

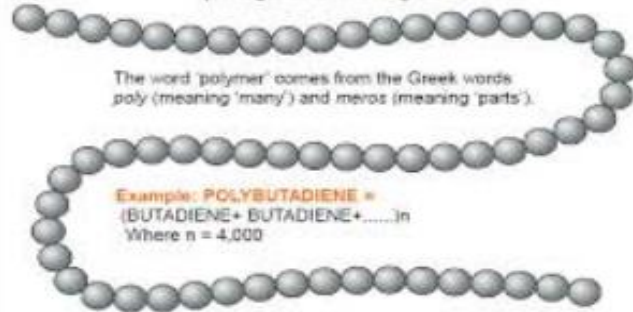
المحاضرة السابعة البلمرة ذات النمو التدريجي

أ/ع

المرحلة الرابعة

POLYMER

Polymers are very large molecules made when hundreds of monomers join together to form long chains.



Example: POLYBUTADIENE =
(BUTADIENE + BUTADIENE +)_n
Where n = 4,000

التدريسية :
أ.م.د.نادية عاشور



ب) البوليمرات ذات النمو الخطوي (بلمرة النمو التدريجي)

Step-Growth Polymerization

في هذا النوع من البلمرة (بلمرة النمو الخطوي) لا يوجد مركز فعال (active center) كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائي مير) (dimer) وقد يرتبط الثنائي مير مع مونومر ثالث لتكوين جزيئة

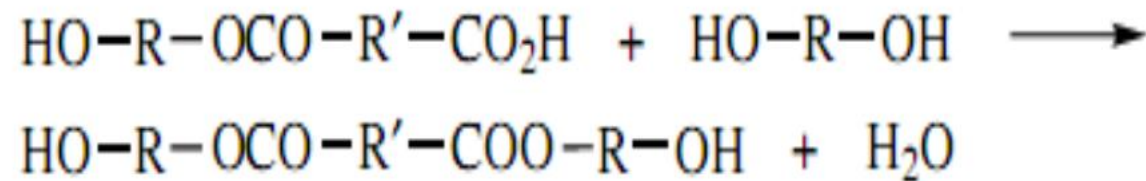
ثلاثية (الثلاثي مير trimer) وهكذا

- تمتاز بلمرة التكثيف بزيادة الوزن الجزيئي بشكل تدريجي (بطيء) في البداية إلا أنه يصبح كبير جداً في مراحل التفاعل الأخيرة. كما في تفاعل تحضير البولي استر من تفاعل الحوامض ثنائية الكربوكسيل مع الدايلوليات. **Diols**

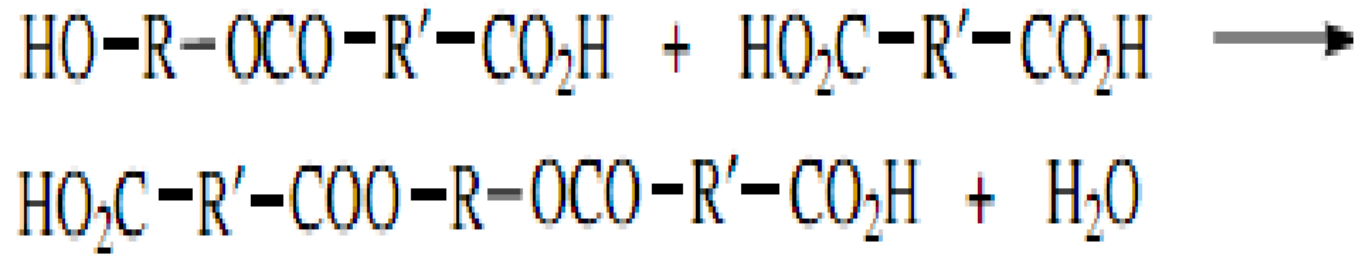
*الخطوة الأولى هي تفاعل الدايلول مع الحامض الثنائية الكربوكسيل لتكوين الدايمر ثنائي الجزيء (Dimer)



*الدايمر الناتج بإمكانه التفاعل مع نفسه لتكوين الترايمر كما في التفاعلات



و الترايمر يكون جزيء رباعي البلمرة و خماسي pentamer و سداسي hexamer



وهكذا تتفاعل الدايمرات مع التترميرات مع بعضها او مع المونميرات ويستمر التفاعل بالأسلوب الخطوي مؤديا الى الزيادة المستمرة في الوزن الجزيئي لذي فان المونمير يختفي في المرحلة الاولى من التفاعل

• ويمكن تلخيص الخطوات السابقة كما يلي

Monomer + monomer \longrightarrow dimer

Dimer + monomer \longrightarrow trimer

Dimer + dimer \longrightarrow tetramer

Trimer + monomer \longrightarrow tetramer

Trimer + dimer \longrightarrow pentamer

Trimer + trimer \longrightarrow hexamer

Tetramer + monomer \longrightarrow pentamer

Tetramer + dimer \longrightarrow hexamer

Tetramer + trimer \longrightarrow heptamer

Tetramer + tetramer \longrightarrow octamer

Pentamer + trimer \longrightarrow octamer

• ويعبر عن التفاعلات المتوقعة أعلاه بالتفاعل العام التالي:



• وهذا يعني أي جزيئين حاملين للمجاميع الفعالة بإمكانهما التفاعل مع بعضها وهذا يجعل دراسة الحركية لها معقدة جداً.

وتتمتاز هذه البوليمرات التكتفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة (interlinkage groups) بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا

الاختلاف جوهري بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكتفية

وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبياً ويمتاز هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة تفاعل مونومر مع مونومر آخر تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومر مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة (functional group)، وهذا يؤدي إلى تكون عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة في أطوالها.

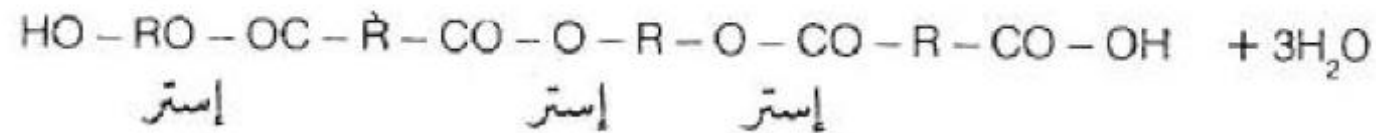
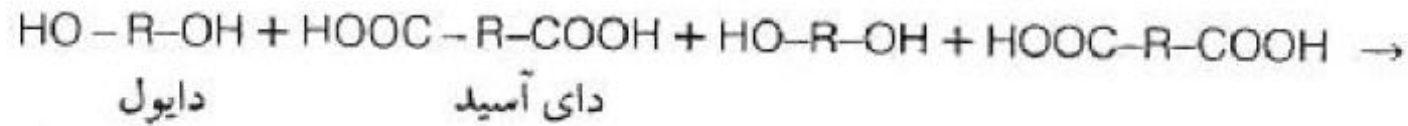
بمعنى آخر أن السلاسل البوليمرية الطويلة لا تتكون إلا في المراحل الأخيرة من التفاعل.

يحمل جزيء المونومر المناسب لعملية البلمرة بالتكثيف
مجموعتين فعاليتين على الأقل (bi-functional)، إما أن تكون :
أ) من نفس النوع مثل :

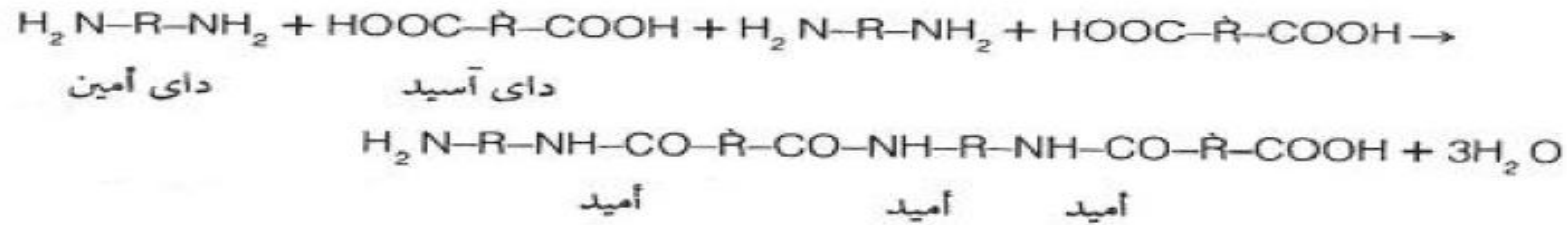
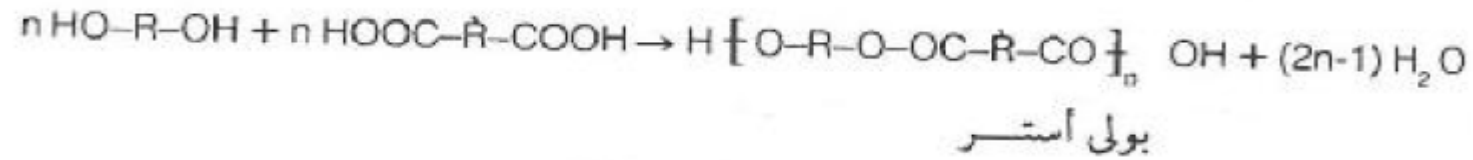
١) جزيئات الأحماض العضوية ثنائية الكربوكسيل
(dicarboxylic)

٢) أو الكحولات ثنائية الهيدروكسيل (glycols)

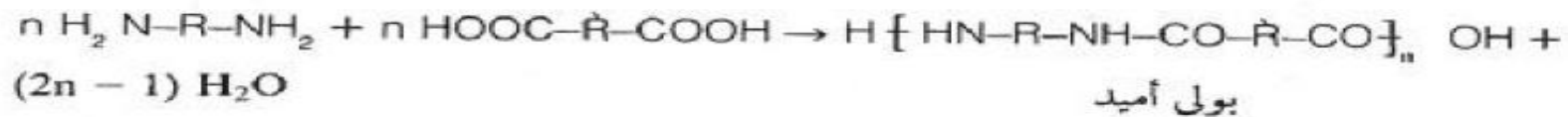
٣) أو الأمينات الثنائية (diamines).



وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل باستخدام عدد (n) من
 جزيئات المونومر كالاتي :



أو بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد (n) من جزيئات المونومر
 تمثيل التفاعل كالاتي :

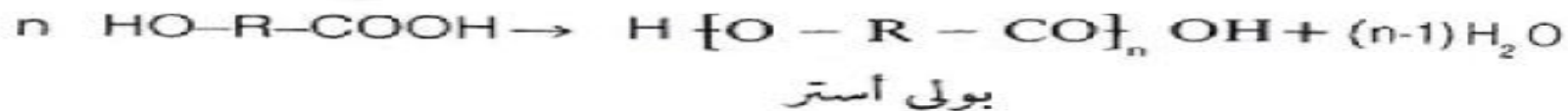


(ب) وإما أن تكون المجموعتين الفعالتين من نوعين مختلفين ولكنهما قابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل :

أ) الحمض الهيدروكسيلي (hydroxy acid) أو الحمض الأميني (amino acid) فإن جزيء المونومر في هذه الحالة يتفاعل مع نفسه ويمكن تمثيل التفاعل التكتيفي كالآتي :



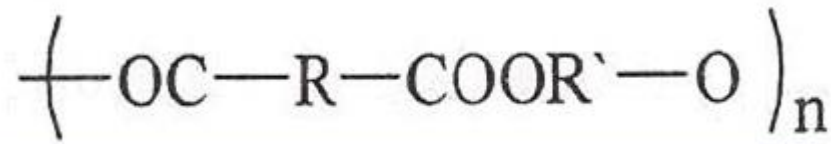
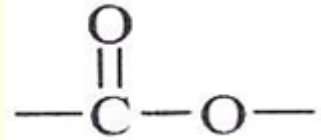
وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل في حالة استخدام عدد (n) من جزيئات المونومر لتكوين سلسلة من بوليمر البولي أستر الطويلة كالآتي :



التفاعلات الكيميائية المستخدمة في تكوين بوليمرات التكثيف

من التفاعلات العضوية الأكثر مناسبة لإنتاج بوليمرات التكثيف :

(١) تفاعل تكوين الأستر



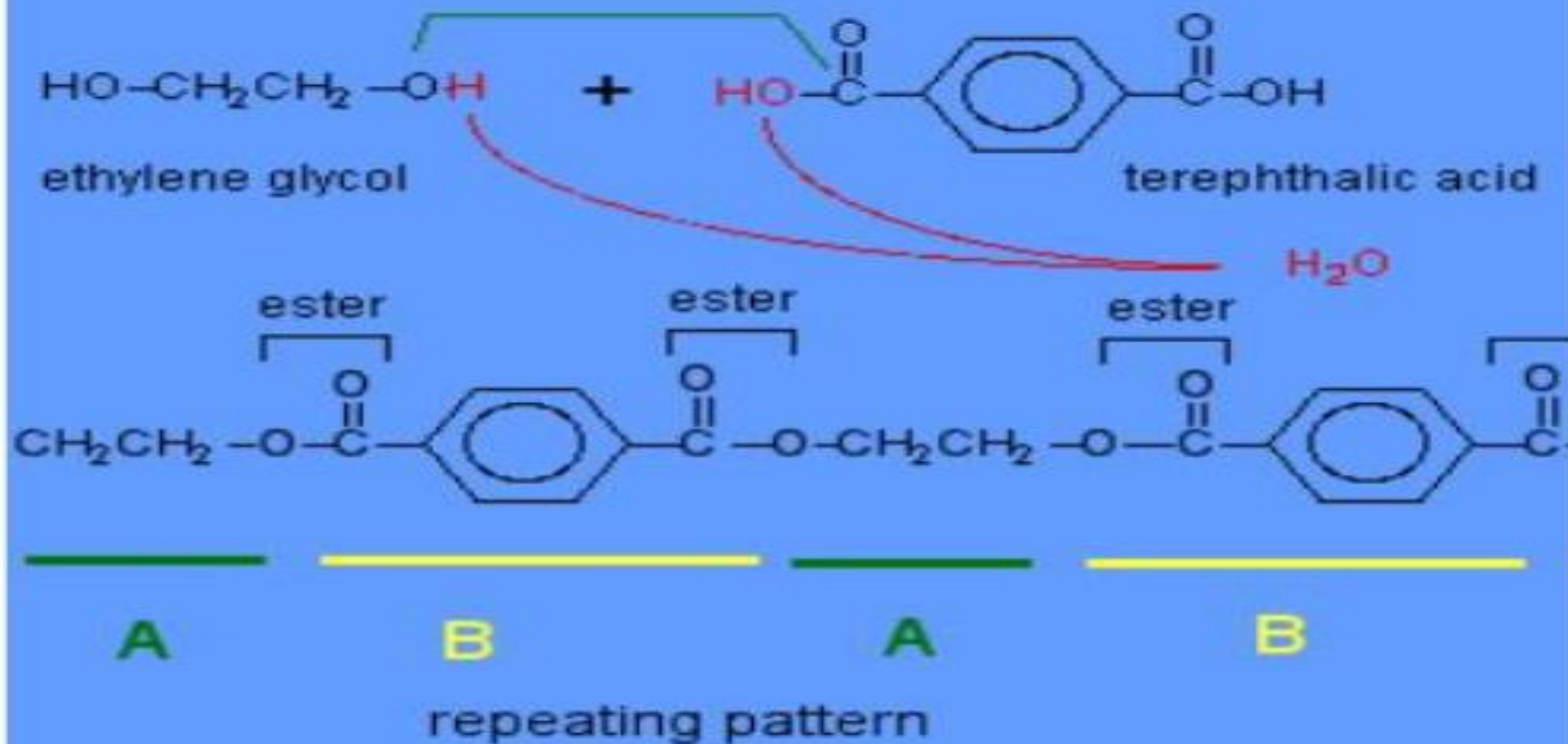
وذلك بإحدى الطرق الآتية :

(أ) الأسترة المباشرة (Direct Esterification)

يتم استخدام حامض ثنائي الكربوكسيل وكحول ثنائي الهيدروكسيل (الدايول)

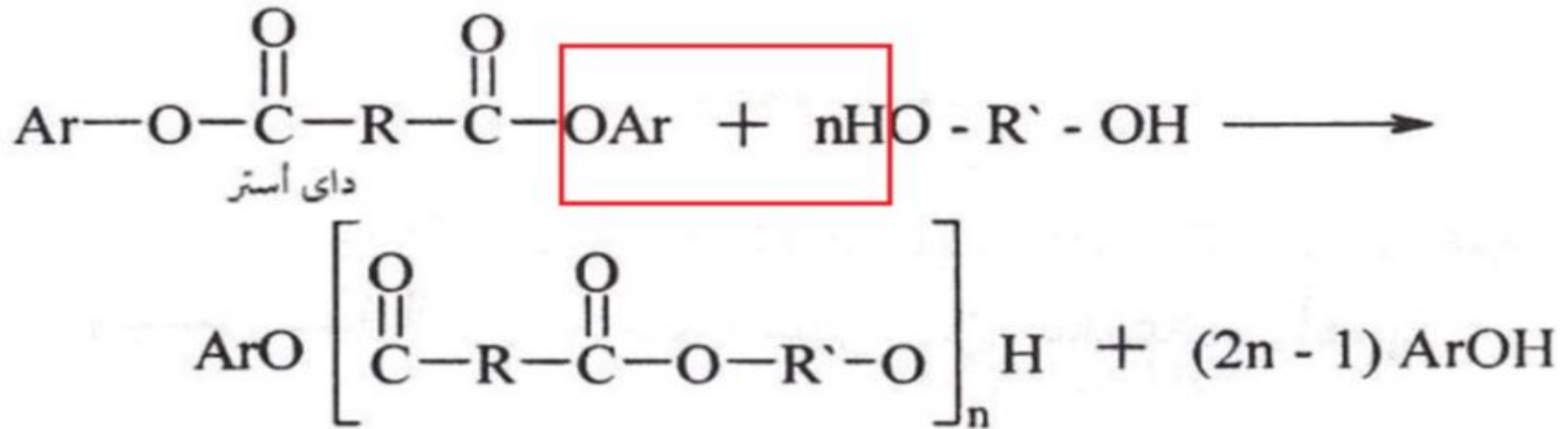


PET - Poly(ethylene terephthalate) Polyester



ب) الأسترة عن طريق تفاعل تبادل الأسترة (Trans Esterification)

يتم بتفاعل داي أستر مع دايول بدلاً من تفاعل الداي أسيد مع الدايول والمنتج الثانوي لتفاعل التكثيف يكون هو الكحول بدلاً من الماء.

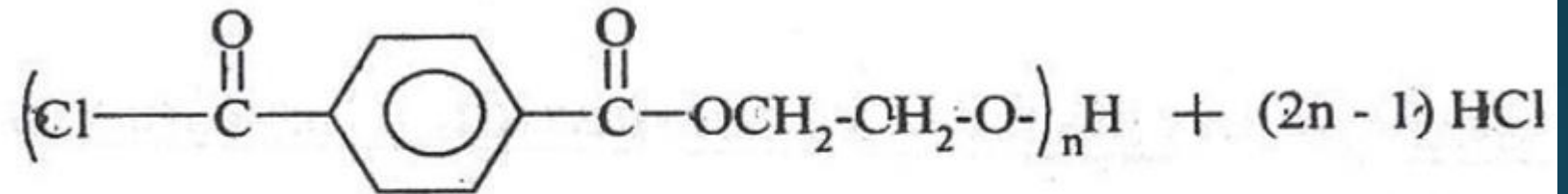
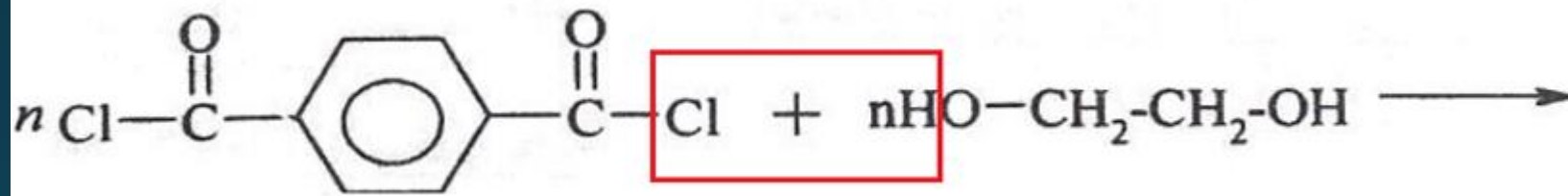


ج) الأسترة عن طريق تفاعل داي أسيد كلوريد

(diacid chloride) مع الدايلول :

وهو التفاعل المعروف باسم شوتان - بومان
(Shottan-Bauman) والمنتج الثانوي لهذا التفاعل يكون

حمض HCl



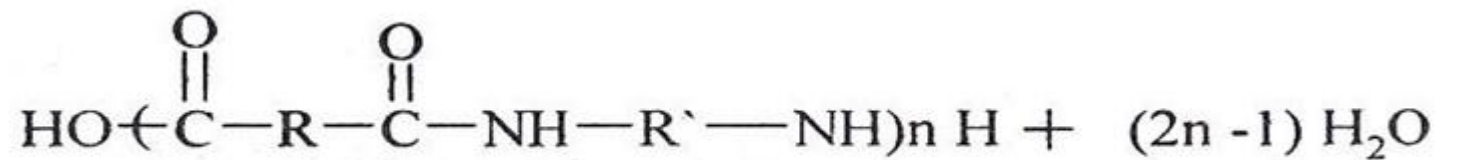
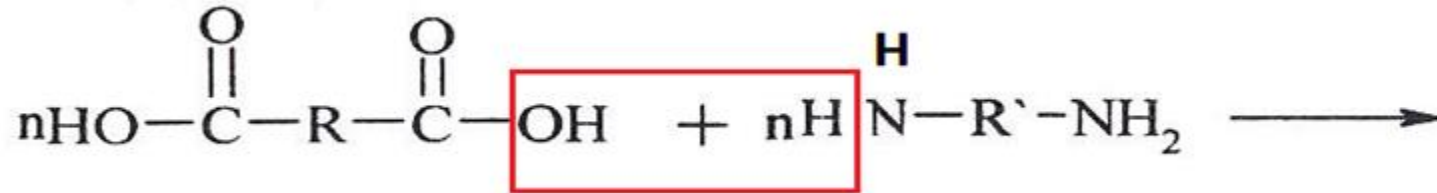
بولي (تيرفتالات الاثيلين)



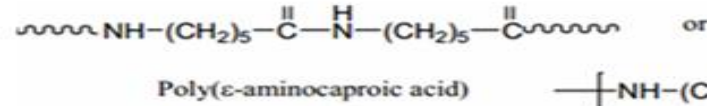
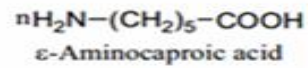
(٢) تفاعل تكوين الأميد

وذلك بإحدى الطرق الآتية :

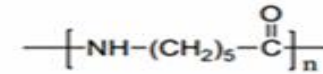
(أ) تكوين الأميد بالتفاعل المباشر بين حمض عضوي
ثنائي الكربوكسيل مع الداى أمين (diamine) :



ب) إزالة الماء من الأحماض الأمينية



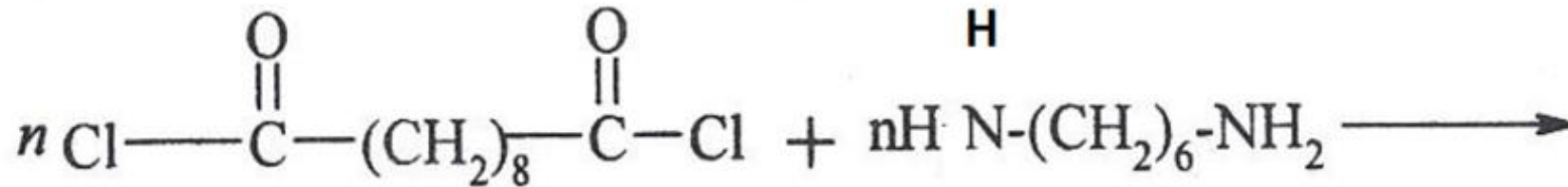
or



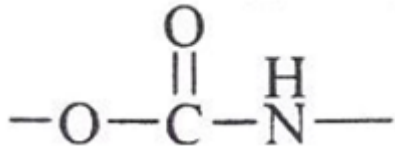
Nylon 6

ج) تكوين الأميد بتفاعل شوتان - بومان :

أي يتفاعل داي أسيد كلورايد (بدلاً من الحمض العضوي) مع داي أمين :

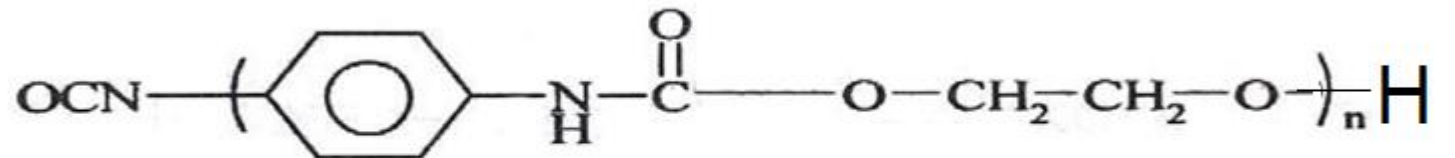
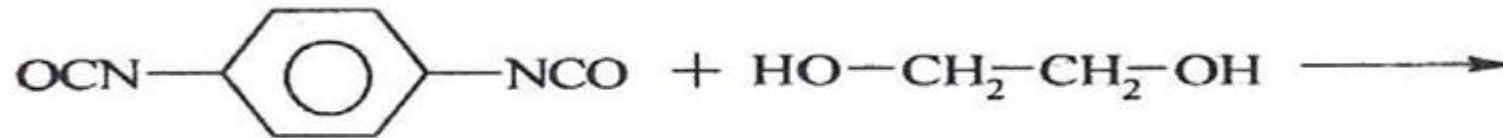


نايلون 106

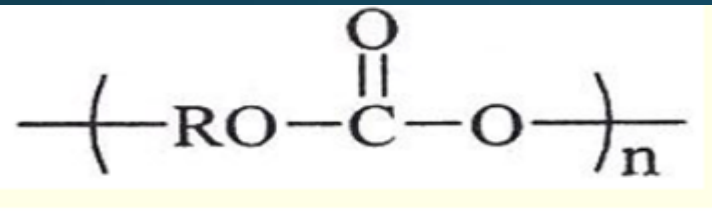


٣) تفاعل تكوين اليوريثان Poly Urethane

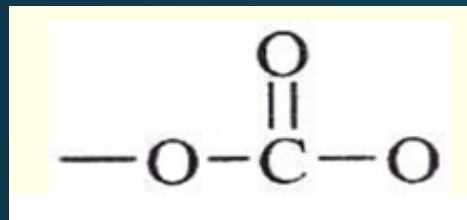
ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائي أيزوسياناتات (diisocyanate) مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل (dihydroxy compounds) كما في التفاعل التالي :



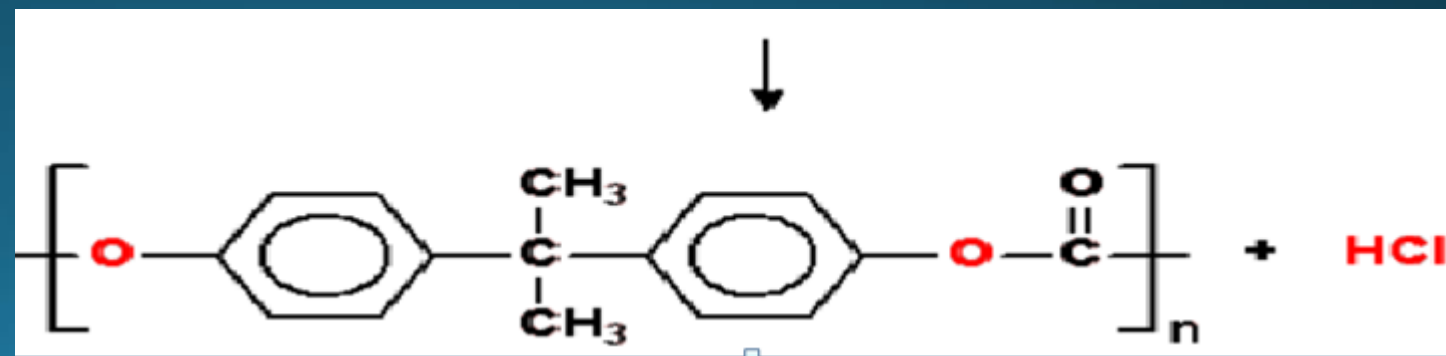
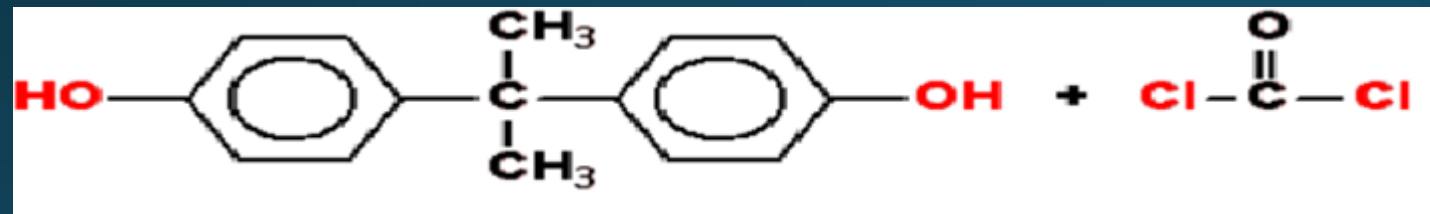
بولي يوريثان poly(urethane)



(4) تفاعل تكوين الكربونات (Poly Carbonate)



ومثال ذلك تكوين بولييمر البولي كربونات التجاري بتفاعل الفوسجين (phosgene) مع مركب (بس فينول A) (bisphenol A) :



البوليمرات التي يمتد تركيبها في الثلاثة أبعاد

Three Dimensional Network

إذا تميز المونومر الذي يدخل في عملية البلمرة بأنه يحمل أكثر من مجموعتين فعاليتين وهو ما يطلق عليه عديد التفاعلية (multifunctional) فإن ذلك يجعل البوليمر الناتج ينمو ويتفرع في الثلاثة أبعاد لأن التفرعات في هذه الحالة تتشابك مع بعضها بروابط كوفالنت وتكون ما يعرف بالشكل التركيبي الشبكي في الثلاثة أبعاد. وهذه البوليمرات نظراً لتشابكها

واجب :

اكتب معادلات تحضير البوليمرات التالية :

(١) بولي استر متفرع

(٢) بولي امايد متفرع

(٣) بولي يوريثان متفرع