

# الفصل الثاني عشر

## أنظمة تحضير البوليمرات

---

## **الفصل الثاني عشر**

### **أنظمة تحضير البوليمرات**

عند تصنيع البوليمرات من مونومراتها فإن صفات البوليمر الناتج يعتمد على التفاعل الكيميائي المستخدم كذلك يعتمد على النظام الذي أجري به تفاعل البلمرة. وتصنف الأنظمة التي تجرى بها تفاعلات البلمرة إلى نوعين رئيسيين :

#### **1) نظام البلمرة المتجانس Homogeneous**

وفي هذا النظام تكون المتفاعلات مخلوطة تماماً مع بعضها بحيث لا يكون هناك غير صنف واحد (one phase) ويدخل في هذا النظام عمليتي البلمرة :

#### **أ) بلمرة المونومر الخالص Bulk Polymerization**

ويتكون خليط التفاعل من المونومر النقي (مذاباً فيه العامل الحفاز) ويشترط أن يكون البوليمر الناتج قابلاً للذوبان في المونومر الموجود.

## ب) البلمرة في المحلول Solution Polymerization

ويتكون خليط التفاعل من محلول متجانس من المونومر في المذيب العضوي وكما يتوقع كذلك أن يكون البوليمر الناتج قابلاً للذوبان في هذا المذيب.

## ٢) نظام البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous

ويتكون خليط التفاعل في هذا النظام من صنفين أو أكثر ويشتمل على عمليات البلمرة الآتية :

أ) بلمرة المونومر في صورة غازية (gas phase polymerization)  
 ب) بلمرة المونومر الخالص ولكن مع ترسيب البوليمر (bulk polymerization).

ج) بلمرة المعلق (suspension polymerization).

د) بلمرة المستحلب (emulsion polymerization).

## أولاً : نظام البلمرة المتجانس Homogeneous

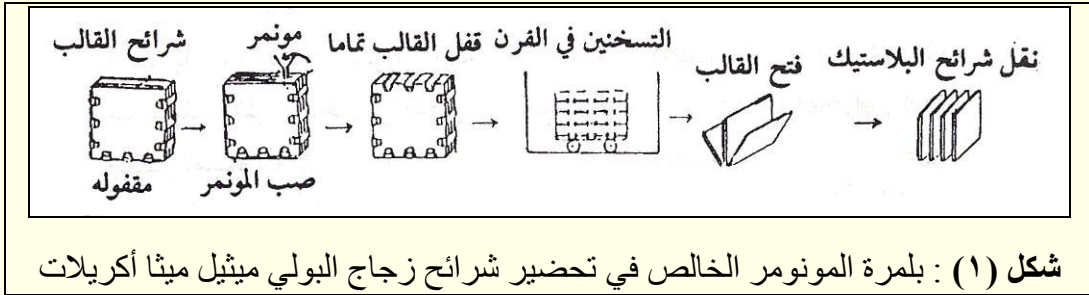
### أ) بلمرة المونومر الخالص Bulk Polymerization

تبدأ عملية البلمرة وخليط التفاعل لا يحتوي إلا على المونومر الخالص مذاباً به العامل الحفاز. وخلال عملية البلمرة يتم تحويل المونومر إلى البوليمر تدريجياً والذوبان بدوره يذوب في المونومر

بحيث ينتهي التفاعل بالحصول على كتلة البوليمر المتوقعة. وتفاعل البلمرة عموماً تفاعل طارد للحرارة وبالتالي فإن نظام المونومر الخالص عملية نظام طاردة للحرارة (exothermic) لذلك فإن لزوجة خليط التفاعل خلال عملية البلمرة يجب أن لا تكون كبيرة حتى يمكن لحرارة التفاعل من التسرب من خليط التفاعل بدون التسبب في إتلاف البوليمر المتكون حيث يمكن أن تتسبب هذه الحرارة في تكسير روابط البوليمر وربما في تشكيله بشكل تركيبى آخر غير الشكل المتوقع. ولذلك فإن نظام بلمرة المونومر الخالص يناسب إجراء عمليات بلمرة التكتيف حيث يمكن تقليب خليط التفاعل/ وإخراج فقائيع المنتجات الثانوية وذلك لأن بوليمرات التكتيف لها أوزان جزيئية منخفضة نسبياً وبالتالي تكون لزوجتها منخفضة. ولكن في حالة البلمرة بالإضافة المونومرات الفينيل فإنه يكون من الصعوبة بمكان استخدام نظام المونومر الخالص لأن معدل التفاعل السلسلي في هذه الحالة معدل سريع جداً مما يؤدي إلى بوليمرات لها أوزان جزيئية عالية في فترة قصيرة. وهذا بدوره يرفع درجة لزوجة خليط التفاعل تصل إلى ( $10^6$  Poise) وتمنع بذلك تسريب حرارة التفاعل الكبيرة. والتي تصل من (10 – 21 kcal). ولذلك فإن نظام بلمرة المونومر الخالص لا يستخدم في حالة

بلمرة الإضاقة إلا في حالات تحضير منتجات بلاستيك في صورتها المشكلة الأخيرة مثل تغليف الأسلاك الكهربائية ومثل تحضير ألواح زجاج البولي ميثيل ميثا أكريلات، حيث تتم بلمرة المونومر وخليط التفاعل في قالب الصب النهائي للشكل المطلوب.

انظر شكل (1).



## إجراءات التغلب على مشكلة تسرب الحرارة في نظام لبلمرة المونومر الخاص

(١) إنتاج البوليمر في صورة لوح رقيق (مثل إنتاج ألواح الزجاج) وذلك بإجراء البلمرة في قالب مخصص لهذا (انظر شكل ١).

ونظراً لقلّة سمك اللوح فإن الحرارة يمكنها أن تتسرب من خلال هذا السمك الرقيق (أقصى سمك يسمح فيه بالصب يصل إلى ثلاثة أرباع البوصة).

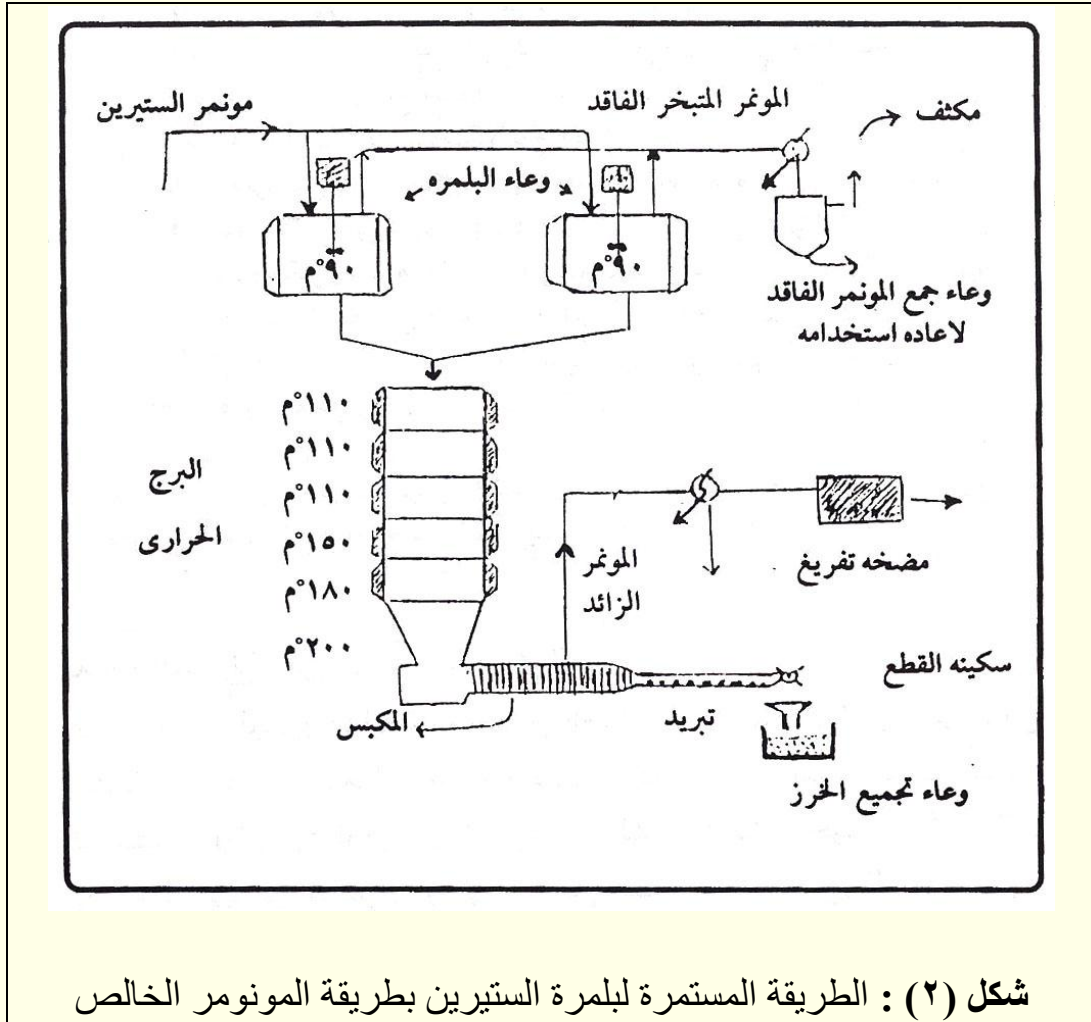
(٢) الإحتفاظ بمعدل تفاعل منخفض ويتم ذلك : إما (أ) بخفض درجة الحرارة. (ب) أو بخفض تركيز العامل المنشط ونتيجة لذلك فإن الفترة الزمنية التي يحصل فيها على لوح زجاجي بالسمك المشار إليه تصل من ٣٠ إلى ١٠٠ ساعة، ودرجة الحرارة ترتفع تدريجياً مع استهلاك المونومر (وطبعاً طول الوقت اللازم لإتمام العملية يعتبر عيباً بالنسبة لاقتصاديات الإنتاج الصناعي).

(٣) بدء البلمرة ليس بالمونومر ولكن بجزيئات بوليمر بادئة (صغيرة في وزنها الجزيئي) تكون في صورة سائل ثقيل القوام (viscous) ويعتبر هذا السائل محلولاً للبوليمر الأولى في المونومر. ويمكن تحضير هذا السائل بطريقتين، إما إذابة بوليمر في المونومر، أو بدء عملية المونومر الخالص في وعاء منفصل ثم نقله إلى لوح الصب. وبدء البلمرة بهذا السائل يعني أن جزءاً من عملية تحول المونومر إلى البوليمر قد تم ولذلك يخلصنا من جزء من حرارة التفاعل ويسرع من عملية البلمرة.

(٤) إجراء عملية بلمرة المونومر الخالص بعملية مستمرة (continuous process) مع تعرض البلمرة إلى سطوح كبيرة لتسريب الحرارة.

## العملية المستمرة لبلمرة المونومر الخالص في الصناعة

أصبحت هذه العملية عملية هامة جداً في الصناعة لأنه أمكن بها إنتاج بوليمرات من مشتقات الفينيل وتجهيزها في صورة (خرز) لاستخدامها فيما بعد لعمليات تشكيل البلاستيك. وتظهر أجزاء العملية الصناعية في الشكل (٢).



حيث يتم تحول أكثر من (40 %) من المونومر في وعائي التفاعل تحت التقليل. وبعد ذلك فإن خليط التفاعل المحتوي على البوليمر يمر إلى أسفل إلى برج حراري تزداد فيه درجات الحرارة تدريجياً وذلك لحفظ درجة اللزوجة عند الدرجة المعقولة والتي يمكن معها تحريك خليط التفاعل. وزيادة درجة الحرارة يساعد كذلك على إتمام تفاعل البلمرة. ويمكن أن يكون برج الحرارة مزوداً من الداخل بقلاب حلزوني لمساعدة خليط التفاعل على النزول وذلك بمسح جدران البرج وتقليل خليط التفاعل لنقل وتسريب الحرارة. ويمر خليط التفاعل من برج الحرارة إلى مكبس لإخراج البوليمر الناتج (درجة تحول المونومر إلى البوليمر تصل إلى 95 % عند هذه المرحلة) والمكبس يكون له غلاف مثقب حيث يعرض البوليمر الناتج من خلاله إلى تفرغ لشفط أي مونومر موجود بدون تفاعل. ويترك البوليمر ليبرد قليلاً ثم يقطع إلى خرز (أبعاد كل خرزة تقريباً  $\left(\frac{1}{8} \times \frac{1}{8} \times \frac{1}{8} \text{ inch}\right)$ ). وهذا الخرز يباع بعد ذلك إلى مصانع تشكيل البلاستيك.



## مميزات وعيوب نظام بلمرة المونومر الخالص

### أولاً : المميزات

- (١) البوليمر الناتج يكون نقياً جداً نظراً لعدم وجود مكونات أخرى في خليط التفاعل ما عدا المونومر والعامل الحفاز. ونقاء البوليمرات مهمة جداً في بعض التطبيقات الصناعية مثل مجال استخدامات الكهرباء أو الضوئيات.
- (٢) البوليمر يمكن أن يتكون وهو في حال الصب لإعداد منتج البلاستيك في شكله النهائي خصوصاً إذا كان مرغوباً في إضافة مادة لعمل روابط عرضية في البوليمر (cross-links) المطلوب.
- (٣) تعطي عملية بلمرة المونومر الخالص أكبر نسبة ناتج من البوليمر بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

### ثانياً : العيوب

- (١) من الصعوبة إدارتها نظراً لمشكلة تسرب الحرارة.
- (٢) في بعض الأحيان تكون عملية بطيئة مما يقلل من اقتصاديتها.

٣) إذا تعرض البوليمر إلى حرارة عالية نتيجة الحرارة المطرودة فإن ذلك يعطي بوليمراً له وزن جزيئي منخفض.

٤) في معظم الأحيان يكون من الصعوبة بمكان التخلص من آخر آثار المونومر غير المتفاعل لا سيما في حالة الحاجة إلى البوليمر واستخدامه في تغليف الطعام وما يتطلبه هذا من قيود على وجود الشوائب في البوليمر.

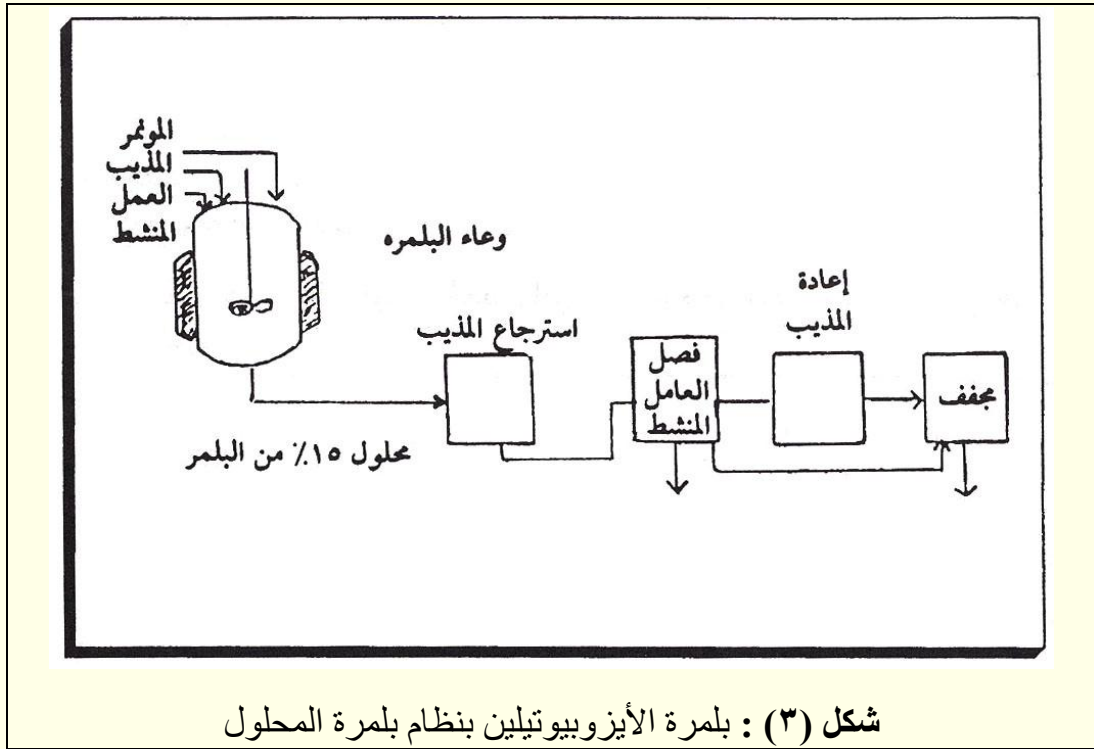
### ب) البلمرة من المحلول Solution Polymerization

في هذا النظام يتم إذابة المونومر في مذيب معين وهذا المذيب يصلح كذلك لإذابة العامل الحفاز وكذلك لإذابة البوليمر الناتج بحيث يكون خليط التفاعل متجانساً في بداية ونهاية البلمرة.

وهذا النظام يمتاز بأنه يسمح بتسرب حرارة التفاعل الكبيرة (نتيجة للسعة الحرارية للمذيب) في تسخين المذيب وتبخيره ويمكن بالطبع إعادة تكثيفه. ولذلك فإن هذا النظام يناسب بلمرة مونومرات الفينيل بغير الطريقة المستمرة كما وجد أنه يناسب جداً البلمرة في وجود العوامل الأيونية (ionic initiator).

وعمليات البلمرة في وجود العوامل الحفازة غير المتجانسة مثل عامل زيغلر - ناتا.

فقد أمكن بلمرة مونومر الأيزوبوتيلين (isobutylene) في وجود حمض لويس (Lewis) عند درجة حرارة (- 150 F) وباستخدام الإيثيلين كمذيب (سائل عند هذه الدرجة المنخفضة). وفي شكل (٣) تظهر أجزاء العملية الصناعية للبلمرة من المحلول.



شكل (٣): بلمرة الأيزوبوتيلين بنظام بلمرة المحلول

في العملية الصناعية الموضحة بالشكل (٣) يتم التخلص من الحرارة الزائدة إما بتبخير المذيب وإعادة تكثيفه أو استخدام أغلفة تبريد أو مبادلات للحرارة الخارجية أو استخدام خليط من أي من هذه الطرق. ويجب أن يجري التفاعل عند درجة حرارة أعلى قليلاً من درجة انصهار البوليمر الناتج وإذا تمت العملية

عند درجة أقل من درجة الإنصهار للبوليمر فإن البوليمر عندما يتكون يترسب ونحصل في النهاية على معلق للبوليمر بدلاً من محلول مجانس للبوليمر في المذيب.

وفي النهاية يفصل المذيب والمونومر الذي لم يتفاعل بإدخال الماء الساخن أو البخار وتحصل بذلك على معلق من البوليمر في الماء الداخل. وبعد تجفيف البوليمر يصير في صورة قطع صلبة غير منتظمة الأبعاد. ويتم بعد ذلك إدخال هذه القطع في ماكينات الحقن لصبها وسحبها وتقطيعها بعد ذلك إلى خرز. وإذا كان البوليمر الناتج مطاطاً فإن هذه القطع التي تنتج من العملية الصناعية توضع في بالات للشحن إلى مصانع التشكيل.

### مميزات نظام البلمرة من المحلول المتجانس

- (١) سهولة عملية تسريب حرارة تفاعل البلمرة.
- (٢) يمكن استخدام البوليمر الناتج في صورة لمحلول في المذيب كما هو مثل استخدامات البوليمرات في صناعة البويات.

### عيوب نظام البلمرة في المحلول المتجانس

- (١) استخدام كميات كبيرة من المذيب وهذا مكلف اقتصادياً وكذلك وجود خطورة من قابليته للاشتعال كما أنه قد يكون ساماً.
- (٢) فصل المذيب واسترجاعه إلى عملية تكنولوجية زائدة.

- ٣) التخلص من آخر آثار المذيب تكون مكلفة اقتصادياً.
- ٤) استخدام المذيب كمادة لا تدخل في عملية البلمرة يجعل ناتج التفاعل قليلاً بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.
- ٥) استخدام المذيب يؤدي إلى تصغير الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج من خلال احتمال حدوث نقل لمركز نشاط سلسلة البوليمر (chain transfer) إلى المذيب.

## ٢) نظام البلمرة غير المتجانس

### أ) بلمرة المونومر في الصورة الغازية

في هذا النظام يستخدم المونومر في الصورة الغازية وغالباً ما يكون مونومر فينيل يحتوي على مجموعات قطبية. ويتم تنشيط وبدء التفاعل بالإشعاعات الضوئية. ويظهر البوليمر عند تكونه كسحابة بيضاء تنفصل كصنف آخر ولذلك فإن باقي خطوات العملية البلمرية من مرحلة نمو البوليمر وخطوة إنهاء البلمرة تتم في الصنف الصلب بعد ذلك.

ولا يستخدم هذا الصنف كثيراً في الصناعة. ويمكن اعتبار بلمرة غاز الإيثيلين تحت الضغط العالي عملية بلمرة في الصورة الغازية ولكن في هذه الحالة فإن خطوات عملية البلمرة تتم في مصهور البوليمر ذي اللزوجة العالية.

## ب) البلمرة من المونومر الخالص ومع ترسيب البوليمر الناتج :

وفي هذا النظام تبدأ عملية البلمرة بالمونومر الخالص المذاب فيه العامل الحفاز ولكن البوليمر الناتج لا يمكنه الذوبان في المونومر ولذلك عندما يتكون فإنه ينفصل إلى صنف ثانٍ ولذلك يعتبر نظام البلمرة هذا نظاماً غير متجانس يتبع كيناتيكية غير كيناتيكية النظام المتجانس. وكمثال لنظام البلمرة هذا هو عملية بلمرة المونومرات : كلوريد الفينيل وكلوريد الفينيلين وتراي فلورو إيثيلين والأكريلونيتريل.

## ج) بلمرة المعلق

في هذا النظام تتم البلمرة في الوسط المائي والمونومر يكون غير قابل للذوبان في الماء ولكن يمكن تكوين معلق منه في الماء بحيث يصل قطر قطره المعلق في المدى (0.01 – 0.1 mm) ويمكن الوصول إلى هذا الحجم الصغير لقطرة المونومر المعلق نتيجة للتقليب السريع للمونومر في الماء مع إضافة مواد منشطة للسطح (مادة ناشرة) تساعد على حفظ قطرات المونومر المعلق متباعدة وهذه المواد تسمى مواد مثبتة (stabilizer) وهي عبارة

عن بوليمرات تذوب في الماء ووظيفتها زيادة التوتر السطحي بين الأصناف الموجودة حتى تبعتها عن بعضها وتمنع امتزاجها وترسيبها. ومن أمثلة هذه المواد : بوليمر كحول البولي فينيل (polyvinyl chloride)، بوليمر ميثيل السليلوز، الجيلاتين، وبوليمر أكريلات الصوديوم. ويمكن كذلك استعمال مسحوق ناعم جداً من كربونات المغنسيوم.

والعامل الحفاز المستعمل في هذا النظام يجب أن يكون ذائباً في المونومر ولذلك فإن كيناتيكية تفاعل بلمرة المعلق تتشابه مع كيناتيكية تفاعل بلمرة المونومر الخالص.

ذلك لأن كل قطرة من قطرات المونومر تعتبر عملية مستقلة لبلمرة من نظام المونومر الخالص ولكن بأبعاد صغيرة يسهل فيها عملية التخلص من حرارة البلمرة بدون أي مشاكل حيث أنها تتسرب إلى وسط الماء ذي اللزوجة المنخفضة.

وفي نهاية عملية البلمرة فإن البوليمر الناتج يكون في صورة كريات معلقة في الماء تنقى بغسلها بالماء وتجفيفها. وتستخدم كريات البوليمر مباشرة في التطبيقات الصناعية للتشكيل.

ويستخدم هذا النظام في تحضير البوليمرات التي تتميز بشفافيتها مثل زجاج البولي ستيرين (polystyrene)، والبولي ميثيل ميثا أكريلات (polymethyl methacrylate).

وكذلك في بلمرة كل من :

بولي كلوريد الفينيل (polyvinyl chloride)

بولي فينيل كلوريد (polyvinylidene chloride)

بولي أكريلونتريل (polyacrylonitile).

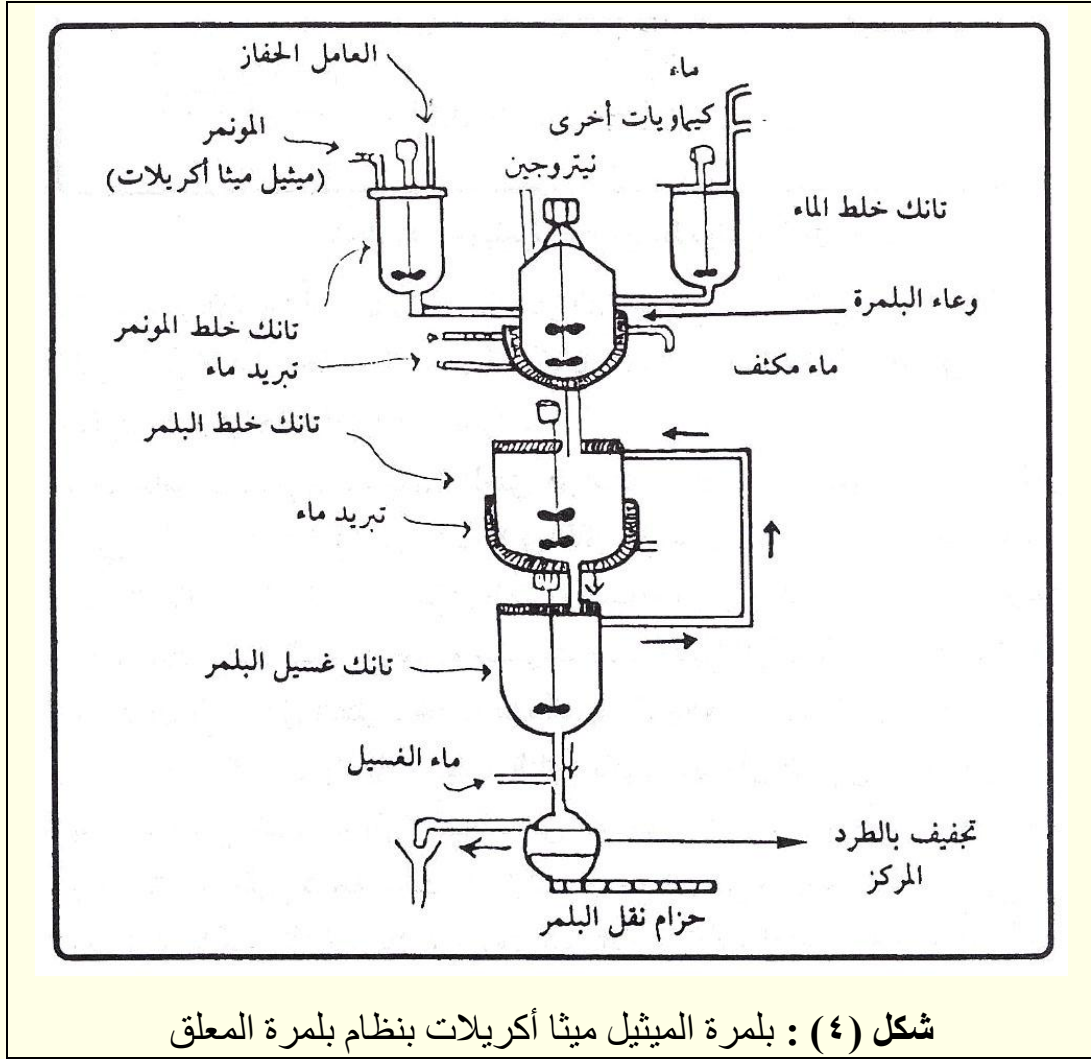
### مثال :

خليط التفاعل لتحضير عملية البلمرة لكل من كلوريد الفينيل والميثيل ميثا أكريلات (أجزاء لكل ١٠٠ جزء من المونومر).

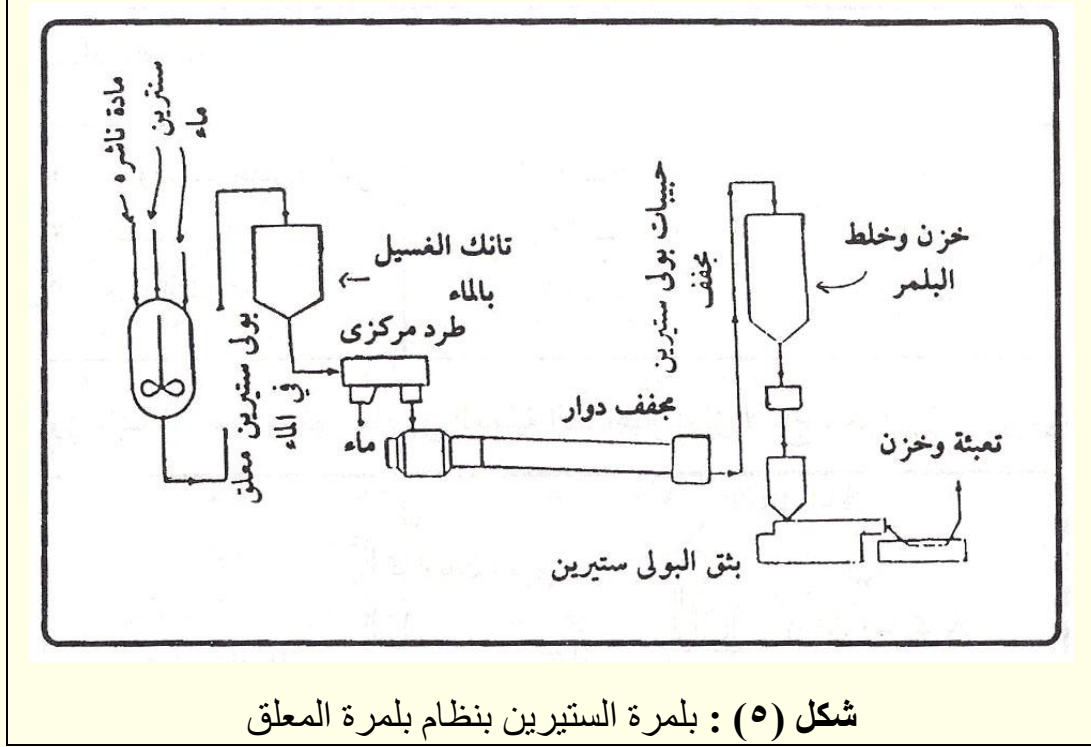
المواد المتفاعلة في الخليط	كلوريد الفينيل	ميثيل ميثا أكريلات
(١) بيروكسيد حفاز البلمرة	٠.١ - ٠.٥	٠.٥
(٢) ماء	١٥٠ - ٣٥٠	٣٥٠
(٣) مواد التثبيت	٠.١ - ١	٠.١ - ١

وفي الشكل (٤) تظهر تفاصيل العملية الصناعية المعلق لإنتاج بوليمر ميثيل ميثا أكريلات.





والشكل (٥) يوضح العملية الصناعية لإنتاج البولي ستيرين بنفس النظام.



وتجد الإشارة أنه يستلزم إدخال غاز النيتروجين في وعاء البلمرة قبل إدخال الماء والمونومر مع العامل الحفاز. كما يجب أن يكون وعاء التفاعل مبطناً من الداخل بالزجاج وتكون سعته في حدود ٢٠٠٠٠ جالون.

وأهم عامل لإنجاح عملية بلمرة المعلق هو استمرار التقليب الشديد لا سيما في الفترة التي يصل فيها التفاعل من ٢٠-٧٠ في المائة من تحول المونومر لأنه في مرحلة ما قبل الـ ٢٠ بالمائة تحول يكون المونومر في الصورة السائلة ويسهل إعادة تعليقه

في الماء، وبعد ٧٠ في المائة يكون البوليمر في صورة جسيمات صلبة لا تميل إلى الترسيب مع بعضها. ولو حدث أن قل معدل التقليل خلال هذه الفترة الحرجة فإن البوليمر كله يتجمع في صورة كتلة واحدة كبيرة. وكريات البوليمر الناتج تكون سهلة في التعامل معها وهي رطبة ومبلولو ولكن عند جفافها تتولد على سطحها كثير من الشحنات الكهربائية (الأستاتيكية) وتميل نتيجة لذلك إلى الالتصاق مع أي شيء. وهذه الكريات تباع إلى مصانع تشكيل البلاستيك مباشرة. ومن الاستعمالات الهامة لهذه الكريات إنتاج راتنج التبادل الأيوني (ion-exchange resins) من مشتقات البولي ستيرين.

### مميزات عملية بلمرة المعلق

- (١) حرارة البلمرة يمكن التخلص منها بسهولة في الوسط المائي.
- (٢) يحصل على البوليمر منها في صورة بسيطة يمكن التعامل معها.

## عيوب عملية بلمرة المعلق

- (١) يعتبر كمية الناتج منخفضة بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.
- (٢) درجة نقاوة البوليمر قليلة بالمقارنة بالبوليمر المنتج بنظام المونومر الخالص نظراً لاحتمال وجود بعض الشوائب من المواد المثبتة الإضافية عالقة بسطح كريات البوليمر.
- (٣) يصعب إجراء العملية في صورة مستمرة.

## د) بلمرة المستحلب Emulsion Polymerization

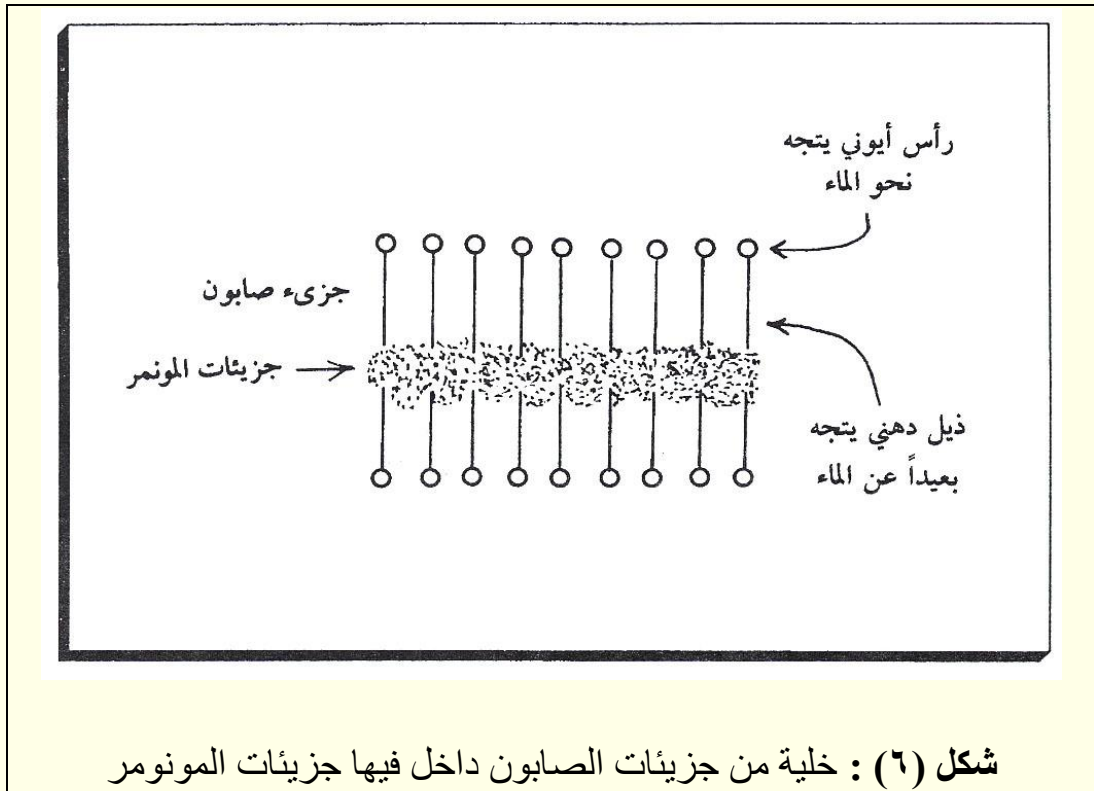
نظام بلمرة المستحلب مثل نظام بلمرة المعلق يتم في وسط مائي ولكن تختلف بلمرة المستحلب عن بلمرة المعلق بالنسبة لنقطتين أساسيتين :

- (١) العامل الحفاز في بلمرة المستحلب يكون مركباً يذوب في الماء ولكنه في بلمرة المعلق كما أسلفنا يذوب في المونومر.
- (٢) حجم حبيبة البوليمر المتكون في بلمرة المستحلب يكون متناهي في الصغر وقطرها في حدود  $(1 \times 10^{-3} \text{ mm})$  وهذا أصغر بكثير جداً من أصغر حجم لكريات البوليمر الناتج ببلمرة المعلق. وهذا يؤدي إلى أن كيناتيكية بلمرة المستحلب تختلف كثيراً عن كيناتيكية بلمرة المعلق.

ويدخل الصابون كمكون رئيس في خليط التفاعل لأنه هو المسؤول عن عمل مستحل المونومر ونشره في الوسيط المائي وبالتالي يكون مسؤولاً عن تكوين البوليمر وبقائه في صورة المستحلب.

وعلى هذا فإن خليط التفاعل يتكون من : مونومر لا يذوب في الماء – عامل حفاز يذوب في الماء – صابون لاستحلاب المونومر في الماء – وسط مائي.

وفي أول التفاعل تنتظم جزيئات الصابون في تجمعات (خلايا) (micells) تتكون كل خلية من ٥-٦٠ جزيء صابون. (أنظر شكل ٦).



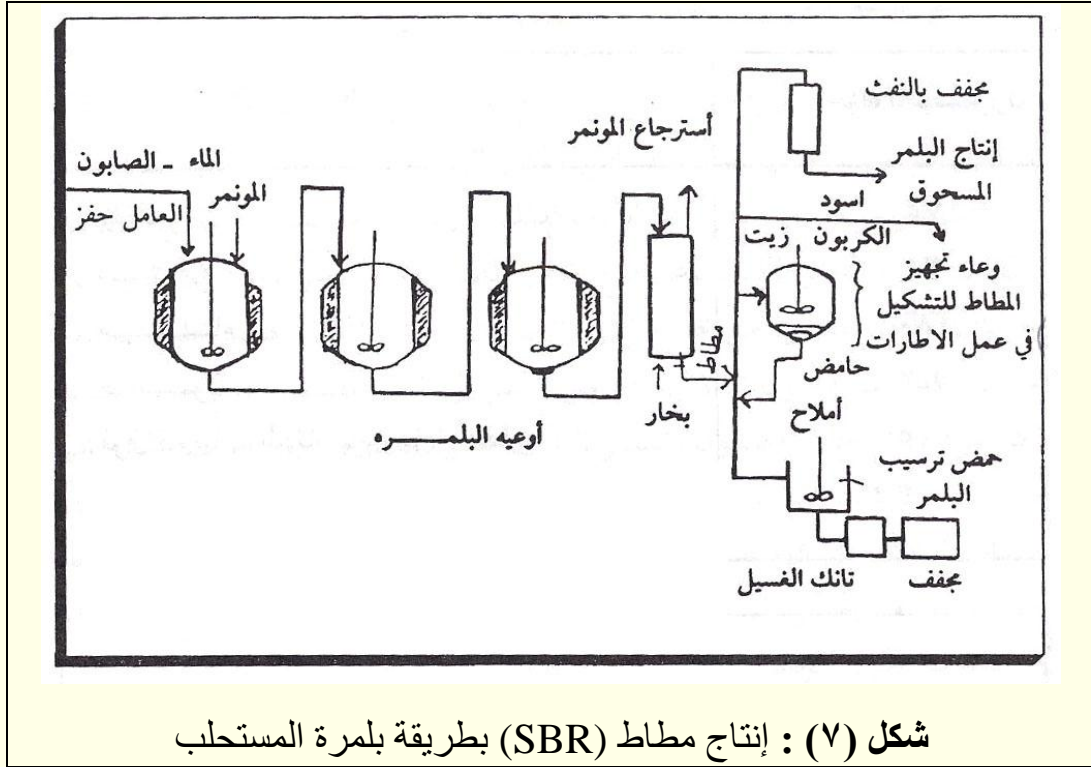
ويدخل بعض جزيئات المونومر بداخل خلايا الصابون. ولكن معظم جزيئات المونومر تكون خارج خلايا الصابون وفي صورة مستحلبة لقطرات دقيقة جداً منتشرة في الوسط المائي.

### كيف تتم عملية البلمرة؟

تبدأ عملية البلمرة بجزيئات المونومر من داخل خلايا جزيئات الصابون نظراً لأنها تمثل المكان المناسب لجذب شقوق العامل الحفاز التي تتولد في الوسط المائي ذلك لوفرة جزيئات المونومر داخل خلايا الصابون وكذلك لارتفاع قيمة نسبة (السطح/الحجم) بالمقارنة بقطرة المونومر الكبيرة نوعاً خارج خلايا الصابون. وتستمر عملية البلمرة بإضافة جزيئات المونومر وجذبها من خارج خلايا الصابون. وينمو لذلك حجم خلية الصابون. وبعد حدوث نسبة تحول ٢-٣ في المائة من المونومر إلى البوليمر يصبح حجم جزيء البوليمر أكبر من حجم خلية الصابون وتستمر البلمرة بعد ذلك داخل كل جسيمة بوليمر نامية وتسحب جزيئات المونومر من قطرات المونومر المنتشرة في الوسط المائي. وتعتبر لذلك قطرات المونومر في الوسط المائي مخازن لتوريد جزيئات في الوسط المائي إلى جسيمات البوليمر النامية.

وتختفي كل قطرات المونومر من المحلول عندما تصل البلمرة إلى ٦٠ - ٨٠ في المائة من تحول المونومر. ويظل معدل التفاعل ثابتاً حتى ٦٠-٨٠ في المائة تحول وبعدها يبدأ المعدل في الإنخفاض السريع حيث يكون قد تم استهلاك كل جزيئات المونومر.

ويجدر الذكر أن نظام بلمرة المستحلب قد ابتكر خلال الحرب العالمية الثانية لإنتاج مطاط صناعي بعد أن قطعت موارد المطاط الطبيعي من الشرق الأقصى عن الولايات المتحدة الأمريكية. وكان هذا الابتكار من أروع ما ابتكره الكيميائيون حيث نجحوا في ذلك من إنتاج مستحلب مطاط صناعي ببلمرة خليط من مونومر الستيرين مع البيوتادايين (butadiene). وهو المعروف باسم مطاط (SBR) وما زال هذا المطاط من أروع أنواع المطاط الصناعي التي ابتكرها الكيميائيون. والجدول (١) يحتوي على تركيب خليط بلمرة إنتاج مطاط (SBR) كما أن العملية الصناعية لإنتاجه موضحة بالشكل (٧).



جدول (١) : تركيب خليط بلمرة إنتاج مطاط SBR

أجزاء بالوزن	المكون
٧٥	بيوتاديين
٢٥	سيستيرين
١٨٠	ماء
٥-٢	صابون
٠.٥	فوق كبريتات البوتاسيوم (عامل حفاز)
٠.٣	لورال ميركتان (عامل نقل مركز النشاط)

وتشتمل العملية الصناعية على أوعية البلمرة التي يجب أن تبطن بالزجاج وينتج البوليمر منها وهو في صرة المستحلب المطاطي (اللاتكس) (latex) وهذا اللاتكس يمكن أن ينقل :



### أولاً :

إلى وعاء التجهيز لاستعماله في تشكيل الإطارات مثلاً بإضافة المواد اللازمة مثل أسود الكربون وغيره من الإضافات اللازمة.

### ثانياً :

قد ينقل اللاتكس إلى أبراج تجفيف بالبتق (spray drying) ويحصل بذلك على البوليمر في صورة مسحوق.

### ثالثاً :

يرسب البوليمر من اللاتكس بعملية ترسيب باستخدام الأحماض والأملاح ويتبع الترسيب فصل البوليمر وهو في صورة قطع غير منتظمة وتجفف وتشحن في بالات.

وجدير بالذكر أن عملية بلمرة المستحلب يمكن أن تتم في عملية مستمرة نظراً لأن المستحلب يعتبر ثابتاً من ناحية الديناميكا الحرارية.

### مميزات عملية بلمرة المستحلب

العملية سهلة في إدارتها ودرجة اللزوجة لوسط التفاعل منخفضة بالنسبة لعملية البلمرة في المحلول بنفس التركيز كما أن وجود الماء بسعته الحرارية الكبيرة يساعد على تسرب حرارة التفاعل الكبيرة.

ويمكن الحصول على معدل عالٍ للتفاعل ويمكن إنتاج جزيئات بوليمر بوزن جزيء عالي من خلال استعمال درجة تركيز عالٍ من الصابون ودرجة تركيز أقل من العامل الحفاز. ويستخدم البوليمر وهو في صورة مستحلب اللاتكس الناتج في صناعة البويات واللواصق وخلافه بضمن أن البوليمر منتشرًا انتشارًا جيدًا في المستحلب.

### **عيوب عملية بلمرة المستحلب**

- (١) من الصعب الحصول على بوليمر نقي.
- (٢) الحاجة إلى عمليات تكنولوجية عالية للحصول على البوليمر في الصورة الصلبة.
- (٣) وجود الماء يقلل من كمية الإنتاج بالنسبة لحجم وعاء التفاعل.

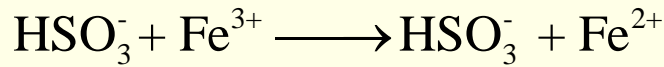
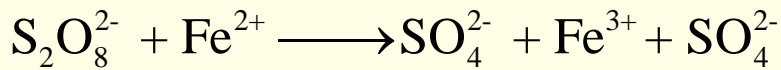
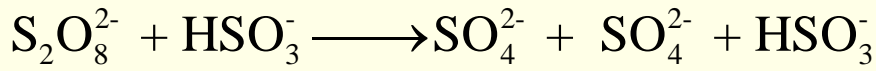
### **أنظمة إنتاج الشقوق الحرة اللازمة لعملية البلمرة من المستحلب**

نظراً لضرورة أن يكون العامل الحفاز (مصدر الشقوق الحرة اللازمة) له قابلية للذوبان في الماء فلذلك لا يصلح استخدام مركب بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide) لأنه لا يذوب في الماء. وقد وجد أن أنسب مصادر الشقوق الحرة هو

مركب فوق كبريتات البوتاسيوم أو فوق كبريتات الأمونيوم  
(potassium or ammonium persulfate)  
حيث أن هذه المركبات تتكسر بالحرارة إلى شقوق حرة وهي  
مركبات تذوب في الماء.

### أنظمة الأكسدة والإختزال Redox Systems

وجد أنه بدلاً من استعمال مركبات فوق الكبريتات لوحدها فإنه  
من الأحسن استخدامها في وجود عامل مختزل مثل ثيوكبريتيت  
البوتاسيوم  $\text{KHSO}_3$  أو كبريتات الحديدوز  
(ferrous sulfate) وتنتج الشقوق الحرة من خلال تفاعل  
الأكسدة والاختزال كالاتي :



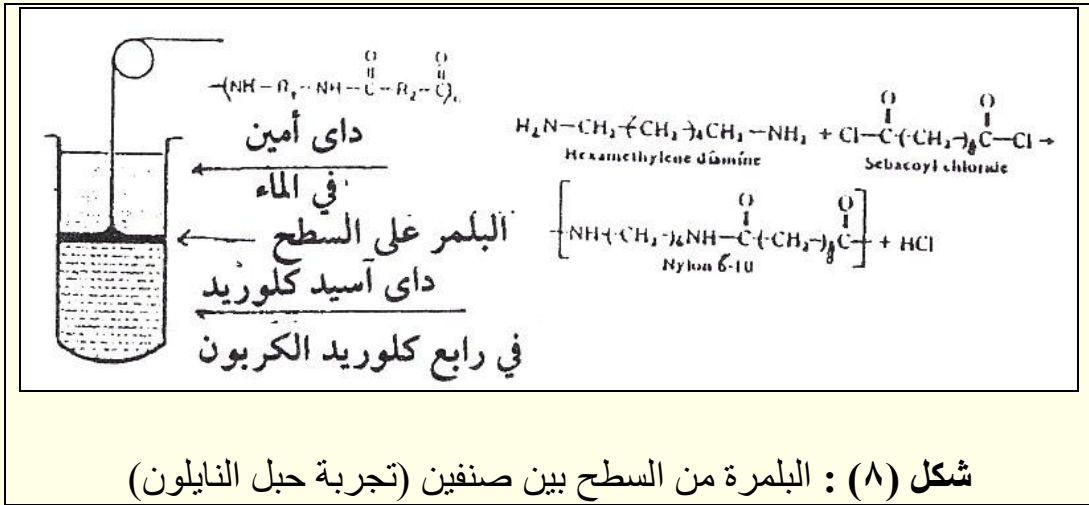
## نظام البلمرة من السطح بين الصنفين

### Interfacial Polymerization

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل بين مونومرين أحدهما يذوب في وسط مائي والآخر يذوب في مذيب عضوي لا يمتزج بالماء. وتحت الظروف المناسبة تبدأ البلمرة عند سطح الإتصال بين السائلين. ومن الأمثلة الشائعة جداً لإتمام هذا النوع من البلمرة هو التجربة المعروفة بإنتاج حبل النايلون وفيه ينتج بوليمر البولي أميد (النايلون) شوتان - بومان. فمثلاً وطبقاً للمعادلة أدناه فإن بوليمر نايلون (610) يمكن إنتاجه بهذه الطريقة بتفاعل بين هكساميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine) مذاباً في الماء والمونومر الآخر يكون ثنائي كلوريد حمض اسباسك (sebacic dichloried) ذائباً في مذيب عضوي مثل رابع كلوريد الكربون.

وطبقاً لما هو موضح في الشكل (٨) فإن محلولي المونومرين يضافا إلى بعضهما في وعاء البلمرة بدون تقليب فيظهران على شكل طبقتين غير ممتزجتين، وعند إضافة قطرة من محلول النشادر (كوسط قاعدي لامتصاص حمض الهيدروكلوريك الناتج من تفاعل البلمرة) فإن البوليمر (نايلون 610) يتكون في الحال

على سطح الانفصال بين محلولي المونومرين ويمكن سحبه بإدخال قضيب زجاجي ويلف البوليمر بعد ذلك على القضيب الزجاجي بتدوير القضيب بصفة مستمرة إلى أن ينتهي تركيز المونومرات.



ويمكن انتاج النايلون بهذا النظام ولكنه بطريقة مختلفة بحيث يمكن خلط محلولي المونومرين في خلاط سريع ويتكون البوليمر أثناء التقليب السريع على شكل حبيبات معلقة وذلك عند سطوح الانفصال العديدة بين قطرات محلولي الخيط ويشبه البوليمر الناتج البوليمرات التي تنتج بنظام بلمرة المعلق.