

## Condensation Polymerization

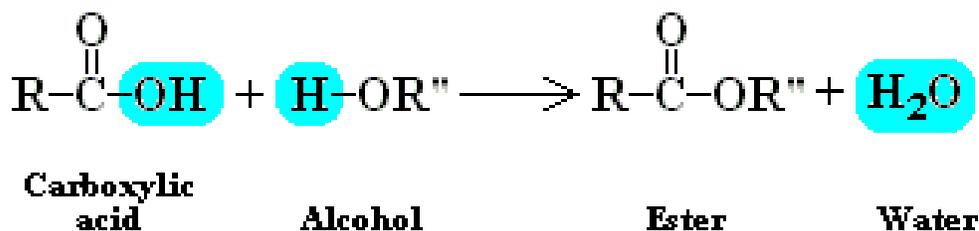
### Step-growth Polymerization,

Condensation polymers are any kind of polymers formed through a condensation reaction—where molecules join together--losing small molecules as by-products such as water or HCl, as opposed to addition polymers which involve the reaction of unsaturated monomers. Types of condensation polymers include polyamides, polyacetals and polyesters.

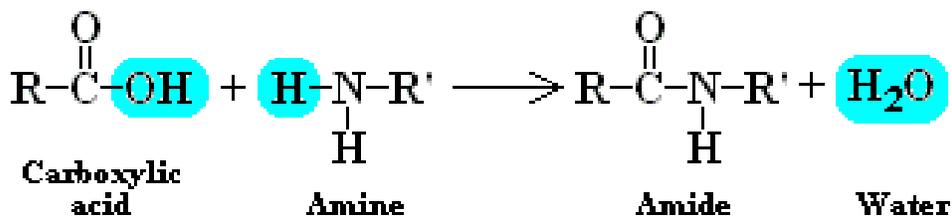
The functional group likes

The alcohol group is  $R-OH$ , carboxylic acid group  $RCOOH$  or amino group is  $R-NH_2$

When a carboxylic acid and an alcohol react, a water molecule is removed, and an ester molecule is formed.



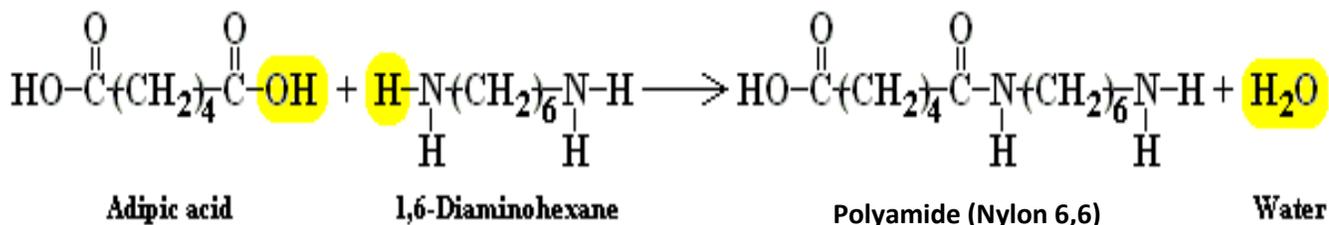
When a carboxylic acid and an amine react, a water molecule is removed, and an amide molecule is formed.



The monomers that are involved in condensation polymerization are not the same as those in addition polymerization. The monomers for condensation polymerization have two main characteristics:.

- Instead of double bonds, these monomers have functional groups (like alcohol, amine, or carboxylic acid groups).
- Each monomer has at least two reactive sites, which usually means two functional groups.

Example of the condensation polymerization of di-functional groups monomers.



The type of end product resulting from a condensation polymerization is dependent on the number of functional end groups of the monomer which can react.

Monomers with only one reactive group terminate a growing chain, and thus give end products with a lower molecular weight. Linear polymers are created using monomers with two reactive end groups and monomers with more than two end groups give three-dimensional polymers which are crosslinked.

في بلمرة التكاثف , ان جزيئات البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، وفي مراحل متأخرة من عملية البلمرة يحدث تفاعل بين هذه الجزيئات المتوسطة الوزن الجزيئي (oligomer) مما يؤدي الى زيادة بالوزن الجزيئي وتستمر الزيادة كلما طال وقت البلمرة الى ان تتكون جزيئة ذات وزن جزيئي عالي تسمى ب (Polymer). لذلك في هذه البلمرة يجب ان تكون عدد المجاميع الفعالة Functional groups متكافئة وهذا يعكس مدى اهمية استخدام كميات موزونة زوناً دقيقاً من المونومرات الحاملة لنوعية من المجاميع الفعالة، اضافة الى ذلك يجب ان تكون المونومرات نقيه وذلك لضمان وجود النسب المضبوطة Stoichiometry للمونومرات. ان وجود الشوائب ربما يؤدي الى تفاعلات ثانوية غير مرغوب بها تؤدي الى تحديد الوزن الجزيئي كما سنأتي الى ذكره لاحقاً.

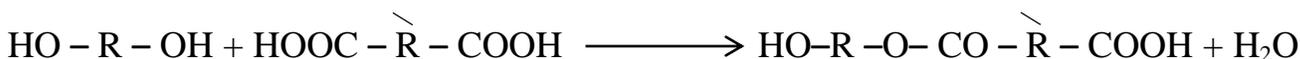
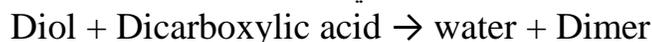
### أنواع بوليمرات التكثيف:

١- بوليمرات التكاثف الخطية او المستقيمة Linear Polymers : لحدوث تفاعل بلمرة لا بد من وجود أكثر من مجموعة فعالة واحدة في المونومر وان تكون قابلة للتفاعل على الأقل مع مجموعتان فعالتان. أي ان تكون له القدرة على التفاعل من الطرفين بواسطة مجموعات فعالة مثل (OH, COOH, NH) .

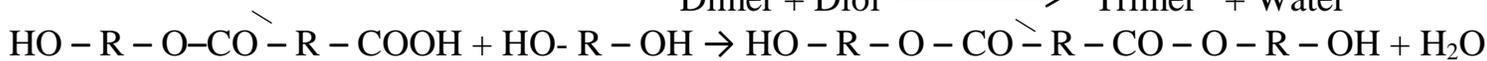
### خطوات البلمرة التكثيفية الخطية او المستقيمة Steps of condensation polymerization

• الخطوة الأولى:

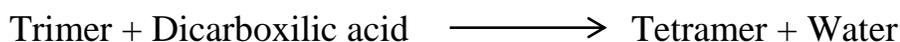
مثال ذلك هو تكوين البولي استر

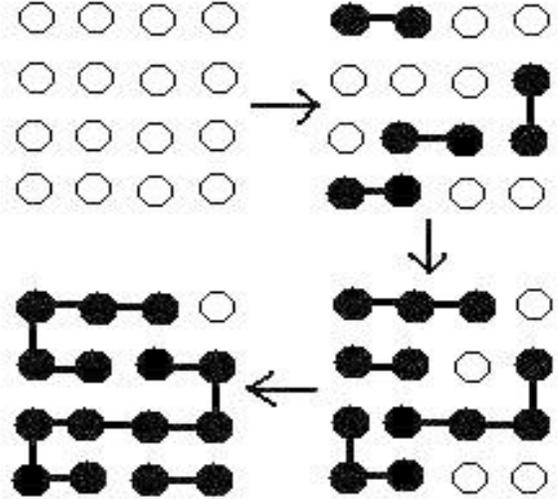
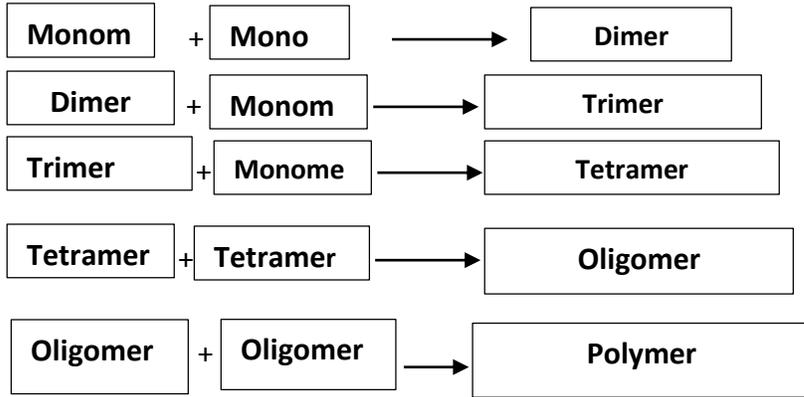
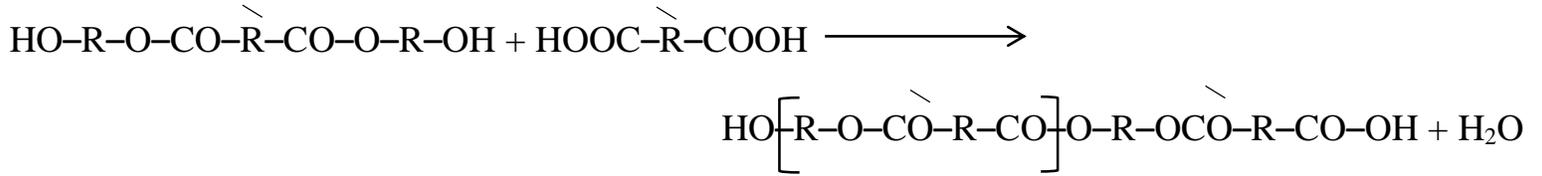


• الخطوة الثانية:

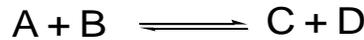


• الخطوة الثالثة:





كما ذكرنا سابقا ان تفاعلات التكثيف ينتج عنها ناتج ثانوي يكون عادة الماء , HCl او نواتج ثانوية اخرى. وبما ان تفاعلات التكثيف بصفة عامة وتفاعلات الاسترة بصفة خاصة هي من التفاعلات العكسية وتنتهي بالاتزان. لذلك من اجل الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يستوجب ضمان ان يسير التفاعل باتجاه واحد ولأطول فترة زمنية ممكنة او لحين استهلاك كل المونومرات الداخلة في التفاعل, لذا يجب وبأستمرار ازالة الناتج الثانوي المتكون في تفاعل البلمرة وبذلك نضمن ان يكون اتجاه التفاعل نحو تكوين البوليمر النهائي.

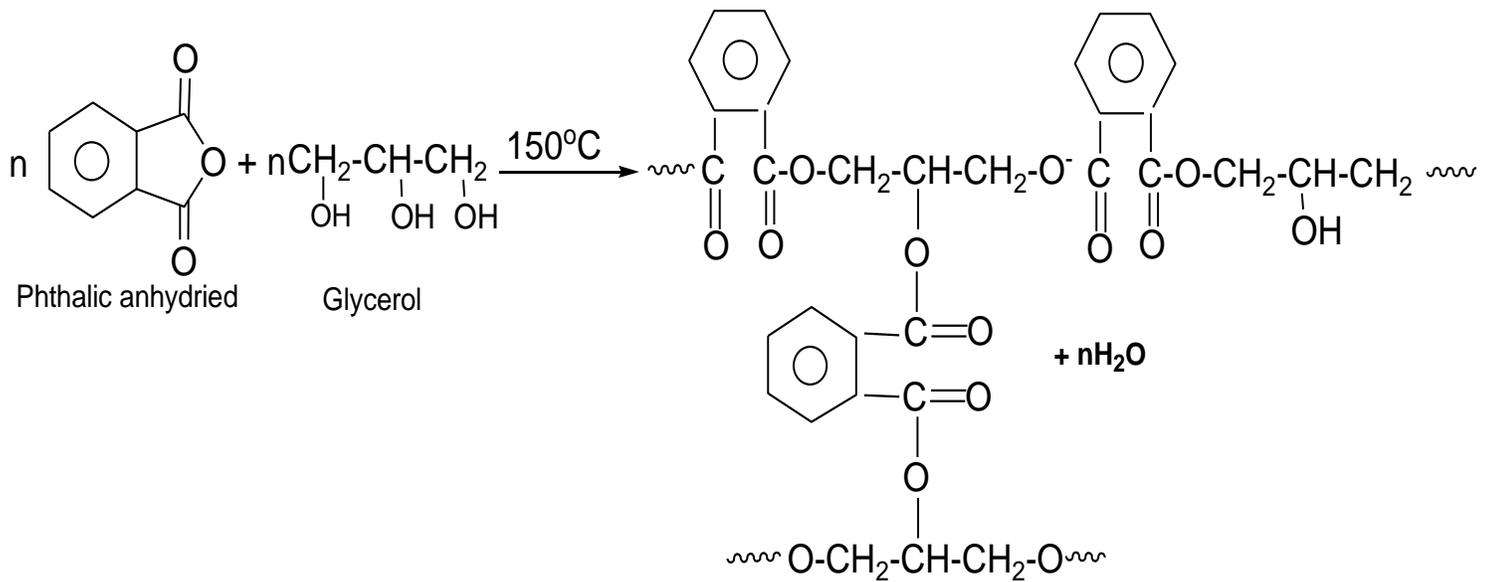


حيث A , B هما المونومرات المتفاعلة , C هو البوليمر المطلوب , D هو الناتج الثانوي الذي يجب التخلص منه اثناء التفاعل.

من اهم البوليمرات الخطية (المحضرة بطريقة البلمرة التكاثفية) هي, بولي اميد PAM وبولي استر ومن اهم صفاتها هو امكانية اعادة قولبتها وتغير شكلها عند تعريضها للحرارة وتسمى باللدائن او البوليمرات المطوعة للحرارة (Thermoplastic polymers) وتكون اما خطية او متفرعة وترتبط السلاسل فيما بينها نتيجة التجاذبات فيما بينها Intermolecular interaction او باواصر فيزيائية ضعيفة مثل قوى فان دير فالز Van der Waals

٢- بوليمرات التكتاف المتشابكة Cross linked polymers : في حال احتواء احدى او كلا المادتين الاولييتين على أكثر من مجموعتين فعاليتين ينتج البوليمرات المتشابكة ثلاثية الابعاد وذات اوزان جزيئية عالية. وتستخدم هذه الطريقة في تخليق الالياف الصناعية ومثال بسيط عليها بوليمر الفينول - فورمالدهيد (Bakelit) , بوليمرات اليوريا فورمالدهيد, الميلامين فورمالدهيد, وراتنجات الايبوكسي.

تسمى البوليمرات التكاثف المتشابكة البوليمرات المتشابكة Cross-linked polymers وبسبب التشابك فيما بين السلاسل البوليمرية بواسطة اواصر تساهمية قوية لذلك لا يمكن تلين هذه البوليمرات او اعادة تشكيلها بالحرارة لذلك تسمى بالبوليمرات غير المطاوعة للحرارة. (Thermosetting polymers)



تفاعل Phthalic Anhydride مع Glycerol (كلايكول) لتحضير Glyptal المستخدم في تصنيع الكازميت والمواد اللاصقة الحرارية

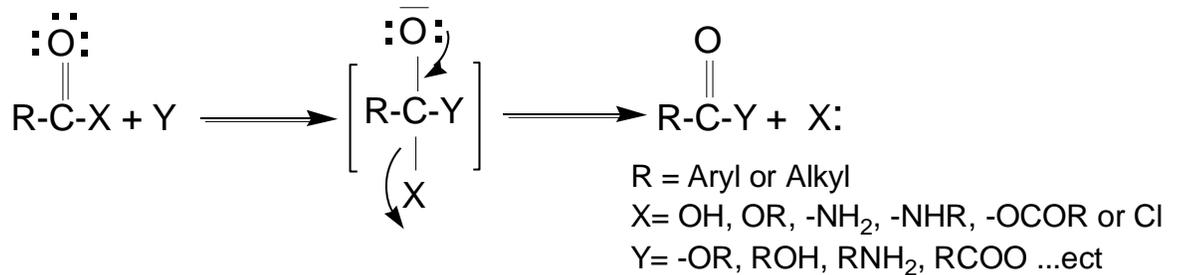
شروط عامة لاجراء عملية البلمرة التكثيفية :General requirement for condensation polymerization

- ١- الحاجة الى تسخين مزيج التفاعل بحدود ١٥٠-٢٥٠ م .
- ٢- ازالة الماء المتكون اثناء عملية البلمرة (في حالة البولي استرات و البولي اميدت) باستخدام التفريغ او بواسطة امرار غاز النيتروجين باستمرار خلال التفاعل واستخدام ضغط مخلخل مع استمرار التسخين أو استخدام قاعدة قوية لازالة الحامض (الناتج الثانوي) عند تفاعل الكلوريدات مع الكحولات. المتكون
- ٣- كعادة أي تفاعل استره فان التفاعل بطيء جدا لذا فإنه يحتاج الى اضافة كمية قليلة من حمض معدني كمساعد يضاف لإسراع التفاعل.
- ٤- من اجل الحصول على بلمرات ذات وزن جزيئي عالي يجب ان تكون النسب الحسابية الكيميائية محدودة تماما وفي حالة تساوي او قريب من التساوي وكلما بعدت النسب من التساوي كلما قل الوزن الجزيئي.

**ميكانيكيات بلمرة التكاثف : Mechanism of condensation polymerization**

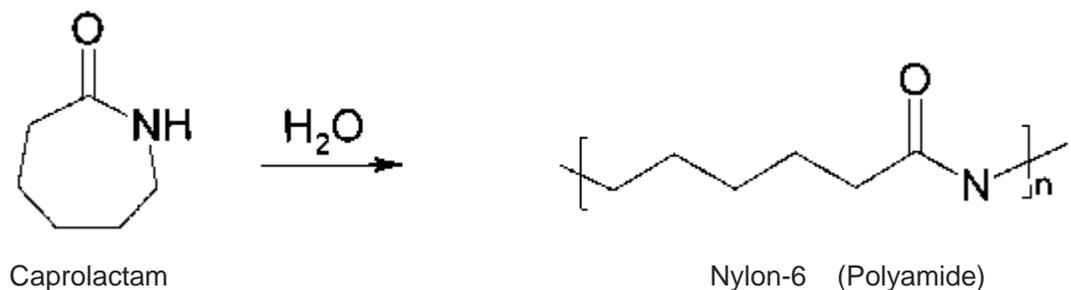
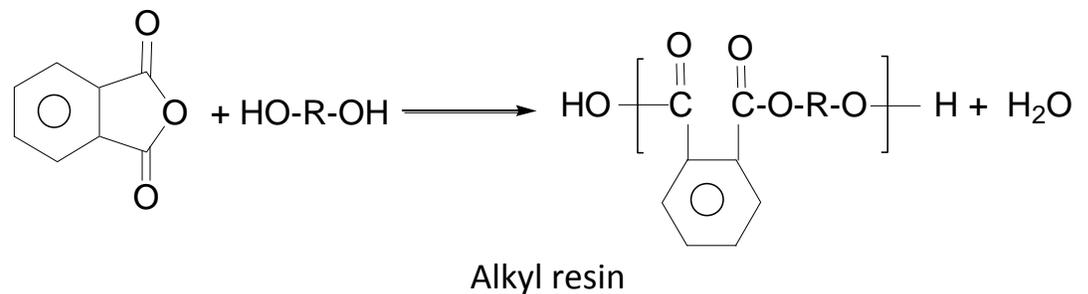
- ١- تفاعلات الاضافة والحذف على مجموعة الكربونيل  
Carbonyl addition-elimination mechanism

وهو من اكثر التفاعلات الكيميائية استعمالا في تحضير البوليمرات التكتيفية ويتضمن خطوتين الاولى اضافة على الاصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الحوامض الكربوكسيلية او مشتقاتها لتكوين مركب وسطي قلق ثم تليها خطوة الحذف وفقدان جزيئة صغيرة:

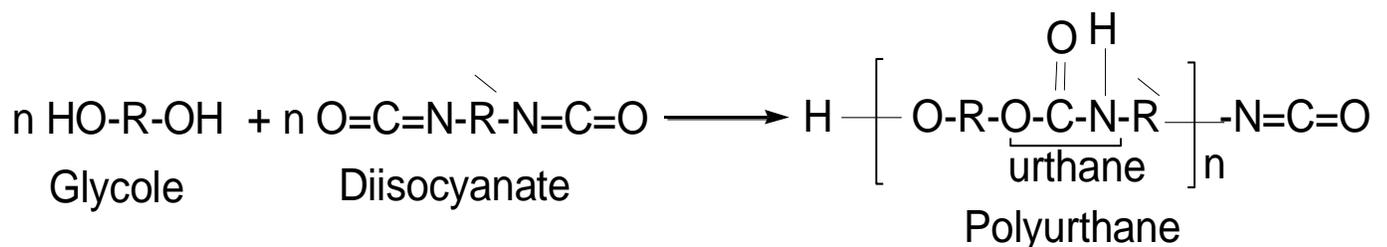


### ٢- تفاعلات فتح الحلقة Ring Opening Reactions

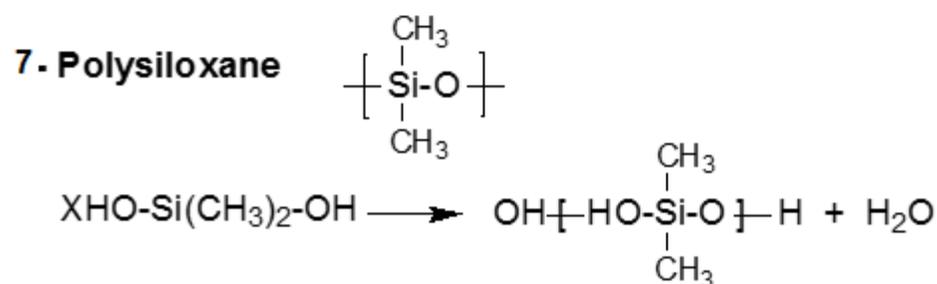
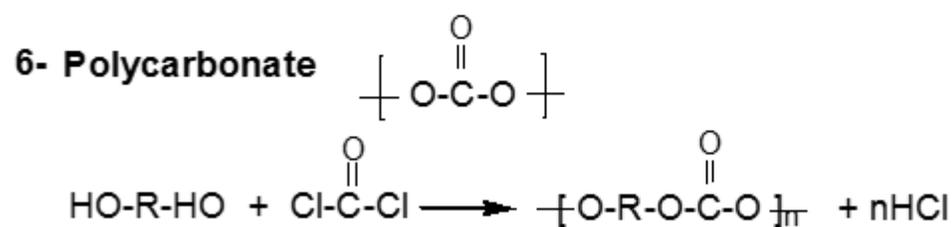
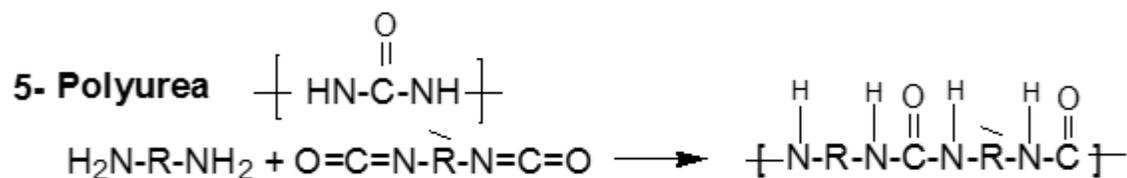
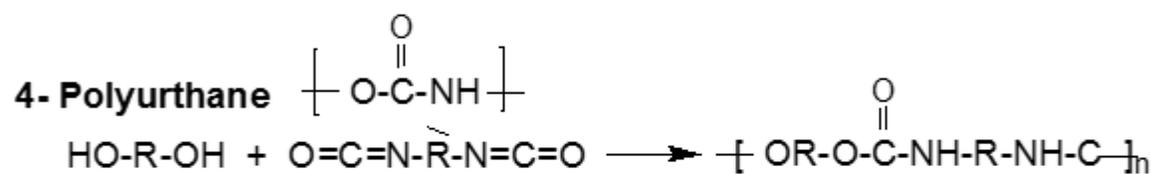
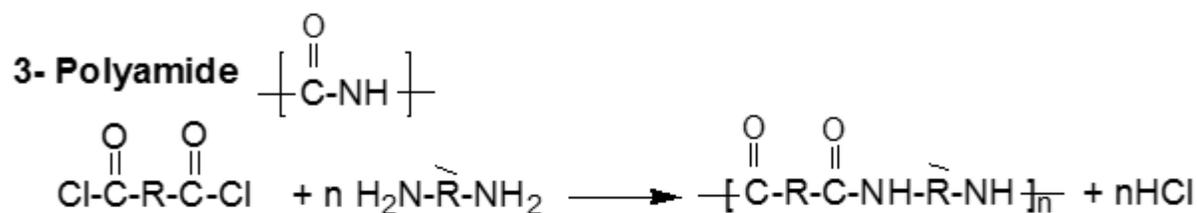
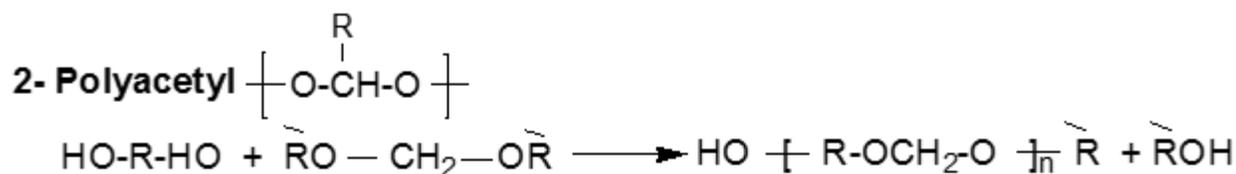
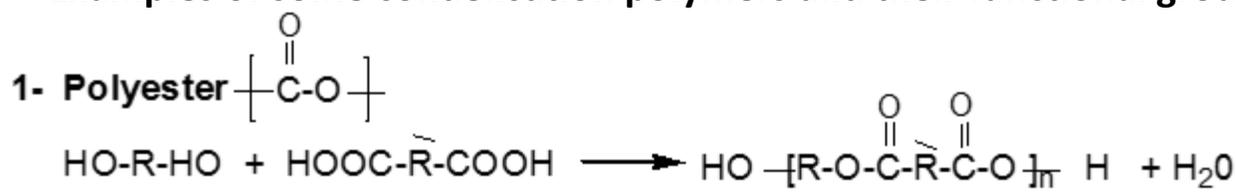
حيث يتفاعل الانهريد مع الكلايكول او كلوريد الحامض مع الكلايكول لتكوين بولي استر بميكانيكية فتح الحلقة



٣- تفاعلات الاضافة على الاصرة المزدوجة: مثل تفاعلات مركبات ثنائي ايزوسيانات مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل



• **Examples of some condensation polymers and their functional groups**



## العوامل المحددة لصفات البوليمر : Factors affecting polymer properties هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات:-

### ١- الوزن الجزيئي للبوليمر:

ان المركبات العضوية الاعتيادية لاتصلح ان تكون مادة بنائية للاجسام لانها لاتتحمل الضغط وهي عديمة التماسك او قليلة ! وغالبا ما تكون هشة القوام Brittle ، اما الاجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمقاومة والدوام. فاجزيئات البوليمرية تكون طويلة السلسلة وكبيرة الحجم وبعضها متفرع Branched او متشابك Crosslinked الامر الذي يزيد من صلابتها ومقاومتها , كما ان باستطاعة الجزيئات البوليمرية الامتداد واملء الفراغ في اتجاه الاحداثيات الثلاث ، كما ان المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان في المذيبات بسبب اوزانها الجزيئية العالية وصيغتها الوضعية.

### ٢- طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية:

ويقصد بطبيعة الجزيئة تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام. وبصورة عامة البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقيه في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية وثبات حراري , وان البوليمرات التي تحتوي على الاواصر الاثيرية C- Ether linkage O - C تمنح المادة قابلية المطاطية Elasticity ولمرونة Flexibility دون ان تنقطع مثل خيوط الاقمشة وكذلك المطاط .

### ٣- القوى الجزيئية Molecular Forces:

ان الجزيئات المتجمعة مع بعضها تعاني وتتأثر بعضها ببعض الاخر بقوى مختلفة تعمل من خلال الجزيئة الواحدة لمفردها او تؤثر على غيرها من الجزيئات , ومجموع هذه القوى تكون عاملا مؤثرا في أعطاء صفات فيزيائية معينة للمركب ومثال ذلك حالات المادة الثلاث وهي الحالة الصلبة والسائلة والغازية , حيث انها تنشأ عن مقادير القوى المؤثرة بين الجزيئات المختلفة والتي تدعى Intermolecular Forces اي القوى ما بين الجزيئات. ان قابلية المادة الصلبة على الانصهار او الغليان او امكانية تكوين خيوط طويلة او صفائح رقيقة ومتينة منها تصلح للاغراض الصناعية , كل ذلك يعتمد اساسا على طبيعة ومقدار القوى ما بين الجزيئات . والواقع القوى الجزيئية تصنف الى نوعين :

(أ) القوى الضمنية Intramolecular Forces : وهي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها

(ب) القوى المؤثرة بين الجزيئات Intermolecular Forces: وهي قوى تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة او للمواد المختلفة , اي ان الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها وهي على انواع مختلفة

١- تأثير الاقطاب بين الجزيئات Dipole Effect

٢- الاواصر الهيدروجينية Hydrogen Bonding

٣- الاستقطاب بواسطة الحث Induced Dipole

٤- قوى فاندر فالز Vander Waals Forces بنوعيتها التجاذب والتنافر.

٥- طاقة التماسك بين الجزيئات Cohesive energy and Cohesive energy density

## السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكثيفية: Molecular weight control in condensation polymerization

من المعروف ان للوزن الجزيئي تأثير كبير على الصفات المختلفة للبوليمرات لذلك تستخدم طرق مختلفة للسيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره. ومن هذه الطرق:-

### ١- التبريد المفاجئ: Molecular weight control by quenching

في البلمرة التكثيفية يتغير الوزن الجزيئي طردياً مع الزمن لذلك فعند بلوغ الوزن الجزيئي الحد المطلوب بعد فترة زمنية محددة نستطيع تقليل سرعة البلمرة وإيقافها بالتبريد المفاجئ لمزيج التفاعل. من مساوئ هذه الطريقة ان البوليمر الناتج تنتهي سلسله بمجاميع فعالة قادرة على التفاعل من جديد عند تهيؤ الظروف الملائمة

٢- تغيير نسب المونومرات المتفاعلة : كما ذكرنا سابقاً في شروط اجراء البلمرة التكثيفية فان نسب الوزنية للمونومرات يجب ان تكون متكافئة, لذلك فعند استخدام نسب غير متكافئة من المونومرات فان عدد المجاميع المتفاعلة تكون غير متكافئة ايضاً, لذا يجب ان يحدث التفاعل الى نسب معينة فقط حيث تصبح معظم السلاسل البوليمرية منتهية بنوع واحد من المجاميع الفعالة المتماثلة غير القادرة على البلمرة فيما بينها, وبذلك يتوقف التفاعل بتغيير نسب المونومرات. بهذه الطريقة يمكن تحضير اوزان جزيئية محددة تقريبا وحسب الحاجة. من مساوئ هذه الطريقة هو ان البوليمر الناتج يكون غير مستقراً **Unstable** بسبب وجود المجاميع في نهاية السلاسل البوليمرية وهذه باستطاعتها القيام بتفاعلات ثانوية فيما بينها عند توفر الظروف الملائمة.

### ٣- استخدام مركبات احادية المجموعة الفعالة: Molecular weight control by using monofunctional compounds

السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات التكثيفية باستخدام مركبات تحمل مجموعة فعالة واحدة اذ تؤدي هذه المركبات الى انهاء تفاعلات التكاثر (النمو). لقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح في تحضير بوليمرات ذات اوزان جزيئية محددة كالبولي اميدات والبولي كاربونيت. ان البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة تكون اكثر استقراراً لان السلاسل البوليمرية تكون عادة منتهية بمجاميع غير فعالة.

### العلاقة بين نسبة التحول $P$ ودرجة البلمرة $DP$ (علاقة كاروثرس Carothers Equation)

أستطاع العلم كاروثرس "Carothers" من ايجاد علاقة بين نسبة تحول المونومرات الى بوليمر ودرجة البلمرة وكالاتي

$$P = N^{\circ} - N / N^{\circ}$$

حيث :  $P$  نسبة التحول  
 $N^{\circ}$  عدد جزيئات المونومر في بداية التفاعل  
 $N$  عدد جزيئات المونومر بعد فترة من بداية التفاعل (غير المتفاعلة)  
 $N^{\circ}-N$  عدد جزيئات المونومر الداخلة في التفاعل

$$P = N^{\circ}-N / N^{\circ}$$

$$P = N^{\circ}/N^{\circ} - N/N^{\circ}$$

$$P = 1- N/N^{\circ}$$

$$N/N^{\circ} = 1-P$$

$$N^{\circ}/N = 1/1-P$$

$$N^{\circ}/N = DP$$

$$DP = 1/1-P$$