استخدام الأمواج فوق الصوتية في تحديد نسبة تحوّل المونوميرإلى بوليمر عند بلمرة الستايرين في التولوين

اعداد : ابراهيم الخضور اشراف : د. صباح السباعي ، د. حسين اليتيم

ملخص

تُعد المراقبة الآنية لتفاعلات البلمرة في المختبر والصناعة ذات أهمية بالغة لإنتاج مواد وفق المواصفات المطلوبة، ولا سيما عندما يكون المنتج النهائي حساساً للتغيرات التي تطرأ على وسط التفاعل، مثل اللزوجة أو توزّع الوزن الجزيئي للبوليمر. تستعرض هذه الدراسة إمكانية استخدام الأمواج فوق الصوتية لمراقبة بلمرة الستايرين في التولوين بوجود المبادر آزو–إيزوبيوتيرونتريل (AIBN). استُخدمت في الدراسة أمواج فوق صوتية ترددها 8 MHz لرصد التغيرات في الخصائص الصوتية لوسط التفاعل، وتحديداً سرعة الصوت ومعامل التخامد. تعكس سرعة الصوت التغيرات في الكثافة والانضغاطية المصاحبة لتحوّل المونوميرات إلى سلاسل بوليمرية، في حين يرتبط التخامد بزيادة لزوجة الوسط الناتجة عن نمو السلاسل وتطور ديناميكيتها. جرى تقدير نسبة التحوّل من خلال مقارنة القياسات الصوتية لوسط التفاعل مع القياسات الصوتية لأوساط معيارية تضم محاليل بوليستايرين في الستايرين والتولوين تحاكي نسب تحول مختلفة. ولغرض التحقق، قيس التحوّل أيضًا بطريقة الترسيب التقليدية. أظهرت النتائج أن القيم الصوتية تتوافق بشكل جيد مع القيم المعيارية عند مختلف درجات الحرارة ومراحل التفاعل، مع دقة بلغت نحو 87% مقارنة بطريقة الترسيب. تؤكد هذه النتائج جدوى استخدام المراقبة فوق الصوتية كأداة آنية وفعّالة لدراسة حركيات تفاعلات البلمرة.

كلمات مفتاحية: بلمرة الستايرين، المراقبة الآنية للتفاعلات، أمواج فوق صوتية، نسب التحول في البلمرة

Ultrasound-based Determination of Monomer-to-Polymer Conversion during Styrene Polymerization in Toluene

Abstract

Real-time monitoring of polymerization reactions is crucial in both laboratory and industrial settings to ensure the production of materials with desired specifications, particularly when the final product is sensitive to changes in the reaction medium, such as viscosity or molecular weight distribution. This study investigates the use of ultrasonic techniques to monitor the polymerization of styrene in toluene in the presence of azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Ultrasound waves at a frequency of 8 MHz were used in the study to monitor changes in the acoustic properties of the reaction medium, specifically sound velocity and .attenuation

Ultrasound waves at 8 MHz were applied to track variations in the acoustic properties of the reaction medium, namely sound velocity and attenuation. Sound velocity reflects changes in density and compressibility associated with the conversion of monomers into polymer chains, while attenuation is linked to viscosity increases resulting from polymer chain growth and dynamics. Conversion rates were estimated by comparing the acoustic data of the reaction medium with reference solutions of polystyrene in styrene representing different conversion levels. For validation, actual conversions were also determined by conventional precipitation. The results showed that ultrasonic measurements exhibited good agreement with reference data

across different temperatures and reaction stages, achieving conversion accuracy up to 87% compared with precipitation. These findings highlight the potential of ultrasound as a real-time, non-invasive tool for monitoring polymerization kinetics.

Keywords: Styrene polymerization, Real-time reaction monitoring, Ultrasound spectroscopy, Monomer-to-polymer conversion.

1- المقدمة:

لمراقبة تفاعلات البلمرة في وسط التفاعل آنيًا أثناء تقدم التفاعل أهمية كبيرة، إذ تقدم البيانات التي تستخلص من أجهزة القياس معلومات آنية عن فعالية انضمام المونوميرات إلى سلاسل البوليمر البوليمر المتكوّنة [1]، وتزايد الوزن الجزيئي للبوليمر[2]، وتغيرات الخواص الفيزياكيميائية لوسط التفاعل مثل اللزوجة[3]. وتتيح هذه المعلومات إمكانية التحكم الأمثل في خصائص المنتج، وتقليل الهدر في الطاقة والمواد الأولية، وصولًا إلى إدارة منظومة المفاعل بشكل تكيّفي تلائم طبيعة وخواص البوليمر المطلوب. وتُعد تلك القياسات أساسية في بعض حالات بلمرة الستايرين في المحاليل (مثل التولوين)، وذلك لضمان الأداء الميكانيكي والحراري لبوليمر الستايرن الناتج، إضافة إلى جودة تقييم عملية الإنتاج من ناحية الجدوى الاقتصادية. فقد تسبب بعض الطرق التقليدية غير الآنية التي تتطلب أخذ العينات وتبريدها (مثل كروموتغرافيا النفاذية عبر الجل GPC، أو القياسات الريولوجية) وقتًا طويلاً، وقد تسبب اضطراباً في حركية التفاعل إن لم تؤخذ بالشكل التقني الصحيح. وغالبًا ما تفشل تلك التقنيات في رصد الحركية أو التحولات السريعة مثل بدء استطالة السلاسل وتداخلها وتأثيرات مرحلة التحول إلى جل.

شهد العقد الماضي تقدماً كبيراً في تقنيات بلمرة الستايرين في المذيبات، وتطوراً في تقنيات متابعة تقدم البلمرة وتغيراته الفيزيائية والكيميائية [4]. قد شملت تلك التطورات الرئيسية استُخدام مطيافية الأشعة القريبة من تحت الحمراء NIR ومطيافية ما تحت الحمراء المعززة بتحويل فورييه FTIR على نطاق واسع لتتبع تحول المونومر إلى بوليمر من خلال مراقبة إشارات مجموعة الفينيل التي يضمها التركيب

الكيميائي لمونومير الستايرن. وقد ازدادت دقة المعلومات المستخلصة من تحليل البيانات المقاسة باستخادم تقنيات البرمجة الإحصائية PLS و PCA ونماذج الذكاء الصنعي. وكانت النتيجة معلومات موثوقة وسريعة نسبيًا وغير تدميرية عن تقدم التفاعل، خاصةً عند استخدام حساسات مغمورة ضمن المفاعلات. مع ذلك بقي الاستخدام الأساسي لها وخاصة عند بلمرة الستايرين في دراسة نسبة تحول المونومير إلى بوليمر ودراسة مرحلة التصالب التي تأتي عادة بعد انتهاء التفاعل [5].

وقد اقتصر البحث في استخدامات الأمواج فوق الصوتية تقليدياً في تفاعلات البلمرة على توليد الجذور الحرة وفق آلية الفجوات [6]، و تشكيل طبقة انتشار حول الإلكترود في البلمرة الكهروكيميائية لتسهيل انتقال المادة [7]. لكنها برزت في الآونة الأخيرة كتقنيات مساعدة في تحسين التوضع الفراغي والناقلية الكهربائية لسلاسل البوليمر [8] [9]. وحظيت الأمواج فوق الصوتية بالاهتمام كتقنية واعدة في المراقبة المتواصلة لتفاعلات البلمرة دون أن تتأثر بتغير عكارة وسط التفاعل [10] الأمر الذي يعيق تطبيق تقنيات أخرى.

استخدم Pawelzyk وزملاؤه [11] تقنية الأمواج فوق الصوتية لمراقبة بلمرة المستحلبات الصغيرة الصغرى للستايرين، ولاحظوا زيادة سرعة الصوت زادت بمقدار 150 مترًا في الثانية تقريباً، وتغير معامل تخامد الأمواج attenuation coefficient بأكثر من 75% أثناء التفاعل. وأشار الباحثون إلى سيطرة التأثيرات الحرارية على قيمة معامل التخامد في المرحلة الأولى من التحوّل، ثم طغت عليها لاحقًا تأثيرات استرخاء سلاسل البوليمر Relaxation attenuation.

واستُخدمت الأمواج فوق الصوتية كذلك في تعقب الترابط بين طبقات البولميرات في تفاعلات بلمرة ريزين الإيبوكسي، حيث ينتقل فيها وسط التفاعل إلى بنية الصلبة [12]. إذ أشار الباحثون إلى إمكانية مراقبة تفاعل البلمرة بتعقب تغيرات تخامد الأمواج وسرعة الصوت خلال الفترة الطويلة لإتمام التفاعل (180 ساعة). كما أشار الباحثون إلى الحساسية الكبيرة للتجربة لتغيرات درجة الحرارة وتغيرات أطوار الوسط مثل ظهور فقاعات لنواتج غازية ثانوية.

وشملت بعض الأعمال الحديثة مراقبة اللزوجة آنيًا باستخدام الموجات فوق الصوتية بالتزامن مع القياسلات الريولوجية. فقد أعد باحثون [13] آلية لاستخدام الأمواج فوق الصوتية الطولية كجزء من منظومة القياس الريولوجية لمراقبة الخصائص الريولوجية لوسط البلمرة عند درجات حرارة عالية

ومتغيرة. وأشارت بيانات الدراسة إلى حساسية معاملات الأمواج فوق الصوتية للتغيرات في حالة البوليمر كالتصلب والتبلور، بالإضافة إلى تقلبات درجة الحرارة.

قدم مؤخرًا مجموعة من الباحثين [14] مراجعة هامة عن تقنية الأمواج فوق الصوتية في علم البوليمرات، ملخصين كيفية ارتباط سرعة الموجات فوق الصوتية وتخامدها بالوزن الجزيئي، وتصالب السلاسل البولميرية البوليمرية والتحولات المرونية في وسط التفاعل، كما ناقشوا التحديات المتعلقة بالأجهزة مثل عرض النطاق الترددي والحساسية ودرجة الحرارة المرتفعة وثغرات النماذج الحاسوبية المستخدمة في دراسة البيانات.

تظهر هذه التطورات في تطبيق تقنية الأمواج فوق الصوتية إلى أنها تتوجه نحو التتبع الكمي لخصائص البوليميرات مثل مراقبة تحول المونومير إلى بوليمر وتحديد الوزن الجزيئي الوسطي للبولمير، ومعامل التشتت الوزني DPI واللزوجة، وظواهر الاسترخاء، لكن لا تزال هناك العديد من التحديات التي تتعلق بدراسة تفاعلات البلمرة عبر مسح مجال ترددي واسع (قد يصل إلى مئات ميغاهرتز)، إضافة تجهيزات قياس دقيقة وموثوقة أخرى لاستنتاج الوزن الجزيئي، وإيجاد حلول تقنية لزيادة تخامد الإشارة الصوتية دون أن يئثر ذلك على دقة القياسات وتطوير منظومات القياس حتى لتسمح بتطبيق التعويضات الحرارية اللازمة مباشرة أثناء القياس.

انطلاقاً من هذه التطورات والفجوات البحثية، تهدف هذه الدراسة إلى استكشاف استخدام الموجات فوق الصوتية (بتردد 8 MHz) لمراقبة بلمرة الستايرين في التولوين بوجود المبادر AIBN ، وربط الخصائص الصوتية (السرعة والتخامد) بنسبة تحوّل المونومر إلى بوليمر.

2- هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى دراسة الخاصيات الصوتية لوسط تفاعل بلمرة الستايرين في التولوين بوجود مبادر آزو – إيزوبوتيرونتريل AIBN لتوليد الجذور الحرة البادئة للتفاعل، باستخدام أمواج فوق صوتية بتردد 8 MHz.

تساهم القياسات المباشرة لسرعة الصوت وتخامد انتشار الأمواج في وسط التفاعل أثناء تقدمه في مراقبة تطور التفاعل وتحاول هذه الدراسة تحقيق ما يلي:

- تحديد نقاط بدايتة ونهاية التفاعل.
- مقارنة القياسات الصوتية المستخلصة أثناء تقدم تفاعل البلمرة مع قيم مستخلصة من قياس الخاصيات الصوتية لمحاليل بوليستايرين في الستايرن والتولوين تحاكي نسب تحوّل محدة سلفًا.
- ربط القياسات الصوتية بنسبة تحوّل المونومير إلى بوليمر والتأكد من جودة القياسات باستخلاص البولمير الناتج باستخدام تقنية الترسيب [14] وتحديد نسبة التحوّل.

أظهرت الدراسة الطيفيية الآنية بالأمواج فوق الصوتية لوسط العينة فعاليتها في رصد خاصيات الوسط. حيث أشارت إلى زيادة في تخامد الأمواج المنتشرة عند نسبة تحوّل مونومير تفوق 30% مع بلوغها قيم مرتفعة جدًا عند نسب تحول تفوق 80%. كما لوحظت زيادة بسيطة في السرعة النسبية للصوت عند بداية التفاعل، لا تلبث أن تزداد وتصبح قابلة للقياس عند نسب تحول تفوق 20%، بعد أخذ أثر ارتفاع درجة الحرارة بعين الاعتبار.

3- مواد وطرق البحث

نُظم هذا القسم من البحث كالتالي:

- توصيف مواد وسط التفاعل وتحضيره.
- إعداد محاليل بوليستايرين معيارية.
- تحضير محاليل البلمرة وإجراءات ما قبل التفاعل.
- توصيف منظومة القياس بالأمواج فوق الصوتية وتقنية عملها.
- إجراء التجارب والقياسات.

3-1- المواد المستخدمة وهندسة وسط التفاعل

استُخدمت في تجارب البلمرة المواد التالية:

– مونومير ستايرن Styrene Monomer من إنتاج Sigma–Aldrich بنقاوة أعلى من 99.0% وزنًا، مع آثار من 4–Tert–Butylcatechol كمثبط بلمرة بنسبة 50 ppm.

- مبادر آزو– إيزوبوتيرونتريل α,α′–Azoisobutyronitrile من إنتاج Sigma–Aldrich بنقاوة أعلى من 98.0% وزنًا، يعمل على توليد الجذور الحرة الكافية لبدء تفاعل البلمرة.

– تولوين Toluene من إنتاج WARCHEM بنقاوة أكبر من 99% وزنًا. ويستخدم كوسط حامل للتفاعل ومحل للبوليمر الناتج.

– كلور البنزن Chlorobenzene بنقاوة أعلى من 99% وزنًا من إنتاج WARCHEM، ويستخدم كمحل لمزيج (ستايرين– بوليستارين) في عملية فصل البوليمر بالترسيب.

– بولي ستايرين حبيبي عال النقاوة من إنتاج Sabic (فئة PS 100) لتحضير محاليل (ستايرين– بوليستايرين) في التولوين.

كما استُخدمت المعدات التالية في منظومة المفاعل:

– بيشير زجاجي سعة 500 mL وقطر 100 mm.

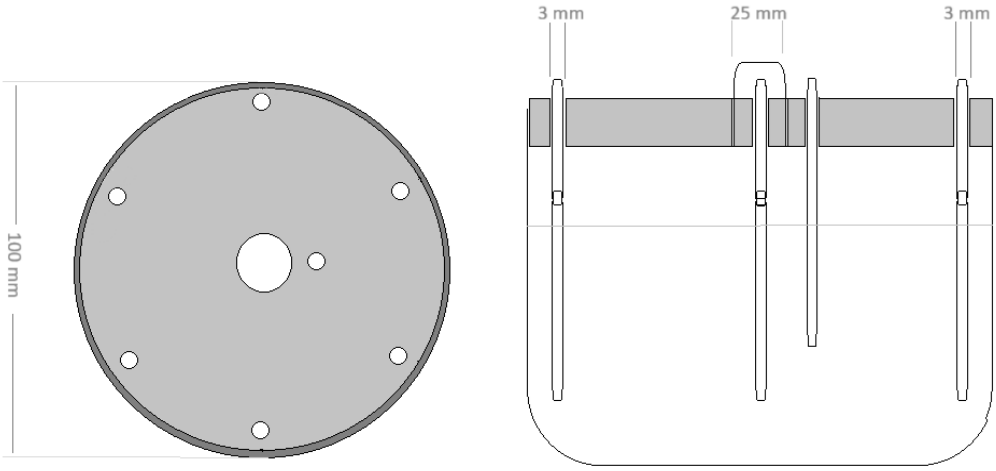
– غطاء من التيفلون لإحكام إغلاق البيشر مزوّد بستة ثقوب محيطية لإدخال الحساسات وثقب مركزي للمكثف وفي جواره ثقب مخصص لرفع وغمس ميزان حرارة زئبقي.

– مكثف حراري عمودي لتكثيف الأبخرة التي قد تنتج عن التولوين أو الستايرين لضمان ثباتية تراكيز المواد المتفاعلة .

– وعاء زجاجي سعة 4 لتر يضم مادة زيتية لتكوين حمام حراري يساعد على ضبط درجة حرارة التفاعل، مع إمكانية وضع الحمام على خلاط مغناطيسي عند الحاجة.

– منظومة تسخين آلية قابلة للمعايرة ترفع درجة حرارة الوسط بانتظام حتى تصل القيمة المحددة وتحافظ عليها.

– حوامل زجاجية للحساسات (قضبان تحريك مفرغة) بقطر 3 mm. تمرر أسلاك الحساسات خلالها ويترك فقط جسم الحساس ملامسًا لوسط التفاعل.



الشكل (1): مسقطين جانبي وعرضي لحجرة التفاعل مع الغطاء

3-2- إعداد محاليل بوليستايرين معيارية:

حُضّرت سلسلة قياسية من محاليل بوليستايرين في الستايرين والتولوين، لتحاكي نسب تحول مختلفة (10-80%) وزناً). أُذيبت حبيبات بوليستايرين نقية في مونومير الستايرين عند 25-30°C، ثم أُكمل المزيج إلى 200 mL بإضافة التولوين مع التحريك حتى الذوبان الكامل. حُفظت المحاليل في أوعية مغلقة تحت 10°C لتثبيط البلمرة التلقائية. لم يُؤخذ الوزن الجزيئي للبوليستايرين بعين الاعتبار، إذ لا تهدف الدراسة إلى تحليل البنية الجزيئية.

3-3- تحضير محاليل البلمرة وإجراءات ما قبل التفاعل:

حُضّر مزيج التفاعل بإذابة 100 g من الستايرين في 100 g من التولوين، مع إضافة المبادر AIBNبالنسب المولية التالية (نسبة إلى الستايرين): (0.158 g)0.1%، (0.780 g) 0.5%، (1.580 g) 0.1%.

للمبادر أثر كبير على سرعة التفاعل ونسبة التحوّل لذلك فإن استخدام نسب مختلفة يغيّر من حركية وسط التفاعل وبالتالي الحصول على مجال أوسع من القياسات الصوتية.

تُجرى تفاعلات البلمرة عند درجتي حرارة هما 60 °C و 80 °C لذلك أجريت القياسات الصوتية على العينات المعيارية عند هاتين الدرجتين بعد استقرار حرارة وسط العينة. وتجدر الإشارة إلى ضرورة تسخين الحمام الحراري إلى الدرجة المطلوبة قبل وضع حجرة التفاعل ضمنه لتفادي حدوث بلمرة تلقائية لمونومير الستايرين خلال فترة رفع درجة حرارة الحمام.

لم يُستخدم المكثف أثناء اختبار الخصائص الصوتية للعينات المعيارية لقصر الفترة الزمنية التي يتعرض فيها المزيج للحرارة قبل إجراء القياسات مقارنة بالزمن الطويل الذي يأخذه تفاعل البلمرة. ولا بد من التبريد السريع لوعاء الاختبار في حوض من الماء والثلج لإيقاف تفاعلات البلمرة التلقائية في حال التخطيط لاستخدام العينة المعيارية في اختبارات لاحقة.

3-4- إعداد جهاز القياس بالأمواج فوق الصوتية:

لإيجاد الخصائص الصوتية لكل من العينات المعيارية ومراقبة تغيرات وسط التفاعل استُخدمت أمواج فوق صوتية بتردد 8 MHz يؤمنها جهاز لتوليد واستقبال الأمواج فوق صوتية مكون من الأجزاء التالية:

- منظومة الإرسال: تتكون هذه المنظومة من محوّلات طاقة كهروضغطية Piezoelectric transducers من السيراميك تقودها لوحة تحكم إلكترونية تعمل على:

- تلقي إشارة بدء وإيقاف توليد الأمواج لاسلكيًا.
- توليد إشارة كهربائية وفقًا للتردد المطلوب والطاقة الكافية لتحفيز القرص الكهروضغطي على العمل في جوار تردده التصميمي أو أحد مدروجاته القريبة.

– منظومة الاستقبال: وتتكون من محولات كهروضغطية مماثلة لمحولات منظومة الإرسال من ناحية الشكل والمساحة والتردد التصميمي. تلتقط المحوّلات الموجة فوق الصوتية وتحولها إلى إشارة كهربائية ضعيفة تُضخم وتنقل إلى صيغة رقمية من خلال محوّل تماثلي رقمي يرسلها بدوره إلى وحدة التحكم والمعالجة.

– وحدة التحكم والمعالجة: يقودها تطبيق حاسوبي يشرف على عمليات استنهاض الجهاز وإعطاء إشارة البدء إلى وحدة الإرسال وتلقي البيانات من وحدة الاستقبال ومعالجتها.

يثبت قرص الإرسال مع أسلاك التوصيل إلى حامل زجاجي قطره 3 مم ويترك القرص حراً عموديًا على قعر وعاء التفاعل، بينما يوضع قرص الاستقبال موازيًا ومحاذيًا تمامًا لقرص الإرسال في الطرف المقابل. يجب أن يكون المستقبل مغمور كليًا في السائل، وتضبط المسافة بين القرصين لتكون 8 cm.

يرسل جهاز الإرسال أمواج مربعة square waves مطالها من الشكل:

$$A_{Tx}(t) = \frac{20}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} Sin(2\pi nft) \dots \dots \dots (1)$$

حيث يقدر المطال A_{Tx} بالفولت V والتردد f بالهرتز Hz والزمن بالثانية s.

يعمل حاسوب وحدة المعالجة والتحكم على تحديد المطال الفعلي للموجة المستقبلة A_{Rx} وزمن رحلة الموجة من المرسل إلى المستقبل t وتُحسب الخصائص الصوتية التالية للوسط عند التردد المطلوب :

- سرعة انتشار الصوت c مقدرة بوحدة $m.s^{-1}$ والتي تعطى بالعلاقة:

$$c = \frac{d}{t} \dots \dots \dots (2)$$

- معامل تخامد الموجة α مقدرًا بوحدة $dB.cm^{-1}$ من العلاقة:

$$\alpha = \frac{20}{d}\log\left(\frac{A_{Rx}}{A_{Tx}}\right) \dots\dots\dots (3)$$

حيث A_{Rx} و A_{Tx} مطالي الموجتين المستقبلة والمرسلة ويقدران بالفولت، و d المسافة بين المرسل والمستقبل مقدرًا بالفولت. ولإلغاء تأثير منظومة القياس على قيمة تخامد الوسط α_{med} يُحسب التخامد بالنسبة إلى الماء كونه وسط معلوم التخامد عند مختلف الترددات.

$$\alpha_{med} = \frac{20}{d}\log\left(\frac{A_{Rx,water}}{A_{Rx,med}}\right) \dots\dots\dots (4)$$

حُسب مطال الإشارة المستقبلة للماء المقطّر عند $60\ ^0C$ و $80\ ^oC$ فكانت قيمتهما على التوالي 4 V و 3.8 V. وبناء عليه تُصبح المعادلة (4) كالتالي بعد تعويض قيمة d:

$$\alpha = 2.5\log\left(\frac{\begin{cases}4\\3.8\end{cases}}{A_{Rx}}\right) \dots\dots\dots (5)$$

يعطي تحليل البيانات السابقة استدلالات دقيقة عن طبيعة الوسط، إذ تعكس سرعة الصوت تغيرات الكثافة والانضغاطية المرتبطة بتحول المونوميرات إلى سلاسل بوليمرية، بينما يرتبط تخامد الوسط بزيادة لزوجة الوسط التي تُعزى إلى نمو سلاسل البوليمر وتزايد ديناميكيتها.

3-5- إجراء الاختبارات والقياسات:

3-5-1- القياسات الصوتية للعينات المعيارية:

بّتت الأقراص الكهرضغطية على حاملاتها ضمن غطاء التيفلون، مع ميزان حرارة زئبقي. سُخّن الحمام الزيتي إلى 60°C، ثم وُضع وعاء العينة في الحمام. عند استقرار درجة الحرارة، أُرسلت نبضة صوتية (50µs، 12 V) وقيس زمن الوصول والتخامد. كُرر القياس خمس مرات وأُخذ المتوسط. فُرغ الوعاء ووضعت العينة التالية، وكُررت العملية. رُفعت درجة الحرارة إلى 80°C وأُعيدت القياسات. يعرض الجدول (1) النتائج.

3-5-2- اختبارات بلمرة الستايرين:

نُقل مزيج التفاعل إلى وعاء البلمرة، وثُبّتت المجسات والمكثف وميزان الحرارة. وُضع الوعاء في حمام زيتي عند 60°C، مع تشغيل المكثف عند 40°C والخلاط المغناطيسي بسرعة معتدلة. قيست الخصائص الصوتية كل 10 دقائق لمدة ساعتين، مع إيقاف الخلاط 20 ثانية قبل كل قياس لتجنب تأثير الفقاعات.

كُررت التجربة عند 80°C. بعد انتهاء التفاعل، استُبدل المكثف بعمود تقطير، ورُفعت درجة الحرارة إلى 120°C لتقطير التولوين عند 113°C، للحصول على مزيج الستايرين–بولي ستايرين فقط.

الجدول(1): القياسات الصوتية لعينات مونومير/بوليمر في التولوين

القياسات الصوتية للعينات

نسبة البوليمر إلى المونومير	درجة حرارة 60 °C | طول مسار الموجة 8 cm | تردد 8 MHz			
	المطال	زمن الوصول	سرعة الموجة	معامل التخامد
%	Volt	µs	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$
10	1.82±0.05	60.5±0.02	1322.31±0.08	0.89
20	1.75±0.05	59.75±0.02	1338.91±0.08	0.95
30	1.62±0.05	58.25±0.02	1373.39±0.08	0.98
40	1.49±0.05	56.5±0.02	1415.93±0.08	1.07
50	1.23±0.05	55.25±0.02	1447.96±0.08	1.28
60	0.87±0.05	54.25±0.02	1474.65±0.08	1.66
70	0.52±0.05	53.75±0.02	1488.37±0.08	2.22
80	0.38±0.05	53.75±0.02	1488.37±0.08	2.56

Value ± combined uncertainty, R^2 >0.997

درجة حرارة 80 °C \| طول مسار الموجة 8 cm \| تردد 8 MHz

نسبة البوليمر إلى المونومير	المطال	زمن الوصول	سرعة الموجة	معامل التخامد
%	Volt	µs	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$
10	1.76±0.05	60.25±0.02	1327.80±0.08	0.89
20	1.66±0.05	58.5±0.02	1367.52±0.08	0.95
30	1.26±0.05	57.25±0.02	1397.4±0.08	1.25
40	0.86±0.05	56±0.02	1428.57±0.08	1.67
50	0.52±0.05	54±0.02	1481.48±0.08	2.21
60	0.27±0.05	53.25±0.02	1502.35±0.08	2.93
70	0.2±0.05	52.25±0.02	1531.10±0.08	3.25
80	0.2±0.05	52.25±0.02	1531.10±0.08	3.25
Value ± combined uncertainty, R^2 >0.996				

يُلاحظ ثبات درجة حرارة المزيج عند 115–114 °C لتبدأ بعد فترة بالارتفاع، وهي اللحظة المناسبة لإيقاف عملية التقطير وإخراج وعاء التفاعل من الحمام وتركه ليبرد. يُظهر الجدولان (2) و (3) القيم الصوتية المقاسة أثناء تقدم تفاعلات البلمرة المختلفة.

الجدول (2): القيم الصوتية المقاسة لتفاعل بلمرة الستايرن عند 60 °C

الزمن	القياسات الصوتية لبلمرة الستايرين عند 60 °C					
	نسبة المبادر وزنًا 0.1%		نسبة المبادر وزنًا 0.5%		نسبة المبادر وزنًا 1%	
دقيقة	سرعة الصوت	التخامد	سرعة الصوت	التخامد	سرعة الصوت	التخامد
	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$
10	1327.80±08	0.67	1361.70±08	0.67	1367.52±08	0.63
20	1327.80±08	0.77	1367.52±08	0.80	1397.38±08	0.88
30	1338.91±08	0.81	1373.39±08	0.92	1428.57±08	1.04
40	1350.21±08	0.85	1391.30±08	1.06	1454.54±08	1.19
50	1361.70±08	0.88	1434.98±08	1.16	1461.18±08	1.19

1.19	1461.18±08	1.18	1447.96±08	0.94	1361.70±08	**60**
1.19	1467.89±08	1.17	1447.96±08	0.97	1373.39±08	**70**
1.18	1467.89±08	1.18	1447.96±08	1.03	1379.30±08	**80**
1.18	1467.89±08	1.18	1447.96±08	1.03	1379.30±08	**90**
1.19	1467.89±08	1.18	1447.96±08	1.03	1379.30±08	**100**
1.19	1467.89±08	1.17	1447.96±08	1.03	1373.39±08	**110**
1.19	1467.89±08	1.17	1451.54±08	1.02	1379.30±08	**120**

3-5-3- قياس نسبة التحول بطريقة الترسيب والوزن:

وفقًا للآلية المتبعة في [15] ، استُخدم 5 gr من مزيج (ستايرين–بوليستايرين) بعد تقطير التولوين وحُلَّ ضمن 25 mL من كلور البنزن النقي عند الدرجة 35 °C ثم بُرّدت العينة إلى 10 °C. وفي نفس الوقت بُردت كمية 300 mL من الإيثانول إلى مادون 10– °C ثم وضعت على خلاط مغناطيسي لتُخلط بشدة مدة 15 دقيقة مع إضافة محلول الترسيب (ستايرين، بولي ستايرين، كلور البنزن) إلى الإيتانول ببطئ باستخدام سحاحة (نقطة سريعة). ولا بد من الإشارة إلى ضرورة المحافظة على برودة الإيثانول أثناء إضافة المحلول بوضعه في حمام من الثلج والماء. تُرك بعد ذلك المزيج ليستقر مدة 30 دقيقة ثم رُشح البوليمر المترسب باستخدام قمع بوخنر. غُسلت الرشاحة عدة مرات بالإيتانول البارد للتخلص من بقايا كلور البنزن ومونومير الستايرن، ثم نُقلت الرشاحة إلى وعاء موزون مسبقًا وجففت ضمن فرن عند حرارة 50 °C حتى تمام الجفاف. وزنت كمية البوليمر الناتج وحددت النسبة المئوية للتحوّل من العلاقة :

$$C = \frac{m_{poly,total}}{m_{sty.init}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

حيث $m_{poly,total}$ الوزن الكلي للرشاحة، و $m_{sty.init}$ وزن مونومير الستايرين في بداية التفاعل.

قيست بهذه الطريقة نسب التحوّل للتفاعلات البلمرة الثلاث عند 80 °C، وذلك لمقارنتها مع القيم المستمدة من القياسات الصوتية.

الجدول (3): القيم الصوتية المقاسة لتفاعل بلمرة الستايرن عند 80 °C

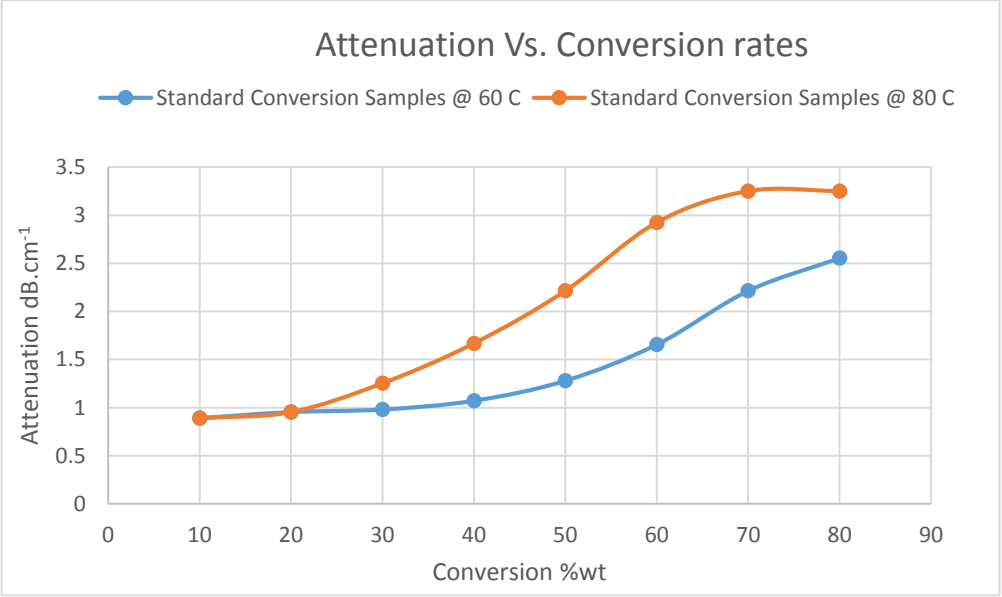
الزمن	القياسات الصوتية لبلمرة الستايرين عند 80 °C					
	نسبة المبادر وزنًا 0.1%		نسبة المبادر وزنًا 0.5%		نسبة المبادر وزنًا 1%	
دقيقة	سرعة الصوت	التخامد	سرعة الصوت	التخامد	سرعة الصوت	التخامد
	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$	$m.s^{-1}$	$dB.cm^{-1}$
10	1361.70±08	0.65	1454.54±08	0.62	1447.96±08	0.63
20	1379.31±08	0.80	1461.19±08	0.85	1461.19±08	0.90
30	1403.51±08	0.88	1467.90±08	1.03	1467.89±08	1.20
40	1422.22±08	1.00	1474.65±08	1.34	1474.65±08	1.58
50	1428.57±08	1.09	1474.65±08	1.50	1474.65±08	1.58
60	1428.57±08	1.10	1481.48±08	1.51	1474.65±08	1.56
70	1428.57±08	1.09	1474.65±08	1.51	1481.48±08	1.60
80	1428.57±08	1.09	1481.48±08	1.52	1474.65±08	1.60
90	1434.98±08	1.09	1481.48±08	1.51	1481.48±08	1.60
100	1428.571	1.09	1481.48	1.51	1481.48	1.60
110	1434.98	1.09	1481.48	1.51	1481.48	1.60
120	1434.98	1.09	1474.65	1.51	1481.48	1.60

4- النتائج ومناقشتها

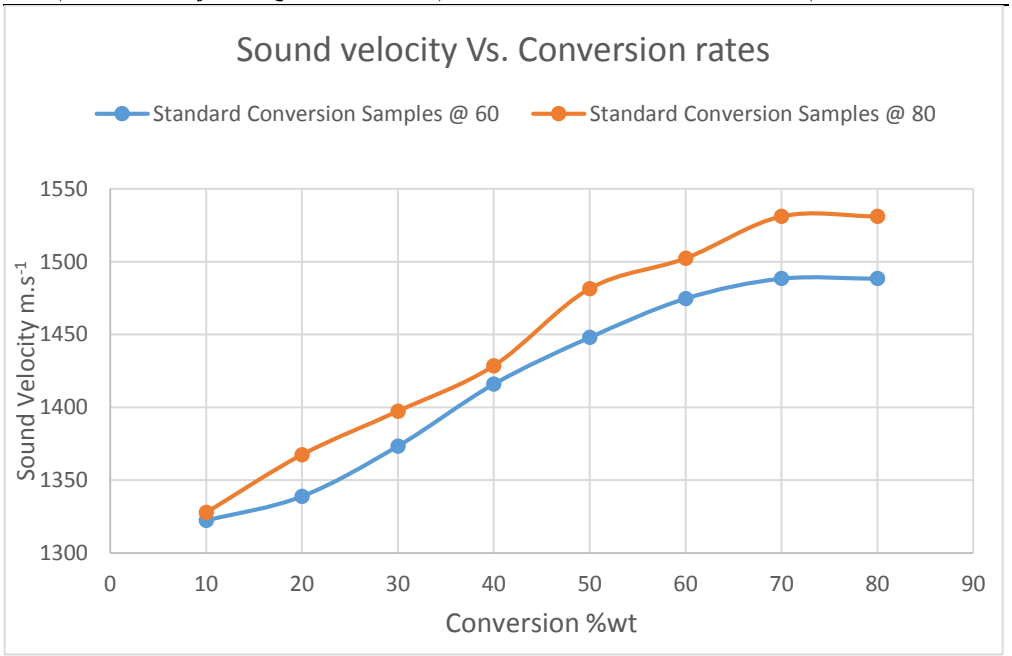
4-1- مناقشة المنحنيات المعيارية لمزيج (ستايرين- بوليستايرين):

ينحل البولي ستايرين في الستايرين بمساعدة التولوين عند درجة حرارة الغرفة أو أعلى بقليل ويتشكل مزيج أعلى لزوجة من الستايرين وتزداد لزوجته مع زيادة كمية البوليمر المنحل. سيؤثر ذلك على الخصائص الصوتية للوسط كما يوضح الشكلين (2) و (3). إذ تزداد سرعة الصوت بارتفاع درجة الحرارة نظرًا لتأثرها على كثافة ولزوجة الوسط. وقد لوحظ من خلال القياسات الصوتية لمختلف مزائج (ستايرين-بوليستايرين) المحضرة ارتفاعًا في سرعة الصوت بمقدار 7.5%-4 عن سرعته في الستايرين النقي وهو تغير واضح وسهل القياس وله دلالة واضحة على تغير التركيب الفيزيائي

للوسط. بالمقابل ارتفعت قيمة معامل التخامد بمقدار 40–88% وهو بدوره معيار دقيق عن التغير الكبير في حالة الوسط. تحاكي هذه المزائج حالة وسط تفاعل البلمرة عند درجة الحرارة المحددة وتعطي خصائص صوتية مماثلة لدرجة تحول محددة من مونومير إلى بولمير أثناء تفاعل البلمرة لنفس المحلول وعند نفس التراكيز ودرجة الحرارة.



الشكل (2): تغير التخامد بتغير تركيز البولي ستايرين المنحل في الستايرين عند 60 ºC



الشكل (3): تغير التخامد بتغير تركيز البولي ستايرين المنحل في الستايرين عند 80 °C

وتستخدم هذه المنحنيات في استدلال نسبة التحول مع الزمن بمعرفة الخصائص الصوتية لوسط التفاعل في لحظة معينة.

4-2- مناقشة البيانات الصوتية لتفاعلات البلمرة:

أجريت تفاعلات بلمرة الستايرين في التولوين بوجود مبادر AIBN عند 60 °C و 80 °C وتراكيز مختلفة للمبادر، ومن المعروف أن التولوين يخفض نسبة التحويل بينما تزيد نسبة المبادر نسبة التحوّل [16]. وللبحث في تأثير المبادر ودرجة الحرارة على الخاصيات الصوتية لوسط التفاعل قيست قيم سرعة الصوت ومعامل التخامد في أوساط تفاعل مختلفة ونسب مبادر إلى مونومير مختلفة.

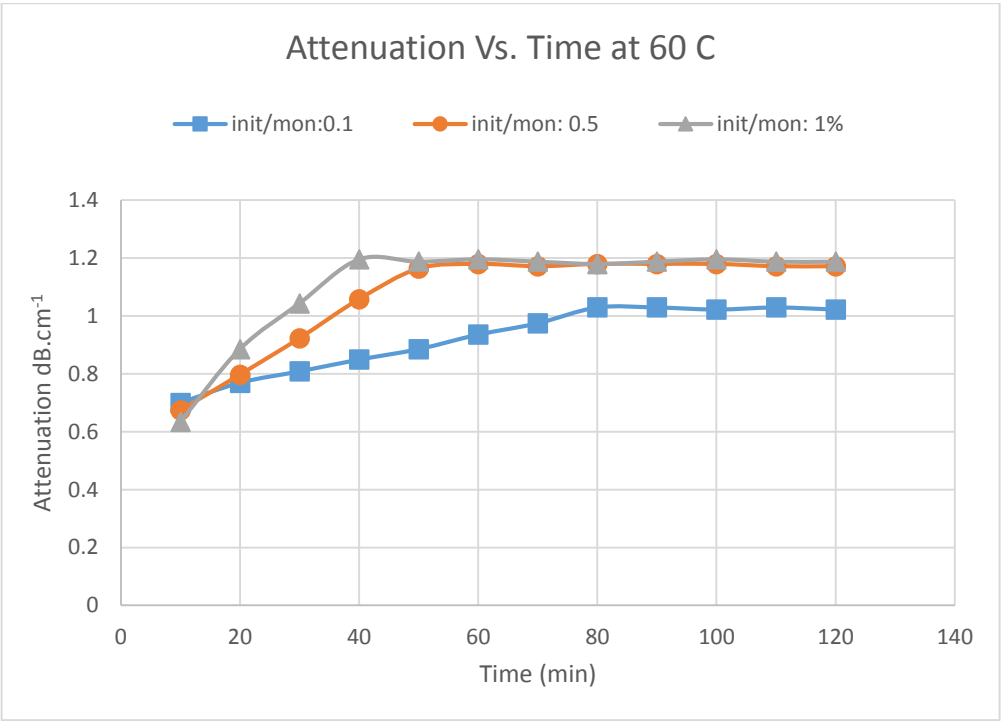
يشير الشكلان (4) و(5) إلى النقاط التالية:

1- يمكن إنهاء التفاعل في أوقات أبكر لثبات الخصائص الصوتية للوسط بعد فترة زمنية معينة.

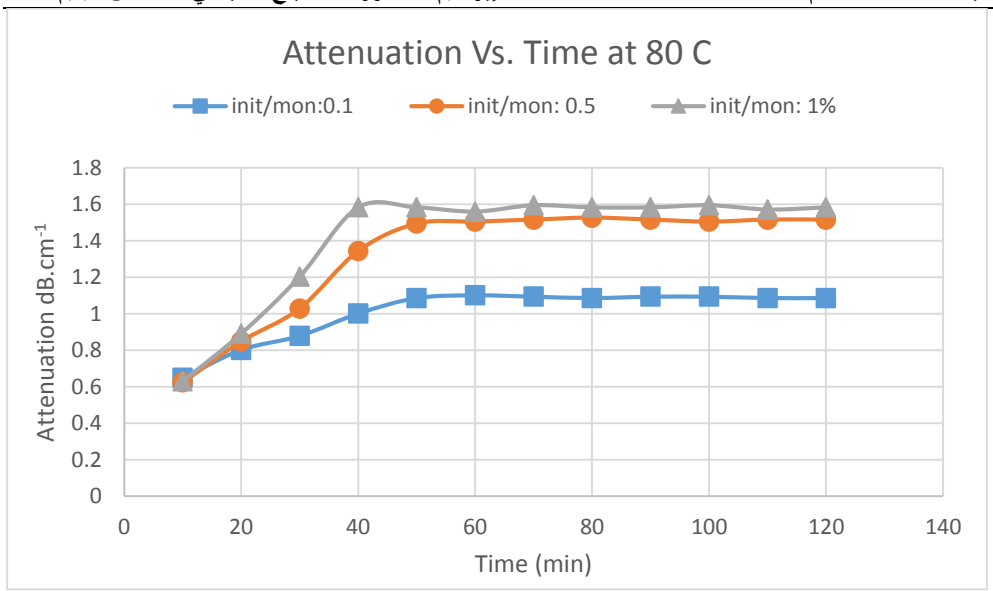
2- يسيطر أثر درجة الحرارة على بدء التفاعل عند ^{0}C 80، بينما يسيطر أثر تركيز المبادر على بدء التفاعل عند ^{0}C 60.

3- تؤدي زيادة تركيز المبادر إلى زيادة واضحة في نسبة التحوّل وصلت وفقًا للقياسات فوق الصوتية إلى 20%.

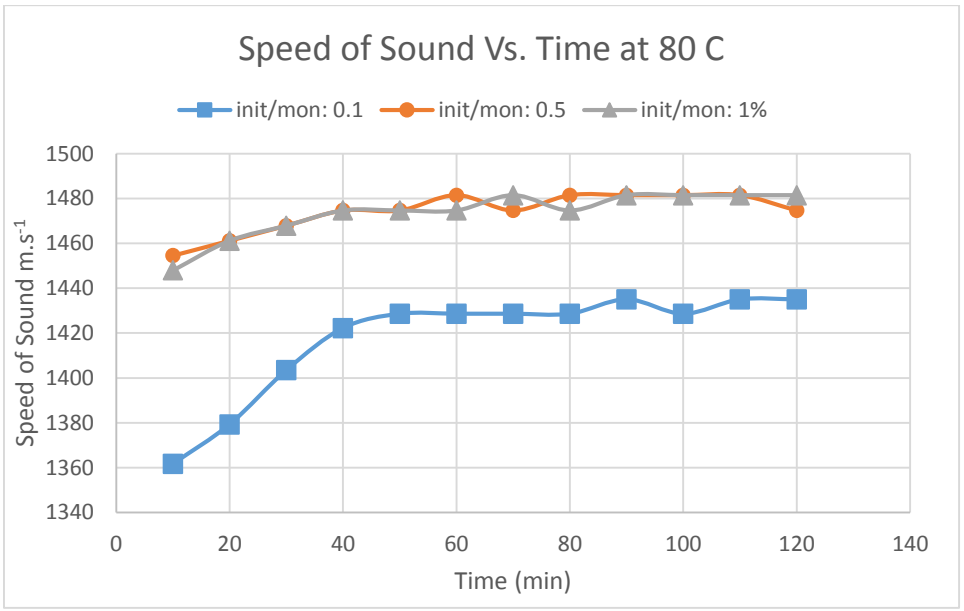
4- تثبت سرعة الصوت بعد فترة زمنية توافق فترة انتهاء التفاعل إلا أنها تتذبذب بعد ذلك (شكل 6). وقد يعود السبب في ذلك إلى انزياح حراري في يؤثر على التردد التصميمي للقرص الكهرضغطي أو تغيرات في توضع السلاسل البولميرية المتشكلة. ويحتاج هذا الأمر إلى تقصي أعمق.



الشكل(4): تغيرات معامل التخامد مع الزمن عند تراكيز مختلفة للمبادر وحرارة ^{0}C 60



الشكل(5): تغيرات معامل التخامد مع الزمن عند تراكيز مختلفة للمبادر وحرارة $80\ ^0C$



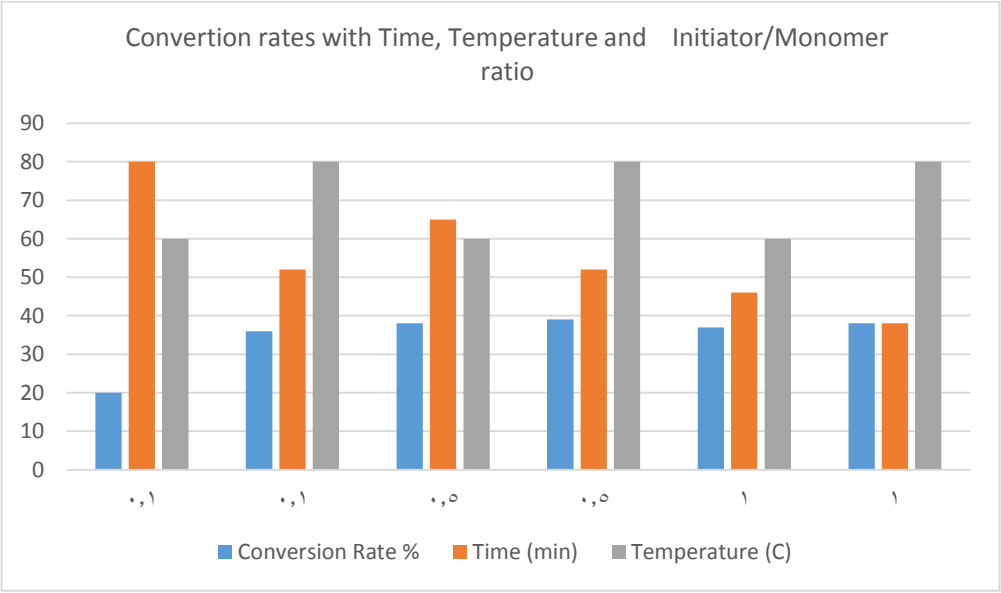
الشكل(6): تغيرات سرعة الصوت مع الزمن عند تراكيز مختلفة للمبادر وحرارة $80\ ^0C$

وبالعودة إلى القياسات الصوتية لسلاسل (بوليستايرين–ستايرين) المعيارية في الجدول (1) وإسقاط القيم الصوتية المقاسة أثناء تفاعلات البلمرة (شكل 7) يمكن استنتاج ما يلي:

1– لم تتجاوز نسبة التحوّل 40% وهي غالبًا أعلى من القيم المقاسة في بعض الأعمال السابقة [16] [17] والتي أشارت إلى نسبة تحول بحدود 28–32% عند استخدام نفس المحل والمبادر ودرجة حرارة 80 °C (مع اختلاف في نسبة المونومير إلى التولوين).

2– لوحظ تأثير متبادل عكسي بين تركيز المبادر ودرجة الحرارة من ناحية ونسبة التحوّل وزمن انتهاء التفاعل الفعلي من ناحية أخرى. فزيادة التركيز المبادر عند حرارة أعلى يقلل زمن التفاعل ولا يؤثر بشكل واضح على نسبة التحوّل، كما تُعطي زيادة درجة الحرارة نفس نسبة التحول عند تركيز أقل للمونومير لكن على حساب زمن انتهاء التفاعل الذي يصبح أطول.

3– نجحت القياسات الصوتية في رصد التغيرات في فيزيائية وسط التفاعل مما سهّلت استدلال بداية ونهاية التفاعل ونسبة التحوّل، وهذا ما يؤهلها أن تكون أداة تحليلية واعدة في مراقبة تفاعلات البلمرة.



شكل (7): تأثير الحرارة وتركيز المبادر على زمن انتهاء التفاعل ونسبة التحول

4-3- تقدير جودة قيم نسبة التحوّل المستخلصة من المعطيات الصوتية:

حُسبت نسبة التحول باستخدام طريقة الترسيب كما هو موضح في الفقرة 3.5.3 ونظّمت النتائج في الجدول (4).

الجدول(4): نسبة التحول مقاسة بتقنية الأمواج فوق الصوتية وتقنية الترسيب

مبادر %	قياسات عملية ترسيب البوليمر المحضر عند 80 °C في مختلف الخطوات					
	$M_{sty,init}$ وزن المونومير	$M_{sty,PS}$ وزن القطارة	M_{sample} وزن العينة	$M_{PS,sample}$ كتلة البوليمر الجاف	$conv_{pre}\%$ نسبة التحول باستخدام الترسيب	$conv_{\alpha}\%$ نسبة التحول باستخدام الأمواج
0.1	100	88	5	1.67	29.36	34.8
0.5	100	91	5	1.87	34.12	38.1
1	100	86	5	1.96	33.73	39.0

لم تُقس كمية البوليمر الناتج عن عملية بلمرة عند الدرجة 60 °C بطريقة الترسيب نظرًا لإمكانية استئناف تفاعل البلمرة عند رفع درجة الحرارة المزيج إلى درجة تبخر التولوين. فقد يؤدي استئناف تفاعل البلمرة إلى نتائج خاطئة لا تلائم شروط التجربة أساسًا، بينما لن يكون هذا التأثير كبيرًا عند رفع الحرارة بدءًا من 80 °C.

تشير النتائج إلى اختلاف في نسب التحوّل المقاسة باستخدام الخصائص الصوتية $conv_{\alpha}\%$ وتلك المقاسة بطريق ترسيب البوليمر الناتج $conv_{pre}\%$. حيث يتراوح الخطأ النسبي استنادًا إلى القيم المقاسة بالترسيب بين 15-18%، بالتالي ستكون دقة القياس باستخدام الأمواج فوق الصوتية في مجال بين 85-88%.

تعود أسباب الاختلاف بين طريقتي القياس إلى عوامل كثيرة منها تصميم منظومة القياس فوق الصوتية وجودة مكوّناتها من ناحية، ودقة إجراء عملية الترسيب من ناحية أخرى.

5- الاستنتاجات والتوصيات

اختبرت في هذا البحث تقنية الأمواج فوق الصوتية لتحديد نسبة تحوّل مونومير الستايرين إلى بوليمر أثناء بلمرة الستايرين في التولوين بوجود مبادر AIBN. حُضّرت لهذه الغاية سلسلة معيارية من محاليل (ستايرين- بوليستايرين) في التولوين بتراكيز محددة تحاكي نسب تحوّل مختلفة ثم قيست قيم سرعة الصوت ومعامل التخامد لهذه العينات عند درجات الحرارة المعتبرة. أجريت بعد ذلك بلمرة عينات من الستايرين بنسبة 1:1 ستايرين/تولوين ونسب مولية مختلفة من المبادر عند درجتي حرارة 60 ^{o}C و 80 ^{o}C على التوالي، وقيست الخصائص الصوتية لوسط التفاعل مباشرة ضمن وعاء الاختبار طيلة فترة الاختبار. قدرت بعد ذلك نسب تحول المونومير إلى بوليمر بمقارنة الخصائص الصوتية لوسط التفاعل مع الخصائص الصوتية للعينات المعيارية. وللتأكد قيست نسب التحول بطريقة الترسيب.

أظهرت الدراسة قدرة تقنية الأمواج فوق الصوتية على تتبع التغيرات في نسب التحول مباشرة أثناء تقدم التفاعل بدقة وصلت إلى 87% نسبة إلى طريقة الترسيب. وبالتالي يمكن اعتبار هذه التقنية تقنيةً واعدة في تتبع التغيرات في أوساط تفاعلات البلمرة واستدلال حركيات التفاعل بطريقة آنية وسريعة وغير تدميرية.

ونظرًا للاختلاف بين القيم المقدرة لنسب التحول بين طريقة الأمواج فوق الصوتية وطريقة الترسيب، لا بد من مقارنة نسب التحول المستنتجة صوتيًا بقيم مقاسة بطرق أكثر وثوقية من طريقة ترسيب البوليمر مثل طريقة الكروموتغرافيا الغازية أو الرنين المغناطيسي H^1 NMR أو بالاعتماد على منحنيات معايرة دقيقة توضح نسب التحوّل في شروط مماثلة.

6- المراجع

[1] Siqueira J.S, Florenzano F.H, Reed W.F (2021), Kinetic analysis of continuous reaction data for RAFT and free radical copolymerization with acrylic and styrenic monomers, Polymer, Vol. 226. 123789.

[2] Vega M.P, Lima E.L, Pinto J.C (2001), In-line monitoring of weight average molecular weight in solution polymerizations using intrinsic viscosity measurements, Polymer, Vol. 42. 3909-3914

[3] Wooseok J, Cedric H, Aimee B, Frederic Z (2015), Real-time monitoring of viscosity changes triggered by chemical reactions using a high-speed imaging method, Sensing and Bio-Sensing Research. Vol. 12.

[4] Frauendorfer E, Wolf A, Hergeth W.D (2010), Polymerization online monitoring, Chem. Eng. Technol, Vol. 33. 1767-1778.

[5] Eijsink L.E, Sardjan A.S, Sinnemaa A.G, den Besten H, van den Berg K.J, Flapperc J, van Gemertb R, Feringa B.L, Browne W.R (2022), In situ EPR and Raman spectroscopy in the curing of bis-methacrylate–styrene resins, RSC Advances, VOL.12 2537.2548.

[6] Mason T. J, Lorimer J. P (2002), The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Applied Sonochemistry, Vol. 303

[7] Wu, T.M, Chang, H.L., Lin, Y.W (2009), Synthesis and Characterization of Conductive Polypyrrole with Improved Conductivity and Processability. Polym. Int., Vol. 58.1065–1070

[8] Alkhaddour, I, Tallawy, M, (2013), Electrochemical Synthesis of Poly 3-MethylThiophene in presence of ultrasonic field, Homs University Journal, Vol.35. 12. 181–200. (in Arabic)

[9] Nassif s, Al-Hasson I (2024), Electro polymerization of Poly-O-toluidine and poly 2-nitroaniline Films as a Conductive Layer and thermally stable, Homs University Journal, Vol.46 11. 11–36. (in Arabic)

[10] Samet N, Maréchal P, Duflo H (2012), Ultrasonic characterization of a fluid layer using a broadband transducer, Ultrasonics, Vol. 52. 427–434

[11] Pawelzyk P, Toledo M.L, Willenbacher N (2013), Ultrasonic in-line monitoring of styrene miniemulsion polymerization,Chemical Engineering Journal,Vol. 219. 303–310.

[12] Samet N, Ndiaye E.B, Marechal P, Duflo H (2013), Polymerization monitoring and porosities detection in composites materials during manufacturing, 13th International Symposium on Nondestructive Characterization of Materials (NDCM-XIII), 20–24 May 2013, Le Mans, France.

[13] Houhat N, Devaux, T, Callé, S, Saengdee, L, Gauchet, S. B, Meulen, F. V (2025), Monitoring of polymer viscosity by simultaneous ultrasonic and

rheological measurements at high and varying temperatures, AIP Advances, Vol.15

[14] Arunjunai R.S. Kumar S, Padmakumar A, Kalita U, Samanta S, Baral A, Singha N.K, AshokkumarQiao G.G (2023), Ultrasonics in polymer science: applications and challenge, Progress in Materials Science, Vol. 136. 101113

[15] Xiang-Zheng Kong X-Z (2009), Precipitation Polymerization in Ethanol and Ethanol/Water to Prepare Uniform Microspheres of Poly(TMPTA-styrene), Macromolecular Rapid Communications, Vol. 30. 11. 909-914.

[16] Abiola K.J, Usman M. A, Rasheed O.U (2013), Solvent-initiator compatibility and sensitivity of conversion of styrene homo-polymerization, Journal of Polymer Engineering, vol. 33. 9. 775-783.

[17] de Brouwer, H. (2001). RAFT memorabilia : living radical polymerization in homogenous and heterogeneous media.