

الشبكات ثلاثية الأبعاد

Three-Dimensional Networks

(٥, ١) مقدمة

Introduction

تعتبر الشبكات ثلاثية الأبعاد (3-D) المواد الأقوى والأكثر شدة، حيث أن سلاسل البوليمر مرتبطة مع بعضها في جميع الاتجاهات لتعطي جزيء أحادي عملاق. فالحجر الكريم عبارة عن شبكة ثلاثية الأبعاد طبيعية مرتبطة أيونيا وغير عضوية، بينما شبكات البوليمر ثلاثية الأبعاد مرتبطة معا بروابط تساهمية. ويُطلق على الوحدات الجسرية الارتباطات المتقاطعة. بينما في الفصلين السابقين كان من الأنسب تقسيم البوليمرات الخطية طبقا لميكانيكية البلمرة إلى نوعين وهما المتسلسلة والنمو الخطوي، وتعتبر الشبكات بمثابة هجين من هذين النظامين أو أحدهما.

وجود عدد نسبي قليل من الارتباطات المتقاطعة لكل سلسلة أمر ضروري لإنتاج مادة هامة مفيدة، حيث إن وجود العديد من الارتباطات المتقاطعة ينتج عنه مسحوق هش سهل الانكسار؛ بسبب وجود الإجهاد الداخلي. ولذلك، إذا تطلب تطبيق هذه المواد أن تكون في شكل متين فيجب أن يتم ذلك التشكيل قبل حدوث

الارتباط المتقاطع النهائي ، لأنه بمجرد وضعها في شكلها النهائي فإن البوليمر المرتبط بطريقة تقاطعية يمكن فقط قطعه بمنشار أو قطعه بشكل معين. لا تنصهر الشبكات ثلاثية الأبعاد، على الرغم من أن المقاطع المكونة لها يمكن أن تمر بتغيرات في الطور مع درجة الحرارة. على الرغم من أن البوليمرات الشبكية غير قابلة للذوبان، إلا أن المتشابكة بنسب صغيرة تنتفخ بالمذيب، إلا إنها غير ذائبة، وبذلك يمكن تحضيرها على مرحلتين، الأولى تعطي مركباً وسطياً قابلاً للتشكيل والذي يُصبح الناتج النهائي عندما تتشابك كلياً في المرحلة الثانية. تلك المبادئ تم ملاحظتها في العديد من الأنظمة، متضمنة الباكالايت Bakelite (بوليمرات الفينول-فورمالدهيد) والتي تعتبر تامة النمو الخطوي) والألياف الزجاجية (بولي إسترات غير مشبعة خطية) (وهي سلسلة رئيسية متبلرة بالنمو الخطوي متشابكة مع بعضها بسلاسل من البوليمر)، وأيضاً تصليد المطاط بالكبريت (وهو سلاسل بوليمر رئيسية متشابكة مع بعضها). وتسمى البوليمرات التي تتصلب بعد التسخين، نتيجة لتكوين روابط متقاطعة، باللدائن حرارية التصلب thermosets.

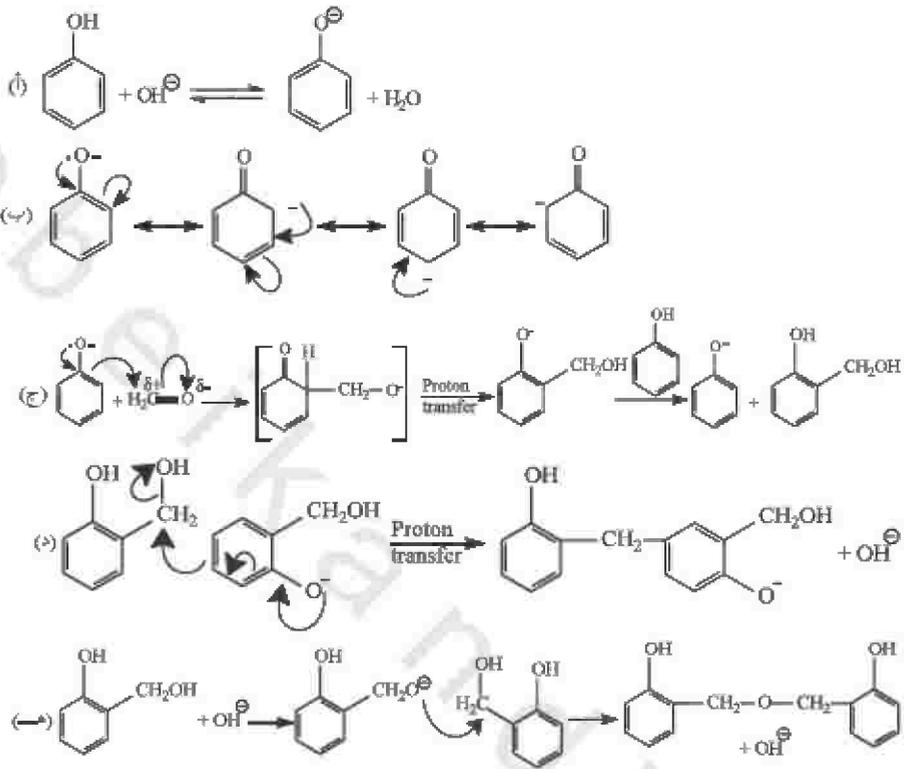
(٥, ٢) أنظمة الفورمالدهيد (الميثانال)

Formaldehyde (Methanal) Systems

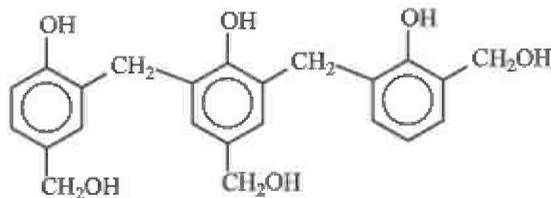
إنه أقدم نظام بوليمر اصطناعي على الإطلاق، أنتج في شركة ليو باكيلاند Leo Baekeland عام ١٩٠٧م وعُرف باسم الباكالايت، على الرغم من أن تفاعل الفينول مع الألدهيدات كانت قد تمت دراسته سابقاً. وتم تسجيله كبراءة اختراع "سليولويد لا يحترق" *fire proof celluloid* واستغلت تفوقه بميزة عدم القابلية للاشتعال بالمقارنة بالمواد الأخرى لتسويقه بنجاح.

يمكن اتباع طريقتين، يؤديان إلى مركب وسطي ذاتي وراتنج قابل للانصهار بمهاجمة الأنواع المشتقة من الفينول للأنواع المشتقة من الكربونيل. التقنية الأصلية لباكيلاند المحفزة بقاعدة تسمى عملية ريزول Resol process، بينما عملية نوفولاك Novolak process الأحدث المحفزة بحمض أوسع استخداما. يمكن تحويل كلا من الراتنجات الوسطية الناتجة من الطريقتين والقابلة للتشكيل إلى المادة الصلبة النهائية في مرحلة ثانية محفزة بحمض.

تتضمن كيمياء راتنجات ريزول Resol resins هجوم أنيون الفينولات على مجموعة الكربونيل القطبية في الألدheid كما هو موضح في الشكل رقم (٥.١). وتتضمن الخطوات التالية الإزاحة النيوكليوفيلية للهيدروكسي من مجموعة الهيدروكسي ميثيل، والتي يمكن أن تؤدي إما إلى جسور ميثيلين بين الحلقات أو ارتباطات إثير بين الحلقات. هناك فرص مناسبة لحدوث الارتباط المتقاطع؛ بسبب أن الفينول يمكن أن يتفاعل عند الموضعين أورثو وبارا ومن المهم جدا لهذه العملية ذات المرحلتين أن يتم تقييد المرحلة الأولى من التفاعل لتجنب تكوين الهلام (الجل) غير الذائب. تُوجد زيادة من الميثانال في المخلوط، ولهذا فإن المجموعات الطرفية لراتنج المركب الوسطي هي CH_2OH ، ويمكن التحكم في ظروف التفاعل لتجنب التفاعل المفرط. المخطط الإجمالي للشكل البنائي للراتنج المحتمل موضح في الشكل رقم (٥.٢). لتكوين الشبكة ثلاثية الأبعاد والنهائية في خطوة ثانية منفصلة فإن الراتنج أثناء التشكيل يُعالج بحمض خفيف ويُسخن حتى 150°C .



الشكل رقم (٥،١). التفاعلات المحفزة بقاعدة للميثانال مع الفينول. (أ) تكوين أيون الفينولات (ب) أشكال الطنين للأنيون موضحة مواقع الحلقة النشطة (ج) تفاعل الاستبدال الحلقي الابتدائي (د) تكوين جسور الميثيلين (هـ) تكوين جسور الإيثر.

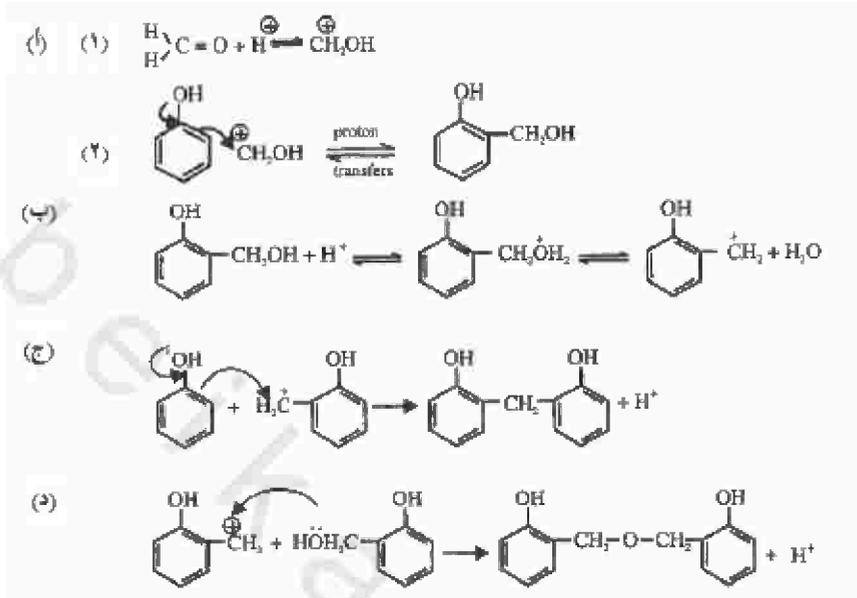


الشكل رقم (٥،٢). الشكل البنائي المحتمل لمنتجات ريزول (من التفاعل المحفّر بقاعدة للميثانال الرائد مع الفينول) (جسور الميثيلين هي الموضحة فقط).

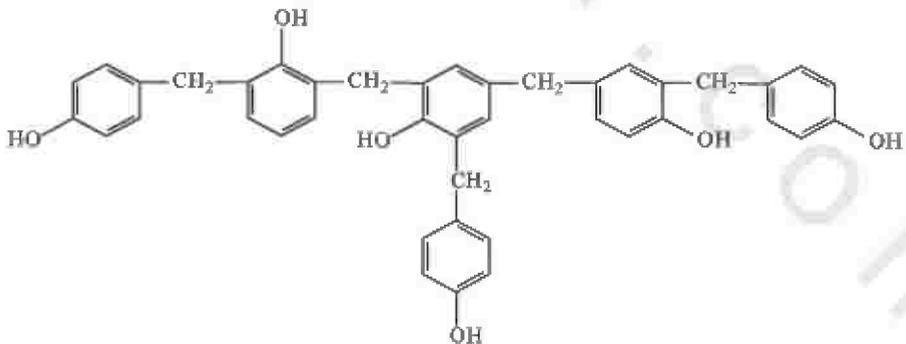
يصعب تحليل كل المواد التي لا تذوب ولا تنصهر حيث إن معظم التحاليل تتم إما في الطور السائل (الطنين النووي المغناطيسي، الكروماتوجرافيا السائلة) وإما في الطور الغازي (أطياف الكتلة ... إلخ) وبالتالي غير مفيدة في هذه الحالة. وهكذا فإن التفاعلات الكيميائية في الشبكات ثلاثية الأبعاد غير معروفة على وجه التحديد. العمليات المحفزة بمحمض يمكن أن تحدث في أنظمة الفينول-ميثانال موضحة في الشكل رقم (٥.٣) لعملية نوفولاك Novolak process، حيث تُستخدم زيادة من الفينول في بداية التفاعل.

يُعطى ذلك راتنجا وسطيا بشكل بنائي محتمل موضح في الشكل رقم (٥.٤). ومع استهلاك كل الميثانال فإن المجموعات الطرفية لا تستطيع أن تتفاعل أكثر حتى يُضاف مادة تكوّن روابط متقاطعة، وهذه فائدة نظام نوفولاك حيث إن الأنواع المختلفة مثل سداسي الميثيلين رباعي الأمين، والذي يمكن تكوينه منفصلا من الميثانال والأمونيا (الشكل رقم ٥.٥)، ويمكن استخدامه ببساطة بدلا من إضافة المزيد من الميثانال. ويمكن أن يؤثر ذلك على الخواص النهائية.

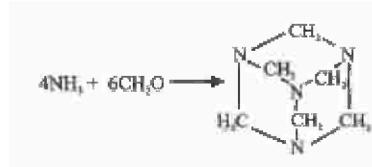
ولقد وُجد أن راتنجات الفينول-فورمالدهيد ثابتة كيميائيا وخاصة للأحماض القوية المؤكسدة بالرغم من أنها أكثر سهولة للمهاجمة بالقواعد. وهذه المواد لها خواص عزل كهربى جيد وتستخدم في مقابس ومنظمات الكهرباء بنية اللون حيث أنه من السهل تشغيلها إلى أشكال معقدة. وهذه المواد تأخذ شكل رقائق ومترابكات مع العديد من المواد والمواد المائلة وخصوصا المواد المتجددة حيويا وأساس تركيبها السليلوز مثل الخشب والقطن والألياف والورق. وهذه المترابكات قوية ولها قوى شد تزيد عن ٤٠ ميغا باسكال.



الشكل رقم (٥,٣) العمليات الخفزة بحمض في أنظمة الفينول-ميثانال. (أ) إضافة بروتون للميثانال (ب) نزع (أيضا عبر التميز في وسط مائي)؛ (٢) تفاعل استبدال حلقي ابتدائي؛ (ب) نزع (إزالة الماء من أنواع الميثوليل؛ (ج) تكوين جسور الميثيلين؛ (د) تكوين ارتباطات الإيثر.



الشكل رقم (٥,٤). عرض ناتج نوفولاك الفينول-الميثانال (المكوّن بالحفز الحمضي مع الزيادة من الفينول).



الشكل رقم (٥,٥). تشبيد سداسي الميثيلين رباعي الأمين.

(٥,٢,١) راتنجات الميثانال-الأمين الأخرى Other Methanal-Amine Resins

أساس كيمياء الفينول-ميثانال الموصوف أعلاه هو الهجوم المحفز بحمض أو قاعدة لنيوكليوفيل على مجموعة الكربونيل للميثانال. يمكن استبدال الفينول كنيوكليوفيل بأميد نشط أو أمين متعدد المجموعات الوظيفية والذي يُنتج نظاما شبكيا مشابها. هذان هما المثالان الرئيسيان: بوليمرات اليوريا-ميثانال والميلامين، على الرغم من أن الأنظمة الأخرى مثل اليوريا - كازين urea-casein مستخدمة تجاريا أيضا.

(٥,٢,١,١) اليوريا - ميثانال Urea-Methanal

إنه من المعروف منذ الثمانينيات من القرن التاسع عشر أن اليوريا تتفاعل مع الميثانال (الفورمالدهيد) لتعطي راتنجات، ولكن الأنظمة القولية (التشكيل في قوالب) تطلبت تطوير المسرعات الحمضية في الثلاثينات من القرن العشرين. استخدمت المادة الحالية في التركيبات الكهربائية وأغطية الزجاجات البلاستيكية والقوالب المشكلة الصلبة الأخرى، بالإضافة إلى الأصماغ والطلاءات (بأشكال ذات RMM أقل)، بينما موادة السليلوز مع هذه الراتنجات أدى إلى استخدامه على نطاق كبير منذ الخمسينات من القرن العشرين في منتجات الخشب المعاد تكوينها، وخاصة الألواح الرقيقة. وهناك استخدام آخر لهذه الراتنجات على شكل أسفنجي كعازل للجدران المفرغة أو المحفوفة cavity wall insulation، بدأت في الستينات من القرن العشرين، ولكنها قلت بسبب القلق من التحرر البطيء للميثانال من الأسفنج المحضّر معه في نفس الوقت في موقعه



الشكل رقم (٥,٧). تغطية capping اليوتانال في شبكات اليوريا-ميثانال.

تعتبر راتنجات اليوريا-ميثانال متينة (قوة الشد أكبر من 50 MPa عندما تستخدم السليلوز أو الزجاج كمادة مألثة)، ولا تشبه مثيلاتها من الفينول، حيث يمكن إنتاجها بألوان مختلفة. السمة المفيدة لتطبيقات البوليمر العديدة هي الحفاظ على اللون المتجانس داخل المادة والذي يمكن أن يظل خلال الكتل الضخمة من المادة. ولذلك، عندما يُدهن الخشب، على سبيل المثال، على السطح فإنه يظهر خدوشا وتآكلات، بينما الكرسي البلاستيك لا يظهر ذلك.

(٥,٢,١,٢) الميلامين Melamine

هذا النظام مبني على الميثانال وله طاقة سطح، ولهذا فإنه يكون مقاوما للبقع وخاصة بقع الشاي والقهوة والمواد الغذائية، وهكذا أصبح مشهورا في الخمسينات من القرن العشرين كمادة للطلاء في صناعات معينة. من السهل أيضا أن يتلون مع ثبات حراري وكيميائي جيد ويستخدم كذلك في عمل قوالب الأدوات المنزلية مثل أدوات المائدة ومقابض الأواني الحديدية والمنتجات الاستهلاكية الأخرى المستخدمة للتزيين.

الميلامين هو الاسم الدارج للمشتق السيانيدي. هذه الفئة من المركبات تحتوي على حلقة سداسية تشمل الكربون والنيتروجين وتشبه البنزين. المشتقات الأخرى يمكن استخدامها بتوسع، على سبيل المثال، ثلاثي أليل سيانورات (triallyl cyanurate (TAC) (الشكل رقم ٥.١٤). تلك المركبات تبدو معقدة، ولكنها تتكون بسرعة وسهولة بواسطة ازدواج ثلاث صيغ جزيئية trimerization للأجزاء التي تم الحصول عليها من المواد البادئة المتوفرة مسبقا لدى شركات البوليمر. وهكذا بالنسبة للميلامين حيث يتم

والأحجار الكريمة، على سبيل المثال، اليشم الاصطناعي (حجر كريم يشبه الزبرجد) والذي أصبح التحكم في تشكيله يسمح بإنتاج أصناف جديدة عديدة.

(٥,٣) البولي إسترات غير المشبعة الخطية (الألياف الزجاجية)

Linear Unsaturated Polyesters (Fiberglass)

يمكن لسلسلة البولي إستر سهلة التشغيل والتي لها RMM منخفضة نسبياً (راتنج النمو الخطوي) ولها روابط ثنائية موضوعة عمداً في السلسلة الرئيسية أن ترتبط شبكياً على شكل شبكة ثلاثية الأبعاد بواسطة كيمياء بوليمر السلسلة، كما هو موضح في الشكل رقم (٥,٩).



راتنج غير معالج

(يحتوي روابط ألكين مضاعفة في

السلسلة، ومخلوط مع أحادي ألكين)

راتنج معالج

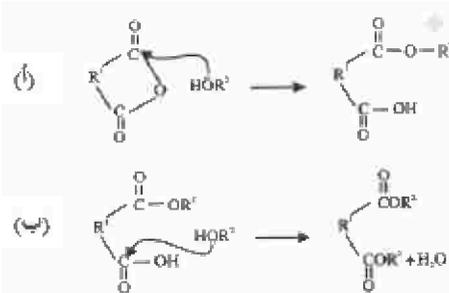
(مقاطع شبكياً بواسطة جسور

بولي ألكين أوليجومرية)

الشكل رقم (٥,٩). رسم تخطيطي لأساس البولي إسترات المشبعة الخطية المرتبطة شبكياً (الألياف الزجاجية).

وترجع قوة هذا النوع من البولي إستر إلى تقويته بالألياف الزجاجية، ونتج عن ذلك مادة تُعرف بالألياف الزجاجية والتي أصبحت متوفرة تجارياً على نطاق كبير في الخمسينات من القرن العشرين وتستخدم على نطاق كبير في صناعة قوالب هياكل السفن وحجرات قيادة الشاحنات وأجسام السيارات وألواح التسقيف والمكونات الإنشائية الأخرى، وكذلك صناديق أدوات إصلاح السيارات.

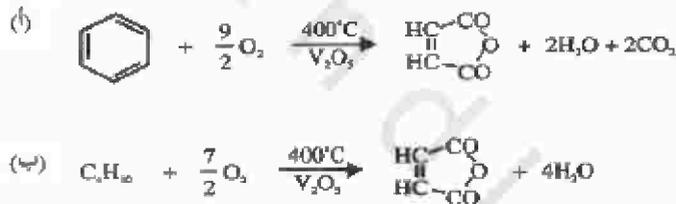
تحتاج السلسلة الرئيسية للبولي إستر إلى مكونات ينبغي أن تكون متوافقة داخليا، ومتوافقة أيضا مع مشتق الألكين المستخدم مؤخرا للارتباط المتقاطع. تعتبر الدايلولات غير المشبعة أعلى ثمنا من مشتقات الحمض غير المشبعة، ولهذا فإن النظام العادي يستخدم جلايكول البروبيلين (بروبان ١، ٢-دايول) حيث تُتيح مجموعة الميثيل توافقا عضويا كبيرا، وهي ضرورية أيضا لتحد من درجة البلورة، حيث إن المناطق عالية التبلور سوف تعيق من الخلط الدقيق على النطاق الميكروسكوبي بين المكونات اللازمة لعملية التسوية. ويكون عدم التشيع في المشتق الحمضي. حمض المالك متوفر بسهولة، الأنهيدريد (بلا ماء) مفضل والسبب أنه يتفاعل ليعطي رابطتين من الإستر مع طرد جزيء واحد من الماء (والذي ينبغي إزالته للتغلب على التوازن). أضف إلى ذلك أن الأنهيدريد أكثر فاعلية من الحمض، في إتمام الخطوة الأولى على الرغم من أن الخطوة الثانية مجرد أسترة عادية لمجموعة حمض، كما هو موضح في الشكل رقم (٥.١٠). (هذه سمة عامة للهجوم النيوكليوفيلي للأنهيدريدات، وتُطبق أيضا في التفاعلات المؤدية إلى بولي أميدات وبوليمرات أخرى. انظر على سبيل المثال، الشكل رقم (٤.٢٧).



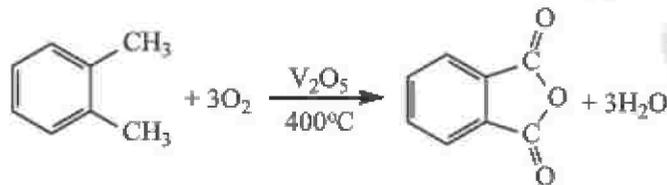
الشكل رقم (٥.١٠). تكوين إستر ثنائي بمهاجمة كحول على الأنهيدريد. (أ) تكوين إستر أحادي، لا يُطرد جزيء ماء؛ (ب) تكوين إستر ثنائي، يتصاعد جزيء ماء.

مشتق الحمض المشبع موجود ليحد من مواقع الرابطة الثنائية المتوفرة لتجنب الارتباط الشبكي الزائد. ولأسباب اقتصادية ومن أجل التوافق في المخلوط يستخدم غالبا أنهيدريد حمض الفيثاليك.

كما وُجد أن الأنهيدريدات يتم تكوينها بتغيير التفاعل الصناعي المحفز والذي لا يمكن تطبيقه على نطاق صغير في المختبر العلمي. بالنسبة لأنهيدريد حمض الخلل والبنزين (أرخص من البترول) أو المستخدم مؤخرا البيوتاديين العادي يتم أكسدته مباشرة بالهواء (أرخص) في الطور الغازي عند 400°C على حفّاز خامس أكسيد الفانديوم (الشكل رقم ٥،١١). بالنسبة لأنهيدريد حمض الفيثاليك، تُستخدم الأكسدة الهوائية للزايلين (سابقا النفثالين) (الشكل رقم ٥،١٢).



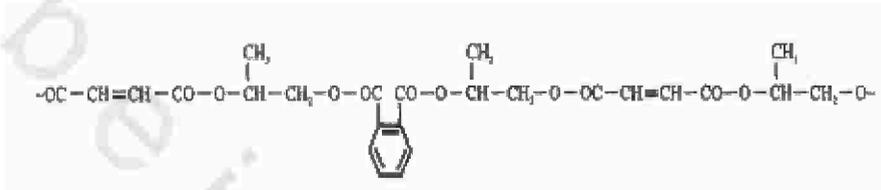
الشكل رقم (٥،١١). التشييد التجاري لأنهيدريد حمض الماليك من (أ) البنزين؛ (ب) البيوتان.



الشكل رقم (٥،١٢). التشييد التجاري لأنهيدريد حمض الفيثاليك من الأورثو-زايلين.

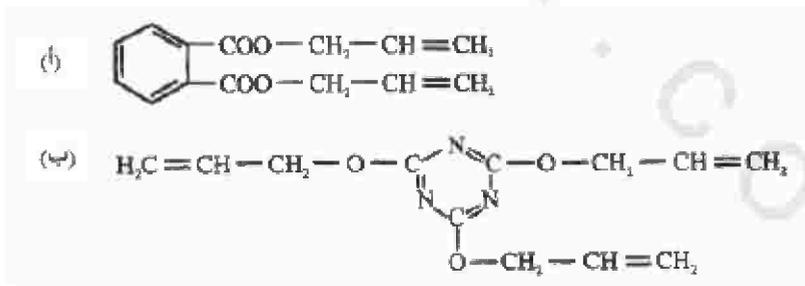
Resin Preparation تحضير الراتنج (٥,٣,١)

تتفاعل المكونات معا لتعطي بولي إستر راتنجي أوليجومري. ويعبر الشكل رقم (٥.١٣) عن الشكل البنائي له.



الشكل رقم (٥,١٣). الشكل البنائي التمثيلي لأجزاء سلسلة البولي إستر غير المشبعة الخطية. الروابط الثانية في الناتج عبارة عن مخلوط من المتماكبان سيس وترانس.

بعد تكوين الراتنج يُضاف كاشف الارتباط المتقاطع في المرحلة الثانية. يمكن استخدام الستايرين عندما تكون الألياف الزجاجية محضرة ومعالجة في المصنع، ولكن لاعتبارات بيئية، يستخدم ألكين أقل تطايرا مثل ثنائي أليل فيثالات أو ثلاثي أليل سيانورات (TAC) *triallylcyanurate* (الشكل رقم ٥,١٤).



الشكل رقم (٥,١٤). عوامل الارتباط الشبكي المتقاطع للبولي إسترات غير المشبعة الخطية. (أ) ثنائي أليل فيثالات؛ (ب) ثلاثي أليل سيانورات.

يبدأ التفاعل المتقاطع عن طريق بادئ مشتق حر، مثل فوق أكسيد البنزويل benzoyl peroxide، والذي يتفكك حرارياً ليعطي أريل أوكسي ومن ثم جذور أريل. كما توجد أيضاً هالوجينات عديدة، أو صور الكايل متباينة مثل فوق أكسيد لوريل lauroyl peroxide (حمض بيردرديكانويك). هناك مخاليط فوق أكسيد معروفة جيداً، أرخص ولكنها أقل جودة، تلك التي يمكن الحصول عليها بالأكسدة الهوائية لميثيل إيثيل كيتون أو الهكسانون الحلقي (انظر الفصل الثالث، على سبيل المثال الشكل رقم ٣.٣) والتي تُطبق غالباً في الصناعة.

تُضاف المسرّعات للتحكم في تفكك فوق الأكسيد. عادة ما تكون أملاح معادن انتقالية، عادة أيونات عضوية مثل الأوكتوات octoates أو النفثينات naphthenates المتوافقة عضوياً في قالب البوليمر الأصلي (انظر الفصل الثالث). على سبيل المثال، يمكن رؤية لون أيونات الكوبلت في صندوق أدوات إصلاح السيارات. إن المقدرة على الارتباط المتقاطع عند درجة حرارة الغرفة مفيد في صناديق الأدوات الصغيرة، بينما المسرّعات مفيدة أيضاً لتجنب المشكلات الناجمة عن التسخين التفاضلي للأشياء الضخمة المحضرة في المصنع مثل هياكل القوارب.

السمة الأساسية للألياف الزجاجية ناتجة عن قوة الشد للألياف الزجاجية والتي تُخلط مع الراتنج قبل المعالجة النهائية. تتوقف الخواص الدقيقة على طبيعة المادة المألثة، كما يتضح في الجدول رقم (٥.١)، فالجسيمات التي تشبه الإبرة لها تأثير أفضل من الجسيمات الكروية. وللزجاج مجموعات هيدروكسيلية على سطحه، تحيل أنظمة البولي إستر متوافقة معه بصفة خاصة (جميع المواد المألثة بصفة عامة يجب أن تكون متوافقة مع قالب البوليمر الأصلي واختيار المادة المألثة لأي غرض يخضع لاعتبارات كثيرة). لاحظ الزيادة الهائلة في القوة للأنظمة المستخدمة بها الزجاج كمادة مألثة. جميع المدخلات في الجدول رقم (٥.١) تتعلق بنفس التركيب لقالب البوليمر الأصلي.

الجدول رقم (٥, ١). القيم المطابقة للخواص المختلفة للبولي إستر غير المشع الحطبي المعالج، غير المتناسقة مقابل المعززة.

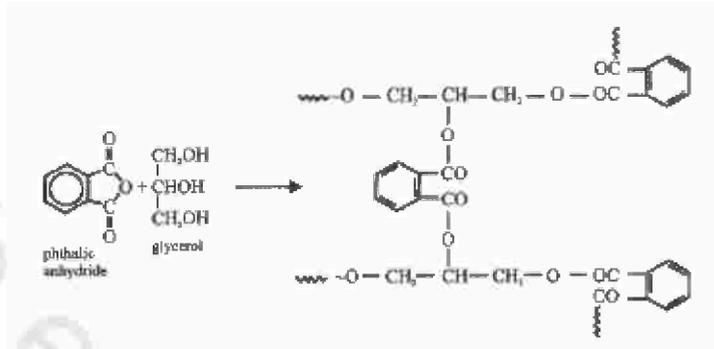
المليء بالزجاج	البوليمر غير المقوى	
800	60	قوة الشد (MPa)
1000	120	مقاومة الشد (MPa)
3700	100	مقاومة الصدم (J/m)
70	0	محتوى الزجاج (wt%)

الألياف الزجاجية المعالجة قوية جدا، ولا تتأثر غالبا بالكواشف بعيدا عن القواعد القوية والعوامل المؤكسدة، ومقاومة للحرارة لحد ما، وتنخفض خواصها الفيزيائية الجيدة فوق 100°C (ما عدا أنواع معينة لها ثباتية حرارية عالية).

(٥, ٤) راتنجات الألكيد (دهانات البولي إستر)

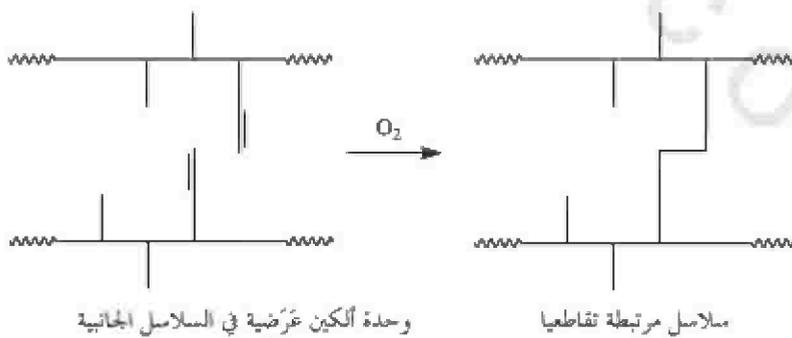
Alkyd Resins (Polyester paints)

ما زالت هذا الفئة من الطلاءات المرتبطة تقاطعيا واسعة الاستخدام وتتركب من الجليسرول كموكُون كحولي للبولي إستر. يؤدي التفاعل المباشر للجليسرول ثلاثي الهيدروكسيل مع أنهيدريد حمض الفيثاليك إلى تكوين شبكة مرتبطة تقاطعيا. أنتجت راتنجات جليبتال "Glyptal" بواسطة شركة جنرال إلكتريك *General Electric* في عام ١٩١٢م، ولها الشكل البنائي المطابق للموضح في الشكل رقم (٥.١٥). وقد استخدم في البداية للصق المايكا mica داخل ألواح من أجل العزل الكهربائي، ولكن هذه الطلاءات عموما كانت عُرضة لإنهاء الارتباط المقاطع حيث أن النظام يُكوّن الارتباطات المتقاطعة خلال بناء السلسلة لتفاعل الأستر.



الشكل رقم (٥،١٥). تكوين راتنج البولي إستر المرتبط شبكياً "الجليتال".

التغير الأكثر تطوراً يُطبَّق التشغيل ذو المرحلتين حيث تُعطي الأسترة مادة ترتبط بالتالي تقاطعياً في تفاعل النمو المتسلسل. ويسمح ذلك للمركب الوسيطى للراتنج القابل للتشغيل بأن يُعالج قبل أن يصل إلى الشبكة النهائية غير القابلة للطرق، في عملية مماثلة لتلك المطبقة في الألياف الزجاجية، ولكن في هذه الحالة فإن سلسلة البولي إستر تكون مشبعة وروابط الألكين المضاعفة تكون على شكل سلاسل جانبية معلقة. لا تحتاج إلى إضافة المزيد من كواشف الارتباط المتقاطع، وقد أنتجت راتنجات "الألكيد" لأول مرة في الثلاثينات من القرن العشرين لكي تستخدم على نطاق واسع كطلاءات وخاصة كدهانات. يوضح الشكل رقم (٥،١٦) رسماً توضيحياً لهذا المبدأ.



الشكل رقم (٥،١٦). رسم توضيحي لمعالجة دهانات راتنج الألكيد عند تعرضه للأكسجين.

يتواجد الجليسرول طبيعياً على شكل إستر ثلاثي يحتوي على بعض المجموعات الحمضية غير المشبعة وبعد ذلك يُخلط الإستر الثلاثي مع أنهيدريد حمض الفيثاليك والجليسرول ثلاثي الهيدروكسيل غير المستبدل الحر بنسب صحيحة. "تُرحف" الأسترة الترانس (انظر الشكل رقم ٤.٢) نحو السلاسل الجانبية المشتقة من الحمض لتعطي راتنج بسلاسل جانبية بعضها مشبع والبعض الآخر غير مشبع كلٌ منها متصل بوحدة تريبول. ينتشر الراتنج داخل المذيب ويُحتفظ به مغلقاً بإحكام داخل علبه، ولكن بمجرد دهانه على السطح والسماح للمذيب أن يتبخر، فإن الأكسجين من الهواء يمكن أن يهاجم مجموعات الألكين ويسبب ارتباطاً متقاطعاً. ما يحتاجه فقط هو أن تكون كثافة الارتباط المتقاطع صغيرة حتى يستقر الدهان. ولا يمكن التحوّل عكسياً؛ أي لا يذوب مرة أخرى في المذيب الأصلي.

يحدث استخراج للهيدروجين وعدم التجانس وجذور حرة أخرى وعمليات أكسدة تلقائية، لدرجة أنه حتى السلاسل المعلقة المشبعة يمكن أن تُصبح داخلية في عملية التسوية، ويمكن أن تُضاف الحفّازات والمسرّعات من أجل التعزيز.

(٥,٥) المعالجة للتصليد (الفلكنة)

Vulcanization

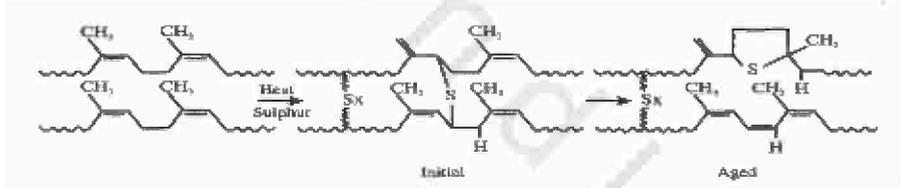
كان هذا أهم تطوّر طرح للجدل والمناقشة في تقنية البوليمر، مفسراً مبدأ تحسين خواص المادة الطبيعية (انظر الفصل الأول). ويعود هذا المصطلح أساساً إلى تسخين المطاط الطبيعي مع الكبريت ليعطي مادة لدائنية مرنة elastomeric متينة وأدت في آخر الأمر إلى التقدم التقني الباهر في إنتاج الإطارات، والتي انعكست بشكل أكبر على نمو صناعة السيارات وكل مفاهيم الحياة العصرية. ومع ذلك، فإن مصطلح "المعالجة

للتصليد* يُستخدم أيضا لوصف وسائل أخرى لهوليمرات النمو المتسلسل المبني على الداين المرتبط تقاطعيا، وقد انتشر لمعالجة بوليمرات السليكون بالنمو الخطوي.

(٥,٥,١) المطاط الطبيعي (سيس-بولي أيزوبرين)

Natural Rubber (Cis-Poly Isoprene)

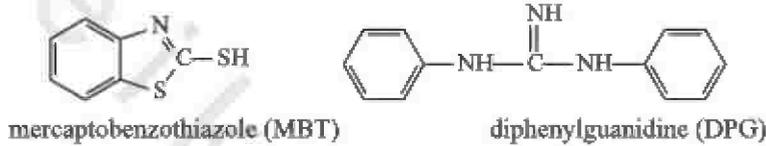
يظل الكبريت أسهل الكواشف استعمالا وأرخصها ثمنا، على الرغم من استخدام بادئات مثل فوق الأكاسيد الآن. ويوضح الشكل رقم (٥.١٧) تصورا للعمليات المعقدة والتي يمكن أن تحدث، مع توضيح إمكانية تكوّن جسور عديدة الكبريت ذات أطوال مختلفة، واحتمال هجرة الروابط الثنائية وارتباط مجموعات الميثيل للبولي أيزوبرين (بولي ٢-ميثيل بيوتاديين). تحدث أيضا تغيرات بمرور الزمن في المنتج النهائي مع تكوين أشكال بنائية حلقية في السلسلة وعمليات ثانوية أخرى.



الشكل رقم (٥.١٧). الأشكال البنائية المخملة خلال المعالجة الابتدائية لتصليد المطاط وأخيرا عمليات التصلد بمرور الزمن.

كما هو معتاد دائما مع العمليات التجارية الحديثة يوجد تطوّر ملموس، يستخدم الآن نظام "المعالجة للتصليد بالكبريت المسرع" *accelerated sulphur vulcanization*، وهو أكثر تعقيدا من مجرد تسخين المطاط مع الكبريت حتى 150°C حيث يكون التفاعل بطيء نسبيا. المسرعات *accelerators* عبارة عن مركبات محتوية على الكبريت مثل مركبو بنزو ثيازول *mercaptobenzothiazole* (MBT) أو جزيئات أخرى مثل ثنائي فينيل جوانيدين *diphenylguanidine* (DPG) (الشكل رقم ٥.١٨).

تستخدم مع "منشط" *activator* وهو عبارة عن مخلوط من أكسيد الحارصين ومادة خافضة للتوتر السطحي *surfactant* من أجل التوافق. هناك بعض الإضافات الأخرى مثل أسود الكربون (لإطارات السيارات) ربما تكون ضرورية عند التطبيق. تُمزج جميع المكونات معا وتُسَخَّن. التفاصيل الكيميائية غير مفهومة كلها، ولكن ذلك لم يصرفنا عن استمرار الاستخدام العملي لهذه الطريقة الهامة عمليا.



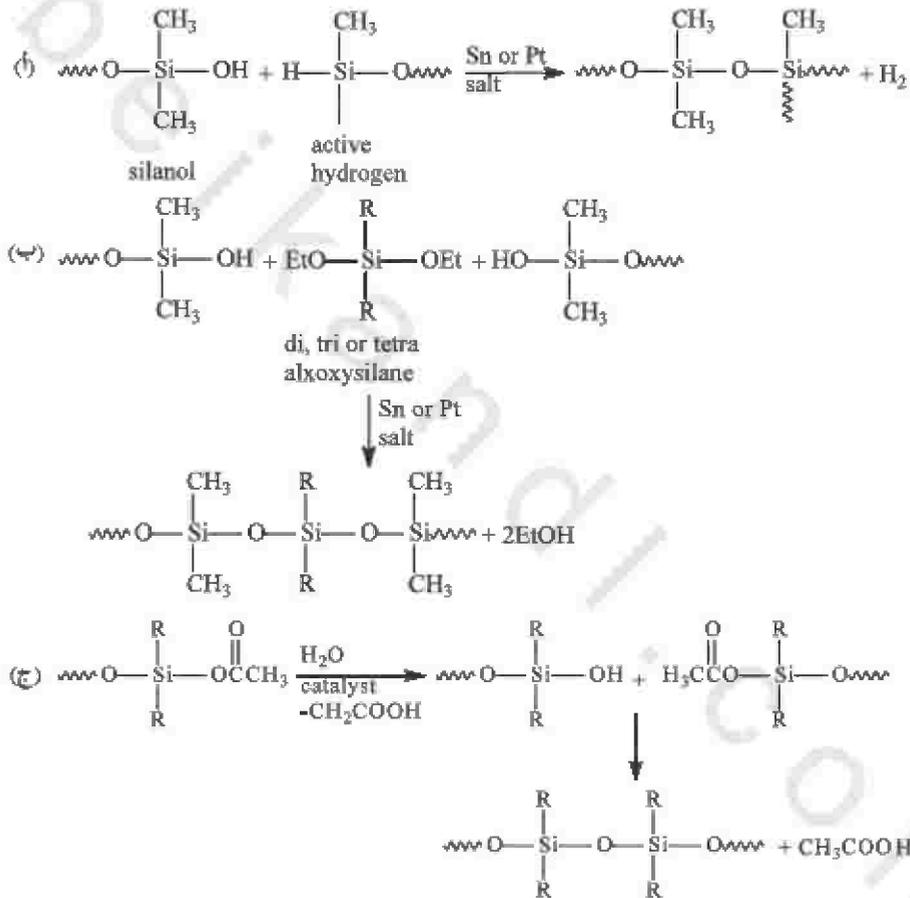
الشكل رقم (١٨، ٥). أمثلة لمسرعات من أجل تصليد المطاط.

كما في جميع الشبكات فإن درجة الارتباط المتقاطع تؤثر على قابلية الانطواء والخواص الفيزيائية، ويعطي المطاط المتصلد بارتباط متقاطع كثيف مادة صلبة متينة "إبونيت *ebonite*" (فولكانيت *vulcanite*).

(٥، ٥، ٢) كلوروبرين (بولي ٢-كلورو ١، ٣-بيوتاديين) وبولي إيثين مكلور مسلفن Chloroprene (Poly 2-Chloro 1,3-Butadiene) and Chlorosulphonated Polyethylene يعتبر الكلوروبرين مطاطا اصطناعيا حيث أن مجموعة الميثيل قد استبدلت بذرة كلور (انظر الفصل الثالث). يتداخل الكلور ذي السالبية الكهربية ولهذا فإن التفاعل مع الكبريت يكون غير فعال. وبدلا من استخدام مصطلح التصلد (الفلكنة) يُستخدم الارتباط المتقاطع لهذه المادة بتسخينها مع أكاسيد الحارصين والمغنيسيوم. إن كيمياء هذه العملية معقدة ولكن إعادة الترتيب وإزالة الكلور يؤدي إلى ارتباطات متقاطعة للإيثير. وتعمل إستراتيجية مشابهة مع البوليمرات المهلجنة الأخرى مثل اللدائن المرنة elastomers البولي إيثين المكلور المسلفن.

Silicones (٥,٥,٣) السيليكونات

إنها بوليمرات محضرة بطريقة النمو الخطوي ولكن يُطبق مصطلح التصليد على تفاعلاتها بالارتباط المتقاطع، كما هو موضح في الشكل رقم (٥,١٩).



الشكل رقم (٥,١٩). تفاعلات تمثل فلكنة السيليكونات (أ) باستخدام روابط Si-OH فعالة في البوليمرات المشتركة؛ (ب) باستخدام ألكوكسي سيلان كموامل ارتباط شبكية متقاطعة؛ (ج) باستخدام أسيتوكسي ميلانات (نظام أحادي الجزء).

إنها غالبا أنظمة مكونة من جزأين ومؤثرة عند درجة حرارة الغرفة. وهكذا إذا خلط البوليمر المشترك سيلوكسان siloxane ذي الرابطة Si-H الفعالة مع شبيه له منتهي بهيدروكسي، يتصاعد الهيدروجين وتترابط السلاسل. وبالتعاقب، تتفاعل سلسلتان منتهيتان بسيلانول silanol مع ألكوكسي سيلان alkoxy silane لكي تترابط السلاسل (موضحة لثنائي ألكوكسي، ولكن ثلاثي ورباعي ألكوكسي يعطي فرصا أكثر للارتباط المتقاطع)، بينما نظام تصليد السليكون أحادي الجزئي المفيد يتضمن حماية السيلانول كاسترأسيتوكسي سيلان. وهذا ثابت حتى يتعرض للرطوبة وعندئذ تتحرر مجموعات Si-OH لتربط السلاسل بالهجوم مباشرة على مجموعات أسيتوكسي سيلان.

(٥, ٦) الأنظمة الشبكية الأخرى المعالجة كيميائيا

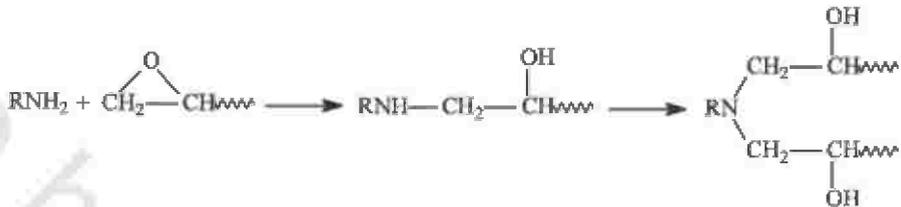
Other Chemically Cured Network Systems

توجد ثروة متوفرة عن كيمياء تكوين الارتباطات المتقاطعة في أنظمة البوليمر. ومن الجدير بالذكر وجود عدد من الأنظمة تستخدم بتوسيع كطلاءات متينة؛ تلك الطلاءات تتضمن أكريلك متصلد بالتسخين وإيبوكسي (يستخدم أيضا كلواصق أو أصماغ)، وكذلك الأنظمة المعالجة ضوئيا.

(٥, ٦, ١) الأكريليكات/الإيبوكسات المتصلدة بالتسخين

Thermosetting Acrylics/Epoxies

تُفتح حلقة الأوكسيران (الإيبوكسيد) بسهولة بواسطة نيوكليوفيل. وهذا هو الأساس في أصماغ راتنج الإيبوكسي وموضح تخطيطيا في الشكل رقم (٥, ٢٠). وتتضمن الأصماغ ارتباط المكونات الراتنجية معا لتعطي الأشكال البنائية النهائية مع RMM عالية، ومن المحتمل أن يحدث التفاعل عند المجموعات الطرفية أو عند نقاط الاتصال ثلاثية المجموعة الوظيفية في منتصف السلسلة.



الشكل رقم (٥, ٢٠). فتح حلقة الأوكسيران (الإيبوكسيد) مع نيوكليوفيل نموذجي (هنا RNH_2) والذي يمكن أن يتفاعل مرتين.

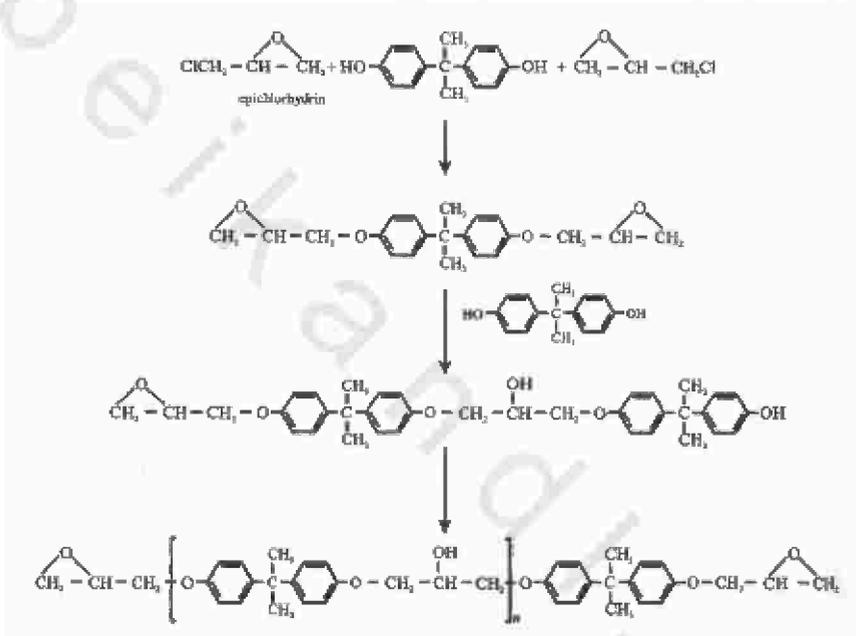
(٥, ٦, ١, ١) راتنجات الإيبوكسي Epoxy Resins

يمكن إضافة أنواع الإيبوكسي إلى بوليمر النمو الخطوي بتفاعل إيبكلورهيديرين مع اليبس فينول A كما هو موضح في الشكل رقم (٥, ٢١). ويعطي ذلك سلاسل بولي إستر منتهية بإيبوكسي مع وحدات هيدروكسي ألكيل داخلية ناتجة عن فتحة حلقة الأوكسيران. وتسمى مجموعات إيبوكسي إيثر الطرفية في الصناعة بوحدات "جليسيدايل glycidyl". أنتجت راتنجات الإيبوكسي بواسطة شركة سييا-جايجي CIBA-Geigy في عام ١٩٤٣م وتعالج عادة بواسطة أمين متعدد المجموعات الوظيفية أو بلا ماء (أنهيدريد) كنيوكليوفيل. مرة أخرى، يضم النظام العملي المحفزات والمسرعات والضمائم (المواد المضافة) الأخرى.

(٥, ٦, ١, ٢) لدائن الأكريليكات المتصلدة بالحرارة Thermosetting Acrylics

يستخدم هنا نظام بوليمر للسلسلة كلها، غالبا بوليمر مشترك ثلاثي القالب يحتوي على جزء لمتحه القوة (أكريلونيتريل، ستايرين، ميثيل ميثا أكريلات)، ووحدة أكثر مرونة (إسترات إيثيل أو بيوتيل أكريلات)، ووحدة وظيفية ضرورية (COOH) لحمض الأكريليك، وهيدروكسي إيثيل أكريلات $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ لمجموعات الهيدروكسي المعلقة، أو جليسيديال أكريلات الذي يحتوي على حلقة أكسيران.

اعتمادا على الشكل البنائي للقالب الثلاثي، إما أنها تتفاعل ذاتيا عند التسخين أو بواسطة عوامل ارتباط تقاطعية إضافية أيضا (راتنجات منتهية بإيوكسي للسلاسل النيوكليوفيلية، أو أمينات متعددة المجموعات الوظيفية المناسبة) تستخدم لتسهيل المعالجة. يمكن الحصول على طلاءات متينة ومرنة.



الشكل رقم (٥, ٢١). تكوين راتنج إيوكسي اليبس فينول A.

(٥, ٦, ١, ٣) الأكريليكات المعالجة ضوئيا Photocured Acrylics

لهذه المواد تطبيقات طبية حيوية، على سبيل المثال، كمادة مالئة بلاستيكية لبيضاء للأسنان تُستخدم في طب الأسنان. ظهر التفاعل الكيميائي الضوئي منذ وقت بعيد في الثلاثينات من القرن التاسع عشر (انظر الفصل الأول) وفائدته أن بدء التفاعل مفصول عن الظروف الحرارية للنظام. ونتيجة للتطور الكبير فإن راتنجات التي تتكون

من الأكريليك/ يورثان أنتجت بفرض الحصول على خواص أفضل وتوافق حيوي واستبدلت الأشعة فوق البنفسجية الخطيرة بالضوء المرئي الأزرق.

(٥,٧) ارتباط شبكي بشعاع إلكتروني

Electron Beam Cross-Linking

عند اصطدام شعاع إلكتروني ذو طاقة عالية ببوليمر في وجود الهواء فأن نشاط البوليمر يزداد. وعلى وجه الخصوص تحدث عمليات من نوع الجذر الحر، مؤدية إلى ارتباط تقاطعي لسلسلة مشبعة دون الحاجة إلى إدخال متعمد لمواضع فعالة كيميائية. وقد استغل تجاريا في الخمسينيات من القرن العشرين بواسطة رايشوم Raychem في إنتاج شبكة أسلاك كهربائية للطائرات كسوق خاص. سابقا، كان العزل البلاستيكي ثقيل نسبيا وغير طيع، أما الارتباط التقاطعي بشعاع إلكتروني فقد حد من ثقل البلاستيك حيث أمكن الحصول على عزل أفضل من طبقات أخف وأكثر متانة، والفائدة الملموسة من ذلك هي إمكانية إنتاج كميات شاسعة من شبكات الأسلاك في الطائرة.

وأحد إنجازات هذه الشركة هو إنتاج اللدائن "المتقلصة حراريا heat-shrink". وُجد أن المستويات المنخفضة للتقاطع المرغوب لمعظم تطبيقات شبكات البوليمر لا تؤثر بشدة على تغيرات الطور في الأقسام بين الارتباطات المتقاطعة (على الرغم من أن مفهوم نقطة الانصهار غير قابل للتطبيق مباشرة) إذا تعرّض جسم مشكّل في قوالب لشعاع إلكتروني، ثم سُخّن فوق درجة انتقاله الزجاجية (T_g)، وتم استطالته وتبريده بسرعة، يظل "جمدا frozen" في شكله الممتد. وعند تسخينه مرة أخرى فوق T_g يعود مرة أخرى لشكله الأصلي الذي كان عليه قبل أن يتعرّض للشعاع. سوف يسمح ذلك، على سبيل المثال، بإجراء توصيلات أسلاك التليفونات بحيث يتم تثبيتها وهي

في الشكل الممتد، ثم تُسخَّن لتتكمش إلى البُعد المطلوب حول الوصلة السلكية. ويمكن حماية الوصلات الأخرى بنفس الطريقة.

يمكن أن يحدث عدد من العمليات الكيميائية نتيجة للتعرض للإشعاع الإلكتروني، ويتأثر عدد كبير من البوليمرات، المحضرة بطريقة النمو السلسلي وطريقة النمو الخطوي، بالإشعاع. أما الاستثناءات فهي البوليمرات المحتوية على حلقات أروماتية أو أنظمة متعاقبة ممتدة أخرى، حيث تُبدد طاقة الشعاع وتفقد تأثيرها. الارتباط المتقاطع بواسطة الأشعة السينية وأشعة جاما سهل وميسور أيضا، على الرغم من أنه غالي الثمن ويحتاج إلى سيطرة واحتياطات كبيرة بسبب النشاط الإشعاعي.

(٥,٨) الارتباط الشبكي الفيزيائي

Physical Cross-Linking

تميل الأنظمة الشبكية أن تكون متصلدة بالحرارة، حيث ينتج عن المعالجة روابط كيميائية تساهمية جديدة لربط السلاسل بصفة دائمة، ولكن يوجد أيضا طرق فيزيائية للارتباط الشبكي وتكون عكسية. ولمدى محدود فإن جميع اللدائن الحرارية (المتينة القوية عندما تكون باردة، المائعة عندما تكون ساخنة) تنصرف نتيجة لتداخلات فيزيائية بين سلاسلها الطويلة، ولكن يوجد المزيد من بعض الأنظمة الخاصة. على سبيل المثال، الروابط الأيونية بين مجموعات الحمض المتدللية على البوليمر (مثلا، حمض البولي أكريليك) وكاتيون فلزي عديد التكافؤ قادر على الإمساك بالسلاسل معا، وخاصة في بيئة منخفضة الشحنة الكهربائية والتي تشجع الأزواج الأيونية.

القوى القطبية هامة أيضا، فالجليلي (كتلة هلامية عديمة الشكل) الصالح للأكل ممسوك معا بروابط هيدروجينية قوية بدرجة كافية داخل شبكته الجيلاتينية حيث إن الماء

بكميات أكبر كثيرا من كتلة الشبكية ويمكن احتواؤها في الهلام ويظل الهلام جاف نسبيا عند لمسه.

والمثال الجيد لصنع ارتباط تقاطعي فيزيائي موجود في البوليمرات المشتركة الكتلية (القالبية) والتي تحتوي على جزء غير متبلور وآخر متبلور، مثل بوليمرات الستايرين الإيثين المشتركة. في هذه الحالة، فإن المناطق البلورية في الحالة الصلبة تحتوي على العديد من السلاسل مجهزة في صفوف منتظمة وممسوكة معا في شكل بلوري دقيق، بينما المناطق غير المتبلورة فوضوية (غير مرتبة) وتسمح بحركة محدودة. مثل هذه البوليمرات يمكنها أيضا أن تمتص المذيبات في المناطق غير المتبلورة لتصبح هلاما. ومع ذلك، عندما تُسخَّن أعلى من نقطة الانصهار للمنطقة البلورية للبوليمر فإنها تنساب فورا معطية معالجة عكسية عند التبريد مرة أخرى.