

Polymerization and Polymerization conditions عمليات البلمرة وظروفها:

ان اختيار الظروف المناسبة لبلمرة مونومر معين تحددها عوامل عديدة منها:

١- الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره

٢- توزيع الاوزان الجزيئية للبوليمر Molecular Weight Distribution

٣- استخدامات البوليمر

٤- التكاليف الاقتصادية التي ترافق عملية البلمرة

٥- نوعية النظام المتبع في التحضير ان كان نظام الوجبات Batch System او النظام المستمر Continuous System .

بشكل عام يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة الى نوعين رئيسيين هما:

عمليات البلمرة Polymerization	
Heterogeneous Polymerization البلمرة غير المتجانسة	Homogeneous Polymerization البلمرة المتجانسة
Suspension Polymerization ١- البلمرة في العوالق	Bulk Polymerization ١- بلمرة الكتلة
Emulsion Polymerization ٢- البلمرة المستحلبة	Solution Polymerization ٢- بلمرة المحاليل
Interfacial Polymerization ٣- البلمرة بين سطحين	
Gas-Phase Polymerization ٤- البلمرة في الطور الغازي	
Precipitation polymerization ٥- البلمرة الترسيبية	

أولاً: البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

تتم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس واحد كالمسائل او الصلب او الغاز, والطوين الاخيرين يعتبران ذو اهمية محدودة على النطاق الصناعي.

تشمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين اساسيتين هما بلمرة الكتلة و بلمرة المحاليل

١- بلمرة الكتلة: Bulk Polymerization

هذه الطريقة اسهل طرق البلمرة عموماً ولكنها من اكثر التقنيات صعوبة وخاصة عندما يكون تفاعل البلمرة باعثاً للحرارة Exothermic. في هذه البلمرة يكون المونومر بحالة سائلة والبادئ يكون ذائب في المونومر. تتلخص هذه العملية بتسخين المونومر وبوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة Initiators, ثم تسخن المونومر الى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام في درجة حرارة ثابتة ومسيطر عليها من اجل السيطرة على سرعة عملية البلمرة. لهذه الطريقة بعض المعوقات منها مايتعلق بكيفية التخلص من الحرارة التي تتحرر اثناء البلمرة وازالتها عن محيط التفاعل بالتبريد ولكن التبريد من جهة اخرى يؤدي الى زيادة لزوجة الوسط المتفاعل حيث يوجد البوليمر الذي يسبب زيادة اللزوجة وتصبح عملية تحريك ورج مزيج التفاعل صعبة جداً, الامر الذي يسبب تكوين مناطق ساخنة Hot Spots ترتفع عندها درجة الحرارة الى درجة تدعى بدرجة الحد الاعلى او درجة السقف Ceiling Temperature. عندها تبدأ السلاسل البوليمرية المتكونة بالتفكك التدريجي المنتظم

Depolymerization وتكوين المونومرات مرة ثانية (اي ان عملية البلمرة والتفكك تحدث في نفس الوقت وبسرعة ثابتة

ومتزنة), وينتج عن ذلك بوليمر ذات وزن جزيئي واطئ. قد تؤدي هذه التفاعلات الثانوية احيانا الى تلويين البوليمر بالوان غير مرغوبة تحد من الاستخدامات النهائية للبوليمر.

ان بلمرة الكتلة تلائم المونومرات التي تكون بوليمراتها ذاتية في مونومراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستايرين (PS) والبولي(مثيل ميثا اكريليت) (PMMA) وغيرها. اما اذا كان البوليمر غير ذاتي في المونومر فتصبح العملية اكثر صعوبة وتعقيدا حيث انه عندما تصل نسبة التحويل Conversion Ratio الى حوالي ١٠% يكون معظم المونومر المتبقي ممتصا من قبل البوليمر, وبذلك يتحول مزيج التفاعل الى شكل يشبه المادة المتطينة (مادة طينية) Slurry وبذلك تكون صعوبة التبريد والتحرك. من امثلة ذلك هو تحضير بولي(كلوريد الفايينيل) (PVC) وبولي (كلوريد الفايينيلدين) وبولي (اكريلونتريل) حيث انها جميعا لاتذوب في مونومراتها. لقد طورت تقنيات بلمرة الكتلة في السنين الاخيرة وتم التغلب على المشاكل المذكورة.

الجدير بالذكر ان بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكتيفية اكثر من البوليمرات ذات النو المتسلسل (بلمرة الاضافة) وذلك لان تفاعلات الاضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة Exothermic اكثر من تفاعلات التكتيف, وبالتالي فان عملية التبريد تكون اكثر سهولة في البوليمرات التكتيفية, وعليه فان لزوجة المحلول تبقى واطنة نسبيا لغاية المراحل الاخيرة من التفاعل. اما في بلمرة الاضافة فيتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الاولى في البلمرة فتزداد لزوجة المحلول مبكراً ويسبب ذلك صعوبة في التبريد الذي بدوره يسبب تفكك البوليمر المتكون. من محاسن هذه الطريقة:

- ١- منظومة التفاعل (البلمرة) تكون بسيطة ومعزولة حرارياً ولا تحتاج الى استخدام المذيب
- ٢- البوليمر الناتج يكون نقي
- ٣- البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة غالباً ما تكون ذات شفافية عالي.
- ٤- امكانية السيطرة على معدل انتشار الوزن الجزيئي وذلك باستخدام عوامل الناقلة للسلسلة Chain transfer agent.

ولكن من مساوئها:

- ١- تبريد مزيج التفاعل وتحريكه تصبح اصعب مع مرور الوقت بسبب زيادة الوزن الجزيئي ولزوجة المزيج.
- ٢- البوليمرات الناتجة من هذه العملية ذات وزن جزيئي واطئ.
- ٣- معدل انتشار واسع للوزن الجزيئي للبوليمرات الناتجة.
- ٤- لاتصلح لاجراء بلمرة الاضافة (نمو السلسلة) Addition polymerization (chain growth polymerization)

من اجل تجاوزنقاط الضعف في بلمرة الكتلة فقد طور العلماء طريقة جديدة للبلمرة تسمى البلمرة في المحاليل Solution polymerization)

٢- بلمرة المحاليل Solution Polymerization:

في هذه التقنية يجري اذابة المونومر والبادي في مذيب معين , والبوليمر الناتج يكون ذاتي ايضا في نفس المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك التبريد لمزيج البلمرة. من مساوئ وصعوبات هذه الطريقة هي التكاليف الاقتصادية العالية التي تنفق في ازالة المذيب عن البوليمرات, ويستخدم لهذا الغرض وسائل صناعية متعددة منها تبخير المذيب تحت ضغط مخلخل (Evaporation under reduced pressure) او بواسطة امرار تيار قوي من غاز حامل في محلول البوليمر او بواسطة الترسيب او غيرها.

ان ازالة الاجزاء الاخيرة من المذيب عن البوليمر هي عملية صعبة جدا, لان جزيئات المذيب الصغيرة نسبياً تنتشر بين طيات وطبقات السلاسل البوليمرية الطويلة ذات الازان الجزيئية العالية , مما يجعل خروجها يتطلب ضغطاً مخلخلًا ولمدة طويلة. ومن المساوئ الاخرى لهذه الطريقة هي ان بعض المذيبات المستخدمة في البلمرة قد تشترك في تفاعلات ثانوية تؤثر على

سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر بهذه الطريقة , تدعى مثل هذه التفاعلات بتفاعل انتقال السلسلة الى المذيب Chain transfer to solvent. تعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثل ذلك بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الالصباغ Dyes واللواصق Adhesives و مواد الطلاء Coatings او كمضافات للالصباغ Dye Additives او في استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها الى بوليمرات اخرى. عند اجراء بلمرة المحاليل يجب انتقاء المذيب المناسب بحيث لا يشترك في التفاعل ويكون غير سام ورخيص الثمن, اضافة الى ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه. كما يجب ان يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومر والبادئ.

ثانياً: البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous polymerization :

تتضمن هذه البلمرة وجود اكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومر في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة وتشمل هذه البلمرة على تقنيات عدة اهمها:

١- البلمرة في العوالق: Suspension Polymerization

تجري هذه البلمرة في الوسط المائي ويكون فيها المونومر منتشراً في نفس الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة Droplets وبذلك فان المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وانما عالقاً Suspension ويكون البادئ مذاباً في المونومر داخل القطيرة . وتسلك كل قطيرة مونومر وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها , وهنا الامر يختلف عن سابقتها اذا ان عملية تبريد مزيج البلمرة يختلف ويتمثل ذلك بسهولة تبريد مزيج البلمرة لان القطيرات الصغيرة تكون ذات مساحة سطحية كبيرة نسبياً ومنتشرة ولذلك يسهل انتقال الحرارة والسيطرة على درجة حرارة التفاعل من خلال تبريد الوسط المائي والسيطرة على درجة الحرارة. ويحافظ على ثبات هذه القطيرات بواسطة التحريك المستمر لمزيج البلمرة وبأستخدام مواد مثبتة للعوالق Suspension stabilizer ذائبة في الماء تمنع التصاق القطيرات مع القطيرات مع بعضها البعض. تكون هذه المثبتات اما عضوية او لاعضوية مثل مشتقات السيلولوز و بولي كحول الفانيل و بولي اكريلات الصوديوم والجيلاتين.

ان البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح وغسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق والتي تكون على السطح الخارجي لحبيبات البوليمر. وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات من مساوي البلمرة في العوالق

أ- تلوث حبيبات البوليمر بالمادة المثبتة للعالق, والتي يصعب ازلتها عن البوليمر الا بعد عمليات غسل متكررة.

ب- ان الوزن الجزيئي للبوليمر يكون محدود نسبياً الا انه ملائماً للكثير من الاستخدامات البلاستيكية

ج- لا تصلح لتحضير البوليمرات المطاطية Elastomers وذلك بسبب تماسك الدقائق البوليمرية المتكونة مع بعضها البعض اضافة الى ان البوليمرات المطاطية تحتاج الى ان تكون ذات اوزان جزيئية عالية نسبياً لكي تتمتع بمواصفات مطاطية عالية مناسبة.

اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكيات وعلى نطاق تجاري منها البولي(ستايرين) و البولي(ميتا اكريليت) والبولي(اكريلونتريل).

٢- البلمرة في المستحلبات Emulsion polymerization :

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار Dispersion medium , الا ان انها تختلف كلياً من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة. يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء من الاتي:

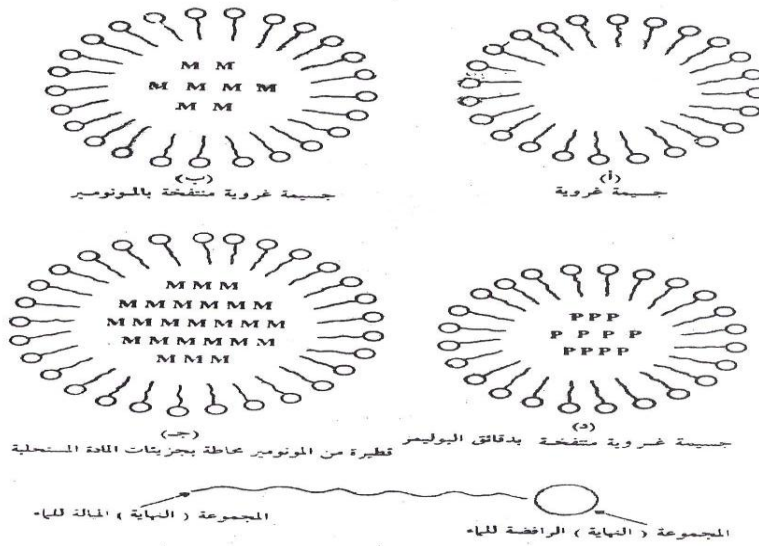
أ- الماء كوسط للانتشار

ب- مادة مستحلبة Emulsifying Agent وتكون عادة محلولاً صابونياً تكون في الوسط المائي. , وقد وجدت الدراسات المجهرية للوسط المستحلب بأن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية مختلفة الحجم. تكون

- نهاياتها المحبة للماء Hydrophilic الى الخارج والنهايات الكارهة للماء Hydrophobic الى الداخل كما في الشكل رقم ١ .
هناك انواع مختلفة من المواد المستحلبة , فقد تكون
- اما ايونية مثل كبريتات الالكيل او الارييل Alkyl or Aryl Sulphate او الفوسفات او كبريتات لوريل الصوديوم وصيغتها $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})_2\text{Ona}$
 - او غير ايونية مثل هيدروكسيد اثيل السليلوز Hydroxylethyl cellulose او بولي(كحول الفاينيل) (Polyvinyl alcohol)

ج- البادئ يكون من النوع الذائب بالماء , ومثال ذلك بيرسلفات الامونيوم Ammonium persuphate وبعض مركبات الازو وغيرها.

د- المونومر يكون جزءاً ذائباً في المحلول المستحلب , وجزءاً منتشر على شكل قطرات ومستقرة فيه.



شكل ١ : أشكال تخطيطية تمثل البلورة المستحلبة

وتكون ميكانيكية البلورة كالاتي: نظراً لاستخدام بادئات ذائبة بالماء, لذا يتوقع ان تتضمن خطوة البدء بتكوين الجذور الحرة من جزيئات البادئ الموجود في الوسط المستحلب, وهذه بدورها تدخل الى الجسيمة الغروية الصابونية, وتبدأ عندها خطوة البدء Initiation داخل الجسيمة الغروية مكونة مراكز فعالة نامية تنمو باضافة مزيد من المونومرات المتواجدة في الجسيمة الغروية وتستمر عملية البلورة الى ان يدخل جذر حر اخر الى الجسيمة الغروية لتحصل عملية الانتهاء بسبب تفاعل الازدواج coupling reaction .

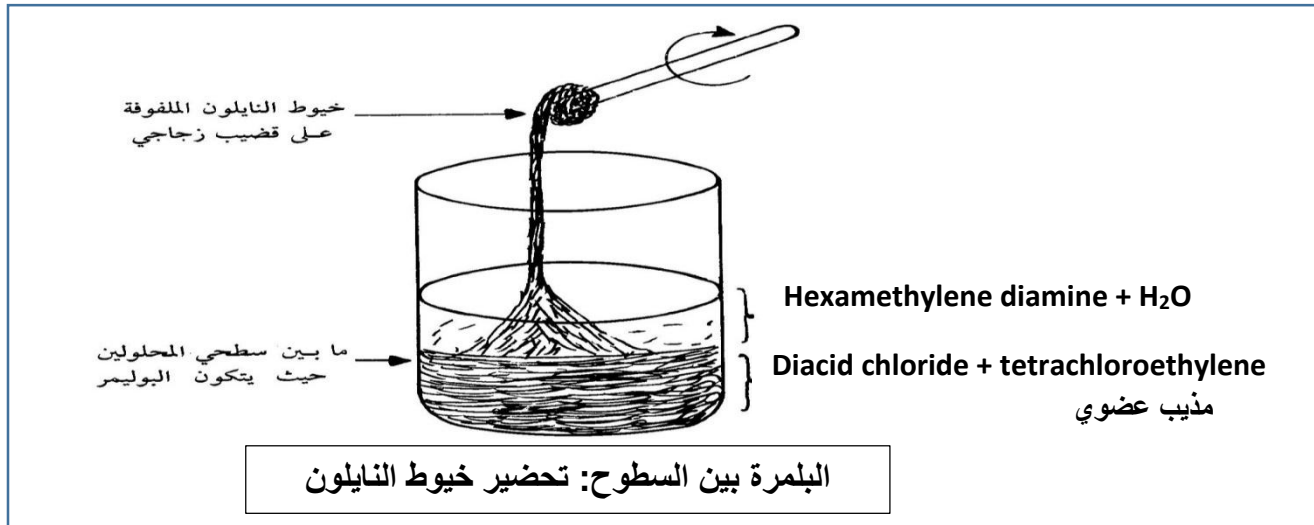
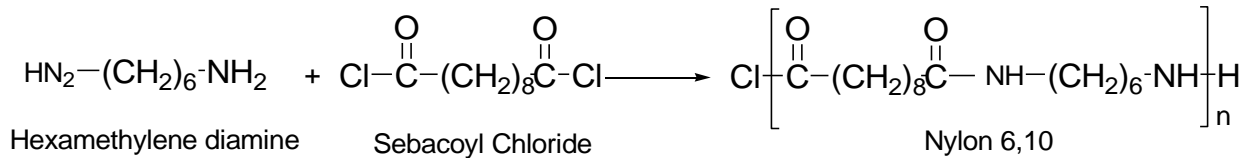
يلاحظ ان اسلوب البلورة هنا يختلف كلياً عن البلورة في العوالق لانه في العوالق تتم البلورة داخل قطيرات المونومر لذلك تنتهي تفاعلات النمو اذا نفذ المونومر داخل القطيرة. اي ان احتمال حدوث تفاعلات الانتهاء هو اعلى بكثير بسبب وجود جزيئات البادئ داخل القطيرة. اما في البلورة المستحلبات فتحصل البلورة داخل الجسيمات الغروية الصابونية , وعند نفاذ المونومر من داخل الجسيمة الغروية ينتقل اليها المونومر من قطيرات المونومر عبر الوسط المستحلب , اي ان قطيرات المونومر تعد بمثابة مستودع لتغذية تفاعلات النمو التي تحصل داخل الجسيمة الغروية , ويعد هذا سبباً لتكوين وزن جزيئي عالي. ان سرعة البلورة والوزن الجزيئي للبوليمر يعتمدان اعتماداً كبيراً على تركيز المادة المستحلبة.

اهم مزايا البلمرة المستحلبة والتي لا تتوافر في بلمرة العوالق

- أ- الوزن الجزيئي العالي للبولىمر الناتج
ب - امكانية استخدام البولىمر وهو بشكله المستحلب كما في صناعة مستحلبات الاصباغ، حيث يكون المستحلب الحاوي على البولىمر مستقراً ولا حاجة لفصل البولىمر عن الوسط الانتشاري.
ج- بالامكان فصل البولىمر الناتج بشكل صلب وذلك عن طريق تخثير المستحلب Coagulation البولىمري ويتم ذلك باضافة حامض الى المستحلب الذي يؤدي بدوره الى تخثر البولىمر و ثم ترشيح البولىمر المتخثر وغسله وتجفيفه تحت ضغط مخزل. ان البلمرة المستحلبة لا تخلو من الصعوبات والعيوب التي من اهمها هو تلوث البولىمر بالمادة المستحلبة والتي يتطلب ازلتها عن البولىمر عمليات غسل متعددة.

٣- البلمرة بين سطحين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البولىمرات التكتيفية كما في البولى استرات، البولى اميدات ، البولى كاربونات وغيرها. اهمية هذه الطريقة تكمن في امكانية اجراء البلمرة في درجات الحرارة الاعتيادية الا انها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة (اي تفاعل المونومرات الحاوية على مجاميع فعالة جداً) كتفاعلات هاليدات الحوامض Acid Halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل او مع المركبات الثنائية الامين Diamines ، لتكوين البولى استرات والبولى اميدات على التوالي. على عكس ميكانيكية البلمرة التكتيفية التي درست سابقا ، لا تحتاج البلمرة بين سطحين الى درجات حرارية عالية لاجراءها كذلك تفاعلاتها غير انعكاسية (تكون باتجاه واحد) لان التفاعل الانعكاسي مع الناتج ثانوي (by-product) كالماء او HCl يحتاج الى درجات حرارية عالية لحدوثه لا تتوفر في هذا النوع من البلمرة . لذلك تكون البولىمرات الناتجة من هذه العملية ذات اوزان جزيئية عالية نسبياً. تتم هذه البلمرة عادة مونومرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الاخر وغير قابلين للامتزاج Immiscible كأن يكون احدهما في وسط مائي والثاني في مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء مثل (Hexane, Xylene or carbon tetrachloride) فتتم البلمرة عادة عند ملتقى السطحين السائلين كما في الشكل . ومثال ذلك تفاعل Sebacoyl chloride و Hexamethylene diamine في تحضير Nylon 6,10 .



٤- البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerization

ان هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة ، وتتلخص بامرار المونومر الغاز الى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة امرار اشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكونا ضباب لايلبث ان يترسب. يمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونومرات الحاوية على مجموعة الفاينيل مثل كلوريد الفاينيل او الاثلين.

٥- البلمرة الترسيبية Precipitation polymerization :

هي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل او بلمرة الكتلة. ان البوليمر الناتج من هذه الطريقة يترسب حال تكونه لانه لايدوب في المونومر او في المذيب.. وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل البوليمرية المستمرة بالنمو بعد الترسيب نظراً للاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة. من الامثلة المعروفة هي بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل ميثاكريليت في الماء.