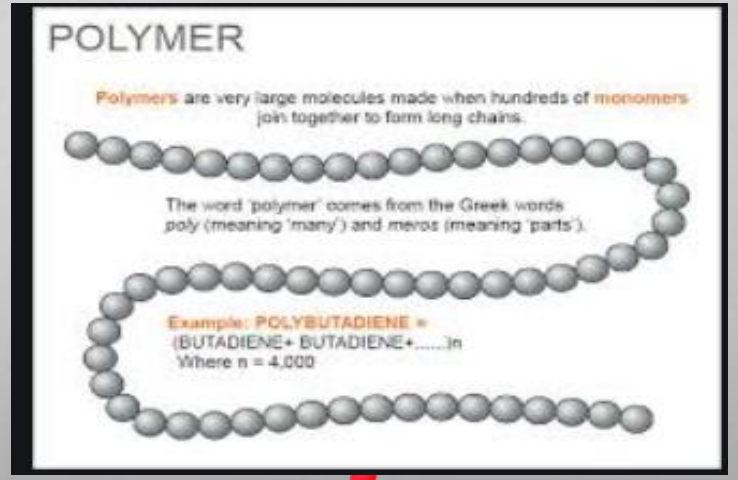
المحاضرة الثالثة

تصنيف البوليمرات

٤/أ

المرحلة الرابعة



التدريسية :

أ.م.د.نادية عاشور

- تصنف التفاعلات البوليمرية :
  - على أساس النوعية الميكانيكية التي تتم بها التفاعلات
  - ومن الممكن أن يكون التصنيف على طبيعة الجزيئات البوليمرية المتكونة

أولاً : التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل :

أ) البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف (بوليمرات التكثيف condensation polymers)

ب) البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة (بوليمرات الإضافة addition polymers)

ثانياً : التصنيف الحديث للبوليمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية

وتشمل :

أ) البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً chain growth polymerization

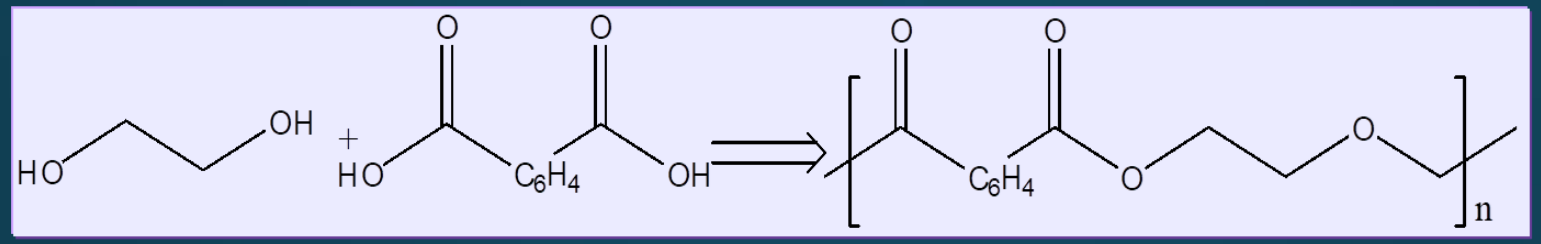
ب) البلمرة ذات النمو الخطوي (التدريجي) step growth polymerization

أولاً : التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل :

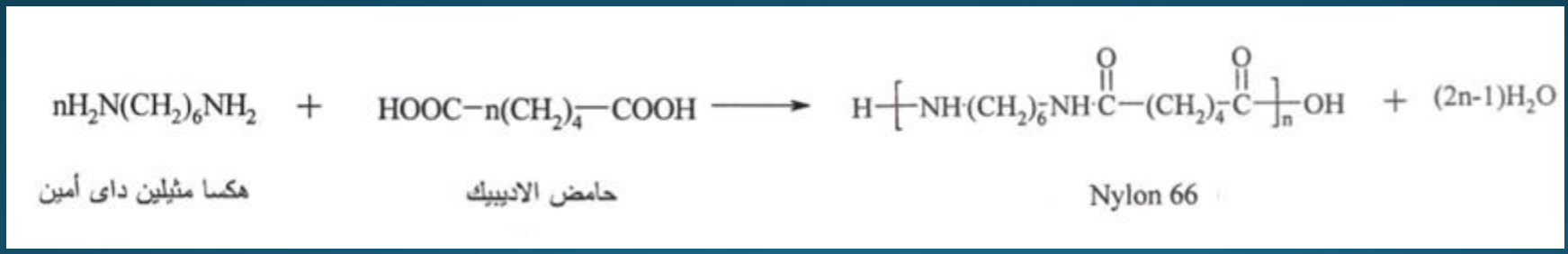
أ) البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف

بلمرة التكثيف :Condensation Polymerization

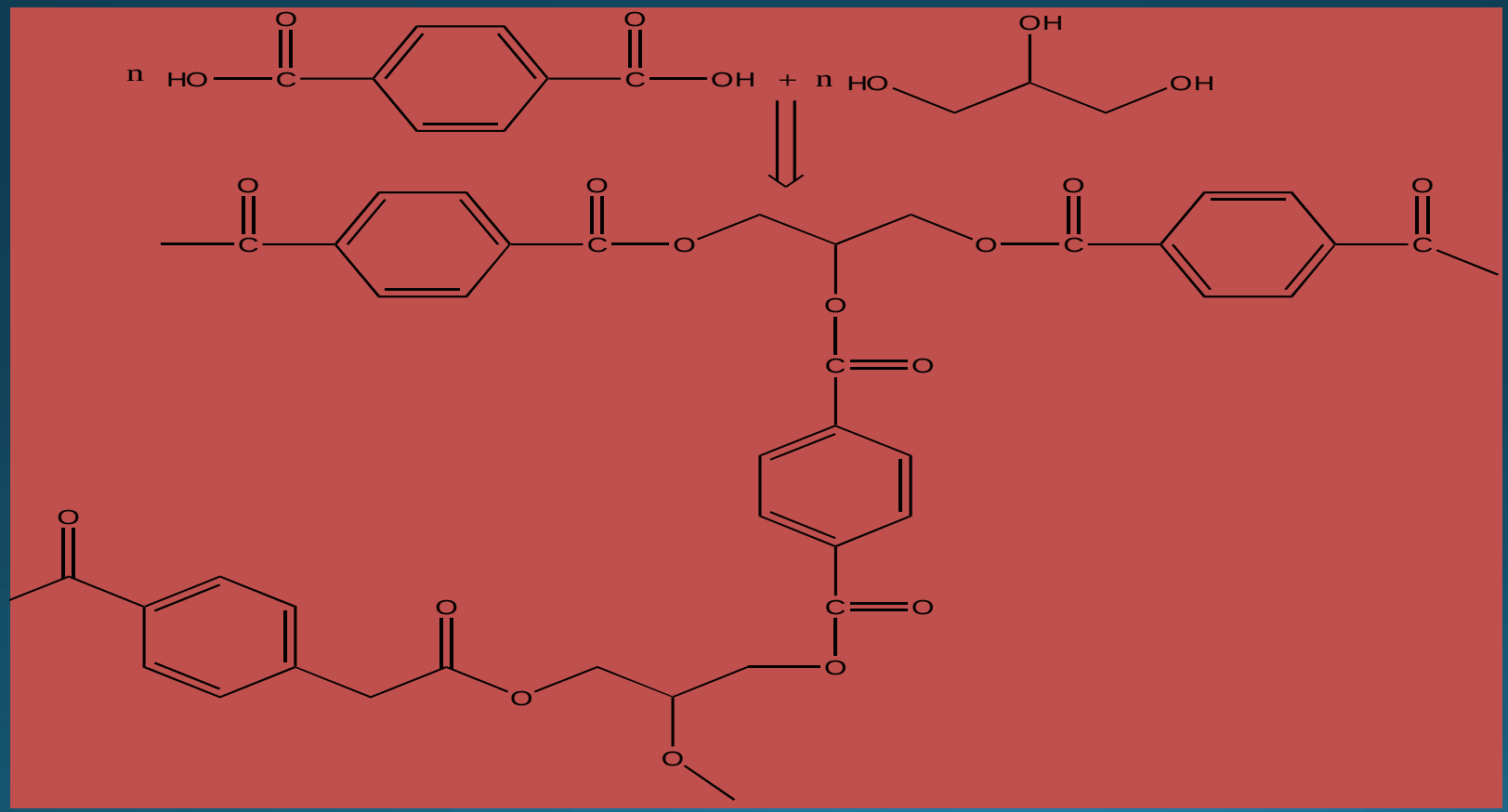
بلمرة التكثيف هي العملية التي يتم من خلالها إنتاج ما يسمى ببوليمرات التكثيف نتيجة تفاعل جزيئتان "مونوميرات" عن طريق تفاعل المجموعات الوظيفية بنيهما. الحصلية النهائية تكون سلسلة بوليمرية طويلة ذات وزن جزيئي عال، محتوية على عدد ذرات أقل من ذرات المونوميرات المتفاعلة، مع تكون نواتج ثانوية (Secondary Products)من جزيئات صغيرة مثل جزيئات الماء، أو كلوريد الهيدروجين أو الميثانول الخ... لذلك تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في جزيئة البوليمر أصغر من مجموع الصيغتين للمونومرين المتحدين في عملية التكثيف. مثلا تفاعل حامض التيرفثاليك مع إيثلين كلايكول، يعطي بوليمر بولي إيثلين تيرفثالات مع تحرير جزيئات ماء.



عند تكثيف جزيئتان صغيرتان تحتوي كل منهما على مجموعتين فقط، يكون ناتج عملية التكثيف بوليمرات خطية (Linear Polymers) مثلاً نايلون 66 المنتج من تكثيف حامض أديبيك (Adipic Acid) مع سداسى ميثلين ثنائى أمين (Hexamethylenediamine)

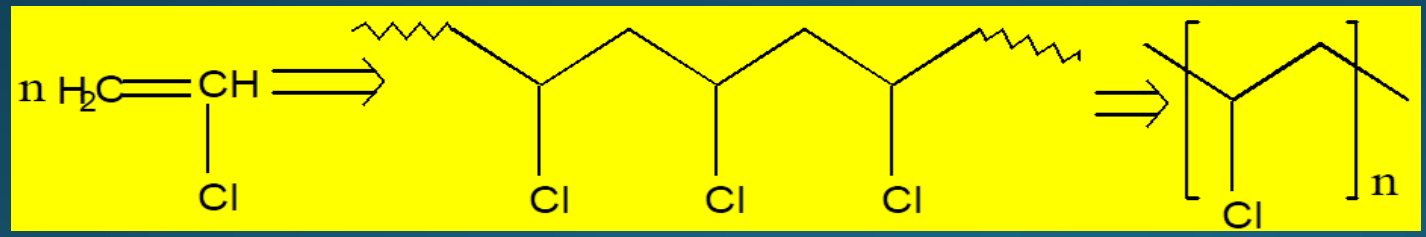


عملية تكثيف جزيئتى مونومير تحتوى إحداهما أو كلاهما على أكثر من مجموعتين (متعددة المجموعات الوظيفية) يكون ناتج التفاعل بوليمرات بسلاسل متفرعة على سبيل المثال بولي إستر الناتج من تكثيف حامض التيرفثاليك مع كليسرول ثلاثي الكحول

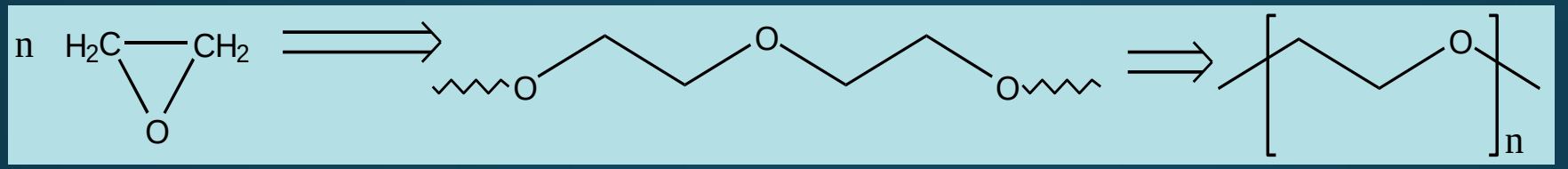


ب) بلمرة الإضافة Addition Polymerization

بلمرة الإضافة هي العملية الكيميائية التي يتم من خلالها إنتاج ما يسمى تقليدياً بوليمرات الإضافة نتيجة إضافة جزيئات المونوميرات لبعضها البعض بطريقة متتابعة وسريعة، مكونة في كل لحظة ارتباط مركز نشط جديد يعزز إستمرار التفاعل لإرتباط مونوميرات إضافية أخرى. النتيجة النهائية لهذا النوع من البلمرة تكوّن سلسلة بوليمر طويلة ذات وزن جزيئي عال ومحتوية على نفس عدد ذرات المونوميرات المتفاعلة "الإبتدائية". وبالتالي تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في جزيئة البوليمر مماثلة للصيغة الجزيئية للمونومير.مثال ذلك بلمرة جزيئات كلوريد الفاينيل (Vinyl chloride)مكونة بوليمر بولي كلوريد الفاينيل PVC

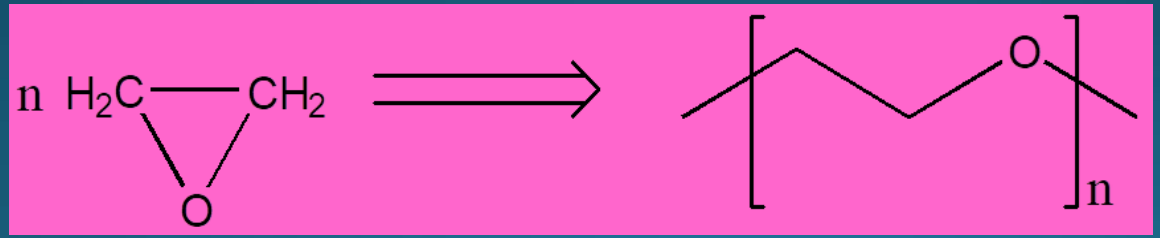


بلمرة الإضافة لأوكسيد الإيثلين أحد أمثلة تفاعلات فتح الحلقة بالإضافة

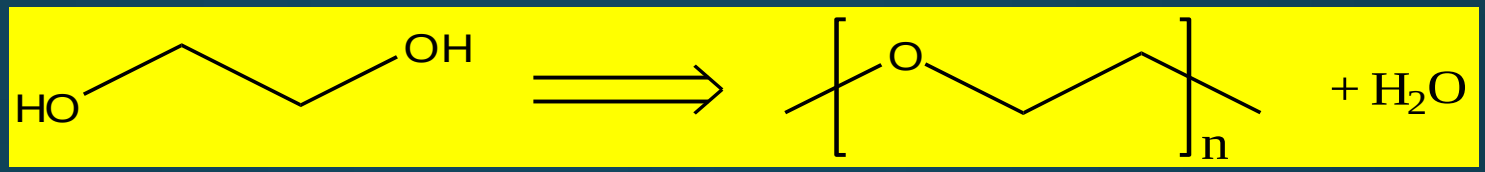


لقد إتضح مؤخراً خطأ تصنيف البوليمرات إلى بوليمرات إضافة، وبوليمرات تكثيف. فقد ثبت عملياً أن الكثير من أنواع البوليمرات المختلفة، إن كانت بوليمرات إضافة أو بوليمرات تكثيف، يمكن تحضير أي منهما بإحدى الطريقتين بلمرة الإضافة أو بلمرة التكثف.

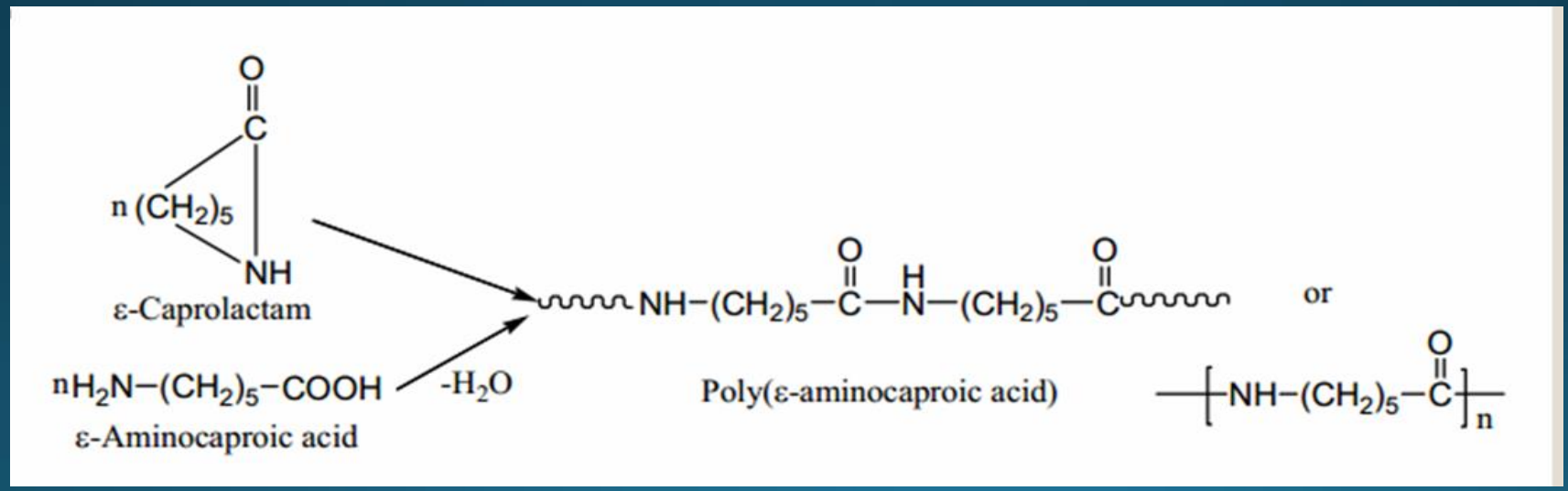
مثلاً يمكن تكوين بوليمر بولي إيثر (Polyether) من أوكسيد الايثلين عن طريق بلمرة الإضافة.



أو من إيثلين جليكول عن طريق بلمرة التكثف

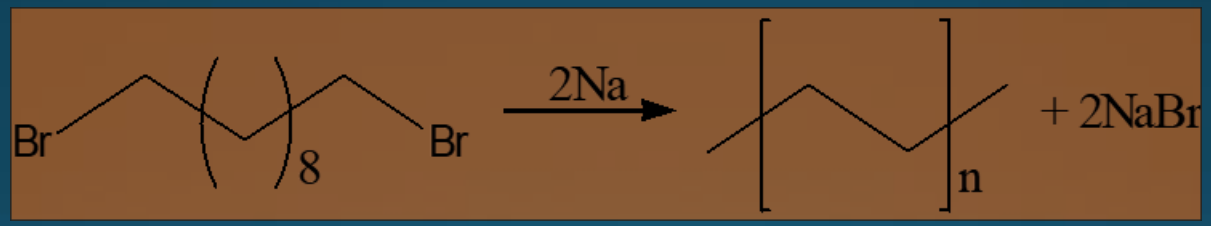


بوليمر بولي أميد ((Polyamide)يمكن تحضيره من اللاكتام بلمرة الإضافة.
ويمكن تحضيره أيضاً ببلمرة التكثيف من الحامض الأمينى



ويمكن تحضير بوليمر بولي إيثلين ببلمرة الإضافة للإيثلين

ويمكن تحضيره ببلمرة التكثيف من ثنائي بروموديكان أيضاً.



يتضح من جملة التفاعلات آنفة الذكر، أن تصنيف البوليمرات المصنعة، إلى بوليمرات إضافة وبوليمرات تكثيف لا يستند إلى أساس كيميائي مقنع، لكن يمكن القول أن عملية البلمرة يمكن أن تتضمن تفاعل إضافة أو تفاعل تكثيف. إستناداً إلى إختلاف نوعية الميكانيكية صنفت تفاعلات البلمرة إلى نوعين كما أسلفنا: بلمرة النمو المتسلسل وبلمرة النمو الخطوي.

ثانياً : التصنيف الحديث للبوليمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية

Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بعين الإعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئي للبوليمر الذي تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات.

إن طبيعة البوليمر الناتج إذاً تعتمد كلياً على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التي تتم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية، لذا فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة (chain growth mechanism) (بناءً على أسلوب نمو جزيء البوليمر).

وهذا يقسم عمليات البلمرة الى نوعين :

أ) البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً

Chain Growth Polymerization

البوليمرات ذات النمو المتسلسل

Chain Growth Polymers

تمتاز البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء (Initiation) حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولى (active center) القابل للنمو

والإتحاد بمونومر ثاني وثالث **وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطاً بحيث ينمو بسرعة هائلة جداً حال تكوينه مؤدياً إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية في الوزن الجزيئي**. تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي :

١) البدء Initiation

٢) التكاثر Propagation

٣) الإنتهاء Termination

وتكون هذه الخطوات مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية، كما أن سرعة خطوة التكاثر تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير جداً.