مدرسة البيان الشاملة - طمرة
تخصص- كيمياء
صف الثاني عشر

عارضة بموضوع

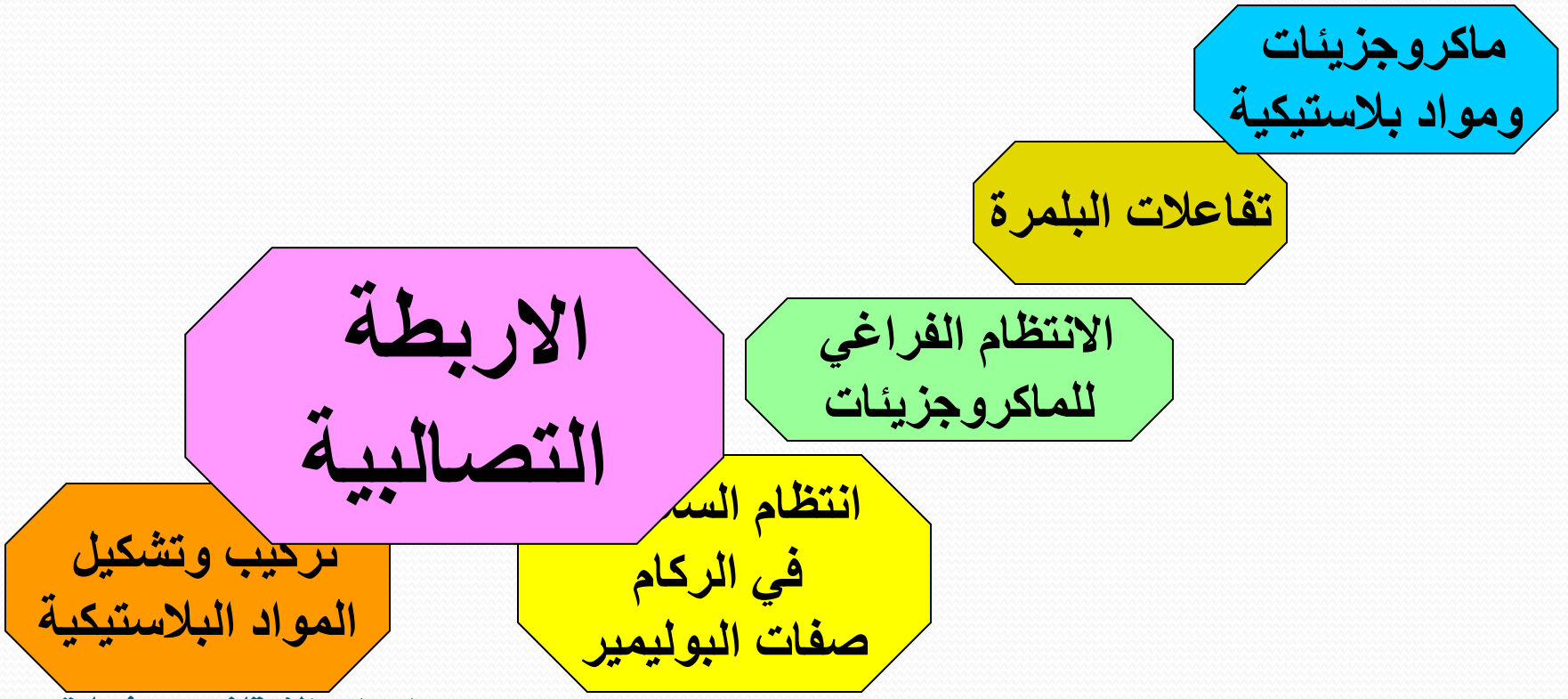
" البوليميرات حسب الطلب"

الاربطة التصالبية

اعداد :
الاستاذ محمد شحادة

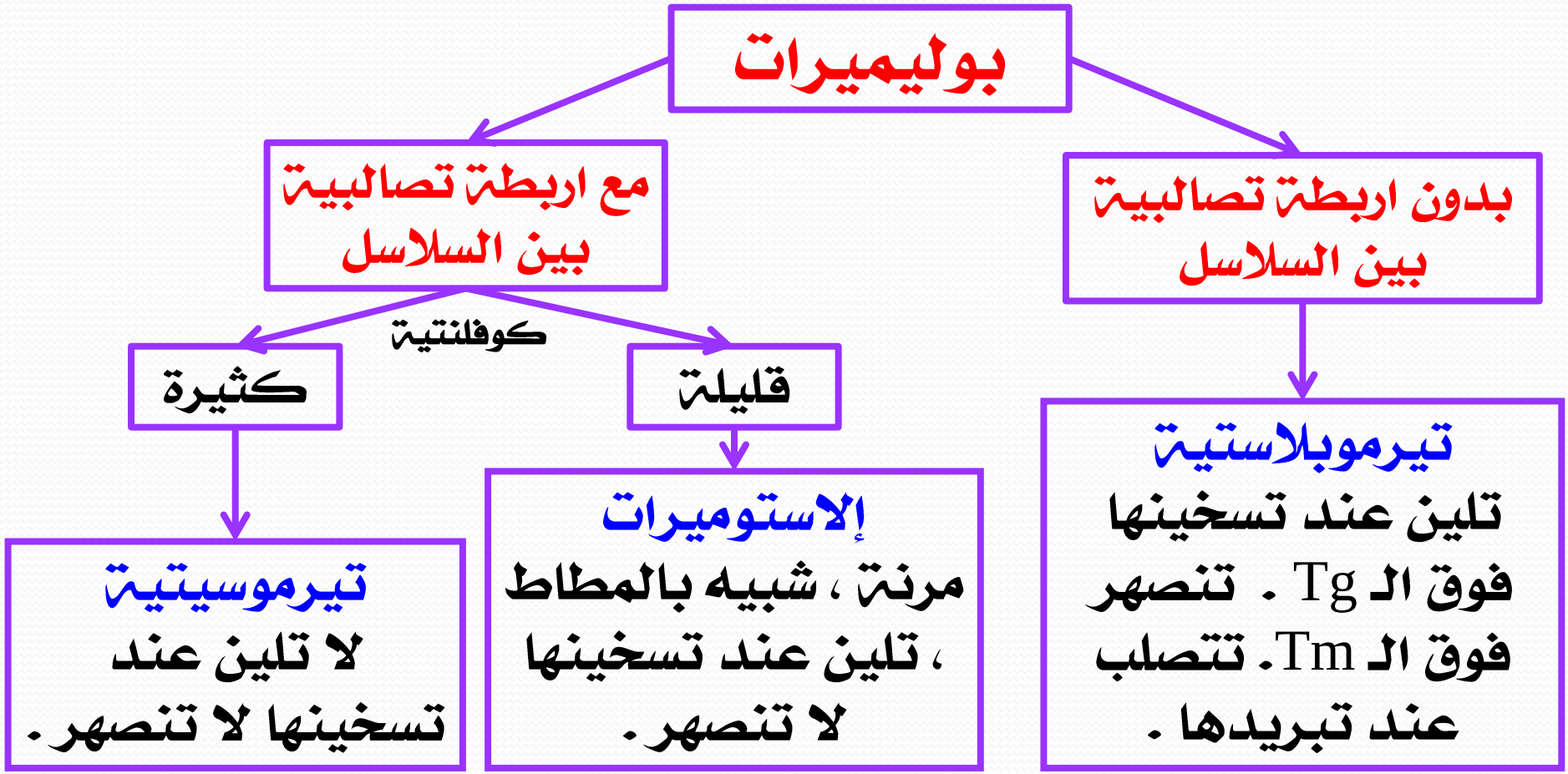
"بوليميرات مصنعة حسب طلبك"

تلخيص موضوع البوليميرات



الفصل هـ - الاربطة التصالبية

الاربطة التصالبة – اربطة كوفالنتية بين سلاسل البوليمير .



تصنيف البوليميرات وفقا لتصرفها عند التسخين

تيرموبلاستي

هي بوليميرات تلين اثر تسخينها الى ما فوق الـ Tg وتنصهر فوق الـ Tm

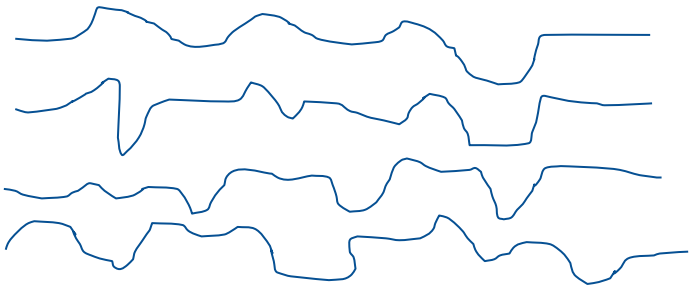
تيرموسيتي

هي بوليميرات لا تلين اثر تسخينها ولا يمكن صهرها

بوليميرات تيرموبلاستية

- تلين عند تسخينها ما فوق الـ Tg . (كذلك تلين دون الـ Tg لكن بشكل طفيف).
- تنصهر فوق الـ Tm .
- عند تبريدها تعود وتتصلب .
- مبنية من سلاسل تعمل بينها اربطة بين جزيئية فقط .
- تشكيل المنتج يتم بواسطة التسخين والتبريد . وبشكل عام بواسطة الصهر ووضعها بقالب .

وصف تخطيطي لبوليمير تيرموبلاستي

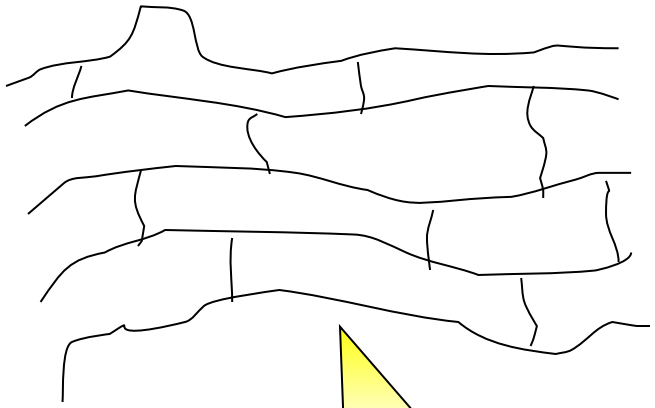


تتركب من سلاسل تعمل بينها قوى بين جزيئية

بوليميرات تيرموسيتية

- لا تلين اثر تسخينها
- لا تنصهر
- بين السلاسل توجد اربطة كوفلنتية كثيرة
- تسخين البوليمير الى ما فوق درجة معينة يؤدي الى كسر الاربطة الكوفلنتية وتحلل البوليمير – العملية غير قابلة للانعكاس .
- مبنية من مبنى ضخم ثلاثي الابعاد .
- لا يمكن تحديد درجة Tm و Tg .
- تشكيل البوليمير (المنتج) يتم اثناء عملية البلمرة .

وصف تخطيطي لبوليمير تيرموسيتي - تصالبي



شبكة ثلاثية الابعاد ذات مبنى ضخم

صفات ميكانيكية للبوليميرات التيرموبلاستية

- تتعلق صفات البوليمير الخطي بمبنى السلاسل وطولها وبصورة انتظامها داخل الركام البوليميري وبمتانة القوى بين الجزيئية العاملة بين السلاسل .

- صفات البوليمير تتغير اثر تغير درجات الحرارة :
  - دون الـ Tg يكون البوليمير هشاً وقابلا للكسر .
  - بين الـ Tg والـ Tm يكون قابلا للسحب .
  - فوق الـ Tm يكون سائل لزج . ذو قساوة مرتفعة

صفات ميكانيكية للبوليميرات التيرموستية

- هشاَ وقابلا للكسر
- ذو قساوة مرتفعة
- مقاومة للتأكل والتفتت
- لا تسحب وغير قابلة للمط/للشد .
- تنكسر عند تشغيل قوة خارجية كبيرة عليها
- ذات مقاومة حرارية عالية أي تتحمل درجات حرارة مرتفعة . (مئات الدرجات) .

تتعلق الصفات الى حد كبير بكثافة الاربطة التصالبية
ان كانت كثافة الاربطة التصالبية منخفضة تدعى هذه البوليميرات إلاستوميرات

تصنيف البوليميرات وفقا لتصرفها عند السحب

تيرموستي	تيرموبلاستي	إلاستومير
هشة - تنكسر	قابلة للسحب	شبه مطاطية
تقاوم الاستطالة والتشويه	يمكنها الاستطالة قبل ان تنكسر	يمكنها الاستطالة قبل ان تنكسر
	لا يعود الى شكله بعد ازالة القوة المؤثرة	يعود الى شكله بعد ازالة القوة المؤثرة

بوليميرات إلاستوميرية - صفات

- كثافة الاربطة التصالبية منخفضة.
- القدرة على سحبها الى 10 اضعاف طولها الاصلي (الابتدائي).
- القدرة على التقلص والعودة الى قياستها (طولها) الاصلية بعد ازالة القوة المؤثرة (قوة السحب).
- القدرة على التقلص والتمدد عدة مرات متتالية
- في حالة السحب تظهر متانة ومقاومة للتشويه الاضافي .(معامل مرونة مرتفع)
- تلين عند التسخين . ولذلك يمكن اسناد درجة Tg للإلاستوميرات .
- صهر الإلاستومير يؤدي الى كسر الاربطة التصالبية وضياع كل الصفات المتعلقة بالمرونة . لذلك لا يمكن صهرها وإعادة بنائها .

الاربطة التصالبية تمنع انزلاق السلاسل فوق بعضها اثناء عملية السحب . وبعد ايقاف عملية السحب تعود السلاسل الى الانتظام الابتدائي .

مميزات الإلاستوميرات

- سلاسل طويلة غير مشعبة وبدون مجموعات جانبية كبيرة الحجم .
- في السلاسل روابط C–C منفردة تقيم فتلا عشوائيا وتغيرا في البنيات .
- بين السلاسل روابط تصالبية قليلة .
- في حالة الارتخاء تكون المادة غير متبلورة (نسبة التبلور منخفضة).
- Tg منخفضة دون درجة الغرفة .

- قيمة الـ Tg تعين درجة حرارة منخفضة تحتها تختفي المرونة الشبيهة بمرونة المطاط

- الاربطة التصالبية القليلة تنتشر على ابعاد تصل الى عشرات ومئات الوحدات المتكررة وهذا يسمح الفتل العشوائي في هذه القطع الموجودة بين كل رابطين تصالبيّن .

ذائبية البوليميرات التصالبية

- لا تذوب اطلاقا . لان قوى الترابط بين جزيئات المذيب ومقاطع السلاسل في هذه البوليميرات لا يمكن ان تكسر الروابط الكوفلنتية الموجودة بين السلاسل البوليميرية .

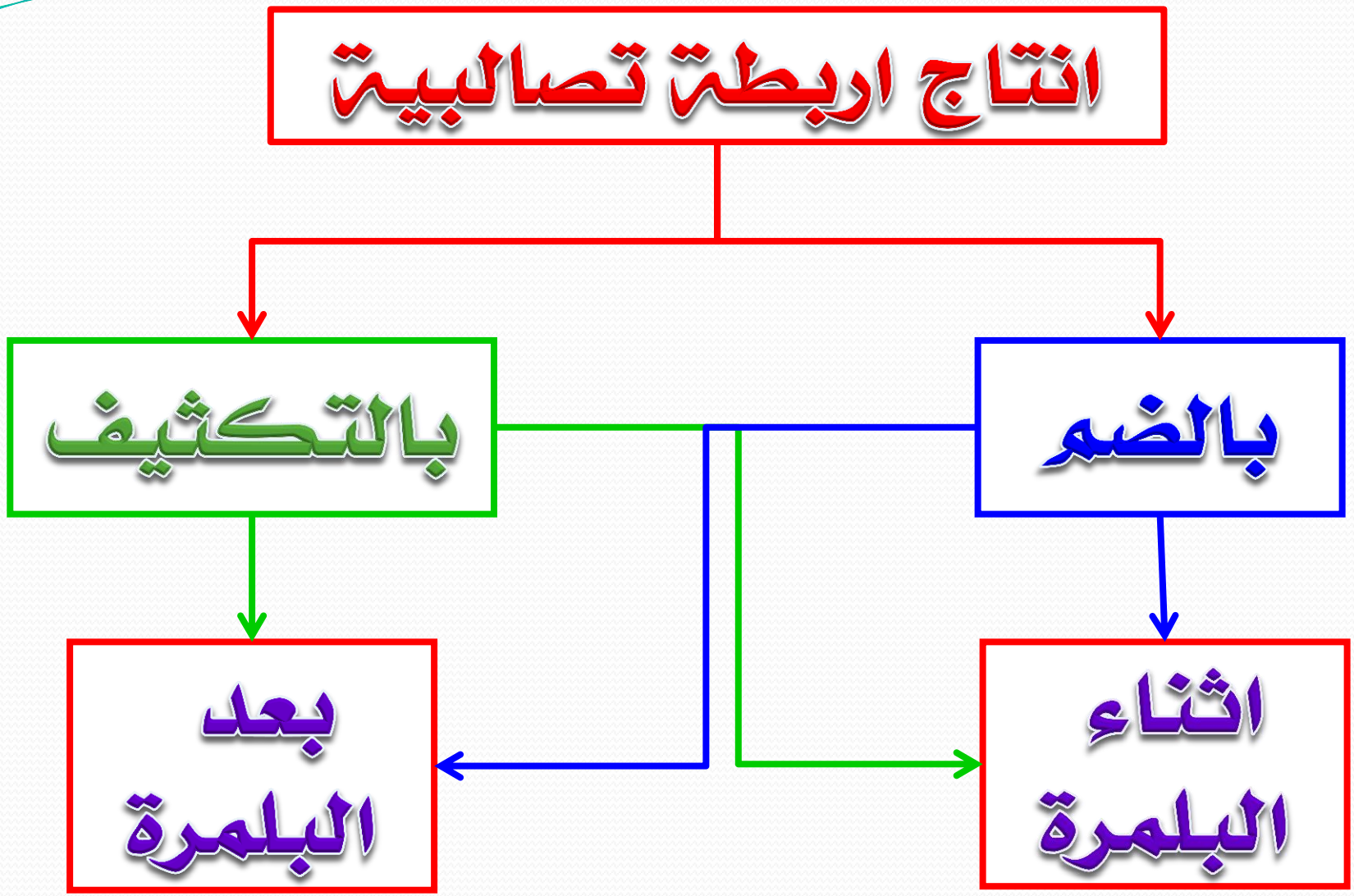
بعض البوليميرات التصالبية يحدث بها ترابط بين جزيئات المذيب بمقاطع من السلاسل الموجودة بين الاربطة التصالبية ويؤدي ذلك الى انتفاخ البوليمير

- تنتفخ عندما :

أ- الاربطة التصالبية غير كثيفة .

ب- تنتج اربطة بين جزيئية قوية مع جزيئات المذيب .

- البوليميرات التصالبية تنتفخ بمذيب ملائم ونحصل على مبنى هلامي Gel


انتاج اربطة تصالبية
بالتكثيف
بالضم
بعد البلمرة
اثناء البلمرة

1 - تصالب اثناء البلمرة

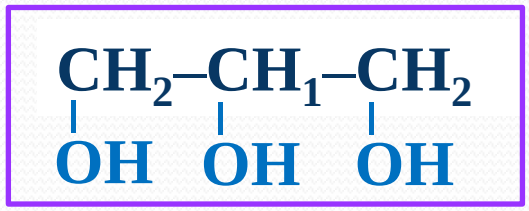
أ- بلمرة بواسطة التكثيف

يتم ادخال المونومير المصالب اثناء عملية البلمرة

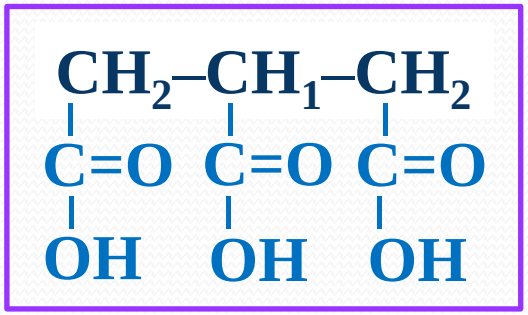
المادة المصالبة تكون عبارة عن مونومير مع ثلاث مجموعة وظيفية.

مثال لمصالب :

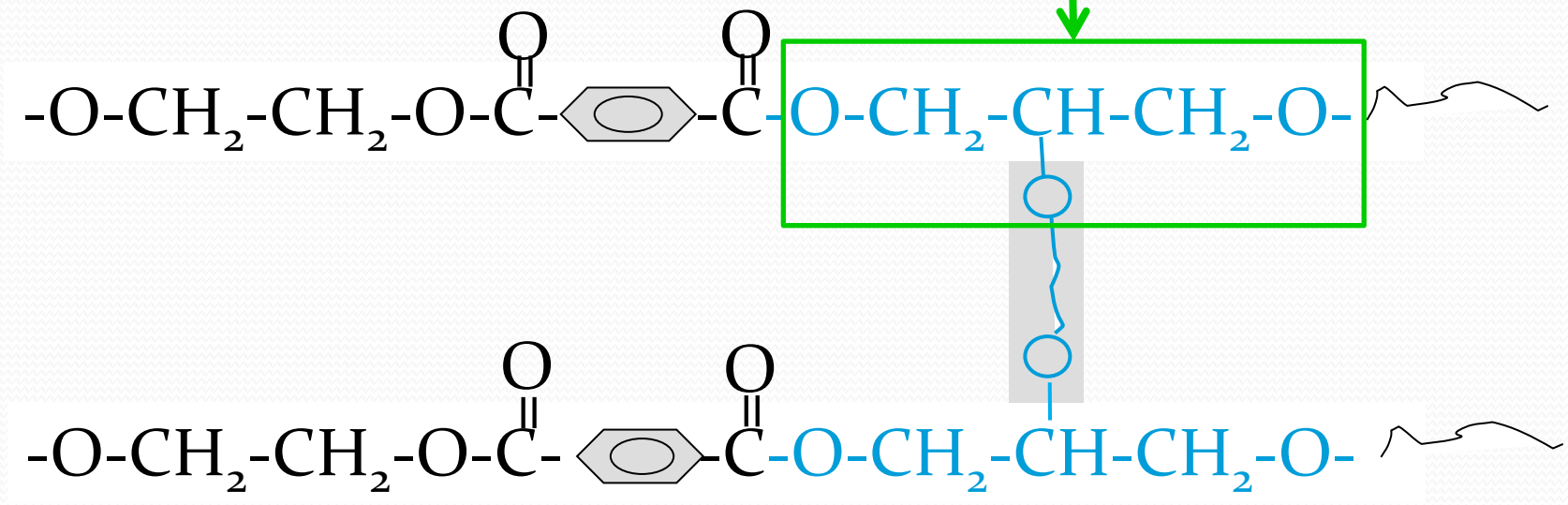
الجليسرول – ثلاثي الكحول



ثلاثي حامض كاربوكسيلي



مصالب - جليسرول



- عدد الاربطة التصالبية يتعلق بكمية المادة المصالبة فكلما زادت كميتها زادت الاربطة التصالبية .
- الناتج هو كوبوليمير عشوائي
- البولي استيرات الاتصالبية تستعمل في صناعة اللاك ومواد طلاء اخرى

ب- بلمرة بواسطة الضم

نضيف المونومير المصالب اثنا عملية البلمرة .

المصالب عبارة عن مونومير مع ذا رابطين زوجيين.

مثال لمصالب :

1،4 بنتاديئين $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$

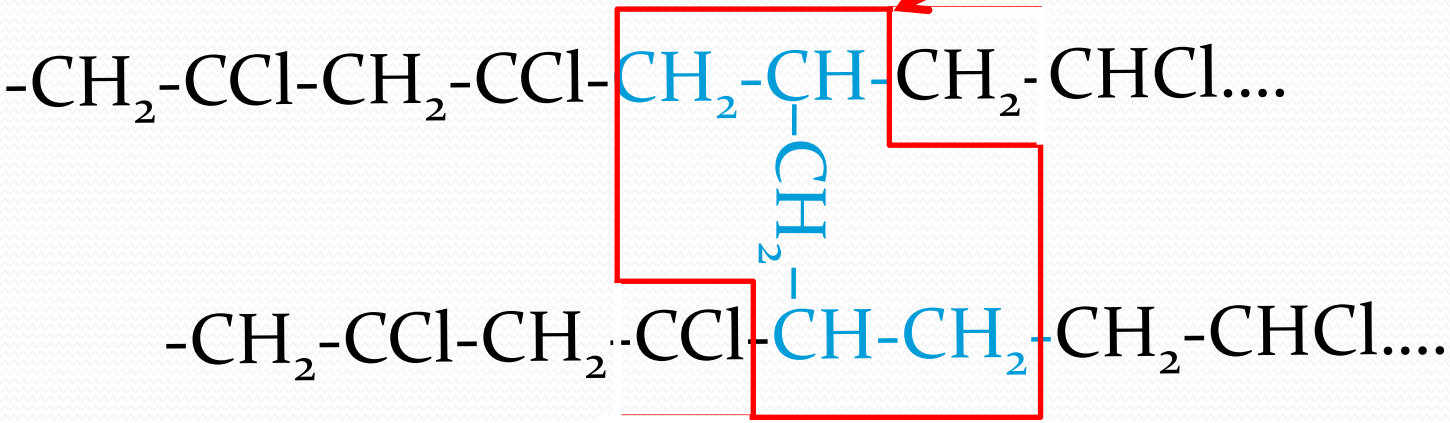
المصالب يحتوي على رابطيين زوجين غير متجاوريين يفص بينهما رابطين فرديين C-C .

كل رابط زوجي يرتبط بسلسلة مختلفة مما يؤدي الى ترابط (تصالب) سلسلتين مع بعضهما

مثال – فنيل كلوري مع المصالب 4،1 بنتاديئين .

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$

مصالب



السلاسل البوليميرية التي ترتبط باربطة تصالبية **لا تحتوي على مجموعات جانبية ضخمة** لان هذه المجموعات تؤدي الى تنافر كبير عند تقارب وترابط السلاسل مع بعضها البعض .

2- تصالب بعد البلمرة

أي تحويل بولمير خطي او سلسلي الى بوليمير تصالبي .

وهذه الامكانية تحدث عندما يحوي البوليمير الخطي على مجموعات جانبية تمكنه من تكوين اربطة تصالبية بمساعدة مادة مصالبة تضاف للبوليمير الخطي .

يمكن ان تكوين الاربطة التصالبة بواسط :

- تفاعل تكثيف
- تفاعل ضم

أ- بلمرة بواسطة التكثيف

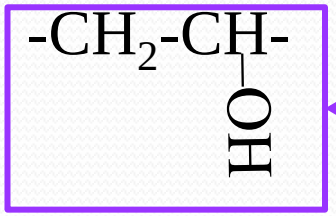
تستعمل عندما يحتوي البوليمير الخطي على مجموعات جانبية وظيفية مثل:

مجموعة هيدروكسيل ← –OH

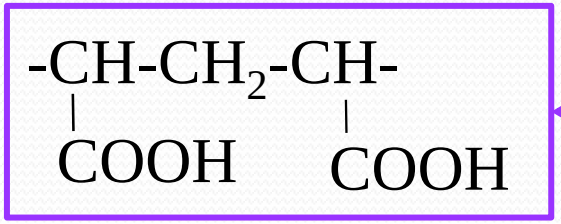
مجموعة امينية ← $-NH_2$

مجموعة كاربوكسيلية ← –COOH

مثل - البولي فنيل كحول (PVA)

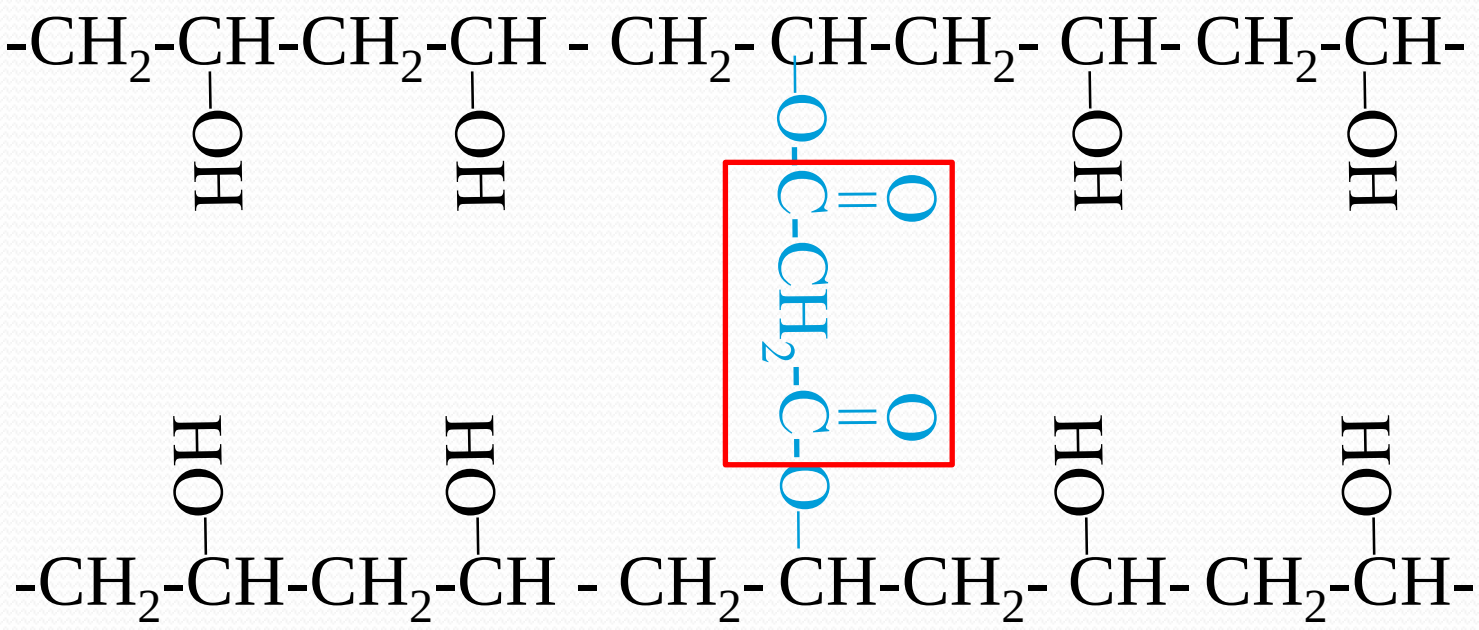


المصالب – حامض ثنائي الكاربوكسيل



مثال :

تصالب البولي فنيل كحول (PVA) بواسطة تسخينه مع حامض ثنائي الكاربوكسيل .



أ- بلمرة بواسطة الضم

تستعمل عندما يحتوي البوليمير الخطي على اربطة زوجية

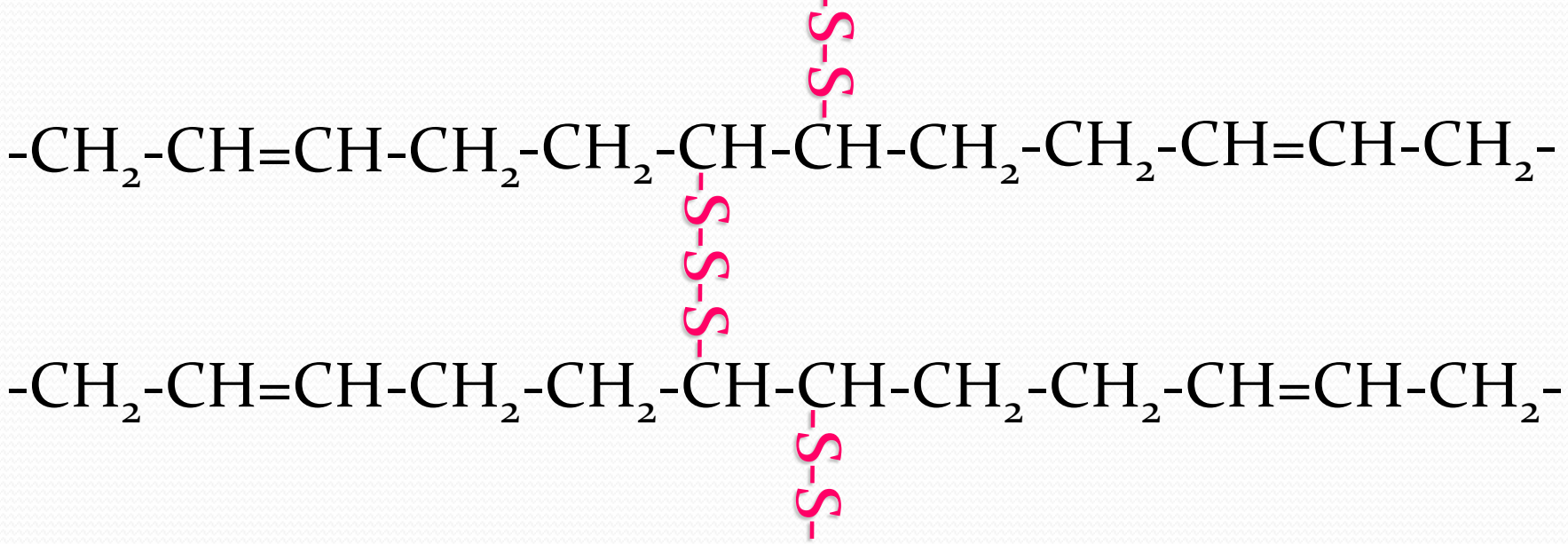
مثل البوليمير 1، 4 بوتيدين ←

$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-$

هنالك عدة طرق لتكوين اربطة تصالبية بالضم (بعد البلمرة) منها :

- الكبرتة أي استعمال الكبريت S_8
- الاشعة

أ- كبرتة البولي بوتيدين



بهذه الطريقة يتم اضافة الكبريت للبوليمير وتسخينه مما يؤدي الى كسر الاربطة الكوفلنتية في الكبريت والحصول على مجموعات مثل -S-S- او -S-S-S- التي بدورها تتفاعل مع الرابط الزوجي في السلسلة البوليميرية مكونة رابط تصالبي بين السلاسل .

كمية الكبريت تحدد عدد الاربطة التصالبية في البوليمير .

المطاط

المطاط الطبيعي – البوليمير الطبيعي يتم انتاجه كسائل بعدها يمر بعملية كبرتة تعطيه الصفات التى نعرفها

$$CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2 \longrightarrow [-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-]$$

ايزوبيرين مطاط

المطاط الصناعي:- عند بلمرة ايزوبيبيرين نحصل على ايزوميرين هما :

1- ترانس trans 2- تسيس cis

الترانس، نحصل عليه ببلمرة راديكالية . السلاسل ذات رزم كثيف والبوليمير هش وغير مرن .

التسيس، نحصل عليه باستعمال المحفز زيجلير- ناتا ، متفتل مثل المطاط الطبيعي .

سحب المطاط وتسخينه

- عملية سحب المطاط تؤدي الى تسخينه.
- المطاط المشدود (المسحوب) يعود الى اصله بعد ازالة قوة السحب .
- عند التسخين المطاط يتقلص (ينكمش)

تفسير !!

مطاط مسحوب ⇌ مطاط مرخي

السلاسل مسحوبة ، القوى بين جزيئية كثيرة . تنطلق حرارة عند السحب والشد .

السلاسل متفتلة، قوى بين جزيئية قليلة.

تتغير مرونة المطاط بتغير درجة حرارته ، كلما انخفضت درجة حرارته قلت ليونته ، في درجة دون الـ Tg يتحول المطاط الى بوليمير هش وقابل للكسر.