

المحاضرة الرابعة

م.م. أثير صادق محمود

جامعة الأنبار
كلية العلوم التطبيقية – هيت
قسم الكيمياء التطبيقية
المادة: كيمياء البوليمر
المرحلة الثالثة

Radical polymerization (2)

ظاهرة التأثير الهلامي (التعجيل الذاتي) Gel-effect (auto acceleration)

في ميكانيكية البلمرة الجذرية عندما تكون درجات التحول عالية أكثر من ١٠ % هذا يسبب زيادة في لزوجة الوسط مما يعيق حركة السلاسل النامية وصعوبة في ان تتحد نهايات هذه السلاسل (أي تقل تفاعلات الانتهاء بسبب انخفاض K_t أكثر من K_p) فتزداد النسبة $k_p/k_t^{1/2}$ وهذا يؤدي الى زيادة في سرعة البلمرة ويحصل زيادة في الوزن الجزيئي ويحصل ارتفاع بدرجة الحرارة تسمى هذه الظاهرة بالتعجيل الذاتي وكذلك يسمى نسبة لمكتشفه **Trommsdorff effect** ... نرجع لمعادلة سرعة البلمرة ادناه نلاحظ انخفاض ثابت الانتهاء K_t يسبب زيادة في سرعة البلمرة .

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

علاج الظاهرة:

- ١-زيادة تركيز البادئ
- ٢-إضافة عامل ناقل
- ٣-العمل بنسبة تحول واطئة
- ٤-زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تفكك البادئ
- ٥-خفض تركيز المونومير

بعض البوليمرات المهمة صناعيا المحضرة بطريقة الجذور الحرة:

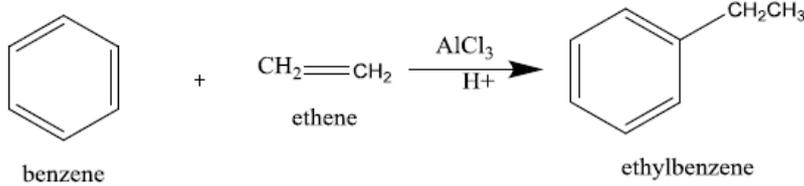
١- بولي اثلين واطئ الكثافة **LDPE**

يكون بشكل متفرع **Brached** لذلك كثافته واطئة وسبب التفرع هو حصول تفاعلات انتقال السلسلة الى البوليمر، له تطبيقات عديدة حيث يستخدم في صناعة الاغلفة وبعض القناني والمواد المنزلية ولعب الأطفال واغلب المواد البلاستيكية و يستخدم بعض أنواعه الذي يكون متشابك وله مقاومة حرارية عالية يستخدم في تغليف الاسلاك الكهربائية وقد يستخدم بولي اثلين في طلاء بعض الاسطح كونه مقاوم للرطوبة يتم تفاعل البلمرة بضغط عالي ١٠٠٠-٣٠٠٠ جو وحرارة ٢٥٠ م يجب السيطرة على حرارة التفاعل كي لا تصل لدرجة تفكك البوليمر، تستخدم نوعين من المفاعلات النوع الأول مفاعلات الضغط (**Autoclave**) ومحركات والعمل بنظام الوجبة النوع الثاني استعمال المفاعلات الانبوبية **Tubular reactors** ويتم العمل بالطريقة المستمرة البادئات المستخدمة هي الاوكسجين او البيروكسيدات

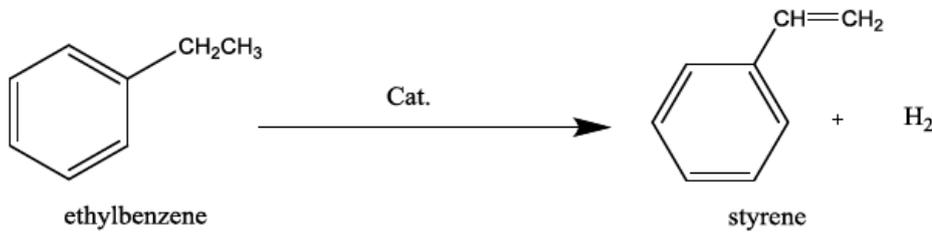
. يكون البوليمر غير مقاوم لظروف التعرض للأوكسجين والاشعة فوق البنفسجية بسبب ذرة الكربون الثالثة عند موقع التفرع لذلك تضاف له مثبتات ومضادات اكسدة اهم المثبتات التي تضاف مادة اسود الكربون .

٢- بولي ستايرين :

ينتج الستايرين من الاثل بنزين كما في المعادلة :



ثم يتم تحويل الاثل بنزين الى ستايرين بسحب الهيدروجين بوجود عامل مساعد

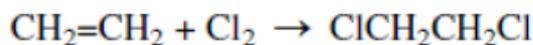


ثم تجري بلمرة الستايرين بطرق بلمرة مستحلبات او بلمرة محاليل او بلمرة الكتلة وهي افضل الطرق وتستخدم بنزويل بيروكساييد كبادئ يوجد أنواع من البوليمر منه ما يكون بشكل هش ومنه ما يكون مقام للانضغاط ويحضر من ستايرين مع بيوتادايين حيث يذاب البيوتادايين في الستايرين وتجري بلمرة المزيج ، وهناك نوع قابل للتمدد ويستخدم لتغليف السقوف وبعض الاغلفة ويحضر هذا النوع بلمرة ستايرين الحاوي على كمية من الهيدروكربونات سريعة التطاير مثل بنتان وتجري البلمرة بطريقة العوالق حيث تتشبع حبيبات البولي ستايرين بجزيئات المادة المتطايرة ثم توضع الحبيبات في قوالب فتعمل المواد المتطايرة كمادة نافخة فيكون البوليمر الناتج مسامي وبشكل رغوة ، ويمكن تحضر بوليمرات مشتركة من ستايرين مثل *SBR* و *SBA*

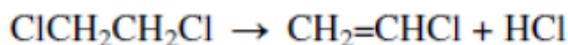
٣- PVC بولي فنل كلورايد

وتجري بطريقة المستحلبات او العوالق اما طريقة الكتلة فقليل استخدامها بسبب ان البوليمر لا يذوب في المونومير يحضر فنل كلورايد:

الخطوة الأولى إضافة الكلور



الخطوة الثانية سحب HCl



يستخدم PVC في صناعة انابيب المياه وصناعة الأبواب والنوافذ والاعلقة العازلة.

من البوليمرات الأخرى التي تحضر بطريقة الجذور الحرة : بولي (رباعي فلورواتلين) والذي يسمى التفلون وكذلك بولي (خلات الفاينيل).

مثال /

تم بلمرة ستايرين نقي بلمرة الكتلة (بدون مذيب) بدرجة حرارة ٦٠ م باستخدام بنزويل بيروكساييد من خلال المعطيات التالية احسب سرعة البلمرة :

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

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

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

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

$$f = 0.72$$

الجواب :

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

بالتعويض تكون قيمة R_p

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

مثال ٢/

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 أن 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 المُبلمر الناتج في لتر واحد من المحلول بمرور 10 دقائق من بداية التفاعل؟

الحل

أ) بما أن 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:

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

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

أما السرعة الابتدائية لإنتاج المُبلمر 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 أن إجابة الفرع (أ) تمثل السرعة الابتدائية فقط وليس السرعة لفترة ممتدة، لهذا لا بد في حساب كمية المُبَلَمَّر الناتج من حساب كمية المونومر المستهلكة خلال تلك الفترة اعتماداً على قيمة رتبة أو درجة تفاعل البلمرة بالنسبة للمونومر، وبما أنه 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:

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

ويمكن بالتالي حساب قيمة ثابت 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 يتم 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 أن نسبة ما تبقى من مونومر غير متفاعل هي 0.105 أو 10.5%، وبما أن كمية المونومر في بداية التفاعل هي 100 غم/لتر، وبما أن النسبة المئوية لِمَا تفاعل من المونومر وتحول لمُبَلَمَّر يساوي 89.5%، أي أن كمية المُبَلَمَّر الناتجة في لتر واحد وخلال 10 دقائق من بداية التفاعل هي 89.5 غم.

مثال/

عند إجراء عملية بلمرة الستايرين النقي عند درجة حرارة 60 م° تم الوصول الى المعطيات التالية:

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

$$v_p = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L s}$$

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

فإذا علمت أن فاعلية بادئ التفاعل (f) مساوية لوحد صحيح، فما هي قيمة طول السلسلة الحركي (v)؟

الحل

يمكن تربيع المعادلة (4-5) وإعادة ترتيبها؛ لتصبح على الشكل التالي:

$$f k_i [I] = \frac{v_p^2}{\left(\frac{k_p^2}{k_t}\right) [M]^2} = \frac{(1.0 \times 10^{-4})^2 \left(\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2 \text{ s}^2}\right)}{1.2 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol s}}\right) \times 8.35^2 \left(\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}\right)}$$

$$f k_i [I] = 1.195 \times 10^{-7} \text{ mol/L s}$$

كما يمكن تربيع المعادلة (4 - 9) وإعادة ترتيبها؛ لتصبح على الشكل التالي:

$$v^2 = \frac{\left(\frac{k_p^2}{k_t}\right) [M]^2}{4 f k_i [I]}$$

$$v^2 = \frac{1.2 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{L}}{\text{mol s}}\right) 8.35^2 \left(\frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}\right)}{4 \times 1.195 \times 10^{-7} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L s}}\right)} = 1.75 \times 10^5$$

$$v = 418$$

Problem : If a 5% solution of a monomer A containing 10^{-4} mol/L of peroxide P is polymerized at 70°C , 40% of the original monomer charge is converted to polymer in 1 h. How long will it take to polymerize 90% of the original monomer charge in a solution containing (initially) 10% A and 10^{-2} mol/L of peroxide P?

Answer:

Answer:

Approximating $(1 - e^{-k_d t/2})$ by $k_d t/2$, Eq. (6.31) becomes

$$-\ln(1 - p) = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} t$$

Run 1: $-\ln(0.6) = K (10^{-4} \text{ mol L}^{-1})^{1/2} (1 \text{ h})$

Run 2: $-\ln(0.1) = K (10^{-2} \text{ mol L}^{-1})^{1/2} (t)$

where K is a lumped constant, same for both runs. Taking ratio to eliminate K , $t = 0.1 (\ln 0.1 / \ln 0.6) = 0.45 \text{ h}$.

مثال /

Problem 6.24 Suggest a kinetic scheme to account for the following characteristics of free-radical polymerization of allylic monomers :

- (a) R_p is very low with $[I]$ first order dependence in initiator concentration.
- (b) \overline{DP}_n is very low and independent of monomer and initiator concentrations.
- (c) Deuterated allylic monomer possessing allylic C-D bond has significantly higher R_p than the normal allylic monomer.

Answer:

(a) Since the allylic radical formed [Eq. (6.125)] has high resonance stability, it does not initiate new chains. Chain termination occurs predominantly by chain transfer. At steady state,

$$\frac{d[M^\bullet]}{dt} = R_i - k_{tr,M}[M^\bullet][M] = 0 \tag{P6.24.1}$$

Combination with $R_p = k_p [M^\bullet][M]$ and $R_i = 2fk_d[I]$ leads to

$$R_p = \frac{k_p R_i}{k_{tr,M}} = \frac{2fk_p k_d [I]}{k_{tr,M}} \tag{P6.24.2}$$

For degradative chain transfer, $k_p \ll k_{tr,M}$. Therefore R_p is very low. Equation (P6.24.2) shows that R_p is first order in $[I]$.

(b) $\overline{DP}_n = \nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M^\bullet][M]}{k_{tr,M}[M^\bullet][M]} = \frac{k_p}{k_{tr,M}}$

Thus \overline{DP}_n is constant and very low.

(c) The C-D bond being stronger than the C-H bond due to its lower zero point energy, the degradative chain transfer is less in the deuterated monomer and R_p is higher.

مثال /

بنزويل بيروكسايد عمر نصفه 7.3 في درجة 70 م احسب تركيزه اللازم لبلمرة بوليمر فاينيلي بتحويل 50% في 6

ساعات لنفس درجة الحرارة حيث ان $f=0.4$ $k_p / k_{t0.5} = 1.04 * 10^{-2}$

الحل :

$$\ln \frac{1}{1-x} = \frac{k_p}{k_{t0.5}} (fk_{dl})^{0.5} * t$$

نحسب K_d من عمر النصف :

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k_d$$