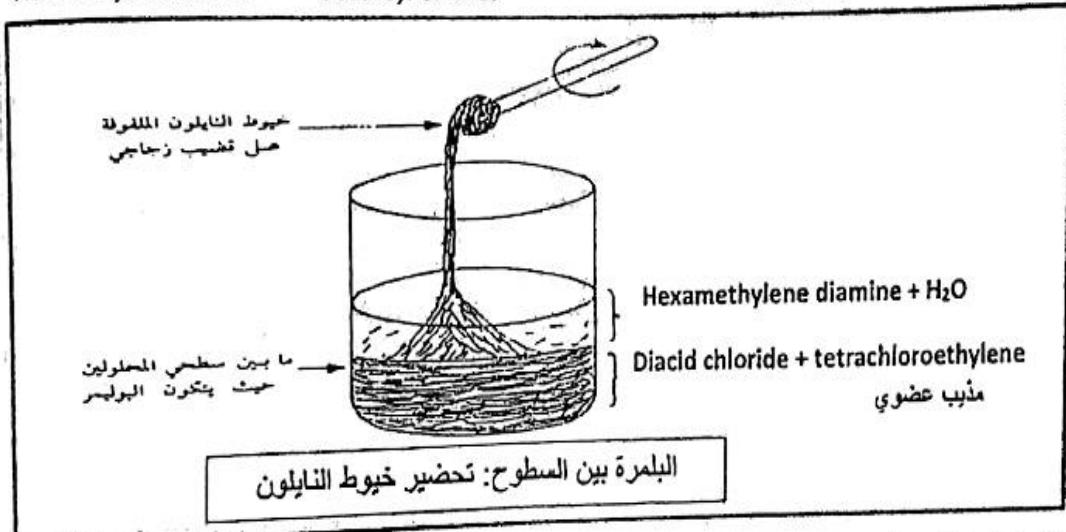
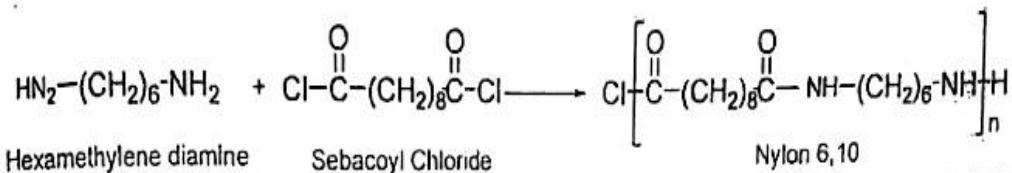


٢- البلمرة بين سطحين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكتيفية كما في البولي استرات، البولي أميدات، البولي كاربونات وغيرها. أهمية هذه الطريقة تكمن في امكانية اجراء البلمرة في درجات الحرارة الاعتيادية الا انها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة (اي تفاعل المونومرات الحاوية على مجاميع فعالة جداً) كتفاعلات هاليدات العوامض Acid Halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل او مع المركبات الثنائية الامين Diamines ، لتكون البولي استرات والبولي اميدات على التوالى. على عكس ميكانيكية البلمرة التكتيفية التي درست سابقاً، لاحتاج البلمرة بين سطحين الى درجات حرارة عالية لاجراءها كذلك تفاعلانها غير انعكاسية (تكون باتجاه واحد) لأن التفاعل الانعكاسي مع الناتج ثانوي (by-product) كالماء او HCl يحتاج الى درجات حرارية عالية لحدوثه لافتوف في هذا النوع من البلمرة . لذلك تكون البوليمرات الناتجة من هذه العملية ذات اوزان جزيئية عالية نسبياً.

تتم هذه البلمرة عادة مونومرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر و غير قابلين للامتزاج Immiscible كأن يكون احدهما في وسط مانع والثاني في مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء مثل (Haxane, Xylene or carbon tetrachloride) فتتم البلمرة عادة عند ملتقى السطحين السائلين كما في الشكل . ومثال ذلك تفاعل Sebacoyl chloride و Nylon 10,6 في تحضير Hexamethylene diamine.



٤- البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerization

ان هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة ، وتتلخص بamar المونومر الغاز الى غرفة التفاعل وتبدا البلمرة بواسطة امار اشعة فرق البنفسجية في تكون البوليمر حالاً مكونا ضباب لا يثبت ان يتربّس. يمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونومرات الاحادية على مجموعة الفاينيل مثل كلوريد الفاينيل او الايثين.

٥- البلمرة الترسيبية : Precipitation polymerization

هي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل او بلمرة الكتلة. ان البولимер الناتج من هذه الطريقة يتربّس حال تكونه لانه لا يذوب في المونومر او في المذيب.. وعند ترسب البولимер يأخذ معه يأخذ معه احياناً بعض السلاسل البوليميرية المستمرة بالتمر بعد الترسيب نظراً للاحتمال الضعيف لانتهاها وهي محاطة بسلسل جزئية بوليميرية قليلة الحركة. من الامثلة المعروفة هي بلمرة ستايرين في الكحولات والمثيل ميتأكريليت في الماء.

Chemical Reaction of Polymers

يمكن تقسيم تفاعلات البوليمرات إلى ثلاثة أقسام رئيسية

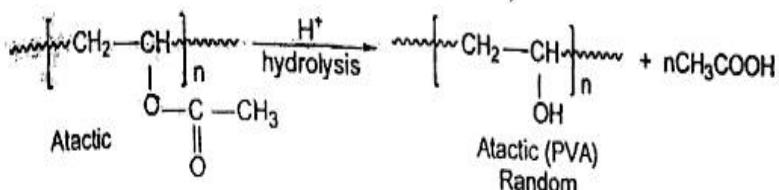
- التفاعلات على المجاميع الفعالة (الوظيفية)

- التجزئة الضوئية والحرارية والكيميائية

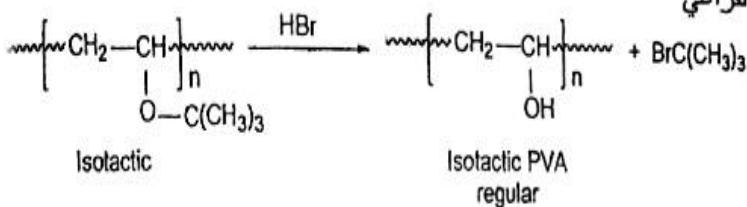
- التجزئة بالأشعاع

أولاً: التفاعلات على المجاميع الفعالة (الوظيفية): هناك من أنواع التفاعلات التي تحدث على المجاميع الفعالة للبوليمرات منها ما لتحضير مركبات جديدة أو لتحويل خواص البوليمرات للحصول على مواصفات أفضل. أدناه بعض الأمثلة على تفاعلات البوليمرات.

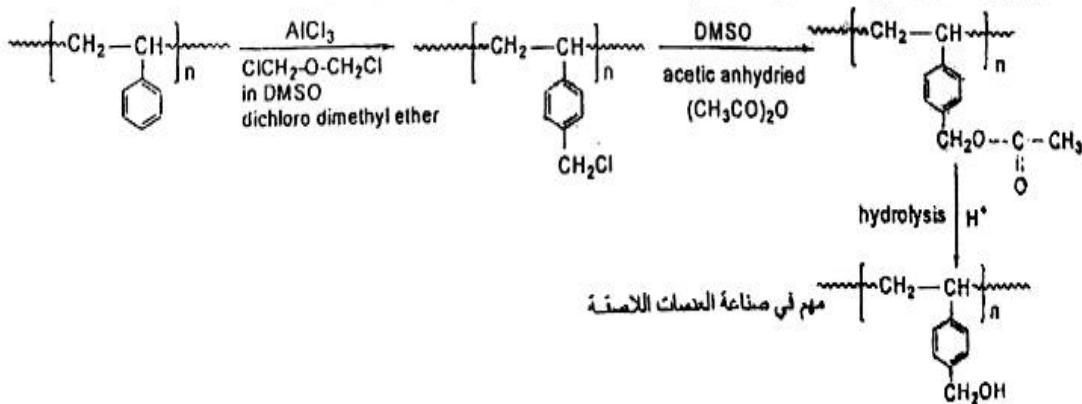
١- تحضير بولي كحول الفاينيلي الأتاكتيك (Atactic) Polyvinyl alcohol (Atactic) : يحضر من التحلل المائي لمجموعة الخلان حيث يمكن تحويل بولي خلات الفاينيل Poly(vinyl acetate) إلى بولي كحول الفاينيل بعملية التحلل المائي. إن البولي كحول الفاينيل المحضر بهذه الطريقة (التحلل المائي للخلاف) يكون من النوع الأتاكتيك (Atactic) أي عشوائي التوزيع الفراغي.



٢- تحضير بولي كحول الفاينيلي الإيزوتاكتيك (isotactic) Polyvinyl alcohol (isotactic) : يحضر من انشطار بولي إثير البيوتيل الثالثي الفاينيلي الإيزوتاكتيكي (Isotactic poly(vinyl-t-butylether)) على درجة عالية من الانظام الفراغي (Isotactic)*

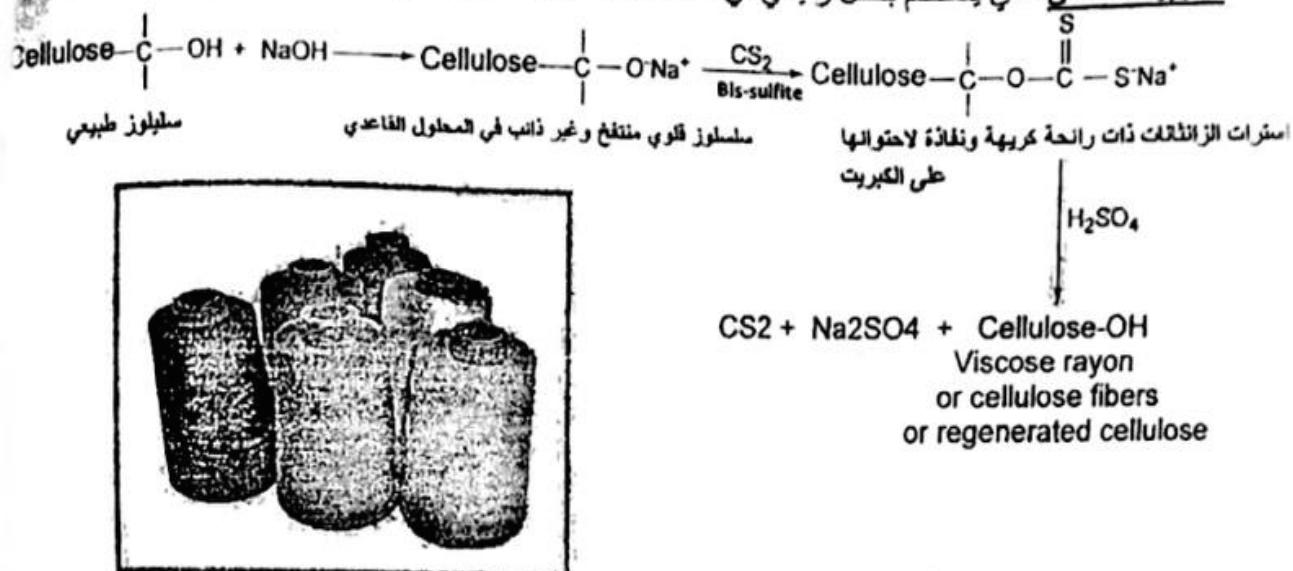


٣- إضافة مجاميع فعالة على موقع بارا (para) في البولي ستايرين: مثلاً تحضير (بارا هيدروكسي متيل بولي ستايرين) (p-hydroxymethyl polystyrene)

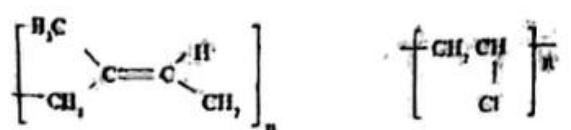
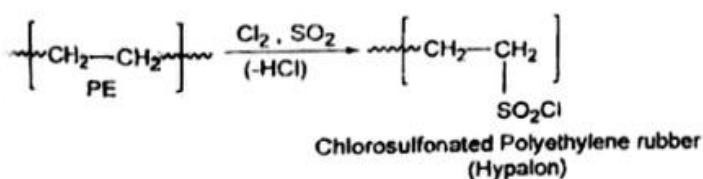


كما ان تترنة وسلفنة البولي ستايرين تعتبر من التفاعلات المهمة لتحضير راتنجات التبادل الايوني Ion exchange resins

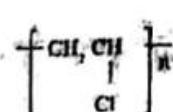
٤- تفاعلات استلة acetylation و نترنة nitration و زنشة السيلولوز Xanthation السيلولوز لتحضيره الصناعي : هي من التفاعلات المهمة التي تجري على السيلولوز و تغير الأخيرة (الزنشة) من اهمها لتحسين ملمسى بـ السيلولوز المجدد Generated cellulose او ملمسى صناعياً بـ الرايون اللزج Viscose Rayon او الحرير الصناعي الذي يستخدم بشكل رئيسي في صناعة المنسوجات او (الخيوط filaments) و جبال الاطارات



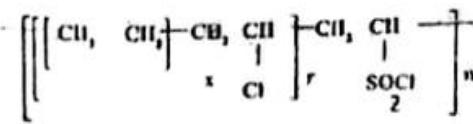
٥. تحويل البولي اثلين عالي الكثافة او واطن الكثافة الى مطاط البولي اثلين : يتم ذلك بتفاعل البولي اثلين مع الكلور وثنائي او كسيد الكبريت، حيث بالإمكان تقييته البوليمير من خلال مجاميع المسلفوينيل ، حيث يخلط البوليمير الناتج مع المطاط (NR) Natural Rubber و البولي فاينيل كلورايد (PVC) لينتج ملسمى ملسمى ب مطاطا البولي اثلين chlorosulfonated polyethylene rubber . يمتلك البوليمير الناتج خواص ميكانيكية جيدة و مقاومة مقاومة للزيت والوقود لذلك يستخدم في صناعة الانابيب المطاطية في السيارات و خراطيم المياه، البكرات المطاطية، صناعة الزوارق المطاطية، صناعة الأختام، والأسلاك والكابلات، والطلاء المضادة للتآكل، أخفية مقاومة للماء، والأشرت طة المتخصصة، والمواد اللاصقة وغيرها من المنتجات المطاطية الخاصة.



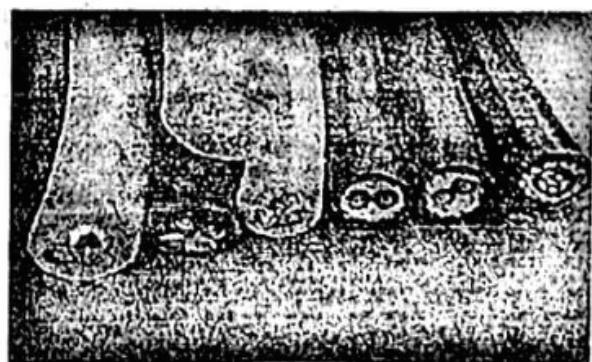
Natural rubber, NR



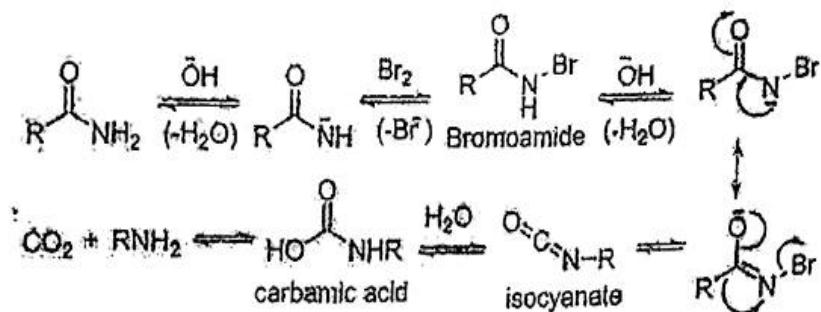
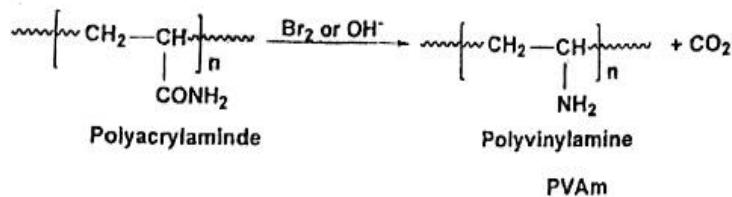
Poly (vinyl chloride), PVC



Chloro sulfonated polyethylene, CSM

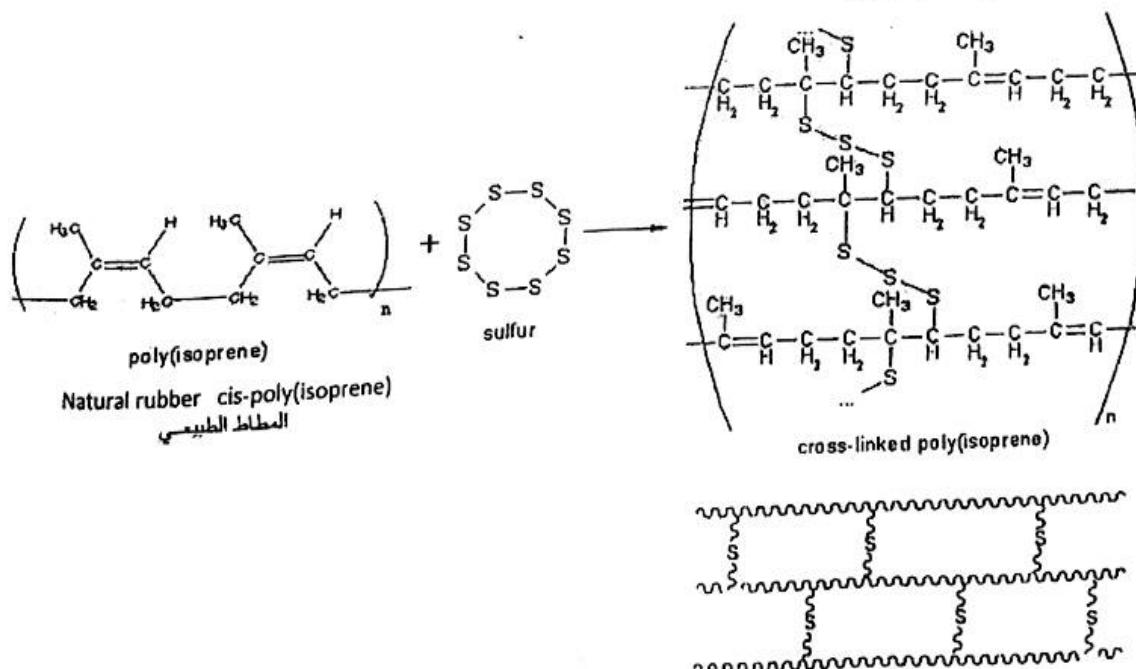


٦- تحضير بولي فاينيل أمين (Poly(vinylamine) من البولي اكريل امید Poly(acrylamide) بواسطة احلال هرقلمار Hoffman degradation

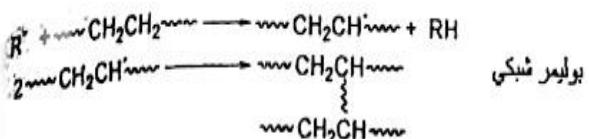


٧- تفاعلات الارتباط العرضي (crosslink reactions) وقد تحدث خلال المحاجم الفعالة

إن عملية فلكنة المطاط (Vulcanization) مثل مهم على تفاعلات الشبكة العرضي حيث يتم مشابكة سلاسل المطاط بواسطة سلاسل الكبريت والفلكلة هي عملية كيميائية تهدف إلى تحويل المطاط (او المركيبات المطاطية elastomers) إلى مواد ذات درجة تحمل أكبر وذلك عن طريق إضافة الكبريت. هذه الإضافة تؤدي إلى تشكيل سلاسل مشابكة من جزيئات المطاط. أول من أطلق اسم الفلكنة هو تشارلز غودبير Good year، الذي اكتشف الطريقة مصادفة سنة ١٨٤٤ وأسماها الفلكنة تيمناً باسم فولكان إله النار عند الإغريق.



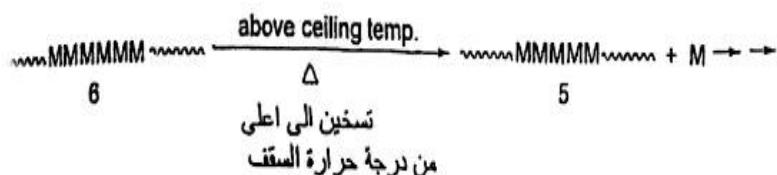
ومن تفاعلات الارتباط العرضي الاخرى هي من تفاعلات الجذور الحرمة مع السلسلة البوليميرية لانتاج جذور حرمة على العمود الفقري (Backbone) للسلسلة البوليميرية وبوجود مونومر اخر من نفس البولимер ليكون البولимер الشبكي.



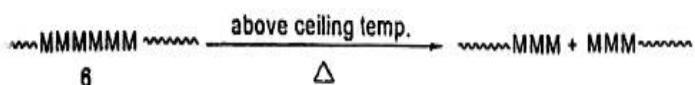
ثانياً: التجزئة الضوئية ، الحرارية و الكيميائية للبوليمرات:

هذه التحْزِنَة تحدث اما

- أ- بصرة منتظمة: تحدث عملية انسلاخ للمونومرات بشكل منفرد ومنتظم وتنتج بوليمرات ذاتي وزن جزيئي متباين وبشكل منتظم.



ب- عشوائية: تحدث عملية الانسلاخ بشكل عشوائي، حيث تنتج بوليرات ذات اوزان جزيئية واطنة.



الفرق بين الحالتين هو انه في الاولى لا يقل الوزن الجزيئي بشكل سريع بينما يقل بسرعة في الحالة الثانية. ان التجزء العشوائية في البوليمرات هي الاكثر احتمالاً في الحدوث ويمكن ان تحدث ضوئياً او حرارياً او كيميائياً اي بوجود الماء الكيميائية

“Thermoplastic”
أهم أسباب التجزئة الضوئية والحرارية في معظم البوليمرات وخاصة من النوع المطاوع للحرارة تحدث بوجود الضوء (أشعة فوق البنفسجية UV) من الأشعة الشمسية أو الحرارة وذلك بسبب:-

١- حود محاميع الكاريونيل ($C=0$) التي تتعصض الضوء وتتهيج وتنشطر

٢- وجود الاوكسجين O₂ النافذ الى البوليمر خلال عملية التصنيع حيث يتحول O₂ بواسطة الضوء الى O₂⁺ المت候ز الذي يهاجم الاوامر الكيميائية في السلسلة البوليمرية ويكون الميدروبيروكسيدات وهي فعالة ضوئياً وتنجز الى الجذور الحرة والتي تقوم بعملية تحرثة البوليمر.

٣- وجود الاواصر الضعيفة مثل $O-O$ ، $C-CI$ في البوليمرات حيث تمتضن الضوء تتكسر الاواصر وينتج عن ذلك نكك الملاسة

٤- وجود اثار من املاح العناصر الفلزية العضوية AlR_3 , TiCl_4 , TiO_2 والتي تتواجد ضمن عملية البلمرة كعوامل مساعدة او يهادى حيث ان هذه المواد تحفز التفاعل مع السلسلة البوليميرية وتحزنها.

ثالثاً: التجزئة بالأشعاعات للبوليمر: تحدث التجزئة الاشعاعية للبوليمرات عند تعرض البوليمر إلى أشعة ذات طاقة عالية مثل الفا α ، بيتا β ، أو الأشعة السينية X-ray ، حيث تحدث تفاعلات الارتباط العرضي أو التجزئة.