

الباب السابع

البوليمرات بالإضافة



## الباب السابع

### البلمرة بالاضافة

#### Polymerization by addition

البوليمرات بالاضافة :

#### Freeradical Chain Growth Polymerization

يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

أولاً : البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

ثانياً : البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية ، وتكون على نوعين : البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية نحن نعلم أنه 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 بالرابطة المزدوجة . وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الأنيونية Anionic polymerization ، كالاكريلونتريل 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 البروبلين . وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقبة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة

الجنور الحرة . ويوضح الجدول نوع البلمرة المناسبة لعدد من مونوميرات الفينيل المهمة تجارياً .

### نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل المهمة صناعياً

نوع البلمرة			التركيب الكيميائي	المونومير
أنيونية	كاتيونية	جنور حرة		
√	√	√	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	إثيلين
√	√	√	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	او 3-بيوتاديين
x	√	x	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	او 1-داي الكيل أولفين
√	√	√	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	ستابرين
x	x	√	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{X} \end{array}$	أولفين أحادي الهالوجين
x	x	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	استرات الفينيل
√	x	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{OMe} \end{array}$	اكريلات المثيل
√	x	√	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	اكريلونتريل
√	x	√	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$	مثيل اكريلونتريل
√	x	√	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	اكريل أميد

√	x	√	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	مثيل أكريل أميد
x	√	x	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$	اينثر الفينيل

### أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة :

#### **Type of Initiators used in free redical polymerization**

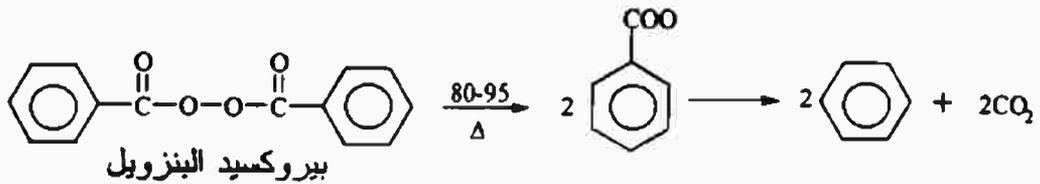
إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزئيات المونومير، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيداً من جزئيات المونومير ، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن . وهناك أنواعاً مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونوميرات الفينيل ولكل منها ميزات خاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونوميرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة .

#### **أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators**

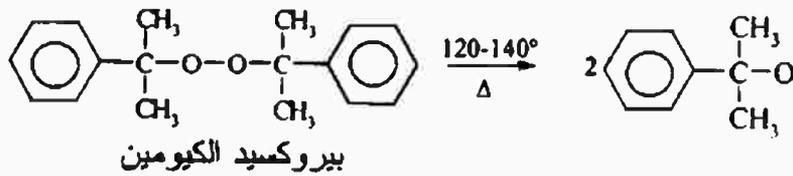
وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيوركسيدات Peroxides والهيدروبيروكسيدات Hydroperoxide ومركبات الأزو Azo-compounds والداي أزو Diazo-compounds وتسمى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية Thermal catalysts ، وهناك عدداً كبيراً 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) Azobisisobutyronitrile والمعادلات التالية توضح ذلك:

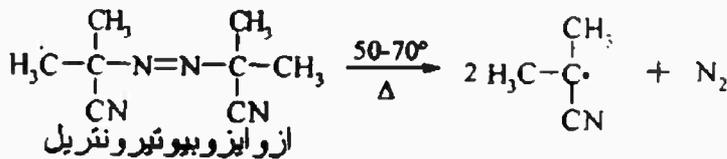
1.



2.



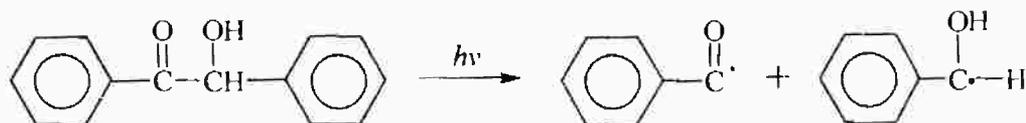
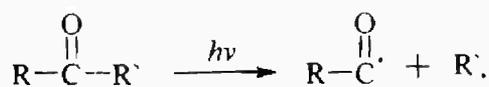
3.



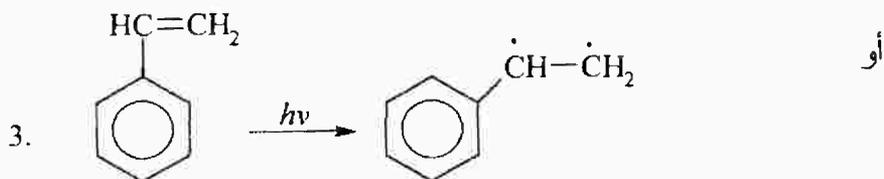
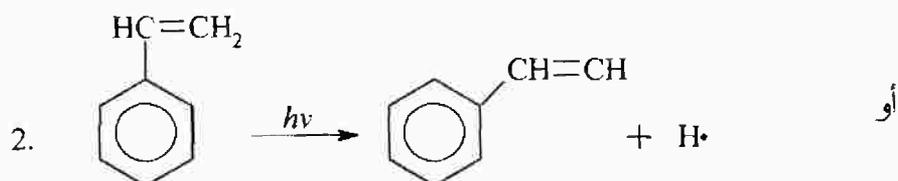
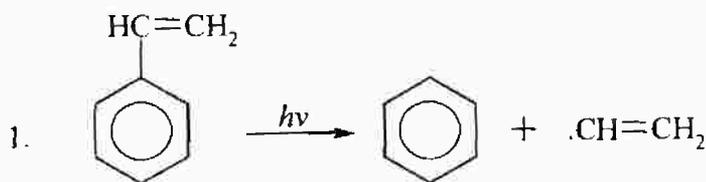
### ثانياً : البادئات الضوئية Photoinitiators

أن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جنوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات

الكربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية Organometalics  
والمعادلات التالية توضح ذلك :



وقد تتكون الجذور الحرة من جزئيات المونومير نفسها ، وذلك عند تعرضها لضوء ذو طول موجي معين ، كما هو الحال مع الستايرين مثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :



### ثالثاً : بادئات الأكسدة والاختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة، وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات

حرارية منخفضة تتراوح بين (0-50) °م وتستخدم مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization . وقد تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال عضوية أو لاعضوية ، ومن أمثلة هذه التفاعلات هي تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي:

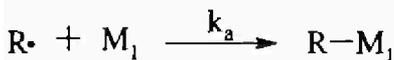
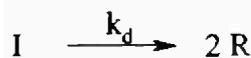


### حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة

#### Kinetics of free radical addition polymerization

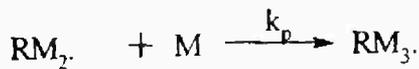
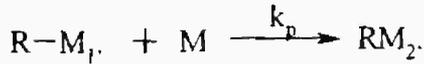
بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلة بخطوات البدء . والتكاثر أو الانتشار والانتهاه ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثلاً عاماً كالمونومير M والبادئ I .

1- 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 Decoposition Constant ،  $k_a$  ثابت إضافة الجذر الحر إلى المونومير .

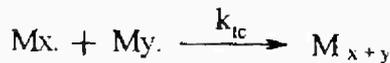
2- مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation step وتتضمن إضافة مزيد من جزئيات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :



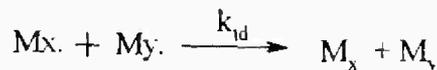
حيث  $k_p$  يمثل ثابت سرعة التكاثر ، ويلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي ، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية .

3- أما مرحلة الانتهاء Termination فتتضمن أكثر من نوع تفاعلات الانتهاء وأهمها :

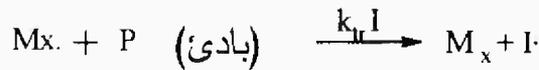
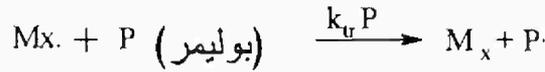
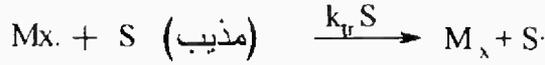
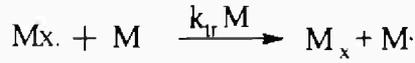
أ- تفاعلات ازدواج الجذور الحرة coupling :



ب- تفاعلات الاضمحلال Disproportionation وتتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول أحدهما إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة :



ج- تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain-transfere reactions فقد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو إلى سلسلة بوليمر كما مبين أدناه على التوالي :



يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

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

حيث أن  $f$  يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ . ويقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين السلاسل البوليمرية و  $[I]$  يمثل تركيز البادئ المستخدم في البلمرة  $R_i$  سرعة تفاعل البدء . إن سرعة تفاعل الانتهاء هي مجموع سرع تفاعلات الانتهاء والتي تحدث فعلاً أثناء البلمرة فإذا كان الانتهاء يحدث فقط من جراء ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الانتهاء كما يلي :

$$R_i = \left( \frac{-d[M.]}{dt} \right)_i = 2k_t[M.]^2$$

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

$$R_i = 2k_t [M.]^2 + k_{td} [M_x.] [M_y.] + k_{tm} [M_x.] [M] + k_{tr} [M_x.] [S]$$

انتقال إلى المذيب      انتقال إلى المونومير      اضمحلال      ازدواج

$$+ k_{tp} [M_x.] [P] + k_{tr,1} [M_x.] [I]$$

انتقال السلسلة إلى المذيب      انتقال إلى البوليمر

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

$$R_i = R_t$$

وبالتعويض عن قيم  $R_i$  وعن  $R_t$  تحصل على :

$$2fk_d [I] = 2k_t [M.]^2$$

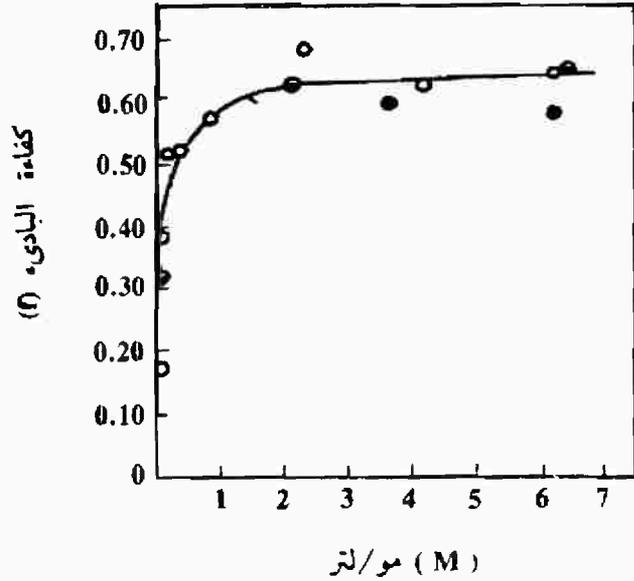
$$[M.] = \left( \frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

أما سرعة تفاعل التكاثر أو الانتشار propagation فيعبر عنها كما يلي :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] [M.]$$

ويمكن التعويض عن قيمة  $[M]$  فى المعادلة السابقة .

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



تأثير تركيز المونومير على فعالية البادئ حيث أن المونومير فى هذه العلاقة هو الستايرين والبادئ هو (AIBN) وتشير النقاط إلى قيم تراكيز البادئ المستخدمة 0.20 ، 0.50 ، 1.00 جم/لتر على التوالي

فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع  $[M]^{3/2}$  وبين الشكل العلاقة

بين سرعة البلمرة  $(R_p)$  و  $[I]^{1/2}$  أما الآخر فيوضح العلاقة بين  $R_p$  و  $[M]$  . ويمكن التعبير عن معدل درجة البلمرة  $\bar{D}_p$  بالمعادلة الآتية :

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

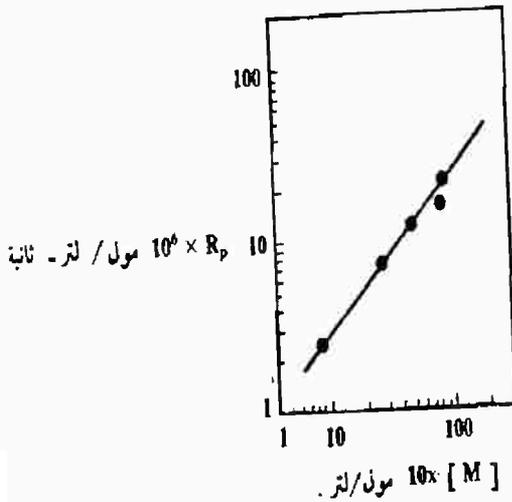
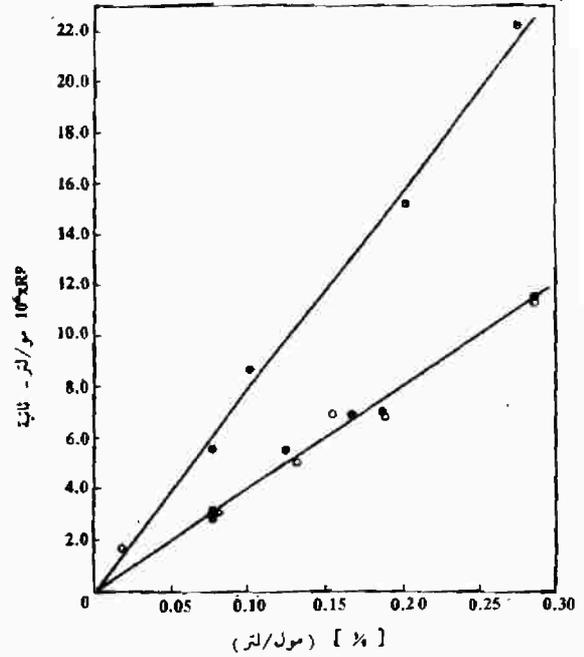
حيث أن  $R_t$  تمثل سرعة تفاعل الانتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات

الانتهاء ويطلق أحياناً على هذه النسبة طول السلسلة الحركية Kinetic chain

length التي تمثل عدد وحدات المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد ،  
وعندما يكون الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن DP كما يأتي :

$$\bar{Dp} = \frac{k_p[M][M.]}{k_t[M.]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [M.]}$$

العلاقة بين سرعة البلمرة  $R_p$   
والجذر التربيعي لتركيز البادئ  $I^{1/2}$   
لعدد من الأنظمة مثل ميثا اكريلات  
بيروكسيد البنزويل عند 50°م (●)  
وبنزوات الفينيل : (AIBN) عند  
60°م (O) .



نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة  $R_p$  وتركيز المونومير وهي علاقة خطية من الدرجة الأولى ،  
حيث أن هذه الدراسة أجريت على مثل اكريلات بوجود بيرينزوات البيوتيل الثالثي - داي  
مثل ثايويوريا (البادئ من نوع الأكسدة والاختزال) .

وبالتعويض عن قيمة  $[M.]$  نحصل على :

$$\bar{Dp} = \frac{k_p [M]}{(fk_d k_t)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}}}$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة  $\bar{Dp}$  إذا كان الانتهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج أما إذا كان الإنتهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال Disproportionation فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معدل درجة البلمرة  $\bar{Dp}$  .

ولكن عندما يحدث الانتهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الانتهاء فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة  $Dp$  كما يلي :

سرعة تفاعل التكاثر (Rp)

$$= Dp \text{ مجموعة سرع جميع تفاعلات الانتهاء}$$

$$\bar{Dp} = \frac{R_p}{fk_d[I] + k_{tr,m}[M][M.] + k_{tr,s}[S][M.] + k_{tr,l}[I][M.]}$$

يمثل المقام في المعادلة السابقة سرع تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج ، أو انتقال السلسلة إلى المونومير ، وإلى المذيب ، وإلى البادئ على التوالي . ولغرض تبسيط المعادلة السابقة نرسم إلى ثابت انتقال السلسلة بـ (c) chain transfere constant نسبة إلى سرع التكاثر كما يلي:

ثابت سرع انتقال السلسلة  $k_{tr}$  النامية

$$= \text{ثابت انتقال السلسلة (c)} = \frac{\text{ثابت سرع انتقال السلسلة } k_{tr}}{k_p \text{ ثابت سرع تكاثر السلسلة}}$$

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

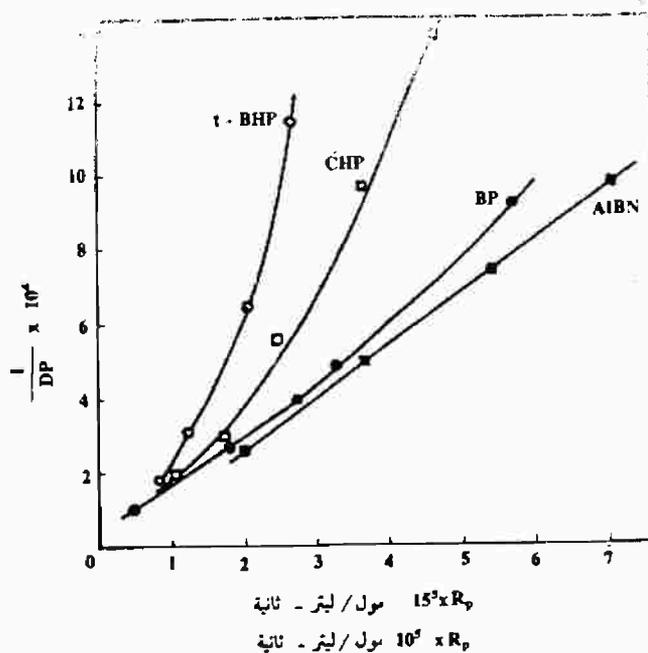
$$C_M = \frac{k_{tr.M}}{k_p}, C_S = \frac{k_{tr.S}}{k_p}, C_I = \frac{k_{tr.I}}{k_p}$$

$$\therefore \frac{1}{D_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3}$$

يتبين من المعادلة السابقة مدى اعتماد درجة البلمرة على الأنواع المختلفة من تفاعلات الانتهاء . وفي حالة غياب العوامل الناقلة للسلسلة النامية chain transferring agents يختفى الحد المحتوى 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 هذه المعادلة المهمة مدى اعتماد درجة البلمرة على سرعة التكاثر  $R_p$  ، ويبين الشكل التالي اعتماد درجة بلمرة الستايرين 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 الستارين على سرعة البلمرة  $R_p$  عند استخدام بادئات مختلفة :  $\square$  هيدروبيروكسيد الكيوميل (CHP) • بروكسيد البنزويل (BP) ،  $\blacksquare$  ازوايزوبيوتيرونتريل ، و  $\circ$  هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي عند درجة 60°م. يلاحظ شذوذاً كبيراً عند استعمال البادئ الأخير ، ويعزى ذلك إلى تفاعلات انتقال السلسلة إلى البادئ .

## بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

### أولاً : البولي اثيلين منخفض الكثافة Low density polyethylene

يحضر البولي اثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة . ويكون هذا البوليمر متفرعاً Brached ، ولهذا السبب تكون كثافته منخفضة نسبياً ، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزئيات البوليمر .

## صناعة البولي ايثيلين منخفض الكثافة (LDPE) Manufacture of

إن أهم المشاكل التي تواجهه صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة تتعلق بالضغط العالية المستخدمة في عملية البلمرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة . تجرى بلمرة الايثيلين تحت ضغط يتراوح بين 1000-3000 ضغط جوى وعند درجات حرارية عالية قد تصل إلى 250°م . وتبلغ حرارة بلمرة Heat of Polymerization الايثيلين حوالي 800 سعر/جم مقارنة بحرارة بلمرة الاستارين التي هي 164 سعر/جم .

وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الايثيلين ويتحلل إلى الكربون والميثان أو إلى الكربون والهيدروجين ، وتفاعل التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة Exothermic فقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي 34 كيلو سعر/مول ، أضف إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل . وتستخدم لبلمرة الايثيلين نوعان من التقنيات احدهما تتضمن استخدام مفاعلات الضغط أى أوتوكليف Autoclave والثانية تستعمل المفاعلات الانبوبية Tubular reactors فالأولي تحتاج إلى معدات للتبريد أما الثانية فتحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج إلى معدات تحريك . تستخدم التقنية الأولى لتحضير البوليمر على نظام الوجبات Batch system أما الثانية فتصلح للتحضير على النظام المستمر Continuous systems . وتستخدم فى بلمرة الايثيلين أنواع مختلفة من البادئات Initiators أهمها : الاوكسجين النقي ، والبيروكسيدات مثل بيروكسيد البنزويل ، والهيدروبيروكسيدات ومركبات الأزو ويتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الأوكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة

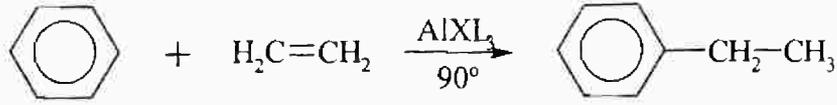
حرارة 190°م وتحت ضغط يبلغ 1500 جو . يحافظ على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي 10 - 15% . ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل ليفصل الاثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل . وأخيراً يبرد منصهر البولي اثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات .

**خصائصه الفيزيائية :** تتراوح كثافته بين 0.91 - 0.94 جم/سم<sup>3</sup> وتبلغ نسبة البلورة Crystallinity فيه حوالي 50 - 60% ، لا يذوب في معظم المذيبات عند درجات الحرارة العادية وتبلغ درجة انصهاره حوالي 120 - 130°م وللبولي اثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالأحماض والقواعد وله مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثة Tertiary Carbon atom عند موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي اثيلين عادة مواد مثبتة Stabilizers ومضادات للأكسدة Antioxidants . ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي اثيلين هو الكربون الأسود .

### ثانياً : البولي ستايرين Polystyrene وبعض مشتقاته المهمة :

يعتبر البولي ستايرين من البوليمرات الزجاجية Glassy polymers المهمة صناعياً . وهو من البلاستيك المطاوعة للحرارة . وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي حوالي 80°م ، 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 Regid foam الصلب . ويحضر البولي ستايرين من الستايرين وهذا يحضر

من البنزين والاثيلين وذلك بإمرار الاثيلين فى البنزين تحت ضغط وبوجود كلوريد الألومنيوم كعامل مساعد :



ثم تجرى لاثيل البنزين الناتج عملية إزالة الهيدروجين Dehydrogenation وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنسيوم فى درجة حرارة 600°م حيث يتكون الستايرين وهذا ينقى تنقية جيدة قبل بلمرته . ويحضر البولي ستايرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الاستخدامات النهائية له . ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستايرين ما يأتى :

1- البلمرة فى المستحلبات

2- البلمرة فى العوالق

3- البلمرة فى المحاليل

4- بلمرة الكتلة

وتستخدم لانجازها بادئات مناسبة مثل بيروكسيد البنزويل . بلمرة الكتلة من أكثر من هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعى وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التى ترافق التقنية .

### ثالثاً : كوبوليمرات الستايرين Styrene copolymers

يبلمر الستايرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة وأهم المونوميرات التى يبلمر معها الستايرين ولها أهمية

صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستايرين بيوتاديين (SBR) Styrene Butadiene Rubber وتكون نسبة الستايرين فيه بحدود 25% من وزنه . ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب .

#### رابعاً : مطاط النتريل Nitrile rubber

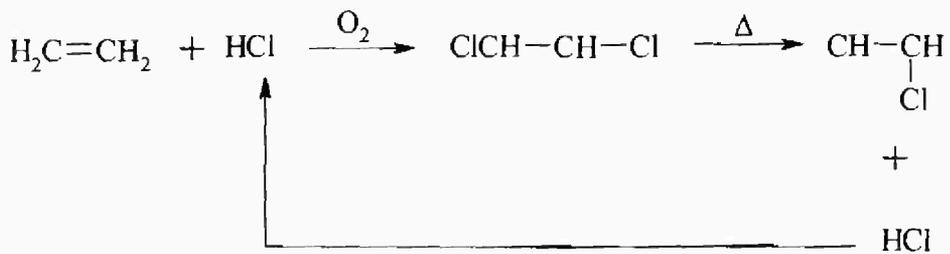
يطلق اسم مطاط النتريل على كوبوليمر الستايرين مع البيوتادايين والاكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط Acry Butadiene Styrene (ABS) ولهذا المطاط خصائص متميزة كمقاومته لفعل الزيوت والدهون ، لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الجازولين وفي صناعة مستودعات الوقود . ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد وله بعض الاستخدامات الطلانية . تبلغ نسبة الاكريلونتريل في هذا المطاط حوالي 18% بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون ، و40% بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة للدهون . يحضر هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR) .

#### خامساً : بولي كلوريد الفينيل Polyvinyl chloride (PVC)

إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل Vinyl Chloride ومعظم إنتاج البولي كلوريد الفينيل يحضر بالبلمرة في العوالق Suspension polymerization أو تجرى البلمرة عند حوالي 50°م وتحت ضغط 9 جو ويستخدم الضغط هنا لكي يبقى كلوريد الفينيل في الحالة السائلة ودرجة غليان المونومير هي -14°م . وتصل نسبة التحويل إلى

حوالي 88% . وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف الـ PVC .

إن كلوريد الفينيل Vinyl chloride هو المونومير المستخدم في تحضير الـ PVC ويحضر من الاثيلين بخطوتين Two-stage process ، الأولى تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة لتكوين 1,2-dichloroethane ثم يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء Pyrolysis لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله في المرحلة الأولى من العملية كما يلي :



خصائص بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة بالجذور الحرة

SBR	ABS	بولي ستايرين	بولي الفينيل منخفض الكثافة	بولي كلوريد الفينيل		البوليمر الخصائص
				(2)	(1)	
• • 4 10 (210-42)	• • 4 10 (434-245)	100 240 5 10 (84-35)	120- 130-12 4 10 (161-42)	• • 5 10 × 10 5 10 × 25	87 212 5 10 × 35 5 10 × 63	درجة الانفعال الزجاجي (T <sub>g</sub> ) درجة الانصهار البلورية (T <sub>m</sub> ) قوة الشد كجم/م <sup>2</sup> Tensile strength الاستطالة (%) Elongation الكثافة جم/سم <sup>3</sup>
1000-300	60-5	2.5-1.0	800-90	200- 450	40-2	
1.10-0.93	1.04-1.02	1.09-1.04	0.94-0.91	1.16- 1.35	1.35- 1.45	
1.55-1.52	-	1.60-1.59	1.51	-	1.52- 1.55	معامل الانكسار D <sup>1</sup> <sub>25</sub>
3.4-2.5	4.5-2.4	2.65-2.4	2.35-2.25	8-4	3.3-3	ثابت العزل الكهربائي Dielectric constant D

SBR	ABS	بولي ستايرين	بولي اثيلين منخفض الكثافة	بولي كلوريد الفينيل		البوليمر الخصائص
				(2)	(1)	
قليل يتأثر بالأحماض والقواعد	اصفرار يهاجم من قبل الأحماض	اصفرار يهاجم من قبل الأحماض	يتأثر مقاوم جداً	يتأثر مقاوم	يتأثر مقاوم	تأثير ضوء الشمس تأثير الحموضة القوية والقواعد القوية تأثير المذيبات العضوية
يزوب في بعضها	يزوب في بعضها	ذائب	مقاوم	ذائب	ذائب	

(\*) تعتمد قيمتها على نسب مكونات البوليمر .

(1) غير ملدن Nonplastieized .

(2) ملدن Plastieized .

## استخدامات بولي كلوريد الفينيل (PVC) :

يستهلك حوالي ثلث البولي كلوريد الفينيل المنتج لصناعة الورق Films والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية . يضاف إلي البوليمر المستخدم في هذه الأغراض نسبة من فثالات الداى أوكتيل تتراوح بين 20-30% كمادة ملدنة plasticizer ويستخدم الـPVC الملدن في إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً في صناعة الحاجيات التي تصنع بطريقة القذف Extrusion ، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية وهذه تحتوى على ما يقارب الـ30% من فوسفات التراي بيوتيل و5% من المثبتات وبعض المواد الحشو Fillers والمواد الملونة . وجدير بالذكر أن هذا النوع من الـPVC يكون مقاوماً للحرائق بفضل المركب الفسفوري المقاوم للاشتعال . كما أن كميات كبيرة من الـPVC تستخدم لصناعة الأنابيب البلاستيكية وتصنع جميعها بطريقة القذف . ويشمل الثلث الأخير من استخدامات الـPVC للأغراض الطلائية Coating وبعض الاستخدامات البلاستيكية الأخرى كصناعة بعض الحاجيات المنزلية .

## الأسئلة

1: وضح الفرق بين البلمرة بالإضافة والبلمرة التكتفية من حيث :

أ- الوزن الجزيئي                      ب- حركة البلمرة

ج- تركيب البوليمر                      د- ميكانيكية البلمرة

2 : علل ما يأتي :

أ- صعوبة بلمرة الاثيلين المعوض في كلتا ذرتي الكربون المرتبط بالرابطة  
المزدوجة 1,2-disubstituted ethylene .

ب- البادئات الضوئية Photo initiators مفضلة على البادئات الحرارية  
Thermal initiators في بعض عمليات البلمرة .

ج- تفضل بادئات الأوكسدة والأختزال Redox على غيرها في البلمرة  
المستحلبة .

د- ينتج بولي اثيلين متفرع عند بلمرة الاثيلين بواسطة الجذور الحرة .

هـ- صعوبة بلمرة كلوريد الفينيل بواسطة بلمرة الكتلة الاعتيادية .

و- لا يعتمد الوزن الجزيئي في بلمرة بالإضافة على زمن البلمرة .

س- يصلح النظام المستمر Continuous system لبلمرة بالإضافة أكثر من  
البلمرة التكتفية .

ص- تعتمد سرعة بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة على تركيز البادئ والمونومير .

ع- يعتمد الوزن الجزيئي في بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة على سرعة البلمرة وتركيز البادئ .

م- تضاف نسبياً من الملدنات Plasticizers إلى بولي كلوريد الفينيل في العديد من استخداماته .

ن- تمزج نسبة من المطاط مع الستايرين عند بلمرته لبعض الاستخدامات.

ى- تغير لون بولي كلوريد الفينيل عند تعرضه للضوء والحرارة لفترة طويلة.

3 : هل تساهم المركبات الآتية في تفاعلات انتقال السلسلة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة ، أكتب هذه التفاعلات وهل تختلف في فعاليتها تجاه هذه البلمرة . ناقش ذلك .

الكلوروفورم ، كلوريد الأليل ، البنزين ، الأمين البيوتيلي الثالثي

4 : إن رتبة معظم تفاعلات البلمرة بواسطة الجذور الحرة هي النصف بالنسبة للبادئ [I] . تحت أى الظروف يصبح التفاعل من رتبة الصفر والرتبة الأولى .

5 : ما هو نوع البلمرة المناسبة للمونوميرات التالية مبيناً السبب : البروبلين ، اسيتالدهيد ، ايوكسيد الاثيلين ، □-مثيل ستايرين حامض الاكريليك ، أيثر المثل فينيل ، اكريلونتريل ، بيوتاديين كلوروبرين ، ايزوبرين ،

ايزوبيوتيلين ، كلوريد الفينيل ، تترافلورواثيلين ، كحول الفينيل ، خلات الفينيل .

6 : بين تفاعلات التفكك التي تحدث للبادئات التالية عند استخدامها للبلمره بواسطة الجذور الحره : هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي ، بيرينزوات البيوتيل الثالثي ، بيروكسيد الاسيتيل . أكتب المعادلات اللازمه .

7 : وضح ميكانيكيه تفكك بولي كلوريد الفينيل بفعل الحراره .