

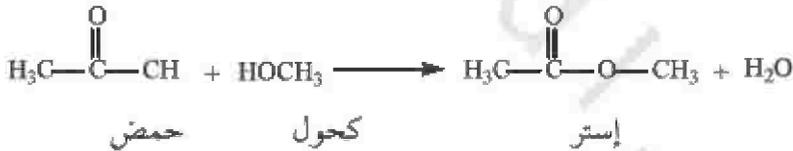
بوليمرات النمو الخطوي

Step-Growth Polymers

(٤، ١) مقدمة

Introduction

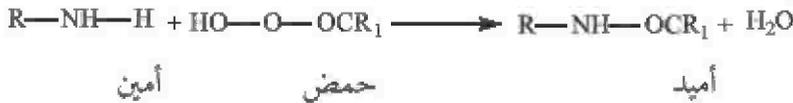
في حالة بوليمرات النمو الخطوي (التكاثف)، فإن ميكانيكية البلمرة ببساطة هي امتداد لتفاعلات التكاثف العضوية المعتادة حيث تتكون الرابطة نتيجة لخروج جزيء صغير مثل الماء H_2O أو كلوريد الهيدروجين HCl . على سبيل المثال:



أو



أيضا



هذا الوضع مختلف تماما عما يحدث في بلمرات السلسلة والموصوفة في الفصل الأخير، والفروق الرئيسية بين بلمرة الخطوة وبلمرة السلسلة معطاة في الجدول رقم (٤، ١).

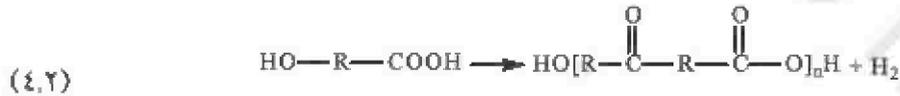
الجدول رقم (٤, ١) مقارنة بين بلمرة الخطوة وبلمرة السلسلة.

الخطوة	السلسلة
النمو خلال القالب الأم	النمو بإضافة الأحادي (المونومر) فقط عند نهاية واحدة من السلسلة
فقدان سريع لأنواع الأحادي ^(١)	بعض الأحاديات يظل حتى عند أزمة التفاعل الطويلة
علايل نفس الميكانيكية	تعمل بميكانيكيات مختلفة عند المراحل المختلفة من التفاعل
تزداد الكتلة المولية ببطء خلالها	تزداد الكتلة المولية للسلسلة الرئيسية بسرعة
تظل النهايات فعالة (ليس هناك إلهاء)	السلاسل غير فعالة بعد الإلهاء
يقل معدل البلمرة كلما قل عدد المجموعات الوظيفية	يزداد معدل البلمرة في البداية ثم يصبح ثابتا
لا يعتبر البادئ ضروريا ^(٢)	البادئ مطلوب

(٤, ٢) حركية بلمرة الخطوة

Kinetics of Step Polymerization

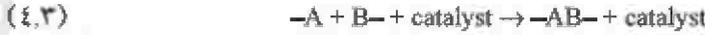
من المقترض أن تتضمن معظم بلمرات الخطوة تفاعلات ثنائية الجزيء كمفتاح لعمليات ميكانيكية. الأمثلة النموذجية لإنتاج البولي إسترات معطاة في المعادلتين رقم (٤, ١) وقصي (٤, ٢). (بالنسبة للبولي أميدات استبدل مجموعة OH بمجموعة NH₂، انظر الفصل الأول).



(١) يُستهلك الأحادي بسرعة لتفاعلات الخطوة حيث إن التفاعل الأول يكون لإنتاج مركب مزدوج الصيغة الجزئية.

(٢) الحفازات سوف تساعد التفاعل بالطبع.

عموماً ، يمكن التعبير عن التفاعلات المعطاة في المعادلتين رقمي (٤.١) (٤.٢) بالمعادلة الكيميائية العامة رقم (٤.٣) والمعادلة الحركية العامة رقم (٤.٤).



$$(٤.٤) \quad \text{Rate} = k[A][B][\text{catalyst}]$$

إذا كان تفاعل الأسترة محفزاً بمحمض (أي H^+) فإن الحفاز يكون عادة $[H^+]$ ويؤخذ في الاعتبار ميكانيكيتان حيث أيونات H^+ إما أن تكون من مصدر خارجي (حفز خارجي) أو تتوفر داخلياً من تفكك الحمض الكربوكسيلي (حفز ذاتي).

إذا افترضنا الاتحاد العنصري للمجموعتين الوظيفيتين A و B، فإن المعادلة الحركية (المعادلة رقم ٤.٤) يمكن كتابتها مثل المعادلة رقم (٤.٥).

$$(٤.٥) \quad \text{Rate} = -d[A]/dt = k[H^+][A]^2$$

من الممكن أيضاً، بمتابعة النقص في المجموعات الحمضية، A، على سبيل المثال بمعيرتها مع قاعدة لتقدير التركيز (أو عدد الجزيئات) للحمض الكربوكسيلي في بداية التفاعل وأيضاً تركيزها عند زمن t وبالتالي تحديد درجة البلمرة \overline{X}_n (المعادلة رقم ٤.٦) وحساب متوسط عدد الكتلة المولية \overline{M}_n (المعادلة رقم ٤.٧).

$$(٤.٦) \quad \overline{X}_n = \frac{N_0}{N_t}$$

$$(٤.٧) \quad \overline{M}_n = \overline{M}_0 \times \overline{X}_n$$

في المعادلة رقم (٤.٦)، N_0 يمثل عدد مجموعات الكربوكسيل الموجودة ابتدائياً ويمثل N_t تلك المجموعات الموجودة عند زمن t. في المعادلة ٤.٧، \overline{M}_0 هي قيمة متوسط الكتلة المولية وتُعطى من المعادلة رقم (٤.٨).

$$(٤.٨) \quad \overline{M}_0 = \frac{\text{Molar mass of repeat unit}}{\text{Number of monomer units in the repeat unit}}$$

أيضا افتراض أن الأعداد المتساوية من المجموعتين الوظيفيتين A و B (أي الاتحاد العنصري) يسمح باستنباط إلى أي مدى اتجه تفاعل الخطوة نحو إنتاج البوليمر (أي مدى التفاعل ، p) في فترة معطاة من الزمن (المعادلة رقم ٤.٩).

$$(٤.٩) \quad p = \frac{\text{Number of carboxylic acid groups which have reacted}}{\text{Number of carboxylic acid groups initially present}}$$

وباستخدام عدد مجموعات الكربوكسيل فإن المعادلة رقم (٤.٩) يمكن إعادة كتابتها لتصبح مثل المعادلة رقم (٤.١٠).

$$(٤.١٠) \quad p = \frac{(N_0 - N_t)}{N_0}$$

ويأتحد المعادلتين رقم (٤.٦) ورقم (٤.١٠) تنتج المعادلة رقم (٤.١١).

$$(٤.١١) \quad \overline{X}_n = \frac{1}{(1-p)}$$

ومع ذلك، إذا حدث خلل طفيف لتوازن الاتحاد العنصري للمجموعات الوظيفية، تُصبح الكتلة المولية المتحصل عليها (RMM) attainable molar mass محدودة بصورة كبيرة. على سبيل المثال، عندما يكون عدد المجموعات الوظيفية الموجودة فعلا N_A و N_B ، فإن \overline{X}_n تأخذ القيمة المعطاة في المعادلة رقم (٤.١٢) حيث r هي نسبة المادة المتفاعلة وتساوي $\frac{N_A}{N_B}$.

$$(٤.١٢) \quad \overline{X}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)}$$

يمكن أيضا استخدام المعادلة رقم (٤.١٢) للتفاعلات التي تستخدم فيها جزيئات أحادية المجموعة الوظيفية (مثلا، CH_3COOH أو CH_3OH) بفرض التحكم في درجة

البلمرة. وفي هذه الحالة يمكن حساب r من المعادلة رقم (٤.١٣) حيث N_{BM} يمثل عدد الجزيئات أحادية المجموعة الوظيفية، وتظهر في المعادلة مسبوقاً بالعدد اثنين وذلك لأن المجموعة الوظيفية الأحادية لها فقط نصف تأثير المجموعة الوظيفية الثنائية (N_B).

$$(٤.١٣) \quad r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{BM}}$$

عموماً، للتفاعل الذي يتم بالحفز الخارجي، فإن العلاقة بين نسبة التفاعل (p) أو العدد المتوسط للكتلة المولية \overline{M}_n والزمن (t) تُعطى بالمعادلتين رقم (٤.١٤) ورقم (٤.١٥) على التوالي.

$$(٤.١٤) \quad \frac{1}{(1-p)} - 1 = k'[A]_0 t$$

$$(٤.١٥) \quad \overline{M}_n = M_0(1 + k'[A]_0 t)$$

بالنسبة للتفاعل المحفّز ذاتياً فإن نسبة التفاعل والكتلة المولية يُعطيان بالمعادلتين رقمي (٤.١٦) (٤.١٧) على التوالي.

$$(٤.١٦) \quad \frac{1}{(1-p)^2} - 1 = 2k[A]_0^2 t$$

$$(٤.١٧) \quad \overline{M}_n^2 = M_n^2(1 + 2k[A]_0^2 t)$$

لاحظ الاعتماد المتبادل لكل من RMM وطريقة بناء الجزيء في البلمرة المعتمدة على الحفز الذاتي والذي يجب أن يُؤخذ في الاعتبار عند تصميم عملية معملية.

(٤,٣) التحضيرات التجارية لبوليمرات النمو الخطوي

Commercial Preparations of Step-Growth Polymers

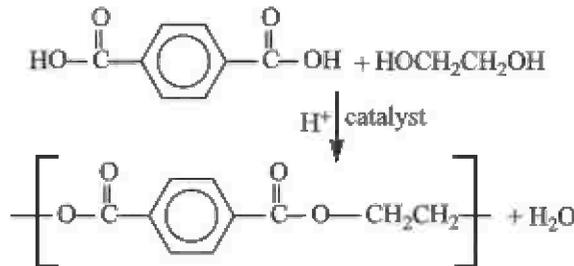
(٤,٣,١) البولي إسترات والبولي إيثيلين تيريفثالات المشبعة الخطية

Linear Saturated Polyesters, Polyethylene Terephthalate

يُعد البولي إستر أحد البوليمرات الصناعية والذي أنتج تجارياً لأول مرة بترخيص من شركة ICI في الخمسينات من القرن العشرين والمستخدم في شكل ألياف في صناعة النسيج (الاسم التجاري Terylene) وعلى شكل فيلم (رقائق) film مثل صناعة التعبئة والتغليف وفي الأفلام الفوتوغرافية، وفي تصنيع شرائط الكاسيت والفيديو، والمنتجات المشكّلة في قوالب مثل زجاجات المشروبات المحتوية على الكربونات؛ (بسبب نفاذيتها المنخفضة تجاه ثاني أكسيد الكربون والذي يضمن عدم تسرب الغاز في حالة طول فترة التخزين ومن ثم إطالة مدة صلاحية هذه المشروبات.

Synthesis (٤,٣,١,١) التسييد (التحضير)

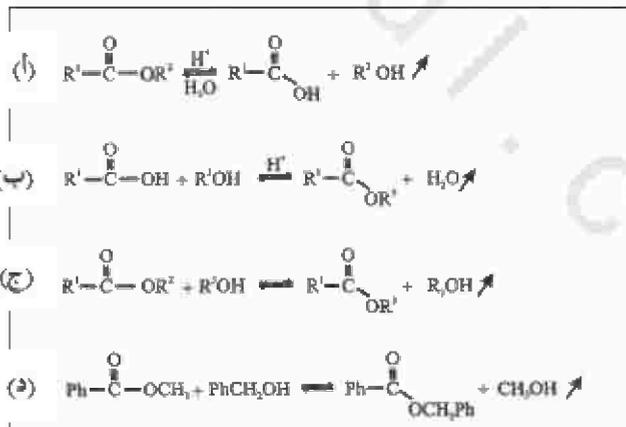
إن تحضير البولي إيثيلين تيريفثالات (PET) *polyethylene terephthalate* على نطاق معلمي يتطلب التفاعل تحت تكثيف راد بين جليكول الإيثيلين وحمض التيريفثاليك، في وجود كمية ضئيلة من بارا- طولوين حمض السلفونيك كحفاز باستخدام جهاز دين-ستارك Dien-Stark لإزالة الماء كلما تكوّن (أي ليقود التوازن تجاه الإستر) (الشكل رقم ٤,١).



الشكل رقم (٤,١). التسييد المعلمي للبولي إيثيلين تيريفثالات.

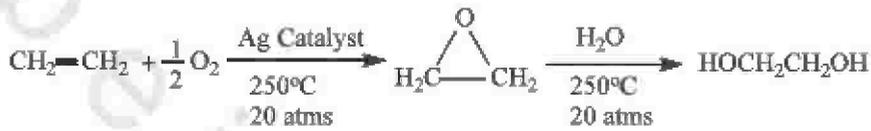
وعلى الرغم من إن المردود (الناتج) المعلمي النموذجي يكون عاليا ويصل إلى ٩٥٪ ولكن يظل غير كافٍ لإنتاج بوليمرات النمو الخطوي عالية RMM. هناك تعقيد آخر أنه قبل استخدام الحمض ينبغي تنقيته، ويكون ذلك صعبا؛ بسبب نقطة انصهاره العالية وخصائصه الذويانية الفقيرة. وهكذا فإن مشتق التيريفيثالات يكون ضروريا، مثل ثنائي أسيل الكلوريد، ولكنه أعلى ثمنا كمادة خام وغير مناسب لإنتاج عالي الحجم قليل التكلفة.

لذلك فإن تحضير PET صناعيا تستخدم فيه عملية الأستر العكسية. المبدأ العام مُعطى في الشكل رقم (٤.٢ أ-ج) وفي حالة خاصة مثل ميثيل إستر (الشكل رقم ٤.٢ د) حيث يتضح أنه كلما تحلل الإستر مائيا، فإن المكوّن الطيار يُفقد دائما من النظام. ولذلك تحدث إعادة الأستر مع إحلال المكوّن المتطاير بآخر غير متطاير إلى أن يصل التوازن إلى الإستر الناتج. يعتبر الميثانول كحولا طيارا مفيدا من مميزاته أنه يمكن إزالته كليا، أما الماء فإنه أكثر صعوبة في إزالته.

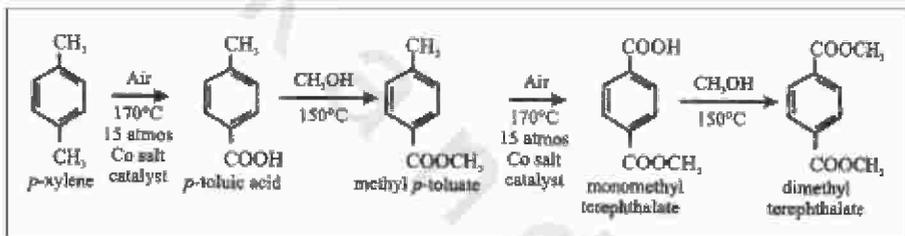


الشكل رقم (٤.٢). تفاعلات الأستر الترانس (تبادل الإستر). (أ) التحلل المائي للإستر الأول لتصاعد الكحول الطيار (ب) إعادة الأستر مع الكحول غير الطيار (ج) العملية الإجمالية (د) مثال نوعي محدد.

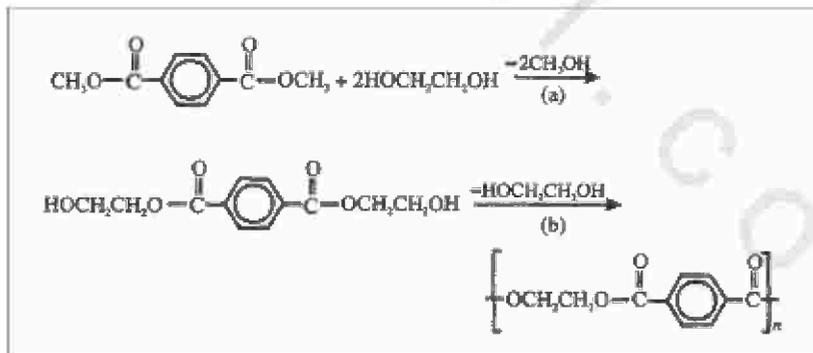
المسار الكامل لتحضير البولي إيثيلين تيريفثالات من المواد الخام المختلفة مُعطى في الأشكال من رقم (٤.٣) إلى رقم (٤.٥). لاحظ استخدام الحفازات، الضغوط العالية والمنخفضة والحرارة والتي يمكن تسهيل تطبيقها عند التشغيل على مستوى المفاعلات الصناعية.



الشكل رقم (٤.٣). التشييد التجاري للإيثيلين جلايكول (إيثان ١،٢-دايول).



الشكل رقم (٤.٤). التشييد التجاري لتنائي ميثيل تيريفثالات.



الشكل رقم (٤.٥). التشييدات التجارية للبولي إيثيلين تيريفثالات (تيريلين PET). المرحلة الأولى (a) المرحلة الثانية (b) (جوي/200°C) (جوي/290°C).

من أجل بلمرة تجارية نموذجية لثنائي ميثيل تيريفيثالات فإنها تُخلط مع الإيثيلين جلايكول بنسبة 1:2:1. وعدم التوازن الطفيف هذا مقصود للحد من قيمة RMM (وهذا يمكن الوصول إليه أيضا بواسطة إضافة جزيئات أحادية المجموعة الوظيفية للحد من نمو السلسلة)، لكن لاحظ استخدام جزيئين من الديول لكل جزيء ثنائي الإستر في بداية التفاعل.

تحدث البلمرة على مرحلتين، كما يتضح من الشكل رقم (٤.٥). الأولى، التسخين إلى حوالي 200°C عند الضغط الجوي بحث الأسترة الترانس للميثانول بواسطة الإيثيلين جلايكول، جنبا إلى جنب مع بعض التجميعات من المونومر ونمو السلسلة. في الخطوة الثانية يُسخَّن المخلوط إلى 290°C وتحت ضغط مختزل ($\sim 1 \text{ mmHg}$). الآن، تحدث أسترة ترانس أخرى حيث يتحرر جزيء واحد من الإيثيلين جلايكول، بينما يظل الآخر ليتفاعل مع جزيء قريب مجاور لبناء سلسلة البوليمر.

تعتمد اقتصاديات أي عملية كيميائية على إمكانية إعادة التدوير، وهنا الميثانول والإيثيلين جلايكول المستعاد يمكن إعادة استخدامهما.

تستخدم الحفازات في كل من الخطوتين السابقتين، وتُعد خلاص المنجنيز (أو أي ملح لمعدن مكافئ) أحد الحفازات مألوفة الاستخدام في الخطوة الأولى، بينما ثلاثي أكسيد الأنتيمون هو المفضل الآن للاستخدام في الخطوة الثانية.

تسمح الآن التطورات الحديثة في التنقية بالاستخدام المباشر لحمض التيريفيثاليك في تفاعل البلمرة. وهذا يعطي نفس المركب الوسيط بعد الخطوة الأولى وتبقى الخطوة الثانية كما هي.

في كل حالة من الحالتين يستمر التفاعل النهائي إلى أن تصل قيمة RMM إلى القيمة المطلوبة وهي 20000 لتطبيقات الأفلام الرقيقة و 30000 للتشكيل في قوالب (قابلة).

(٢، ١، ٣، ٤) تشكيل البولي إيثيلين تيريفثالالات

Processing of Polyethylene Terephthalate

أحد المقومات الأساسية التي تعتمد عليها تقنية البوليمر هي المقدرة على تعديل خواص البوليمر بواسطة معالجة بعد البلمرة. يتأثر سلوك PET بدرجة تبلوره (نقطة الانصهار T_m تكون 265°C). فمن المألوف في صناعة الألياف أن يُسحب البوليمر المحضّر المنصهر خلال مُسكيات الألياف الاصطناعية إلى هواء الغرفة، ثم يتم شدّها لإحداث استطالة (عملية سحب) وذلك فوق درجة الانتقال الزجاجي (T_g) وهي 80°C ؛ وذلك لحث التوجيه، ثم تُسحب مرة أخرى تحت شد عند 200°C للحصول على أقصى درجة من التبلور. وتستخدم معالجات متعددة مشابهة لذلك في إنتاج الأفلام أو إنتاج بوليمر قابل للتشكيل في قوالب.

قوى الشد المعهودة للبولي إيثيلين تيريفثالالات (PET) في أشكاله المختلفة هي: الألياف 700 MPa ، الفيلم 180 MPa ، لقولبة غير متبلورة 55 MPa ، وقولبة متبلورة 76 MPa . يعتبر PET عازلاً كهربائياً جيداً. كما إنه مقاوم كيميائياً للماء، والحموض المعدنية المخففة (ولكن ليست القوية منها) والقواعد، ولكنه يتأثر بالقواعد العضوية، حيث تهاجمه وتتلفه، ولذلك فإن ملامسته مع الأمينات أمر غير مرغوب. وفي نطاق محدود يمكن استبدال PET بالبولي بيوتيلين تيريفثالالات *polybutylene terephthalate* (PBT) حيث تُستبدل $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$ بـ $\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$ على أنها المكوّن الدايل. والسبب لا يرجع إلى عملية البلمرة، ولكنه يعود إلى متطلبات التصنيع حيث يستغرق PET وقتاً طويلاً أثناء تصنيعه لكي يتبلور بينما يتبلور PBT بسرعة أكبر. تجنّب هذا التأخير يعتبر سبباً كافياً لتبرير استخدام البوليمر البديل.

(٤,٣,١,٣) ملدنات البولي إستر Polyester Plasticizers

ينتشر استخدام الإسترات البسيطة مثل ثنائي أوكثيل فيثالات (ثنائي إيثيل هكسيل فيثالات) كملدنات في تصنيع البوليمر، على سبيل المثال، لتطوير خواص البولي فاينيل كلوريد (polyvinyl chloride (PVC) (الفصل الثالث)، ولكن في الغالب يفضل استخدام المواد التي لها RMM أعلى ؛ لأنها أقل تطايرا وأكثر صعوبة في انفصالها عن البوليمر. وهذا مهم جدا في تطبيقات الموجات الدقيقة (الميكروويف). ويعتبر البولي إستر والي لها RMM معتدلة (500-10000) مناسبة كملدنات، والدايولات المستخدمة تتضمن مشتقات الإيثان والبروبان، ومشتقات البيوتان، متضمنة البولي إثيرولات polyetherols مثل البولي إيثيلين جلايكول منخفض RMM، بينما ثنائية الحمض تكون عادة أليفاتية بدلا من الأروماتية (العطرية) مثل حمض الأديبيك adipic وحمض السيباسيك sebacic. مثل هذه الراتنجات المنتهية بثنائي هيدروكسي تستخدم كأجزاء لأنظمة البوليمر الأخرى مثل البولي يوريثينات (انظر لاحقا). يمكن أيضا أن تُستخدم وحيدة الكحول monools كمثبطات لنمو سلاسل البوليمر end-cappers وذلك للتحكم في RMM.

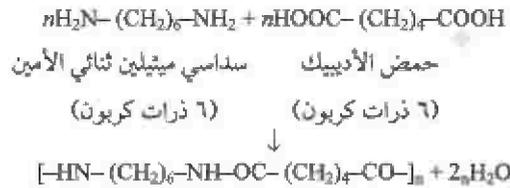
(٤,٣,٢) البولي أميدات المشبعة الخطية (النايلونات)**Linear Saturated Polyamides (Nylons)**

إنها النجاح الأعظم للعالم Carothers في Du Pont de Nemours (الولايات المتحدة الأمريكية)، الذي بدأ دراسة البلمرة الاصطناعية عام ١٩٢٩م. بحث كاروزرس Carothers أيضا في البولي إستر ولكنه استخدم المواد الأليفاتية بدلا من الوحدات الأروماتية المستخدمة حاليا في البولي إيثيلين تيريفيثالات الناجح صناعيا. تلك البولي إستر الأليفاتية لها درجات انصهار منخفضة ومقاومة ضعيفة تجاه التحلل المائي.

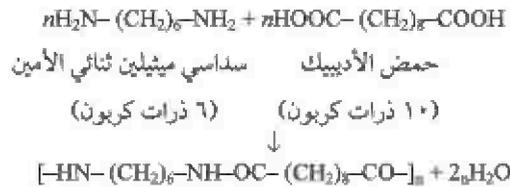
وعلى الرغم من أن النايلونات التي تكونُ بكمية كبيرة في الحالة الصلبة روابط هيدروجينية عبر الروابط N-H المرتبطة بمجموعة الأמיד تنتج مواد جيدة حتى عندما تكون السلسلة الرئيسية بأكملها مكونة من مجموعات أليفاتية.

قاد التوفّر التجاري للنايلون ٦.٦ في عام ١٩٤٠م إلى النجاح في إنتاج جوارب النايلون النسائية بسبب القيمة العالية المضافة لهذا البوليمر عند استخدامه للملابس في صناعة الأزياء. لم تشمل براءات اختراع Du Pont's بحثاً عن مثيلات النايلون، وقد قاد ذلك إلى تطوير متماكب البوليمر النايلون ٦ بواسطة معهد I.G. Farben في ألمانيا عام ١٩٤٠م. الأشكال البنائية لمعظم النايلونات التجارية الهامة وأنظمة تسميتها معطاة في الشكل رقم (٤.٦). لاحظ تباين الاتجاهات لمجموعات الربط في النايلون ٦.٦ والنايلون ٦ والتي تعتبر متماكبات. إن لها تأثيرات دقيقة يصعب فهمها عن خواص البوليمر (انظر ص ١١). يعتبر النايلون ٦.٦ والنايلون ٦ الأمثلة الأكثر انتشاراً. ولكن هناك مدى من النايلونات الأخرى مبني على هذين النوعين من المتماكبات ومنهم النايلون ٦.١٠ والنايلون ١١ الممثلة في الشكل رقم (٤.٦).

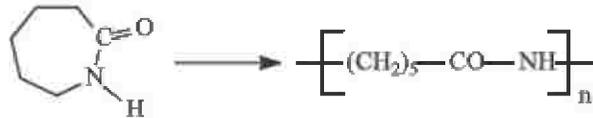
النايلون ٦.٦



النايلون ٦.١٠



النايلون ٦



كابولولاكتام
(٦ ذرات كربون)

النايلون ٦٦

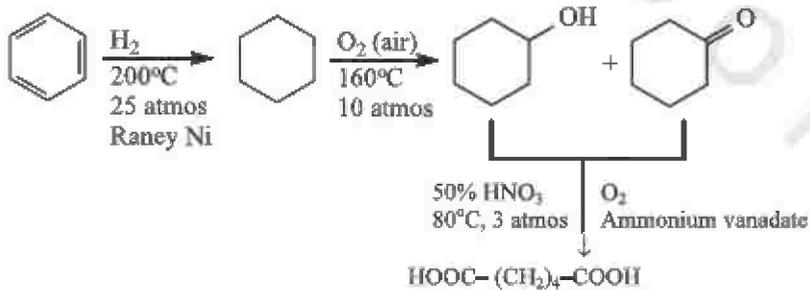


الشكل رقم (٤,٦). الأشكال البنائية لبولي أميدات النايلون الهامة.

Raw Materials المواد الخام (٤,٣,٢,١)

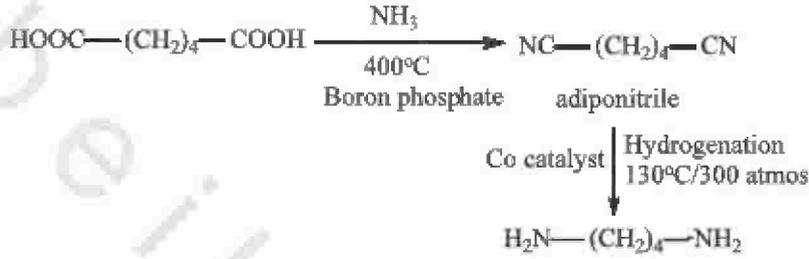
النايلون ٦,٦ Nylon 6,6

يحتوي النايلون ٦,٦ على وحدتين مرتبطتين معا، تحتوي كل منهما على ست ذرات كربون، ومن المجدي اقتصاديا أن يكون هناك إمكانية لتحضير إحدى الوحدتين من الأخرى. ويعتبر البنزين أرخص مكوّن خام متوفّر حيث يحتوي على ست ذرات كربون ويمكن تحويله إلى حمض الأديبيك أولا بالهدرجة ثم بالأكسدة على خطوتين مختلفتين (الشكل رقم ٤,٧).



الشكل رقم (٤,٧). المسار التجاري إلى حمض الأديبيك.

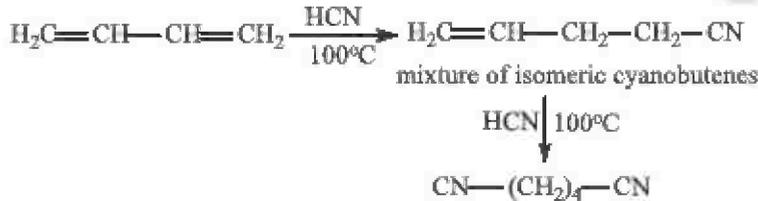
يمكن تحويل حمض الأديبيك إلى سداسي ميثيلين ثنائي الأمين عبر ثنائي النيتريل كما يتضح من الشكل رقم (٤.٨). لاحظ مرة أخرى استخدام الضغوط العالية والحفازات.



الشكل رقم (٤.٨). تحويل حمض الأديبيك إلى سداسي ميثيلين ثنائي الأمين.

يعتبر توفر المواد البادئة هام اقتصادياً بالنسبة للتصنيع، وتوجد هنا فرصة مناسبة لتحويل أحاديات بلمرة السلسلة إلى مواد مفيدة لبلمرة النمو الخطوي. هناك مساران حديثان من أحاديات السلسلة إلى الأديونيتريل، والذي يعتبر مركباً وسطياً مفيداً حيث أنه يتحلل إلى حمض الأديبيك أو يُختزل إلى سداسي ميثيلين ثنائي الأمين ليعطي كلا المكونين الضروريين للنايلون ٦.٦.

الأديونيتريل من البيوتاديين **Adiponitrile from butadiene** : يتطلب ذلك إضافتين متتابعتين لسيانيد الهيدروجين (الشكل رقم ٤.٩) حيث تعطي الإضافة الأولى مخلوطاً من المتماكبات يتحتم فصلهما قبل الاستمرار.

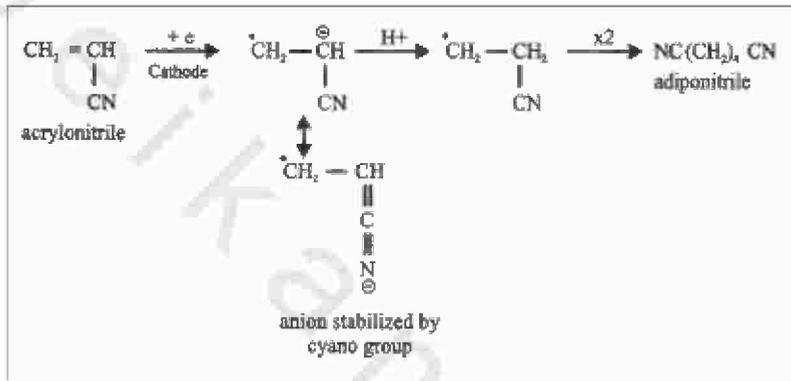


الشكل رقم (٤.٩). تحويل البيوتاديين إلى أديونيتريل.

(٤,٣,٢,٢) المسار الكهروكيميائي نحو الأديبونيتريل

Electrochemical Route to Adiponitrile

لقد تطوّر هذا بواسطة Monsanto بتحويل أكريلونيتريل إلى أديبونيتريل بواسطة الازدواج الهيدروجيني للأحادي hydrodimerization بطريقة كهروكيميائية (الشكل رقم ٤.١٠).



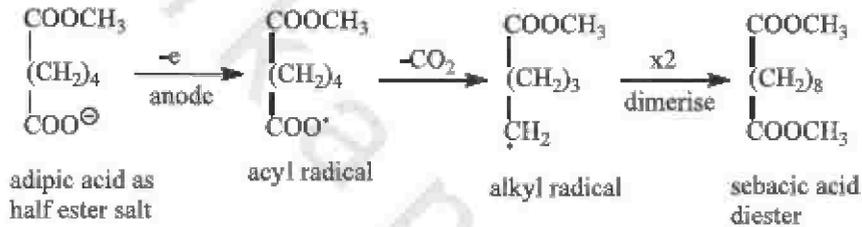
الشكل رقم (٤.١٠). مسار اختزالي كهربي من الأكريلونيتريل إلى الأديبونيتريل.

ويحتمل أن ينتج عن ذلك عدد من النواتج الجانبية والتي تتطلب تطويراً أساسياً كبيراً لحد منها. تظل هذه العملية الكهروعضوية مستخدمة على النطاق التجاري إلى الآن لإنتاج أطنان من المنتج بواسطة شركة BASF.

(٤,٣,٢,٣) حمض السيباسيك $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ Sebacic Acid

ما زال هذا الحمض يُستخرج من المنتج الطبيعي زيت الخروع والذي يمكن اعتباره إستر الجليسول. يعطي التحلل المائي حمض الرايسينوليك ricinoleic acid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ، والذي ينقسم بطريقة مؤكسدة. يعطي ذلك مردوداً ٥٠٪ من زيت الخروع ولكن يظل مقبولاً للنمو بسبب أن المادة الخام البادئة من المصادر المتجددة حيوية.

يوجد أيضا مسار كهروكيميائي لتحضيره من حمض الأديبيك وذلك باستخدام أكسدة كولب Kolbe الكهربية لأملاح الكربوكسيلات (الشكل رقم ٤.١١). بداية، يمكن تحويل حمض الأديبيك إلى نصف إستر وذلك لحماية إحدى مجموعتي الكربوكسيلات من التفاعل الكهروكيميائي. ثم يتأكسد ملح الكربوكسيلات نصف الإستر كهربيا عبر جذر أسيلوكسي، مع فقد ثاني أكسيد الكربون، إلى جذر ألكيل حيث يزدوج مع جزيء آخر ليكون الناتج.



الشكل رقم (٤, ١١). مسار كهربى مؤكسد من حمض الأديبيك إلى حمض السيساميك.

لتفاعل كولب عدد من النواتج الجانبية وتتطلب الظروف المثالية تحكما بعناية في الظروف.

(٤, ٣, ٢, ٤) تحضير بوليمر النايلون ٦, ٦ (أيضا النايلون ٦, ١٠ والبوليمرات المشابهة)

Typical Polymer Preparation for Nylon 6,6 (Also Nylon 6,10 and Similar Polymers)

من المطلوب التحكم بعناية في الاتحاد العنصري للتأكد من الحصول على RMM

عالية وحتى للنواتج ذات RMM منخفضة فإنه مطلوب التحكم بدقة في قيمة الاتحاد

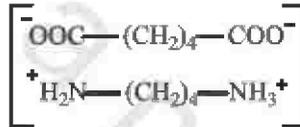
العنصري مضبوط قبل إضافة مشبطات لنمو سلاسل البوليمر أحادية المجموعة الوظيفية

لتحديد RMM. تؤخذ نفس الاعتبارات للبولي إسترات وأي بوليمرات محضرة بالنمو

الخطوي من جزيئين ثنائي المجموعة الوظيفية (مثلا يتفاعل X-X مع Y-Y ليعطيا

X-XY-YX-X ، .. إلخ).

لشرح النايلون ٦,٦ ببساطة على المستوى المدرسي يُوضع مكونان لا يمتزجا ثنائي الأمين وثنائي الأسيل في كأس وتُسحب خيوط البوليمر بعيدا عند تكونها عند السطح البيئي بين السائلين، وتوضح تلك التجربة المبدأ الأساسي لإنتاج الألياف. ومع ذلك، فإن البوليمر المتكون له خواص رديئة، ومن أجل الإنتاج التجاري فلا بد من التحكم في الاتحاد العنصري بدقة مع ملاحظة أن الأمينات تعتبر قواعد عضوية. تعادل الحمض ثنائي الكربوكسيل مع ثنائي الأمين في المحلول الميثانولي المغلي يُرسَّب الملح بنسبة 1:1، حيث يرشَّح ويُذاب في الماء للبلمرة (الشكل رقم ٤,١٢). وكبدليل، يمكن أن يحدث التعادل في الماء باستخدام التوصيلية لتقدير نقطة النهاية. يُستخدم هنا محلول الملح المائي للوصول إلى الهدف.



الشكل رقم (٤,١٢). "ملح النايلون" يعطي الاتحاد العنصري التام للنايلون ٦,٦.

في مثل هذه البلمرة أو الصور المتباينة للنايلون المشابه فإن محلول مركز من ملح النايلون، مع كمية من حمض الإيثانويك (حمض الخل) كمجموعة أحادية وظيفية رخيصة مشبطة لنمو سلاسل البوليمر. يُسخَّن حتى 220°C معطيا ضغط مقداره 20 atm. بعد ساعات قليلة تُرفع درجات الحرارة إلى 280°C ، لتسمح للبخار والمواد الطيارة أن تنبعث، وفي آخر الأمر تاركة ١٪ رطوبة في النظام. يُثبَّق المصهور الساخن تحت النيتروجين حيث يسبب الأكسجين تغيُّرا في اللون (يُطبَّق هذا المفهوم على العديد من البوليمر الساخنة المنصهرة).

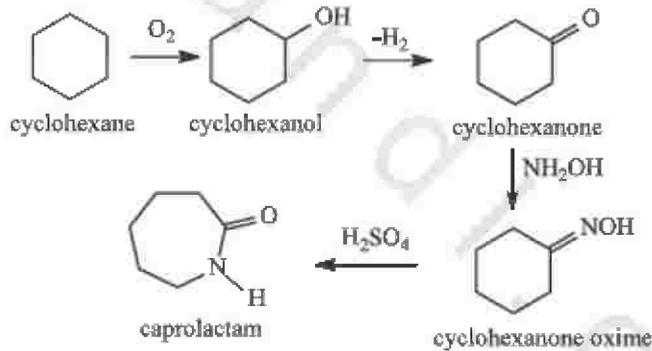
(٥, ٢, ٣, ٤) النايلون ٦ Nylon 6

يُستخدم النايلون ٦ على نطاق كبير جدا. ويعتبر الأحادي كايرولكتام الأמיד الحلقي لحمض أوميغا-أمينو الهكسانويك (حمض الأمينو كايرويك)، والذي يعتبر

من الأنواع ثنائية المجموعة الوظيفية غير المتجانسة والتي لها اتحاد عنصري ثلثائي صحيح.

يُصنَع البوليمر من اللاكتام بدلا من الحمض الأميني حيث لا يحتاج إلى إزالة الماء خلال تكوين السلسلة. وأبعد من ذلك، فليس هناك من حاجة لتحضير اللاكتام من الحمض الأميني، فهناك استراتيجيات صناعية لطيفة لتحضير الجزيء الحلقي من المواد البادئة البسيطة.

يوضح الشكل رقم (٤.١٣) أفضل تشييد معروف للاكتام ويتضمن تحويل الهكسانون الحلقي (من البنزين) (انظر الشكل رقم ٤.٧) إلى الأوكسيم، والذي يتعرض لإعادة ترتيب بيكمان Beckmann المحفَّز حمضيا ليعطي مباشرة اللاكتام.

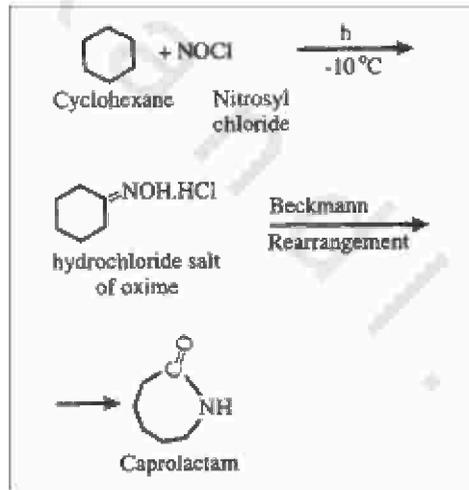


الشكل رقم (٤.١٣). المسار التجاري إلى أوميغا-كابرو لاكتام.

يُفضل الأوكسيم بالتعادل القاعدي مع الأمونيا المائية الرخيصة إلى زيت يُعاد ترتيبه مع حمض الكبريت المدخَّن (SO_3/H_2SO_4) ليعطي الناتج الذي يتطلب التعادل مرة أخرى مع الأمونيا. يُولَّد ذلك كميات كبيرة من كبريتات الأمونيوم وتعتمد اقتصاديات ذلك على إمكانية استغلال هذا المنتج الثانوي أيضا.

هناك مسار مطوّر بدون فصل الأوكسيم مع استخدام حمض أقل (وبالتالي ملح كبريتات أقل كنتاج ثانوي)، يستخدم أمينو حمض الكبريت ليأخذ الكيتون مباشرة إلى الناتج المعاد ترتيبه بدون فصل الأوكسيم، وهذا يوفر بشكل عام في العملية نتيجة لإزالة خطوة.

هناك مسار شيق يستخدم الكيمياء الضوئية، والذي يشبه الكيمياء الكهربائية، ولكنه لا يُستخدم بكثرة عند إنتاج كميات كبيرة. نحتاج إلى مفاعل من نوع مختلف مقارنة بالتفاعل الحراري. يُشعّ الهكسان الحلقي وكلوريد النيتروزيل في حمض الهيدروكلوريك بواسطة مصباح بخار الزئبق (الشكل رقم ٤.١٤).



الشكل رقم (٤.١٤). المسار الكيميائي الضوئي إلى أوميغا-كابرو لاكلتام.

يُبرّد التفاعل حتى -10°C (من سمات التفاعلات الكيميائية الضوئية أنها لا تتطلب حرارة لكي تبدأ حيث إنه من المحتمل أن تسبب تفاعلات جانبية). إجمالاً، تكون تكاليف المادة الخام أقل والناتج الجانبي الملحي المتكون يكون أقل.

(٤,٣,٢,٦) البلمرة إلى النايلون ٦ Polymerization to Nylon 6

يُخلط الكابرو لاكتام مع ١٪ حمض الإيثانويك (الخليك) كمثبطة لنمو سلاسل البوليمر للتحكم في RMM و 5-10% (وزنا) من الماء، ثم التسخين حتى 220°C لمدة 12 ساعة، مع تقلل الضغط للاحتفاظ به عند 15 جوي. ومن ثم يُعالج الناتج المصهور. يؤدي الماء إلى فتح بعض اللاكتام وتكوين حمض أوميغا-أمينو، ولكن تحدث البلمرة أيضا بالأميدة الترانس (تبادل الأميد) حيث يفتح اللاكتام بمجموعة أمينو طرفية بدون انطلاق الماء.

كيميائيا، يبدأ فتح اللاكتام بواسطة النيوكليوفيل وأي نوع أنيونية مناسبة، وأنواع الأزواج الحرة كما أن الأنواع الغنية بالإلكترون يمكن أن تفي بالحاجة. يمكن استغلال ذلك بشكل مغاير لامائي للعملية والذي يمكن تطبيقه في تفاعل الحقن القولبي *Reaction Injection Moulding (RIM)*، العملية التي تطورت في ألمانيا في الستينات من القرن العشرين للبولي يوريشينات حيث تحدث البلمرة فعليا في قالب الحقن. الطريقة المعدلة اللامائية لمسار الكابرو لاكتام إلى النايلون ٦ لها أيضا حركية مناسبة، وتعطي بادئا أنيونيا قويا مثل الفلز القاعدي، حيث يستخدم أميد فلزي أو هيدريد فلزي. تقع الكيمياء خارج نطاق هذا الكتاب التمهيدي *primer*، ولكن هذا التمهيد يعطي لنا مثلا طريفا كيف أن فهم العوامل الحركية والميكانيكية يمكن أن يؤدي إلى الاستخدام التجاري.

(٤,٣,٢,٧) البوليمرات المشتركة للنايلون Nylon Copolymers

بينما يقودنا مخلوط من الأحاديات إلى بوليمرات مشتركة (على سبيل المثال، نايلون ٦,٦ و ٦,١٠) فإنه من المناسب أن يكون ذلك بالتسخين البسيط لمزيج من بوليمرات النايلون التي حضرتها فوق نقطة الغليان، حيث ينتج عن تفاعلات الأميدة

الترانس قوالب من بوليمرات مختلفة داخل سلاسل بعضها البعض ، ولكن مع الزمن تؤدي إلى تكوين بوليمر مشترك متوازن عشوائيا.

Properties of Nylons (٤,٣,٢,٨) خواص النايلونات

تتميز البولي أميدات البسيطة من هذا النوع بأنها متينة ومرنة ، ولها مقاومة عالية للصدمات ومقاومة للبري. يؤدي طول الوحدة الأليفاتية إلى تغيير الروابط الهيدروجينية ويؤثر على درجة الانتقال الزجاجي والبلورة ومن ثم الخواص الميكانيكية والفيزيائية وخصائص المعالجة. وتتغير هذه الصفات إلى حد أكثر من ذلك بالبلعمة المشتركة ويمكن رؤية ذلك من خلال المقارنة في الجدول رقم (٤,٢). يؤدي امتصاص الماء الملموس للنايلونات البسيطة إلى الحد من استخدامها في العزل الكهربائي ، على الرغم من سهولة تشكيلها لتناسب هذه التطبيقات. الجدول رقم (٤,٢). الخواص النموذجية للدرجات التجارية من النايلونات.

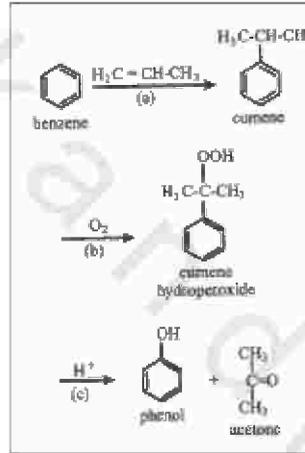
6,6:6,10 (بوليمر مشترك 1:2)	11	6, 10	6	6,6	
195	185	215	215	265	نقطة الانصهار البلورية (°C)
40	40	60	75	80	قوة الشد (MPa)
200	280	130	150	90	الاستطالة عند الكسر (%)
110	95	95	45	40	قوة الصدم (J/m)
6.5	2.0	2.5	9.0	8.0	امتصاص الماء عند التشبع (%)

(٤,٣,٣) بوليمرات النمو الخطوي الخطية الأخرى

Other Linear Step-Growth Polymers

هناك عدد كبير من بوليمرات النمو الخطوي الأخرى ومنها البولي يوريثينات ، البولي كربونات ، البولي سايكلوكسينات ، البولي إيثرات ، البولي أميدات والبوليمرات المشابهة ، إلا أنه لا يمكن تناولها هنا إلا بطريقة مختصرة. ومن الجدير بالذكر قبل وصف البلعمة أن ٢،٢-بيس(٤-هيدروكسي فينيل)بروبان والمعروف

جيذا في الصناعة بالبيس فينول A، والذي يستخدم في العديد من بوليمرات النمو الخطوي. ويجمع بين الصلابة والقوة الميكانيكية للحلقة الأروماتية ومرونة ذرة الكربون المركزية ذات الزوايا الرباعية sp^3 . كما تحمي أيضا مجموعات الميثيل المائلة للفراغ من تفاعلات البنزلييك التي يمكن أن تحدث إذا كانت CH_2 مرتبطة بالحلقات الأروماتية. وتكمن أهمية هذا الجزيء في سهولة تشييده من الأسيتون والفينول، كلاهما يمكن تصنيعه بسهولة بعمليات ذات إنتاجية عالية من البنزين المستخرج من النفط (الشكل رقم ٤.١٥).

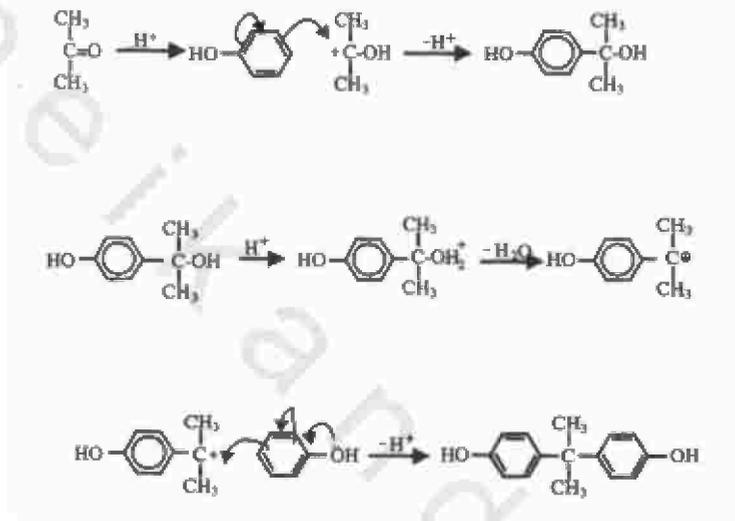


الشكل رقم (٤.١٥). الإنتاج التجاري من الفينول والأسيتون من البنزين والبروبان. (a) أكلة فريدل-كرافت (مع إعادة الترتيب) (b) الأكسدة الهوائية للكيومين (c) إعادة ترتيب الكربون-الأكسجين والتحلل المائي.

ولتحضير البيس فينول A، تُخلط زيادة من الفينول والأسيتون معا وتسخن حتى $50^\circ C$ بينما يُمرَّر كلوريد الهيدروجين خلال المخلوط فيترسَّب الناتج. الميكانيكية معطاة في الشكل رقم (٤.١٦).

يُنتج البيس فينول A من البنزين والبروبين الرخيصين، بدون استخدام ظروف صعبة أو كواشف معقدة وغالية الثمن، وذلك بسبب استخدامه على نطاق واسع في

البوليمرات، يمكن للبيس فينول A أن يشارك في البلمرة وكأنه دايول أحادي أو من خلال مجموعات وظيفة أخرى أيضا مثل الأمينات أو الأوكسيريئات (الإيبوكسيدات) عن طريق الاستبدال النيوكليوفيلي على مجموعات الهيدروكسيل الخاصة به.



الشكل رقم (١٦، ٤). تكوين البيس فينول A بميكانيكية محفزة حمضيا.

يُستخدم البيس فينول A بكثرة في البولي كربونات، والتي تعتبر من البوليمرات المتينة المقاومة للصدمات، والتي تتمتع باستقرار بُعدي، وقابلية منخفضة للاحتراق، والأكثر أهمية، أن الضوء ينفذ منه جيدا. وهذه الخاصية ناتجة عن تأثير الحجم البلوري الدقيق على تشتت الضوء والتي تعتبر خاصية فيزيائية أكثر منها كيميائية. هناك بوليمر آخر شفاف معروف جيدا وهو بربسكس Perspex (نوع من اللدائن) (بولي ميثيل ميثا أكريلات). تستخدم البولي كربونات على شكل خوذات مزودة بأقنعة واقية للشمس يرتديها سائقي الدراجات النارية (الموتوسيكلات) كما أنها تحمل محل الزجاج في النوافذ وكذلك تطبيقات أخرى عديدة تجعله ثاني أكبر اللدائن الحرارية حجما. أما من الناحية الحجمية فهي أكثر مادة بوليمرية مستخدمة في صناعة الأقراص المدبجة. وعندما تكون

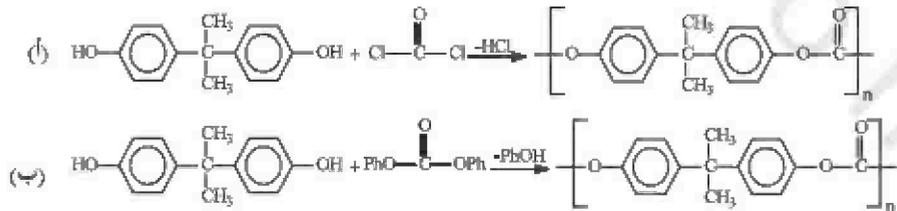
المرونة مطلب أساسي فمن الممكن مزجها مع مطاط الأكريلونيتريل-البيوتادايين-الستايرين (*acrylonitrile-butadiene-styrene* (ABS) أو المواد المشابهة. والقابلية للمزج هو موضوع ثيرموديناميكي بحث وقائم بذاته، على الرغم من أن بعض من أساسياته تم مناقشتها في الفصل الثاني.

يستخدم البيس فينول A المستبدل الحلقة (مع مجموعات ميثيل مثلًا) لتعطي خواصا تبادلية، بينما البيس فينول A المحتوي على الهالوجين يثبط الهب flame retardancy، ولكن تكلفة إنتاج الأحادي تزداد. ومع ذلك، توجد بعض التحفظات البيئية على استخدام البيس فينول A ومشتقاته على نطاق واسع.

(١، ٣، ٣، ٤) البولي كربونات Polycarbonates

مع البيس فينول A، إما أن يتكون البولي كربونات بالتفاعل المباشر مع الفوسجين (كلوريد الكربونيل) في محلول قاعدي أو في البيريدين أيضا (مع مذيب مشترك يحتوي على الهالوجين في تركيبه من أجل أفضلية اقتصادية) (الشكل ٤.١٧ أ). تعتمد القابلية التجارية للعملية الأخيرة على إعادة تدوير البيريدين غالي الثمن.

مسار آخر نحو البولي كربونات يستخدم الأسترة الترانس لثنائي فينيل كربونات مع الدايلول في الطور المصهور في وجود حفّاز أكسيد قاعدي. يتصاعد الفينول ليقود التفاعل للوصول إلى التوازن (الشكل رقم ٤.١٧ ب).



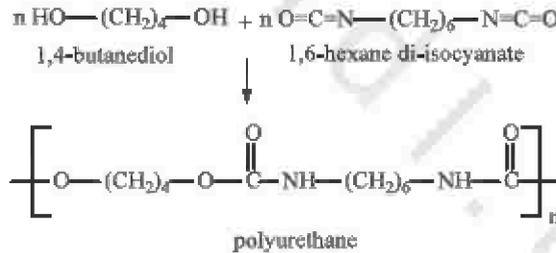
الشكل رقم (٤، ١٧). النشيدات التجارية للبولي كربونات. (أ) من الفوسجين (ب) من ثنائي فينيل كربونات.

على الرغم من درجات الحرارة الأعلى وجهاز التفريغ وتكلفة ثنائي فينيل كربونات، إلا أن العملية تعتبر اقتصادية ؛ لأنها خالية من المذيبات. يمكن استخدام المنتج بدون تنقية ويمكن تشكيله مباشرة وهو في الحالة المنصهرة.

إجمالاً البولي كربونات ثابتة جداً، ولكن السطح يكون لديه ميل للتشقق مع الإجهاد الناتج عن مرور الزمن أو الشد أو التعرض للكيمائيات. ويمكن أن يتسبب في عدم صلاحيته لبعض التطبيقات.

(٢، ٣، ٣، ٤) البولي يوريثينات Polyurethanes

ظهرت البولي يوريثينات لأول مرة بواسطة العالم باير Bayer في عام ١٩٣٧م وتتضمن عادة تفاعل ثنائي أيزوسيانات مع الدايلول. ويمكن اعتبار ذلك تفاعل إضافة لأنه لا ينتج عن التفاعل خروج جزء صغير، ولكنه يتبع ميكانيكية النمو الخطوي (الشكل رقم ٤.١٨).

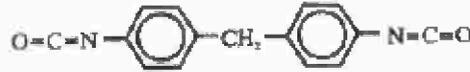
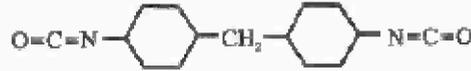
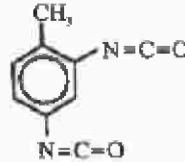


الشكل رقم (٤.١٨). تكوين للبولي يوريثان.

يمكن اعتبار ارتباط اليوريثان وكأنه هجين بين البولي أميد والبولي إستر، مع ثبات حراري وكيميائي جيد. وله أيضاً مقاومة جيدة للبري (ويستخدم كنعال للأحذية)، ولكنه سريع التأثر بالهجوم البكتيري من البيئة.

يوضح الشكل رقم (٤.١٩) ثنائي الأيزوسيانات الأكثر شيوعاً في التطبيقات

العملية.

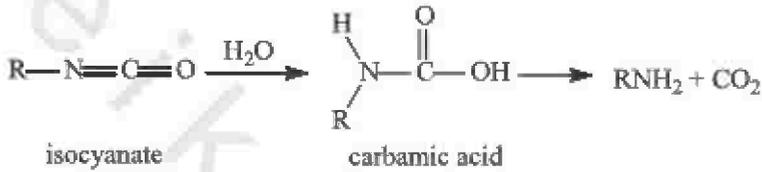
Methylene-4,4'-
diphenyldi-iso-
cyanate (MDI)4,4'methylene-
bis(cyclohexyl-
isocyanate) (H₁₂ MDI)Toluene-2,4-
di-isocyanate (TDI)

المشكل رقم (٤, ١٩). الأيزوسيانات المستخدم في البولي يوريثينات التجارية.

يمكن اعتبار مجموعة ثنائي الهيدروكسي وكأنها دايول بسيط، مثل البيس فينول A واسع الانتشار، من أجل الصلابة والمتانة، ولكن غالباً ما تستخدم البولي يوريثينات أحاديات (أوليجومرات) معدلة قصيرة السلسلة منتهية بهيدروكسي، عادة من البولي إيثرات أو البولي إسترات المتوفرة بسهولة.

وهكذا فإن البولي يوريثينات العملية تُعدُّ بوليمرات مشتركة فعلياً، وباختيار الشكل البنائي للبوليمر، ونوعية المادة المائلة ومكونات النظام الأخرى، يمكن إنتاجها بمدى واسع من الخواص الفيزيائية من قوة التحمل (للمصدات، لوحات أجهزة القياس، لوحات المفاتيح الكهربائية، واستخدامات أخرى في تصنيع السيارات) إلى مرونة الدائن المطاوعة للحرارة (مستبدلات المطاط التي يمكن صهرها وتشكيلها) وورنيش الدهانات، والطلاءات. يمكن زيادة المتانة للأشكال المتباينة غير المشبعة

بالارتباط الشبكي المتقاطع cross linking (انظر الألياف الزجاجية في الفصل الخامس). إن وجود الماء أثناء عملية البلمرة يُنتج رغويات ممتلئة الفراغات حيث يتصاعد ثاني أكسيد الكربون من حمض الكارباميك، المركب الوسطي غير الثابت حرارياً، ويسبب تصاعد الغاز انتفاخ البوليمر وتكوين الشكل الرغوي (الشكل رقم ٤.٢٠). تلك المواد الفروية إما أن تكون مرنة وإما صلبة، اعتماداً على مكونات نظام البولي يوريثان.



الشكل رقم (٤.٢٠). تفاعل الماء مع أيزوسيانات ليتصاعد ثاني أكسيد الكربون.

تعتبر حركية تكوين البولي يوريثان مناسبة أيضاً لتفاعل الحقن القولي *Reaction Injection Moulding (RIM)*، والتي ابتكرت أثناء التطور التجاري لتلك البوليمرات.

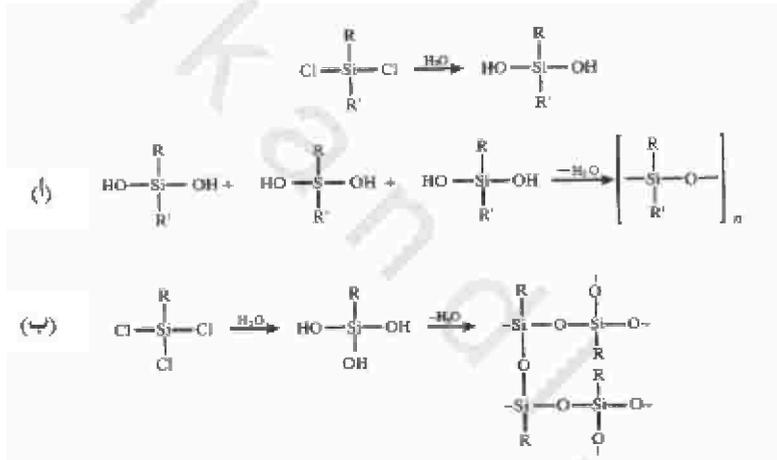
من حيث المبدأ، تعتبر البولي يوريثينات مفيدة جداً، ولكن أحاديات ثنائي أيزوسيانات تكون سامة، حيث يتصاعد سيانيد الهيدروجين غير المرغوب فيه من البوليمرات عند احتراقها. لذلك أصبحت الاستخدامات الحديثة محدودة نظراً لعدم الأمان، على سبيل المثال، لا تستخدم المواد الرغوية في صناعة الأثاث منذ فترة طويلة.

(٤,٣,٣,٣) البولي سيلوكسانات (السليكونات) Polysiloxanes (Silicones)

يوضع السليكون في نفس المجموعة من الجدول الدوري المحتوية على الكربون ولذلك فإنه رباعي التكافؤ مثل الكربون. ولكنه نظراً لاحتوائه على غلاف متوازن فإن زوايا الرابطة والفعاليت مختلف عن الكربون.

تعتبر روابط السليكون والهيدروجين نشطة جداً ويعتبر السيلان (SiH_4) تلقائياً الاشتعال (مادة سريعة الاشتعال تلقائياً في الهواء). ومع ذلك فإن روابط السليكون-

الكربون تعتبر مستقرة نسبياً (رباعي ميثيل سيلان *Tetramethyl silane*, TMS هو المعيار التقليدي لأطياف الرنين النووي المغناطيسي)، وتعتبر روابط السليكون الهالوجين هي المستولة عن تفاعلات الإزاحة المعهودة بينما تعتبر رابطة السليكون- الأكسجين قوية إلى أبعد حد. يمكن تحضير السليكونات من ثنائي هالو ثنائي ألكيل سيلينات *dihalodialkyl silanes* إما على شكل بوليمرات خطية أو شبكية، كما هو موضح في الشكل رقم (٤.٢١). لا يمكن فصل مركبات الهيدروكسي الوسطية ولكنها تتفاعل معطية النواتج.



الشكل رقم (٤.٢١). تكوين البولي سيلوكسان من التحلل المائي للهاالوسيلان.

(أ) بوليمر خطي (ب) بوليمر شبكي.

البوليمرات المشتركة شائعة أيضاً، وتتكون غالباً بفتح المشتقات الحلقية وإعادة ارتباطها في شكل خطي.

تكون السلسلة مرنة والسبب أن زاوية الرابطة SiOSi كبيرة ولا يوجد مستبدل على ذرة الأكسجين التي تحمل فقط الكثافة الإلكترونية المنتشرة للزوج المنفرد. قارن ذلك مع سلسلة رئيسية محتوية على الكربون حيث توجد نواة ثقيلة (حتى لو كانت بروتون فقط) مع جميع الذرات المجاورة والتي تكون عند نفس زاوية الهرم

الرباعي ومقدارها 109° . كما أن ذرات الكربون أصغر أيضا من ذرات السليكون وينتج عن ذلك ازدحام كنتيجة طبيعية للمجموعات المتصلة.

(٤, ٣, ٣, ٤) الخواص Properties

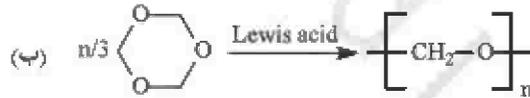
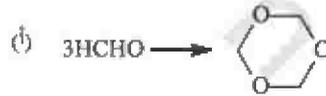
تعتبر لدائن السليكون المرنة من المواد الصلبة المتينة، وخاصة عندما تكون متشابكة، ولكن تمتد نفس الكيمياء الأساسية لتكوين السلسلة إلى السوائل اللزجة من خلال مواد وسطية. وتعتبر البولي سيلوكسينات ثابتة تجاه الأكسجين في الهواء حتى 200°C وهي ثابتة تجاه الحموض المخففة والقواعد؛ بسبب مقدرتها على طرد الماء. وتلك سمة مفيدة جدا، وهي مستغلة في إنتاج سوائل السليكون مثل الورنيش والبخاخات الطاردة للماء (مثلا، الأنظمة الكهربائية للسيارات). كما إنها تعتبر من العوازل الكهربائية الجيدة.

استحوذت البولي يورثينات على حب الاستطلاع في المختبر حتى إنتاجها على النطاق التجاري بواسطة العالم دو Dow في الأربعينات من القرن العشرين. وعلى الرغم من أن تقنية إنتاجها معروفة جيدا إلا إنها ما زالت غالية الثمن نسبيا.

مثال جيد للدلالة على أنه عند إحداث تغير صغير في الشكل البنائي للبوليمر يؤدي إلى حدوث تأثيرات هامة وهو العجينة الشقية silly putty (معجون ارتدادى bouncing putty). وهي عبارة عن بولي ثنائي ميثيل سيلوكسان مسخن مع أكسيد البوريك في وجود كلوريد الحديديك ليعطي عدد أقل ($<1\%$) من الروابط B-O-Si في الشكل البنائي. أظهرت هذه المادة اعتماد خواصها الميكانيكية على الزمن، مثلا إذا تم استطالتها ببطء فإنها تكون مرنة لأقصى درجة وبالمثل ترتد إذا سقطت بلطف، ولكن إذا تم استطالتها بسرعة وينفس القوة فإنها تنكسر. تلك الخصائص غير العادية يُعتقد أنها تنشأ من التداخلات القطبية بين الأزواج المنفردة على الأكسجين في السلسلة ونقص إلكترونات ذرة البورون. تستخدم بوليمرات البوروسليكون أيضا على نطاق أكبر على شكل لدائن مرنة قابلة للانصهار.

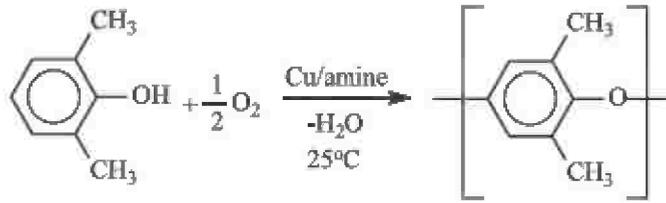
Polyethers (٤,٣,٣,٥) البولي إيثرات

أما أكثر البولي إيثرات انتشارا فهي السليلوز وهو بوليمر طبيعي (الشكل رقم ١,٧)، على الرغم من أن المصطلح النوعي "إيثرات السليلوز cellulose ether" يعود إلى الأسترية الإضافية على مجموعات الكحول المتبدلية أو المعلقة (انظر الفصل الأول). يعتبر البولي أسيتال (البولي أوكسي ميثيلين) المنتج الصناعي الأكبر للبولي إيثر والذي يتكون أساسا من بوليمر الميثانال (الفورمالدهيد)، أنتج لأول مرة أواخر الخمسينات من القرن العشرين. يتبلر الفورمالدهيد إلى ثلاثي أوكسان trimer trioxan ثم في وجود حمض لويس كحفاز يتبلر لينتج البولي أسيتال (الشكل رقم ٤,٢٢)، ومن صفاته الهامة حماية المجموعات الطرفية للبوليمر بالأسترية مع بلا ماء حمض الخلل (أنهيدريد حمض الخلل).



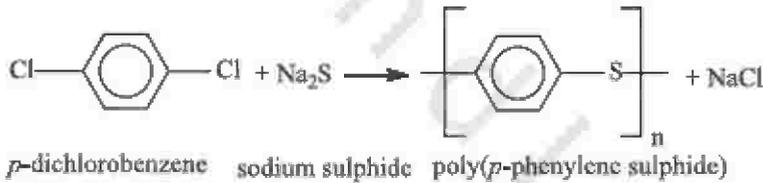
الشكل رقم (٤,٢٢). (أ) البلمرة ثلاثية الجزئ للميثانال إلى ثلاثي أوكسان (ب) بلمرة ثلاثي أوكسان إلى بولي أوكسي ميثيلين.

تزداد الكتلة المولية النسبية للبوليمر RMM حتى 100000، وعلى الرغم من شكله البنائي البسيط إلا أن له درجة تبلور عالية ومتقنة. ويستخدم كمادة لدائنية هندسية للعجلات المسننة (أو التروس) وما يشبهها وتتميز بثباتية للأبعاد جيدة وكذلك مقاومة للزحف creep (تشوه المعدن أو استطالته بفعل الثقل المستمر عليه). إنه يستخدم أيضا في التطبيقات معتدلة درجة الحرارة مثل الغلايات الكهربائية. إلا أنه أقل ثباتا تجاه



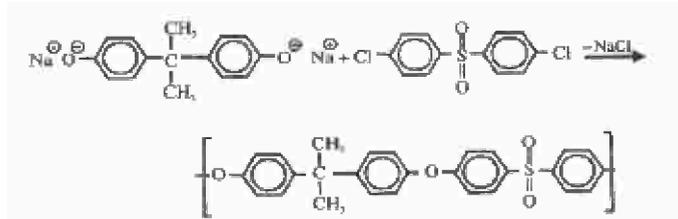
الشكل رقم (٤,٢٤). التشبيد المؤكسد لبولي إيثر أروماتي.

هناك صورة مختلفة أخرى هي البولي (كبريتيد الفينيلين) *Poly(phenylene sulphide)* (PPS) وهو ثيوإيثر (الشكل رقم ٤,٢٥). إنها مادة صلبة قوية، مادة لدائنية هندسية جيدة، مقاومة للكيمائيات مع ثبات حراري جيد، وتحتفظ بالخواص الميكانيكية حتى 250°C . ومشبطة جيدة للهب، كما أن لها مفهوماً حديثاً مفيداً وهو الشفافية تجاه أشعة الموجات الدقيقة (الميكروويف).



الشكل رقم (٤,٢٥). تشبيد البولي (بارا-كبريتيد الفينيلين).

الصورة الأخرى لبولي (كبريتيد الفينيلين) هي البولي سلفونات الأروماتية. أبسطها الذي يكافئ البولي (كبريتيد الفينيلين)، أي مع SO_2 بدلا من S في الشكل رقم (٤,٢٥)، يتحلل عند درجة انصهاره فوق 500°C وبذلك لا يكون قابل للتشكيل، وهكذا فإن المجموعات الوظيفية الأخرى تندمج داخل السلسلة لتجعلها أقل متانة عادة ما تكون ارتباطا إيثريا وتتضمن الأمثلة التجارية يوديل® Udel وفيكتركس Victrex والمحضرة بطريقة مختلفة من الإزاحة الهالوجينية، كما يتضح من الشكل رقم (٤,٢٦).



الشكل رقم (٤,٢٦). تحضير البولي إيثر الأروماتي بواسطة الاستبدال النيوكليوفيلي (موضح هنا لبولي إيثر السلفون).

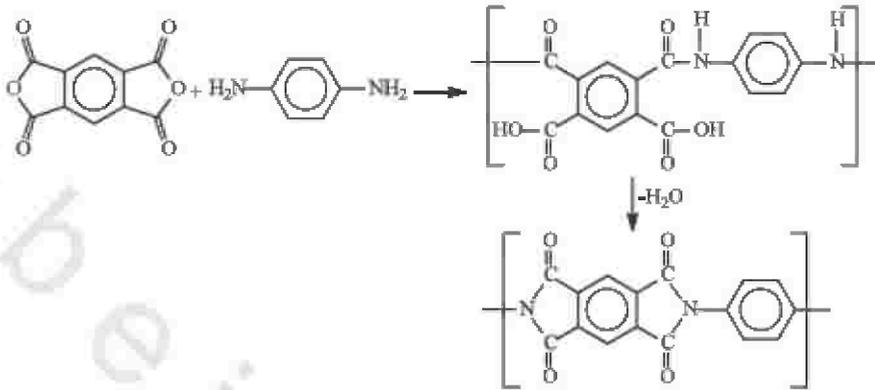
المواد البادئة المستخدمة في بناء هذه البوليمرات ليست رخيصة، ولكن البوليمرات تعتبر لدائن مطاوعة للحرارة ثابتة هندسيا جدا. ومن المهم أيضا أنها مُنْفِذَة ويمكن استخدامها كأغشية أو فُرَازَات (أجهزة فصل). ومن الجدير بالذكر أنها متوافقة حيويًا وثابتة تجاه ظروف التعقيم. كما إنها مقاومة أيضا للإشعاع (مماثلة لعدد من البوليمرات الأروماتية)، وتلك التطبيقات ذات قيمة مُضافة عالية تكفي لمعادلة اقتصاديات التصنيع المرتفعة.

ومن الممكن أيضا استخدام الكيتونات بدلا من السلفونات. وهنا، تعتبر البوليمرات (مثل البولي إيثر إيثر كيتون PEEK) عالية الأداء وسوف يتم التحدث عنها في الفصل السادس.

(٤,٣,٣,٦) البولي إيميدات والبوليمرات المشابهة

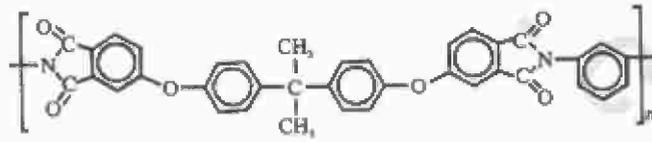
Polyimides and Related Polymers

لُوحظ الأداء الجيد عند درجة الحرارة لعدد من بوليمرات النمو الخطوي، ولكن أفضلها البولي إيميدات وأنظمة البوليمر السُّلمية أو متحدة الحلقة، التطبيقات الخاصة تجعلها اقتصادية على الرغم من بعض التعقيد الكيميائي. تتكون البولي إيميدات في خطوتين مختلفتي الفعالية (الشكل رقم ٤.٢٧). لا يوجد مكان في هذا الكتاب التمهيدي *Primer*، فمن أجل تغطية هذا كاملا أعطيت معادلات توضيحية.



الشكل رقم (٤,٢٧). تكوين البولي إيميد (لاحظ أولا الهجوم على الألفيدريد ويتبعه هجوم آخر على الكربوكسيلات، مع فقد الماء في الخطوة الثانية).

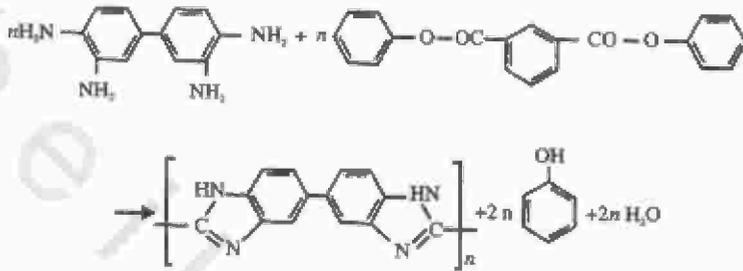
من المحتمل أيضا أن يحتوي البولي إيميد التجاري على وحدات إيثر في السلسلة لتساعد في عملية التشكيل. وهذا معهود لبوليمر اصطناعي يجمع فوائد نوعين مختلفين من الوحدات المرتبطة (لاحظ مرة أخرى استخدام البيس فينول A) (الشكل رقم ٤,٢٨).



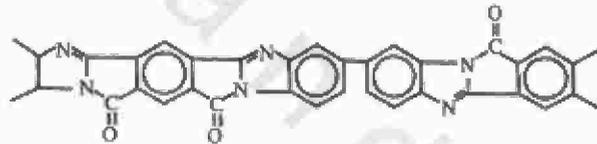
الشكل رقم (٤,٢٨). البولي إيثر إيميد التجاري.

يُظهر الشكل رقم (٤,٢٩) البولي بنز إيميدازول، بينما البولي إيميدازون بيرولان والبولي بنزوييس ثيازول موضحان في الشكل رقم (٤,٣٠). المواد الخام ليست رخيصة ولكن البوليمرات لها جدوى اقتصادية جيدة في بعض التطبيقات المتخصصة. والفائدة الرئيسية أنها يمكن أن تقاوم وتحمل درجات الحرارة الأكبر من 500°C. ويعتبر

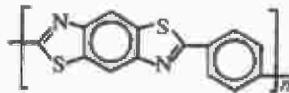
ذلك أداء ممتازاً للمواد التي لها أساس عضوي وتُظهر كيف أن البوليمرات الحديثة وسَّعت مدى الخواص المرغوبة بالمقارنة بخواص الأنظمة البسيطة السابقة.



الشكل رقم (٤, ٢٩). التشبيد التجاري للبولي بنز إيميدازول.



(a) polyimidazopyrrolane



(b) poly(p-phenylene benzobisthiazole)

الشكل رقم (٤, ٣٠). البوليمرات متحدة الحلقة المقاومة للحرارة.