المحاضرة الثامنة

(١) البلمرة بواسطة الجذور الحرة

بلمرة نمو سلسلة الجذور الحرة تحضر البوليمرات ذات النمو المتسلسل في الغالب من مونوميرات حاوية على أصرة مزدوجة تدعى الفاينيل Vinyl(CH=CH) ويُعد هذا الصنف من أهم البوليمرات الصناعية في الوقت الحاضر كالبولي ستايرينPolystyrene و پولى . Polyethylene والبولي اثيلين Poly(vinyl Chloride) ( ) كلوريد الفاينيل (والبولي بروبيلين وغيرها .

أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة :

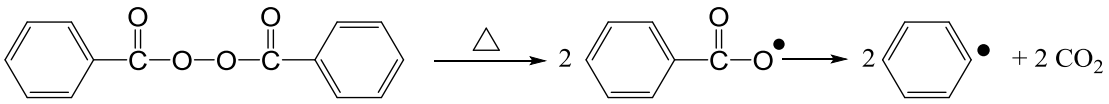
إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزيئات المونومير لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها اضافة مزيداً من جزيئات المونومير وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن . وهناك أنواعاً مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونوميرات الفاينيل ولكل منها ميزاتها الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونوميرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة .

أ- البادئات الحرارية

وتشمل هذه على مركبات قلقة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيروكسيدات Peroxides والهيدرو بيروكسيدات Hydroperoxide ومركبات الأزو – Azo compounds والداي أزو – Diazo compounds . تدعى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية Thermal catalysts . هنالك عدداً كبيراً من المركبات

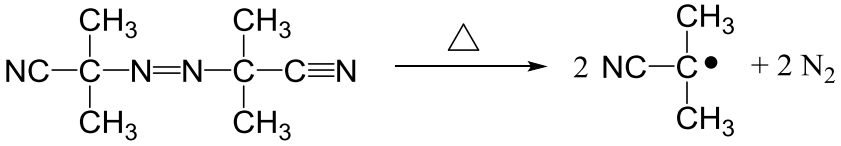
المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف من حيث طاقة تفككها ، ولعل اكثر هذه المركبات استخداما على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل Cumene Peroxide _وبيروكسيد الكيومين Benzoyl Peroxide البيروكسيد وازايزوالبيوتيرونترايل Azoisobuteronitrile (AIBN) . وتوضح التفاعلات الآتية سير التفكك بهذه المواد :

١- بيروكسيد البنزويل Benzoyl Peroxide



benzoic peroxyanhydride

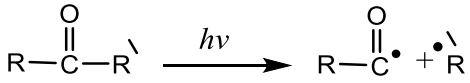
٢- ازوايزوبيوتيرونتريل (AIBN) azo isobutyronitrile



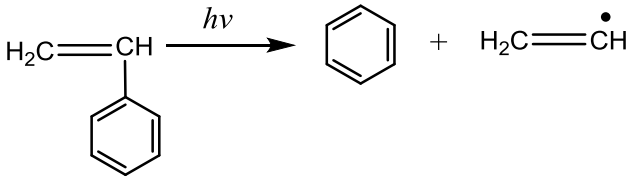
2,2'-(diazene-1,2-diyl)bis(2-methylpropanenitrile)

ب- البادئات الضوئية

ان معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضا بتأثير الضوء و بطول موجي معين مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكاربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية Organo metalics وحسب التفاعلات الاتية:



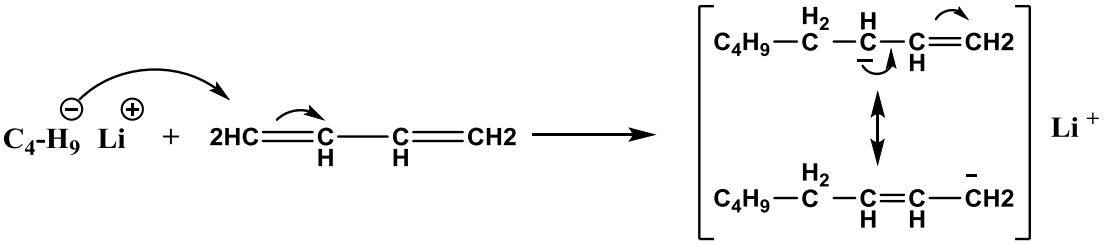
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومير نفسها ، وذلك عند تعرضها لضوء ذو طول موجي معين . كما هو الحال مع الستايرين مثلا الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة :



ج- بادئات الأكسدة والاختزال

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارية منخفضة تتراوح بين (٠ – ٥٠) م وتستعمل

مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization : وقد تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال عضوية أو لا عضوية . ومن أمثلة هذه التفاعلات هي تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة .



بلمرة الاضافة الايونية Ionic A ddition Polymerisation

يقصد بهذا النوع من البلمرة البلمرة ذات النمو المتسلسل التي يكون المركز الفعال فيها بشكل ايون او مزدوج ايوني وتكون هذه على نوعين أما أن يكون المركز الفعال ايوناً موجباً) كاتايون (او ايونا سالباً (انايون) حيث تدعى هذه الايونات في الكيمياء العضوية بايونات الكاربونيوم وايونات الكاربات على التوالي وعلى ضوء ذلك فتعرف البلمرة بالبلمرة الكاتايونية والبلمرة الانايونية على التوالي . يرجع تاريخ البلمرة الانايونية الى مطلع القرن الحالي فقد تركزت الدراسات الاولية على بلمرة بعض المونوميرات مثل البيوتادايين والايزوبرين اما البلمرة الكاتايونية فترجع الى تاريخ ابعد من ذلك بكثير أي تعود الى عام ١٧٨٩ميلادية عندما اكتشفت بلمرة زيت التربنتين باستخدام حامض الكبريتيك تبع ذلك اكتشاف بلمرة الستايرين كاتايونياً باستخدام كلوريد القصديريك Sn Cl كبادي في عام (١٨٣٩م) وباستخدام حامض الكبريتيك كبادي في عام (١٨٦٠ م) وثم بلمرة الايزوترين بواسطة حامض الهيدروكلوريك عام (١٩٠٠ م) وتستخدم البلمرة الأيونية حالياً في انتاج عدد من البوليمرات المهمة صناعياً مثل المطاط وفي بلمرة بعض المونوميرات الحلقية كالا يثرات الحلقية لتكوين البولي ايثرات وبلمرة مركبات اللاكتام لتكوين البولي اميدات وبلمرة اللاكتونات التكوين البولي استرات. تختلف البلمرة الأيونية عن البلمرة بواسطة الجذور الحرة في عدة نواحي)

أ- المونومير ، هنالك عدد محدود من المونو ميرات التي يمكن أن تتبلمر ايونيا. بينما يمكن بلمرة اغلب الموتوميرات غير المشبعة بواسطة الجذور الحرة باستثناء المعاقة فراغياً اما في البلمرة الأيونية

فيجب ان تحتوي المونوميرات على مجاميع معوضة ساحبة للالكترونات أو مجاميع للالكترونات في المواقية المناسبة في جزيئية المونومير. فإن كانت المجموعة المعوضة ساحية للالكترونات فإن المونومير يفضل البلمرة أنا يونيا واذا كانت المجموعات المعوضة مانحة للالكترونات فإن المونومير يفضل البلمرة كاتايونياً ويعزى السبب إلى الثبات الذي تكسبه الانايونات او الكاتايونات بسبب وجود تلك المجاميع .

ب – ان ميكانيكية وحركية البلمرة الايونية اقل وضوحاً من البلمرة بواسطة الجذور الحرة وذلك بسبب السرعة الفائقة التي تجري بها بلمرة الاضافة الايونية والى شدة حساسيتها تجاه الشوائب والعوامل المساعدة المشاركة cocatalyst . من ناحية اخرى فإن سرعة التفاعل العالية جداً تؤدي الى تكوين پوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً في فترة وجيزة جداً عند توفير ظروف التفاعل المناسبة.

ج – لا يمكن ان تحدث مرحلة الانتها في البلمرة الايونية بواسطة ازدواج الايوناتcoupling كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة

د – تقتصر البلمرة الايونية على البلمرة في المحاليل Bulk polymerisafion. solution وبلمرة الكتلة polymerisation

هـ – تحدث معظم تفاعلات البلمرة الأيونية عند درجات حرارية منخفضة جدا مقارنة مع البلمرة بواسطة الجذور الحرة لغرض الحصول على اوزان جزيئية مرتفعة حيث تعتبر درجة حرارة التفاعل من العوامل المحددة للوزن الجزيئي .

و– أن الاختلاف الرئيسي بين بلمرة الاضافة بواسطة الجذور الحرة وبلمرة الاضافة الايونية يتعلق بطبيعة المركز الفعال (المركز النامي) Growing Centre ففي النوع الأول يكون المركز الفعال عبارة عن جذر حر اما في البلمرة الايونية فإما ان يكون ايوناً طليقاً أو مزدوجاً ايونياً يكون الجزء النامي من المزدوج الأيوني ايوناً موجباً أو سالباً حسب نوع المونومير والباديء المستخدم.

ز– في البلمرة الأيونية يمكن السيطرة على التركيب الفراغي او الهندسي للبوليمر وذلك بتغير ظروف التفاعل غير ان السيطرة على التنظيم الفراغي في البلمرة بواسطة الجذور الحرة غير ممكنة تحت الظروف المعروفة في الوقت الحاضر .

الميزة	بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة	بلمرة الإضافة الأيونية
المونومرات	معظم المونومرات غير المشبعة (باستثناء المعاقة فراغياً)	مونومرات محددة تحتوي على مجموعات معوضة ساحبة أو مانحة للإلكترونات
المركز الفعال	جذر حر	أيون (موجب أو سالب) أو مزدوج أيوني
سرعة التفاعل	أقل	أعلى بكثير
الحساسية للشوائب	أقل حساسية	شديدة الحساسية
درجة الحرارة	مرتفعة نسبياً	منخفضة جداً
الوزن الجزيئي	يمكن التحكم فيه ولكن ليس بدقة عالية	يمكن التحكم فيه بدقة عالية
آلية الانتهاء	ازدواج الجذور	أقل شيوعاً، قد يحدث عن طريق نقل سلسلة أو تفاعل مع شوائب
التركيب الفراغي	صعب السيطرة عليه	يمكن السيطرة عليه بتغيير ظروف التفاعل
الوسط التفاعلي	غازات، سوائل، مواد صلبة	عادة في المحاليل
أمثلة على المنتجات	البولي إيثيلين، البولي بروبيلين، البولي ستيرين	البولي إيزوبرين، البولي بوتادين، بعض البوليمرات المتخصصة