Experimental (7)

بلمرة الاضافة أو البلمرة المتسلسلة

Chain (Old Addition) polymerization

Keywords: Chain polymerization,Initiation, Initiators,AIBN

الجانب النظري

ان عملية البلمرة هي عملية تفاعل وارتباط لجزيئات صغيرة ومتعددة تسمى المونومر (monomer) وتختص عملية البلمرة المتسلسلة Chain polymerization بالمركبات التي تحتوي على أواصر مزدوجة أوثلاثية بين ذراتها مثل الاثيلين $CH_2=CH_2$ والاستيلين $CH\equiv CH$ ومركبات أخرى معينة.

إن من أهم ما يميز هذا النوع من البلمرة أن الاصرة المحفزة هي التي تقود الى نمو السلسلة الجزيئية المتبلمرة، والمراحل التي تمر بها عملية البلمرة المتسلسلة هي:

(1) عملية البدء *Initiation*

(2) عملية النمو *Propagation*

(3) عملية الانتهاء *Termination*

إن عملية البدء مهمة جداً حيث تسمى البلمرة المتسلسلة التي تتم من خلال الجذور الحرة (free radical) بالبلمرة الجذرية والتي تتم من خلال الايونات الموجبة والسالبة بالبلمرة الايونية السالبة (Anionic) والبلمرة الايونية الموجبة (Cationic) على التوالي.

- Chain polymerization proceeds by the succession of three steps:

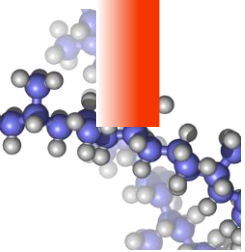
– Initiation: The first active center (radical, anion or cation) is formed and the growth of the chain is initiated.

$C = C \Leftrightarrow C^{+} - C^{-} \Leftrightarrow C - C^{\cdot}$

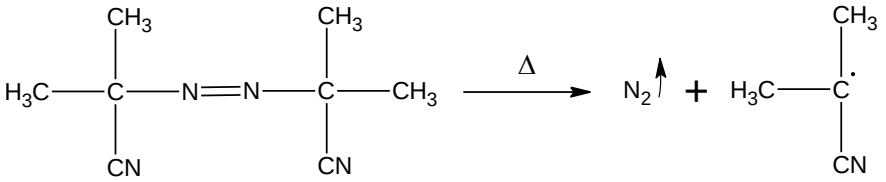
– Propagation: Growth of the polymer chain occurs by the successive addition of monomers to the active center at the end of the chain.

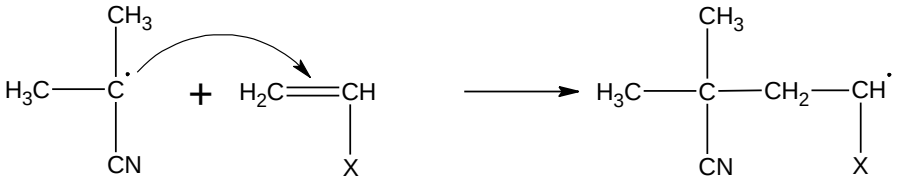
– Termination: Growth is terminated by either neutralization or transfer of the active center.

وللحصول على عملية تنشيط للمونومر لابد من توفر قدر معين من الطاقة وتتم هذه العملية (البدء) إما بطرق فيزيائية كاستخدام الحرارة أو الضوء أو أشعة مؤينة مثل أشعة الفا ، بيتا ، كاما. أو بطريقة كيميائية بإضافة مواد تساعد على تكوين جذور حرة عند تفككها وتسمى هذه المواد بالبادئات (Initiators) ومن أشهر أنواع



البادئات البادئات الحرارية ومن أكثر البادئات الحرارية المستعملة على نطاق واسع هي مادة بيروكسيد البنزويل الذي يتفكك عند درجة 80°م ليعطي جذوراً حرة. وكذلك توجد أنواع أخرى من البادئات مثل AIBN(α,α′–Azoisobuteronitrile)

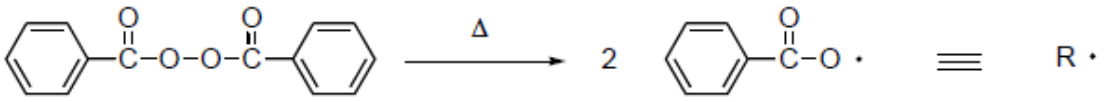




Active center

إن البادئ يكون مراكز فعالة (Active center) الضرورية لعملية البدء. في هذه التجربة سوف ندرس بلمرة الستايرين بطريقة الجذور الحرة. وخطوات بلمرة الستايرين موضحة أدناه

Formation of the radical initiator:

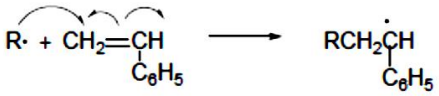


Benzoyl peroxide
MW 242.23
dec 106°C

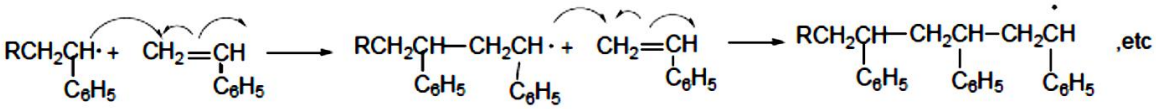
Benzoyloxy radical

Polymerization of styrene:

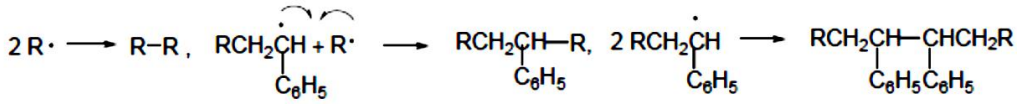
Initiation:

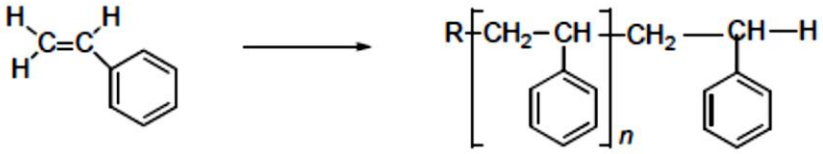


Propagation:



Termination:





Styrene
MW 104.15
bp 145-146°C

Polystyrene
MW 300,000-25,000,000

وينتهي التفا

الجانب العملي

ملاحظة : يجب تنقية المونومر قبل البدء بتحضير البوليمر وذلك لازالة المواد المضافة الى المونومر والتي تمنع عملية البلمرة والمسماة بالموانع (Inhibitors) وهذه المواد تضاف للمونومر عندما يراد حفظه لفترة طويلة (من المواد المانع للتبلمر مادة الهيدروكوينون وثلاثي نيتروبنزين).

يوضع في إنبوبة اختبار (4 غم) من مونومر الستايرين. ويوضع في إنبوبة اختبار أخرى (4 غم) من مونومر الستايرين أيضا. سخن انبوبتي الاختبار في حمام مائي حتى درجة 80°م ثم اضف الى كل انبوبة اختبار (0.1غم) من بيروكسيد البنزويل واستمر في عملية التسخينداخل الحمام المائي وبعد مرور 30 دقيقة يلاحظ ان المحلول أصبح أكثر لزوجة نتيجة عملية البلمرة. انقل احدى الانبوبتين خارج الحمام المائي واستمر في تسخين الانبوبة الاخرى لمدة 30 دقيقة أخرى. رسب محتويات الانبوبتي بالإيثانول (بشكل تدريجي) ثم

جففهما. عين النسبة المئوية لنموذجي البوليمرين المحضرين مقارنة مع وزن المونومر وسجل جميع الملاحظات حول فترة التسخين وتأثيرها على عملية البلمرة.

أسئلة للمناقشة

(1)اكتب معادلة الستايرين موضحا خطوات البدء والنمو والانتهاء؟

(2) ماهو تأثير درجة الحرارة على تفكك البادئ وعلى سرعة التفاعل؟ناقش ذلك

(3) في أي النموذجين يكون الوزن الناتج للبوليمر أكبر ولماذا، ما علاقة ذلك بالوزن الجزيئي للبوليمر؟

(4)ماهي الاختلافات الاساسية بين النماذج التي تم تحضيرها؟