الكيماوي بلال عبد الوهاب الرفاعي ***Chem. Bilal A. Al-rifaii***

مستشار في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية - مدرب التقنيات الصباغية في غرفتي صناعة دمشق وحلب

دمشق: هاتف: 3440538 011 ، حلب: 2262139 021 ، جوال: 584316 0944 - *b.rifatex@hotmail.com*

متعددات الاستر

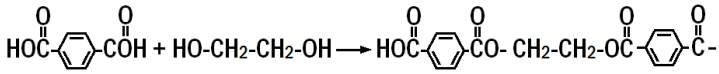
يمكن أن تشير عبارة عديدات الاستر *Polyesters* لمجموعة من المركّبات العضويّة مثل:

1- استر يحتوي جزيئه عدة وظائف استيرية، كأن تكون ثنائية أو ثلاثية. فينتج من تفاعل أسترة *Esterification* غول متعدد الوظيفة الغولية مع حمض أحادي الكربوكسيل، أو من تفاعل أسترة حمض متعدد الوظيفة الكربوكسيلية مع غول أحادي الوظيفة، كما هي حال استرة الغليسرين الثلاثي الوظيفة الغولية ليعطي استراً ثلاثي الوظيفة كالحموض الكربوكسيلية مثلاً:

$$\begin{matrix}CH_2\text{-}OH\\ CH\text{-}OH\\ CH_2\text{-}OH\end{matrix} + 3\ R\text{-}COOH \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\text{-}O\text{-}R\\ CH\text{-}O\text{-}R\\ CH_2\text{-}O\text{-}R\end{matrix} + 3\ H_2O$$

وتعطي أسترة حمض الفتاليك - وهو حمض ثنائي الكربوكسيل صيغته $C_6H_4(COOH)_2$ مع R-OH استراً ثنائي الوظيفة: (بارا) $RCOO\text{-}C_6H_4\text{-}COOR$، وتنتمي هذه الاسترات إلى مجموعة المركبات ذات الوظائف المتعددة المتجانسة Homo- أو غير المتجانسة Hetero.

2- الاسترات المتماثرة (المتبلمرة): وتتكون من حموض متعددة الوظيفة الحمضية أو أحد مشتقاته، وأغوال في جزيئاتها أكثر من مجموعة هيدروكسيل واحدة، فيرتبط طرف غولي بطرف حمضي عبر رابطة استيرية، وتتناوب الأجزاء الغولية مع الأجزاء الحمضية في سلسلة طويلة:



يعود الفضل إلى برزليوس *Berzelius* في اصطناع أول بولستر عام 1840، كما اكتشف سميث *Smith* الراتنجات الألكيدية عام 1901، وشاع استعمالها تجارياً عام 1920، وعرفت متعددات الاستر من النمط الألّيلي (من حمض الألّيل) والنمط الماليئي (من حمض الماليئيك)، ودخلت في الصناعة منذ عام 1940، وتصنف هذه البوليسترات حسب بناها ومميزاتها وتطبيقاتها في عدة أصناف:

1. البوليسترات الخطية المشبعة
2. البوليسترات الألكيدية *Alkyde*
3. البوليسترات غير المشبعة من النمط الماليئي أو من النمط الأليلي

1- عديدات الاستر الخطية المشبعة: يتم اصطناعها من تكاثف حمض ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية (المالونيك، الأديبيك، السيباسيك، الأزيلاييك، الفتاليك، التيرفتاليك) مع غول ثنائي الوظيفة الغولية (الإيتلين غليكول، البروباندیول، البوتانديول، والبولي غليكول).

فعند إضافة الحمض الثنائي الهيدروكسيل إلى الغول ثنائي الوظيفة بالشروط المناسبة تتم عملية البلمرة بالتكاثف معطياً البوليستر والماء، وهو تفاعل أسترة عادي كما في التفاعل التالي:

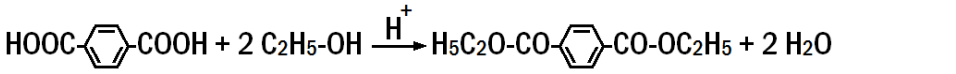
$$R\text{-}CO\text{-}OH + R'\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}OR' + H_2O$$

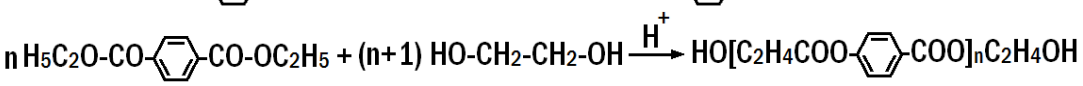
وينتج عنه بتكراره عدة مئات من المرات البوليمير المعني، كما في تفاعل حمض السكسنيك مع الإيتلين غليكول مثلاً لينتج البوليستر:

$$HO\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}OH + (n+1)\ \begin{matrix}CH_2\text{-}CH_2\\ OH\ \ OH\end{matrix} \xrightarrow{H^+} HO\text{-}[C_2H_4\text{-}O\text{-}CO\text{-}\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O]_n\text{-}C_2H_4OH + H_2O$$

بولي ايتيلين سكسينات

منتجات تكاثف بلا ماء أورتو حمض الفتاليك مع الغليكولات متماثرات متلدنة حرارياً وصهورة، ولا تصلح لصناعة الخيوط، وكذلك الحال للبوليستر الناتج من تكاثف حمض الإيزو فتاليك (ميتا حمض الفتاليك)، في حين أن البوليستر الناتج عن تكاثف الإيتلين غليكول مع حمض التيرفتاليك (بارا حمض الفتاليك) فيعتبر المادة الأساس لصناعة خيوط البوليستر الذي يطلق عليه في الولايات المتحدة اسم الدَاكرون *Dacron*، وفي أوربا التيريلين *Terylene*، ونظراً لصعوبة ذوبان حمض التيرفتاليك في المذيبات المعروفة، يتم تحويله أولاً إلى ثنائي ايتيل التيرفتالات ثم تكثيف الإستر مع الإيتلين غليكول:

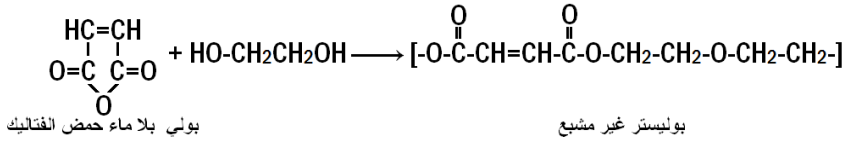




تنصهر هذه البوليسترات عند الدرجة 250°م، وتصنع منها خيوط (التِرغال والدَاكرون)، كما تستعمل كموادَّ بلاستيكية عالية المقاومة الميكانيكية وذات شفافية ممتازة ومقاومة عالية للدهون.

تعدّ خيوط البوليستر من أهم الخيوط التركيبية إنتاجاً وانتشاراً، حيث حلّت محل القطن والصوف في إنتاج الملابس الداخلية والخارجية، وتمتاز بعد اصطناعها بألوانها الزاهية الثابتة ومقاومتها العثة ومقاومتها للتقادم، ويستخدم البوليستر في صنع الستائر وربطات العنق والجوارب، وقد حلّ محل القطن في كثير من الأغراض الصناعية.

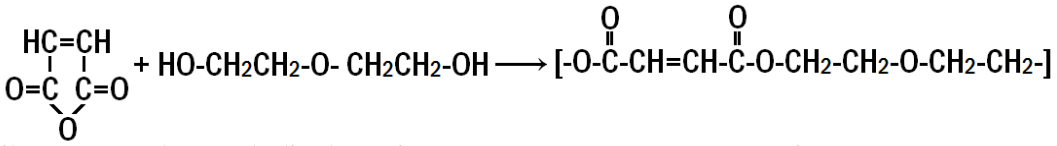
2- عديدات الاستر غير المشبعة من النمط الماليئي: يحضر أولاً بولستر وسطي غير مشبع ذو وزن جزيئي منخفض، وتكاثف بلا ماء حمض الماليئيك، " حمض غير مشبع " مع ثنائي ايتيلين غليكول كما هو مبيَّن في التفاعل من دون وجود أكسجين، فنحصل على زيت لزج بوزن جزيئي يراوح بين 2000 و4000، وتقوم حموض أخرى أو بلا ماءاتها مثل حمض الفوماريك، وضروب غليكول أخرى، مثل البروبيلين غليكول- بتفاعلات مشابهة.



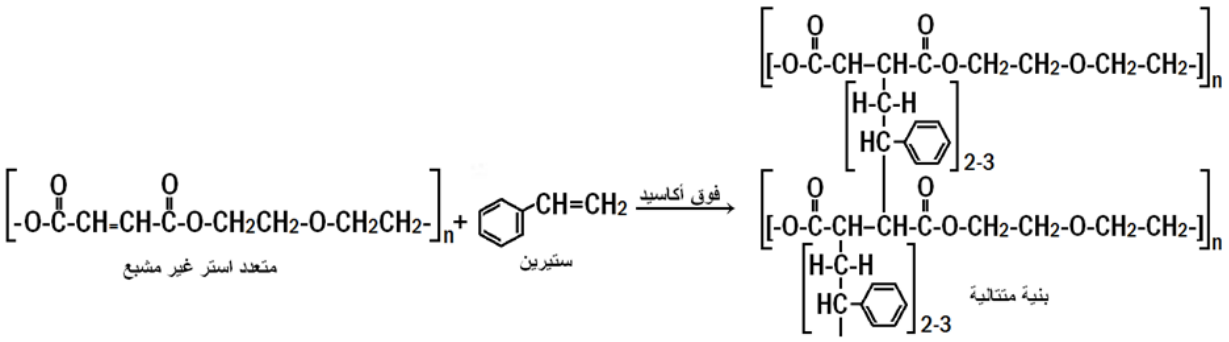
بولي بلا ماء حمض الفتاليك — بوليستر غير مشبع

النمط الماليئي

ويتبلمر البوليستر الوسطي الخفيف بتفاعله مع وحيد الحد *Monomer* من النمط الڤينيلي خلات الڤينيل *vinyl*، والستارين، وميتا ميتيل أكريلات وبوجود فوق أكسيد ووسيط لتسريع التفاعل، ويحسن دخول البوليستر الوسطي الخواص الميكانيكية للمتماثر، ويزيد من تحمل بعض القطع الصناعية النارَ والحرارة والماء.



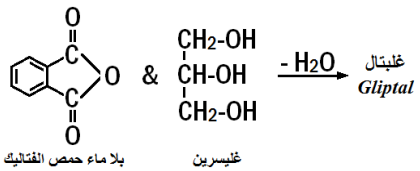
بولي بلا ماء حمض الفتاليك — ثنائي ايتيلين غليكول — متعدد استر غير مشبع



متعدد استر غير مشبع — ستيرين — بنية متتالية

3- عديدات الإستر من النمط الألكيدي *Alkyde*: يستحصل عليها من تكاثف متعددات الحموض المشبعة *Polyacids* أو غير المشبعة مع متعددات الغول، فإذا كان متعدد الغول المستعمل ثنائي الوظيفة نتج راتنج غير متصلد حرارياً، أي قابل للانصهار، أما إذا كان الغول المتحد مع ثنائي الحمض يحوي في جزيئه ثلاث زمر هدروكسيلية OH- على الأقل مثل: الغليسرول، البنتاإيريتريت، السوربيتول، المانتول، أو إذا كان جزيء الحمض الكربوكسيلي المستعمل تجاه ثنائي الغول يحوي ثلاث زمر كربوكسيل COOH- على الأقل مثل حمض الليمون (السيتريك)، نتجت راتنجات متصلدة حرارياً *Thermosetting*؛ أي إنها لا تلين بالتسخين، بل تزداد قساوة.

تعد المركبات الآتية من المواد الأساسية المستعملة في الحصول على الراتنجات الألكيدية: بلاماء حمض الفتاليك ومتماكباته، والغليسرول والبنتاإيريتريت. فالغلبتال *Glyptal* من بولسترات هذا النمط، ويستحصل بتفاعل بلا ماء حمض الفتاليك مع الغليسرول:



بلا ماء حمص الفتاليك — غليسرين — غلبتال *Gliptal*

النمط الألكيدي *Alkyde*

ويستعمل أحياناً مزيج من حموض مشبعة أو غير مشبعة في التفاعل مع مزيج من متعددات الأغوال للحصول على راتنجات أخرى، منها ما يشبه الراتنجات الطبيعية، مثل الراتنج الطبيعي الكولوفان *Colophane*. وتستعمل بعض الراتنجات الألكيدية في مجالات عدة، منها الطلاءات والدهانات الصنعية.

4- عديدات الاستر غير المشبعة من النمط الأليلي: وهي متماثرات ضروب استر ثنائي الأليل غير المشبعة $CH_2=CHCH_2OH$ مثل فتالات ثنائي الأليل ، وكربونات ثنائي الألّيل، وسكسينات ثنائي الألّيل إذ ينتج متماثر متشابك بتبلمر زمر الأليل كما يحصل في فتالات ثنائي الأليل.

أ- النمط الألّيلي: وتتم بلمرة وحيد الحد فتالات ثنائي الأليل مكوناً راتنج، وتستعمل الراتنجات المتبلمرة جزئياً ووحيد الحد في صناعة الطلاءات المقاومة كيمياوياً، وتستعمل كثيراً في التبلمر التساهمي *Copolymerization* مع بوليستر غير مشبع من النمط الماليئي 30% في لإنتاج القطع الصناعية المقاومة جداً.

تحضَّر بعض الراتنجات الأليلية الأخرى من كربونات الأليل والغليكول، وتستعمل في صناعة زجاج النظارات أو في صناعة القطع الضوئية، أو من سيانورات ثلاثية الألّيل المحسِّنة للخواص الميكانيكية للبولسترات الماليئية.

ويُحصل على البولسترات أيضاً من تفاعل تبادل إستري. من أشهرها تفاعلات التبادل بين إستر فتالات ثنائية المتيل $CH_3OOC-C_6H_4-COOCH_3$ والايتيلين غليكول $HO=CH_2CH_2OH$ لاصطناع بوليستر الداكرون المعروف:

$$CH_3OH-(CH_2CH_2O-CO-C_6H_4-CO-O-)n$$

يستعمل الليكسان *Lexan* في صناعة الأدوات المنزلية، ويحضر من تفاعل كربونات ثنائية الفينيل $(C_6H_5)_2CO_3$ أو الفوسجين $COCl_2$ مع البيس فينول $HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$.

Examples of manufacturing methods	Examples of polyesters	Number of repeating units	Composition of the main chain
Polycondensation of glycolic acid	Polyglycolide or Polyglycolic acid (PGA)	Homopolymer	Aliphatic
Ring-opening polymerization of lactide	Polylactic acid (PLA)		
Ring-opening polymerization of caprolactone	Polycaprolactone (PCL)		
Polycondensation of terephthalic acid with ethylene glycol	Polyethylene adipate (PEA)	Copolymer	
	Polyhydroxyalkanoate (PHA)		
	Polyethylene terephtalate (PET)	Copolymer	Semi-aromatic
Polycondensation of terephthalic acid with 1,4-butanediol	Polybutylene terephthalate (PBT)		
Polycondensation of terephthalic acid with 1,3-propanediol	Polytrimethylene terephthalate (PTT)		
Polycondensation of at least one naphthalene dicarboxylic acid with ethylene glycol	Polyethylene naphthalate (PEN)		
Polycondensation of 4-hydroxybenzoic acid and 6-hydroxynaphthalene-2-carboxylic acid	Vectran	Copolymer	Aromatic