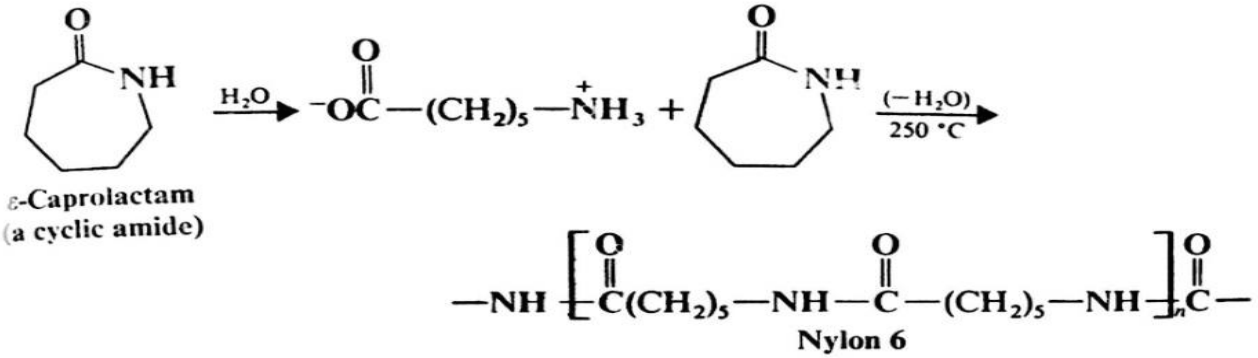


Nylon 6

2: النايلون 6

يحضر النايلون 6 من أميد حلقي يعرف بالكابرولاكتام أكثر مما يحضر من المواد الأخرى
لسهولة تحضير الكابرولاكتام من الحوامض الأمينية المقابلة

وتجرى عملية البلمرة من تفاعل الماء مع الكابرولاكتام وانفتاحه إلى حامض الأمينو
كابروييك وكما يلي :



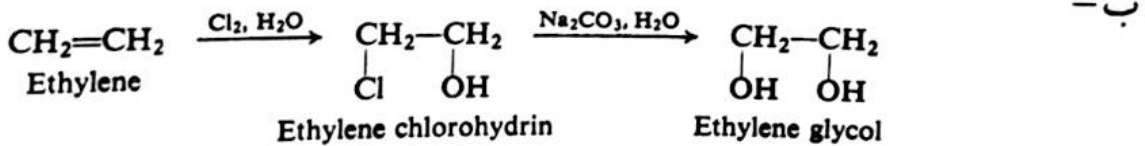
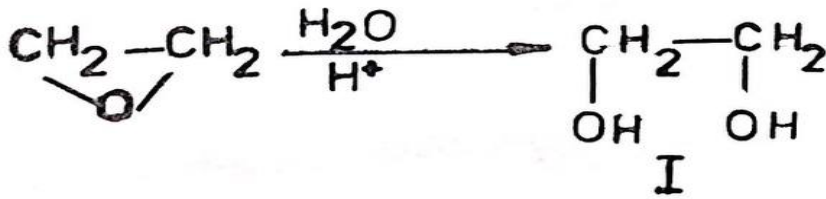
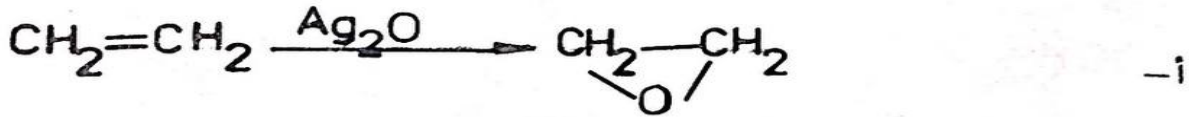
ويعتقد بأن نقطة البداية في هذا النوع من البلمرة تتضمن تفاعلات متسلسلة بفتح
التركييب الحلقية غير المتجانسة للكابرولاكتام وتحولها إلى سلاسل مستقيمة ذات أوزان
جزئية تتراوح بين 8,000-14,000 ويتم تكاثفها بعضها مع البعض لتكوين البولي أميد
النهائي (النايلون 6) ذا الوزن الجزيئي العالي. إن صناعة الياق النايلون 6 تجري حالياً من
خلال الانظمة المستمرة وانظمة الوجبة ولا يمكن الحصول على نسبة تحويل كلية لأن
البوليمريكون في حالة توازن مع حوالي 10% من المونومر والبوليمر ذا الوزن الجزيئي الواطئي
و يتم فصل الاوزان الجزئية الواطئة عن طريق الاستخلاص بالماء

3-5-3: البولي إسترات Polyesters

إن البولي إسترات تعد من البوليمرات الصناعية التي لاقت استخدامات واسعة في
الحياة العصرية منها صناعة الالبان والمواد البلاستيكية و مواد الطلاء المختلفة وقد اعتمد على
إستخدام عملية الاسترة المستخدمة في صناعة الاسترات المبسطة على نطاق صناعي او
تفاعلات استرة ترانس Trans Esterification ويتكون البولي استر من تفاعلات
الكلايكولات مع حامض التيرفتاليك او تيرفتالات ثنائي المثل مكونا بوليمراً بمواصفات
صناعية جيدة وصالحة لإنتاج الياق البولي استر.

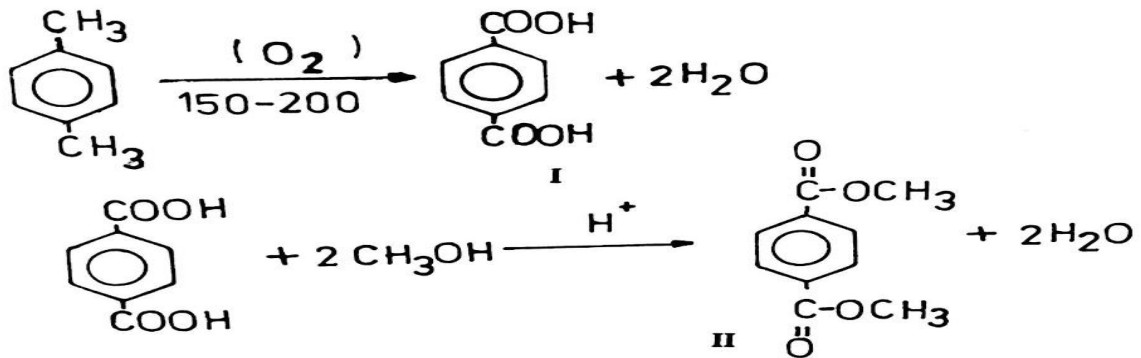
إن تفاعل كلايكل الاثيلين مع حامض التيرفتاليك او تيرفتالات ثنائي المثيل ينتج الياف البولي استر التجارية والمطروحة في الاسواق تحت اسماء تجارية مختلفة منها البولي استر والتريلين Terylene والداكرون Dacron والميلر Mylar ويتم الحصول على المواد الاولى لبولي تيرفتالات الاثيلين PET من :

١ - كلايكل الاثيلين : يتم الحصول عليه من الاكسدة الجزئية والتحلل المائي للاثيلين الناتج من الحل الحراري للمشتقات النفطية وكما يلي :

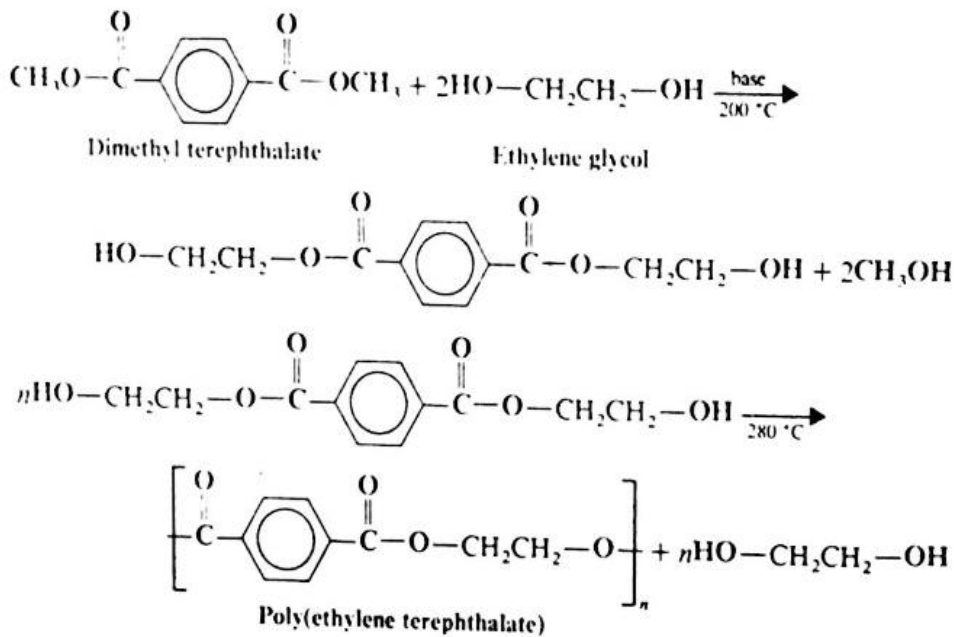
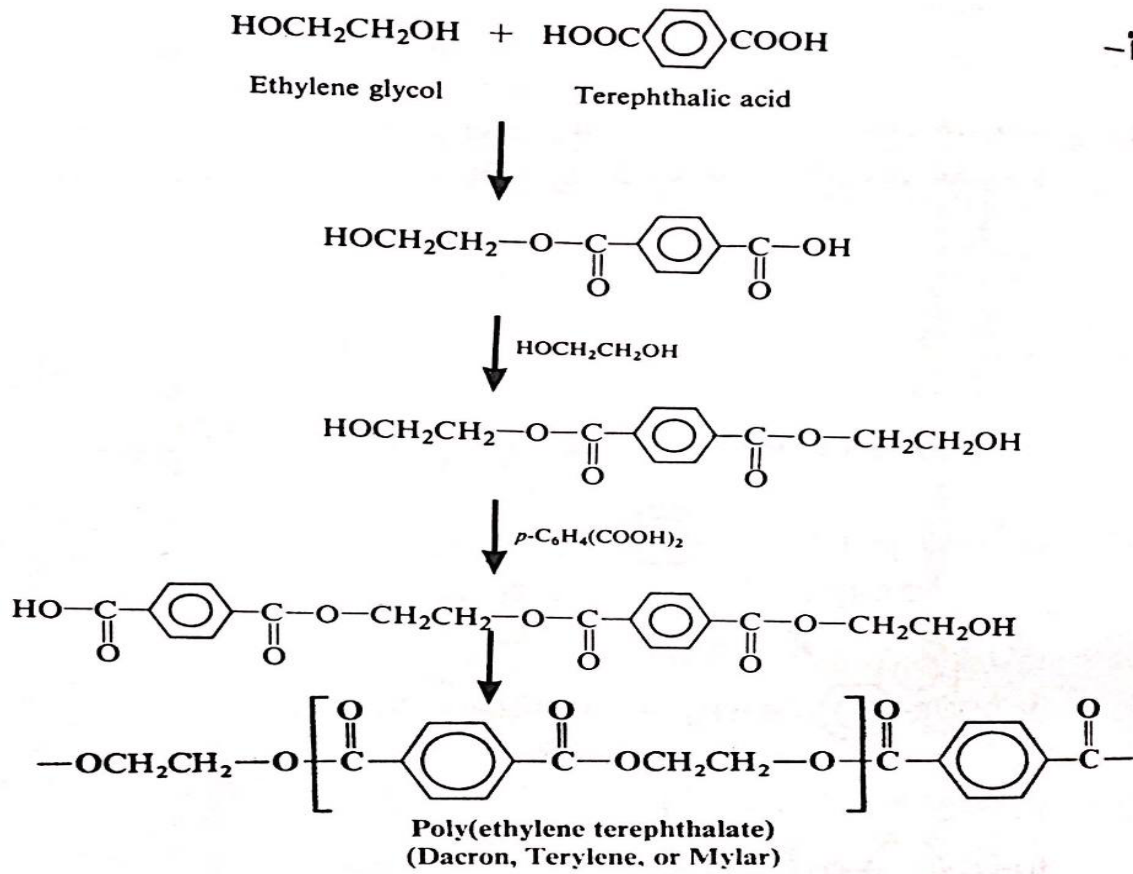


٢ - حامض التيرفتاليك او تيرفتالات ثنائي المثيل ويتم الحصول على حامض التيرفتاليك بوساطة اكسدة البارازايلين اما بوساطة حامض النتريك او باستخدام الاوكسجين

بوجود حفاز مناسب وفي معظم الأحيان يتم تحويل حامض التيرفتاليك الى تيرفتالات ثنائي المثيل بعملية أسترة مبسطة ويعود ذلك بسبب ذوبانيتها المتناهية في معظم المذيبات وسهولة الحصول عليها بنقاوة عالية مناسبة لعملية البلمرة التي تكون فيها الشوائب غير مرغوب فيها وكما موضح ذلك في المعادلات الاتية :-

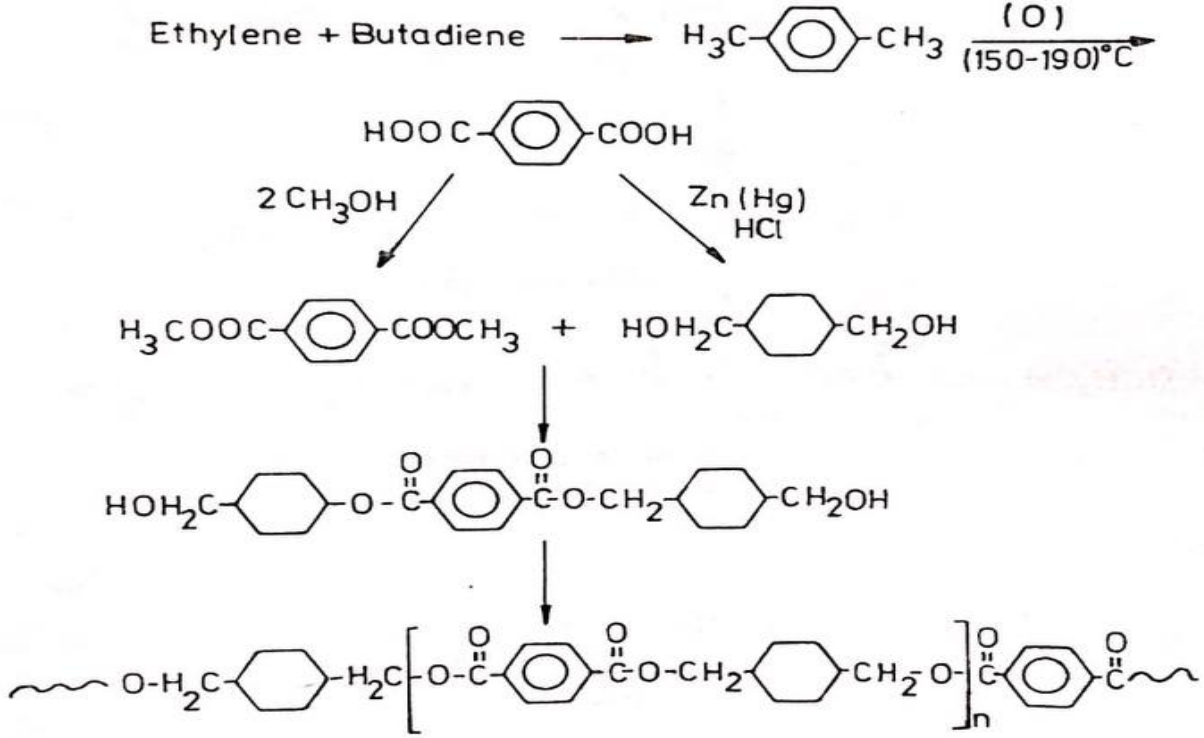


ويتم تحضير بولي تيرفثالات الاثيلين من تفاعل I او II مع الكلاليكول في الوسط القاعدي

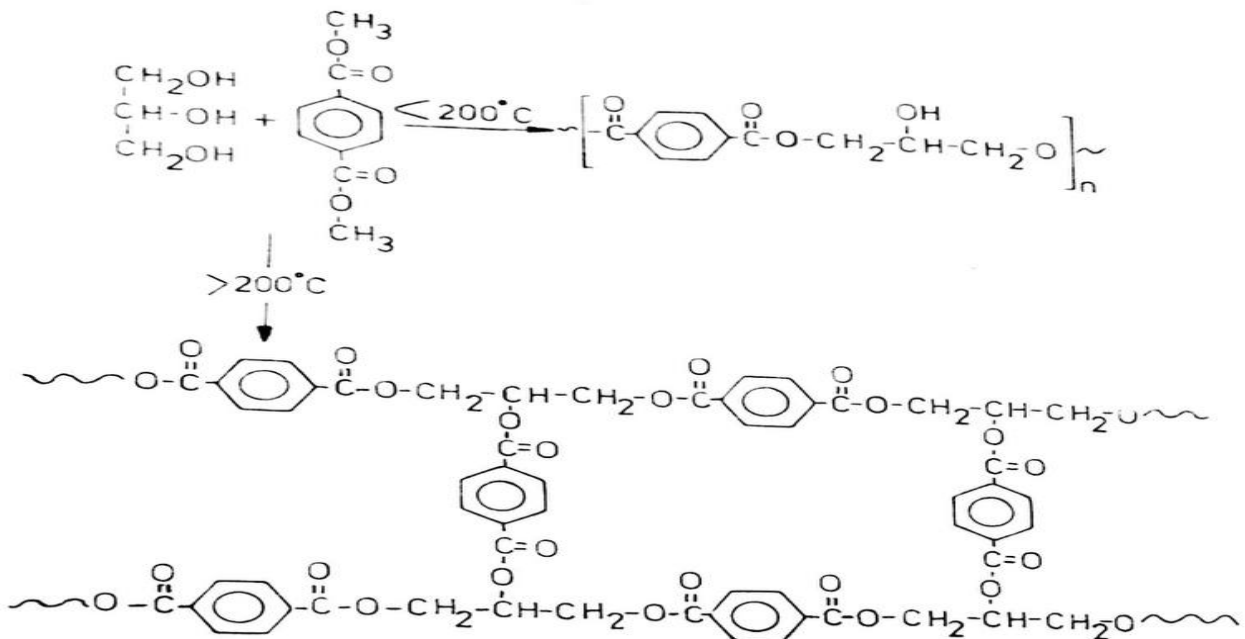


مثال : تحضير الكوديل Kodel

إن الكوديل هو عبارة عن بولي تيرفتالات ال 1 ، 4 - ثنائي هيدروكسيل المثلين سايكلوميكسان وله أهمية تجارية تأتي بالمرتبة الثانية بعد التريلين ويتم تحضيره كما يأتي :-



ولكن عند تفاعل مونومرين يحتوي أحدهما على أكثر من مجموعتين فاعلتين في أحدهما ومجموعتان في الآخر وعند توفر الظروف المناسبة لعملية البلمرة فانه من المتوقع الحصول على بوليمرين أحدهما خطي في درجة الحرارة الواطنة والآخر متشابك عند درجة الحرارة المرتفعة وهذا ما يحصل عند بلمرة الكليسرول مع ثنائي تيرفتالات وكما يأتي :



3 - 6 : مقارنة بين بلمرة الاضافة وبلمرة التكاثف

تختلف بلمرة الإضافة عن بلمرة التكاثف على الرغم من وجود بعض التداخلات بينها فان المقارنة تكون كما يأتي :

1 - يتم تحضير بوليمرات الإضافة من جزيئات مونومرية تحتوي على اواصر أوليفينية او أستيلينية اما بوليمرات التكاثف فانها تنتج من تفاعل جزيئات مونومرية تحتوي على مجاميع معوضة فاعلة على الرغم من وجود بعض الاصناف التي تشذ عن هذه الملاحظة .

2 - لاتكون تفاعلات بلمرة الإضافة نواتج عرضية ولكن تعطي بلمرة التكاثف نواتج عرضية مثل الماء والميثانول .

3 - تختلف ميكانيكية بلمرة الإضافة عن بلمرة التكاثف بما يأتي :

بلمرة التكاثف	بلمرة الإضافة
أ - يمكن أن يحدث التكاثف بين اي جزيئين في المزيج	أ - تنمو السلسلة باضافة وحدة بنائية واحدة الى السلسلة النامية
ب - يختفي المونومر في المراحل الاولى نتيجة تكون مونومرات جديدة	ب - يتناقص تركيز المونومر بمرور الوقت
ج - يتكون البوليمر ذا الوزن الجزيئي العالي في نهاية العملية .	ج - يتكون البوليمر بفترة قصيرة وأن زيادة الوقت تزيد من الحصلة الانتاجية

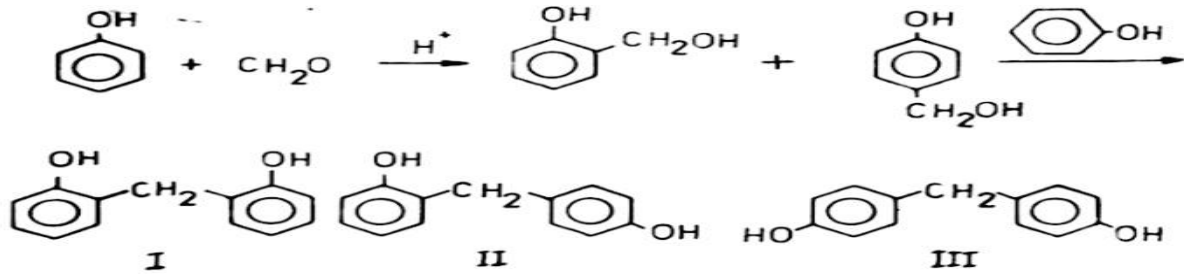
3 - 7 راتنجات الفينول - فورمالديهايد : Phenol - Formaldehyde Resins

تعد راتنجات الفينول - فورمالديهايد والتي استخدمت بصورة واسعة منذ بداية هذا القرن على نطاق واسع وقد زاد انتاج هذا النوع من البوليمرات الصناعية التي هي عبارة عن راتنجات عالية التكاثف ومتشابكة بواسطة البلمرة ذات النمو الخطوي بين الفينول والفورمالديهايد وزاد استخدامه من الناحية الصناعية حتى بداية الثمانينات إذ أصبح انتاج هذا النوع من الراتنجات قليلا مقارنة بانواع البوليمرات الاخرى مثل البولي ستايرين والبولي اثيلين . إن الصيغة التركيبية لراتنجات الفينول فورمالديهايد معقدة وضعية التحديد ذلك لان هذه البوليمرات قليلة الذوبان في المذيبات المختلفة . ويتم تحضير راتنجات الفينول فورمالديهايد صناعيا بأسلوبين احدهما يستخدم قاعدة على اعتباره عاملاً محفزاً مع زيادة من الفورمالديهايد مقارنة بكمية الفينول المستخدمة إذ يتكون بوليمر ذا وزن جزيئي واطئ في بداية التحضير تعرف بالريسولات Resoles ويمكن تحويله الى بوليمر صلب وغير مطاوع للحرارة والاسلوب الثاني تستخدم حامضاً على اعتباره عاملاً محفزاً وزيادة من الفينول مقارنة بكمية الفورمالديهايد المستخدمة ويتكون بواسطة البلمرة في الوسط الحامضي بوليمرات ابتدائية ذات وزن جزيئي قليل تعرف بالنوفولاكات (Novolak) ويتم زيادة صلابتها وتشابكها باضافة مادة خارجية مانحة للفورمالديهايد مثل سداسي الميثيلين رباعي

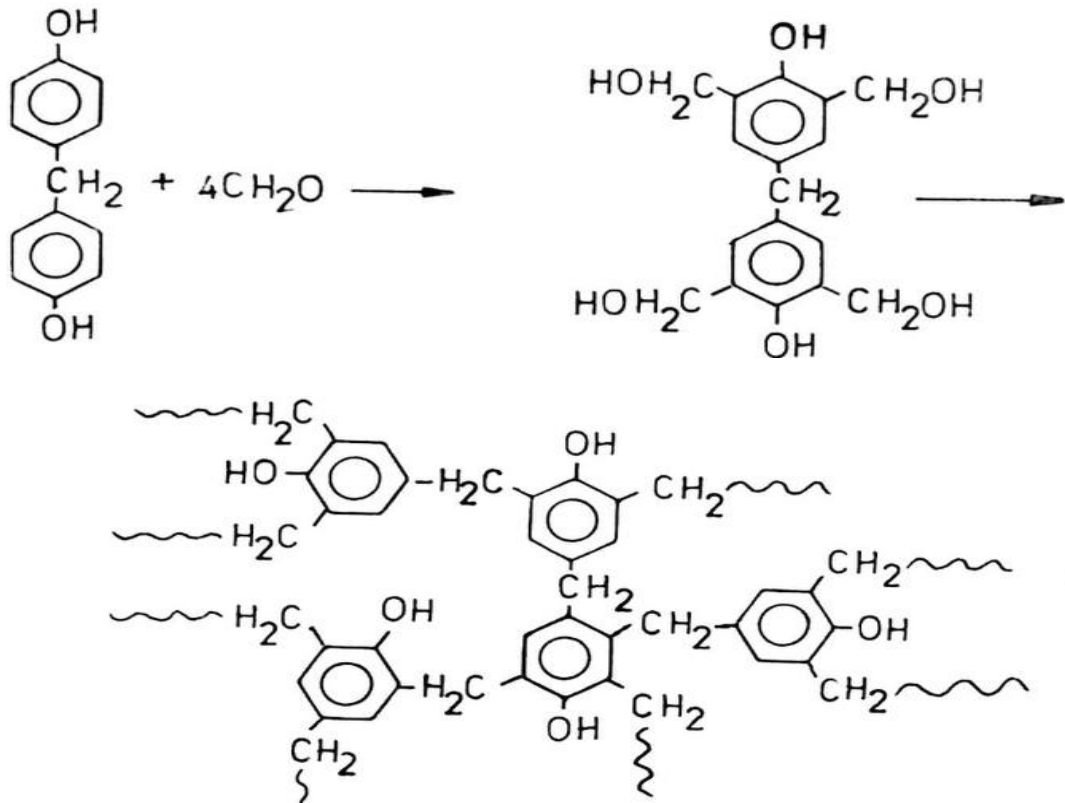
الامين وسواء اكانت راتنجات الفينول فورمالديهايد ناتجة من الريسولات اوالنوفولاكات فانها تستخدم في عمل مواد الصقل وصناعة القوالب وصفائح الديكور وسطوح المناضد ومواد لاصقة الاخشاب ومن استخداماتها المهمة كان في مجال الصناعات الكهربائية لاغراض العزل وصناعة بعض اجزاء السيارات والعجلات وبعض عمليات اللحام وصناعة البطاريات الجافة .

3 - 7 - 1 النوفولاك Novolak

ان النوفولاك منتج صناعي لراتنجات الفينول فورمالديهايد ويتم تحضيره باستخدام الحوامض عوامل محفزة مع مراعات ان نسبة الفينول في وسط التفاعل تكون كبيرة مقارنة بكمية الالديهايد وأن النسبة المعمول بها حاليا هي 5 فينول / 4 فورمالديهايد ويكون التفاعل في الوسط الحامضي بطيئا لتكوين البارا والاورثو هيدروكسي مثل الفينول وكما يأتي :-



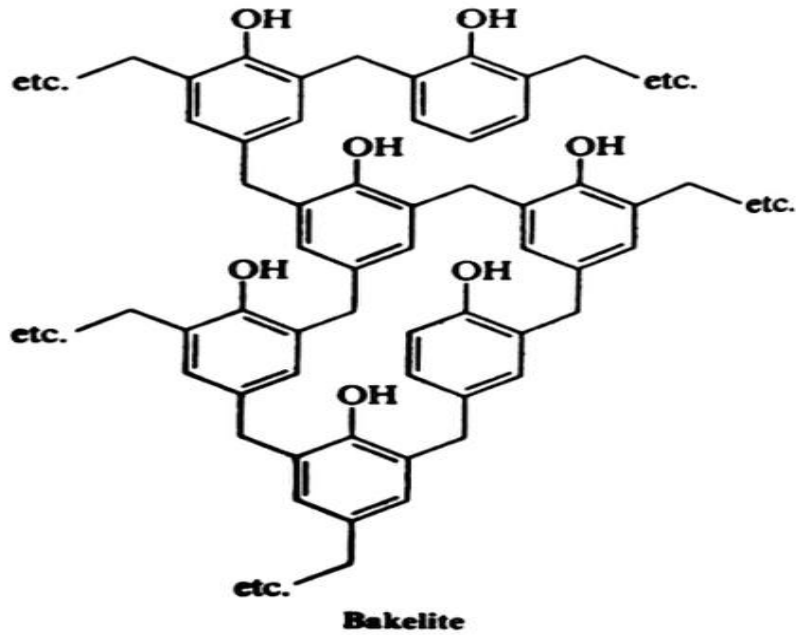
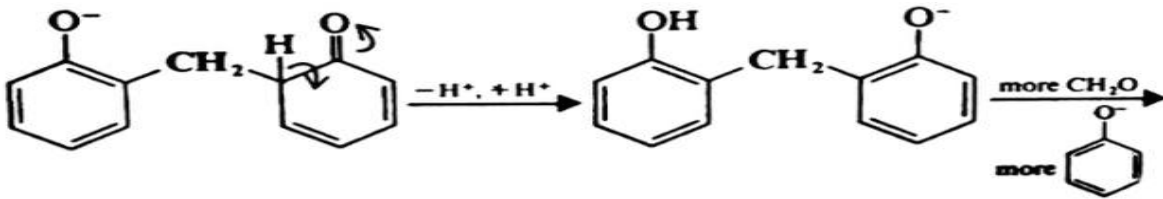
وتكون النواتج I و II و III عبارة عن مركبات عضوية تعرف بالبس داي فينول ومن ملاحظة صيغها التركيبية نجد انها تحتوي على مواقع فاعلة قابلة للتكاثف مع جزيئات فورمالديهايد اخرى او مع نفسها وكما موضح ذلك في :



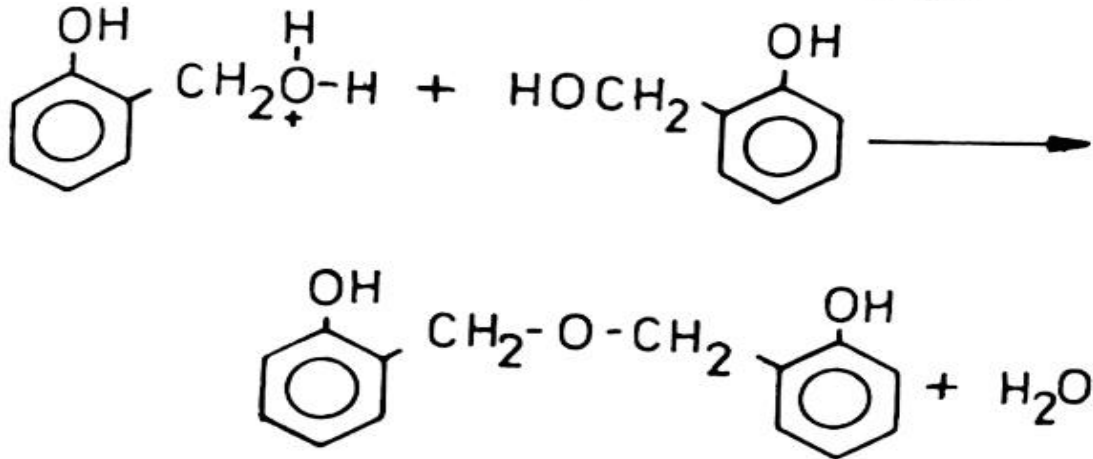
النوفولاك يعد اضافة زيادة من الفورمالديهايد والفينول

Resoles : 2-7-3 الرزولات :

تعد الرزولات عبارة عن راتنجات الفينول فورمالديهايد والتي يتم تحضيرها في الوسط القاعدي وبوجود زيادة من الفورمالديهايد مقارنة بكمية الفينول . وعند استخدام عوامل محفزة حامضية فان التفاعل لتكوين هيدروكسي مثيل فينول سريعاً جداً والذي ينتج عنه ثنائي وثلاثي ومتعدد الفينولات بأسلوب تكاثفي وان البوليمر المتكون في هذه الحالة يكون قليل الوزن الجزيئي مقارنة بالنوفولاك ويكون الناتج سائلاً ويحوي على حلقتين اروماتيتين ونظراً الى إحتوائها على مجاميع هيدروكسيلية فاعلة قابلة للبلمرة فان تسخينها سوف يؤدي الى تشابكها من خلال المواقع الفعالة في $P, \bar{O}, O$ ويتبع عن ذلك بوليمر ذو وزن جزيئي عالٍ وذوبانية قليلة وصلابة عالية ويفضل ان يكون الترابط بشكل $(-CH_2-)$ وفي بعض الحالات يتطلب اضافة كمية اضافية من الفورمالديهايد من مصدر خارجي مثل سداسي الميثيلين رباعي الامين لاتمام عملية التشابك . وعند دراسة ميكانيكية التشابك للرّيسولات في درجة 150 م° وجد أن التشابك الصليبي (Cross Linking) للرّيسولات سببه وجود مجاميع فاعلة من مثيلين هيدروكسيل غير مشتركة ومواقع فاعلة $P, \bar{O}, O$ في حلقات الفينول قابلة للتفاعل ويكون العامل المحفز ضرورياً لعملية التشابك وتزداد سرعته بزيادة الدالة الحامضية لوسط التفاعل ويمكن توضيح ذلك كما يأتي



وفي بعض الأحيان تتكون الجسور الاثرية $(-CH_2O-)$ بدلا من الجسور الميثينية $(-CH_2-)$ وينتج من العملية الماء الذي تم فصله من وسط التفاعل ويتم العملية كما يأتي



حيث أن وجود الجسور الاثرية $(-CH_2O-)$ يقلل من الثبات الحراري لهذا النوع من الراتنجات ويسهل عملية تفككها عند تعرضها لدرجات حرارة مرتفعة .

يعتبر الفينول المادة الاولية الرئيسة في تحضير راتنجات الفينول - فورمالديهايد ويتم تحضيره صناعياً من اكسدة الكيومين وكما يأتي

