وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح – ورقلة-
كلية العلوم التطبيقية
قسم هندسة الطرائق

التخصص: هندسة التكرير

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي في هندسة التكرير

من إعداد الطالبة: فراجي الخنساء

العنـــــــوان

الكيمياء العضوية في البوليمرات: دراسة لبعض طرق تحضير البولي ستيرين

نوقشت علنا يوم
2025/.06./.01

أمام لجنة المناقشة

روان عز الدين	أستاذ محاضر	جامعة ورقلة	رئيسا
شعيب هجيرة	أستاذ محاضر	جامعة ورقلة	مناقشا
بن زاهي ربيعة	أستاذ محاضر	جامعة ورقلة	مؤطرا

السنة الجامعية 2025/2024

قـــائـــمـــــة الرمـــــوز

الاسم بالعربية	الرمز
البولي ستيرين	PS
درجة البلمرة	DP
أكسيد المغنيزيوم	MgO
درجة الانتقال الزجاجي	Tg
مطاط ستيرين بيوتا دين	SBR
الأشعة السينية	XRD
تقنية كروماتوغرافيا	GPS
الوزن الجزيئي الوزني	M_w
الوزن الجزيئي العددي	M_n
بولي ستيرين منتظم	SPS
ميثيل ألومينوكسان	MAO

قـــائـــمـــــة الجـــــــداول

الجدول	العـــنـــــــوان	الصفـحـــة
01	تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعيا والمونومرات المكونة لها.	23
02	تركيب بعض بوليمرات الإضافة المهمة صناعيا والمونومرات المكونة لها	25
03	نتائج بلمرة الستيرين باستخدام MAO/1	42
04	الجدول(4): تراكيب وكتل جزيئية ل SPS	46

قـــائـــمـــــة الأشكـــال

الشكل	الـــعـــنـــــــــوان	الصفـحـــة
01	شكل تخطيطي يوضح أنواعا مختلفة من السلاسل البوليمرية	16
02	رسم تخطيطي لبنية البوليمرات	19
03	بنية البولي ستيرين	27
04	رسم تخطيطي لآلية تفاعل بلمرة البولي ستيرين	28
05	الصيغة الكيميائية للبولي ستيرين	28
06	أنواع من البولي ستيرين	29
07	صيغة مونومير الستيرين	30
08	آليات البلمرة المطبقة للحصول على البولي ستيرين	30
09	مخطط طيف الأشعة تحت الحمراء للبولي ستيرين	26
10	مخطط حيود الأشعة السينية للبولي ستيرين	37
11	منحنى يوضح كروماتوغرافيا نفاذية الهلام للبولي ستيرين	38
12	جزء من أطياف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون(1H NMR) لSPS المحضر عند 0C° درجة مئوية (العلوي) و65C° درجة مئوية(السفلي)	40
13	زيادة محصول SPS مع زمن البلمرة عند درجة حرارة 0C°() ،25C° () و65C°().	41
14	تغير متوسط الوزن الجزيئي العددي (M_n) مع زمن البلمرة (a) والتحويل(b) عند 0C°,25C°,65C°.	44

15	مخطط شبه لوغاريتمي يوضح استهلاك الستيرين مع مرور الوقت عند 0C°,25C° ,65C°.	45
16	طيف MALDI-TOF لSPS منخفض الوزن الجزيئي الذي يوضح سلاسل البوليمر التي بدأتها أنواع $T_i^+-M_e$(السلسلة الثانوية التي تبدأ عند 751Da) و T_i^+-H (السلسلة الرئيسية التي تبدأ عند 733Da) تم الكشف عن جميع الجزيئات الكبيرة كمدعمات Ag^+ إضافة ايون الفضة.	47
17	مخطط يوضح آلية تحضير البولي ستيرين SPS	48

الفهـــــــــرس

الإهداء	**I**
شكـر و عـرفـان	**II**
قـــائـمـــــة الرمـــــوز	**III**
قـــائـمـــــة الجـــــــداول	**IV**
قـــائـمـــــة الأشكـــــال	**V**
الفـهـــــرس	**VI-VII**
الـمـقـدمـــــة	**1-2**
الجـزء النظـــري	
الفصل الأول: البوليمرات وأهميتها في الحياة اليومية	
I 1. تعريف البوليمرات	**3-4**
I 2. أنواع البوليمرات.	**5**
I 3. التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات.	**5**
I 4. بنية البوليمرات.	**6**
I 5. أهمية البوليمرات في الحياة اليومية.	**7**
I 6. عملية تحضير البوليمرات	**8**
I 1.6.تعريف المونومر.	**9**
I 2.6.تعريف الوحدة التركيبية	**10**
I 3.6.تعريف درجة البلمرة.	**10**
I 4.6.تعريف البلمرة.	**10**
I 1.4.6.البلمرة التكثيفية	**10**
I 2.4.6البلمرة بالاظافة	**11**
الفصل الثاني:لمحة عن البولي ستيرين	
II 1.نبذة تاريخية.	**15**
II 2.تعريف البولي ستيرين.	**16**
II 3.تعريف المونومر ستيرين.	**17**
II 4.كوبوليمرات الستيرين.	**17**

II .5.آليات البلمرة	18
II .6.خصائص البولي ستيرين	19
الجـزء الــعملـــي	
الفصل الثالث: الجزء العملي	
III **1.** .الدراسة الأولى	21
III .2.1 .المواد المستعملة	22
III .3.1 تحضير البولي ستيرين	22
III .4.1 التجربة	22
III **5.1.** .آلية تحضير البولي ستيرين	23
III .6.1 .تحليل النتائج والمناقشة	24-26
III .7.1 .خلاصة	27
III .2 .الدراسة الثانية :	28
III .1.2 .المواد المستعملة	28
III .2.2 تحضير البولي ستيرين	28
III .3.2 .تحليل النتائج والمناقشة	29-37
III .4.2 .خلاصة	38
III .3.المقارنة بين الدراسات	39
الخاتمة	40
الـــمـــراجـــــع	

الملخص

قمنا في هذا العمل بإعطاء نظرة عامة حول البوليمرات وأهميتها في الحياة اليومية ، وذلك من خلال مقارنتنا لدراسات سابقة حول تحضير البولي ستيرين (PS) وهو أحد أكثر البوليمرات شيوعا وتنوعا في الاستخدام، والهدف من دراستنا هذه هو معرفة الخصائص التي تميز البولي سترين الناتج (البنية الفراغية والوزن الجزيئي .... الخ) ، فقد تم استعمال مواد مختلفة في تحضيره في الدراساتين. استعملت الجذور الحرة مع مونومر الستيرين في الدراسة الأولى ومحفزات التيتانيوم مع الستيرين في الدراسة الثانية ، وكانت النتائج المتحصل عليها أن خصائص البولي ستيرين الناتجة مختلفة تماما بين الدراساتين.

الكلمات المفتاحية: البولي ستيرين ، الستيرين ،الجذور الحرة ، معقدات التيتانيوم

Abstract:

In This Work,we provided a general overview of polymers and their importance in Daily life, by comparing previous studies on the prepartion of polystyrene (PS) , one of the Most Common and versatile polymers. The objective of our study is to determine the properties that charcterize the resulting polystyrene (spatial structure, molecular weight, etc.). Different materials were used in its preparation in the two studies. Free radicals were used with the styrene monomer in the First study, and titanium complexes were used With Styrene in the second study. The obtained results showed that the properties of the resulting polystyrene were entirely different between the two studies.

Keywords:

Polystyrene, Styrene, Free radicals, Titanium Complexes.

Résumé:

Dans ce travail, nous avons donné un aperçu general des polymères et de leur importance dans la vie quotidienne, et ce, en comparant des études antérieures sur la préparation du polystyrène (PS) , l'un des polymères les plus courants et les plus polyvalents. Objectif de notre étude est de déterminer les propriétés qui caractérisent le polystyrène résultant (structure spatiale, masse moléculaire,….etc.). Des matériaux différents ont été utilisés pour sa préparation dans les deux études. Des radicaux libres ont été employés avec le monomère de styrène dans la première étude, et des complexes de titane avec le styrène dans la seconde étude. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés du polystyrène produit sont totalement différentes entre les deux études.

Mots-clés :

Polystyrène, styrène, Radicaux libres, Complexes de titane.

المقدمـــــة

المقدمة:

إن التقدم التكنولوجي في استخدام وتصنيع البوليمرات حدث على نطاق واسع قبل التطورات الموازية في علم كيمياء وفيزياء البوليمرات الأساسية ، إذ استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون في صناعة ملابسه ، وفي طعامه وكذلك استخدامه لها كأصماغ و لواصق واستخدم الإسفلت في طلاء القوارب لذا ارتبط تطور استعمال الإنسان لهذه المواد بتطوره التكنولوجي ، شهد العالم بدايات القفزات التكنولوجية حيث يعد العالم الألماني (Staundinger) أول من وضع اللبنة الأساسية لعلم البوليمر (1920) باقتراحه فرضية الجزيئات الكبيرة ، وافترض وجود الروابط التساهمية (Covalent Band) في جزيئات البوليمر كما في المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض [1] .

يعتبر البولي ستيرين PS من البوليمرات البلاستيكية الأكثر شيوعا واستخداما في الحياة اليومية مثل أوعية التعبئة ومكونات الأجهزة الالكترونية ومواد العزل ، ويتميز بخصائص مثل : خفة الوزن ، الشفافية، وسهولة التشكيل.

تعتمد عملية تحضير البولي ستيرين على بلمرة المونومر وهو الستيرين(Styrene).وتوجد عدة طرق لتحضير البولي ستيرين ، تختلف في آلياتها وأنواع المحفزات المستخدمة، ومن أهم هذه الطرق البلمرة بالجذور الحرة (Free Radical Polymerization) و البلمرة التنسيقية(Coordination Polymerization).

ولتحقيق الهدف المرجو من هذا العمل قمنا بإجراء دراسة ومقارنة بين بعض الدراسات السابقة والتي تتضمن طرق تحضير البولي ستيرين.والمقالات المدروسة هي كالتالي:

- الدراسة الأولى:ل Aswin.Vigaya.Murali تحت عنوان :

SYNTHSIS OF POLYSTYRENE BY FREE RADICAL POLYMERIZATION AND ITS CHARACTERISATION

- الدراسة الثانية :ل David J.DUNCALF – Harvey J.Wade– Carl Waterson– Peter J.Derrick– David M.Haddleton and Andrew McCamley تحت عنوان:

Synthesis and Mechanism of Syndiotactic Polystyrene Using a (tert–Butylcyclopentadienyl) titanium complex.

شملت هذه المذكرة جزئين جزء نظري وجزء عملي ، حيث يتضمن الجزء النظري فصلين :

–الفصل الأول :البوليمرات وأهميتها في الحياة اليومية

–الفصل الثاني: دراسة نظرية للبولي ستيرين

والجزء العملي يتضمن :

– الفصل الثالث: يتحدث عن المواد والطرق المستخدمة وتحليل ومناقشة النتائج الدراساتين وفي الأخير خلاصة عامة حول موضوع المذكرة.

الجـزء النظـري

الفصـــل الأول:

البوليمرات وأهميتها في الحياة اليومية

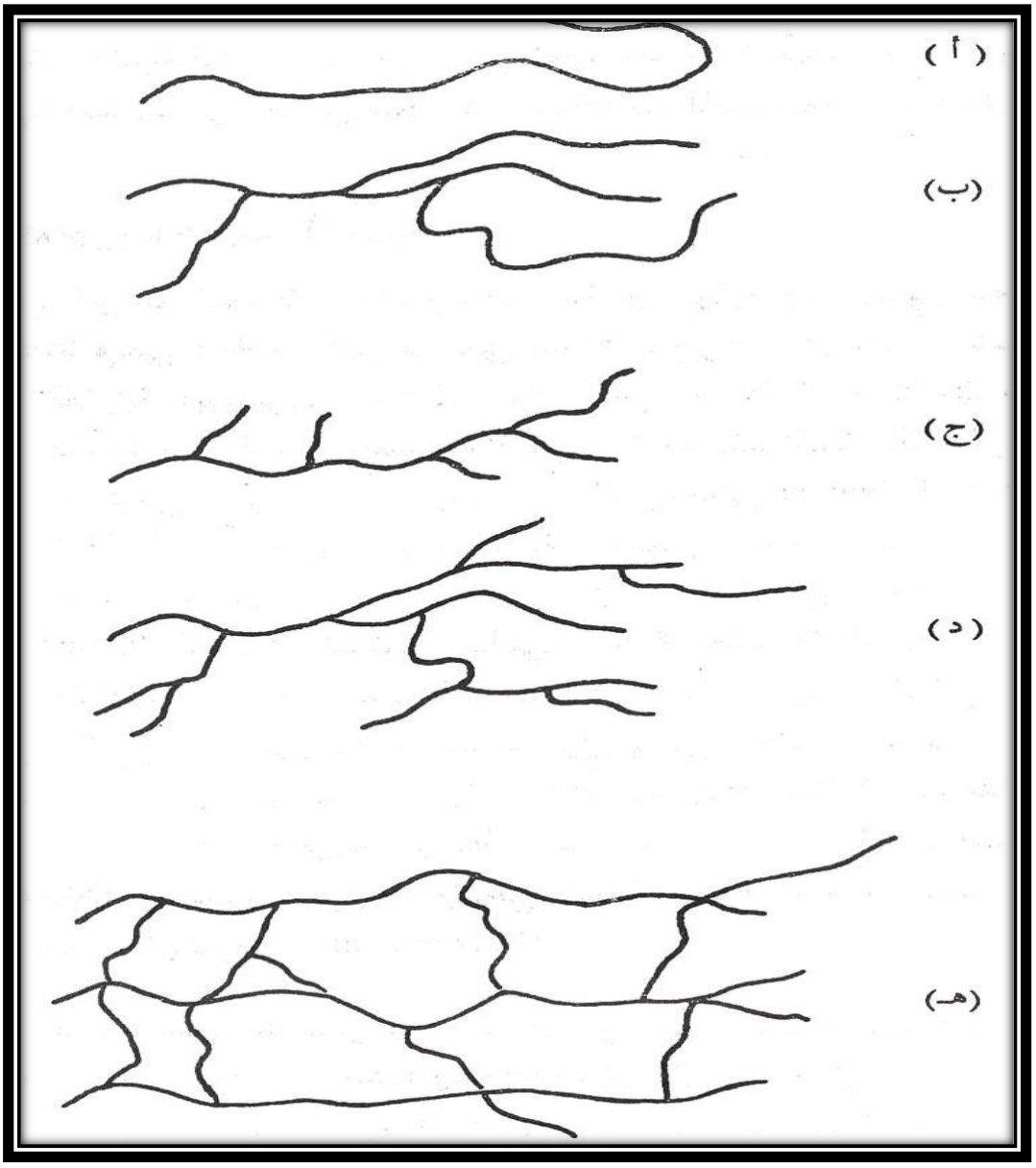
I . 1 .تعريف البوليمرات :

علم البوليمر يعرف بأنه علم الجزيئات الكبيرة والتي تبنى بتكرار وحدات كيميائية صغيرة تدعى بالمونيمرات (Monomers) وكل واحدة تمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر، ترتبط هذه الوحدات البسيطة مع بعضها البعض بروابط كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة ونظرا لذلك فهي عادة تتمتع بوزن جزيئي عال مقارنة بالمركبات الأخرى[1،2] . وعدد بالمونيمرات التي تتكون منها السلسلة البوليمرية تدعى بدرجة البلمرة (Degree of polymerization)[3].

إن البوليمر (polymer) (أو ما يسمى في بعض الأحيان بالجزيء العملاق macromolecule) كلمة لاتينية تتكون من مقطعين "بولي" poly وتعني "متعدد"والمقطع "مير mer" وتعني الجزء أي أنها تعني متعدد الأجزاء .إن جزيئة البوليمر هي جزيئة كبيرة (لها وزن جزيئي عالي مابين(10^6-10000)تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بروابط كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي (linear polymer)،لاحظ الشكل (1) [1].

وأحيانا أخرى تكون الجزيئة البوليمرية متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (branched polymer) وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي (comb form) أو ذات تركيب سلمي (ladder form) أو ذات شكل صليبي (cruciform) [1].

وقد تختلف هذه التفرعات في أطولها ويمثل الشكل (1) شكل تخطيطي لأنواع من البوليمرات المتفرعة وفي بعض الحالات تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك (crosslinked polymer)(لاحظ الشكل1)[1].



الشكل(1) :شكل تخطيطي يوضح أنواعا مختلفة من السلاسل البوليمرية

أ) بوليمر خطي ب) بوليمر متفرع ج)، د) بوليمر متفرع هـ) بوليمر متشابك

وتعتمد صفات البوليمر على درجة البلمرة ((Degree Polymerization (Dp) وتعرف بأنها عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية فإذا كانت درجة البلمرة (Dp) قليلة أي تتراوح بين (10)إلى (20) عندئذ يطلق اسم اوليكومير (Oligomer) على هذا النوع من البوليمر ، أما البوليمرات الصناعية الشائعة فان درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين (Dp=100) للصموغ والمعاجين اللاصقة و(Dp=1000) أو أكثر للمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية الصلبة وعليه فان درجة

البلمرة مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر بمعرفة درجة البلمرة (Dp) والوزن الجزيئي للمونومر باستخدام العلاقة الآتية [3]:

الوزن الجزيئي للبوليمر = Dp × الوزن الجزيئي للمونومر

I . 2 .أنواع البوليمرات :

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث مصادرها إلى ثلاثة أصناف رئيسة :

I . 1.2 .البوليمرات الطبيعية Natural polymers:

هذه بوليمرات تنقسم إلى قسمين وهما بوليمرات عضوية و بوليمرات غير عضوية ، البوليمرات العضوية : وهي منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك السيليلوز والنشاء والقطن والمطاط الطبيعي والحرير والصوف والجلد وغيرها وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها مما جعل استخداماتها محدودة نسبيا.

البوليمرات اللاعضوية : مثل الألماس والرمل والكرافيت[1].

I . 2.2 .البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers:

هي بوليمرات طبيعية تجري عليها بعض التحويرات كتغيير في تركيبها الكيميائي عن طريق إدخال مجاميع جديدة ، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيها أو بتطعيم بوليمر طبيعي بأخر صناعي والعكس . ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة الصوف الصناعي والقطن المطعم بألياف الاكريليك وخلات السيليلوز واسترات السيليلوز وغيرها[1] .

I . 3.2 .البوليمرات المصنعة synthetic polymers:

هي بوليمرات يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعيا. وهذه تشمل الألياف الصناعية والأصباغ و البلاستيك وغيرها[1] .

وتنقسم هذه البوليمرات إلى :

أ- بوليمرات عضوية (Organic):

مثل البولي استر، البولي أميد ، البولي اثيلين ،البولي أكريليك ، البولي ستيرين، البولي بروبيلين وغيرها.

ب-بوليمرات غير عضوية (Inorganic):

مثل البولي سيليكون[1].

I . 3 .التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات:

تقسم هذه البوليمرات إلى ثلاثة أنواع بالاعتماد على التركيب البنائي :

I .1.3البوليمرات العضويةOrganic polymers : تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية تحتوي على ذرات الهيدروجين والنتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فضلا عن ذرات الكربون وتكون هذه الذرات جزءا مهما من البوليمرات وهي من أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة[4] .

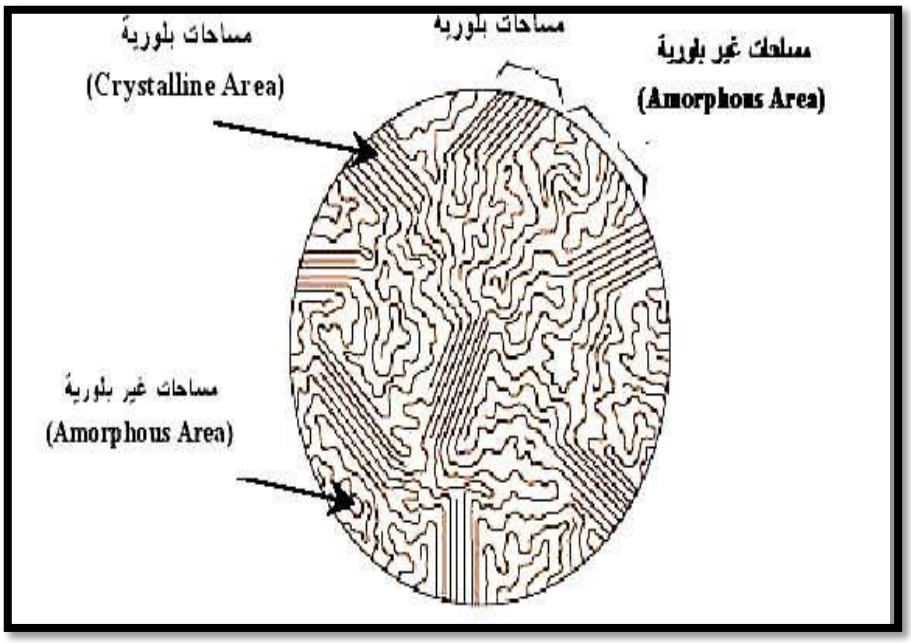
I .2.3البوليمرات اللاعضوية Inorganic polymers: تتكون هذه البوليمرات عادة من مركبات لا عضوية أي لا وجود لذرات الكربون فيها ، وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون فقط أو النيتروجين أو الفسفور والنتروجين معا، وتمتاز بمقاومتها العالية للحرارة [5].كذلك تمتلك هذه المركبات تركيبا شبكيا ثلاثي الأبعاد (Three-Dimensional Network) ومثال على هذا النوع هو أكسيد المغنيزيوم (MgO)[6].

I .3.3البوليمرات العضوية-اللاعضوية: إن هذا النوع من البوليمرات تحتوي سلسلتها الرئيسة على ذرات عناصر أخرى فضلا عن الكربون أو قد تتكون السلسلة الرئيسة من ذرات لاعضوية لكن تفرعاتها الجانبية تحتوي على ذرات الكربون متصلة اتصالا مباشرا بالسلسلة الرئيسة[7] . تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة , ومن الأمثلة على هذا الصنف البولي سيلفون [8].

I 4. .بنية البوليمرات :

تعتمد البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية على نوع الروابط التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية ، ولعل وجود الايزوميرات الفراغية ، أي وجود تراكيب cis و trans في السلاسل البوليمرية ، هو ابسط مثال على ذلك . وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية مختلفة بسبب الدوران حول الرابطة المنفردة ، وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر . إن إمكانية الحركة الموضعية لأجزاء معينة من سلسلة البوليمر وظهور مواضيع هندسية مختلفة تحدد الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر، مثل مرونة المطاط وصلابة بعض البوليمرات الأخرى ، وما تقسية المطاط (Vulcanization) لغرض زيادة صلادته وتقليل مرونته إلا مثالا لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية ، إن الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتمادا كليا على درجة الحرارة ، يكون منصهر البوليمر على شكل سائل لزج، ويكون متحركا بسبب سلاسل البوليمر التي تتحرك بحرية والتي تكونت فيه. عن طريق تحويل البوليمر إلى منصهر تحت تأثير التسخين التقليدي . ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم وثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. وعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (Molding) فعند خفض حرارة المنصهر تتقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية . إذ يرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية فيتحول البوليمر من منصهر لزج إلى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة الذي يحدث عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition

(Temperature(T_g) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي (T_g) سوف تتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلدة هشة . أما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي (T_g) فيمتاز بالمرونة [9].



الشكل(2): رسم تخطيطي لبنية البوليمرات

I 5. .أهمية البوليمرات في الحياة اليومية :

تتكون المادة الحية بشكل أساسي من مجموعة من الجزيئات الضخمة الطبيعية وهي في غالبا بوليمرات حيوية نشأت وتطورت مع تكوين الأنظمة الخلوية الحية .تشمل هذه البوليمرات الحيوية الرئيسية أربع فئات أساسية تشكل الهياكل الخلوية وتؤدي الوظائف البيولوجية الحيوية . أما البوليمرات الصناعية التي نعرفها الآن ، لم تتضح معالمها أو مؤشراتها الأولية بشكل جلي إلا في غضون المئة والخمسين عاما الماضية ، وكان لابد من الانتظار حتى العقد الثالث من القرن العشرين من اجل تبلور وظهور مفهوم الجزيء الضخم (macromolecule) على يد العالم هيرمان شتاودينغر Hermann Staudinger بعد أن احتارت العلوم خلال عقود أمام فهم وتفسير سلوك مواد الجزيئات الضخمة . لقد مكن هذا المفهوم من فهم طبيعة وخصائص وسلوك البوليمرات الصناعية وتوسع تطبيقاتها ومن فهم طبيعة وسمات البوليمرات الطبيعية وتفكيك بعض أسرار المواد الحية [9].

ازداد إنتاج البوليمرات خلال العقود الأربعة الماضية بصورة كبيرة جدا ، وتضاعف إنتاجها في الولايات المتحدة الأمريكية وحدها خلال الأربعين سنة الماضية بأكثر من مائة ضعف وفاق حجم إنتاجها من المواد البوليمرية منذ عام 1980م حجم ما تنتجه من سبائك الحديد التي تواجه منافسة حادة من المواد البوليمرية[9].

ليس هناك مجال صناعي أو سلعة إلا ودخلت البوليمرات في صناعتها، فمن الخيام المقاومة للاحتراق وحتى صناعة مواد البناء ، والآن دخلت البوليمرات في هياكل الجسور و واجهات المباني والكسوة الداخلية للمنازل وأسقفها والأبواب والنوافذ وفي بناء الملاعب الرياضية والمكاتب والكراسي وفي صناعة التغليف وصناعة الدواء والأحذية وجميع أنواع الملابس والأثاث ناهيك عن المفروشات وتعليب الأدوات الكهربائية وأدوات المطبخ وهياكل الأجهزة المنزلية ولعب الأطفال وأدوات الزينة والأكياس ذات الاستخدامات المختلفة ورفوف المكاتب والمطابخ وفي تعبئة المياه وصناعة الأنابيب [9].

I .6 .عملية تحضير البوليمرات:

I .1.6 .تعريف المونومر Monomer:

تدعى الجزيئة البسيطة التي تبنى منها جزيئة البوليمر بالمونومر (Monomer) (أحادي الجزيء) وتدعى عملية ارتباط هذه الجزيئات البسيطة مع بعضها بعملية البلمرة (polymerization). إن المونومر مركب كيميائي بسيط ذو وزن جزيء صغير ، ويتميز جزيء هذا المركب بتركيب خاص يمكنه من التفاعل مع جزيء آخر من نفس نوعه أو جزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر[1].

$$n \quad CH_2 = CH_2 \quad \rightarrow \quad \left[CH_2 - CH_2 \right]_n$$

I .1.2 .تعريف الوحدة التركيبية المتكررة:

تتكون سلسلة جزيء البوليمر من وحدات تركيبية (structural units) والتي تدعى أحيانا بالوحدات المتكررة (repeating units) . وهذه الوحدات التركيبية تمثل الجزيء التركيبي المتبقي من

جزيء المونومر (أو المونوميرات) بعد تفاعلها لتكوين البوليمر وتوضع صيغتها بين قوسين . وتكون هذه الوحدات التركيبية مكافئة لجزيئة المونومر أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات[1].

I .6.3 .تعريف درجة البلمرة Degree of polymerization:

يرمز لها بالرمز DP وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة في سلسلة جزيء البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) وهي توضع في أسفل نهاية القوس الذي يحتوي على الوحدة التركيبية المتكررة. وكلما ازدادت درجة البلمرة لأي بوليمر كلما دل ذلك على أن وزنه الجزيئي كبير[9].

الوزن الجزيئي للبوليمر= درجة البلمرة × الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة

أي أن درجة البلمرة DP (عدد الوحدات n) = معدل الوزن الجزيئي للبوليمر/ الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة (مونومر)

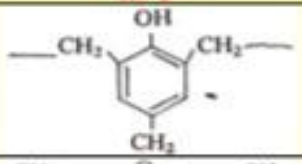
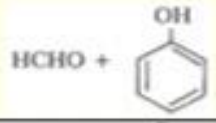
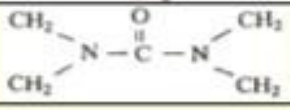
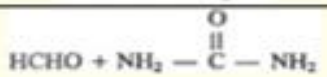
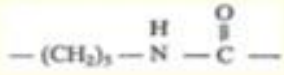
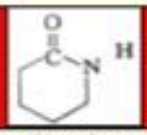
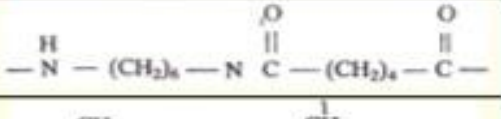
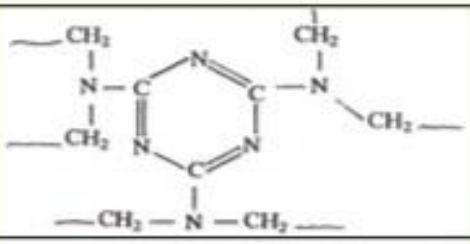
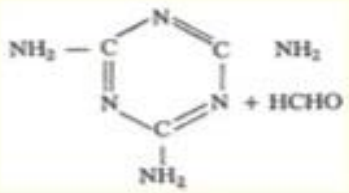
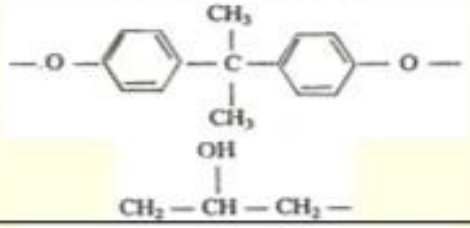
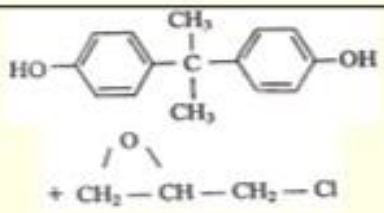
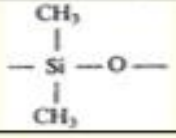
I .4.6 .تعريف البلمرة :

إن عملية البلمرة هي من العمليات الكيميائية الأساسية ، وتعرف على أنها عملية تحويل الجزيئات الصغيرة ذات الوزن الجزيئي المنخفض (المونومرات) إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية من دون حدوث أي تغير في التركيب الأساسي للجزيئات[10]. ويتم خلالها ربط وحدات المونومر بعضها مع بعض لتكوين البوليمر ، إذا قام العالمان فلوري (Flory,1953) وكارتيرس (carthers,1940) بتقسيم عمليات البلمرة إلى مجموعتين هما[10,11] :

I 1.4.6. البلمرة التكثيفية : condensation polymerization

يحدث تفاعل التكثيف بين جزيئتين تحتويان على مجاميع وظيفية متعددة وتنتج جزيئة وتستمر هذه التفاعلات إلى أن تستنفذ إحدى المتفاعلات كليا ، وتتصف البلمرة التكثيفية بأنها تفقد جزيئة صغيرة في كل خطوة من خطوات التفاعل[11] ، وتكون سرعة التفاعل في هذا النوع من البوليمرات أعلى ما يمكن في بداية التفاعل وذلك لوجود المواد المتفاعلة بأعلى تركيز ، بعدها تنخفض سرعة التفاعل مع الزمن مثل بوليمر بولي استر[13].

يبين الجدول (1) بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعيا والوحدات التركيبية فيها والمونومرات المتكونة منها [9]:

بوليمرات التكثيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
راتنجات الفينول فورمالدهيد		
راتنجات اليوريا فورمالدهيد		
نايلون - 6		
نايلون - 66		$NH_2(CH_2)_6\text{-}NH_2$ + $HOOC(CH_2)_4\text{-}COOH$
راتنجات الميلامين فورمالدهيد		
راتنجات الإيبوكسي		
بولي (تيرفثالات الإيثيلين)	poly (ethylene terphthalate)	
بولي سلوكسانات		$Si(CH_3)_2Cl_2 + H_2O$

جدول (1) : تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعيا والمونومرات المكونة لها.

I .2.4.6. البلمرة بالإضافة:

تسمى أيضا تفاعلات النمو المتسلسل (Chain–Growth Polymerization) أي أنها ارتباطات متتالية لجزيئات المونومر، تمر عملية النمو المتسلسل بثلاثة مراحل مختلفة تعرف المرحلة الأولى بمرحلة البدء(Initiation) ، ويتم في هده المرحلة توليد المركز الفعال والذي يكون ايونا أو مادة تحمل

إلكترونا غير مزدوج ويدعى بالجدر الحر(Free Radical)، أما في المرحلة الثانية فينمو المركز الفعال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة وتسمى بمرحلة النمو (Propagation)، وتتكون السلسلة البوليمرية النامية في المرحلة الأخيرة (Termination)[15]، إذ يتوقف نموها عند تفاعل جذرين من الجذور الحرة حيث ينهي احدهما الآخر[14]، وسرعة التفاعل في هذه البوليمرات تزداد من الصفر وتصل إلى النهاية العظمى بعد مدة قصيرة من الزمن ومن ثم تثبت عند حالة الاستقرار مثل البولي اثيلين المنخفض الكثافة[2,4].

يبين الجدول (2) بعض بوليمرات الإضافة المهمة صناعيا والوحدات التركيبية فيها والمونومرات المتكونة منها [9]:

بوليمرات الإضافة	الوحدة التركيبية	تركيب الموتومر أو الموتومرات
بولي إيثيلين	$-CH_2-CH_2-$	$CH_2 = CH_2$
بولي بروبيلين	$-CH_2-CH(CH_3)-$	$CH_2 = C(CH_3)H$
بولي (كلوريد الفينيل)	$-CH_2-CH(Cl)-$	$CH_2 = CHCl$
بولي (كلوريد الفينيليدين)	$-CH_2-CCl_2-$	$CH_2 = CCl_2$
بولي ستيرين	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	$CH_2 = CHC_6H_5$
بولي بيوتادايين	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	$CH_2 = CH-CH = CH_2$
بولي أيزوبيوتيلين	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	$CH_2 = C(CH_3)_2$
بولي أيزوبرين	$-CH_2-CH = C(CH_3)-CH_2-$	$CH_2 = CH-C(CH_3) = CH_2$
بولي كلوروبرين	$-CH_2-CH = C(Cl)-CH_2-$	$CH_2 = CH-C(Cl) = CH_2$
بولي (أكريلونتريل)	$-CH_2-CH(CN)-$	$CH_2 = CHCN$
بولي (ميثيل ميثا أكريلات)	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	$CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$
بولي (تترافلوروإيثيلين)	$-CF_2-CF_2-$	$CF_2 = CF_2$

الجدول(2) : تركيب بعض بوليمرات الإضافة المهمة صناعيا والمونومرات المكونة لها

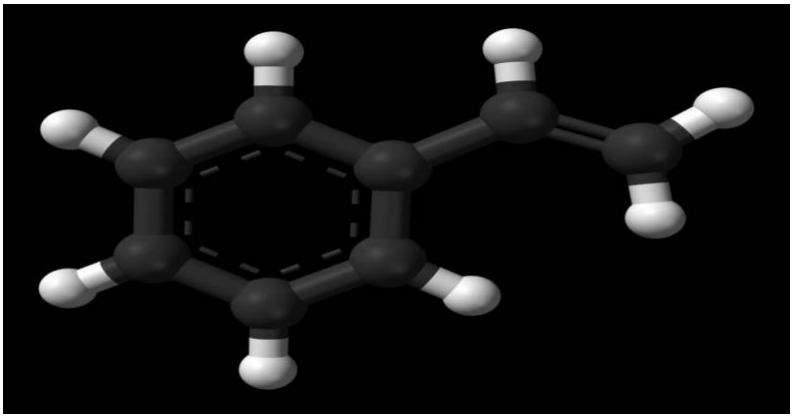
الفصـــل الثانـــي:

لمحة عن البولي ستيرين

II 1. نبذة تاريخية :

تم اكتشاف البولي ستيرين في عام 1839، لكن استغلاله الواسع كان في ألمانيا والولايات المتحدة يعود إلى الثلاثينات القرن العشرين ، حيث في عام 1933 كان أول إنتاج صناعي للبولي ستيرين ، اعتمدت الطريقة الأولى المستخدمة، وهي طريقة التعليق المائي،على نضام دفعي غير مستمر .وقد ظهرت في الأربعينيات طرق بلمرة كتلية، مستمرة أو غير مستمرة وقد تفوقت طريقة الكتلة المستمرة في الستينيات ، وهذا كله بفضل التقدم التكنولوجي الذي سمح بالتخلص من الحرارة الناتجة أثناء عملية البلمرة (حوالي 710 KJ /Kg).

يرجع تاريخ اختراع البولي ستيرين الموسع عام1944 على يد Ray Mc Intire(1919-1996) أثناء عمله في شركة Dow Chemical على تطوير المطاط المرن ، ويعتبر هذا الاكتشاف صدفة ،حيث كانت الفكرة الأولية هي بلمرة مشتركة بين الستيرين والايزوبيوتين تحت الضغط . لكن الستيرين هو الذي تبلمر لوحده ، بينما تبخر الأيزوبيوتين متداخلا في مصفوفة البوليمر .وقد تم تسويق هذا المنتج تحت اسم Styrofoam ، تم استخدام هذه المادة الصلبة ذات الكثافة المنخفضة في البداية كعازل حراري للمباني .

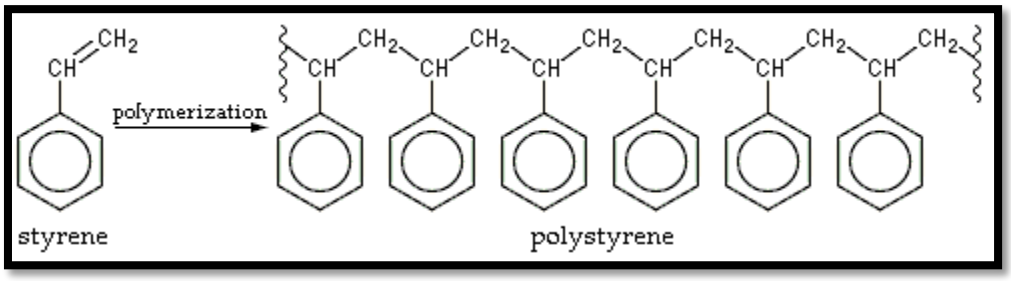


الشكل(3): بنية البولي ستيرين

II 2. .تعريف البولي ستيرين :

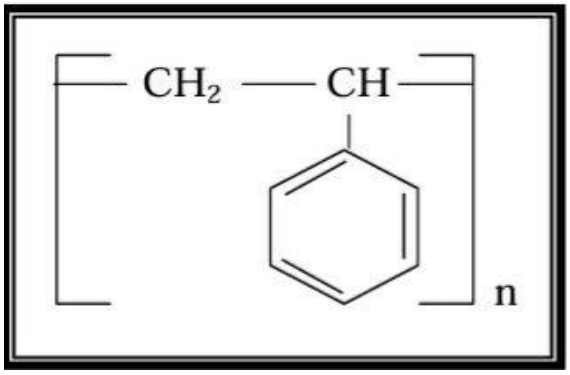
هي مادة بلاستيكية خفيفة وذات صلابة درجة تحولها الزجاجي T_g=90°C كما توجد في العديد من الأشكال (الكريستالي والرغوي) ويتم استخدام هذه الأشكال في العديد من التطبيقات ، فهي تمتاز بالتوصيل الرديء ، وتمتاز بالعزل الممتاز للحرارة وللماء ولذلك تصنف عالميا من أفضل المواد البلاستيكية المستخدمة في هذه التطبيقات [16].

ومن مميزاته المهمة للبولي ستيرين الحصول عليه بطرائق مختلفة عن طريق بلمرة مونومر الستيرين مما يسهل من قابلية استخدامه وتطبيقاته.



الشكل (4):رسم تخطيطي لآلية تفاعل بلمرة البولي ستيرين

له قابلية على الذوبان في بعض المذيبات مثل (البنزين Benzene، التولوين Toluene، تتراهايدروفيوران Tetrahydrofuran، سيكلوهكسان Cyclohexane رابع كلوريد الكربون Carbone Tetracloride وغيرها من المذيبات) ، وله مقاومة عالية ضد الماء والأحماض ، ويتراوح الوزن الجزيئي له بين ($7\times10^4-2\times10^5$)ولقد تم الحصول على أنواع منه ذات وزن جزيئي يعادل 6×10^6 تقريبا ، وتتراوح كثافته بين ($1.05-1.07\ mg/cm^3$) للمتبلور و ($1.12mg/cm^3$) للغير المتبلور ويأخذ الصيغة الكيميائية الآتية[16]:

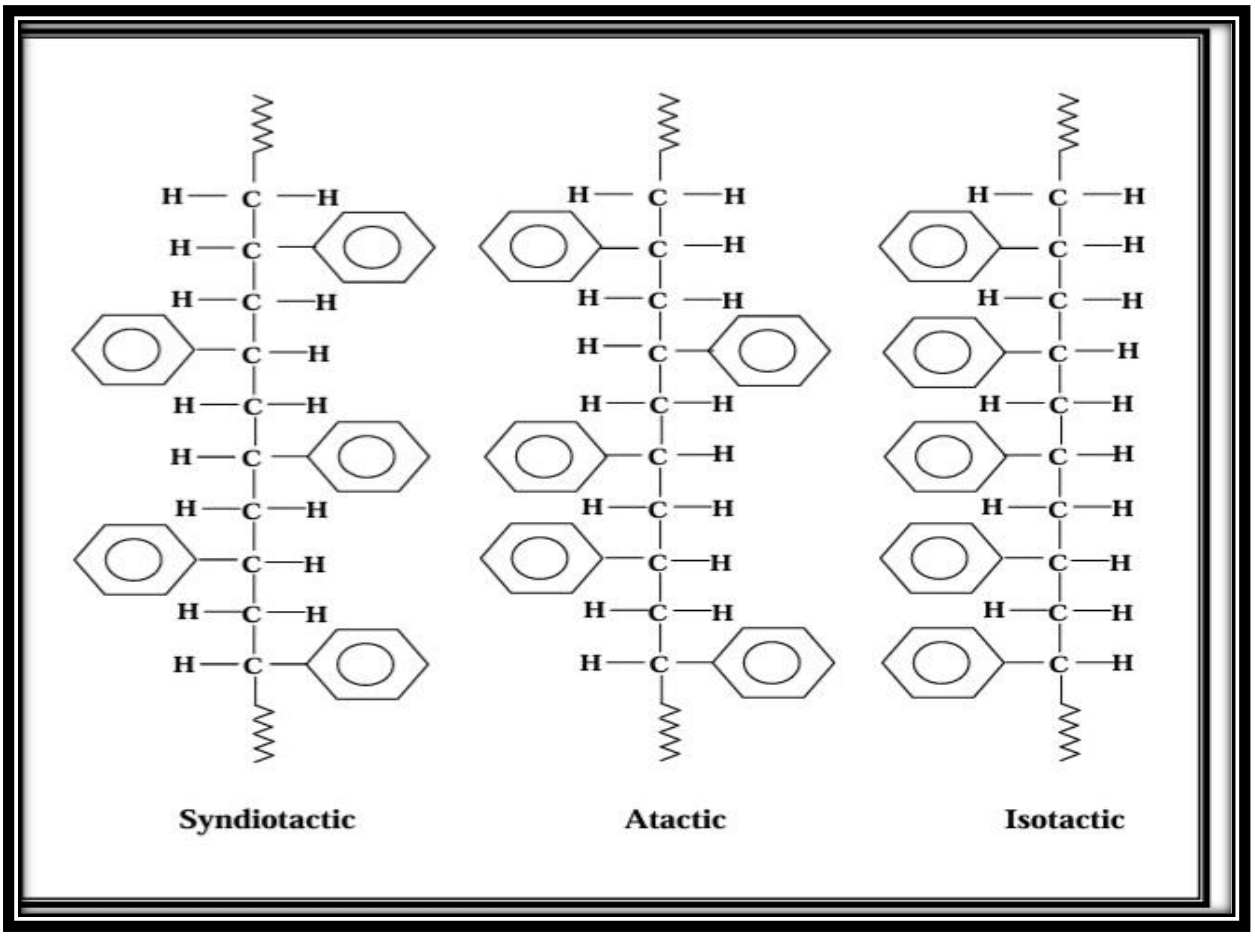


الشكل(5): الصيغة الكيميائية للبولي ستيرين

حيث : n تمثل عدد الوحدات المتكررة من المونومر.

وهو من البوليمرات الشفافة سهلة التلوين و التصنيع والتكييف وذات تركيب خطي و هش ولدن حراريا.

وهناك أنواع من PS منها البولي ستيرين الايزوتاكتيكي (Isotactic) والذي يمتاز بارتفاع درجة انصهاره(230 °C) وساندوتكتيك (Syndiotactic) واتكتيك(Atactic) أو غير منتظم كما في الشكل الأتي [16] :



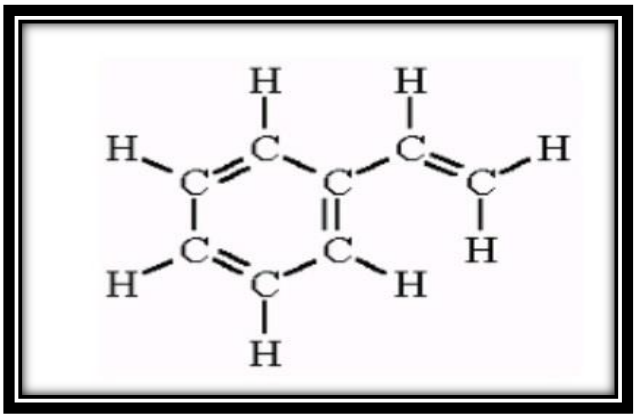
الشكل (6): أنواع من البولي ستيرين

II 3. .تعريف مونومر الستيرين:

هو مركب عضوي يتم تصنيعه بواسطة عملية نزع الهيدروجين (Dehydrogenation) من المادة الأولية لتصنيعه وهي (ايثيل البنزين) لنحصل على الستيرين كما في المعادلة[17] :

$$C_6H_5-CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5-CH=CH_2+H_2$$

يبين الشكل(6) صيغة مونومير الستيرين:



الشكل (7): صيغة مونومير الستيرين

تم اكتشاف الستيرين قبل العام 1930م ، ويعتبر فصل الستيرين صعبا للغاية وذلك لسهولة تبلمره . [17]

II 4. .كوبوليمرات الستيرين:

يبلمر الستيرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة واهم المونوميرات التي يبلمر معها الستيرين ولها أهمية صناعية هو البيوتادين وذلك لتكوين مطاط الستيرين بيوتادين(SBR) (Styrene butadiene rubber) وتكون نسبة الستيرين فيه بحدود (25%) من وزنه ، ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب[1].

II .5 .طرق البلمرة لتحضير البولي ستيرين:

الشكل(8) : طرق البلمرة المطبقة للحصول على البولي ستيرين

تتم البلمرة الكتلية mass polymerization تحت الضغط العادي أو المرتفع بدرجة حرارة منخفضة أو مرتفعة بوجود مادة بادئة للتفاعل (البادئ initiator) .بينما تتم البلمرة في المحلول solution polymerization بواسطة مذيب لكل من المونومر (الستيرين) والبادئ مع التحريك،وتتم البلمرة في المستحلبات émulsion polymerization وذلك عن طريق خلط المونومر و البادئ في الماء بوجود عامل استحلاب وتتم في درجة حرارة عادية وبتكلفة اقل.أما البلمرة في المعلقات suspension polymerization فتتم في المعلقات في وسط مائي ،ويمكن عندئذ التخلص من الكثير من المشكلات والصعوبات المتعلقة باستخدام تقنية البلمرة في الكتلة أو البلمرة في المحلول كمشكلة التبريد وتفاعلات نقل السلسلةChain Transfer rection. ويمكن أيضا بلمرة البولي سترين وفق آليات البلمرة المتسلسلة الأربعة وهذه الخاصية لايتمتع بها إلا القليل من البوليمرات [17-18].

II .6 .الخصائص العامة للبولي ستيرين:

إن البولي سترين هو من البوليمرات لا طعم له ولا رائحة،وهو غير سام ، شفاف، ويمكن أن يكون أحيانا بلون مصفر في حال كان مشوبا، يتكسر حراريا بالتسخين ليعطي مونومر (الميتاكريلات) ،

ويصبح مصهورا لزجا بحرارة 185C°درجة مئوية، كما أنه مقاوم للأحماض الضعيفة والزيوت والشحوم والشموع ولكنه يتأثر ويذوب بالمركبات الهيدروكربونية[19].

يتمتع البولي ستيرين بمقاومة جيدة للماء وأقل مقاومة لبخار الماء وهو سريع العطب ويمكن تكسيره، ومقاومته للتقادم غير جيدة بظل وجود درجات حرارة عالية نسبيا.

إضافة إلى البولي سترين النظامي أو العادي ، هناك أصناف البولي ستيرين المقاوم للصدمات وهي بوليمرات مشتركة للستيرين والبوتاديين أو مزيج من بوليميراتهما، وهي غير شفافة.وتعرف منها أنواع كثيرة يتم التمييز بينها تبعا لخصائصها وهي المحافظة على الشكل، قوة الثني والصدمات، وهذه المنتجات اقل مرونة من البولي ستيرين النظامي ، ولكن قدرتها على المط والثني ومقاومتها للصدمات أكبر[19].

يتمتع البولي ستيرين بمجال واسع من التطبيقات وذلك لما يتمتع به من طرائق متعددة للبلمرة وخفة الوزن والصلابة وعدم نفاذية الماء وهو مادة خاملة كيميائيا لا تتفاعل مع المواد الأخرى ورخيصة التكلفة الاقتصادية [19].

الجـزء العـمـلـي

الفصـــــل الثـالـــــــث

تحليل المقالات

III. 1. الدراسة الاولى : تحضير البولي ستيرين بواسطة بلمرة الجذور الحرة وتوصيفه

SYNTHESIS OF POLYSTYRENE BY FREE RADICAL POLYMERIZATION AND ITS CHARACTERISATION

III. 1.1. المواد المستعملة:

1- مونومر الستيرين ذو درجة غليان حوالي 145C° درجة مئوية.

2- بيرو كسيد البنزويل يتحلل بيرو كسيد البنزويل بانشطار رابطة الأكسيجين عند درجة حرارة تتراوح بين 80 و90 درجة مئوية .

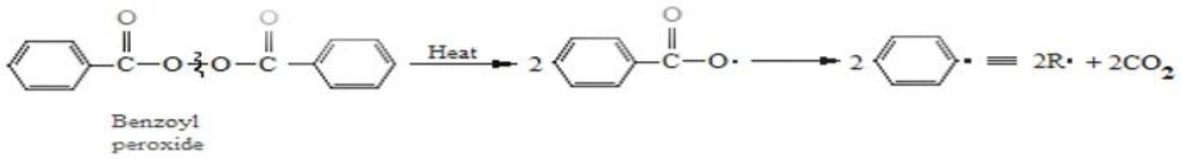
III. 2.1. التجربة:

تم في هذه تجربة وزن 200mg من بيرو كسيد البنزويل بدقة ونقلها إلى دورق زجاجي سعته 100ml ، ثم إضافة 15ml من الستيرين في الدورق وتحريك الخليط باستخدام محرك مغناطيسي حتى يذوب بيرو كسيد البنزويل كليا . ثم وضع الدورق على سخان كهربائي عند درجة حرارة بين 80و90 درجة مئوية .استمر تحريك الخليط بشكل مستمر حتى انتهاء عملية البلمرة[20].

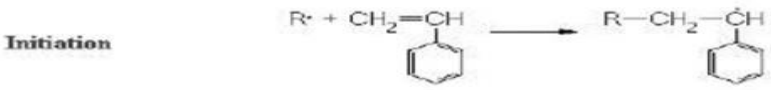
بعد دقائق قليلة ، بدأ الدورق يصدر فقاعات مصحوبة بسحابة دخانية بيضاء متصاعدة بمرور الوقت انخفض حجم المحلول في الدورق مع زيادة لزوجة المحلول .لتحديد اكتمال عملية البلمرة ، قاموا باستخلاص كمية صغيرة من المحلول باستخدام الساق الزجاجية ولوحظ وجود خيط ليفي .ثم تم سكب البوليمر في طبق بتري ليبرد ويتصلب .تصلب البولي ستيرين في الدورق نفسه أثناء السكب وكان من الصعب إزالته .تم تكسير البولي ستيرين المتصلب إلى قطع واستخدامه للتوصيف[20].

III. 3.1. آلية التفاعل:

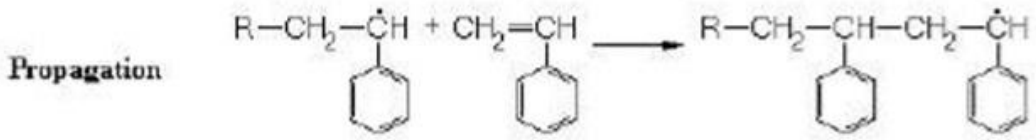
يتم بلمرة الستيرين بواسطة آلية بلمرة الجذور الحرة ، في عملية البلمرة هذه يتحلل بيرو كسيد البنزويل عند درجة حرارة بين 80 و90 درجة مئوية مع انكسار الروابط بين ذرات الأكسيجين ليعطي جذرين من البنزويل . واللذان يفقدان بعد ذلك ثاني أكسيد الكربون لتكوين جذرين من البنزويل.



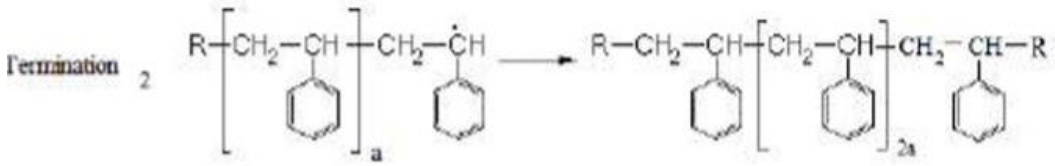
في البداية تضاف الجذور الحرة (R*) إلى الرابطة C=C في الستيرين لإنتاج جدر حر جديد من النوع البنزيلي ، كما هو موضح أدناه.



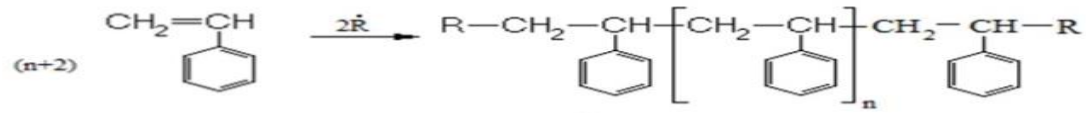
ثم يضاف هذا الجذر الحر إلى جزيء أخر من الستيرين ، وتستمر العملية التي يبدأ خلالها نمو سلسلة البوليمر.



في نهاية نمو سلسلة البوليمر يتوقف النمو عن طريق اتحاد جذرين (أن يكونا جذريا بوليمر أو جدر بوليمر وجذر أخر مبادئ).

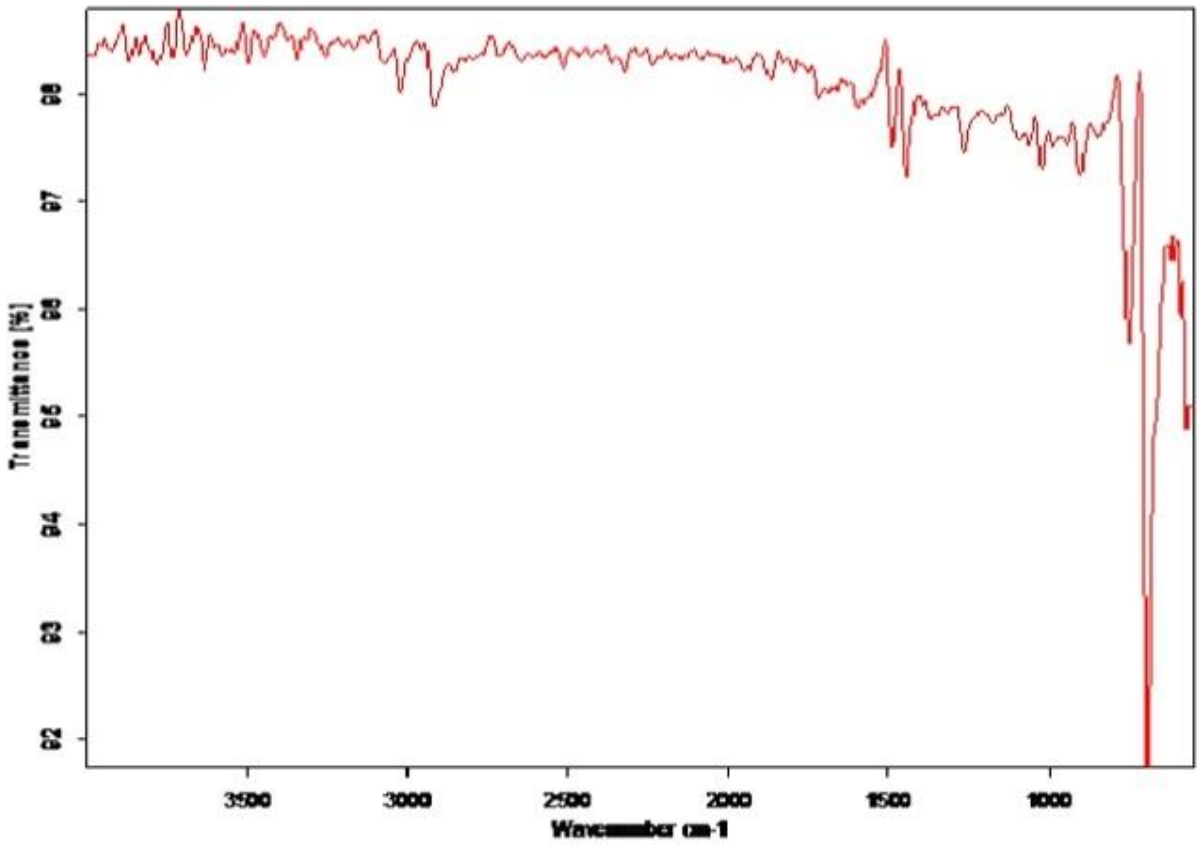


المعادلة الكلية لعملية البلمرة هي كما يلي :



III .4.1. تحليل النتائج والمناقشة:

1- دراسة خصائص البولي ستيرين باستخدام تقنية FTIR (الشكل9):



الشكل(9): مخطط طيف الأشعة تحت الحمراء للبولي ستيرين

تحليل المنحنى:

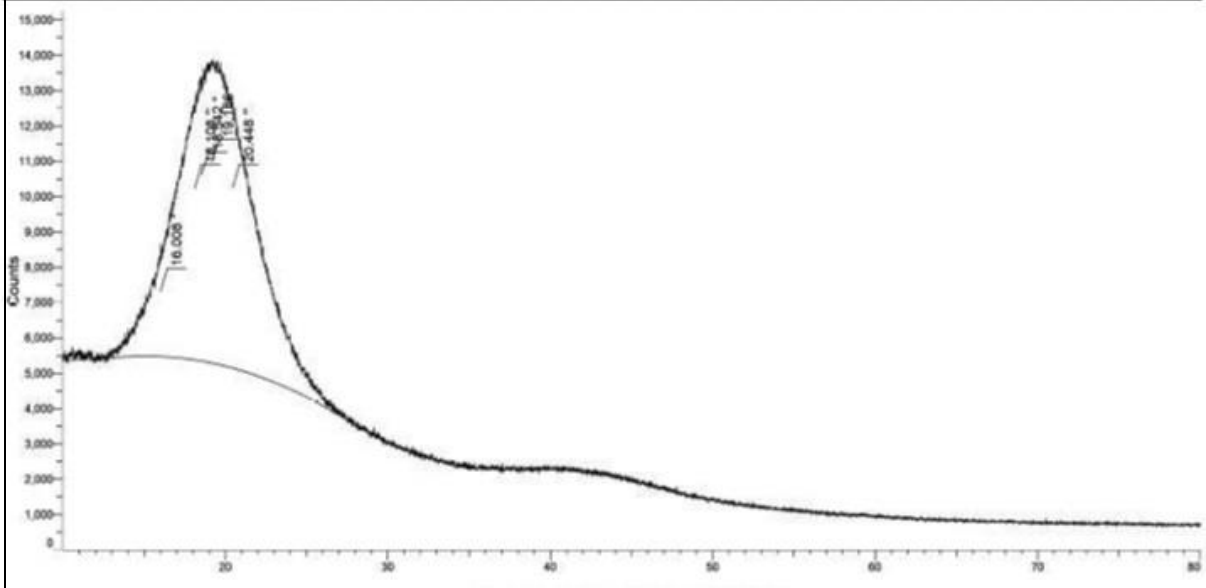
- نلاحظ وجود نطاقات الامتصاص عند $3000-3500\ Cm^{-1}$ والتي تدل على اهتزازات التمدد العطرية لرابطة C–H= وتؤكد هذه النطاقات وجود روابط البنزين العطرية .
- تشير القمم عند $2800-2900Cm^{-1}$ إلى وجود اهتزازا التمدد الأليفيطي لكل من مجموعتي CH_2و CH– في هيكل السلسلة الكربونية الألفاتية للبولي ستيرين .

- تشير النطاقات عند $1630-1550Cm^{-1}$ إلى اهتزاز التشوه لرابطة C–H الموجودة في حلقة البنزين أي وجود حلقة البنزين في البولي ستيرين .
- وجود نطاقات عند $750-699Cm^{-1}$ يدل على أنها ناتجة عن اهتزاز الانحناء خارج مستوى حلقة البنزين لمجموعة C–H ويساعد وجود مثل هذه النطاقات تحديد نمط الاستبدال على حلقة البنزين .

الاستنتاج:

وجود روابط البنزين العطرية في البولي ستيرين، ووجود حلقة البنزين أحادية الاستبدال في البولي ستيرين.

2- دراسة خصائص البوليمر باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) :



الشكل (10) : مخطط حيود الأشعة السينية للبولي سترين

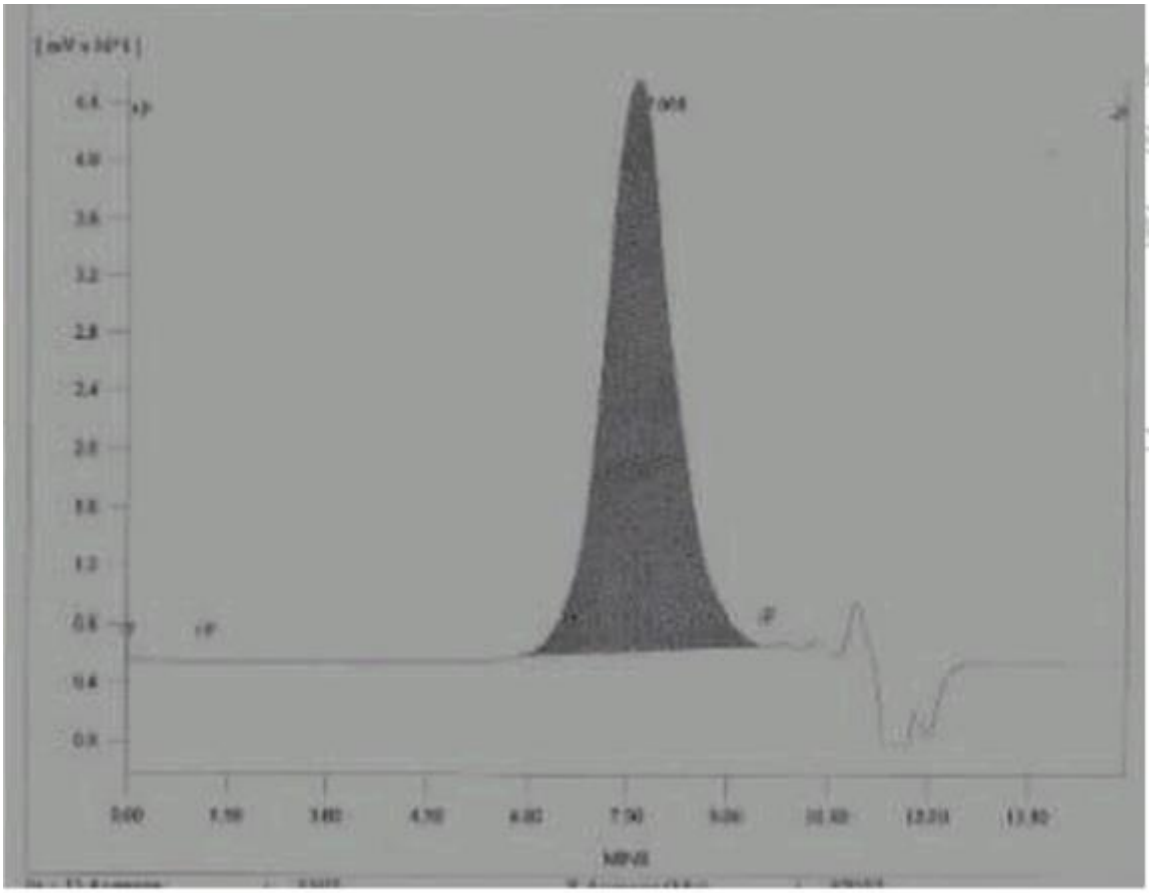
تحليل المنحنى:

نلاحظ وجود ذروة عليا واسعة وغير منتظم، مما يدل على أن جزيئات البوليمر الناتج غير منتظمة.

الاستنتاج:

أظهرت نتائج هذه الدراسة أن البولي ستيرين المنتج ذو طبيعة غير متبلورة، أي جزيئاته لا تنتظم في هيكل بلوري منتظم وبنيته الفراغية غير منتظمة، ومنه نوع البولي سترين تكتيكي (Polystyrene Atactic).

3- دراسة العلاقة بين البنية الجزيئية للبولي ستيرين ودرجة التبلور وتحديد الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج وتوزع الأوزان الجزيئية باستخدام تقنية كروماتوغرافيا (GPC) :



الشكل(11) : منحنى يوضح كروماتوغرافيا نفاذية الهلام للبولي سترين

تحليل المنحنى:

من خلال تحليل (GPC) نجد قيمة متوسط الوزن الجزيئي العدديM_n=7388 وقيمة متوسط الوزن الجزيئي الوزني M_w=16801 . نلاحظ أن قيمة الوزن الجزيئي الوزني (M_w) أكبر من قيمة الوزن الجزيئي العددي (M_n) .

الاستنتاج:

نستنتج قيمة تعدد التشتت (M_w/M_n) تساوي 2.274 وهذه القيمة أكبر من 1 وهذا يعني أن توزيع الأوزان الجزيئية في البولي ستيرين الناتج أقل تجانسا.

أظهرت هذه الدراسة بأن البنية الجزيئية للبوليمر تؤثر بشكل كبير على درجة التبلور فإذا كانت الجزيئات في البوليمر منتظمة ومرتبة يكون بلوريا وإذا كانت غير منتظمة سيكون البوليمر غير متبلور.

III. 5.1. الخلاصة:

تم تحضير البولي ستيرين من الستيرين بواسطة بلمرة الجذور الحرة باستخدام المادة البدائية بيرو كسيد البنزويل ، فتبين لهم في هذه الدراسة زيادة لزوجة الخليط عند بداية عملية البلمرة وتستمر في الازدياد حتى يتصلب البولي ستيرين بالكامل.

III. 2. الدراسة الثانية:

تحضير والية تكوين البولي ستيرين السينديوتاكتيكي باستخدام معقد التيتانيوم (ثلاثي – بيوتيل سيكلو بنتادينيل)

Synthesis and Mechanism of Formation of Syndiotactic Polstyrene Using (tert-Butylcyclopentadienyl) titanium complex

III. 1.2. المواد المستعملة:

- مونومر الستيرين
- $(Ti(n_5-C_5H_4{}^tBu)Cl_3)$
- ميثيل ألومينوكسان(MAO)
- 2,1- ثنائي كلوروبنزين(مذيب)

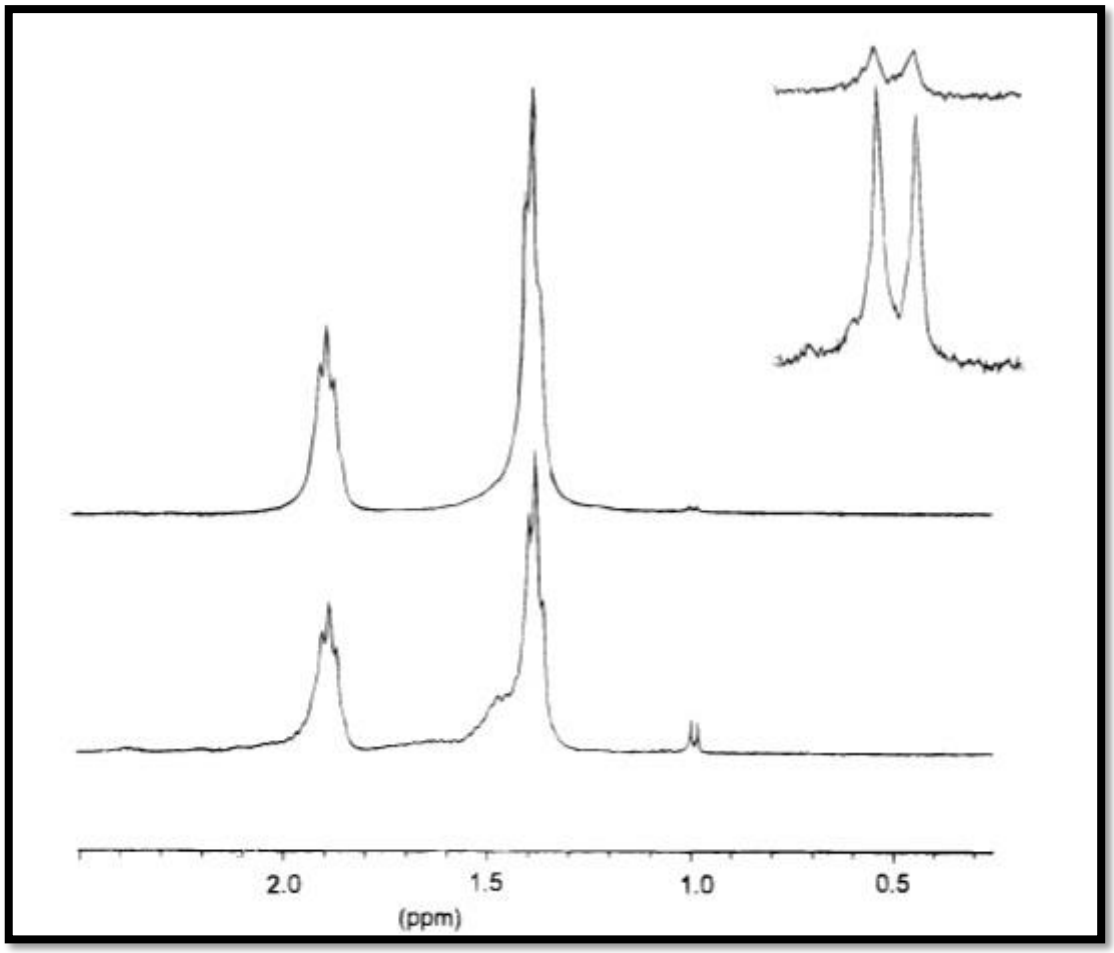
III .2.2. التجربة:

في أنابيب (شلينيك) ذات السعة 500ml مجهزة بمحرك مغناطيسي أجريت تفاعلات بلمرة الستيرين .في تجربة نموذجية أضيف 100ml من التولوين ، و(43.6mmol،5ml) من الستيرين ، و (23mmol،1.33g) من ميثيل ألومينوكسان، و1 (36µmol،10mg) بالترتيب. تبين لهم خلال التفاعل ترسب بعض البوليمر من المحلول . بعد اكتمال التفاعل أضيفت حوالي 30ml من حمض الهيدروكلوريك بنسبة 5% في الميثانول لإيقاف البلمرة.مما زاد في ترسب المزيد من البوليمر . تم غسل البوليمر المترسب بالميثانول وجفف في الخلاء عند 60C° درجة مئوية حتى وصل إلى كتلة ثابتة[24].

III .3.2. تحليل النتائج والمناقشة:

دراسة خصائص البوليمر الناتج:

1- استخدام تقنية الرنين المغناطيسي النووي للبروتون (1H NMR) لتحديد التركيب الكيميائي للبوليمر اعتمادا على إشارات البروتونات:



الشكل(12): جزء من أطياف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون(1H NMR) لSPS المحضر عند 0C° درجة مئوية (العلوي) و65C° درجة مئوية(السفلي) [25].

تحليل المنحنى:

نلاحظ وجود الرنينات الرئيسية عند 1.89ppm و 1.38ppm لوجود الرابطتين CH و CH_2 في الهيكل الرئيسي للبولي ستيرين المنتظم (SPS) ونلاحظ أيضا الرنين عند 0.99ppm وهذا يدل على وجود الرابطة الجانبية الميثيل(CH_2).

تحتوي أطياف الرنين المغناطيسي النووي للبروتون (1H NMR) لSPS المحضر عند 25 و65 درجة مئوية على مضاعفة صغيرة عند 0.98ppm (J_{HH}=6.9Hz)، الخاصة بالرابطة الجانبية للميثيل.

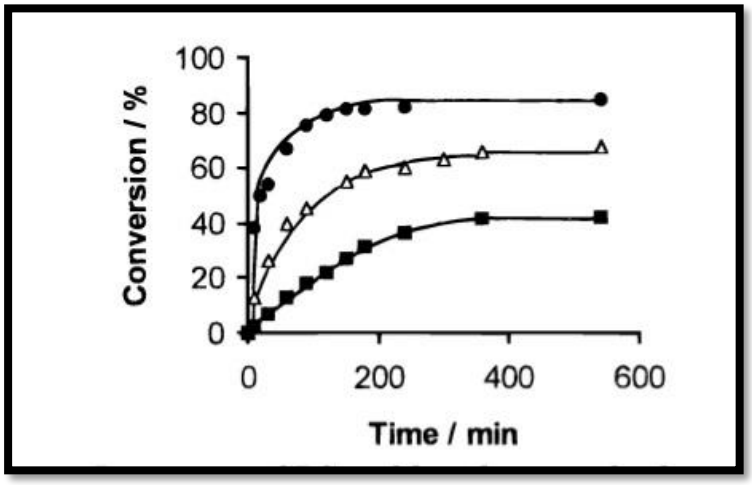
لدينا نسبة الكربون (C) 92.26% ونسبة الهيدروجين (H) 7.74% في البولي ستيرين النقي.

والنسب المتحصل عليها من هذا التحليل هي نسبة الكربون 91.60% (C) ونسبة الهيدروجين (H) 7.72% ، مقارنة مع النسب النظرية نجد بأن القيم متقاربة.

الاستنتاج:

نستنتج بأن عينات البولي ستيرين كانت نقية تحليليا، وأن التركيب العنصري للبوليمر المنتج يتوافق مع التركيب الكيميائي المتوقع للبولي ستيرين، وان البوليمر الناتج ذو طبيعة منتظمة بنسبة 100%.

2- دراسة **محصول تحول الستيرين الى SPS بمرور الوقت عند درجات حرارة مختلفة .**



الشكل (13): زيادة محصول SPS مع زمن البلمرة عند درجة حرارة °0C() ،°25C () و°65C().

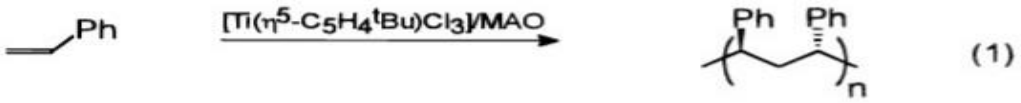
تحليل المنحنى:

نلاحظ زيادة محصول البوليمر مع ارتفاع درجة الحرارة ، ويزداد معدل البلمرة الأولي مع ارتفاع درجة الحرارة ، و ينخفض معدل البلمرة عند درجة حرارة معينة بمرور الوقت ، مما يشير إلى تعطيل بطيء نسبيا لمحفزات التيتانيوم النشطة خلال مسار التفاعل.

أما تعدد التشتت الكتلة الجزيئية (polydispersity) لSPS فهو مستقل أساسا عن التحويل ولكنه يتغير إلى حد ما اعتمادا على درجة حرارة البلمرة.

3- التجربة المعيارية:

تعد الخلائط ($Ti(n^5-C_5H_4{}^tBu)Cl_3$) و ميثيل ألومينوكسان محفزات نشطة لبلمرة الستيرين، المعادلة 1 :



يتم تحويل 5ml من الستيرين إلى 3.78g من البولي ستيرين (PS) على مدار ساعات (عادة 5ساعات ، مما يعطي مردود 84%) باستخدام 10mg من المركب ($Ti(n^5-C_5H_4{}^tBu)Cl_3$) وحوالي 500 mol من MAO ، وجدنا أن 10ml من الستيرين تحت نفس الظروف ينتج 7.79g(مردود 86%) من PS.

الاستنتاج:

البوليمر الناتج غير قابل للذوبان في الكيتونات (تم استراد أكثر من 96% من البوليمر بعد الاستخلاص بالأسيتون المغلي)، البوليمر قابل للذوبان في 2,2,1,1- رباعي كلورو إيثان عند درجات حرارة مرتفعة. وأن البولي ستيرين عالي الانتظام الفراغي وذو وزن جزيئي مرتفع نسبيا.ومنه فان للمركب ($Ti(n^5-C_5H_4{}^tBu)Cl_3$) دورا مهما في تحديد طبيعة البنية الفراغية للبوليمر .

مناقشة الأوزان الجزيئية لSPS :

Run	Temp(C°)	Styrene(ml)	Yield(g)/Conversion (%)	M_n(SEC)	M_n(NMR)	M_W/M_n	T_m(C°)[a]	%insoluble in boiling acetone
1	0	5	2.62/54	38900		2.6	269	>96
2	25	5	3.78/84	26300	26000	2.2	265	>96
3	25	10	7.79/86					

4	65	5	4.32/39	4500	4000	2.1	244	70

جدول(3): نتائج بلمرة الستيرين باستخدام MAO/1

تحليل الجدول :

يبين الجدول الأوزان المتوسطة للكتلة ل SPS المحضر باستخدام نظام MAO/1 والتي تم قياسها بواسطة كروماتوغرافيا الاستبعاد الحجمي (SEC) .

نلاحظ أن الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج مرتبط بدرجة الحرارة ، فزيادة درجة حرارة تفاعل البلمرة ينتج عنها SPS ذو وزن جزيئي أقل وتعدد التشتت أضيق قليلا.

تشير بيانات الوزن الجزيئي العددي M_n هذه إلى أن معدل انتقال السلسلة (RCT) يزداد بسرعة أكبر من معدل الانتشار (R_p) مع ارتفاع درجة الحرارة .

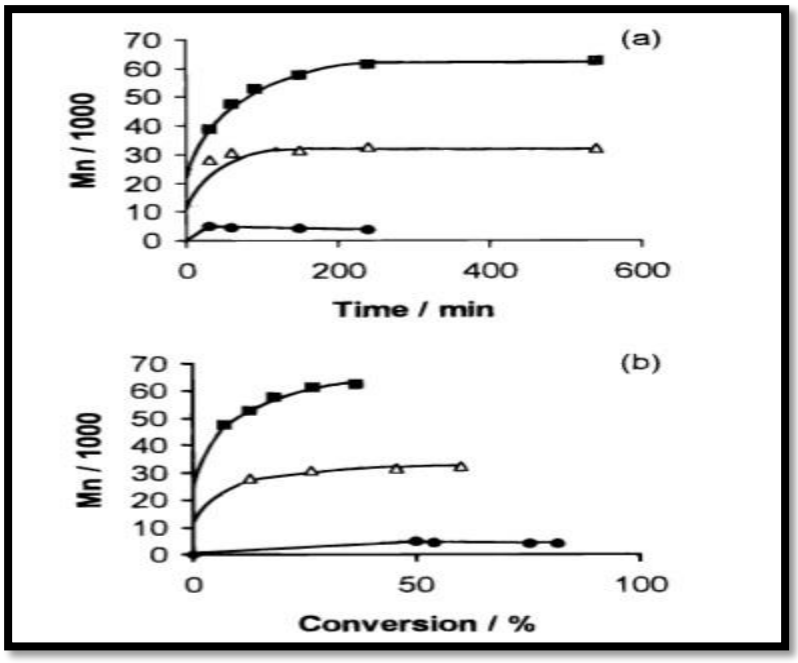
تتوافق قيم تعدد التشتت الضيقة نسبيا، التي تتراوح بين 2.0 و 2.6، مع فرضية التحفيز المتجانس أحادي الموقع (homogeneous, single-site catalysis).

التحليل الحراري وتأثير درجة الحرارة على نقطة الانصهار:

يشير التحليل الحراري بواسطة المسح الحراري التفاضلي (DSC) لSPS المحضر عند درجات حرارة مختلفة إلى نقاط الانصهار (T_m) تنخفض مع زيادة درجة حرارة البلمرة.

ترتفع نقطة انصهار لSPS المحضر عند درجة حرارة 0C° الى 269C° وتنخفض الى244C° عندما ينتج SPS عند درجة حرارة 65C° .

تبين أطياف الرنين المغناطيسي النووي (NMR) دليلا على فقدان التحكم الفراغي بواسطة MAO/1عند درجات حرارة أعلى، وهذا ما يفسر انخفاض نقطة الانصهار هذه (T_m).



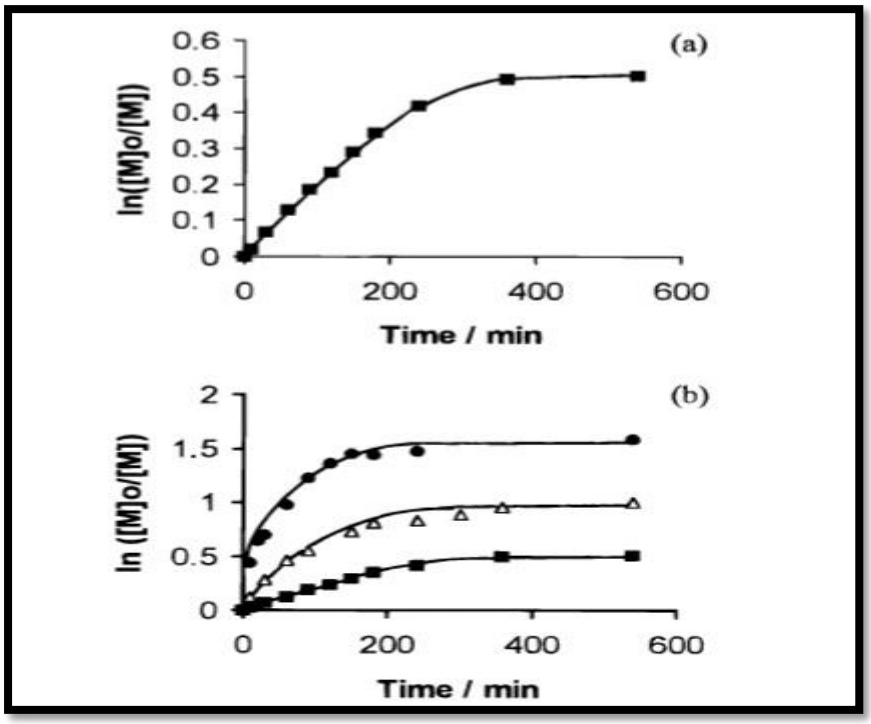
الشكل (14): تغير متوسط الوزن الجزيئي العددي (M_n) مع زمن البلمرة (a) والتحويل(b) عند .0C°,25C°,65C°

تحليل المنحنى:

نلاحظ أن الوزن الجزيئي M_n لSPS المنتج عند درجات حرارة مرتفعة يصل إلى قيمة قصوى بسرعة كبيرة حوالي $10^3 \times 5$ثم ينخفض قليلا مع استهلاك الستيرين . ويظهر SPS المنتج عند0C° زيادة تدريجية في M_n خلال فترة نشاط البلمرة.

الاستنتاج:

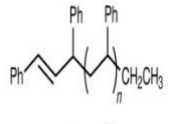
نستنتج أن متوسط الأوزان الجزيئية العددية (M_n) له علاقة بدرجة الحرارة التي تتم فيها عملية البلمرة (الشكل 14a).

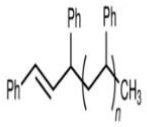


الشكل (15): مخطط شبه لوغاريتمي يوضح استهلاك الستيرين مع مرور الوقت عند 0C°,25C° ,65C°.

تحليل المنحنى :

نلاحظ عند 0C° سلوكا خطيا في البداية ، لكنه يتراجع مع مرور الوقت وهذا ما يدل على أن تركيز مراكز التيتانيوم النشطة يظل ثابتا لمعظم فترة نشاط التفاعل. ومع ذلك تؤدي عمليات التحلل ببطء إلى إزالة مراكز التيتانيوم النشطة ،وبالتالي ينخفض معدل البلمرة في النهاية مع تقدم التفاعل .عند درجة حرارة 65C° تظل البلمرة من الرتبة الأولى بالنسبة للتيتانيوم عند تحولات ستيرين تتجاوز 80% الموضحة في الشكل(15b).

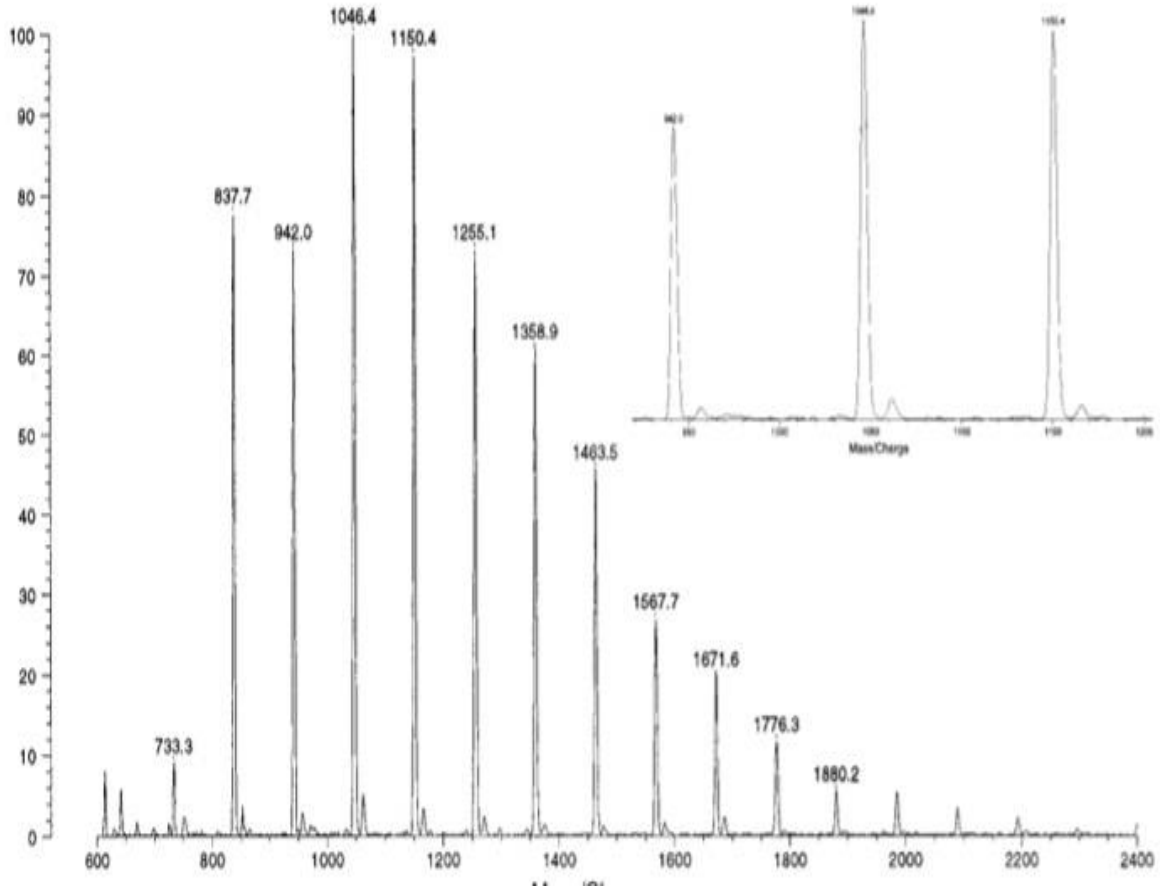
Initiator	Polymer formula	MW of A_g^+complex	Obsd(calcd)molecular masses(D_a) n=6	Obsd(calcd)molecular masses(D_a) n=7
T_i^+– Me		n (104.15) +330.20	956.5 (955.1)	1061.4 (1059.3)

1046.4 (1045.3)	942.0 (941.1	n (104.15) +316.20		T_i^+–H

الجدول(4): تراكيب وكتل جزيئية ل SPS

تحليل الجدول:

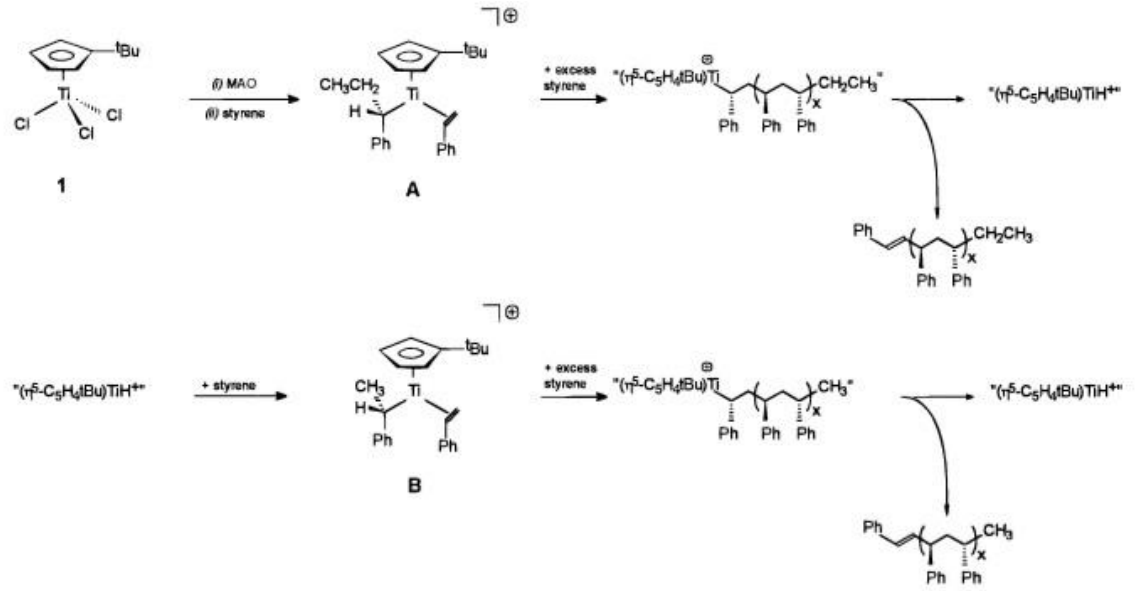
نلاحظ أن العرض الكلي عند نصف الارتفاع الأقصى لكل قمة يبلغ حوالي 4.5Da ،ومنه فان سلسلة البوليمر الرئيسية الموجودة في عينة SPS تكونت بواسطة بادئ يعتمد على (T_i^+–H) ، وان سلسلة البوليمر الثانوية تكونت بواسطة بادئ يعتمد على (T_i^+–M_e) ، وبالتالي الاتفاق بين الكتل الجزيئية المرصودة والمحسوبة مقبول.



الشكل (16): طيف MALDI–TOF لSPS منخفض الوزن الجزيئي الذي يوضح سلاسل البوليمر التي بدأتها أنواع $T_i^+–M_e$(السلسلة الثانوية التي تبدأ عند 751Da) و $T_i^+–H$ (السلسلة الرئيسية التي تبدأ عند 733Da) تم الكشف عن جميع الجزيئات الكبيرة كمدعمات Ag^+ إضافة ايون الفضة.

نلاحظ طيف الكتلة الموضح في الشكل (16) سلسلتين من القمم التي تميز SPS منخفض الوزن الجزيئي ، مع فواصل منتظمة بين القمم تبلغ 104.15Da (الكتلة الجزيئية للستيرين هي 104.15Da) .السلسلتان الرئيسيتان عند 838Da والسلسلتان الثانويتان عند 853Da ، تفصل بينهما 14–15Da (بمتوسط 14.8Da) وهو ما يتوافق مع وجود رابطة مثيلين إضافية في البوليمر ذو الوزن الجزيئي الأعلى.

يبين الطيف بوضوح البنية الجزيئية للبوليمر عبر نطاق واسع من درجات البلمرة .ومنه فان هذا الطيف وهو الأول الذي ينشر لSPS تمثيلا دقيقا لبنية البوليمر على مدى الكتلة بأكمله.



الشكل (17): مخطط يوضح آلية تحضير البولي ستيرين SPS

نستنتج أن النوع النشط من التيتانيوم هو مركب ألكيل تيتانيوم(III) كاتيونيك ، كما أظهرت مطيافية الرنين المغناطيسي الالكتروني (EPR) . وقد اقترح أن مركبات ألكيل التيتانيوم (III) تقوم ببلورة الستيرين بشكل انتقائي (syndiospecifically) ، بينما ينتج المركب البدائي T_i(IV)بوليمر غير منتظم (Atactic) . يحدث الانتشار عن طريق الإدخال الثانوي للستيرين في رابطة التيتانيوم–ألكيل كما هو موضح في المخطط 1.

لم يتم تحديد المركبات الوسطية المقترحة في المخطط ،ولكن تم استنتاج وجودها لتفسير تراكيب البوليمر المرصودة.ومنه فان طبيعتها التفصيلية لاتزال مجهولة.

يتم تثبيت منتج الإدخال الأول A عن طريق تفاعل بنزيل n^2، أو عن طريق تفاعلات agostic ، يتوافق الاقتراح بأن إضافة MAO إلى مركب 1 يؤدي إلى اختزال T_i(IV) الأولي إلى نوع T_i(III) النشط مع ملاحظة أن محاليل المركب 1 و MAO في التوليان تصبح خضراء داكنة.ومع ذلك في هذه المرحلة ، لاتوجد لدينا بيانات لتحديد درجة الاختزال.

يتم تحديد اتجاه مونومر الستيرين بواسطة مجموعة ^{t}Bu بحيث تكون مجموعة الفينيل للمونومر المنسق "لأسفل" ، أي أنها موجهة بعيدا قدر الإمكان عن رابطة $C_5H_4{}^t$Bu .من حيث المبدأ ،يؤدي تنسيق الستيرين غير المتماثل إلى التيتانيوم عن تكوين ثنائيات الايزوميرات ، نظرا لان ذرة الكربون في الموقع

R هي ذرة غير متماثلة. ومع ذلك تشير الانتظامية الفراغية لمنتج SPSإلى أن التيتانيوم يختار وجها واحدا فقط من المونومر الداخل . في هذا السياق ، يتوقع أن توفر رابطة (tert– butylcyclopentadienyl) الضخمة تحكما محسنا في تكتيكية البوليمر (polymer tacticity) ، مقارنة بنظيرها غير المستبدل (n^5–C_5H_5) ، وهو ما لوحظ بالفعل . لكن هذه الانتقائية تتضاءل نوعا ما عند درجات الحرارة المرتفعة.

آليات إنهاء السلسلة وتكوين المجموعات الجانبية:

تظهر بيانات الرنين المغناطيسي النووي (NMR) الخاصة بنا وتقارير أخرى إن إحدى المجموعات الجانبية في البوليمر الناتج غير مشبعة .ومن هذا نستنتج أن الطريقة الرئيسية لإنهاء نمو السلسلة تتم عبر آلية نقل الهيدروجين (β –hydrogène) مما يؤدي إلى تكوين هيدريد التيتانيوم (III) الكاتيوني.

تكون سلسلة SPS الأولى بهذه الطريقة رابطة ايثيل كرابطة جانبية ثانية.

يحدث تكون السلسلة الثانية بواسطة معقد من النوع B، والذي يعمل بطريقة مشابهة للمركب A. تحتوي سلاسل SPS المتكونة بهذه الطريقة على مجموعات جانبية ميثيلية.

تؤكد أطياف (MALDI–MS) وجود المجموعات الجانبية الميثيلية والايثيلية في عينات SPS .

III .4.2. الخلاصة:

تعد الخلائط ($T_i(n^5$–$C_5H_4{}^tBu)Cl_3$) وميثيل ألومينوكسان (MAO) محفزات نشطة في بلمرة الستيرين لإنتاج بولي ستيرين ذو بنية فراغية منتظمة (SPS) .

يمكن التحكم في خصائص البولي ستيرين المنتج (الوزن الجزيئي وتعدد التشتت) عن طريق تغيير درجة الحرارة.

اظهرت لهم قياسات المسح الحراري التفاضلي (DSC) إلى أن عملية البلمرة التي تجرى عند درجات حرارة مرتفعة تؤدي إلى ضعف في التحكم في اتجاه الستيرين.

بينت أطياف (MALDI-TOF-MS) أن عينات البولي الستيرين المنتظم تحتوي على كل من مجموعات جانبية ميثيلية وايثيلية .ومنه فان آلية إنهاء السلسلة هي عن طريق نقل الهيدروجين، وان نوع T_i^+-H الناتج يبدأ نمو سلسلة إضافية.

III. 3. المقارنة بين الدراسات:

مقارنة بين بلمرة الستيرين بالجذور الحرة وبلمرة الستيرين ذات النظام الفراغي باستخدام معقدات التيتانيوم:(بين بلمرة الجذور الحرة وبلمرة التنسيقية)

1- بلمرة الستيرين بالجذور الحرة :

ينتج عن عملية البلمرة هذه بولي ستيرين غير منتظم (Polystyrene Atactic) ، أي ذو بنية فراغية غير منتظمة.وتتميز هذه الطريقة بزيادة لزوجة الخليط مع بداية البلمرة، وتستمر لزوجته حتى يصبح الخليط صلبا تماما ، مما ينتج عنه بوليمر عالي الوزن الجزيئي،البولي ستيرين الناتج غير متبلور وله نقطة انتقال زجاجي (T_g) بدلا من نقطة انصهار حادة، وهو قابل للذوبان في المذيبات العضوية الشائعة.

2- بلمرة السترين باستخدام معقدات التيتانيوم:

أظهرت نتائج هذه الدراسة بأن مركب ($T_i(n^5-C_5H_4{}^tBu)Cl_3$) بالتشارك مع ميثيل ألومينوكسان (MAO) ، يحفز عملية البلمرة وينتج بولي ستيرين سينديوتاكتيكي (SPS) بنسبة تصل إلى 100%.

يمكن التحكم في الوزن الجزيئي وتعدد التشتت لـSPS عن طريق تغيير درجة حرارة التفاعل ، عند درجات حرارة مرتفعة تكون الأوزان الجزيئية صغيرة وتشتت أضيق أقل ، لكنها تقلل من التحكم في البنية الفراغية.

تتم إنهاء السلسلة في هذه الطريقة بنقل الهيدروجين (β -hydrogène) ، وينتج مجموعات جانبية ميثيلية وايثيلية.

البوليمر الناتج غير قابل للذوبان في الكيتونات ولكنه قابل للذوبان في 2,2,1,1-رباعي كلورو إيثان عند درجات حرارة مرتفعة.

يبين الجدول التالي جميع الفوارق في تحضير البولي ستيرين:

الخاصية	بلمرة التيتانيوم	بلمرة الجذور الحرة
نوع التحفيز	تحفيز معقدات (تيتانيوم/MAO)	تحفيز بالجذور الحرة(أكسيد البنزويل)
التحكم الفراغي	عالي جدا(SPS سينديوتاكتيكي 100%)	محدود جدا (بوليمر غير منتظم)
التحكم في الوزن الجزيئي	التحكم به بتغيير درجة الحرارة	التحكم به بتركيز البادئ ودرجة الحرارة
آلية الإنهاء	نقل الهيدروجين(المجموعات الجانبية للميثيل والايثيل)	إعادة التركيب
خصائص البوليمر الناتج	متبلور، قابل للذوبان في مذيبات خاصة عند درجة حرارة مرتفعة	غير متبلور، قابل للذوبان في مذيبات عديدة
التطبيق	تعتمد على خصائص ميكانيكية وحرارية جيدة	تعتمد على خصائص عامة
أثناء التفاعل	تظهر اللزوجة سلوكا معقدا يعتمد على التنشيط وإلغاء التنشيط	تزداد اللزوجة باستمرار حتى التصلب الكامل

الجدول (5) : المقارنة بين خصائص البولي ستيرين الناتج

الخاتمة

الخاتمة:

قمنا في عملنا هذا بإجراء دراسة لطرق تحضير البولي ستيرين ، وذلك بالمقارنة بين نتائج دارساتين سابقتين لتحضير هذا الأخير ومن خلالهما توصلنا إلى :

- تحضير بولي ستيرين بواسطة بلمرة الجذور الحرة ينتج عنها بولي ستيرين ذو بنية فراغية غير منتظمة وعالي الوزن الجزيئي ، ومن خصائصه أنه غير متبلور وله نقطة انتقال زجاجي (T_g) بدلا من نقطة انصهار حادة وهو قابل للذوبان في المذيبات العضوية الشائعة .
- أما بالنسبة لتحضير البولي ستيرين بواسطة بلمرة معقدات التيتانيوم ينتج عنها بولي ستيرين ذو بنية فراغية منتظمة بنسبة تصل إلى 100% ويمكن التحكم في الوزن الجزيئي وقيمة تعدد التشتت عن طريق تغير درجة حرارة التفاعل ،عند درجات الحرارة المرتفعة تكون الأوزان الجزيئية صغيرة وقيمة تعدد التشتت قليلة.

المـــراجـــــع

المـــراجـــــــــع

[1] د.عمر بن عبد الله حسين الهزازي " كيمياء البوليمرات" – جامعة أم القرى – قسم الكيمياء.

[2] A.K.Kaw,"Mechanics of Composite Materials,« 2ndED, Taylor and Francis Group, Llc, NewYork,(2006). ، رسالة مقدمة لنيل درجة ماجستير علوم الفيزياء كلية العلوم، جامعة ديالى.

[3] W.C.Young and R G.Budynas,"Roark, s Formulas for Stress and strain"7thEd, McGraw-Hill, Companies, Inc., pp.851 (2002).

[4] حجازي، عبد هلال والذياب سالم بن سليم ،"أسس الكيمياء الفراغية والبلمرات العضوية"، الطبعة الأولى، النشر العلمي والمطابع ، جامعة الملك سعود،(2004).رسالة مقدمة لنيل درجة ماجستير علوم الفيزياء ، كلية العلوم ،جامعة ديالى.

[5] J.R.Fried,"Polymer Science and Technology,« Prentice Hall, Inc, Upper Saddle Rivers, Newjerscy, (2003).). رسالة مقدمة لنيل درجة ماجستير علوم الفيزياء كلية العلوم، جامعة ديالى.

[6] R.J.C.Ford,"Plastics Engineering", 2 nd Ed., Pergamon Press, U.K., (1987).

[7] S.Mohanty, S.K.Nayak, B.S.Kaith and S.Kalia,"Polymer nanocomposites based on inorganic and organic nanomaterials,« John Wiley & Sons, (2015).

[8] د.كوركيس عبد ال ادم ، و د.حسين علي كاشف الغطاء ،"تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات "، جامعة البصرة،(1983). رسالة مقدمة لنيل درجة ماجستير علوم الفيزياء، كلية العلوم ،جامعة ديالى.

[9] بشرى حسني موسى،" كيمياء البوليمرات" الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية ، فرع علم المواد .

[10] مالكوم ب . ستيفنس ، " كيمياء البلمرة " ، جامعة الموصل – كلية العلوم، ترجمة قيس عبد الكريم وكاظم غياض ، (1984).رسالة مقدمة جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء،كلية التربية، الجامعة المستنصرية.

[11] بريادي ، ذنون محمد عزيز وال ادم ، كوركيس عبد ، " كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث " ، جامعة بغداد – كلية العلوم ، ص : 24،) ، (1989).رسالة ماجستير علوم في الفيزياء،كلية العلوم ،جامعة ديالى.

[12] انا . ا تاكر ، " الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات " ، ترجمة د.اكرم عزيز محمد، جامعة الموصل ، (1984). رسالة مقدمة جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء،كلية التربية، الجامعة المستنصرية.

[13] تعبان كاظم خضير ، " الكيمياء الصناعية " ، الطبعة الاولى ، دار المسيرة للنشر والتوزيع، عمان ، (2007). رسالة ماجستير علوم في الفيزياء،كلية العلوم ،جامعة ديالى.

[14] بلمييير ، فريد ، " أساسيات علم البوليمر" ، الطبعة الثانية ، جامعة الموصل – كلية العلوم ، ترجمة صلاح محسن عليوي ، (1971). رسالة ماجستير علوم في الفيزياء،كلية العلوم ،جامعة ديالى.

[15] F.W.Billmeyer, JR. Professor "Text Book of Polymer», Third Ed. Wiley Interscience, New York. USA, 1985. رسالة ماجستير علوم في الفيزياء،كلية العلوم ،جامعة ديالى.

[16] Roy,W.Tess, Gray, W.poehlein, »Applied polymer Science» ,2nd Edition,(1985).

[17] M.Hayashi, K.Kojima, and A . Hirao, Macromolecules 32, 2425 (1999).

[18] Y.Tezuka, H. Imai, and T. Shiomi, Macromol. Chem.Phys. 198,627 (1997) .

[19] M.Hocking, Science251,504 (1991).

[20] Schellenberg ,J. and Leder, H . J. Syndiotactic Polystyrene : process and applications . Adv . Polym . Tech , 25:11411-151.(2006)

[21] Matyjaszewski, K . Controlled Radical Polymerization ;ACS Symposium Series ; American Chemical Society : Washington , DC , Vol 685.1998.

[22]Sonny Sachdeva and Anil Kumar. Synthesis and modeling of composite poly (styrene –co-acrylonitrile) membrane for the separation of chromic acid . Journal of Membrane Science , 307 :37-52.2008.

[23] Ignazio Blanco , Francesco Agatino Bottino , Gianluca Cicala , Giulia Ognibene and Claudio Tosto . Design, Preparation and Thermal Characterization of Polystyrene Composites Reinforced with Novel Three-Cages POSS molecules. Molecules, 25:2697-2715(2020)

[24] Ishihara , N . ; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. Macromol- ecules, 19, 2464, (1986) .

[25] Ishihara , N . Macromol. Symp, 9, 553. (1995).

[26] Pellecchia , C. ; Pappalardo, D. ; Oliva, L . ; Zambelli, A . J. Am. Chem. Soc. 117, 6593, (1995).

[27] Ishihara , N . ; Kuramoto, M.; Uoi, M. Macromolecules, 21, 3356, (1988)

[28] Matyjaszewski , K. J. PHYS. Org. Chem. , 8 , 197. (1995