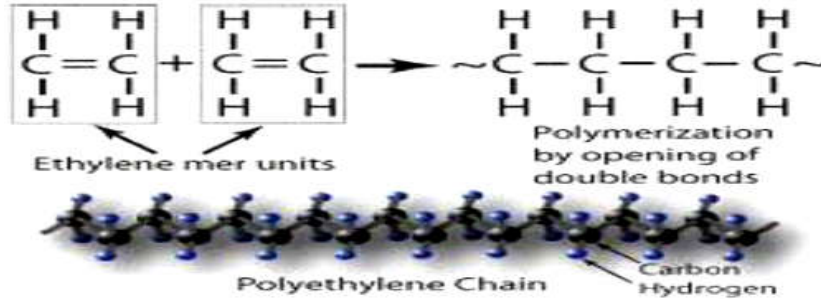


ثانياً: بلمرة الإضافة Addition Polymerization :

البوليمرات التي يتم تحضيرها على أساس التفاعلات ذات النمو المتسلسل (السريع) (Chain – growth Polymerization) تسمى بوليمرات الإضافة لأنها تتكون نتيجة إضافة متكررة لوحدات مونومرية متشابهة إلى بعضها البعض بصورة متعاقبة بدون تكوين نواتج عرضية ، ويمكن تحضير هذه البوليمرات من مونومرات غير مشبعة تحتوي على أواصر مزدوجة أو مركبات حلقية وغالباً ما تحتوي على مجموعة الفينيل (Vinyl) مثل الأثيلين ، والستايرين والبروبيلين والتي تجري بلمرتها حسب ميكانيكية التفاعلات ذات النمو المتسلسل. حيث تتكون سلاسل بوليمرية طولها يتراوح من 1000 إلى 10000 وحدة مونومرية في كل سلسلة.

تجري البلمرة عند اضافة جزيئة مونومر مثل (الأثيلين) الى جزيئة مونومر اخرى (اثيلين) دون فقدان جزيئات صغيرة ، وذلك عند انشطار زوج الكترونات من نوع (باي π) والذي هو اضعف من ارتباط زوج الكترونات من نوع (سيكما δ) حيث تنفتح الأصرة المزدوجة ويتكون البولي اثيلين (بوليمر) كما في المثال ادناه .



تمر تفاعلات الإضافة بثلاث مراحل أساسية وهي :

- 1- مرحلة البدء Initiation (تتضمن تفاعلاً واحداً أو أكثر)
- 2- مرحلة التكاثر أو النمو Propagation (تتضمن سلسلة من التفاعلات المتكررة)
- 3- مرحلة الانتهاء Termination (تنتهي التفاعلات المتسلسلة)

* مقارنة بين بلمرة الإضافة وبلمرة التكثيف :-

1- تحضر بوليمرات الإضافة من مونومرات حاوية على أواصر مزدوجة مثل البولي اثيلين أو من مونومرات حلقية مثل البولي ستايرين، أما بوليمرات التكثيف فتحضر عادة من مونومرات تحمل عادة مجموعتين فعاليتين على الأقل بالرغم من إن هنالك بعض البوليمرات التي قد تتداخل بين الصنفين من هذه الناحية مثل البولي أميدات التي تحضر من مونومرات حلقية كالنيلون -6 الذي يحضر من الكابرولاكتام والبولي يوريثانات التي تحضر من الداى أيزوسانات التي تحتوي على مجاميع الايزوسانات ذات الأواصر المزدوجة وغيرها.

2- لا تتضمن تفاعلات الإضافة تكوين نواتج عرضية وإنها تفاعلات غير عكوسة ولا تحوي على مجاميع رابطة بين الوحدات .

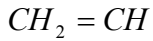
3- تختلف ميكانيكيات تفاعلات بلمرة الإضافة عن ميكانيكية بلمرة التكثيف في النواحي التالية :

بلمرة التكثيف	بلمرة الإضافة	
يمكن ان يحدث التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل	تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية	أ
يختفي المونومر من مزيج التفاعل منذ المراحل الأولى من البلمرة	يقل تركيز المونومر تدريجيا كلما استمر التفاعل	ب
لا يتكون الوزن الجزيئي العالي إلا في المراحل الأخيرة من البلمرة	يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى من البلمرة	ج
ان زيادة زمن التفاعل يؤدي الى زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر	لزمن التفاعل تأثير قليل على الوزن الجزيئي الا ان بازدياد زمن التفاعل تزداد الحصيلة الإنتاجية	د

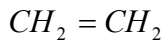
* أنواع بلمرة الإضافة : Type of Addition Polymerization

أولاً: بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة Free Radical Addition Polymerization

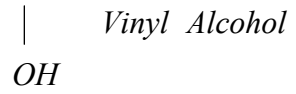
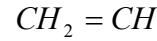
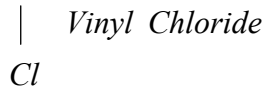
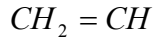
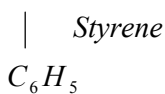
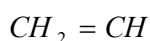
- يعتمد هذا النوع من البلمرة من التفاعلات المتسلسلة التي تستخدم فيها الجذور الحرة **Free radical** لإيجاد المركز الفعال ، ثم تبدأ بعد ذلك إضافة جزيئات المونومر إليه .
- وتحضر البوليمرات في هذا النوع في الغالب من مونومرات حاوية على آصرة مزدوجة تدعى (الفينيل Vinyl)



حيث $(-Cl, -OH, -C_6H_5, -H) = X$



Ethylene



ومن البوليمرات التي تحضر بهذه البلمرة هي البولي أثيلين واطئ الكثافة ، البولي ستايرين ، البولي كلوريد الفينيل و البولي كحول الفينيل ... الخ) .

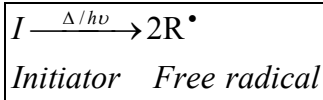
وتتكون مراحل البلمرة بواسطة الجذور الحرة من ثلاث مراحل هي البدء ، التكاثر أو الانتشار ثم الانتهاء وكما يلي :

أ. مرحلة البدء Initiation Step

تتضمن تفاعلا أو أكثر باستخدام البادئات (المستهلات) **Initiators** وهي عبارة عن مركبات كيميائية قادرة على تكوين جذور حرة فعالة عند تعرضها للحرارة أو الضوء أو بتفاعلات الأكسدة والاختزال وتكون قادرة على أن تبدأ بتفاعلات متسلسلة عن طريق الارتباط بجزيئات المونومر لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونومر وتكوين سلاسل بوليمرية في وقت قصير .

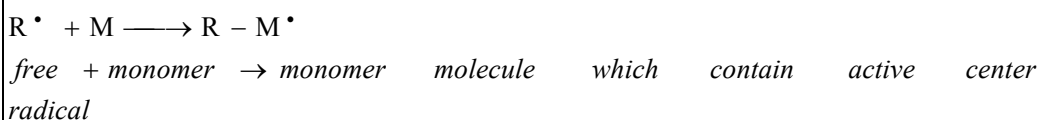
* تتضمن مرحلة البدء كالتالي:

أ. تكوين الجذور الحرة **Free radical**: عن طريق تفكك البادئ بالحرارة أو بالإشعاع كالفوق البنفسجي UV radiation

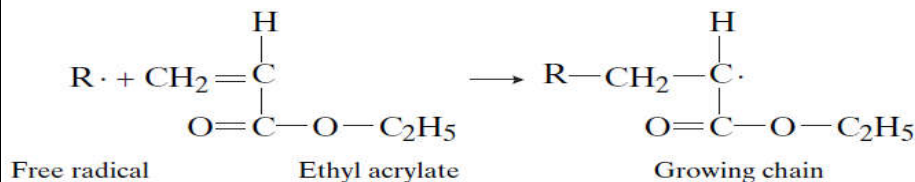
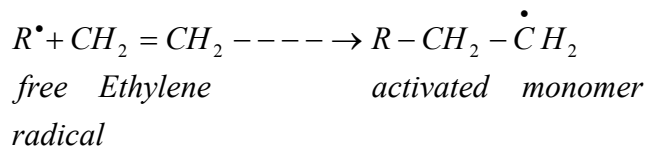
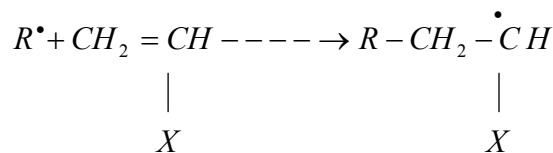


الجذور الحرة Free radical: هي ذرة أو مجموعة من الذرات (جزيئات) نشطة تختلف عن الذرة أو (الجزيئات) التقليدية بأنها تمتلك إلكترون حر (غير مزدوج) والذي يكون غير مستقر وشديد التفاعل والتي تتكون نتيجة الانشطار المتجانس للآصرة المزدوجة مثل جذر الميثيل CH_3 .

ب. تكوين المركز النشط (الفعال) **active center**: إضافة الجذور الحرة إلى جزيئات المونومر بحيث تنكسر الآصرة المزدوجة و يتكوّن جذر حر جديد ، والذي يسمى المونومر الفعال **activated monomer**



Example:



حيث R : تمثل مجموعة كيميائية عضوية .

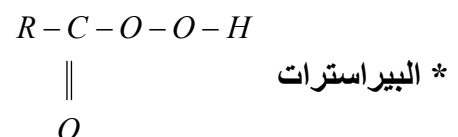
* وهناك عدة أنواع من البادئات المستخدمة في بلمرة بالإضافة بالجذور الحرة منها :

1- البادئات الحرارية Thermal Initiators :

هي مركبات كيميائية غير مستقرة (قلقة) تتفكك بالحرارة مكونة جذور حرة كما في المركبات الحاوية على أواصر سهلة التفكك بالحرارة مثل :

* البيروكسيدات Peroxides وهي المركبات الحاوية على آصرة أوكسجين والتي صيغتها الكيميائية $R - O - O - R$

* الهيدروبيروكسيدات Hydroperoxides والتي صيغتها الكيميائية $R - O - O - H$



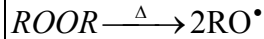
* المركبات الحاوية على أواصر نيتروجين- نيتروجين ك مركبات الآزو Azo compounds والتي صيغتها الكيميائية $R - N = N - R$

* الداى آزو diazo-compounds وغيرها .

وتسمى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية Thermal Catalysts

أ- التفكك الحراري للببيروكسيدات

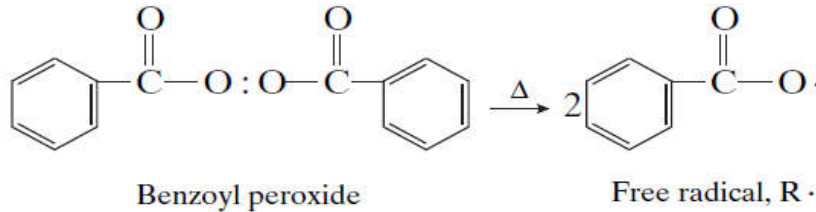
إن جزيئة الببيروكسيد Peroxide تتفكك بوجود الحرارة إلى زوج من الجذور الحرة المتفاعلة .



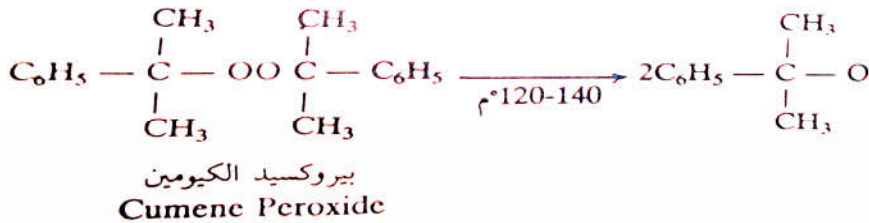
Peroxide Free radical initiator

Example:

- تفكك الحراري لـ (بيروكسيد البنزويل) حيث يتكون زوج من الجذور الحرة (جذر بترويل اوكسي) ، وفي هذا التفاعل فان الالكترونات في أصرة أوكسجين- أوكسجين تصبح مفردة وتكون مركز فعال .



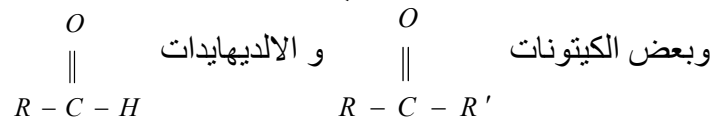
- تفكك بيروكسيد الكيومين كما في التفاعل أدناه :



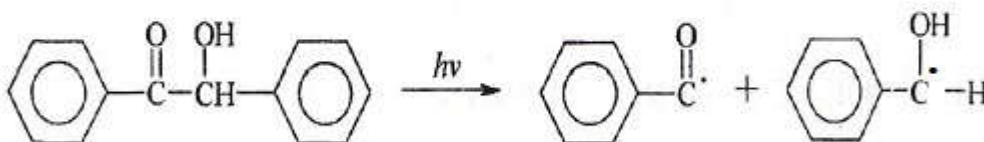
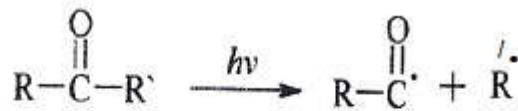
2- البادئات الضوئية Photo initiators

إن معظم المركبات العضوية وغير العضوية تتفكك بتأثير الضوء وبطول موجي معين مكونة جذوراً حرة مثل الاشعة فوق البنفسجية (UV) ذات الطاقة العالية في تفاعلات بلمرة الأيبوكساييد.

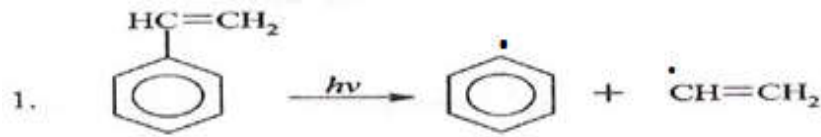
ومن المركبات التي تتفكك ضوئياً هي المركبات العضوية الفلزية مثل داي مثيل الزئبق ورابع أثيل الرصاص وبعض هاليدات الألكيل والداي كبريتيدات . وبعض المركبات اللاعضوية كالمركبات المعقدة لأيون الحديدك



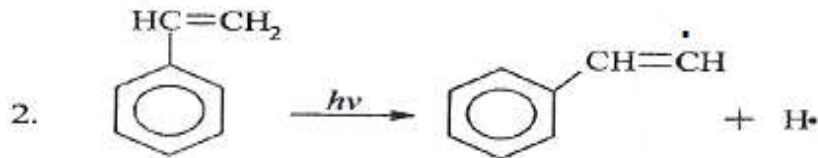
Example:



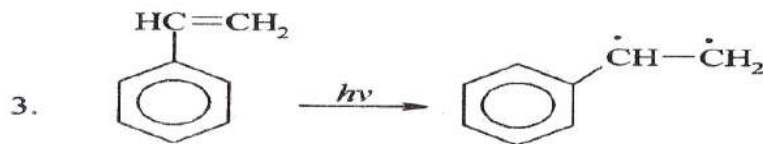
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومر نفسها وذلك عند تعرضها لضوء بطول موجي معين كما هو الحال مع الستايرين الذي يكون جذورا حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة :



or



أو

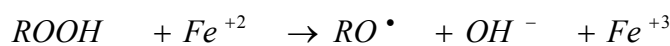


3- بادئات الأكسدة و الإختزال Redox Initiators

تعمل على توليد الجذور الحرة من خلال تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مختزل في درجات حرارة واطئة (إضافة فلز إلى التفاعل) كما في الأنظمة المكونة من بيروكسيد مع أيون فلزي كعامل مختزل (M) وهذه الأنظمة حساسة لوجود الأوكسجين.

ومن هذه الأنظمة (نظام حديدوز- بيروكسيد الهيدروجين) التي تنتج جذور الهيدروكسيل أي تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة .

Example:



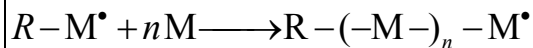
- **الأكسدة Oxidation** : هي العملية التي تفقد فيها الذرة أو الأيون إلكترونات واحداً أو أكثر يرافقها زيادة في العدد التأكسدي (نتج عنها زيادة في الشحنة الموجبة أو نقصان في الشحنة السالبة). والمادة التي تتأكسد وتسبب

اختزالاً لمادة أخرى تسمى **العامل المختزل Reducing agent**

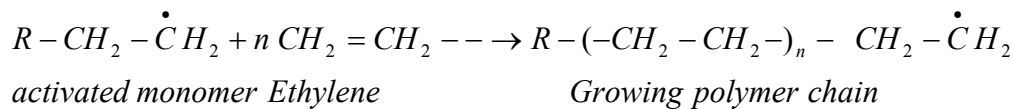
- **الإختزال Reduction** : هي العملية التي تكتسب فيها الذرة أو الأيون إلكترونات واحداً أو أكثر يرافقها نقصان في العدد التأكسد (ينتج عنها نقصان في الشحنة الموجبة أو زيادة في الشحنة السالبة). والمادة التي تختزل وتسبب تأكسداً لمادة أخرى تسمى **العامل المؤكسد Oxidizing agent**

ج. مرحلة التكاثر أو النمو : Propagation Step

تتضمن إضافة متكررة من جزيئات المونومر إلى المركز الفعال (المتكونة في مرحلة البدء) وهكذا تبدأ السلسلة البوليمرية بالنمو لتكوين ما يعرف بالسلسلة البوليمرية النامية .



السلسلة البوليمرية النامية

Example:

حيث n تمثل عدد جزيئات المونومر .

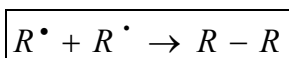
ج. مرحلة الانتهاء : Termination Step

في هذه المرحلة تتوقف السلسلة البوليمرية عن النمو (يكتمل نمو السلاسل البوليمرية) وتختفي المراكز الفعالة على السلسلة البوليمرية وتنتهي .

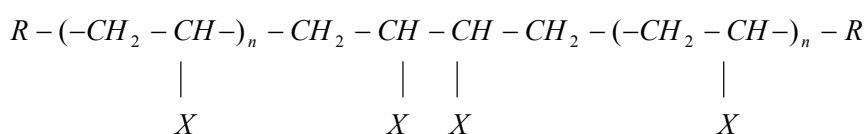
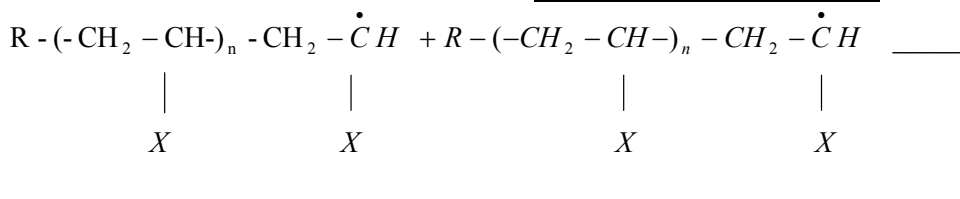
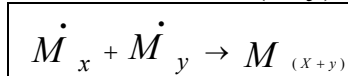
وتتم ميكانيكية الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى تفاعلات الانتهاء و أهمها:

1- تفاعلات الازدواج (Coupling) أو إعادة الارتباط recombination وهي اتحاد الجذور الحرة مع بعضها وكما يلي:

ارتباط سلسلة نامية تحوي (x) من الوحدات التركيبية مع سلسلة نامية أخرى تحوي (y) من الوحدات التركيبية مكونه سلسلة بوليمر تحوي (x+y) وحدة تركيبية كما مبين في أدناه .

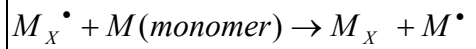


,

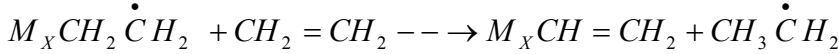


2- تفاعلات انتقال السلسلة النامية :

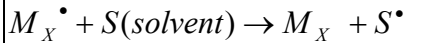
تنتقل الجذور الحرة في السلسلة البوليمرية النامية الى مركبات اخرى وتتحول هذه المركبات الى جذور حرة لها القابلية على بدء بلمرة متسلسلة جديدة ويتم التفاعل عند نقل ذرة من المركب الى الجذر الحر والتي تتم عن طريق :



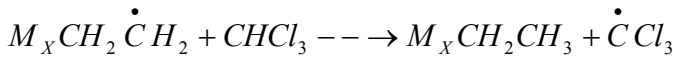
أ- انتقال السلسلة النامية إلى المونومر



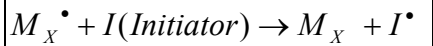
أو



ب. انتقال السلسلة النامية إلى المذيب



أو

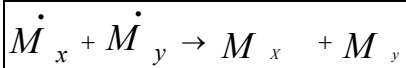


ج- انتقال السلسلة إلى البادئ

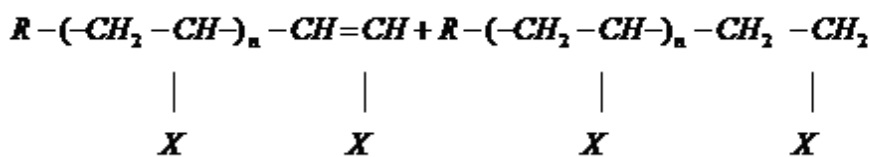
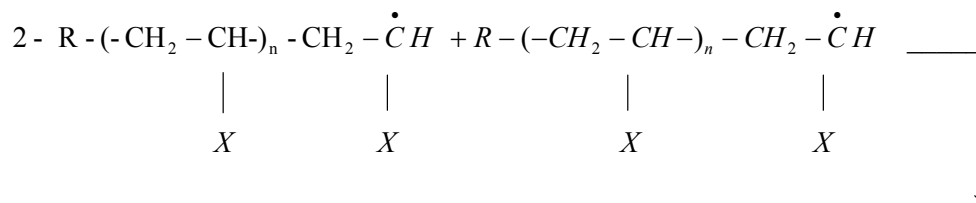
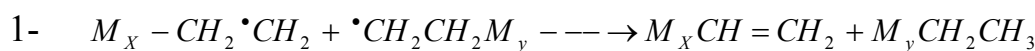
حيث يمكن أن تتحد السلسلة البوليمرية النامية مع الجذر الحر للبادئ . يسمى هذا النوع من الانتهاء بالانتهاء الأولي للجذر الحر . حيث تزداد سرعة تفاعل الانتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ وبخفض درجة حرارة البلمرة.

3- تفاعلات الاضمحلال Disproportion أو عدم التناسب :

تتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول إحداها إلى سلسلة منتهية بأصرة مزدوجة والأخرى إلى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو .



Example:-



*كما قد ينتهي التفاعل (النمو) عند تلامس الجذور الحرة في السلاسل النامية مع جدران الوعاء (المفاعل) او بأي طريقة أخرى مشابهة

4- إضافة مواد معينة إلى السلاسل البوليمرية النامية لأبطاؤها أو إيقافها وهي نوعين :

أ- إضافة المعوقات Retardants :

هي عبارة عن مواد تعمل على إبطاء سرعة نمو السلاسل البوليمرية أثناء التفاعل عن طريق توليد جذور حرة ذات فعالية قليلة يمكنها أن تؤثر في سرعة البلمرة وتزيد من سرعة تفاعل الانتهاء عن طريق تفاعل الازدواج ومن الأمثلة على هذا النوع هو مركب النيتروبنترين .

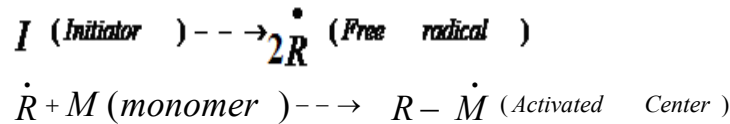
ب- إضافة المانعات Inhibitors :

هي مركبات تضاف إلى السلاسل البوليمرية النامية لإيقاف التفاعل الكيميائي وإيقاف التكاثر أو الانتشار توقف تام. الموانع الرئيسية عبارة عن مركبات الأمينات ، الفينولات وتضاف بنسبة ضئيلة وتستخدم الموانع صناعياً كمثبتات للبوليمرات عند اضافتها بنسب معينة لزيادة استقرارية البوليمرات اتجاه الحرارة ، الاوكسجين والضوء وتضاف إلى المونومرات عند الخزن لمنع تبلورها وتستخدم للسيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر . ومن الأمثلة على ذلك مركب الباراكوينون وهو مركب له القابلية على تكوين جذر حر مستقر بالرنين ، وكذلك مركب الداى فنيل بركل هيدرازين DPPH .

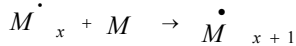
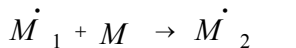
***ملاحظة:-** كل مونومر خالي تماماً من الشوائب لايتبلر من تلقاء نفسه عندما يكون محمي جيداً من الضوء و موجود عند درجة حرارة منخفضة. لكن يكفي فقط شائبة حامضية أو قاعدية أو وجود أوكسجين مذاب في المونومر حتى تتم البلمرة و التفاعل يكون طارد للحرارة و سريع قد ينجم عنه انفجاراً ، لهذا السبب ننصح المستخدمين لهذه المواد بإضافة إلى المونومر مثبط (inhibitor) قبل تخزينه أو أثناء نقله من مكان إلى آخر بكمية كبيرة. عند ما يراد بلمرة هذه المواد يستلزم في هذه الحالة التخلص من هذه المواد بالتقطير تحت ضغط منخفض بعد ذلك يضاف إلى المونومر النقي حافظاً ما.

*** (يمكن اختصار العمليات المذكورة سابقاً بالمعادلات الآتية):**

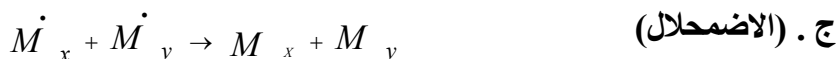
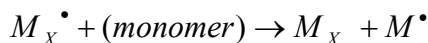
1- مرحلة البدء (تفاعل بطيء)



2- مرحلة النمو (تفاعل سريع)



3- مرحلة الانتهاء



ثانياً : بلمرة الإضافة الأيونية Ionic Addition Polymerization

يقصد بها البلمرة التي يكون فيها المركز الفعال أيون أو مزدوج أيوني **Ion pair**. وتكون على نوعين : أما أن يكون المركز الفعال أيون موجباً (كاتأيونية) **Cationic** أو سالباً (أنأيونية) **Anionic**. وتدعى هذه الأيونات بأيونات الكاربونيوم **Carbonium ions** وأيونات الكاربانيون **Carbanion** على التوالي .

- * إن البلمرة الأيونية تعد أكثر تعقيداً وقل وضوحاً من بلمرة الجذور الحرة لأسباب عدة منها :
 - 1- عدم تجانس محيط البلمرة بسبب طبيعة العوامل البادئة وتكون هذه عادة مركبات غير عضوية لا تذوب في السوائل العضوية .
 - 2- تعد من التفاعلات السريعة التي في درجات حرارة واطئة نسبياً وتكوين بوليمر ذي وزن جزيئي عالي جداً في فترة وجيزة من الزمن. وهذه السرعة الفائقة تجعل دراسة حركية وميكانيكية البلمرة الأيونية أمراً صعباً .

تمر تفاعلات الإضافة الأيونية بثلاث مراحل أساسية وهي :

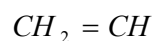
- 1- **مرحلة البدء Initiation** : تشمل هذه المرحلة انتقال أيون أو مزدوج الكتروني من أو إلى المونومر مكونة بذلك مزدوج أيوني **ion pair** :
 - أحدهما يكون هو المركز الفعال **active center** أو الأيون النامي **growing ion** .
 - يسمى الآخر بالأيون المرافق **counter ion** الذي يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي .
 و للأيون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية.

- 2- **مرحلة التكاثر أو النمو Propagation** : تتضمن توغل المونومر بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً . وتمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن .

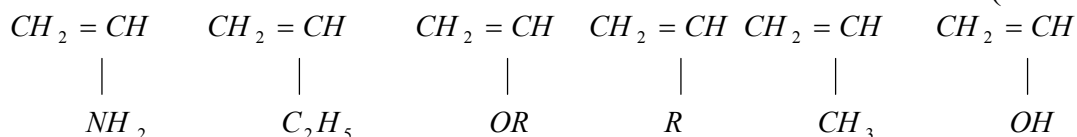
- 3- **مرحلة الانتهاء Termination** : مرحلة الانتهاء هنا فلا تحدث إطلاقاً بطريقة ازدواج الأيونات **Coupling** كما هو الحال في البلمرة بواسطة الجذور الحرة بل تحدث عن طريق تفاعلات انتقال السلسلة النامية.

(أ) البلمرة الأيونية الموجبة (الكاتيونية) Cationic Polymerization :

تحدث عملية بلمرة الإضافة الكاتيونية الأيونية للمونومرات التي تحتوي على مجاميع معوضة مائحة للإلكترونات **electron donating group** (مجاميع دافعة) :



حيث $X = -NH_2$ ، $-C_2H_5$ ، $-OR$ ، مجموعة الكوكسي **alkoxy** ، $-R$ ، مجموعة الألكيل ، $-CH_3$ ، $(-SR$ ، $-OH$)



ومن البوليمرات التي تحضر بهذه البلمرة هي البولي أيزوبرين المعروف باسم مطاط الأيزوبرين ، البولي أيزوبيوتين **Isobutene** المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتلي ، بولي فينيل إيثر ... الخ). يكون المركز الفعال عبارة عن أيون موجب يعرف بالكاربونيوم **Carbonium** (H_3C^+) ويكون على شكل مزدوج أيوني **ion pair**.

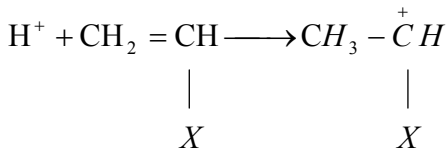
وتتضمن ميكانيكية البلمرة الموجبة ثلاث مراحل وهي :

1- مرحلة البدء : Initiation Step

تستخدم في هذا النوع من البلمرة بادئات حامضية Acid Initiators لها القابلية على تكوين أيونات موجبة ، وهناك نوعين من البادئات المستخدمة وهي :

أ- الحوامض البروتونية Protonic acids وتسمى حوامض برونشتد Pronsted acids :

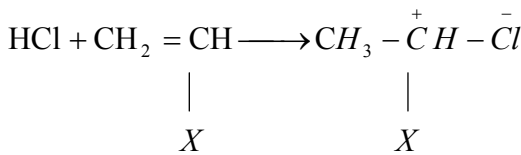
إن الأحماض البروتونية القوية مثل H_2SO_4 , HCl و حامض تري كلوروكليك CCl_3COOH , $HClO_4$, تنشط بسهولة و تعطي بروتون $H^{(+)}$ يثبت على جزيء الأوليفين مما يكون كاربوكاتيون (كاربونيوم) كما في المعادلة التالية:



active center

كاربونيوم

* يتفاعل الحامض مع جزيئة المونومر لتكوين مزدوج أيوني ionic pair ، حيث يتفكك الحامض إلى بروتون وايون سالب ويضاف البروتون مباشرة إلى المونومر الذي يقود بدوره عملية البلمرة الأيونية الموجبة من خلال ايون الكاربونيوم كما في المعادلة الاتيه :



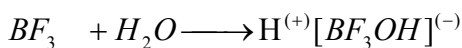
active center ↑ counter ion

(Ionic pair)

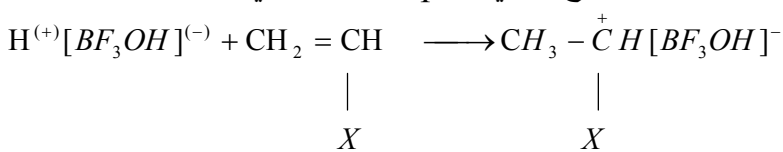
ب- حوامض لويس Lewis Acids:

إن حوامض لويس تحتوي على هالوجينات المعادن الموجودة في مجموعة (III) من الجدول الدوري للعناصر نذكر منها: BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ الخ.

ولا تعمل هذه الحوامض في تحضير البلمرة مباشرة بل يجب تأينها أولاً ، لذلك تحتاج إلى عوامل مرافقة catalyst مثل الماء والكحولات و الإيثرات . كما في التفاعل التالي:



حيث تتفاعل حوامض لويس مع جزيئة المونومر لتكوين مزدوج أيوني ionic pair كما في المعادلة الاتيه:

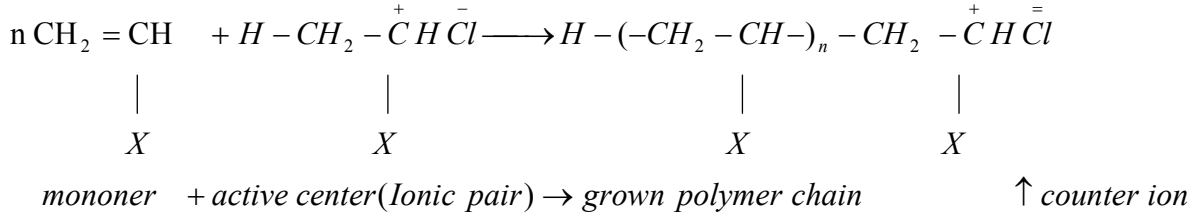


(Ionic pair)

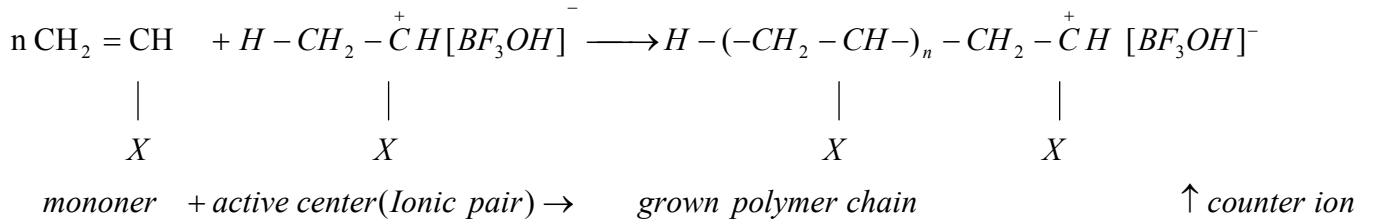
2- مرحلة التكاثر Propagation step:

يتم بإضافة متكررة لجزيئات المونومر إلى المركز الفعال الموجب وبذلك تنمو السلاسل البوليمرية . إن سرعة إضافة جزيئات المونومر إلى المراكز الفعالة تعتمد على عدة عوامل منها تركيب المونومر ونوع المذيب المستخدم وطبيعة الأيون السالب المرافق .

أ- إذا كان التفاعل يتم باستخدام الحامض البروتوني



ب - إذا كان التفاعل يتم باستخدام حامض لويس

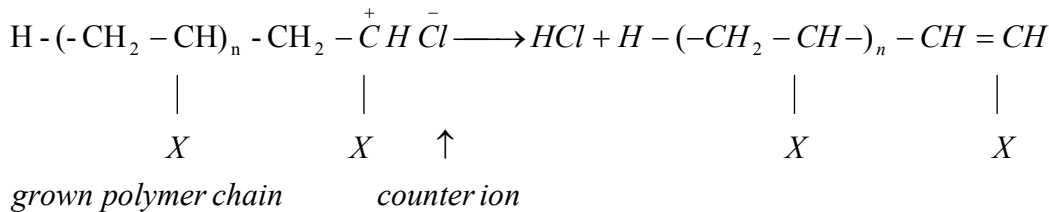


3- مرحلة الانتهاء Termination step :

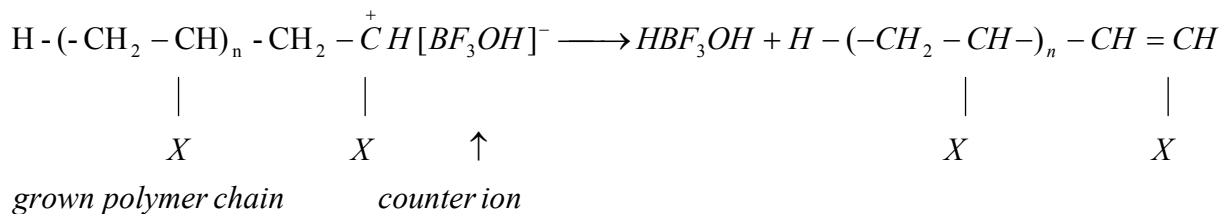
في هذه المرحلة تتوقف السلاسل البوليمرية النامية عن النمو ، وتقتصر تفاعلات الانتهاء في البلمرة الكاتيونية الموجبة على تفاعلات انتقال السلسلة فقط لان التفاعلات الأخرى مثل تفاعلات الأزواج غير ممكنة الحدوث في البلمرة الكاتيونية .

ويتم تفاعلات انتقال السلسلة بالطرق التالية :

أ . انتقال السلسلة النامية الى الأيون المرافق
* بالنسبة للحامض البروتوني

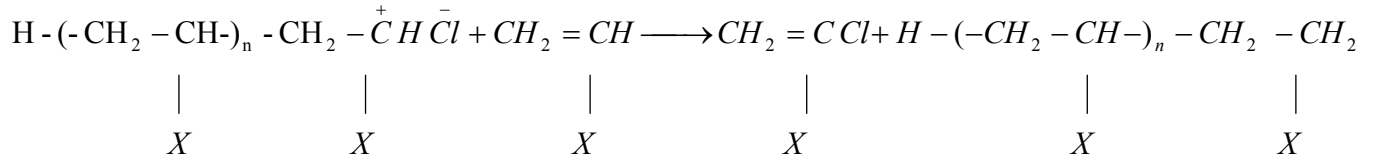


* بالنسبة لحامض لويس

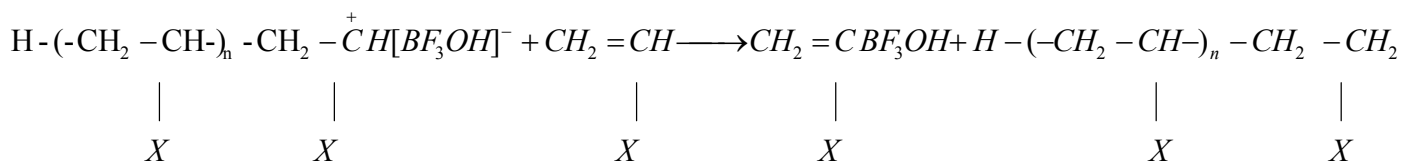


ب. انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال أيون الهيدريد \bar{H} من المونومر إلى المركز الموجب الفعال:

* بالنسبة حامض بروتوني

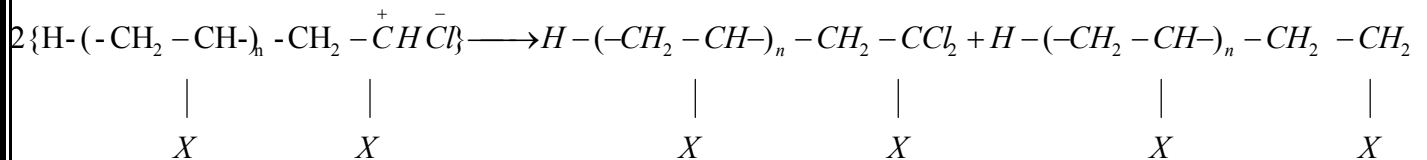


* بالنسبة لحامض لويس

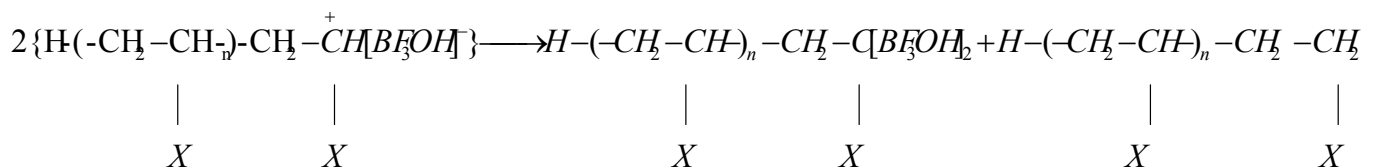


ج. انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال أيون الهيدريد \bar{H} من سلسلة بوليمرية أخرى إلى المركز الموجب الفعال :

* بالنسبة حامض بروتوني

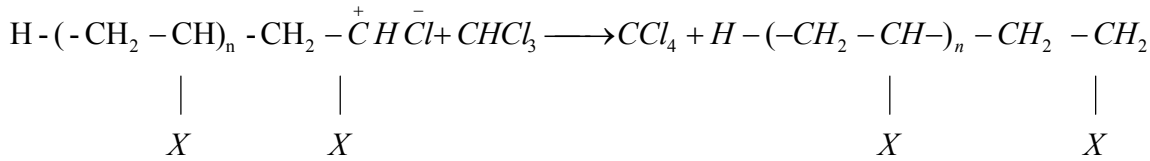


* بالنسبة لحامض لويس

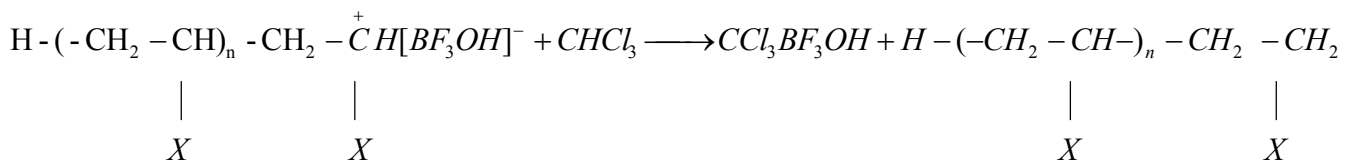


د. انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال الأيون المرافق الى المذيب مثل الكلور فوم:

* بالنسبة لحامض بروتوني

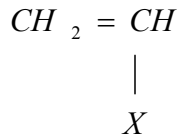


* بالنسبة لحامض لويس

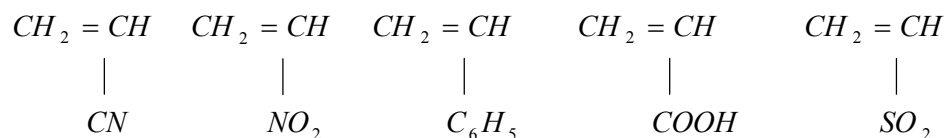


(ب) البلمرة (الأنيونية) السالبة : Anionic Polymerization

* تحدث عملية بلمرة الإضافة الأنيونية السالبة للمونومرات التي تحتوي على مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات بحيث تقلل من الكثافة الالكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث induction وعن طريق الرنين وتساهم في تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي (الباحث عن النواة) :



حيث X = (مجموعة النتريل (سيانو) -CN , -CH=CH₂ , -NO₂ , -C₆H₅ , -COOH , -SO₂ , -CH₃ , -CO₂ ومجموعه كربونيل $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ الموجود في الالديهايدات او الكيتونات او الاسترات او الأحماض الكربوكسيلية أو الاميدات) :



ومن البوليمرات التي تحضر بهذه البلمرة هي البولي اكريلونتريل ، البولي بيوتادايين ، راتنج الاسيتال والذي يسمى تجاريا بـ الدلرين والسيلكون ... الخ).

* ويكون المركز الفعال عبارة عن أيون سالب يعرف بالكاربانيون Carbanion يكون على شكل مزدوج أيوني Ionic pair.

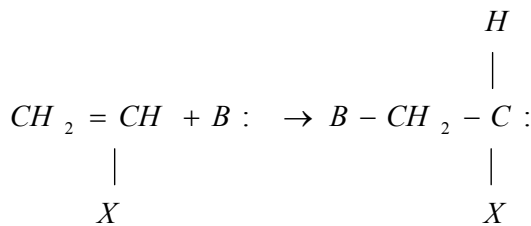
ومن الخصائص الفريدة التي تتميز بها البلمرة الانيونية وغير موجودة في الأنواع الأخرى من البلمرة وهي:

- إمكانية الحصول على مراكز فعالة نامية و حية Live active center ويمكن الاحتفاظ بفعاليتها لفترة طويلة نسبياً عند توفر الظروف المناسبة لها (ولهذه الصفة أهمية في تحضير البلمرة المشتركة القلبية بإضافة مونومرين على التوالي)
- يمكن أن يكون المركز الفعال بهيئة أيون طليق وليس بشكل مزدوج أيوني لأنه يمكن بدء البلمرة الانيونية نتيجة لانتقال الكتروني electron transfer

* تتضمن ميكانيكية البلمرة السالبة ثلاث مراحل وهي :

1-مرحلة البدء Initiation Step : تقسم بادئات البلمرة الانيونية إلى صنفين :

الصنف الأول : بادئات قاعدية Base Initiators تتضمن إضافة أيون سالب إلى المونومر .



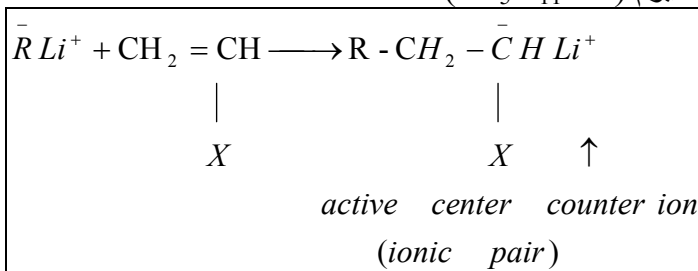
إن اختيار البادئ المناسب للبلمرة الانيونية مهم جداً من الناحية العملية ويعتمد ذلك على طبيعة المونومر المراد بلمرته ، فمثلاً يحتاج لبلمرة المونومرات القليلة الفعالية (ذات مجاميع ساحبة ضعيفة) تجاه هذا النوع من البلمرة إلى بادئات قوية وفعالة والعكس صحيح .

إن قاعدية البادئ تعتمد على فعالية المونومر إضافة إلى العوامل المتعلقة بظروف البلمرة كقطبية المذيب ، درجة حرارة التفاعل وطبيعة الأيون المرافق في حاله وجوده.

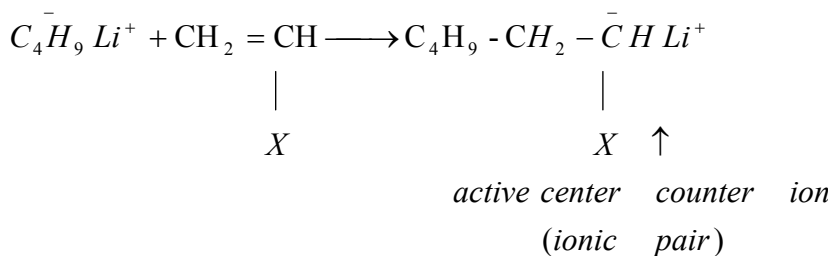
ومن أهم البادئات القاعدية هي :

أ- ألكيلات الفلزات Metal Alkyls

ومن الأمثلة بيوتيل الليثيوم (C_4H_9Li) وأميل البوتاسيوم ($C_5H_{11}K$)



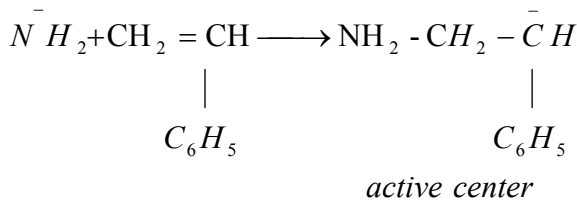
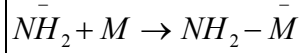
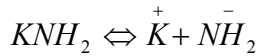
Example:



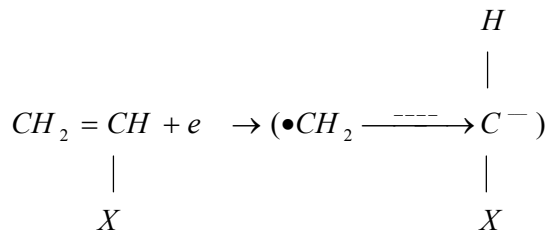
R: مجموعه الألكيل صيغتها الكيميائية (C_nH_{2n+1}) .

ب- أميدات الفلزات Metal Amides

مثل أميد الصوديوم (Na NH₂) و أميد البوتاسيوم (K NH₂) بوجود الامونيا المسال حيث استخدمت هذه القاعدة في بلمرة الستايرين ، حيث يكون المركز الفعال بشكل أيون سالب طليق وليس مزدوجاً أيونياً ويعود السبب إلى ثابت العزل الكهربائي العالي للامونيا (NH₃) المسال وقوة الإذابة العالية لهذا المذيب .

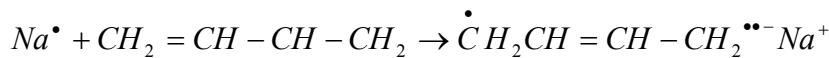


الصنف الثاني: البادئات المتضمنة على انتقال الإلكترون Electron transfer Initiators من احد مانحات الالكترونات إلى المونومر.



يحدث انتقال الإلكترون كما في استخدام الفلزات القلوية (alkali metals) إلى المونومرات

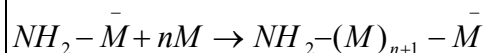
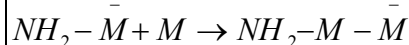
مثل فلز الصوديوم الذي له القابلية على بلمرة 1,3 - بيوتاديين بواسطة تفاعله مع المونومر مكوناً مركزاً فعالاً بهيئة جذر وأيون في نفس الوقت .



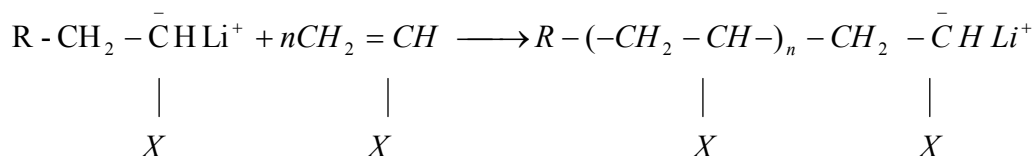
فقد اعتقد في حينها خطأً بأن البلمرة هي نوع من الجذور الحرة ولكن في الحقيقة وجد بعدئذ بأنها بلمرة أنيونية من الدراسات المبنية على التركيب الجزيئي للبوليمر ودراسات البلمرة المشتركة .

2- مرحلة الانتشار:

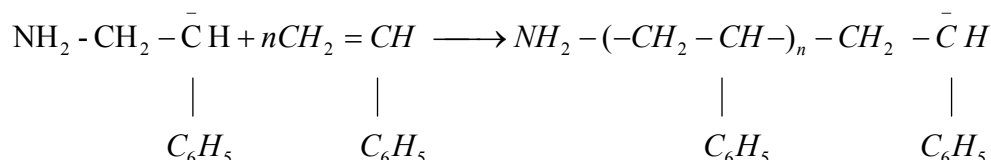
إضافة متكررة للمونومر إلى المركز الفعال السالب .



*بالنسبة لأكيل الفلز



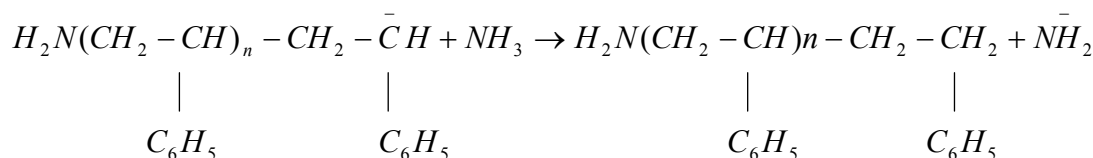
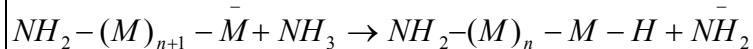
*بالنسبة لأميد الفلز



3- مرحلة الانتهاء:

تعد العديد من أنظمة البلمرة الانيونية السالبة من أنواع البلمرة الحية، و**البلمرة الحية Living Polymerization** هي البلمرة التي لا تتضمن عملية انتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطاً حتى بعد نفاذ المونومر وعند استعمال مواد بدرجة عالية من النقاوة في البلمرة الانيونية السالبة فإن البوليمرات الناتجة لا تفقد مراكزها الفعالة نتيجة لعدم وجود الوسط الناقل للشحنة وبالتالي يبقى البوليمر مشحوناً ويسمى بـ**البوليمر الحي**. ومثال على ذلك بلمرة الستايرين باستخدام نفتالين الصوديوم كمحفز.

وفي البلمرة السالبة الحية تتم تفاعلات الانتهاء للسلسلة النامية عن طريق المذيب فقط (الامونيا) كما في أدناه.



* ويمكن قتل البوليمر (إنهاؤه) بإضافة مواد تسبب انتهاء السلسلة مثل الماء في نهاية التفاعل.

الفرق بين البلمرة الأيونية الموجبة والبلمرة السالبة

البلمرة (كاتيونية) الموجبة	البلمرة (أنيونية) السالبة
أ المركز الفعال هي الايونات الموجبة (ايون الكاربونيوم) والذي يكون على شكل مزدوج اينيوني ionic pair	المركز الفعال هي الايونات السالبة (ايون كاربانيون) والذي يكون على شكل مزدوج اينيوني ionic pair او ايون طليق
ب تحدث للمونومرات التي تحتوي على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات $CH_2 = CH$ X حيث X = (مجموعة النتريل -C ₆ H ₅ ، -COOH ، -CN ، -CH=CH ₂ ، -NO ₂ ، -CH ₃ ، -CO ₂ ومجموعه كربونيل O - C - او الاسترات او الأحماض الكربوكسيلية أو الاميدات { الموجود في الالديهايدات او الكيتونات	تحدث للمونومرات التي تحتوي على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات $CH_2 = CH$ X حيث X = (مجموعة الكوكسي alkoxi ، -OR ، -C ₂ H ₅ ، -NH ₂ ، مجموعة الكوكسي R ، -SR ، -OH ، -CH ₃)
ج البادئات المستخدمة عبارة عن حوامض مثل: * الحوامض البروتونية (برونشتد) H ₂ SO ₄ و H ₃ PO ₄ * حوامض لويس BF ₃ , AlCl ₃ وغيرها	البادئات المستخدمة عبارة عن قواعد مثل : * الفلزات القلوية مثل Na * أميدات الفلزات مثل أميد الصوديوم Na NH ₂ وأميد البوتاسيوم K NH ₂ * الالكيلات مثل بيوتيل الليثيوم C ₄ H ₉ Li
د البلمرة الموجبة تتضمن عملية انتهاء عن طريق السلسلة النامية فقط	البلمرة السالبة لا تتضمن عملية انتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطا حتى بعد نفاذ المونومر
هـ ظروف البلمرة تجري في المحاليل او في المونومر ذاته (بلمرة الكتلة)	ظروف البلمرة تجري في المحاليل او في المونومر ذاته (بلمرة الكتلة)
و سرعة التفاعل عالية جدا	سرعة التفاعل عالية جدا
ز من البوليمرات المحضرة بهذا النوع من البلمرة *البولي أيزوبرين Polyisoprene (المعروف باسم مطاط الأيزوبرين) * البولي أيزوبيوتين Isobutene (المعروف تجاريا باسم المطاط البيوتلي (Butyl rubber	من البوليمرات المحضرة بهذا النوع من البلمرة • البولي بيوتاديين Polybutadiene • البولي اكريلونتريل • راتنج الاسيتال Acetal resin (المعروف تجاريا باسم سيليكون او دلرين)

ثالثاً: البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغياً :**(Coordination polymerization or Stereoregular Polymerization)**

سمي هذا النوع من البلمرة بأكثر من اسم وكما يلي :

1- **البلمرة التناسقية Coordination Polymerization** وذلك لان المونومرات تكون معقدا تناسقياً مع المحفز قبل تحولها إلى جزيئات كبيرة .

2- **البلمرة المنتظمة فراغياً Stereoregular Polymerization** وذلك لان البوليمرات الناتجة عنها تكون ذات ترتيب فراغي معين وليست عشوائية الترتيب.

3- **بلمرة الاقحام المتعدد Polyinsertion** وذلك لان إضافة المونومرات تتم عن طريق إقحامها بين السلسلة النامية والمحفز .

4- **بلمرة زيكلر – ناتا Ziegler –Natta Polymerization** نسبة إلى العالمان اللذان اكتشفا المحفزات التناسقية الداخلة في هذا النوع من البلمرة .

يطلق تعبير البلمرة التناسقية على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد في درجات حرارية واطئة نسبياً باستخدام عوامل مساعدة تناسقية .

لقد وجد العالم زيكلر **Ziegler** في بداية الخمسينات إن الاثيلين يمكن بلمرته (بواسطة البلمرة التناسقية) في درجات حرارية اعتيادية وتحت الضغط الجوي الاعتيادي بوجود عامل مساعد (محفزات زيكلر- ناتا) متكون من بعض مركبات العناصر الانتقالية مع بعض العناصر العضوية المعدنية . وقد وجد إن البولي أثيلين الناتج ذو سلاسل خطية منتظمة (غير متفرعة) تعطيه كثافة عالية ويحوي على درجة عالية من البلورية وقوة ومتانة ودرجة انصهار أعلى من البولي أثيلين المستحصل عليه بالبلمرة بواسطة الجذور الحرة (البولي أثيلين واطئ الكثافة المنتج بطريقة الضغوط العالية الذي يحوي على تفرعات قصيرة و طويلة كثيرة ودرجة تبلور واطئة) . وسمي هذا النوع من البولي أثيلين فيما بعد **البولي أثيلين عالي الكثافة High density polyethylene** .

إن البولي بروبيلين المحضر بطريقة الجذور الحرة يتمتع بصفات بلاستيكية غير جيدة بسبب إن مجاميع المثل في السلسلة البوليمرية تكون موزعة بصورة عشوائية غير منتظمة ، ولكن بواسطة البلمرة التناسقية وباستخدام عوامل مساعدة حصلوا على مادة بلاستيكية ذات مواصفات ميكانيكية جيدة بسبب الانتظام الفراغي الذي يتم الحصول عليه في هذا النوع من البلمرة .

تؤثر ظروف البلمرة مثل درجة الحرارة ، طبيعة المذيب ، نقاوة المواد المتفاعلة ، نوعية العامل المساعد المستخدم على تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج .

* العوامل المساعدة من نوع زيكلر- ناتا Ziegler –Natta Catalysts :

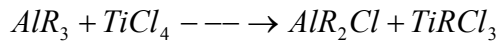
إن للعوامل المساعدة دوراً مهماً في البلمرة التناسقية فهي تقوم ببدء البلمرة **Initiation** كباقي العوامل البادئة الأخرى من جهة ومن جهة أخرى يكون ارتباطات تناسقية تؤدي إلى توجيه فراغي منتظم للمجاميع المختلفة.

تتكون العوامل المساعدة للبلمرة التناسقية من جزئين :

* **الجزء الأول** : يتكون من مركبات العناصر الانتقالية الخاضعة للزمر الرابعة إلى الزمر الثامنة من الجدول الدوري مثل هاليدات التيتانيوم أو هاليدات الفناديوم أو هاليدات الكروميوم وبعض مركبات الحديد والكوبلت وتسمى بالعوامل المساعدة **Catalysts** .

* **الجزء الثاني** : يتكون من عناصر فلزية عائدة للزمر الأولى والثانية والثالثة من الجدول الدوري مثل هيدريدات أو ألكيلات أو أريلات الفلزات وتسمى بالعوامل المساعدة المشاركة **Co-Catalysts** .

ومن أكثر العوامل المساعدة المستخدمة هي المركب المعقد الناتج من ارتباط رابع هاليد التيتانيوم مثل كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ مع ثالث ألكيل الألمنيوم مثل $Al(C_2H_5)_3$ وكما يلي :



وتحضر هذه العوامل عادة بمزج المكونات في مذيب جاف خامل بغياب الأوكسجين وتستخدم لبلمرة مونومرات الفاينيل غير المستقطبة مكونة بوليمرات منتظمة فراغياً.

مرحلة الانتشار (النمو)

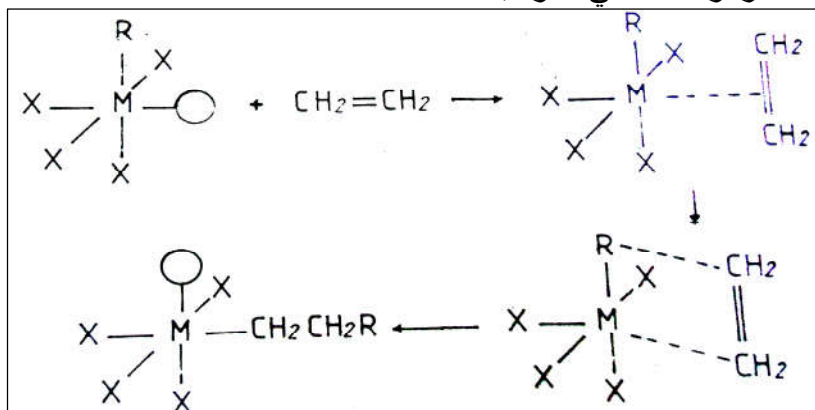
ارتباط المونومرات بصورة منتظمة . وقد افترض إن البلمرة تتم من خلال تأصر العنصر الانتقالي مع الكربون في المونومر .

ونتيجة الدراسات العديدة فقد اقترحت ميكانيكيتين لتفسير عملية البلمرة التناسقية (وهذه الميكانيكيتين تشتركان بشكل مؤكد في القيام بتفاعل الحشر حيث ينحشر المونومر نفسه بين المركز الفعال الموجود وبين العامل المساعد).

الميكانيكية الأولى : (ميكانيكية أحادية الفلز أو الأحادية المركز)

حيث يشارك العنصر الانتقالي M بمفرده في خطوة الانتشار و تتضمن على مركز فعال متكون من مركز انتقالي خماسي التناسق مثل فلز التيتانيوم (Ti) ، وتفترض هذه الميكانيكية اقتراب المونومر (ارتباطه تناسقياً) من خلال الأصرة (π) إلى الليكاند الخالي (الأوربيتال الفارغ) في العنصر الانتقالي Ti وتكوين معقد معه والذي بدوره يتوغل بين السلسلة النامية أو مجموعة الألكيل وذره Ti وهكذا يتوالى تغير موقع الأوربيتال الفارغ بعد كل إضافة مونومر إلى السلسلة النامية . وكما في المخطط ادناه

* يعتبر الأوربيتال بمثابة المركز الفعال في المركب المعقد



مخطط يوضح
الميكانيكية الأحادية

المركز (أحادية الفلز) للبلمرة التناسقية

الميكانيكية الثانية : ميكانيكية الثنائية الفلز أو ثنائية المركز

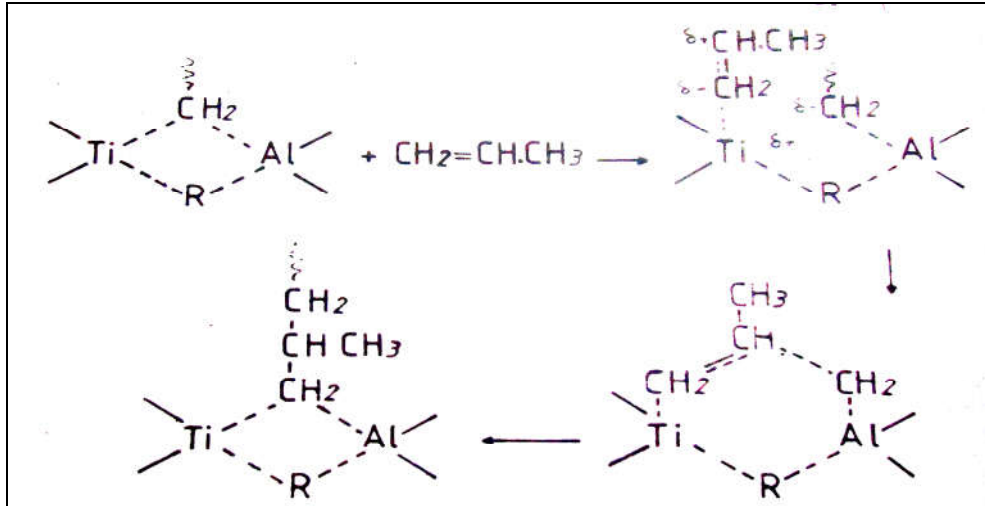
يشارك فيها كلا الفلزين (العامل المساعد والعامل المشارك) في عملية الانتشار من خلال معقدتهما المشترك مع المونومر . حيث يستخدم عامل مساعد من مركبات الألمنيوم و التيتانيوم ويلاحظ :

أ- في البداية ارتباط المونومر مع Ti من خلال الكترونات أصرة π والمرتبط بنفس الوقت مع Al عبر مجموعة الألكيل أو سلسلة بوليمرية نامية حيث تكون أصرة ضعيفة ونتيجة لهذا التآصر يستقطب المونومر جزئياً .

ب- وفي المرحلة الثانية يتكون مركب معقد يشتمل كلا الفلزين وبينهما جزيئة المونومر . حيث يحشر المونومر المستقطب بين مجموعة الألكيل والسلسلة النامية وبين ذرة Ti ويصاحب ذلك انفصال للأصرة بين العنصر الانتقالي والسلسلة النامية .

ج- ثم يمر المركب المعقد إلى المرحلة الأخيرة وهي إضافة وحدة جديدة محشورة في العامل المساعد والوحدة المتكررة السابقة لها . وهكذا تعاد العملية مجدداً بإضافة جزيئة مونومرية أخرى بنفس الطريقة كما في المخطط أدناه .

ومن الواضح إن شكل المعقد يفرض وضعاً فراغياً محدداً لإضافة المونومر مما يولد بالنتيجة بوليمر ذو انتظام معين .



مخطط يوضح كيفية توغل المونومر بين المركز النامي والعنصر الانتقالي حسب الميكانيكية الثنائية المركز (ثنائية الفلز) للبلمرة التناسقية

مرحلة الانتهاء :

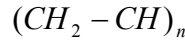
هناك تفاعلات عديدة تؤدي إلى إنهاء البلمرة التناسقية منها :

- 1- رفع درجة حرارة التفاعل يؤدي إلى إيقاف البلمرة.
- 2- يستعمل الهيدروجين منظماً جيداً للبلمرة .
- 3- اذا أضيف مونومر فبإمكان العامل المساعد المنتهي (M.H) أن يبدأ بلمرة جديدة.
- 4- تستعمل تفاعلات التبادل مع بعض الهاليدات العضوية مثل RCL أو اللاعضوية مثل HCL
- 3- يمكن إنهاء التفاعل عن طريق إضافة بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل أثيل الزنك لإنهاء البلمرة من خلال تبادل المجاميع .

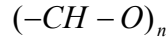
عموماً فإن البلمرة التناسقية من أنواع البلمرة الحساسة جداً للملوثات التي تؤثر في سرعة البلمرة أو توقفها كلياً لذلك تجري تفاعلاتها في جو خامل أو مفرغ وباستخدام مذيبات لا قطبية مجففة تماماً .

الايزوميرات البوليمرية (الأشباه البوليمرية) Polymeric Isomers:

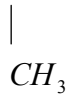
هي مركبات لها نفس الصيغة الكيميائية ولكنها تختلف في الصيغة البنائية ، أي كيفية ارتباط الذرات أو تركيب مجموعه من الذرات على السلسلة البوليمرية كما هو الحال في البوليمرات ذات الصيغة $(C_2H_4O)_n$ مثل



Poly (vinylalcohol) بولي كحول الفانيل



Poly (acetaldehyde) بولي اسيتالديهايد

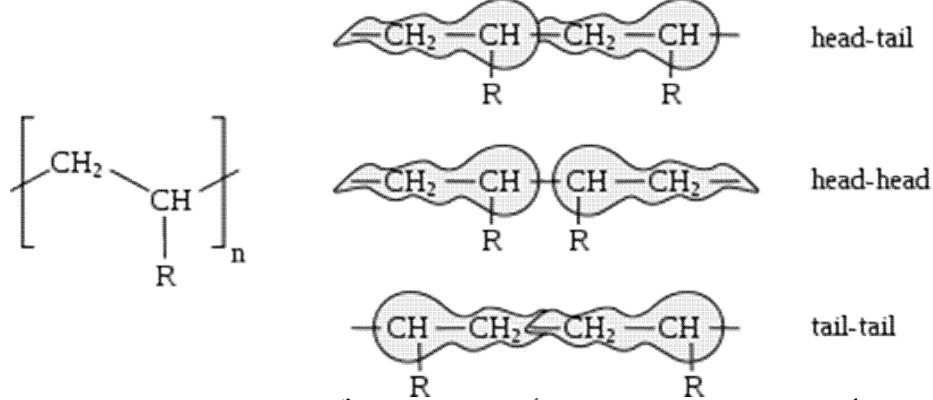


Poly (ethyleneoxide) بولي اوكسيد الاثيلين $(CH_2 - CH_2 - O)_n$

من المعروف أن : عدد الأشكال الفراغية = عدد ذرات الكربون + 1

وتعتبر هذه البوليمرات أشباهاً لبعضها وتدعى بالأشباه التركيبية **Structural isomers** وهي مختلفة كيميائياً عن بعضها البعض .

هناك نوع ثاني من الأشباه البوليمرية تنشأ من مونومر واحد بحيث تختلف البوليمرات الناتجة في كيفية اتصال الوحدات التركيبية مع بعضها هناك ثلاث أنواع من الاتصال هي (رأس - رأس) أو (رأس - ذيل) أو (ذيل - ذيل) حيث يعتمد الارتباط على طبيعة البوليمر وعلى ظروف البلمرة .



اما النوع الثالث من الأشباه البوليمرية فتدعى بالأشباه الموضعية **Posional isomers** وهي تختلف في وضعيتها الفراغية . وتكون على نوعين ، الأول مشابه للأشباه الفراغية المعروفة في المركبات العضوية البسيطة المحتوية على أصرة كربون كربون مزدوجة المرتبطة بمجاميع مختلفة بحيث تكون الأشباه الفراغية سس Cis أو الترانس Trans.

Cis/trans Isomers



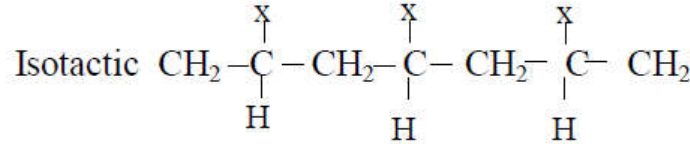
في نظام Cis تحوي أصرة مزدوجة في السلسلة الرئيسية و ذرات (H) جميعها على جهة واحدة من السلسلة ، أما في نظام Trans فان ذرات (H) تتبادل الموقع بالنسبة للمستوي الذي تقع فيه الأصرة المزدوجة . إن هذه الأشباه مهمة من الناحية العملية وذلك للاختلاف الكبير في خواصها الفيزيائية والميكانيكية . وتدعى مثل هذه الأشباه في بعض الأحيان بالأشباه الهندسية **Geometrical isomers**.

أما النوع الرابع من الأشباه البوليمرية الفراغية تنشأ عن مونومر واحد يحتوي مجموعه واحده معوضة على الفاينيل مثل البروبيلين والستارين و الاكريلونتريل وغيرها . وتعتمد على الموقع الفراغي للمجموعة المعوضة في الوحدات التركيبية المختلفة للسلسلة البوليمرية الواحدة.

وتدعى ظاهرة ترتيب المجاميع على السلسلة البوليمرية بـ **التاكتيكية Tacticity** ، وعلى هذا الأساس توجد ثلاث أشكال من هذه التراكيب وهي :

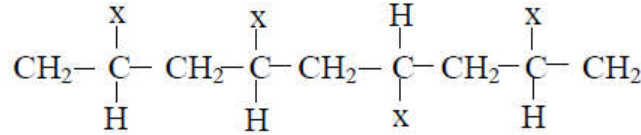
1-بوليمرات ايزوتاكتيكية Isotactic polymers

يطلق على البوليمر عندما ترتيب المجاميع المعوضة (الفعالة) على جهة واحدة من المستوي في السلسلة البوليمرية . ويكون توزيعها بصورة متناظرة (تكون المجاميع جميعها فوق المستوى الذي تقع فيه ذرات الكربون او تحت المستوى) .



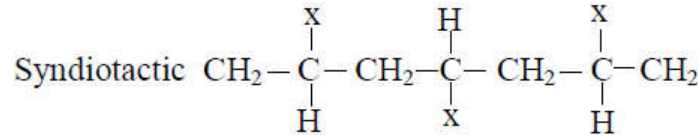
2-بوليمرات اناكتيكية Atactic polymers

يطلق على البوليمر عندما يكون ترتيب المجاميع الفعالة غير منتظم أي بصورة عشوائية (أي تكون فوق وتحت مستوى ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية) كما في الشكل :



3- بوليمرات سينديوتاكتيكية Syndiotactic polymers

يطلق على البوليمر عندما تتناوب المجاميع الفعالة في السلسلة البوليمرية الواحدة ويكون موقعها أعلى وأسفل المستوى بانتظام .



البلمرة المشتركة (كوبوليمرات) Copolymerization

هي حالات البلمرة التي تتضمن وجود اشتراك أكثر من نوع واحد من المونومر في عملية البلمرة ونتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية Structural unit. لهذا يسمى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية (المونومر) **بالبوليمر المتجانس Homopolymer** ، بينما في حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر **بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر Copolymer**.

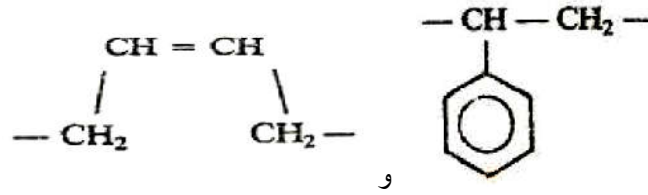
ان الكيفية التي ترتبط بها الوحدات التركيبية المختلفة في الكوبوليمر هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثير على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية . وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة :

- بواسطة البلمرة المشتركة يمكن ان نجتمع العديد من المزايا والخواص الجيدة في بوليمر واحد.
- بواسطتها تتحسن الكثير من المساويء الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت طبيعية او صناعية كزيادة قابليتها لتقبل الأصباغ او زيادة مقاومتها تجاه المذيبات والدهون وغيرها .
- يمكن تحضير عدد غير محدد من البوليمرات من نفس المونومرات وذلك بتغيير نسبة المونومرات المستخدمة .

فلو أخذنا مثلاً البولي ستايرين فهو بوليمر هش brittle ذو قوة تصادم قليلة جداً ومقاومة ضعيفة للمذيبات المسببة للتشقق فهذه المساويء حددت فعلاً استخدامات البولي ستايرين صناعياً .
غير ان اكتشاف البلمرة المشتركة للستايرين مع مونومرات أخرى ضاعفت انتاج البولي ستايرين في العالم الى مئات الأضعاف ، فان كوبوليمرات الستايرين الثلاثية والثلاثية أصبحت لها أهمية كبيرة في الاستخدامات البلاستيكية والمطاطية . فعند البلمرة المشتركة للستايرين والبيوتاديين لإنتاج كوبوليمرات الستايرين – بيوتاديين Styrene –butadiene Copolymer يتكون بوليمر ذو قوة تصادم عالية نسبياً ويكون البوليمر غير هش الا انه يبقى معرضاً للتشقق بفعل المذيبات والدهون .

عليه فقد استعملت البلمرة المشتركة الثلاثية للستايرين –بيوتاديين –اكريلونتريل لتكوين البوليمر المعروف بالاسم التجاري ABS (Styrene –butadiene-acrylonitrile Copolymer) فهو بوليمر ذو قوة تصادم عالية ومقاوم لفعل المذيبات العضوية المسببة للتشقق .

فلو أخذنا مطاط (SBR) (كوبوليمر الستايرين – بيوتاديين) فانه يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هي



ويمتاز البوليمر الناتج بخواص تختلف عن خواص البولي ستايرين والبولي بيوتاديين

* أنواع البلمرة المشتركة Type of Copolymers

أولاً: البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers

في هذا الصنف من الكوبوليمر تكون الوحدات التركيبية المختلفة موزعة في سلسلة البوليمر بشكل عشوائي randomly. لو لدينا كوبوليمر مكون من نوعين من الوحدات التركيبية A, B فيمكن تمثيل الكوبوليمر العشوائي بالشكل الآتي :



وتعتبر من أهم الأصناف لسهولة تحضيرها ولخصائصها المرغوبة.

ثانياً: البوليمرات المشتركة المتناوبة Alternative Copolymers

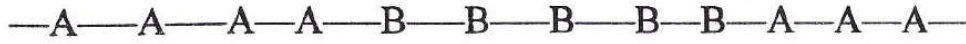
تتناوب الوحدات التركيبية المختلفة في السلسلة البوليمرية ويكون لها التركيب الآتي :



ولهذا الصنف أهمية محدودة في النطاق الصناعي وذلك لصعوبة تحضيره ولكون خصائصه لا تختلف كثيراً عن خواص البوليمرات المشتركة العشوائية .

ثالثاً : البوليمرات المشتركة القالبية Block Copolymers

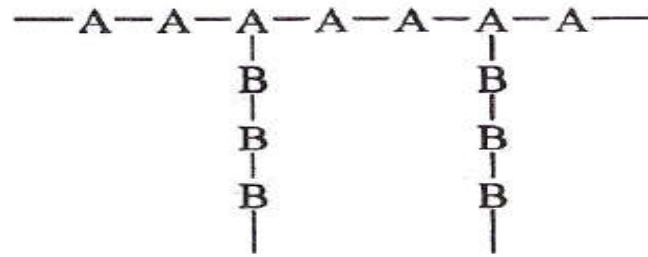
تكون الوحدات التركيبية مرتبة على هيئة قوالب Block مرتبطة مع بعضها البعض ويكون لها التركيب الآتي :



وهناك نوعان من كوبوليمرات القوالب وهي الكوبوليمرات الانيونية القالبية وكوبوليمرات القوالب التكثيفية وتمتاز بأنها سهلة التحضير .

رابعاً : البوليمرات المشتركة المطعمة Graft Copolymers

تتكون السلاسل البوليمرية الرئيسية من نوع واحد من المونومرات اما الفروع الأخرى المتفرعة فتكون من نوع آخر من المونومرات وكما في يلي:

**عمليات البلمرة وظروفها Polymerization and Polymerization Conditions**

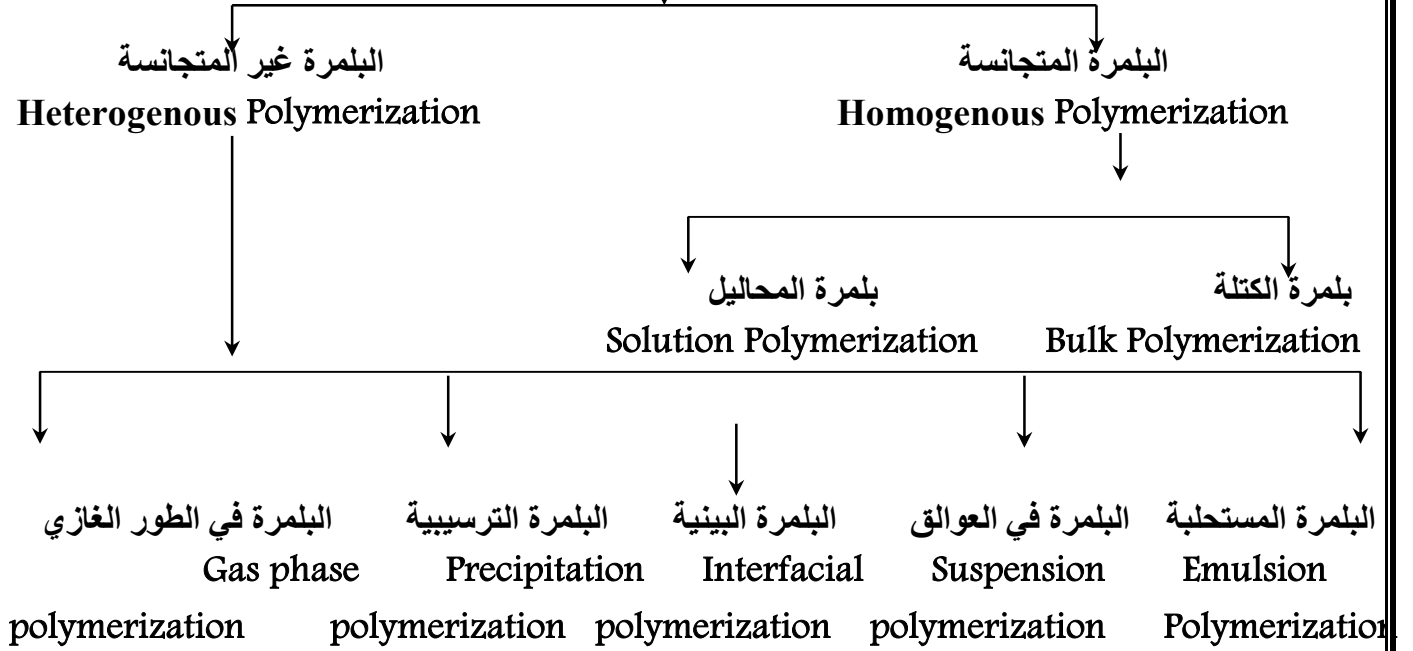
إن اختيار الظروف المناسبة لبلمرة مونومر معين تحددها عوامل عديدة منها :الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره ، وتوزيع الأوزان الجزيئية للبوليمر ، واستخدامات البوليمر ، إضافة الى التكاليف الاقتصادية التي ترافق عملية البلمرة ، ونوعية النظام المتبع في التحضير .

* يمكن تقسيم طرق و ظروف البلمرة إلى نوعين أساسيين:

- 1- البلمرة المتجانسة (homogenous polymerization)
- 2- البلمرة الغير متجانسة (heterogenous polymerization)

طرق أو ظروف البلمرة

Polymerization Conditions



أولاً : البلمرة المتجانسة Homogenous polymerization

ويقصد بها وجود كل من البوليمر و المونومر والعامل المساعد (الباديء) في طور واحد . وتتم البلمرة المتجانسة في وسط متجانس سائل أو صلب أو غاز والطورين الأخيرين يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي . وتشمل البلمرة المتجانسة بلمرة الكتلة و بلمرة المحاليل .

أ- بلمرة الكتلة (Bulk polymerization)

من أكثر الطرق شيوعاً وتتميز ببساطة المعدات المستخدمة ونقاوة البوليمر وتستخدم لإنتاج العديد من البوليمرات الصناعية خصوصاً البوليمرات التكتيفية . ولكنها تعد من أكثر طرق البلمرة صعوبة في السيطرة وخاصة عندما يكون تفاعل البلمرة محرراً للحرارة . تتم العملية بتسخين المونومر الذي يكون بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة ثم يسخن المونومر الى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى ان تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة فيتحول المونومر إلى بوليمر .

ومن الصعوبات التي تواجه هذه الطريقة:

- 1- اللزوجة العالية التي تؤدي الى صعوبة تحريك مزيج التفاعل .
(صعوبة تبريد مزيج البلمرة والسيطرة على درجة حرارة التفاعل لان معظم تفاعلات البلمرة هي تفاعلات باعثة للحرارة Exothermic وخاصة تفاعلات بلمرة مونومرات الفايثيل ويعود ذلك الى انه عندما يتحول قسم من المونومر الى بوليمر تزداد لزوجة وسط البلمرة إلى الحد الذي يصبح فيه تحريك المزيج صعباً)
- 2- ارتفاع درجة الحرارة عند نقاط معينة مما تسبب في تفكك البوليمر والى نقصان الوزن الجزيئي . وقد تؤدي إلى تفاعلات جانبية مثل تفاعلات انتقال السلسلة إلى المونومر والى البوليمر مسببة تكوين بوليمر متفرع .

ان بلمرة الكتلة لإنتاج البوليمرات التكتيفية أكثر من بوليمرات الإضافة وذلك لان تفاعلات الإضافة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكتيف التي يصاحبها انبعاث قليل للحرارة. وإضافة إلى ان تكون البوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي لا يتم الا في المراحل الأخيرة من بلمرة التكتيف وعليه فان لزوجة المحلول تبقى واطنة لغاية المراحل الأخيرة من التفاعل . مما يؤدي إلى سهولة التحريك وبالتالي فان عملية التبريد تكون أكثر سهولة ، أما في بلمرة الإضافة فيتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى في البلمرة فتزداد لزوجة المحلول مبكرا ويسبب ذلك صعوبة في التبريد والرج.

ومن البوليمرات التي يتم تصنيعها بهذه الطريقة هي البولي ستايرين و بولي كلوريد الفايثيل و بولي مثيل أكريلات.

ب- بلمرة المحاليل (Solution polymerization)

تتضمن هذه البلمرة والتي تجري بإذابة المونومر أو خليط المونومرات في مذيب مناسب عند بداية التفاعل ثم بعد ذلك يضاف بادئ البلمرة .

عند استخدام المذيب يجب ملاحظة ما يلي:

- يجب ان يكون المذيب مناسب لكل من البوليمر و المونومر و البادئ.
- عدم استخدام مذيب يدخل بما يسمى تفاعلات انتقال السلسلة وهي تفاعلات ثانوية تؤثر على التفاعل وسرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي وتوقف البلمرة
- يستفاد من المذيب في تقليل لزوجة المزيج
- يستفاد منه في السيطرة على درجة الحرارة
- رخيص الثمن
- غير سام
- ثباته الكيميائي
- اعتدال درجة غليانه
- تفضل المذيبات التي تستخدم مع البوليمر مباشرة بعد تحضيره بدون الحاجة إلى فصله مثل استخدام البوليمرات المحضرة والمذابة في المذيب الداخل بالبلمرة كالطلاء و اللواصق و الأصباغ .

من مساويء هذه الطريقة هي :

- تعتبر طريقة غير اقتصادية وذلك بسبب استخدام المذيب الذي يكلف نسبه من تكاليف الإنتاج وكذلك يحتاج إلى عمليات صناعية مثل وحدات لتنقية المذيب وتقطيره وتجفيفه لأعاده استخدامه .
- بطء سرعة التفاعل.
- إزالة المذيب عن البوليمر . من الأمثلة على البوليمرات التي تحضر بهذه الطريقة هي البوليمرات الفايثيلية ، البولي أنيلين ، بولي أكريلونتريل ، بولي خلات الفايثيل .

ثانياً : البلمرة الغير متجانسة Heterogenous polymerization

تتضمن أكثر من طور واحد في وسط البلمرة فقد يكون المونومر في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة و البوليمر الناتج في الحالة الصلبة .

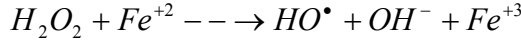
و أهم أنواع هذه التقنيات نذكر منها:

أ- البلمرة المستحلبة (Emulsion polymerization)

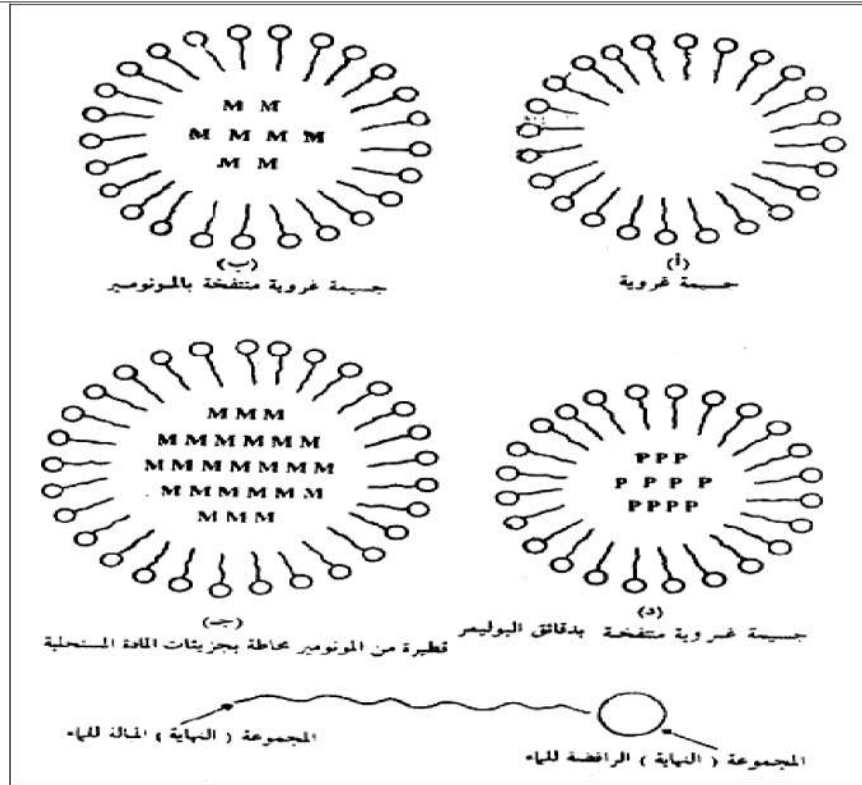
يتكون نظام هذه البلمرة من طورين سائلين منفصلين ، طور مائي مستمر يحتوي على البادئ بداخله ، و طور لامائي منفصل يتكون من المونومر الموجود ضمن المادة المستحلبة . والمواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل الصابون و كبريتات الألكيل و غير أيونية مثل أثيل السليولوز او بولي كحول الفايثيل .

في البداية تكون المادة المستحلبة (الصابون) على شكل جسيمات غروية Micelles (المذيلات) أحد طرفيها محب للماء Hydrophilic والآخر كارهاً للماء Hydrophobic كما في الشكل (1) . وباستطاعة هذه الجسيمات الغروية امتصاص المونومر المنتشر في الوسط المستحلب وبذلك تنتفخ swelling قليلاً كما في الشكل (1-ب) .

وعند وضع المونومر تحيط به هذه الجسيمات الغروية بأطرافها العضوية الكارهة للماء بشكل كريات صغيرة عائمة في المحيط المائي كما في الشكل (1-ج) . وعند احتكاك المونومر بالجذور الحرة تبدأ عملية البلمرة التي تستمر بدون توقف نتيجة لانعزالها داخل المذيلات كما في شكل (1-د) . يمكن استخدام بادئات البلمرة والتي تكون ذائبة في الوسط المائي حيث تتولد الجذور الحرة في الطور السائل ثم تنفذ إلى داخل الجسيمات الغروية وتجري عملية البلمرة داخل الجسيمات الغروية ، ومن البادئات المستخدمة هي بادئات الأكسدة والاختزال نظام الحديدوز- بيروكسيد الهيدروجين :



وتستمر عملية البلمرة إلى أن يدخل جذر حر آخر إلى الجسيمة الغروية لتحصل عملية انتهاء البلمرة .



شكل (١) : أشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب

من محاسن هذه الطريقة هي :

- نحصل من خلالها على بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية جداً وعند سرعة بلمرة عالية جداً
- بقاء لزوجة محيط البلمرة واطناً مما يسهل عملية التحريك وتبريد مزيج التفاعل ثم السيطرة بسهولة على درجة حرارة البلمرة .

- ان المستحلبات البوليمرية مستقرة نسبياً ولهذا السبب يمكن استخدامها في كثير من الاستخدامات كما في صناعة الأصباغ ولإغراض الطلاء .

من مساويء هذه الطريقة هي :

- تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة
- عندما يراد تحضير بوليمر بشكل صلب يلجأ الى تخثير المستحلب البوليمري بإضافة حامض ثم ترشيح البوليمر المخثر وغسله وتجفيفه تحت ضغط مخلخل
- تزيد من تكاليف إنتاج البوليمر
- عدم ملائمتها لبلمرة كثير من المونومرات التجارية.

وتستخدم هذه الطريقة لبلمرة العديد من بوليمرات بالإضافة بواسطة الجذور الحرة مثل البولي ستايرين وبولي كلوريد الفاينيل و المطاط الصناعي المكون من البوليمر المشترك ستارين- بيوتادين الخ.

ب- البلمرة في العوالق (Suspension polymerization)

يقصد بالبلمرة في العوالق ، البلمرة التي تجري في الوسط المائي ويكون فيها المونومر منتشرا على هيئة قطيرات (droplets) صغيرة وبذلك يكون المحلول المتكون عالقا Suspension وليس محلولاً حقيقياً ، ويكون الباديء مذابا في المونومر داخل القطيرات . أما البوليمر الناتج يكون على شكل حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح ثم يتم غسلها بالماء للتخلص من المواد المثبتة للعالق وبعد ذلك يتم تجفيفها .

ومن أجل منع التصاق القطيرات ببعضها البعض وللحفاظ على استقرارية المحلول المعلق تضاف مواد مثبته ذائبة في الماء تعرف بـ (مثبتة العوالق) مثل هيدروكسيد الألمنيوم وفوسفات الكالسيوم والجيلاتين والكاؤولين وغيرها .

من مساويء هذه الطريقة هي :

- تلوث حبيبات البوليمر بالمادة المثبتة للعالق والتي يصعب إزالتها عن البوليمر إلا بعد عمليات غسل متكررة
- الوزن الجزيئي للبوليمر يكون محدودا نسبياً إلا أنه ملائم للكثير من الاستخدامات البلاستيكية ولكنها لاتصلح لتحضير البوليمرات المطاطية.

تستعمل هذه التقنية كذلك على المستوى الصناعي حيث يتم بها تحضير العديد من البوليمرات الفايينيلية بواسطة الجذور الحرة مثل البولي (ستايرين) و البولي (مثيل ميثا اكريلات) و البولي (كلوريد الفايينيل)،البولي (كلوريد الفايينيل) و بوليمراته المشتركة و البولي (اكربونتريل).

ج- البلمرة البينية (البلمرة بين سطحي محلولين) Interfacial polymerization

تتم هذا النوع من البلمرة بين مونومرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج كان يكون احدهما وسطاً مائياً و الآخر مذيب عضوي وتتم عملية البلمرة على السطح الفاصل بين المحلولين .

وتستخدم هذه الطريقة في تحضير البوليمرات التكتيفية كما في تحضير البولي أسترات و البولي أميدات وخصوصا النايلون و البولي كاربونات وغيرها .

وتجري هذه الطريقة عند درجات حرارة اعتيادية إلا إنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل او مع المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أسترات و البولي أميدات على التوالي.

د . البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

هي نوع من أنواع بلمرة الكتلة او بلمرة المحاليل ، ان البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب بشكل صلب حال تكونه لأنه لا يذوب في المونومر او في المذيب .

مثل بلمرة الستايرين في مذيبات مثل الكحولات ، والمثيل ميثا اكريلات في الماء .

هـ . البلمرة في الطور الغازي Gas phase Polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام وتتلخص بإمرار المونومر الغازي إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بإمرار أشعه فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث ان يترسب .

وتستخدم هذه الطريقة لبلمرة البوليمرات الفايينيلية مثل البولي أثيلين و كلوريد الفايينيل .

أهم البوليمرات المهمة صناعياً

• البولي اثيلين (polyethylene) (PE)

كان يسمى البولي مثيلين عندما بدأ إنتاجه أول مرة في المختبرات بواسطة Von Peckmann عام 1898 . البولي اثيلين هو أبسط البوليمرات يتكون من ذرتي كربون وأربع ذرات هيدروجين في وحدة تكرار البوليمر الأساس $-(-CH_2 - CH_2 -)_n-$. يعد البولي اثيلين بمختلف اصنافه وانواعه اهم البوليمرات السلعية ومن المنتجات البتروكيمياوية الاكثر انتشاراً . ومن مبررات انتشار البولي اثيلين سهولة الحصول على مونومر الاثيلين بالطرق المتيسرة والمطورة على اساس الغاز الطبيعي او المشتقات النفطية، وكذلك سهولة تصنيع البوليمر وانخفاض كلفته نسبياً وخفة وزنه، ويتميز بكونه لدن ، خامل كيميائياً (لايدوب في اي من المذيبات عند درجة حرارة الغرفة) لكنه ينتفخ بواسطة البنزين ، مقاومة تجاه الكيماويات (الحوامض والقواعد) ، له درجة انتقال زجاجي $(-120)^\circ\text{C}$ والتي تعطيه المرونة .

البوليمرات المتجانسة (Homopolymers) للاثيلين تشكل منتجات ملائمة اقتصادياً لاجراض انتاج راتنجات القولبة (moulding) والرقائق البلاستيكية . البوليمرات المشتركة (Copolymers) مع الاوليفينات الاخرى تشكل بلاستيكات ومواد مرنة متعددة الاستخدام تتمتع بمقاومة عالية اتجاه الاكسدة . اما البوليمرات المشتركة مع مونومرات قطبية (Polar) تعطي منتجات ذات خصائص فيزيائية محسنة مقارنة بالبولي اثيلين المتجانس . بالامكان تحويل بوليمرات الاثيلين الى منتجات ذات خصائص محسنة ، كما عند معاملتها في عمليات الكلورة او الكلورة المسلفنة (Chlori sulphonation) والاكسدة . بوليمرات الاثيلين ذات الوزن الجزيئي العالي 250 الف الى بضع ملايين . تعد بلاستيكات هندسة اساسية ، رغم وجود صعوبات تصنيعية تحد من استخدامها في هذا المجال . هناك ثلاثة اصناف رئيسية من البولي اثيلين على النطاق التجاري هي :

- 1- بولي اثيلين واطى الكثافة Low density polyethylene (LDPE)
- 2- بولي اثيلين عالي الكثافة High density polyethylene (HDPE)
- 3- بولي اثيلين واطى الكثافة الخطي Linear low density polyethylene (LLDPE)

يحظى انتاج بولي اثيلين واطى الكثافة الخطي (LLDPE) بالاهتمام المتزايد ، لما تتمتع به منتجاته بخصائص فيزيائية وميكانيكية جيدة ، ولما تتمتع به طرق انتاج البوليمرات من ميزات اقتصادية . ويتميز بانه يحتوي على تفرعات جانبية قصيرة على طول السلاسل البوليمرية وبصورة اكثر انتظاماً ، كما يتمتع بتوزيع ضيق الوزن الجزيئي ، البوليمرات مرنة ، متينة . تنتج من البولي اثيلين واطى الكثافة الخطي اغشية رقيقة جداً تمتاز بالمتانة والقوة لذا شاع استخدامها في الزراعة المغطاة ومساندة النمو وحماية الانبات ومعاملة وتغليف العلف الحيواني وغيرها .

ان معظم الوحدات التي تم انشائها حديثاً او التي تقام في المستقبل لانتاج البولي اثيلين واطى الكلفه هي من النوع الخطي . تؤثر الخصائص الفيزيائية للبولي اثيلين على مجالات الاستخدام ، وبالامكان السيطرة عليها اثناء البلمرة بتوجيه الظروف التشغيلي او اختيار الطريقه الملائمة ومن الخصائص الفيزيائية الرئيسية بالاضافة للكثافة ما ياتي :

- معامل انصهار (melt index) يتغير عكسياً مع الوزن الجزيئي ، وهو مع الوزن الجزيئي يحددان عادة عمق البلمرة . يمثل معامل الانصهار عدد الغرامات من البوليمر التي تسيل (تنساب) خلال فتحة قياسية ، بتأثير قوه (Force) قياسية خلال (10) دقيقه عند (190°C)
- درجة التبلور
- تفرع السلاسل القصيرة وتفرغ السلاسل الطويلة .

للحصول على مدى واسع للاستخدام الصناعي لبوليمرات البولي اثيلين ، من الضروري السيطرة على معامل الانصهار ودرجة التبلور والكثافة والسيطرة على تفرعات السلاسل الطويلة . وتعد كل من درجة الحرارة والضغط ونوع البادئ وتركيزه من اهم العوامل المؤثرة على الخصائص . ويستخدم معامل نقل السلسلة (transfer agent -chain) للمحافظة على ثبوتية الوزن الجزيئي الى حد ما عند رفع الضغط او خفض درجة الحرارة . هناك عدة اصناف من معامل نقل السلسلة معروفة مثل ، البرافينات ، الاوليفينات ، والكيثونات ، الالديهيدات، الكحولات ، مركبات مكلورة والهيدروجين .

أهم الفروقات بين البولي الاثيلين واطى الكثافة LDPE و البولي الاثيلين عالي الكثافة HDPE :

- 1- يحضر LDPE بطريقة البلمرة بالجذور الحرة ، بينما HDPE يحضر بطريقة بلمرة زيكلر- ناتا.
 - 2- تتراوح كثافة LDPE بين (0.915 - 0.935 غم /سم³)، بينما تتراوح كثافة HDPE بين (0.950 - 0.960 غم/سم³). اي ان كثافة LDPE اقل من كثافة HDPE .
 - 3- كلفة LDPE اقل من HDPE .
 - 4- درجه انصهار LDPE تتراوح بين (120-130) م⁰ بينما تبلغ (135) م⁰ لـ HDPE (درجه انصهار HDPE اعلى مما عليه في LDPE)
 - 5- يتراوح الوزن الجزيئي للبولي الاثيلين واطى الكثافة بين (50 - 30) الف بينما يتراوح للنوع عالي الكثافة بين 50 الف الى ثلاثة ملايين .
 - 6- السلاسل البوليمرية في LDPE متفرعة بشدة بينما تكون السلاسل خطية في HDPE.
 - 7- يكون LDPE ذو تبلور قليل حوالي (50-60)% لذلك يعد اكثر لدونة وذو نفاذية للغازات بينما يكون HDPE ذو درجة تبلور عالية تصل الى (95)% لان جزيئات HDPE تكون متراسه ومتقاربة اكثر واقل نفاذية للغازات .
 - 8- LDPE اقل هشاشيه من HDPE .
 - 9- لهما مقاومة جيدة للكيمياويات كالحوامض والقواعد الا ان HDPE يتأثر بالحوامض المركزه وبالهيدروكربونات العطرية مثل الزايلين Xylene والهيدروكربونات الهالوجينية مثل CCl₄ حيث ينتفخ البولي اثيلين في هذه المركبات .
 - 10- يتمتع LDPE بقابلية واطنة لامتصاص الماء بينما يتميز HDPE بمقاومة عالية للماء والرطوبة لذا يستخدم في التغليف .
 - 11- يتمتعان بمقاومة للصدمة ومقاومة للتصدع ، مقاومه للحك ، خواص بصريه جيده ... الخ
 - 12- يستخدم البولي اثيلين واطي الكثافة كمادة عازلة لتغطية الاسلاك والادوات الكهربائية ، ثم استخدم في مجالات مختلفة خاصة في التعبئة و التغليف والحاويات المنزلية والانابيب ومواد البناء والاكساء ، وصنع الاكياس. ويصنع بالنفخ والتشكيل بالقذف او الترسيب لتكوين الرقائق films والاعشيه وبالامكان صهره وبنقه الى الياف وفتائل او شعيرات filament . كما يستخدم في العديد من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة القناني ولعب الاطفال والعديد من الحاجيات المنزلية ، ويستخدم في صناعة الانابيب لنقل مياه الشرب ولنقل مياه المجاري ومياه السقي وتبطين انابيب نقل النفط والغاز . كما تنامت تقنية الاكساء بالبتق Extrusion Coating لأكساء الورق والكرتون ورقائق الالمنيوم. كما ويستخدم في تقنية البثق المتعدد الطبقات ، برصف رقائق البولي اثيلين مع رقائق اخرى مثل البولي استر ، البولي اميد والالمنيوم.
- بينما يستخدم البولي اثيلين عالي الكثافة على نطاق واسع في مجال القولية بالنفخ لانتاج الحاويات والقناني . وتنتج الانابيب المستخدمة في الري من HDPE الى جانب انتاجها من PVC . وتمتاز انابيب البولي اثيلين بالمتانة والمقاومة العالية للتآكل والخدش ، لذا شاع استخدامها لنقل الكيماويات والمواد المسببة للتآكل وفي حفر الآبار ونقل النفط الخام . كما ويستخدم اخيرا في صناعة الرقائق الورقية (الورق الصناعي) خاصة عند المزج مع عجينة السليلوز لانتاج ورق تغليف الجدران الذي يتمتع بقوة وخصائص ميكانيكية جيدة. كما يستخدم في التغليف (اواني الحليب ، قوارير المنظفات) ، سلال القمامة وصناعة الادوات المنزلية ولعب الاطفال والتجهيزات الرياضية وصناعة السيارات.

طرق الانتاج

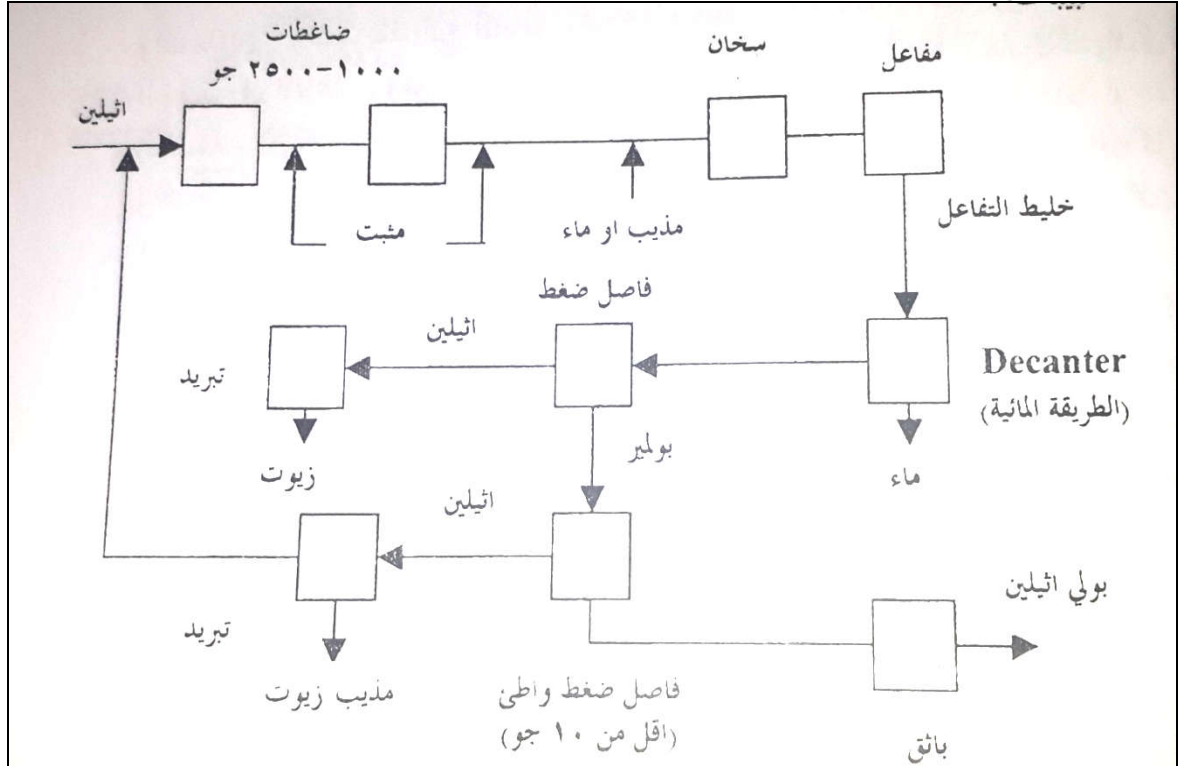
حظيت بلمرة الاثيلين منذ أكتشافها ولحد الان بتطورات هامة وخاصة في أنواع العوامل المساعدة والطرق المستخدمة، أدى الى تحسين خصائص البوليمرات وتنوع استخدامها، علاوة على رفع كفاءة الانتاج وترشيد الطاقة. تم في عام 1930 بلمرة الاثيلين بميكانيكية الجذور الحرة باستخدام البيروكسيدات تحت الضغط العالي لانتاج بولي أثيلين واطئ الكثافة. وفي عام 1950 قامت شركة فيليبس بتطوير عامل مساعد على اساس أوكسيد الكروم لانتاج بولي أثيلين عالي الكثافة تحت الضغط الواطئ. يعد اكتشاف عوامل زيكلر- ناتا عام 1953 بدايه تقنيه الضغط الواطئ في بلمرة الاوليفينات، وحظيت باهتمام صناعي متزايد بعد ذلك. يعد عام 1970 بداية انتشار استخدام عوامل زيكلر- ناتا لبلمرة الاثيلين تحت الضغط الواطئ، مما أدى الى تحسين خصائص البوليمرات وخفض الكلف المترتبة على انتاجها.

ظهر في عام 1985 جيل جديد من عوامل مساعده البلمرة الموجهة تعرف (Metallocene) خاصه في بلمرة الاثيلين والبروبيلين لانتاج بوليمرات تناسقيه تتمتع بخصائص محسنة اذ يتوقع ان تحل هذه العوامل مساعده بنحو (30%) من الطاقات الانتاجيه التي تستخدم عامل زيكلر - ناتا خلال السنوات القادمة. في أدناه الطرائق الشائعة في الوقت الحاضر لانتاج البولي اثيلين بانواعه ونسب استخدامها في ألمانيا، والذي يعد مؤشرا لتقنيات البلمرة في اوربا الغربية .

• البولي اثيلين واطئ الكثافة Low density Polyethylene

معظم طرائق انتاج البولي اثيلين واطئ الكثافة تعمل عند ضغط يقع بين (1500-2000) بار، بتقنيه الطور السائل المشابهة الى بلمرة الكتله. كما وتستخدم بلمرة العوالق في الماء .

ان غاز الاثيلين المستخدم لإنتاج هذا النوع من البوليمر يجب ان يكون بدرجة عالية من النقاوة (بحدود 99.9%) ويجب ان يكون خاليا من الاستيلين . والشكل ادناه يوضح الخطوات الرئيسية لبلمرة الضغط العالي:



الخطوات الرئيسية لانتاج البولي اثيلين واطئ الكثافة بطريقة الضغط العالي .

الخطوات الرئيسية لبلمرة البولي اثيلين واطيء الكثافة بطريقة الضغط العالي:-

أ- وحده ضغط الاثيلين النقي :

انضغاط الاثيلين يتم على مرحلتين : المرحلة الاولى ضغط الاثيلين الى 250م° ومرحلة الانضغاط الثانية (2500-1000 م°) ويضاف الاثيلين المسترجع النقي عادة قبل مرحلة الانضغاط الثانية. يتم اضافته بادئ الجذور الحرة، عادة الاوكسجين (وذلك لسهولة استعماله ورخص ثمنه وقلة خطورته) او بيروكسيد عضوي مثل بيروكسيد البنزويل والهيدروبيروكسيدات ومركبات الآزو ومعامل نقل السلسلة (chain transfer agent) اما قبل مرحلة الانضغاط الثانية او بعدها الى المفاعل مباشرة ، ثم يتم تسخين الخليط الى درجة حرارة بين (100-200م°) لبدء تفاعلات البلمرة.

ب- وحدة المفاعل (Autoclave):

هناك نوعان أساسيان من مفاعلات الضغط العالي هما:-

1 - مفاعلات وعائية ذات الضغط العالي (Autoclave reactors) (او عيه الضغط ذات المزج بالتحريك) حيث يتم ضغط المونومر الحاوي على قليل من الأوكسجين الى المفاعل المسخن الى درجة حرارة ثابتة تقريباً بحدود (150-300م°) وضغط نحو (1000) بار كما يعمل المزج بالتحريك على تجانس درجة الحرارة في المفاعل وتستخدم هذه التقنية لتحضير البوليمر على نظام الدفعات batch system ، ولإغراض الطلاء coating.

2 - المفاعلات الانبوبية (Tubular reactors):

يجري العمل في المفاعلات الانبوبية عند درجات حرارة تتراوح بين (100-200م°) ويتم إزالة حرارة التفاعل عن طريق غلاف التبريد حيث تصل نسبة التحويل الى حوالي (10-15%) ولا يحتاج الى معدات تحريك . وتصلح هذه التقنية للتحضير على النظام المستمر ولانتاج الرقائق film. هذا وقد يستخدم مذيب من الهيدروكربونات الاروماتية في طريقة المفاعلات الوعائية. نسبة التحويل بكلا النوعين من المفاعلات تتعلق بكمية ونوعيه البادئ والظروف التشغيلية، وتقع بحدود (20%) لكل دورة بينما تبلغ نسبة التحويل الكلية نحو (95%).

ج- وحده تبريد نواتج البلمرة:

بعد خروج مزيج التفاعل من المفاعلات يكون المزيج حاوي على مونومو غير متفاعل و يدخل البوليمر الى وحدة تبريد نواتج البلمرة باستخدام ماء التبريد.

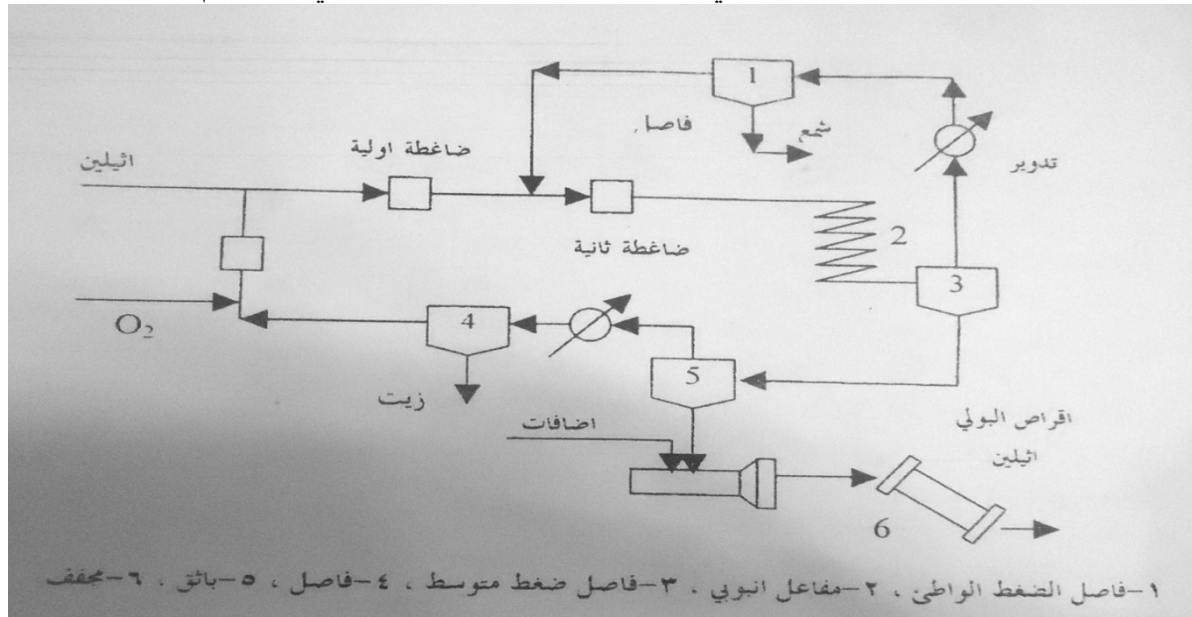
د- وحدة الفصل :

يفصل البوليمر المنصهر عن الاثيلين غير المتفاعل في منظومة عوازل الضغط العالي عن طريق صمامات خاصة . ثم يتم تبريد الاثيلين غير المتفاعل ويمرر خلال مرشحات لازالة الشمع (بوليمرات ذات وزن جزيئي واطيء) وتجمع في وعاء عازل ومن ثم يدور من خلال مرحلة الانضغاط الثانية.

هـ - وحدة البثق :

يزود منصهر البوليمر الى الباثقات Extruders لتحويله الى اقراص او حبيبات pallets ثم تبرد هذه الحبيبات بالماء البارد وترشح وتجفف وتنقل الى خزانات الخلط ثم الى محطات التعبئة والخزن.

هناك تطورات في طريقة الانابيب لتحسين الاداء مثل استخدام تغذية متعددة للخام والبادئ، وطريقة البخ للتبريد واستخدام منظومة الجريان النبضية لازالة ترسبات البوليمر في المفاعل. ومن التطورات الرئيسية في طريقة المفاعلات الانبوبية الاقتصاد في الكلف الاستثمارية والتشغيلية في الوحدات الانتاجية الكبيرة. وبصورة عامة توجد وحدات أوعية الضغط بطاقات انتاجية اعلى من وحدات المفاعلات الانبوبية. الشكل الاتي يوضح مخططاً لأحدى الطرائق الصناعية المستخدمة في بلمرة الاثيلين تحت الضغط العالي باستخدام المفاعلات الانبوبية



أحدى الطرائق الصناعية المستخدمة لبلمرة الاثيلين واطيء الكثافة تحت الضغط العالي (طريقة الانابيب)

هناك طريقة تعمل بأسلوب الطبقة المسيلة معلنة من قبل شركة (Union Carbide) لانتاج البولي اثيلين واطيء الكلفة تحت ضغط واطيء بتقنية مشابهة لانتاج البولي اثيلين عالي الكثافة بالطور الغازي. في هذه الطريقة يزود الاثيلين باستمرار مع العامل المساعد الى مفاعل الطبقة المسيلة عند درجة حرارة أقل من (100م°) وضغط يتراوح بين (7-20) جو. بهذه الطريقة تنخفض الكلف الاستثمارية ومتطلبات الطاقة الى حد كبير مقارنة بالطرق التقليدية، لذلك يتوقع للطريقة دورا كبيرا في انتاج البولي اثيلين في المستقبل.

• البولي اثيلين عالي الكثافة High density Polyethylene

يوجد في الوقت الحاضر عدة اساليب تقنية لانتاج البولي اثيلين عالي الكثافة تعمل معظمها تحت ضغوط واطئة نسبياً. عند اختيار التقنية المناسبة يؤخذ بنظر الاعتبار الاستخدام النهائي للبوليمر والكلف الاستثمارية والتشغيلية وكلف العامل المساعد.

1- طريقة زيكلر (Ziegler Process)

البلمرة بوجود عوامل (زيكلر- ناتا) من نوع البلمرة التناسقية. يتكون العامل المساعد من تفاعل مركبات فلزية عضوية مثل (تراي الكيل الالمنيوم) او داي الكيل كلوريد الالمنيوم مع مركبات الفلزات الانتقالية مثل هاليدات التيتانيوم $TiCl_3$, $TiCl_2(OR)_2$ لتكوين مركبات فلزية معقدة. وهذه المركبات تكون قادرة على بلمرة الاثيلين تحت الضغط الجوي الاعتيادي وفي درجات حرارة اعتيادية لتكوين بولي اثيلين عالي الكثافة ذي سلاسل خطية غير متفرعة. تتضمن طريقة زيكلر التقليدية مرحلة فصل بقايا العامل المساعد من البوليمر باستخدام مذيب مناسب مثل الكحول باستخدام اجهزة الطرد المركزيه (الناذات) وهذه الطريقة باهضة التكاليف وحدثت تطورات عليها بهدف زيادة فاعلية العامل المساعد والاستغناء عن مراحل فصل بقايا العامل المساعد مما يؤدي الى الاقتصاد بالكلف الاستثمارية والانتاجية والسيطرة على توزيع الوزن الجزيئي واعطاء مرونة لانتاج انواع مختلفة من البولي اثيلين الملائمة للاستخدامات المختلفة. تتضمن تحويلات العامل المساعد اضافته هاليدات الفلزات مثل الفناديوم، المغنيسيوم او مركبات الكروم. اذ يعد تحضير وتهيئة العامل المساعد عملية مهمة تؤثر على فاعلية وخصائص البوليمر الناتج.

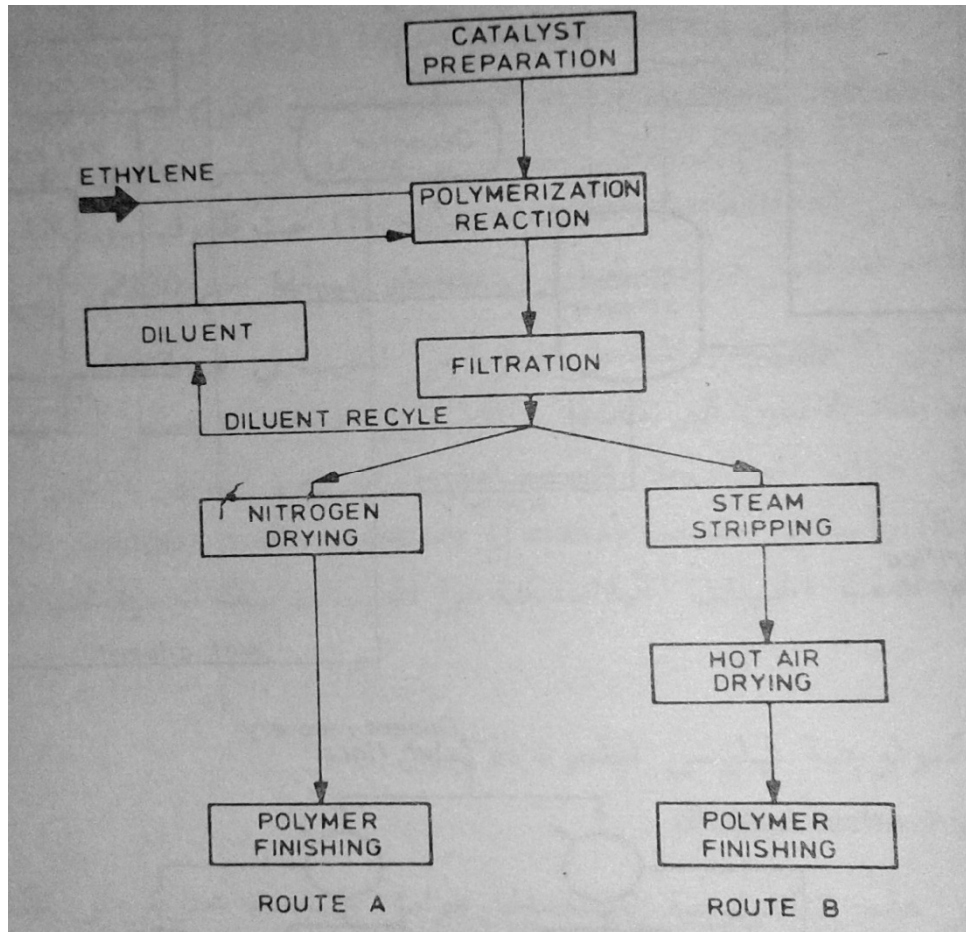
هناك نوعان من الطرائق الانتاجية لتقنية زيكلر على النطاق الصناعي :

أ- طريقة الدقائق العالقة (Slurry process)

يستعمل فيها سائل هيدروكاربوني غير ذائب في البولي اثيلين عند ظروف البلمرة مثل الايزوبوتان او البنتان او الهكسان بوجود عوامل مساعده (غير ذائبة في وسط التفاعل) وتعتمد انتاجية هذه الطريقة على لزوجة المحلول . اذ تعتمد اللزوجة على تركيز البوليمر في المحلول والوزن الجزئي للبوليمر المذاب (وسولفية (Hoechst AG) لقد ساهمت عدة شركات بتطوير تقنية العوالق من ابرزها شركة هوكست (subis Chemical Industry tMi) وميتسوبشي (Montedison) و مونت اديسون (Solvay)

ويمكن تلخيص هذه الطريقة كما يلي :- يضخ الاثلين وكميات قليلة من الهيدروجين كعامل منظم للوزن الجزئي ، وبصورة مستمرة الى المفاعل بوجود العامل المساعد و المذيب والمونومر المشترك (Comonomer) (حسب الحاجه) عند درجة حرارة (80-100م°) وضغط نحو (10) جو . يفصل البوليمر عن المحلول بمنظومة الطرد المركزية (الناوبات) كما في طريقة هوكست او بالفصل ببخار الماء في طريقة سولفية ثم يجفف البوليمر بالننتروجين الساخن او بخار الماء او الهواء الساخن (طريقة هوكست) بينما يجفف البوليمر في طريقة سولفية بواسطة الهواء الساخن .

تتطلب طريقة سولفية مرحلة تقنية المذيب وتجفيفه قبل ارجاعه الى المفاعل بينما يدور المذيب مباشرة بدون اية تنقية بطريقة هوكست مما يقلل من الكلفة الكلية . يبين الشكل ادناه مخططاً لطريقة هوكست لبلمرة البولي اثيلين بوجود مخفف .



Route A (direct - drying of the diluent –wet powder by Nitrogen

Route B (steam stripping of the diluent –wet powder and subsequent hot air drying)

طريقة هوكست لبلمرة البولي اثيلين عالي الكثافة بوجود مخفف .

ب- البلمرة في المحاليل (Solution Process)

تجري البلمرة بوجود سائل هيدروكاربوني يذيب البوليمر عند درجة حرارة التفاعل ، ويستخدم عامل مساعد متجانس (ذائب) أو غير متجانس (غير ذائب) . لقد تم تطوير هذه الطريقة من قبل شركة ستامي كربون (stami carbon N.V.) وشركة متسوبيشي (Misubis Petrochemical) . يضخ محلول الاثيلين في الهكسان عند (- 40 م°) مع العامل المساعد الى المفاعل . تجري البلمرة بالطور المتجانس تحت ظروف عدم انتقال الحرارة (ادبياتيكية) قد تصل درجة الحرارة في المفاعل الى اعلى من (130 م°) . يفصل الاثيلين غير المتفاعل مع جزء من المذيب في خزان ومضي (Flash tank) ويدور ذلك الى المفاعل اما منصهر البوليمر يبتثق الى حبيبات بواسطة الباثقات ثم تجفف من المذيب قبل ان تخزن .

2- طريقة فيليبس (Phillips process)

كانت الطريقة المستخدمة سابقا حسب هذه التكنولوجيا لبلمرة الاثيلين هي طريقة البلمرة في المحاليل (Solution Polymerization) . يتراوح الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر بهذه الطريقة بين 20,000 - 100,000 . أما الطريقة الانتاجية الجديدة المتبعة في تكنولوجيا فيليبس فهي طريقة البلمرة في الطور العالق (particle form polyefin process) . يتراوح الوزن الجزيئي للبولي اثيلين المحضر بهذه الطريقة المطورة بين 100,000 - 500,000 .

تعد البلمرة في العوالق بتقنية فيليبس المطورة الاكثر انتشارا على النطاق الصناعي . تعمل الطريقة بنسبة تحويل نحو (90%) نسبة الى الاثيلين الداخل الى المفاعل . ونظرا لصاله كمية العامل المساعد المتبقي مع البوليمر ، اذ لا يؤثر على خصائص البوليمر الفيزيائية وثباته الحراري مما لا يتطلب فصله عن البوليمر .

تعتمد طريقة فيليبس على استخدام اوكسيد الكروم مثل CrO_3 المحمول (المستند) على السليكا او السليكا - الالومينا . ويكون العامل المساعد فعال جداً بعد تنشيطه وذلك بتسخينه مع الهواء الى درجة حرارة 850 م° وتتراوح انتاجيته بين 50000 - 5000 كغم لكل غرام من العامل المساعد . وتتطلب هذه الطريقة استخدام غاز الاثيلين عالي النقاوه وكذلك بالنسبة للسوائل الهيدروكاربونية والغازات الاخرى الداخلة الى المفاعل .

يمكن تلخيص اهم مراحل تكنولوجيا فيليبس لانتاج البولي اثيلين عالي الكثافة في الطور العالق بالشكل التالي:

يضخ العامل المساعد الموجود بشكل عالق في المذيب الهيدروكاربوني والاثيلين النقي والهكسين-1 المستخدم كمونومر ، و الهيدروجين الذي يستخدم كمنظم للوزن الجزيئي الى مفاعل البلمرة والذي يسمى (Loop reactor) . وتجري بلمرة الاثيلين عند درجات حرارة تتراوح بين (108-100 م°) وتحت ضغط (42) جو . ينتج البولي اثيلين على هيئة عالق (Slurry) بتركيز يبلغ (32-35%) بعد خروج عالق البوليمر من المفاعل بواسطة مايسمى باقدام التركيد (Setting legs) ، يمرر الى خزان خاص يدعى (Flash chamber) لغرض فصل الاثيلين غير المتفاعل والمذيب من دقائق البوليمر لاعادة استخدامها . يفصل البوليمر بالترشيح ويجفف ثم يحول في اجهزة البثق الى حبيبات بلاستيكية جاهزة للخرن او التصنيع .

تستخدم شركة ستاندر اويل (Standard oil co.) العامل المساعد على شكل اوكسيد المولبدينوم على الالومينا نحو (8%) (MoO_3) ، ينشط عند المعامله بالهيدروجين ومعرز بمعامل مختزل مثل هيدريد الكالسيوم . تتراوح درجات الحرارة بين (75 - 300 م°) وضغط (35-65 جو) . تعمل الطريقة ببلمرة المحاليل في مفاعل الطبقة الثابتة او بلمرة العوالق في مفاعل انبوبي او اوعية الضغط . ينتج البولي اثيلين بكثافة تتراوح بين (0.90 - 0.96 غرام /سم³) .

3- بلمرة الطور الغازي

تجري بلمرة الطور الغازي بغياب المذيب بوجود عوامل مساعدة فعالة جدا مما يتوقع لها دور فاعل في انتاج البولي اثيلين . هناك طريقة معلنه من قبل شركة يونين كاربيد (Union Carbide) تستخدم عامل مساعد مركب الكروم المحمول على السليكا . وعليه تكون كلفتها اقل من نظيراتها التي تستخدم المذيبات في البلمرة بحوالي (15%)