بوليمرات من الإيثيلين

د. جمال خالد الرفاعي

كانت الاستخدامات الكيميائية للإيثيلين قبل الحرب العالمية الثانية تنحصر في غالبيتها على تحويله إلى الإيثيلين جليكول ، أو الكحول الإيثيلي ، وبعد الحرب بدأ الطلب يتزايد على الستايرين ، والبولي إيثيلين التي تعتمد في تحضيرها على الإيثيلين مما حث الشركات الصناعية على زيادة إنتاجه حتى أصبح حالياً المادة البتروكيميائية الأكثر إنتاجاً على مستوى العالم .

ساعد إنتاج الإيثيلين بكثرة ، ـ من مواد خام متوفرة مثل : الغاز المرافق والنفثا ، وبكلفة منخفضة ـ على توسيع مجال استخدامه، ومن أكثر استخدامات الإيثيلين إنتاج البولي إيثيلين ، وكلوريد الفينيل ، وبولي كلوريد الفينيل .

البولي إيثيلين

ينتج البولي إيثيلين (Poly Ethylene) عن بلمرة الإيثيلين بطرق متنوعة ، ويختلف البوليمر الناتج في كل طريقة عن غيره باختلاف الشروط التطبيقية المتبعة (درجة الحرارة ، والضغط) وتنقسم لدائن البولي إيثيلين إلى ثلاثة أنواع ـ تبعاً لكثافتها، وبنيتها الجزيئية ـ إلى البولي إيثيلين عالي الكثافة (High Density Poly Ethylene - HDPE ، البولي إيثيلين منخفض الكثافة (Low Density Poly Ethylene - LDPE) ، البولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطي (Linear Low Density Poly Ethylene- LLDPE) .

ويبين الجدول (١) الطاقات الإنتاجية العالمية للبولي إيثيلين حسب إحصائية عام ١٩٩٠م

● خواص البولي إيثيلين

يبين الشكل (١) رسماً تخطيطياً للتراكيب الجزيئية لأنماط البولي إيثيلين الثلاثة ، ويلاحظ أن النمط (LDPE) يتميز ببنية سلسلية متفرعة عشوائياً ، وله فروع قصيرة غير متكافئة في الطول ، أما النمط(LLDPE) فإن فروعه القصيرة متكافئة ، ولكنها موزعة على السلسلة بصورة عشوائية ، ولايحتوي النمط (HDPE) على فروع، مع أنه من الممكن إدخال عدد قليل منها بصورة متعمدة للحصول على خصائص معينة في المنتج .

تتميز مواد البولي إيثيلين بخصائص ممتازة . فالبولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) يمتاز بمرونة عالية وصفاء جيد . أما البولي إيثيلين مرتفع الكثافة (HDPE) فيتميّز بمتانته المرتفعة وبقلة قابليته للتشوه وانخفاض نفاذيته للغازات . ويتميز البولي إيثيلين الخطي منخفض الكثافة (LLDPE) بمعظم مزايا الصنفين السابقين حيث يتمتع بالقوة والمرونة والصفاء وبعزل كهربائي جيد وبثباته عند درجات الحرارة المرتفعة والمنخفضة . وبصورة عامة كلما ازدادت كثافة البولي إيثيلين تزداد درجة تبلره ، وصلابته ، ودرجة حرارة تليّنه . بينما تتراجع قدرته على الاستطالة ، وقوة التصادم .

● صناعة البولي إيثيلين

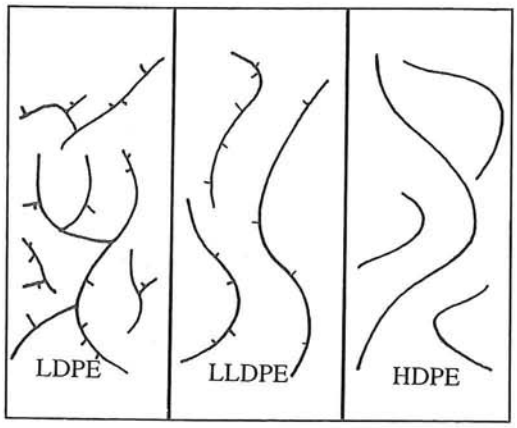
تتصف العمليات الصناعية لإنتاج البولي إيثيلين بأن لها مجالاً واسعاً من درجات الحرارة والضغط حسب النوع المطلوب إنتاجه ، ويتميز تفاعل بلمرة الإيثيلين بكونه ناشراً للحرارة .

$$n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

$$\Delta H = -22\ Kcal$$

ينجم عن تجاوز درجة الحرارة في المفاعل لدرجة ٣٠٥م° تفاعلات انفجارية نتيجة لتفكك الإيثيلين ، لذلك يعد نزع حرارة تفاعل البلمرة أمراً بالغ الأهمية في عمليات بلمرة الإيثيلين الصناعية.

تنقسم صناعة البولي إيثيلين إلى نوعين تبعاً لآلية تفاعل البلمرة وذلك كما يلي :ـ



● شكل (١) التركيب الجزيئي لانماط البولي إيثيلين .

* **بلمرة بآلية جذرية :** وتتم تحت ضغط مرتفع مع وجود مواد مبادرة قادرة على التفكك ، وإعطاء الجذور الحرة (Free Radicals) ضمن شروط العملية الصناعية ، مثل الأكسجين (O_2) ، وفوق الأكاسيد (O-O-R) ، وتتم آلية تشكّل البولي إيثيلين من خلال المراحل التالية :

- **المبادرة** : وفيها تتفكك المادة المبادرة معطية الجذور الحرة ($X^{\cdot}$) المسؤولة عن مبادرة عملية بلمرة الايثيلين وظهور جذور جديدة ($R^{\cdot}$) وذلك كما يلي :

$$X^{\cdot} + CH_2 = CH_2 \longrightarrow XCH_2\,CH_2^{\cdot}$$
$$(R^{\cdot})$$

- **الانتشار:** وفيها يتم استهلاك الإيثيلين الموجود من خلال تفاعله مع الجذور الحرة ($R^{\cdot}$) الموجودة في الوسط .

$$R^{\cdot} + CH2 = CH2 \longrightarrow R\,CH_2CH_2^{\cdot}$$

- **الانتهاء** : ويتم بطريقتين ، وذلك كما يلي :-

$$2\,R\,CH_2\,CH_2^{\cdot} \longrightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2CH_2CH_2R \\ R\,CH = CH_2 + RCH_2\,CH_3 \end{cases}$$

- **الانتقال** : ويحدث على عدة وجوه منها:-

(أ) قيام السلسلة النامية الفعّالة بتجريد أحد المونميرات من أحد هيدروجيناته ، عند درجات حرارة مرتفعة .

$$RCH_2CH_2^{\cdot} + CH_2 = CH_2 \longrightarrow \begin{cases} R\,CH_2 = CH_3 + CH_2{=}CH^{\cdot} \\ RCH = CH_2 + CH_3\,CH^{\cdot}_2 \end{cases}$$

(ب) قيام السلسلة النامية الفعالة بتجريد أحدى السلاسل الموجودة في الوسط من أحد هيدروجيناتها.

$$R^{\cdot} + VVVVVVV \longrightarrow RH + VVV\dot{V}VVV$$

$$VVV\dot{V}VVV + nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow VVV\overset{\overset{\vee\vee\vee}{|}}{V}VVV$$
(تفاعل تفرع)

وتتمتع تفاعلات تجريد الهيدروجين من السلاسل بطاقات تنشيط أعلى من تلك الخاصة بتفاعلات البلمرة . لذلك تزداد أهمية تفاعلات انتقال السلسلة بازدياد درجة الحرارة ، وهي المسؤولة عن تفرع (LDPE) .

* **بلمرة بآلية أيونية :** وتتم بوجود محفِّز ، إما من نوع زيجلر (Ziegler) الذي يتكون من معقد من أكيل الألومينوم مع هاليد معدن انتقالي مثل($Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$) ، أومن السيليكا المشبعة بكمية من أكسيد الكروم ، أو أكسيد الموليبدنوم .

● طرق صناعة البولي إيثيلين

تتم صناعة البولي إيثيلين بعدة طرق من أهمها مايلي:-

١ ـ البلمرة تحت الضغط المرتفع

وتتم تحت ضغوط تتراوح بين ١٠٠٠ ـ ٣٥٠٠ ضغط جوي ، ودرجات حرارة ١٥٠ ـ ٣٠٠م° بآلية جذرية .

تتطلب هذه العمليات إيثيلين بدرجة نقاوة عالية تزيد عن ٩٩,٩٪ ، وتتوقف درجة تحول (Conversion) المونومير إلى البوليمر على فعالية عملية نزع الحرارة المنتشرة. وتمكّن الشروط التفاعلية المذكورة البولي إيثيلين الناتج من الذوبان في الإيثيلين ، كما تؤدي إلى زيادة سرعة البلمرة بشكل كبير ، الأمر الذي يساعد على الاستفادة القصوى من الضغط المرتفع ذي الكلفة العالية ، وينتج البولي إيثيلين ـ في هذه العملية ، شكل (٢) ـ باستخدام أحد مفاعلين هما : مفاعل أوتوكلاف بخلاط ، أو مفاعل أنبوبي مستمر الجريان .

تبدأ عملية البلمرة ، بضغط الإيثيلين ليكون في الحالة السائلة على مرحلتين قبل دخوله المفاعل ، ومن ثم يدخل مع المبادر من عدة فتحات موزعة على امتداد المفاعل . ويتكون الوسط التفاعلي من طور واحد ، أو طورين اعتماداً على الشروط المتبعة في الضغط ، ودرجة الحرارة وعلى تركيز البوليمر ووزنه الجزيئي ، ويتم تثبيت درجات حرارة التفاعل من خلال التحكم في سرعة المضخات المغذية بالمبادرات داخل كل منطقة على حدة.

يتم فصل الإيثيلين عن البولي إيثيلين عند مخرج المفاعل بإفلات (تنفيس) الضغط في فاصلين على التسلسل ، ثم يمرر البوليمر المصهور إلى الباثقة (Extruder) المشكِّلة للكريات حيث يحول إلى كريات باستخدام الماء ، وتجفف الحبيبات عندئذ ، وتنقل لتعبئتها وتخزينها .

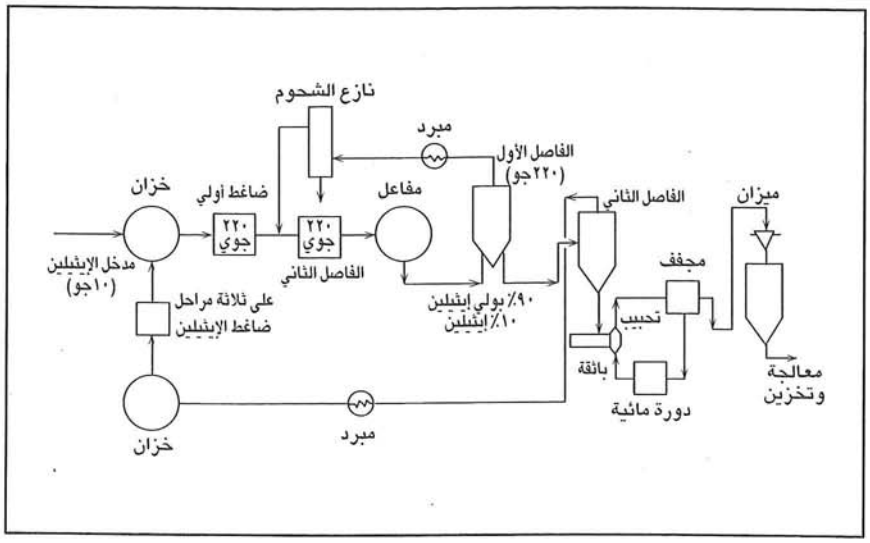
تصلح طرق الضغط المرتفع السابقة في عمليات البلمرة التساهمية لمونوميرات معينة مثل أسيتات الفينيل أو الإسترات الأكريلية ، وتفضّل ـ بصورة عامة ـ طريقة الأوتوكلاف بسبب وضوح شروطها التطبيقية ، ولقدرتها على إعطاء درجة تحول جيدة عند درجة حرارة منخفضة.

٢ ـ طريقة المعلق :

وتعتمد على تشكل

النوع	الإنتاج (ألف طن / عام)					
	أمريكا الشمالية	غرب أوربا	شرق أوربا	اليابان	باقي العالم	الجملة
منخفض الكثافة	٣٩٥٧	٥٣٦٣	٢٠٣٤	١٣٨٨	٢٨٥٦	١٥٥٩٨
منخفض الكثافة الخطي	٣٧٤٦	١٢٧٨	٠٠٠٥	٤٦٧	١٢٥٨	٦٧٥٤
عالي الكثافة	٣٤٢٥	٢٦٩٣	١١٦٨	١٠٢٥	٣١١٩	١١٤٣٠
الجملة	١١١٢٨	٩٣٣٤	٣٢٠٧	٢٨٨٠	٧٤٣٣	٣٣٧٨٢

● جدول (١) إنتاج البولي إيثلين (ألف طن) في العالم لعام ١٩٩٠م .



● شكل (٢) مخطط صناعة البولي إيثيلين تحت ضغط مرتفع.

البولي إيثيلين ، وبقائه معلقاً في محلول هيدروكربوني ضمن شروط العملية ، حيث إن معظم محفزات زيجلر تعطي مردودها الأعظم تحت ضغط معين ، وعند درجات الحرارة التي يكون عندها البولي إيثيلين غير قابل للذوبان ، وتستخدم هذه الطريقة بشكل واسع لإنتاج الـ (HDPE) ، ويتم إنجاز هذه العملية بطريقتين :

ـ طريقة الأوتوكلاف: ومن أشكالها : طريقة شركة هوكست (Hoechst) ، شكل (٣) ، ويتراوح الضغط المستخدم في هذه العملية بين (٥ـ١٠ضغط جوي) مما يساعد على استخدام مفاعلات عالية السعة (١٠٠م٣) ، وتتراوح درجة الحرارة المستخدمة في هذه العملية بين (٨٠ ـ ٩٠°م) ، ويستخدم فيها الهكسان كمذيب. يجري تعليق المواد المحفزة مع ألكيل الألومينوم ، والهكسان في وعاء المزيج المحفز قبل دخولها المفاعل ، ثم تدخل إليه مع الإيثيلين بسرعة محددة لضبط التفاعل.

ـ طريقة المفاعل الملتف: وهي طريقة مطورة بوساطة شركة فيليبس ويكون المفاعل فيها مضاعف الالتفاف ومكونا من أنبوب بقطر داخلي واسع لتجنب الرواسب التي كانت تشكل صعوبات في الأوتوكلاف المزود بخلاط.

يجبر المزيج التفاعلي على المرور في الأنبوب بسرعة منتظمة (٥ـ١٠م/ثا) عند درجة حرارة ١٠٠°م ، وضغط ٣٠ ـ ٤٠ ضغط جوي ، وبوجود محفِّز فيليبس الذي يعتمد في تكوينه على الكروم ، والآيزوبوتان كمذيب .

٣ـ طريقة الطور الغازي : وتتم في مفاعل يحتوي على طبقة مميعة (Fluidized bed) من دقائق البوليمر النامية التي تستخدم كعامل تحريك في المفاعل . يدخل الإيثيلين الغازي ، والمونومير المشترك(البوتن أو الهكسان) والمادة المحفِّزة إلى المفاعل الذي تتراوح درجة حرارته بين ٨٠ ـ ١٠٠مْ ، وضغطه من ٧ ـ ٢٠ ضغط جوي ، تحتوي المادة المحفزة في تركيبها على الكروم ، وتحمل على حبيبات من السيليكا ، وكلوريد المغنسيوم ، وتمتاز هذه الطريقة بانخفاض تكاليف التشغيل التي تتطلبها ، وبقدرتها على إنتاج الـ (LLDPE) أو (HDPE) حسب الطلب .

٤ـ طريقة المحلول : وتم تطويرها من قبل شركات عديدة ، وهي تتميز بقدرتها على التعامل مع مجال واسع من المونوميرات التساهمية ، والكثافات الناتجة . تستخدم هذه الطريقة لصناعة أحد نوعي البولي إيثيلين (عالي الكثافة ، أومنخفض الكثافة الخطي) عن طريق تحويلها حسب الطلب .

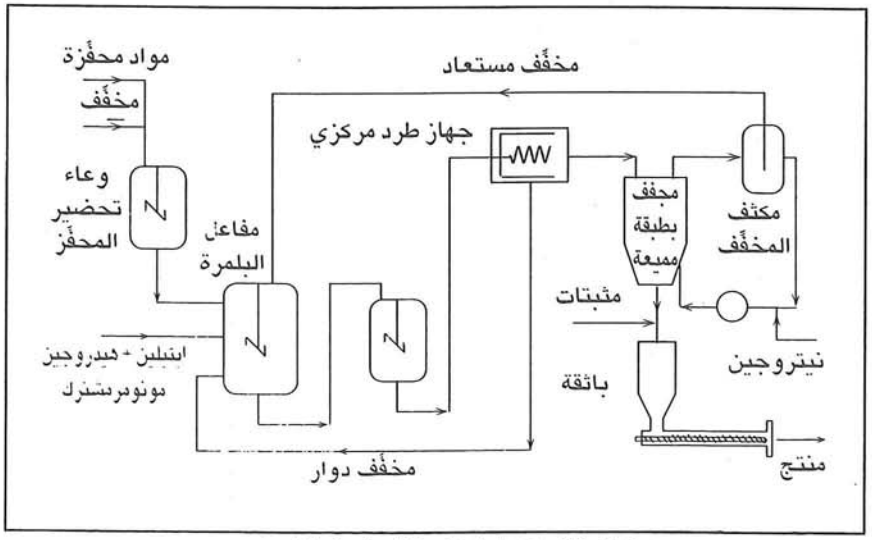
يستغرق التفاعل في هذه الطريقة دقيقتين ، وفيها يذاب الإيثيلين في مذيب مثل حلقي الهكسان ، ويضخ إلى المفاعل تحت ضغط ١٠٠ضغط جوي .

و درجة حرارة بين ٢٠٠ ـ ٣٠٠°م ، وبوجود مادة محفِّزة عبارة عن مزيج من $Vocl_3$، و $TiCl_4$ المنشط بألكيل الألومينوم .

● استخدامات البولي إيثيلين

يستخدم البولي إيثيلين في صناعة منتجات عديدة ، ويوضح جدول (٢) الكميات المستهلكة منه تبعاً لطريقة تصنيعه النهائية في بعض الدول ، ومن أهم تلك الاستخدامات ما يلي :ـ

* **الرقائق (Films) :** ويستخدم فيها بصورة واسعة الـ (LDPE) مع الـ (LLDPE) ، وذلك بفضل ملمسه اللين ، وشفافيته وقدرته على أخذ شكل المادة التي يحتويها ، وتوجد رقائق مصنعة من الـ (HDPE) ، لكنها أقل تقبلاً من الناس ،



● شكل (٣) مخطط خطوات البلمرة بطريقة هوكست.

نوع المنتج	النسبة المئوية (٪)	
	عالي الكثافة	منخفض الكثافة
رقائق	١٩	٦٨
قولبة بالنفخ	٣١	٢
قولبة بالحقن	٢٥	٧
تكسية بالبثق	—	٩
أنابيب	١٠	٢
عزل الكابلات والأسلاك	١	٥
أخرى	٥	١٣

● جدول (٢) نسبة إستهلاك البولي إيثلين حسب نوع المنتج (أوربا الغربية، أمريكا، اليابان).

وتستخدم رقائق البولي إيثيلين في مجال التعبئة، والتغليف، وفي الأكياس عالية التحمل.

* **التكسية بالبثق (Extrusion Coating)** : ويستخدم فيها الـ (LDPE) لطلاء الورق المقوى، والورق العادي، والألومينوم للحصول على الورق المقوى المستخدم في تعبئة الحليب.

* **القولبة بالنفخ (Blow Molding)** : ويعد فيها الـ (HDPE) المادة المفضلة حيث تصنع منها الأوعية (القوارير) الخاصة بالسوائل بسبب مقاومتها للكسر، وتأتي معظم استخدامات منتجات هذه العملية في مجال الأدوات المنزلية المقاومة للمواد القاصرة، وللمواد المنظفة، وللحليب، وتستخدم أيضاً في الحاويات الصناعية، وصهاريج الجازولين.

* **القولبة بالحقن (Injection Molding)** : ويمكن استخدام كلا الصنفين (LDPE)، و(HDPE) تبعاً لمرونة السلعة المطلوبة، ويتم في هذه العملية صناعة السدادات، وأغطية الصناديق، والأجهزة المنزلية، والألعاب، والحاويات الصناعية.

* **الأنابيب (Pipes)** : ولا تعتمد كثيراً على البولي إيثيلين بسبب الكفاءة العالية التي يتطلبها هذا النوع من الاستخدام، ولكن يمكن استخدام البولي إيثيلين في صناعة أنابيب شبكات توزيع الغاز الطبيعي، وشبكات المياه.

* **عوازل الأسلاك والكابلات (Wire and Cable Insulation)** : وفيها يستخدم البولي إيثيلين منخفض الكثافة، وقد حلت بوليمرات الارتباط المتصالب (Cross-Linking) مؤخراً مكان الـ (LDPE) من أجل كابلات التيار شديد الارتفاع.

* **البوليمرات التساهمية للإيثيلين (Ethylene Copolymers)** : ويستفاد منها في إنتاج رقائق أكثر مرونة، وتستخدم في مجال الخلائط، كخلطها مع الشمع المستخدم في طلاء الورق، أو مع الحُمَّر (البيتومين) المستخدم في رصف الشوارع.

كلوريد الفينيل

يعد كلوريد الفينيل (Vinyl Chloride) من أهم المركبات الكيميائية الشائعة في العالم، وتأتي أهميته من اتساع مجالات استخدام بولي كلوريد الفينيل (PVC) الناتج عند بلمرته.

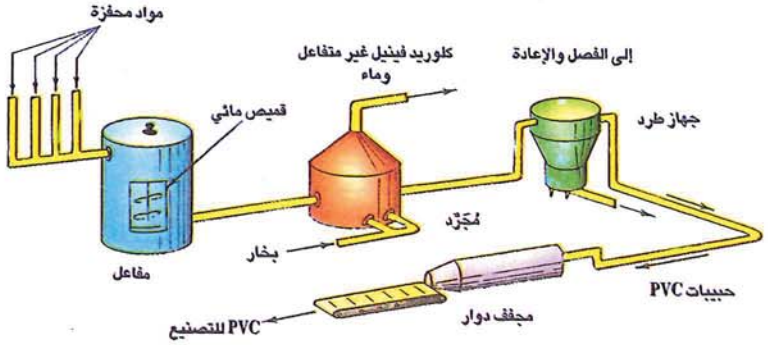
استطاع كلات (Klatte) الحصول على كلوريد الفينيل عام ١٩١٢م من إضافة كلور الهيدروجين للأستيلين باستخدام المحفزات، وقد استمرت هذه الطريقة ٣٠ عاماً قبل بدء الدخول التدريجي للإيثيلين كبديل للأستيلين ذي الكلفة المرتفعة، ويعتمد حالياً مايزيد عن ٩٠٪ من إنتاج العالم الغربي لكلوريد الفينيل على الإيثيلين.

● إنتاج كلوريد الفينيل

يتم إنتاج كلوريد الفينيل بعملية الأوكسي كلورة (Oxychlorination)، ويعتمد حالياً مايزيد عن ٩٠٪ من كلوريد الإيثيلين المنتج صناعياً على هذه الطريقة، شكل (٤)، وتتم هذه العملية على ثلاث مراحل هي:

* **الكلورة:** وتجرى في مفاعل الطبقة الثابتة (Fixed bed reactor) بتفاعل الإيثيلين مع الكلور بصورة مباشرة في الطور الغازي بوجود مادة محفزة من كلوريد الحديد عند درجة حرارة (٤٠ ــ ٥٥٠°م)، وبعد فصل المنتجات الثانوية القليلة الناتجة يتم إنتاج ثنائي كلوريد الإيثيلين بنقاوة ٩٦ ـ ٩٨٪، حيث ينقى ثم يؤخذ إلى وحدة التكسير الحراري.

* **التكسير:** ويتم بملء الأنابيب الموجودة في أفران التكسير الحراري بحبيبات من الفحم المشبع بكلوريد الحديد، ويمرر عبرها ثنائي كلوريد الإيثيلين عند درجة حرارة (٤٨٠ ـ ٥٠٠°م)، وضغط ١٠ ـ ٤٠ ضغط جوي، لزمن يتراوح بين ١٠ـ٢٠ ثانية. ويحافظ على درجة تحول ثنائي كلوريد الإيثيلين ضمن المجال ٥٠ ـ ٦٠٪ للسيطرة على التفاعلات الجانبية، ويمكن الحصول ضمن هذه الشروط على مردود مقداره ٩٥ـ٩٩٪. ويتم تبريد التيار الغازي الخارج من الأفران مباشرة باستخدام ثنائي كلوريد الإيثيلين السائل لكبح تفاعلات التكسير، ثم يجزأ التيار الغازي المبرد إلى مكوناته الغازية، وهي:



● شكل (٤) مخطط إنتاج كلوريد الفينيل بالاكسي كلورة.

كلـور الهيـدروجين الـذي يؤخذ لعملية الأوكسي كلـورة ، وثنائي كلـوريـد الإيثيلين الذي يخضع لعملية تنقيـة ثم يعاد إلى أفران التكسير ، وكلـوريد الإيثيلين الـذي يُقطـر ، ويرسل للتخزين .

* **الأوكسي كلـورة :** وتتم في مفـاعل معبأ بمادة كلـوريـد النحاس المحفـزة ، ويـزود بـالإيثيلين ، وكلـور الهيـدروجين ، والأكسجين (هـواء) تحت درجـة حـرارة (٣١٥ـ٤٢٥°م) ، فيتشكـل ثنائي كلـوريد الإيثيلين مع الماء ، ثم يـؤخـذ التيـار النـاتج لبرج التنقيـة حيث يفصل الماء بـالتبريـد ، ويجفف ثنائي كلـوريد الإيثيلين بمعـالجته بهيدروكسيد الصوديوم الصلبة (NaOH) .

يحفظ كلـوريد الإيثيلين في أوعيـة تحت الضغط المرتفع في حالته السـائلة ، ويضاف لـه قليل من الفينـول كمادة مثبطة مـانعـة (Inhibitor) للبلمرة قبل تخزينه .

● استخدامات كلوريد الفينيل

يستخدم حوالي ٩٥٪ من الإنتاج العالمي لكلـوريـد الفينيل في إنتـاج بـولي كلـوريـد الفينيل (PVC) ، ويستخدم ماتبقى في إنتاج المذيبات الكلـورية المتنـوعة مثل ١ ، ١ ، ١ ـ ثلاثي كلور الإيثان .

بولي كلوريد الفينيل

يحتفظ هذا النوع من البوليمرات بمكان مرموق بين كافة البـوليمرات المنتجة في هذه الأيام ، ويتصدر ـ من حيث الأهمية ـ جميع راتنجـات الفينيل ، ومنهـا بـولي أسيتـات الفينيل(PVAC) ، وبـولي فينيل الكحـول (PVA) ، ... إلخ . ويتم تحضيره ـ بالاعتماد على مونـومير كلوريـد الفينيل ـ على النحو التالي :

$$nCH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow \left(CH_2-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_n$$

$$n = ٧٠٠ - ١٥٠٠$$

وتتميز هـذه البوليمرات بكلفتهـا القليلة نسبياً ، وباتساع مجال تطبيقاتها.

● خصائص بولي كلوريد الفينيل

تعـد راتنجـات بـولي كلوريد الفينيل (PVC) فـريـدة في خصـائصهـا بسبب احتـواء سـلاسلهـا على ذرات الكلـور التي تضفي عليهـا طبيعـة قطبيـة ، ويـؤدي الـوضع العشـوائي لـذرات الكلـور في السلسلـة إلى الحد من درجـة تبلـور البـوليمـر ، وينتـج عـن ذلـك خصائص ميكانيكية جيدة ، ولايستخـدم الـ (PVC) بصورتـه النقية على الإطـلاق ، لكنه يمـزج دائماً مع مضـافـات تحسن خصـائصـه الفيـزيـائيـة ، والميكـانيكيـة ، مثل المثبتـات الحراريـة ، المزلقات ،المـلدنات ، والمواد المالئـة ، ...إلخ . فـالمواد الملدِّنـة يمكنها أن تحول الـ (PVC) النقي من مادة خشنـة صلبة إلى مـادة لينة شبيهة بالمطاط ، وتضاف المادة الملدِّنة عادة للـ (PVC) عندمـا يكون جاهزاً للقـولبة ، أو البثـق ، أو التصفيـح. وللقيام بتلدين الـ (PVC) يجب ضبط عمليـات البلمـرة ليتم الحصـول على حبيبـات بـوليمريـة عـاليـة المساميـة . ويطلق على إضافـة مادة ملـدِّنة مثـل فثـالات ثنائـي الأوكتيـل للـ (PVC) «عمليـة تلـدين ميكـانيكي » ، بينما يمكن القيام بعملية تلدين دائمـة من خلال البلمرة التسـاهميـة لمونـومير كلـوريـد الفينيل مع مونوميرات أخـرى مثل أسيتات الفينيل ، أو كلوريـد الفينيليدين ، أو الميتاكـريلات حيث يمكـن ـ بهـذه الطريقـة ـ تغيـير بعـض الخصـائص مثل : نقطـة التلين ، والثبـات الحراري ، والمرونـة ، ومقـاومـة الشـد ، والذوبانية ... إلخ.

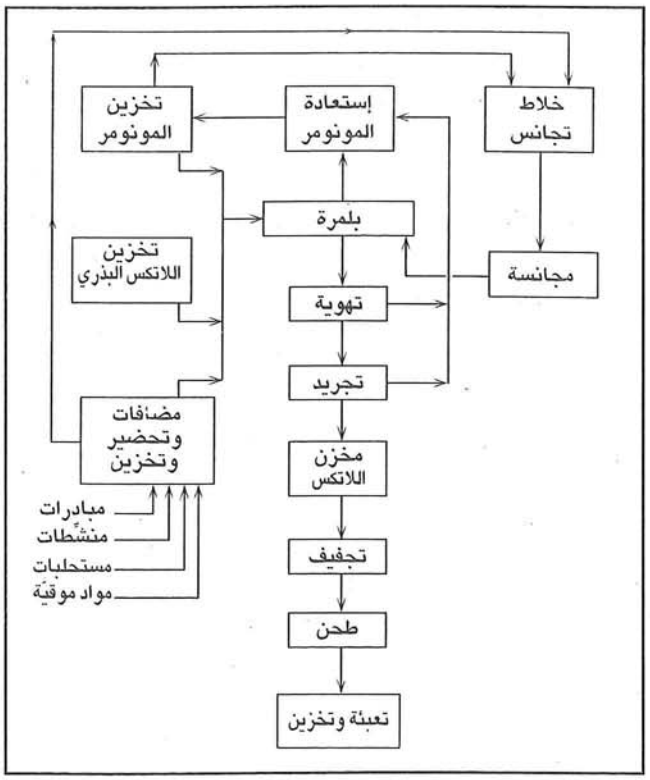
ويمكن أيضاً تغيير خصائص الـ(PVC) بإضـافـة بـوليمـرات أخـرى مثل : أكريلونيتريل. بوتادايئين ، ستايرين (ABS).

يتميز الـ (PVC) بمقـاومة كيميـائيـة ممتـازة لكل المذيبات الكلـورية ذات الـوزن الجزيئي المنخفض ، لـذلك يستخـدم على نطـاق واسع في بنـاء المصانع الكيميـائيـة . وبصورة عامـة يوجد نوعـان من الـ(PVC) هما : النـوع المرن ، والنـوع الصلب. ولكل منهما خصائصه المميزة.

● إنتاج بولي كلوريد الفينيل

ينتج بولي كلـوريد الفينيل ببلمرة كلـوريد الفينيل بثلاث طرق كما يلي :ـ

* **طريقة المعلق:** ويمثل المنتج بها ، شكل (٥) ، حـوالي ٨٠٪ من الإنتـاج العـالمي لبولي كلـوريـد الفينيل ، وفيها يتم بعثرة كلـوريد الفينيل السائل ، وتحويلـه إلى قطيرات صغيرة(Droplets) في مـاء خـالٍ من الأيونـات المعـدنية تحت ضغط بخـاره بوسـاطة التحريك الشـديد في أوتوكلاف مزود بقميص مكثف لنـزع الحرارة النـاتجة عن تفاعل البلمرة . وتستخـدم في هذه العـملية



● شكل (٥) مخطط نموذجي لمصنع ال (PVC) بطريقة المُعَلق

مبادرات (Initiator) مثل مركبات فوق أكسيد ثنائي الأستيل ، وعوامل تحبيب غروانية مثل مشتقات إيثر السيليلوز ، ومضافات أخرى مثل : الأكسجين ، ومواد واقية ، وعوامل انتقال السلسلة ، ومونوميرات تساهمية ، ومضادات أكسدة .

ترفع درجة حرارة المفاعل إلى ٤٥ ــ ٧٥مْ وذلك كافٍ لتفكك المبادر الجذري المستخدم ، وإعطاء جذور حرة .

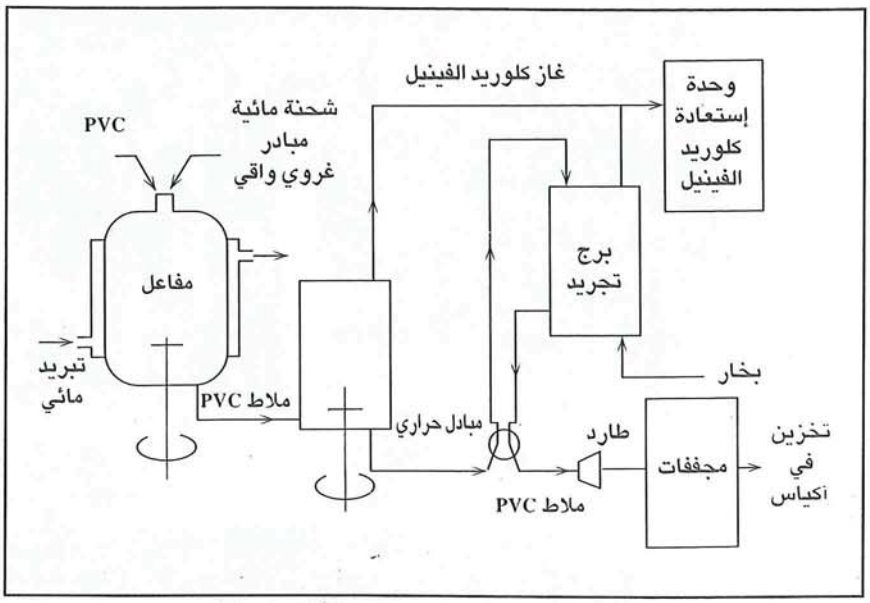
لا يذوب البوليمر الناتج في مونوميره إلا إنه ينتفخ فيه ، ويتم إنهاء تفاعل البلمرة عند الوصول لدرجة تحول ٨٥٪ باستخدام مادة منهية للتفاعل ، أو بسحب المونومير المتبقي .

وعند الحاجة للحصول على حبيبات مسامية قادرة على قبول نسب عالية من (PVC) الملدن تجرى عملية تحرير مفاجيء للضغط يتبخر فيه المونومير مما يؤدي إلى انتفاخ حبيبات الـ (PVC) .

* **طريقة المستحلب:** ويمثل المنتج بها ، شكل (٦) ، حوالي ١٢٪ من الإنتاج العالمي لبولي كلوريد الفينيل ، وفيها يتم بلمرة المونومير في وسط مائي حاوٍ على مادة خافضة للتوتر السطحي (مثل: أملاح الصوديوم لكبريتات الألكيل ، وسلفونات الألكيل ، وسلفونات ألكيل البنزين ، وصابون الحامض الدهني) .

ويؤدي ذلك إلى تبعثر غرواني لدقائق كروية من الـ (PVC) يتراوح قطرها بين ٠,١ ـ ٠,٣ ميكرومتر ، وتجرى هذه العملية في أوتوكلاف مقاوم للضغط تحت ضغط يتراوح بين ٦,٤ ـ ١٠ ضغط جوي ، ودرجة حرارة ٤٠ ــ ٦٠مْ ، وتنتهي البلمرة عند تحول ٩٠٪ من المونومير .

يستخدم البوليمر الناتج بهذه الطريقة في المجالات التي يستخدم فيها على شكل مستحلب كما هو الحال في مادة الحُلالة اللّدنة (Plastisol) ، المستخدمة في صناعة الجلود الصناعية . ويطلق على الحلالة اللّدنة اسم (المعاجين) ، وهي عبارة عن مشتقات لمساحيق الـ (PVC) في ملدّنات متنوعة حسب الاستخدام النهائي للمنتج .



● شكل (٦) رسم تخطيطي لمراحل صناعة الـ (PVC) بطريقة المستحلب.

* **طريقة الكتلة:** يمثل المنتج بها حوالي ٨٪ من الإنتاج العالمي لبولي كلوريد الفينيل ، ويكمن الاختلاف الوحيد بين هذه الطريقة وطريقة المعلق في العملية الميكانيكية المتبعة لإنتاج البوليمر ، والتي تتم على مرحلتين هما :

– **المرحلة الأولى :ـ** ويجرى فيها تفاعل البلمرة في أوتوكلاف تحت درجة حرارة ٦٢ ــ٧٥مْ حتى يتشكل ما يسمى بذور الـ (PVC) عند تحول ١٢٪ من المونومير .

– **المرحلة الثانية :ـ** ويتم فيها نقل معلق البذور الناتج عن المرحلة الأولى إلى مفاعل آخر ، ويضاف إليه زيادة من مونومير كلوريد الفينيل ، ومبادر جديد ، ويتم في هذه المرحلة نمو بذور الـ (PVC) حتى تصل إلى الوزن الجزيئي المرغوب .

ومع أن هذه الطريقة أقل تكلفة من طريق المعلق ، إلاّ إنها أقل أهمية بسبب صعوبة نزع كل بقايا المونومير غير المتفاعل مما يؤدي إلى الحصول على مواد بقياسات غير مرغوبة

● استخدامات بولي كلوريد الفينيل

لايمكن استخدام لدائن الـ (PVC) على هيئتها النقية ، لذلك لابد من استخدام تراكيب متنوعة من المضافات .

ويحتوي التركيب النموذجي على المكونات التالية : راتنج الـ (PVC) ، مثبتات حرارية ، مزلقات داخلية (تخفض لزوجة الصهارة) ، مزلقات خارجية (تمنع التصاق صهارة الـ (PVC) بالجدران المعدنية للباثقة ، وآلات الصقل ، وغيرها) ، مساعدات تصنيع، معدل مقاومة الصدم ، مواد مالئة ، صباغ ، مثبتات مقاومة للأشعة فوق البنفسجية ، ملدنات (للاستخدامات المرنة) . ويستخدم بولي كلوريد الفينيل في الصناعات التالية :

* **مجال البناء :** صناعة إطارات النوافذ والأبواب ، مزاريب المياه ، الأنابيب بأنواعها المختلفة (أنابيب لنقل مياه الشرب ـ أنابيب الصرف الصحي) ، عوازل الكابلات ، البيوت الزراعية.
* **استخدامات منزلية :** صناعة قضبان الستائر ، أسطوانات التسجيل ، الأرضيات ، أغطية الجدران ، ستائر الحمامات ، خراطيم المياه ، القفازات .
* **مجال التعبئة :** صناعة القوارير ، العلب الشفافة .
* **مجال طبي :** صناعة خيام الأكسجين ، أكياس ، وأنابيب نقل الدم .
* **مجال الألبسة :** صناعة الألبسة الجلدية ، معدات السلامة ، الأحذية .
* **استخدامات أخرى :** صناعة لعب الأطفال ، الكرات ، شبكات صيد الأسماك ، الرقائق.