (1 - 6):



شكل 3-3 توزيع الكسر العددي والكسر الوزني لعملية بلمرة خطوية خطية عندما تكون قيمة مدى التفاعل (p) تساوي 0.99

$$(13 - 3) \quad \bar{M}_n = \frac{M_o}{(1-p)} = \bar{x}_n M_o$$

وبعملية مقارنة بين الحدين الأخيرين يتم الوصول مرة ثانية إلى معادلة كاروثرز لكن استناداً إلى الحسابات الإحصائية:

$$(2 - 3) \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

ومن خلال خطوات مشابهة يمكن حساب قيمة مُعدّل الكتلة المولية الوزني بالدمج بين المعادلتين (4 - 1) و (12 - 3) وصولاً للعلاقة الرياضية:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = \sum i^2 M_o p^{i-1} (1-p)$$

وباستخدام العلاقة الرياضية التالية وتعويضها في المعادلة الأخيرة التالية:

$$\sum_1^{\infty} i^2 p^{i-1} = \frac{(1+p)}{(1-p)^3}$$

يتم الحصول على النتيجة التالية:

$$(14 - 3) \quad \bar{M}_w = \frac{M_o (1+p)}{(1-p)}$$

وبمقارنة الحدود الواردة في المعادلتين (7 - 1) و (14 - 3) يتم الحصول على المعادلة البسيطة التالية:

$$(15 - 3) \quad \bar{x}_w = \frac{(1+p)}{(1-p)}$$

واعتماداً على المعادلات السابقة فإن قيمة معامل التباين الواردة في المعادلة (8 - 1) يمكن أن تكتب على الصورة التالية :

$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 1 + p$$

وبحسب المعادلة الأخيرة فإن معامل التباين يقترب من القيمة (2) في حال اقتراب تفاعل البلّمة من الاكتمال ($p \rightarrow 1$)، وهذا ينطبق على التوزيع المثالي للكتل المولية في حالة البلّمة الخطوية، مع الأخذ بالاعتبار أن الاشتقاق الرياضي السابق وكل ما تم التوصل إليه من نتائج ينحصر تطبيقه على البلّمة الخطوية الخطية التي تتساوى فيها أعداد المجموعات الوظيفية التي تم إضافتها عند بداية التفاعل.

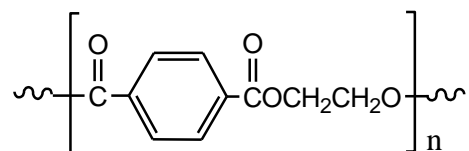
مثال 4-3

تم تحضير متعدد إيثيلين تيرفتاليت من تفاعل إيثيلين جلايكول وحامض تيرفتاليك، وتم وقف التفاعل عندما وصل مدى التفاعل إلى نسبة تحول تساوي (99%)، فما هي قيم كل من:

- (أ) مُعدَّل الكتلة المولية العددي
 (ب) مُعدَّل الكتلة المولية الوزني
 (ت) احتمالية وجود جزيئات ثلاثية الوحدة (trimers)
 (ث) الكسر الوزني للجزيئات ثلاثية الوحدة

الحل:

الصيغة الجزيئية لمتعدد إيثيلين تيرفتالات هي كما يلي:



- (أ) يتم حساب مُعدَّل الكتلة المولية العددي من المعادلة (3 - 13) مع تعديل المعادلة المذكورة بالقسمة على الرقم 2 بسبب احتواء كل جزيء من المونومر على مجموعتين فاعلتين من نفس النوع:

$$\bar{M}_n = \frac{M_o}{2(1-p)} = \frac{192 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{2(1-0.99)} = 9600 \text{ g/mol}$$

- (ب) بناء على الفرع (أ) فيمكن إجراء حساب الكتلة المولية الوزني من المعادلة (3 - 14) بعد تعديلها كما يلي:

$$\bar{M}_w = \frac{M_o(1+p)}{2(1-p)} = \frac{192 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (1+0.99)}{2(1-0.99)} = 19100 \text{ g/mol}$$

- (ت) يتم حساب احتمالية وجود جزيئات تحوي ثلاث وحدات متكررة ضمن تركيبها بناءً على المعادلة التالية:

$$p_i = p^{i-1} (1 - p) = 0.99^{3-1} (1 - 0.99) = 9.80 \times 10^{-3}$$

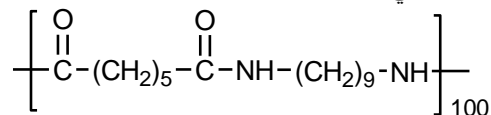
- (ث) باستخدام المعادلة (3 - 12) يمكن حساب الكسر الوزني للجزيئات ثلاثية الوحدة (تحوي ثلاث وحدات متكررة) كما يلي:

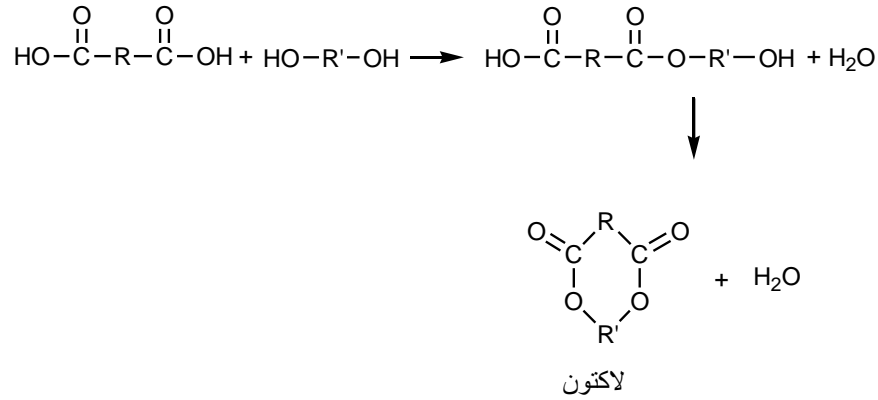
$$w_i = ip^{i-1}(1 - p)^2 = 3 \times 0.99^{3-1} (1 - 0.99)^2$$

$$w_i = 2.94 \times 10^{-4}$$

تدريب 3-3

تم تحضير متعدد الأמיד التالي:

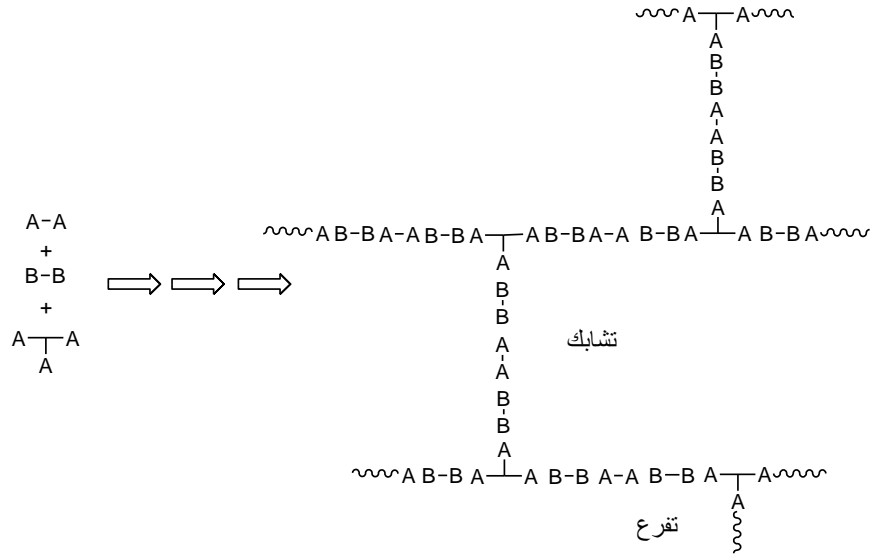




إن ميل جزيئات المونومر لتكوين مركبات حلقية بدل مُبلمرات خطية يعتمد بصورة رئيسية على حجم الحلقات الناتجة، فإذا كانت الحلقات الناتجة خماسية أو سداسية أو سباعية فإن الأفضلية تكون لإنتاج المركبات الحلقية، وليس المُبلمرات الخطية، أما إن كانت الحلقات التي يحتمل إنتاجها أصغر من خمسة أو أكبر من سبعة فإن الأولوية تكون لإنتاج المُبلمرات الخطية، وعدم الميل لإنتاج الحلقات الثلاثية أو الرباعية يعود للإجهاد داخل هذه الحلقات بسبب صغر قيم الزوايا بين الروابط داخل هذه الحلقات، حيث تكون الزوايا الداخلية قريبة من 60° في الحلقة الثلاثية و90° في الحلقة الرباعية، بينما تكون الزوايا بين الذرات في جزيئات المُبلمر الخطية قريبة من 109°، وهي الزوايا المتوقعة داخل الشكل رباعي الأوجه المنتظم (tetrahedral structure)، أما إن كانت الحلقات أكبر من الحلقة السباعية فيُعزى صعوبة تكونها إلى أن احتمال حصول التواء وتفاعل بين مجموعتين وظيفيتين تتواجدان على طرفي الجزيء هو احتمال ضئيل؛ وبالتالي فإن إمكانية تكوين مثل هذه الحلقات غير محتمل ولا يحصل بالعادة.

2-3 البلمرة الخطوية المتفرعة والشبكية

يؤدي التفاعل بين جزيئات من المونومر الذي يحتوي في تركيبه على أكثر من مجموعتين وظيفيتين ($f > 2$) إلى إنتاج مُبلمرات مُتفرعة في المراحل الأولى من التفاعل، أما في المراحل المتأخرة لعملية البلمرة فإن المُبلمر يبدأ بالتحول إلى شبكة ثلاثية الأبعاد، وهذا ما يتبين من الشكل (3 - 4)، أما عملياً فيلاحظ زيادة مضطربة في لزوجة مزيج التفاعل أثناء عملية البلمرة بسبب إنتاج جزيئات كبيرة على هيئة سلاسل مُتفرعة، ولأن هذه الجزيئات تكون في البداية ذائبة في مزيج التفاعل؛ لذا يطلق عليها اسم سول (sol)، وهي اختصار من الكلمة الإنجليزية (soluble) أي ذائب، ومع مرور الزمن واستمرار التفاعل يبدأ تكون مادة هلامية غير ذائبة تسمى جل (gel)، وتنتج مادة الجل من التفاعل بين المجموعات الوظيفية في نهاية سلاسل المُبلمر المتفرعة والتي تؤدي إلى تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد غير ذائبة في مزيج التفاعل، وكلما طال زمن التفاعل تزداد نسبة الجل على حساب السول وصولاً إلى نقطة حرجة لمدى التفاعل تُعطى الرمز (p_c)، حيث يتحول مزيج المُبلمر بعد اجتياز النقطة الحرجة إلى جزيء واحد ضخم بسبب التشابك الكثيف بين جزيئات المُبلمر، عندها يفقد مزيج التفاعل سيولته، ويتحول هذا المزيج إلى مادة مطاطية، أما قيم كل من معامل اللزوجة لمزيج التفاعل ومعدل درجة البلمرة فتتولان إلى ما لا نهاية.



شكل 4-3 تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد لتفاعل جزيئات المونومر عندما تكون قيمة $(\bar{f} > 2)$

يؤدي إنتاج مُبَلَمَر شبكي عادة إلى صعوبة في التعامل مع هذا المُبَلَمَر؛ ويعود ذلك لكون المُبَلَمَر الناتج غير قابل للصهر أو الإذابة أو إعادة التشكيل، لهذا لا بد من التحكم في التفاعل الذي يقود إلى تكون مُبَلَمَر شبكي ووقف التفاعل قبل الوصول إلى النقطة الحرجة الا في حال اكتساب المُبَلَمَر لشكله النهائي، ولتقدير مدى التفاعل والذي يصل به تفاعل البلمرة الى النقطة الحرجة تم تعديل معادلة كاروثرز (3 - 2)؛ لتصبح على الشكل التالي:

$$(16-3) \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1 - \frac{1}{2} \bar{f} p}$$

وفي حال كانت $(\bar{f} = 2)$ فإن المعادلة السابقة تتحول إلى معادلة (3 - 2)، أما في حال كانت قيمة $(\bar{f} < 2)$ فيمكن من هذه المعادلة تقدير مدى التفاعل قبل الوصول إلى النقطة الحرجة والتي يتحول مزيج التفاعل بعد اجتيازها إلى شبكة ثلاثية الأبعاد، مع الاخذ بالاعتبار أن تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد يعني أن $(\bar{x}_n \rightarrow \infty)$ ، وهذا يتحقق في حال كانت قيمة المقام في المعادلة المذكورة تساوي صفرًا أي:

$$1 - \frac{1}{2} \bar{f} p_c = 0$$

وحل هذه المعادلة يؤدي الى النتيجة:

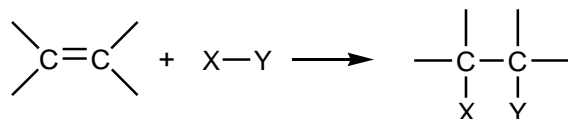
$$(17-3) \quad p_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

ولإيضاح ذلك يمكن افتراض حصول تفاعل بين حامض يحوي مجموعتي كربوكسيل مع كحول يحوي ثلاثة مجموعات هيدروكسيل لتكوين متعدد إستر، وقد تبين من المثال (3 - 1) أن المزيج السابق له قيمة لمُعَدَّل الوظيفية (\bar{f}) تساوي 2.4، وبتعويض ذلك

الفصل الرابع

تفاعلات البلمرة التسلسلية (الإضافة)

في الوحدة السابقة تم استعراض الكيفية التي تتم بها عملية البلمرة الخطوية (التكثيفية)، وتبين أن التفاعل يتم بين مجموعات وظيفية تشكل جزءاً من تركيب المونومر، ويتم أحياناً إضافة حفاز للتفاعل إن كان بطيئاً، أما في حالة البلمرة التسلسلية أو الإضافة فإن جزيئات المونومر تحتوي – غالباً – على روابط ثنائية، وهذا النوع من الروابط يمثل المجموعة الوظيفية التي تميز مجموعة الألكينات ضمن المركبات العضوية، وإحدى الرابطين تسمى رابطة سيغما (σ)، وهي الأقوى، أما الرابطة الثانية وهي الأضعف فتعرف برابطة باي (π)، والتفاعلات الكيماوية المميزة للألكينات (مركبات الفينيل) تسمى تفاعلات الإضافة، وخلال هذه التفاعلات يتم كسر رابطة (π) وإستبدالها برابطة من نوع (σ)، وهذا ما يتبين من التفاعل العام التالي:



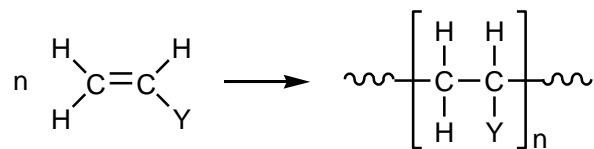
فإذا كان ($\text{X} - \text{Y}$) يمثل تفاعل غاز الهيدروجين مع ألكين فالنتائج يكون ألكان، أما إن تفاعل الماء مع ألكين فينتج كحولاً، بينما يؤدي التفاعل مع غاز كلوريد الهيدروجين للحصول على مركب كلوريد الألكل وهكذا، إلا أن جميع التفاعلات السابقة ينتج عنها مركبات عضوية ذات كتل مولية منخفضة، أما إنتاج المُبلمرات من جزيئات الألكين فيتطلب حصول تفاعل بين هذه الجزيئات لإنتاج سلاسل ضخمة، وهو أمر لا يمكن أن يتم إلا بوجود بادئ للتفاعل، وهذا البادئ عبارة عن مركب يؤدي تفككه إلى إنتاج مركبات وسطية غير مستقرة على صورة جذور حرة أو أيونات موجبة أو سالبة، حيث تتفاعل هذه المركبات الوسيطة حال إنتاجها مع جزيئات الألكين (المونومر) من خلال رابطة (π)؛ ويكون الناتج من التفاعلات السابقة مراكز فعالة على صورة جذور حرة أو أيونات جديدة، ويتوالي إضافة المونومر إلى المراكز الفعالة – والتي تتحول إلى سلاسل نامية – تنشأ المُبلمرات الضخمة، وكل سلسلة مُتكونة أثناء عملية البلمرة لها زمن تفاعل خاص بها، ويمكن تقسيم هذا الزمن إلى ثلاث مراحل أساسية هي:

- مرحلة البدء (initiation): في هذه المرحلة يتفكك البادئ لإنتاج المركبات الوسيطة غير المستقرة – جذور حرة أو أيونات حسب طبيعة بادئ التفاعل – وبدورها تتفاعل المركبات الوسيطة حال إنتاجها مع جزيئات المونومر؛ لتكوين المراكز الفعالة.
- مرحلة الانتشار (propagation): يتم في هذه المرحلة إضافة جزيئات المونومر إلى المراكز الفعالة بصورة متتالية وسريعة؛ وهو ما يعني تحول هذه المراكز الفعالة إلى سلاسل نامية، وعملية إنتاج المُبلمر في جوهرها تتم في هذه المرحلة.
- مرحلة الانتهاء (termination): وفيها تفقد السلاسل النامية قدرتها على الاستمرار في التفاعل بعد تحطم المراكز الفعالة في نهاياتها، مما يعني خروجها من دائرة التفاعل وتحولها إلى سلاسل هامة.

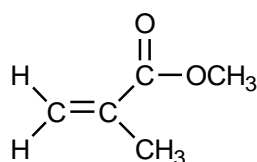
بالإضافة إلى المراحل السابقة فإن هناك إمكانيةً إلى حصول نوع إضافي من التفاعلات التي تؤدي إلى فقدان السلسلة النامية لقدرتها على التفاعل، وتسمى تفاعلات انتقال السلسلة (chain transfer reactions)، حيث يؤدي هذا النوع من التفاعلات إلى تحول السلاسل النامية إلى سلاسل هامة بعد انتقال المراكز الفعالة فيها إلى جزيئات

أخرى مثل جزيئات المذيب أو المونومر أو حتى سلاسل مُبلمر موجودة ضمن مزيج التفاعل.

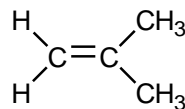
إنَّ الصَّورةَ العامَّةَ لعمليَّةِ البلمرةِ التسلسُّليَّةِ لمُرَكَّباتِ الفينيل تتمثلُ بالمعادلةِ العامَّةِ التالِيَّةِ:



ومن أهم المُبلمرات المُتكوِّنة بهذا النوع من التفاعلات كلٌّ من متعدد الإيثيلين (H = Y)، و متعدد البروبيلين (CH₃ = Y)، و متعدد الستايرين (C₆H₅ = Y)، و متعدد (كلوريد الفينيل) (Cl = Y)، و متعدد الأكريلونيتريل (CN = Y)، إلا أنَّ بعضَ جُزيئات المونومر يمكنُ أن تحوي مجموعتين متشابهتين أو مختلفتين مثل:



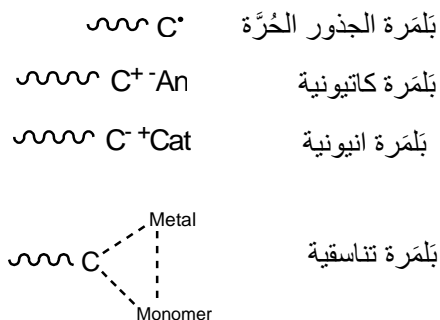
ميثيل ميثاكريلات



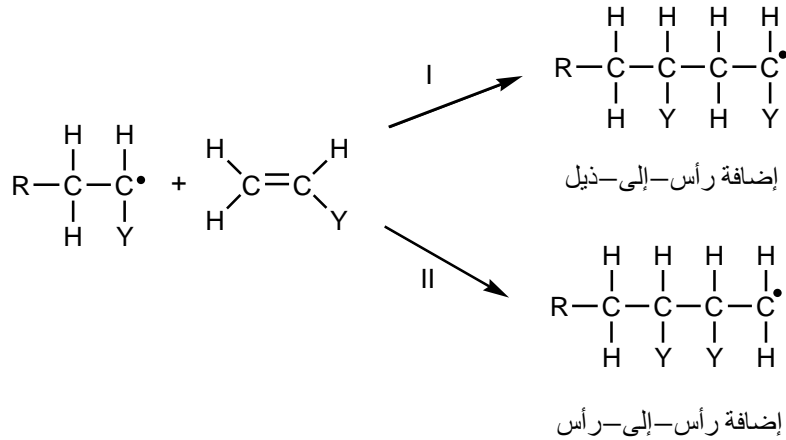
إيزوبيوتلين

وفي بعض أنواع جُزيئات المونومر يتم استبدال جميع ذرات الهيدروجين بذرات أو مجموعات أخرى، ومن الأمثلة على ذلك كل من في المُرَكَّبين (F₂C = CF₂) و (F₂C = CFCl) حيثُ يؤدي تفاعلُ هذه الجُزيئات لتكوين مُبلمرات الفلور ذات الخصائص الكيماوية والحرارية المتميزة.

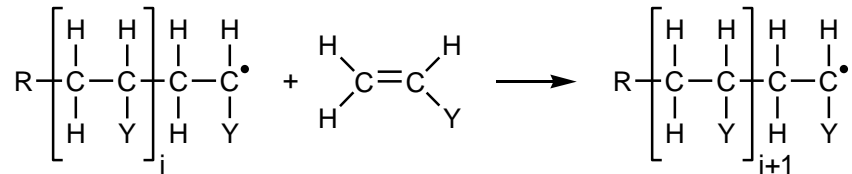
إنَّ طبيعة المجموعة الجانبية (Y) في مُرَكَّبات الفينيل لها تأثيرٌ كبيرٌ في تحديد جوهر المُرَكَّبات الوَسْطِيَّةِ التي ستنشئ في مرحلة الانتشار، فالسلسلة النامية، وميكانيكية عمليَّة البلمرة يمكنُ أن تكونَ بأحد الأنماط التالِيَّةِ:



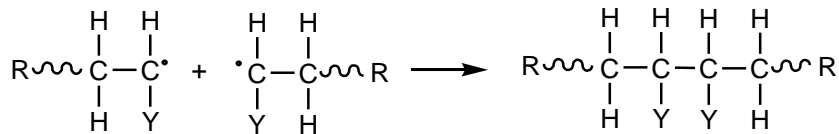
وعمليَّة البلمرة لا تتم عشوائياً، بل يوجد نوعٌ من الانتقائية في اختيار نمط التفاعل حسب نوع المونومر الداخل في التفاعل، وهذه الانتقائية تكونُ محدودةً في حالة بلمرة الجذور الحرة وعالية في البلمرة الأيونية، فمعظم جُزيئات المونومر الواردة في الجدول (1 - 3) يمكنُ أن تتفاعل من خلال بلمرة الجذور الحرة، أما في البلمرة الأيونية فإنَّ المونومر يميلُ إلى التفاعل بميكانيكية البلمرة الكاتيونية (الموجبة) في حال كانت



يسمى تفاعل المسار (I) إضافة رأس-إلى-ذيل (head - to - tail addition) أما المسار (II) فالتفاعل هو رأس-إلى-رأس (head - to - head addition)، ولأنّ الرابطة المتكونة بين ذرتي كربون في المسار (II) تكون محاطة بمجموعتين من نوع (Y) متجاورتين، ولأنّ حجم المجموعة (Y) يكون أكبر من ذرات الهيدروجين، فهذا يعني التسبب في حالة من الازدحام حول الرابطة المتكونة وينتج من ذلك نوع من التنافر بين مجموعتي (Y)، ممّا يعني ضعف الرابطة المتكونة في المسار (II)، وهو ما يجعل المسار (I) هو المفضل والأكثر احتمالية، لذا يمكن تمثيل المعادلة الكيميائية العامة لمرحلة الانتشار كما يلي:

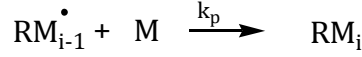


- إنتهاء التفاعل والذي يتم إما من خلال ازدواج أو انتلاف (coupling) الجذور الحرة بتفاعل سلسلتين ناميتين لتكوين سلسلة أطول:



أو من خلال تفاعل الاضمحلال غير المتكافئ (disproportionation)، حيث تقوم إحدى السلاسل النامية بانتزاع ذرة هيدروجين من سلسلة نامية أخرى؛ وتتكون من ذلك مجموعتين في نهاية السلسلتين المتفاعلتين إحداهما مجموعة مشبعة، والثانية رابطة مزدوجة غير مشبعة، كما يتبين من التفاعل التالي:

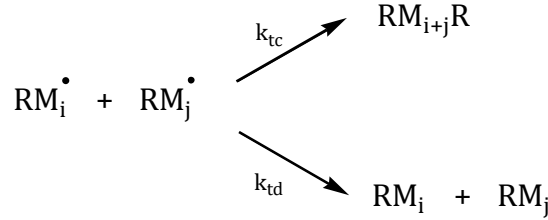
وصولاً إلى المعادلة العامة التالية التي تمثل مرحلة الانتشار:



بحيث تؤدي إضافة آلاف الجزيئات من المونومر إلى السلاسل النامية إلى إنتاج مُبلمرات ضخمة، وإذا تم استخدام فرضية تساوي الفاعلية لجميع السلاسل النامية بغض النظر عن أعداد الوحدات المتكررة الداخلة في تركيبها فإن ذلك يعني تساوي قيم ثابت التفاعل في المعادلات السابقة، أي أن $(k_1 = k_2 = k_3)$ وهكذا، وبالتالي يمكن التعبير عن جميع هذه الثوابت بقيمة عامة واحدة هي (k_p) ، وهذا ما يظهر في المعادلة الأخيرة، أما معادلة سرعة التفاعل في مرحلة الانتشار فتكتب على النحو التالي:

$$(2 - 4) \quad v_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M][M \cdot]$$

أما في المرحلة الثالثة والنهائية فإن التفاعل بين سلسلتين ناميتين سوف يؤدي إلى انتهاء عملية البلمرة لهاتين السلسلتين، وهو ما يعني خروجهما من دائرة التفاعل، ويمكن أن يتم ذلك بأحد الاحتمالين التاليين:



حيث تمثل كل من (k_{tc}) و (k_{td}) ثابت سرعة تفاعل انتهاء بطريقتي الازدواج والاضمحلال على التوالي، وبسبب وجود إمكانية لحصول هذين النوعين من التفاعلات في الوقت نفسه لبعض عمليات البلمرة، لذا يتم التعبير عن السرعة لهذه المرحلة بالمعادلة العامة التالية:

$$(3 - 4) \quad v_t = \frac{-d[M \cdot]}{dt} = 2 k_t [M \cdot]^2$$

إن استهلاك جزيئات المونومر وإنشاء السلاسل الضخمة يتم في مرحلة الانتشار، لذلك فإن المعادلة (2 - 4) تمثل في الواقع سرعة التفاعل لعملية البلمرة التسلسلية بأكملها، إلا أن هذه المعادلة تحتوي على حد هو $[M \cdot]$ والذي يمثل تراكيز السلاسل النامية، لكن يصعب بل يتعذر عملياً قياس هذه التراكيز لأن القيم المتوقعة لها لا تتعدى 10^{-8} (مول/لتر)، لذا يتم استبدال الحد السابق بمتغيرات يمكن متابعتها وقياسها عملياً مثل التعبير في تراكيز المونومر أو بادئ التفاعل، ولتحقيق هذه الغاية يتم اللجوء إلى استخدام مبدأ حالة الثبات التقريبية (steady - state approximation)، وفيه يتم الافتراض أن تراكيز المُرَكَّبَات الوَسْطِيَّة جميعها أثناء إجراء التفاعل تبقى ثابتة، وبعبارة أخرى فإن مقدار التغيير في تراكيز المُرَكَّبَات الوَسْطِيَّة يقترب من الصفر:

$$\frac{-d[M \cdot]}{dt} \approx 0$$

ويمكنُ تحقيقُ ذلك عمليًا من خلال مساواة سرعة إنتاج واستهلاك الجذور الحرّة في مرحلتي بدء وانتهاء التفاعل التسلسلي، أمّا على صعيد المعادلات الرياضية فيعني المبدأ السابق تساوي سرعة التفاعل في المعادلتين (4 - 1) و (4 - 3)، وبحل هاتين المعادلتين يمكنُ الوصول إلى النتيجة التالية:

$$2 k_t [M\cdot]^2 = 2 f k_i [I]$$

وهو يقودُ إلى النتيجة التالية:

$$(4 - 4) \quad [M\cdot] = \left(\frac{f k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}$$

وهذا يعني أنّ تركيز السلاسل النامية تمّ إيجادهُ بدلالة التغير في تركيز بادئ التفاعل القابل للقياس والمتابعة العمليّة، وبالعودة إلى المعادلة (4 - 2)، وبتعويض قيمة $[M\cdot]$ في هذه المعادلة يتمّ الوصول إلى النتيجة النهائية التالية:

$$(5 - 4) \quad v_p = k_p \left(\frac{f k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M][I]^{\frac{1}{2}}$$

وكما يظهر من هذه المعادلة فإن سرعة مرحلة الانتشار، وهي - أيضًا - سرعة التفاعل للبلّمر التسلسليّة بالجذور الحرّة تتناسب طرديًا مع كل من تركيز المونومر وجذر تركيز بادئ التفاعل، ويمكنُ كتابة المعادلة السابقة بالصّورة البسيطة التالية:

$$(6 - 4) \quad v_p = k [M][I]^{\frac{1}{2}}$$

حيثُ أنّ ثابت التفاعل الجديد (k) يتضمّن مجموعة الثوابت في مراحل التفاعل السابقة حسب العلاقة التالية:

$$(7 - 4) \quad k = k_p \left(\frac{f k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ويمكن فهم ما تم من اشتقاقات رياضية من خلال المجموعة التالية من الامثلة.

مثال 1-4

المعطياتُ التالية تتعلّق بعملية بلمرة الستايرين بعد إذابته في البنزين عند درجة حرارة 60 °م، واستخدام البنزويل بيروكسيد كبادئ للتفاعل:

$$[M] = 3.34 \text{ mol/L}$$

$$[I] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 9.5 \times 10^{-4} \text{ L/mol s}$$

$$k_i = 3.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

فإذا علمت أنّ فاعليّة بادئ التفاعل (f) مساوية لواحدٍ صحيح، فما هي السرعة البدائية لعملية البلمرة؟

الحل

لحساب السرعة البدائية لعملية البلمرة يمكن استخدام المعادلة (4 - 6) كما يلي:

$$v_p = k_p \left(\frac{f k_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] [I]^{\frac{1}{2}}$$

وفي حال تمّ أخذُ مربع قيمة السّرعة بهدف التّوافق مع قيمة $\left[\frac{k_p^2}{k_t} \right]$ الواردة ضمن معطيات السؤال فيمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة كالتالي:

$$v_p^2 = f k_i \left(\frac{k_p^2}{k_t} \right) [M]^2 [I]$$

$$v_p^2 = 1 \times \left(\frac{3.2 \times 10^{-6}}{s} \right) \left(\frac{9.5 \times 10^{-4} L}{mol s} \right) \left(\frac{3.34^2 mol^2}{L^2} \right) \left(\frac{4.0 \times 10^{-3} mol}{L} \right)$$

$$v_p^2 = 1.36 \times 10^{-10} \left(\frac{mol^2}{L^2 s^2} \right)$$

$$v_p = 1.16 \times 10^{-5} \left(\frac{mol}{L s} \right)$$

تدريب 1-4

تمت بلمرة الستايرين النقي (بدون مذيب) عند درجة حرارة 60 °م باستخدام البنزويل بيروكسيد كبادئ للتفاعل، وتمّ رصد المعطيات والبيانات التالية:

$$[M] = 8.35 \text{ mol/L}$$

$$[I] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ L/mol s}$$

$$k_i = 2.8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

فإذا علمت أنّ السرعة الابتدائية لعملية البلمرة لها القيمة التالية:

$$v_p = 2.6 \times 10^{-5} \left(\frac{mol}{L s} \right)$$

فما هي قيمة فاعلية بادئ التفاعل؟

$$f = 0.72$$

مثال 2-4

تمت عملية البلمرة التسلسلية بالجذور الحرة للأكريل أميد (acrylamide) المذاب في الميثانول عند درجة حرارة 25 °م، أما المعطيات المتعلقة بالتفاعل فهي كما يلي:

$$[M] = 100 \text{ g/L}$$

$$[I] = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 22.0 \text{ L/mol s}$$

فإذا علمت أنّ العمر النصفى لتفكك بادئ التفاعل هو 9 ساعات، وفاعليته تساوي 0.3 بينما تم تفاعل الانتهاء بعملية الازدواج فقط، فأوجد:

(أ) قيمة السرعة الابتدائية لعملية البلمرة في حال خضوع التفاعل لحالة الثبات التقريبية؟

(ب) كمية المُبلَمَر الناتج في لتر واحد من المحلول بمرور 10 دقائق من بداية التفاعل؟

الحل

(أ) بما أنّ تفكك بادئ التفاعل يجري عادةً بصورة تفاعل من الدرجة الأولى، فيمكن حساب قيمة ثابت سرعة التفكك لبداية التفاعل (k_i) من العمر النصفى لهذا البادئ حسب المعادلة التالية:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_i} = \frac{0.693}{k_i}$$

$$k_i = \frac{0.693}{9 \text{ h} \times 3600 \left(\frac{\text{s}}{\text{h}}\right)} = 2.14 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

أمّا السرعة الابتدائية لإنتاج المُبلَمَر فتمثلها المعادلة (4 - 6) التي يمكن إعادة ترتيب حدودها لتتوافق مع معطيات السؤال كما يلي:

$$v_p = \left(\frac{k_p^2}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} (fk_i)^{\frac{1}{2}} [M] [I]^{\frac{1}{2}}$$

$$v_p = \left(\frac{22.0 \text{ L}}{\text{mol s}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{0.3 \times 2.143 \times 10^{-5}}{\text{s}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{100 \text{ g}}{\text{L}}\right) \left(\frac{0.1 \text{ mol}}{\text{L}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$v_p = 0.38 \text{ g/L s}$$

(ب) بما أنّ إجابة الفرع (أ) تمثل السرعة الابتدائية فقط وليس السرعة لفترة ممتدة، لهذا لا بد في حساب كمية المُبلَمَر الناتج من حساب كمية المونومر المستهلكة خلال تلك الفترة اعتماداً على قيمة رتبة أو درجة تفاعل البلمرة بالنسبة للمونومر، وبما انه تفاعل أحادي الرتبة (من الدرجة الأولى) كما يتضح من المعادلة (4 - 2)، لذا يمكن كتابة المعادلة التالية:

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

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

وبإجراء عملية التكامل للمعادلة الأخيرة يتم الوصول إلى المعادلة التالية:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k t$$

ويمكنُ بالتالي حسابُ قيمة ثابتِ التفاعل كما يلي:

$$k = \left(\frac{22.0 \text{ L}}{\text{mol s}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{0.3 \times 2.143 \times 10^{-5}}{\text{s}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{0.1 \text{ mol}}{\text{L}} \right)^{\frac{1}{2}} = 3.76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

وأخيراً يتمُّ تطبيق معادلة سرعة التفاعل من الدرجة الأولى وصولاً إلى النتيجة النهائية التالية:

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = - \left(\frac{3.76 \times 10^{-3}}{\text{s}} \right) \times 10 \text{ min} \times \left(\frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \right) = - 2.256$$

$$\frac{[M]}{[M]_0} = 0.105$$

أي أنّ نسبة ما تبقى من مونومر غير متفاعل هي 0.105 أو 10.5%، وبما أنّ كمية المونومر في بداية التفاعل هي 100 غم/لتر، وبما أنّ النسبة المئوية لما تفاعل من المونومر وتحول لمُبلَمَر يساوي 89.5%، أي أنّ كمية المُبلَمَر الناتجة في لتر واحد وخلال 10 دقائق من بداية التفاعل هي 89.5 غم.

2-1-4 طول السلسلة الحركي (Kinetic chain length)

يعرف طول السلسلة الحركي (ν) بعدد وحدات المونومر المتفاعلة لكل مركز فعال (أو جزيء مُبلَمَر) يتمُّ إنتاجه أثناء عملية البلمرة، أما رياضياً فإن (ν) عبارة عن النسبة بين سرعة انتشار عملية البلمرة التسلسلية، وسرعة عملية بدء (أو انتهاء) هذه العملية في حال خضوع التفاعل لمبدأ حالة الثبات التقريبية، ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً بالمعادلات التالية:

$$(8 - 4) \quad \nu = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} = \frac{[M]}{2 k_t [M]^2} = \frac{k_p [M]}{2 (f k_d k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}$$

أما الصورة المبسطة للمعادلة فيمكن التعبير عنها بالعلاقة:

$$(9 - 4) \quad \nu = k [M][I]^{-1/2}$$

بحيث إنّ الثابت (k) في هذه المعادلة يتضمّن مجموعة الثوابت في المعادلة (8 - 4) كما يتضح من المعادلة التالية:

$$(10 - 4) \quad k = \frac{k_p}{2 (f k_d k_t)^{1/2}}$$

ويمكن توقع وجود علاقة بين كلٍّ من طول السلسلة الحركي (ν) ومعدل درجة البلمرة العددي (\bar{x}_n)، وقد إثبات هذه العلاقة عملياً لبعض حالات البلمرة التسلسلية، إلا أنّ طبيعة هذه العلاقة تعتمد على الكيفية التي تنتهي بها عملية البلمرة، ففي حال انتهاء التفاعل بطريقة الأزواج فإن:

$$\nu = 2 \bar{x}_n$$

لطاقات التنشيط في المعادلة (4-15) تكون موجبة، وبالتالي فإنّ رفع درجة حرارة تفاعل البلمرة يترافق مع زيادة سرعة التفاعل.

إنّ اتباع النهج السابق نفسه لمعرفة اثر زيادة درجة الحرارة على أطوال السلاسل الناتجة سيعطي نتيجة مغايرة، فعملية التعويض لقيم طاقات التنشيط الواردة في المعادلات (4 - 12, 13, 14) في المعادلة (4 - 9) تقود إلى النتيجة التالية:

$$(16 - 4) \quad v = \frac{A_p}{2 (f A_i A_t)^{1/2}} e^{-\left\{ \frac{E_{a(p)} - E_{a(i)}/2 - E_{a(t)}/2}{RT} \right\}} [M] [I]^{-1/2}$$

وباستخدام نفس القيم التقريبية لطاقات التنشيط لخطوات التفاعل المختلفة يتبين أنّ محصلة هذه القيم هي قيمة سالبة، وهذا يعني أنّ رفع درجة حرارة التفاعل سيقود إلى إنتاج سلاسل أقصر، وبالتالي نقصان في الكتل المولية للمبلمر الناتج.

مثال 4-4

خلال عملية البلمرة للاستايرين بالجذور الحرة وُجِدَ أنّ طاقة التنشيط لمراحل البدء والانتشار والانهاء هي كما يلي:

$$E_{a(i)} = 140.0 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a(p)} = 29.3 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a(t)} = 12.6 \text{ kJ/mol}$$

فإذا تمّ رفع درجة حرارة تفاعل البلمرة من 50 م° إلى 60 م°، فما هو تأثير ذلك على كلّ من:

(أ) سرعة تفاعل البلمرة؟

(ب) مُعدّل درجة البلمرة العددي (\bar{x}_n)؟

الحل

(أ) لبيان العلاقة بين سرعة تفاعل البلمرة ودرجة الحرارة يتمّ البدء من المعادلة (4 - 15):

$$v_p = A_p \left(\frac{f A_i}{A_t} \right)^{1/2} e^{-\left\{ \frac{E_{a(p)} + E_{a(i)}/2 - E_{a(t)}/2}{RT} \right\}} [M] [I]^{1/2}$$

حيث يتبين أنّ قيمة طاقة التنشيط الكلية المؤثرة في سرعة عملية البلمرة هي كالتالي:

$$E_a = E_{a(p)} + \frac{E_{a(i)}}{2} - \frac{E_{a(t)}}{2}$$

$$E_a = 29.3 \text{ (kJ/mol)} + \frac{140 \text{ (kJ/mol)}}{2} - \frac{12.6 \text{ (kJ/mol)}}{2}$$

$$E_a = 93.0 \text{ kJ/mol}$$

بما أنّ قيمة طاقة التنشيط الكلية موجبة فينتوقع أنّ رفع درجة حرارة التفاعل سوف تزيد من سرعته، أمّا النسبة بين السرعتين على درجتَي الحرارة المعطاة فيمكن حسابها من

المعادلة المبسطة التالية، والتي تم اشتقاقها من المعادلة (4 - 15) بعد اختزال الحدود المشتركة:

$$\frac{v_{p2}}{v_{p1}} = e^{-\frac{Ea}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}}$$

كما يمكن كتابة المعادلة نفسها كما يلي:

$$\ln \left(\frac{v_{p2}}{v_{p1}} \right) = -\frac{Ea}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

فإذا تم اعتبار أن (v_{p1}) تمثل سرعة التفاعل عند درجة 50 م°، بينما (v_{p2}) هي السرعة عند درجة 60 م° فيمكن الوصول إلى النتيجة النهائية للحل كما يلي:

$$T_1 = 50 + 273 = 323 \text{ K}$$

$$T_2 = 60 + 273 = 333 \text{ K}$$

$$\ln \left(\frac{v_{p2}}{v_{p1}} \right) = -\frac{93000 \text{ (J/mol)}}{8.314 \text{ (J/K mol)}} \left\{ \frac{1}{333 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right\} = 1.04$$

$$\frac{v_{p2}}{v_{p1}} = 2.83$$

وهذا يعني أن التفاعل قد أصبح أسرع بحوالي 3 أضعاف نتيجة الزيادة الحاصلة على درجة حرارة التفاعل.

(ب) يتم إجراء الحسابات بصورة موازية لما تم في الفرع السابق، وبدءًا من المعادلة (4 - 16) يمكن إيجاد قيمة طاقة التنشيط الكلية والمرتبطة بالخطوات الأساسية لتفاعلات البلمرة التسلسلية:

$$E_a = E_{a(p)} - \frac{E_a(i)}{2} - \frac{E_a(t)}{2}$$

$$E_a = 29.3 \text{ (kJ/mol)} - \frac{140 \text{ (kJ/mol)}}{2} - \frac{12.6 \text{ (kJ/mol)}}{2}$$

$$E_a = -47.0 \text{ kJ/mol}$$

بما أن محصلة قيم طاقات التنشيط لخطوات التفاعل سالبة فيتوقع أن يؤدي رفع درجة حرارة التفاعل إلى إنتاج جزيئات أقصر أما مقادير هذا التغيير فيمكن حسابها كما يلي:

$$\ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = -\frac{Ea}{R} \left\{ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right\}$$

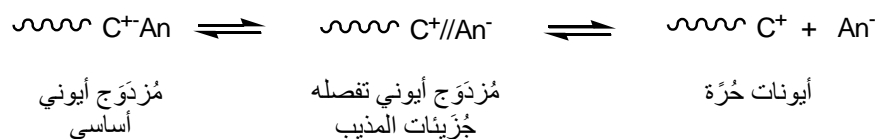
$$\ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) = +\frac{47000 \text{ (J/mol)}}{8.314 \text{ (J/K mol)}} \left\{ \frac{1}{333 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right\} = -0.52$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\bar{x}_{n2}}{\bar{x}_{n1}} = 0.59$$

وهذا يعني أنّ الجزيئات الناتجة هي أقصر بما يقارب النصف نتيجة لرفع درجة حرارة التفاعل.

2-4 البلمرة الأيونية (Ionic polymerization)

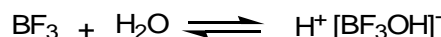
يتمّ تصنيف البلمرة الأيونية حسب نوع الشحنة المرتبطة في نهاية السلسلة النامية، فإن كانت الشحنة موجبة اعتبرت عملية البلمرة بأنها كاتيونية، أما إن كانت الشحنة سالبة فتصنف بأنها بلمرة أنيونية، وبخلاف البلمرة بالجذور الحرة التي تمّ اشتقاق معادلة عامة تمثل حركية التفاعل واقتراح ميكانيكية لهذا التفاعل فإن اشتقاق معادلات عامة تمثل البلمرة الكاتيونية أو الأنيونية يعتبر أمراً صعباً، ويُعزى ذلك إلى مجموعة من العوامل منها أنّ تفاعلات البلمرة الأيونية تمتاز – عموماً – بالسرعة الفائقة، كما أنّ كثيراً من البادئات التي تُستخدم في هذه التفاعلات تُصنّف ضمن الحفّازات غير المتجانسة (heterogeneous catalysts)، بالإضافة إلى ذلك فإن هذا النوع من التفاعلات يتأثر بشكل كبير بطبيعة والتركيب الكيميائي لكل من المونومر وبادئ التفاعل والمذيب المستخدم، فعملية البلمرة نادراً ما تتمّ من خلال الأيونات الحرة، ولكن يصاحب الأيون سواء كان موجباً أو سالباً أيون مرافق (counter ion)، حيث يشكل كل من الأيون ومرافقه ما يسمى بالمزدوج الأيوني (ion – pair)، والعلاقة بين كل الأيون في نهاية السلسلة النامية والأيون المرافق تتأثر إلى حدٍ بعيد بنوع المذيب المستخدم، وهذا بدوره يؤثر على كلّ من سرعة التفاعل، وعلى الانتظام الفراغي (stereoregularity) للمبلمر الناتج.



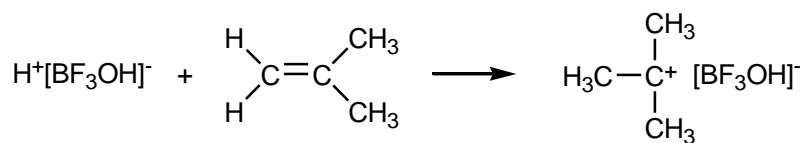
1-2-4 البلمرة الكاتيونية (Cationic polymerization)

تتمّ عملية البلمرة في هذا الصنف من التفاعلات من خلال إضافة جزيئات المونومر إلى سلسلة نامية ذات شحنة موجبة تعرف باسم أيون الكاربينيوم (carbenium ion)، ومن أهم بادئات التفاعل المستخدمة في عمليات البلمرة الكاتيونية أحماض لويس مثل المركبات (SnCl_4 و AlCl_3 , BF_3)، لكن وجد أنّ هذه المركبات لا تكون فعّالة في تفاعلات البلمرة الكاتيونية ما لم يُضاف لها كميات قليلة من الماء أو الكحول، حيث يعمل المركب المضاف كحفّاز مشارك (co – catalyst)، وتعتبر بلمرة الأيزوبيوتين إحدى الأمثلة الهامة على البلمرة الكاتيونية، حيث يتضمن هذا التفاعل مراحل البلمرة التسلسلية المعتادة – بدء، انتشار، انتهاء – أما الميكانيكية الأكثر احتمالاً للتفاعل فيمكن تلخيصها بالخطوات التالية:

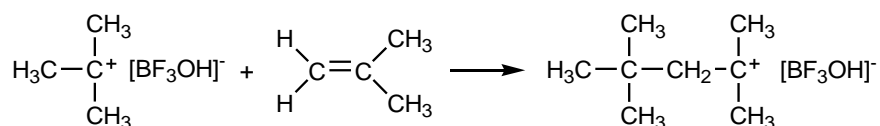
- تكوين بادئ التفاعل على صورة مُعقّد نتيجة التفاعل بين كل من BF_3 وجزيئات الماء:



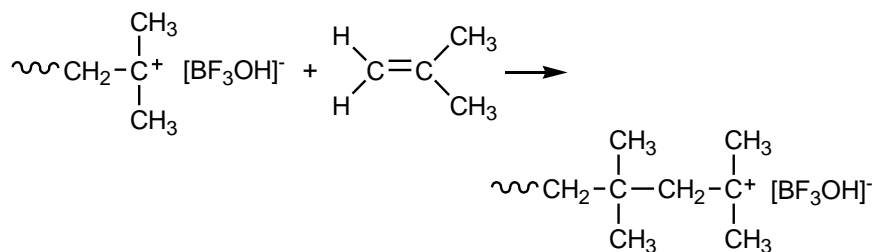
- انتقال بروتون (H^+) من المُعقّد السابق إلى جزيء مونومر لتكوين مُزدوج أيوني:



- مرحلة الانتشار والمتضمنة إضافة جزيئات المونومر للمزدوج الأيوني، وهي إضافة من نوع رأس-إلى-ذيل:

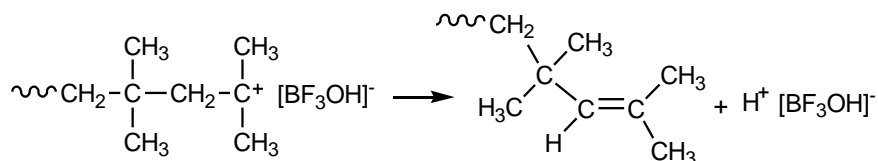


- الاستمرار في مرحلة الانتشار، ويعبر عنها بالتفاعل العام التالي:

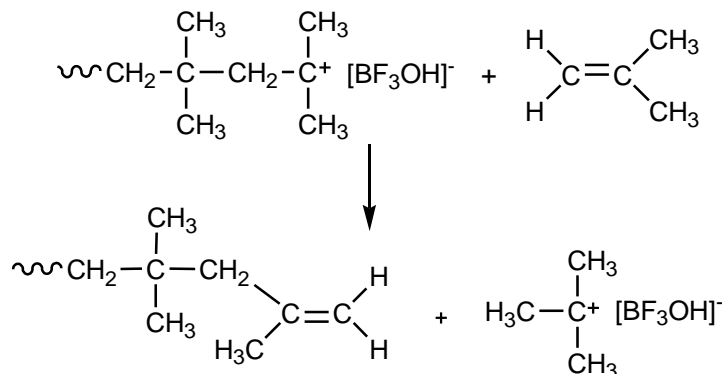


تتضمن هذه المرحلة ولوج جزيء المونومر بين طرفي المزدوج الأيوني، وبما أن طبيعة المذيب المستخدم لها بالغ الأثر في تحديد مدى القرب بين الأيون الموجب في نهاية السلسلة النامية والأيون السالب المرافق، لذا فإن سرعة التفاعل وحتى الانتظام الفراغي ترتبط بقيمة ثابت العزل الكهربائي للمذيب، فإن كان المذيب المستخدم مُرَكَّب هيدروكربوني فإن انخفاض قيمة ثابت العزل الكهربائي تعني عدم قدرة المذيب على عزل الأيونات الموجبة والسالبة عن بعضها بعضاً، وبالتالي فإن هذه الأيونات تبقى متلاصقة على هيئة أيون مزدوج، مما يعني أن ولوج جزيء المونومر ثم إضافته إلى السلسلة النامية يكون أكثر صعوبة وأبطأ سرعة، إلا أن الانتقائية في التوزع الفراغي في هذا النوع من التفاعلات تكون أعلى، أما إن تم استخدام مذيبات تكون قيم ثابت العزل الكهربائي لها مرتفعة فإن التفاعل يتم من خلال الأيونات الحرة، وهو ما يجعل التفاعل أكثر سرعة، إلا أن التحكم بالانتظام الفراغي للمونومر عند إضافته للسلسلة النامية يكون أضعف.

- تفاعل الانتهاء بالانحلال التلقائي (spontaneous decomposition) للأيون المُعَقَّد: إن تفاعل الانتهاء لا يمكن أن يتم بواسطة الازدواج بين سلسلتين ناميتين كما هو الحال في البلمرة بالجذور الحرة، ويعود ذلك لقوى التنافر بين الشحنات الموجبة (المتشابهة) في نهايات هذه السلاسل، ولكن يمكن لتفاعل الانتهاء أن يتم من خلال إعادة ترتيب للذرات في المُعَقَّد والذي يتكون من كل من السلسلة النامية والأيون المرافق، فإنتراع بروتون (H^+) من نهاية السلسلة النامية بواسطة الأيون المرافق يؤدي إلى تكون رابطة مزدوجة في نهاية السلسلة النامية، كما يترافق ذلك مع إعادة إنتاج بادئ التفاعل كما يظهر من المعادلة التالية:



علما أن بادئ التفاعل الذي تم انتاجه في التفاعل السابق يمتلك القدرة على التفاعل مع جزيئات من المونومر لإنتاج سلسلة مُبلمَر جديدة، كما توجد إمكانية لإنهاء عملية البلمرة للسلسلة النامية من خلال تفاعل انتقال السلسلة إلى جُزِيء مونومر، كما يظهر في المعادلة التالية:

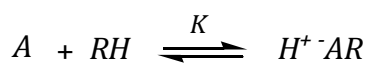


وخلافاً للبلمرة بالجذور الحرّة، فإن بادئ التفاعل لا يكون مرتبطاً بسلسلة المُبلمَر الناتج بعد انتهاء التفاعل، وهو ما يعني بأن جُزِيءاً واحداً من بادئ التفاعل يمكن أن ينتج عنه العديد من جُزِيئات المُبلمَر.

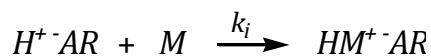
1-1-2-4 حركية تفاعلات البلمرة التسلسلية الكاتيونية

تم الإيضاح سابقاً أن البلمرة الكاتيونية بالغالب تمتاز بالسرعة الفائقة إلى جانب كون مزيج التفاعل غير متجانس، كما أن طبيعة بادئ التفاعل والمونومر بالإضافة إلى نوع المذيب لها أثر كبير في تحديد سرعة التفاعل، فعلى سبيل المثال فإن استخدام حمض لويس قوي مثل (BF_3) لعملية البلمرة يؤدي إلى حصول التفاعل بسرعة فائقة، لكن استخدام حمض ضعيف مثل (SnCl_4) يعني أن التفاعل يحتاج إلى بضعة أيام حتى يصل لنهايته، وبالتالي فإن صياغة علاقة رياضية عامة تمثل حركية التفاعلات الكاتيونية بانواعها المختلفة يعتبر أمراً صعباً، إلا أن اشتقاقاً موازياً لمعادلات البلمرة بالجذور الحرّة قد يكون مفيداً، مع الأخذ بعين الاعتبار عدم تعميم هذا الاشتقاق لكافة حالات البلمرة الكاتيونية، بل مراعاة الخصوصية والعوامل المؤثرة في كل حالة.

تتضمن مرحلة بدء التفاعل انحلال البادئ، وهي خطوة تتسم بالسرعة، يلي ذلك تكوّن المُزدوج الأيوني الذي يمثل المركز الفعّال، وهي خطوة بطيئة وتعد الخطوة المُحددة لسرعة التفاعل عند بدئه، فإن تم التعبير عن بادئ التفاعل بالحرف (A) والحفّاز المشارك (RH) فإن معادلات البدء تكتب على النحو التالي:



حيث تمثل قيمة (K) ثابت الاتزان بين بادئ التفاعل والمُزدوج الأيوني، يلي ذلك إضافة جزيء مونومر للمزدوج الأيوني لتكوين المركز الفعّال:



ويتمّ التعبيرُ عن سرعة التفاعل لمرحلة البدء رياضياً بالمعادلة التالية:

$$v_i = k_i [H^+ \text{-} AR][M]$$

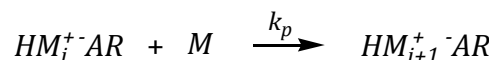
ويمكنُ أن يتم استبدالُ تركيز المزدوج الأيوني الذي يصعبُ تحديد قيمته عملياً بتركيز المواد المتفاعلة استناداً إلى المعادلة الأولى التي تمثل حالة الاتزان:

$$K = \frac{[H^+ \text{-} AR]}{[A][RH]}$$

وبالتالي يمكن حساب سرعة تفاعل البدء بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة باستخدام المعادلتين السابقتين كما يلي:

$$(17 - 4) \quad v_i = k_i K [A][RH][M]$$

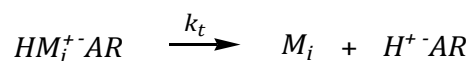
أما مرحلة الانتشار فيمكنُ تمثيلها بالمعادلة الكيمائية العامة التالية:



فإذا تمّ التعبير عن تركيز السلاسل النامية كافةً بالرمز $[M^+]$ بدل من $[HM^+ \text{-} AR]$ ، فيكون بالإمكان صياغة معادلة سرعة الانتشار التي تمثلُ أيضاً سرعة تفاعل البلمرة بما يلي:

$$(18 - 4) \quad v_p = k_p [M^+][M]$$

أما الخطوة التالية فتمثل مرحلة إنهاء التفاعل، ويمكنُ أن يتم ذلك من خلال الانحلال التلقائي للأيون المُعقّد:



وبما أن التفاعل السابق هو من الدرجة الأولى، فيمكنُ كتابة معادلة سرعة إنتهاء التفاعل كما يلي:

$$(19 - 4) \quad v_t = k_t [M^+]$$

فإذا كان التفاعل يجري بسرعة معتدلة وليست عالية، فيمكنُ الافتراضُ أن حالة الثبات التقريبية سائدة، مما يعني تساوي سرعة بدء التفاعل مع سرعة إنتهائه أي:

$$k_i K [A][RH][M] = k_t [M^+]$$

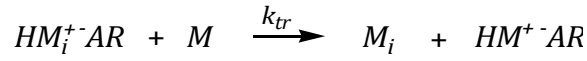
وبالتالي يمكنُ إيجاد قيم التراكيز للسلاسل النامية بدلالة تراكيز المواد المتفاعلة كما يلي:

$$(20 - 4) \quad [M^+] = \frac{K k_i}{k_t} [A][RH][M]$$

وبعملية التعويض لقيمة $[M^+]$ في المعادلة (4 - 18) فإن سرعة التفاعل للبلمرة الكاتيونية في حال انتهى التفاعل عن طريق الانحلال التلقائي تكون كما يلي:

$$(21 - 4) \quad v_p = \frac{K k_i k_p}{k_t} [A][RH][M]^2$$

أي أنه تفاعل من الدرجة الثانية بالنسبة لتركيز المونومر، أما إن كانت خطوة الانتهاء تتم من خلال تفاعل انتقال السلسلة إلى جزيء مونومر فيمكن تمثيل هذا التفاعل بالمعادلة الكيماوية التالية:



وبذلك تصبح معادلة سرعة انتهاء التفاعل على النحو الآتي:

$$(22 - 4) \quad v_t = k_{tr} [M^+] [M]$$

ومع افتراض أن التفاعل يخضع لحالة الثبات التقريبية فإن معادلة سرعة التفاعل لعملية البلمرة الواردة في المعادلة (4 - 21) يتم تعديلها لتصبح على النحو التالي:

$$(23 - 4) \quad v_p = \frac{K k_i k_p}{k_t} [A][RH][M]$$

أي أن التغيير في سرعة التفاعل بالنسبة لتركيز المونومر أصبح من الدرجة الأولى.

بما أن السلسلتين الناميتين في عملية البلمرة الكاتيونية لا يمكن أن تتفاعلاً في خطوة الانتهاء عن طريق تفاعل الأزواج (الانتلاف) كما هو الحال في بلمرة الجذور الحرة، لهذا تتساوى قيم كل من طول السلسلة الحركي (ν) ومعدل درجة البلمرة العددي (\bar{x}_n) أي:

$$\bar{x}_n = \nu = \frac{\text{سرعة عملية البلمرة}}{\text{سرعة عملية البدء (الانتهاء)}}$$

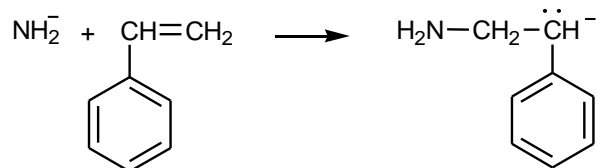
فإذا انتهت عملية البلمرة من خلال تفاعل الانحلال التلقائي فيكون بالامكان حساب قيمة درجة البلمرة من المعادلة التالية:

$$(24 - 4) \quad \bar{x}_n = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

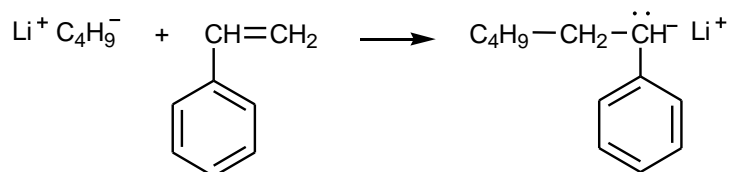
أما إذا انتهى التفاعل عن طريق انتقال السلسلة إلى إحدى جزيئات المونومر فإن المعادلة السابقة تعدل لتصبح كما يلي:

$$(25 - 4) \quad \bar{x}_n = \frac{k_p}{k_t}$$

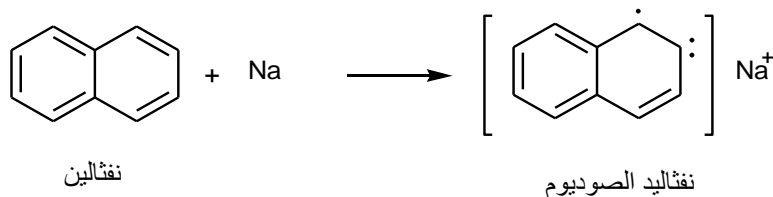
- الطريقة الأولى: تتضمن إنتاج أيونات سالبة مثل (NH₂⁻) أو (C₄H₉⁻) ناتجة من تحلل بادئات تفاعل من نوع أميدات أو ألكيلات العناصر القلوية مثل (KNH₂) أو (LiC₄H₉)، ويؤدي تفاعل هذه الأيونات مع جزيئات مونومر مثل الستايرين لتكوين مراكز فعّالة على هيئة أيونات سالبة كما يلي:



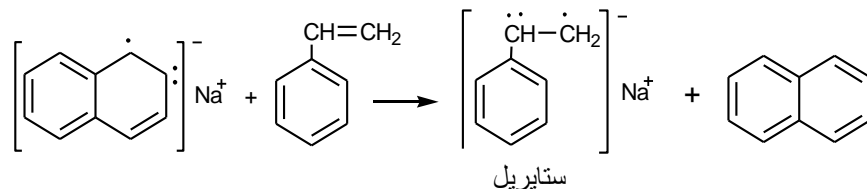
ويجري التفاعل عادة في الأمونيا السائلة عند درجة حرارة تقترب من (-70) م°، كما يمكن لبادئ التفاعل أن يكون على هيئة مزدوج أيوني، ومثال ذلك تفاعل البلمرة لمركب الستايرين في حال تم استخدام مركّب بيوتيل الليثيوم (LiC₄H₉) المذاب في البنزين لبدء عملية البلمرة، وكما يتبين من المعادلة التالية:



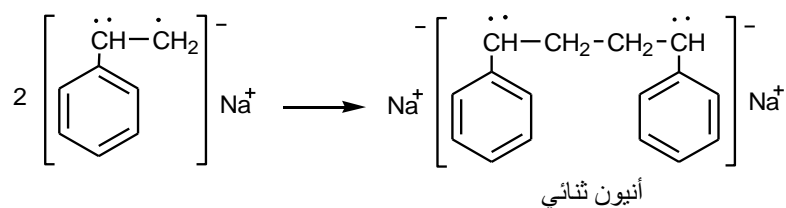
- الطريقة الثانية: يتم فيها إنتاج جذر أنيوني (radical anion)، ومثال ذلك تفاعل الصوديوم مع النافثالين لإنتاج نفتاليد الصوديوم (sodium naphthalide)، حيث يستدل على تكون هذا المركب من تحول مزيج التفاعل إلى اللون الأخضر:



وفي حال إضافة الستايرين للمزيج السابق فإن التفاعل بين الجذر الأنوني والستايرين يؤدي إلى إنتاج جذر أنيوني يسمى ستايريل (styryl)، و يترافق التفاعل مع تغير في لون المزيج ليتحول إلى اللون الأحمر، أما تركيبه فيتضح من المعادلة التالية:

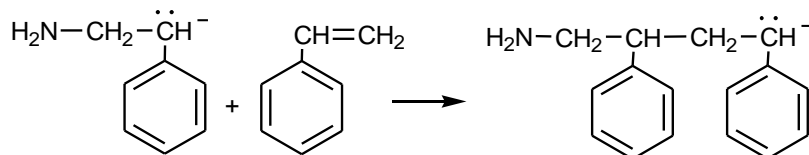


ولا يتوقف التفاعل عند هذه المرحلة، بل يمكن حصول تفاعل اضافي بين أيون الستايريل مع أيون ثانٍ من النوع نفسه؛ ويكون الناتج من ذلك بادئ تفاعل على هيئة أنيون ثنائي (dianion) له التركيب التالي:

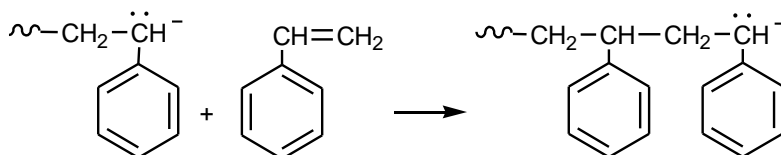


ويسبب احتواء هذا البادئ على مركزين فعالين، لذا تتم إضافة جزيئات المونومر على طرفي البادئ خلال مرحلة الانتشار.

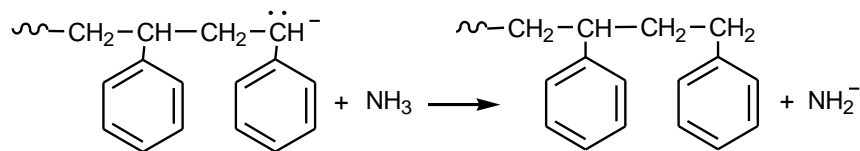
وكما هو الحال في البلمرة الكاتيونية، فإن درجة استقطاب المذيب تؤدي دورًا هامًا في تحديد نسبة وجود كل من الأيونات الحرة والمزدوج الأيوني في مزيج التفاعل في البلمرة الأنيونية، وهذا بدوره له بالغ الأثر على كل من سرعة تفاعل البلمرة الأنيونية وعلى الانتظام الفراغي للمُبلَمَر الناتج، وفي حال استخدام (KNH₂) المذاب في الامونيا كبادئ لتفاعل الستايرين، فإن أول تفاعل في مرحلة الانتشار يتم كما يلي:



وقد تم إهمال كتابة الأيون المرافق الموجب في المعادلة السابقة على اعتبار أن استخدام الأمونيا كمذيب يؤدي إلى إنتاج أيونات حرة، أما الصيغة العامة لتفاعل الانتشار الذي يتم - غالبًا - على هيئة إضافة رأس-إلى-ذيل فيكتب على النحو التالي:



ذكر سابقاً أن تفاعل البلمرة الكاتيونية يمكن أن ينتهي بقيام الأيون المرافق السالب بانتزاع بروتون (H⁺) من نهاية السلسلة النامية، وهذا يمكن أن يدفع للاعتقاد بأن تفاعل البلمرة الأنيونية يمكن أن ينتهي بصورة موازية لذلك، أي ان يقوم أيون مرافق موجب مثل (K⁺) بانتزاع أيون هيدريد (H⁻) من نهاية السلسلة النامية، لكن مثل هذا التفاعل غير محتمل ومن الصعب حصوله، وأحد الطرق البديلة والمحملة التي يمكن أن ينتهي بها تفاعل البلمرة الأنيونية يتضمن قيام الأيون السالب في نهاية السلسلة النامية بانتزاع بروتون من المذيب كما يتضح من المعادلة التالية:



لكن الحالات التي يجري بها تفاعل البلمرة في مذيب اقل استقطاباً من الأمونيا مثل المركبات الهيدروكربونية، وفي حال تم تنقية مزيج التفاعل من أي مركبات يمكنها

خسارة بروتون مثل الماء أو الكحول، ولو كانت على صورة شوائب، فهذا يعني أنّ مرحلة انتهاء التفاعل أصبحت غير ممكنة، عند ذلك يتم الوصول الى إنتاج ما اصطلح على تسميته المُبلّمر "الحي" (*living polymer*).

1-2-2-4 المُبلّمرات "الحيّة"

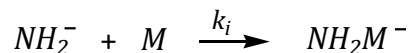
من المظاهر المدهشة في تفاعلات البلمرة الأنيونية إمكانية غياب مرحلة الانتهاء في بعض التفاعلات، مما يعني إنتاج ما يسمى المُبلّمرات الحية، وقد تم اكتشاف هذه الظاهرة من قِبَل العالم زوارك (Szwarc) عام 1954م، وأطلق على المُبلّمر الناتج مصطلح المُبلّمر "الحي"، حيثُ تبقى السلاسل النامية في هذه الحالة فعّالة حتى بعد تفاعل كل جزيئات المونومر المتوافرة في مزيج التفاعل، واستمرار هذه الفاعلية مشروط ببقاء هذا المزيج خاليًا من أي مُركّبات أو شوائب يمكنُ أن تنهي هذا التفاعل، وفي حال تم إضافة كمية إضافية من المونومر فإنّ عملية البلمرة تستأنف من جديد، مما يعني زيادة في أطوال السلاسل الموجودة، أما إن تم إضافة نوع جديد من المونومرات وكان المونومر المضاف قابل للتفاعل من خلال البلمرة الأنيونية فإنّ ذلك يُؤدي إلى إنتاج ما يُعرف بالمُبلّمر المُشترَك الكتلي (*block copolymer*)، وهذا ما سيتمّ بيانه في الفصل اللاحق، وقد اقتصر إنتاج المُبلّمرات في البداية على البلمرة الأنيونية، إلا أنّ السنوات الأخيرة شهدت تطوير كثير من المُبلّمرات الحية التي يتم إنتاجها من تفاعلات البلمرة الكاتيونية والبلمرة بالجذور الحرة.

2-2-2-4 حركية تفاعلات البلمرة التسلسلية الأنيونية

كما الحال في البلمرة الكاتيونية، فإن صياغة علاقة رياضية عامة تمثل حركية تفاعلات البلمرة الأنيونية تُعتبر أمرًا متعذرًا؛ ويعود ذلك لتعدد العوامل المؤثرة في ميكانيكية وحركية هذه التفاعلات مثل نوع بادئ التفاعل، وطبيعة كل من المونومر والمذيب، لذا سيتمّ اشتقاق معادلة حركية إحدى تفاعلات البلمرة الأنيونية والمتمثلة بتفاعل بلمرة الستايرين في الأمونيا باستخدام أميد البوتاسيوم كبادئ للتفاعل، ويعتبر هذا التفاعل من أوائل تفاعلات البلمرة الأنيونية التي تمّت دراستها بصورة تفصيلية، كما حظي هذا التفاعل باهتمام خاص لأنّ مرحلة الانتشار فيه تتم بواسطة الأيونات الحرة وليس المُردوج الأيوني، ويعود ذلك لإرتفاع قيمة ثابت العزل الكهربائي للأمونيا المستخدمة كمذيب، وما توفر من نتائج عملية عن هذا التفاعل قاد إلى اقتراح الميكانيكية التالية: مرحلة البدء وتشتمل على عمليتين متعاقبتين، أحدهما سريعة يتم فيها تتحلل بادئ التفاعل لإنتاج الأيونات:



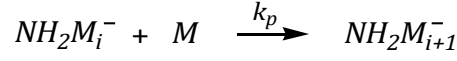
يلبها إضافة جزيء من المونومر لأيون الأميد لتكوين المركز الفعال:



وبما أنّ الخطوة الثانية هي البطيئة، لذا فهي تُعتبر الخطوة المحددة لسرعة التفاعل لمرحلة البدء، ويمكن أن تمثل بالمعادلة التالية:

$$(27 - 4) \quad v_i = k_i [NH_2^-][M]$$

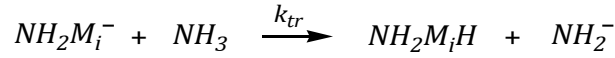
وتتضمن مرحلة الانتشار إضافة جزيئات المونومر للمراكز الفعالة التي تكون على صورة أيونات حرة، ويمكن التعبير عن مجمل هذه التفاعلات بالمعادلة العامة التالية:



أما معادلة سرعة التفاعل لمرحلة الانتشار والتي تمثل أيضا سرعة تفاعل البلمرة فهي:

$$(28 - 4) \quad v_p = k_p [NH_2 M_i^-][M]$$

ويتم إنتهاء تفاعل البلمرة بتفاعل السلاسل النامية مع جزيئات المذيب، ويمثل ذلك بالمعادلة:



أما سرعة التفاعل لهذه الخطوة فتمثله المعادلة:

$$(29 - 4) \quad v_t = k_{tr} [NH_2 M_i^-][NH_3]$$

فإن كانت حالة الثبات التقريبية سائدة، فيعني ذلك تساوي سرعة بدء وانتهاء التفاعل، وهذا ما يتيح إيجاد تركيز السلاسل النامية من خلال المعادلة التالية:

$$(30 - 4) \quad [NH_2 M_i^-] = \frac{k_i [NH_2^-][M]}{k_{tr} [NH_3]}$$

وبتعويض هذه القيمة في المعادلة (28 - 4) نصل إلى المعادلة التي تمثل سرعة انتشار التفاعل، وهي المعادلة الممثلة لسرعة عملية البلمرة بمجملها:

$$(31 - 4) \quad v_p = \frac{k_i k_p [NH_2^-][M]^2}{k_{tr} [NH_3]}$$

وهو ما يعني أن سرعة إنتاج المُبلمر تتناسب طردياً مع تراكيز كل من بادئ التفاعل والمونومر، وعكسياً مع تركيز المذيب، أما مُعدّل درجة البلمرة فيمكن حسابه بناءً على المعادلة:

$$(32 - 4) \quad \bar{x}_n = \frac{k_p [M]}{k_{tr} [NH_3]}$$

وكما يظهر في المعادلتين (31 - 4) و (32 - 4) فإن كلاً من سرعة تفاعل البلمرة ومُعدّل درجة البلمرة يتناسبان عكسياً مع تركيز المذيب، وهو أمرٌ متوقع، فإنتهاء عملية البلمرة يتم من خلال تفاعل انتقال الفاعلية إلى جزيئات المذيب، كما أن حدوث تفاعل الانتقال للمذيب بسرعة كبيرة يعني أن جزيئات المُبلمر الناتجة ستكون على صورة سلاسل قصيرة ذات كتل مولية منخفضة، أما بالنسبة لأثر تغيير درجة حرارة التفاعل على كل من سرعة عملية البلمرة وأطوال السلاسل فوجد أن نتائج ذلك مشابهة للبلمرة التسلسلية بالجذور الحرة، فخفض درجة حرارة التفاعل يؤدي إلى تباطؤ في سرعة إنتاج

العلمي والإنتاج الصناعي حيث يُقدَّرُ صدورُ ما يربو عن 20 ألف من الأبحاث العلمية وبراءات الاختراع في مواضيع مرتبطة بما أنجزه هذان العالمان خلال الخمسين عامًا الماضية، وقد مُنِحَ كلا العالمين جائزة نوبل في الكيمياء مناصفةً عام 1963م.

4