

معادلة كاروثرز (Carothers equation)

معادلة تربط بين معدل درجة البلمرة (\bar{x}_n) ومدى البلمرة اي نسبة التحول من مونمير الى بوليمر والذي يرمز له (p) بحيث ان :

$$p = \frac{\text{عدد المجموعات الوظيفية التي تفاعلت عند الزمن } t}{\text{عدد المجموعات الوظيفية المتواجدة مع بداية التفاعل}}$$

فإذا افترضنا أنّ عددَ المجموعاتِ الوظيفيّةِ عند بداية التّفاعل هي (N_0) ، ثمّ انخفضَ العدد مع مرور الزّمن حيثُ إنّ عددَ ما تبقى من هذه المجموعاتِ هو (N) بعدَ مرور زمن مقداره (t) من بداية التّفاعل، وهذا يعني أنّ قيمة مدى التّفاعل يمكنُ حسابها كما يلي:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة يمكن الوصول إلى العلاقة التالية:

$$(1 - 3) \quad \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}$$

وبما أن عملية البلمرة يصاحبها تناقص أعداد الجزيئات المتواجدة في المزيج المتفاعل؛ وهذا التناقص في الأعداد سببه حصول تفاعل بين الجزيئات الصغيرة لينتج عنها جزيئات أكبر على صورة سلاسل متفاوتة في أطوالها؛ لذا يمكن التعبير عن قيمة مُعدّل درجة البلمرة بالمعادلة التالية:

$$\bar{x}_n = \frac{\text{عدد الجزيئات المتواجدة في بداية التفاعل}}{\text{عدد الجزيئات المتواجدة بعد مرور زمن } t \text{ من بداية التفاعل}} = \frac{N_0}{N}$$

$$(2 - 3) \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

إن المقدار $\left(\frac{1}{(1-P)}\right)$ يمثل النسبة بين تركيز المجاميع الفعالة الكلية

في بداية التفاعل إلى تركيز المجاميع الفعالة غير المتفاعلة وهذا

يمثل مقدار مهم جداً يدعى بدرجة البلمرة

(Dp = degree of polymerization)

حركات البلمرة التكثيفية

Kinetics of Condensation Polymer

لقد وضعت عدة فرضيات لدراسة حركية البلمرة التكثيفية وتبسيطها لجعلها تقريبا مماثلة لتفاعلات الجزيئات العضوية البسيطة .

هذه الفرضيات هي :

1. تكون فعالية كلتا المجموعتين الفعاليتين في جزيئات المونومير متكافئة اذا كانت مفصولة باكثر من ذرتي كربون .

2. ان فعالية اي من المجاميع الفعالة لا تعتمد على طبيعة المجاميع الفعالة الاخرى في الجزيئة سواء كانت متقاطعة ام لا .

3- ان فعالية المجاميع الفعالة لا تعتمد على حجم الجزيئة اي لا تعتمد على الوزن الجزيئي للجزيئة الحاملة للمجموعة الفعالة

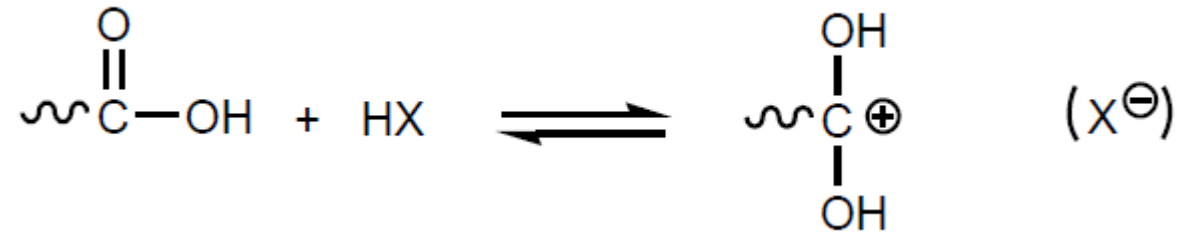
❖ لقد وجد ان ثابت سرعة التفاعل له قيمة ثابتة لا تعتمد على

١- زمن التفاعل

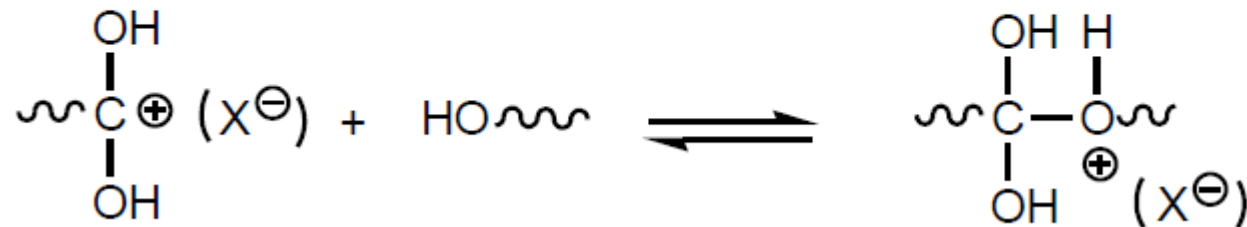
٢- الوزن الجزيئي للبوليمر

❖ كذلك ان سرعة تفاعل بلمرة التكثيف تتمثل بمجموع سرع التفاعلات المختلفة بين الجزيئات المختلفة الوزن الجزيئي

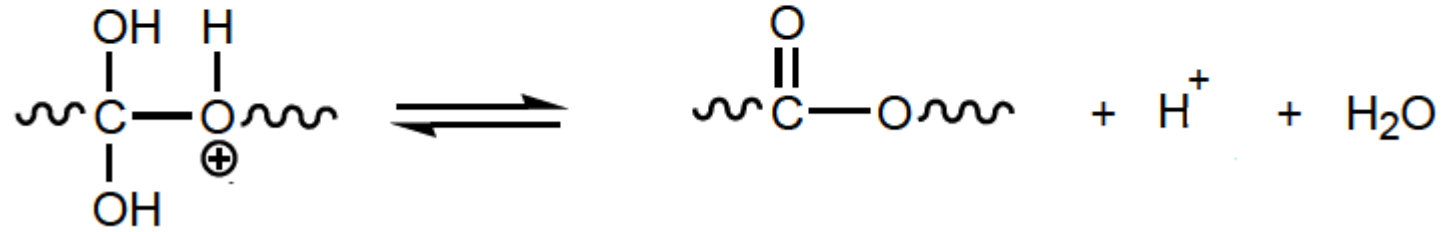
ولبيان حركية البلمرة التكتيفية نأخذ تحضير البولي أسترات كمثال لهذا النوع من التفاعل. من المعروف بأن الأسترة البسيطة تتم عادة بوجود عوامل مساعدة حامضية حيث يتم التفاعل على خطوتين أساسيتين هما : خطوة إضافة البروتون إلى مجموعة الكاربونيل في الحامض الكربوكسيلي، وخطوة تفاعل الكحول مع مجموعة الحامض المضاف إليها البروتون، كما هو موضح في المعادلات الآتية :



يلي ذلك التفاعل مع مجموعة الهيدروكسيل:



وتؤدي مجموعة من الخطوات التالية لإنتاج مجموعات الإستر، وخروج جزيئات الماء، مع استرجاع الحامض القوي (الحفّاز)، وهو ما يتضح من المعادلة العامة التالية:



ويقصد بـ (~~) كافة الجزيئات التي تحمل المجاميع الفعالة الدالة. إن طبيعة معظم تفاعلات التكثيف بشكل عام وتفاعلات الأسترة (esterfication) بشكل خاص هي من التفاعلات العكسية وتنتهي بالإتزان (equilibrium)، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يستوجب أن يسير التفاعل باتجاه

واحد وهو اتجاه تكوين البوليمر. لذا يجب إزالة الناتج الثانوي المتكون في تفاعل البلمرة وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر، وعند ذلك يمكننا اعتبار التفاعل غير عكسي عند دراسة حركية التفاعل في مثل هذه الظروف الخاصة.

ويمكنُ التعبيرُ عن سرعة التفاعل بسرعة التناقص في تركيز مجموعة الهيدروكسيل أو الكربوكسيل كما يلي:

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{-d[OH]}{dt} = k [COOH][OH][\text{حفّاز}]$$

وبما أن تركيز الحفّاز يبقى ثابتًا لذا يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة كما يلي:

$$\frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{-d[OH]}{dt} = k [COOH][OH] \quad k = k' [\text{حفّاز}]$$

فإذا تمّ التعبير عن تركيز الهيدروكسيل أو الكربوكسيل بالرمز $[c]$ ، عندئذ يمكن أن يتم إعادة كتابة المعادلة السابقة بالصورة المبسطة التالية:

$$\frac{-d[c]}{dt} = k [c]^2$$

أما نتيجة عملية التكامل لهذه المشتقة فسيقودُ إلى العلاقة التالية:

$$(4 - 3) \quad \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$$

أما العلاقة بين مدى التفاعل والزمن فيتم التعبير عنها من خلال المعادلتين التاليتين:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

وصولاً إلى المعادلة التي تربط بين زمن التفاعل وقيمة التحول من مونومر إلى مُبلمَر:

$$(5 - 3) \quad c_0 k t = \frac{1}{1-p} - 1$$

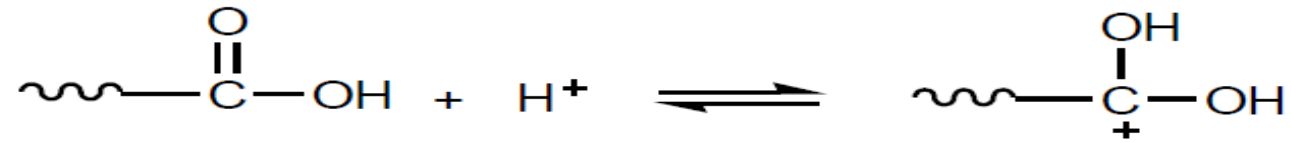
تُبين المعادلتان (3 - 4) أو (3 - 5) أنّ رسم علاقة بين قيم $\left(\frac{1}{c}\right)$ أو $\left(\frac{1}{1-p}\right)$ على المحور الصادي مقابل الزمن (t) على محور السيني سوف يقودُ إلى الحصول على علاقة خطية، وهو أمر وارد في حال كانت الافتراضات التي تمّ استخدامها لتسهيل عملية اشتقاق معادلة سرعة التفاعل معقولة ومبررة، ويمكنُ حسابُ ثابت التفاعل (k) من ميل الخط المستقيم الناتج من العلاقات الرياضية السابقة، وقد تمّ عملياً إثبات وجود هذه العلاقة الخطية في كثير من التفاعلات الخطوية، كما أنّ وجود علاقة عكسية بين (p) وكلّ من زمن التفاعل ومُعدّل درجة البلمرة (\bar{x}_n) يعني أنّ علاقة طردية تربط بين زمن التفاعل ومُعدّل درجة البلمرة، حيثُ أُعتبر عامل الزمن والاستمرار في التفاعل لفترة طويلة حاسماً في إنتاج مُبلمرات لها كتل موليّة عالية.

حَرَكيَّة البلمرة الخَطوية غير المُحفزة (أو المحفزة ذاتيا)

إنَّ عدمَ إضافة حامض لخليط التفاعل بين حامض كربوكسيلي وكحول يعني أنَّ التفاعلَ سيكونُ بطيئًا، أما الكيفية التي يتم بها تحفيز هذا التفاعل فيتبين من الخطوات التالية، حيث يؤدي تحلل الحامض الكربوكسيلي أولاً لإنتاج بروتون (H^+):



بعد ذلك يتم إضافة البروتون لجُزَيء آخر من الحامض؛ وهذا يؤدي إلى إنتاج مُركَّبٍ وسيطٍ تحملُ فيه ذرة الكربون شحنة موجبة:



أما الخُطوات التالية والمتمثلة بتفاعل الناتج مع مجموعة الهيدروكسيل فهي مماثلة لتفاعل الأسترة المُحفز خارجيًا الذي سبق عرضه، مع وجود فرق جوهري بين التفاعل المُحفز ذاتيًا مقارنة بالتفاعل الذي حُفِّز بإضافة حامض قوي، حيث يظهر تركيزُ مجموعة الكربوكسيل في التفاعل المُحفز ذاتيًا مرتين: إحداهما كمادة متفاعلة والثانية كحَقَّاز أي أنَّ:

$$[\text{COOH}] = [\text{حفّاز}]$$

وبما أنّ تركيزَ مجموعة الكربوكسيل يتناقص مع الزمن، لذا لا يعتبرُ تركيز الحفّاز في هذه الحالة ثابتًا بل إنّ المعادلة ستكون كما يلي:

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{-d[\text{OH}]}{dt} = k [\text{COOH}][\text{OH}] \text{ [حفّاز]}$$

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k [\text{COOH}]^2 [\text{OH}]$$

فإذا تمّ التعبير عن تركيز الهيدروكسيل أو الكربوكسيل بالرمز $[c]$ ، عندئذ يمكنُ أن يتمّ إعادة كتابة المعادلة كما يلي:

$$\frac{-d[c]}{dt} = k [c]^3$$

وبعد إجراء عملية التكامل لهذه المشتقة يتم الوصول للنتيجة التالية:

$$(6 - 3) \quad \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2 kt$$

ولإيجاد تغير التراكيز للمواد المتفاعلة بدلالة مدى التفاعل فإنّ المعادلة الأخيرة تكونُ على الصّورة التالية:

$$(7 - 3) \quad 2 c_0^2 k t = \frac{1}{(1-p)^2}$$

إنّ رسم علاقة بين $\left(\frac{1}{c^2}\right)$ أو $\left\{\frac{1}{(1-p)^2}\right\}$ مقابل الزمن يتوقّع أن يُعطي علاقةً خطيةً في حال كان التفاعل محفزًا ذاتيًا (بدون إضافة محفز خارجي)، كما يمكنُ حسابُ قيمة ثابت التفاعل من ميل الخط الناتج، ومن المهم ملاحظة حاجة التفاعل لفترات زمنية أطول من تلك التي تلزم في حال تم تحفيز التفاعل خارجيا للوصول إلى نفس قيم (\bar{x}_n) ،