

المحاضرة العاشرة

البلمرة ذات النمو الخطوي Step Growth Polymerization

البلمرة التكثيفية Condensation Polymerization

تتضمن هذه البلمرة دراسة البوليمرات التي يتم تحضيرها حسب ميكانيكية النمو الخطوي وتدعى عادة مثل هذه البوليمرات بالبوليمرات التكثيفية ، نظراً لأن غالبية البلمرة التكثيفية تنتمي الى البلمرة الخطوية.

تنشأ هذه البوليمرات من بلمرة مونومير واحد أو أكثر على شرط ان يحتوي كل مونومير على مجموعتين دالتين functional groups . في حالة تحضير البوليمرات الخيطية Linear polymers . وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers . في حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونوميرات مع بعضها لتكوين الداي مير والتراي مير والتترامير ... وهكذا .

أي أن المونومير يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل مكونة جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة Oligomers . ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية فيتضاعف طول السلاسل البوليمرية وذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية . يرافق معظم تفاعلات البلمرة التكثيفية تكون جزيئات صغيرة كنواتج ثانوية وهذه النواتج الثانوية تؤثر على سير عملية البلمرة لأنه من المعروف جيداً بأن معظم تفاعلات التكثيف هي من صنف التفاعلات العكسية chemical حيث يحصل فيها توازن كيميائي Reversible reaction equilibrium بعد فترة من بدأ التفاعل .

ولغرض توجيه هذه التفاعلات باتجاه تكوين البوليمر يجب الإخلال بالتوازن الكيميائي وذلك بسحب النواتج الثانوية من اناء التفاعل حال تكوينها ووتتم بطريق كيميائية كاستخدام مواد كيميائية تتفاعل مع النواتج الثانوية كإضافة البيريدين Pyridine مثلاً للتخلص من غاز كلوريد الهيدروجين المرافق لبعض تفاعلات البلمرة . لهذا السبب نجد أن الوحدات التركيبية للبوليمرات التكثيفية تختلف عن المونوميرات في الصيغة الجزيئية حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونومير أكثر من صيغة الوحدة المتكررة في البوليمر .

تمتاز البوليمرات التكثفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة interlinkage groups بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا الاختلاف جوهري بين بوليمران بالإضافة والبوليمرات التكثفية .

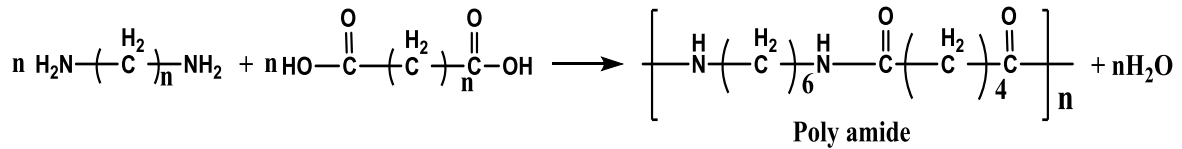
إن الحركية Kinetics التي تتم بها البلمرة ذات النمو الخطوي تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل . ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وتتفاعل متسلسل واحد وفي وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئة البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain transfer عليه. ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أي تغير في الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر . بينما في البلا في البلمرة ذات النمو الخطوي فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة بين جزيئات تفاعلات منفصلة . ففي المراحل الأخيرة فقط تحصل معظم التفاعلات بين الجزيئات البوليمرية المتوسطة الوزن الجزيئي لذلك فإن الوزن الجزيئي في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة .

وثمة نقطة هامة جديرة بالملاحظة هي أنه يجب أن يكون عدد الدالات المتفاعلة functional groups متكافئة ، وهذا يعكس مدى أهمية استخدام كميات موزونة وزناً دقيقاً من المونوميرات الحاملة لنوعين من المجاميع الدالة والنقطة الأخرى المهمة في حالة البلمرة الخطوية هي في ضرورة استخدام مونوميرات نقية وذلك بغية ضمان وجود النسب الصحيحة للمونوميرات ، إضافة إلى أن الشوائب ربما تؤدي إلى تفاعلات ثانوية غير مرغوبة تؤدي إلى تحديد الوزن الجزيئي أو تغيير شكل الجزيئة البوليمرية. يلاحظ أحيانا أنه رغم توفر النقاوة في المونومرات واستخدام النسب المتكافئة منها . حدوث تفاعلات جانبية تحدثتخل بالتوازن الكيميائي . اي جعل نسب المجاميع الفعالية غير متكافئة وذا بالنتيجة يؤثر على الوزن الجزيئي للبوليمر .

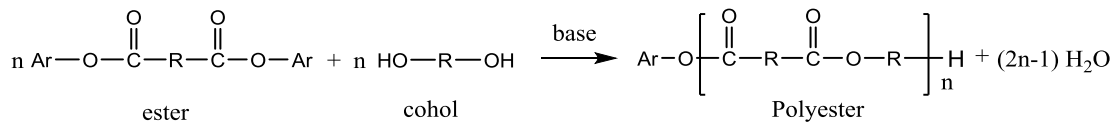
تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية:

١- تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية الثنائية القاعدية مع المركبات الثنائية الامين

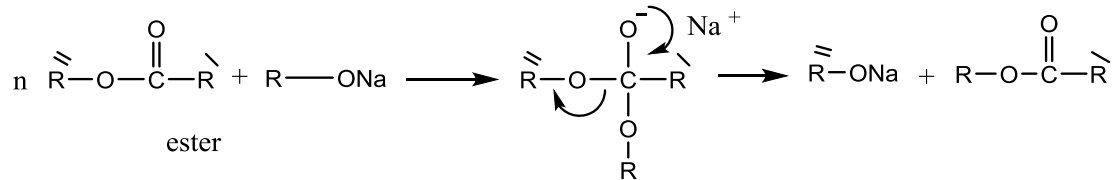
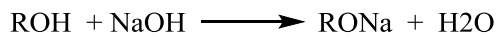
لتكوين البولي اميدات Polyamide



١- تبادل او انتقال الاستر : يتم بوجود عامل مساعد قاعدي او حامضي والعامل المساعد القاعدي الاكثر شيوعا ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة R-ONA ويسمى هذا التفاعل بالتحلل الكحولي Alcoholysis اي التفاعل مع الكحول

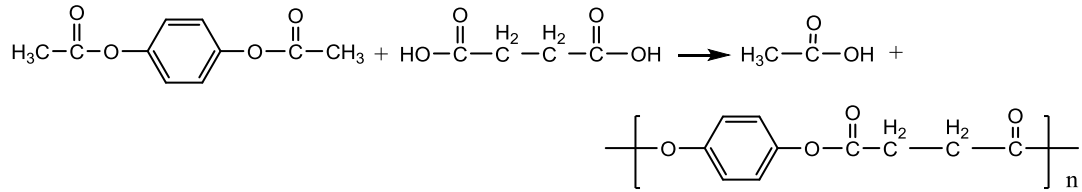
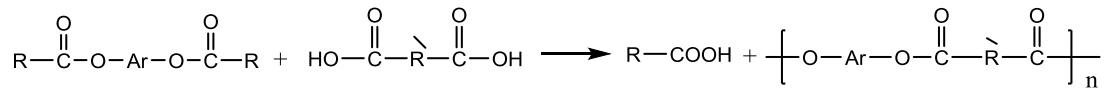
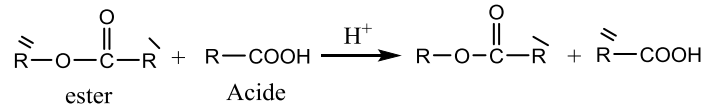


هناك نقطتان هامتان الاول ان الكحول المستخدم او الكلايكل يفضل ان يكون الفاتي وليس أروماتيا والنقطة الثانية هي ليعطي التفاعل نتائج جيدة يفضل ان يكون الاستر المستخدم ذو جزء كحولي اروماتي وليس الفاتي



اذا كان الكوكسايد الجديد RONA المتحرر الفاتي فانه يستطيع عكس التفاعل وتحويل المواد الناتجة الى مواد متفاعلة بينما اذا كان اروماتيا فانه لا يستطيع عكس التفاعل بسبب ضعفقاعديته لذلك يكون التفاعل ناجحا حيث الكحول الالفاتي يتحول الى الكوكسايد القوي بينما الفينول يكون الفينوكسايد الضعيف القاعدية.

٢- تبادل مجموعة الاسيل في الاسترات : يتم هذا التفاعل بين استر وحامض كربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي حيث يحدث بين مجموعة الاسيل (RCO) - (العائدة للاستر والحامض



٣- تفاعل الكلوريدات الحامضية والحوامض اللامائية : تمتاز كلوريدات الحوامض والحوامض اللامائية بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الكلايكولات او المركبات الثنائية الاميني لتكوين البولي استرات (Polyesters) او البولي اميدات

(Polyamides)



٤- تفاعلات الاضافة الى الاصرة المزدوجة تحضر بعض بوليمرات التكتيفية بواسطة الاضافة الى الاصرة المزدوجة واهمها هو البولي يورثان ويحضر هذه البوليمير من تفاعل الايزوسيانات مع مركبات ثنائي الهيدروكسيل.

