

***Thermal Initiation of Methyl Methacrylate
Polymerization by Iron(III) Chelate Complexes 1-tris (diethyl
dithiocarbamate) iron (III) .***

2- Tris (diphenyl dithiocarbamate) Iron (III) .

Amir .F. Dawood -Al Naimi

Department of Chemistry

College of Science

University of Diala

Abstract

The bulk polymerizations of methylmethacrylate initiated by 1-tris (diethyl dithiocarbamate)iron(III) .

2- Tris (diphenyl dithiocarbamate)iron(III) .

has been studied at 80°C in the dark, without inhibition or retardation is observed, and the rate of polymerization is directly proportional to the square root of initiator concentration, the order with respect to the initiator concentration is (0.5), while the order with respect to monomer concentration was found to be close to (1.8) for initiators and this means that the rate of initiation is dependent on monomer concentration.

The total activation energy (E_t), initiation energy (E_i) and the values of the kinetic parameter ratio $K_p / K_t^{1/2}$ (where K_p & k_t the rate constants of propagation and termination respectively) were determined .

Gravimetric technique is used for determination of the rate polymerization and viscosity is used for determination of average degree of polymerization .

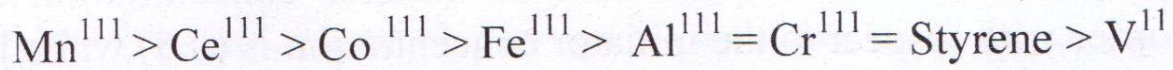
The UV-Vis spectrophotometer is used to determine the rate of initiator decomposition and the end group in the polymer and IR spectrophotometer is used to identify the initiators structure there thermal decomposition products and the tacticity of the polymer structure chain.

According to the experimental results obtained a mechanism of thermal initiation reaction is proposed .

المقدمة

يعد ارينت ومندلسون (Arentt & Mendelson) أول من وجد أن كليتا العناصر الانتقالية المتضمنة ذرات واهبة O,O في جزيئه الليكاند لها القابلية لإنتاج جذور حرة أثناء التفكك الحراري لمعقد ثلاثي (اسيتونات الأستيل) الحذب (111) $Fe(acac)_3$. ومنذ ذلك الحين، تركز الاهتمام على دراسة حركات وميكانيكية الابتداء للبلورة بالجذور الحرة لمونومرات الفايثيل والداينييات بواسطة كليتا العناصر.

واستخدم فعلا $Fe(acac)_3$ كبادئ لبلورة المثل ميثا اكريلات (MMA) حر أريا" عند درجة حرارة ($70^{\circ}C$) من قبل براهبا وناندي (Prabha&Nandi). وتمت بلورة الستايرين عند درجة حر مرة ($110^{\circ}C$) (بوجود عدد من معقدات العناصر الانتقالية لأستونات الأستيل وفعاليتها تزداد حسب الترتيب الآتي:



واثبت كاستنك ومساعدوه (Kastning & Co-workers) (3) أن معقدات اسيتونات الأستيل لعناصر (Mn^{111} ، Co^{111}) هي الأكثر فعالية كبادئ حر حرارية في محلول البنزين عند درجة حرارة ($C.80$).

ودرس كل من مامفورد ولند (Bamford & Lind) (4) ميكانيكية الابتداء الحر أري بواسطة $M(acac)_3$ ومعقد ثلاثي (ثلاثي فلورو اسيتونات الاستيل) المنغنيز $Mn(tfac)_3$ (لبلورة الستايرين والمثل ميثا اكريلات والاكريلونايتريل إذ وجد أن $Mn(acac)_3$ تحفز البلورة بسرعه ملائمة عند درجة حرارة ($80^{\circ}C$) ، ويتضمن التفاعل انشطار أحد الليكاندات على شكل جذر حر- هو البادئ لعملية البلورة ومصحوبا" باختزال (Mn^{111}) إلى (Mn^{11}). وجد مامفورد ولند إن $Mn(tfac)_3$ هو من البادئات الانتخائية للمونومر، إذ انه ذو فعالية أعلى بكثير من $Mn(acac)_3$ اتجاه مونومرات المثل ميثا اكريلات والاكريلونايتريل ضمن مدى حر أري ($80-60^{\circ}C$) ولكنه غير فعال نسبيا" تجاه خلال الفايثيل وعديم الفعالية

تجاه الستائيرين، نتيجة للجذب الالكتروني القوي من قبل مجموعة ($-Cf_3$) فأنها تفرض أن تتم عملية البدء عن طريق مسلك قطبي.

وبين بامفورد (Bamford)⁽⁵⁾ بأن $Cu(acac)_2$ بالاقتران مع ثلاثي كلورو خلات الأمونيوم تحفز الابتداء الحراري بوساطة ميكانيكية الجذور الحرة للـ MMA عند درجة حرارة ($80^\circ C$).

أما اندكنور ولندر (Indictor & Linder)⁽⁶⁾ فبينوا أن $Cu(acac)_2, Co(acac)_2, Fe(acac)_2$ تحفز عملية البلمرة بوجود هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي.

واثبت عليوي وبامفورد (Aliwi & Bamford)⁽⁷⁾ إن المعقد $(Vo(acac)_2CI)$ بادي ضوئي جيد لعملية البلمرة الفايينيلية بالجذور الحرة عند طول موجي ($T=365nm$) وبدرجة حرارة ($25^\circ C$) ومن ثم أنبت فعاليتها كبادي حراري البلمرة ضمن مدى حراري من ($40^\circ C$) إلى ($80^\circ C$).

ومن ثم قام عليوي (Aliwi)⁽⁸⁾ بدراسة معقدات ميثوكسو- أوكسو بس ($8-$ كوينولوكسو) فناديوم V واثبت كفاءتها كبادي ضوئي لبلمرة الـ MMA عند طول موجي ($T=365nm$) وبدرجة حرارة ($25^\circ C$).

قام كل من ثايكاراجان وناندي وكالبام (Nandi , Thiagarajan & Kalpagam) بدراسة المعقد N,N' ، أثيلين بس (سالسليدين امينيتو) (بنزويل اسيتونيتو) كوبلت (111) $CoSalen$ Ba (كبادي حراري لبلمرة المثليل ميلثاكريلات عند مدى حراري بين ($70^\circ C$) إلى ($80^\circ C$).

وتمكن أنكاونيك⁽¹⁰⁾ S.Lenka&P.Nayak ان من استخدام معقدات الأستيل اسيتونات للعناصر $3+3$ $Co+3$ ، $Fe+3$ ، Mn كبادئات حرارية في البلمرة المشتركة لمونمر أت الـ MMA مع النايلون.

وقام عبد الله و خليوي⁽¹¹⁾ (Aliwi & Abdullah) بدراسة معقدات ثلاثي (ثنئي الكيل نتائج ثايوكارباماتو) أوكسي فناديوم v كبادئات ضوئية لبلمرة الستائيرين عند طول موجي ($y=365nm$) وبدرجة حرارة مرة ($25^\circ C$) وقد اثبت فعاليتها كبادئات حرارية للبلمرة ضمن المدى الحراري ($60-80^\circ C$)⁽¹²⁾

قامت صالح (N.J.Saleh)⁽¹³⁾ إن بدراسة المعقد كلورو اوكسو ($4-N$) برونو فنيل (سالسليدين امينيتو) فناديوم v وأثبتت بأنه يستطيع بدء بلمرة الستائيرين والمتبل

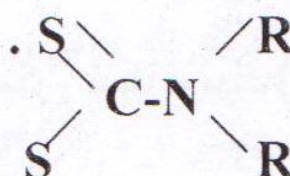
ميثا اكريلات عند تعريضه لضوء طوله الموجي ($y=365\text{nm}$) وبدرجة حرارة (25- C). ووجدت إن هذا المعقد يمكن أن يعمل كبادئ حراري أيضا" البلمرة عند (80 ° C)⁽¹⁴⁾.

و درست الابتداء الحراري للمثيل ميثا اكريلات بواسطة المعقد ميثوكسي اوكسو ثنائي 4 (N - بر ومو فنيل) سالسليدين امينيتو) فناديوم v عند درجة حرارة (80 C) وكانت رتبة التفاعل بالنسبة لتركيز البادئ (0.5) بينما كانت الرتبة (1.8) بالنسبة لتركيز المونمر⁽¹⁵⁾.

و تم دراسة الابتداء الحراري لبلمرة المثيل ميثا اكريلات 16 باستخدام بادئات حرارية جديدة لمعقدات المنغنيز (111) لثنائي أثيل وأريل ثنائي ثايوكاربامات والتي هي:



إذ تمت عملية الابتداء بواسطة الانفصام المتجانس للاصرة Mn-S لإنتاج جذر حر لثنائي الكيل ثنائي ثايوكاربامات والذي يمتلك التركيب الآتي



ويهدف البحث الحالي إلى استخدام بادئات حرارية جديدة لمعقدات الحديد (Fe+3) لبلمرة المثيل ميثا اكريلات بدرجة (80 ° C) وهذه المعقدات هي:

1- لا يثني (ثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامتو) حديد (111)

ris (diethyl dithiocarbamato) Iron (111) Fe [S₂CN(C₂H₅)₂]₃

2- تلا ثي (ثنائي فنيل ثنائي ثايوكاربامتو) حديد (111)

Tris (di phenyl dithiocarbarnato)Iron (111) Fe [S₂CN(C₆H₅)₂]₃
ومقارنة فعالية الجذور الحرة المتكونة من تجزئة هذه البادئات تجاه عملية الابتداء
وتأثير مجموعة الفينيل في الجذور الحرة على استقراريتها الرنينية وكفاءتها في
عملية ابتداء البلمرة. وتعيين بعض الثوابت الحركية وطاقة التنشيط الكلية لعملية
البلمرة ولعملية البدء بالبادئات أعلاه.

2- الجزء العملي

4.2 تنقية المواد الكيميائية:

تم تنقية المتبل ميثا اكريلات بإتباع الطريقة المتبعة من قبل بامفورد⁽⁴⁾. إما
البنزين تم تنقيته بتجفيفه بإضافة CaH₂ إليه⁽¹⁷⁾، ثم يقطر تحت الضغط الجوي
الاعتيادي.

2.2- تحضير المواد الكيميائية:

1- ثلاثي وثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامتو (حديد (111):-

تم تحضيره حسب الطريقة المتبعة من قبل White & Co-workers⁽¹⁸⁾ بمزج
المحلول المائي ل 35.1 غم (0.005 مول) من FeCl₃.6H₂O مع المحلول المائي
لملح الليكاند NaS₂CN(C₂H₅)₂ 2.57 غم (0.015 مول) مع التحريك تكون
مباشرة راسب اسود بعد ترشيحه وغسله بالماء المقطر جفف تحت ضغط مخلخل
وبدرجة حرارة المختبر وأن درجة انصهار هذا المعقد (240⁵ م).

2- ثلاثي (ثنائي فنيل ثنائي ثايوكاربامتو حديد (111) :

حضر هذا المعقد حسب الطريقة المقترحة من قبلي⁽¹⁹⁾

3 تحضير ثنائي فنيل ثنائي ثايوكاربامات الصوديوم:

تم تحضيره بإتباع الطريقة المقترحة من قبل فوكل (Vogel⁽²⁰⁾ في تحضير
NaS₂CN(C₂H₅)₂ والمحضر من قبلي مسبقا⁽¹⁹⁾

3.2- التقنيات المستخدمة

1.3.2- تعيين سرعة البلمرة:

تم استخدام الطريقة الوزنية في تعيين سرعة البلمرة (∞) وذلك بوضع (5) مل من محلول البادئ المذاب في الـ MMA وبتراكيز معينة في أنابيب التفعل وزجاج البايركس بقطر (1.5) سم وهو (15) سم منتهي بصنبور يربط بمنظومة غاز النتروجين لطرد الأوكسجين المذاب والذي يسلك كعامل مثبط في عملية البلمرة بالجذور الحرة ⁽²¹⁾ وذلك بأمر أر غاز النتروجين المشبع بالمثيل ميثا اكريلات لفترة (20) دقيقة بعدها تغلق أنبوبة التفاعل بشكل محكم وتغطى بورق الألومنيوم لحجبها عن ضوء المختبر، وتوضع في حمام مائي بدرجة حرارة 80 م وبعد انتهاء فترة التفاعل يتم ترسيب البوليمر الناتج في (50) ملي من الكحول المتبقي أي بنسبة (10:1) لضمان الترسيب التام، يترك البوليمر المترسب لليوم التالي قبل أن يرشح باستخدام (Filter center crucible type 4)، بعد ذلك يغسل البوليمر الناتج بالكحول المثلثي ثم يجفف تحت ضغط مخلخل وبدرجة (80م) في فرن التفريغ ثم يوزن البوليمر مرات عدة لحين الحصول على وزن ثابت، ومنه نجد معدل سرعة البلمرة (3) بتطبيق المعادلة (1):-

$$\omega = - \partial [M] / \partial t = \frac{[M^0] \times \text{conv}\%}{100 \times t \text{ (sec)}} \dots\dots\dots (1)$$

إذ أن

$[M^0] =$ التركيز الابتدائي للمونمر (مول / لتر)

$t =$ زمن البلمرة الثواني

$\text{conv}\% =$ النسبة المئوية للمونمر المتحول إلى بوليمر وتم حسابها من المعادلة

-(2):

$$\text{conv}\% = \frac{\text{Wt .of produced polymer (gm)}}{\text{wt .of monomer (gm)}} \times 100 \dots\dots (2)$$

2.3.2- تعيين معدل الوزن الجزيئي طريقة اللزوجة :

تم تحديد الوزن الجزيئي للبوليمر باستخدام علاقة مارك - هوينك Mark-Houwink⁽²²⁾ .آلاتية :-

$$[\eta] = K (Mv)^{\alpha} \dots\dots\dots(3)$$

إذ أن η اللزوجة الجوهرية Intrinsic viscosity للبوليمر

(Mv) = المعدل اللزوي للوزن الجزيئي .

k, α = ثوابت تجريبية تعتمد على طبيعة النظام المتمثل بالبوليمر والمذيب ودرجة الحرارة. إن قيم k, α هي $(9.4 \times 10^{-5}, 0.76)$ في مذيب البنزين بدرجة حرارة 25 °م⁽²³⁾ .

وتحدد قيمة $[\eta]$ بيانياً من تقاطع امتداد المنحنى المرسوم بين اللزوجة المختزلة η_{sp} / C مع التركيز C (غم/100مل) عندما تصبح قيمة الأخير صفراً . وتقاس اللزوجة النوعية (η_{sp}) من العلاقة الآتية :-

$$\eta_{sp} = \frac{t}{t^0} - 1 \dots\dots\dots(4)$$

إذ أن t, t^0 الزمن اللازم لتدفق المذيب ومحلول البوليمر في مقياس اللزوجة على التوالي.

3.3.2- التغير في طيف الامتصاص وقياس سرعة التجزئة الحرارية للبادئات:-

تمت متابعة سرعة التجزئة الحرارية للبادئات بدرجة حرارة (80°C) بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية نوع (Hitachi U -2000 Spectrophotometer) إذ يستخدم مونيوم المثلث ميثا أكريلات في خلية المعايرة وتسجل المطيافية في المنطقة (200-600 nm) بفترات زمنية مختلفة. ولحساب ثابت سرعة التجزئة (K_d) للبادئات تم استخدام معادلة قانون الرتبة الأولى

$$\ln(a - x) = \ln a - K_d t \dots\dots\dots(5)$$

إذ أن a = تركيز البادئ قبل التسخين .

x = التغير بتركيز البادئ بعد التسخين .

t = زمن التسخين لمحلول البادئ .

فإذا كان (A°) يمثل الامتصاصية لمحلول البادئ قبل التسخين و A_t يمثل الامتصاصية بعد مرور زمن (t) من التسخين. و A_∞ الامتصاصية عند اللانهاية، تم الحصول عليها بعد تسخين النموذج لمدة تعادل ثمانية اعمار النصف ($t_{0.5}$) على الأقل والبالغة حوالي (7-8) ساعات فان

$$\ln(A_t - A_\infty) = \ln(A^\circ - A_t) - K_d t \quad \text{.....(6)}$$

عند رسم $\ln(A_t - A_\infty)$ مقابل (t) ينتج خط مستقيم ميله يمثل (K_d) مما يدل على ان تجزئة البادئات هي من الرتبة الأولى .

3-النتائج والمناقشة Results and discussion

1.3- حركيات الابتداء الحراري Kinetics of thermal initiation

1.1.3- علاقة سرعة البلمرة مع زمن التفاعل وتركيز البادئ :

عند متابعة معدل سرعة بلمرة الكتلة (Bulk polymerization) للـ MMA بدرجة حرارة (80°C) مع زمن التفاعل تبين ان تفاعلات ابتداء البلمرة لهذه البادئات تخلو من تعقيدات الإعاقة (Retardation) والمنع (Inhibition) . ويوضح الشكل (1) العلاقة بين النسبة المئوية لتحول المونومر الى البوليمر (Conversion%) مع زمن التسخين ، إذ يتبين عند زمن التسخين (0 دقيقة) ان سرعة البلمرة تكون مقاربة للصفر وهذا يعني عدم وجود أي مواد عاققة أو مانعة لعملية البلمرة وان فترة المنع تساوي صفراً⁽⁹⁾ ، عندما يكون تركيز البادئ المستخدم (4.5×10^5) مول/لتر في الـ MMA.

ولتحديد ميكانيكية الابتداء لعملية البلمرة ، تم متابعة معدل سرعة البلمرة (ω) مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ كما مبين في الشكل (2) ، إذ أن الخط المستقيم الناتج والذي يمر بنقطة الأصل يؤيد إن البلمرة تجري بميكانيكية الجذور الحرة وخالية من عمليات الإعاقة والمنع كما تؤيد ذلك المعادلة الآتية :

$$\omega = \frac{K_p}{K_t^{1/2}} [M][p]^{1/2} \quad \text{.....(7)}$$

ويتضح من الشكل (2) أيضا" إن معدل سرعة البلمرة أكثر كفاءة عند استخدام البادئ (1) من البادئ (11) والمعادلات التالية توضح العلاقة بين سرعة البلمرة والجذر التربيعي لتركيز البادئ محسوبة من ميل الخطوط المستقيمة الموضحة في الشكل (2) .

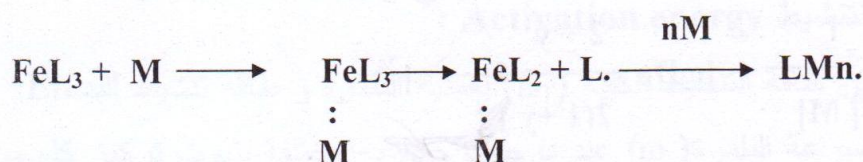
$$\omega = 0.425 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\omega = 0.375 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ولتحديد رتبة البادئ تم متابعة لوغاريتم معدل سرعة البلمرة مع لوغاريتم تركيز البادئ وبثبوت تركيز المونومر ووضحت النتائج في تركيز البادئ الشكل (3) حيث تبين إن رتبة البادئ مقاربة إلى (0.5) ولكلا البادئين (11,1) . إن هذه النتيجة هي إسناد آخر على إن طبيعة البلمرة تتم بميكانيكية الجذور الحرة وهي مطابقة لما وجدته كل من ارينت⁽²⁴⁾ وبامفورد ولند⁽⁴⁾ وثاكاراجان ومساعديه⁽⁹⁾ وعليوي⁽⁷⁾ وصالح^(13,14) وعبير⁽¹⁶⁾ في بلمرة ال MMA بواسطة كل من CoSalen Ba, Mn(acac)₃, ALBN, [VO(BrC₆H₄N:CHOC₆H₄)₂OCl], VO(acac)₂Cl, [VO(BrC₆H₄N:CHOC₆H₄)₂OCH₃], ومعدلات ثايوكارماتو المنغنيز على التوالي .

2.1.3-علاقة سرعة البلمرة مع تركيز المونومر (رتبة المونومر) :

اعتماد سرعة البلمرة (ω) على تركيز المونومر موضحة في الشكل (4) ويبين ان رتبة المونومر للبادئ (1) تساوي (1.8) و للبادئ (11) تساوي (1.75)، يشير ذلك الى اشتراك جزيئة المونومر في تكوين معقد مع جزيئة البادئ في عملية الابتداء:



حيث ان FeL_3 جزيئة البادئ، M جزيئة المونومر

تم استخدام البنزين كمخفف لغرض تغير تركيز المونومر ، إذ أن لزوجة البنزين ($\eta=0.596$) مقاربة إلى لزوجة ال MMA ($\eta=0.569$)⁽²⁵⁾ عند درجة

حرارة 25 م، فلا نجد من الضروري تصحيح معدل سرعة البلمرة بسبب تغير لزوجة محلول ال MMA في البنزين. نتفق هذه النتائج المستحصلة في هذا البحث مع النتائج السابقة فالنتائج التي حصل عليها مامفورد ولند (4) كانت رتبة المونومر (1.5) في بلمرة ال MMA بواسطة $Mn(acac)_3$ (80 ° C) وكذلك (1.5) عند بلمرة الستايرين في البنزين و (1.2) في خلال الأثيل. وكذلك ما حصل عليه ثاكاراجان ومساعديه 19 في بلمرة ال MMA بواسطة (CoSalenBa) عند درجة حرارة 80 C إذ كانت رتبة المونومر 1.4. وكانت قيم رتبة المونومر مقارنة إلى (2) عند بلمرة ال MMA بواسطة معقدات ثايوكاربمات المنغنيز (16). ومقارنة إلى (1.8) عند البلمرة الحرارية ل MMA عند درجة حرارة 80 - C باستخدام البادئ $[VO(BrC_6H_4N:CHOC_6H_4)2OCH)_3]$ (15) وغيرهم جميع الباحثين اقترحوا تكون معقد بين الكلثيت والمونومر ويعاني بفاعل أكسدة واختزال حراري وأن سرعة الابتداء تعتمد على تركيز المونومر. وبهذا يمكن الاستنتاج ان رتبة المونومر في البلمرة الجذرية الفايينيلية تكون دائما بين - 2) 1.2 وهذا يؤكد إن آلية مرحلة الابتداء في البلمرة الجذرية الحرارية الفايينيلية بواسطة معقدات العناصر الانتقالية تختلف عن آلية مرحلة الابتداء بواسطة البادئات التقليدية، وذلك بمشاركة جزئية المونومر بعملية الابتداء عند استخدام بادئات غير تقليدية كمعقدات العناصر الانتقالية

3.1.3- تعيين الثابت الحركي ($K_p / K_t^{1/2}$)

لحساب هذا الثابت الحركي استخدمت العلاقة الاتية⁽⁸⁾

$$(K_p / K_t^{1/2}) = \frac{1}{[M]} \left[\omega D_p \frac{2+y}{2(1+y)} \right]^{1/2}$$

إذ أن (y) تمثل النسبة بين ثابت الانتهاء بالاتحاد (K_{tc}) إلى ثابت الانتهاء بالاتحاد التناسبي (K_{td})، D_p المعدل العددي لدرجة البلمرة إذ يمثل عدد جزيئات المونومر المستهلكة في كل جزيئة بوليمر تكونت ويعرف رياضياً كما يلي :

$$D_p = \frac{\text{سرعة استهلاك المونومر}}{\text{سرعة تكوين البوليمر}} = \frac{-d [M] / dt}{d[p] / dt}$$

$y = 7.7 \cdot 10^{-5}$ عند درجة حرارة 80°C ($16, 13, 26$) وهذه العلاقة تنطبق فقط على البلمرة بالجذور الحرة التي تكون خالية من تعقيدات الإعاقة والمنع وانقال السلسلة.

إن قيم ($K_t / K_p^{1/2}$) متقاربة وتساوي (0.162, 0.167) لكل من البادئين (1, 11) على التوالي. وهذه القيم متقاربة مع ما وجدته بامفورد ولند⁽⁴⁾ البلمرة MMA J بواسطة $\text{Mn}(\text{acac})_3$ عند (80°C) والتي تساوي 1.17. $1/2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ ومع القيمة التي حصل عليها ثايكاراجان وناندي وكاليكام⁽⁴⁾ البلمرة ال MMA بواسطة بدرجة حرارة (80°C) تساوي 0.174 $1/2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ وأن قيمة (K_p / K_t) $1/2$ تبلغ 0.1091 $1/2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ عند بلمرة ال MMA بوجود البادئ (AIBN) بدرجة حرارة (77°C) ومع القيمة 0.11 $1/2 \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{1/2}$ عند بلمرة ال MMA بوجود البادئ $[\text{VO}(\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N:CHOC}_6\text{H}_4)_2\text{OCH}_3]$ عند (80°C)⁽¹⁵⁾. أن معدل سرعة الابتداء (p) المحسوبة من معادلة سرعة البلمرة (المعادلة رقم 7) وقيم الثابت ($K_p / K_t^{1/2}$) تمثل في المعادلتين الاتيتين: لكل من البادئين (1، 11) على التوالي.

$$\rho = 5.644 \times 10^{-7} \text{ [1] mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$\rho = 5.780 \times 10^{-7} \text{ [1 1] mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

2.3 - طاقة التنشيط Activation energy :

تم تعيين طاقة التنشيط الكلية (E_T) لعملية البلمرة و طاقة تنشيط البدء E_i وذلك بتعيين سرعة البلمرة (ω) عند درجات حرارية مختلفة بثبوت تركيز كل من المونومر والبادئ وبالاتماد على معادلة ارهينيوس

$$K = A \exp (-E/RT)$$

$$\omega = A_i \exp (-E_T/RT)$$

يوضح الشكل (5) العلاقة بين $\ln \omega$ مقابل $1/T$ من ميل الخط المستقيم والذي يساوي $(-R/T)$ تم حساب طاقة التنشيط الكلية (14.3,10.1) لكل من البادئين 11,1 على التوالي.

وكذلك تم حساب قيمة طاقة تنشيط البدء من المعادلة الاتية (4) :

$$E_T = (E_p - E_t/2) + E_i/2$$

إذ أن E_p طاقة التنشيط لعملية النمو، E_t طاقة التنشيط لعملية الانتهاء وبالتعويض عن قيمة $(E_p - E_t/2)$ التي تساوي 4.6 Kcal/mol لعملية بلمرة ال MMA عند درجة 80°C⁽²⁷⁾. كانت E_i تساوي (11.34 , 19.4) كيلو سرعة. مول⁻¹ لكل من البادئين 11,1 على التوالي. ويتضح إن قيم كل من E_i , E_T تزداد بالترتيب الاتي $11 > 1$ وهذا يدل على إن الجذر الحر الناتج من تجزئة البادئ الأول أكثر فعالية (اقل استقراراً) من الجذر الناتج من البادئ الثاني ويمكن تفسير ذلك بظاهرة الرنين Resonance التي تكون واضحة في الجذر الحر المشتق من البادئ الثاني نتيجة لوجود مجموعتي فينيل . إن مقدار E_i , E_T المحسوبة تكون مقاربة لما تم استخراجه لبلمرة ال MMA الجذرية بوجود البادئ (DBP)⁽²⁸⁾ والتي كانت ($E_T = 19.1$., $E_i = 29.4$) وجود البادئ (CoSalenac) ($E_T = 10.9$ Kcal.mol⁻¹., $E_i = 11.0$ Kcal.mol⁻¹) عند استخدام البادئ (CoSalenBa) ($E_T = 7.3$ Kcal.mol⁻¹., $E_i = 3.8$ Kcal.mol⁻¹) وحصلت الباحثة عبر⁽¹⁶⁾ على القيم ($E_T = 10.27-14.51$ Kal.mol⁻¹., $E_i = 11.34-19.82$ Kcal.mol⁻¹) عند استخدام معقدات ثايوكاربامتو المنغيز والتي هي في تطابق مع القيم المتحصل عليها في هذا البحث .

3.3- التغير في طيف الامتصاصية وتعيين ثابت تجزئ البادئ (kd):

إن الامتصاصية⁽¹⁹⁾ بين (400-600) نانومتر تكون عريضة وواطئة الشدة وتمثل طيف المجال الليكادي وينشأ نتيجة لانتقال الألكترونات بين أوربتالات (d) للعنصر الانتقالي، أما الامتصاصية بين (300-400) نانومتر تمثل طيف انتقال الشحنة، في حين إن الامتصاصات بين (280-350) نانومتر تمثل طيف الليكاد وينشأ نتيجة انتقال الألكترونات بين الأوربتالات الجزيئية لليكاد ثنائي الكيل (أو أريل ثنائي ثايوكاربامات إذ يتم الانتقال من الأوربتالات ألتر ابطية (π) أو من الأوربتالات غير ألتر ابطية (σ)، ان إلى أوربتالات مضادة لارتباط (π)).

ولغرض تحديد رتبة تفاعل التجزئة الحرارية لهذه المعقدات تحم تسجيل مطيافية I JV/VIS للمحاليل عند تسخين البادرات في إل MMA بدرجة حرارة (80 ° C) (لوحظ إن أطيف المعقدات تتغير مع زمن التسخين وأظهرت نقصان في امتصاصية المعقدات بمرور زمن التسخين، وأن النقصان في شدة حزم انتقال الشحنة نتيجة لاختزال Fe^{+3} إلى Fe^{+2} أي عملية تأكسد واختزال ذاتي، وهذا السلوك للمعقدات ثلاثية التكافؤ معروف عند تعرضها للضوء أو الحرارة تتجزأ ولذا تستعمل كبادئات بلمرة. ولحساب ثابت التجزئة الحرارية للمعقدات تم رسم العلاقة بين زمن التسخين (t) و $\ln(A_t - A_{\infty})$ وبدرجة حرارة (80 ° C) نحصل على خط مستقيم يمثل ميله القيمة (kd) المبينة في أدناه مما يدل على أن التجزئة الحرارية من المرتبة الأولى وهذا يتفق مع التجزئة الضوئية لهذه المعقدات⁽¹⁹⁾.

Initiator	$K_d \text{ Min}^{-1}$
1	1.354×10^{-2}
11	1.2×10^{-2}

يتضح إن سرعة تجزئة البادئين تزداد حسب الترتيب (1 > 11) وهذا يتفق تماما مع كفاءة البادئات حيث أتضح إن بسرعة ابتداء البلمرة تزداد بالترتيب التالي 1 < 11

4.3- تشخيص الانتظامية الفراغية للبوليمر (Tacticity):

تم تعيين الانتظامية الفراغية لرقائق البولي MMA الناتج وباستخدام مطيافية ال IR وذلك بإعادة ترسيب البوليمر الناتج ثلاث مرات من الكلوروفورم بواسطة

الكحول المثيلي وتم عمل رقائق من البولييمر وذلك باذابت ه في الكلوروفورم وتركه ليتبخر بدرجة حرارة الغرفة. وعند مقارنة مطيافية ال IR الرقيقة بولي MMA المنتجة باستخدام بيروكسيد ثنائي البنزويل كبادئ (بوليمر عشوائي) ⁽²⁹⁾ ولرقيقة بولي MMA المحضرة في هذا البحث أتضح إن المطيافيتين متماثلة مما يدل على إن البولييمر المحضر هو بولييمر عشوائي (Atactic) .

5.3- تشخيص المجموعة النهائية للبوليمر:

تم الاعتماد على طيف الأشعة فوق البنفسجية من خلال ما اقترحه أوستو (30-2) (Ostu) من أن مجموعة ثنائي الكيل ثنائي ثايوكاربامات (R_2NCS_2) عندما تكون متصلة بسلسلة بولييمر ($-S-2CN-R_2$) كسلسلة بولي MMA فان لها قمة امتصاص عند (278-282 nm) والتي يكون لها معامل امتصاص مولاري يساوي 13500 لتر/مول. سم باستخدام السايكلو هسكان كمذيب. إن طيف الأشعة فوق البنفسجية للبوليمر الناتج يظهر حزمة امتصاص قوية لها قمة امتصاص عند طول موجي 283nm وهذا يتفق مع ما وجدته أروستو وزملاؤه للبولي مثل ميثا اكريلات.

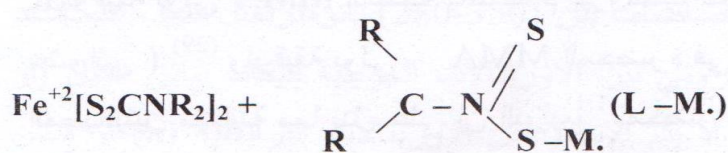
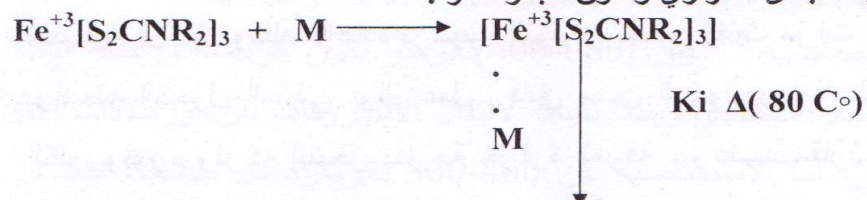
و حصل عبد الله ⁽¹²⁾ على نتيجة مشابهة عند تشخيص المجموعة النهائية للبولي ستايرين عند استخدامه لبادئ أوكسو ثلاثي (ثنائي أثيل ثنائي ثايوكارباماتو) فنadium مما إذ ظهر حزمة امتصاص قوية عند طول موجي للبوليمر 308nm. وحصلت عبيد ⁽¹⁶⁾ على نتائج مشابهة عند تشخيص المجموعة النهائية للبوليمر MMA استخدامها بادئات ثلاثي (ثنائي أثيل ثنائي ثايوكاربامات) المنغنيز حيث ظهرت

حزمة امتصاص قوية لها قمة امتصاص عند طول موجي (285.5nm) .

6.3-ميكانيكية الابتداء الحراري :

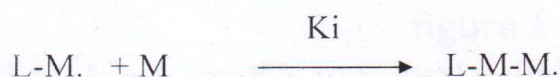
من نتائج حركية البلمرة ومطيافية تجزئة البادئات يمكن اقتراح الميكانيكية الآتية :

A-عملية تجزئة البادئ الحراري وتكون الجذر الحر :

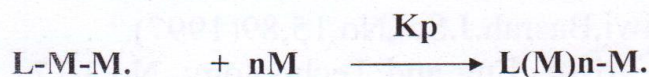


M = جزيئة مونومر, Ki = ثابت سرعة الابتداء

B-عملية الابتداء :

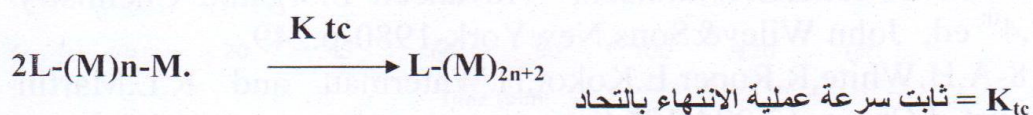


C-عملية النمو :

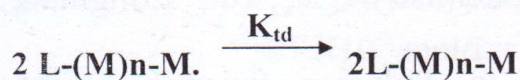


K_p = ثابت سرعة النمو

D-عملية الانتهاء بالاتحاد :



E-عملية الانتهاء بالاتحاد اللاتناسبي :



K_{td} = ثابت سرعة عملية الانتهاء بالاتحاد اللاتناسبي

References :

- 1-E.M.Arnett and Mendelson, J. Amer. Chem. Soc, 84, 3821 (1962).
- 2-R-prabha and U.S. Nandi J. polym. sci, polymer letters, 14, 19 (1976).
- 3-E.G. Kastning, H. Naamann, H. Reis and C. Berding, Angew. Chem. Inter. Edn, 3, 322 (1965).
- 4-C.H. Bamford and D.J. Lind, Proc. Roy. Soc, A, 302, 145 (1968).
- 5- C.H. Bamford G.C. Eastmond and J. A. Rippon, -Trans. Faraday .soc, 59, 2548 (1963).
- 6-N. Indictor and C. Linder, J. Polym. Sci, A, 3, 3668 (1965).
- 7-S.M. Aliwi and C.H. Bamford, j. chem. soc, Faraday Trans, 1, 70, 2092 (1974).
- 8- S.M. Aliwi, Ph .D. Thesis, univ of Liverpool. 1976.
- 9.-Thiagarajan, U.S. Nandi and V. Kalpagam, Eur-polym. j, 18, 261 (1982)
- 10-S. Lenka and P. Nayak, I. Applied. polymer Science 27, 1959 (1982).
- 11 - S.M. Aliwi and S.M. Abdullah, Iraqi .J. of chem. , No. 1, 24, 15 (1998).
- 12- S.M. Abdullah, M. Sc. Thesis Univ .of Mustansiriah 1994.
- 13-N.J. Saleh and S.M. Aliwi, Basrah. J. Sci, No, 15, 89 (1997).
- 14- N.J. Saleh and S. M. Aliwi Eng and Technology, No. 3, 17,

283(1998).

1 5-N.J.Saleh Eng and Technology,vol.25,No.1, (2007).

1 6-A.H.Mustafa ,M. Sc. Thesis, Univ. of Mustansiriah 1999.

17- F.A.cotton|&G.Wilkinson, advanced Inorganic Chemistry " 4th ed John Wiley&Sons,NewYork-1980-p.249.

1 8-A.H.White,R.Roper,E.Kokot,H.Waterman and R.L.Martin Aust, J.Chem.,17,294(1964).

19-A.F.Dawood,Ph.D.Thesis, Univ. of Mustansiriah 1999.

20- Vogel practical Organic Chemistry" 3rd ed Longman, London(1964),page 642.

2 1 -E.A.Collins, experimental in Polymer Science ",john Wily& Sons, New York-1973

22-R.Houwink ,J . Pract .Chem., 157 ,15 (1940).

23- J Brandrap and E.H.Immergat, Polymer Handbook" 2 nd John Wily &sons ,Inc., NewYork (1975).

24-L.M.Arnett,J.Amer.Chem.Soc., 74,2027(1952).

25-E.C.Leonard ,vinyl&Diene monomer, Part 1 &2 ,Wiley Interscience,1971.

26- G.V. Schulz , G.H.Olive and S.Olive., Maltromol.chem., 31,88(1959).

27-M.S.Matheson,E.E.Auer,E.B.Bevilacqua and E.J.Hart J.Amer . Chem.Soc.,71,497(1949).

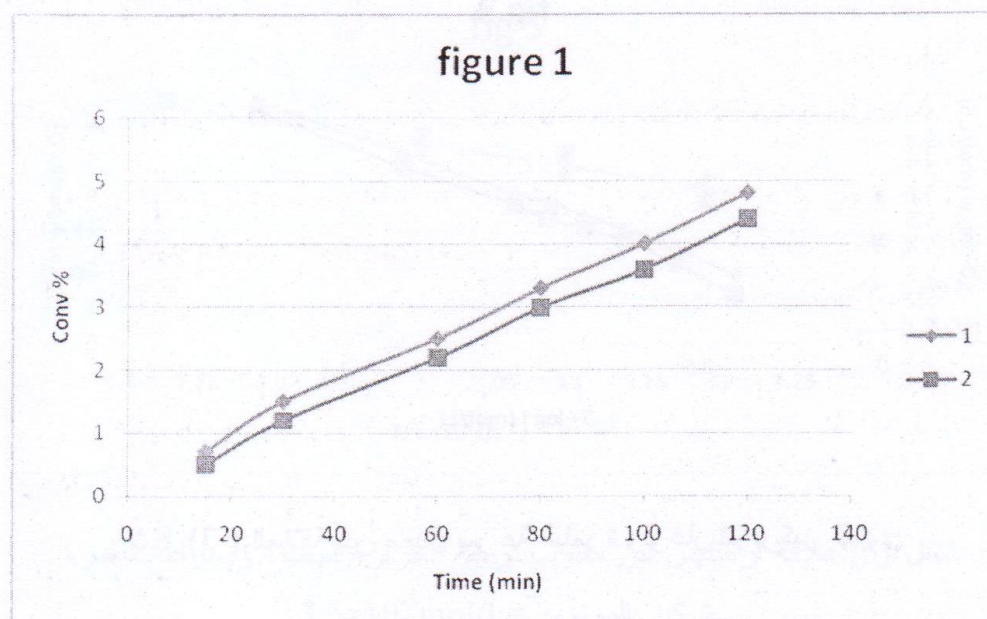
28-M.H.Mackay and H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 46,63(1950).

29-Hummel School ,Atlas of Polymers plastics Analysis," V ol 1,2 nd ed Carl Hanser Verlag Chemie ,Munich -1978.

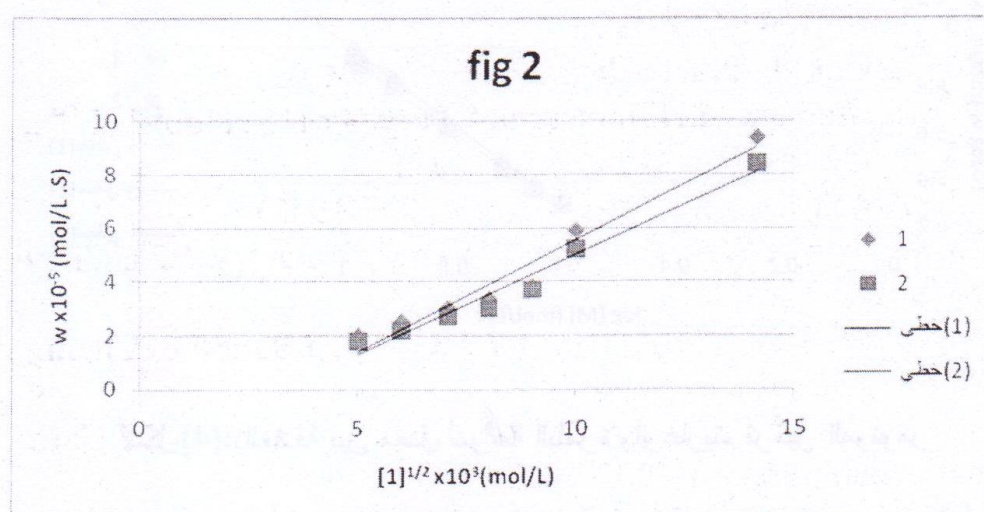
30-T.Otsu& M.Yoshida,Macromol .Rapid commun., 3,127-1982.

31- T.Otsu& M.Yoshida,polymer Bulletin ,7,45-1982.

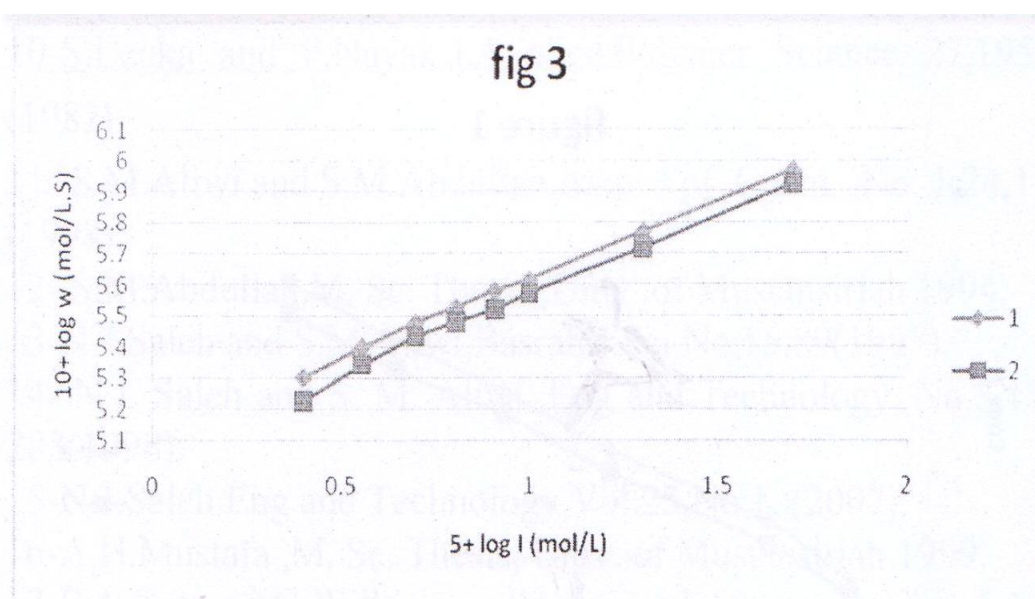
32- T.Otsu& M.Yoshida,polymer bulletin,1 1-135-1984.



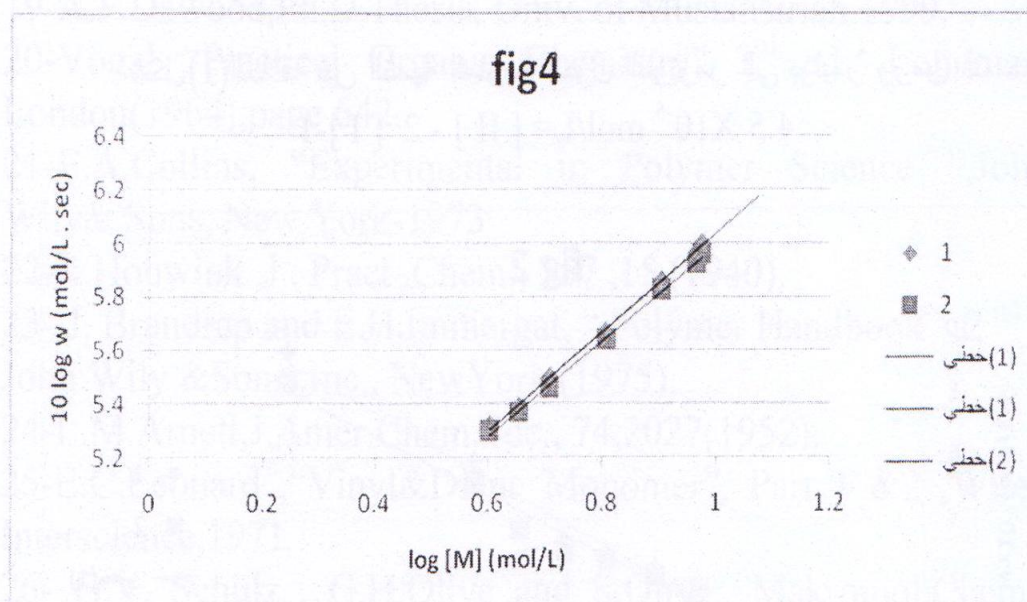
شكل (1) العلاقة بين النسبة المئوية لتحول المونومر إلى بوليمر وزمن التسخين
 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = [\text{II}] - 2 [\text{I}] - 1$



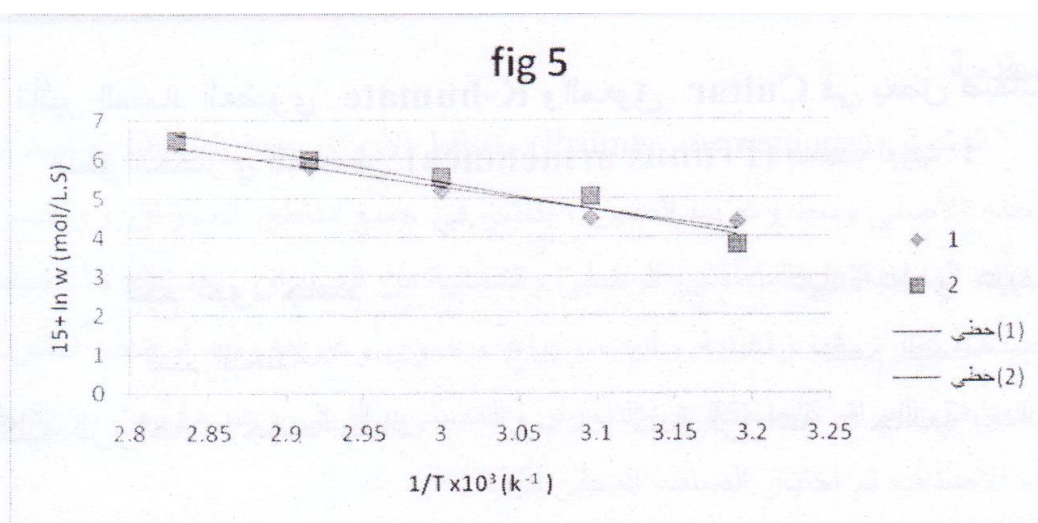
شكل (2): اعتماد معدل سرعة بلمرة الكتلة على الجذر التربيعي لتركيز البادئ بدرجة حرارة 80 °م وبثبوت تركيز المونومر



شكل (3): العلاقة بين معدل سرعة البلمرة ولو غار يتم تركيز البادئ



شكل (4): العلاقة بين معدل سرعة البلمرة ولو غار يتم تركيز المونومر



شكل (5): علاقة ارهينيس بين مقلوب درجة الحرارة المطلقة و سرعة البلمرة
تركيز المونومر = $3.5 \times 10^{-5} mol/L$