الباب العاشر
الكيمياء الإشعاعية والبلمرة

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب العاشر

" الكيمياء الإشعاعية والبلمرة "

1- مقدمـــــة :-

فى سنة **1925** تمت بلمرة غاز الأستيلين بفعل دقائق ألفـا ثـم تبعـه تبلمـر الستارين وخلات الفينايل (**Vinylacetate**) فى سنة **1935** بواسطة أشـعة جامـا والنيوترونات السريعة . وتستطيع كميات قليلة من الأشعة أن تحدث تأثيرات كبيرة فى البوليمرات ، تكون الأشعة فى بادئ الأمر ايونات وجذور حرة تشتركان معا فى بـدء تبلمر المونيمرات (**Monomers**) أو انحلال البوليمرات ذات الأوزان الجزيئة العالية (**Degradation**) .

ويستطيع جذر واحد أو ايون واحد أن يبدأ عملية تبلمر لتكوين بوليمر يتـألف من ألف الي مائة ألف وحدة مونيمر ويسبب تسليط الأشعة على البـوليمرات تغيـرات مفاجئة بخواصها نتيجة انشقاق أو انقسام روابط سلسلة البوليمر الرئيسـية أو تشـابك جزيئات البوليمر بعضها ببعض (**Cross linking**).

وكما هو الحال فى التبلمـر التقليـدي هنـاك ميكانيكيتـان مختلفتـان همـا التبلمر الأيوني (**Ionic polymerization**) والتبلمـر بواسـطة الجـذور الحـرة (**Free radical polymerization**) .

2- التبلمر الأيوني:

أن أول أثبات حصل عليه يؤكد وجود ميكانيكية التبلمر الأيوني هو حث تبلمر الإستايرين المذاب فى كلوريد المثيلين بدرجة -**78** مئوي بواسطة الأشعة ، وتبطـىء تفاعلات الجذور الحرة كثيرا عند هذه الدرجات الحرارية المنخفضة ولكـن لا تتـأثر الميكانيكية الأيونية هذا من جهة ومن جهة ثانية يشجع التبلمر بالميكانيكية الأيونية عند

التجفيف الشديد فمثلا نرى أن إضافة مادة السيليكاجيل أو أوكسيد الزنك يساعدان على حدوث التبلمر الأيوني لأن كلاهما له القدرة على سحب الماء من النظام .

وهناك الكثير من المونيمرات تتبلمر بطريق الميكانيكية الأيونية مثل الكبريتيدات والأمينات (Imines) والأيثرات ولقد وجد أيضا أن مادة الأيسوبيوتين -من المعروف أنها تتبلمر بواسطة الميكانيكية الأيونية (الموجبة) بدرجات الحرارة المنخفضة تتبلمر حال تسليط أشعة جاما أو الأشعة الإلكترونية عليها بدرجة -80 مئوي ، وتتبلمر مادة النايتروأثيلين بواسطة الميكانيكية الأيونية (السالبة) تحت تأثير الأشعة .

وتتألف الخطوات الابتدائية التى تعتمد عليها عملية التبلمر الأيوني الموجب من الانشطار غير المتجانس للرابطة أو لفظ الكترون من الحزيئة المتعادلة كما يلى :

$$M \longrightarrow A^+ + B^-$$

$$M \longrightarrow M^+ + e^-$$

ويتبع التفاعل الثاني انتقال ذرة هيدروجين .

$$M^+ + M \longrightarrow M^+ + M\,(\,^+M - M\,)$$

أو إضافة أيون موجب وبالأخص بروتون الى الرابطة المزدوجة .

$$M_2C = C(CH_3)_2 + H^+ \longrightarrow H_3C - C^+(CH_3)_2$$

الأيسوبيوتين

أما التبلمر الأيوني السالب فيتم بتفاعل المونيمر مع الإلكترون (Electron capture) ثم يتبعه انتقال الكتروني (Electron transfer) :

$$M + e^- \longrightarrow M^-$$

$$M^- + M \longrightarrow A^- + B\ (M^- - M)$$

وتمثل التفاعلات التالية ميكانيكية تبلمر الايسوبيوتين: حيث تتكون جزيئة الايسوبيوتين الموجبة نتيجة لفظ الجزيئة المتعادلة إلكترون بفعل الإشعاع المسلط .

$$(CH_3)_2C=CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C=CH_2^+ + e^-$$

ثم تتفاعل الجزيئة الموجبة مع جزيئة متعادلة كما يلى :

$$(CH_3)_2C={}^+CH_2 + (CH_3)_2C=CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2C^+ - CH_3 + CH_2C(CH_3)=CH_2$$

ثم يتبعها التفاعل المتسلسل التالي :

$$(CH_3)_2C^+ - CH_3 + CH_2= C(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_3\ C-CH_2-C^+\ (CH_3)_2$$

$$(CH_3)_3C - CH_2 - C^+\ (CH_3)_2 + CH_2 = C(CH_3)_2 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_3C - CH_2 - C(CH_3)_2CH_2^+\ C(CH_3)_2$$

وتستمر هذه التفاعلات المتسلسلة وحتى تكون مادة البوليمر .

3- التبلمر عن طريق الجذور الحرة :

وتشمل المونيمرات التى تتبلمر عن طريق الجذور الحرة غاز الأثيلين وهاليدات الفنايل (**Vinyl halides**) واميد الاكريل (**Acrylamide**) ويعتبر تبلمر الأخير فى المحاليل المائية من أولى التجارب التى أثبتت وجود الجذور الحرة فى الماء المعرض للأشعة .

ويعين التبلمر الذي يحدث عن طريق الجذور الحرة بتشخيص هذه الجذور وذلك بقياس أطياف **ESR** لها وبما أن تركيزها فى الحالة المستقرة يكون عادة تحت مستوى التشخيص لذلك يجب زيادة تركيزها بتجميد المحتويات واصطيادها . وقد وجد أن قيمة **G** للجذور الحرة التى تبدأ عملية تبلمر المونيمرات تحت تأثير الأشعة المؤينة تتراوح بين **0.5-10** .

4- حركية التبلمر بواسطة الجذور الحرة :-

ونستطيع أن ندرس حركية التبلمر بواسطة الجذور الحرة بموجب نظريات الكيمياء الحركية وعلى النحو التالي : بما أن تركيز الجذر الحر المتكون فى التفاعل المتسلسل يصل الى حالة مستقرة **(Steady state)** خلال التفاعل وينتهي بنهايته – اى أن التغير فى تركيزه بوحدة الزمن يساوى معدل سرعة اضمحلاله ، ولذلك فان :

$$\frac{d[R]}{dt} = 0 = R_F - K_t [R]^2$$

حيث **(R)** تركيز الجذر الحر .

(R_f) معدل سرعة تكونه .

(K_t) ثابت معدل سرعة تفاعله فى خطوات النهاية **(Termination)** والتي تمثل تفاعلات إبادة الجذور الحرة فى النظام (اى تفاعلاتها مع نفسها أو مع بعضها منتجة مركبات مستقرة) . أما معدل سرعة التفاعل الكلى فيساوى معدل سرعة انحلال المونيمر كما فى المعادلة التالية :

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

حيث يمثل **(M)** تركيز المونيمر

و**(k_p)** ثابت معدل سرعة تفاعل الجذر الحر فى خطوات الاتساع أو الانتشار **propagation** أي الخطوات التى يتم فيها تولد جذور حرة

أخرى من الجذور الأولية . من المعادلتين السابقتين نحصل على المعادلة التالية :

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} = R_f^{1/2}[M]$$

ويحسب معدل سرعة تكون الجذر الحر (R_f) بموجب المعادلة التالية :

$$R_f = \frac{D}{100} \cdot \frac{G(R)}{N}$$

حيث يمثل (D) معدل جرعة الإشعاع بالإلكترون فولت لتر $^{-1}$ ثانية $^{-1}$.

(N) عدد افوجادرو .

G(R) الناتج الكيماوي للإشعاع لمجموع الجذور المتكونة في المونيمر المعرض للإشعاع . ويحسب (G (R بواسطة قياس الكمية المستهلكة من المادة الكاسحة للجذور المضافة مثل كلوريد الحديديك واليود في النظام المعرض للأشعة عندئذ يمكن حساب النسبة ($k_p/k_t^{1/2}$) .

5- تأثير الأشعة على البوليمرات :

علمنا أن التأثير الرئيسي للأشعة على البوليمرات هو انحلالها (Degradation) أو تشابك جزيئاتها بعضها مع بعض (Crosslinking) وهذان التأثيران يمثلان التغيرات الرئيسية في خواص البوليمر ، هذا بالإضافة الى أن التفكك قد يؤدى الى تحرر نواتج غازية وتكون عادة ذات جزيئات صغيرة مثل غاز الهيدروجين والميثان وثاني اوكسيد الكربون وأول اوكسيد الكربون .

وبصورة عامة ينحل البوليمر عند تسليط الإشعاع عليه اذا كان تركيبه الكيماوي يتمثل بالصيغة $(-CH_2C(CH_3)R-)_n$ ويتحمل التشابك إذا كان

تركيبه الكيمياوى يتمثل بالصيغة $(-CH_2CHR-)_n$ حيث تمثل (n) عدد الوحدات فى تركيب البوليمر .

6- الانحـــــــلال :

يؤدى كل من التأين والإثارة الناتجين خلال التحلل الإشعاعي إلى انشطار سلسـلة البوليمر الرئيسية كما يلى :

$$-R-R-R-R \longrightarrow -R-R^{\cdot} + R^{\cdot}-R-$$

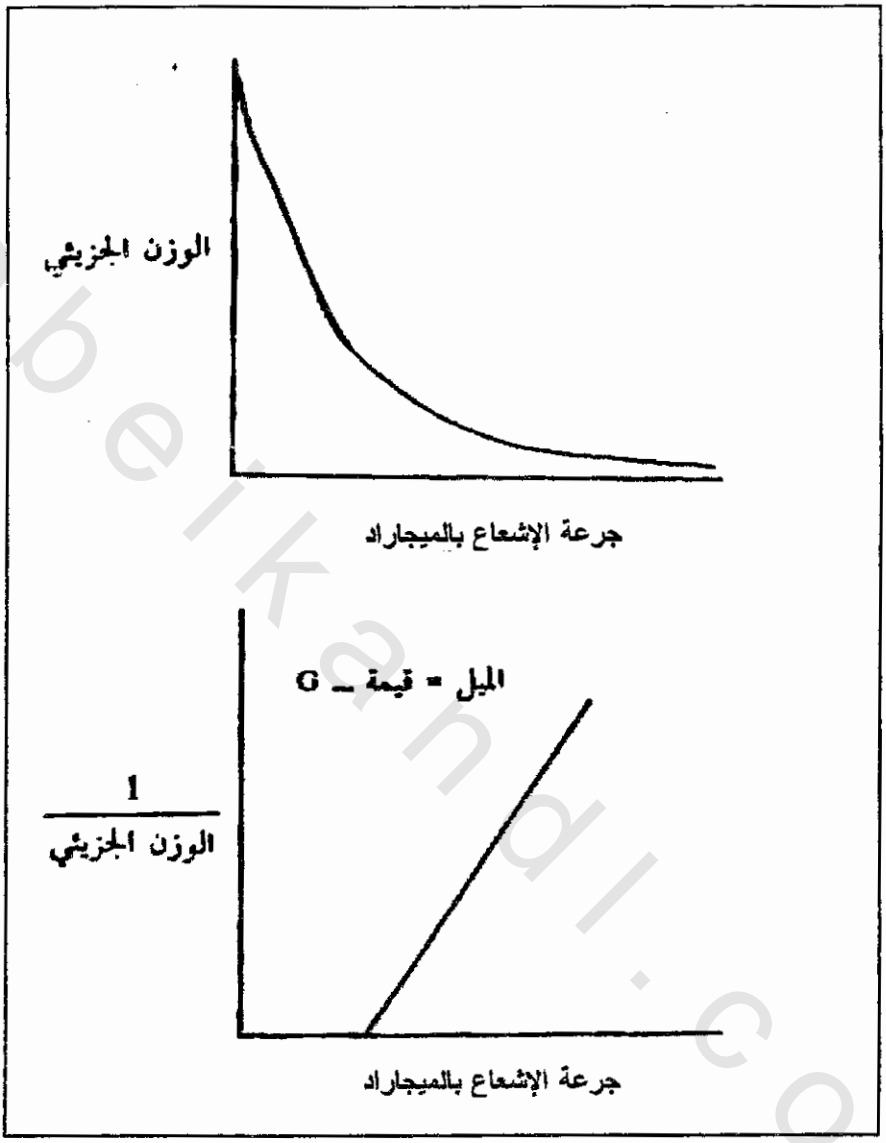
ويعزز هذا الانحلال بوجود جزيئة الأوكسجين إذ يمنع اتحاد نهايات الجـذور مرة ثانية بسبب تكوينه البيروكسيدات مع الجذر الحر .

$$-R-R + O_2 \longrightarrow -R-R-O^{\cdot}_2$$

ومن الأمثلة المعروفة التى تخضع لهذا الانحلال البوليستايرين (اذا تعـرض للأشعة بوجود الهواء ولكن جزيئاته تتشابك عند تعرضه للأشعة فى الفراغ) والبـولى ايسوبيوتين والسيللوز والبولي مثيل ميثا اكريلات وفى حالة البوليمر الأخيـر يتحـرر غاز الهيدروجين نتيجة التحلل الإشعاعي .

وعند إضافة نسب مئوية قليلة من مادة الانيلين أو الثايويوريا المعوضة تسبب اختزالا في حجم الانحلال إذ تسمي هذه المواد بالمواد الواقية **(Protective agents)** ويسبب الانحلال في البوليمر نتيجة التعرض للأشعة إلي فقـدان لدونـة البـوليمر أو مطاوعته **(Plasticity)** وقوة تركيبـه **(Structural strength)** بحيـث يتفتـت ويصبح مسحوقا في النهاية .

ويقل الوزن ألجزيئي للبوليمر آسيا **(Exponentially)** مع جرعة الإشعاع في حالـة انحلاله بتأثير الأشعة كما بالشكل التالي :



ويقاس الوزن الجزيئي للبوليمر مباشرة من خواص المحلول ويتم ذلك بإذابته في مذيب مناسب ، وتشمل طرق القياس الضغط الاسموزي أو التنافذ (Osmometry) واستطارة الضوء (Light scattering) واللزوجة (Viscosity) وهي الأكثر ملائمة .

ونستطيع أن نحسب قيمة - G لكسر سلسلة البوليمر الرئيسية (scission) G إذا رسمنا رسماً بيانياً بين جرعة الاشعاع ومقلوب الوزن الجزيئ إذ يعطي الرسم خطاً مستقيماً ذي ميل مساوٍ الي قيمة - G . ويبين الجدول التالي قيم (scission) G لبعض البوليمرات بدرجة 20 مئوي .

قيم G(scission) لبعض البوليمرات المنحلة بتأثير الاشعة

البوليمر	قيمة - G
البولي أيسوبيوتين	4
البوليمثيل ميثا أكريلات	2
البولي ألفا مثيل السيللوز	16
السيللوز	11
البولي ألفا مثيل الستايرين	0.3

7- التشابك : (Crosslinking) :-

تكافئ عملية تشابك سلاسل البوليمر عملية اتحاد جذرين أو جزئيتين من نفس النوع (Dimerization) . هناك ثلاث عمليات رئيسية مقترحة لميكانيكية التشابك يشترك الجذر الحر بكل عملية كما يلي:

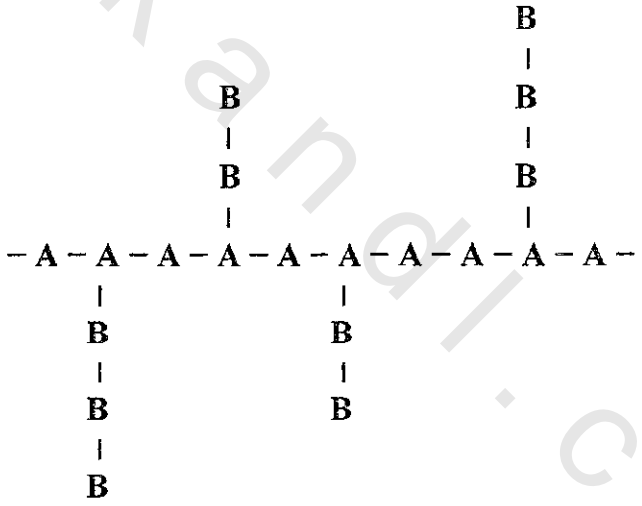
أولا : انشطار رابطة C–H من احدي سلاسل البوليمر وتكون ذرة هيدروجين، يتبعها سلب ذرة هيدروجين أخري من سلسلة مجاورة منتجة جزيئة هيدروجين بعدئذ يتحد جذرا البوليمر المتجاوران لتكوين التشابك .

ثانيا: تفاعل المجاميع غير المشبعة (الروابط المزدوجة) مع ذرات الهيدروجين لتكوين جذور بوليمرية باستطاعتها الاتحاد .

ثالثا : هجرة مواقع الجذر الحر المتكون نتيجة انشطا ر رابطة **C–H** على طول سلاسل البوليمر وبعد أن يتجاوز اثنان منهم يتشابكا . يبدأ التشابك بالظهور عند بدء عدم قابلية الذوبان الجزيئية للبوليمر في المحلول أي تكون الجل (الجل **(Gel)** مادة هلامية غير ذائبة) وتسمي جرعة الإشعاع اللازمة لهذا الغرض جرعة الجل وتعتبر هذه الجرعة مقياسا لناتج التشابك .

8- البلمرة المطعمة : (Graft copolymerization)

وتتكون البلمرة المطعمة عند ارتباط المونيمر **B** بموقع جذر حر قد تكون نتيجة تعرض البوليمر **A** للأشعة كما هو مبين في التركيب التالي :



وتعطي هذه العملية تحسينات للخواص السطحية للبوليمر بدون التغير في خواص المادة الكيماوية والفيزيائية فمثلا تعتبر مادة البولي أثيلين غير مناسبة كمحيط للطباعة بسبب اللاقطبية التي يتميز بها سطحها ولكن يمكن التغلب علي هذه الظاهرة بتطعيم مجموعات قطبية في البوليمر . وهناك فوائد أخري للبلمرة المطعمة منها ربط

مجموعات كيميائية فعالة للبوليمر غير الذائب وجعله ذائبا في بعض المذيبات على النحو التالي :

(1) تعرض البوليمر للأشعة المؤينة بوجود مونيمر، في هذه الحالة يولد البوليمر المباشر تأثيرات ثانوية غير مرغوب فيها ولكن بالا مكان تقليلها باستعمال مونيمر أروماتي (Aromatic monomer) مثل الستايرين الذي يملك قيمة G- واطئة للبدء G(initiation) .

(2) إذا كان موقع الجذر الحر مستقرا نسبيا، يضاف في هذه الحالة المونيمر إلى البوليمر بعد التعرض للأشعة .

(3) تعرض خليط من بوليمرين للأشعة المؤينة وتشابكهما .

(4) يؤدي تفكك البيروكسيدات إلي تكون مواقع جذور حرة يطعم عليها جزيئات المونيمر. وتتكون هذه البيروكسيدات عند تعرض البوليمر للأشعة بوجود الهواء، ثم تحصل البلمرة المطعمة بإضافة المونيمر وتسخين الخليط .

openkanal.com

الأسئلـــــــة

1- تكلم عن التبلمر الأيوني بواسطة الأشعة ؟

2- وضح ميكانيمية تبلمر الأبسوبيوتين بواسطة الأشعة ؟

3- بين بالتفصيل البلمر عن طريق الجذور الحرة ؟

4- اشرح حركية التبلمر بواسطة الجذور الحرة ؟

5- اكتب مذكرات علمية واضحة عن :

أ- تأثيرات الأشعة علي البوليميرات .

ب-الانحلال .

6- وضح ميكانيكية اتحاد جذرين أو جزيئين من نوع النوع أي التشابك ؟

7- تكلم عن عملية البلمرة المطعمة مع ذكر فوائدها ؟

obeikandi.com