الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

الفصل الخامس

التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

أولاً : بوليمرات التكثيف

فاعلية المونومر Monomer

يتميز المركب الكيميائي البسيط (المونومر) الذي يصلح لإنتاج البوليمرات التي عرفت **ببوليمرات التكثيف بأن تكون له القدرة على التفاعل من طرفين على الأقل أو بمعنى آخر أن يكون له مركزي تفاعل (مجموعتين فعالتين) أو أكثر**.

التوضيح :

يحمل جزيء المونومر المناسب لعملية البلمرة بالتكثيف مجموعتين فعالتين 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).

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

١) مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل كما في الأحماض الهيدروكسيلية (hydroxy acides)

٢) أو مثل مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين مثل الأحماض الأمينية (amino acids).

التوضيح بالمعادلات :

أ) في حالة وجود مجموعتين فعالتين متشابهتين على جزيء المونومر مثل حمض ثنائي الكربوكسيل تجعل لهذا المونومر القدرة على التفاعل من طرفيه مع مونومر آخر يحمل مجموعتين هيدروكسيل (دايول) لتكوين سلسلة بوليمر بوصلة أستر بين وحدات الحمض ووحدات الدايول ويكون البوليمر الناتج من نوع البولي أستر بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كالآتي :

$$HO-R-OH + HOOC-R-COOH + HO-R-OH + HOOC-R-COOH \rightarrow$$

دايول — داى آسيد

$$HO-RO-OC-R-CO-O-R-O-CO-R-CO-OH + 3H_2O$$

إستر — إستر — إستر

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

$$n\,HO\text{–}R\text{–}OH + n\,HOOC\text{–}\dot{R}\text{–}COOH \rightarrow H\left[O\text{–}R\text{–}O\text{–}OC\text{–}\dot{R}\text{–}CO\right]_n OH + (2n\text{-}1)\,H_2O$$

بولى أستـــر

كما يمكن تمثيل هذه الحالة بتفاعل حمض عضوي ثنائي الكربوكسيل مع جزيء مونومر يحتوي على مجموعتي أمين (داي أمين) لتكوين سلسلة من البولي أميد بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف الآتي :

$$H_2N\text{–}R\text{–}NH_2 + HOOC\text{–}\dot{R}\text{–}COOH + H_2N\text{–}R\text{–}NH_2 + HOOC\text{–}\dot{R}\text{–}COOH \rightarrow$$

داى أمين داى آسيد

$$H_2N\text{–}R\text{–}NH\text{–}CO\text{–}\dot{R}\text{–}CO\text{–}NH\text{–}R\text{–}NH\text{–}CO\text{–}\dot{R}\text{–}COOH + 3H_2O$$

أميد أميد أميد

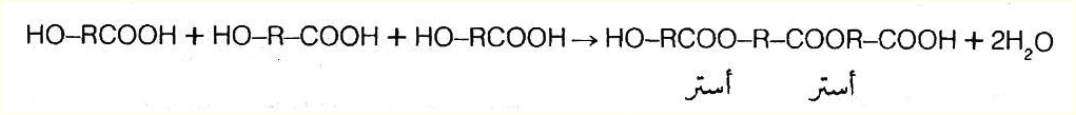
أو بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد (n) من جزيئات المونومر تمثيل التفاعل كالآتي :

$$n\,H_2N\text{–}R\text{–}NH_2 + n\,HOOC\text{–}\dot{R}\text{–}COOH \rightarrow H\left[HN\text{–}R\text{–}NH\text{–}CO\text{–}\dot{R}\text{–}CO\right]_n OH + (2n-1)\,H_2O$$

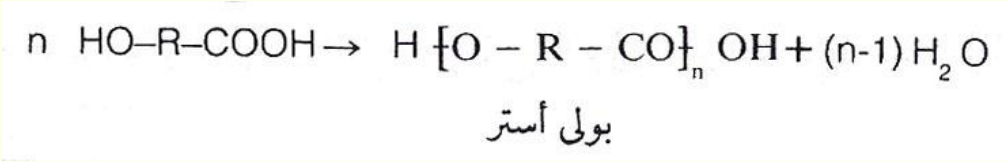
بولى أميد

ب) في حالة وجود مجموعتين فعالتين على جزيء المونومر غير متشابهتين وقابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل :

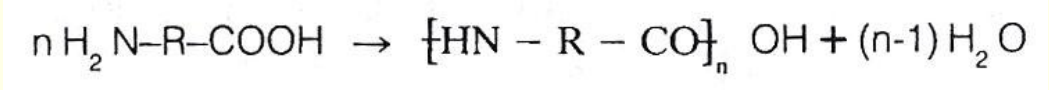
أ) الحمض الهيدروكسيلي (hydroxy acid) أو الحمض الأميني (amino acid) فإن جزيء المونومر في هذه الحالة يتفاعل مع نفسه ويمكن تمثيل التفاعل التكثيفي كالآتي :



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



كما يمكن تمثيل تفاعل تكوين سلسلة بوليمر البولي أميد من تفاعل جزيئات مونومر الحمض الأميني كالآتي :



وتسمى كل البوليمرات التي تكونت أعلاه من هذا النوع من المونومرات **ببوليمرات التكثيف** وتسمى عملية البلمرة بعملية **بلمرة التكثيف** وذلك لأن التفاعل الذي يتم خلال عملية البلمرة ما هو إلا تفاعل تكثيفي مثل تكوين الأستر أو تكوين الأميد وينتج عنه نزع جزيء الماء.

التفاعلات الكيميائية المستخدمة في تكوين بوليمرات التكثيف

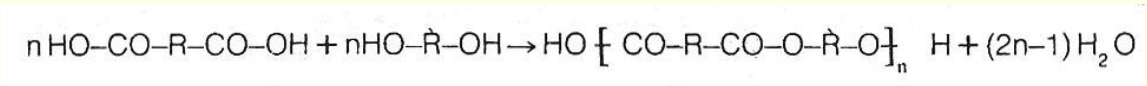
من التفاعلات العضوية الأكثر مناسبة لإنتاج بوليمرات التكثيف :

١) تفاعل تكوين الأستر

وذلك بإحدى الطرق الآتية :

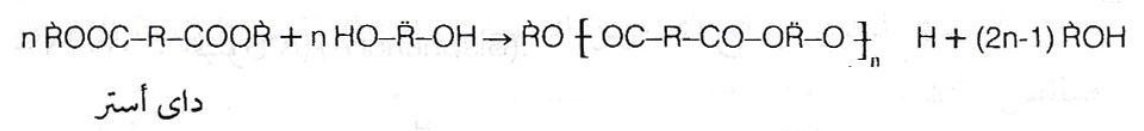
أ) الأسترة المباشرة (Direct Esterification)

يتم استخدم حمض ثنائي الكربوكسيل وكحول ثنائي الهيدروكسيل (الدايول) :



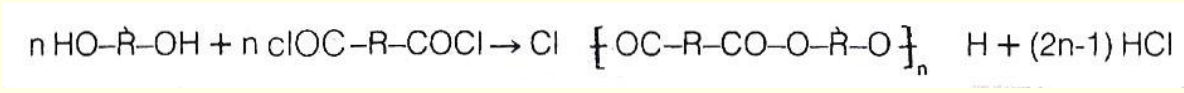
ب) الأسترة عن طريق تفاعل تبادل الأسترة
(Trans Esterification)

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



ج) الأسترة عن طريق تفاعل داي آسيد كلوريد (diacid chloride) مع الدايول :

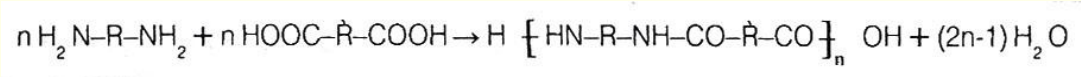
وهو التفاعل المعروف باسم شوتان – بومان (Shottan-Bauman) والمنتج الثانوي لهذا التفاعل يكون حمض HCl



٢) تفاعل تكوين الأميد

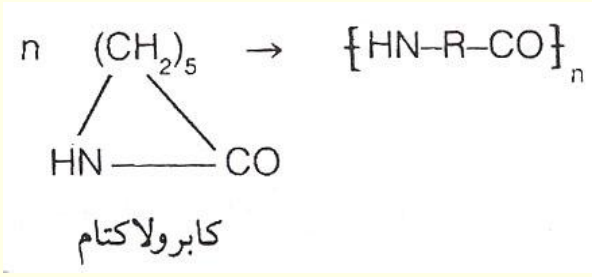
وذلك بإحدى الطرق الآتية :

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



ب) إزالة عنصر الماء من الأحماض الأمينية (amino acids) أو فتح حلقة لاكتام الأحماض الأمينية

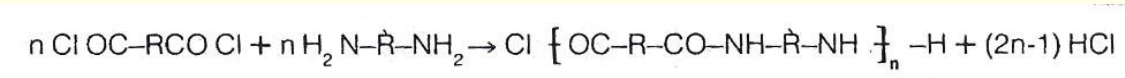
كما يتمثل في تكوين بوليمر نايلون (6) من لاكتام حمض الكبرويك والمعروف باسم الكابرولاكتام :



حيث أن : $(CH_2)_5 = R$

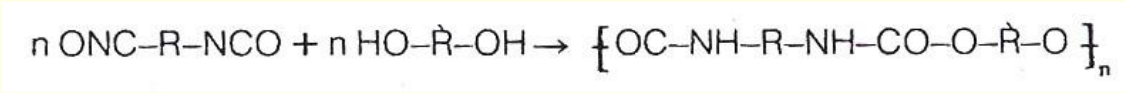
ج) تكوين الأميد بتفاعل شوتان – بومان :

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



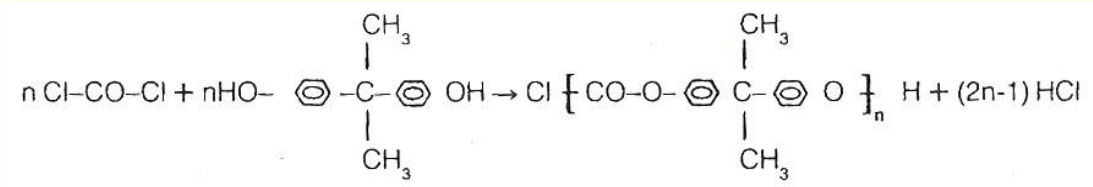
٣) تفاعل تكوين اليوريثان Poly Urethane

ويتم ذلك بتفاعل الدايول مع داي أيسزوسيانات (diisocyanate) :



٤) تفاعل تكوين الكربونات (Poly Carbonate)

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



مثال لبوليمرات البولي أميد (بلمرات النايلون)

يتكون بوليمر البولي هكساميثيلين أديب أميد (polyhexamethylene adioamide) وهو البوليمر المعروف بالإسم التجاري نايلون (66) (Nylon 66) نتيجة لتفاعل جزيئات مونومر حمض الأديبيك (adipic acid) مع جزيئات المونومر هكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine) وتتكون سلسلة البوليمر والذي هو عبارة عن بولي أميد بعد نزع الماء كالآتي :

$$n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH + n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

حمض الاديبك هكساميثيلين داى أمين

$$HO\left[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-\right]_n H + (2n-1)\,H_2O$$

نايلون (٦٦)

ملحوظة :

ينتمي بوليمر النايلون (66) إلى مجموعة كبيرة من بوليمرات النايلون التي تنتج من بلمرة حمض عضوي ثنائي الكربوكسيل مع داي أمين، وطبقاً لعدد ذرات الكربون التي يحتويها كل من الأمين والحمض يتحدد الرقم الذي يكتب بجوار اسم النايلون، فمثلاً في حالة نايلون (66) فإن الرقم الأول (6) يدل على عدد

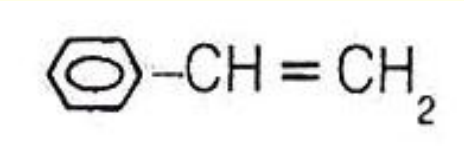
ذرات الكربون الستة الموجودة في الداي أمين، ويدل الرقم (6) الثاني على (اليمين) على عدد ذرات الكربون الستة الموجودة في حمض الأديبيك. ولذلك فهنالك نايلون 6، نايلون (11) ونايلون (610) وهكذا طبقاً لعدد ذرات الكربون في المونومرات المختلفة.

ثانياً : بوليمرات الإضافة Addition Polymers

فاعلية المونومر : Monomer Reactivity

يتميز المونومر الذي يصلح لتكوين البوليمرات المعروفة باسم بوليمرات الإضافة بالخصائص التركيبية الآتية :

١) أن يكون جزيء المونومر محتوياً على رابطة مضاعفة (double bond) من فصيلة الهيدروكربونات غير المشبعة المعروفة باسم الأوليفينات مثل مركبات الإيثيلين ($CH_2 = CH_2$) والبروبيلين ($CH_2 = CH - CH_3$) ومركب الستيرين العطري :



٢) مركب حلقي يتكون من حلقة غير متجانسة مثل حلقة اللاكتونات (lactones) واللاكتامات (lactams) وكذلك الإيثرات الحلقية (cyclic ether).

أنواع عوامل بدء التفاعل التي يتم بها تكوين بوليمرات الإضافة :

١) في تفاعلات الإضافة للمركبات التي تحتوي على الرابطة المضاعفة (double bond) :

وهي مركبات الأوليفينات (الإيثيلين ومشتقات الإيثيلين المعروفة باسم مركبات الفينيل vinyl compounds).

$CH_2 = CH_2$ ethylene $CH_2 = CH\text{-}X$ vinyl compound X= (Cl, CN, OH...etc).

ويتم التفاعل في وجود عوامل بدء التفاعل الآتية :

أ) الشقوق الحرة Free Radicals :

والتي تنتج من تكسير مركبات مثل مركبات البيروكسيدات (peroxides) مثل مركب بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide).

$$PH\text{-}CO\text{-}O - O\text{-}OC\text{-}PH \longrightarrow 2PHCOO^{\bullet}$$

Benzoyl Peroxide Free Radical

ب) الأيونات الموجبة Cations

والتي تنتج من بروتون الأحماض المعدنية مثل (HCl) أو من أحماض لويس (Lewis acids) مثل $AlCl_3$ و BF_3 (في وجود الماء) لتعطي البروتون :

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow [BF_3OH]^- H^+$$

ج) الأيونات السالبة Anions

ويمكن الحصول عليها من تأين الأميد مثل مركب أميد البوتاسيوم حيث أن أنيون الأميد (NH_2^-) هو الذي يبدأ تفاعل البلمرة :

$$KNH_2 \longrightarrow K^+ + NH_2^-$$

د) استخدام عوامل بدء التفاعل غير المتجانسة (Heterogeneous)

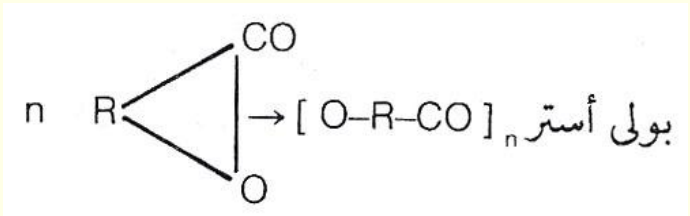
مثل العامل الحفاز المعروف باسم زيجلر – ناتا (Zeigler – Nata) بعد اسم مكتشفيه وهو يتكون من خليط من الآتي :

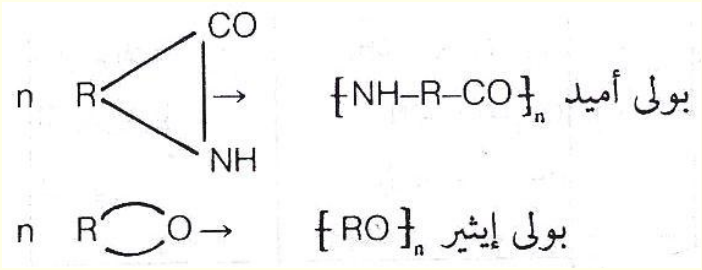
أ) الكيلات الفلزات، مثل تراي إيثيل ألومينيوم $Al(C_2H_5)_3$

ب) هاليدات الفلزات، مثل رباعي كلورو التيتانيوم $TiCl_4$

٢) تفاعلات فتح المركبات الحلقية غير المتجانسة (Heterocyclic)

مثل حلقات اللاكتون (lactone) واللاكتام (lactam) ومركبات الإيثرات الحلقية :





ويستخدم في عمليات بلمرة الحلقات غير المتجانسة المواد الحفازة الأيونية ولا تصلح الشقوق الحرة ولا العوامل الحفازة غير المتجانسة (زيجلر – ناتا) لبلمرة هذه الحلقات. وبذلك يمكن القول أن العوامل الحفازة الأيونية أكثر شيوعاً في استخدامها من الشقوق الحرة. **والجدول الآتي يبين أمثلة لبعض مونومرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البوليمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.**

جدول (١) : بعض مونومرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البوليمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.

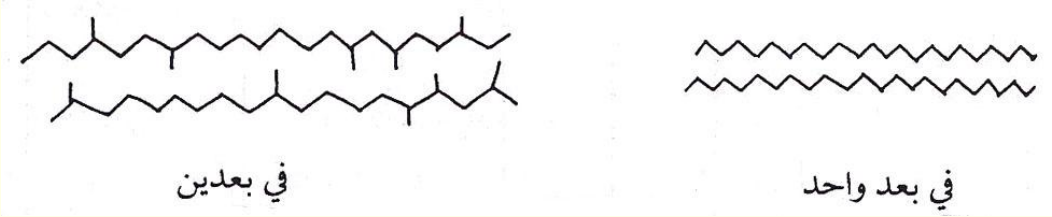
المونومر	الصيغة التركيبية	عوامل حفازة متجانسة			عوامل حفازة غير متجانسة
		شقوق حرة	كاتيونات	أنيونات	
الإيثيلين	$CH_2 = CH_2$	+	-	+	+
البروبيلين	$CH_2 = CH\text{-}CH_3$	-	-	-	+
البيوتين	$CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$	-	-	-	+
أيزوبيوتينن	$CH_2 = C(CH_3)\text{-}CH_3$	-	-	+	-
١، ٣- بيوتادين	$CH_2 = CH\text{-}CH{=}CH_2$	+	+	-	+
أيزوبرين	$CH_2 = C(CH_3)\text{-}CH = CH_2$	+	+	-	+
كلوريد الفينيل	$CH_2 = CHCl$	+	+	-	+
كلوريد الفينيلين	$CH_2 = CCl_2$	+	+	-	-
تترافلورو إيثيلين	$CF_2 = CF_2$	+	-	-	+
فينيل إيثر	$CH_2 = CH\text{-}O\text{-}R$	-	-	+	+
ميثيل أكريلات	$CH_2 = CHCOOCH_3$	+	+	-	+
أكريلونتريل	$CH_2 = CH\text{-}CN$	+	+	-	+
الستيرين	$CH_2 = CH\text{-}C_6H_5$	+	+	+	+

*(+) يصلح ، (-) لا يصلح

ثالثاً : تكوين البوليمرات المتشابكة في الثلاثة أبعاد
Three-Dimensions Network Polymers

أ) البوليمرات الطولية (الخطية) Linear Polymers

البوليمرات التي تم ذكرها سابقاً تتكون نتيجة تفاعل المونومرات التي تحمل مجموعتين فعالتين على طرفي جزيئاتهما كما في حالات بوليمرات التكثيف مثل البولي أستر والبولي أميد. وكذلك في حالة مشتقات الفينيل التي تحمل رابطة مضاعفة. **والبوليمرات الناتجة من هذه المونومرات تنمو خطياً (في بعد واحد فقط).** وفي بعض الأحوال يحدث بعض التفرعات الجانبية من السلسلة وتظل هذه البوليمرات ممتدة رئيسياً في البعدين وليس في الثلاثة أبعاد، ذلك نظراً لعدم تشابك التفرعات من سلسلة مع تفرعات من سلسلة مجاورة بوصلات (روابط) Covalent.



ونظراً لامتداد البوليمر طولياً فقط، فإن السلاسل المجاورة ترتبط مع بعضها بقوى الجذب الثانوية الطبيعية (وليس بروابط تساهمية (Covalent) ولذلك عند تسخين هذه البوليمرات تتغلب الطاقة الحرارية على قوى الجذب الطبيعية الضعيفة عند درجة حرارة منخفضة لا تسبب إتلاف البوليمر ولكن يحدث نتيجة لفقد قوى الجذب أن تنزلق سلاسل البوليمر على بعضها وبذلك يتم صهر وإسالة هذه البوليمرات الطولية (linear). لذلك فإن هذه البوليمرات الطولية **تصنف بأنها بوليمرات تلين بالحرارة أو ثيرموبلاستيك (thermoplastic)** وهي أساس كل البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية مثل بوليمرات النايلون والبولي أستر والبولي إيثيلين.

ب) البوليمرات التي يمتد تركيبها في الثلاثة أبعاد
Three Dimensional Network

إذا تميز المونومر الذي يدخل في عملية البلمرة بأنه يحمل أكثر من مجموعتين فعالتين 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**

وتماسكها لا تسيل بالحرارة ولا تنصهر ويطلق عليها تصنيف البوليمرات التي تثبت بالحرارة أو الثيرموست Thermoset.

أمثلة للبوليمرات التي تنمو في الثلاثة أبعاد :

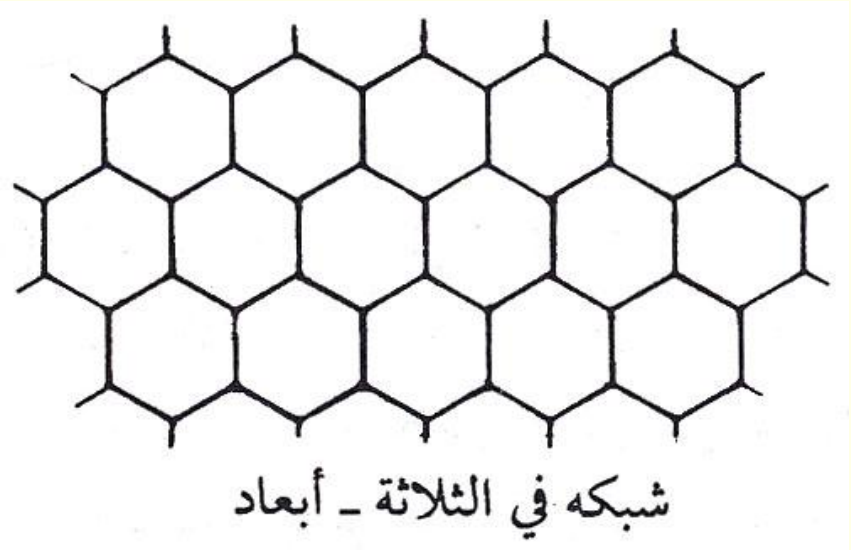
١) بوليمرات الفينول فورمالدهيد phenol-formaldehyde

٢) بوليمرات اليوريا فورمالدهيد urea-formaldehyde

٣) بوليمرات الداي فينيل بنزين divinyl benzene

٤) بوليمرات المطاط المفلكن vulcanized rubber

٥) بوليمرات الجلسرين مع حمض الفيثاليك.



شبكه في الثلاثة ـ أبعاد

رابعًا : البلمرة المختلطة Copolymerization

والبلمرة المختلطة تعني عملية بلمرة مونومرين مختلفين أو أكثر بطريقة البلمرة بالإضافة ويسمى البوليمر الناتج بالبوليمر المختلط Copolymer وذلك بالمقارنة بالبوليمر العادي.

أنواع البوليمرات المختلطة

١) البوليمرات المختلطة في سلسلة مستقيمة بدون تفرعات

وفيها الأنواع الآتية :

أ) النوع الأول :

يترابط المونومرين المختلفين (A, B) في سلسلة طويلة بحيث يتبادل المونومران تبادلاً تاماً ويسمى البوليمر المختلط المتبادل (alternate) ويمثل كالآتي :

-(A-B-A-B-A-B-A-B-A-B)-

ب) النوع الثاني :

تتكون السلسلة من تبادل مجموعات من كل مونومر ويسمى البوليمر المختلط في هذه الحالة بالبوليمر المختلط ذو المجموعات المتبادلة (block copolymer) ويمثل كالآتي :

-(A-A-A-A-A-B-B-B-B-B)-

ج) النوع الثالث :

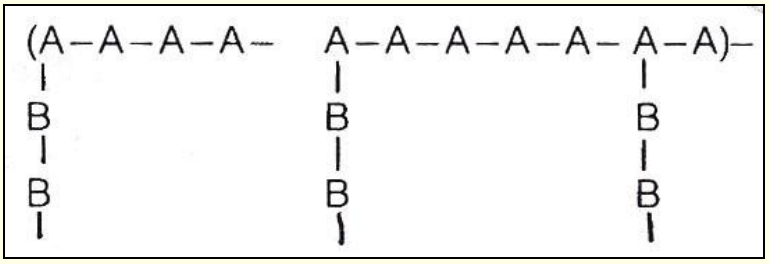
تتكون السلسلة من تبادل المونومرين بطريقة غير منظمة وعشوائية، ويطلق على البوليمر المختلط بالبوليمر المختلط العشوائي (random polymer).

-(A-B-A-A-B-B-B-A)

٢) البوليمرات المختلطة في سلسلة متفرعة (في بعدين)

Two-dimensions

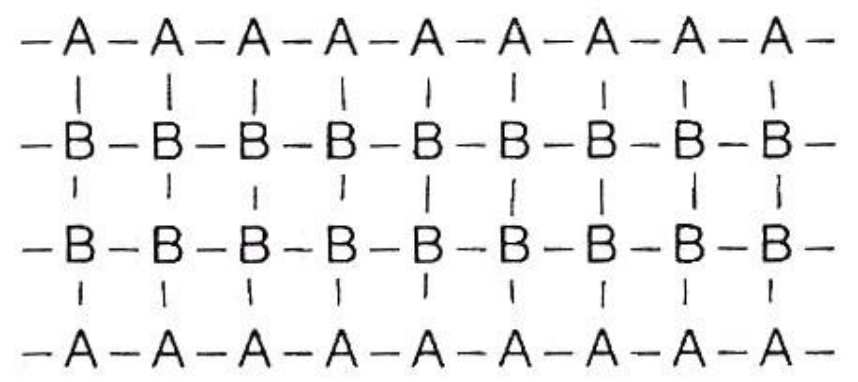
وهي البوليمرات المختلطة باشتباك (graft copolymer) وفي هذه البوليمرات المختلطة تكون هناك سلسلة من وحدات أحد المونومرين يشتبك بها عند نقاط معينة، سلاسل من وحدات المونومر الآخر. ويمكن تمثيلها كالآتي :



٣) البوليمرات المختلطة في الثلاثة أبعاد بشكل السلم

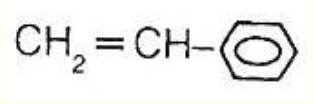
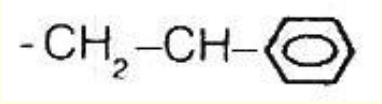
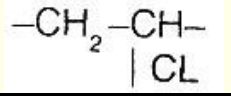
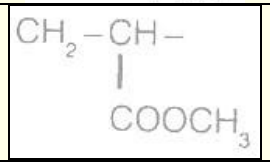
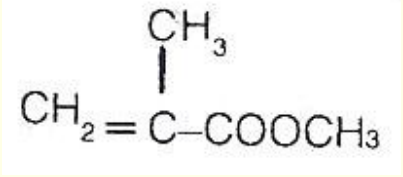
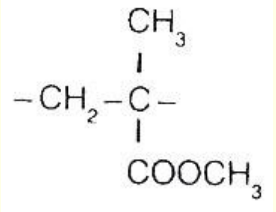
Ladder Copolymer

وتتكون هذه البوليمرات المختلطة من سلسلتين متوازيتين من أحد المونومرين وتترابط هاتان السلسلتان عند أماكن معينة بسلاسل قصيرة من المونومر الآخر مكونة حلقات مثل حلقات السلم. وهذا يمثل بوليمر مختلط على شكل شبكة من الثلاثة أبعاد :

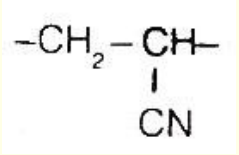


جداول البوليمرات الهامة

جدول (٢) : أمثلة لبوليمرات إضافة تنصهر بالحرارة Thermoplastics

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
البولي إيثيلين	$CH_2 = CH_2$	-	$-CH_2CH_2-$	بلاستيك
البولي بروبيلين	$CH_2 = CH-CH_3$	-	$-CH_2-CH_2-CH_3$	بلاستيك
البولي ستيرين	 styrene	-		بلاستيك
بولي كلوريد الفينيل	$CH_2 = CH-Cl$ vinyl chloride	-		بلاستيك
بولي ميثيل أكريلات	$CH_2 = CH-COOCH_3$ methyl acrylate	-		بلاستيك
بولي ميثيل ميثا أكريلات	 methyl methaacrylate	-		بلاستيك

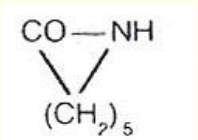
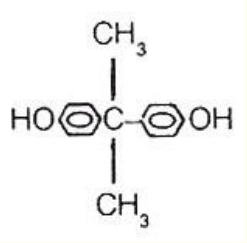
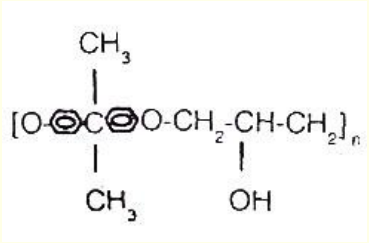
تابع جدول (٢) : أمثلة لبوليمرات إضافة تنصهر بالحرارة Thermoplastics

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي أكريلو نيتريل	$CH_2 = CH\text{-}CN$ acrylonitrile	-		بلاستيك ألياف صناعية
بولي تترا فلورو إيثيلين (تفلون)	$CF_2 = CF_2$ Tetrafluoroethylene	-	$-CF_2\text{-}CF_2-$	بلاستيك
بولي أسيتال (بولي فورمالدهيد)	CH_2O formaldehyde	-	$-CH_2\text{-}O-$	بلاستيك

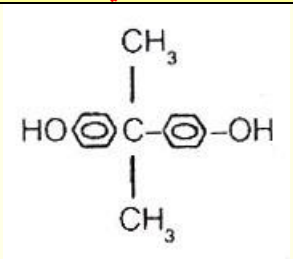
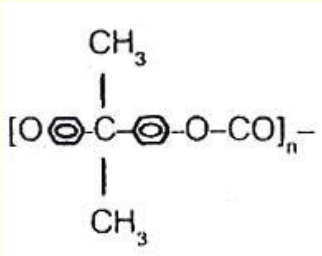
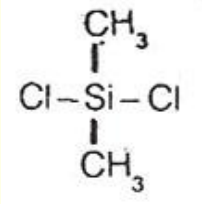
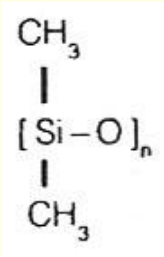
جدول (٣) : أمثلة لبوليمرات تكثيف تنصهر بالحرارة :

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي هكسا ميثيلين أديب أميد (نايلون 66)	$H_2N(CH_2)_6NH_2$ هكسا ميثيلين داي أمين	$HOOC(CH_2)_4COOH$ حمض الأديبيك	$[OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH]_n$	بلاستيك وألياف صناعية
بولي إيثيلين تيرفثالات	$HO(CH_2)_2OH$ إيثيلين جليكول	حمض تيرفثالك		بلاستيك وألياف صناعية

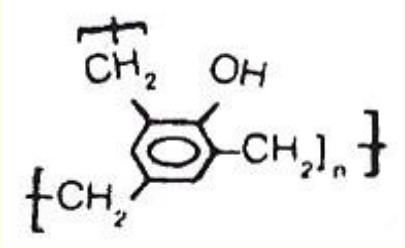
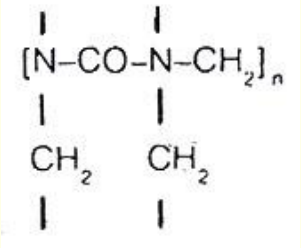
تابع جدول (٣) : أمثلة لبوليمرات تكثيف تنصهر بالحرارة :

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي كابرا أميد (نايلون 6)	 كابرولاكتام	-	$[HN-(CH_2)_5CO]_n$	بلاستيك وألياف صناعية
بوليمر الإيبوكسي	ايبى كلوهيدرين	 بس فينول A		بلاستيك في اللوا صق

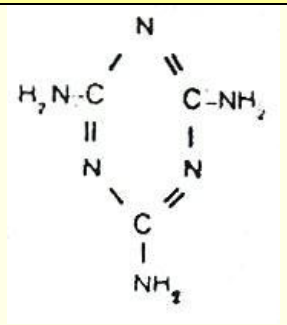
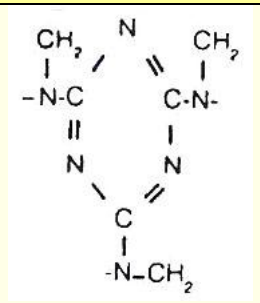
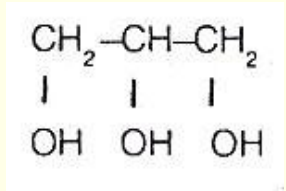
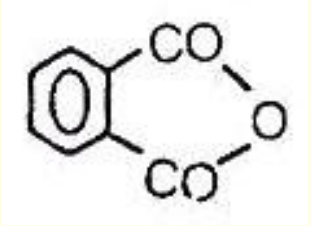
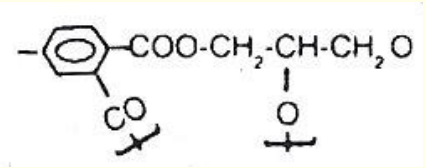
تابع جدول (٣) : أمثلة لبوليمرات تكثيف تنصهر بالحرارة :

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي كربونات	Cl-CO-Cl فوسجين	 بس فينول A		بلاستيك
بولي سيليكون	 داي ميثيل سيلان	H_2O تتم البلمرة في وجود الماء		مطاط رغوي
بولي يوريثان	O=C=N-R'-N=C=O داي أيزوسيانات	HO-R-OH دايول	$[O\text{-}R\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R'\text{-}NH\text{-}CO]_n$	إسفنج صناعي

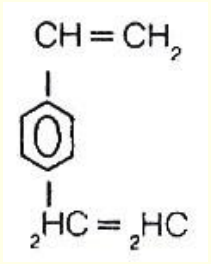
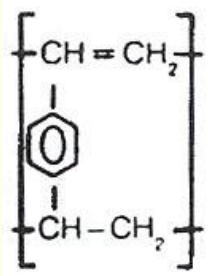
جدول (٤) : أمثلة لبوليمرات تكثيف وإضافة تتكون من شبكة في الأبعاد الثلاثة وتثبت بالحرارة Thermoset

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
فينول فورمالدهيد (بوليمر تكثيفي)	CH_2O فورمالديهيد	فينول		بلاستيك يثبت بالحرارة
يوريا فورمالدهيد (بوليمر تكثيفي)	CH_2O فورمالدهيد	$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$ Urea		بلاستيك يثبت بالحرارة

تابع جدول (٤) : أمثلة لبوليمرات تكثيف وإضافة تتكون من شبكة في الأبعاد الثلاثة وتثبت بالحرارة Thermoset

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
ميلامين فورمالدهيد (بوليمر تكثيفي)	CH_2O			بلاستيك يثبت بالحرارة
بولي أستر (بوليمر تكثيفي)	 جلسرول	 فيثالك أنهيدريد		بلاستيك في البويات

تابع : جدول (٤) : أمثلة لبوليمرات تكثيف وإضافة تتكون من شبكة في الأبعاد الثلاثة وتثبت بالحرارة Thermoset

اسم البوليمر	المونومر الأول	المونومر الثاني	الوحدة التركيبية المتكررة	الإستخدام الصناعي
بولي داي فينيل بنزين (بوليمر إضافي)		-		بلاستيك يثبت بالحرارة يستخدم في إنتاج راتنجات التبادل الأيوني.