

الفصل السادس
البلمرة التكثيفية
Condensation
Polymerization

الفصل السادس

البلمرة التكثيفية

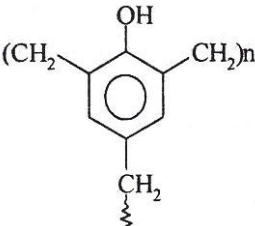
Condensation Polymerization

تنشأ بوليمرات التكثيف من بلمرة مونومر واحد أو أكثر على شرط أن يحتوي كل مونومر على مجموعتين دالتين Functional Groups، في حالة تحضير البوليمرات الخيطية Linear Polymers، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة (crosslinked polymers). وفي حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونومرات مع بعضها لتكوين الدايمير (dimer) والترايمير (trimer) والتترايمير (tetramer)... وهكذا، أي أن المونومر يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل مؤلفاً جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة (oligomers)، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية، فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية.

وتمتاز هذه البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة (interlinkage groups) بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا

الاختلاف جوهري بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكثيفية، ويوضح الجدول (١) المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثيفية.

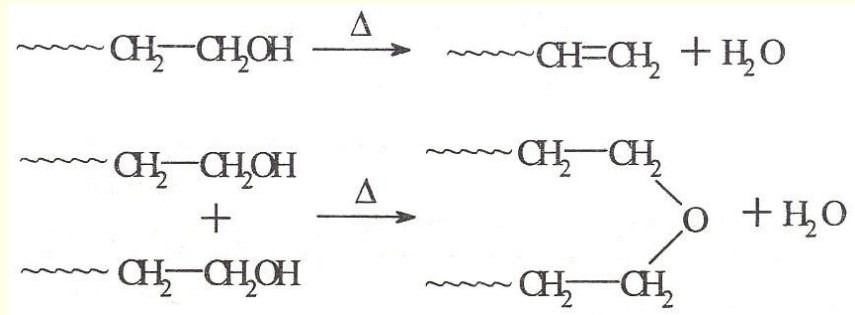
جدول (١) : المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثيفية

المجموعة الرابطة Interlinkage Group	التكيب الكيميائي للوحدة المتكررة	البوليمر
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\text{HO} \left(\text{OC}-\text{R}-\text{CCOOR}'-\text{O} \right)_n \text{H}$	بولي استر Polyester
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\left(\text{RO}-\text{C}-\text{O} \right)_n$	بولي كربونات polycarbonate
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	$\text{H} \left(\text{NR}-\text{N}-\text{C}-\text{R}'-\text{C}- \right)_n \text{OH}$	بولي أميد polyamide
-O-	$(\text{R}-\text{O})_n$	بولي إيثر polyether
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\left(\text{O}-\text{C}-\text{O} \right)_n$	بولي أسيتال polyacetal
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$	$\text{H} \left(\text{OR}-\text{OC}-\text{NH}-\text{R}'- \right)_n \text{NCO}$	بولي يوريثان polyurethane
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$	$\left(\text{O}-\text{C}-\text{NH} \right)_n$	بولي يوريا polyurea
-C-O-C-	$\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4-\text{O} \right]_n$	سليولوز cellulose
-CH ₂ -		راتنجات الفينول فورمالدهيد pheno-formaldehyde resin
-S-	$(\text{R}-\text{S})_n$	بولي كبريتيد Polysulphide
-Si-O-	$\text{HO} \left(\text{Si}-\text{O} \right)_n \text{H}$	بولي سايلوكسان Polysiloxane
-N-CH ₂ -	$\left(\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2 \right)_n$	راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resin

ولقد وجد أن الحركية (kinetics) التي تتم بها البلمرة التكتيفية تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وبتفاعل متسلسل واحد وفي وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئة البوليمرية لا تعاني أي تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية (chain transfer).

وعلى ذلك، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أي تغير في الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر، بينما في البلمرة التكتيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، ففي المراحل الأخيرة فقط تحدث معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فإن الوزن الجزيئي في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة (كلما زاد زمن البلمرة).

وعند تحضير البولي أسترات حيث أن جزءاً من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين في المعادلات التالية :



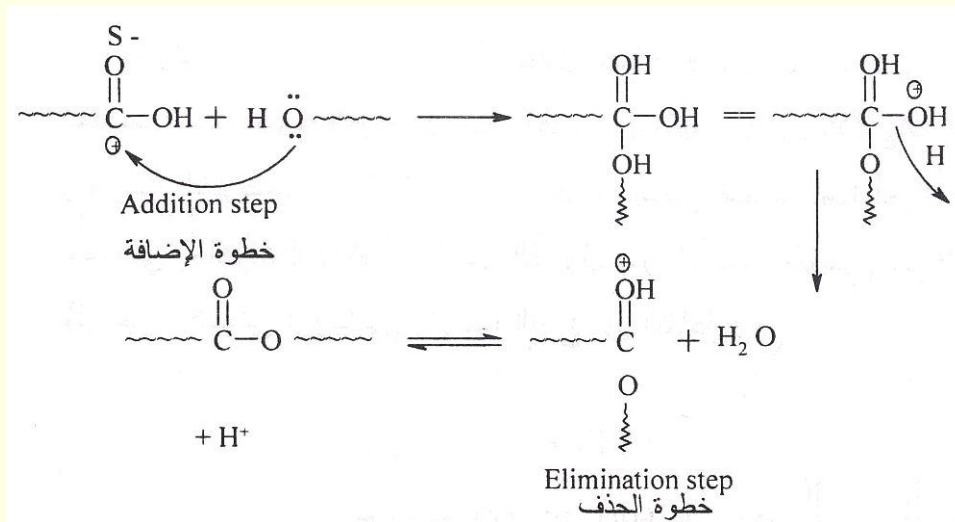
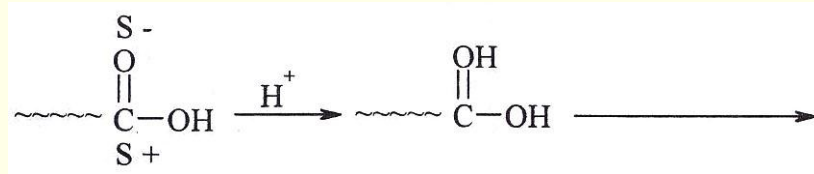
تصنيف تفاعلات البلمرة التكثيفية

Classification of Condensation Polymerization Reactions

التفاعلات التي تحتوي ميكانيكية الإضافة الى الكربونيل ثم الحذف

Reactions Involving Addition-Elimination to the Carbonyl Group

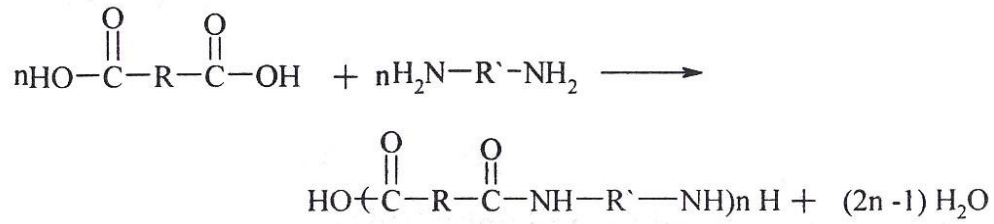
يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر، وتلي ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسيط ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي :



ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها :

أولاً : تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أميدات ،Polyamides

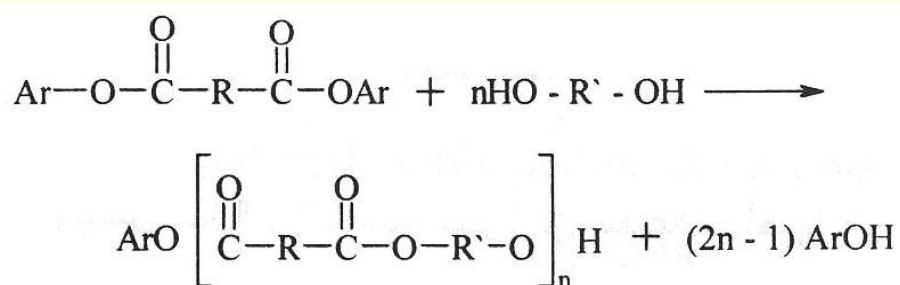
ويمكن إسراع هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة مثل الأحماض القوية أو أملاحها. ينجز التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل.



ثانياً : تبادل أو انتقال الإستر

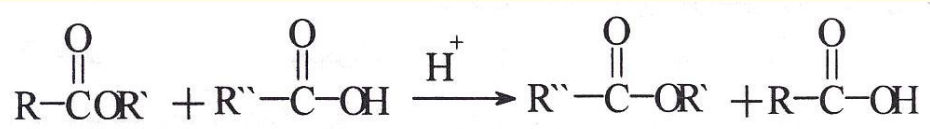
يتم هذا التبادل عادة بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي، ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة : R-ONa ، $\text{Mg}(\text{OR})_2$ ، PbO وبورات الخارصين $\text{Zn}(\text{BO}_3)_2$ وغيرها. ويسمى التفاعل هذا أحياناً بالتحلل الكحولي (alcoholysis) أي

تفاعل الكحول (من الأفضل أليفاتي) مع الإستر (ذو جزء كحولي أروماتي). يتم هذا النوع من التفاعل كما يلي :



ثالثاً : تبادل مجموعة الأسيل في الأسترات

يتم هذا التفاعل بين أستر وحمض كربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي عادة حيث يحدث تبادل بين مجموعة الأسيل (R-CO) العائد للإستر والحامض كما يلي :

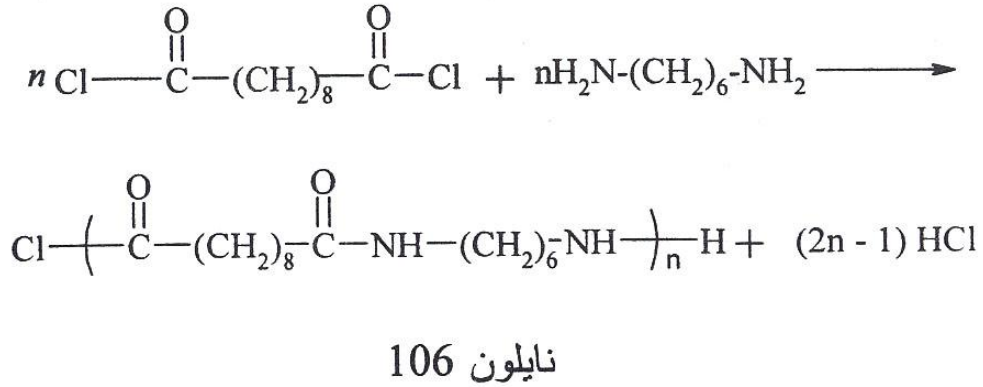
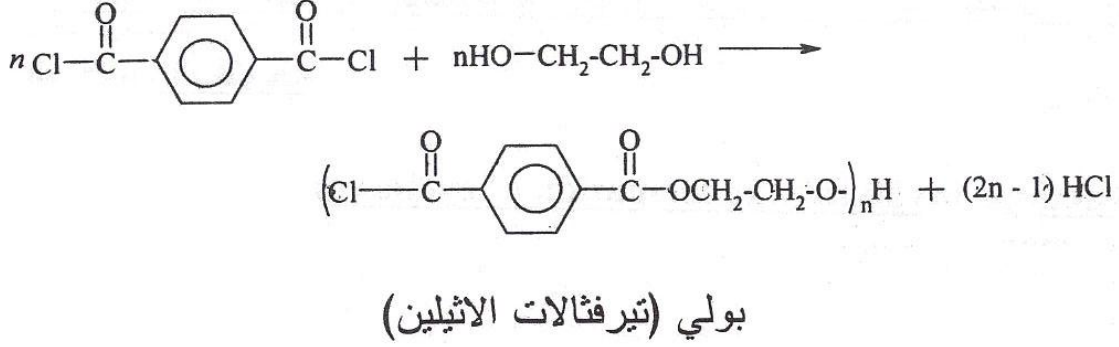


رابعاً : تفاعل الكلوريدات الحامضية والأحماض اللامائية

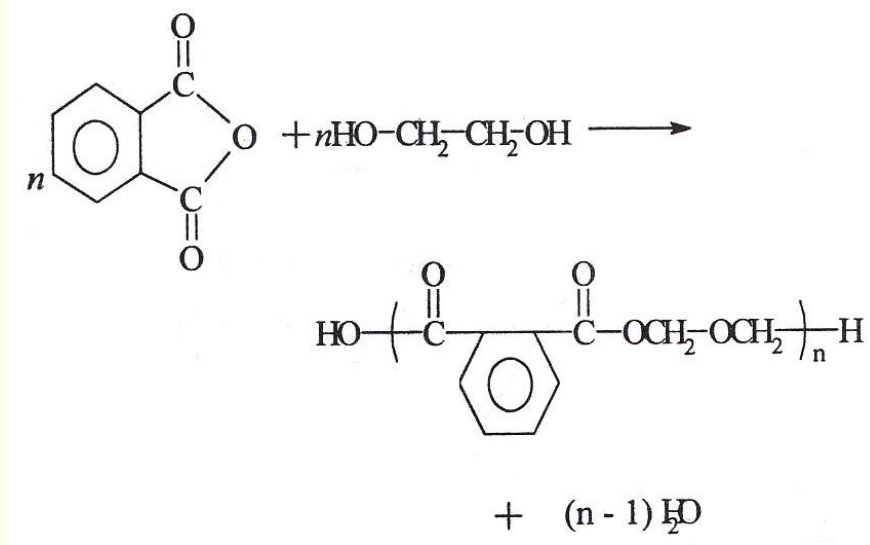
Reactions of Acid Chlorides and Anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض (acid chlorides) والأحماض اللامائية (anhydrides) بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع

الجلايكولات أو المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أسترات أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات التالية :



إن تفاعلات الأحماض مع الجلايكولات مستعملة بكثرة لغرض إنتاج الراتنجات الألكيدية (alkyde resins). ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي (phthalic anhydride) مع جلايكول الإيثيلين :



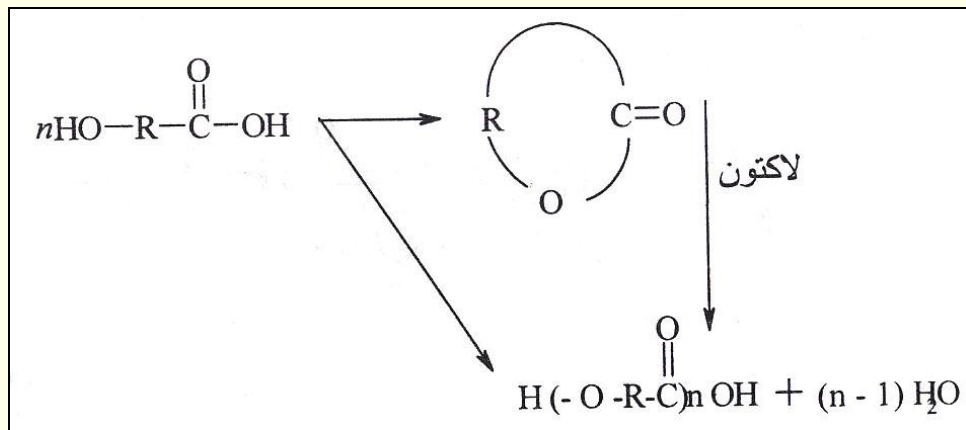
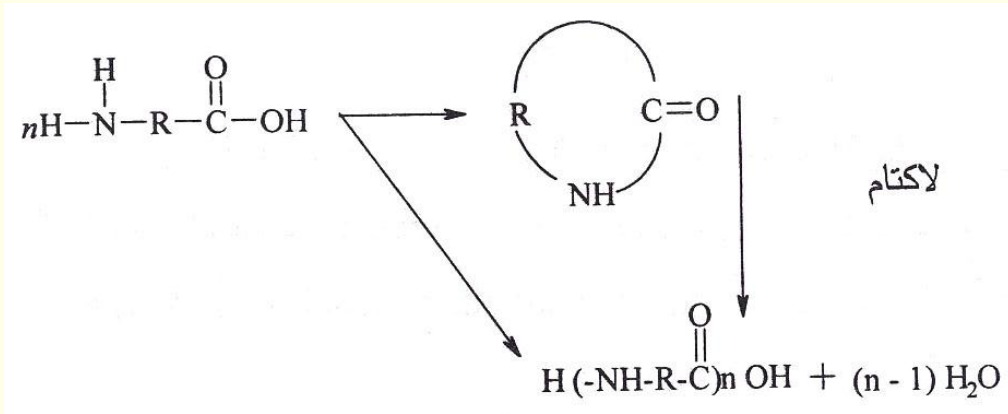
تفاعلات البلمرة التكثيفية

أ) تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين

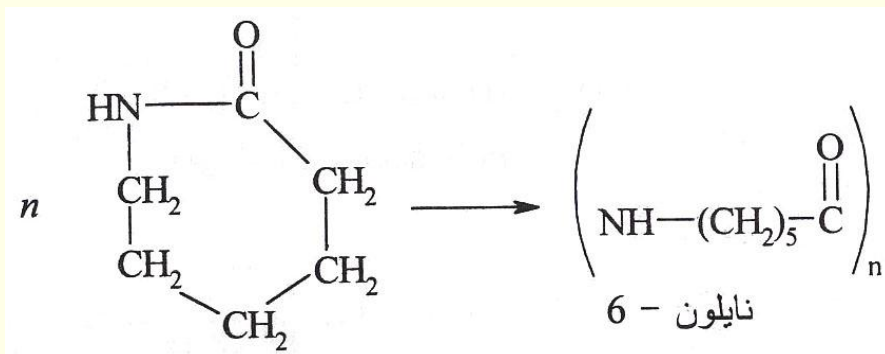
مركبات حلقة إضافية إلى السلاسل المفتوحة

Reactions Involving the Formation of Cyclic Compounds Versus Polymeric Chains

من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الأمينية (amino acids) وأحماض الهيدروكسي الكربوكسيلية (hydroxycarboxylic acids) التي بإمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات اللاكتام (lactam) واللاكتون (lactone) الحلقية على التوالي وكما هو مبين في التفاعلين الآتيين :



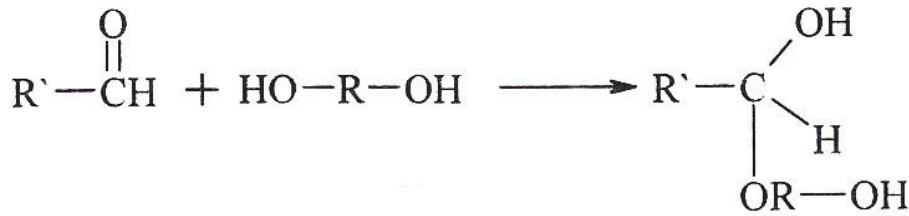
أما العامل الذي يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة أي ثبات الحلقة وكذلك ظروف التفاعل. إن المركبات الحلقية المتكونة يمكن تحويلها إلى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة كما هو الحال عند تحضير النايلون-6 من الكايرولاكتام :

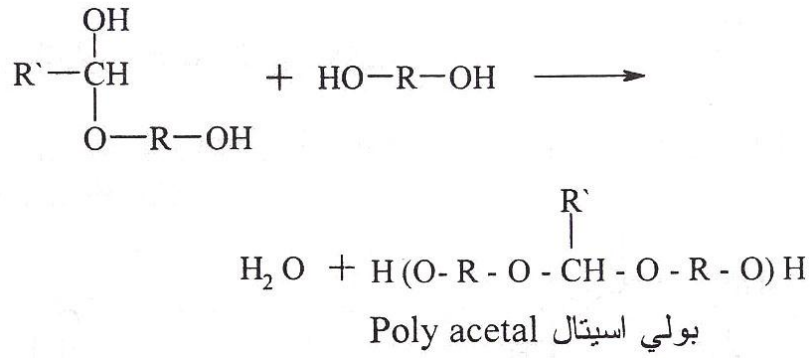


٢) تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض Carbonyl Addition – Substitution Reactions

وأهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الألدبيدات مع الكحولات، والتي تتم بخطوتين خطوة الإضافة الى الرابطة المزدوجة في مجموعة الكربونيل، م تتبعها خطوة التعويض (substitution).

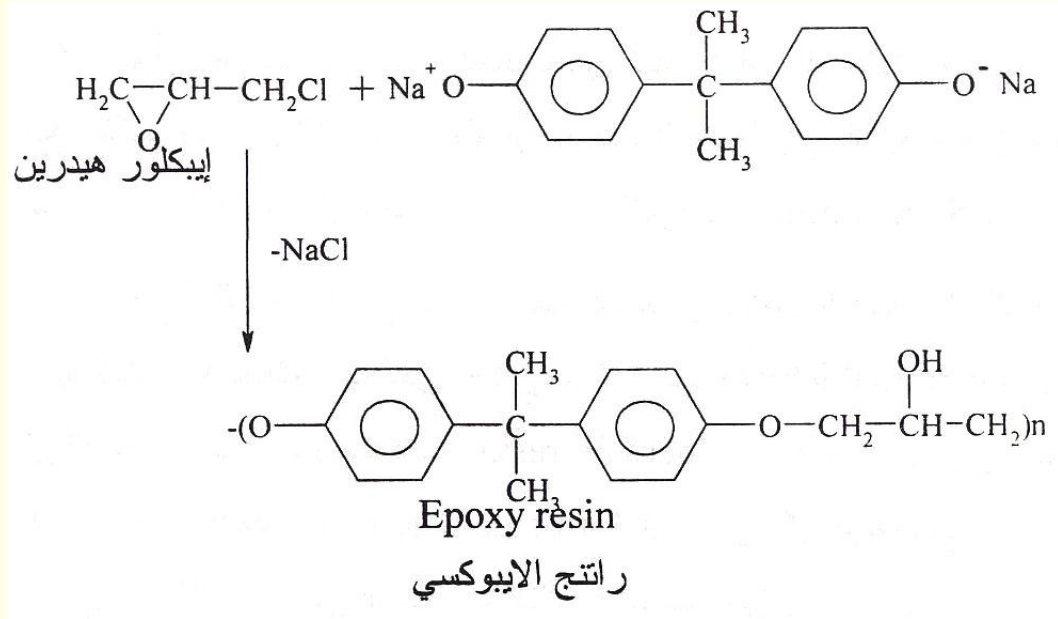
وهذا النوع من التفاعل يستخدم لتحضير بعض البوليمرات كالبولي أسيتالات وراتجات الميلامين- فورمالدهيد (melamine-formaldehyde)، وراتجات الفينول فورمالدهيد (phenol phormaldehyde resin) وراتجات اليوريا فورمالدهيد (urea formaldehyde resin) . ويمكن توضيح خطوتي الإضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي أسيتال :





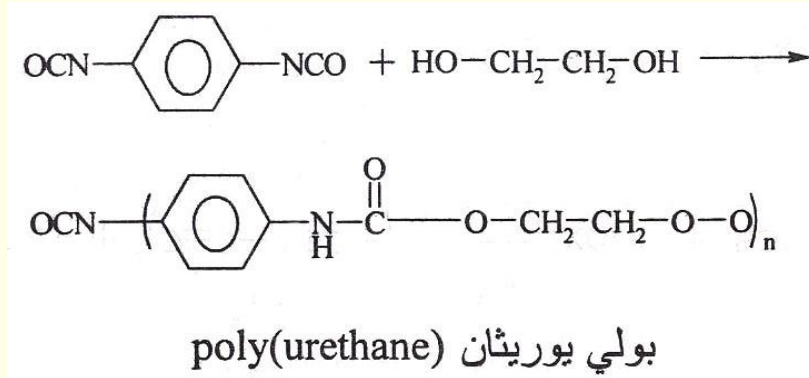
٣) تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية Nucleophilic Substitution Reactions

تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات أهمها هي راتجات الإيبوكسي (epoxy resins) تحضر من الإيبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكليوفيلية كقواعد لويس مثلاً :



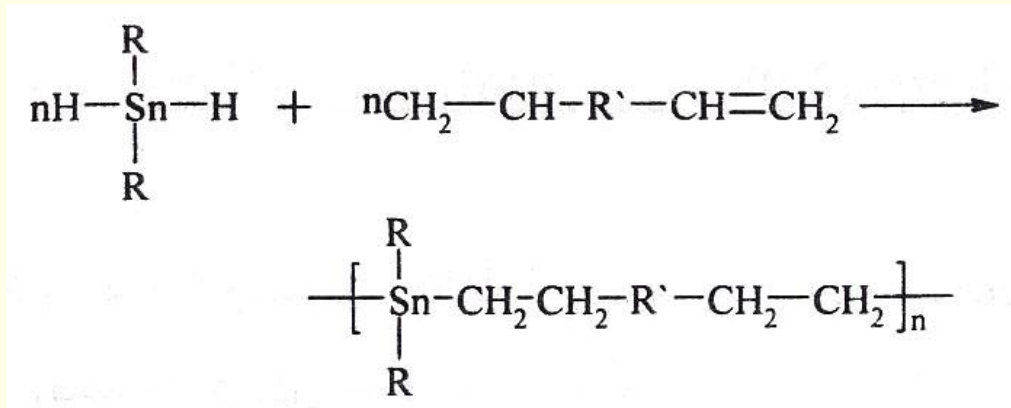
٤) تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة Double Bond Addition Reactions

توجد بعض تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بوليمرات تكثيفية، وأهم أصناف هذه البوليمرات هي البولي يوريثانات، ويتميز بوجود مجموعة رابطة يوريثانية (urethane group) بين الوحدات التركيبية، ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائي أيزوسيانات (diisocyanate) مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل (dihydroxy compounds) كما في التفاعل التالي :



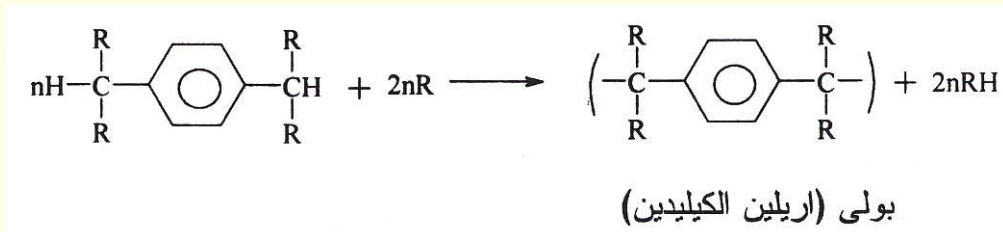
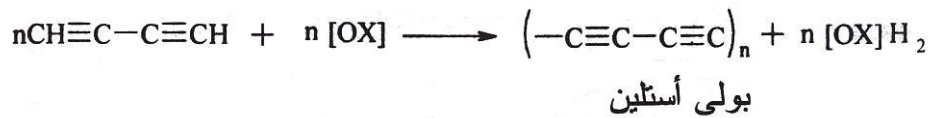
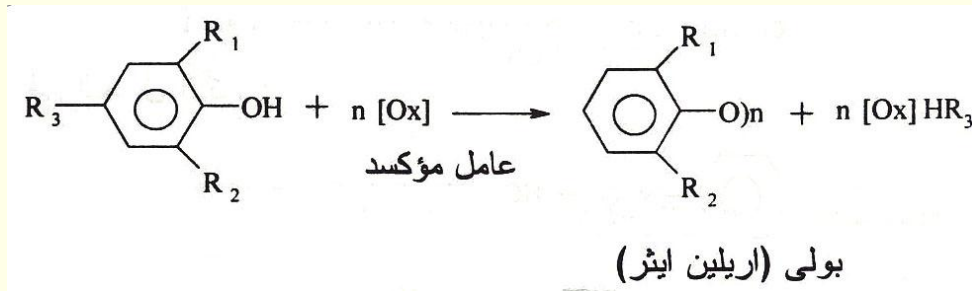
وهناك عدد كبير من البوليمرات يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها، بولي يوريا وبولي ثايوكابامات وبولي يوريلين وبولي (أكسيد الإيمائين) والبوليمرات التي تعتمد على تفاعل ديلز-الدر وبعض البوليمرات العضوية الفلزية مثال ذلك

البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى
الرابطة المزدوجة :



٥) التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة Reactions Involving Free Radical Coupling Mechanism

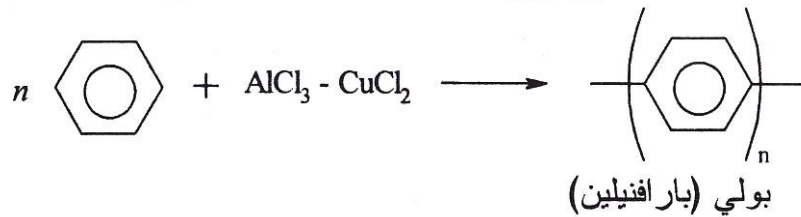
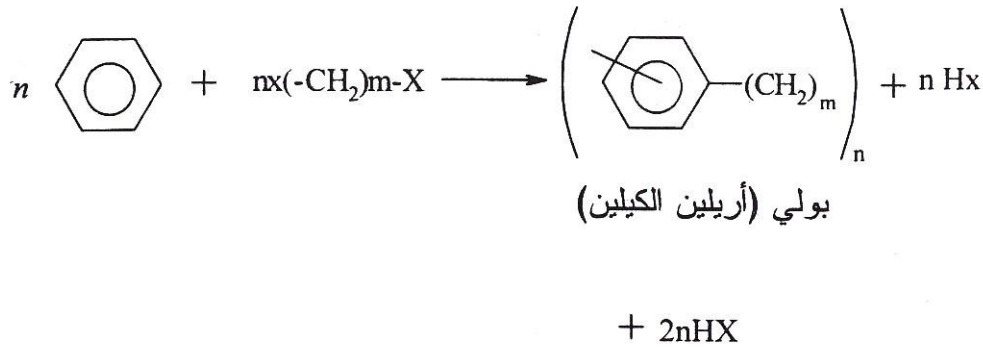
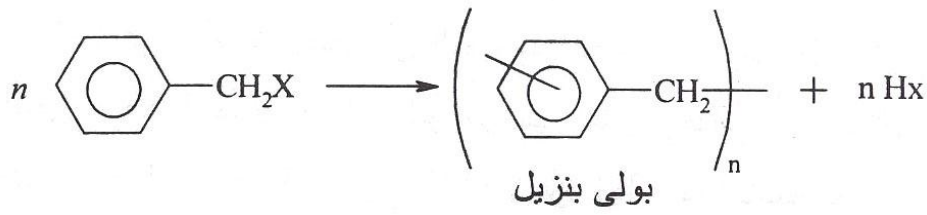
تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحرة في تحضير عدد من البوليمرات التكثيفية ولعل أهمها هي بولي (أريلين إيثر) والبوليمرات المحتوية على وحدات أستيلينية في تركيبها وبولي (أريلين الكيلدين) وغيرها، وتبين التفاعلات أدناه نماذج لهذه الأصناف الثلاثة من البوليمرات :



٦) تفاعلات التعويض الإلكتروفيلية للمركبات الأروماتية

Aromatic Electrophilic-Substitution Reactions

تحضر هذه البوليمرات التكثيفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النوع المستخدم في تفاعلات فريدل - كرافت. وأهم هذه البوليمرات هي البولي بنزيل (polybenzyl)، والبولي (أريلين الكيلين) (poly (arylene - alkylene) والبولي (بارافينيلين) (poly(p-phenylene) كما في التفاعلات التالية :



حركية البلمرة التكثيفية

Kinetic of Condensation Polymerization

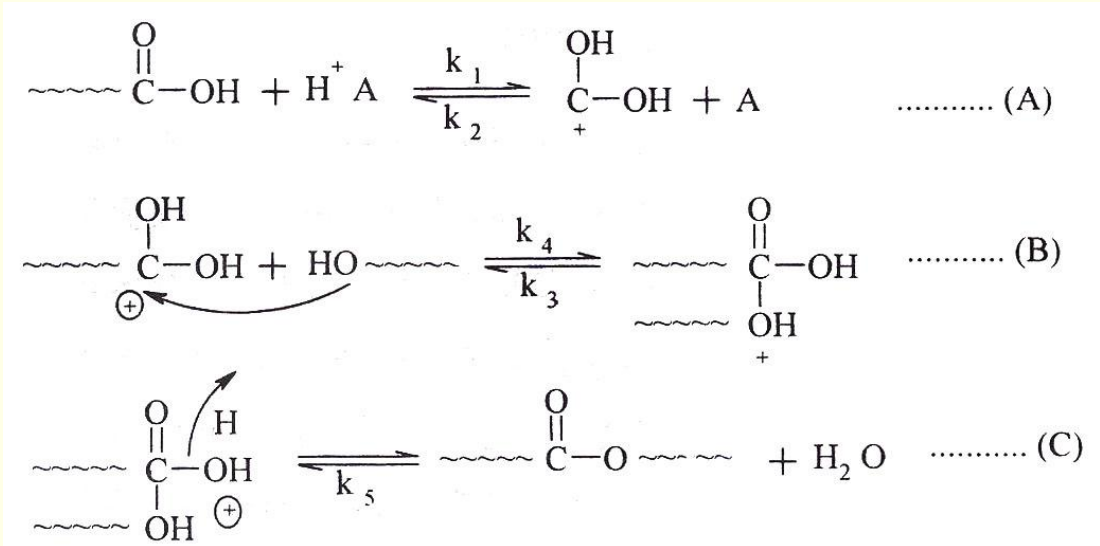
يلاحظ في البلمرة التكثيفية أن المونومير يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل، فعندما تصل جزيئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لا تتعدى نسبة المونومير في مزيج التفاعل عن (1 %). من ناحية أخرى نجد في البلمرة التكثيفية إمكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل، وعليه فإن سرعة تفاعل البلمرة التكثيفية تتمثل بمجموعة سرعة التفاعلات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجم، ولقد أثبتت التجارب العملية بعض الحقائق التي تلخص فيما يلي :

(١) إن فعالية المجموعتين الدالتين في جزيئات المونوميرات متكافئة في فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذرتي كربون.

(٢) إن فعالية أي من المجاميع الدالة لا تعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى في الجزيئة سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة.

(٣) إن فعالية المجاميع الدالة لا تعتمد على حجم الجزيئة.

ولبيان حركية البلمرة التكثيفية نأخذ تحضير البولي أسترات كمثل 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 :



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

يعبر عادة عن سرعة تفاعل البلمرة بدلالة تراكيز المجاميع الدالة المتفاعلة، ويمكن تتبع سير التفاعل عملياً وذلك بمعايرة مزيج التفاعل مع قاعدة لغرض تعيين تراكيز مجاميع الكربوكسيل المتبقية بعد مرور فترات زمنية مختلفة منذ بدء البلمرة.

ولقد وجد في تفاعلات تكوين البولي أسترات أن خطوة إضافة البروتون إلى مجموعة الكربوكسيل تعد بمثابة الخطوة المحددة لسرعة تفاعل البلمرة ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل لمرحلة التكاثر من المعادلة :

$$R_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k_3 [\sim\text{C}^+(\text{OH})_2][\sim\text{OH}] \dots \quad (\text{D})$$

حيث أن $[\sim\text{C}^+(\text{OH})_2]$, $[\sim\text{OH}]$, $[\sim\text{COOH}]$ تمثل تراكيز مجاميع الكربوكسيل والهيدروكسيل والكربوكسيل المتحد ببروتون على التوالي مقاسة بوحدات المول/لتر. وهذه المعادلة غير مستعملة عملياً لتعيين سرعة تفاعل البلمرة لأنه لا يمكن إيجاد تراكيز

$[C^+(OH)_2]$ بسهولة، لذلك يحول الى صيغة أكثر عملية وذلك بالتعويض عن تركيز $[C^+(OH)_2]$ في المعادلة المتوازنة (A) بما يساويها كما يلي :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\sim\sim C^+(OH)_2] [A^-]}{[\sim\sim COOH] [HA]} \dots\dots\dots(F)$$

$$[\sim\sim C^+(OH)_2] = \frac{k_1 [\sim\sim COOH] [HA]}{k_2 [A^-]} \dots\dots\dots(G)$$

وبالتعويض عن قيمة $[C^+(OH)_2]$ في المعادلة D

$$: \text{ نحصل على } \left(R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = k_3 [\sim\sim C^+(OH)_2] [\sim\sim OH] \right)$$

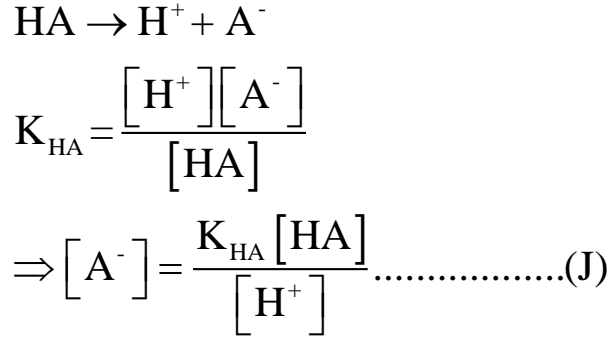
$$\therefore [\sim\sim C^+(OH)_2] = \frac{k_1 [\sim\sim COOH] [HA]}{k_2 [A^-]}$$

$$\therefore R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = k_3 [\sim\sim C^+(OH)_2] [\sim\sim OH]$$

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = k_3 \frac{k_1 [\sim\sim COOH] [HA]}{k_2 [A^-]} [\sim\sim OH]$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH] [HA] [OH]}{k_2 [A^-]} \dots\dots\dots(H)$$

يمكن التعبير عن قيمة $[A^-]$ تركيز الشق السالب للحامض من معادلة تفكك الحامض الآتية :



وبالتعويض عن قيمة $[A^-]$ تركيز الشق السالب للحامض من معادلة

تفكك الحامض (معادلة J) نحصل على :

$$\therefore [A^-] = \frac{K_{HA}[HA]}{[H^+]}$$

$$\therefore R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH][HA][OH]}{k_2 [A^-]}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH][HA][OH]}{k_2 \frac{K_{HA}[HA]}{[H^+]}}$$

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH][HA][OH][H^+]}{k_2 K_{HA}[HA]}$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [COOH][OH][H^+]}{k_2 k_{HA}} \dots\dots\dots(K)$$

يبدو من المعادلتين (K, H) :

$$\left(R_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [\text{COOH}][\text{HA}][\text{OH}]}{k_2 [\text{A}^-]} \right)$$

و

$$\left(R_p = \frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2 k_{\text{HA}}} \right)$$

أن لطبيعة الحامض المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما إذا كان الحامض المستعمل حامضاً قوياً مثل حامض الكبريتيك الذي يستخدم كعامل مساعد خارجي أو في حالة عدم استخدام حامض كعامل مساعد خارجي كما يلي :

أولاً : حركية البلمرة في حالة عدم وجود عامل مساعد خارجي Kinetics of Polymerization without External Catalyst

في حالة عدم استخدام الحامض كعامل مساعد خارجي فإن المونومير المحتوي على مجاميع الكربوكسيل الحامضية يمتلك نفسه كعامل مساعد (self catalyzed) لتكوين البولي أسترات. وفي هذه الحالة يعوض عن تركيز (HA) بالتركيز (COOH) بالشكل التالي :

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

حيث أن k يمثل قيم الثوابت (k_3, k_2, k_1) والتركيز $[A]$.
ويبدو من المعادلة $\left(\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \right)$ أن التفاعل من دون عامل مساعد خارجي هو من الرتبة الثالثة (third order reaction) أي يكون اعتماده على تركيز مجاميع الكربوكسيل من الدرجة الثانية $[\text{COOH}]^2$ وكل جزيئة متفاعلة يقابلها جزيئة أخرى تسلك كعامل مساعد.
وبما أن التفاعلات التكثيفية تستوجب استخدام تراكيز متكافئة من المجاميع الفعالة، فإن تركيز $[\text{OH}]$ يكون مساوياً لتركيز $[\text{COOH}]$ وتصبح المعادلة (A) بالشكل الآتي :

$$R_p = \frac{-d[C]}{dt} = k[C]^2 \cdot [C] = k [C]^3 \dots\dots (B)$$

حيث C يمثل تركيزاً معيناً.

وبعد تكامل المعادلة (B) Integration نحصل على :

$$2kt = \frac{1}{c^2} + X \dots\dots\dots (C)$$

حيث :

X : ثابت التكامل

T : عبارة عن فترة البلورة. وعندما يكون الزمن $(t = 0)$ تكون $(c = c_0)$ أي أن ثابت التكامل :

$$X = \frac{1}{c_0^2}$$

ويمكن التعبير عن المعادلة (C) : $\left(2kt = \frac{1}{c^2} + X\right)$ نسبة

للمجاميع الدالة المتفاعلة.

فلو فرضنا بأن نسبة المجاميع الدالة المتفاعلة بعد مرور الزمن (t) على البلورة $P =$ فتكون نسبة المجاميع الفعالة غير المتفاعلة المتبقية عند الزمن $(1 - P) = t$ أي أن تركيز الدالات غير المتفاعلة عند الزمن t والتي يمكن تعيينها بواسطة المعادلة مثلاً يكون مساوياً :

$$c = c_0 (1 - P) \dots \dots \dots (D)$$

وبالتعويض عن قيمة c في المعادلة (C) : $\left(2kt = \frac{1}{c^2} + X\right)$

نحصل على :

$$\therefore c = c_0 (1 - P)$$

$$\therefore 2kt = \frac{1}{c^2} + X$$

$$2kt = \frac{1}{(c_0 (1 - P))^2} + X$$

$$2kt = \frac{1}{(c_0)^2 (1 - P)^2} + X$$

$$\Rightarrow 2(c_0)^2 kt = \frac{1}{(1 - P)^2} + X \dots \dots \dots (F)$$

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 ($D_p = \text{degree of polymerization}$) والذي يعبر عنه عادة بـ (X^n) . وبالتعويض عن قيمة $(1/1-P)$ في المعادلة (F) :

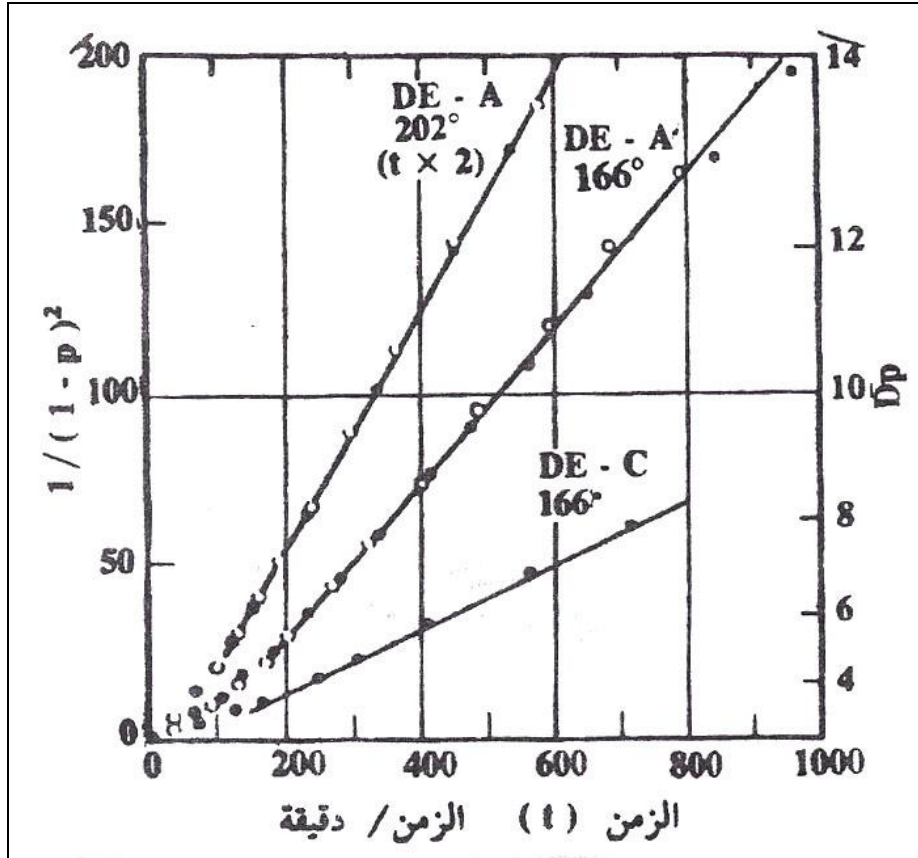
$$\text{ينتج : } \left(2(c_0)^2 kt = \frac{1}{(1 - P)^2} + X \right)$$

$$\therefore 2(c_0)^2 kt = \frac{1}{(1 - P)^2} + X$$

$$\therefore D_p = \frac{1}{(1 - P)}$$

$$\Rightarrow 2(c_0)^2 kt = (D_p)^2 + X \dots \dots \dots (G)$$

أي أن درجة البلمرة تزداد طردياً مع زمن التفاعل وعند رسم العلاقة البيانية بين $(1/1-P)$ أو D_p وزمن البلمرة (t) نحصل على العلاقة المبينة في الشكل (1).



شكل (1) : تفاعلات داي إيثيلين جلايكول (DE) مع حامض الأديبيك (A) مرة ومرة أخرى حيث يظهر علاقة الزمن بـ D_p

ثانياً : حركية البلمرة التكثيفية في وجود عامل مساعد خارجي
Kinetics of Externally Catalysed Condensation Polymerization

وجد أنه عند استعمال عامل مساعد خارجي يكون تركيز [HA] و [H⁺] ثابتاً خلال عملية البلمرة ولذلك تصبح معادلة سرعة التفاعل :

$$R_p = - \frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_{\text{HA}}} [\text{COOH}][\text{OH}] \dots \dots \dots (\text{A})$$

فإذا عبرنا عن تراكيز المجاميع الدالة بـ (c) تصبح المعادلة (A) السابقة كما يلي :

$$R_p = - \frac{dc}{dt} = k C^2 \dots \dots \dots (\text{B})$$

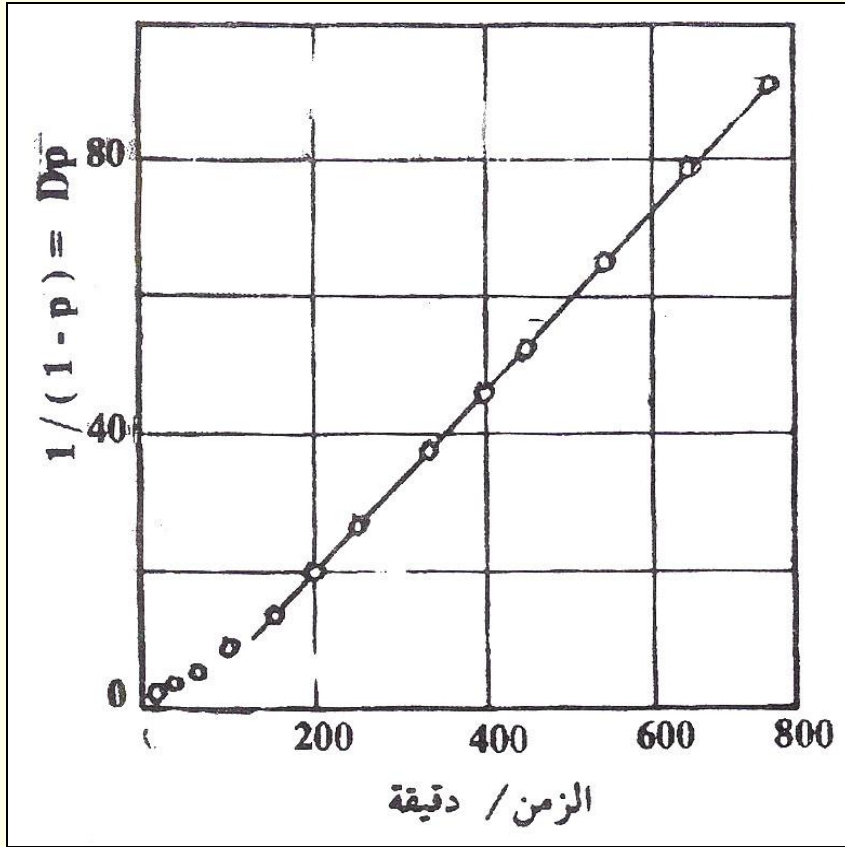
أي أن معادلة سرعة التفاعل هي من الدرجة الثانية بالنسبة لتركيز المونوميرين المستخدمين. أما إذا عبرنا عن التركيز بشكل نسبي مثل نسبة المجاميع الدالة غير المتفاعلة ثم تكامل المعادلة (B) السابقة نحصل على :

$$c_0 kt = \frac{1}{1-p} + X \dots \dots \dots (\text{C})$$

وبالتعويض عن قيمة $(1/1-p)$ والمساوية لدرجة البلمرة D_p
نحصل على :

$$c_0 kt = D_p + X \dots\dots\dots(D)$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين درجة البلمرة D_p وزمن البلمرة
(t) نحصل على العلاقة المبينة في الشكل (٢).



شكل (٢) : تغير D_p مع تغير الزمن عند بلمرة داي إيثيلين جلايكول مع حامض الأديبيك بوجود كمية من باراتولين حامض السلفونيك (p-toluenesulfonic) 0.4 % نسبة مولية) كعامل مساعد.

ويلاحظ من الشكل أن درجة البلمرة تزداد بزيادة زمن التفاعل، إلا أن معدل الزيادة في درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر في حالة استخدام عامل مساعد خارجي مما هو في حالة عدم استعمال عامل مساعد.