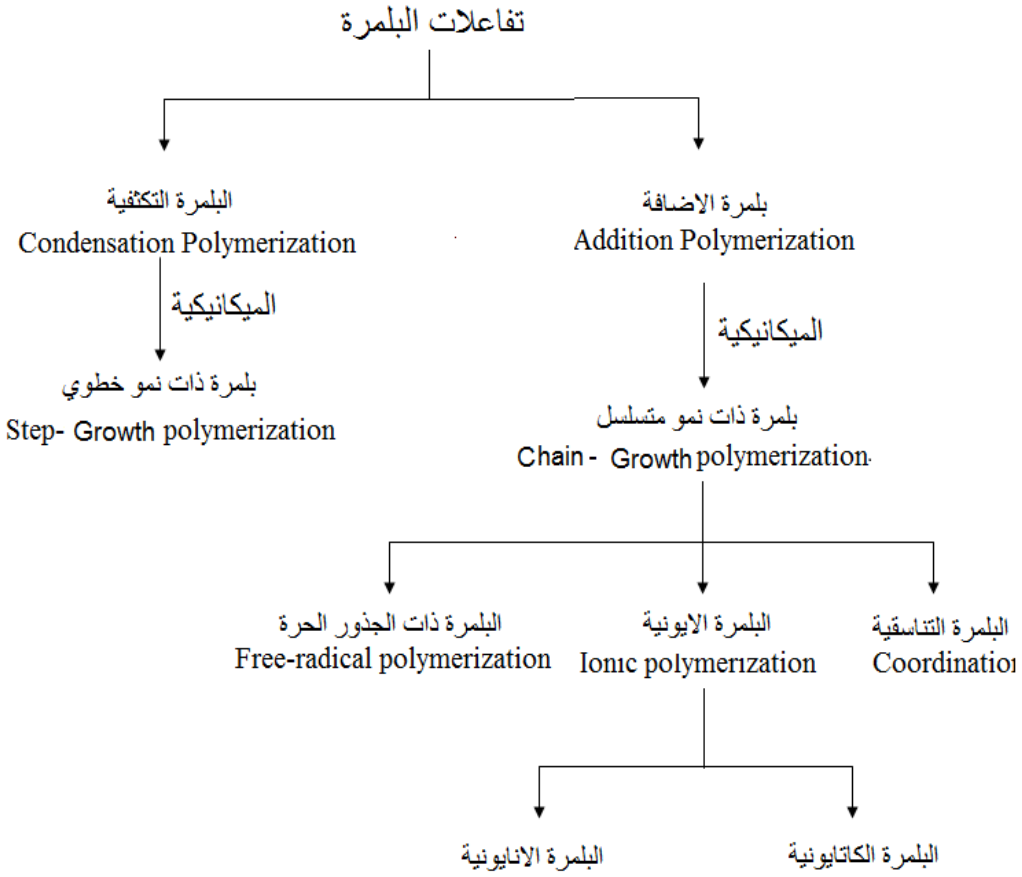
تصنيف تفاعلات البلمرة

حسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرف IUPAC يمكن ان تصنف تفاعلات البلمرات كما يلي:



بلمرة الإضافة

هي عبارة عن إضافة متكررة لوحدات مونيمرية متشابهة الى بعضها البعض بصورة متعاقبة بدون تكوين نواتج عرضية. تمر عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل بثلاث مراحل مختلفة هي:

المرحلة الأولى: مرحلة البدء: Initiation

في هذه المرحلة يتولد المركز الفعال نتيجة لمهاجمة الجذر الحر أو البادلة الأيونية المتكونة جزيئة المونيمر، ثّم ينتقل المركز الفعّال الى مقدمة الجزيئة المونيمرية.

المرحلة الثانية: مرحلة النمو أو التكاثر: Propagation

في هذه المرحلة ينمو المركز الفعّال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة حيث يُضاف الى السلسلة البوليمرية جزيئات مونيمرية جديدة وتعرف السلسلة المتكونة البوليمرية بالسلسلة النامية.

المرحلة الثالثة: مرحلة الإنتهاء: Termination

يتم في هذه المرحلة توقف السلسلة البوليمرية عن النمو ويتم ذلك اما بإزدواج سلسلتين ناميتين فتتكون سلسلة بوليمرية واحدة خاملة لا تحتوي على مراكز فعّالة، أو عن طريق نقل المركز الفعّال.

تكون هذه الخطوات الثلاثة مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية بصورة عامة، وتكون سرعة خطوة التكاثر أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير من بدء التفاعل إذا كانت السرعة التي تنتهي بها فعالية السلسلة البوليمرية أكبر من سرعة التكاثر فعند ذلك لا يكون هنالك مجال لنمو السلسة البوليمرية ولا تتكون جزيئات كبيرة، أي أن البوليمر الناتج يكون ذو وزن جزيئي صغير.

خصائص أو مميزات بلمرة الإضافة:

1- لا يرافق هذه التفاعلات تكوين أية نواتج عرضية.
2- يتناقص تركيز المونيمر مع تزايد زمن التفاعل.
3- نحصل على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي عند فترة قصيرة من بداية تفاعل البلمرة.
4- تجري عملية ذات النمو المتسلسل للمونيمرات التي تحتوي على أصرة مزدوجة لها القابلية مع الجذور الحرة أو البادئ أيوني لتكوين مركز فعّال.
5- عند رفع درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل تزداد ولكن يتناقص الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.
6- لا يؤثر زمن التفاعل على الوزن الجزيئي للبوليمر وإنما على حصيلة البوليمر الناتج النهائية.
7- تُضاف وحدة بنائية مونيمرية واحدة في كل تفاعل متسلسل الى السلسلة البوليمرية النامية.

أنواع البلمرة ذات النمو المتسلسل:

أولا-البلمرة المتسلسلة بالجذور الحرة:

Free radical chain growth polymerization

يعدهذا النوع من البلمرة من التفاعلات المتسلسلة التي تستخدم فيها الجذور الحرة Free radical لإيجاد المركز الفعّال ثّم تبدأ بعد ذلك إضافة جزيئات المونيمر اليه.

وتحضر البوليمرات في هذا النوع في الغالب من مونيمرات حاوية على أصرة مزدوجة تدعى الفاينيل.

$$CH_2=CH-X$$

حيث:

X= -Cl: (vinyl chloride)، -H: (ethylene)، $-C_6H_5$: (Styrene)، -OH: (Vinyl alcohol)

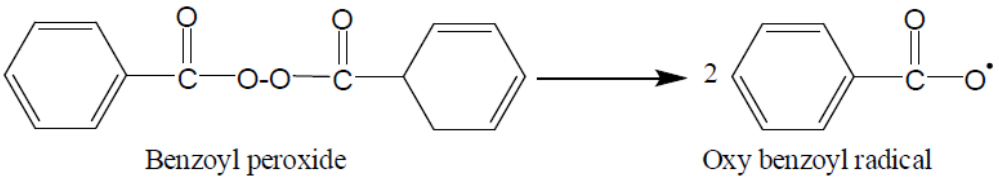
وتتكون مراحل البلمرة بواسطة الجذور الحرة من ثلاث مراحل هي البدء، التكاثر أو الإنتشار ثمّ الإنتهاء وكما يلي:

1- مرحلة البدء Initiation:

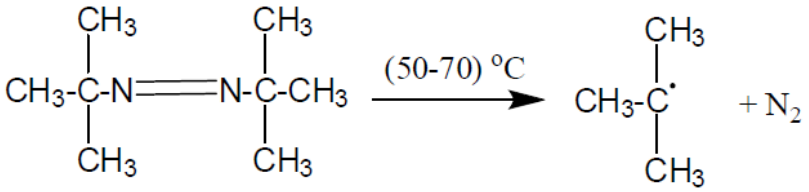
تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل وتدعى البادئات Initiation، إذن البادئات هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعّالة عند تعرضها للحرارة أو الأشعة الكهرومغناطيسية أو نتيجة لتفاعل كيمياوي وتكون قادرة على أن تبدأ تفاعلات متسلسلة عن طريق الإرتباط بجزيئات المونيمر لتكوين مراكز فعّالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونيمر وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في وقت قصير. وهناك عدة أنواع من البادئات المستخدمة في حالة البلمرة المتسلسلة بواسطة الجذور الحرة منها:

أ- البادئات الحرارية Thermal initiators:

هي بادئات أو مركبات قلقة حرارياً تتفكك بتأثير الحرارة مكونةً جذور حرة قادرة على البدء بتفاعل البلمرة، وتحتوي في كثير من الأحيان على أواصر سهلة التفكك مثل مركبات البيروكسيدات، ومركبات الهيدروبيروكسيدات، ومركبات الأوزو.....الخ. كما يلي:



Benzoyl peroxide — Oxy benzoyl radical



Azobisiso butyronitrile — Azo butyronitrile radical

ب- بادئات الأكسدة والإختزال Redox initiators:

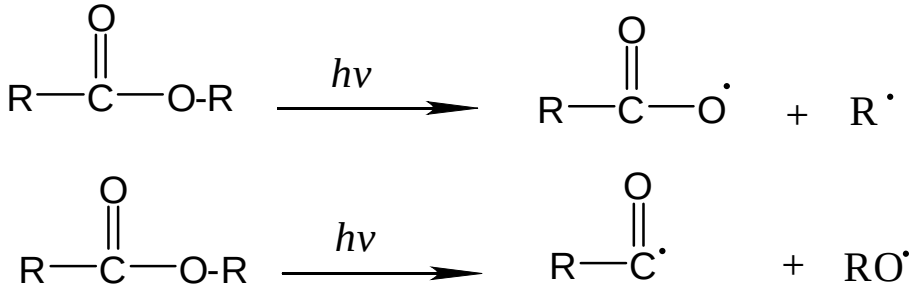
تعمل بادئات التأكسد والإختزال على توليد الجذور الحرة من خلال تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مختزل. وتتم هذه التفاعلات في درجات حرارية واطئة نسبياً ومنها نظام الحديدوز – بيروكسيد الهيدروجين لتوليد جذر الهيدروكسيل:

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow HO^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{+3}$$

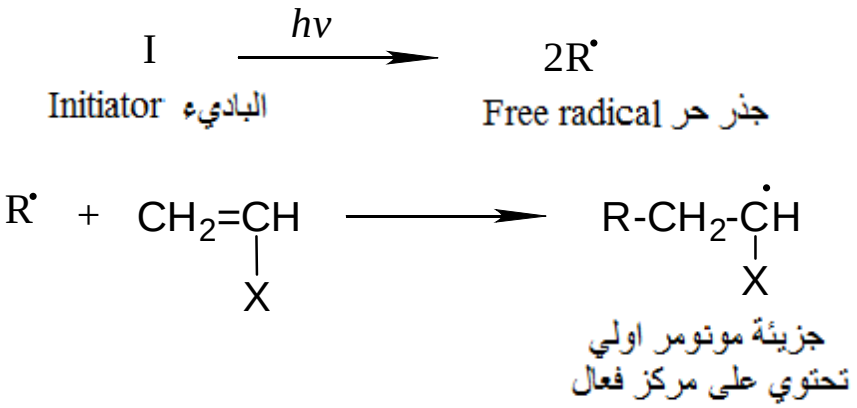
$$ROOR + Fe^{+2} \longrightarrow RO^{\bullet} + RO^{-} + Fe^{+3}$$

ج- بادئات ضوئية Photo initiators:

يمكن توليد الجذور الحرة عن طريق بعض العمليات الضوكيميائية ويتم هذا عن طريق تفكك بعض البادئات بتأثير الضوء عند طول موجي معين وتكوين جذور حرة:

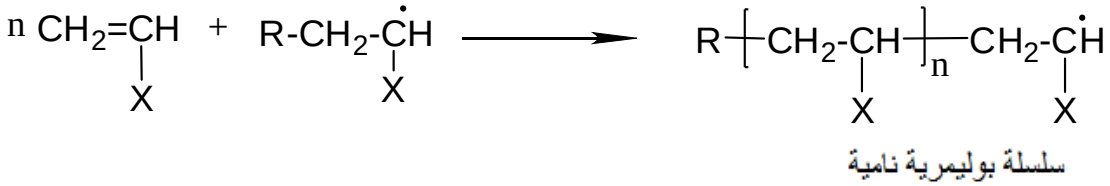


إذن تتضمن خصوة البدء في تفاعلات البلمرة إضافة الجذر الحر المتكون من البادئ الى جزيئة المونيمر الأولى مباشرةً لتكوين ما يعرف بالجذر الأولي وكما يلي:



2- مرحلة التكاثر أو النمو Propagation:

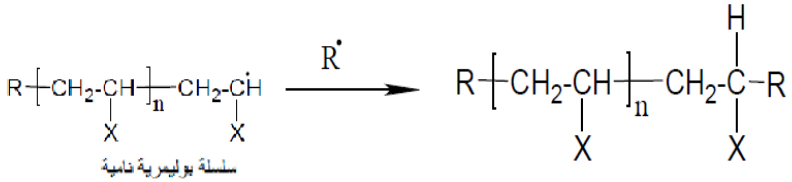
تتضمن هذه المرحلة إضافة جزيئة المونيمر الى المركز الفعّال المتكون في مرحلة البدء، وهكذا تبدأ السلسلة البوليمرية بالنمو لتكوين ما يعرف بالسلسلة البوليمرية النامية:

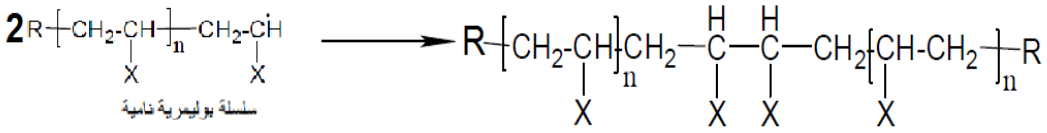


3- مرحلة الإنتهاء Termination:

تتضمن هذه المرحلة إختفاء المراكز الفعّالة على السلسلة البوليمرية النامية وإنتهاؤها. وتتم ميكانيكية الإنتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الإنتهاء وأهمها:

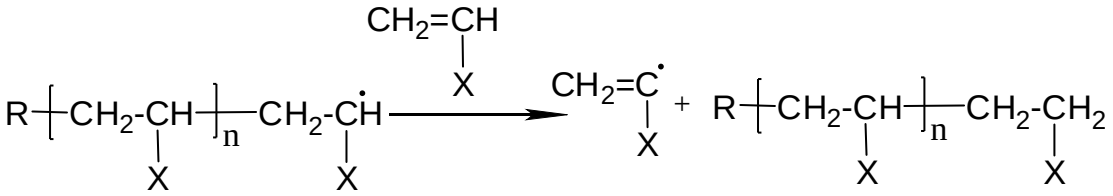
أ- تفاعلات الإنتهاء عن طريق إتحاد الجذور الحرة مع بعضها البعض وتسمى العملية بالإزدواج Coupling وكما يلي:



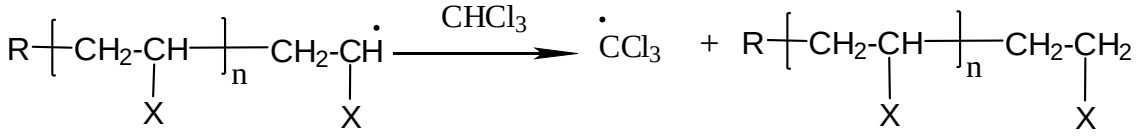


ب- تفاعلات الإنتهاء التي تحدث نتيجة انتقال السلسلة النامية:

قد يتم ذلك بإنتقال السلسلة البوليمرية النامية الى المونيمر كما يلي:

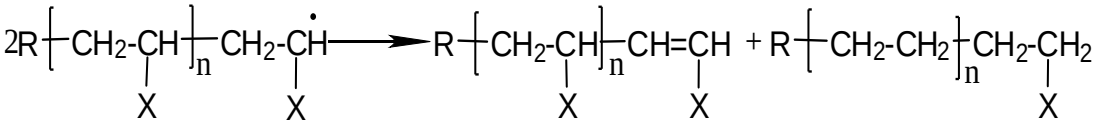


أو قد يتم ذلك بانتقال السلسلة البوليمرية النامية الى المذيب:



ج- تفاعلات الإنتهاء بواسطة تفاعلات الإضمحلال Disproportion:

يمكن ان تنتهي فعالية الجذور الكبيرة عن طريق الإنتقال بين ذرات الجزيئية لذرة، وهنا تشترك سلستان ناميتان فتتحول احداهما الى سلسلة منتهية بأصرة مزدوجة، الأخرى تتحول الى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو:



د- إضافة مواد معينة الى السلاسل البوليمرية النامية لإبطاؤها أو إيقافها وهي نوعين:

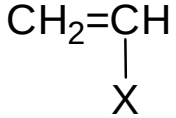
* إضافة المعوقات Retardants:
وهي عبارة عن مواد تعمل على إبطاء سرعة نمو السلاسل البوليمرية أثناء التفاعل، عن طريق توليد جذور حرة ذات فعالية قليلة يمكنها أن تؤثر في سرعة البلمرة وتزيد من سرعة تفاعل الإنتهاء عن طريق تفاعل الإزدواج. من الأمثلة على هذا النوع هو مركب النتروبنرين.

*اضافة المانعات Inhibitors:
هي مركبات تضاف الى السلاسل البوليمرية النامية لإيقاف التفاعل الكيمياوي وإيقاف التكاثر أو الإنتشار توقف تام. وهي تستخدم للحصول على وزن جزيئي معين مثل مركب الباراكينون وهو مركب له القابلية على تكوين جذر حر مستقر بالرنين، وكذلك مركب الداي فنيل بكريل هيدرازين DPPH.

ثانيا- بلمرة الاضافة الأيونية Ionic addition polymerization:
يقصد ببلمرة الاضافة الايونية هي بلمرة مونمر أو خليط مونمرات عن طريق اضافة مواد تحتوي على أيونات تقوم هذه الأيونات بعمل كبادئات بلمرة ، ويكون المركز الفعال في بلمرة الإضافة الأيونية أيوناً موجباً وأيوناً سالباً. تعد ميكانيكية البلمرة الأيونية أكثر تعقيداً من البلمرة الجذرية لأسباب عديدة منها:

* عدم تجانس محيط البلمرة حيث يحتوي في أغلب الأحيان على مونمرات عضوية ومحفزات لاعضوية.
* تعد تفاعلات البلمرة الأيونية من التفاعلات السريعة التي تتم في درجات حرارية واطئة نسبياً وتؤدي الى بلمرة عالية في مدة قصيرة مما يزيد في صعوبة متابعتها ودراسة حركيتها.
وهنالك نوعين من هذه البلمرة الأيونية هما إما البلمرة الأيونية الموجبة أو البلمرة الأيونية السالبة.

1-البلمرة الأيونية الموجبة Cationic polymerization:
تحدث عملية بلمرة الاضافة الكاتيونية الموجبة للمونمرات التي تحتوي على مجاميع معوضة مانحة للألكترونات (مجاميع دافعة) ويكون المركز الفعال عبارة عن أيون موجب يعرف بالكاربونيوم، ويكون على شكل مزدوج أيوني:



حيث:

$X = (-R, -OR, -C_2H_5, -NH_2)$

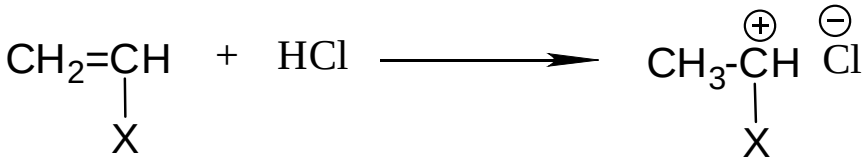
وتتضمن ميكانيكية البلمرة الموجبة ثلاث مراحل هي:

أ- مرحلة البدء:

نستخدم هذا النوع من البلمرة بادئات لها القابلية على تكوين أيونات موجبة، وهناك نوعين من البادئات المستخدمة هي:

* الحوامض البروتونية Protonic acids:

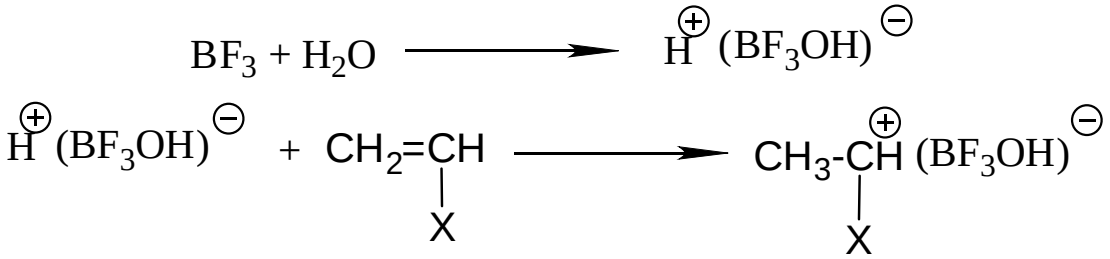
يتفاعل الحامض مع جزيئة المونمر لتكوين مزدوج أيوني:



ومن أمثلة هذه الحوامض حامض الهيدروكلوريك، وحامض الكبريتيك وغيرها.

* حوامض لويس Lewis acids:

تتفاعل حوامض لويس مع جزيئة المونمر لتكوين مزدوج أيوني:



حوامض لويس مثل $AlCl_3$، BF_3، $ZnCl_4$، $SnCl_4$ .....الخ.

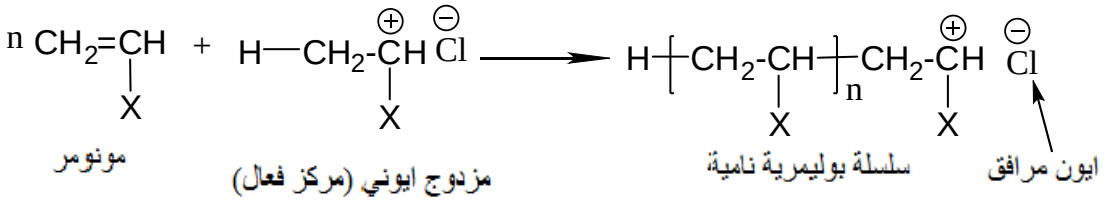
لا تعمل هذه الحوامض في تحضير البلمرة مباشرة بل يجب تأينها أولاً، لذلك تحاج الى عوامل مرافقة مثل الماء والكحولات والإيثرات.

وتضاف الأيونات الموجبة المتكونة بهذه الطريقة الى المونيمر مباشرة مع بقاء الجزء السالب من المزدوج بجوار المركز الموجب طيلة فترة البلمرة.

ب- مرحلة الإنتشار:

في هذه المرحلة يتم إضافة جزيئات المونيمر الى المركز الفعال، وبذلك تنمو السلاسل البوليمرية.

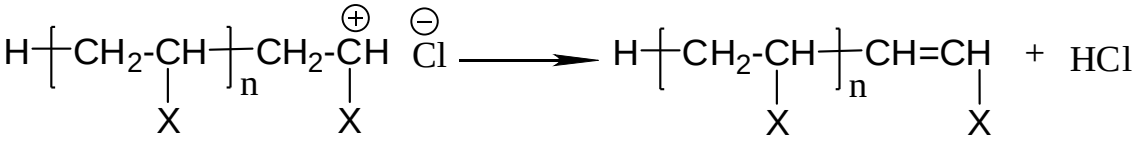
إن سرعة إضافة جزيئات المونيمر الى المراكز الفعالة تعتمد على عدة عوامل منها تركيب المونيمر ونوع المذيب المستخدم وطبيعة الأيون السالب المرافق:



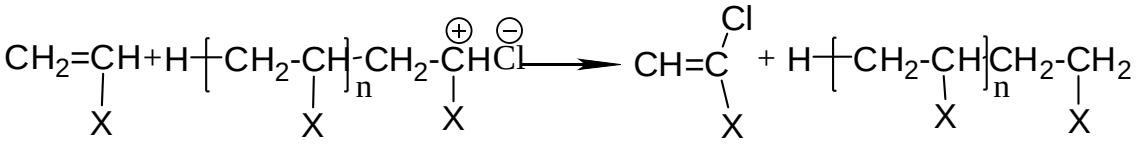
ج- مرحلة الإنتهاء:

في هذه المرحلة تتوقف السلاسل البولمرية النامية عن النمو. وتقتصر تفاعلات الإنتهاء في البلمرة الكاتيونية الموجبة على تفاعلات انتقال السلسلة لأن التفاعلات الأخرى غير ممكنة الحدوث في البلمرة الكاتيونية ويتم ذلك بالطرق التالية:

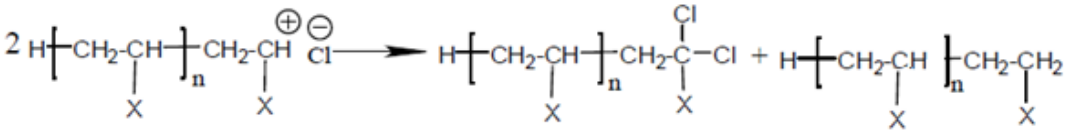
1- انتقال السلسلة النامية الى الأيون المرافق:



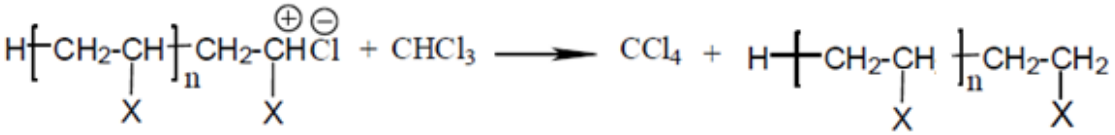
2- أنتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهايدريد من المونيمر الى المركز الموجب الفعال:



3- إنتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهايدريد من سلسلة بوليمرية أخرى الى المركز الموجب الفعال:

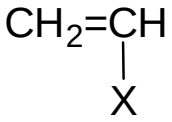


4- انتقال السلسلة الذي يتم عن طريق انتقال الأيون المرافق الى المذيب مثل الكلورفورم:



2- **البلمرة الأنيونية (السالبة) Anionic polymerization**:

تحدث عملية بلمرة الإضافة الأنيونية السالبة للمونيمرات التي تحتوي على مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات:



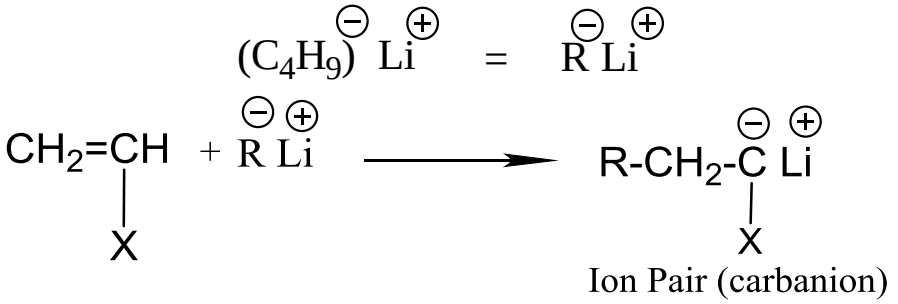
حيث:

X= (-COOH, $-NO_2$, $-CH=CH_2$, -CN)

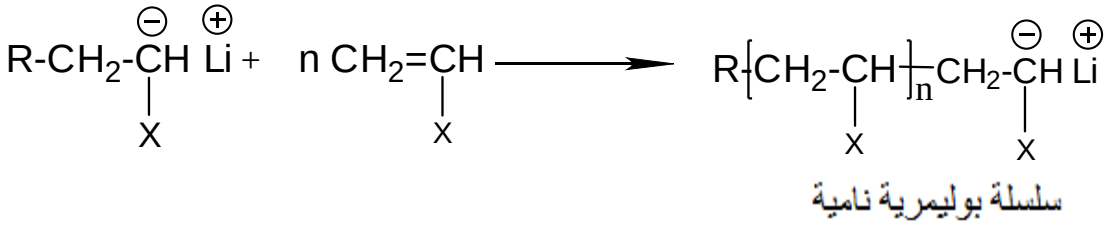
يكون المركز الفعال عبارة عن أيون سالب يعرف بالكاربانيون Carbanion يكون على شكل مزدوج أيوني Ion pair. وتتضمن ميكانيكية البلمرة السالبة ثلاث مراحل هي:

أ- مرحلة البدء:

تستخدم في حال البلمرة الأيونية السالبة بادئات قاعدية حيث يتم إضافة أيون سالب الى جزيئة المونيمر ومن الأمثلة بيوتيل الليثيوم أو اميد البوتاسيوم بوجود الأمونيوم وغيرها كما يلي:



ب- مرحلة الإنتشار:

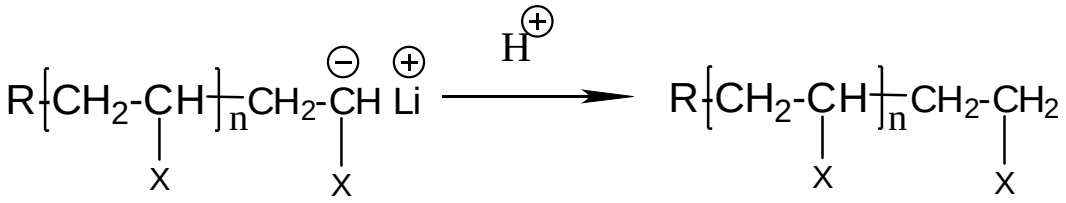


ج- مرحلة الإنتهاء:

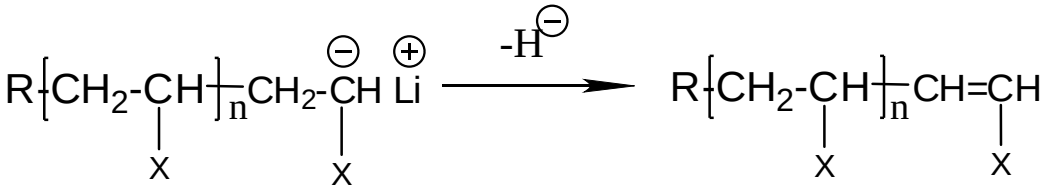
يعد العديد من أنظمة البلمرة الأنيونية السالبة من أنواع البلمرة الحية، والبلمرة الحية Living polymerization هي البلمرة التي لا تتضمن عملية إنتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطاً حتى بعد نفاذ المونيمر وعند إستعمال مواد بدرجة عالية من النقاوة في البلمرة الأيونية السالبة فإن

البوليمرات الناتجة لا تفقد مراكزها الفعالة نتيجة لعدم وجود الوسط الناقل للشحنة وبالتالي يبقى البوليمر مشحوناً ويسمى بالبوليمر الحي.
وفي البلمرة السالبة الحية تتم تفاعلات الإنتهاء للسلسلة النامية عن طريق المذيب فقط.
تتم مرحلة الإنتهاء في هذا النوع من البلمرة:

1- بانتقال بروتون من وسط التفاعل او المذيب إلى السلسلة البوليمرية النامية:



2- أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد (H-) مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الأتية:



3- البلمرة التناسقية(البلمرة المنتظمة فراغياً:)
تسمى بالبلمرة التناسقيةCoordination Polymerization وذلك لأن المونمرات تكون معقداً تناسقياً مع المحفز قبل تحولها الى جزيئات كبيرة .وتسمى أيضاً بالبلمرة المنتظمة فراغيا Stereoregular Polymerization وذلك لأن البوليمرات الناتجة عنها تكون ذات ترتيب فراغي معين وليست عشوائية الترتيب وتسمى أيضا ببلمرة زيكلر -ناتا Ziegler – Natta نسبة الى العالمان اللذان اكتشفا المحفزات التناسقية الداخلة في هذا النوع من البلمرة.
يطلق تعبير البلمرة التناسقية على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد في درجات حرارية واطئة نسبياً باستخدام عوامل مساعدة تناسقية.
بواسطة البلمرة التناسقية يمكن تحضير البولي أثلين مثلاً عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي وبوجود عامل مساعد وتحصل على بوليمر خطي منتظم فراغياً يحوي على تفرعات قليلة جداً وعلى درجة عالية من البلورية .في حين أن البولي أثلين المنتج بطريقة الضغوط العالية يحوي على تفرعات قصيرة وطويلة كثيرة ودرجة تبلور واطئة.