كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الثالثة**

المادة : غرويات وجزيئات ضخمة

المحاضرة : ٧+٨/نظري/ د.سمر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

التقاطف المتعدد

تعريف التقاطف المتعدد: هو عملية تحضير البوليمرات بتفاعل المجموعات الوظيفية التي توجد في المونومرات مع بعضها البعض، ويرافقها تفاعل أساسي في عملية التقاطف بتناقص تركيز المجموعات الوظيفية وتختفي مواد صيغرة الوزن الجزيئي، ويجب أن تحوي جزيئات المونومر على مجموعتين وظيفيتين على الأقل لاستمرار التفاعل.

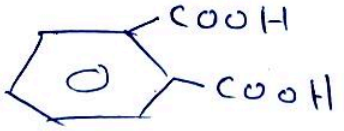
أهم المجموعات الوظيفية (المونومرات) المستخدمة في تفاعل التقاطف المتعدد:

1. الحمض ثنائية الوظيفة الكهنية: $HOOC-R-COOH$

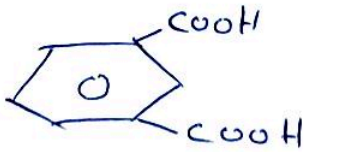
1- حمض السكونيك $HOOC(CH_2)_4COOH$

2- حمض الأوكزاليك $HOOC-COOH$

3- حمض الفتاليك

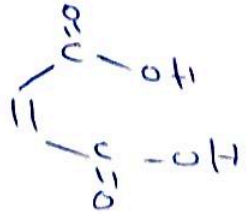


4- حمض تري فتاليك

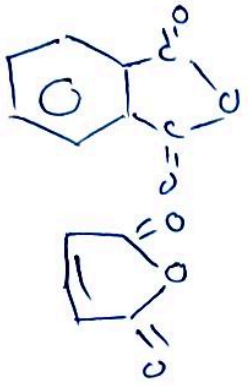


5- حمض الأديبيك $HOOC(CH_2)_4COOH$

6- حمض المالونيك



٧- بلاماء حمض الفتاليك



٨- بلاماء حمض الماليك

ب- الأمينات ثنائية الوظيفة الأمينية :

١- ايثيلين ثنائي الأمين $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$

٢- هكسا ميثيلين ثنائي الأمين $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

ج- أهم الأغوال ثنائية الوظيفة الكحولية (الغليكولات، الديولات) :

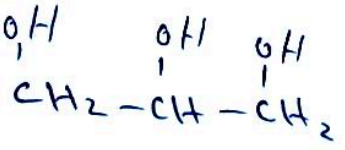
١- ايثيلين غليكول $HO-(CH_2)_2-OH$

٢- دي ايثيلين غليكول

$HO-(CH_2)_2-OH$
$HO-(CH_2)_2-OH$
$\Leftarrow HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$

٣- بروبان ديول $HOCH_2CH_2CH_2OH$

٤- الغليسرين (ثلاثي الوظيفة)



آلية تفاعل التقاطف المتعدد :

يمر التقاطف المتعدد بثلاث مراحل :

أ- مرحلة تشكل المركز النشيط للتفاعل :

تتوجد المراكز النشيطة بصورة مسبقة في التفاعل حيث أن المجموعات الوظيفية الموجودة في جزيئات المونومير (هيدروكسيلية - كربوكسيلية - أمينية) .

ب - نمو السلسلة البوليمرية :

أثناء عمليات التفاعل المتعدد يتم نمو السلاسل البوليمرية بصورة تدريجية ، ففي المرحلة الأولى تتفاعل المونومرات مع بعضها البعض لتشكيل دميرات .

$$HO-R-OH + HOOC-\acute{R}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} HO-R-OOC-\acute{R}-COOH + H_2O$$

وهنا يمكن أن تنضم جزيئة ثالثة من أحد المونومرين لتشكيل ترميد

$$HO-R-OOC-\acute{R}-COOH + HO-R-OH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$HO-R-OOC-\acute{R}-COO-R-OH + H_2O$$

ويمكن أن تتفاعل جزيئتان من الدميد مع بعضهما لتشكيل جزيئة من التترا ميد

$$2\ HO-R-OOC-\acute{R}-COOH \longrightarrow$$

$$HO-R-OCO-\acute{R}-COO-R-OCO-\acute{R}-COOH + H_2O$$

وهكذا تتفاعل جزيئات التترا ميد مع جزيئات الترميد أو الدميد أو المونومير لينتج في النهاية بوليمير ذو وزن جزيئي مرتفع.

ج - انقطاع السلاسل وتوقفها عن النمو :

يتم الانقطاع بعدة طرق منها :

1- وجود فائض من أحد المونومرين : حيث يستهلك المونومير ذو الكمية الأقل أولاً ثم تحصل على سلاسل بوليمرية تنتهي أطرافها بمجموعات وظيفية مماثلة من المونومير ذو الكمية الأكبر .

مثال :

$$n\ HO-R-OH + m\ HOOC-R-COOH \xrightarrow{n>m}$$

$$HO-[R-OCO-R-COO]_X-R-OH$$

$$n\ H_2N-R_1-NH_2 + m\ HOOC-R_2-COOH \xrightarrow{n>m}$$

$$H_2N-[R_1-NH-CO-R_2-CO-NH]_X R_1NH_2$$

حيث X أصغر من m

ج- الانتفاع بإضافة مادة مثبطة للتفاعل :

يتم اضافة مادة مثبطة (تحتوي على مجموعة وظيفية واحدة) وبالتالي يتم استهلاك معظم ذرات السلسلة في المجموعات الوظيفية وبالتالي يجعل المركب يتوقف عن الاستمرار في تفاعلات النمو.

مثال :

عند تفاعل حمض الأديبيك مع هكسا ميثيلين ثنائي الأمين للحصول على بولي أميد 6-6 يمكن ايقاف هذا التفاعل بإضافة حمض الخل إلى وسط التفاعل الذي يرتبط بالمجموعة الوظيفية الأمينية وينتج مركب خامل يحتوي على مجموعتين وظيفيتين عند طرفي السلسلة.

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \longrightarrow$$

$$HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2 + H_2O$$

$$HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow$$

$$HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH-COCH_3$$

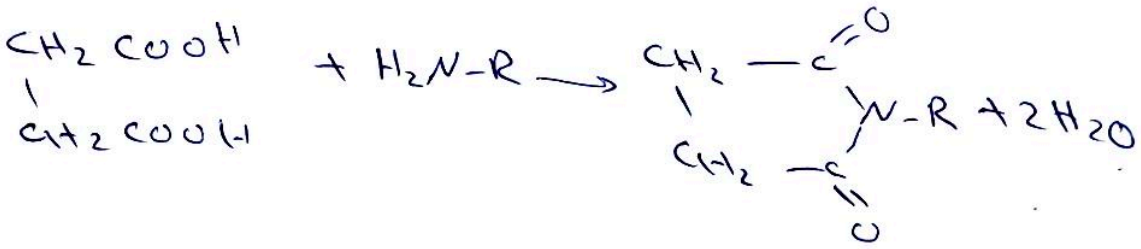
٢- وجود التفاعلات العكوسة إلى حالة التوازن بسبب تفاعل مواد ثانوية ذات وزن جزيئي منخفض (الماء مثلاً) وعدم امكانية فصلها عن وسط التفاعل، لذلك تجري لهذه التفاعلات تحت شروط خاصة درجة حرارة مرتفعة، ضغط منخفض) للتخلص من المواد الثانوية المتشكلة وازياح التفاعل وتجنب حالة التوازن

٤- فقدان المجموعات الوظيفية لنشاطها الكيميائي نتيجة تفككها. مثال ذلك تفكك المجموعات الكربوكسيلية أو مجموعات هالوجينات الحمض.

$$-COOH \longrightarrow CO_2 + \cdots H$$

$$\cdots COCl + H_2O \longrightarrow COOH + HCl$$

٥- مساهمة المجموعات الوظيفية في تكوين حلقات خاصة مما يفقدها فعاليتها.



أهم بوليمرات التكاثف المتعدد:

٢- البولي أميدات Poly amids:

تحتوي سلاسل هذه البوليمرات على المجموعات الأميدية $-CONH-$ وأهم طرق تحضيرها:

١- من تفاعل الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الأمينات ثنائية الوظيفة الأمينية.

$$n\,HOOC-R-COOH + n\,H_2N-\acute{R}-NH_2 \longrightarrow$$

$$HO[-OC-R-CONH-\acute{R}-NH)_n-H + (2n-1)H_2O$$

٢- من تفاعل هاليدات الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الأمينات ثنائية الوظيفة

$$n\,ClCO-R-COCl + n\,H_2N-\acute{R}-NH_2 \longrightarrow$$

$$-[CO-R-CO-NH-\acute{R}-NH)_n + 2n\,HCl$$

٢- يمكن الحصول على بوليأميدات من مونومير واحد يحوي وظيفة أمينية ووظيفة حمضية مثل الحموض الأمينية:

$$n\ H_2N\text{-}R\text{-}COOH \longrightarrow H[\text{-}NH\text{-}R\text{-}CO\text{-}]_nOH + (n-1)\ H_2O$$

تمرين (٩)

اكتب آلية تفريق أميد بدءاً من المونومرات: إيثيلين ثنائي الأمين وحمض السكسينيك مبيناً طاقة مراحل هذه الآلية ثم الانتقاء.

الحل: * التفاعل العام:

$$n\ HOOC(CH_2)_2COOH + n\ H_2N(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow$$

$$HO\text{-}[OC(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH(CH_2)_2NH\text{-}]_n\text{-}H + (2n-1)\ H_2O$$

* المراكز النشيطة هي المجموعات الوظيفية في المونومرين: مجموعة الأمين NH_2- في إيثيلين ثنائي الأمين ومجموعة الكربوكسيل $COOH$- في حمض السكسينيك.

* مرحلة بداية السلسلة:

$$n\ HOOC(CH_2)_2COOH + n\ H_2N(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow$$

$$HO\text{-}[\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_2\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH\text{-}(CH_2)_2\text{-}NH\text{-}]_n\text{-}H + (2n-1)\ H_2O$$

أو

$$HO\text{-}[\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}(CH_2)_2\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH(CH_2)_2NH]H + H_2N(CH_2)_2NH_2 \longrightarrow$$

مونومير

$$H[NH(CH_2)_2\text{-}NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH(CH_2)_2NH]H + H_2O$$

ترميز

$$H[NH(CH_2)_2\text{-}NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH(CH_2)_2NH]H + HOOC(CH_2)_2COOH \longrightarrow$$

$$H[OOC(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH(CH_2)_2NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH(CH_2)_2NH]H + H_2O$$

* الانتقاع : نقاش من أهم المونومرات

$$m\,HOOC(CH_2)_2COOH + n\,H_2N(CH_2)_2NH_2 \xrightarrow{m>n}$$

$$HO-\left[C^{II}O(CH_2)_2C^{II}ONH(CH_2)_2NHC^{II}O(CH_2)_2C^{II}O\right]-OH + m\,H_2O$$

وعلينا أن يكون $n>m$

تمرين ②

اكتب آلية تفريبي أميد بدءاً من المونومرات: هكسا مثيلين ثنائي الأمين و حمض الأديبيك (نايلون 6.6) مبيناً طاقة المراحل ثم الانتقاع بوجود ثنائي من أهم المونومرات.

$$n\,H_2N(CH_2)_6NH_2 + n\,HOOC(CH_2)_4COOH \longrightarrow$$

$$H\left[NH(CH_2)_6NHC^{II}O(CH_2)_4C^{II}O\right]-OH + (2n-1)H_2O$$

ن- البوليستارات : Poly esters

تحضر تفريبها وفق مايلي :

١- من تفاعل الحمض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات .

$$n\,HO-R-OH + n\,HOOC-\acute{R}-COOH \rightleftharpoons$$

$$H\left(-O-R-O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\acute{R}-CO-\right)_n OH + (2n-1)H_2O$$

٢- من تفاعل استرات الحمض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية ع الغليكولات .

$$HO-R-OH + n\,H_3COOC\acute{R}COOCH_3 \longrightarrow$$

$$H(-O-R-OCO\acute{R}-CO)_n-OCH_3 + (2n-1)\,CH_3OH$$

٢- من مونومير يحتوي على مجموعتين وظيفيتين احداهما كحولية والثانية حمضية.

$$n\,HO\text{-}R\text{-}COOH \rightarrow H[-O\text{-}R\text{-}CO-]_nOH + (n-1)H_2O$$

٤- من تفاعل كلوريدات الحوض ثنائية الوظيفة مع الغليكولات.

$$n\,HO\text{-}R\text{-}OH + n\,Cl\text{-}CO\text{-}\acute{R}\text{-}COCl \rightarrow$$

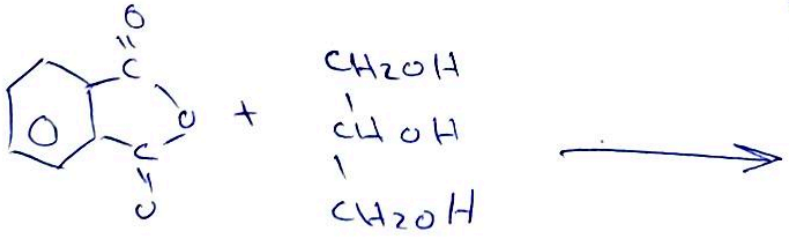
$$H\text{-}(O\,R\text{-}OCO\,\acute{R}\,CO)_n Cl + (2n-1)\,HCl$$

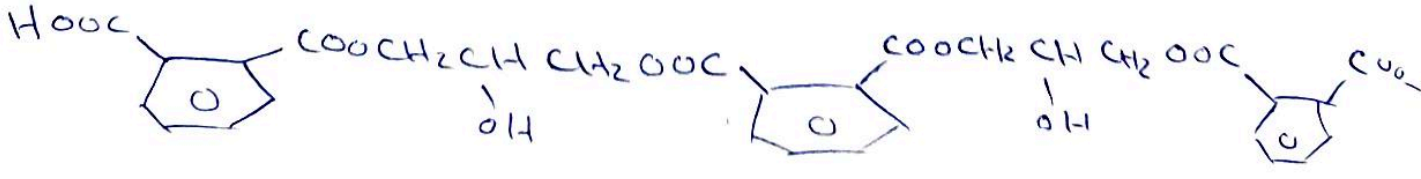
* البولي استرات الخطية:

يتم الحصول عليها من تفاعل الحوض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات، تنصهر البولي استرات الأليفاتية في درجات منخفضة من الحرارة (80°C) وتذوب في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم والبنزن والأسيتون وتتراهيدروفوران THF وثنائي الإيثيل. أما بولي استرات العطرية فلها درجات انصهار أعلى وكذلك درجات إعادة التبلور.

* البولي استرات الشبكية:

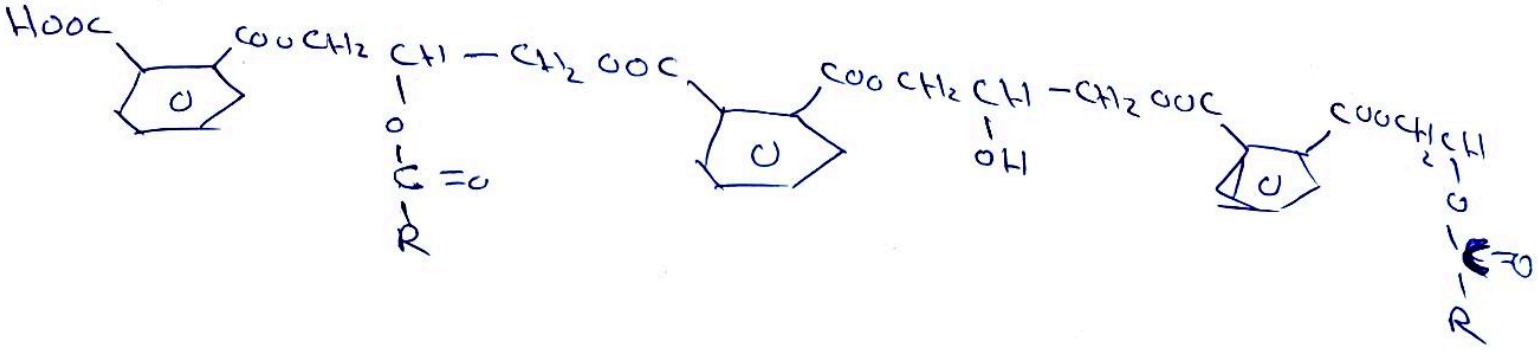
تتفاعل تفاعلات الحوض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية (أو بلاماراتها) مع الأحوال متعددة الوظيفة مثل الغليسرين.





تستخدم هذه الدائن في صناعة الكرتون وفي عزل أنواع الكرتون الأخرى. كما تستخدم كمواد عزل كهربائي عندما تكون على شكل صفائح زجاجية.

وعلى تعديل هذه الدائن بواسطة الحمض الدسمة مثل السبستة وبعض الزيوت فتنتج لدائن ذات صفات جيدة تذوب في المذيبات الشائعة وله البنية التالية:



تمرين:

الآلية تحضير بوي استر بدءاً من ايتلين غليكول وحمض السكونيك مبيناً على مراحل التفاعل (مراكز نشيطة ونواتج) والانتقاء.

ملاحظة: اذا حدد نوع الانتقاء فيجب التقيد بالطريقة المحددة، واذا لم يحدد نوع الانتقاء فالطريقة اختيارية.

الحل:

* المراكز النشيطة هي المجموعات الوظيفية في كلا المونومرين وهي:

$-COOH$ في حمض السكونيك $HOOC(CH_2)_2COOH$

$-OH$ في الايتلين غليكول $HO(CH_2)_2OH$

* التفاعل العام:

$$n\,HOOC(CH_2)_2COOH + n\,HO(CH_2)_2OH \longrightarrow$$

$$HO\left[OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\right]_nH + (2n-1)H_2O$$

* تفاعل السلسلة :

$$HOOC(CH_2)_2COOH + HO(CH_2)_2OH \rightarrow HO\left[OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\right]H + H_2O$$

ثنائي

$$HO\left[-OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\right]H + HO(CH_2)_2OH \rightarrow H\left[O(CH_2)_2OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\right]H + H_2O$$

ثنائي ثنائي

$$H\left[O(CH_2)_2OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\right]H + HOOC(CH_2)_2COOH \longrightarrow$$

$$H\left[O(CH_2)_2OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]OH + H_2O$$

ثنائي ثلاثي

* الاندفاع :

أ- بفائض من الموتير :

$$n\,HOOC(CH_2)_2COOH + m\,HO(CH_2)_2OH \xrightarrow{n>m}$$

$$HO\left[OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right]_n OH + n\,H_2O$$

$$n\,HOOC(CH_2)_2COOH + m\,HO(CH_2)_2OH \xrightarrow{m>n}$$

$$H\left[O(CH_2)_2OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2O\right]_m H + m\,H_2O$$

ب- بوجود مادة مثبتة مثل حمض الخل

$$HO-\left[OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2\right]_n H + CH_3COOH \longrightarrow$$

$$HO-\left[OC(CH_2)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_2\right]_{n-1}O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + H_2O$$

تمارين : اكتب آلية تحضير بوي استر بدءاً من المونومرات التالية :

- حمض الأديبيك مع ايتلين غليكول
- حمض الفتاليك مع دي ايتلين غليكول

مبيناً المراكز النشيطة ، عوامل السلسلة ، الانقطاع بالإضافة التي تناولها.

٥ - البوي أوريتان :

١- تحضر من تفاعل الدي ايزوسيانات مع الغليكولات ، ويمتاز هذا التفاعل عن غيره بعدم تشكل مركبات ثانوية ذات وزن جزيئي منخفض .

$$n\,HO-R-OH + n\,OCN-\bar{R}-NCO \longrightarrow$$

$$+OR-OCONH\bar{R}NHCO+_n$$

٢- يمكن تحضير البوي أوريتان من تفاعل الأمينات ثنائية الوظيفة مع دي ايزوسيانات .

$$n\,H_2N\,R\,NH_2 + n\,OCN\bar{R}NCO \longrightarrow +NHRNHCONH\bar{R}NHCO+_n$$

تمرين :

اكتب آلية الحصول على بوي أوريتان من تفاعل أمين ثنائي الوظيفة مع دي ايزوسيانات .

الحل :

* المراكز النشيطة : هي المجموعات الوظيفية أي مجموعة دي ايزوسيانات $-NCO$ و الأمين $-NH_2$

* التفاعل العام :

$$n\,H_2NRNH_2 + n\,OCN\bar{R}NCO \longrightarrow +NH-RNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\bar{R}NHCO+_n$$

* النمو :

$$H_2NRNH_2 + OCN\bar{R}NCO \longrightarrow H_2NRNH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH\bar{R}NCO$$

دعيم

$H_2NRNHC(=O)NHRNCO + H_2NRNH_2 \longrightarrow$

$H_2NR\text{-}NHC(=O)NHRNHC(=O)\text{-}NHRNH_2$

ترميز

$H_2NR\text{-}NHC(=O)NHRNHC(=O)\text{-}NHRNH_2 + OCNRNCO \longrightarrow$

$H_2NR\text{-}NHC(=O)NHRNHC(=O)\text{-}NHRNHC(=O)NHRNCO$

تزامد

* الانتفاخ :

$mH_2NRNH_2 + n\,OCNRNCO \xrightarrow{m\neq n}$

$H\{NHRNHOCNHRNHC(=O)NHRNH\}_{?}H$

بولي أوريا

تمرين :

اكتب آلية الحصول على بولي أوريتان انطلاقا من فلنتات الوظيفة مع دي ايزوسيانات.

اكن :

* المراكز النشيطة : $-NCO$ ، $-OH$

* التفاعل العام :

$HO\text{-}R\text{-}OH + OCNRNCO \longrightarrow \{OROC(=O)NHRNHCO\}$

* مع الماء :

$HORNH + OCNRNCO \longrightarrow H\{ORNHC(=O)NHRNC(=O)\}$

$H\{ORNHC(=O)NHRNC(=O)\} + HO\text{-}R\text{-}OH \longrightarrow HO(ROC(=O)NHRNHC(=O)OR)H$

دعيم

$HO(ROC(=O)NHRNHC(=O)OR)H + OCNRNCO \rightarrow HO(ROC(=O)NHRNHC(=O)OROC(=O)NHRNCO]$

ترميز

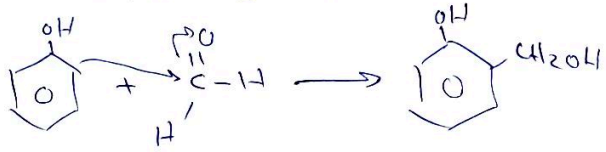
تزامد

* الانتفاخ : كالسابق

هكذا يكون الانتفاخ بفعل الماء

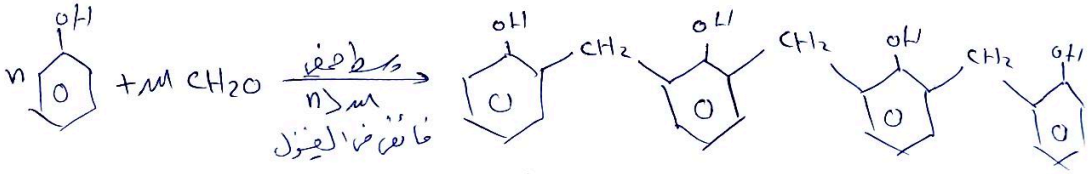
5- الدائن الفينولية :

هي دائن تتشكل بتفاعل التكاثف المتعدد للفينول أو أحد مشتقاته مع الألدهيدات وأكثرها استعمالاً الدائن الفينولية - الفورم ألدهيدية ، حيث يتم تكاثف الفينول مع الفورم ألدهيد في وسط حمضي أو قلوي في المواضع أورثو وبارا.



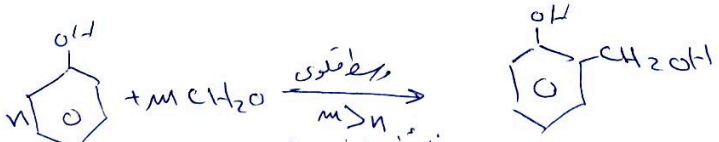
أ- النوفولاك : Novolack

يتم الحصول على النوفولاك بتفاعل الفينول مع فورم ألدهيد في وسط حمضي وبوجود نقص من الفينول ويكون التفاعل سريعاً.

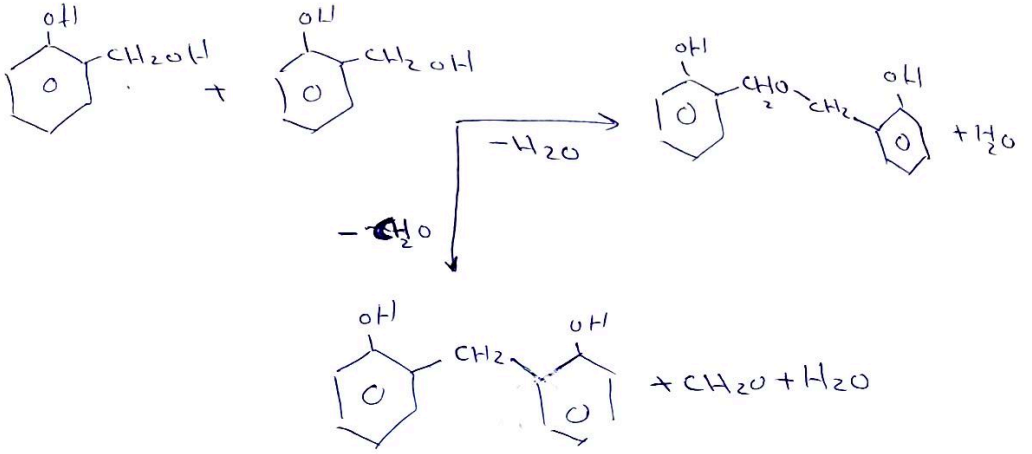


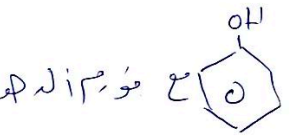
ب- الريزول : Resol

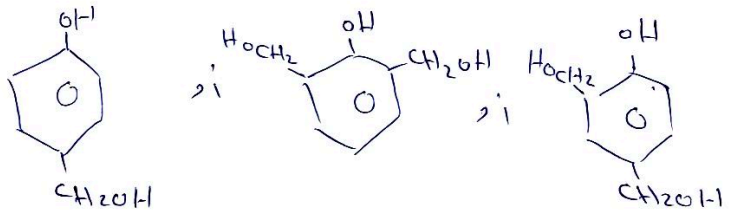
يتم الحصول على الريزول بتفاعل الفينول مع فورم ألدهيد في وسط قلوي بوجود نقص في الفورم ألدهيد ويكون التفاعل بطيئاً.



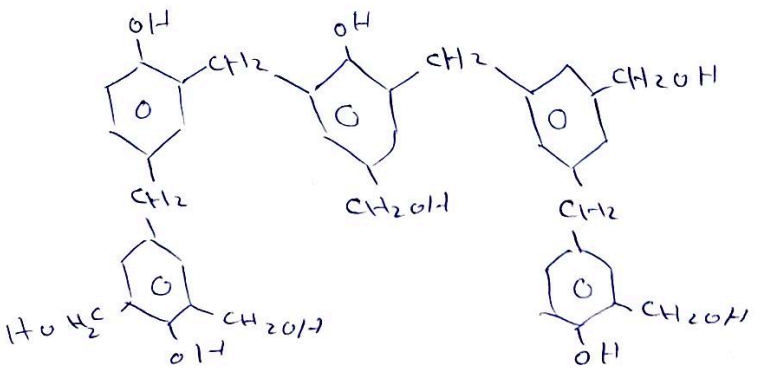
تمثل $-CH_2OH$ المركز النشيط في هذا التفاعل



ان تفاعل الفينول  مع فورمالدهيد في وسط قلوي وبوجود فائض من الفورمالدهيد يعطي عدة مركبات ثنائية مراكز نشيطة مثل $-CH_2OH$



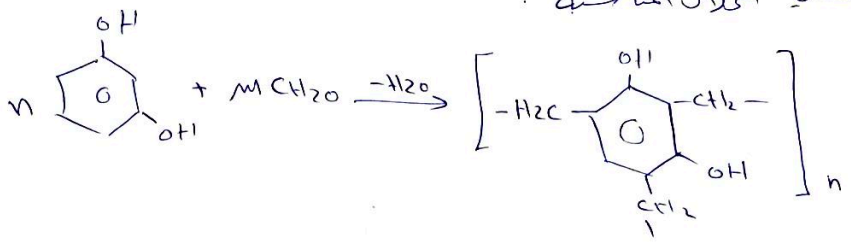
تتفاعل هذه المجموعات النشيطة ، لتشكل مركب الريزول



وبالاستمرار تستحين الريزول يفصل من الريزيت Resite المتشابك الذي لايذوب في المذيبات العضوية ولاينصهر بل يتفحم .

٢- الدائن الريزورسينية - فورم الدهيدية :

تتفاعل الريزورسين مع فورم الدهيد عند درجة حرارة الغرفة واذا تم التسخين للدرجة ٥٠-٦٥ مئوية يحصل التفاعل بشكل أسرع وتحصل من لدنية قابلة للانضغاط بالتسخين والذوبان في المحلول المناسبة .

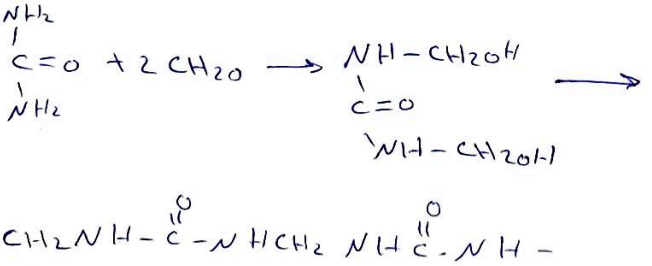


٥- الدائن الأمينية :

تحضر البوليمرات الناتجة من تفاعل مركبات تحتوي من مجموعات أمينية مثل اليوريا والميلامين مع الألدهيدات .

أ- لدائن يوريا-فورم ألدهيد:

تتفاعل اليوريا مع فورم ألدهيد في الدرجة ٦٠ مئوية كما يلي:



عليه تعدل هذه الدائن بإضافة العامل البوتيل وذلك بتشكيل روابط ايترية ويتم التفاعل بنزع الماء كما يلي :

$$HOCH_2NH-CO-NHCH_2OH + C_4H_9OH \longrightarrow$$

$$HOCH_2NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}NHCH_2OC_4H_9 + H_2O$$

$$n\ \begin{matrix} NHCH_2OC_4H_9 \\ | \\ C=O \\ | \\ NHCH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} -NH-CH_2OC_4H_9 \\ | \\ C=O \\ | \\ NH-CH_2- \end{matrix}\right]_n + nH_2O$$

وبذلك يفضل هذا الكحول المقاوم للماء والعوامل الكيميائية.

تستخدم لدائن يوريا-فورم الدهيد في تشكيل واسع كمواد عازلة عندما تكون رطوبة، وعندئذ يجب أن تكون ذات لزوجة عالية ومحتوية على كميات قليلة من الفورم الدهيد الحر.

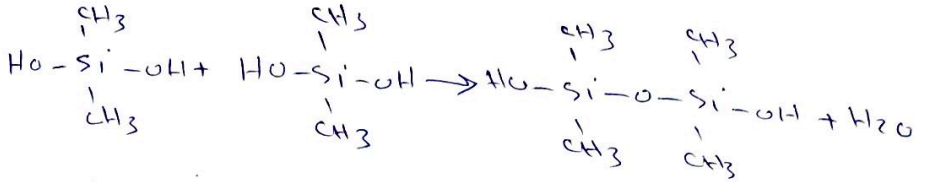
٥- بوليمرات سيليكونات polysilicon:

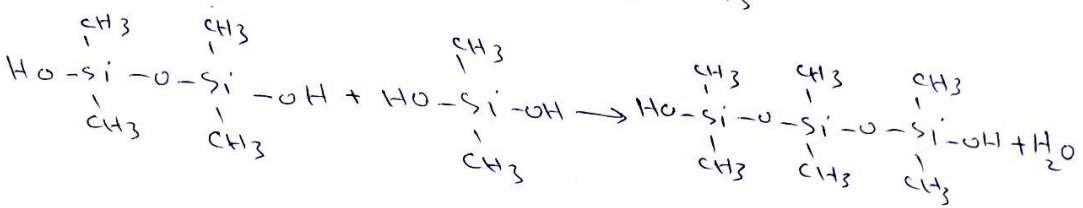
تعرف بوليمرات سيليكونات من مونومراتها التي تعرف أحيانا وفق طريقة غرينيارد وهي طريقة لا حاوية عديدة، أو وفق الطريقة المباشرة من تفاعل كلوريد الميثيل مع السيليكون:

$$Si + 2CH_3Cl \rightarrow Cl-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-Cl$$

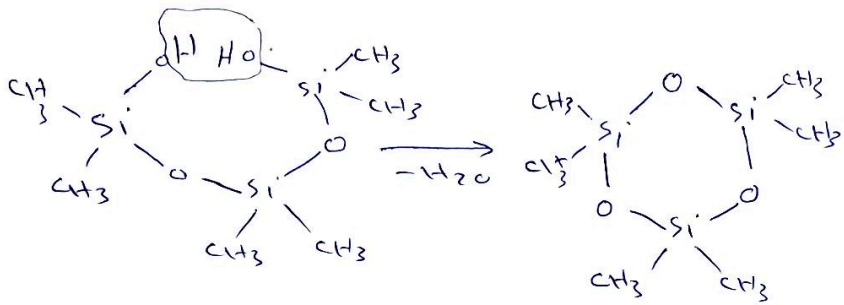
يتم استقبال بوليمرات سيليكونات بتفاعل الإماهة لثنائي ميثيل ثنائي كلورو سيليكون مع وسط معتدل أو قلوي أو حمضي ثم إجراء تفاعل التقاطف المتقدم للمركبات الناتجة.

$$Cl-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-Cl + 2HOH \xrightarrow[-2HCl]{} HO-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}-OH + 2HCl$$





وعلى هذه الجزيئات الأساسية أن تتكلف :



لبوليسيلوكسانات