

الفصل السابع
البلمرة بالإضافة
Polymerization
by Addition

الفصل السابع

البلمرة بالإضافة

Polymerization by Addition

يمكن تقسيم بلمرة بالإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

(١) البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

(٢) البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية، وتكون على نوعين :
البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية.

إذا كانت المجاميع المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعيق البلمرة بسبب الإعاقة الفراغية (steric hindrance). أما إذا كانت المجاميع المعوضة من النوع الذي تسحب الإلكترونات (electron withdrawing) فإنها تؤدي إلى تقليل الكثافة الإلكترونية على الكربون المتصل بالرابطه المزدوجة. وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الأنيونية (anionic polymerization)، كالأكريلونتريل مثلاً.

بينما إذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للإلكترونات (electron donating groups) فإنها تزيد الكثافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبيلين.

وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة. ويوضح الجدول (1) أنواع البلمرة المناسبة لعدد من مونوميرات الفينيل المهمة تجارياً.

جدول (1) نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل المهمة صناعياً

نوع البلمرة			التركيب الكيميائي	المونومير
أنيونية	كاتيونية	جذور حرة		
√	√	√	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	إيثيلين
√	√	√	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	١، ٣ - بيوتاديين
×	√	×	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	١، ١ - داي الكيل أوليفين
√	√	√	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ستيرين
×	×	√	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array}$	أوليفين أحادي الهالوجين
×	×	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	أسترات الفينيل
√	×	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{OMe} \end{array}$	أكريلات الميثيل
√	×	√	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	أكريلونتريل
√	×	√	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	ميثيل أكريلونتريل
√	×	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	أكريل أميد
√	×	√	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	ميثيل أكريل أميد
×	√	×	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	إيثر الفينيل

أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة

Type of Initiators Used in Free Radical Polymerization

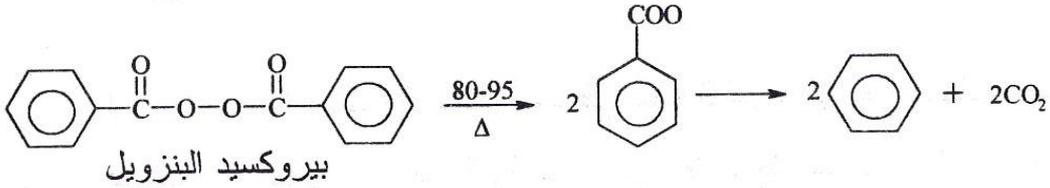
إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزيئات المونومر، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونومر، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن. وهناك أنواع مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونومرات الفينيل ولكل منها ميزتها الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونومرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة.

أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators

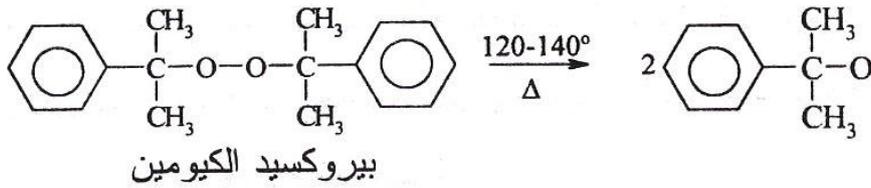
وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة. ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيروكسيدات (peroxides) والهيدروبيروكسيدات (hydroperoxide) ومركبات الآزو (azo-compounds) والـداي آزو (diazo-compounds) وتسمى مثل هذه البادئات في بعض

الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية (الحفازات الحرارية) (Thermal Catalysts)، وهناك عدد كبير من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف من حيث طاقة تفككها، ولعل أكثر هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide) وبيروكسيد الكيومين (cumene peroxide) وازوايزو بيوتيرونتريل (AIBN) azoisobuteronitrile) والمعادلات التالية توضح ذلك :

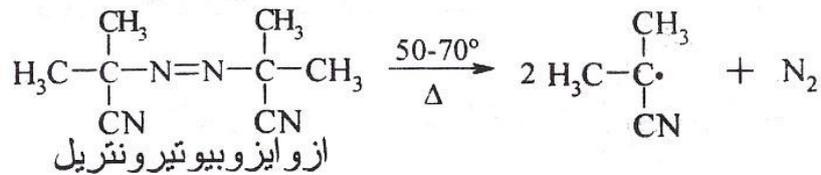
1.



2.

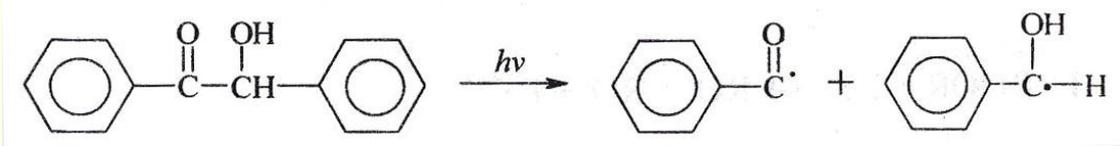


3.

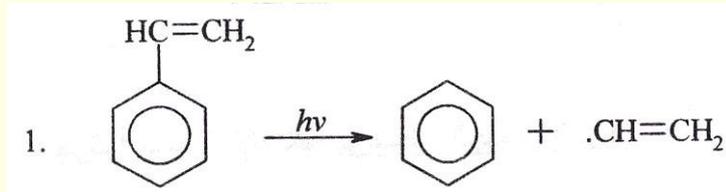


ثانياً: البادئات الضوئية Photoinitiators

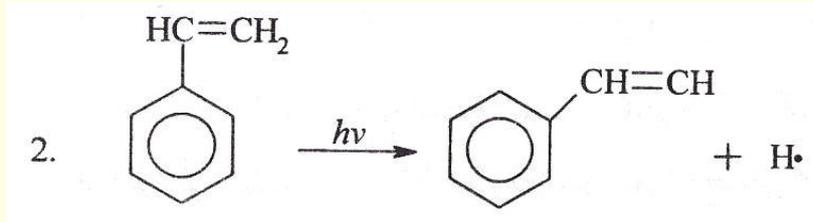
إن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية (organometallics) والمعادلات التالية توضح ذلك :



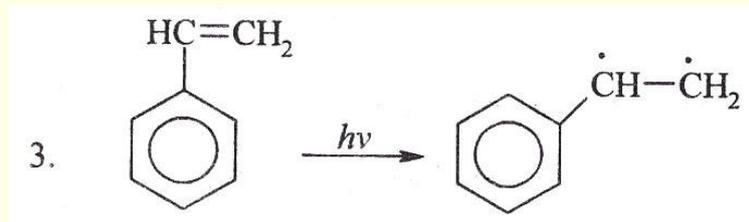
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومر نفسها، وذلك عند تعرضها لضوء ذي طول موجي معين، كما هو الحال مع الستيرين مثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :



أو

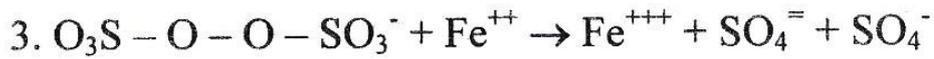


أو



ثالثاً : بادئات الأكسدة والإختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة، وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارة منخفضة تتراوح بين (0 - 50 °C) ، وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization). وقد تكون تفاعلات الأكسدة والإختزال عضوية أو لا عضوية، ون أمثلة هذه التفاعلات تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي :

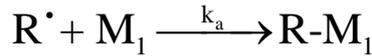
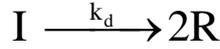


حركية بلمرة بالإضافة بواسطة الجذور الحرة**Kinetic of Free Radical Addition Polymerization**

بلمرة بالإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلة بخطوات البدء والتكاثر أو الانتشار والانتها. ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثلاً عاماً كالمونومير M والبادئ I :

(أ) مرحلة البدء :

تتلخص بخطوتين، خطوة تفكك البادئ لتكوين الجذور الحرة وخطوة ارتباط الجذور الحرة مع جزيئة المونومير لتكوين مركز فعال كما يلي :



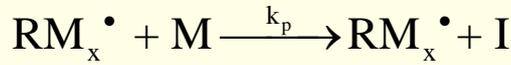
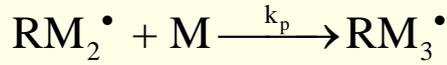
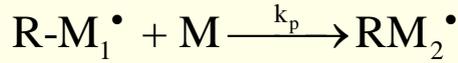
حيث أن :

k_d : ثابت تفكك البادئ (decomposition constant)

k_a : ثابت إضافة الجذر الحر الى المونومير.

٢) مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation Step

وتتضمن إضافة مزيد من جزيئات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :



حيث :

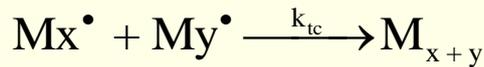
k_p : يمثل ثابت سرعة التكاثر

يلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية.

٣) مرحلة الإنتهاء Termination

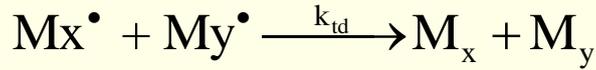
فنتضمن أكثر من نوع من تفاعلات الإنتهاء وأهمها :

(أ) تفاعلات ازدواج الجذور الحرة (coupling)

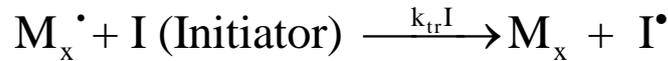
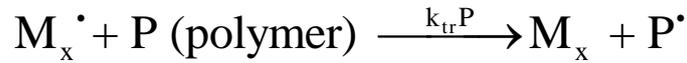
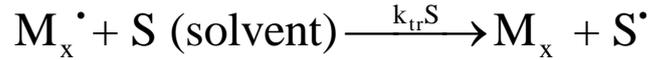
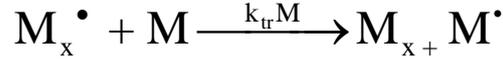


ب) تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

وتتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول إحداهما الى سلسلة منهيّة برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة :

**ج) تفاعلات انتقال السلسلة النامية
Chain Transfer Reactions**

قد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو الى سلسلة بوليمر كما هو مبين أدناه على التوالي :



يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

$$R_i = \left(\frac{-d[M \cdot]}{dt} \right)_i = 2 f k_d [I]$$

حيث :

F : يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ.
وبقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين
السلاسل البوليمرية.

[I] : تركيز البادئ المستخدم في البلمرة

R_i : سرعة تفاعل البدء

إن سرعة تفاعل الإنتهاء هي مجموع سرع تفاعلات الإنتهاء
والتي تحدث فعلاً أثناء البلمرة، فإذا كان الإنتهاء يحدث فقط من
جاء ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الإنتهاء كما
يلي :

$$R_t = \left(\frac{-d[M^{\bullet}]}{dt} \right)_t = 2 k_t [M^{\bullet}]^2$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الإنتهاء تحدث فعلاً فيعبر عن سرعة
تفاعل الإنتهاء كما يأتي :

$$R_t = 2 k_t [M^{\bullet}]^2 + k_{td} [M_x^{\bullet}] [M_y^{\bullet}] + k_{tm} [M_x^{\bullet}] [M] + k_{tr} [M_x^{\bullet}] [S] + k_{tp} [M_x^{\bullet}] [P^{\bullet}] + k_{tr,I} [M_x^{\bullet}] [I]$$

انتقال السلسلة انتقال الى البوليمر انتقال الى المذيب انتقال الى المونومير اضمحلال ازدواج
الى المذيب

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الإنتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الإنتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة. ويلاحظ مما سبق أن تركيز الجذور الحرة $[M^\bullet]$ يبقى ثابتاً خلال عملية البلمرة لأنه يحدث هناك نوعاً من الاتزان بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فإن سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريباً لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة الاتزان أو ما يسمى بحالة الاستمرار أو الاستقرار (steady state).

$$R_i = R_t$$

وبالتعويض عن قيم R_i وعن R_t نحصل على :

$$R_i = \left(\frac{-d[M^\bullet]}{dt} \right)_i = 2 f k_d [I]$$

$$R_t = \left(\frac{-d[M^\bullet]}{dt} \right)_t = 2 k_t [M^\bullet]^2$$

$$\text{at steady state : } R_i = R_t$$

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [M^\bullet]^2$$

$$[M^\bullet]^2 = \frac{f k_d [I]}{k_t}$$

$$[M^\bullet]^2 = \frac{f k_d [I]}{k_t}$$

$$[M^\bullet] = \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}}$$

$$[M^\bullet] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

أما سرعة تفاعل التكاثر أو الإنتشار فيعبر عنها كما يلي :

$$R_p = \left(\frac{-d[M]}{dt} \right) = k_p [M][M^\bullet]$$

ويمكن التعويض عن قيمة $[M^\bullet]$ في المعادلة

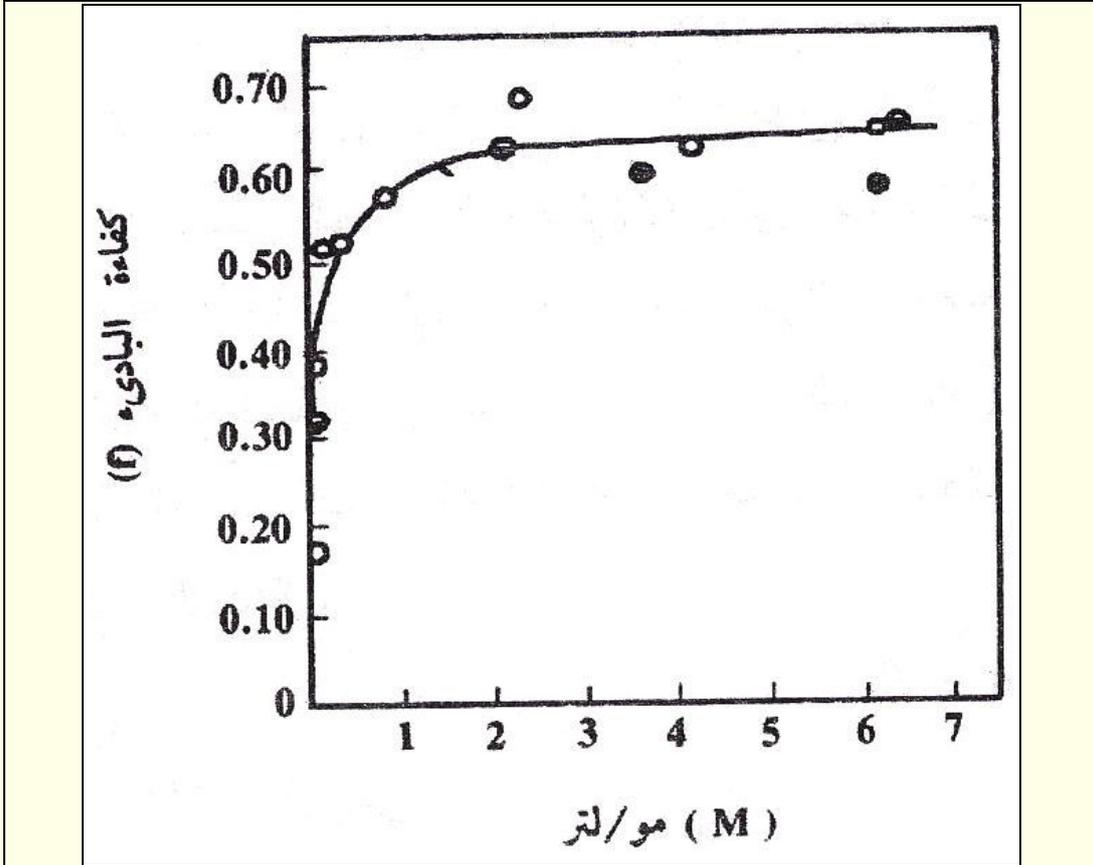
$$\left([M^\bullet] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \right) \text{ من المعادلة } \left(R_p = \left(\frac{-d[M]}{dt} \right) = k_p [M][M^\bullet] \right)$$

كما يلي :

$$\begin{aligned} R_p &= \left(\frac{-d[M]}{dt} \right) = k_p [M][M^\bullet] \\ \therefore [M^\bullet] &= \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \\ \Rightarrow R_p &= \left(\frac{-d[M]}{dt} \right) = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

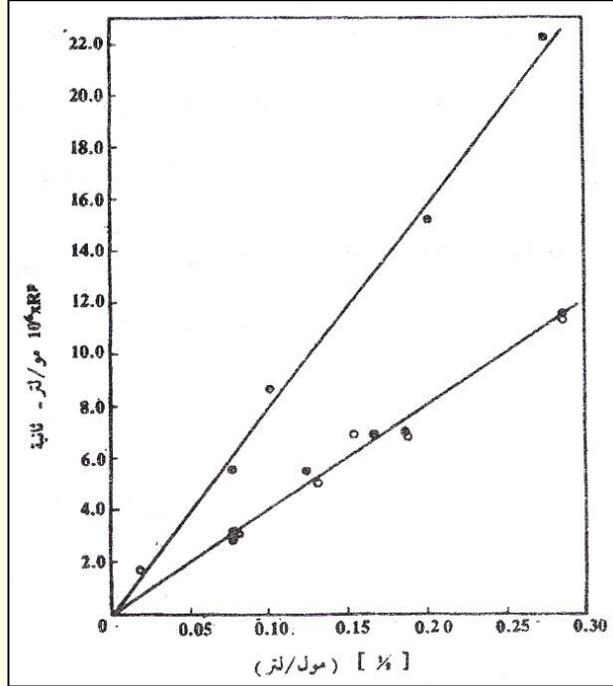
ويلاحظ أن سرعة البلمرة تتناسب تناسباً طردياً مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ $[I]^{1/2}$ وتركيز المونومير. ومن ناحية أخرى فقد وجد بأن قيمة (f) لا تعتمد على تركيز المونومير إذا كانت فعالية البادئ عالية، ولكن عندما تكون فعالية البادئ

منخفضة فإن قيمة (f) تعتمد على تركيز المونومير كما بالشكل (١).



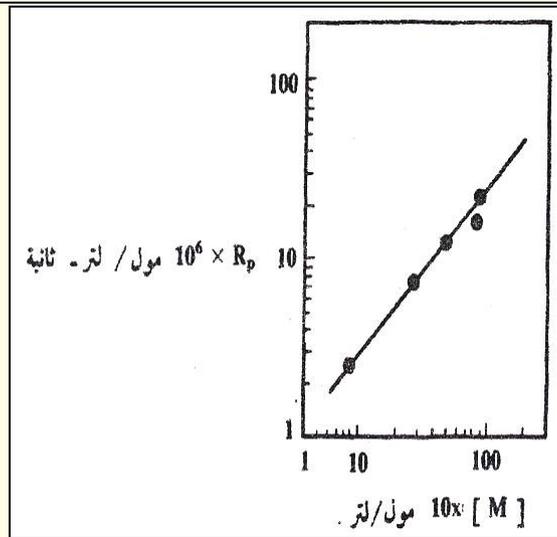
شكل (١): تأثير تركيز المونومير على فعالية البادئ حيث أن المونومير في هذه العلاقة هو الستيرين والبادئ هو (AIBN) وتشير النقاط الى قيم تراكيز البادئ المستخدمة 0.20، 0.50، 1.00 جم/لتر على التوالي.

فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع $[M]^{3/2}$ ويبين الشكل (٢) العلاقة بين سرعة البلمرة (R_p) والجذر التربيعي لتركيز البادئ $[I]^{1/2}$.



شكل (٢) : العلاقة بين سرعة البلمرة R_p والجذر التربيعي لتركيز البادئ $(I^{1/2})$ لعدد من الأنظمة ميثيل ميثا أكريلات، بيروكسيد البنزويل عند $(50\text{ }^\circ\text{C})$ وبنزوات الفينيل : (AIBN) عند $(60\text{ }^\circ\text{C})$ (O).

أما الشكل (٣) فيوضح العلاقة بين R_p و $[M]$.



شكل (٣) : نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة R_p وتركيز المونومير وهي علاقة خطية من الدرجة الأولى، حيث أن هذه الدراسة أجريت على ميثيل أكريلات بوجود بيربنزوات البيوتيل الثالثي - داي ميثيل ثايو يوريا (البادئ من نوع الأكسدة والإختزال).

مكن التعبير عن معدل درجة البلمرة (\bar{D}_p) بالمعادلة الآتية :

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_t}$$

حيث :

R_t : تمثل سرعة تفاعل الإنتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات

الإنتهاء. ويطلق أحياناً على النسبة $\left(\frac{R_p}{R_t}\right)$ طول السلسلة

الحركية (kinetic chain length) التي تمثل عدد وحدات

المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد، وعندما يكون

الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن (\bar{D}_p) كما يأتي :

$$\bar{D}_p = \frac{k_p [M][M^*]}{k_t [M^*]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [M^*]}$$

وبالتعويض عن قيمة $[M^*]$ في العلاقة $\left(\bar{D}_p = \frac{k_p [M]}{k_t [M^*]}\right)$ من

$$\text{العلاقة } [M^*] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t}\right)^{1/2} \text{ نحصل على :}$$

$$\begin{aligned}\bar{D}_p &= \frac{k_p [M]}{k_t [M^\bullet]} \\ \therefore [M^\bullet] &= \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \\ \Rightarrow \bar{D}_p &= \frac{k_p [M]}{k_t \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}} \\ \Rightarrow \bar{D}_p &= \frac{k_p}{(f k_d k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}}\end{aligned}$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة (\bar{D}_p) إذا كان الإنهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج. أما إذا كان الإنهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معدل درجة البلمرة (\bar{D}_p).

ولكن عندما يحدث الإنهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الإنهاء فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة (\bar{D}_p) كما يأتي:

$$\bar{D}_p = \frac{\text{سرعة تفاعل تكاثر } R_p}{\text{مجموع سرع جميع تفاعلات الإنهاء}}$$

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{f k_d [I] + k_{tr,m} [M][M^\bullet] + k_{tr,s} [S][M^\bullet] + k_{tr,I} [I][M^\bullet]}$$

يمثل المقام في المعادلة

$$\left(\bar{D}_p = \frac{R_p}{f k_d [I] + k_{tr.m} [M][M\cdot] + k_{tr.s} [S][M\cdot] + k_{tr.I} [I][M\cdot]} \right)$$

سرعة تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج، أو انتقال السلسلة الى المونومير، وإلى المذيب، وإلى البادئ على التوالي. ولغرض تبسيط المعادلة السابقة نرسم الى ثابت انتقال السلسلة بـ (c) Chain Transfer Constant نسبة الى سرعة التكاثر كما يلي :

$$\frac{k_{tr}}{k_p} = (c) \quad \begin{array}{l} \text{ثابت سرعة انتقال السلسلة ال نامية} \\ \text{ثابت سرعة تكاثر السلسلة} \end{array}$$

وعليه يمكن التعبير عن ثابت انتقال السلسلة C الى المونومير والمذيب والبادئ على الشكل التالي :

$$C_M = \frac{k_{tr} \cdot M}{k_p}$$

$$C_s = \frac{k_{tr} \cdot S}{k_p}$$

$$C_I = \frac{k_{tr} \cdot I}{k_p}$$

$$\therefore \frac{1}{\bar{D}_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3}$$

يتبين من المعادلة

$$\text{مدى اعتماد} \left(\frac{1}{\bar{D}_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3} \right)$$

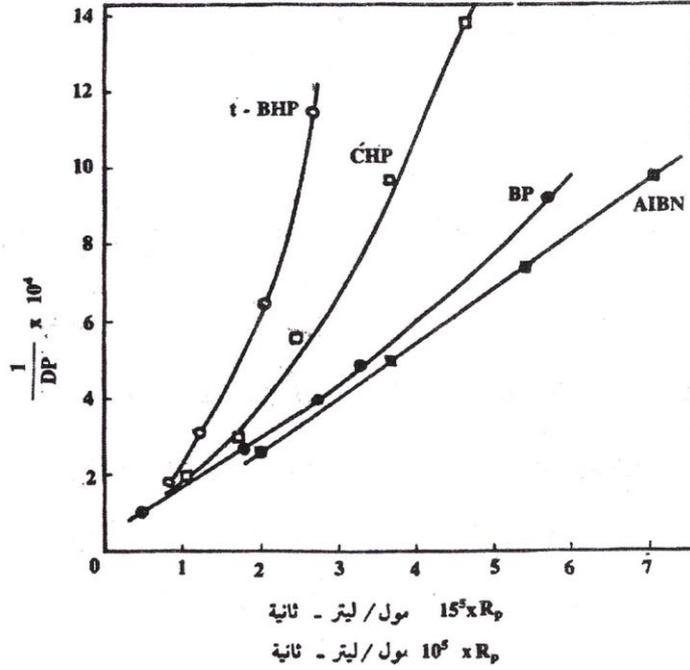
درجة البلمرة على الأنواع المختلفة من تفاعلات الإنتهاء. وفي حالة غياب الناقلات للسلسلة النامية (chain transfer agents) يختفي الحد المحتوي على S من المعادلة، وعند التعويض عن قيمة R_p كما يلي :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

وتبين المعادلة $\left(\frac{1}{R_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \right)$ المهمة مدى

اعتماد درجة البلمرة على سرعة التكاثر R_p .

ويبين الشكل (٤) اعتماد درجة بلمرة الستيرين على سرعة البلمرة R_p عند استعمال بادئات مختلفة، ويعزى الشذوذ عن الخط المستقيم إلى تفاعلات انتقال السلسلة التي تحدث في البلمرة.



شكل : مدى اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة R_p عند استخدام بادئات مختلفة : \square هيدروبيروكسيد الكيوميل (CHP) • بروكسيد البنزويل (BP) ، \blacksquare أيزوبوتيرونتريل ، و \circ هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي عند درجة 60°م. يلاحظ شذوذاً كبيراً عند استعمال البادئ الأخير ، ويعزى ذلك إلى تفاعلات انتقال السلسلة إلى البادئ .

شكل (٤)

بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

أولاً : البولي إيثيلين المنخفض الكثافة Low Density Polyethylene (LDPE)

يحضر البولي إيثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة. ويكون هذا البوليمر متفرعاً (branched)، ولهذا السبب تكون كثافته منخفضة نسبياً، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات البوليمر.

صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة Manufacture of (LDPE)

إن أهم المشاكل التي تواجه صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة تتعلق بالضغوط العالية المستخدمة في عملية البلمرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة. تجري بلمرة الإيثيلين تحت ضغط يتراوح بين (1000 – 3000 atm) وعند درجات حرارة عالية قد تصل إلى (250 °C). وتبلغ حرارة بلمرة الإيثيلين

(heat of polymerization) حوالي (800 cal/g) مقارنة بحرارة بلمرة الستيرين التي هي (164 cal/g). وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الإيثيلين ويتحلل إلى الكربون والميثان أو إلى الكربون والهيدروجين، وتفاعل التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة (exothermic) فقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي (34000 cal/mol)، أضف إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل.

تقنيات بلمرة الإيثيلين

تستخدم لبلمرة الإيثيلين نوعان من التقنيات :

- الأولى تتضمن استخدام مفاعلات الضغط (أوتوكليف autoclave) وتحتاج إلى معدات للتريك والتبريد. وتستخدم هذه التقنية لتحضير البوليمر على نظام الدفعات (batch system)
- والثانية تستعمل المفاعلات الأنبوبية (tubular reactors). وفيها تحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج

إلى معدات تحريك. وتصلح هذه التقنية للتحضير على النظام المستمر (continuous system).

وتستخدم في بلمرة الإيثيلين أنواع مختلفة من البادئات (initiators) أهمها: الأكسجين النقي، والبيروكسيدات مثل: بيروكسيد البنزويل، والهيدروبيروكسيدات ومركبات الآزو. ويتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الأكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة حرارة (190 °C) وتحت ضغط يبلغ (1500 atm). يحافظ على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي (10 – 15 %). ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل ليفصل الإيثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل. وأخيراً يبرد منصهر البولي إيثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات.

خصائص البولي إيثيلين الفيزيائية

- تتراوح كثافته بين (0.91 – 0.94 g/cm³).
- تبلغ نسبة البلورة (crystallinity) فيه حوالي (50 – 60 %).
- لا يذوب في معظم المذيبات عند درجات العادية.
- تبلغ درجة انصهاره حوالي (120 – 130 °C).

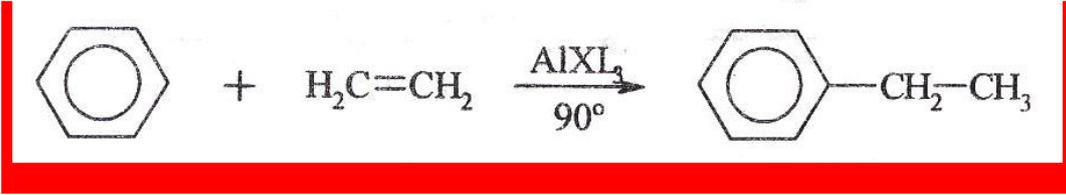
- للبولي إيثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالأحماض والقواعد
- له مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثية (tertiary carbon atom) عند موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي إيثيلين عادة مواد مثبتة (stabilizers) ومضادات للأكسدة (antioxidants). ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي إيثيلين هو الكربون الأسود.

ثانياً : البولي ستيرين (Polystyrene) وبعض مشتقاته المهمة

يعتبر البولي ستيرين من البوليمرات الزجاجية (glass polymers) المهمة صناعياً. وهو من البلاستيكات المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي حوالي (80 °C)، وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد، ويزوب في العديد من المذيبات، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاجيات المنزلية وفي صناعة البلاستيك المسامي (rigid foam) الصلب.

تحضير البولي ستيرين

ويحضر البولي ستيرين من الستيرين وهذا يحضر من البنزين والإيثيلين وذلك بإمرار الإيثيلين في البنزين تحت ضغط وبوجود كلوريد الألومينيوم كعامل مساعد :



ثم تجرى لإيثيل البنزين الناتج عملية إزالة الهيدروجين (dehydrogenation) وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنسيوم في درجة حرارة (600 °C) حيث يتكون الستيرين وهذا ينقى تنقية جيدة قبل بلمرته. ويحضر البولي ستيرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الإستخدامات النهائية له.

الطرق الصناعية لتحضير البولي ستيرين

ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستيرين ما يأتي :

(١) البلمرة في المستحلبات

(٢) البلمرة في العوالمق

(٣) البلمرة في المحاليل

٤) بلمرة الكتلة.

وتستخدم لإنجازها بادئات مناسبة مثل بيروكسيد البنزويل. وبلمرة الكتلة من أكثر هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعي وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التي ترافق هذه التقنية.

ثالثاً : كوبوليمرات الستيرين**Styrene Copolymers**

يبلمر الستيرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة، وأهم المونوميرات التي يبلمر معها الستيرين ولها أهمية صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستيرين بيوتادايين (SBR) (styrene butadiene rubber) وتكون نسبة الستيرين فيه بحدود (25 %) من وزنه. ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب.

رابعاً : مطاط النيتريل**Nitrile Rubber**

يطلق اسم مطاط النيتريل على كوبوليمر الستيرين مع البيوتادايين والأكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط (ABS) (acry butadiene styrene) ولهذا المطاط خصائص متميزة كمقاومته لفعل الزيوت والدهون،

- لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الجازولين وفي صناعة مستودعات الوقود.
 - ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد
 - وله بعض الاستخدامات الطلائية.
- تبلغ نسبة الأكريلونتريل في هذا المطاط حوالي (18 %) بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون، و (40 %) بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة لدهون. يحضر هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization) وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR).

خامساً : بولي كلوريد الفينيل

Poly(Vinyl Chloride (PVC)

إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل (vinyl chloride) ومعظم انتاج البولي كلوريد الفينيل يحضر بواسطة البلمرة في العوالق (suspension polymerization) أو تجرى البلمرة عند حوالي (50 °C) وتحت ضغط (9 atm)، ويستخدم الضغط هنا لكي يبقى كلوريد الفينيل في الحالة السائلة ودرجة غليان المونومر هي (- 14 °C). وتصل نسبة التحويل الى (88 %).

وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف PVC.

تحضير مونومر كلوريد الفينيل

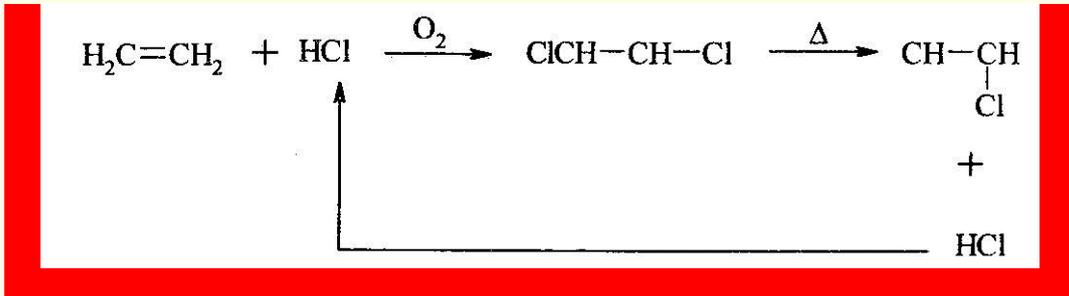
إن كلوريد الفينيل Vinyl Chloride هو المونومر المستخدم في تحضير الـ PVC ويحضر من الإيثيلين بخطوتين (two stage process)،

- الخطوة الأولى تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة لتكوين :

١، ٢ - داي كلورو إيثان

1, 2 - dichloroethane

- الخطوة الثانية : يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله في المرحلة الأولى من العملية كما يلي :



استخدامات بولي كلوريد الفينيل (PVC)

- يستهلك حوالي ثلث البولي كلوريد الفينيل المنتج لصناعة الورق والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية. يضاف الى البوليمر المستخدم في هذه الأغراض نسبة من فتالات الداى أوكتيل تتراوح بين (20 – 30 %) كمادة ملدنة (plasticizer)
- يستخدم الـ (PVC) الملدن في إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً في صناعة الحاجيات التي تصنع بطريقة القذف (extrusion)، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية وهذه تحتوي على ما يقارب الـ 30 % من فوسفات التراي بيوتيل و (5 %) من المثبتات وبعض المواد الحشو (fillers) والمواد الملدنة. وجدير بالذكر أن هذا النوع من الـ (PVC) يكون مقاوماً للحرارة بفضل المركب الفوسفوري المقاوم للاشتعال. كما أن كميات كبيرة من الـ (PVC) تستخدم لصناعة الأنابيب البلاستيكية وتصنع جميعها بطريقة القذف.
- يشمل الثلث الأخير من استخدامات PVC للأغراض الطلائية Coating وبعض الإستخدامات البلاستيكية الأخرى كصناعة بعض الحاجيات المنزلية.

جدول (٢) خصائص بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة بالجذور الحرة

SBR	ABS	بولي ستيرين	بولي إيثيلين منخفض الكثافة	بولي كلوريد الفينيل		الخصائص
				ملدن Plasticized	غير ملدن Nonplasticized	
*	*	100	- 120	*	87	درجة الإنتقال الزجاجي (T _g)
*	*	240	12 - 130	*	212	درجة الإنصهار البلورية (T _m)
$(42 - 210) \times 10^4$	$(245 - 434) \times 10^4$	$(35 - 84) \times 10^5$	$(42 - 161) \times 10^4$	$(10 - 25) \times 10^5$	$(35 - 63) \times 10^5$	قوة الشد tensile strength kg/m ²
300 - 1000	5 - 60	1.0 - 2.5	90 - 800	200 - 450	2 - 40	الإسطالة (%) elongation
0.93 - 1.10	1.02 - 1.04	1.04 - 1.09	0.91 - 0.94	1.16 - 1.35	1.35 - 1.45	الكثافة g/cm ³
1.52 - 1.55	-	1.59 - 1.60	1.51	-	1.52 - 1.55	معامل الإنكسار ¹¹ D ²⁵
3.4 - 2.5	2.4 - 4.5	2.4 - 2.65	2.25 - 2.3	4 - 8	3 - 3.3	ثابت العزل الكهربائي dielectric constant D
قليل	اصفرار	اصفرار	يتأثر	يتأثر	يتأثر	تأثير الضوء
يتأثر بالأحماض والقواعد	يهاجم من قبل الأحماض	يهاجم من قبل الأحماض	مقاوم جداً	مقاوم	مقاوم	تأثير الحوامض القوية والقواعد القوية
يذوب في بعضها	يذوب في بعضها	ذائب	مقاوم	ذائب	ذائب	تأثير المذيبات العضوية
* تعتمد قيمتها على نسب مكونات البوليمر						