الفصل الأول

الخواص العامة للبوليمرات

مقدمه

- قبل 1930 م

الاعتقاد السائد هو ان البوليمرات عبارة عن تجمعات من جزئيات صغيرة تتماسك فيما بينها بواسطة قوي التجاذب المتنوعه

- Staudinger (اوائل القرن العشرين)

وضح ان البوليمرات ما هي الا جزئيات عملاقه و افترض وجود روابط تساهميه بين ذرات الجزئيات و استبعد وجود تجمعات كما في حالة المركبات ذات الاوزان الجزيئيه المنخفضه.

و يعتبر مؤسس كيمياء البوليمرات

(ادت اعماله الى معرفة الصيغ البنائيه للجزئيات العملاقه – جائزة نوبل عام 1935 م)

- Carother

اخترع النايلون عام 1935 م .

- Flory

توصل الى طرق دراسة خواص الجزئيات العملاقه (البوليمرات) (جائزة نوبل عام 1974 م) .

- البوليمرات Polymers

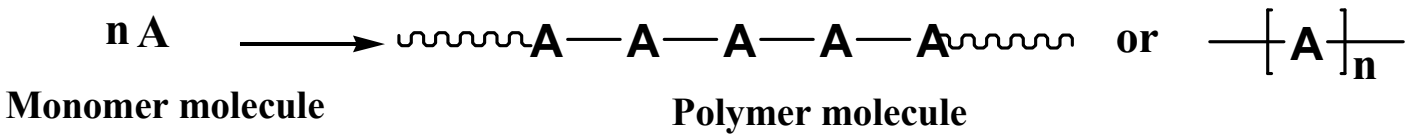
هي جزئيات كبيرة تتكون من ارتباط عدد كبير من الجزئيات الصغيره تسمي الاحاديات Monomers تتصل بعضها ببعض بروابط تساهمية مشكلة سلاسل طويله.

- مصطلح بوليمر Polymer يتكون من مقطعين يونانيين:

Poly = متعدد و mer = وحدة او جزء

- البلمرة Polymerization هي التفاعل او العملية التي تحدث بين الاحاديات Monomers لترتبط ببعضها.

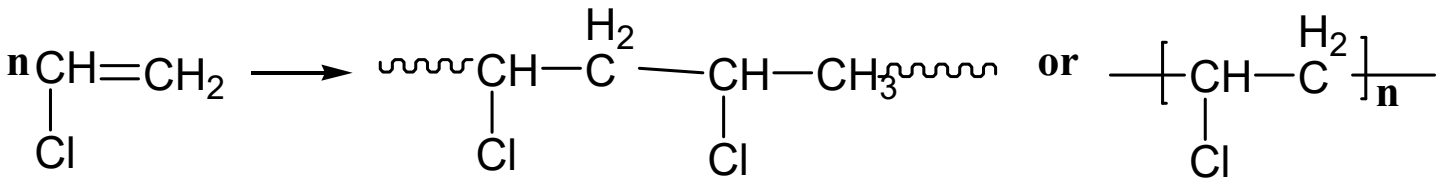
- الوحدة البنائية Structural unit هي المقاطع المتكرره في السلسله.



n = an integer "the degree of polymerization"

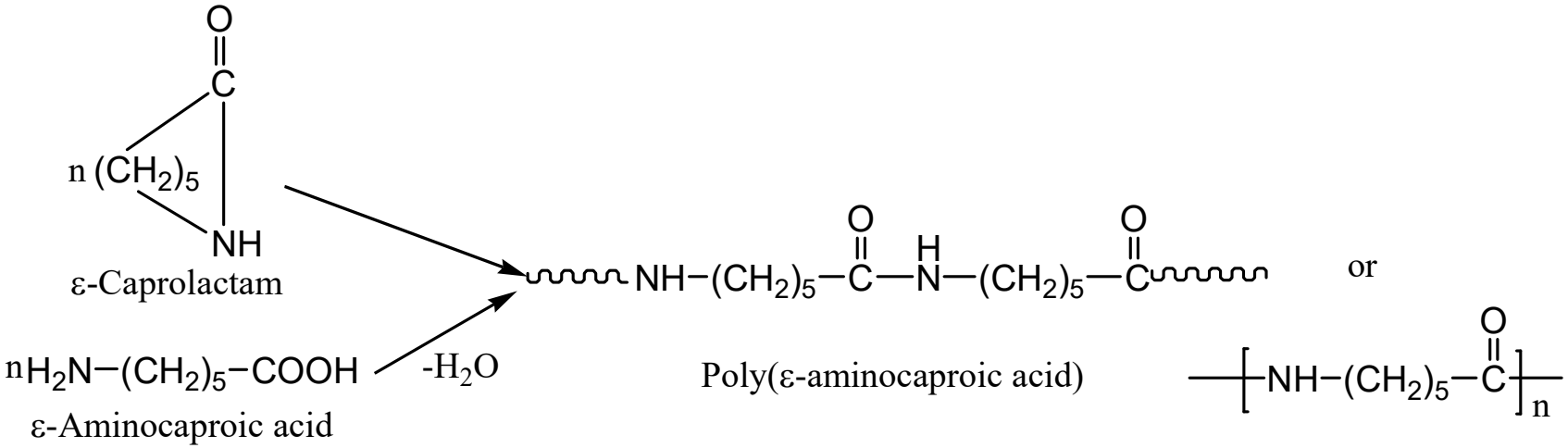
-A- = the repeating unit.

ـ أمثلة:



Vinyl chloride (VC)

Poly(vinyl chloride) (PVC)



- **لاحظ ما يلي:**

- **البوليمر Polymer يتكون من وحدات بنائية متكرره.**

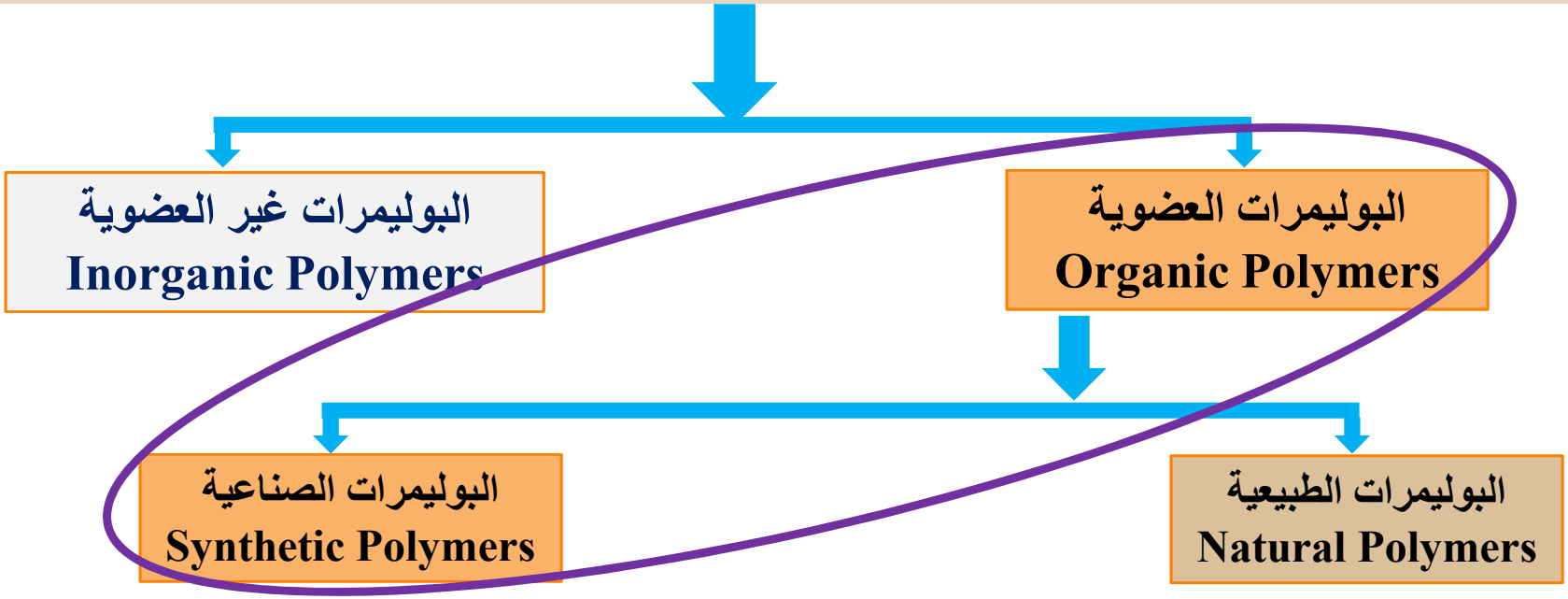
- **الجزئ الكبير Macromolecule**

هو جزئ له وزن جزيئي عال (اكثر من 1000) و ممكن ان يتكون من وحدات بنائية و ممكن ان لا يتكون من وحدات بنائية.

و يمكن أن نقول:

"All polymers are macromolecules but all macromolecules are not necessary polymers"

طبقا للتركيب الكيميائي تنقسم البوليمرات الى



لها دور مهم في كيمياء العمليات المتعلقة بحياة الانسان و الحيوان و النبات.
مثل: البروتينات و النشويات و السليلوز و الحموض النووية DNA & RNA

هي الناتج النهائي لجزء كبير من المواد البتروكيماوية.
مثل: اللدائن و الألياف الصناعية (البولي استر – النايلون) و المطاط الصناعي.

أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

❖ التركيب

تمثل ذرات الكربون العنصر الاساس في تركيب البوليمرات العضوية.

❖ الأهمية

البوليمرات العضوية لها اهمية بالغة في حياة الانسان:

- الغذاء (النشويات – البروتينات)
- الملابس (القطن – الصوف – الحرير – جلود الحيوانات)
- المسكن (الخشب)
- أغراض اخرى (المطاط – الصموغ)

- حلت محل المواد التقليدية كالمعادن بانواعها نتيجة للتطور الهائل في الصناعات الكيميائية القائمة علي النفط و مشتقاته (صفات ميكانيكية جيدة – رخيصة الثمن)

أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

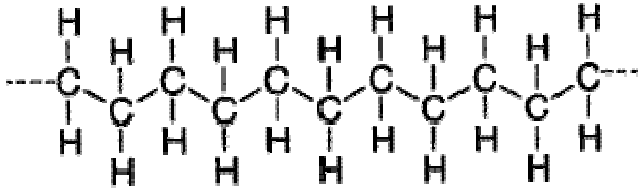
❖ التصنيف

و طبقا للتركيب الكيميائي للسلسلة الاساس تنقسم البوليمرات الي قسمين:

1) المجموعة المتجانسة

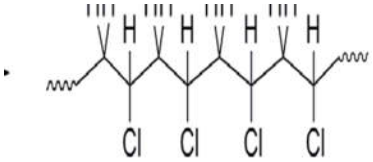
تتكون فيها السلسلة الاساس من ذرات كربون فقط.

مثل: بولي ايثيلين و بولي (فاينيل كلوريد)



$$= \left[CH_2 - CH_2 \right]_n$$

عديد اثيلين PE



$$= \left[CH_2 - \underset{Cl}{CH} \right]_n$$

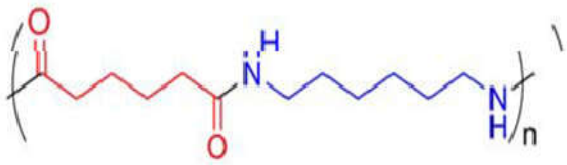
عديد كلوريد الفنيل PVC

أهمية البوليمرات العضوية و تركيبها البنائي

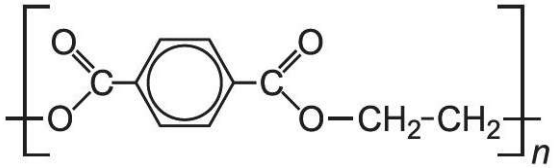
2) المجموعة غير المتجانسة

تتكون فيها السلسلة الاساس من ذرات كربون و من ذرات اخري مثل الاكسجين و النيتروجين و غيرها.

مثل: البولي استر و النايلون 6.6.



Nylon 6,6

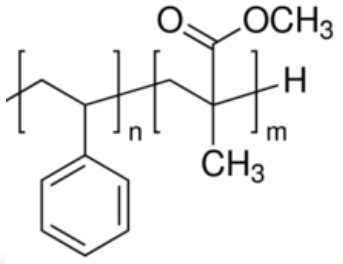


Polyester

البوليمرات المشتركة Copolymer

البوليمرات الصناعية التي تتكون من بلمرة نوعين او اكثر من الاحاديات.

مثل: البوليمر المشترك (ستيرين–ميثيل ميثااكريلات) Styrene methyl methacrylate copolymer



تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

❖ المجالات التطبيقية للبوليمرات العضوية

يرتبط المجال التطبيقي للبوليمر بـ

1) الخواص الفيزيائية (درجة التبلور Crystallinity – درجة الانصهار البلورية T_m – درجة الانتقال الزجاجي T_g)

2) الخواص الميكانيكية (قوة الشد – الاستطاله)

و تعتمد هذه الخواص علي طبيعة الوحدات البنائية و تناسق التركيب البنائي للبوليمر و مرونة البوليمر.

فقد تم تقسيم البوليمرات الى ما يلي كل من :

1) البوليمرات اللدنه (البلاستيكيه)

2) البوليمرات الليفية

3) البوليمرات المطاطية.

تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

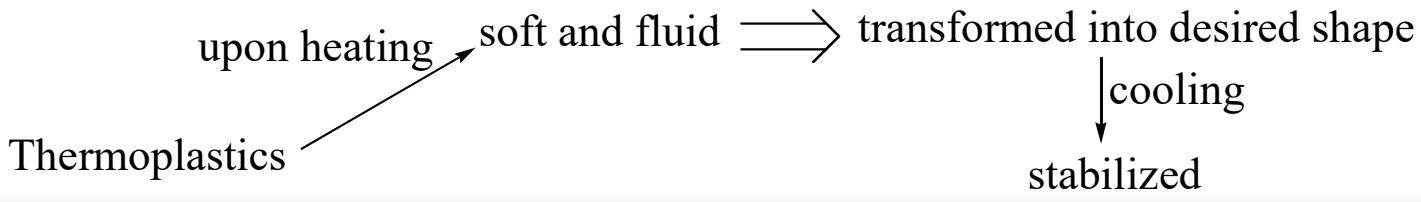
1) البوليمرات اللدنة (البلاستيكية) (بلاستومر) Plastomers

- هي مواد عضوية ذات اوزان جزيئية عالية.
- بلاستيك يطلق على كل مادة بها لدانة او تتشكل تحت الضغط و الحرارة.

و تنقسم طبقا للسلوك الحراري إلى

1) البوليمرات (اللدائن الحرارية) Thermoplastics

- هي البوليمرات التي تلدن (تلين) بالتسخين أو تنصهر عند تسخينها و بعد التبريد تعود إلى حالتها الاصلية مرة اخرى دون حدوث اي تغير كيميائي في تركيبها.
- يرجع سبب الانصهار او اللين بالحرارة الي ضعف الارتباط بين الجزيئات العملاقه مما يسهل انزلاقها فوق بعضها.
- يمكن تكرار هذه العملية عدة مرات بدون ان تتأثر صفات هذه البوليمرات (مثل قابليتها للذوبان او الانصهار).
- مثل: بولي ايثيلين – بولي فاينيل كلوريد – بولي ستيرين – بولي بروبلين



تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

2) البوليمرات او اللدائن التي تصلد بالتسخين Thermoset

- هي البوليمرات التي تلين أو تنصهر عند تسخينها ثم تجسأ او تصلد بشكل غير قابل للانصهار عند التسخين مرة اخرى نتيجة الى التغير في تركيبها الكيميائي حيث يتم حدوث المزيد من البلمرة و ترابط سلاسل البوليمر مع بعضها على شكل شبكة معقدة التركيب.
- هذا النوع من البلمرات عديم الذوبان في المذيبات بانواعها.
- مثل: الفينول فورمالدهيد – اليوريا فورمالدهيد – الميلامين فورمالدهيد.

Thermosets → upon heating: fluid ⟹ transformed into a solid material *owing to crosslinking or curing.*

تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

و تنقسم طبقا لتحملها للشد إلى

1) قسم مرن يتحمل الشد Flexible plastics

- يزداد طولها بمقدار (20-800%) و لكنها لا ترتد الي وضعها الاصلي.
- مثل:
  - بولي ايثيلين (يتحمل اطاله حتى 500%)
  - بولي هكسامثيلين أديب أميد: (لها خواص لدنه حيث اذا تمددت بالشد زاد التبلور و تتحول من ماده لدنه الى مادة ليفية و لا ترجع اللدائن عند اطالتها الى نقطة معينة سوى بنسبة اقل من 20% من الطول الذي انتهت اليه.

2) اللدائن الصلبة Rigid plastics

- قسم ذو مقاومة شديدة للشد او المط او التشكل قد تطول بوليمرات هذا الصنف من 0.5-3% من طولها الاصلي قبل ان تتمزق نتيجة لـ:
  - لوجود خاصية الترابط بين جزئيات البوليمر بروابط مستعرضة Crosslinked .
    مثل: الفينول فورمالدهيد – اليوريا فورمالدهيد – الميلامين فورمالدهيد.
  - او لوجود مجموعات جانبية كبيرة على جوانب سلسلة البوليمر.
    مثل بولي ميثيل ميثاكريليت – بولي ستيرين.

تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية و الميكانيكية

2) البوليمرات الليفية (الألياف) Fibers

- تتميز هذه البوليمرات بمقاومة شديده للتشوه و تتحمل استطالة صغيره (10-50%)
- لها قوة شد عالية (لاحتوائها على مراكز قطبية أو روابط هيدروجينية)
- تمتاز بضعف امتصاصها للرطوبة
- لها درجة تبلور عالية نتيجة لوجود القوي الثانوية
- مثل : بولي استر – بولي بروبلين – بولي اكريلونيتريل
- ملاحظه:

بولي بروبلين له خصائص ليفية علي الرغم من عدم وجود مراكز قطبية او روابط هيدروجينية و ذلك نتيجة لقدرته على التبلور عند شده.

3) البوليمرات المطاطية (إلاستومير) Elastomers

تتميز هذه البوليمرات بأن لها القدرة على تحمل زيادة في الطول تصل نسبتها غلى 500-1000% و من ثم ترتد الى شكلها الاصلي بعد ازالة السبب.

و تنتج هذه المرونه من عملية الترابط الشبكي Crosslinked بين السلاسل المكونه لها.

مثل: بولي بوتادايين Polybutadiene – بولي ايزوبرين Polyisoprene .

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

❖ تتكون جزيئات البوليمر من سلاسل طويله و سلاسل قصيرة و يمكن تقسيمها كما يلي:

1) البوليمرات الخطية Linear Polymers

- يتكون هذا النوع من البوليمرات من سلاسل طويله لا تحتوي علي تفرعات جانبية.

-مثل:

بولي ايثيلين – بولي ستيرين – بعض انواع البولي استر و البولي اميد

بوليمرات خطية Linear Polymers

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

2) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

- **يتكون هذا النوع من البوليمرات من سلاسل رئيسية مستقيمة متصلة بتفرعات جانبية علي طول السلسلة الرئيسية.**

- **و هذه التفرعات مكونة من وحدات بنائية متكاملة و هي على عدة اشكال اما ان تكون**

- سلاسل قصيره او طويله او غير منتظمه و تسمى بالشكل المشطي Comb like
- تكون التفرعات الجانبية على شكل تراكيب متقاطعه Cruciform
- تحتوي سلاسل البوليمر على تفرعات جانبية كثيرة يمتد من بعضها تفرعات اخرى قصيرة او طويله و تسمي بالتفرعات الشجيرية Dendritic structure

تفرعات طويلة

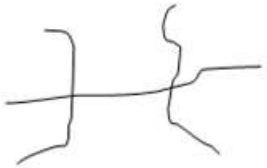
(شكل شطي Comblike)

تفرعات قصيرة

شكل متقاط

ruciform

تفرعات غير منتظمة



شكل متقاطع ثنائي

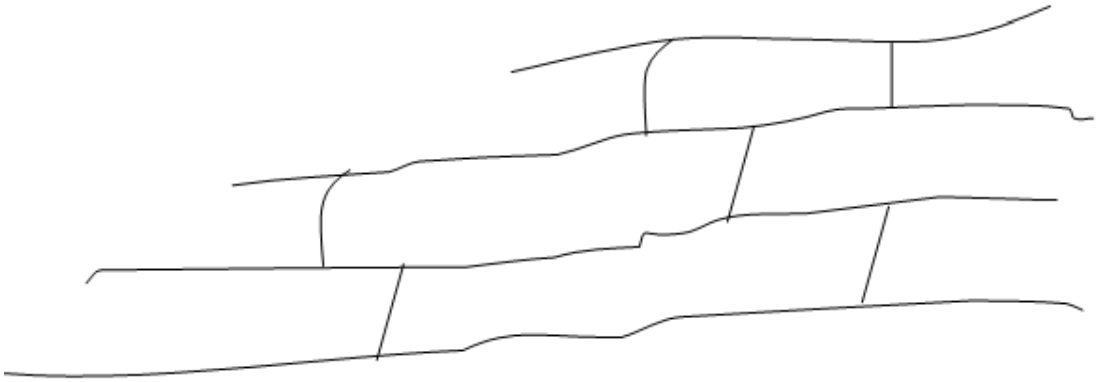
متعدد التفر

تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلسلة للبوليمرات Chain Structure

3) البوليمرات الشبكية Crosslinked Polymers

- في هذا النوع من البوليمرات تتصل سلاسل البوليمرات مع بعضها بروابط بينية تتكون من ذرات او عدة مجموعات من الذرات.

مثل: راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine formaldehyde resins



الصيغ البنائية و التسمية للبوليمرات
Structural Formula and Nomenclature of Polymers

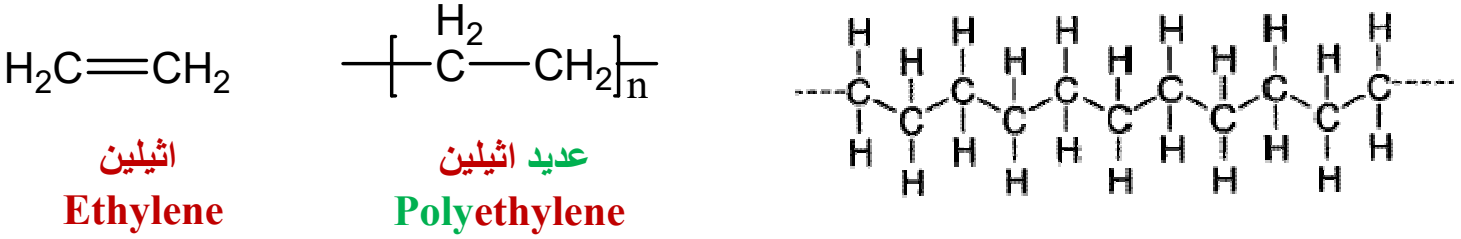
- **الصيغة البنائية للبوليمرات Structural Formula of Polymers**

هي بنية الجزئ الذي يتضح من خلالها نوع و عدد الذرات و توضح كيفية اتصال الذرات مع بعضها.

- جزئ البوليمر يتكون من **وحدات بنائية متكررة Repeating units** لذا يمكن الاستعاضة عن كتابة او رسم ذلك الجزئ بوضع الصيغة البنائية المتكررة بين قوسين و يوضع الحرف n ليبين عدد مرات تكرار الوحدة البنائية.

- **تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers**

الاستعانة بمصدرها من الجزئيات الاحادية و يكتفى باضافة المقطع "عديد او بولي" Poly الى اسم المصدر.

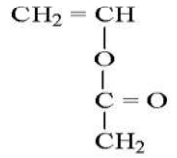
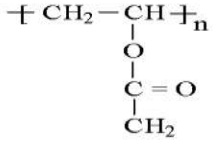
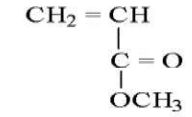
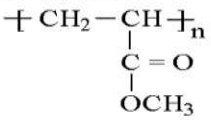
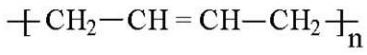


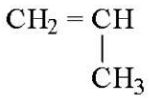
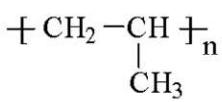
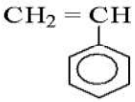
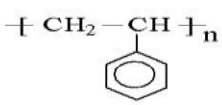
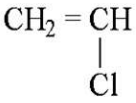
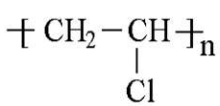
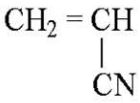
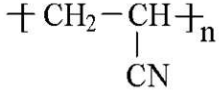
اثيلين
Ethylene

عديد اثيلين
Polyethylene

الصيغ البنائية و التسمية للبوليمرات
Structural Formula and Nomenclature of Polymers

1) تسمية بعض البوليمرات المحضرة من نوع واحد من الاحاديات

الجزيئات الاحادية	البوليمرات
فاينيل الخلات Vinylacetate 	عديد فاينيل الخلات Poly vinyl acetate 
ميثيل أكريلات Methyl acrylate 	عديد ميثيل أكريلات Poly methyl acrylate 
بوتادايين Butadiene	عديد البوتادايين Poly butadiene 

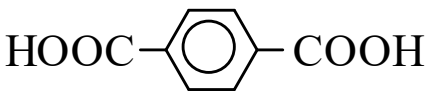
الجزيئات الاحادية	البوليمرات
بروبلين Propylene 	عديد البروبلين Poly proplylene 
ستيرين Styrene 	عديد الستيرين Poly styrene 
فاينيل كلوريد Vinyl chloride 	عديد فاينيل كلوريد Poly vinyl chloride 
أكريلونيترايل Acrylonitrile 	عديد أكريلونتريل Poly acrylonitrile 

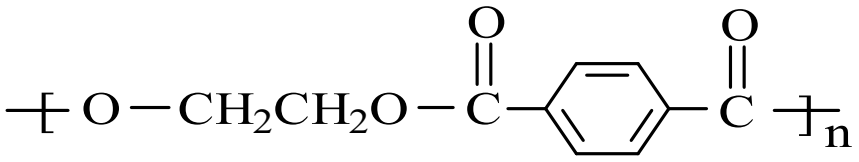
الصيغ البنائية و التسمية للبوليمرات
Structural Formula and Nomenclature of Polymers

2) تسمية البوليمرات المحضرة من تكاثف جزيئات عضوية مختلفة.

يتم تسمية البوليمرات المحضره من تكاثف جزيئات Molecules مختلفة وفقاً لصيغة الوحدة البنائية المتكررة للبوليمر.

$HOCH_2CH_2OH$

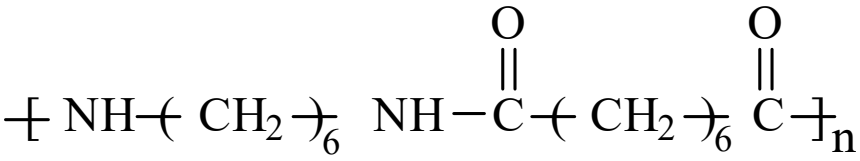




Polyethyleneterephthalat

$H_2N(CH_2)_6NH_2$

$HOOC\ (CH_2)_4\ COOH$



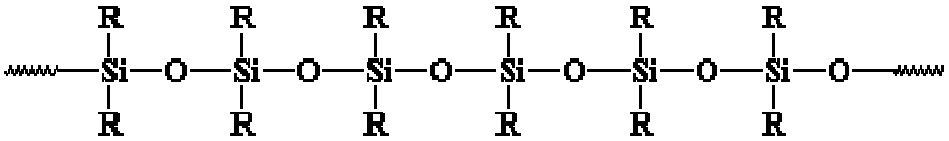
Poly (Hexamethylene adipamide)

البوليمرات غير العضوية Inorganic Polymers

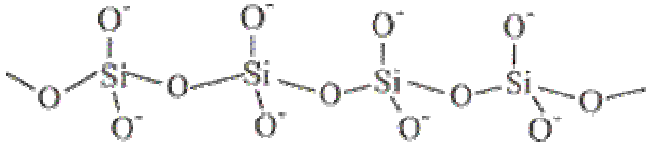
- تتكون سلسلة البوليمر الرئيسي من عناصر غير عضوية مثل السيليكون او الفوسفور او النيتروجين و غيرها في حين تتكون السلاسل الجانبية فيها من مجموعات تقوم على ذرات الكربون.

- تتميز هذه البوليمرات بمقاومة كبيرة للحرارة و لفعل المواد الكيميائية.

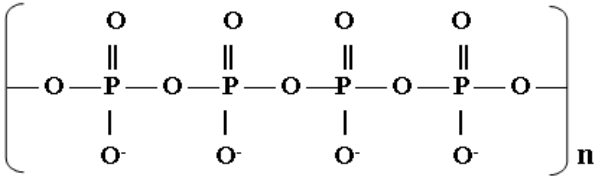
- الاستخدامات الصناعية لها محدودة عدا البوليمرات الناتجة من السيليكون Si حيث تستخدم في صناعة الزجاج (بولي اكسيد السيليكون) و في صناعة الالياف الزجاجية Glass Fibers و البولي سيليكات (اسبستوس) .



الزجاج (بولي اكسيد السيليكون) Polysiloxane



بولي سيليكات (اسبستوس) Polysilicate



بولي فوسفات Polyphosphate

الفصل الثاني

الطرق العامه لتحضير البوليمرات

الطرق العامة لتحضير البوليمرات
General Methods for Preparation of Polymers

❖ البلمرة Polymerization

هي التفاعل او العملية التي تحدث بين الاحاديات Monomers لترتبط ببعضها و تؤدي إلى نشوء جزيئات عملاقة.

الطرق العامة للبلمرة طبقا للميكانيكية

بلمرة الإضافة
Addition Polymerization
(Chain-growth Polymerization)

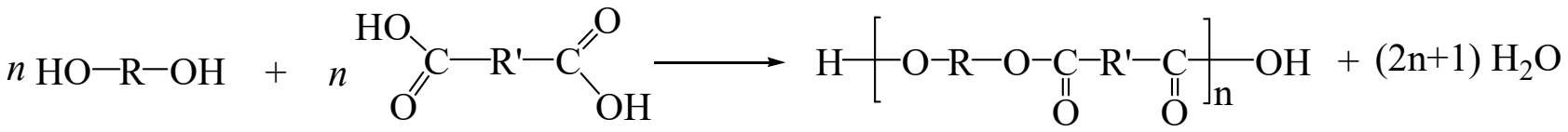
طريقة البلمرة من خلال الرابطة المزدوجة

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization
(Step-growth Polymerization)

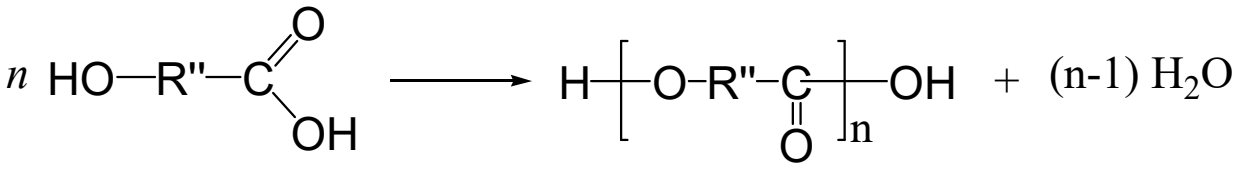
طريقة البلمرة من خلال المجموعات الفعالة

بلمرة التكاثف
Condensation Polymerization

- يتفاعل جزيئان أو مركبان صغيران يحتوي كل منهما على مجموعتين فعالتين متطابقتين في المركب ذاته ومختلفين في المركبين



- وقد تكون المجموعتان مختلفتين في مركب واحد عندها لا يحتاج الأمر إلى مركبين.



❖ وطبقاً لميكانيكية التفاعل بالبلمرة الخطوية يصنف هذا النوع من البلمرة بـ "بلمرة النمو الخطوي" Step Growth Polymerization تعطي :-

- بوليمر ذو أشكال بنائية خطية Linear Polymers
- بوليمرات بروابط عرضية (متشابكة) Cross linked Polymers

أولا: بوليمرات التكاثف الخطية
Linear Condensation Polymers

- تتميز هذه البوليمرات بأنها من اللدائن التي تلين بالتسخين Thermoplastic.

- قد تتحول الى بوليمرات ليفية لها درجات تبلمر عالية لاحتوائها على مجموعات قطبية.

- أمثلة:

- عديد الأميد (بولي أميد)
- عديد الاستر (بولي استر)
- عديد الكربونات (بولي كربونات)
- عديد اليوريثان (بولي يوريثان)

أولا: بوليمرات التكاثف الخطية
Linear Condensation Polymers

1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

- اسباب تسميتها احتوائها على مجموعة الاميد –NHCO-
- طرق تحضيرها

❖ الأميدة المباشرة Direct Amidation

لثنائي حمض Diacid مع ثنائي أمين Diamine

❖ الأميدة الذاتية Self Amidation

للحموض الأمينية

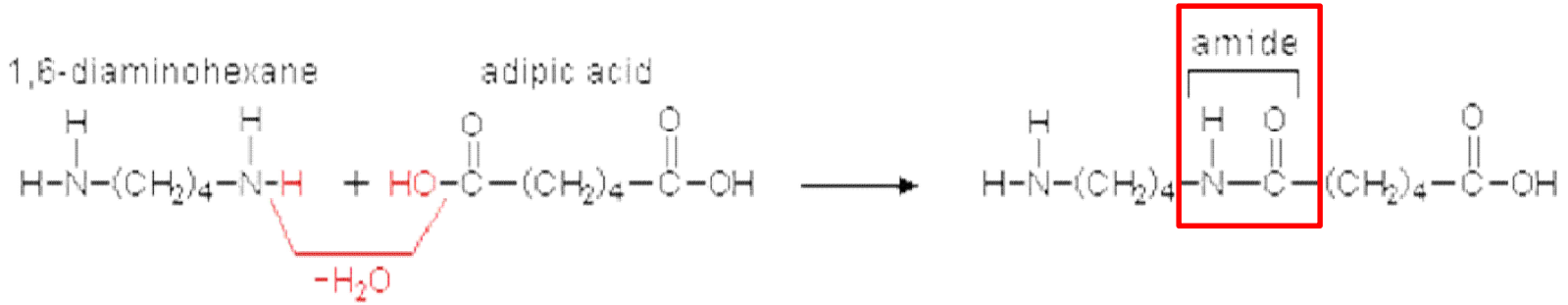
❖ فتح الحلقات ذات الرابطة الأميدية.

1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

❖ الأميدة المباشرة Direct Amidation

- مثال: تحضير النايلون 6.6 Nylon6,6

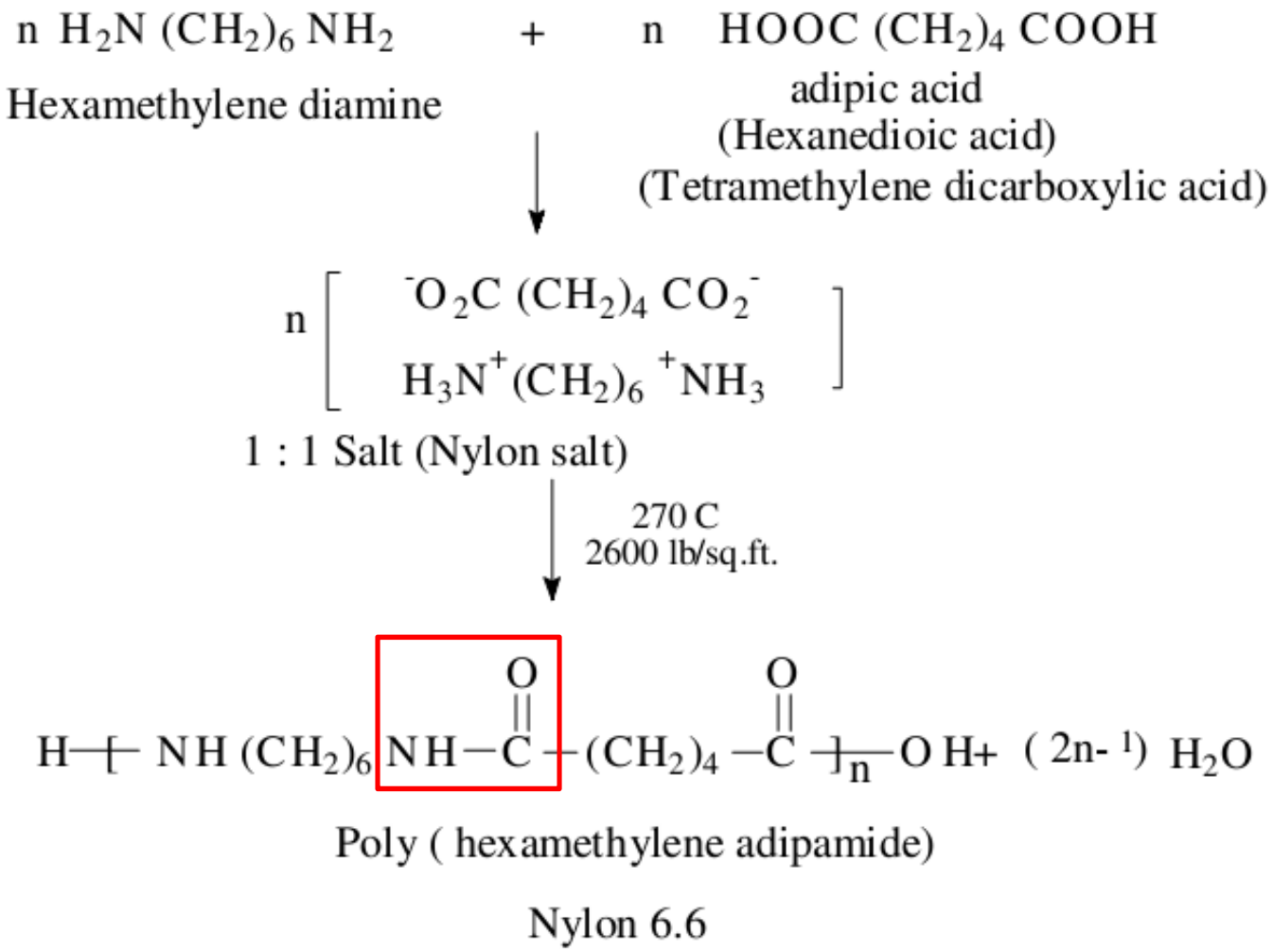
من خلال تفاعل سداسي ميثيلين ثنائي الامين Hexamethylene diamine و حمض أديبيك Adipic acid بنسب مولية متساوية.



- يتكون في البداية ملح الأمونيوم Ammonium salt الذي يسمى ملح النايلون Nylon salt وبتسخين الملح الناتج عند درجة حرارة وضغط مناسبين فإنه يفقد الماء ويتم التخلص منه كبخار ويتكون بوليمر ذو وزن جزيئي يصل إلى 10,000 ينصهر عند 250 م وذلك وفقاً لخطوات التفاعل التالية :

1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

❖الأميدة المباشرة Direct Amidation



Poly (hexamethylene adipamide)

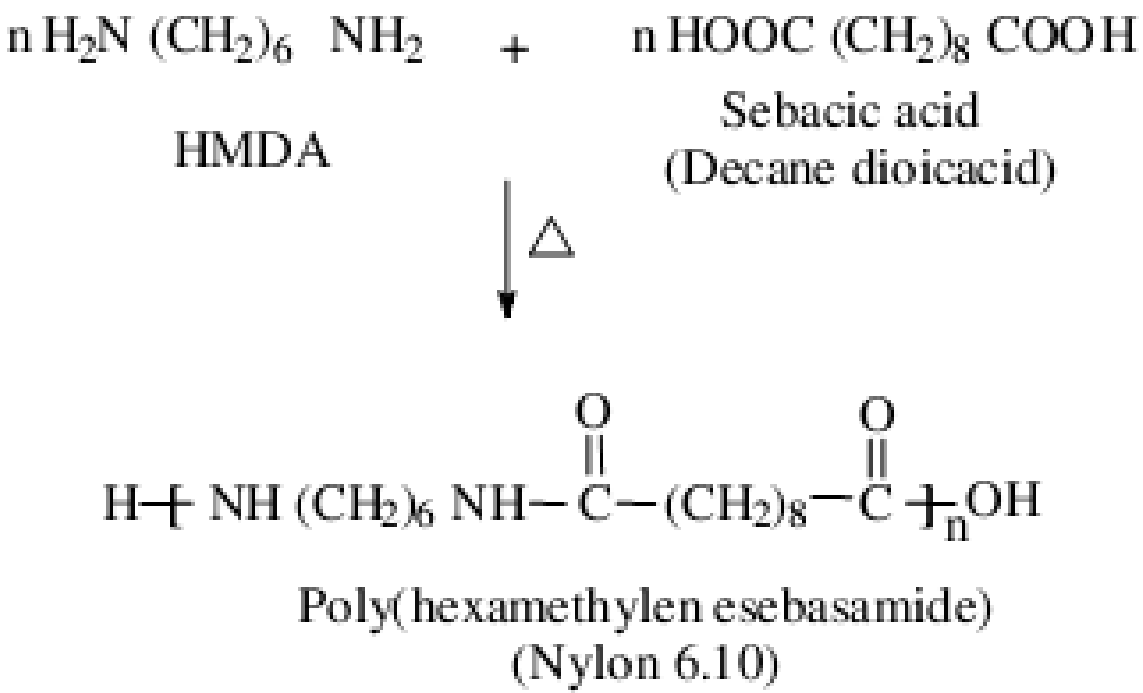
Nylon 6.6

1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

الأميدة المباشرة Direct Amidation

- مثال: تحضير النايلون 10.6 Nylon 6,10

اذ يتفاعل خلالها سداسي مثيلين الأمين مع حمض السيباسك Sebacic acid



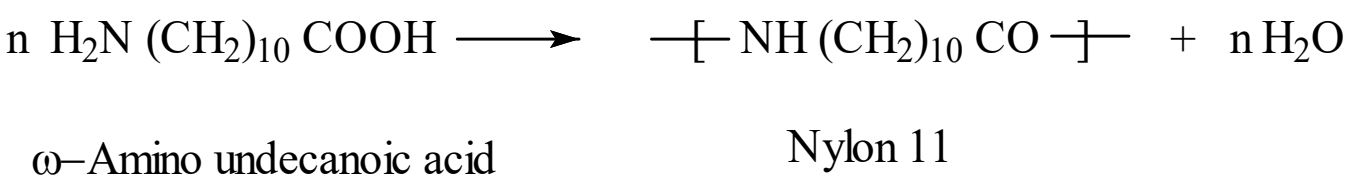
1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

❖ الأميدة الذاتية Self Amidation

- بلمرة الحموض الامينية كجزيئات احادية اذ يحتوي كل جزئ على مجموعتين فعالتين مختلفتين.

- مثال: تحضير النايلون 11 Nylon11

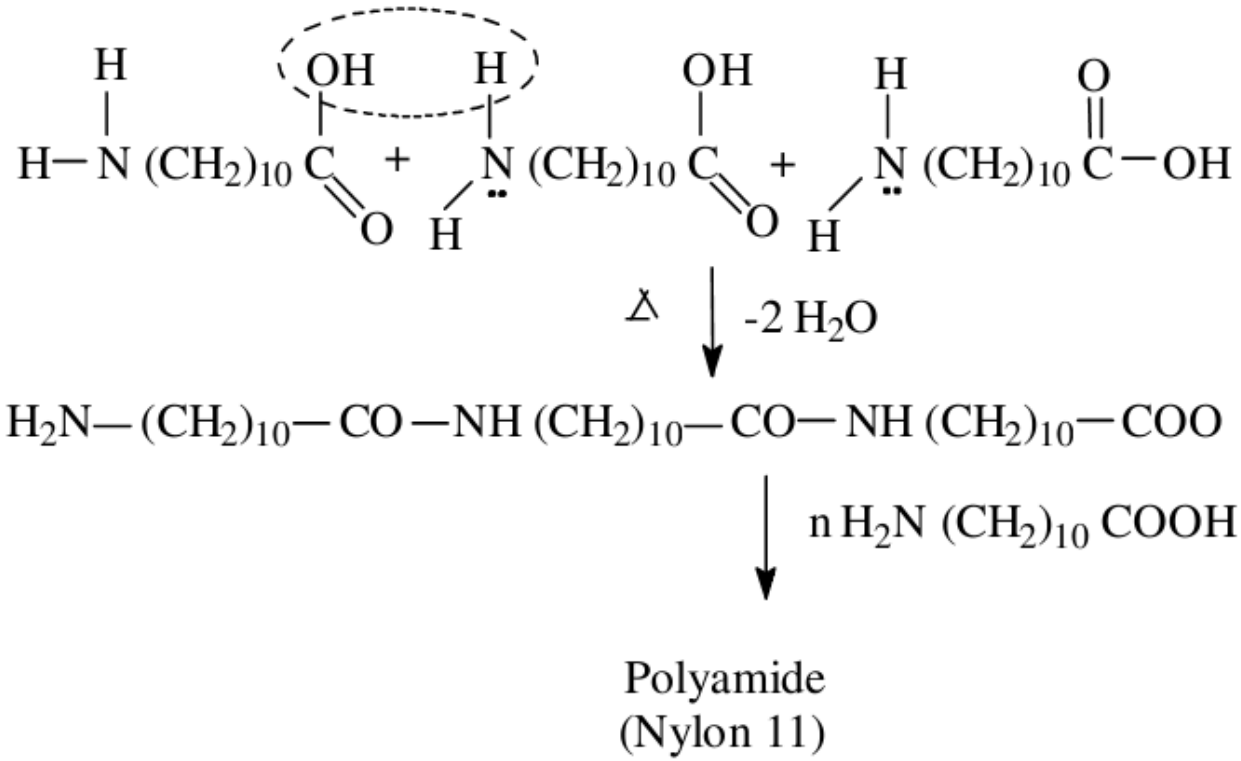
من خلال تفاعل جزيئات الحمض الأميني Amino undecanoic acid مع بعضها وفقاً لما يلي:



1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

❖ الأميدة الذاتية Self Amidation

ـ أما ميكانيكية التفاعل هذه فهى تحصل وفقاً لما يلى :



1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

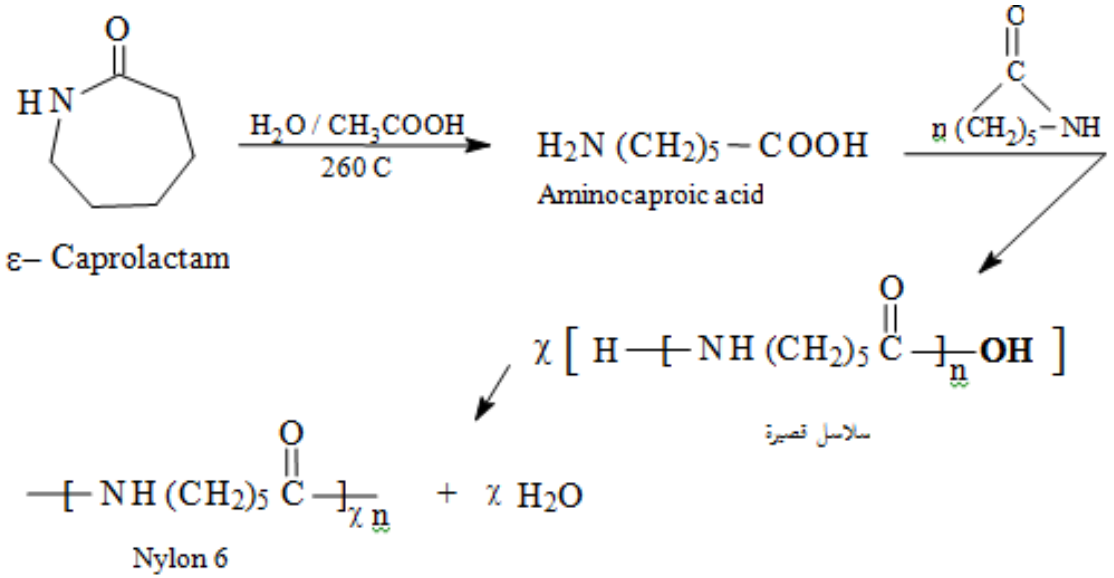
❖ البلمرة من خلال كسر الرابطة الأميدية في حلقة

- مثال: تحضير النايلون 6 Nylon6

حيث يمثل مركب الكابرولاكتام المادة الاولية لهذا البولي أميد.

- ميكانيكية التفاعل

- تبدأ بكسر الرابطة الأميدية بوجود آثار من الماء فيتكون ملح الحمض الأميني الذي يتحول بالتسخين إلى حمض أميني.
- يتفاعل مع حلقات الكابرولاكتام منتجاً سلاسل قصيرة من البوليمر
- تتفاعل مع بعضها لتكوين سلاسل بوليمرية طويلة .



هذا وتستعمل كميات ضئيلة من حمض الخل للتحكم في الوزن الجزيئي (طول السلسة) عن طريق البرتنة Protonation لمجموعات الأمين الطرفية وبذلك يتوقف التفاعل.

1) عديد الاميدات (بولي أميدات) Polyamides

❖ البلمرة من خلال كسر الرابطة الأميدية في حلقة

❖ مميزات البولي اميد

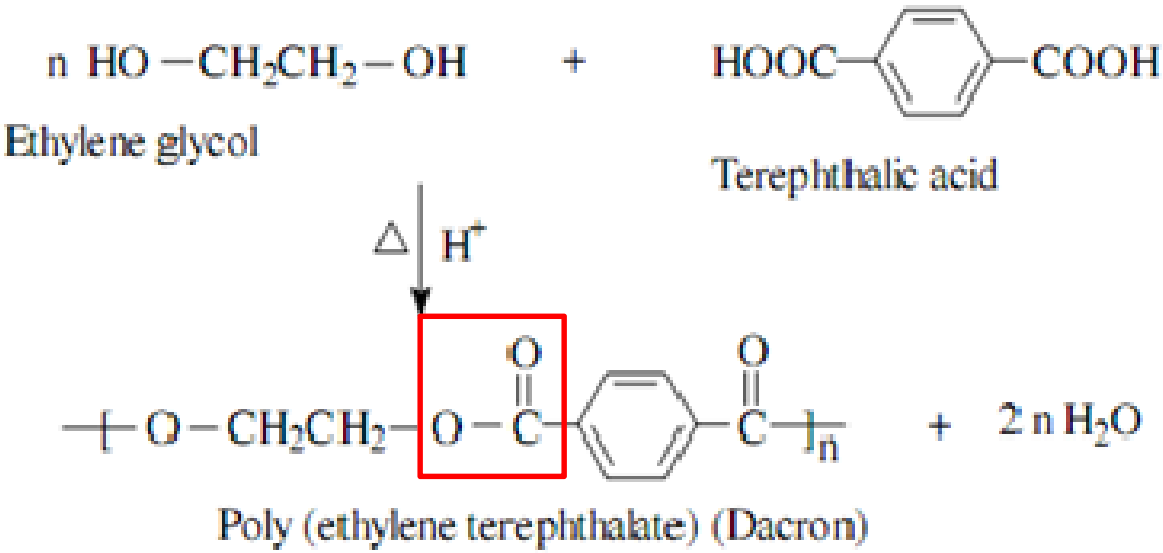
تتميز بأنها لدنه (تطول الى اكثر من اربعة اضعاف طولها الحقيقي اذا ما شدت) و تتحول الى مواد ليفية تنتظم فيها السلاسل مما يسمح بتكوين روابط هيدروجينية

❖ استخدامات البولي اميد

تستخدم الياف عديد الاميدات في صناعة السجاد و الموكيت و اقمشة الاثاث و انتاج الملابس و جوارب النساء و البسة السباحة

2) عديد الاستر (بولي استر) Polyesters

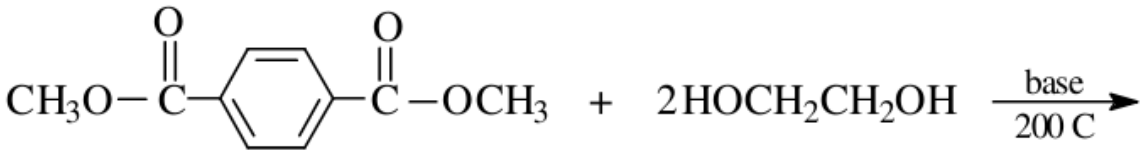
- سميت البولي استرات بهذا الاسم لاحتوائها علي مجموعة الاستر (-COO-)
- و يتم انتاج البولي استرات من تفاعل ايثيلين جليكول Ethylene glycol مع حمض ترفيثاليك Terphthalic acid.

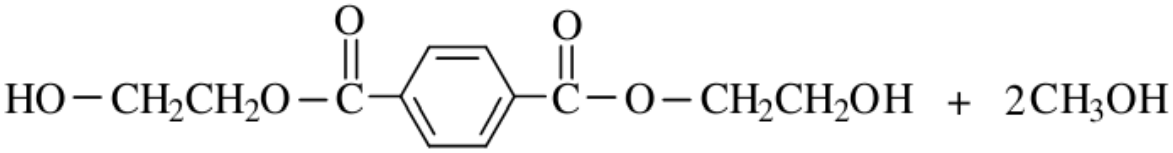


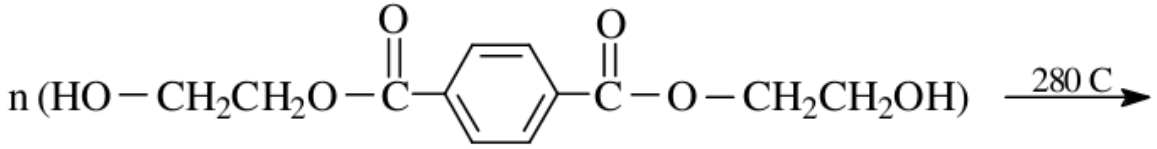
يمتاز البوليمر الناتج وفقاً لهذه الطريقة بوزن جزيئي منخفض يتفكك خلال التفاعل بسبب الحرارة العالية

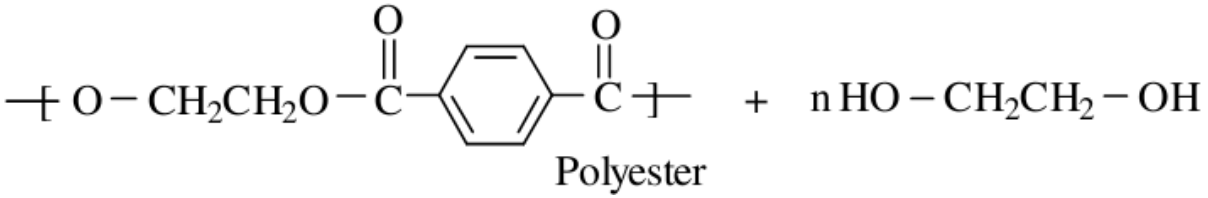
2) عديد الاستر (بولي استر) Polyesters

❑ الطريقة الأخرى المفضلة هي تحضيره من إسترات الحموض العضوية على مرحلتين كالتالى:-









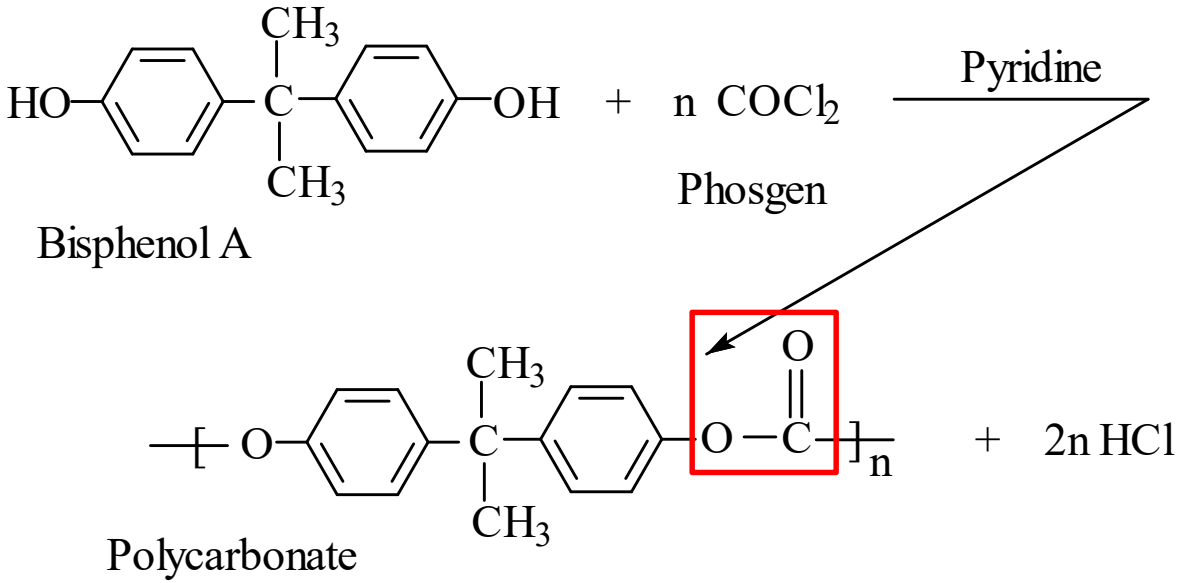
2) عديد الاستر (بولي استر) Polyesters

❑ استخدامات البولي استر

- تستخدم في صناعة الملابس الخارجية والستائر معطية ما يسمى بالداكرون Dacron أو ترايلن Terylen
- هذا وقد يحول مصهور البوليمر إلى رقائق Films تأخذ الاسم التجاري ميلر Mayler .
- أو يحول مصهور البوليمر إلى قوالب لإنتاج العلب والعبوات المختلفة .
- من البولي أسترات المعروفة ما يسمى بـ كودل Kodel ويتكون أساساً من البلمرة بين حمض ترفثالك و 4,1-ثنائي هيدروكسي ميثيل سيكلو هكسان 1,4-Dihydroxy methyl cyclohexane.

3) عديد الكربونات (بولي كربونات) Polycarbonates

- سميت البولي كربونات بهذا الاسم لاحتوائها علي مجموعة كربونات (-OCOO-) يطلق على هذا النوع من البوليمرات بالبلاستيك الهندسي Engineering Plastics
- و يتم انتاج البولي كربونات من تفاعل مشتقات حمض الكربونيك مثل الفوسجين مع غول ثنائي مثل في وجود البيريدين كعامل مساعد فينتج بوليمر ذو وزن جزيئي مرتفع يسمى لكسان Lexane



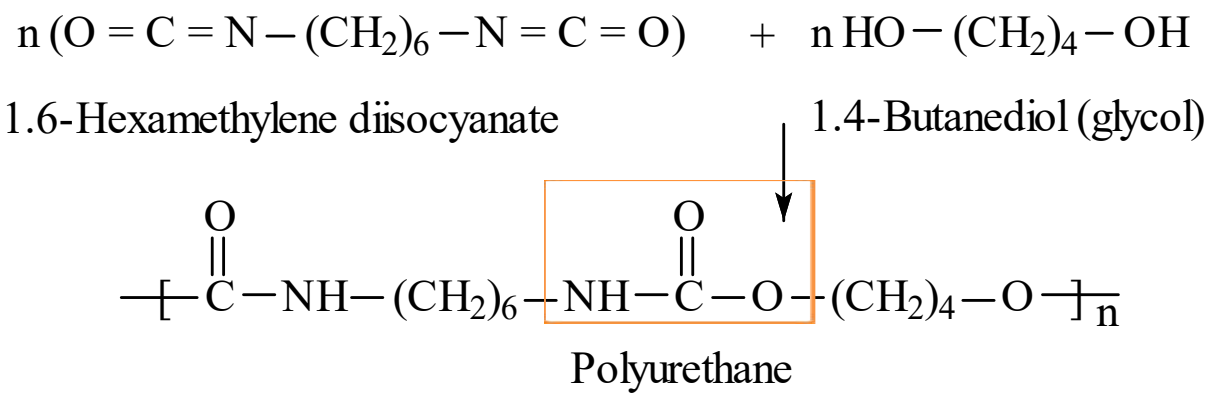
3) عديد الكربونات (بولي كربونات) Polycarbonates

❑ استخدامات البولي كربونات

- تستخدم في صنع قطع غيار السيارات و الزجاج المقاوم للصدمات مثل تلك المقاومة للرصاص و حاويات الاغذية و الابواب و البوابات و اسقف المسابح و الملاعب و قبب و اهرامات المظلات و الادوات الكهربائية و ادوات الرسم و صناعة اجهزة القياس و الادوات الطبية و اجزاء الاجهزة التي تتحمل درجات حرارة عالية.

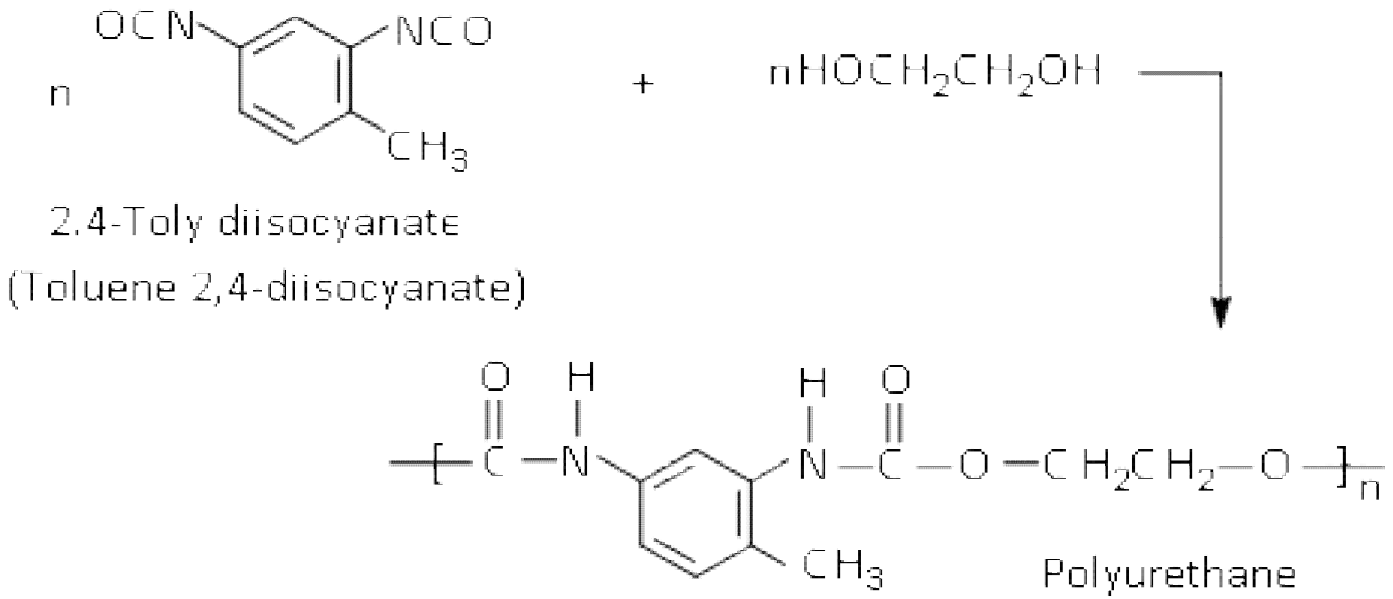
4) عديد اليوريثان (بولي يوريثان) Polyurethane

- سمي البولي يوريثان بهذا الاسم لاحتوائها على مجموعة يوريثان (NHCOO)
- تتكون من تفاعل ثنائي الايزوسيانات مع الاغوال ثنائية مجموعة الهيدروكسيل.



4) عديد اليوريثان (بولي يوريثان) Polyurethane

- وقد تتضمن الوحدات البنائية المتكررة في سلسلة البوليمر على حلقات أروماتية بدلا من سلاسل هيدروكربونية كما في المثال التالي :

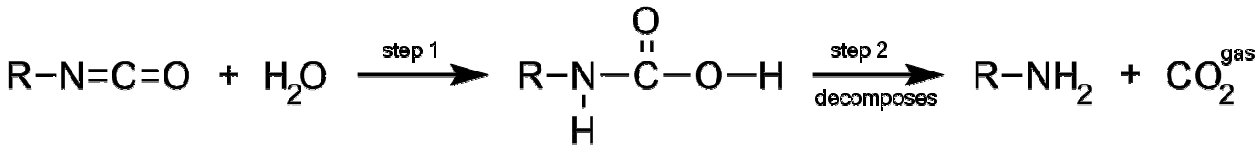


- لا يتكون في تفاعلات تكوين البولي يوريثان نواتج ثانوية كما يحصل في تفاعلات تكوين البولي أميدات أو البولي إسترات.

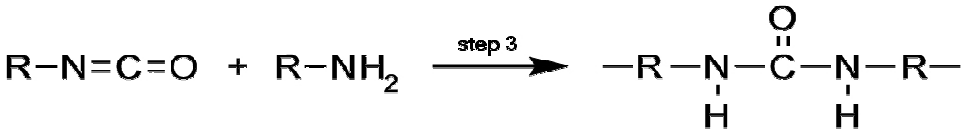
4) عديد اليوريثان (بولي يوريثان) Polyurethane

رغوة البولي يوريثان

- يؤدي إضافة كمية قليلة من الماء الى البوليمر اثناء تكونه إلى تحرر غاز ثنائي اكسيد الكربون الذي يؤدي الى نفش الخليط محدثاً رغوة تسمى رغوة البولي يوريثان معطيا الإسفنج .



- هذا وتتفاعل المجموعات الأمينية الناتجة مع مجموعات أخرى من الأيزوسيانات مكونة روابط اليوريا التي تكسب المادة مزيداً من الصلابة .



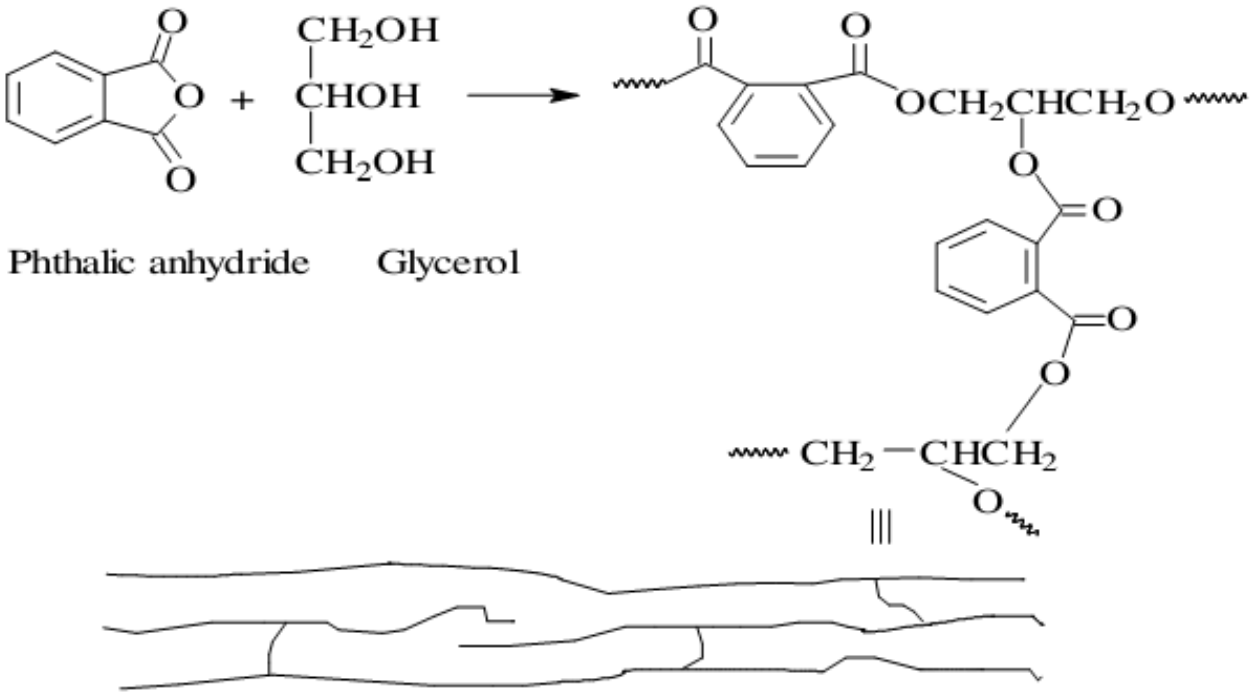
- يستخدم البولي يوريثان في صناعات عديدة مثل صناعة الالياف و صناعة المطاط و في طلاء السطوح و في صناعة الرغوة الاسفنجية التي تدخل في صناعة الاثاث المنزلي و المفروشات و مواد التعبئة و التغليف و اغراض العزل و في صناعة مقاعد السيارات و الجلد الصناعي و الاحذية.

ثانيا: بوليمرات التكاثف المتشابكة بروابط عرضية
Crosslinked Polymers

- تتكون من سلاسل طويلة متشعبة مترابطة فيما بينها على شكل شبكي.
- تتميز هذه البوليمرات بأنها غير قابلة للانصهار او الذوبان في المذيبات و مقاومة للعوامل الجوية.
- تسمى باللدائن الحرارية او الراتنجات الحرارية (المتصلبة حراريا) Thermosetting Resins.
- أمثلة:
  - عديد الاستر (بولي استر)
  - عديد اليوريثان (بولي يوريثان)
  - راتنجات اليوريا فورمالدهيد
  - راتنجات الفينول فورمالدهيد
  - راتنجات الاب اكسي

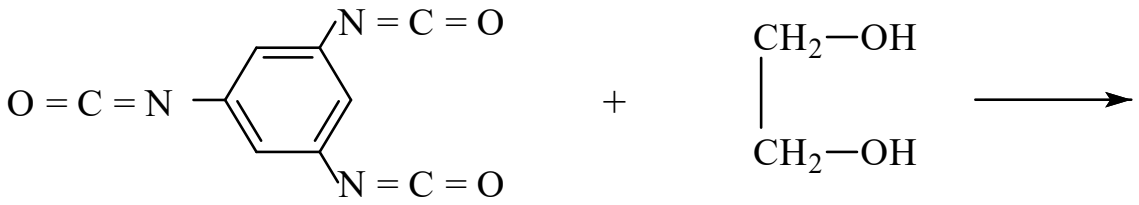
1) عديد الاستر (بولي ستر) Polyesters

- تتكون بتفاعل حموض ثنائية مجموعة الكربوكسيل مع اغوال ثلاثية مجموعة الهيدروكسيل.
- مثل معالجة حمض فيثاليك اللامائي بالجليسيرين



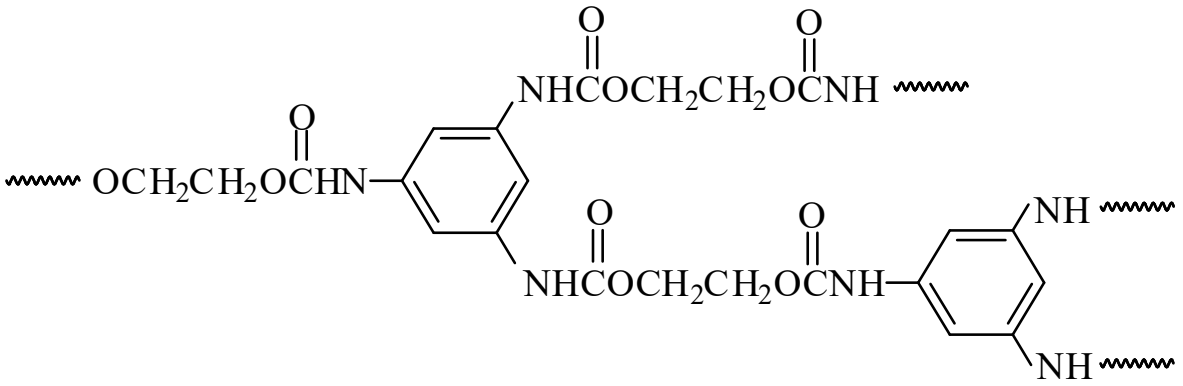
2) عديد اليوريثان Polyurethane

- يتفاعل مركب يحمل ثلاث مجموعات ايزوسيانات Triisocyanate مع مركب مثل ايثيلين الجليكول.
- يزداد التفرع و التشابك اذا ما استمر التفاعل مدة اطول.



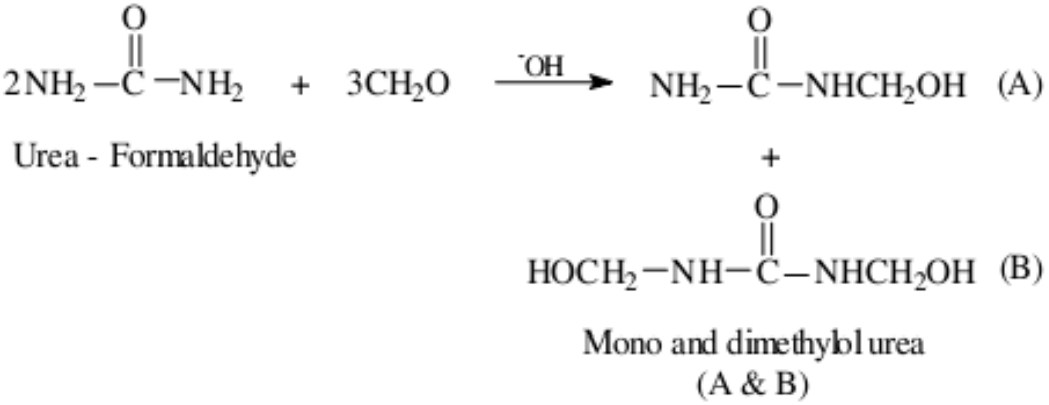
Phenyl triisocyanate

Ethylene glycol

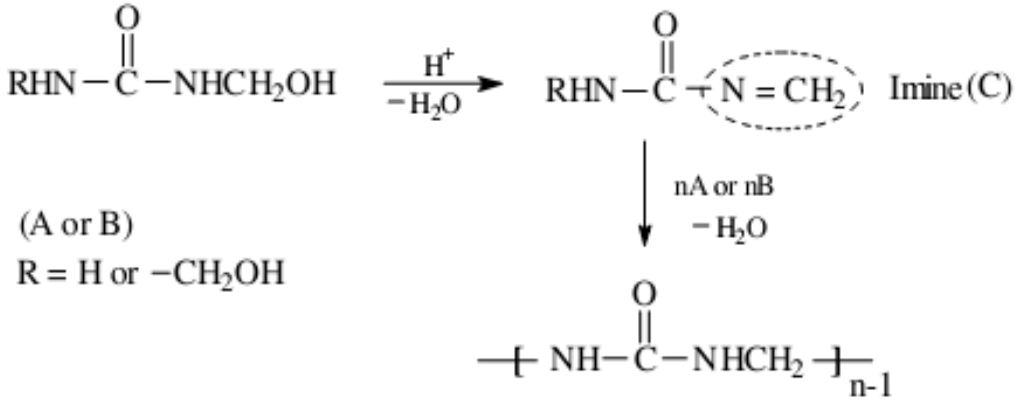


3) راتنجات اليوريا فورمالدهيد
Urea-Formaldehyde Resins

- تنتج من تفاعل اليوريا مع الفورمالدهيد في وسط قاعدي فيتكون مركبات المثيلول Methylol

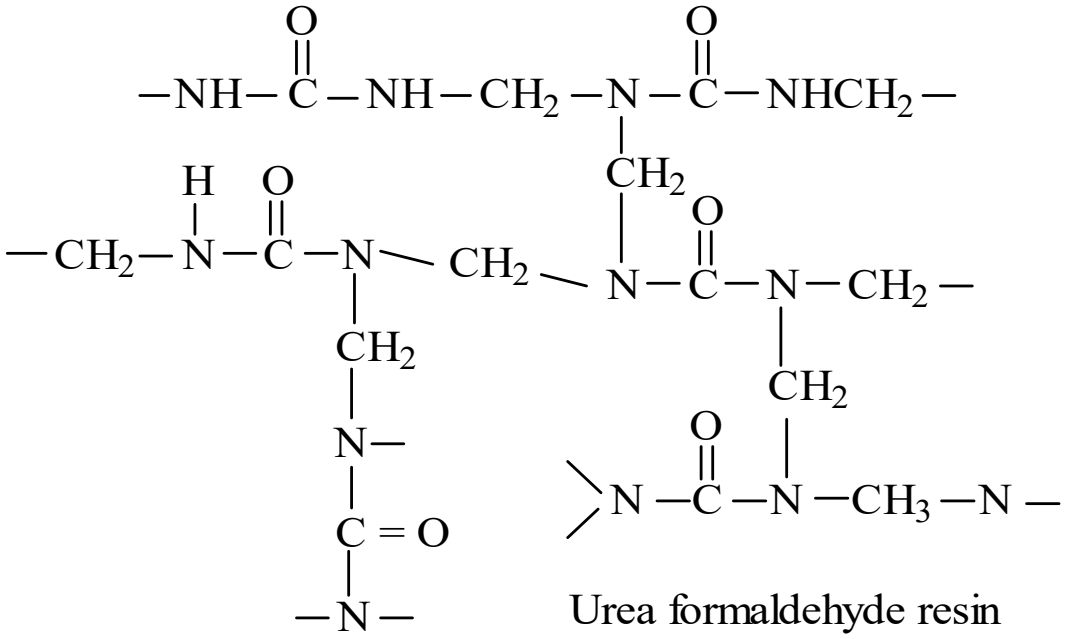


- تتكاثف مركبات المثيلول في وسط معتدل او حمض ضعيف ليعطي البوليمر الشبكي Network Structure



3) راتنجات اليوريا فورمالدهيد
Urea-Formaldehyde Resins

- ترتبط مجموعة الأمين الثانوي في جزيئات البوليمر السابقة أثناء تكوينها مع جزيئات أخرى من الايمين Imine (C) عن طريق ذرة الكربون الطرفية وهكذا يستمر التفاعل ليتكون في النهاية *بوليمر شبكي* يمكن تمثيله بالأشكال البنائية التالية :



Urea formaldehyde resin

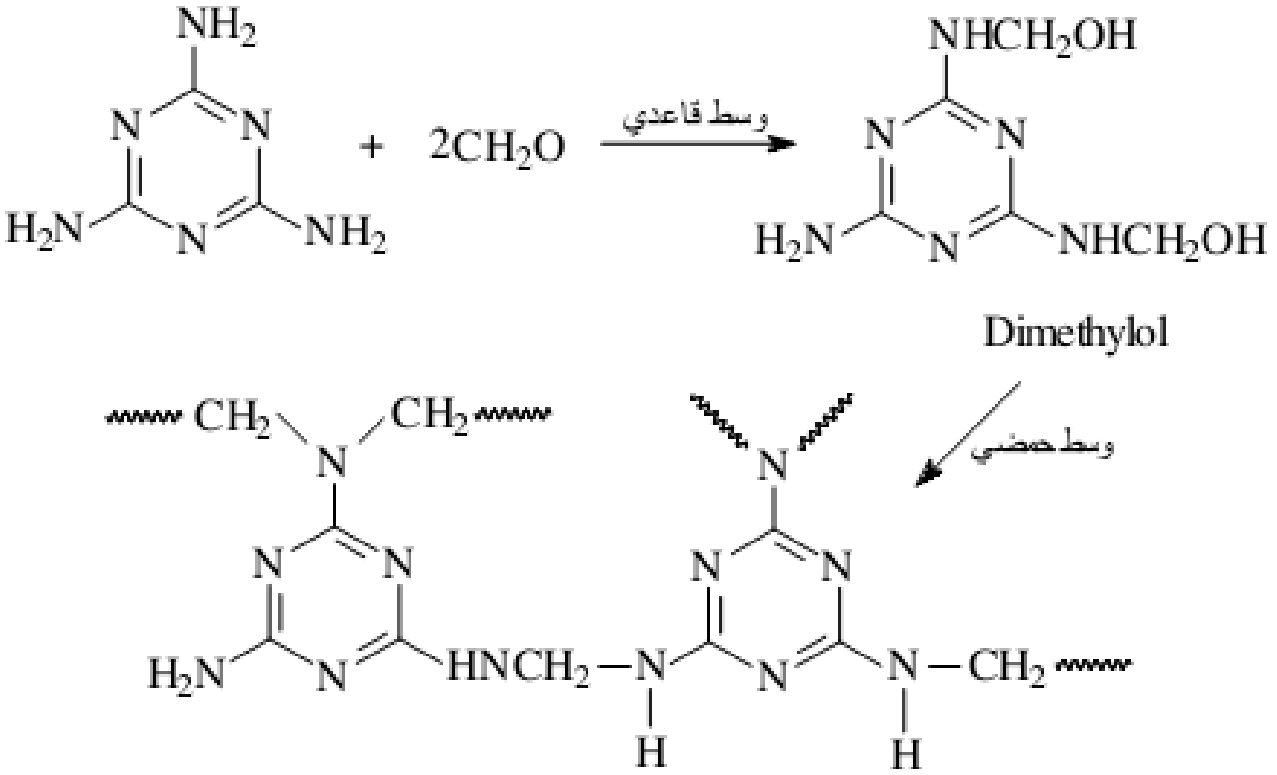
تعرف تجارياً بالامينوبلاست **Aminoplast** .

3) راتنجات اليوريا فورمالدهيد
Urea-Formaldehyde Resins

- تستخدم راتنجات اليوريا فورمالدهيد كمادة مسامية عازلة للحرارة، و كمادة لاصقة لانتاج الواح الخشب المكبوس و الخشب الرقائقي (الابلكاج)، و تضاف الي البلاستيك المقوي كمادة مالئة، و تستعمل في الدهانات و الورنيشات لانها شفافه و مقاومة للضوء و تعرف تجاريا بالامينوبلاست Aminoplast.

4) راتنجات الميلامين فورمالدهيد
Melamine-Formaldehyde Resins

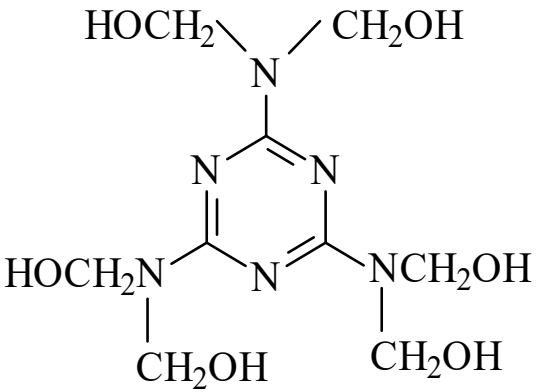
- يبدأ التفاعل في وسط قاعدي وتنتج مركبات المثيلول التي تتحول إلى بوليمر شبكي في وسط معتدل أو حمضي ضعيف كما يتضح من المعادلات التالية :



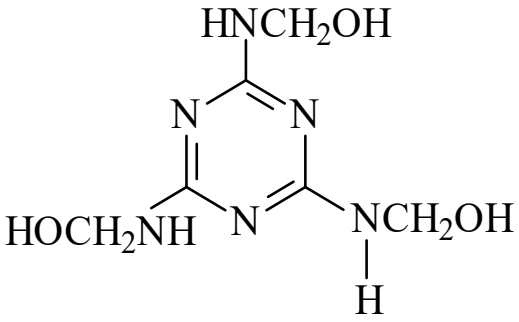
Melamine formaldehyde resin

4) راتنجات الميلامين فورمالدهيد
Melamine-Formaldehyde Resins

- هناك أيضاً مركبات أخرى مثل المثيلول الثلاثي وتنتهي بالميثيلول السداسي



Hexamethylol



Trimethylol

- تعتبر افضل من راتنجات اليوريا فورمالدهيد.
- و تسنخدم كمادة مقاومة للحرارة، و شفافة و غير مسامية و لها قوة ميكانيكية عالية و عازلة للكهرباء و تستخدم في الدهانات اللازمة لطلاء الافران و الثلاجات و السخانات و افران المطابخ (البوتاجاز).
- تتميز دهانات الميلامين فورمالدهيد بأنها صلبة و مقاومة للماء.
- تعرف تجاريا بالميلانوبلاست Melanoplast.

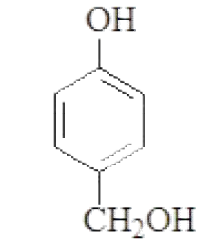
5) راتنجات الفينول فورمالدهيد
Phenol-Formaldehyde Resins

- تسمى بوليمرات الفينول فورمالدهيد أحياناً بالباكيلات Bakelites
- تتكون هذه البوليمرات من *تكاثف الفينول مع الفورمالدهيد* في وسط قاعدي أو في وسط حمضي على مرحلتين في *المرحلة الأولى* يتكون البوليمر أو الراتنج resin ذو الوزن الجزيئي المنخفض الذي يمكن صهره أو أذابته ويتم في *المرحلة الثانية* معالجة الراتنج السابق بحيث يقود إلى ناتج ذو روابط متقاطعة.
- هناك *نوعان* من الراتنج ذي الوزن الجزيئي المنخفض وهما الريزول Resol و النوفولاك Novolak.

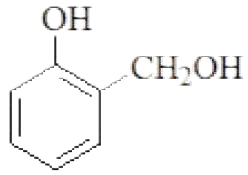
5) راتنجات الفينول فورمالدهيد
Phenol-Formaldehyde Resins

❖ الريزول Resol

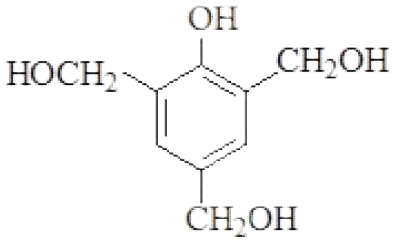
يتكون هذا النوع من الراتنج لدى *تفاعل الفينول مع فائض من الفورمالدهيد* بنسبه تقارب (1:5) وبوجود قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم.



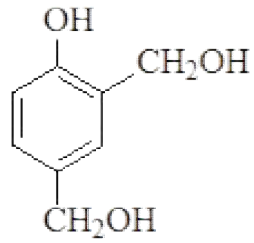
p-Methylol-Phenol



o-Methylol-Phenol



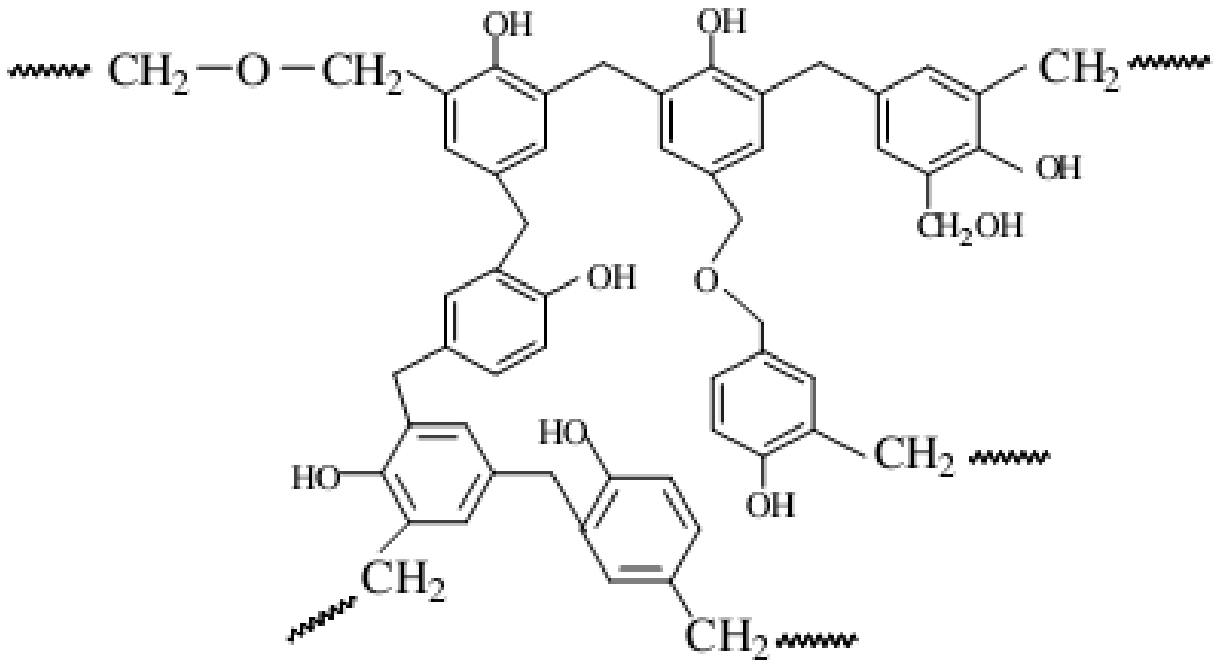
2.4.6- Tri-methylol-Phenol



2.4- Tri-methylol-Phenol

5) راتنجات الفينول فورمالدهيد
Phenol-Formaldehyde Resins

- تتكاثف هذه المركبات مع بعضها وينتج بوليمر تترابط فيه الحلقات الأروماتية بجسور من المثيلين $-CH_2-$ بالاضافه إلى روابط (جسور) أكسجينية تربط بين مجموعات المثيلين . ويمكن *تمثيل بوليمر الريزول* كما يلي:



5) راتنجات الفينول فورمالدهيد
Phenol-Formaldehyde Resins

❖ النوفولاك Novolak

- ينشأ هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل كمية زائدة من الفينول مع الفورمالدهيد حوالي 1 :1.25 في وسط حمضي

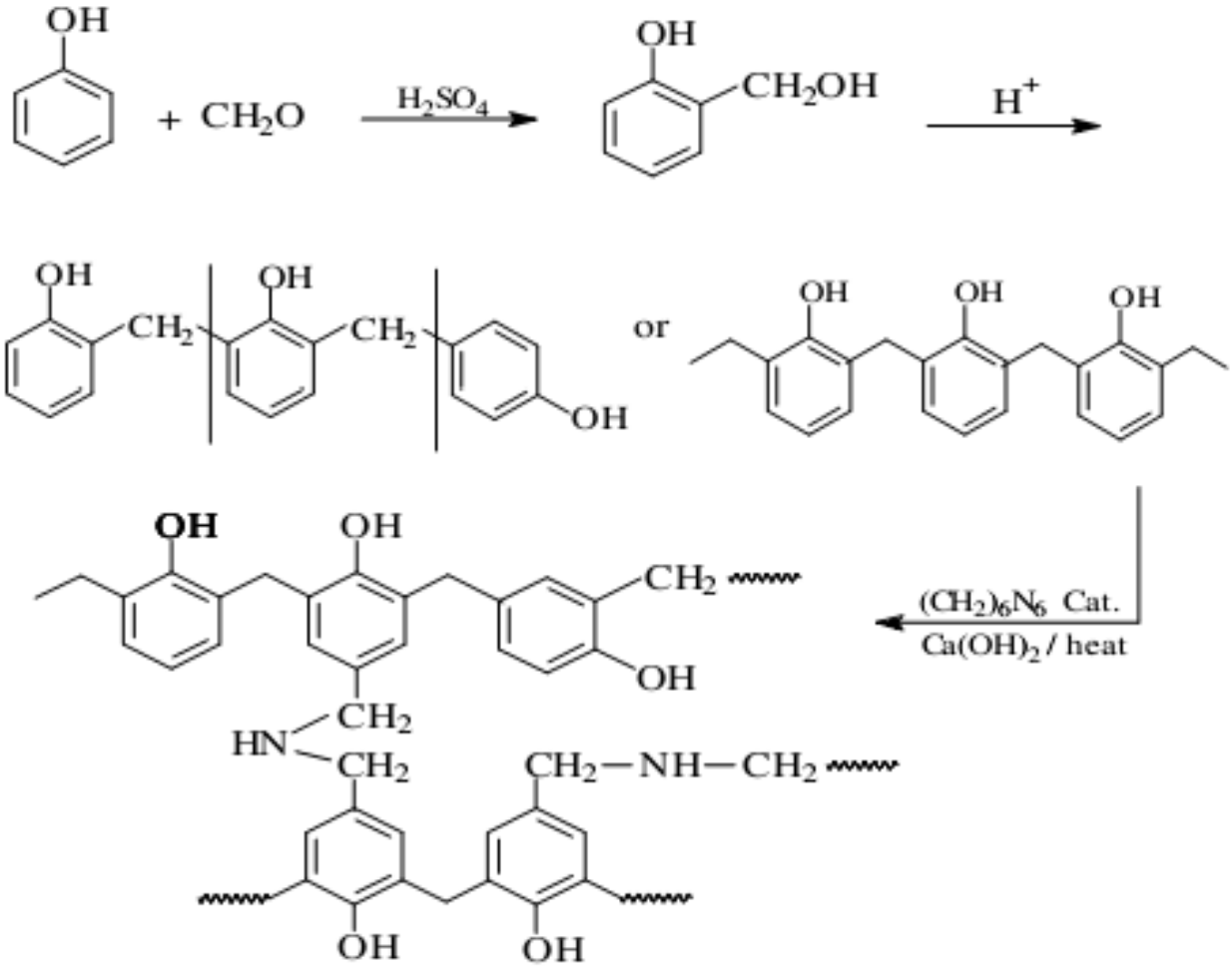
(إذ أن استخدام نسبة من الفورمالدهيد تقل عن الفينول تحول دون الحصول على مركبات المثيلول المتعددة كما في حال الريزول يؤدي ارتباط بروتون الحمض مع الفورمالدهيد $H_2C=^+OH$ إلى تنشيط الأخير فيصبح ذا قابلية على التفاعل بسهولة مع الحلقة الأروماتية (تفاعلات استبدال نكلوفيلية) في موضعي أورثو أو بارا)

- باستمرار التفاعل يتكون بوليمر مكون من حلقات أروماتية موصول ببعضها عن طريق مجموعات المثيلين.

- تمتاز هذه المركبات (البوليمرات) بسهولة ذوبانها وإمكانية انصهارها ولا يتكون روابط متقاطعة إذ لا توجد مجموعات المثيلول القادرة على الترابط الشبكي.

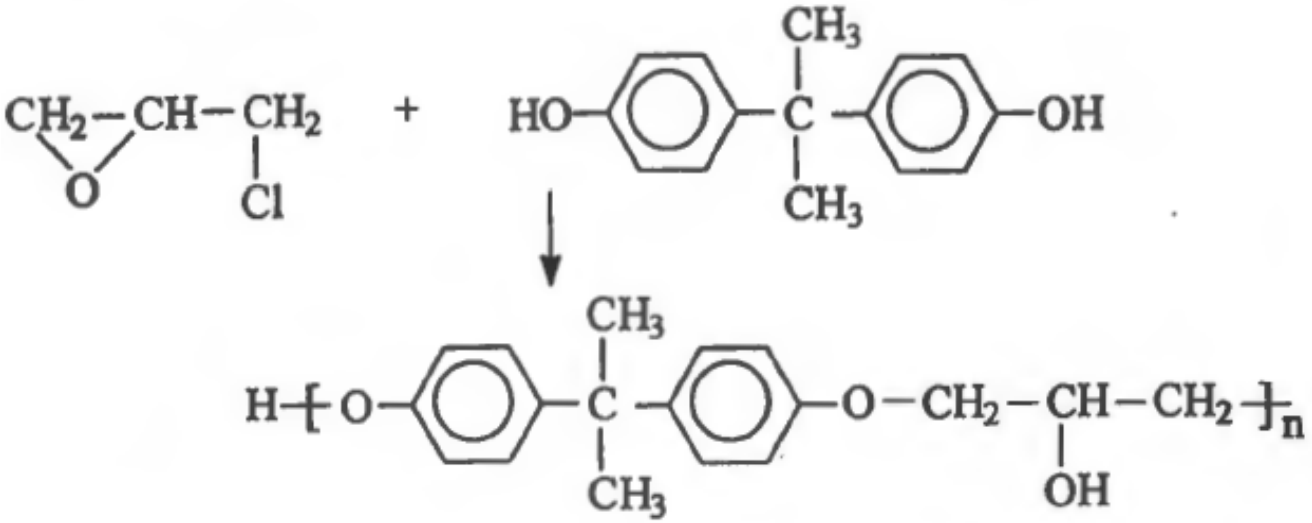
- مرحلة المعالجة والتي يتم فيها تكون روابط مستعرضة ذات ثلاثة أبعاد إنما تتوقف على إضافة كمية قليلة من مواد رابطة مثل الهكسامين Hexamine $(CH_2)_6N_4$ الذي يتكسر بوجود آثار من الرطوبة إلى كل من الفورمالدهيد والنشادر.

5) راتنجات الفينول فورمالدهيد
Phenol-Formaldehyde Resins

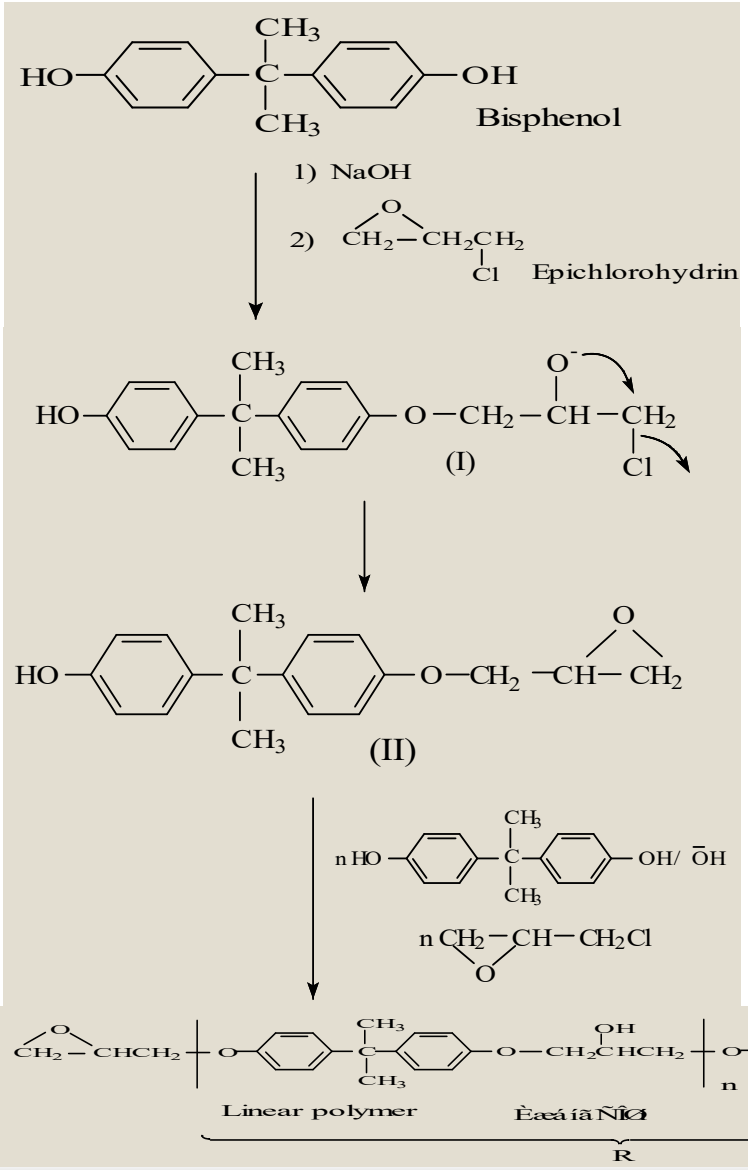


6) راتنجات الابوكسي Epoxy Resins

❑ تنتج هذه البوليمرات من تفاعل إبي كلوروهيدرين Epichlorohydrin مع بس فينول Bisphenol A في وسط قاعدي قوي والبوليمر الناتج عبارة عن بوليمر خطي Linear

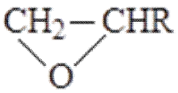


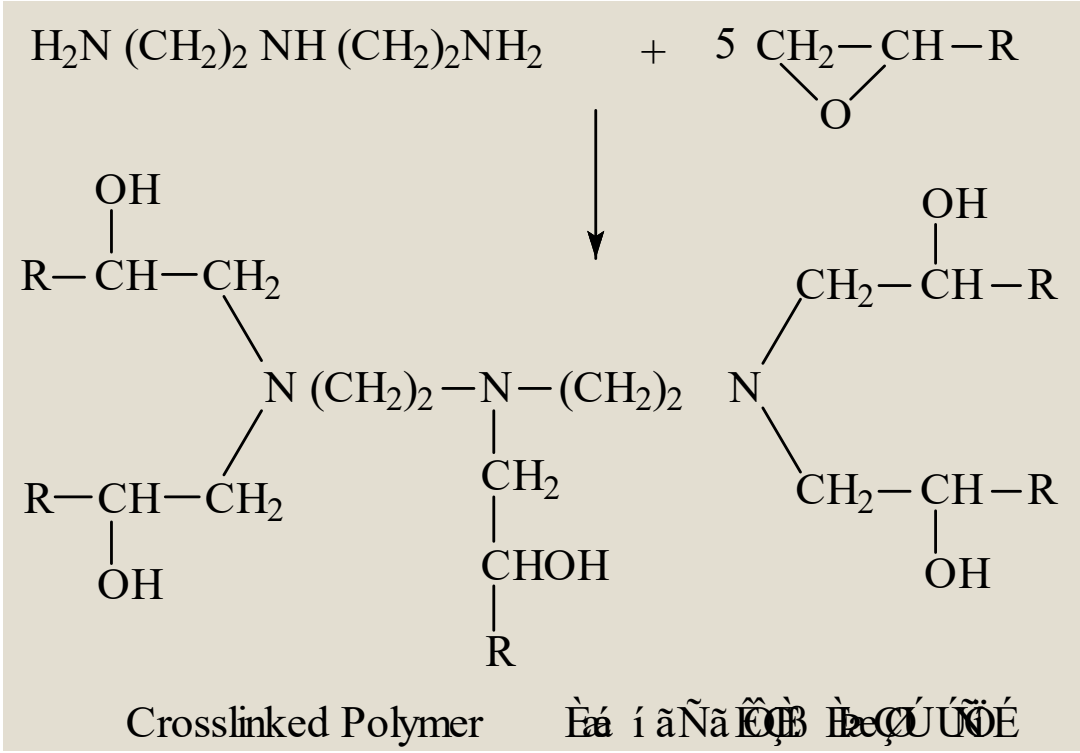
6) راتنجات الابوكسي Epoxy Resins



❖ ميكانيكية تحضير راتنجات الإبوكسي

6) راتنجات الابوكسي Epoxy Resins

- تتم تقسية أو تحويل البوليمر الخطي السابق إلى بوليمر ذي روابط عرضية (Crosslinked باضافة مركبات الامين كمادة رابطه بين السلاسل (باعتبار الرمز  يعبر عن بوليمر الإبوكسي الخطي)



هذا وتختلف نوعية الأمين المستخدم في هذا النوع من العمليات باختلاف التطبيق الصناعي للبوليمر الناتج