

الباب الساوس

**البوليمرات الصناعية**

obeikandi.com

## الباب السادس

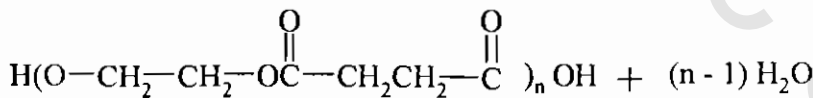
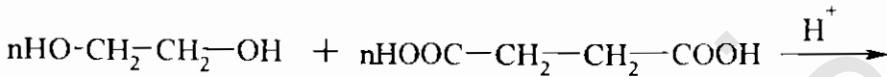
### البوليمرات الصناعية

#### Industrial polymers

وجد إن البولي استرات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة وتستخدم في صناعة الأقمشة بالدرجة الأولى ، كما تستخدم في صناعة المواد البلاستيكية المختلفة ، وفي صناعة الأفلام Films وتحضر منها أنواعاً من الطلاء الواقى ، والأصباغ مثل أصباغ الكايد Alkyd paints.

#### 1- البولي استرات الخيطية الأليفاتية Linear aliphatic polyesters

تحضر البولي استرات الخيطية عادة من مونوميرين أو أكثر يحتوى كل مونومير على مجموعتين دالتين Functional group مثل : بولي (سكسينات الاثيلين) الذي يحضر من تفاعل جلايكول الاثيلين وحامض السكسينك اللذان لكل منهما دالتين :



وإذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الاروماتية فيسمى بالبولي استر الأليفاتي . وتمتاز البولي استرات الأليفاتية بمرونتها وليونتها أى أن لها خصائص مطاطية لذلك فهي غير صالحة لصناعة خيوط النسيج ولا

تصلح أيضاً للاستخدامات البلاستيكية لليونتها . ولكن لهذه البولي استرات استعمالات صناعية متعددة أخرى منها :

### أولاً : تستعمل كملدنات Plasticizers :

والملدن Plasticizer عبارة عن مادة تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها أى لرفع قابلية مطاوعتها للضغط وكذلك تخفض درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية Glass transition temperature (الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من صلب صلد إلى مرن) ، وتعد البولي استرات الاليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها ولما تضيف للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع.

### ثانياً : تستعمل كمواد لاصقة Adhesives

وطلاءات Coating واقية للجدران والمعدات المختلفة .

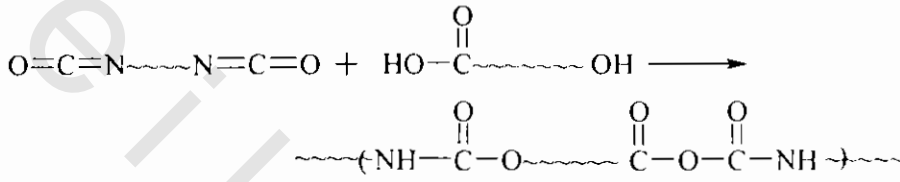
### ثالثاً : يمكن تحويل بعض البولي استرات الاليفاتية

وهذه المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها وذلك بمفاعلتها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية Crosslinks بين السلاسل البوليمرية كـ بعض الأحماض اللامائية Anhydrides مثل Maleic anhydride أو حامض الفيوماريك Fumaric acid .

ولقد وجد أنه عند تسخين البولي استرات الاليفاتية ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة المحضرة من حامض السباسيك Sebacic acid وجلايكول الاثيلين أو جلايكول البروبلين مع المواد السابقة ينتج بوليمر له صفات مطاطية ويسمى تجارياً بمطاط بارابلكس Paraplex Rubber .

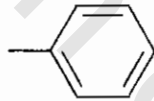
رابعاً : تستعمل كمواد أولية لتحضير بوليمرات أخرى :

لأن السلاسل البوليمرية تنتهي بمجاميع هايدروكسيلية وكاربوكسيلية (HO/COOH) قابلة للتفاعل لذلك فإن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجاميع فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة ذات خصائص مفيدة مثل البولي يوريثان Poly urethane الذي يمكن تحضيره من تفاعل البولي استرات الاليفاتية ذات الوزن الجزيئي البسيط مع ثنائي ايزوسيانات Di-isocyanates أو مع ثلاثي ايزوسيانات Tri-isocyanate كما يلي :



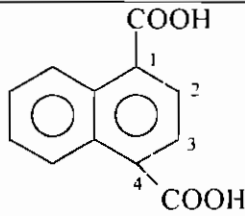
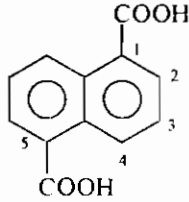
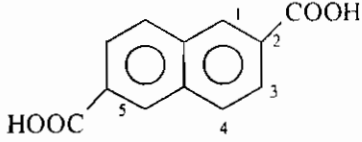
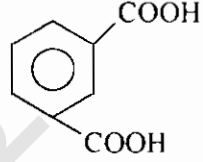
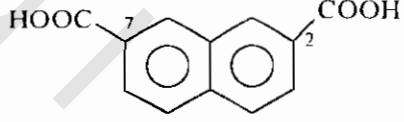
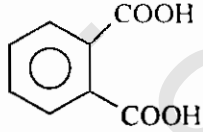
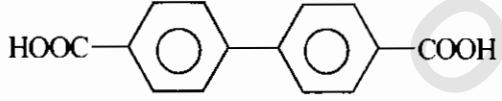
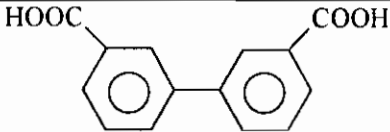
## 2- بولي استرات الخيطية الأروماتية Aromatic Linear Polyesters

تمتاز البولي استرات الاروماتية باحتوائها على تراكيب اروماتية

كالبارافينيلين  P-phenylene على سبيل المثال في السلاسل البوليمرية . من خواص مزاياها هذه البوليمرات ارتفاع درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية Glass transition ، ومن أنها تستطيع تكوين الألياف الصناعية خاصة إذا كانت قادرة على التبلور Crystallizable . أما إذا لم تتبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية ، بل يمكن استخدامها في الصناعات البلاستيكية . تحضر البولي استرات الاروماتية إما من حامض أروماتي أو من دايول Diol أروماتي .

وفيما يلي جدول درجات إنصهار البولي استرات المحضرة وجدول آخر لخواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول كما يلي :

جدول درجات انصهار البولي استرات المحضرة من بلمرة بعض الأحماض  
الأروماتية ثنائية القاعدة مع جلايكول الأثيلين .

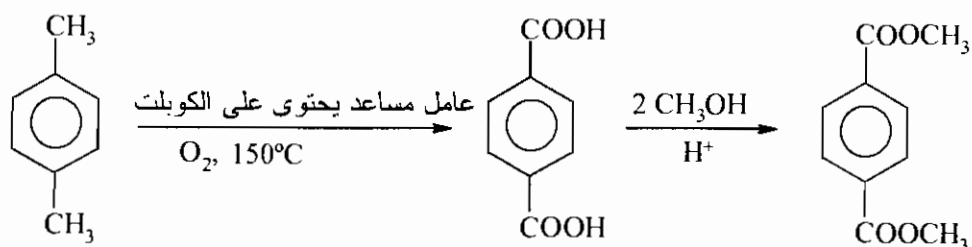
صلاحية البوليمر للألياف	درجة إنصهار (T <sub>m</sub> ) البوليمر الناتج من الحمض وكلايكول الأثيلين °م	الحمض ثنائي القاعدة
لا يصلح	-	
جيد	230-225	
جيد	260-225	
لا يصلح	110	
جيد	220	
لا يصلح	70	
جيد	330	
لا يصلح	120	

### جدول خواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول Diol أروماتي

المواصفات	درجة انصهار البوليمر (T <sub>m</sub> ) °م	تركيب البولي استر
لا يمكن تصنيعها بسهولة	500	
مواصفاته الميكانيكية	180	
صعب التصنيع	360	
صعب التصنيع	330	
صعب التصنيع	300	
ذات مواصفات جيدة وسهل التصنيع	224	

### 3- بولي تيرفتالات الاثيلين (Poly(ethylene terephthalate))

يحضر بولي (تيرفتالات الاثيلين) صناعياً من تيرفتالات الداى مثيل وجلايكول الاثيلين وليست فى تفاعل تيرفتالات ثنائى مثيل بدلاً من حامض التيرفتالات فى تحضير هذا البوليمر يعود إلى صعوبة تنقية المركب الأخير إلى النقاوة المطلوبة للبلمرة بواسطة التبلور Crystallization وذلك لعدم ذوبانه فى معظم المذيبات المعروفة .



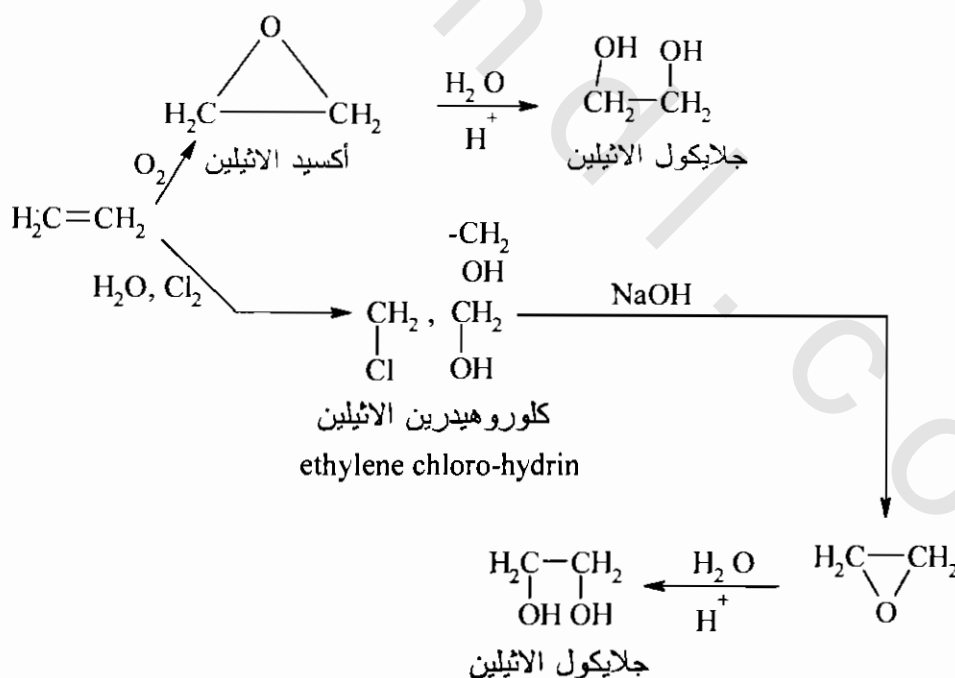
بارا - زايلين

حمض التيرفثاليك

تيرفثالات

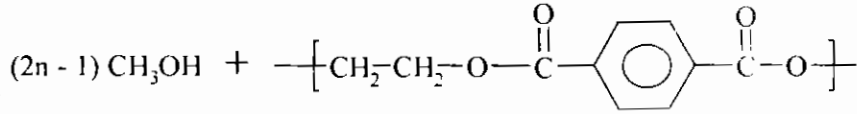
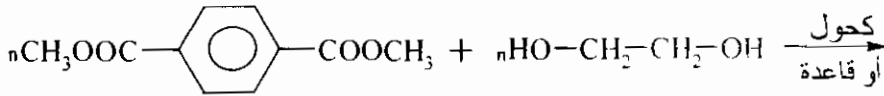
الداي مثيل

ويمكن تحضير تيرفثالات الداى مثيل Dimethyl terphthalate من أكسدة البارازايلين p-Xylene إلى حامض التيرفثاليك Terphthalic acid ومن ثم أسترة الحامض إلى تيرفثالات الداى مثيل كما مبين أدناه :  
أما جلايكول الاثيلين فمصدره الرئيسي هو الاثيلين الذي يحول إلى الجلايكول بإحدى الطرق الآتية :





وتتم عملية البلمرة وفقاً للمعادلات الآتية :



بولي (تيرفتالات الاثيلين)

Poly(ethylene terphthalate)

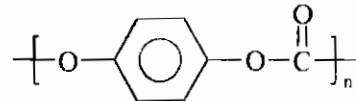
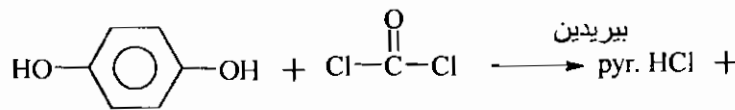
#### 4- البولي كاربونات Poly carbonate

هي بولي استرات مشتقة من حامض الكاربونيك والفينولات الشائبة Bisphenols ونظراً لأن حامض الكاربونيك مادة غير مستقرة فيتم التفاعل

بمشتقاته الثابتة كالفوسجين  $\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$  أو اليوريا  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$  أو داي

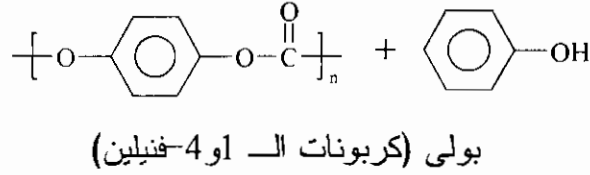
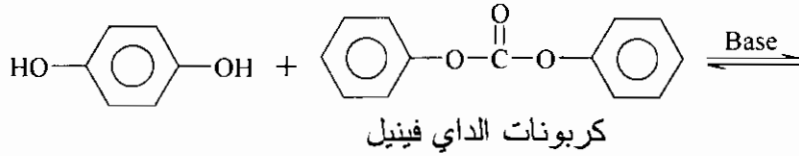
الكيل كاربونات  $\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}$

ومن أشهر البولي كاربونات الشائعة تلك المشتقة من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين . حيث استخدم تفاعل شاتون - باومان على الهيدروكينون أو الريزورسينول مع الفوسجين في البريدين .

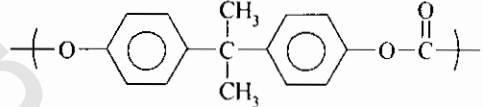
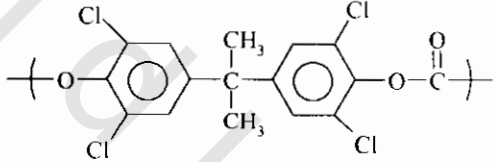
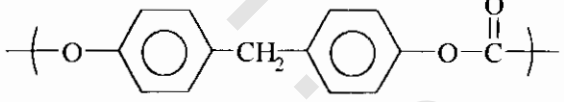
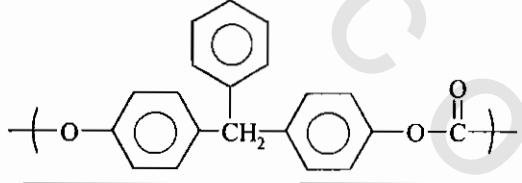
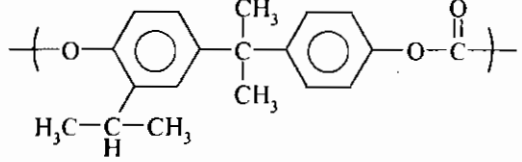


بولي (كربونات الـ 4 فينلين)

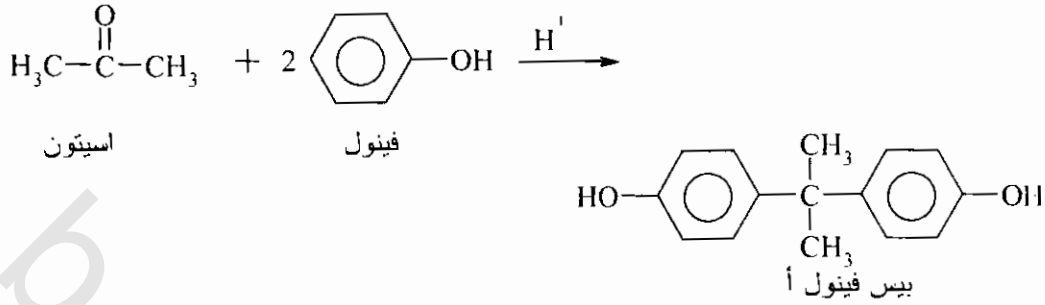
ويحضر البولي كربونات نفسه وذلك بعملية تبادل الاستر كما يلي :



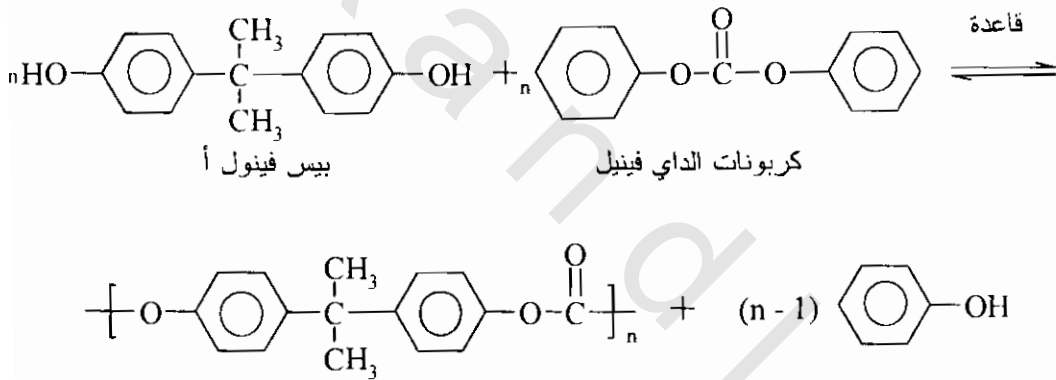
وهناك العديد من البولي كربونات المحضرة ، إلا أن أهمها في الوقت الحاضر هي بولي كربونات البيس فينول -أ (Polycarbonate Bisphenol-A) كما في الجدول :

درجة الانصهار (T <sub>m</sub> ) م°	درجة الانتقال الزجاجي (T <sub>g</sub> )	التركيب الكيميائي للبوليمر
260-240	150	
260-250	180	
225-223	147	
215-200	120	
220-200	112	

وبيس فينول (أ) هو الاسم التجاري للمركب 2.2-بيس -4- هيدروكسي فينيل) بروبان والذي يحضر تجارياً كما يلي :



وأهم طريقة شائعة لتحضير البولي كربونات من البيس فينول "A" هي طريقة تبادل الاسترات كما يلي :

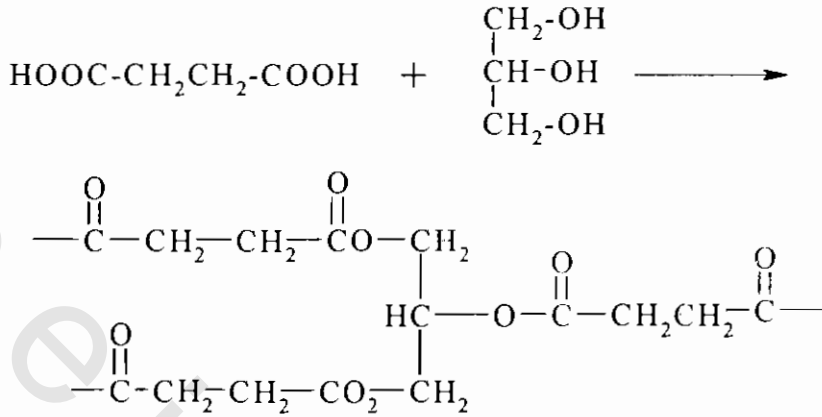


### 5- البولي استرات المتفرعة والمتشابكة

#### Branched and crosslinked polyesters

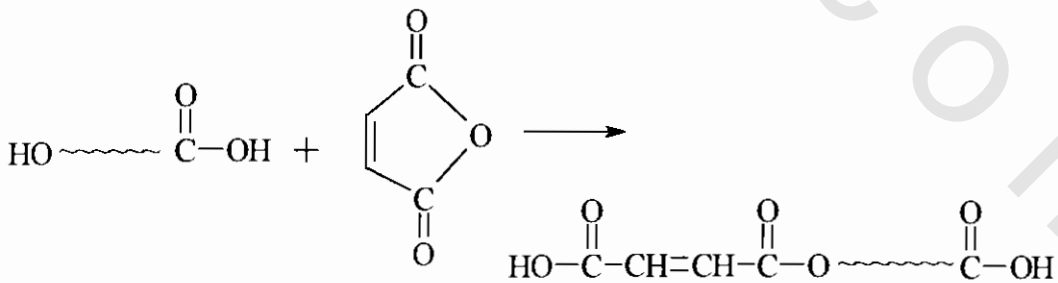
تتكون البولي استرات المتفرعة والمتشابكة عند استخدام مونوميرات تحتوى على أكثر من مجموعتين فعاليتين ، فيتكون في البداية بوليمر متفرع ثم يتحول تدريجياً إلى بوليمر متشابك Network polymer ومن الأمثلة على

ذلك هذه البوليمرات الناتجة من تفاعل حامض السكسينيك مع الجلسرين كما يلي :

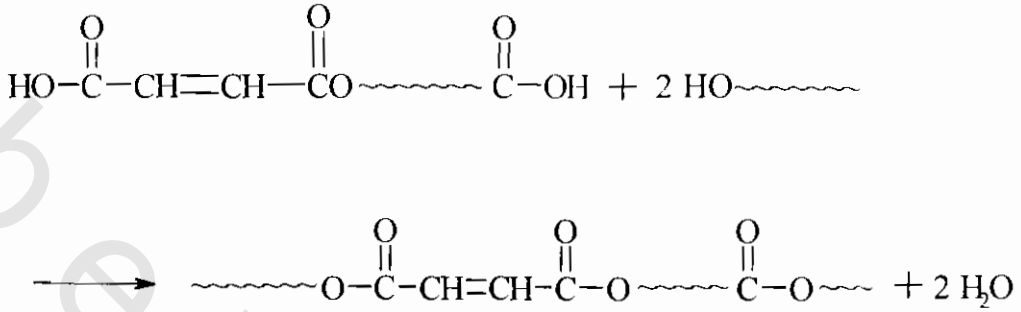


ويمكن تحويل البولي استرات الخيطية ذات الأوزان الجزيئية البسيط إلى بولي استرات متفرعة أو متشابكة ذات خصائص مرغوبة كدرجة انصهارها ( $T_m$ ) ودرجة انتقالها الزجاجي ( $T_g$ ) العاليتين .

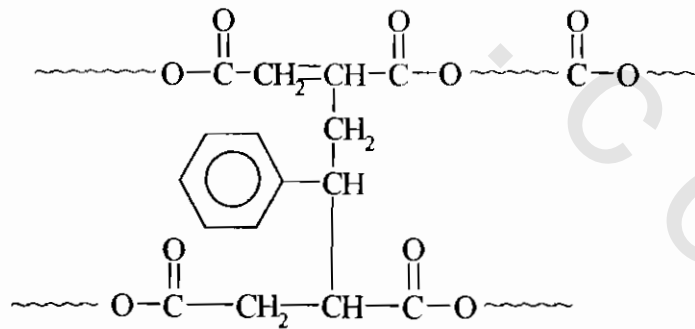
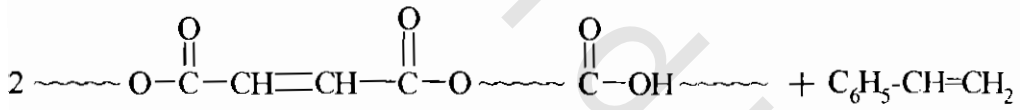
ولقد وجد أنه فمثلاً عند تسخين البولي استرات الخيطية مع حامض المالبينيك اللامائي Maleic acid anhydride تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزيئي عالي وتحتوى على رابطة مزدوجة فى السلسلة البوليمرية ومن هذه الرابطة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك باستخدام مادة شبكية مناسبة كاستايرين . وتسخين البولي استر الخيطي غير المشبع والستايرين تتكون الارتباطات التشابكية كما يلي :



وتتكثف مجاميع الكربوكسيل مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة فى سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية فى الوزن كما يلي :



وتضاف كمية محدودة من الستايرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية كما يلي :



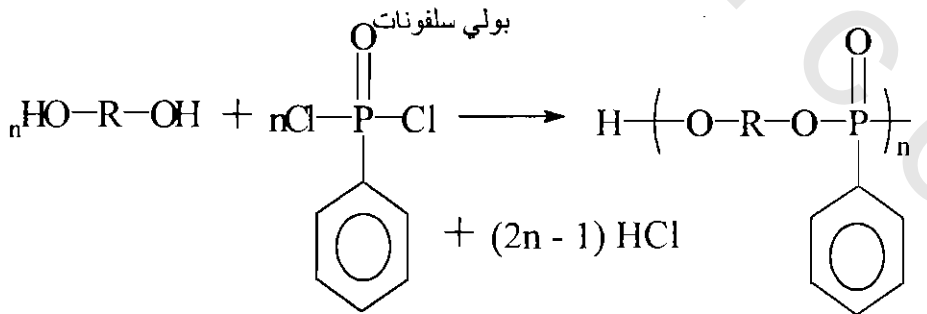
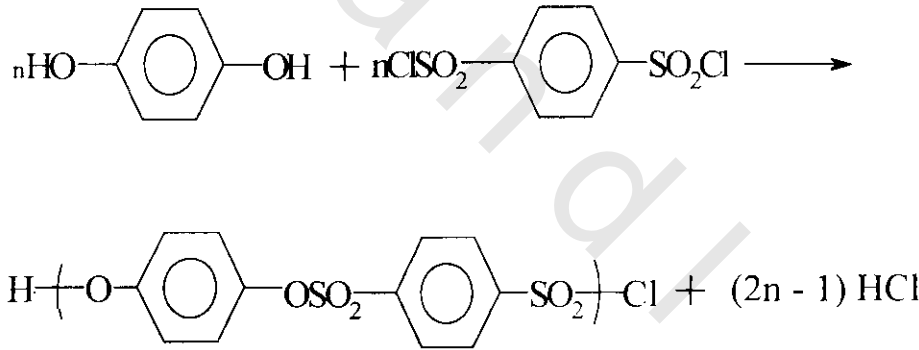
بوليمر متشابك

يمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائية جيدة تجعلها صالحة للاستعمال كمادة بلاستيكية وكمواد طلائية . تسمى البولي استرات المتشابكة بهذه الصورة براتنجات الالكايد Alkyde resin .

## 6- البولي استرات المشتقة من أحماض غير كربوكسيلية

### Polyesters derived from non carboxylic acids

توجد أنواع من البولي استرات التي تحضر من تفاعل أحماض غير كربوكسيل مع الجلايكولات كالبولي سلفونات Polysulphnoate والبولي فوسفات Polyphosphate وتحضير هذه الأنواع من البولي استرات كما يلي:



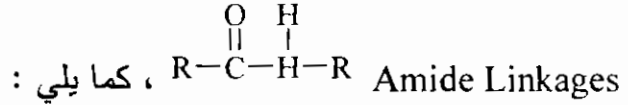
داى كلوريد حامض الفوسفونيك

بولي فوسفونات

## 7- البولي اميدات Polyamides

تعرف البولي اميدات تجارياً باسم النايلون Nylon . ولقد أصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحريير الطبيعي في صناعة الألياف الصناعية .

إن الصوف والحريير والشعر والوبر هي بوليمرات طبيعية Natural polymers بروتينية تكونت في الخلايا الحيوانية بعمليات بلمرة حيائية للأحماض الأمينية . تشترك جميع هذه النواتج الطبيعية مع النايلون بكونها تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة بعضها ببعض الآخر ارتباطات اميدية



ومن المعروف إن خيوط النايلون تدخل في صناعات متنوعة ، كصناعة الأنسجة والحبال وفي صناعة الإطارات المطاطية وتدخل أيضاً في الكثير من الصناعات وفي صناعة الأفلام Films ، وفي صناعة الأنابيب وغيرها من المواد الأخرى .

ولو نظرنا الى درجات انصهار هذه البوليمرات نجد أنها تبدأ بـ 308° للنايلون 64 ثم تنخفض في الذي يليه (النايلون) 65 (له درجة انصهار 223°) . وتنخفض درجات الانصهار كلما زاد عدد ذرات الكربون بين الارتباطات الاميدية ومن الجدير بالذكر أن البولي اميدات التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن النايلون-66 لا تصلح كألياف صناعية لإنخفاض درجة انصهارها كما بالجدول . يلاحظ وجود علاقة بين عدد ذرات الكربون الفاصلة بين المجاميع الأميدات وبين درجات انصهارها. فالبولي إميدات التي تكون وحداتها المتكررة حاوية على عدد زوجي من ذرات الكربون واقعة بين

مجموعتى الأמיד تكون عادة ذات درجات إنصهار أعلى من البولى إמידات التى لها عدد فردى من ذرات الكربون بين مجموعتى الأמיד بشرط أن تكون الأوزان الجزيئية للنوعين من البوليمرات متقاربة .



جدول بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

درجة الانصهار م°	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	الاسم التجاري
330 - 320	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 3
265	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 4
270- 250	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 5
215	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 6
233	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 7
200 - 195	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_7\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 8
200	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_8\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 9
188	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_9\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 10
190- 185	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_{10}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 11
180	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_{11}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 12
308	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 64
223	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 65

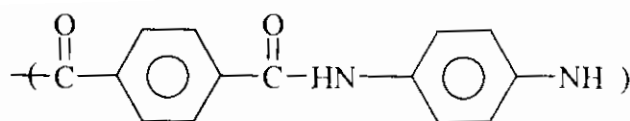
تابع جدول بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

درجة الانصهار م°	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	الاسم التجاري
265	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 66
236	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_4\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_8\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 104
186	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_5\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_8\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 105
228	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—(CH}_2\text{)}_8\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$	نايلون 106

كما نرى من الجدول أن درجات انصهار البولي اميدات تنخفض بزيادة عدد ذرات الكربون المحصورة بين الكربونيل ومجموعة NH في الوحدات المتكررة مثلاً درجة انصهار النايلون 10 هو أقل بكثير من درجة انصهار النايلون 4 أو نايلون 5 .

كما يلاحظ أن درجات انصهار البولي اميدات عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولي استرات ، فدرجة انصهار بولي (هكسامثيلين) اديب أميد) والمعروف بنايلون 66 تبلغ 265م° بينما درجة انصهار بولي (هكسامثيلين اديبات) هي 260م° فقط .

تمتاز البولي اميدات الاروماتية عادة لانها متضمنة بدرجات انصهارها العالية وثباتها الحراري الجيد لأنها متضمنة سلسلة من اميدات التيرفتال ، فإذا كان البولي أميد مشتقاً من تركيب الوحدة المتكررة لأحدى هذه الأنواع هي :

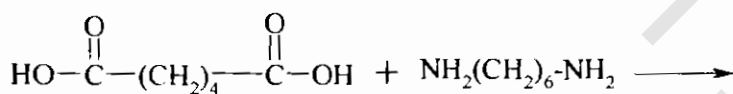


والجدول كما يلي :

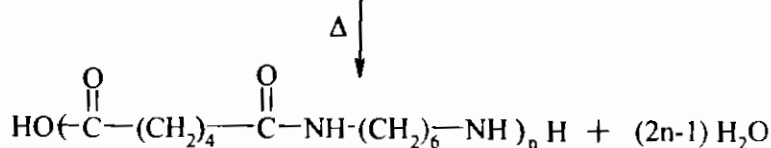
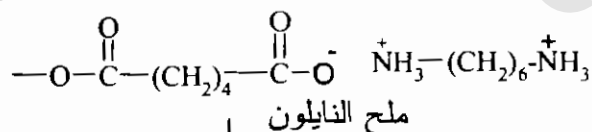
درجات انصهار بعض التيرفتا لاميدات المشتقة من ثنائي امينات مختلفة حاوية على عدد مختلف من ذرات الكربون .

درجة الانصهار البلورية °م	الداي أمين
455	اثيلين داي امين
399	تراي مثيلين داي امين
436	تترا مثيلين داي أمين
353	بينتامثيلين داي أمين
371	هكسا مثيلين داي أمين
341	هبتا مثيلين داي أمين

يعد النايلون 66 من أجود أنواع البولي اميدات لانتاج الألياف الصناعية، ويليه البولي (اوميجا - كابرواميد) وفيما يلي معادلة تحضير كل منهما:

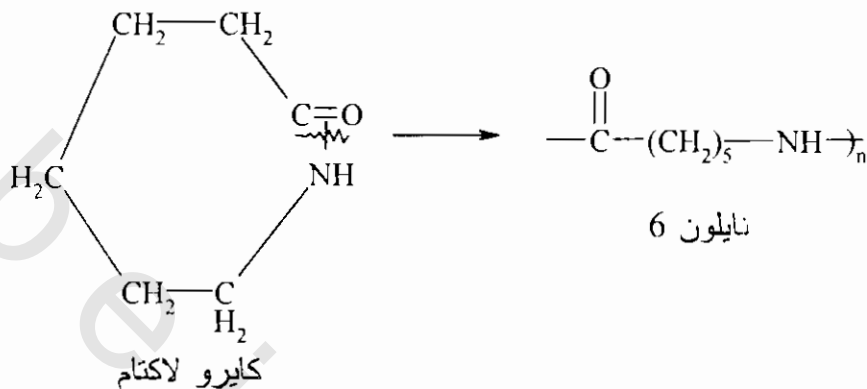


Adipic acid  
حمض الأديبيك



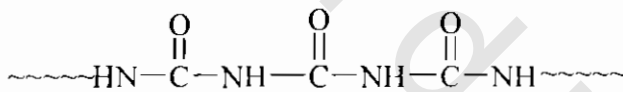
نايلون 66

ويحضر النايلون 6 على النطاق التجاري من الكايرو لاكتام الذي يمكن بلمرته أيونياً (أنايونياً أو كاتايونياً) وكما يلي :



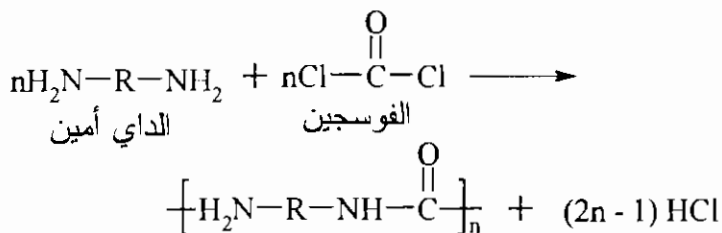
### 7- البولي يوريا Polyurea

البولي يوريا أحد أنواع البولي أميدات وذلك لوجود ارتباطات اميدية في السلسلة البوليمرية ولهذه البوليمرات التركيب الآتي :



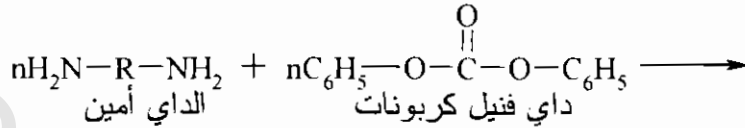
وطرق تحضير البولي يوريا هي كما يلي :

أولاً : معاملة الفوسجين بثنائي الأمين :

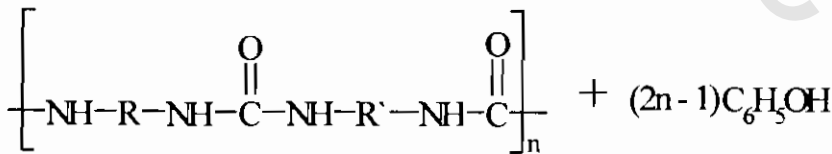
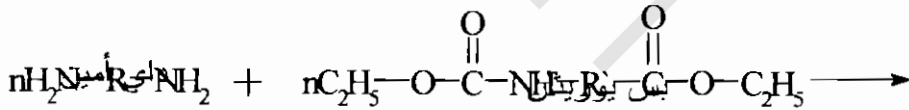
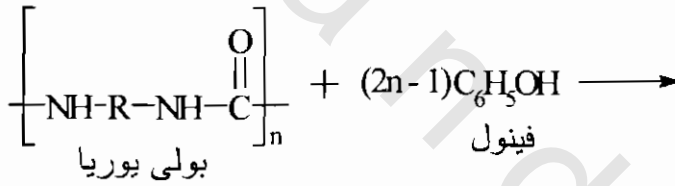


يستخدم البولي يوريا صناعياً لتحضير خيوط الأنسجة كما في النايلون ، ويمتاز بمتانته وارتفاع درجة انصهاره نسبة للنايلون .

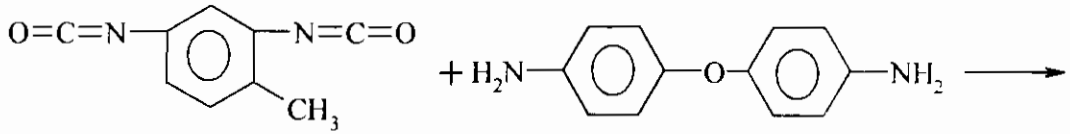
ثانياً : تفاعل مركبات الادي أمين مع داي فنيل كربونات :



ثالثاً : تفاعل مشتقات البس يوريثان مع الادي أمينات :

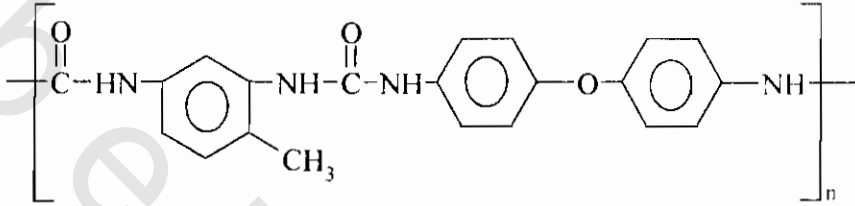


#### رابعاً : يتفاعل الإيسوسيانات مع الأمينات الثنائية :



2و4-تولوين داي ايسوسيانات

4و4- داي امينو داي فنيل ايثر



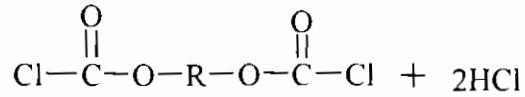
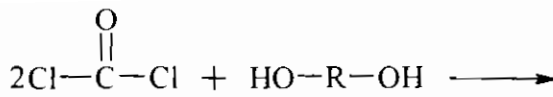
#### 8- بولي يوريثان Polyurethane

ويسمي أيضاً ببولي كاربامات نسبة إلى حامض الكارباميك  $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ . هناك تشابه بين تركيب البولي يوريا والبولي يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكربونيك. للبولي يوريثان استعمالات متعددة منها في صناعة الألياف والخيوط وخاصة المرنة منها والمواد اللاصقة ، والأطرية ، والمطاط وكذلك في صناعة البلاستيك الاسفنجي بنوعيه المرن والصلب .

#### طرق تحضير البولي يوريثان

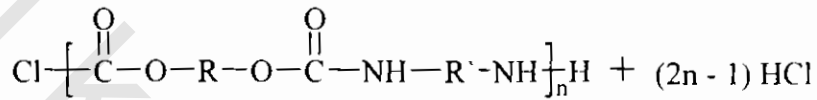
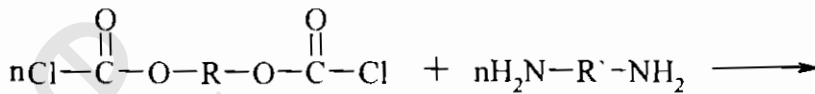
#### أولاً : تفاعل بس كلورفورمات مع الداى أمينات :

ويتم تحضير البس كلورفورمات من تفاعل الفوسجين مع الداىولات Diols أو مع البس فينولات كما يلي :



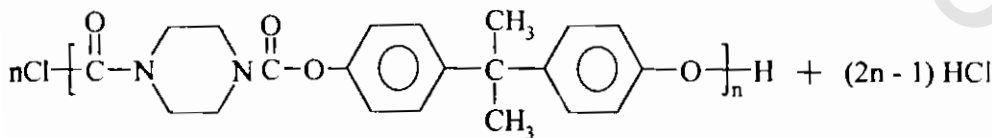
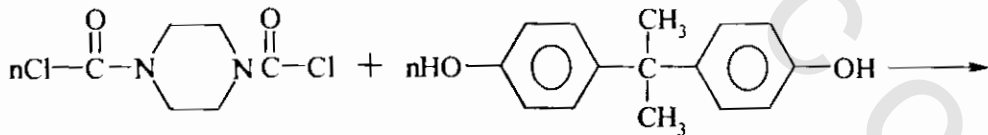
البس كلوروفورمات

ثم يفاعل ألبس كلوروفورمات مع الداى أمينات :



ويكون تفاعل الفوسجين فى الخطوة الأولى أسرع من تفاعل البس كلوروفورمات مع الداى أمين والبوليمر الناتج من هذا التفاعل له درجة انصهار ودرجة تلين Softening point أقل مما للبولى أميدات .

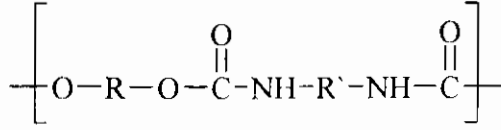
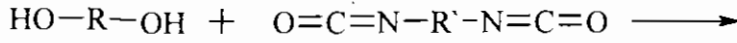
ثانياً : تفاعل كلوريد البس الكريامويل مع البس فينولات كما يلى :



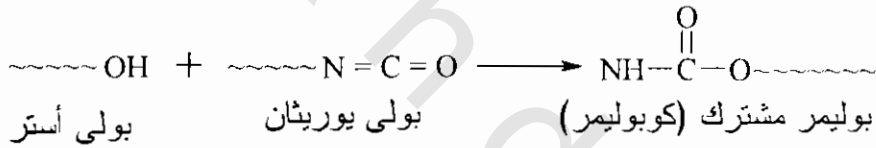
بولى يوريثان

### ثالثاً : إضافة الكحولات إلى الدياترسيانات :

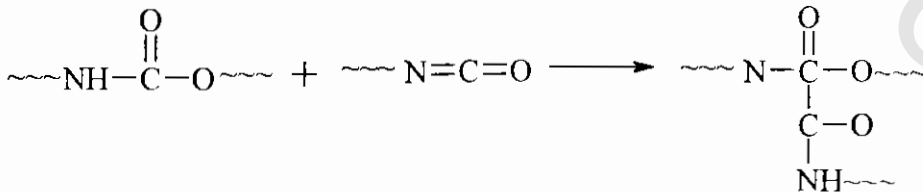
ويمكن إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدني كعامل مساعد كما يلي :



ويمكن أن يستخدم البولي يوريثان المحضر بهذه الطريقة في صناعة ألياف مرنة أو مركبات مطاطية وذلك عن طريق إجراء البلمرة المشتركة Copolymerization بين البولي يوريثان أعلاه وبولي أستر ذو وزن جزيئي قليل . حيث يحدث التفاعل بين نهايات البولي أستر المنتهية بمجاميع الهيدروكسيل وبين مجموعة الأيزوسيانات الحرة في البولي يوريثان .

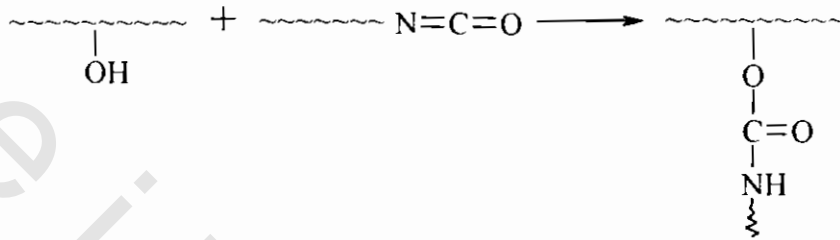


ويمكن تحويل البوليمر المشترك (كوبوليمر) أعلاه إلى مادة مطاطية بمفاعلتها مع كمية إضافية من البولي يوريثان حيث ينتج بوليمر مشترك متشابك ذو مجاميع رابطة من نوع جديد تسمى الوفانات Allophanate كما يلي :





وقد أمكن تحضير بولي يوريثان متشابك بمفاعلة البولي يوريثان مع أستر محضر من كحول متعدد الهيدروكسيل فيكون بذلك محتوياً على مجاميع هيدروكسيل جانبية حرة يمكنها أن تتفاعل مع مجاميع الايزوسيانات الحرة كما يلي :



### البولي يوريثان المسامي (الاسفنجي) Polyurethane foam

تستخدم كميات كبيرة من البولي يوريثان على هيئة كتل مسامية تسمى بالرغوة Foam أو البلاستيك المسامي ويصنع على نوعين هما :

1- البلاستيك المسامي المرن Flexible foam

2- البلاستيك المسامي الصلب Rigid foam

يستخدم النوع الأول في كثير من الأغراض منها في صناعة الأثاث ومقاعد السيارات بينما يستخدم النوع الثاني لتغليف الأجهزة أثناء شحنها وفي تغطية السقوف لغرض المحافظة على الحرارة والصيانة .

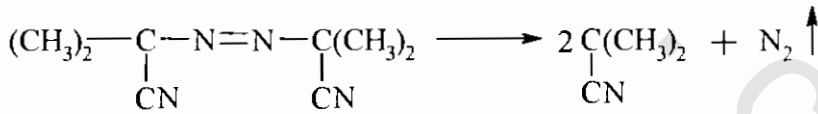
وهناك طرقاً متعددة لصناعة البلاستيك المسامي وفقاً لنوع البوليمر ، ولكنه بشكل عام هناك طريقتان رئيسيتان هما :

## الطريقة الأولى (الطريقة الميكانيكية):

الأولى تسمى بالطريقة الميكانيكية mechanical foaming وفي هذه الطريقة يتم نفخ منصهر البوليمر بطرق ميكانيكية كاستخدام تيار من غاز حامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينة البلاستيك فتتكون تجاويف ومسامات كثيرة بفعل فقاعات الغاز ، وهكذا يتكون بوليمر مسامي تتخلله فقاعات هوائية. وتعتبر هذه الطريقة غير ناجحة مع بعض البوليمرات الأخرى مثل البولي ستايرين المسامي Polystyrene foam .

## الطريقة الثانية (الطريقة الكيميائية)

والطريقة الثانية لإنتاج الرغوة البوليمرية هي الطريقة الكيميائية وتكون باستخدام مواد كيميائية غير مستقرة تتفكك بتأثير الحرارة وينتج غازات داخل العجينة البلاستيكية فتسلك كعوامل نافخة Foaming agents ومن المواد المستعملة لهذا الغرض على النطاق الصناعي هي مادة الازوبس أيزوبوتيرونتريل "AIBN" التي تتفكك عند تسخينها فوق درجة 45م° وينتج غاز النتروجين كما يلي :

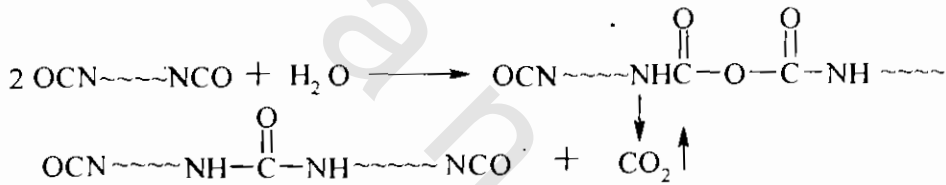


بالإضافة إلى المواد النافخة تضاف إلى منصهر بعض المواد المستحلبة Emulsifire والمثبتات Stabilizers لغرض تثبيت البوليمر المسامي وبالنسبة إلى البولي يوريثان المسامي فيمكن تحضيره من دون

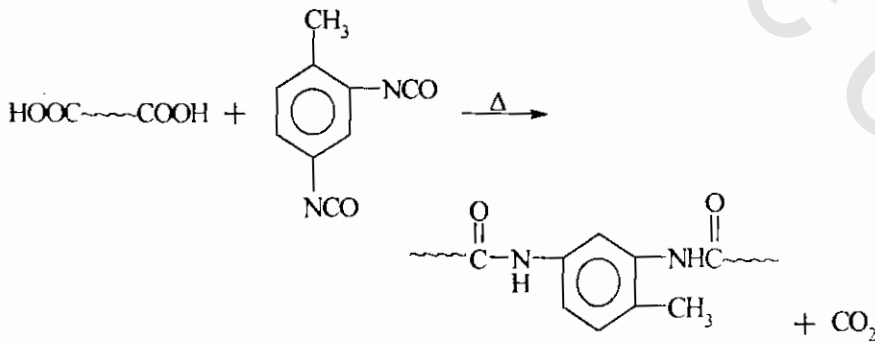
إضافة مواد نافخة وذلك لإمكانية تفاعل مجاميع الايزوسيانات فى البولي يوريثان مع مركبات خاصة بحيث تحرر غازات وأبخرة تسلك كعوامل نافخة.

ولقد وجد أنه عند إضافة كميات محددة من الماء إلى البولي يوريثان ذو الوزن الجزيئي البسيط والتي تنتهي سلاسله بمجاميع الايزوسيانات يؤدي إلى التفاعل وتكوين ارتباطات أميدية (-NH-CO-) كالتى فى اليوريا ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثاني أكسيد الكربون.

وهذا التفاعل يزيد الوزن الجزيئي للبوليمر من ناحية ويقوم ثاني أكسيد الكربون الناتج بعملية النفخ مكوناً البولي يوريثان المسامي من ناحية أخرى كما يلي :



أما البولي أسترات المنتهية بالكربوكسيل فيفاعل مع الايسوسيانات لتحضير البلاستيك المسامي المرن حيث تتكون المجاميع الأميدية Amide Linkage كما يلي :



والداي ايزوسيانات المألوفة الاستعمال لهذا الغرض مزيج من 4،2 ، 6،2-  
داي ايزوسيانات الطولين Toluenediisocyanate وكذلك 4 و 4'-داي فنيل  
ميثان - داي ايزوسيانات 4,4'-diphenylmethane diisocyanate .

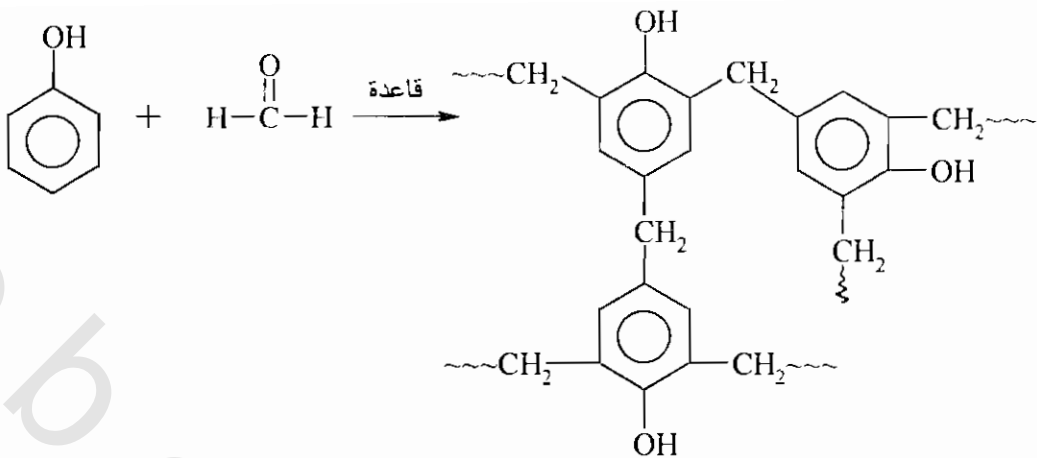
وتعجل هذه التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثل 2-  
اثيل هكسوات القصديروز Stannous-2-ethyl hexoate وبعض الأمينات  
الثالثية tertiary amines مثل المركب Diazabicyclo 2-2-2 octane .

### رانتجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde Resins

تعتبر هذه البوليمرات من أقدم أنواع البوليمرات الصناعية المخلفة ،  
ويعرف تجارياً تحت أسم "فينوبلاست Phenoplast" ويحضر البولي فينول  
فورمالدهيد بطريقتين :

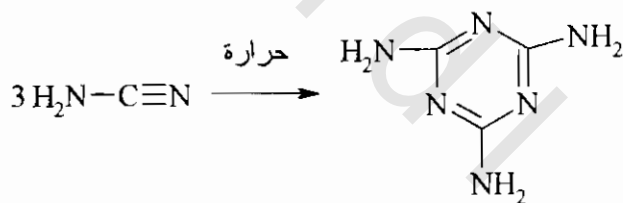
الطريقة الأولى يستخدم فيها عامل مساعد قاعدي ويتكون في البداية  
بوليمر يسمى تجارياً بـ "ريسول Resole" وعند معاملته الحرارة يتحول إلى  
بوليمر صلب .

أما الطريقة الثانية فيستخدم فيها عامل مساعد حامضي ويتكون في البداية  
بوليمر يسمى بالنوفولاك "Novolac" الذي يتطلب إضافة كميات جديدة من  
الفورمالدهيد ليأخذ البوليمر تركيبه النهائي كما يلي :

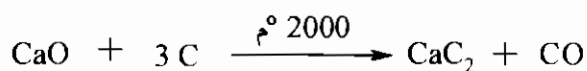


### راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine-Formaldehyde Resin

الميلامين جزيئة حلقية غير متجانسة ويمكن أن تحضر من بلمرة ثلاث جزيئات من السياناميد Cyanamide كما يلي :



ويحضر السياناميد من الجير الحي والكربون كما يأتي :



## الأسئلة

1 : ما هي ميزات السلسلة الجزيئية في البولي استرات الصالحة لصناعة الأنسجة . مع ذكر فوائد البولي استرات الالفاتية .

2 : أكتب المعادلات الكيميائية لتحضير المركبات الآتية صناعياً :

أ- نيرفتالات الادي مثيل .

ب- جلايكول الاثيلين .

ج- بولي (كربونات الـ 1 ، 4-فنيلين) Poly(1,4-phenylene carbonate)

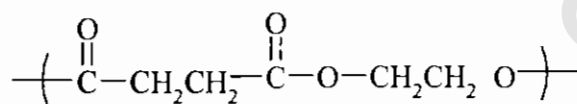
3 : أشرح تفاعل الاسترة بطريقة تبادل الاسترات Transesterification وبين ميزاتها مع بيان أمثلة ومعادلات كيميائية .

4 : إشرح تفاعل كولبي Kolbe وبين دوره في تحضير البولي استرات أكتب ميكانيكية للتفاعل .

5 : كيف تحضر بوليمر متشابك من المركبات الآتية :

1- حامض المالبنيك maleic anhydride .

2- بولي استر ذو التركيب الجزيئي التالي :



3- كمية ضئيلة من السنثايرين .

أكتب المعادلات اللازمة .

6 : إشرح كيفية تحضير المواد البلاستيكية الآتية مع ذكر المعادلات الكيميائية.

1- النوفولاك .

2- الريسول .

3- الملائوبلاست .

4- رانتج اليوريا فورمالدهيد .

7 : إشرح ميكانيكية البلمرة بين الفورمالدهيد والفينول .

أ- فى وسط حامضي .

ب- فى وسط قاعدي .

8 : إشرح طريقة تحضير البلاستيك المسامي وما هي استعمالاته .

9 : كيف يحضر النايلون 66 . أشرح ذلك بمعادلات كيميائية . ما هي أهم

النقاط الهامة التي يجب ملاحظتها فى هذه الصناعة .

10 : أشرح دور الرابطة الهيدروجينية فى البولي اميدات فى تسهيل عملية

بلورتها وارتفاع درجات انصهارها ودرجات انتقالها الزجاجية.