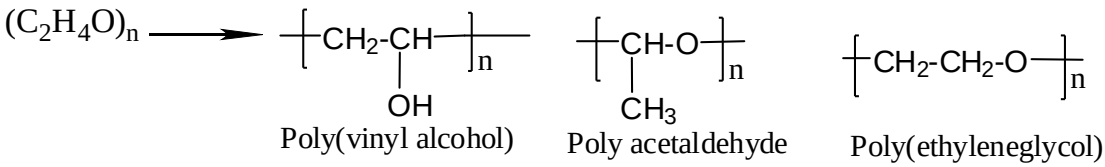
الإيزومرات البوليمرية: تعريف مهم مع القانون

هي مركبات لها نفس الصيغة الكيميائية ولكنها تختلف في الصيغة البنائية، أي كيفية ارتباط الذرات أو تركيب مجموعة من الذرات على السلسلة البوليمرية.



Poly(vinyl alcohol) Poly acetaldehyde Poly(ethyleneglycol)

ومن المعروف أن:

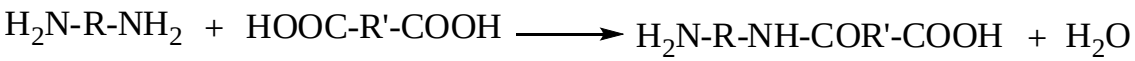
عدد الأشكال الفراغية = عدد ذرات الكاربون + ١

هناك أشباه تنشأ من مونمر واحد بحيث تختلف البوليمرات الناتجة في كيفية اتصال الوحدات التركيبية مع بعضها هناك ثلاث أنواع من الاتصال هي ((رأس – رأس)) أو ((رأس – ذيل)) أو ((ذيل – ذيل)) جيث يعتمد الارتباط على طبيعة البوليمر وعلى ظروف البلمرة .

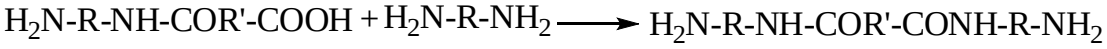
ثانياً: البلمرة التكثيفية (البلمرة ذات النمو الخطوي):

هي عملية الحصول على بوليمرات عن طريق تفاعل مونمر واحد أو أكثر ويحتوي كل مونمر على مجموعتين فعالتين Functional groups على الأقل ، ويجري التفاعل عن طريق تفاعلات متعاقبة تكون مصحوبة بتكوين جزيئات صغيرة مثل الماء أو الامونيا أو كلوريد الهيدروجين... وغيرها كنواتج عرضية.

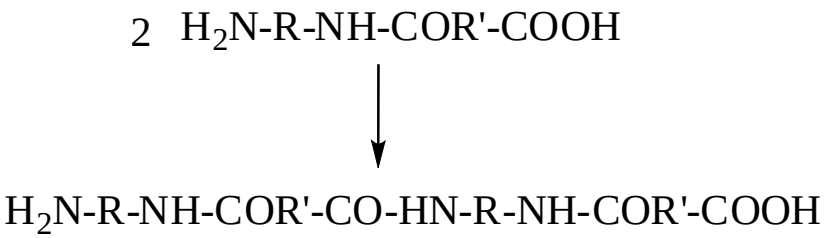
ترتبط المونمرات في حالة البلمرة التكثيفية لتكوين ما يعرف بالدايمر Dimer، حيث تتكون جزيئة ماء نتيجة لتفاعل التكثيف وكما يلي:



يمكن للدايمر المتكون أن يتفاعل مع جزيئة مونمر أخرى ليعطي ما يعرف بالترايمر Trimer وكما يلي:



وقد يتفاعل الدايمر مع دايمر أخر ليعطي ما يعرف بالتترامير Tetramer وكما يلي:



وتستمر عملية التفاعل فنحصل على البنتامير والهكساميرز... الخ الى أن تتكون سلسلة بوليمرية طويلة ذات وزن جزيئي عالي.

خصائص البلمرة التكثيفية:

١- إن المونمرات المستخدمة في عملية البلمرة تحتوي على الأقل مجموعتين فعاليتين متشابهتين أو مختلفتين، حيث نحصل على بوليمر خطي عند بلمرة مونمر يحتوي على مجموعتين فعاليتين، ونحصل على بوليمر متشابك عند بلمرة مونمرات تحتوي على أكثر من مجموعتين فعاليتين.

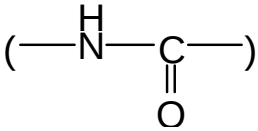
٢- تفاعلات البلمرة التكثيفية هي تفاعلات عكسية Reversible reaction حيث يحصل توازن كيمياوي بعد فترة من بدء التفاعل، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يجب الإخلال بالتوازن عن طريق التخلص من النواتج الثانوية ويتم ذلك بطرق مختلفة إما عن طرق فيزيائية كإجراء التفاعل تحت ضغط مخلخل، أو بطرق كيمياوية عن طريق إضافة مواد كيمياوية تتفاعل مع النواتج الثانوية.

٣- يرافق معظم التفاعلات التكثيفية البوليمرية تكوين جزيئات صغيرة كنواتج عرضية ثانوية مما يؤثر على سير عملية البلمرة.

٤- الوحدات التركيبية للبوليمرات التكثيفية تختلف عن المونمرات في الصيغة الجزئية، حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونمر أكثر من صيغة الوحدات المتكررة في البوليمر.

٥- يستهلك معظم المونمر في المراحل الاولى من التفاعل، وتكون سرعة البلمرة بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة.

٦- تمتاز البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة Interlinkage groups بين الوحدات التركيبية مثل البولي استرات أو البولي أميدات.. الخ.

رابطة ايثرية (- O -)، رابطة استيرية ، رابطة أميدية  وغيرها.

٧- في البلمرة ذات النمو المتسلسل فان الحركية Kineties تتم بأن تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال، وبتفاعل متسلسل واحد في وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيء البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى ولذلك لا يحصل أي تغيير في الوزن الجزيئي بعد تكوين البوليمر.....، أما في البلمرة التكثيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة وفي المراحل الأخيرة فقط تحصل معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن الجزيئي، ولذلك فإن الوزن الجزيئي يزداد كلما استمرت عملية البلمرة.

٨- ضرورة استخدام مونمرات نقية وذلك بضمان وجود النسب الصحيحة للمونمرات المستخدمة في تفاعل ، اضافة إلى أن الشوائب تؤدي إلى تفاعلات جانبية غير مرغوبة وبالتالي تؤثر على الوزن الجزيئي وتغير شكل الجزيئة البولمرية.

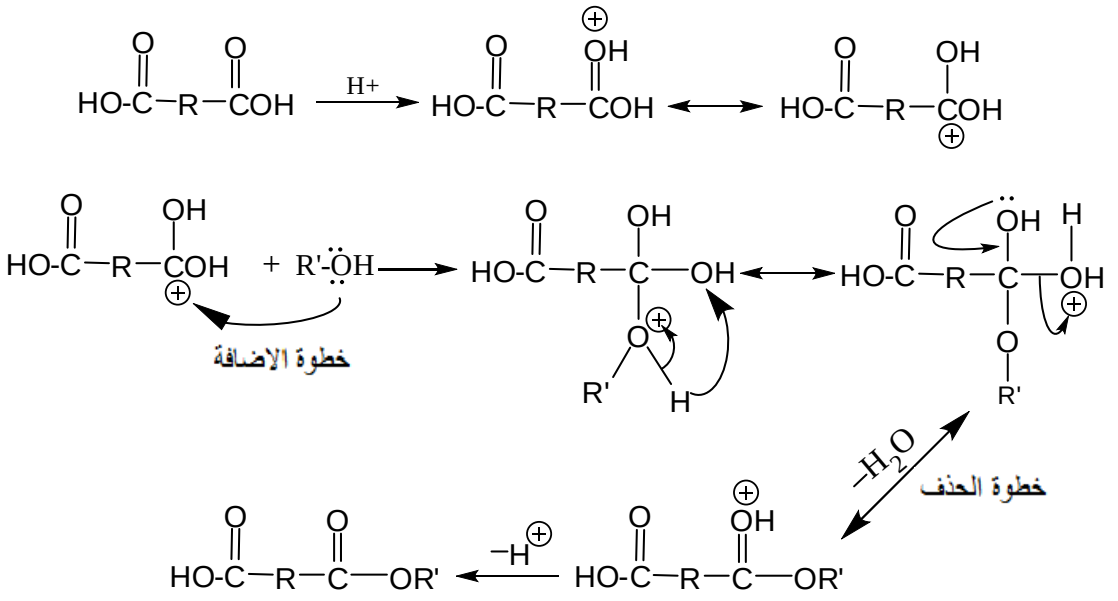
تفاعلات البلمرة التكثيفية:

أ: تفاعلات تتضمن ميكانيكية الإضافة إلى الكاربونيل ثم الحذف:

يعتبر هذا التفاعل من أكثر التفاعلات الكيميائية استعمالاً في تحضير البوليمرات التكثيفية. يتضمن هذا التفاعل خطوتين أساسيتين:

١- خطوة الإضافة الى الاصرة المزدوجة لمجموعة الكاربونيل في الحوامض الكاربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي قلق.

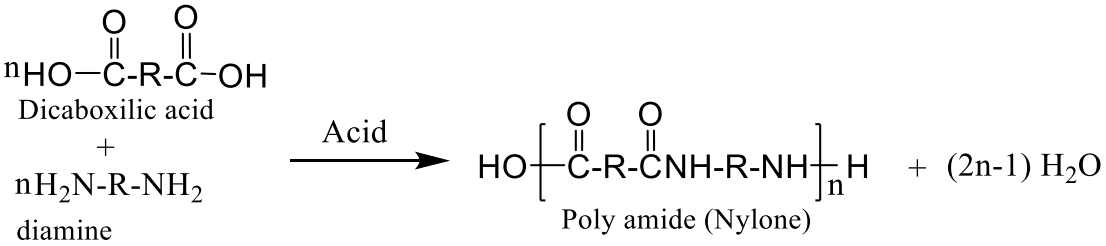
٢- خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطي ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية.



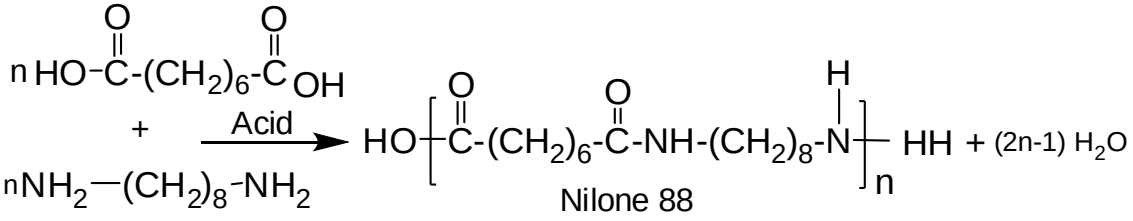
يشمل هذا التصنيف عدد كبير من التفاعلات التكثيفية:

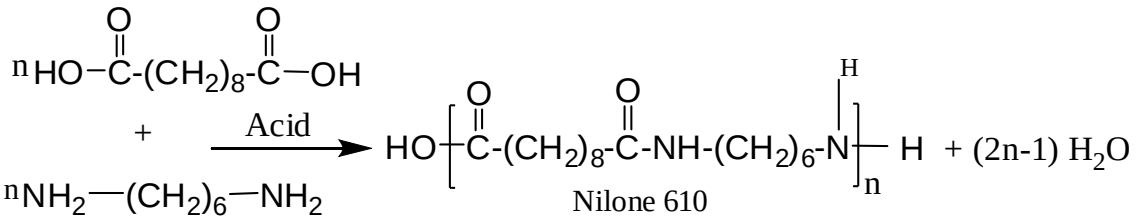
أ-تفاعلات الحوامض الكاربوكسيلية الثنائية القاعدة مع الكحولات الثنائية لانتاج البولي أسترات ويتم هذا التفاعل بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي

ب- تفاعلات الحوامض الكاربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الامين لتكوين البولي أميدات Polyamide يمكن تعجيل هذه باستعمال بعض العوامل المساعدة كالحوامض القوية أو أملاحها حيث يتم تسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت الضغط المخلخل وكما يلي:



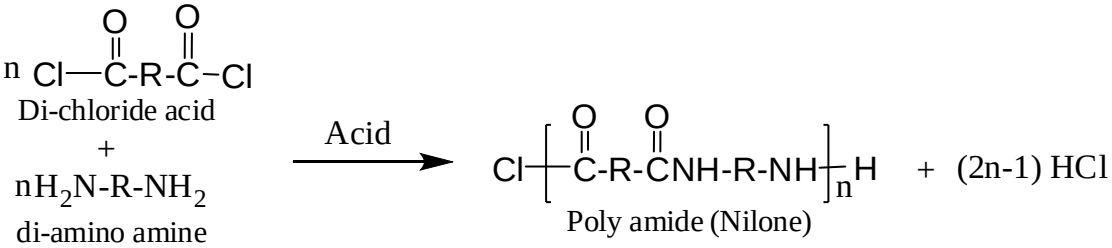
وتعتبر هذه الطريقة أعلاه مهمة لتحضير النايلون تجارياً حيث تشير أرقام النايلون الى عدد ذرات الكاربون في الامين الداخل في التفاعل وكذلك عدد ذرات الكاربون للحامض الكاربوكسيلي الداخل في التفاعل كما في الامثلة الاتية:

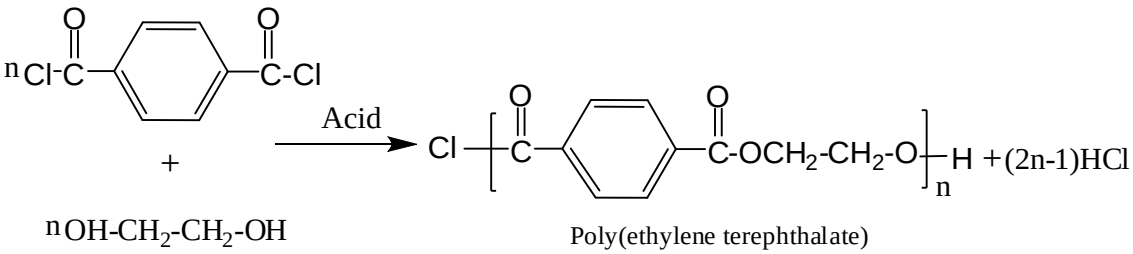




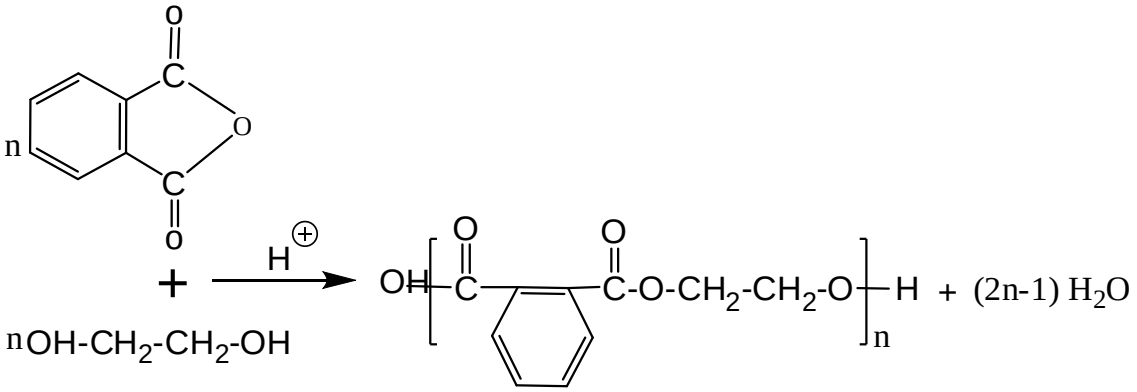
سؤال مهم جدا :اكتب معادلة تكوين نايلون 88ونايلون 610؟

ج- تفاعلات الكلوريدات الحامضية والحوامض اللامائية reaction of acid chlorides and anhydrides تمتاز كلوريدات الحوامض اللامائية بفاعليتها الشديدة للتفاعل مع الكلايكولات أو المركبات الثنائية الامين لتكوين لبولي استرات أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات الأتية:





ان تفاعلات الحوامض مع الكلايكولات مستعملة بكثرة لغرض انتاج الراتنجات الألكيدية Alkyde resins، ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي Phthalic anhydride مع كلايكول الاثلين:



تجري هذه التفاعلات على مرحلتين، المرحلة الأولى يتكون فيها حامض الهيدروكسي الكربوكسلي hydroxy acid وتكون هذه الخطوة سريعة، وفي المرحلة الثانية يتحول الحامض الهيدروكسي ببطئ الى بولي استر.

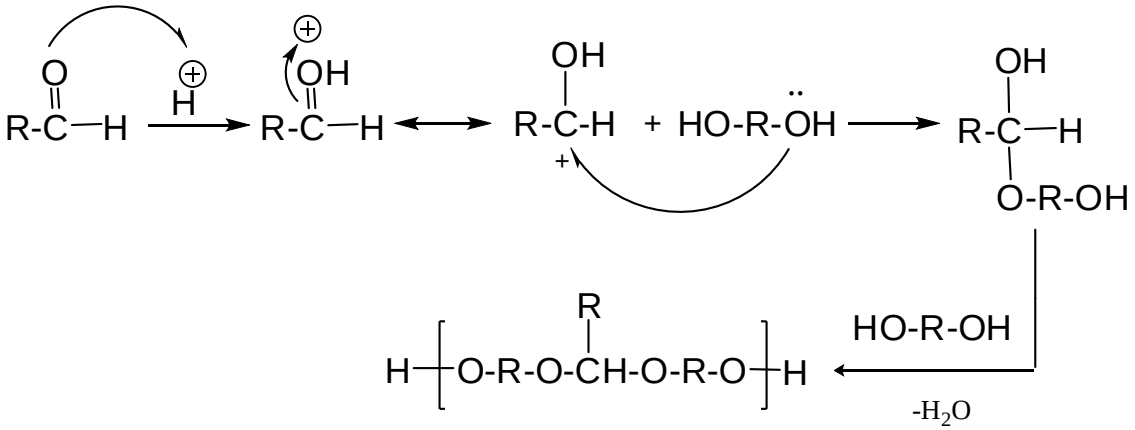
ب: تفاعلات مجموعة الكاربونيل المتضمنة على الاضافة ثم التعويض:

ان أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الالدهايدات مع الكحولات، والتي تتم بخطوتين:

١- خطوة الاضافة الى الاصرة المزدوجة في مجموعة الكاربونيل.
٢- ثم تتبعها خطوة التعويض.

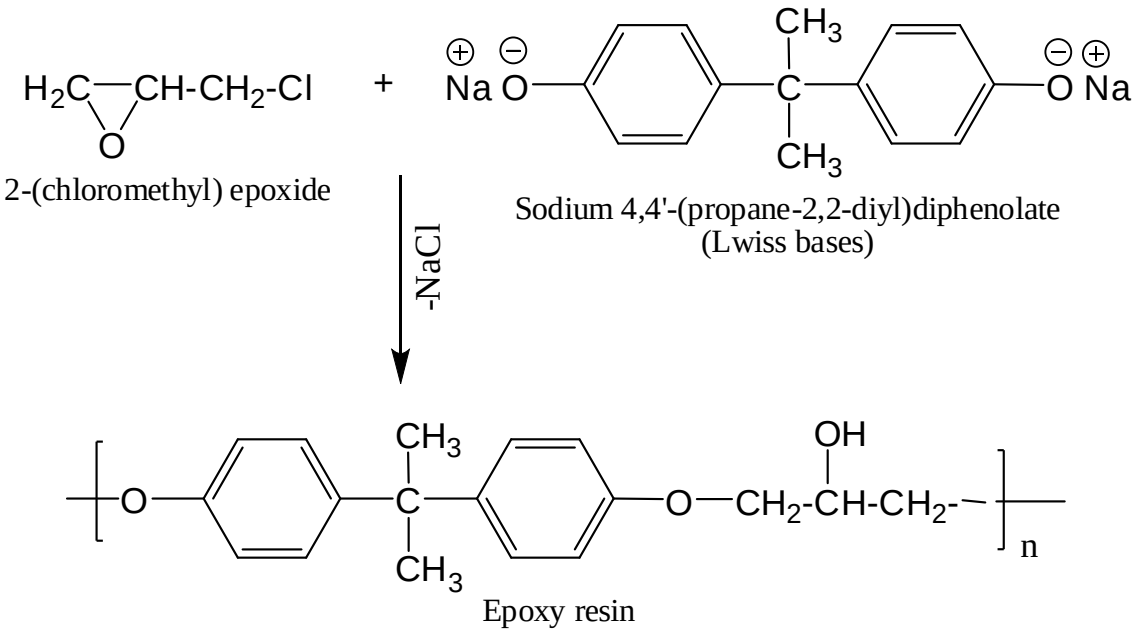
ان هذا النوع من التفاعلات يستخدم على نطاق تجاري لتحضير بعض البوليمرات المهمة صناعياً كالبولي استيالات وكذلك راتينجات الميلامين – فورمالديهايد **melami – formaldehyde**، وراتنجات الفينول – فورمالديهايد – **phenol formaldehyde resin**، وراتينجات اليوريا – فورمالديهايد **Urea – formaldehyde resin**. ويمكن توضيح خطوتي الاضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي اسيتال:

سؤال مهم جدا :حضر البولي اسيتال؟



ج: تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة (النيوكلوفيلية):

تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات التجارية، ولعل أهمها في الوقت الحاضر هي راتينجات الايبوكسي **Epoxy resins** تحضر من الأيبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس مثلاً:

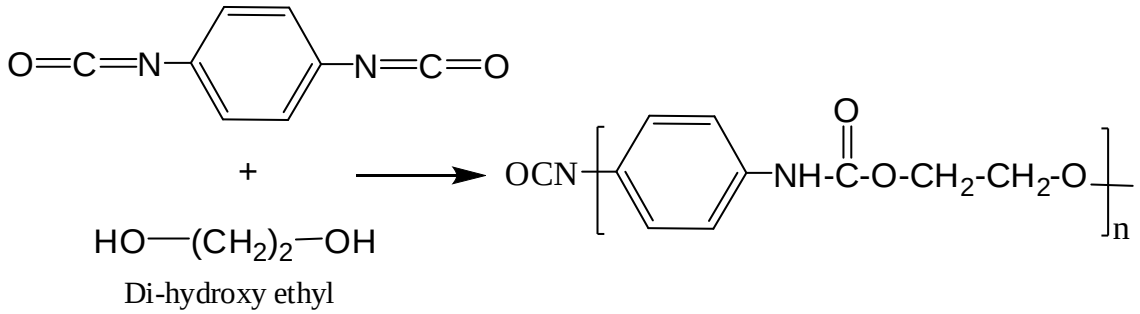


سؤال مهم جدا :حضر راتنج الايبوكسي او حضر بوليمر يستخدم كمادة لاصقة ؟

مجال استخدام الايبوكسي كمادة لاصقة باضافة مادة معالجة ومن المواد المعالجة الامينات الثالثية R_3N حيث تتفاعل مع الراتنج الايبوكسي بسهولة وبدرجة حرارة الغرفة.

د: تفاعلات الاضافة الى الاصرة المزدوجة:

من الامثلة عليه تحضير بوليمر يعرف بالبولي يوريثان ويحضر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات مع كحولات ثنائية الهيدروكسيل:



سؤال مهم جدا :حضر البولي يورثان أو الاسفنج الصناعي ؟

الراتينجات Resin:تعريف مهم جدا

عبارة عن بوليمرات ذات أوزان جزيئية واطئة وتعرف بالبوليمرات الابتدائية أو الأولية والتي تحتوي في تركيبها على مجاميع فعالة لها القابلية على التفاعل تحت ظروف معينة مؤدية إلى تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية.

راتينجات الفينول – فورمالديهايد Phenol – Formaldehyde resins:

يعرف تجارياً باسم الفينوبلاست Phenoplast وهو نوعين وكما يلي:

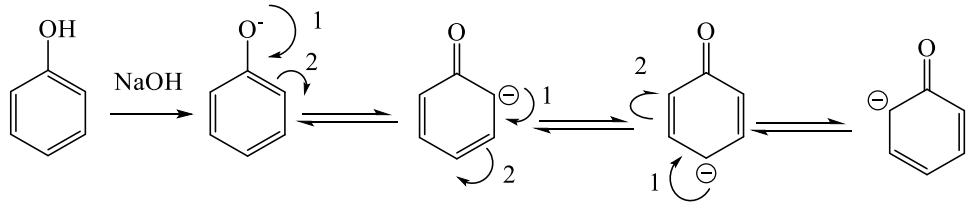
١. الريسول Resole:

نوع التفاعل : أضافة وتعويض لمجموعة الكاربونيل مهم جدا

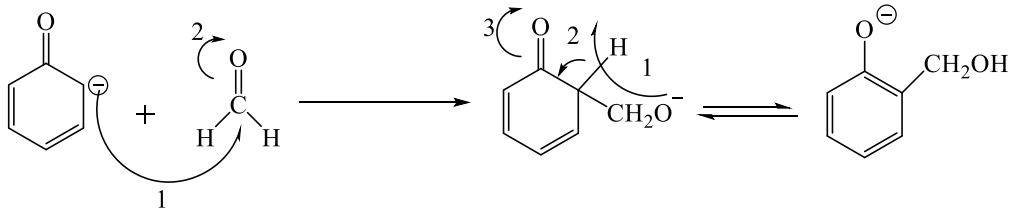
يتكون من تفاعل الفينول مع الفورمالديهايد في وسط قاعدي وبوجود وفرة من الفورمالديهايدوعند معاملته بالحرارة يتحول الى بوليمر صلب .مهم جدا

المرحلة الاولى تتضمن اضافة ايون الفينوكسيد الى الفورمالديهايد لتعطي أورثو وبارا ميثايلول.

أ- بوجود القاعدة يتم تقوية النيوكلوفيل (الفينول) وتحويلة الى ايون الفينوكسيد المستقر بالرنين ويحتوي على ثلاث مواقع فعالة الاورثو والبارا , ثم هجوم النيوكلوفيل القوي على الالكتروفيل الضعيف (الكاربونيل)

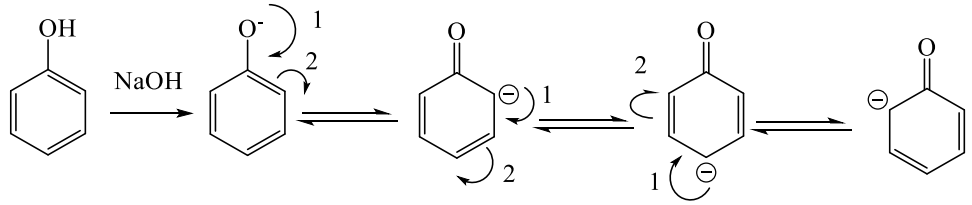


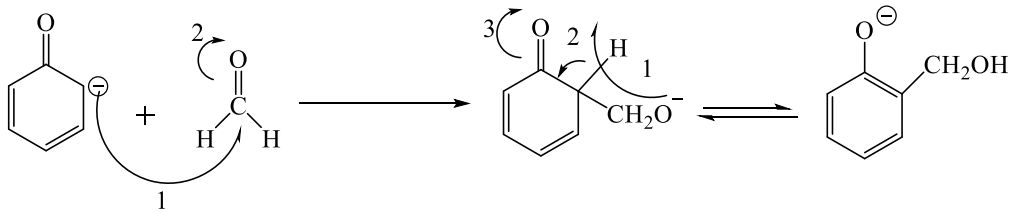
ايون الفينوكسيد مستقر بالرنين(يحتوي على ثلاثة مواقع فعالة موقعين في اورثو وموقع في بارا)



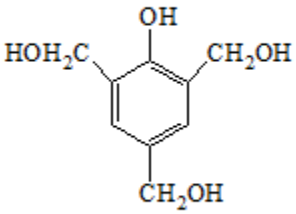
سؤال مهم جدا /مالغرض من اضافة هيدروكسيد الصوديوم في تحضير الريسول ؟

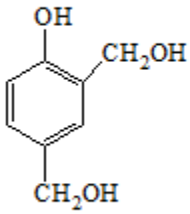
لان بوجود القاعدة يتم تقوية النيوكلوفيل (الفينول) وتحويلة الى ايون الفينوكسيد المستقر بالرنين ويحتوي على ثلاث مواقع فعالة الاورثو والبارا , ثم هجوم النيوكلوفيل القوي على الالكتروفيل الضعيف (الكاربونيل)

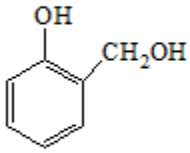




ب- ولان الفينوكسيد يمتلك ثلاث موقع فعالة لذا يتكون مزيج من احادي وثنائي وثلاثي هيدروكسي ميثايل فينول



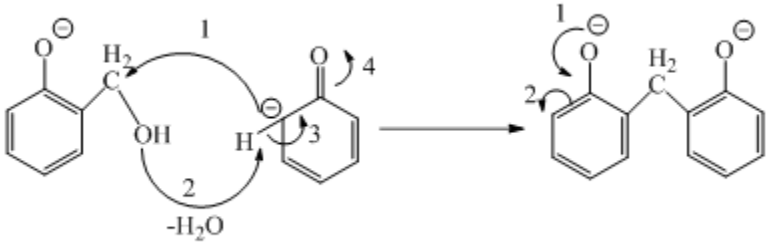




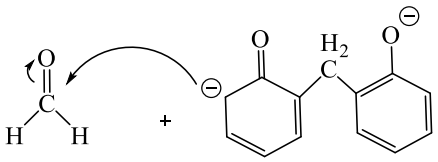
وتعتبر هذه المركبات عضوية بسيطة وسطية تكون بهيئة سائلة وهي مشتقات كحولية للفينول لا تعتبر بوليمرات .

المرحلة الثانية :

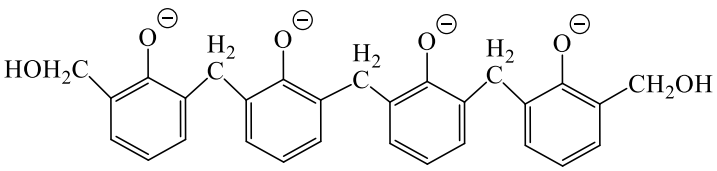
أ- تتضمن تفاعل تكثيف بفقدان جزيئة ماء بهجوم ايون فينوكسيد اخر على ناتج المرحلة الاولى



ب- ثم يستمر تفاعل الناتج اعلاه مع جزيئة فورمالديهايد اخرى



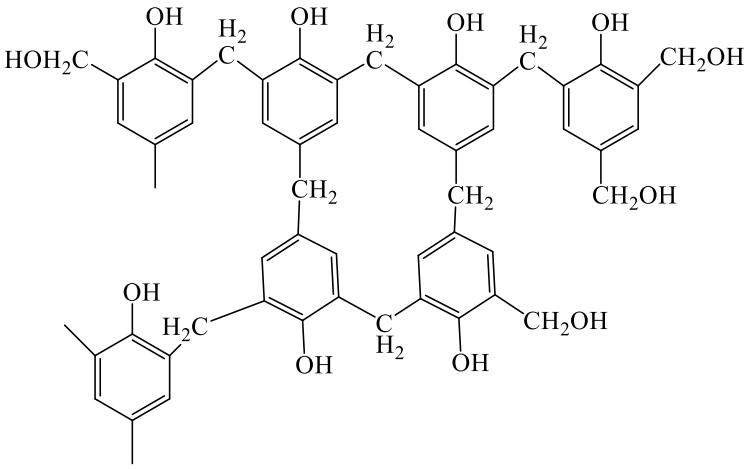
ج- وتعاد الميكانيكية نفسها وبالنتيجة تتكون بوليمرات خطية مثل الناتج التالي



Linear resole

وهو بوليمر خطي ذو وزن جزيئي واطيء نسبيا, ذائب بالوسط القاعدي ويلين او ينصهر بالحرارة (مطاوع للحرارة) ويمكن اعادة تشكلة ويحتوي على مجاميع من الميثلول(CH_2OH) ويدعى ريسول

المرحلة الثالثة : عند تسخين البوليمر الى درجات حرارة اعلى وبوجود وفرة من الفورمالديهايد يؤدي الى تكوين سلاسل متشابكة بجسور من المثلين -CH_2- وبذلك يكون بوليمر متصلب بالحرارة (غير مطاوع للحرارة) وغير ذائب وذو وزن جزيئي عالي ويدعى رزن فينول فورمالديهايد.



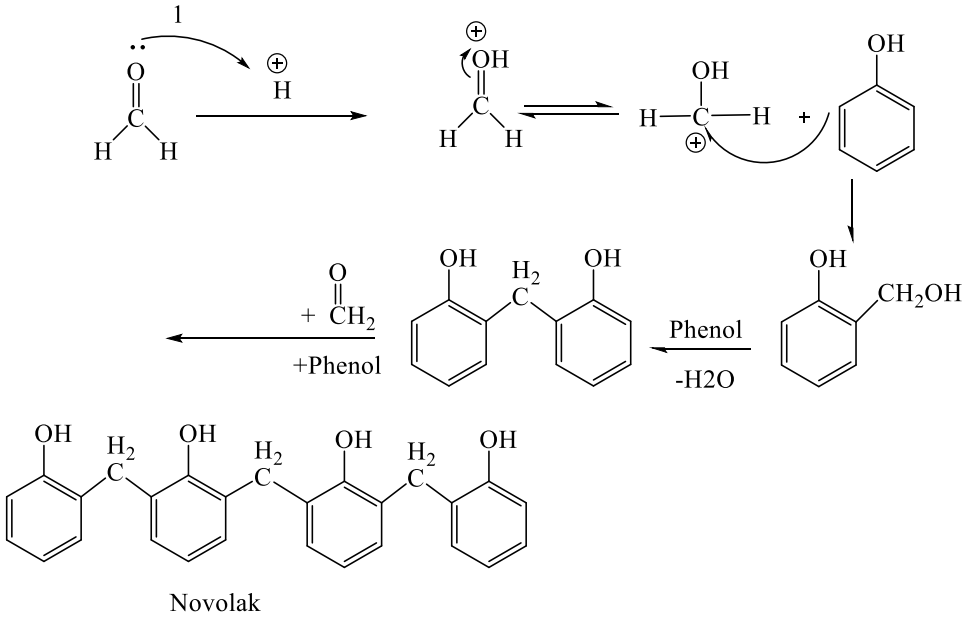
رزن فينول- فورمالديهايد

سؤال مهم جدا /مواصفات البوليمر في كل مرحلة ؟

٢. النوفولاك Novolac:

يتكون من تفاعل الفينول مع الفورمالديهايد في وسط حامضي وبوجود وفرة من الفينول

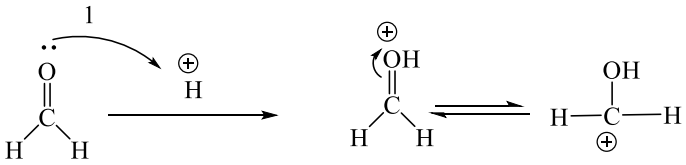
يتم تقوية الفورمالديهايد بوجود وسط حامضي الى الكتروفيل قوي ثم يتم التفاعل بينه وبين الفينول



Novolak

ماسبب اضافة الحامض في تحضير النوفولاك ؟ سؤال مهم جدا

لان الحامض يقوي الفورمالديهايد ويحوله من الكتروفيل ضعيف الى الكتروفيل قوي ثم يتم التفاعل بينه وبين الفينول



النوفولاك هو بوليمر خطي مطاوع للحرارة قابل للصهر وذو وزن جزيئي متوسط ولا يحتوي على مجاميع المثيلول (المجاميع الكحولية) في تركيبة ويتم تصلب النوفولاك اي تحولة الى شبكة ثلاثية الابعاد بأضافة زيادة من الفورمالديهايد.

مواصفات النوفولاك ؟