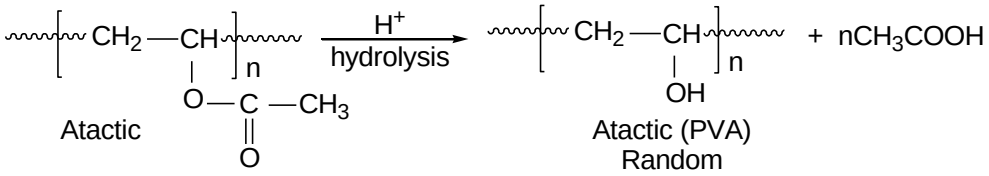
التفـاعـلات الكيميائيـــة للبوليـــمرات Chemical Reaction of Polymers

يمكن تقسيم تفاعلات البوليمرات الى ثلاث اقسام رئيسيـــة

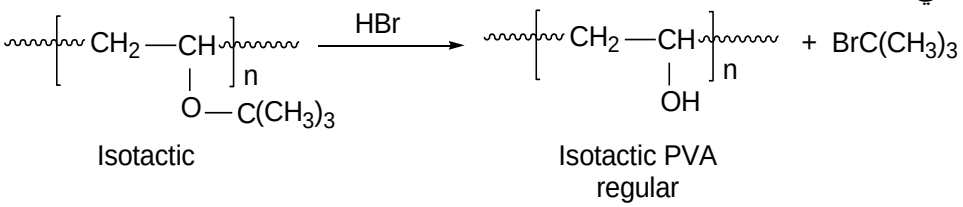
- **التفاعلات على المجاميع الفعالة (الوظيفيـــة)**
- **التجزئـــة الضوئيـــة والحراريـــة والكيميائيـــة**
- **التجزئـــة بالاشعـــاع**

اولاً: التفاعلات على المجاميع الفعالة (الوظيفيـــة): هناك المئات من التفاعلات التي تحدث على المجاميع الفعالة للبوليمرات منها اما لتحضير مركبات جديدة او لتحوير خواص البوليمرات للحصول على مواصفات افضل. ادناه بعض الامثلة على تفاعلات البوليمرات.

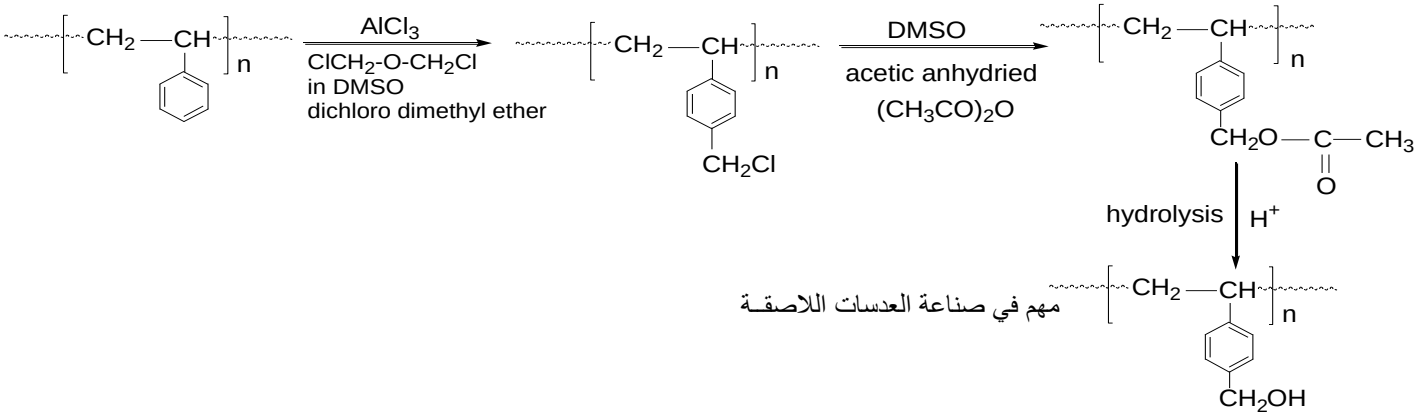
١- تحضير بولي كحول الفاينيلي الاتاكتيك Polyvinly alcohol (Atactic) : يحضر من التحلل المائي لمجموعة الخلات حيث يمكن تحويل بولي خلات الفاينيل Poly(vinyl acetate) الى بولي كحول الفاينيل بعملية التحلل المائي. ان البولي كحول الفاينيل المحضر بهذه الطريقة (التحلل المائي للخلات) يكون من النوع الاتاكتيك (Atactic) اي عشوائي التوزيع الفراغـــي.



٢- تحضير بولي كحول الفاينيلي الايزوتاكتيك Polyvinly alcohol (isotactic): يحضر من انشطار بولي ايثر البيوتيل الثالثي الفاينيلي الايزوتاكتيكي Isotactic poly(vinyl-t-butylether) .
*(Isotactic) على درجة عالية من الانتظام الفراغي

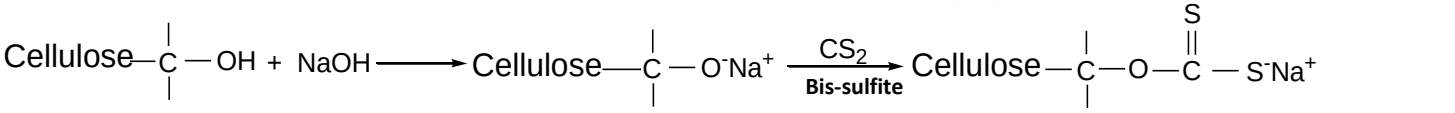


٣- أضافة مجاميع فعالـــة على موقع بارا (*para*) في البولي ستايرين:
مثلا تحضير (بارا هيدروكسي مثيل بولي ستايرين) (*p*-hydroxymethyl polystyrene)



كما ان نترتة وسلفنة sulfonation and nitration البولي ستايرين تعتبر من التفاعلات المهمة لتحضير راتنجات التبادل الايوني Ion exchange resins

١- تفاعلات استلة acetylation و ونترتــة nitration و زنثنــة السليلوز Xanthation السليلوز لتحضير الحرير الصناعي : هي من التفاعلات المهمة التي تجري على السليلوز **وتعتبر الاخيرة (الزنثنــة)** من اهمها لتحضير مايسمى ب السلسليوز المجدد Generated cellulose او مايعرف صناعياً ب الرايون اللزج Viscose Rayon او **الحرير الصناعي** الذي يستخدم بشكل رئيسي في صناعــة المنسوجات او (الخيوط filaments) وحبال الاطارات.

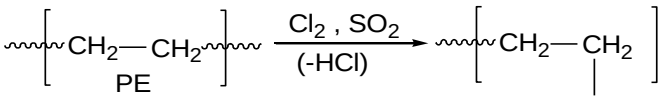


سليلوز طبيعي — **سلسلوز قلوي منتفخ وغير ذائب في المحلول القاعدي** — **استرات الزانثانات ذات رائحة كريهة ونفاذة لاحتوائها على الكبريت**

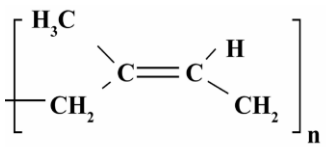
H_2SO_4

CS2 + Na2SO4 + Cellulose-OH
Viscose rayon
or cellulose fibers
or regenerated cellulose

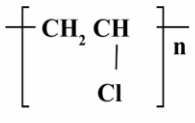
٢- تحويل البولي اثلين عالي الكثافــة او واطئ الكثافــة الى مطاط البولي اثلين : يتم ذلك بتفاعله البولي اثلين مع الكلور وثاني اوكسيــد الكبريــت, حيث بالامكان تقسيتــه البوليمر من خلال مجاميع السلفونيل , حيث يخلط البوليمر الناتج مع المطاط Natural Rubber (NR) و البولي فاينيل كلورايد (PVC) لينتج مايسمى مايسمى ب مطاطا البولي اثلين chlorosulfonated polyethylene rubber. يمتلك البوليمر الناتج خواص ميكانيكية جيدة ومقاومة ومقاومة للزيزت والوقود لذلك يستخدم في صناعة الانابيب المطاطية في السيارات و خراطيم المياه, البكرات المطاطية, صناعة الزوارق المطاطية, صناعة الأختام، والأسلاك والكابلات، والطلاء المضادة للتآكل، أغشية مقاومة للماء، والأشرطة المتخصصة، والمواد اللاصقة وغيرها من المنتجات المطاطية الخاصة.



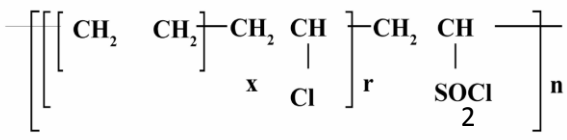
Chlorosulfonated Polyethylene rubber
(Hypalon)



Naturl rubber, NR

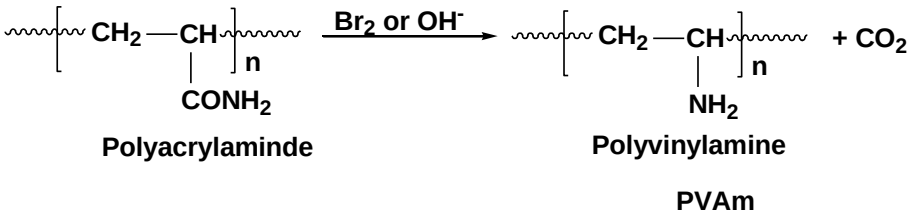


Poly (vinyl chloride), PVC



Chloro sulfonated polyethylene, CSM

٦- تحضير بولي فاينيل أمين Poly(vinylamine) من البولي اكريل امايـــد Poly(acrylamide) بواسطة انحلال هوفمان Hoffman degradation.

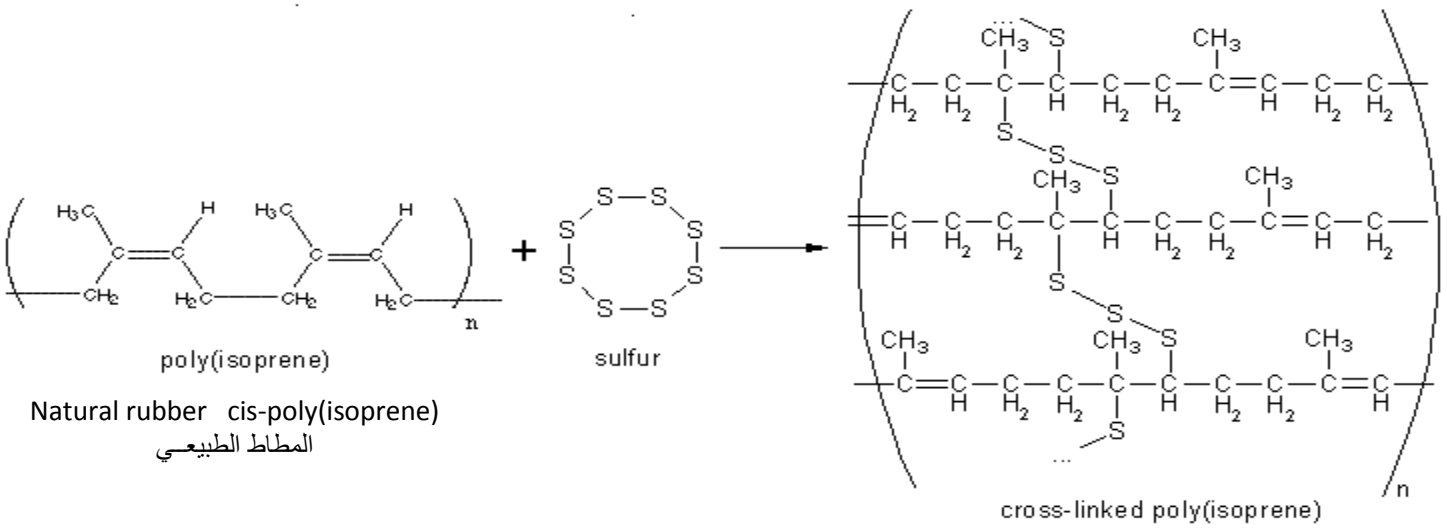


Polyacrylaminde **Polyvinylamine**

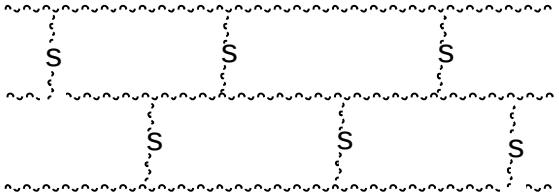
PVAm

٧- تفاعلات الارتباط العرضي (crosslink reactions) وقد تحدث خلال المجاميع الفعالـــة

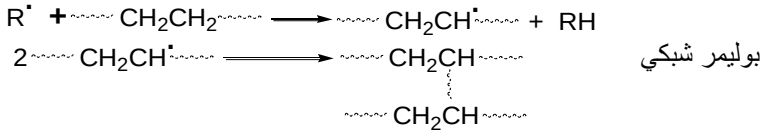
أن عملية فلكنة المطاط (Vulcanization) مثال مهم على تفاعلات التشابك العرضي حيث يتم مشابكة سلاسل المطاط بواسطة سلاسل الكبريت **والفلكنة هي** عملية كيميائية تهدف إلى تحويل المطاط (او المركبات المطاطه elastomers) إلى مواد ذات درجة تحمل أكبر وذلك عن طريق إضافة الكبريت .هذه الإضافة تؤدي إلى تشكيل سلاسل متشابكة من جزيئات المطاط. أول من أطلق اسم الفلكنة هو تشارلز غودييير Good year، الذي اكتشف الطريقة مصادفة سنة ١٨٤٤ وأسماها الفلكنة تيمناً باسم فولكان إله النار عند الإغريق.



Natural rubber cis-poly(isoprene)
المطاط الطبيعـي



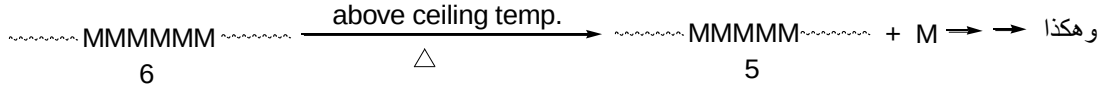
ومن تفاعلات الارتباط العرضي الاخرى هي من تفاعلات الجذور الحرة مع السلسلة البوليمرية لانتاج جذور حر ة على العمود الفقري (Backbone) للسلسلة البوليمرية وبوجود مونومر اخر من نفس البوليمر ليتكون البوليمر الشبكي.



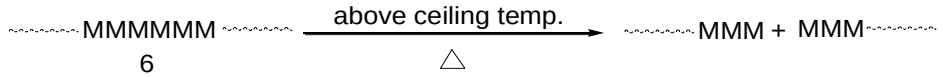
ثانياً: التجزئــة الضوئية ، الحرارية و الكيميائيـــة للبوليمرات:

هذه التجزئة تحدث اما

أ- بصورة منتظمــة: تحدث عملية انسلاخ للمونومرات بشكل منفرد ومنتظم وتنتــج بوليمرات ذاي وزن جزيئي متناقص وبشكل منتظم.



ب- عــشوائيــة : تحدث عملية الانسلاخ بشكل عشوائي حيث تنتج بوليمرات ذات اوزان جزيئية واطئــة.



الفرق بين الحالتين هو انــه في الاولى لايقل الوزن الجزيئي بشكــل سريــع بينما يقل بسرعــة في الحالة الثانيــة. ان التجزئة العشوائية في البوليمرات هي الاكثر احتمالاً في الحدوث ويمكن ان تحث ضوئيــاً او حراريــاً او كيميائياً اي بوجود المواد الكيميائية.

اهم أسباب التجزئة الضوئية والحراريــة في معظم البوليمرات وخاصــة من النوع المطاوع للحرارة "Thermoplastic" تحدث بوجود الضوء (اشعة فوق البنفسجينة UV) من الاشعاع الشمسي. او الحرارة وذلك بسبب:-

١- وجــود مجامــيع الكاربونيــل (C=O) التي تمتــص الضــوء وتتهيــج وتنشطر

٢- وجود الاوكسجين O2 النافذ الى البوليمر خلال عملية التصنيع حيث يتحول O_2 بواسطة الضوء الى O^*_2 المتحفزالذي يهاجم الاواصر الكيميائية في السلسلة البوليمرية ويكون الهيدروبيروكسيدات وهي فعالــة ضوئياً وتتجزأ الى الجذور الحرة والتي تقوم بعمليــة تجزئــة البوليمر.

٣- وجــود الاواصر الضعيفــة مثــل O–O ، C–Cl في البوليمرات حيث تمتص الضوء تنكسر الاواصر وينتج عن ذلك تفكك السلسة.

٤- وجود اثار من املاح العناصر الفلزية العضويــة TiO_2, $TiCl_4$, AlR_3 والتي تتواجد ضمن عملية البلمرة كعوامل مساعــده او بوادئ حيث ان هذه المواد تحفز التفاعل مع السلسلة البوليمرية وتجزئها.

ثالثاً: التجزئــة بالاشعاعات للبوليمر : تحدث التجزئــة الاشعاعيــة للبوليمرات عنــد تعرض البوليمر الى اشعة ذات طاقــة عالية مثل الفا γ، بيتا ß ، كاما α او الاشعــة السينيــة X-ray , حيث تحدث تفاعلات الارتباط العرضي او التجزئــة.