

## Factors affecting polymer propertie

## العوامل المحددة لصفات البوليمر

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات:

١- الوزن الجزيئي للبوليمر:  
ان المركبات العضوية الاعتيادية لاتصلح ان تكون مادة بنائية للاجسام لانها لاتتحمل الضغط وهي غليظة التماسك او قليلة ! وغالبا ما تكون هشّة القوام Brittle ، اما الاجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمقاومة والدوام. فاجزيئات البوليمرية تكون طويلة السلسلة وكبيرة الحجم وبعضها متفرع Branched او متشابك Crosslinked الامر الذي يزيد من صلابتها ومقاومتها ، كما ان باستطاعة الجزيئات البوليمرية الامتداد واملء الفراغ في اتجاه الاحداثيات الثلاث ، كما ان المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان في المذيبات بسبب اوزانها الجزيئية العالية وصيغتها الوضعية.

٢- طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية:  
ويقصد بطبيعة الجزيئة تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام. وبصورة عامة البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقيه في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية وثبات حراري ، وان البوليمرات التي تحتوي على الواصر الاثيرية C-O-C Ether linkage تمنح المادة قابلية المطاطية Elasticity ولمرونة Flexibility دون ان تنقطع مثل خيوط الاقمشة وكذلك المطاط .

٣- القوى الجزيئية Molecular Forces:  
ان الجزيئات المتجمعة مع بعضها تعاني وتتأثر بعضها البعض الاخر بقوى مختلفة تعمل من خلال الجزيئة الواحدة لمفردها او تؤثر على غيرها من الجزيئات ، ومجموع هذه القوى تكون عاملا مؤثرا في اعطاء صفات فيزيائية معينة للمركب ومثال ذلك حالات المادة الثلاث وهي الحالة الصلبة والسائلة والغازية ، حيث انها تنشأ عن مقادير القوى المؤثرة بين الجزيئات المختلفة والتي تدعى Intermolecular Forces اي القوى ما بين الجزيئات. ان قابلية المادة الصلبة على الانصهار او الغليان او امكانية تكوين خيوط طويلة او صفائح رقيقة ومتينة منها تصلح للاغراض الصناعية ، كل ذلك يعتمد اساسا على طبيعة ومقدار القوى ما بين الجزيئات . والواقع القوى الجزيئية تصنف الى نوعين :

- (أ) القوى الضمنية Intramolecular Forces : وهي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها
- (ب) القوى المؤثرة بين الجزيئات Intermolecular Forces: وهي قوى تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة او للمواد المختلفة ، اي ان الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات اخرى وتؤثر هي بدورها عليها وهي على انواع مختلفة
  - ١- تأثير الاقطاب بين الجزيئات Dipole Effect
  - ٢- الواصر الهيدروجينية Hydrogen Bonding
  - ٣- الاستقطاب بواسطة الحث Induced Dipole
  - ٤- قوى فاندرفالز Vander Waals Forces بنوعها التجاذب والتنافر.
  - ٥- طاقة التماسك بين الجزيئات Cohesive energy and Cohesive energy density

## السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكثيفية: Molecular weight control in condensation polymerization

من المعروف ان للوزن الجزيئي تأثير كبير على الصفات المختلفة للبوليمرات لذلك تستخدم طرق مختلفة للسيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره. ومن هذه الطرق:-

١- التبريد المفاجئ: Molecular weight control by quenching  
في البلمرة التكثيفية يتغير الوزن الجزيئي طردياً مع الزمن لذلك فعند بلوغ الوزن الجزيئي الحد المطلوب بعد فترة زمنية محددة نستطيع تقليل سرعة البلمرة وابقاها بالتبريد المفاجئ لمزيج التفاعل. من مساوي هذه الطريقة ان البوليمر الناتج ينتهي سلامته بمجاميع فعالة قادرة على التفاعل من جديد عند تهيؤ الظروف الملائمة

٢- تغيير نسب المونومرات المتفاعلة: كما ذكرنا سابقاً في شروط اجراء البلمرة التكثيفية فان نسب الوزنية للمونومرات يجب ان تكون متكافئة، لذلك فعند استخدام نسب غير متكافئة من المونومرات فان عدد المجاميع المتفاعلة تكون غير متكافئة ايضاً، لذا يجب ان يحدث التفاعل الى نسب معينة فقط حيث تصبح معظم السلاسل البوليمرية منتهية بنوع واحد من المجاميع الفعالة المتفاعلة غير القادرة على البلمرة فيما بينها، وبذلك يتوقف التفاعل بتغيير نسب المونومرات. بهذه الطريقة يمكن تحضير اوزان جزيئية محددة تقريبا وحسب الحاجة. من مساوي هذه الطريقة هو ان البوليمر الناتج يكون غير مستقر Unstable بسبب وجود المجاميع في نهاية السلاسل البوليمرية وهذه باستطاعتها القيام بتفاعلات ثانوية فيما بينها عند توفر الظروف الملائمة.

٣- استخدام مركبات احادية المجموعة الفعالة: Molecular weight control by using monofunctional compounds

السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات التكثيفية باستخدام مركبات تحمل مجموعة فعالة واحدة اذ تؤدي هذه المركبات الى انهاء تفاعلات التكثيف (النمو). لقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح في تحضير بوليمرات ذات اوزان جزيئية محددة كالبوليميدات والبولي كاربونيت. ان البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة تكون اكثر استقراراً لان السلاسل البوليمرية تكون منتهية بمجاميع غير فعالة.

العلاقة بين نسبة التحول  $P$  ودرجة البلمرة  $\overline{DP}$  (علاقة كاروثورس Carothers Equation)  
استطاع العلم كاروثورس "Carothers" من ايجاد علاقة بين نسبة تحول المونومرات الى بوليمر ودرجة البلمرة وكالاتي

$$P = N^{\circ} - N / N^{\circ}$$

حيث:  $P$  : نسبة التحول  
 $N^{\circ}$  : عدد جزيئات المونومر في بداية التفاعل (غير المتفاعلة)  
 $N$  : عدد جزيئات المونومر بعد فترة من بداية التفاعل (غير المتفاعلة)  
 $N^{\circ} - N$  : عدد جزيئات المونومر الداخلة في التفاعل

$$P = N^{\circ} - N / N^{\circ}$$

$$P = N^{\circ} / N^{\circ} - N / N^{\circ}$$

$$P = 1 - N / N^{\circ}$$

$$N / N^{\circ} = 1 - P$$

$$N^{\circ} / N = 1 / 1 - P$$

$$N^{\circ} / N = DP$$

$$DP = 1 / 1 - P$$

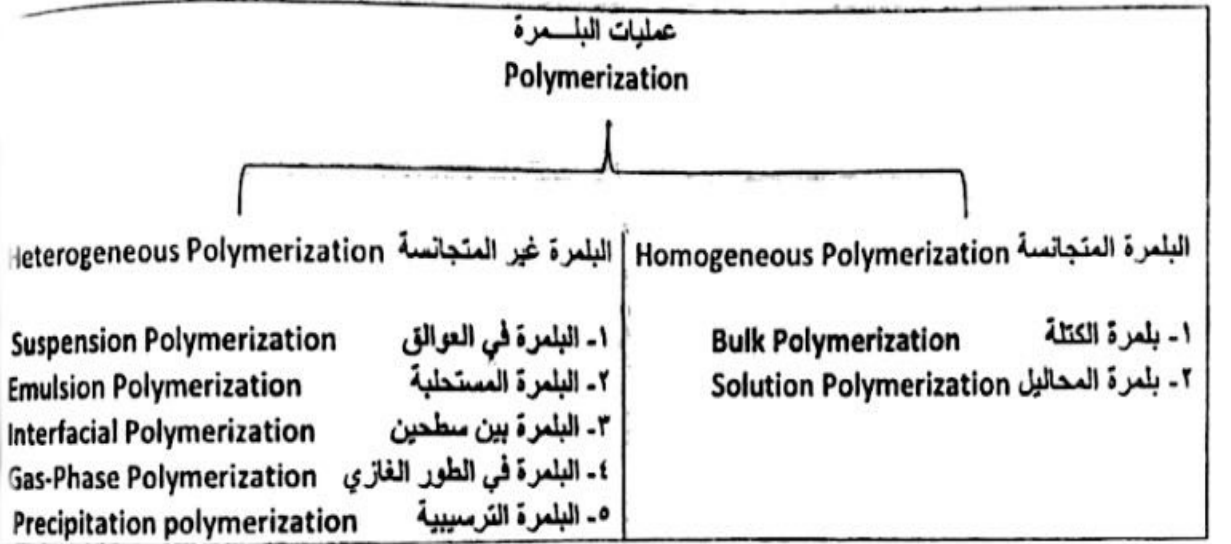
## Polymerization and Polymerization conditions

### عمليات البلمرة وظروفها:

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

- ١- الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره
- ٢- توزيع الاوزان الجزيئية للبوليمر Molecular Weight Distribution
- ٣- استخدامات البوليمر
- ٤- التكاليف الاقتصادية التي ترافق عملية البلمرة
- ٥- نوعية النظام المتبع في التحضير ان كان نظام الوجبات Batch System او النظام المستمر Continuous System .

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



### أولاً: البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

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

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

#### ١- بلمرة الكتلة: Bulk Polymerization

هذه الطريقة اسهل تقنيات البلمرة عموماً ولكنها من اكثر التقنيات صعوبة وخاصة عندما يكون تفاعل البلمرة باعنا للحرارة Exothermic. في هذه البلمرة يكون المونومر بحالة سائلة والبادئ يكون ذائب في المونومر. تتلخص هذه العملية بتسخير المونومر وبوجود كميات ضئيلة من العوامل الباندة Initiators، ثم تسخن المونومر الى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام في درجة حرارة ثابتة ومسيطر عليها من اجل السيطرة على سرعة عملية البلمرة. لهذه الطريقة بعض المعوقات منها مايتعلق بكيفية التخلص من الحرارة التي تتحرر اثناء البلمرة وازالتها عن محيط التفاعل بالتبريد ولكن التبريد من جهة اخرى يؤدي الى زيادة لزوجة الوسط المتفاعل حيث يوجد البوليمر الذي يسبب زيادة اللزوجة وتصبح عملية تحريك ورج مزيج التفاعل صعبة جداً، الامر الذي يسبب تكوين مناطق ساخنة Hot Spots ترتفع عندها درجة الحرارة الى درجة تدعى بدرجة الحد الاعلى او درجة السقف Ceiling Temperature. عندها تبدأ السلاسل البوليمرية المتكونة بالتفكك التدريجي المنظم Depolymerization وتكوين المونومرات مرة ثانية (اي ان عملية البلمرة والتفكك تحدث في نفس الوقت وبسرعة ثابتة ومتزنة)، وينتج عن ذلك بوليمر ذات وزن جزيئي واطئ. قد تؤدي هذه التفاعلات الثانوية احياناً الى تلويح البوليمر بالوان غير مرغوبة تحد من الاستخدامات النهائية للبوليمر.

ان بلمرة الكتلة تلائم المونومرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونومراتها كما هو الحال في تحضير البولي ميثاكريلات (PMMA) ومثيل ميثا اكريليت (PMMA) وغيرها. اما اذا كان البوليمر غير ذائب في المونومر فتصبح العملية أكثر صعوبة حيث انه عندما تصل نسبة التحويل Conversion Ratio الى حوالي ١٠% يكون معظم المونومر المتبقي متصلاً بالبوليمر، وبذلك يتحول مزيج التفاعل الى شكل يشبه المادة المتطينة (مادة طينية) Slurry وبذلك تكون صعوبة التبريد والتحكم من امثلة ذلك هو تحضير بولي (كلوريد الفايثيل) (PVC) وبولي (كلوريد الفايثيلين) وبولي (اكريلونتريل) حيث انها جميعاً لا تذوب في مونومراتها. لقد طورت تقنيات بلمرة الكتلة في السنين الاخيرة وتم التغلب على المشاكل المذكورة.

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

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

ولكن من مساوئها:

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

من اجل تجاوز نقاط الضعف في بلمرة الكتلة فقد طور العلماء طريقة جديدة للبلمرة تسمى البلمرة في المحاليل (solution polymerization)

## ٢- بلمرة المحاليل Solution Polymerization:

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

ان ازالة الاجزاء الاخيرة من المذيب عن البوليمر هي عملية صعبة جداً، لان جزيئات المذيب الصغيرة نسبياً تنتشر بين طبقات السلاسل البوليمرية الطويلة ذات الازنان الجزيئية العالية ، مما يجعل خروجها يتطلب ضغطاً مخلخل ولمدة طويلة. ومن المساوئ الاخرى لهذه الطريقة هي ان بعض المذيبات المستخدمة في البلمرة قد تشترك في تفاعلات ثنوية تؤثر على

مرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر بهذه الطريقة ، تدعى مثل هذه التفاعلات بتفاعل انتقال السلسلة الى المذيب Chain transfer to solvent. تعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثال ذلك بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الاصبغ Dyes واللاصق Adhesives

ومواد الطلاء Coatings او كمضافات للاصبغ Dye Additives او في استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها الى اخرى.

عند اجراء بلمرة المحاليل يجب انتقاء المذيب المناسب بحيث لا يشترك في التفاعل ويكون غير سام ورخيص الثمن، اختياره ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه. كما يجب ان يكون مذيبياً مناسباً لكل من البوليمر والمونومر والبادئ.

## ثانياً: البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous polymerization :

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

### ١- البلمرة في العوالق: Suspension Polymerization

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

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

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

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

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

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

### ٢- البلمرة في المستحلبات Emulsion polymerization :

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

أ- الماء كوسط للانتشار

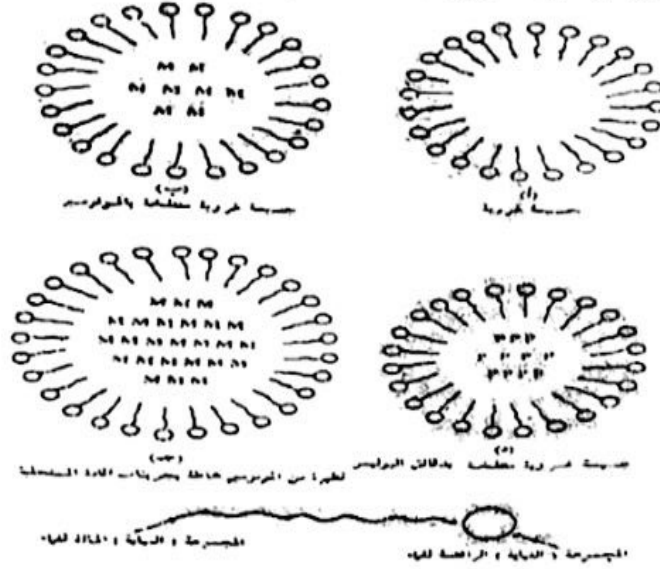
ب- مادة مستحلبة Emulsifying Agent وتكون عادة محلولاً صابونياً تكون في الوسط المائي . وقد وجدت الدراسات المجهرية للوسط المستحلب بأن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية مختلفة الحجم. تكون نهاياتها المحبة للماء Hydrophilic الى الخارج والنهيات الكارهة للماء Hydrophobic الى الداخل كما في الشكل رقم ١ .

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

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



هناك انواع مختلفة من المواد المستحلبة ، فقد تكون  
ا- اما ايونية مثل كبريتات الالكيل او الارييل Alkyl or Aryl Sulphate او الفوسفات او كبريتات لوريل الصوديوم  
وصيغتها  $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OS(O)_2ONa$   
ب- او غير ايونية مثل هيدروكسيد اثيل السليلوز Hydroxylethyl cellulose او بولي(كحول الفانيل)



شكل 1 : أشكال تخطيطية تمثل البلمرة المستحلبة

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

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

اهم مزايا البلمرة المستحلبة والتي لا تتوفر في بلمرة العوالق

- الوزن الجزئي العالي للبوليمر الناتج
- امكانية استخدام البوليمر وهو بشكله المستحلب كما في صناعة مستحلبات الاصباغ، حيث يكون المستحلب الحلوي على البوليمر مستقراً ولا حاجة لفصل البوليمر عن الوسط الانتشاري.
- بالامكان فصل البوليمر الناتج بشكل صلب وذلك عن طريق تخثير المستحلب **Coagulation** البوليمري ويتم ذلك باضافة حامض الى المستحلب الذي يؤدي بدوره الى تخثر البوليمر وتم ترشيح البوليمر المتخثر وغسله وتجفيفه تحت ضغط مخلخل. ان البلمرة المستحلبة لا تخلو من الصعوبات والعيوب التي من اهمها هو تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة والتي يتطلب ازلتها عن البوليمر عمليات غسل متعددة.