

Experiment (1)

ترسيب البوليمرات لغرض تعيين الوزن الجزيئي لها

الجانب النظري

*Keywords: molecular weight distribution (MWD),
Wide distribution of molecular weight,
Narrow distribution of molecular weight*

البوليمرات التجارية تتكون من خليط من السلاسل البوليمرية المختلفة في الأطول أي المختلفة في n ، وهي عدد من الوحدات البنائية أو المونمرات المتكررة في سلسلة البوليمر (غير أنها متشابهة في

خواصها الكيميائية. ان هذه السلاسل تختلف في \bar{D}_p أو \bar{X}_n ، وهي معدل درجة البلمرة أي انها تختلف في أوزانها الجزيئية ولذلك توجد سلاسل ذات أوزن جزيئية عالية وأخرى متوسطة وأخرى واطئة وهكذا. وتدعى البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية أو السلاسل المختلفة بإسم البوليمر متعدد التشتت (polydispersed polymers) أي أنه البوليمر واسع التوزيع للوزن الجزيئي (wide distribution of molecular weight) أما البوليمرات ذات السلاسل المتقاربة بالطول أي الأوزان الجزيئية المتقاربة فتدعى بإسم (mono dispersed polymers) أي البوليمرات أحادية التشتت وهنا يكون البوليمر حاد أو ضيق التوزيع للوزن الجزيئي (Narrow distribution of molecular weight).

إن فصل البوليمر (مزيج السلاسل البوليمرية) المختلفة الوزن الجزيئي المتشابه بالتركيب الكيميائي غير ممكن بطرق الفصل التقليدية مثل (التقطير ، البلورة ، التسامي) بل يتم بطرق معظمها تعتمد على اختلاف قابلية ذوبان السلاسل البوليمرية حسب أوزانها الجزيئية حيث أن (قابلية الذوبان تقل بازدياد الوزن الجزيئي) ولغرض الحصول على أجزاء من البوليمر تحتوي على نسب متقاربة من الوزن الجزيئي ثم تحديد الوزن الجزيئي لاحقاً لهذه الأجزاء كل جزء على حده فإنه يجب تجزئة البوليمرات الى أجزاء مختلفة ويتم ذلك بإحدى الطرق الآتية:

١. التجزئة الترسيبية.
٢. التجزئة باستخدام مذيبات.
٣. التجزئة باعده الفصل التناظري.

وان أسهل طريقة يمكن استخدامها بأقل التكاليف هي طريقة التجزئة الترسيبية (ترسيب متتالي) حيث يتم استخدام عامل مرسب يضاف الى محلول البوليمر التجاري ونظراً لاختلاف أطوال السلاسل البوليمرية فإنها

سوف تترسب تباعاً حسب أوزانها الجزيئية حيث أن الجزيئات أو السلاسل الطويلة تترسب أولاً ثم تليها الأصغر فالأصغر وهكذا .

الجانب العملي:

يتم ترسيب البوليمر بإضافة عامل مرسب معين يضاف الى محلول البوليمر حيث يعمل على ازاحة السلاسل البوليمرية من المذيب (بتقليل ذوبانه) ومن ثم ترسيبه.

(١) توزن بدقة 2.5 غم من المادة (الفلين التجاري البولي ستايرين) ثم يذاب في بيكر باستخدام مذيب مناسب مثل خلات الاثيل أو خلات البيوتيل الاعتيادي وذلك باستخدام بيكر جاف (يستخدم الحجم المناسب من المذيب).

(٢) تملأ سحاحة بالعامل المرسب وهو إما إيثانول أو ميثانول.

(٣) تبدأ اضافة الإيثانول أوالميثانول من السحاحة مع التحريك للمحلول حتى يتم تعكر المحلول وتكون أول راسب ابيض حيث تتوقف الاضافة ويسجل الحجم النازل من السحاحة.

(٤) يترك المحلول جانباً لكي ينفصل الراسب عن المحلول حيث يتم فصلها بطريقة السكب (Decantation) ، ثم نأخذ الراشح الرائق لإكمال العمل عليه.

(٥) اما الراسب الابيض فيضاف له قطرات قليلة من العامل المرسب من السحاحة لغرض زيادة تكتله.

(٦) تعاد عملية اضافة العامل المرسب الى محلول البوليمر الرائق حتى يتعكر مرة اخرى ويتكون راسب يتم فصله بالطريقة نفسها في اعلاه مع تسجيل الحجم النازل من السحاحة.

توضع النماذج بواسطة جفئات خاصة أو زجاجة ساعة بتركها مكشوفة في مكان نظيف الى الاسبوع القادم ثم تسجل أوزانها بعد جفافها وتصبح جاهزة لتعيين الوزن الجزيئي لها بإحدى الطرق المعروفة (مثل طريقة اللزوجة).

أسئلة للمناقشة

(١) ماهي البوليمرات حادة التوزيع وواسعة التوزيع للوزن الجزيئي كيف يتم التمييز بينها عملياً؟

(٢) ماذا نعني بتوزيع الوزن الجزيئي للبوليمر؟

(٣) ما أنواع الوزن الجزيئي للبوليمر وما العلاقة بين الانواع المختلفة من الوزن الجزيئي؟

(٤) أيّ الاجزاء المفصولة يكون اسهل ذوباناً؟

(٥) أيّ الاجزاء المفصولة يكون اعلى بالوزن الجزيئي؟

(٦) هل تختلف استخدامات البوليمر الواحد باختلاف الوزن الجزيئي له؟ وضح ذلك.

(٧) كيف يتم تعيين الوزن الجزئي للبولىمر؟

(٨) ما المبدأ الأساس في التجزئة الترسيبية للبولىمرات؟

التكسير الحراري للبولىمرات

Thermal Degradation of polymers

الجانب النظري

Keywords: Chain Degradation, Anti Zipping reaction, Random Degradation

يعدّ التكسير الحراري في البوليمر من التفاعلات التي تحطم الأواصر الكيميائية بين الذرات في السلسلة الرئيسية للبوليمر (العمود الفقري للسلسلة للبوليمرية) ويتم ذلك اعتماداً على نوعية الأواصر

الكيميائية وعلى العامل المساعد المستخدمة في تحطيم الاصرة والعوامل المساعدة هنا هي اما فيزيائية أو كيميائية (الفيزيائية ، ضوء ، حرارة ... الخ) والكيميائية (مختلف المواد الكيميائية والجذور الحرة وغيرها).

ويكون التكسير وخاصة التكسير الحراري على نوعين مختلفين من الميكانيكية (اعتماداً على شكل البوليمر والظروف المستخدمة) والانواع هي:

(١) **التكسير المتسلسل Chain Degradation** (أي التكسير المنتظم للسلسلة) حيث يتفكك البوليمر الى المونمر الاصلي بشكل منتظم وهذه العملية هي عكس عملية البلمرة (حيث يتم اضافة وحدة ثنائية الى السلسلة المتكونة أو المركز النامي لتستمر عملية البلمرة فيتم الحصول على سلاسل البوليمر) بينما في التكسير المنتظم يتم حذف وحدة مونمر واحدة من السلسلة في كل مرة حتى يتم الحصول على المونمر مرة اخرى واختفاء أو تفكك سلاسل البوليمر. ويدعى تفاعل البلمرة باسم Zipping reaction أي تفاعل غلق السحاب لان يشابه عملية تقارب اسنان السحاب لغلقة بينما يدعى تفاعل فك البلمرة (بالتكسير الحراري مثلاً) باسم Anti Zipping reaction لأنه يشابه عملية فتح السحاب (حيث تتباعد اسنان السحاب لفتحة) فيتم الحصول على المونمر مرة اخرى.

(٢) **التكسير العشوائي Random Degradation** أي التكسير غير المنتظم حيث تتفكك سلاسل البوليمر الطويلة الى سلاسل قصيرة (أي تتكسر ولا يتم الحصول على المونمر الاصلي إلا بكميات قليلة جداً) ومن الامثلة على البوليمرات التي تتفكك كلياً الى المونمر هو بولي (مثيل ميثاكريلات) (PMMA) اما البوليمرات التي يحصل فيها تكسر عشوائي فأوضح مثال عليه هو البولي ايثيلي (P.E) . بينما نجد ان

البولي ستايرين (P.S) يتفكك الى المونمر بنسبة (٦٥%) والباقي نواتج اخرى وسلاسل قصيرة . وفي هذه التجربة سيتم استخدام البولي ستايرين لدراسة التفكك الحراري له.

الجانب العملي

- (١) يتم تقطيع البولي ستايرين الى قطع صغيرة جداً (يتم استخدام صناديق الفلين البيضاء المستخدمة لنقل الفواكه).
- (٢) يملأ دورق زجاجي جاف سعة 250 ml أو أكثر بالبولي ستايرين المقطع ويتم تسخينه على heater مع التحريك المستمر حتى يبدأ البوليمر بالتليين ومن ثم الانصهار التدريجي مع استمرار اضافة قطع البولي ستايرين الى الدورق.
- (٣) تستمر عملية التحريك والتسخين حتى يتم تصاعد ابخرة بيضاء من الدورق عندها يربط الدورق بمكثف ثم وعاء استلام لغرض استلام مونمر الستاين المتقطر.
- (٤) يستمر جمع المونمر بالتسخين حتى يصبح السائل الموجود داخل الدورق لزج جداً (شديد اللزوجة) عندها توقف عملية التقطير.
- (٥) يتم جمع كمية كافية من مونمر الستايرين (ماليقل عن ٢٥ مللتر) وتحفظ في وعاء محكم الغلق في الثلاجة لغرض اجراء التجارب اللاحقة عليه.
- (٦) يتم تنظيف الدورق والادوات بشكل جيد لمنع تصلب بقايا البولي ستايرين المتكسر في داخلها.

بلمرة الاضافة أو البلمرة المتسلسلة

Chain (Old Addition) polymerization

الجانب النظري

Keywords: Chain
polymerization, Initiation,
Initiators, AIBN

إن عملية البلمرة هي عملية تفاعل وارتباط لجزيئات صغيرة ومتعددة تسمى المونومر (monomer) وتختص عملية البلمرة المتسلسلة Chain polymerization بالمركبات التي تحتوي على أواصر مزدوجة أو ثلاثية بين ذراتها مثل الاثيلين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ والاسيتلين $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ومركبات أخرى معينة.

إن من أهم ما يميز هذا النوع من البلمرة أن الاصرة المحفزة هي التي تقود الى نمو السلسلة الجزيئية المتبلورة، والمراحل التي تمر بها عملية البلمرة المتسلسلة هي:

(١) عملية البدء *Initiation*

(٢) عملية النمو *Propagation*

(٣) عملية الانتهاء *Termination*

• Chain polymerization proceeds by the succession of three steps:

– **Initiation:** The first active center (radical, anion or cation) is formed and the growth of the chain is initiated.



– **Propagation:** Growth of the polymer chain occurs by the successive addition of monomers to the active center at the end of the chain.

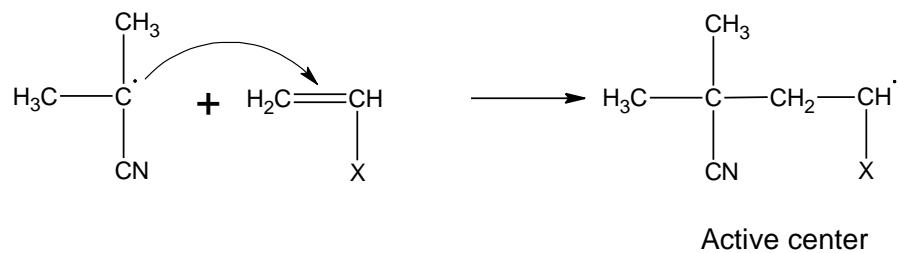
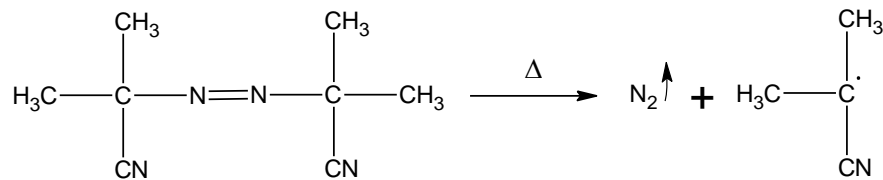
– **Termination:** Growth is terminated by either neutralization or transfer of the active center.

إن عملية البدء مهمة جداً، حيث تسمى البلمرة المتسلسلة التي تتم من خلال الجذور الحرة (free radical) بالبلمرة الجذرية، والتي تتم من خلال الايونات الموجبة والسالبة بالبلمرة الايونية السالبة (Anionic)، والبلمرة الايونية الموجبة (Cationic) على التوالي.

وللحصول على عملية تنشيط للمونومر لابد

من توفر قدر معين من الطاقة وتتم هذه العملية (البدء) إما بطرق فيزيائية كاستخدام الحرارة أو الضوء أو أشعة مؤينة مثل أشعة الفا ، بيتا ، كاما. أو بطريقة كيميائية بإضافة مواد تساعد على تكوين جذور حرة عند تفككها وتسمى هذه المواد بالبادئات (Initiators) ومن أشهر أنواع البادئات الحرارية ومن أكثر البادئات

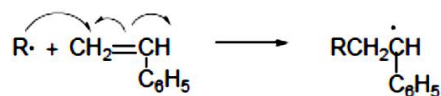
الحرارية المستعملة على نطاق واسع هي مادة بيروكسيد البنزويل الذي يتفكك عند درجة ٨٠°م ليعطي جذوراً حرة. وكذلك توجد أنواع أخرى من البادئات مثل AIBN(α, α' -Azoisobutyronitrile)



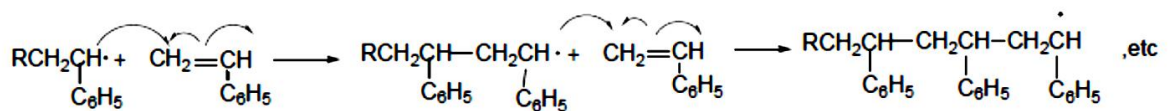
إن البادئ يكون مراكز فعالة (Active center) التي هي ضرورية لعملية البدء. في هذه التجربة سوف ندرس بلمرة الستايرين بطريقة الجذور الحرة. وخطوات بلمرة الستايرين موضحة أدناه

Polymerization of styrene:

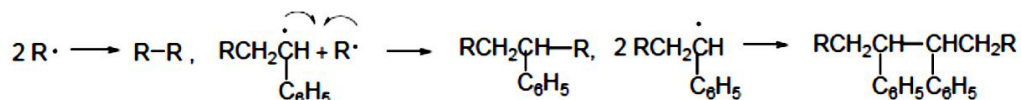
Initiation:

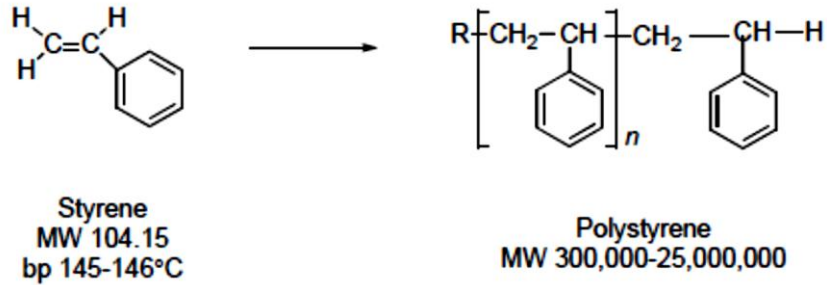


Propagation:



Termination:





وينتهي التفاعل باتحاد النهاية الفعالة للسلسلة البوليمرية.

الجانب العملي

ملاحظة : يجب تنقية المونومر قبل البدء بتحضير البوليمر وذلك لازالة المواد المضافة الى المونومر والتي تمنع عملية البلمرة والمسماة بالموانع (Inhibitors) وهذه المواد تضاف للمونومر عندما يراد حفظه لفترة طويلة (من المواد المانع للتبلر مادة الهيدروكوينون وثلاثي نيتروبنزين).

يوضع في إنبوبة اختبار (٤ غم) من مونومر الستايرين. ويوضع في إنبوبة اختبار أخرى (٤ غم) من مونومر الستايرين أيضا. سخن انبوتي الاختبار في حمام مائي حتى درجة ٨٠°م ثم اصف الى كل انبوبة اختبار (٠.١ غم) من بيروكسيد البنزويل واستمر في عملية التسخين داخل الحمام المائي وبعد مرور ٣٠ دقيقة يلاحظ ان المحلول أصبح أكثر لزوجة نتيجة عملية البلمرة. انقل احدى الانبويتين خارج الحمام المائي واستمر في تسخين الانبوبة الاخرى لمدة ٣٠ دقيقة أخرى. رسب محتويات الانبويتين بالإيثانول (بشكل تدريجي) ثم جففهما. عين النسبة المئوية لنموذجي البوليمرين المحضرين مقارنة مع وزن المونومر وسجل جميع الملاحظات حول فترة التسخين وتأثيرها على عملية البلمرة.

أسئلة للمناقشة

- (١) اكتب معادلة الستايرين موضحا خطوات البدء والنمو والانتهاء؟
- (٢) ما تأثير درجة الحرارة على تفكك البادئ وعلى سرعة التفاعل؟ ناقش ذلك.
- (٣) في أي النموذجين يكون الوزن الناتج للبوليمر أكبر ولماذا؟ ما علاقة ذلك بالوزن الجزيئي للبوليمر؟
- (٤) ما الاختلافات الأساسية بين النماذج التي تم تحضيرها؟

Experiment (4)

تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر

Determination of molecular weight polymer

الجانب النظري

Keywords: Intrinsic viscosity, Specific viscosity

هناك عدة طرق يمكن من خلالها إيجاد الوزن

الجزيئي للبوليمر ومن هذه الطرق طريقة قياس اللزوجة

(Viscosity measurement method) حيث عرفت هذه الطريقة عام ١٩٣٠ من قبل ستاودنكر Staudinger وتعتمد في الأساس على العلاقة الطردية بين لزوجة المحلول وحجم جزيئات البوليمر، وقد جعلت سهولة القياس والتطبيق أن تكون هذه الطريقة من أهم الطرق المستخدمة في تحديد الوزن الجزيئي للبوليمرات. وقبل البدء ببيان طريقة العمل لابد من إشارة إلى بعض المصطلحات المستعملة في التعبير عن اللزوجة.

١- اللزوجة النسبية Relative viscosity

ويعبر عنها كما يلي:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

حيث أن:

η = معامل اللزوجة للمحلول (أو اللزوجة المطلقة للمحلول).

η_0 = معامل اللزوجة للمذيب (أو اللزوجة المطلقة للمذيب).

t = زمن مرور المحلول عبر الانبوبة الشعرية في مقياس اللزوجة.

t_0 = زمن مرور المذيب المستعمل عبر الانبوبة الشعرية في مقياس اللزوجة في نفس الظروف.

٢- اللزوجة النوعية Specific viscosity

والتي يعبر عنها بالمعادلة

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

٣- اللزوجة المختزلة Reduced viscosity

وتسمى أيضاً بالعدد اللزوجي ويعبر عنها بالمعادلة

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C}$$

حيث أن C هي التركيز ويعبر عنه بعدد الغرامات لكل ١٠٠ سم^٣ من المحلول وحيث ان لزوجة المحلول تتناسب طردياً مع التركيز ، لذلك فعند التخفيف الى ما لانهاية نحصل على ما يسمى باللزوجة الذاتية أو الجوهرية أو المحددة.

٤- اللزوجة الذاتية Intrinsic viscosity

والتي يعبر عنها رياضياً بالعلاقة الآتية:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

حيث ان $[\eta]$ هي اللزوجة الذاتية أو الجوهرية أو المحددة

ومن علاقة مارك - هونيك (Mark & Houwink) يمكن إيجاد الوزن الجزيئي للبولمر من العلاقة

التالية

$$[\eta] = K \cdot M_v^a$$

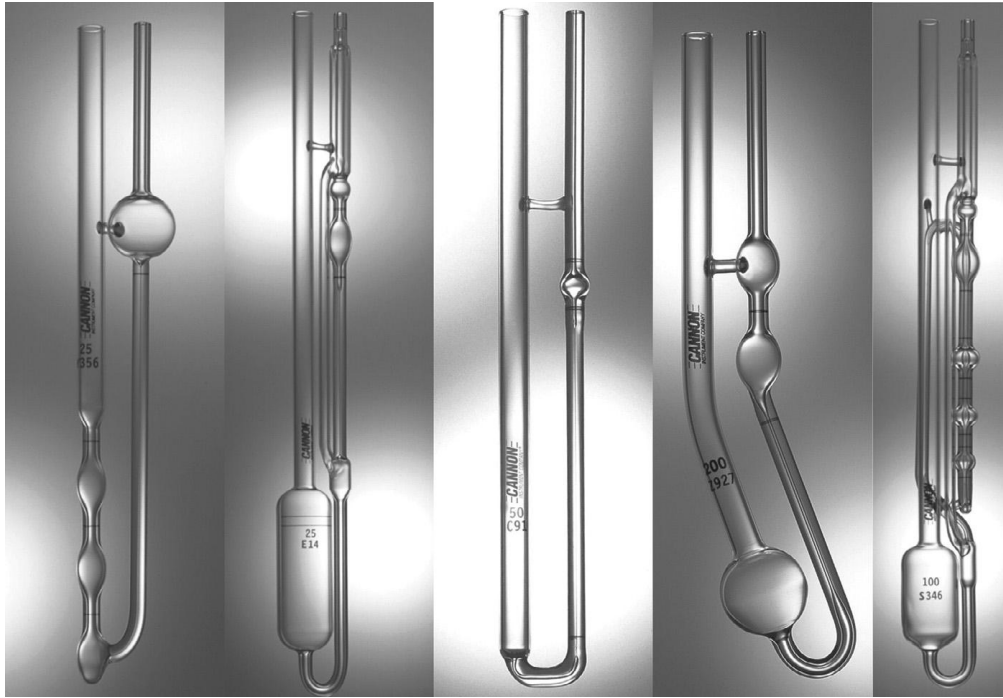
حيث ان M_v هو معدل الوزن الجزيئي اللزوجي للبولمر M.wt. Viscosity average

K هو ثابت يعتمد على البولمر والمذيب المستعمل وكذلك درجة الحرارة

a هو ثابت يعتمد على التشكيل الفراغي لجزيئة البولمر

الجانب العملي

الادوات اللازمة: تتألف من حمام مائي لتثبيت درجة حرارة معينة، ساعة توقيت، مقياس اللزوجة من نوع جهاز أوستوالد المحور (Modified Ostwald viscometer) وهناك أشكال متنوعة من مقياس اللزوجة وكما مبين في الشكل (١).



الشكل (1)

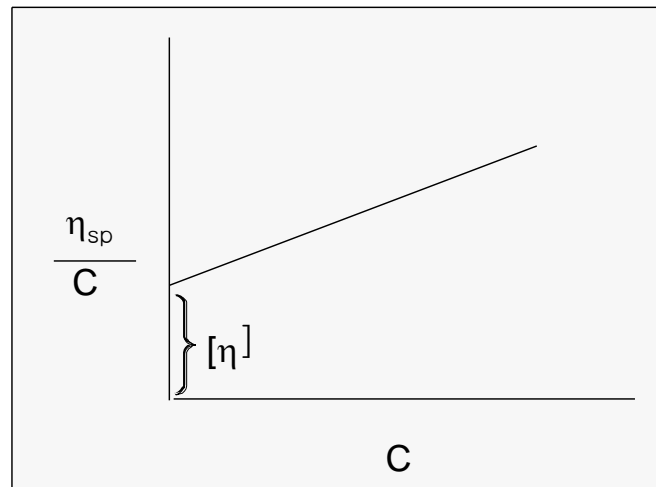
طريقة العمل

يوضع مقياس اللزوجة (المغسول والمجفف) بصورة عمودية داخل الحمام المائي ثم توضع حوالي ٢٥ سم^٣ من المذيب داخل مقياس اللزوجة من الشعبة العريضة ، يترك الجهاز لفترة خمس دقائق لكي تثبت درجة حرارة المذيب على نفس درجة حرارة الحمام المائي ، بعدها وبواسطة انبوب مطاطي يتم سحب المذيب الى مستوى اعلى من مستوى الاشارة العليا الموجودة على الشعبة الشعرية ، ثم يترك لينزل ويحسب الزمن الذي استغرقه المذيب حتى اجتيازه الاشارة السفلى في الشعبة الشعرية ويمثل هذا الزمن بعد اعادة قياسه لأكثر من مرة t_0 . بعد ذلك يفرغ جهاز مقياس اللزوجة من المذيب ويوضع فيه اقل كمية من محلول البوليمر (تركيز حوالي ٥% غم/سم^٣) وبعد تركها لفترة حوالي ٥ خمس دقائق يقاس زمن نزول المحلول وتعاد العملية لأكثر من مرة ويكون هذا الزمن هو t_1 .

بعد ذلك تتم عملية تخفيف للمحلول داخل جهاز مقياس اللزوجة حوالي ٥سم^٣ من المذيب الى المحلول وتخلط جيدا ويترك جهاز مقياس اللزوجة لفترة زمنية لكي تستقر درجة حرارة المحلول ثم يقاس زمن نزول المحلول ويكون هذا الزمن t_2 ، وبالطريقة نفسها تتم القياسات بعد اجراء ٥-٦ عمليات تخفيف وقياس الزمن. بعد انتهاء عمليات القياس يفرغ جهاز مقياس اللزوجة ويغسل بكمية من المذيب ، ثم تنظم النتائج كما مبين في الجدول الاتي :

Conc. g%	t(sec)	$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$	$\frac{\eta_{sp}}{C}$
0	t_0			
1	t_1			
2	t_2			
3	t_3			
4	t_4			
5	t_5			

ترسم العلاقة بين $\frac{\eta_{sp}}{C}$ والتركيز C ثم تعيين قيمة $[\eta]$ في منطقة تقاطع النقاط مع محور $\frac{\eta_{sp}}{C}$ وكما مبين في الشكل (٢) ثم يحسب الوزن الجزيئي حسب معادلة مارك هونيك.



الشكل (2)

Table 5.1. Mark-Houwink Parameters for Various Polymers and Solvents^a

Polymer	Solvent	Temperature/°C	K/(cm ³ /gm)	α
Atactic polystyrene	Benzene	25	.034	0.65
Atactic polystyrene	Toluene	25	0.00848	0.748
Atactic polystyrene	Cyclohexane	28	.108	0.479
Poly(isobutylene)	Benzene	25	0.083	0.53
Poly(isobutylene)	Toluene	25	0.087	0.56
Poly(isobutylene)	Cyclohexane	25	0.040	0.72
Atactic polypropylene	Benzene	25	0.027	0.71
Atactic polypropylene	Toluene	30	0.0218	0.725
Atactic polypropylene	Cyclohexane	25	0.016	0.80
Poly(vinyl alcohol) ^b	Water	25	0.0002	0.76

^a From J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, 1975.

^b P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, 3, 880 (1948).

البلمرة الأنايونية

Anionic polymerization

الجانب النظري

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة موجبة

(كاتيونية) أو سالبة (أنيونية) وتدعى هذه الأيونات في

الكيمياء العضوية بأيونات الكربونيوم

(Carbonium) وأيونات الكاربانيون (Carbanion) على التوالي. والمراحل التي تمر بها البلمرة الأنايونية هي:

١. مرحلة البدء

مرحلة البدء في البلمرة الأنايونية تتضمن انتقال أيون أو مزدوج اليكتروني إلى المونمر مكونة بذلك مزدوج أيوني (Ion pair) أحدهما هو المركز الفعال أو الأيون النامي ويدعى الآخر بالأيون المرافق والذي يدعى أحياناً أيون كين (Gegin ion) الذي يبقى بالقرب من الأيون النامي وللايون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية.

٢. مرحلة التكاثر

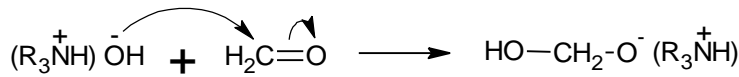
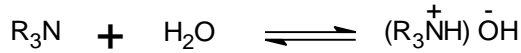
تتضمن مرحلة التكاثر توغل المونمر بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكونةً مركزاً فعالاً جديداً، وتمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن.

٣. مرحلة الإنهاء

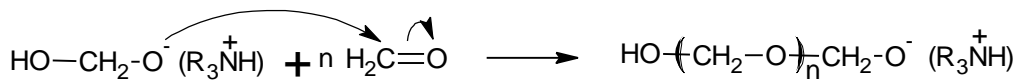
في البلمرة الأنايونية تكاد تفاعلات الإنهاء تكون معدومة وتبقى السلاسل فعالة أو (حية) إذا استبعدت جميع احتمالات الإنهاء الأخرى (الشوائب والماء) وعليه عندما نرغب في إنهاء التفاعل نضيف ماء أو شوائب (ميثانول). وعند استبعاد جميع حالات الإنهاء وخصوصاً الشوائب سوف يستمر نمو السلاسل الى أن تستهلك جميع جزيئات المونمر ويبقى الأيون السالب نشط ويسمى Living polymer ولذلك تدعى عملية البلمرة الأنايونية بالبلمرة الحية Living polymerization وعليه فإنه عند إضافة كميات أخرى من المونمر نفسه أو مونمر آخر سوف يستمر النمو مرة أخرى.

من خلال البلمرة الأنايونية يمكن تحضير العديد من البوليمرات ومنها البولي فورمالديهايد أو ما يعرف براتنج الأسيتال (Acetal resin) أو البولي أوكسي مثيلين (poly oxymethylene) حيث تتم البلمرة باستخدام الأمينات الثالثة الأليفاتية كعامل بادئ، وتبدأ مرحلة البدء بتفاعل أملاح الأمونيوم الرباعية (النتيجة من تفاعل الأمين الثالثي مع الماء أو الكحول) مع الفورمالديهايد، ويجري التفاعل على النحو التالي

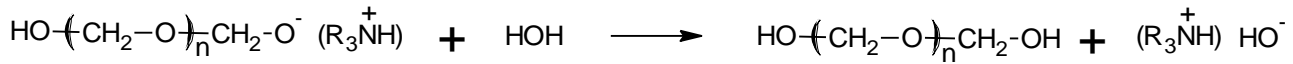
(a) مرحلة البدء



(b) مرحلة النمو



(c) مرحلة الإنهاء



الجانب العملي

في ورق دائري ضع (٥مل) من محلول الفورمالديهايد بتركيز (٣٠%) وأضف إليها قطرة واحدة من ثلاثي أثيل أمين كعامل مساعد، صعد المزيج مباشرة لمدة ساعة وذلك باستخدام حمام مائي بدرجة 80°C ، برد المزيج البوليمري وحول الناتج إلى زجاجة ساعة موزونة (تجري هذه العملية داخل غرفة الغاز) واتركه لمدة يومين ليتبخر الماء والفورمالديهايد، زن البوليمر المتكون ثم احسب نسبة التحويل.

$$\text{نسبة التحويل} = \frac{\text{وزن البوليمر}}{\text{وزن المونمر}} \times 100$$

$$\% = \frac{W}{V} \times 100 \quad \Leftrightarrow \quad 30 = \frac{W}{5} \times 100 \quad \Leftrightarrow \quad wt = 3.5g$$

Experimental (6)

تحضير راتنج الفينول فورمالديهايد

Synthesis Phenol-Formaldehyde Resin

الجانب النظري

راتنجات الفينول فورمالديهايد من البوليمرات

التكثيفية المعروفة والمستخدمه صناعياً على نطاق واسع

لسهولة تصنيعها، ومقاومتها الكيميائية للمواد الحامضية

والقاعدية، ولكونها ذات عزل كهربائي عالي، ولسهولة تصنيعها بالقولبة وبالكبس. وتحضر هذه البوليمرات بهيئة راتنجات بالبلمرة التكثيفية (ذات النمو الخطوي) للفينول مع الفورمالديهايد في وسط حامضي أو قاعدي وأول براءة اختراع سجلت باسم Baekeland عام ١٩٠٩ حتى ان راتنجات الفينول فورمالديهايد في الوسط القاعدي سميت في ما بعد باسمه.

تدخل هذه المواد في صناعات كثيرة منها على سبيل المثال صناعة الاثاث الخشبية وصناعة المواد العازلة في المنشآت الكهربائية والسلع الكهربائية وطلاء المحولات وكطلاء للمواد المخدوشة وكمادة عازلة وكطلاء للورق وغيرها كثير.

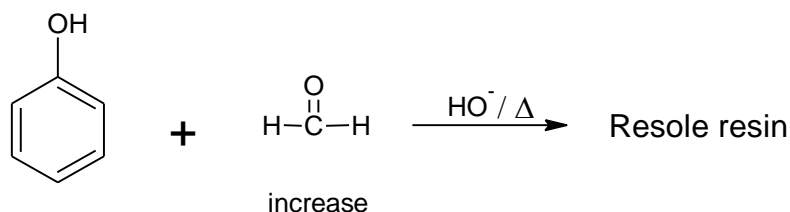
من اهم النقاط المحددة لمواصفات هذه الراتنجات واستخدامتها الصناعية هي ظروف تحضيرها وبشكل خاص (نسبة الفينول الى الفورمالديهايد والوسط الحامضي أو القواعدي والعامل المساعد المستخدم واخيراً درجة الحرارة).

التركيب والخواص الكيميائية

تصنف الراتنجات الفينولية الى صنفين اساسين على اساس التركيب الكيميائي وخواص أو طرق التقسية وكلا الصنفين ينتج من تفاعل الفينول مع الفورمالديهايد ولكنهما يختلفان في النسب وفي العوامل المساعدة ثم بالطرق المتبعة في التقسية ، واصناف هذه الراتنجات هي:

١. راتنج الريسول Resole Resin

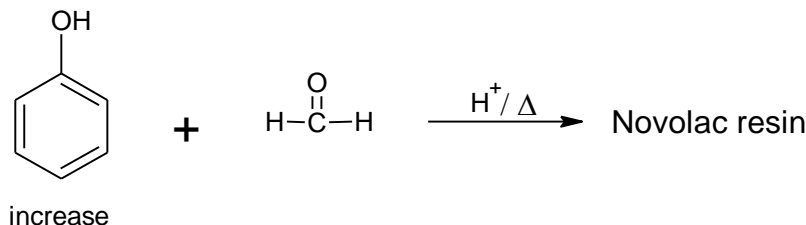
وهو راتنج الفينول فورمالديهايد في وسط قاعدي (مثل NH_4OH , KOH , NaOH) باستخدام زيادة من الفورمالديهايد نسبة الى الفينول (نسب مولية) والريسول هو راتنج (Resin) اي انه مزيج من المركبات المتشابهة بالتركيب ولكنها تختلف حيث تكرر الوحدات أو المجاميع الفعالة وهي هنا مجاميع المثلول (الهيدروكسي مثل $-\text{CH}_2\text{OH}$ والتي توجد بكثرة في راتنج الريسول وتكون الأساس في تقسيته (اي لانحتاج الى عامل تقسية خارجي أو اصنافي).



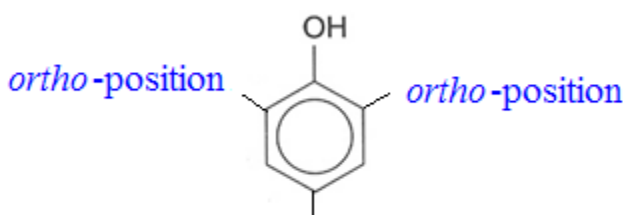
يكون الريسول بشكل مادة لزجة تشبه منصهر السكر أو العسل وذات لون عسلي فاتح

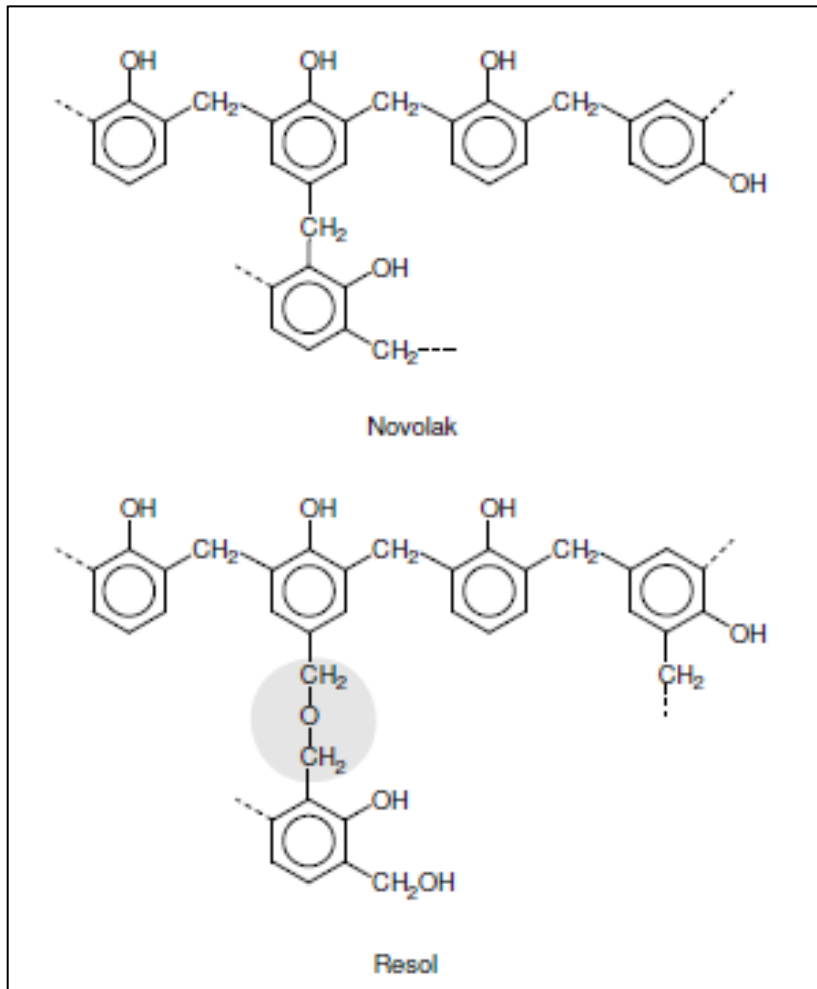
٢. راتنج النوفولاك Novolac Resin

وهو راتنج الفينول فورمالديهايد في وسط حامضي وتحضير زيادة طيفية من الفينول على الفورمالديهايد (بالنسب المولية) ويتم تحضيره باستخدام حامض مثل حامض الخليك أو الاوكزاليك وحتى الحوامض المعدنية المخففة مثل HCl . يكون النوفولاك عادة مادة ذات وزن جزيئي أعلى من الريسول (قبل تقسيته) حيث يصل الوزن الجزيئي للنوفولاك إلى حوالي ٧٠٠ بينما الريسول يصل قبل تقسيته بحدود ٣٠٠ ، ولاحتوي النوفولاك في تركيبه على مجاميع CH_2OH على الاطلاق ويمكن تمثيله كالاتي



النوفولاك يحتاج الى عامل تقسية خارجي لعدم احتوائه على مجاميع مثل حرة. يمكن تمثيل الراتنجين كما الشكل التالي





الجانب العملي

المواد الكيميائية

١- الفينول

٢- الفورمالديهايد (محلول مائي نسبة الفورمالديهايد فيه ٣٧-٤١ % (عملياً احسب نسبة الفورمالدهايد ٣٧%).

٣- هيدروكسيد الامونيوم

٤- حامض الأوكزاليك أو أي حامض ضعيف آخر

٥- الهكسامين Hexamethylene tetra amine $(CH_2)_6 N_4$

٦- الريسورسينول

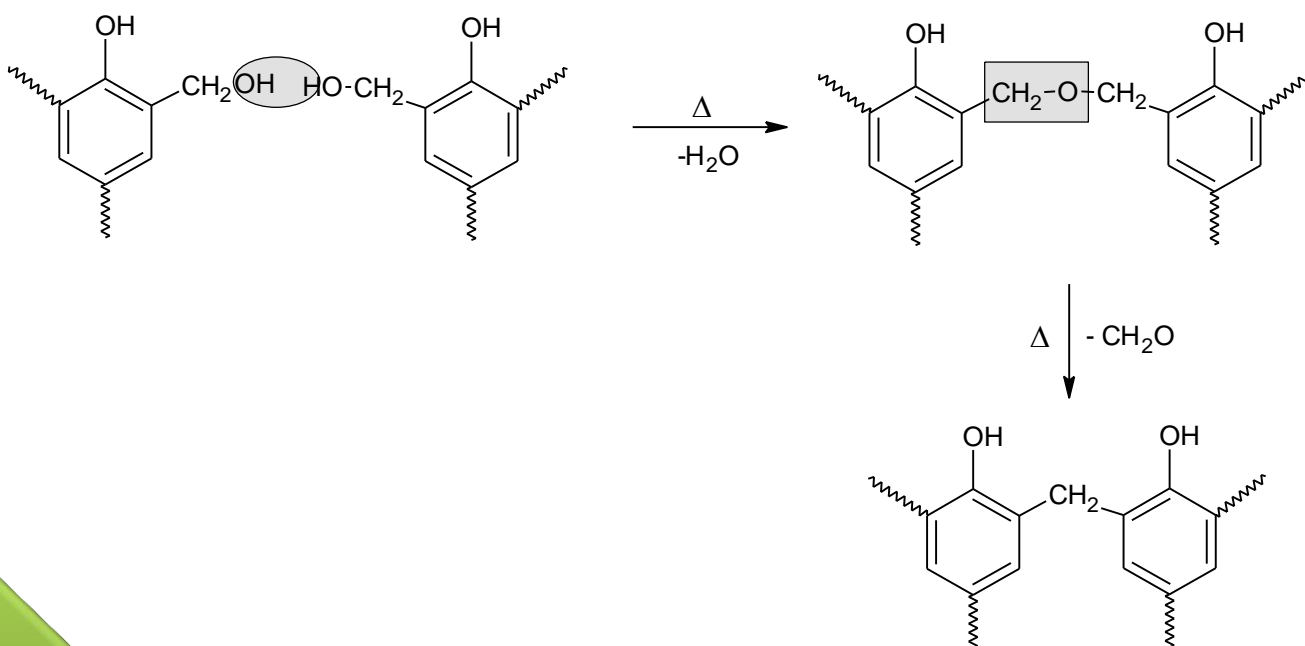
طريقة العمل

أ- تحضير الريسول

خذ (٠.١ مول) من الفينول ٩.٤ غم و (٠.٢ مول) من الفورمالديهايد حوالي (١٦-١٧ ml) وامزجها في بىكر مع اضافة 2ml من الامونيا (هيدروكسيد الامونيوم) واستمر بالخلط حتى يتجانس المحلول وثم انقل المزيج الى دورق دائري مع مكثف وسخن المزيج في درجة لا تزيد مطلقا عن $100^{\circ}C$ لمدة نصف ساعة ثم أنقل المزيج الناتج (وهو سائل أصفر يفصل إلى طبقتين) الى بىكر افصل الطبقة المائية بقطارة، تأكد من عدم رفع درجة الحرارة أكثر من $100^{\circ}C$ لضمان عدم حصول التصلب الذاتي للريسول. إن الراتنج الناتج هوسائل كثيف ولزج وذو لون أصفر فاتح إلى عديم اللون هو الريسول.

ب- تقسية الريسول

أنقل حوالي غرام واحد من راتنج الريسول إلى بىكر صغير وأبدأ بتسخينه على صفيحة ساخنة hot plate نلاحظ تصاعد أبخرة عديمة الرائحة في البداية ثم أخرى ذات رائحة مميزة وهي الفورمالديهايد وذلك نتيجة لحصول تفاعلات التشابك والتقسية وحسب المعادلة التالية



نلاحظ من التفاعلات أعلاه أن تقسية الريسول لاحتاج إلى عامل تقسية خارجي لوجود CH_2OH (المثيلول) حيث بالتسخين نحصل على نواتج عرضية هي الماء والفورمالديهايد. وبالتالي يتحول الراتنج إلى راتنج صلب ومتشابك لا يذوب في أي مذيب.