

الفصل الثالث

عمليات البلمرة وظروفها

Polymerization and Polymerization Conditions

إن اختيار الظروف المناسبة لبلمرة مونومير معين تحددها عوامل عديدة منها : الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره ، وتوزيع الأوزان الجزيئية للبوليمر **Molecular weight Distribution** ، وأستخدامات البوليمر ، إضافة الى التكاليف الأقتصادية التي ترافق عملية البلمره ، ونوعية النظام المتبع في التحضير. وقد يكون حسب نظام الوجبات **Batch System** أو النظام المستمر **Continuous System** . وهناك ظروفًا مختلفة للبلمره تستخدم حاليا على النطاق المختبري أو الصناعي ، وبشكل عام يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة الى نوعين رئيسيين هما : البلمره المتجانسه **Homogenous Polymerization** والبلمره غير المتجانسه **Heterogeneous Polymerization** .

البلمره المتجانسه Homogenous Polymerization

تتم هذه البلمره عادة في وسط متجانس واحد كالمسائل أو الصلب أو الغاز ، والطوين الأخيرين يعتبران ذو أهمية محدوده على النطاق الصناعي ، وتشتمل البلمرة المتجانسه على تقنيتين **Techniques** أساسيتين هما : بلمرة الكتله وبلمرة المحاليل.

بلمرة الكتله Bulk Polymerization

□ إن هذه الطريقة أسهل تقنيات البلمره عموما ، ولكنها تعد من أكثر تقنيات البلمره صعوبة في السيطرة وخاصة عندما يكون تفاعل البلمرة محررا للحراره **Exothermic** .

□ تتلخص هذه العملية بتسخين المونومير الذي يكون عادةً بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة **Initiators** ، ثم يسخن المونومير إلى درجة حراره معينه وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت فيه درجة الحراره الى إن تحدث البلمره بالسرعه المطلوبه ، فيتحول المونومير الى بوليمر.

□ لهذه الطريقه بعض المعوقات منها ماتتعلق بكيفية التخلص من الحراره **Heat transfere** التي تتحرر أثناء البلمره وإزالتها عن محيط التفاعل بالتبريد ، ولكن التبريد من جهة أخرى يؤدي الى زيادة لزوجة وسط المتفاعل ، حيث يوجد البوليمر الذي يسبب زيادة اللزوجة ، وتصبح عملية تحريك ورج مزيج التفاعل صعبة جدا ، الأمر الذي يسبب تكوين مناطق ساخنة **Hot points** ترتفع عندها درجة الحراره أحيانا الى درجة تدعى بدرجة التفكك **Ceiling temperature** . عندها تبدأ السلاسل البوليمرية المتكونه بالتفكك التدريجي المنتظم **Depolymerization** وتكوين المونومير ثانية ، وينتج من ذلك بوليمر واطى في الوزن الجزيئي . وقد تؤدي هذه التفاعلات الثانوية أحيانا الى تلون البوليمر بألوان غير مرغوبة تحدد من الاستخدامات النهائية للبوليمر.

□ إن بلمرة الكتله تلائم المونوميرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونوميراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستايرين والبولي (مثيل ميثا اكريلات) وغيرها.

□ أما إذا كان البوليمر غير ذائب في المونومير فتصبح العملية أكثر صعوبة وتعقيدا ، حيث أنه عندما تصل نسبة التحويل **Conversion ratio** الى حوالي 10% يكون معظم المونومر المتبقي ممتصا من قبل البوليمر. وبذلك يتحول مزيج التفاعل الى شكل يشبه المادة المتطينه **Slurry** ، وهذه تكون صعبة التبريد والتحرك ، من أمثلة ذلك هـ_____و تحضير

بولي (كلوريد الفينيل) وبولي (كلوريد الفينيلدين) وبولي (اكريلونتريل) وبولي (كلوروتراي فلورو اثيلين) ، حيث أنها جميعا لاتذوب في مونوميراتها .

□ لقد طورت تقنيات بلمرة الكتله السنين الأخيره وتم التغلب على المشاكل المذكوره .

□ إن بلمرة الكتله ملائمة لتحضير البوليمرات التكثيفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل ، وذلك لان تفاعلات الأضافة بصورة عامه تمتاز بتحرير حراره شديده Exothermic أكثر من تفاعلات التكثيف Condensation reactions ، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهوله في البوليمرات التكثيفية.

□ حيث تكون البوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي لا يتم الا في المراحل الأخيره من عملية البلمرة التكثيفية ، وعليه فإن لزوجة المحلول تبقى واطنه نسبيا لغاية المراحل الأخيره من التفاعل .

□ أما في بلمرة الإضافة فيتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى في البلمرة فتزداد لزوجة المحلول مبكرا ويسبب ذلك صعوبه في التبريد والرج الذي بدوره يسبب تفكك البوليمر المتكون.

بلمرة المحاليل Solution Polymerization

- ❖ إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة في مزيج البلمره الى الوسط المبرد **Cooling medium** ، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب في المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريد.
- ❖ لهذه الطريقة بعض الصعوبات، ولعل أهمها التكاليف الاقتصادية العالية التي تنفق في إزالة المذيب عن البوليمر، ويستخدم لهذا الغرض وسائل صناعية متعددة منها تبخير المذيب تحت ضغط مخلخل (**Evaporation Under Reduced Pressure**) أو بواسطة إمرار تيار قوي من غاز حامل في محلول البوليمر أو بواسطة الترسيب أو غيرها.
- ❖ أن إزالة الأجزاء الأخيرة من المذيب عن البوليمر هي عملية صعبة جداً، لأن جزيئات المذيب الصغيره نسبياً تنتشر بين طيات وطبقات الجزيئات البوليمرية الطويلة ذات الأوزان الجزيئية العالية، مما يجعل خروجها يتطلب ضغطاً مخلخلًا ولمدة طويلة.
- ❖ ومن المساوئ الأخرى لهذه الطريقة هي أن بعض المذيبات المستخدمة في البلمرة قد تشترك في تفاعلات ثانوية تؤثر على سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي المحضر بهذه الطريقة، وتدعى مثل هذه التفاعلات بتفاعلات انتقال السلسلة إلى المذيب **Chain transference to solvent** . ولهذه التفاعلات دوراً مهماً عند مرحلة الانتهاء في تفاعلات الاضافة سواء بواسطة الجذور الحره أو البلمرة الايونية كما ذكرنا ذلك في حينه،

وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب، مثال ذلك بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الاصباغ واللواصق Adhesives ومواد الطلاء Coatings أو كمضافات للإصباغ Dye additives ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها الى بوليمرات أخرى، مثال ذلك محلول البولي (خلات الفينيل) Poly(vinyl acetate) الذي يمكن تحويله الى بولي(كحول الفينيل) Poly(vinyl alcohol) .

❖ لذا يجب أنتقاء المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث لا يشترك المحلول في التفاعل، ويكون رخيص الثمن وغير سام، إضافة الى ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه. كما ويجب أن يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والبادئ (Initiator).

البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومير في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة وتشمل هذه البلمرة على تقنيات عدة أهمها ما يأتي:-

يقصد بالبلمرة في العوالق، البلمرة التي تجري في الوسط المائي. يكون فيها المونومير منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة، وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً Suspension. أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي. وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في المونومير داخل القطيرة الواحدة. فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها، ولكن الأمر هنا يختلف إذ أن تبريد مزيج البلمرة أمر سهل جداً، لأن القطيرات الصغيرة تكون ذات مساحة سطحية كبيرة نسبياً ومنتشرة، لذلك يسهل انتقال الحرارة والسيطرة على درجة التفاعل من خلال تبريد الوسط المائي باستخدام أنابيب تبريد ملتفة داخل المحلول.

تبلغ أقطار قطيرات المونومير الحاوية على البادئ بين 0.01-0.5 cm ، ويحافظ على ثبات هذه القطيرات بواسطة التحريك الجيد لمزيج البلمرة وباستخدام مواد مثبتة للعوالق Suspension stabilizers ذائبة في الماء تمنع التصاق القطيرات مع بعضها البعض. وقد تكون هذه المثبتات عضوية أو لاعضوية وهناك الكثير من هذه المركبات المثبتة منها مواد بوليمرية ذائبة في الماء مثل بعض مشتقات السيليلوز وبولي (كحول الفنيل) ، وبولي اكريلات الصوديوم polyacrylate sodium والجيلاتين Gelatin .

أن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من

المواد المثبتة للعالق، وتكون عادة على السطح الخارجي لحبيبات البوليمر. وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات.

إن أهم مساوئ هذه الطريقة من البلمرة هو تلوث حبيبات البوليمر بالماده المثبتة للعالق، والتي يصعب إزالتها عن البوليمر إلا بعد عمليات غسل متكرره. إضافة الى ذلك فإن الوزن الجزيئي للبوليمر يكون محدوداً نسبياً إلا أنه ملائم للكثير من الاستخدامات البلاستيكية ولكنها لاتصلح لتحضير البوليمرات المطاطية **Elastomers** ، وذلك بسبب تماسك الدقائق البوليمرية المتكونة بعضها ببعض الأخر. إضافة الى أن البوليمرات المطاطية تحتاج أن تكون ذو أوزان جزيئية عالية نسبياً لكي تتمتع بصفات مطاطية مناسبة. وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي(مثيل ميثا اكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل) ، وبولي(كلوريد الفينيلدين) **poly(vinylidene chloride)** وبولي (اكريلونتريل) **poly(acrylonitrile)** .

Emulsion Polymerization

البلمرة في المستحلبات

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار **Dispersion medium** ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة. يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء، مثال ذلك بيرسلفات

الامونيوم **Amononium persulphate**

الامونيوم Amononium persulphate وبعض مركبات الأزو وغيرها. ويحتوي الوسط المائي على مادة مستحلبة Emulsifying -agent وتكون عادة محلولاً صابونياً. وقد وجد من الدراسات المجهرية للوسط المستحلب بأن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية Micelles مختلفة الحجم. وتكون نهايتها المياله للماء Hydrophilic الى الخارج، ونهايتها الرافضه للماء Hydrophobic الى الداخل.

◆ هنالك أنواعاً مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون ايونية مثل كبريتات الالكيل أو الأريل Alkyl aryl sulphate أو الفوسفات وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم. وقد تكون المواد المستحلبة غير ايونية مثل هيدروكسي اثيل السيليلوز Hydroxyethyl cellulose ، أو بولي(كحول الفنيل) poly(vinyl-alcohol) وبعض مشتقات بولي(أوكسيد اثيلين) poly(ethylene oxide). يكون المونومير عادة موزعاً الى ثلاثة أجزاء، الجزء الاول وهو قليل ويكون مذاباً في الوسط المستحلب والجزء الثاني أكبر من السابق ولكنه قليل أيضاً نسبة الى كمية المونومير الكلية، يدخل الى الجسيمات الغروية الصابونية أما الجزء الثالث ويمثل الأغلبية العظمى فيكون على هيئة قطيرات Droplets منتشرة في الوسط المستحلب ومستقره نسبياً بفصل جزيئات العامل المستحلب الممدص Adsorbed على سطح هذه القطيرات.

تفاصيل عملية البلمرة المستحلبة

نظرا لاستخدام بادئات ذائبة في الماء، لذا يتوقع أن تتضمن خطوة البدء بتكوين الجذور الحرة من جزيئات البادئ الموجودة في الوسط المستحلب، وهذه بدورها تدخل الى الجسيمة الغروية الصابونية، وتبدأ مرحلة البدء **Initiation** داخل الجسيمة الغروية مكونة مراكز فعالة نامية تنمو بإضافة مزيد من المونوميرات المتواجده في الجسيمة الغروية وتستمر عملية البلمرة الى ان يدخل جذر حر اخر الجسيمة الغروية لتحصل عملية الانتهاء بسبب تفاعل الازدواج **Coupling reaction**. إن أسلوب البلمرة هنا يختلف كليا عن البلمرة في العوالق لانه في العوالق تتم البلمرة داخل قطيرات المونومير لذلك تنتهي تفاعلات النمو اذا نفذ المونومير داخل القطيره وكذلك فاحتمال حدوث تفاعلات الانتهاء هو أعلى بكثير بسبب وجود جزيئات البادئ داخل القطيره ، اما في بلمرة المستحلبات فتحصل البلمرة داخل الجسيمات الغروية الصابونية وعند نفاذ المونومير داخل الجسيمة الغروية ينتقل اليها المونومير من قطيرات المونومير عبر الوسط المستحلب أي أنه تعد قطيرات المونومير بمثابة مستودع لتغذية تفاعلات النمو التي تحصل داخل الجسيمة الغروية، وعالية فاحتمال تفاعلات الانتهاء قليل جدا أي لا يحصل انتهاء للسلاسل النامية مالم يدخل جذر حر اخر الى الجسيمة الغروية. ويعد هذا سببا لتكون وزن جزيئي عالي جدا. أما الجسيمات الغروية التي لايدخلها الجذر الحر فتمتص من الوسط وتنمو وتنتفخ على حسابها الجسيمات الغروية الفعالة التي تحصل فيها البلمرة لاحظ الشكل

وقد وجد أن سرعة البلمرة والوزن الجزيئي للبوليمر يعتمدان اعتمادا كبيرا على تركيز المادة المستحلبة .

توجد عدة ميكانيكيات مقترحة للبلمرة المستحلبة، وماذكرناه أعلاه يمثل أكثر هذه الميكانيكيات شيوعا وأقربها من الواقع. وللبلمرة المستحلبة بعض المزايا لا تتوفر في عملية البلمرة في العوالق أهمها الوزن الجزيئي العالي. وإمكانية استخدام البوليمر وهو بشكله المستحلب، كما في صناعة مستحلبات الاصباغ، حيث يكون المستحلب الحاوي على البوليمر مستقرا ولا حاجة لفصل البوليمر عن الوسط الانتشاري، كما هو الحال عند البلمرة في العوالق. ولكن هذه الطريقة لاتخلو من الصعوبات والعيوب مثل تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة والتي يتطلب إزالتها عن البوليمر عمليات غسل عديدة. وعندما يراد تحضير بوليمر بشكل صلب يلجأ الى تخثير Coagulate المستحلب البوليمري، ويتم ذلك بإضافة حامض ثم ترشيح البوليمر المتخثر وغسله وتجفيفه تحت ضغط مخلخل. وتزيد هذه العمليات بدورها من تكاليف إنتاج البوليمر. هذا إضافة الى عدم ملائمة الطريقة هذه لبلمرة كثير من المونوميرات التجارية.

تستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفيناييل Vinyl Polymers على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستايرين، وبولي (كلوريد الفيناييل) والمطاط الصناعي المعروف بأسم مطاط الستايرين-بيوتادايين Styrene- Butadiene Rubber(SBR) .

البلمرة بين سطحي محلولين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكتيفية كم في تحضير البولي استرات، والبولي اميدات، والبولي كاربونات وغيرها. ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات في درجات حرارة اعتيادية الا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض Acid halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الامين Diamines ، لتكوين البولي استرات والبولي اميدات على التوالي. تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الاخر وغير قابلين للامتزاج Immiscible بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدممين لإذابة المونوميرين كأن يكون احدهما وسطا مائيا والاخر مذيب عضوي، فتتم عادة عند ملتقى سطحي السائلين كما مبين في الشكل .

فعد تحضير البولي اميدات في درجة الحرارة الاعتيادية بهذه الطريقة، ولناخذ مثلا تحضير النايلون ١٠٦، اشتهرت هذه التجربة في المعارض والمهرجانات الجامعية تحت اسم حبال النايلون السحرية، فيحضر محلول مائي من هكسامثيلين داي امين (٤.٤ غم | ٥٠ مل من الماء المقطر) ومحلول اخر مكون من كلوريد السباسويل Sebacoyl chloride في مذيب عضوي (٣ مل | ١٠٠ مل من تتراكلورواثيلين المقطر حديثا). يضاف المحلول الاول فوق المحلول الثاني برفق في بيكر عميق القعر فيكون المحلول المائي طبقة منفصلة فوق المحلول العضوي ويتكون البوليمر في الحال عند ملتقى السطحين ويكون البوليمر ذو وزن جزيئي عالي نسبيا، إذ يمكن سحب البوليمر المتكون على هيئة خيوط من النايلون.

Gas Phase Polymerization

البلمرة في الطور الغازي

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة، وتتخلص بامرار المونومير أو المونومير الغاز الى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة امرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالا مكونا ضبابا لايلبث أن يترسب ويمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونوميرات الحاوية على مجموعة الفنيايل مثل كلوريد الفنيايل أو الاثيلين.

Precipitation Polymerization

البلمرة الترسيبية

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة. إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومير أو في المذيب. وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحيانا بعض السلاسل البوليمرية المستمرة في النمو بعد الترسيب نظرا للاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة. من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل ميثا اكريلات في الماء، وتحدث هذه العملية أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل او لكلوريد الفايثيلدين، حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومير.