

كيمياء الجزئيات الكبيرة (البوليمرات)



تأليف

الدكتور

كوركيس عبد آل آدم
استاذ مساعد في كلية العلوم
جامعة البصرة

الدكتور

ذنون محمد عزيز بيريادي
استاذ مساعد في كلية العلوم
جامعة بغداد

مقدمة

إنه من دواعي الغبطة والمسرة أن نشارك في حملة تعريب الكتب العلمية التي تتخذها وزارة التعليم العالي والبحث العلمي في القطر العراقي ، لما في ذلك خدمة لتسهيل عملية التعليم ونقل التكنولوجيا التي نحن بأأس الحاجة إليها لإنجاح نهضتنا العلمية والثقافية والصناعية .

ومن دواعي الفخر أن يكون كتابنا هذا باكورة الكتب المؤلفة في حقل كيمياء الجزيئات الكبيرة (البوليمرات) ، فهو من أوائل الكتب الشاملة باللغة العربية في هذا الموضوع إن لم يكن أول كتاب من نوعه .

يتناول الكتاب كما هو جلي من عنوانه « كيمياء الجزيئات الكبيرة » أي الجزيئات البوليمرية ويقع في اثني عشر فصلاً ، مع معجم ملحق به بالكلمات والمصطلحات العلمية ذات العلاقة بالموضوع .

ورغم أن الكتاب كتب لطلبة الصفوف المنتهية من مرحلة الدراسة الأولية العالية ، فإن باستطاعة طلبة الدراسات العليا الإفادة منه أيضاً . وعليه فإن المتوقع من القارئ لهذا الكتاب أن يكون ملماً بالكيمياء العامة والكيمياء العضوية الأولية قبل الإقدام على دراسة هذا الكتاب .

يتناول الفصل الأول مقدمة عامة لتعريف القارئ بعلم البوليمرات وتطوره التاريخي ، كما يتناول تسميتها والعوامل التي تحدد صفاتها . أما الفصل الثاني فخصص لتصنيف وتبويب البوليمرات وأنواعها . والفصول الباقية (من الفصل الثالث إلى نهاية العاشر) فنتناول البلمرة بأنواعها إضافة إلى البلمرة المشتركة ، بينما خصص الفصلين الأخيرين لدراسة وتشخيص البوليمرات .

وأهم ما يميز به الكتاب نسبة إلى الكتب المؤلفة سابقاً باللغة الانكليزية النقاط الآتية :

- 1 . جمع وتقديم أنواع التصنيف في فصل مستقل في بداية الكتاب .
- 2 . شمول الكتاب على أحدث الطرق في تسمية البوليمرات .
- 3 . تخصيص فصل مستقل لدراسة الأوزان الجزيئية للبوليمرات في نهاية الكتاب .
- 4 . التركيز على الكيمياء العضوية بالدرجة الأولى مع عدم إهمال دراسة حركية وميكانيكيات تفاعلات البلمرة المختلفة .
- 5 . دراسة تشخيص البوليمرات في نهاية الكتاب خلافاً لمعظم الكتب السابقة .

هذا وأن الكتاب زود بمعجم بالمصطلحات والتعابير الانكليزية العلمية ذات العلاقة بموضوع الكتاب ، إضافة إلى تزويد القارئ بقائمة مختارة بأشهر الكتب الدراسية والمراجع والدوريات في هذا الحقل . ونلتمس عذراً لعدم احتواء الكتاب على البوليمرات الطبيعية وذلك لالتزامنا بالمقررات المقررة في الموضوع من قبل وزارة التعليم العالي والبحث العلمي .

وختاماً فإننا نأمل قبول اعتذارنا عن النواقص التي لا يخلو أي كتاب منها ،

ونتمنى من المعنيين بحقول البوليمرات أن لا ييخلوا علينا بملاحظاتهم وانتقاداتهم
حول الكتاب بغية تحسينه في المستقبل . وبهذه المناسبة نقدم شكرنا إلى وزارة
التعليم العالي والبحث العلمي وإلى كليتي العلوم وراثسة قسمي الكيمياء بجامعة
بغداد والبصرة لتكليفنا بهذه الخدمة الجليلة والله من وراء القصد .

المؤلفان

22 / 11 / 1980

المحتويات

21	الفصل الأول : مقدمة عامة	
	101 ماذا يقصد باليوليف	
23	201 مصادر البوليمرات	
23	البوليمرات الطبيعية	
23	البوليمرات المخلفة	
24	301 التطور التاريخي لعلم البوليمرات	
25	401 تسمية البوليمرات	
25	تسمية البوليمرات الخيطية	
26	تسمية البوليمرات التي يحتمل تكونها من تفاعلات الاضافة والتكثف	
27	تسمية البوليمرات التكثفية	
28	تسمية البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات)	
30	التسميات العامة والتجارية	
31	التسميات المعتمدة على نظام IUPAC العالمي	
33	العوامل المحددة لصفات البوليمر	501
33	الوزن الجزيئي	
33	طبيعة سلاسل الجزئيات البوليمرية	

38.....	القوى الجزيئية	
42.....	طاقة التماسك بين الجزيئات	5.1
46.....	تمارين	6.1

الفصل الثاني : انواع البوليمرات وتصنيفها

53	البوليمرات اللاعضوية	102
55	البوليمرات العضوية	202
55.....	التصنيف التكنولوجي للبوليمرات	203
55.....	البلاستيكات	
56.....	البوليمرات المتصلبة حراريا	
56.....	الألياف	
57.....	البوليمرات المرنة (المطاطية)	
58.....	تصنيف البوليمرات المبني على التفاعلات المؤدية إلى تكوينها	402
58.....	التصنيف القديم للبوليمرات	
60.....	التصنيف الحديث للبوليمرات	
60.....	البلمرة ذات النمو المتسلسل	502
62.....	ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة الجذور الحرة	
	ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة	
67.....	تكوين الايونات الموجبة (كاتايونية)	
70.....	ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغيا	
71.....	البلمرة ذات النمو الخطوي	602
73.....	تمارين	702

الفصل الثالث : ظروف البلمرة

- 79..... البلمرة المتجانسة 1.3
- 80..... بلمرة الكتلة
- 81..... البلمرة في المحاليل
- 82..... البلمرة غير المتجانسة 2.3
- 82..... البلمرة في العوالق
- 84..... البلمرة في المستحلبات
- 87..... البلمرة بين السطوح
- 89..... تمارين 3.3

الفصل الرابع : البلمرة ذات النمو الخطوي

- 97..... تصنيف تفاعلات البلمرة التكتفية 1.4
- 97..... التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية الاضافة والحذف
التفاعلات المتضمنة على تكوين المركبات
- 103..... الحلقيّة والسلاسل البوليمرية
- 104..... تفاعلات مجموعة الكاربونيل المتضمنة على الاضافة والتعويض
- 105..... تفاعلات التعويض النيوكلوفيلية (الباعثة عن النواة)
- 106..... تفاعلات الاضافة الى الأصرة المزدوجة
- 106..... التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة
- 107..... تفاعلات التعويض الالكتروفيلية للمركبات الأروماتية
- 108..... حركية البلمرة ذات النمو الخطوي 2.4
حركية البلمرة التكتفية في حالة عدم
استخدام عامل مساعد خارجي
- 112..... حركية البلمرة التكتفية عند استخدام عامل مساعد خارجي

115	توزيع او انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر التكتفي الخيطي	3.4
118	السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكتفية	4.4
119	تمارين	5.4

الفصل الخامس : بعض البوليمرات ذات النمو الخطوي المهمة صناعيا

123	البولي استرات	1.5
123	مقدمة تاريخية	
124	البولي استرات الخيطية الاليفاتية	
126	البولي استرات الخيطية الأروماتية	
133	البولي استرات المتفرعة والمتشابكة	
139	البولي استرات المشتقة من حوامض غير كاربوكسيلية	
140	البولي أميدات	2.5
146	انبوي يوريا	305
147	البولي يوريثان	3.5
148	طرق تحضير البولي يوريثان	
150	البولي يوريثان المسامي (الرغوة)	
153	بعض البوليمرات ذات العلاقة بالبولي اميدات	505
153	راتنجات الفينول فورمالدهايد	605
154	تحضير الريسول	
157	تحضير النوفولاك	
159	راتنجات اليوريا فورمالديهايد	705
160	راتنجات الميلامين فورمالديهايد	805
162	تمارين	905

الفصل السادس : البلمرة ذات النمو المتسلسل (بلمرة الاضافة) بواسطة الجذور الحرة

انواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة	1.6
170..... الجذور الحرة	
171..... بادئات حرارية	
172..... بادئات ضوئية	
173..... بادئات الأوكسدة والاختزال	
173..... حركية بلمرة الاضافة بواسطة الجذور الحرة	2.6
181..... بعض البوليمرات الصناعية ذات البلمرة بواسطة الجذور الحرة	3.6
182..... بولي اثيلين واطىء الكثافة	
188..... بولي ستايرين	
191..... بولي (كلوريد الفايثيل)	
197..... تمارين	406

الفصل السابع : البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية

205..... البلمرة الكاتايونية	1.7
205..... المونوميرات المناسبة للبلمرة الكاتايونية	
207..... البادئات المستخدمة في البلمرة ذات النمو المتسلسل الكاتايونية	
مراحل البلمرة الكاتايونية باستخدام العوامل	
209..... المساعدة من نوع فريدل - كرافتس	
211..... حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل الكاتايونية	
213..... بعض البوليمرات الصناعية ذات البلمرة الكاتايونية	
214..... البلمرة ذات النمو المتسلسل الانايونية	2.7
215..... المونوميرات المناسبة للبلمرة الانايونية	

217	البادئات المستخدمة في البلمرة الانايونية	
222	حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل الانايونية	
224	بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الانايونية	
227	العوامل المؤثرة على البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية	3.7
228	تأثير الحرارة	
228	تأثير المذيب	
229	تأثير الأيون المرافق	
232	تمارين	4.7

الفصل الثامن : البلمرة المنتظمة فراغيا او البلمرة التناسقية

238	الاشياء البوليمرية	1.8
	العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي في بلمرة	2.8
242	مركبات الفانيليل	
244	ميكانيكية البلمرة المنتظمة فراغيا	3.8
246	بلمرة زيكلر - ناتا للالكينات غير المستقطبة	4.8
251	العوامل المساعدة لزيكلر - ناتا	
254	ميكانيكية البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة لزيكلر - ناتا	
257	حركية البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة للمساعدة لزيكلر - ناتا	
257	المساعدة لزيكلر - ناتا	
257	البلمرة التناسقية باستخدام الاكاسيد الفلزية كعوامل مساعدة	5.8
258	البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة لألفن	6.8

7.8 تمارين 260

الفصل التاسع : بلمرة المونوميرات الحلقية

- 1.9 ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية 267
- 2.9 بلمرة الايثرات الحلقية 270
- البلمرة الانايونية للايثرات الحلقية 271
- البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية 272
- 3.9 بلمرة الاميدات الحلقية 277
- البلمرة الانايونية للاميدات الحلقية 278
- البلمرة الكاتايونية للاميدات الحلقية 281
- 4.9 بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كعامل مساعد 284
- 5.9 بلمرة السلوكزانات الحلقية 285
- البلمرة الانايونية للسلوكزانات الحلقية 285
- البلمرة الكاتايونية للسلوكزانات الحلقية 286
- 6.9 بلمرة بعض المونوميرات الحلقية الأخرى 287
- 7.9 تمارين 287

الفصل العاشر : البلمرة المشتركة والبوليمرات المشتركة

(الكوبوليمرات)

- 1.10 انواع الكوبوليمرات 294
- كوبوليمرات عشوائية 294
- كوبوليمرات متناوبة 295
- كوبوليمرات بلوكية 296
- كوبوليمرات مطعمة 296
- 2.10 كوبوليمرات تكثفية 297

297	تحضير الكوبوليمرات التكتفية	
301	استخدامات الكوبوليمرات التكتفية	
303	كوبوليمرات الاضافة	3.10
307	العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة	
309	تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر	
315	تغير تركيب الكوبوليمر مع نسب التحويل	
316	ايجاد نسبة فعالية المونومير	
317	البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة	4.10
317	العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة	
	العوامل المؤثرة على فعالية المونومير في	
319	البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة	
321	البلمرة المشتركة الايونية	5.10
321	البلمرة المشتركة الكاتايونية	
322	البلمرة المشتركة الانايونية	
323	تمارين	6.10
	الفصل الحادي عشر : خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها	
327	الخواص الفيزيائية للبوليمرات	1.11
328	التبلور ودرجة الانصهار	
333	الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي	
336	الخواص الميكانيكية للبوليمرات	2.11
337	قوة الشد	
338	قوة التصادم	
338	خصائص ميكانيكية أخرى	

338 تحليل البوليمرات	3.11
340 التحليل الحراري	
340 التحليلات الوزنية الحرارية	
341 التحليل الطيفي للبوليمرات	4.11
344 التحليل بواسطة اطياف الاشعة تحت الحمراء	
345 الاطياف فوق البنفسجية	
348 اطياف الرنين المغناطيسية	
349 تمارين	5.11

الفصل الثاني عشر : الوزن الجزيئي للبوليمرات

355 مقدمة عامة	1.12
359 تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي (المعدل الحسابي)	2.12 ✓
359 تعيين المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية الطرق المعتمدة على ارتفاع درجة الغليان	
361 وانخفاض درجة الانجماد	
362 الطرق المعتمدة على الضغط البخاري الأزموري	
363 الطرق المعتمدة على الضغط الأزموري	
367 تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي	3.12
	قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي (Mw) بواسطة	
367 تشتت الضوء	
	قياس Mw بواسطة الطرق المعتمدة على	
368 قوة الطرد المركزية	
370 تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي	4.12
	انتشار او توزيع الوزن الجزيئي للبوليمرات وطرق	5.12

- 374 تجزئة البوليمرات
- 375 الترسيب التجزيئي
- 375 تجزئة البوليمرات بواسطة الاستخلاص
- 378 تجزئة البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوغرافي

مقدمة

- 1.1 ماذا يقصد بالبوليمر
- 2.1 مصادر البوليمرات
- 3.1 تطور علم البوليمرات تاريخياً .
- 4.1 تسمية البوليمرات .
- 5.1 العوامل المحددة لصفات البوليمرات .
- 6.1 طاقة التماسك بين الجزيئات البوليمرية .
- 7.1 تمارين .

الفصل

1



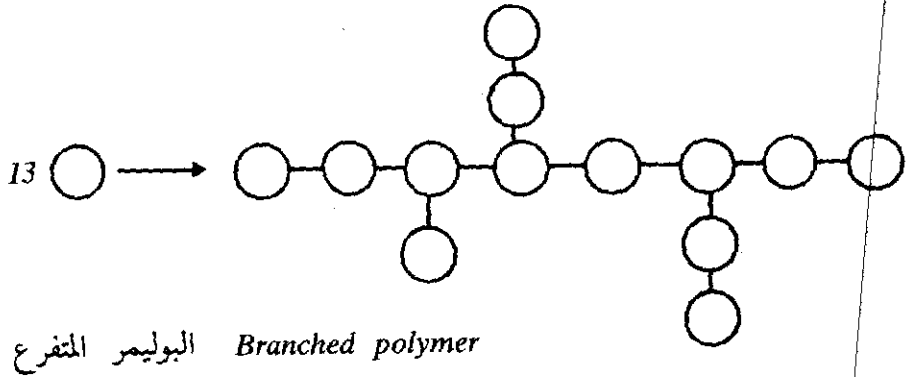
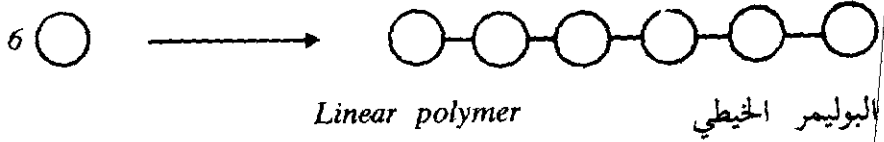
مقدمة عامة

INTRODUCTION

1.1 ماذا يقصد بالبوليمر

إن كلمة البوليمر لاتينية الأصل وهي مركبة من مقطعين هما « *poly* » وتعني متعدد ومير « *mer* » وتعني الوحدة . لذلك الـ *polymer* « بوليمر » تعني متعدد الأجزاء ولغرض السهولة ستستعمل كلمة بوليمر بدلاً من متعدد الأجزاء . إن علم البوليمرات يبحث عن المواد التي تكون جزيئاتها كبيرة وبوليمرية والتي تتكون عادة نتيجة لارتباط جزيئات صغيرة ببعضها كيميائياً وتدعى هذه الجزيئات الصغيرة بالمونومير (*Monomer*) . فالوحدة البنائية الصغيرة للبوليمر والمسماة بالمونومير يمكن أن تمثل بحلقة واحدة في سلسلة معدنية طويلة لاحظ (الشكل 1.1) .

فالجزيئة أو السلسلة البوليمرية *polymer chain* تنتج عن ارتباط كيميائي بين عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والتي سمينها بالمونومرات مكونة للسلاسل البوليمرية الطويلة . ويجوز أن تكون الجزيئة الناتجة متفرعة ويدعى عندئذ البوليمر بالبوليمر المتفرع *Branched polymer* كما هو موضح في الشكل 1.1 ويشار عادة إلى عدد الوحدات المتكررة *Repeating units* أو عدد الوحدات البنائية *Structural units* والتي هي في الواقع عدد المونومرات المتحدة في سلسلة واحدة ، يشار إليها بالمصطلح درجة البلمرة *Degree of polymerization* ويرمز لها بـ D_p أو X_n . ولما



(الشكل 1.1)

كانت جزيئات البوليمر الواحد غير متساوية جميعاً في درجة البلمرة ولذلك يعبر عن درجة البلمرة بمعدل درجة البلمرة ويرمز لها بـ \bar{D}_p أو \bar{X}_n .

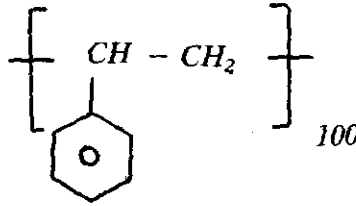
وتكون في بعض الأحيان درجة البلمرة واطئة ، وبذلك يكون الوزن الجزيئي للبوليمر واطئاً ، وتتراوح درجة البلمرة هذه بين 10 إلى 20 ، وعندئذ يطلق الاسم أوليكومير *Oligomer* على هذا النوع من البوليمر . أما البوليمرات الصناعية الشائعة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين $100 = \bar{D}_p$ للصبوغ والمعاجين اللاصقة ، و $1000 = D_p$ أو أكثر للمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية الصلبة .

وعليه فإن درجة البلمرة مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر بمعرفة \bar{D}_p والوزن الجزيئي للمونومر باستعمال العلاقة البسيطة التالية .

الوزن الجزيئي للبوليمر $= \bar{D}_p \times$ الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة فمثلاً لو

أخذنا نموذجاً من البولي ستايرين *polystyrene* الذي له $\bar{D}_p = 100$ فإن وزنه الجزيئي سيكون :

الوزن الجزيئي $= 100 \times$ الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة



∴ الوزن الجزيئي $= 104 \times 100 = 10400$ ويمكننا التعبير عن درجة البلمرة بالنسبة إلى عدد الجزيئات البوليمرية في أية لحظة (N) وعدد الجزيئات المونوميرية عند بداية البلمرة (N_0) كما يلي ؛ -

$$\bar{D}_p = X_n = N_0 / N$$

2.1 مصادر البوليمرات Polymer Sources

يمكن الحصول على البوليمرات من مصدرين أساسيين هما :-

1- البوليمرات الطبيعية Natural polymers .

وهي مركبات مصدرها إما نباتي أو حيواني ، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعي والأصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحزير الطبيعي وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية أو حيوانية . ومن المواد الغذائية التي تعد بوليمرات طبيعية هي النشاء والبروتين *Protein* والسلولوز *Cellulose* .

2- البوليمرات المحضرة Synthetic Polymers

وهي المواد التي غزت الأسواق العالمية حديثاً ومنها المواد البلاستيكية *plastics* والمطاط *Rubber* والجلود الصناعية *Synthetic Leather* وأقمشة النايلون

Nylons والبولي آستر *Polyesters* وبعض الأصباغ *dyes* والطلائح الواقية *Coatings* وغيرها . ومن هذا يتضح مدى أهمية هذا الحقل من حقول الكيمياء في خطط التنمية وازدهار القطر صناعياً واقتصادياً . وتدل الإحصائيات التي أجريت عام 1975 في الولايات المتحدة الأمريكية أن 75 ٪ من الكيميائيين يتعاملون مع البوليمرات بصورة مباشرة أو غير مباشرة .

3.1 - تاريخ علم البوليمرات وتطوره :

Historical Development of Polymer Science

استعمل الإنسان القديم منذ فجر التاريخ المنتجات النباتية والحيوانية البوليمرية لأغراض مختلفة في حياته اليومية . فقد استخدم الإنسان القار *Pitch* والراتنج *Resins* النباتية قبل آلاف السنين . وقبل قرن واحد فقط تجمعت صفات البوليمرات الفريدة عند الإنسان . فقد استعمل اسم (الغروي) *Colloid* للدلالة على المواد البوليمرية آنذاك لتمييزها عن المواد المتبلورة *Crystalline* . وإن اصطلاح الغروي أصبح يعني فيما بعد حالة من حالات المادة كمثباتها الحالة الغازية والسائلة والصلبة ، وفيما بعد ذلك تبين خطأ التصنيف هذا .

إن الفرضية القديمة القائلة بأن المواد الغروية تتكون بسبب أوزانها الجزيئية العالية يعود تأريخها إلى ما قبل سنة 1880 ميلادية حيث لم تكن هناك طريقة معروفة لايجاد الأوزان الجزيئية ريثما جاء العالمان فانت هوف وراولت سنة 1880 ووصفا طريقتهما المعروفة لايجاد الأوزان الجزيئية .

فعندما استعملت طريقة راؤلث لايجاد الأوزان الجزيئية لبعض المواد البوليمرية كالمطاط والنشأ نتجت لديهم أرقام عالية تتراوح بين 10,000 إلى 40,000 ولم يصدقوا بصحة هذه الأوزان الجزيئية لعدم شيوعها آنذاك وكذلك بسبب المفهوم السائد حينئذ بأن قانون راؤلث *Raults Law* لا ينطبق على المحاليل الغروية .

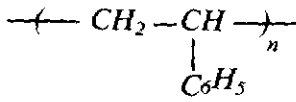
بالإضافة إلى التصور الخاطئ عن ماهية وطبيعة الجزيئات الكبيرة فقد كان الاعتقاد بأن الجزيئات الكبيرة (البوليمرية) تتكون من اقتراب الجزيئات الصغيرة من بعضها بفعل عامل التجاذب الفيزيائي بين هذه الجزيئات *physical Interaction* . وبالرغم من استطاعة العاملين في بعض المختبرات من تحضير بوليمرات مختلفة *Synthetic polymers* كالمطاط والمواد البلاستيكية إلا أن دراسة علمية منتظمة لميكانيكيات البلمرة وطبيعة القوى المؤثرة بين الجزيئات البوليمرية لم تبدأ إلا بعد سنة 1900 ميلادية ففي سنة 1928 مثلاً تمكن العالمان مارك وماير من معرفة الكيمياء الفراغية *Stereochemistry* للمطاط . وتوالت بعدها الاكتشافات والاختراعات المختلفة في حقل البوليمرات نذكر منها اكتشاف النايلون (1928) والبولي اثيلين (1937) والتفلون *Teflon* (1938) واليوم أصبحت دراسة البوليمرات والبلمرة فرعاً علمياً قائماً بذاته ويدرس في كثير من الجامعات المعروفة كاختصاص دقيق .

4.1 تسمية البوليمرات *Polymer nomenclature*

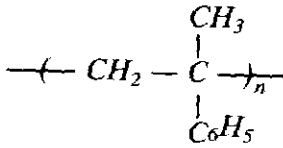
لم يتفق لحد الآن على تسمية موحدة ومنظمة للبوليمرات ، فيلاحظ هناك أكثر من طريقة واحدة للتسمية ولكنها جميعاً تسميات مقبولة ومستخدمة ولذلك سنشرح كل هذه الأنواع من التسميات مع التأكيد على تلك التسميات المستخدمة من قبل الجمعية الأمريكية الكيماوية ومؤسسة الـ *Chemical Abstract* وكذلك جمعية الـ *IUPAC* .

1.4.1. البوليمرات الخيطية البسيطة *Linear chain polymers*

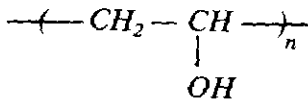
تسمى بأسماء المونومرات المكونة لها . ويهمل ذكر المجاميع الطرفية في الجزيئة البوليمرية . إن هذا النوع من التسمية لا يشير إلى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث مدى تشابكها *Cross Linking* أو تفرعها *Branching* . وتتلخص طريقة التسمية هذه بكتابة كلمة بولي (*poly*) قبل الاسم العلمي للمونومير مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين إذا كان اسماً مركباً أو معقداً كما في الأمثلة التالية :



بولي ستايرين
poly styrene



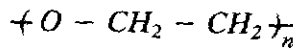
بولي (ألفا ميثل ستايرين)
poly (alpha-methylstyrene)



بولي (كحول الفانيل)
poly (Vinyl-alcohol)

2.4.1 تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثف أو الإضافة

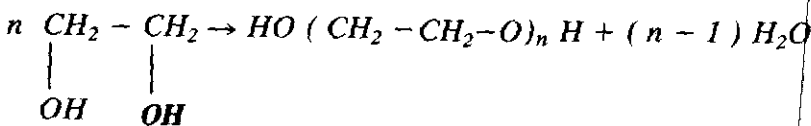
تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثف أو أنها تتكون من بلمرة مونومير آخر بطريقة الإضافة . أي يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين مثال ذلك البوليمر أدناه :



يسمى مثل هذا البوليمر نسبة إلى المونومير $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ الذي يحضر منه بتفاعلات الإضافة التي تتم بطريقة فتح الحلقات *Ring opening polymerization* فعلى هذا الأساس يسمى :

بولي أوكسيران
أو بولي (أوكسيد الاثيلين) *Poly (ethylene Oxide)*

أما عند اعتباره مشتقاً من كلايكول الاثيلين *Ethylene glycol* وذلك بواسطة تفاعل التكثف المين أدناه :

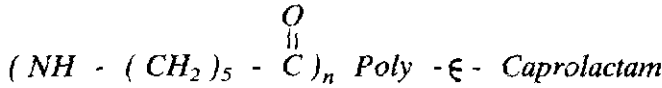


فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي :

بولي (كلايكول الاثيلين) *Poly (ethyleneglycol)* .
 أو بولي (1, 2- اثيلين داي أول) *Poly (1, 2 - ethylenediol)* .

3.4.1 - تسمية البوليمرات التكثفية *Nomenclature of condensation polymers*

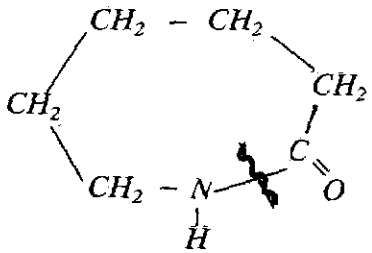
أ- يمكن تسمية البوليمرات التكثفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومير أو المونوميرات المكونة للبوليمر ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي :



بولي (ε - كابرو لاکتام) .

فعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزيئة الحلقية ذو

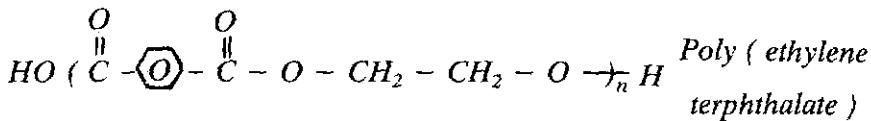
التركيب :



ε - Caprolactam

ε - كابرو لاکتام

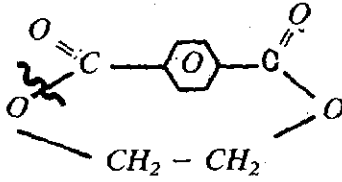
وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :



بولي (تيرفثالات الاثيلين) .

حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الاستر الحلقية

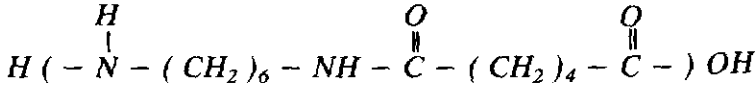
(اللاكتون) ذو التركيب الآتي :



Ethylene terephthalate

تيرفثالات الاثيلين

ب : تسمى بعض البوليمرات التكثفية الناتجة عن تكثف مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة « بولي » وبينهما المقطع كو - CO - كما في المثال الآتي :



Poly (hexamethylenediamine) - Co - adipylchloride

بولي (هكسامثيلين ثنائي أمين) - مشترك - أديليل كلورايد

4.4.1 تسمية البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات)

Nomenclature of copolymers

أ - تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً

Nomenclature of random Copolymer

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونومرين أو أكثر وذلك بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع كو (Co) فمثلاً يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتادايين كما يأتي :

Polystyrene - CO - butadiene

بولي ستايرين - مشترك - بيوتادايين

ويسمى الكوبوليمر المتكون من مثل ميثا اكريلات والستايرين كما يأتي :

Poly (methyl methacrylate) - Co - styrene

بولي (مثل ميثا اكريلات) - مشترك - ستايرين

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس

الطريقة ، فمثلاً عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتاديين والاكريлонتريل المعروف تجارياً بمطاط *ABS* ، كما يأتي :

Poly (styrene - Co - butadiene - Co - acrylonitrile)

بولي (ستايرين - مشترك - بيوتاديين - مشترك - اكريلونتريل)

ب - تسمية الكوبوليمرات المتناوبة

Nomenclature of alternating copolymer

تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونوميرات في السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع « كو » بالمقطع « *ALT* » من المصطلح *Alternative* والذي يعني « متناوب » وتسمى هذه الطريقة بطريقة « كريسا (*Ceresa*) » فمثلاً يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الاثيلين وأول أوكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي :

Poly (ethylene - ALT - Carbonmonoxide)

بولي (اثيلين - متناوب - أول أوكسيد الكربون)

ج - تسمية الكوبوليمرات المطعمة

Nomenclature of grafted copolymers

في الكوبوليمر المطعم الذي يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والآخرين يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه :

- A - A - A - A - A - A - A - A - Backbone chain

|
B
|
B
|
B
|

السلسلة الرئيسية

السلسلة المطعمة

grafted chain

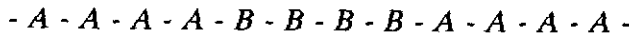
عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (Co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة « graft » التي تعني (مطعم) كما في المثال الآتي :

Poly (styrene - g - acrylonitrile)

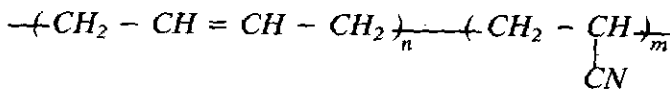
بولي (ستايرين - مطعم - اكريلونتريل)

د- تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية) (**Block copolymers**)

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها البعض الآخر بأواصر كيميائية كما مبين في المخطط الآتي :



عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع - o - بالحرف «b» الذي مصدره المصطلح *Block* فيمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكات من مونومرين مثل الاكريلونتريل والبيوتاديين ذو التركيب :



كما يلي : *Poly (Butadiene - b - acrylonitrile)*

بولي (بيوتاديين - ب - اكريلونتريل)

5.4.1 التسميات العامة والتجارية **Common and commercial names**

تسمى بعض البوليمرات بأسماء عامة وأسماء تجارية للسهولة فمثلاً يطلق على البولي أميدات بالنايلون ويشار عادة إلى عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات بأرقام تلي كلمة النايلون فمثلاً النايلون-6 يعني بأن البوليمر متكون من الكابرو لاكتام والنايلون - 66 متكون من حامض الاديبيك *HOOC - (CH₂)₄ - COOH Adipic acid* وهيكسامثيلين داي أمين *H₂N - (CH₂)₆ - NH₂ Hexamethylenediamine*

ويطلق على بولي (كلوريد الفايينيل) الاسم *PVC* وعلى بولي (رباعي - فلورواثيلين) التفلون *Teflon* ، والجدول 2.1 يتضمن بعض الأسماء التجارية المألوفة لبعض البوليمرات ذات الأهمية الصناعية .

6.4.1 - التسميات الكيميائية حسب النظام العالمي للتسمية IUPAC

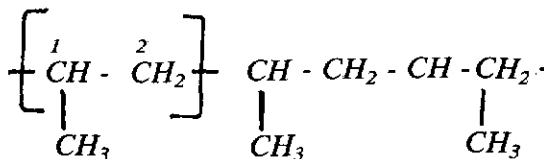
نظراً لتعقيد الترايب الكيميائية لبعض البوليمرات فقد وضعت المنظمة المعروفة بالاتحاد العالمي للكيمياء الصرفة والتطبيقية *IUPAC* عام 1974 نظاماً علمياً خاصاً بتسمية البوليمرات أسوة بالنظام الخاص بتسمية المركبات العضوية الأخرى .

في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة *Repeating unit* في سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها :

أ - أن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيماً .

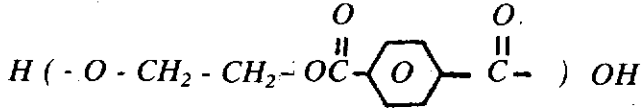
ب - إذا كانت في السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأوكسجين والتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية في ترقيم ذرات الوحدة المتكررة ، ولكي يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفي حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات في السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية في الترقيم كما يأتي : *O, S, Se, Te, N, P, As, B, Bi, ...* الخ

ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعاً نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية ، فعلى هذا الأساس تتم تسمية البوليمر الآتي :



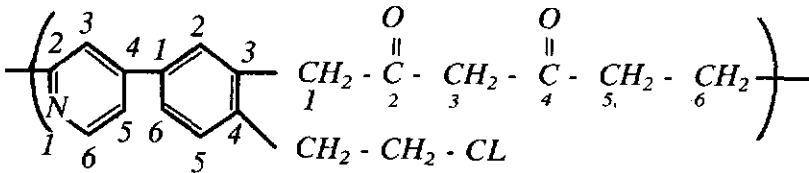
بولي (1- ميثيل - ايثيلين)
Poly (1 - methylethylene)

ويمكن تسمية بولي (تيرفثالات الايثيلين) *Poly (ethyleneterphthalate)* حسب هذه الطريقة كما يلي :



Poly (Oxy-ethylene - Oxy - terphthaloyl)
 بولي (أوكسي ايثيلين - أوكسي - تيرفثالويل)

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر أدناه :-



Poly { 2,4 - pyridinyl - [4 - (2 - chloroethyl) - (1,3 - - phenylene] - (2, 4 - dioxo - hexamethylene) }.

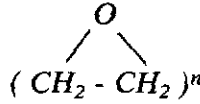
ويبين في الجدولين 1.1 و 2.1 أسماء بعض البوليمرات المهمة حسب الطرق المختلفة المتبعة في التسمية .

وبشكل عام فهناك نقطتان مهمتان جديرتان بالاهتمام ، الأولى تخص استعمال الأقواس عند تسمية البوليمرات وخاصة في حالة وجود أسماء مكونة من أكثر من مقطع واحد ، فعند تسمية البوليمر :-

بولي أوكسيد الاثيلين $\left(CH_2 - CH_2 - O \right)_n$ *Polyethyleneoxide*

أو بولي (أوكسيد الايثيلين) *Poly (ethyleneoxide)*

فإن التسمية الأولى - بدون استخدام الأقواس - قد لا تعني البوليمر المعني ، بل تعني البوليمر ذو التركيب التالي :



والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظة هي الارتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات ، فمثلاً قد يعبر عن البولي ستايرين بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعني بولي سلفونات (PS) أو قد يعني بولي سايلوكسان (PS) Polysiloxanes . . . وغيرها . لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة في الكتابات العلمية .

5.1 العوامل المحددة لصفات البوليمر :

Factors affecting Polymer properties

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهي :-

1.5.1 الوزن الجزيئي للبوليمر : Molecular weight of polymer

إن المركبات العضوية الاعتيادية لا تصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لا تتحمل الضغط وهي عديمة التماسك أو قليلة ! وغالباً ما تكون هشّة القوام *Brittle* ، أما الأجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمتانة والمقاومة والديموم . فالجزيئات البوليمرية طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع *Branched* أو متشابك *crosslinked* الأمر الذي يزيد من صلابتها ومقاومتها كما أن باستطاعة الجزيئات البوليمرية الامتداد وإملاء الفراغ في اتجاه الاحداثيات الثلاث كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان في المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية .

2.5.1 طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بطبيعة الجزيئة تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة . كل ذلك يؤثر في

جدول 1.1

تسمية بعض البوليمرات التكتيفية المهمة صناعياً حسب الطرق المختلفة للتسمية

الاسماء التجارية	التسمية الممندة على نظام IUPAC	التسمية العامة الممندة على التركيب الكيميائي أو على المصدر	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة في البوليمر
Polythene بوليثين	Polymethylene بولي ميثيلين	Polyethylene بولي إيثيلين	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Propanane بيروبانان	Poly (1-methylethylene) بولي (1 - ميثيل إيثيلين)	Polypropylene بولي بروبيلين	$\left[\text{CH} - \text{CH} \right]_n$ CH ₃
Styropole مثلاً ستاينوبول	Poly (1 - phenylethylene) بولي (1 - فينيل إيثيلين)	Polystyrene بولي ستايرين	$\left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$ C ₆ H ₅
PVC	Poly (1 - chloroethylene) بولي (1 - كلورو إيثيلين)	Poly (كلوريد الفينيل) (Vinylchloride)	$\left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$ Cl
Acrylic أكرليك	Poly (1-Cyanoethylene) بولي (1 - سيانو إيثيلين)	بولي (أكريلونتريل) poly (acrylonitrile)	$\left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$ CN

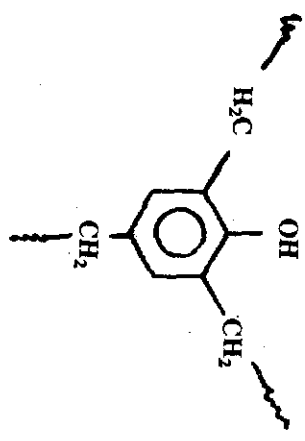
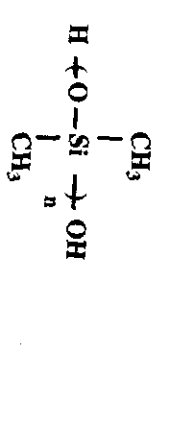
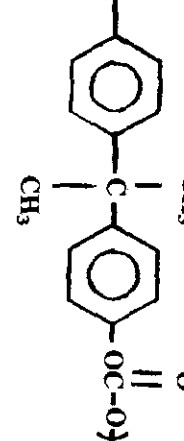
<p>Poly (butylene - 2 ene) بولي (بيوتلين - 2 - اين)</p>	<p>Polybutadiene بولي بيوتادين</p>	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
<p>Butyl Rubber مطاط البوتيل</p>	<p>Poly (1, 1 - dimethyleth) بولي (1,1 - داي ميثيل اثيلين)</p>	<p>Polyisobutylene بولي ايزوبيوتلين</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
<p>isoprene Rubber مطاط الايزوبرين</p>	<p>Poly (butylene - 1 - ene - 2 - methyl) بولي (بيوتلين - 1 - اين - 2 - ميثيل)</p>	<p>Polyisoprene</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
<p>Teflone</p>	<p>Poly (difluoromethylene) بولي (داي فلورو مثيلين)</p>	<p>poly (tetra fluoroethylene) بولي تترا فلورو اثيلين</p> $\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$

جدول (2.1)

تسمية بعض بوليمرات الإصاغة الهمة صناعياً حسب الطرق المختلفة للتسمية

التسميات التجارية	التسمية الممتدة على النظام IUPAC المائي	التسمية الممتدة على المصدر	التركيب الكيميائي للوحدة التكررة في البوليمر
بولي استراوزولين	poly (oxy - ethylene - oxyterphthaloyl)	poly (ethylene terphthalate) بولي (تيرفتالات الأثيلين)	$\text{H} \leftarrow \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \rightarrow \text{OH}$
نايلون - 6	Poly (amido - penta - methylene) بولي (أميدو - پنتاميلين)	Poly (caprolactam) (بولي) كابرولاكلام)	$\text{H} \left(\text{N} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} \right)_n \text{OH}$
نايلون - 66	poly (amido - hexamethylene - anido - tetramethylene) بولي (أميدو - هكساميلين - تيراميلين)	poly (hexamethylene - adipamide) بولي (هكساميلين اديب أميد)	$\text{H} \left(\text{N} - \begin{array}{c} \text{H} \\ \end{array} (\text{CH}_2)_6 - \text{N} - \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \end{array} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} \right)_n \text{OH}$

تیمہ جدول (2.1)

<p>فینوپلاست Phenoplast</p>	<p>Poly (2, 4, 6 - trimethylenephenol) بولی (2, 4, 6 - تری مٹیلین فینول)</p>	<p>Phenol - formaldehyde resin</p>	
<p>بولیمرات السلیکون Silicon polymer</p>	<p>Poly (Oxidimethyl silicone) بولی (اؤکسی مٹیل سیلیکون)</p>	<p>بولی سیلوکسان polysiloxane</p>	
<p>بولی کاربونات Polycarbonate</p>	<p>Poly 2,2 - propane - bis (4 - phenyl) Carbonate بولی (2, 2 - پروپان - بیس - 4 - فٹیل) کاربونات</p>	<p>poly (bisphenol - A - Carbonate) بولی (کاربونات - بیس - فینول - اے)</p>	

الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام ، وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقيه في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية ، أو أن البوليمرات التي تحتوي على الاصرة الاثيرية *Ether* *Linkage C - O - C* تمنح المادة قابلية المرونة *Elasticity* وسهولة اللوى *Flexibility* دون أن تنقطع ، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط . أن طبيعة الجزئيه البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزئيات في تكوين التراكيب المتبلورة *Crystalline structures* .

3.5.1 القوى الجزئية *Molecular forces*

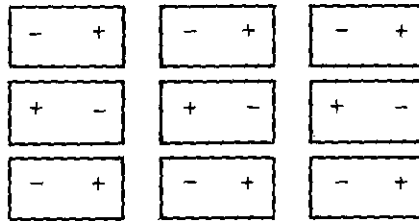
إن الجزئيات المتجمعة مع بعضها تعاني وتتأثر بعضها البعض الآخر بقوى مختلفة تعمل من خلال الجزئية الواحدة لمفردها أو تؤثر على غيرها من الجزئيات ، ومجموع هذه القوى تكون عاملاً مؤثراً في إعطاء صفات فيزيائية معينة للمركب مثال ذلك حالات المادة الثلاث وهي الحالة الصلبة والسائلة والغازية حيث أنها تنشأ عن مقادير القوى المؤثرة بين الجزئيات المختلفة والتي تدعى بـ : *Intermolecular forces* أي قوى ما بين الجزئيات ، كما أن قابلية المادة الصلبة على الانصهار أو الغليان أو إمكانية تكوين خيوط طويلة أو صفائح رقيقة ومتينة منها تصلح للأغراض الصناعية ، كل ذلك يعتمد أساساً على طبيعة ومقدار القوى ما بين الجزئيات . والواقع أن القوى الجزئية تصنف إلى نوعين :-

- القوى الضمنية : أي قوى تعمل ضمن الجزئية نفسها وتسمى بـ *Intra-molecular forces* .

- القوى المؤثرة بين الجزئيات : وتسمى كما أسلفنا قبل قليل بـ *Inter-molecular forces* وهي تؤثر بين الجزئيات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة ، أي أن الجزئية الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزئيات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها ، وهي أنواع مختلفة نشرحها كما يأتي :-

أ- تأثير الأقطاب بين الجزئيات *Dipole effect* : يظهر هذا التأثير في

الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الاثيل $\delta^{\oplus} CH_3 - CH_2 - CL \delta^{\ominus}$ حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزئية الضعيفة *Partical charges* والناجمة عن اختلاف ذرة الكلور والكاربون في قابلية جذب الالكترونات . ولذا فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة ، مثال ذلك جزيئات كلوريد الاثيل المثلة بالمستطيلات في الشكل (1-2) .



الشكل 1-2
ترتب الجزيئات القطبية

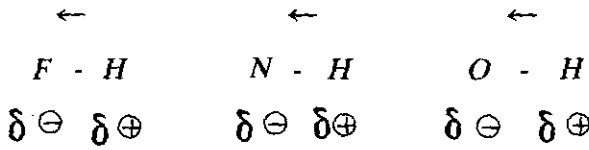
إن الترتيب المرسوم أعلاه يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها . ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة لها بالوزن الجزيئي .

والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الاعتيادية بسبب هذه القوى الأيونية التي تماسك الجزيئات بعضها البعض الآخر .

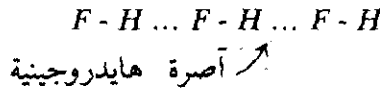
وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى ، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب الأيونية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود .

ب- الأصرة الهيدروجينية : **Hydrogen bonding** تتكون الأصرة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوي جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو NH أو HF . وتكون هذه المجاميع قوية الاستقطاب بفضل السالبية الكهربائية

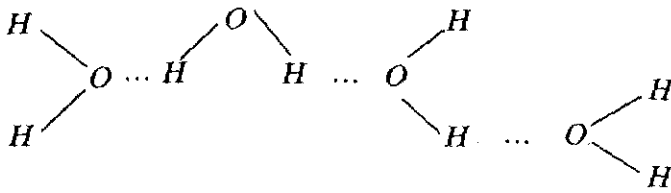
العالية لذرات الأوكسجين والنايتروجين والفلور حيث تستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً كما يأتي :-



تؤثر الأواصر المستقطبية هذه على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبية . ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الأصرة الهيدروجينية . ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالي (5) كيلوسعرة للمول الواحد وهي طاقة الأصرة الهيدروجينية ، وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الأصرة الاعتيادية .



وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء أو الكحول من تكوين الأواصر الهيدروجينية كما يأتي :



الأصرة الهيدروجينية

وللأصرة الهيدروجينية دور كبير في تعيين الصفات الفيزيائية الكيميائية للمركب ، ففي الماء حيث توجد الأصرة الهيدروجينية كما موضح في التركيب أعلاه تؤثر على مجمل الصفات الفيزيائية للماء ، حيث يلاحظ أن درجة غليان الماء عالية نسبياً إذا ما قورنت بدرجة غليان كبريتيد الهيدروجين ، وهو غاز في درجات الحرارة الاعتيادية رغم أن كبريتيد الهيدروجين له وزن جزيئي أكبر من

الوزن الجزيئي للماء . إن الماء بفضل الأواصر الهيدروجينية بين جزيئاته تكون جزيئاته بشكل كتل متجمعة وليست منفردة ، وهذا يؤدي إلى صعوبة تجزؤها ، وبالتالي ارتفاع درجة الغليان . أما في كبريتيد الهيدروجين فتكون الجزيئات منعزلة بعضها عن البعض الآخر وغير مرتبطة بأواصر هيدروجينية الأمر الذي يجعل تفريق الجزيئات سهلاً مما يؤدي إلى انخفاض درجة الغليان .

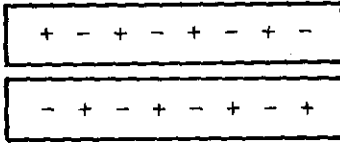
إن قابلية المركب على تكوين الأواصر الهيدروجينية لا تؤدي فقط إلى زيادة درجة الغليان والانصهار أو التأثير على قابلية الذوبان ، وإنما تؤثر أحياناً على الشكل والهيئة الهندسية للجزيئة وكيفية توزيع الأجزاء في الفراغ . وللشكل الهندسي للجزيئات أهمية كبيرة في تفاعل البروتينات والجزيئات الكبيرة البوليمرية والحوامض النووية الخلووية والمعروفة بـ *RNA, DNA* .

جـ - الاستقطاب بواسطة الحث : **Induced dipole** عندما تخلط مادتان إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث . إن هذه الظاهرة هي المسؤولة عن ذوبان اليود في الكرووروفورم على سبيل المثال . إن الكلوروفورم مادة قطبية إلى حد ما وتقوم باستقطاب جزيئات اليود المحيطة بها وبذلك يذوب اليود في الكلوروفورم . إن اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة في الحجم ، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيرة على الاستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير ، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الاستقطاب بالحث (*Induction*) .

د - قوى فان درفال *Vander waals forces* يمكن تقسيم هذه القوى إلى نوعين هما :

1 - قوى فان درفال للجذب *Vander waals attraction forces* وتدعى أحياناً بقوى لندن *London forces* وأحياناً بقوى الانتشار *Dispersion Forces* . وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب

كهربائية مؤقتة على الجزيئات . تنشأ الأقطاب المشحونة والوقئية هذه عن دوران الالكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدي إلى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزيئة . والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة بدورها تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما في الشكل أدناه :



وهذا يجدر أن نذكر أن قوة التماسك الناتجة عن تجاذب هذه الأقطاب الوقئية ضئيلة نسبياً وتبلغ حوالي (2) كيلو سرعة للمول $Kcal / mole$.

2- قوى فان درفال للتنافر **Vander waals repulsion forces** إن الذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة لها كتل ، ولذلك فهي تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجذب ، فتوجد بين الذرات والجزيئات المختلفة قوى للتجاذب ، تزداد بزيادة التقارب بينها في المسافات ، إلا أن العالم فان درفال بين أن الجزيئات والذرات تتقارب في حدود معينة بحيث تصل إلى حد يصبح أي تقارب إضافي يؤدي إلى تنافر ، وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات . إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصف قطر فان درفال ، « *Van der waals's radius* » . عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفال يحدث تنافراً يدعى « بقوى فان درفال للتنافر » .

4.5.1 - طاقة التماسك بين الجزيئات- **Cohesive energy and cohesive energy density**

تعرف طاقة التماسك بأنها مجموعة القوى التي تؤدي إلى تماسك وتجاذب

الجزيئات في مول واحد من المادة ولذلك يدعى بطاقة التماسك المولي ويرمز لها بـ « E_{coh} »، «*Molar cohesive energy*» .

وهناك اصطلاح آخر يتعلق بموضوع التماسك ويستعمل كثيراً للاستدلال على الذوبان ويسمى هذا الاصطلاح بكثافة طاقة التماسك «*cohesive energy - density*» « *CED*» .

وهي تعرف بأنها الطاقة اللازمة لفصل جزيئات ستمتر مكعب واحد (وحدة الحجم) منه في درجة حرارة الغرفة الاعتيادية ($25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$) أي :

في درجة 298°K

$$CED = \frac{E_{coh} \text{ (cal)}}{v \text{ (cm}^3\text{)}}$$

حيث $V =$ حجم المول الواحد للمادة بالسنتيمترات المكعبة لذلك فإن « *CED*» له وحدات السرعة/سم³ (Cal/cm^3) . وهناك علاقة وثيقة بين طاقة التماسك وحرارة التبخر *Heat of vapourisation* للمادة كما مبين في المعادلة الآتية :-

$$E_{coh} = \Delta DHev - RT$$

حرارة التبخر طاقة التماسك

حيث أن RT هو مقدار الشغل المنجز والضائع عند تفكك الجزيئات في المول الواحد وتمده إلى حالة البخار . أما R فهو ثابت الغازات وقيمته 1.97 سرعة/مول - درجة . وفي حالة البوليمرات السائلة والتي تكون ذات أوزان جزيئية واطئة نسبياً ، فإن كثافة التماسك لها *CED* تكون مساوية إلى حرارة التبخر « H_{ev} » مقسوماً على حجم البخار المتكون عند درجة غليان السائل .

أما في حالة البوليمرات العالية فيمكن حساب « *CED*» لها على أساس معرفة *CED* للمجاميع المختلفة المكونة لجزيئاتها ، حيث تجمع هذه الكميات (*CED* لكل مجموعة في الجزيئة البوليمرية) وذلك لأن البوليمرات العالية لا يمكن

تبخيرها . أي أننا نجمع CED لكل المجاميع المكونة للوحدة المتكررة كما في العلاقة الآتية :-

$$CED = \frac{\rho E CED}{M}$$

حيث ρ = الكثافة و M الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة ويمكن اعتبار قيمة CED العائدة للسائل الذي ينتفخ فيه البوليمر مساوياً لـ « CED » الخاص بذلك البوليمر ، حيث أن بعض البوليمرات القليلة التشابك تنتفخ *swell* في بعض السوائل مكونة مزيجاً كثيفاً ليس هو بالمحلول الحقيقي ولا هو بالراسب ، وتدعى الظاهرة هذه بالانتفاخ « Swelling » . وقد اعتاد علماء البوليمر على استعمال اصطلاح آخر مشتق من الـ « CED » يطلق عليه دالة الذوبان *Solubility parameter* ويرمز له بـ δ وهو عبارة عن الجذر التربيعي لطاقة التماسك (CED) :

$$\delta = \sqrt{CED} = (CED)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{E}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{cal}{cm^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

جدول 3.1

قيم δ لبعض المذيبات والبوليمرات المألوفة وقيم CED المحسوبة على أساسها

CED - (δ) ²	دالة الذوبان	البوليمر	دالة الذوبان (سعة $\frac{1}{3}$ /سم ³)	المذيب
62.41	7.9	بولي اثيلين	7.24	الهكسان الاعتيادي
73.96	8.6	بولي ستايرين	8.58	رابع كلوريد الكاربون
82.81	9.1	بولي (مethyl ميثا اكريلات)	9.04	2 - بيوتانول
90.25	9.5	بولي (كلوريد الفايثيل)	9.15	بنزين
114.49	10.7	بولي (تيرفتالات الاثيلين)	9.24	كلوروفورم
184.96	13.6	نايلون - 66	9.71	اسيتون
237.16	15.4	بولي (اكريلونتريل)	14.5	كحول مثيلي

جدول 4.1

قيم CED المحسوبة من قيم CED للمجموع

المكونة للوحدة التركيبية البوليمر أي المحسوبة من المادة التالية CED = E/M

الوحدة المتكررة في البوليمر Repeating unit	كثافة طاقة التماسك سمرة/سم ³	البوليمر
$\text{+ CH}_2 - \text{CH}_2 \text{+}$	62	بولي اثيلين
$\text{+ CH}_2 - \text{CH} (\text{C}_6\text{H}_5) \text{+}$	74	بولي ستايرين
$\text{+ CH}_2 \text{C} (\text{CH}_3) \text{COOCH}_3 \text{+}$	83	بولي (مethyl ميتا اكريلات)
$\text{+ CH}_2 - \text{CHCL} \text{+}$	91	بولي (كلوريد الفايثيل)
$\text{+ CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO} \text{+}$	114	بولي (تيرفتالات الاثيلين)
$\text{+ NH} (\text{CH}_2)_6\text{NHCO} (\text{CH}_2)_4\text{CO} \text{+}$	185	نايلون - 66
$\text{+ CH}_2 - \text{CHCN} \text{+}$	237	بولي اكريلونتريل
$(\text{CH}_2 - \text{C} (\text{CH}_2) = \text{CHCH})$	67	بولي ايزوبرين

والجدول 3.1 يبين قيم δ لبعض المذيبات التي تسبب انتفاخ بعض البوليمرات كما يحتوي الجدول أيضاً على قيم δ لمثل هذه البوليمرات . . ويشير الجدول 4.1 إلى قيم CED المحسوبة على أساس التركيب الكيميائي للوحدات البنائية في البوليمر . ويلاحظ من الجدولين 3.1 و 4.1 تقارب CED المحسوبة من دالة الذوبان والقيم المحسوبة من التركيب الكيميائي .

ويمكن اعتبار قيم δ كمقياس مفيد للتنبؤ عن إمكانية ذوبان مادة في مادة أخرى . يلاحظ من الجدول 3.1 , 4.1 بأن البوليمرات المطاطية *Elastomers* لها دالات ذوبان واطئة بينما البوليمرات المكونة للألياف يكون لها قيم عالية نسبياً وهذا يعني أنها صعبة الذوبان بسبب قوة تماسك الجزيئات العالية .

تمارين

س : 1 : أكتب الصيغة الجزيئية للوحدات التركيبية المتكررة للبوليمرات التالية :

البولي اثيلين ، بولي (كلوريد الفايثيل) ، بولي ستايرين ، بولي (مethyl - ميثاكريلات) ، نايلون 106 ، نايلون 66 ، بولي (تيرفثالات البيوتلين) ، بولي (فتالات الفينيلين) ، بولي (كلوروبرين) .

س : 2 : عند بلمرة 0.5 مول من الكابرولاكتام وبعد نصف ساعة من التفاعل وجد أن عدد مولات البوليمر في مزيج التفاعل تساوي 0.1 مول أوجد درجة البلمرة عند هذه المرحلة من التفاعل . ثم احسب الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون .

س : 3 : كيف تختلف الجزيئات البوليمرية الكبيرة عن الغرويات .

س : 4 : عند بلمرة الاثيلين مع البروبيلين للحصول على كوبوليمر . سم الكوبوليمر الناتج إذا كان :

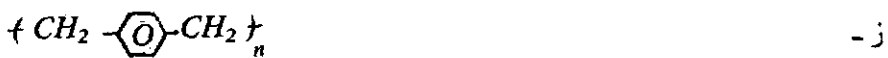
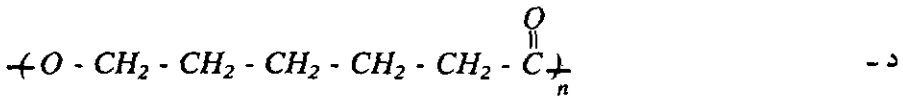
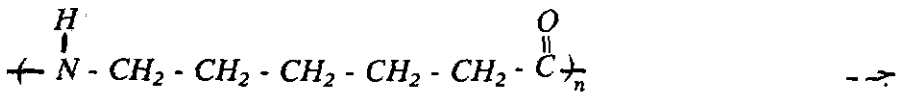
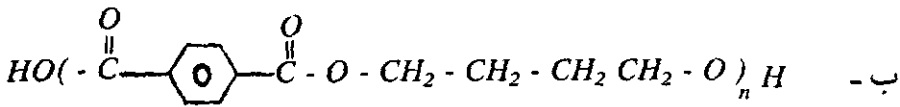
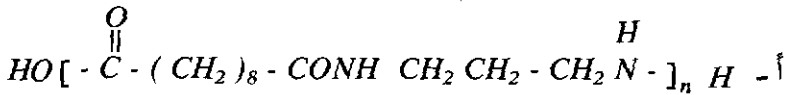
أ - اعتباطياً *Random copolymer* .

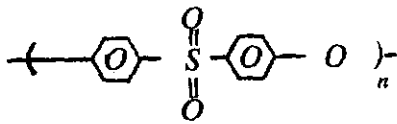
ب - كوبوليمر تناوبي *Alternative copolymer* .

ج - كوبوليمر مطعم *Graft copolymer* .

د - كوبوليمر بلوكي *Block copolymer* .

س : 5 : سم البولييمرات التالية معتمداً على التركيب الكيميائي للبوليمر :

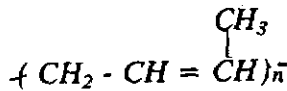




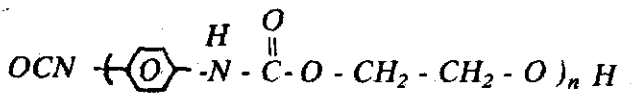
ط -



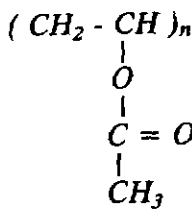
ك -



ل -



م -



ن -

س : 6 : سم البوليمرات المذكورة في السؤال الخامس بطريقة IUPAC .

س : 7 : ما هي الأسماء التجارية المألوفة للبوليمرات :

أ ، ب ، ج ، د ، و ، ط ، ل ، ن من السؤال الخامس .

س : 8 : رتب البوليمرات التالية حسب طاقة التماسك المتوقعة مستنداً

على التركيب الكيميائي للبوليمر وبين الأساس الذي اعتمد عليه في الترتيب .

بولي برويلين ، بولي اثيلين ، بولي (كلوريد الفايثيل) ، بولي (فلوريد

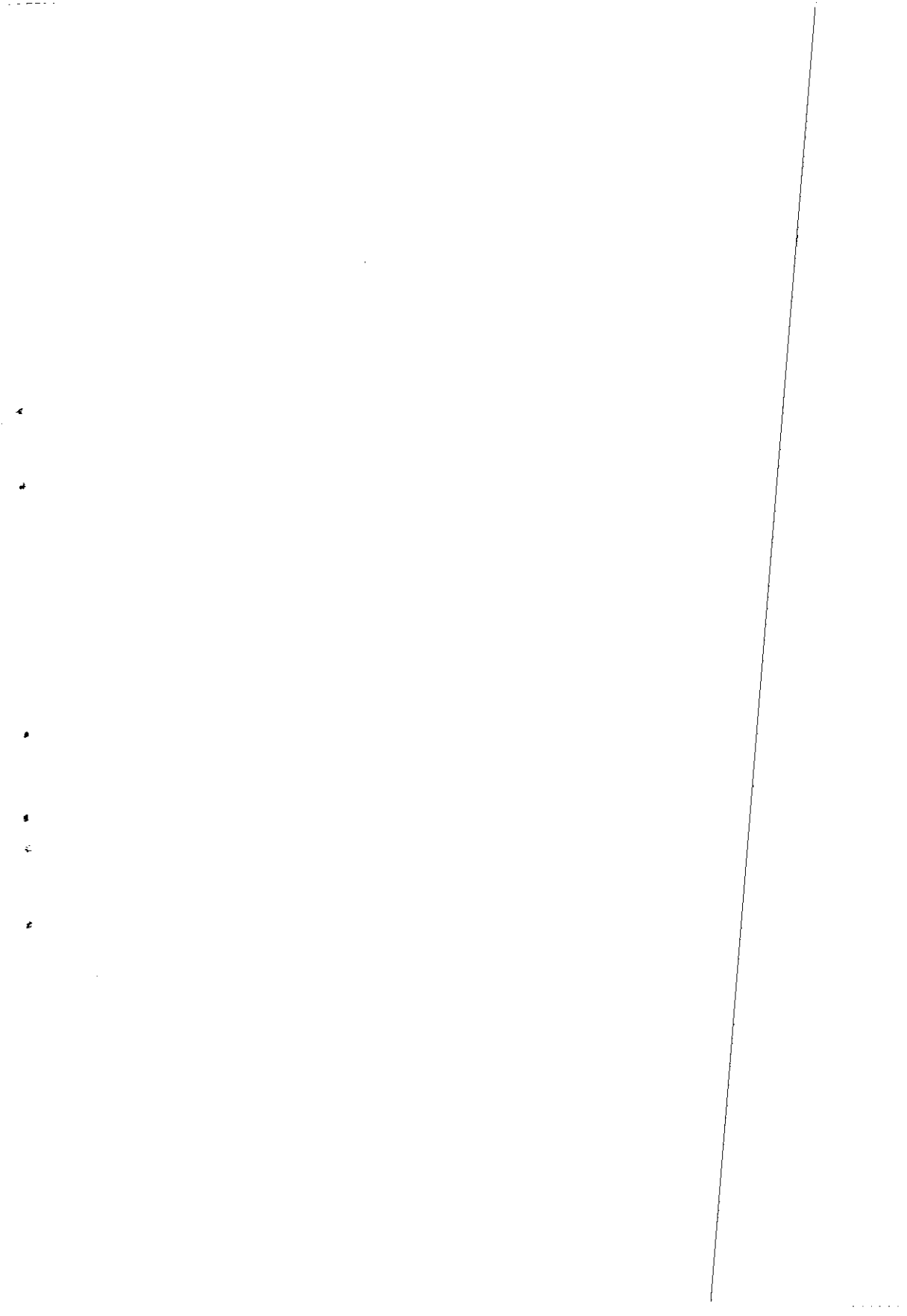
الفايثيل) ، بولي ستايرين ، بولي (اكريلونائتريل) ، بولي (كحول الفايثيل) .

س : 9 : كيف تعلق الظاهرة التالية : أن بولي (اكريلونائتريل) يتفكك

قبل أن ينصهر .

س : 10 : درجة انصهار بولي (كحول الفايثيل) أعلى من درجة انصهار بولي (كلوريد الفايثيل) كيف تفسر ذلك .

س : 11 : أن طاقة التماسك في النايلون 66 أعلى من طاقة تماسك بولي تيرفتالات الاثيلين بين لماذا .

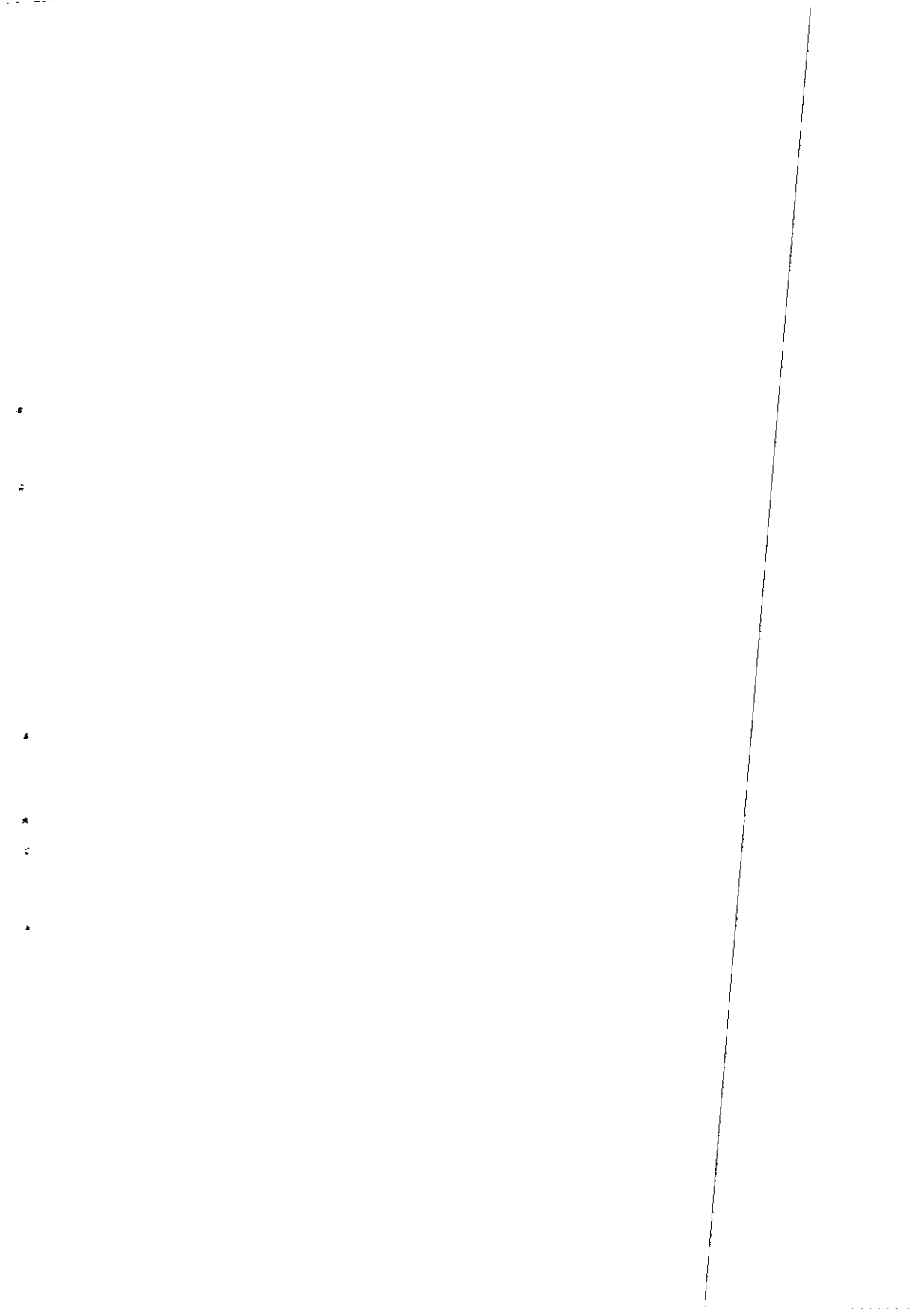


أنواع البوليمرات وتصنيفها

- 1.2 البوليمرات اللاعضوية .
- 2.2 البوليمرات العضوية .
- 3.2 التصنيف التكنولوجي للبوليمرات .
 - 1.3.2 البلاستيكات .
 - 2.3.2 البوليمرات المتصلبة حرارياً .
 - 3.3.2 الألياف .
 - 4.3.2 البوليمرات المرنة (المطاط) .
- 4.2 تصنيف البوليمرات المبني على التفاعلات المؤدية إلى تكوينها .
 - 1.4.2 التصنيف القديم .
 - أ- بوليمرات الاضافة .
 - ب- بوليمرات التكثف .
 - 2.4.2 التصنيف الحديث للبوليمرات .
 - 1.2.4.2 البلمرة ذات النمو المتسلسل .
 - 1.1.2.4.2 ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة .
 - 2.1.2.4.2 ميكانيكية البلمرة الكاتأيونية .
 - 3.1.2.4.2 ميكانيكية البلمرة الانأيونية .
 - 4.1.2.4.2 ميكانيكية البلمرة التناسقية .
 - 2.2.4.2 البلمرة الخطوية .
- 5.2 تمارين .

الفصل

2



أنواع البوليمرات وتصنيفها

Types of Polymers and their classification

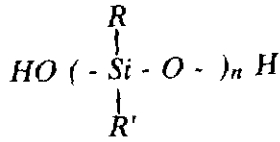
تكلّمنا في الفصل الأول عن مصادر البوليمرات وتمّ تصنيفها إلى بوليمرات طبيعية *Natural polymers* وبوليمرات محضرة *Synthetic polymers* . وسنركز اهتمامنا في هذا الكتاب على دراسة البوليمرات المحضرة وخاصة البوليمرات الصناعية ذوات الأوزان الجزيئية العالية . سيتناول هذا الفصل مختلف طرق وأنواع التصنيف والتقسيم لهذه البوليمرات . ونبدأ بتصنيف البوليمرات المحضرة أو المخلقة إلى بوليمرات لا عضوية وعضوية كما يلي :-

1.2 البوليمرات اللاعضوية *Inorganic polymers*

تكون البوليمرات اللاعضوية على ثلاثة أنواع هي :-

1.1.2 البوليمرات اللاعضوية والعضوية : *Organic - Inorganic polymers*

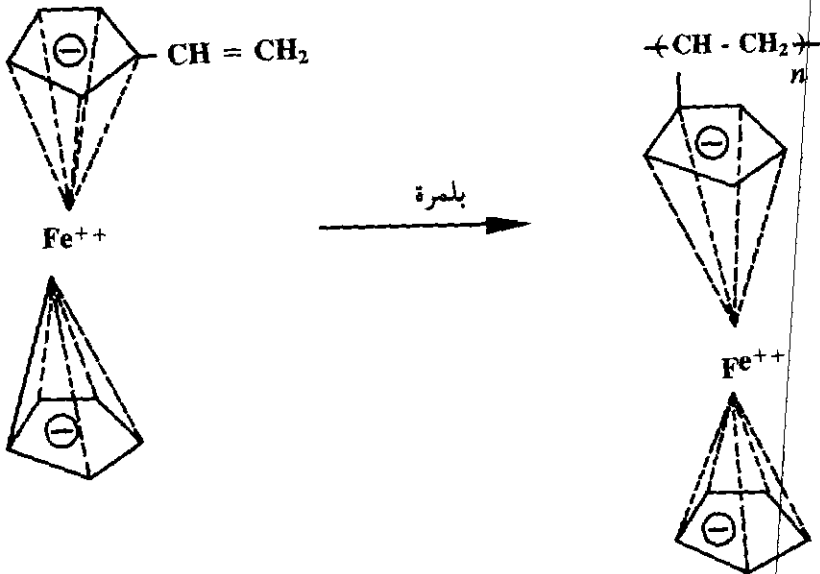
ترتبط في هذا النوع من البوليمرات السلسلة البوليمرية اللاعضوية بمجاميع عضوية . ومن الأمثلة على هذا الصنف هي بوليمرات السيليكون *Silicon polymers* ، وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في إحدى أنواع هذه البوليمرات :



حيث R, R' تمثلان مجاميع عضوية مختلفة .

2.1.2 البوليمرات المتضمنة على ارتباطات معدنية Co-ordination polymers

وتسمى في بعض المصادر بـ *Metal chelate polymers* حيث يدخل أيون معدني *Metal ion* ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون الأصرة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة هي أصرة تناسقية *Co-ordination bond* . يمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونوميرات تحتوي على الأيون المعدني ، ومن الأمثلة على ذلك المونوميرات الحاوية على الفيروسين *Ferrocine* كما مبين أدناه :



ح : بوليمرات لا عضوية بحتة *Pure inorganic polymers*

تكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السليكون ($- Si -$) فقط أو

التتروجين (- N -) أو الفوسفور والتتروجين معا (- P - N -) أو البورون والتتروجين (- B - N -) ونظراً لقلّة أهمية البوليمرات اللاعضوية نسبة إلى البوليمرات العضوية فإن الكتاب هذا سيكون متخصصاً لدراسة البوليمرات العضوية بالدرجة الرئيسية .

2.2 البوليمرات العضوية Organic polymers

تتكون هذه البوليمرات من وحدات تركيبية عضوية متكررة . وهذه المركبات ذات أهمية كبيرة صناعياً في الوقت الحاضر ، وستتطرق إلى كيمياء هذه البوليمرات بشيء من التفصيل في الفصول القادمة .

3.2 التصنيف التكنولوجي للبوليمرات Classification Based on Technological Aspects

لقد صنفت البوليمرات على أساس صفاتها واستخداماتها التكنولوجية إلى الأصناف الآتية :

1.3.2 البلاستيكات Plastics

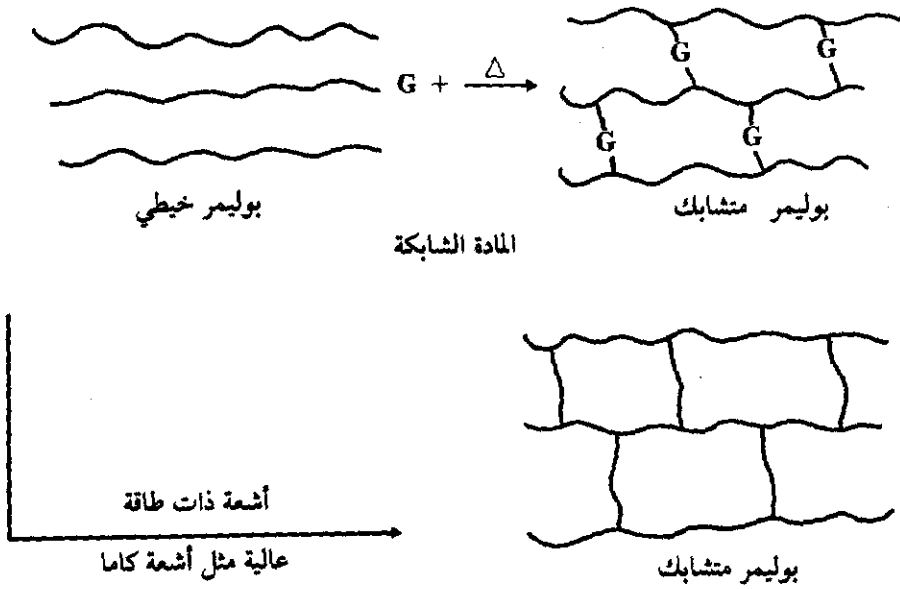
وهي مواد بوليمرية صلبة القوام *Hard* في درجات الحرارة الاعتيادية ولكنها تلين بالحرارة (*Soften*) وتتحول إلى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد ، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تسيل . وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تدعى هذه البوليمرات أحياناً بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة *Thermoplastics* . وهناك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولي اثيلين *Polyethylene* ، البولي ستايرين *Polystyrene* ، البولي كاربونات *Polycarbonates* ، البولي (كلوريد الفايثيل) *Poly (vinylchloride)* ، البولي برويلين *Polypropylene* وغيرها .

2.3.2 : البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة) Thermosetting polymers

يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في قوالب خاصة . وتكون هذه البوليمرات معقدة التركيب ومتشابكة *Crosslinked* الجزئيات ، وتمتاز بأنها صلبة القوام *Hard* وعديّة الذويان في المذيبات الشائعة وذات مقاومة عالية تجاه الحرارة ، وتكون غير موصلة للحرارة والكهربائية ، لذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهربائية . ويمكن تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة *Thermoplastics* إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية أو فيزيائية مثل إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة *Crosslinking agents* إلى البلاستيكات ثم تسخينها معاً فتحصل تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك *Crosslinked polymer* . أما الطريق الفيزيائية فتتضمن تعريض البلاستيك إلى أشعة ذات طاقة عالية *High Energy Radiation* تؤدي إلى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر (أنظر الشكل 1-2) .

3.3.2 : الألياف Fibers

وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة والفرش وتكون هذه البوليمرات عادة من النوع المتبلور *Crystalline polymer* وذات قوى تماسك عالية بين جزيئاتها مثل بولي (أكريلونتريل) ويجب أن تتوفر في هذه البوليمرات مواصفات معينة مثلاً درجة انتقالها الزجاجي العالية *Glass Transition (T_g)* وكذلك ، قابلية جيدة للصبغة ، ومنع تكوين الشحنات المستقرة (*Static Charges*) على الألياف إضافة إلى المواصفات الأخرى التي ستتكلم عنها بالتفصيل عند الكلام عن البولي أمايدات والبولي استرات فيما بعد .



الشكل (1 - 2)
تحويل البوليمر الخيطي إلى بوليمر متشابك

4.3.2 البوليمرات المرنة (المطاطية) (Elastomers)

وتشمل هذه على البوليمرات المتمثلة بالمطاط بأنواعه وهذه تمتاز بمواصفات خاصة كالاستطالة *Extensibility* بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص *Resili-ence or Resiliency* (المرونة) .

إن قابلية البوليمرات لإظهار صفة المرونة تعتمد على طبيعة تركيب الجزيئات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة والمتواجدة في وضعيات ملتفة على بعضها ، وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أوطأ من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية .

وهناك أصنافاً أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على استخداماتها .

ولكونها تتداخل مع الأصناف السابقة فيفضل بعض المختصين عدم وضعها تحت أصناف مستقلة ومن أهم هذه الأصناف البوليمرية ما يأتي :-
الأصماغ واللواصق *Adhesives* ، المواد الطلائية *Coatings* ، الأفلام أو الرقائق البلاستيكية *Films* ، والأصباغ البلاستيكية وغيرها .

4.2 تصنيف البوليمرات المبني على التفاعلات المؤدية إلى تكوينها :

Classification of Polymers Based on the «Polymerisation Reaction.

هناك طرقاً مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تحضير البوليمرات . فمنهم من يصنف التفاعلات البوليمرية على أساس النوعية الميكانيكية التي تتم بها التفاعلات . ومنهم من يعتمد في التصنيف على طبيعة الجزيئات البوليمرية المتكونة أو غير ذلك .

وسنحاول فيما يلي توضيح هذه الأنواع بتقسيمها إلى نوعين كما يلي :-

1.4.2 التصنيف القديم للبوليمرات :-

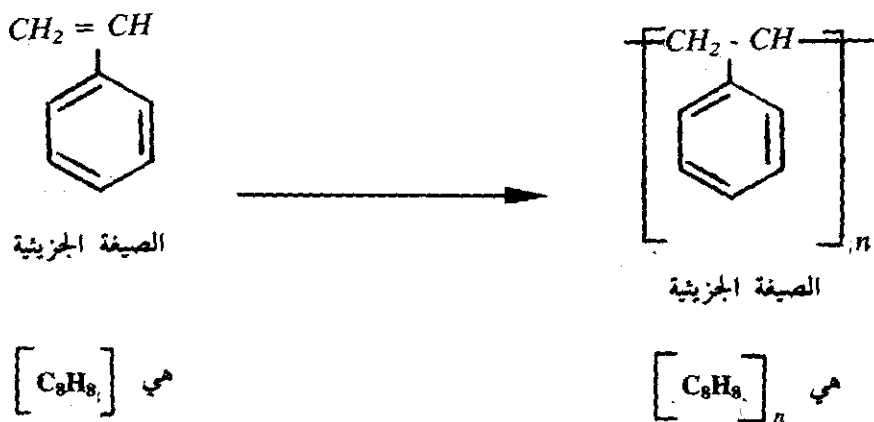
قام معظم علماء البوليمرات منذ نشوء هذا العلم قبل أكثر من خمسين عاماً بتقسيمه إلى قسمين رئيسيين هما :

أ - البوليمرات الناتجة عن طريق تفاعلات الاضافة وتدعى هذه ببوليمرات الاضافة *Addition Polymers* .

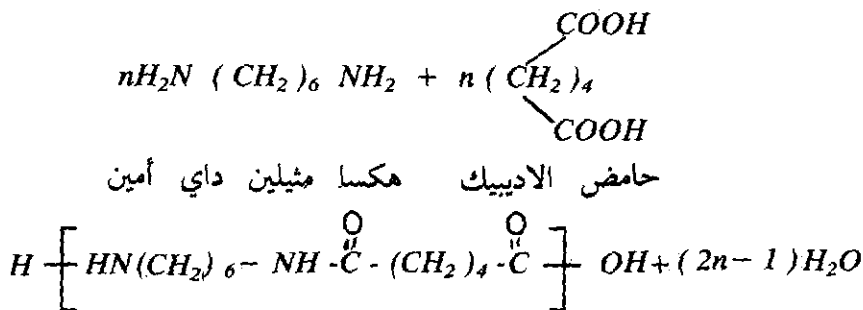
ب - البوليمرات الناتجة عن طريق تفاعلات التكثف وتدعى هذه البوليمرات ببوليمرات تكثفية *Condensation Polymers* .

والجدير بالذكر أن هذا التصنيف لا يزال مستعملاً في كثير من الكتب والأوساط العلمية . وكان والاس كاروثرس *W. H. Carothers* أول من اقترح واستخدام هذا النوع من التصنيف سنة 1929 .

أ - البوليمرات الناتجة من تفاعلات الاضافة *Addition Polymers* وهي البوليمرات التي تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في الجزيئية البوليمرية ماثلة للصيغة الجزيئية للمونومر ، مثال ذلك البولي ستايرين (*poly styrene*) الذي ينتج من بلمرة الستارين :



ب - البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثف *Condensation polymers* وهي البوليمرات التي تنتج من اتحاد المونومرات بعضها البعض الآخر مع فقدان جزيئة صغيرة لكل جزيئين من المونومرات المتحدة ببعضها وبذلك فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين ، كما في المثال الآتي :



Nylon 66

فالصيغة الجزئية للبوليمر الناتج (poly (hexamethylene adipamide) هي كالآتي: $(C_{12}H_{22}N_2O_2)^n$ بينما الصيغة الجزئية للمونومر هي $(C_6H_{10}O_4 + C_6H_{14}N_2)$ حيث يمثل $C_6H_{16}N_2$ هكسامثيلين داي أمين ويمثل $C_6H_{10}O_4$ حامض الاديبيك . ومجموع ذرات الجزئية من الأول والجزئية من الثاني هو $(C_{12}H_{26}N_2O_4)$. ويلاحظ هنا أن صيغة البوليمر يحتوي على عدد من الذرات أقل من ذرات المونومرات المتحدة . ويعزى السبب إلى فقدان جزئية من الماء عند اتحاد كل جزئية من حامض الاديبيك مع جزئية من هكسامثيلين داي أمين كما في المعادلة أعلاه .

2.4.2 - التصنيف الحديث للبوليمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية

Classification based on the mechanism of chain growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبوليمرات بنظر الاعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبوليمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئي للبوليمر الذي تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات .

إن طبيعة البوليمر الناتج إذن تعتمد كلياً على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التي تتم بها عملية بناء السلسلة البوليمرية ، لذا فإن صفات البوليمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة *chain growth mechanism* وهذا التصنيف يقسم عمليات البلمرة إلى نوعين :

البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً

Chain growth polymerisation

البلمرة ذات النمو الخطوي

step growth polymerisation

1.2.4.2 البلمرة ذات النمو المتسلسل Chain Growth Polymerisation

يتميز هذا النوع من البلمرة بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة

البدء *Initiation* حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولي *Active Center* القابل للنمو والاتحاد بمونومير ثاني وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطاً بحيث ينمو بسرعة هائلة جداً حال تكوينه مؤدياً إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية في الوزن الجزيئي . تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي البدء *Initiation* والتكاثر *Propagation* والانهاء *Termination* وتكون الخطوات هذه مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية كما أن سرعة خطوة التكاثر *propagation* تكون أكبر من سرع الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير جداً .

ومن ميزات هذا النوع من التفاعل أنه يبدأ بإضافة كمية ضئيلة جداً من مادة خاصة تدعى بالبادئ (*Initiator*) إلى المونومر وهذه تؤدي إلى تحويل قسم من المونومر إلى جزئيات فعالة تتفاعل بدورها مع مونومر آخر . . وهكذا فإن الجزئية الناتجة تكون أيضاً فعالة وميالة إلى التفاعل مع مونومر آخر دون أي تفاعل ثانوي وهكذا إلى أن تتكون جزئية بوليمرية طويلة جداً في وقت قصير وينتهي التفاعل بانحدار النهاية الفعالة للسلسلة البوليمرية النامية بجزئية أو ذرة أخرى بحيث أن الجزئية الناتجة تكون غير فعالة فإذا كانت السرعة التي بها تنتهي فعالية السلسلة أكبر من سرعة التكاثر المذكورة أعلاه فعند ذلك لا يكون هناك مجال لنمو السلسلة ولا تتكون جزئية كبيرة من التفاعل . أي أنه لكي تتكون جزئية كبيرة من البوليمر يجب أن تكون سرعة النمو والتكاثر أكثر بكثير من سرعة انتهاء التفاعل ولا يقتصر هذا النوع من البلمرة على ميكانيكية معينة فقد تتضمن الميكانيكية على نوع من الجذور الحرة *Free radical mechanism* أو أيونية *Ionic* ولكنها تتضمن جميعاً نفس الخطوات السابقة الذكر أي البدء والتكاثر والانهاء ستتكلم عن هذه الميكانيكيات بشيء من التفصيل في الفصول القادمة ولأجل تقريب هذه الميكانيكيات من التصور سنأخذ مونوميراً حاوياً على الفايثيل ذو التركيب الكيميائي $CH_2=CHx$ ونوضح ميكانيكية بلمرته بطرق الجذور الحرة *Free radical* والطرق اللايونية .

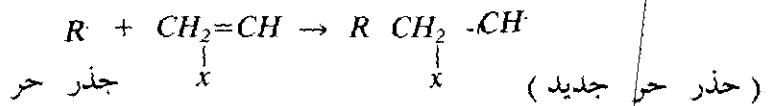
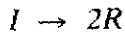
2. 4. 1. 1. 2. ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة الجذور الحرة

Mechanism of free Radical polymerisation of vinyl monomers

لغرض توضيح هذه الميكانيكية نأخذ مونومير صيغته الجزئية $(CH_2=CHx)$ حيث x قد يكون $-H$ أو $-R$ أو $-CH=CH_2$ أو Cl أو $-OH$ أو الخ .

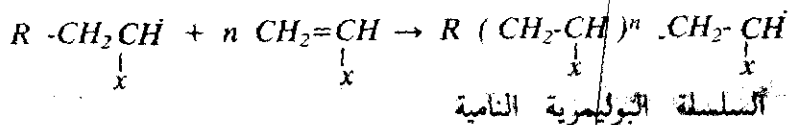
تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل تدعى (البادئات *Initiators*) وتكون مصدراً لتوليد الجذور الحرة داخل اناء التفاعل . وهناك أنواعاً من هذه البادئات سنتكلم عنها بالتفصيل في فصل آخر . ولاجل السهولة يرمز للباديء بالحرف (I) . تتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يأتي :

مرحلة البدء : وتتضمن تفكك الباديء I مكوناً جذوراً حرة *Free radicals* *Initiation* ثم اضافة هذه الجذور الحرة إلى جزئيات المونومير مكونة مراكز فعالة (جذور حرة جديدة) :-



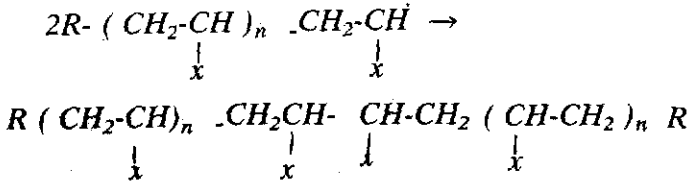
مركز فعال (*Active Center*)

مرحلة التكاثر (*propagation step*) : وتتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك باضافته إلى الاصرة المزدوجة مونومرات أخرى كما يأتي :-



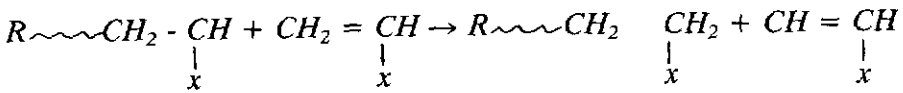
مرحلة الانتهاء (*Termination step*) : وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وانتهائها . وتم عملية الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الانتهاء *Termination reaction* وأهمها ما يلي :

أ - تفاعلات الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة *Coupling Reaction*



ب - تفاعلات الانتهاء نتيجة لانتقال السلسلة النامية *Chain transfe*

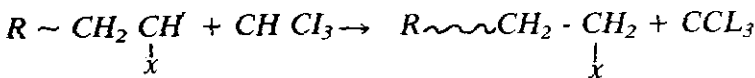
وقد يتم انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب أو إلى السلسلة البوليمرية نفسها كما مبين في التفاعلات التالية :



السلسلة البوليميرية النامية

Chain transfe to monomer

انتقال السلسلة النامية إلى المونومير

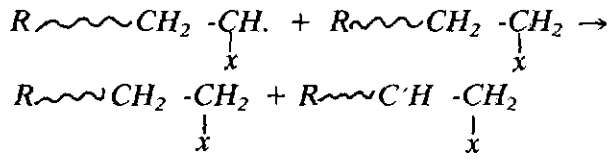


Chain transfe to solvent انتقال السلسلة النامية إلى المذيب

ويمكن انتقال السلسلة البوليميرية إلى البادئ حيث تتحد السلسلة البوليميرية النامية مع الجذر الحر للبادئ . يدعى هذا النوع من الانتهاء « بالانتهاء الأولي للجذر الحر » . « *Primary radical termination* »

تزيد سرعة تفاعل الانتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ ويخفض درجة

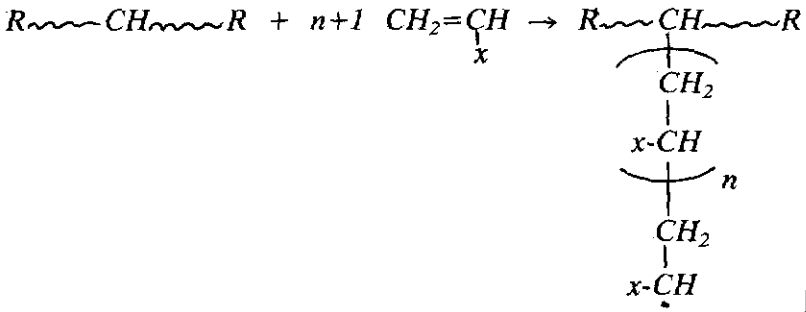
حرارة البلمرة



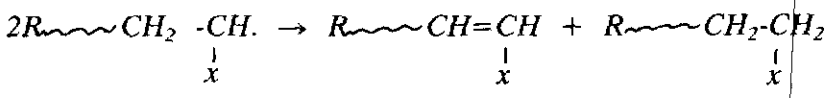
الانتقال السلسلة النامية إلى جزيئات بوليمرية منتهية

Chain transference to polymer molecules

ويحدث أحياناً أن تكون انتقال السلسلة إلى نفسها ، كما في البولي اثيلين ومن الجدير بالذكر أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو باضافة مزيد من المونوميرات مكوناً جزيئة بوليمرية متفرعة :

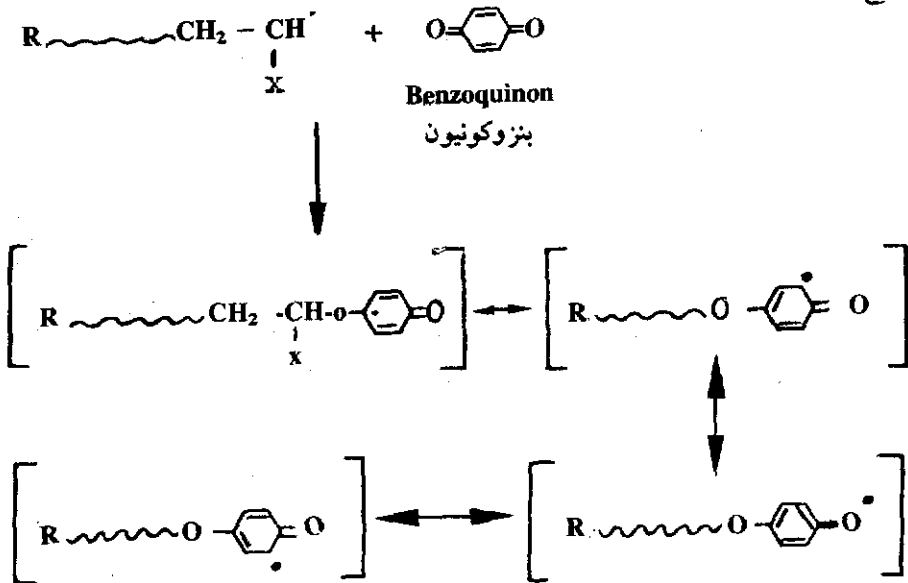


ج - تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال - *Disproportionation* وهنا تشترك سلسلتان ناميتان في هذه التفاعلات فتتحول احدهما إلى سلسلة منتهية باصرة مزدوجة والاخرى تتحول إلى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو كما مبين أدناه .

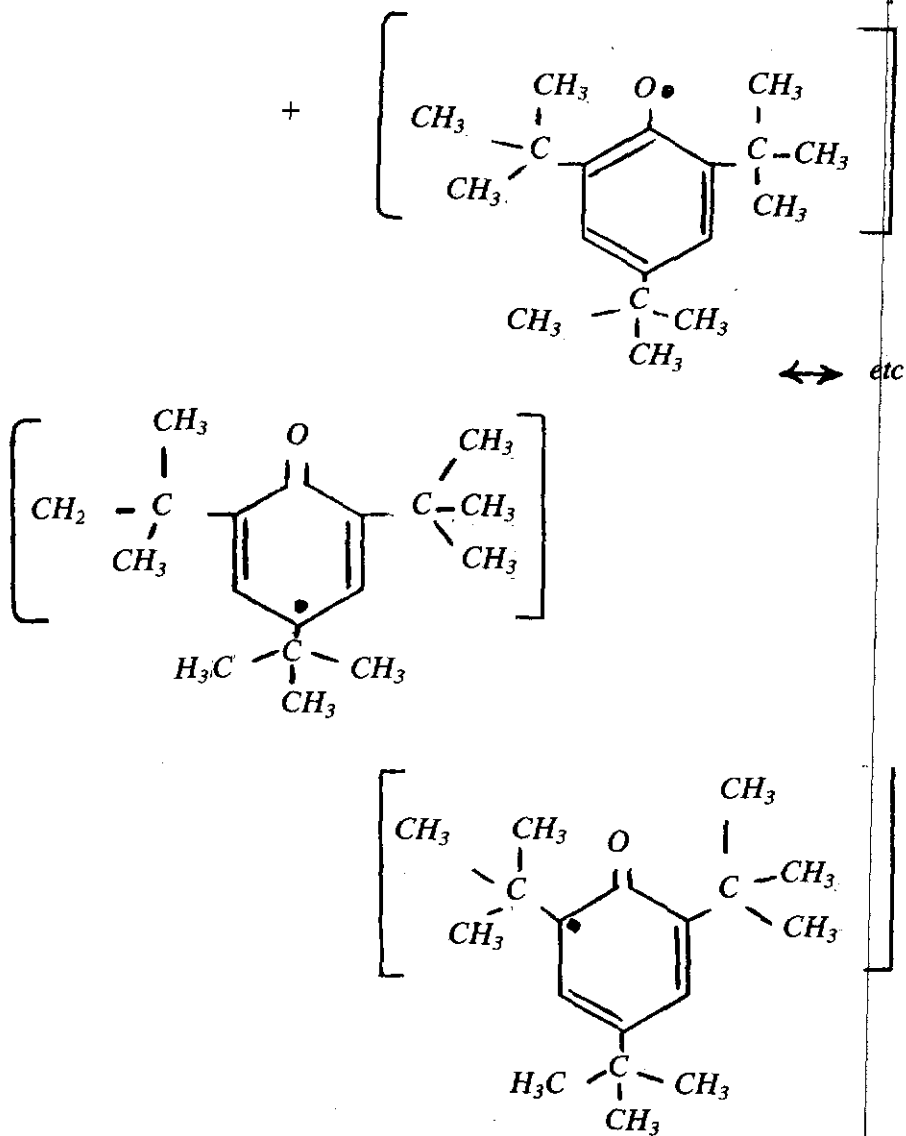


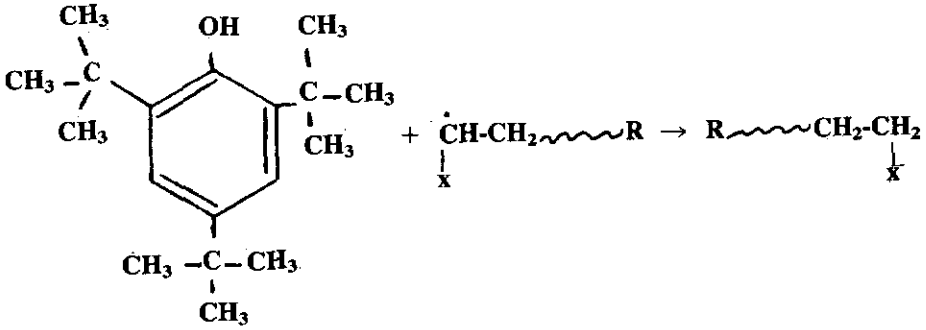
د - تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهي السلاسل النامية (*Terminating agents*) : هنالك أنواعاً مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها ، وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة النامية *Growing active centre* وتدعى هذه العوامل بـ(العوامل المانعة *Inhibiting agents*) أو الموانع *Inhibitor* وهناك ومواداً أخرى تدعى بالعوامل المؤخرة

لتفاعلات النمو *Retarding agents* أو المعوقات *Retardants* . والاختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو ، فالنوع الأول أي الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثف توتقاً تاماً . وهناك عدداً كبيراً من هذه المركبات مستعملة على نطاق تجاري تستخدم إما لايقاف تكاثف الجذور الحرة في البلمرة للحصول على وزن جزئي محدود أو بمعنى آخر للسيطرة على الوزن الجزئي للبوليمر ، مثال ذلك مشتقات الكوينونات *Quinones* والهيدروكوينونات *Hydroquinon* أو الفينولات المعوضة بمجاميع الكيلية كبيرة الحجم في المواقع أورثو وبارا وبعض مشتقات النيترو وبعض الامينات الاروماتية . كما أن كميات قليلة من هذه الموانع تضاف إلى المونوميرات الحساسة للضوء اثناء خزنها وذلك لمنع تبلمرها اثناء فترة الخزن ، وقد يضاف المانع إلى البوليمر اثناء تصنيعه فعندئذ يسلك كمواد مثبتة *Stabilizers* أو كمواد مانعة للاكسدة *Antioxidant* ، ويكمن دور المانع في ايقاف تفاعلات الجذور الحرة وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة الموجودة بهيئة جذور حرة محولة أياها إلى جذور ثابتة *Stable Radicals* غير قادرة على البلمرة . إن عدم قدرة الجذر الجديد على الاضافة إلى المونومرات ميبين في التفاعلات التالية المثلة بقياس الكوينون بمنع تكاثف السلسلة البوليمرية :



يلاحظ أن الجذر الحر المتكون مع الكينون ثابت جداً بسبب الأشكال
 الرنينية الجيدة ، الأمر الذي يجعل الجذر الجديد خاملاً لا يستطيع التفاعل عن
 طريق التكاثر والبلمره ، وفي حالة استخدام الفينولات المعوضة كموانع
Inhibitors فقد تضيف الاعاقه الفراغية عاملاً جديداً في ثبات الجذر الجديد كما
 في المعادلات الآتية :-





2, 4, 6 - tri-t-butyl phenol

6, 4, 2 - تراي بيوتيل ثالثي فينول

إن الجذر المتكون أعلاه ثابت (غير فعال) بسبب الاعاقة الفراغية والتراكيب الرنينية الجيدة .

أما العوامل المعوقة لتفاعلات التكاثر *Retardents* فتكمن دورها في تقليل السرعة وليس بإيقافها كلياً ، وهناك عدداً كبيراً من المركبات لها مثل هذا التأثير ، مثلاً البنزوفينون *Benzophenone* و *N, N* «ثنائي فينيل بارافنيلين ثنائي أمين *N, N - diphenyl p - phenylene diamine* . ويمكن استخدام مثل هذه المواد أيضاً كمواد مثبتة *stabilizers* تجاه الأكسدة والأشعة فوق البنفسجية والاوزون وغيرها .

2.1.2.4.2 ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة تكوين الايونات الموجبة (كاتايونية)

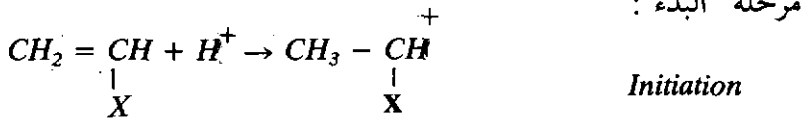
Cationoc polymerisation of vnyl monomers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفايثيل باستعمال مونومير ذو

تركيب الكيميائي : ($CH_2 = CH X$) . وذلك عندما تكون X أية مجموعة واهبة للالكترونات *Electron donating group* مثل C_6H_5 , $-CH_3$, $-OH$, $-OR$ ، أو غيرها . وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة . وهذه الخطوات هي :

أ - مرحلة البدء *Initiation* : وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادئ

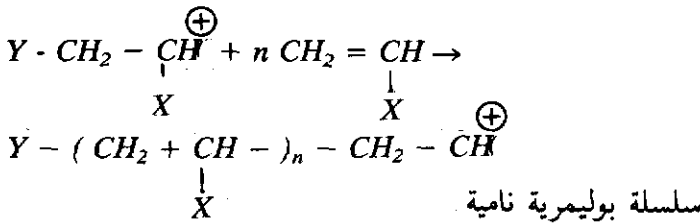
بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتايون *cation*) ، لذلك فإن البادئ يكون عادة إما حامض يرونستد *Bronsted acid* أو حامض لويس *Lewis acid* . وستكلم عن هذه البادئات بشيء من التفصيل في الفصل الثامن . ولو فرضنا أن البادئ هو أيون الهايدروجين الآتي من حامض بروتوني مثل HCL أو H_2SO_4 فإن مرحلة البدء تكون كما يأتي :



Active center

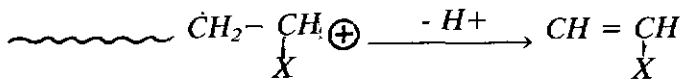
مركز فعال

ب - مرحلة التكاثر أو الانتشار *propagation step* : وتتلخص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر إلى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :

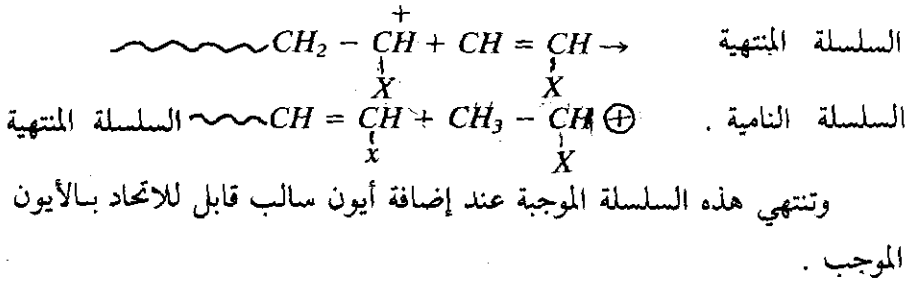


ج - مرحلة الانتهاء *Termination* : تحدث تفاعلات الانتهاء بفقدان

بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية بأصرة مزدوجة كما يأتي :-



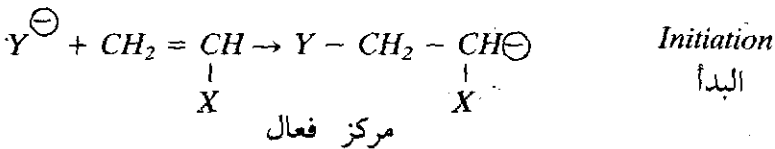
وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة *chain transfere* وذلك عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير كما في المعادلة الآتية :-



3.1.2.4.2 ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل Anionic polymerisation بواسطة تكوين الايونات السالبة (أنايون anion) of Vinyl monomers

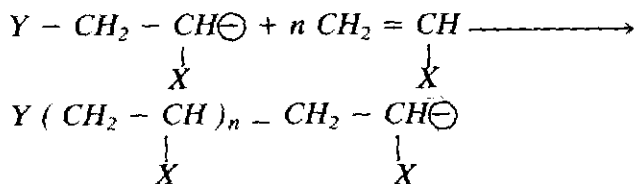
إن مونوميرات الفايثيل التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونوميرات الحاوية على مجموعة ساحبة للإلكترونات *Electron withdrawing* . ففي حالة استخدام مونومير ذو التركيب الآتي : $\text{CH}_2 = \overset{\text{X}}{\text{C}}\text{H}$ ، يجب أن تكون المجموعة X ساحبة للإلكترونات مثلاً CN^- أو $\text{CH} = \text{CH}_2$ « أو C_6H_5^- أو CL^- . والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هي أيضاً ثلاث مراحل وهي :-

أ - مرحلة البدء *Initiation* : وهي إضافة البادئ إلى جزيئات المونومير وتكوين مراكز فعالة سالبة الشحنة (أنايونية) . يكون البادئ من نوع قواعد لويس *Lewis base* أي لها مزدوج الكتروني غير مشترك في تكوين آصرة ، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل أيون OH^- كما في المعادلات الآتية :-



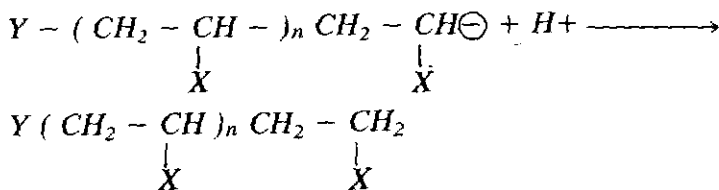
حيث يمثل Y^{\ominus} قاعدة ما تحمل شحنة سالبة .

ب - مرحلة التكاثر أو الانتشار *Propagation step*

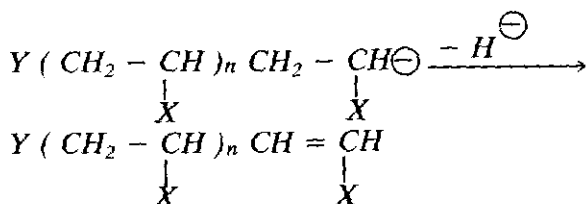


سلسلة بوليمرية نامية .

ج - مرحلة الانتهاء *Termination step* : تتم مرحلة الانتهاء في هذا النوع من البلمرة بانتقال بروتون من وسط التفاعل إلى السلسلة البوليمرية النامية :



أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد H^- مكونة أصرة مزدوجة كما في المعادلة الآتية :



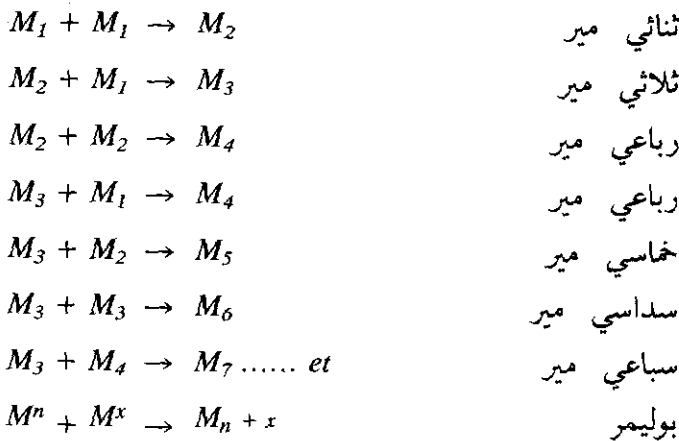
4.1.2.4.2 ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المتظمة فراغياً *Coordination polymerisation or stereoregular polymerisation*

إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحرة . ولكن المعروف هو أن البلمرة تتم على سطح العامل المساعد الذي يكون عادة من النوع غير المتجانس *Heterogenous catalyst* ، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية ، ويدعى هذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمة *Conserted Mechanism* . ويمتاز هذا النوع من البلمرة

بتكوين بوليمر خيطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية . هذا إضافة إلى أن البلمرة التناسقية هذه تتم في درجات حرارة واطئة ، وسوف نعود إلى هذا النوع من البلمرة في الفصل التاسع لأهميتها ولكونها إحدى طرق البلمرة المستخدمة في المجمع البتروكيميائي في القطر العراقي .

2.2.4.2 البلمرة ذات النمو الخطوي Step - Growth Polymerisation

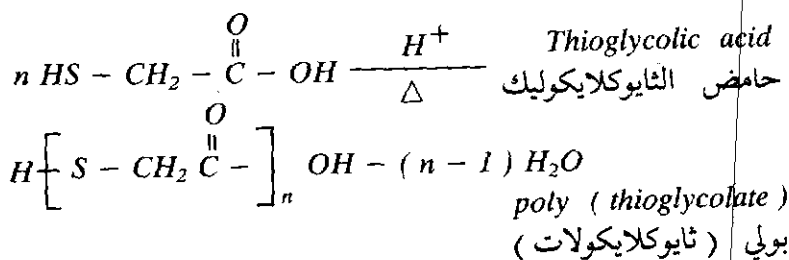
في هذا النوع من البلمرة لا يوجد مركز فعال *Active center* كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل ، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها ، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائي مير) *Dimer* وقد يرتبط الثنائي مير مع مونومير ثالث لتكوين جزيئة ثلاثية (الثلاثي مير) *Trimer* وهكذا كما مبين في المخطط الآتي :



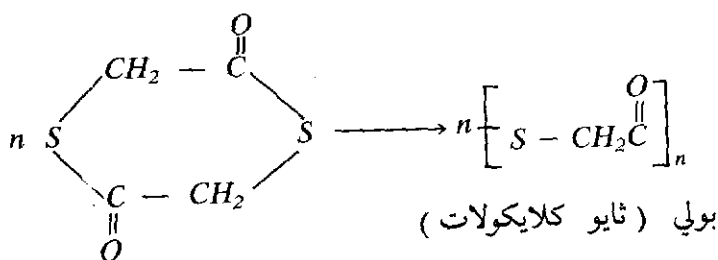
وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبياً ويستغرق بناء الجزيئة البوليمرية وقتاً أطول من النوع الذي شرح في الفقرة السابقة ويمتاز هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة تفاعل مونومير مع مونومير آخر تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومير مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة *Functional Group* ، وهذا يؤدي إلى تكون عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة في أطوالها ، بمعنى آخر أن

السلاسل البوليمرية الطويلة لا تتكون إلا في المراحل الأخيرة من التفاعل .
 وستكلم عن حركية Kinetics هذه التفاعلات بتفصيل أكثر في الفصل الرابع ،
 والتفاعلات التكثفية تنتمي إلى هذا النوع من البلمرة أي أنها تتبع البلمرة الخطوية
 ويرافق ذلك تكون جزيئات صغيرة كنواتج عرضية مثل الماء أو HCl وغيرها .

وهناك عدداً كبيراً من البوليمرات يمكن أن تحضر باستخدام كلتا طريقي
 البلمرة أي طريقة البلمرة الخطوية أو طريقة النمو المتسلسل فمثلاً يمكن تحضير
 بولي (ثايوكلايكولات) (Poly (thioglycolate) حسب ميكانيكية النمو
 الخطوي وذلك باستعمال حامض الثايوكلايكوليك كمونومر كما في المعادلة
 الآتية :-



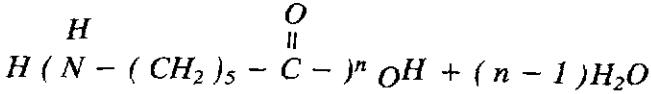
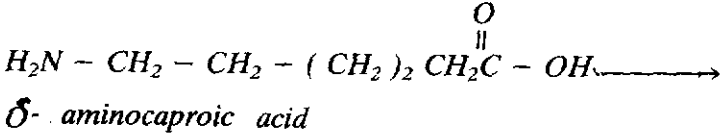
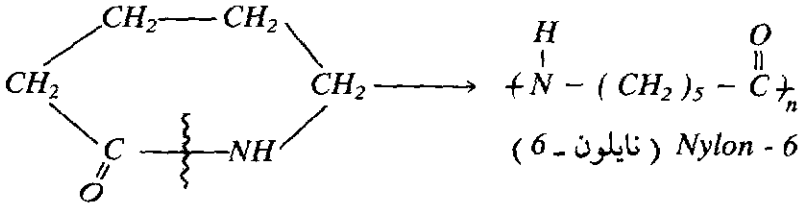
كما ويحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل Chain Growth
 وبلمرة المونومر ثنائي ثايوكلايكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما
 وذلك يأتي :



Dithioglycolide
 داي ثايوكلايكولايد

إن النايلون 6 يعد من البوليمرات المشهورة ، ويمكن تحضيره من
 الكابرولاكتام Caprolactam ود - اهينو حامض الكبرويك Aminocaproic

acid كما مبن في التفاعلين الآتين :



نايلون 6 - Nylon 6

5.2 تمارين

س 1 : عرف كلا مما يأتي مع مثال :

البوليمرات اللاعضوية البحتة . البوليمرات الطبيعية . البوليمرات
المتشابكة . البوليمرات الخيطي .

س 2 : ما هي الأهمية الصناعية للبوليمرات الآتية :

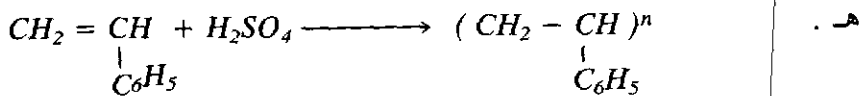
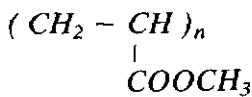
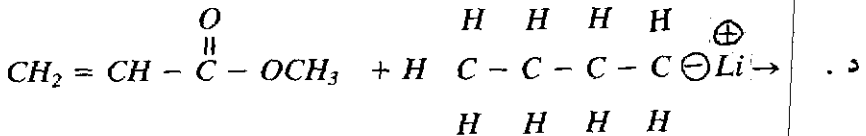
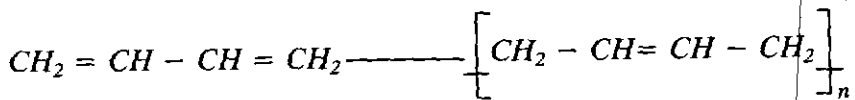
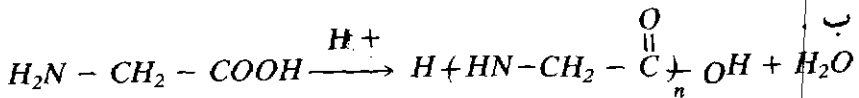
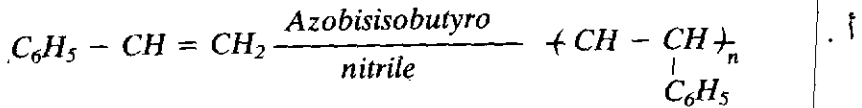
راتنج الفينول فورم الدهايد . بولي اكريلونايتريل . البولي اثيلين . بولي
فاينيل كلورايد .

س 3 : كيف تفسر :

- أ - فعالية البنزوكينون كمادة مانعة للبلعمة المنجزة بطريقة الجذور الحرة .
- ب - فعالية الفينولات المعوضة بمجاميع الكيل كماد مانعة للبلعمة .

س 4 : اكتب الفروق الموجودة بين البلمرة الخطوية والبلمرة المتسلسلة بشكل جدول .

س 5 : اكتب ميكانيكية مقبولة لتفاعلات البلمرة الآتية بشكل مفصل : -



س 6 : حضر النايلون 6 بميكانيكية الخطوات وكذلك بميكانيكية البلمرة المتسلسلة مع كتابة المعادلات التفصيلية اللازمة .

س 7 : ضع خطأً تحت البوليمرات التكثيفية وخطين تحت البوليمرات الإضافية وثلاثة خطوط تحت البوليمرات التي تخضع إلى الصنفين في آن واحد .
اكتب الصيغة الجزئية لكل بوليمر :

بولي (بروبيلين) *poly (propylene)* ، بولي (اثيلين) *poly (ethylene)* ، نايلون-6. بولي (ستايرين) ، بولي (تيرفتات الاثيلين) بولي (أوكسيد الاثيلين) *poly (ethylene oxide)* بولي (اسيت الدهايد) ، بولي (كايرون لآكتام) *poly (Caprolactam)* بولي سايلوكسان *poly (siloxane)* ، بولي (اكربونايتريل) *poly (acrylonitrile)* ، بولي (هبتامثيلين) (ايدب أمايد) *poly (heptamethylene adipamide)* ، بولي (مثيل ميثاكريلات) *poly (methylmethacrylate)* بولي بارا زايلينيلين *poly (p - xylenylene)* ، بولي (تيترا فلورواثيلين) *poly (Tetra fluoro ethylene - ethylene)* بولي (كلايكول الاثيلين) *poly (glycol)* بولي (أوكسيد الفينيلين) *poly (p - phenylene oxide)* ، بولي (ايزوبرين) ، بولي 1 ، 4 - بيوتادايين *poly (1,4 - butadiene)* ، بولي (خلات الفاينيل) ، بولي (كحول الفاينيل) *poly (vinylalcohol)* .

س 8 : من البوليمرات المذكورة في السؤال السابق ما يمكن تحضيرها بواسطة التفاعلات التي تصنف ضمن ميكانيكية النمو المتسلسل ومنها ما تصنف ضمن ميكانيكية النمو الخطوي . اكتب المعادلات الخاصة بتحضير كل بوليمر .

س 9 : نظم جدول مقارنة بين البوليمرات التكثفية وبوليمرات الإضافة من حيث :

- أ- الوحدة التركيبية المتكررة .
- ب- نمو السلسلة البوليمرية .
- ج- سرعة تفاعل البلمرة .
- د- تغير الوزن الجزيئي .

س 10 : كيف تختلف مرحلة الانتهاء في البلمرة الانايونية عما هي عليه في البلمرة الكاتأيونية .

س 11 : كيف تفسر تكوين بوليمر متفرع عند بلمرة البولي اثيلين - الواطيء
الكثافة بطريقة الجذور الحرة .

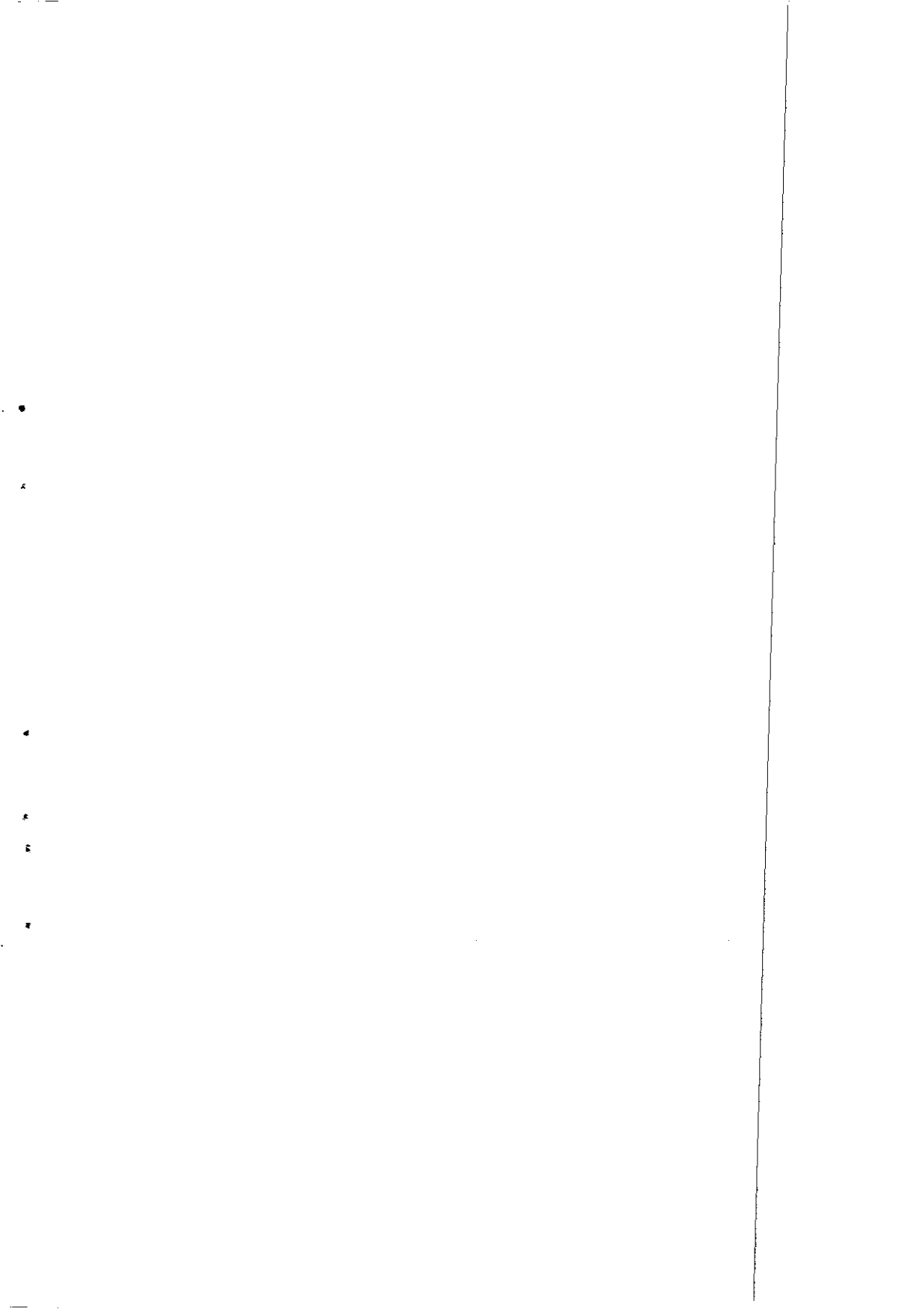
س 12 : ما الفرق بين المانعات *Inhibitor* والمعيقات *Retarder* .

عمليات البلمرة وظروفها

- 1.3 البلمرة المتجانسة .
 - 1.1.3 بلمرة الكتلة .
 - 2.1.3 بلمرة المحاليل .
- 2.3 البلمرة غير المتجانسة .
 - 1.2.3 البلمرة في العوالق .
 - 2.2.3 البلمرة في المستحلبات .
 - 3.2.3 البلمرة بين سطحي محلولين .
 - 4.2.3 البلمرة في الطور الغازي .
 - 5.2.3 البلمرة الترسيبية .
- 3.3 تمارين .

الفصل

3



عمليات البلمرة وظروفها

Polymerisation And Polymerisation Conditions

إن اختيار الظروف المناسبة لبلمرة مونومير معين تحددها عوامل عديدة منها :
الوزن الجزيئي للبولىمر المراد تحضيره ، وتوزيع الأوزان الجزيئية للبولىمر
Molecular weight Distribution ، واستخدامات البولىمر ، إضافة إلى
التكاليف الاقتصادية التي ترافق عملية البلمرة ، ونوعية النظام المتبع في
التحضير . وقد يكون حسب نظام الوجبات *Batch System* أو النظام المستمر
Continuous System . وهناك ظروفاً مختلفة للبلمرة تستخدم حالياً على النطاق
المختبري أو الصناعي ، وبشكل عام يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة إلى نوعين
رئيسيين هما: البلمرة المتجانسة *Homogenous Polymerisation* والبلمرة غير
المتجانسة *Heterogenous Polymerisation* .

1.3 : البلمرة المتجانسة *Homogenous Polymerisation*

تم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس واحد كالمائيل أو الصلب أو
الغاز ، والطورين الأخيرين يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي .
وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين *Techniques* أساسيتين هما : بلمرة الكتلة
وبلمرة المحاليل .

1.1.3 بلمرة الكتلة Bulk Polymerisation

إن هذه الطريقة أسهل تقنيات البلمرة عموماً ، ولكنها تعد من أكثر تقنيات البلمرة صعوبة في السيطرة وخاصة عندما يكون تفاعل البلمرة محرراً للحرارة *Exothermic* . تتلخص هذه العملية بتسخين المونومير الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة *Initiators* ، ثم يسخن المونومير إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة ، فيتحول المونومير إلى بوليمر . ولهذا الطريقة بعض المعوقات منها ما تتعلق بكيفية التخلص من الحرارة *Heat transfere* التي تتحرر أثناء البلمرة وإزالتها عن محيط التفاعل بالتبريد ، ولكن التبريد من جهة أخرى يؤدي إلى زيادة لزوجة الوسط المتفاعل ، حيث يوجد البوليمر الذي يسبب زيادة اللزوجة ، وتصبح عملية تحريك ورج مزيج التفاعل صعبة جداً ، الأمر الذي يسبب تكوين مناطق ساخنة *Hot points* ترتفع عندها درجة الحرارة أحياناً إلى درجة تدعى بدرجة التفكك *Ceiling temperature* . عندها تبدأ السلاسل البوليمرية المتكونة بالتفكك التدريجي المنتظم *Depolymerisation* وتكوين المونومر ثانية ، وينتج من ذلك بوليمر واطيء في الوزن الجزيئي . وقد تؤدي هذه التفاعلات الثانوية أحياناً إلى تلون البوليمر بألوان غير مرغوبة تحدد من الاستخدامات النهائية للبوليمر . إن بلمرة الكتلة تلائم المونوميرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونومراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستايرين والبولي (مethyl methacrylate) وغيرهما . أما إذا كان البوليمر غير ذائب في المونومير فتصبح العملية أكثر صعوبة وتعقيداً حيث أنه عندما تصل نسبة التحويل *Conversion-ratio* إلى حوالي 10% يكون معظم المونومر المتبقي ممتصاً من قبل البوليمر ، وبذلك يتحول مزيج التفاعل إلى شكل يشبه المادة المتطينة *Slurry* ، وهذه تكون صعبة التبريد والتحرك ، من أمثلة ذلك هو تحضير بولي (كلوريد الفايثيل) وبولي (كلوريد الفايثيلين) وبولي (اكربونتريل) وبولي (كلوروتراي فلورو اثيلين) حيث أنها جميعاً لا تذوب في مونومراتها ، لقد طورت تقنيات بلمرة الكتلة

في السنين الأخيرة وتم التغلب على المشاكل المذكورة . في الوقت الحاضر تقنيات بلمرة الكتلة للكثير من البوليمرات مثل البولي (كلوريد الفايثيل) والبولي ستايرين والبولي (اكريلات المثيل) . والجدير بالذكر أن بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكتفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل وذلك لأن تفاعلات الإضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة *Exothermic* أكثر من تفاعلات التكتف *Condensation reactions* ، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة في البوليمرات التكتفية . هذا إضافة إلى أن تكون البوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي لا يتم إلا في المراحل الأخيرة من عملية البلمرة التكتفية ، وعليه فإن لزوجة المحلول تبقى واطئة نسبياً لغاية المراحل الأخيرة من التفاعل . أما في بلمرة الإضافة فيتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الأولى في البلمرة فتزداد لزوجة المحلول مبكراً ويسبب ذلك صعوبة في التبريد والرج الذي بدوره يسبب تفكك البوليمر المتكون .

2.1.3 : بلمرة المحاليل *Solution Polymerisation*

إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفايثيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة في مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد *Cooling medium* ، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب في المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريد . ولهذا الطريقة بعض الصعوبات ، ولعل أهمها التكاليف الاقتصادية العالية التي تنفق في إزالة المذيب عن البوليمر ، ويستخدم لهذا الغرض وسائل صناعية متعددة منها تبخير المذيب تحت ضغط مخفض (*Evaporation Under Reduced Pressure*) أو بواسطة إمرار تيار قوي من غاز حامل في محلول البوليمر أو بواسطة الترسيب أو غيرها .

إن إزالة الأجزاء الأخيرة من المذيب عن البوليمر هي عملية صعبة جداً ، لأن جزيئات المذيب الصغيرة نسبياً تنتشر بين طيات وطبقات الجزيئات البوليمرية الطويلة ذات الأوزان الجزيئية العالية ، مما يجعل خروجها يتطلب ضغطاً مخفضاً

ولمدة طويلة . ومن المساوىء الأخرى لهذه الطريقة هي أن بعض المذيبات المستخدمة في البلمرة قد تشترك في تفاعلات ثانوية تؤثر على سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي للبوليمر المحضر بهذه الطريقة ، وتدعى مثل هذه التفاعلات بتفاعلات انتقال السلسلة إلى المذيب *Chain transfeere to solvent* .
ولهذه التفاعلات دوراً مهماً عند مرحلة الانتهاء في تفاعلات الإضافة سواء بواسطة الجذور الحرة أو البلمرة الأيونية كما ذكرنا ذلك في حينه ، وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثال ذلك بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الأصباغ واللواصق *Adhesives* ومواد الطلاء *Coatings* أو كمضافات للأصباغ *Dye additives* ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى ، مثال ذلك محلول البولي (خلات الفايثيل) (*poly (vinyl acetate)*) الذي يمكن تحويله إلى بولي (كحول الفايثيل) (*poly (vinyl alcohol)*) .

يجب انتقاء المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث لا يشترك المحلول في التفاعل ، ويكون رخيص الثمن وغير سام ، إضافة إلى ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه . كما ويجب أن يكون مذيئاً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والبادئ (*Initiator*) .

2.3 البلمرة غير المتجانسة *Heterogenous Polymerisation*

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومير في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة وتشمل هذه البلمرة على تقنيات عدة أهمها ما يأتي :

1.2.3 : البلمرة في العوائل *Suspension Polymerisation*

يقصد بالبلمرة في العوائل ، البلمرة التي تجري في الوسط المائي . يكون فيها المونومير منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة *Droplettes* وبذلك فإن

المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً *Suspension* . أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي . وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادىء مذاباً في المونومر داخل القطيرة الواحدة ، فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها ، ولكن الأمر هنا يختلف إذ أن تبريد مزيج البلمرة أمر سهل جداً ، لأن القطيرات الصغيرة تكون ذات مساحة سطحية كبيرة نسبياً ومنتشرة ، لذلك يسهل انتقال الحرارة والسيطرة على درجة التفاعل من خلال تبريد الوسط المائي باستخدام أنابيب تبريد ملتفة داخل المحلول .

تبلغ أقطار قطيرات المونومير الحاوية على البادىء بين $0.01 - 0.5$ سم ، ويحافظ على ثبات هذه القطيرات بواسطة التحريك الجيد لمزيج البلمرة وباستخدام مواد مثبتة للعوالق *Suspension stabilizers* ذائبة في الماء تمنع التصاق القطيرات مع بعضها البعض . وقد تكون هذه المثبتات عضوية أو لا عضوية وهناك الكثير من هذه المركبات المثبتة منها مواد بوليمرية ذائبة في الماء مثل بعض مشتقات السليلوز وبولي (كحول الفانيل) ، وبولي اكريلات الصوديوم *Sodium polyacrylate* والجيلاتين *Gelatin* .

إن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح ، ثم يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق ، وتكون عادة على السطح الخارجي لحبيبات البوليمر . وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات . إن أهم مساوئ هذه الطريقة من البلمرة هو تلوث حبيبات البوليمر بالمادة المثبتة للعالق ، والتي يصعب إزالتها عن البوليمر إلا بعد عمليات غسل متكررة . إضافة إلى ذلك فإن الوزن الجزيئي للبوليمر يكون محدوداً نسبياً إلا أنه ملائم للكثير من الاستخدامات البلاستيكية ولكنها لا تصلح لتحضير البوليمرات المطاطية *Elastomers* ، وذلك بسبب تماسك الدقائق البوليمرية المتكونة بعضها ببعض الآخر . إضافة إلى أن البوليمرات المطاطية تحتاج أن تكون ذو أوزان

جزئية عالية نسبياً لكي تتمتع بصفات مطاطية مناسبة . وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي (ميثيل ميثا اكريلات) ، وبولي (كلوريد الفايينيل) ، وبولي (كلوريد الفايينيليدين) (*Poly (vinylidene chloride)*) وبولي (اكريلونتريل) (*Poly (acrylonitrile)*) .

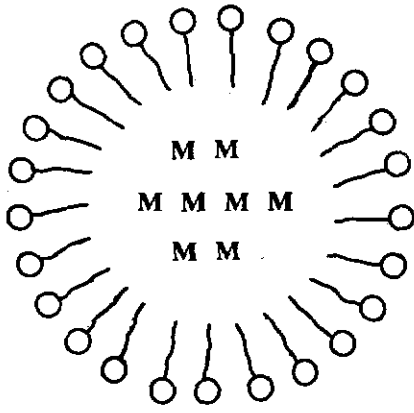
2.2.3 : البلمرة في المستحلبات Emulsion Polymerisation

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار *Dispersion medium* ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة . يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء ، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء ، مثال ذلك بيرسلفات الامونيوم *Amononium persulphate* وبعض مركبات الأزو وغيرها ، ويحتوي الوسط المائي على مادة مستحلبة *Emulsifying - agent* وتكون عادة محلولاً صابونياً . وقد وجد من الدراسات المجهرية للوسط المستحلب بأن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية *Micelles* مختلفة الحجم . وتكون نهايتها الميالة للماء *Hydrophilic* إلى الخارج ، ونهايتها الرافضة للماء *hydrophobic* إلى الداخل لاحظ الشكل (1. 3 . أ) . هنالك أنواعاً مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون ايونية مثل كبريتات الالكيل أو الأريل *Alkyl aryl sulphate* أو الفوسفات وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كبريتات لوريل الصوديوم . وقد تكون المواد المستحلبة غير ايونية مثل هيدروكسي اثيل السليلوز *Hydroxyethyl cellulose* ، أو بولي (كحول الفايينيل) (*Poly (vinyl - alcohol)*) وبعض مشتقات بولي (أوكسيد اثيلين) (*Poly (ethylene oxide)*) . يكون المونومير عادة موزعاً إلى ثلاثة أجزاء ، الجزء الأول وهو قليل ويكون مذاباً في الوسط المستحلب والجزء الثاني أكبر من السابق

ولكنه قليل أيضاً نسبة إلى كمية المونومير الكلية ، يدخل إلى الجسيمات الغروية الصابونية (لاحظ الشكل 1.3.3 ب) ، أما الجزء الثالث ويمثل الأغلبية العظمى فيكون على هيئة قطيرات *Droplets* منتشرة في الوسط المستحلب ومستقرة نسبياً بفضل جزيئات العامل المستحلب المدمص *Adsorbed* على سطح هذه القطيرات (الشكل 1.3.3 ج) .

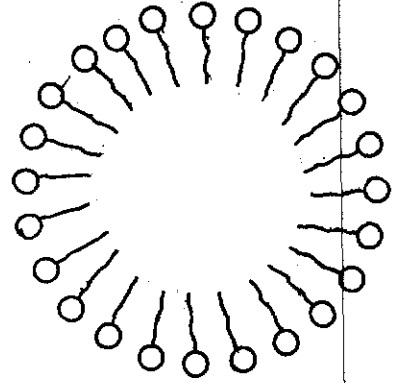
تفاصيل عملية البلمرة المستحلبة :

نظراً لاستخدام بادئات ذائبة في الماء ، لذا يتوقع أن تتضمن خطوة البدء بتكوين الجذور الحرة من جزيئات البادئ الموجودة في الوسط المستحلب ، وهذه بدورها تدخل إلى الجسيمة الغروية الصابونية ، وتبدأ مرحلة البدء *Initiation* داخل الجسيمة الغروية مكونة مراكز فعالة نامية تنمو بإضافة مزيد من المونوميرات المتواجدة في الجسيمة الغروية وتستمر عملية البلمرة إلى أن يدخل جذر حر آخر إلى الجسيمة الغروية لتحصل عملية الانتهاء بسبب تفاعل الأزواج *Coupling reaction* . إن أسلوب البلمرة هنا يختلف كلياً عن البلمرة في العوائل لأنه في العوائل تتم البلمرة داخل قطيرات المونومير لذلك تنتهي تفاعلات النمو إذا نفذ المونومير داخل القطيرة وكذلك فاحتمال حدوث تفاعلات الانتهاء هو أعلى بكثير بسبب وجود جزيئات البادئ داخل القطيرة ، أما في بلمرة المستحلبات فتحصل البلمرة داخل الجسيمات الغروية الصابونية وعند نفاذ المونومير داخل الجسيمة الغروية ينتقل إليها المونومير من قطيرات المونومير عبر الوسط المستحلب أي أنه تعد قطيرات المونومير بمثابة مستودع لتغذية تفاعلات النمو التي تحصل داخل الجسيمة الغروية ، وعليه فاحتمال حدوث تفاعلات الانتهاء قليل جداً أي لا يحصل انتهاء للسلاسل النامية ما لم يدخل جذر حر آخر إلى الجسيمة الغروية ، وبعد هذا سبباً لتكون وزن جزيئي عالي جداً . أما الجسيمات الغروية التي لا يدخلها الجذر الحر فتمتص من الوسط وتنمو وتتفخ على حسابها الجسيمات الغروية الفعالة التي تحصل فيها البلمرة لاحظ الشكل (1.3.3 د) . وقد وجد أن سرعة البلمرة والوزن



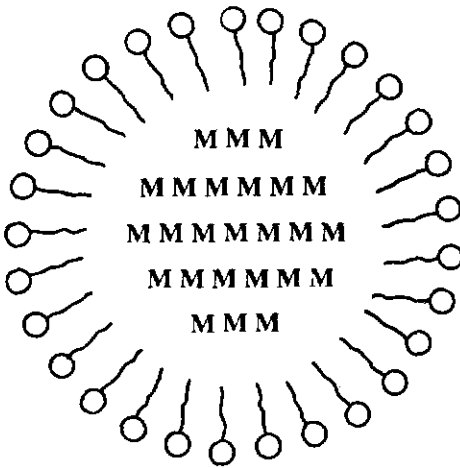
(ب)

جسيمة غروية منتفخة بالمونومير



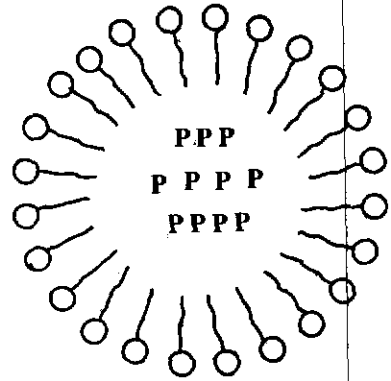
(أ)

جسيمة غروية



(ج)

قطيرة من المونومير محاطة بجزئيات المادة المستحلبة



(د)

جسيمة غروية منتفخة بدقائق البوليمر

المجموعة (النهاية) الميالة للماء

المجموعة (النهاية) الراضة للماء

شكل 1.3 :

أشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب .

الجزئي للبوليمر يعتمدان اعتماداً كبيراً على تركيز المادة المستحلبة .

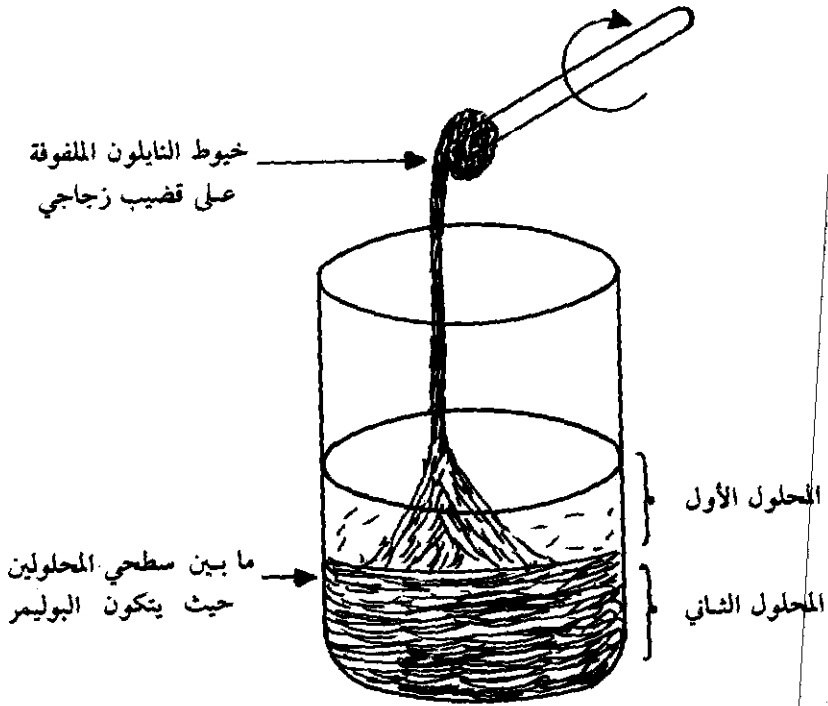
توجد عدة ميكانيكيات مقترحة للبلمرة المستحلبة ، وما ذكرناه أعلاه يمثل أكثر هذه الميكانيكيات شيوعاً وأقربها من الواقع . وللبلمرة المستحلبة بعض المزايا لا تتوفر في عملية البلمرة في العوائل أهمها الوزن الجزيئي العالي ، وإمكانية استخدام البوليمر وهو بشكله المستحلب ، كما في صناعة مستحلبات الأصباغ ، حيث يكون المستحلب الحاوي على البوليمر مستقراً ولا حاجة لفصل البوليمر عن الوسط الانتشاري ، كما هو الحال عند البلمرة في العوائل . ولكن هذه الطريقة لا تخلو من الصعوبات والعيوب مثل تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة والتي يتطلب إزالتها عن البوليمر عمليات غسل عديدة . وعندما يراد تحضير بوليمر بشكل صلب يلجأ إلى تخثير *Coagulate* المستحلب البوليمري ، ويتم ذلك بإضافة حامض ثم ترشيح البوليمر المتخثر وغسله وتجفيفه تحت ضغط منخفض . وتزيد هذه العمليات بدورها من تكاليف إنتاج البوليمر . هذا إضافة إلى عدم ملائمة الطريقة هذه لبلمرة كثير من المونومرات التجارية .

تستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفايينيل *Vinyl Polymers* على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستايرين ، وبولي (كلوريد الفايينيل) والمطاط الصناعي المعروف باسم مطاط الستايرين - بوتاديين *Styrene - Butadiene Rubber (SBR)* .

3.2.3 البلمرة بين سطحي محلولين *Interfacial Polymerisation*

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكثفية كما في تحضير البولي استرات ، والبولي اميدات ، والبولي كاربونات وغيرها . ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات في درجات حرارة اعتيادية إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض *Acid hadiles* مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الأمين

Diamines ، لتكوين البولي استرات والبولي اميدات على التوالي . تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج *Immiscible* بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدممين لإذابة المونوميرين كأن يكون احدهما وسطاً مائياً والآخر مذيب عضوي ، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين كما ميين في الشكل (2.3) .



الشكل 2.3 :

البلمرة بين السطوح . تحضير خيوط النايلون .

فعند تحضير البولي اميدات في درجة الحرارة الاعتيادية بهذه الطريقة ، ولناخذ مثلاً تحضير النايلون 106 ، اشتهرت هذه التجربة في المعارض والمهرجانات الجامعية تحت اسم حبال النايلون السحرية ، فيحضر محلول مائي من هكسامثيلين داي امين (4.4 غم / 50 مل من الماء المقطر) ومحلول آخر مكون من كلوريد السباسويل *Sebacoyl chloride* في مذيب عضوي (3 مل / 100 مل من تتراكلورو

اثيرين المقطر حديثاً) . يضاف المحلول الأول فوق المحلول الثاني برفق في بيكر عميق القعر فيكون المحلول المائي طبقة منفصلة فوق المحلول العضوي ويتكون البوليمر في الحال عند ملتقى السطحين ويكون البوليمر ذو وزن جزيئي عالي نسبياً إذ يمكن سحب البوليمر المتكون على هيئة خيوط من النايلون (لاحظ الشكل 2.3) .

4.2.3 البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerisation

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة ، وتتلخص بامرار المونومر أو المونومر الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب . ويمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونومرات الحاوية على مجموعة الفاينيل مثل كلوريد الفاينيل أو الاثيرين .

5.2.3 البلمرة الترسيبية Precipitation polymerisation

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة . إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومر أو في المذيب . وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل البوليمرية المستمرة في النمو بعد الترسيب نظراً للاحتمال الضعيف لانتهاؤها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة . من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل مثيا اكريلات في الماء ، وتحدث هذه العملية أثناء بلمرة الكتلة لكوريد الفاينيل أو لكوريد الفاينيلدين حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومر .

3.3 تمارين

س 1 : نظم مقارنة بين البلمرة المتجانسة *Homogeneous* وغير المتجانسة من حيث :

- أ- سهولة التبريد .
- ب : الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون .
- ج : التكاليف الاقتصادية .
- د : استخدامات البوليمر الناتج .
- س 2 : بماذا تختلف البلمرة في العوالق عن البلمرة في المستحلبات .
- س 3 : كيف تختلف مثبتات العوالق *Suspension stabilizers* عن المواد المستحلبة *Emulsifying agents* في تأثيرها على سلوك البلمرة .
- س 4 : كيف تعلق تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية في البلمرة المستحلبة .
- س 5 : ناقش ما يأتي :
- بلمرة الكتلة *Bulk polymerisation* ملائمة لتحضير البوليمرات التكتفية أكثر من تحضير بوليمرات الاضافة .
- س 6 : نظم مقارنة بين مزايا ومساوىء كلاً من طرق البلمرة الآتية :
بلمرة الكتلة ، البلمرة في المحاليل ، البلمرة في العوالق ، البلمرة في المستحلبات .
- س 7 : لماذا تعد بلمرة الكتلة صعبة في حالة تحضير بولي (كلوريد الفايثيل) ؟ .
- س 8 : ما المقصود بدرجة حرارة تفكك البوليمر ، وما تأثيرها على الوزن الجزيئي للبوليمر في بلمرة الكتلة .
- س 9 : اشرح البلمرة في الطور الغازي والبلمرة الترسيبية .

البلمرة ذات النمو الخطوي

Step Growth Polymerisation

1.4 تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية .

1.1.4 التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية الإضافة

إلى الكاربونيل ثم الحذف .

2.1.4 تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقيه

إضافة إلى السلاسل المفتوحة .

3.1.4 تفاعلات مجموعة الكاربونيل المتضمنة على

الإضافة ثم التعويض .

4.1.4 تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة

(النيوكليوفيلية) .

5.1.4 تفاعلات الإضافة إلى الأصرة المزدوجة .

6.1.4 التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج

الجزور الحرة .

7.1.4 تفاعلات التعويض الالكتروفيلية للمركبات

الاروماتية .

2.4 حركية البلمرة ذات النمو الخطوي .

1.2.4 حركية البلمرة التكثفية في حالة عدم استخدام

عامل مساعد خارجي .

2.2.4 حركية البلمرة التكثفية عند استعمال عامل

مساعد خارجي .

الفصل

4

3.4 توزيع أو انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر
التكثفي الخيطي .

4.4 السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة
التكثفية .

1.4.4 السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكثفية
بالتبريد الفجائي .

2.4.4 السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكثفية
بواسطة تغير نسب المونوميرات .

3.4.4 السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكثفية
بواسطة مركبات أحادية الدالة .

5.4 تمارين .

البلمرة ذات النمو الخطوي Step Growth Polymerisation

تتضمن هذه البلمرة دراسة البوليمرات التي يتم تحضيرها حسب ميكانيكية النمو الخطوي وتدعى عادة مثل هذه البوليمرات « بالبوليمرات التكثفية » نظراً لأن غالبية البلمرة التكثفية تنتمي إلى البلمرة الخطوية .

تنشأ هذه البوليمرات من بلمرة مونومير واحد أو أكثر على شرط أن يحتوي كل مونومير على مجموعتين دالتين *functional groups*، في حالة تحضير البوليمرات الخطية *Linear polymers* ، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة *Crosslinked Polymers* . في حالة البلمرة التكثفية ترتبط جزيئات المونوميرات مع بعضها لتكوين الدايم والتراي مير والتترايمير . . . وهكذا ، أي أن المونومير يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل مكونة جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة *Oligomers* ، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية ، فيتضاعف طول السلاسل البوليمرية وذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية . يرافق معظم تفاعلات البلمرة التكثفية تكون جزيئات صغيرة كنواتج ثانوية وهذه النواتج الثانوية تؤثر على سير عملية البلمرة لأنه من المعروف جيداً بأن معظم تفاعلات التكثف هي من صنف التفاعلات العكسية *Reversible reaction* حيث يحصل فيها توازن كيميائي *che-*


mical equilibrium بعد فترة من بدأ التفاعل . ولغرض توجيه هذه التفاعلات باتجاه تكوين البوليمر يجب الإخلال بالتوازن الكيميائي وذلك بسحب النواتج الثانوية من إناء التفاعل حال تكونها ويتم بطرق فيزيائية كإجراء التفاعل تحت ضغط مخلخل أو بطريق كيميائية كاستخدام مواد كيميائية تتفاعل مع النواتج الثانوية كإضافة البيريدين *Pyridine* مثلاً للتخلص من غاز كلوريد الهيدروجين المرافق لبعض تفاعلات البلمرة . لهذا السبب نجد أن الوحدات التركيبية للبوليمرات التكتفية تختلف عن المونوميرات في الصيغة الجزيئية حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونومر أكثر من صيغة الوحدة المتكررة في البوليمر .

تتماز البوليمرات التكتفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة *Interlinkage groups* بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا الاختلاف جوهرى بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكتفية ، ويوضح الجدول 1.4 المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكتفية المهمة صناعياً .

إن الحركية *Kinetics* التي تتم بها البلمرة ذات النمو الخطوي تختلف إلى حد كبير عن حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل ، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال وتتفاعل متسلسل واحد وفي وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيئة البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية *Chain transfer* عليه ، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أي تغير في الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر ، بينما في البلمرة ذات النمو الخطوي فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة ، ففي المراحل الأخيرة فقط تحصل معظم التفاعلات بين

جدول 1.4

تركيب بعض البوليمرات التكنيفية المهمة
صناعياً ونوع المجاميع الرابطة بين الوحدات المتكررة .

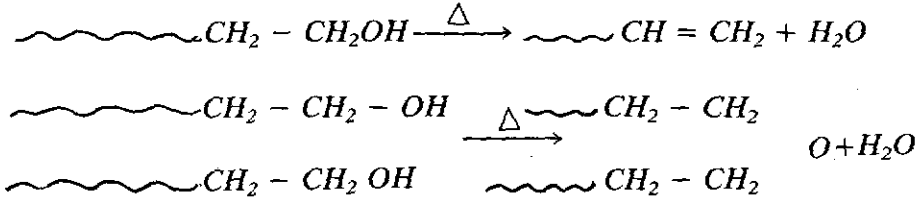
المجموعة الرابطة Interlinkage groupe	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	البوليمر
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\text{HO} (-\text{OC}-\text{R}-\text{CCOOR}'-\text{O})_n \text{H}$	بولي استر <i>Polyester</i>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	$-(-\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-)^n$	بولي كاربونات <i>Polycarbonate</i>
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$	$\text{H} (\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)^n \text{OH}$	بولي أميد <i>Polyamide</i>
$-\text{O}-$	$(\text{R}-\text{O})_n$	بولي إيثر <i>Polyether</i>
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$-(\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{O})^n$	بولي أسيتال <i>Plyacetal</i>
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$	$\text{H} (\text{OR}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}'-)^n \text{NCO}$	بولي يوريثان <i>Polyurethane</i>
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$	$(\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH})^n$	بولي يوريا <i>Polyurea</i>
$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4-\text{O}]_n$	سيللوز <i>Cellulose</i>
$-\text{CH}_2-$	$(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2)^n$ 	راتنجات الفينول فورمالديهايد <i>Phenol - Formaldehyde resin</i>

تابع جدول 1.4

المجموعة الرابطة Interlinkage group	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	البوليمر
- S -	$(R - S)^n$	بولي كبريتيد Polysulphide
- Si - O -	$ \begin{array}{c} R \\ \\ HO (Si - O)^n H \\ \\ R \end{array} $	بولي سايلوكسان Polysiloxane
- N - CH ₂ -	$ \left(\begin{array}{c} - CH_2 \quad O \quad CH_2 - \\ \quad \quad \\ - CH_2 - N - C - N - CH_2 - \end{array} \right) $	راتنجات اليوريا Urea - Formal - فورمالديهايد - dehyde resin

جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فإن الوزن الجزيئي في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة . وثمة نقطة هامة جدية بالملاحظة هي أنه يجب أن يكون عدد الدالات المتفاعلة *functional groups* متكافئة ، وهذا يعكس مدى أهمية استخدام كميات موزونة وزناً دقيقاً من المونوميرات الحاملة لنوعين من المجاميع الدالة . والنقطة الأخرى المهمة في حالة البلمرة الخطوية هي ضرورة استخدام مونومرات نقية وذلك بغية ضمان وجود النسب الصحيحة *Stoichiometric* للمونوميرات ، إضافة إلى أن الشوائب ربما تؤدي إلى تفاعلات ثانوية غير مرغوبة تؤدي إلى تحديد الوزن الجزيئي أو تغيير شكل الجزيئة البوليمرية يلاحظ أحياناً أنه رغم توفر النقاوة في المونومرات واستخدام النسب المتكافئة منها ، حدوث تفاعلات جانبية تحدث وتخل بالتوازن الكيميائي ، أي جعل نسب المجاميع الفعالة غير متكافئة وهذا بالنتيجة يؤثر على الوزن الجزيئي كما

هو الحال عند تحضير البولي استرات حيث أن جزءاً من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين في المعادلات الآتية :-



1.4 : تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية Classification of Condensation

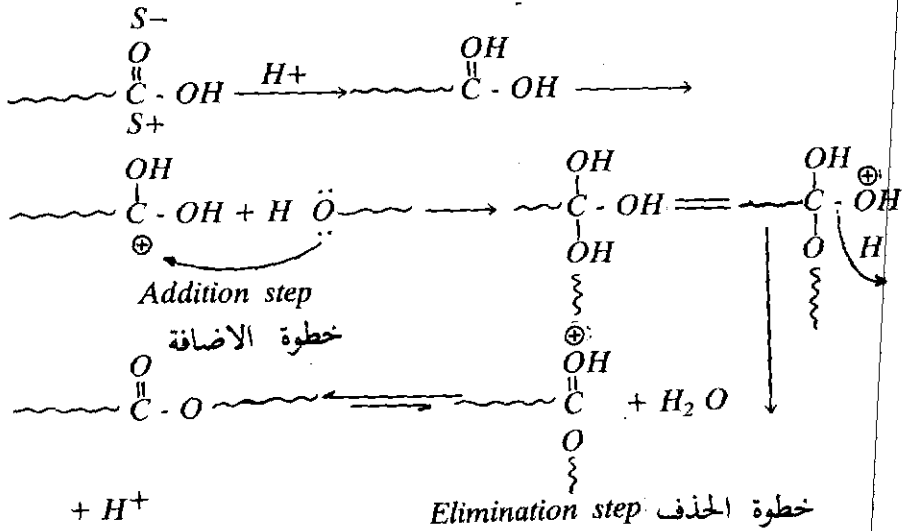
Polymerisation Reactions

هناك عدداً كبيراً من التفاعلات المستخدمة في تحضير العديد من البوليمرات التكثفية وسنذكرها في هذا الفصل كما صنفها روبرت لينز .

1.1.4 : التفاعلات المتضمنة ميكانيكية الإضافة إلى الكربونيل ثم

الحذف : Reactions Involving Addition - Elimination To The Carbonyl Group

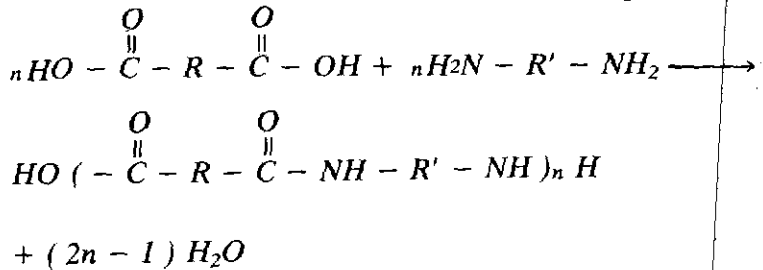
يعتبر هذا التفاعل من أكثر التفاعلات الكيميائية استعمالاً في تحضير البوليمرات التكثفية . يتضمن التفاعل على خطوتين أساسيتين هما خطوة الإضافة إلى الأصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الحوامض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي قلق ، وتلي ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطي ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية وكما مبين أدناه :



ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها :

(1) تفاعلات الحوامض الكاربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية

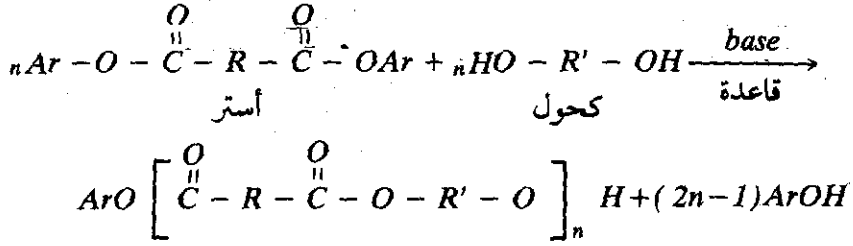
الأمين لتكوين البولي أميدات *Polyamides* . يمكن تعجيل هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة كالحوامض القوية أو أملاحها ينجز التفاعل بتسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كنتاج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت ضغط مخلخل .



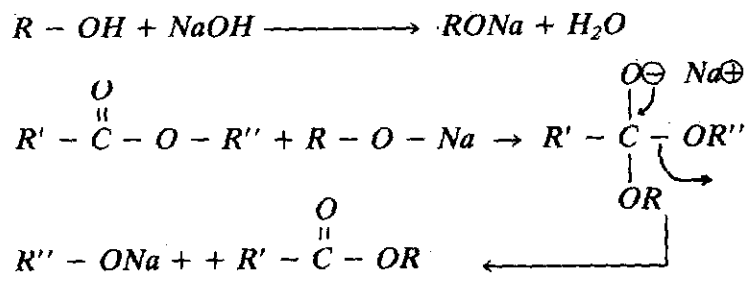
(2) تبادل أو انتقال الاستر : *Transesterification or ester exchange*

يتم هذا التبادل عادة بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي ، والعامل المساعد الأول أكثر شيوعاً ويفضل في أكثر الأحيان . ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة : $\text{R} - \text{ONa}$ ، و $\text{Mg}(\text{OR})_2$ ، و pbO ، وبورات الخارصين $\text{Zn}(\text{BO}_3)_2$ وغيرها . ويسمى التفاعل هذا أحياناً بالتحلل الكحولي

Alcoholysis أي التفاعل مع الكحول يتم هذا النوع من التفاعل :



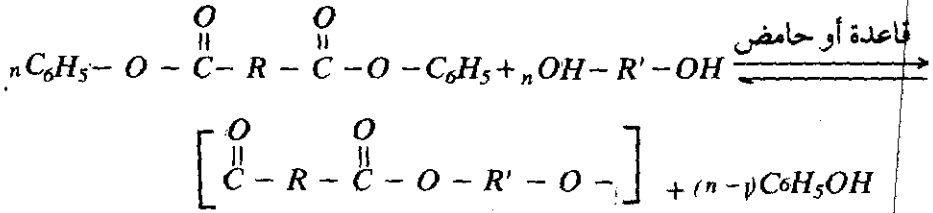
هناك نقطتان هامتان في هذا التفاعل جديرتان بالملاحظة ، الأولى هي أن الكحول المستخدم أو الكلايكول يفضل أن يكون اليقاتيا وليس اروماتيا والنقطة الثانية هي أنه لكي يعطي التفاعل نتائج جيدة يفضل أن يكون الاستر المستخدم ذو جزء كحولي اروماتي وليس اليقاتي . إن فهمنا لميكانيكية التفاعل سيؤدي إلى إدراكنا فائدة العاملين المذكورين آنفاً للبلمرة . وفيما يلي ميكانيكية تبادل الاستر بواسطة قاعدة :-



إذا كان الالكوكسايد الجديد $R'' - ONa$ المتحرر أعلاه اليقاتيا فإنه يستطيع عكس التفاعل وتحويل المواد الناتجة إلى المواد المتفاعلة . بينما إذا كان تركيبه اروماتي مثل $C_6H_5 - ONa$ فإنه لا يستطيع عكس التفاعل بسبب ضعف قاعديته وللسبب ذاته فإن التفاعل هذا يكون ناجحاً ومفضلاً عند استعمال كحول اليقاتي $R - OH$ بدلاً من الفينول C_6H_5OH نظراً لأن الأول يتحول إلى الالكوكسايد القوي بينما الفينول يكون الفينوكسايد الضعيف القاعدية . ويتم تقطير الكحول أو الفينول الناتجين من المزيج بسهولة نظراً لأن درجة غليانها أوطأ من الكلايكول .

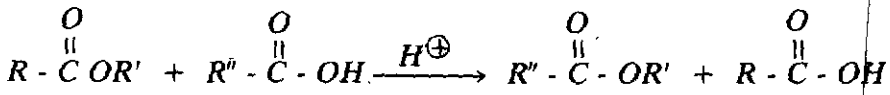


يأتي المعادلة الكيميائية للتفاعل :

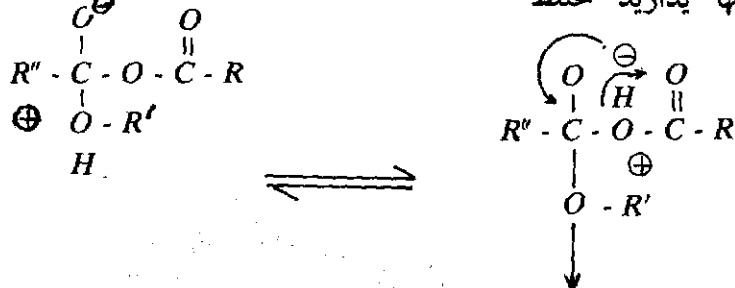
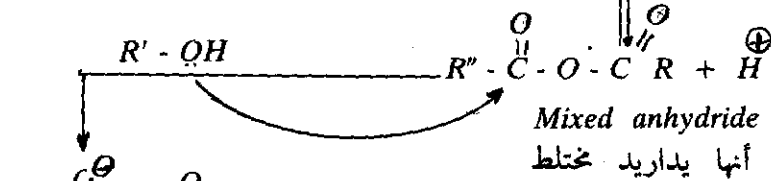
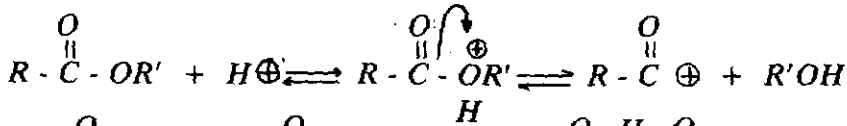


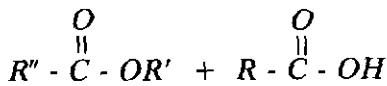
(3) تبادل مجموعة الأسيل في الاسترات *Transacylation*

يتم هذا التفاعل بين أستروحامض كاربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي عادة حيث يحدث تبادل بين مجموعة الأسيل ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$) العائدة للأستر والحامض كما هو موضح في المعادلات الآتية :-

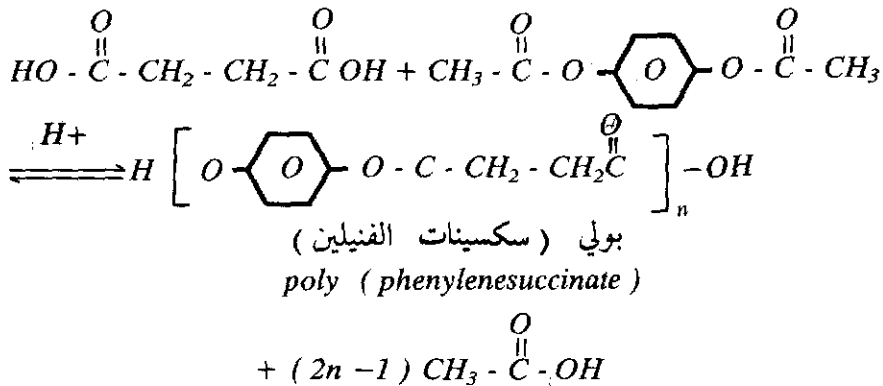


وفيما يلي إحدى الميكانيكيات المقترحة لتوضيح هذا التفاعل :-





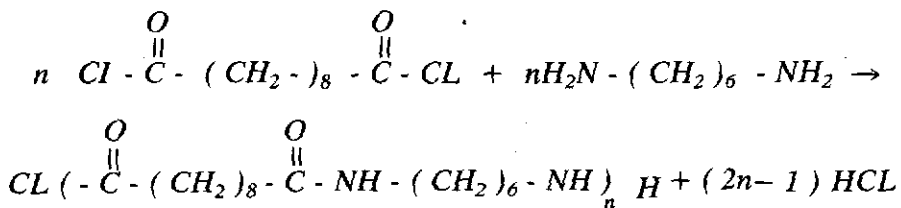
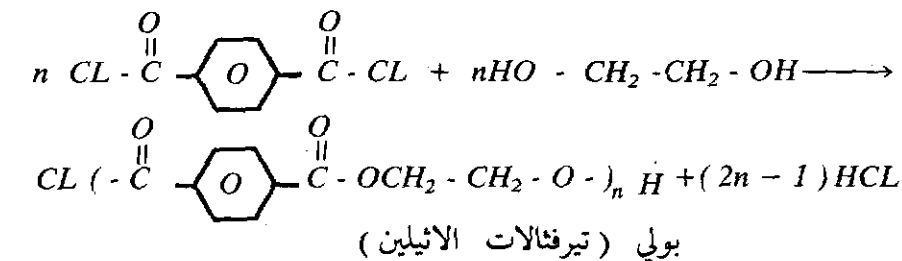
وهناك مثلاً على تكوين البولي إستر بهذه الطريقة .



(4) تفاعل الكلوريدات الحامضية والحوامض اللامائية :

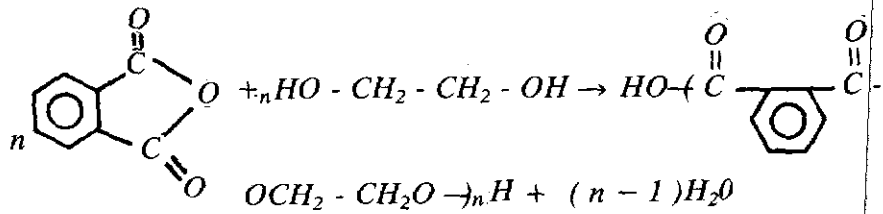
Reactions of acid chlorides and anhydrides

تتماز كلوريدات الحوامض *Acid chlorides* والحوامض اللامائية *Anhydrides* بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الكلايكولات أو المركبات الشائبة الامين لتكوين البولي استرات أو البولي اميدات على التوالي كما في المعادلات الاتية :

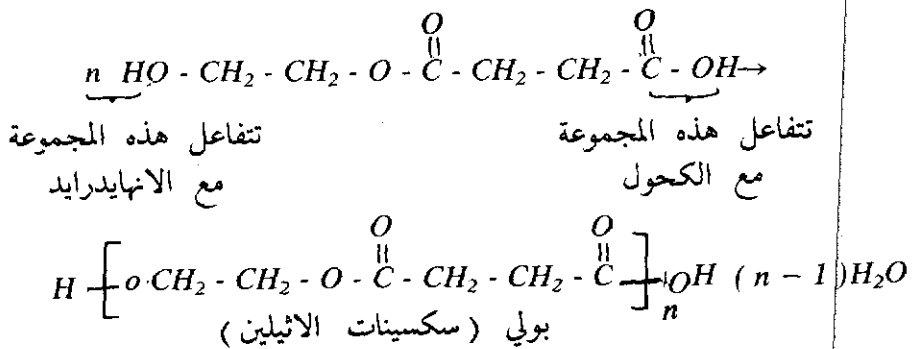
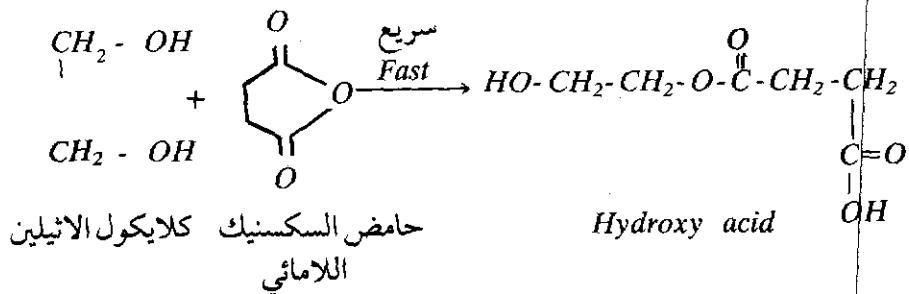


نايلون 106

إن تفاعلات الحوامض مع الكلايكولات مستعملة بكثرة لغرض إنتاج الراتجات الالكيدية *Alkyde resins* . ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي *Phthalic anhydride* مع كلايكول الاثيلين :-



تجري هذه التفاعلات على مرحلتين ، المرحلة الأولى يتكون فيها حامض الهيدروكسي الكربوكسيلي *Hydroxy acid* ، تكون هذه الخطوة سريعة ، وفي المرحلة الثانية يتحول الحامض الهايدروكسي ببطء إلى بولي آستر كما هو مبين أدناه :



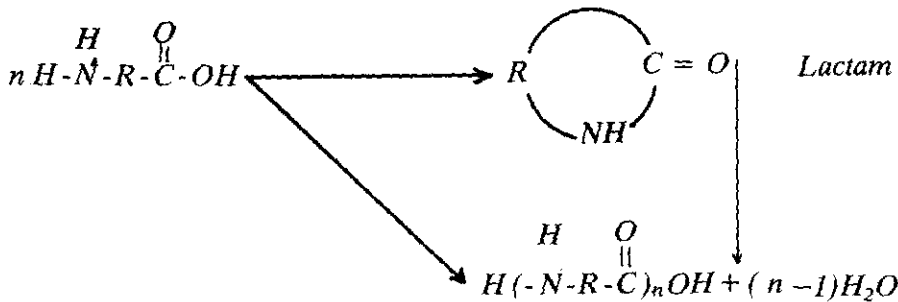
من عيوب هذا النوع من التفاعل هي أن سرعة التفاعل في المرحلة الثانية

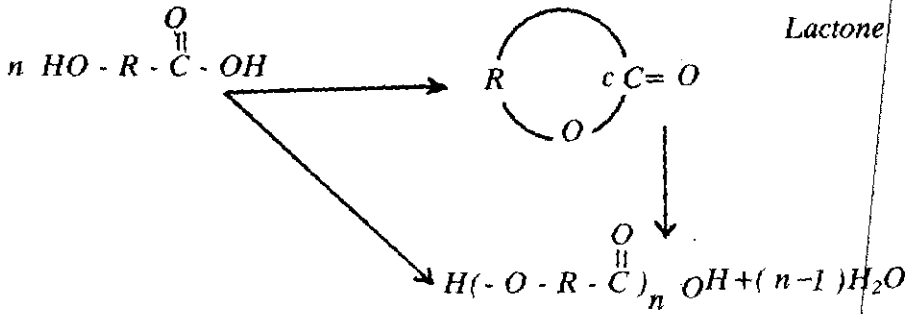
تكون أقل من سرعة تفاعل مجموعة الهيدروكسيل مع الحامض اللامائي في المرحلة الأولى ، الأمر الذي يؤدي إلى صعوبة تكوين جزئيات بوليمرية عالية الوزن . ومن محددات هذه الطريقة أيضاً كونها لا تصلح لتحضير جميع أنواع البولي آسترات ، ؛ فعلى سبيل المثال فإن هذه الطريقة لا تصلح لتحضير بولي (تيرفتالات الاثيلين) (*poly (ethylene terphthalate)*) وذلك لعدم وجود حامض لا مائي للتيرفتاليك .

2.1.4 تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين مركبات حلقة إضافية إلى السلاسل المفتوحة

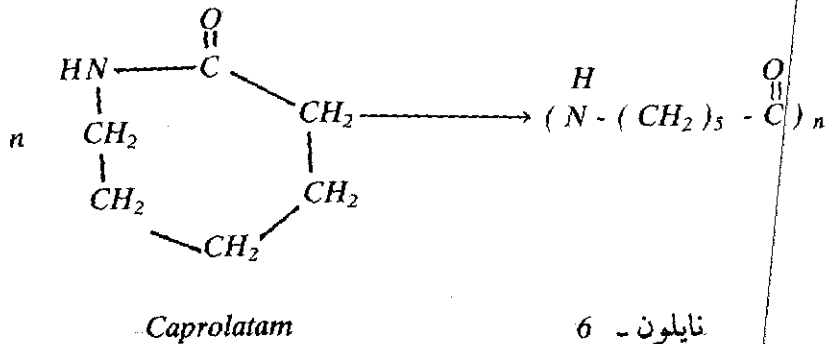
Reactions involving the formation of cyclic compounds versus polymeric chains

إن بعض المونوميرات التي تحمل نوعين من الدالات قد تعاني بعض التفاعلات بين المجاميع الفعالة المختلفة ، فإذا حصل التفاعل بين مجموعتين فعاليتين ضمن جزئية المونومير يتكون تركيب حلقي *Cyclic* ، وإذا كان التفاعل بين مجاميع فعالة في مونوميرات مختلفة فتتكون سلاسل بوليمرية طويلة . ومن الأمثلة على هذه المونوميرات الحوامض الامينية *Amino acids* وحوامض الهيدروكسي الكاربوكسيلية *Hydroxycarboxylic acids* التي بإمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات الاكتام *Lactam* واللاكتون *Lactone* الحلقية على التوالي وكما هو مبين في التفاعلين الآتيين :





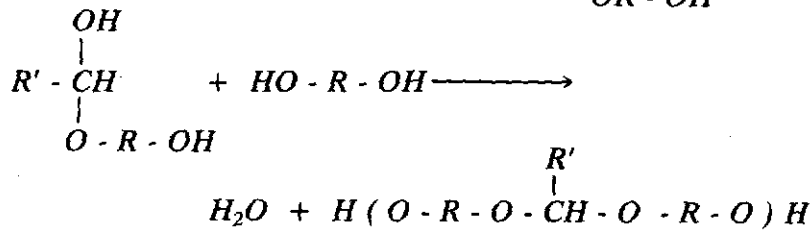
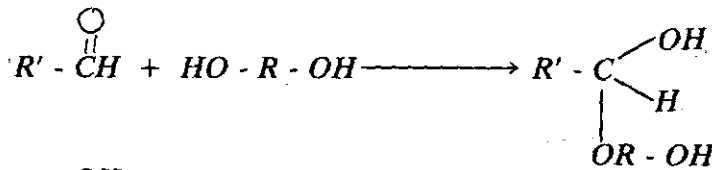
أما العامل الذي يحدد نوعية الناتج فهو حجم الحلقة المتكونة أي ثابت الحلقة وكذلك وظروف التفاعل . إن المركبات الحلقية المتكونة يمكن تحويلها إلى بوليمرات ذات سلاسل طويلة تحت ظروف معينة كما هو الحال عند تحضير النايلون 6- من الكابرولاكتام :



3.1.4 : تفاعلات مجموعة الكاربونيل المتضمنة على الأضافة ثم التعويض :
Carbonyl addition - substitution reactions

وأن أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الالديهيدات مع الكحولات ، والتي تتم بخطوتين خطوة الأضافة إلى الاصرة المزدوجة في مجموعة الكاربونيل ، ثم تتبعها خطوة التعويض *substitution* . إن هذا النوع من التفاعل يستخدم على النطاق التجاري لتحضير بعض البوليمرات المهمة صناعيا كالبولي اميتالات وراتنجات الميلاين - فوروم الدهايد *melami - formaldehyde* ، وراتنجات الفينول فورمالديهيد *phenol formaldehyde resin* وراتنجات

اليوريا فورمالديهايد *Urea formaldehyde resin* (راجع الفصل الخامس) .
ويمكن توضيح خطوتي الاضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي
استيال :-

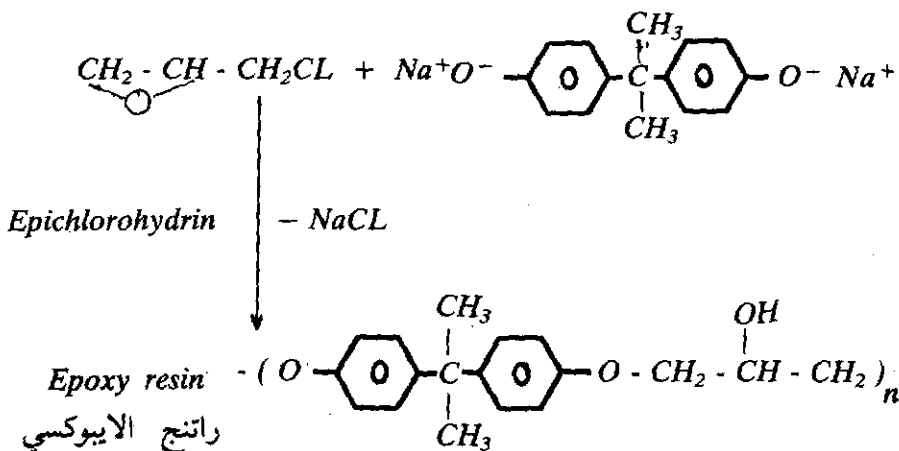


بولي استيال *poly acetal*

4.1.4 : تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة (النيوكلوفيلية)

Nucleophilic substitution reactions

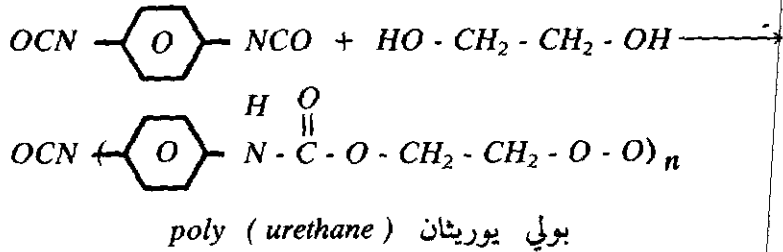
تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات التجارية ، ولعل
أهمها في الوقت الحاضر هي راتنجات الايبوكسي *Epoxy resins* تحضر من
الايوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس مثلاً :



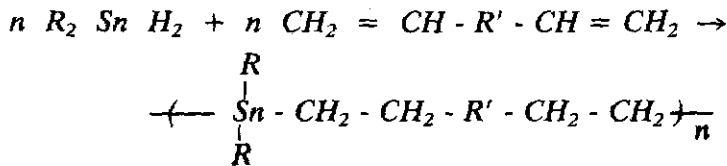
5.1.4 : تفاعلات الاضافة إلى الأصرة المزدوجة

Double bond addition reactions

توجد بعض تفاعلات الاضافة إلى الأصرة المزدوجة يمكن بواسطتها تحضير بولمرات تكثفية ، وأهم أصناف هذه البوليمرات هو البولي يوريشات ، ويتميز بوجود مجموعة رابطة يوريشانية *Urethane group* بين الوحدات التركيبية ، ويحضر هذا البوليمر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات *Di isocyanate* مع مركبات ثنائية الهيدروكسيل *Dihydroxy compound* كما في التفاعل الآتي :



وهناك عدداً كبيراً من البوليمرات يمكن تحضيرها بواسطة هذه التفاعلات منها ، بولي يوريا *poly urea* وبولي ثايوكاربامات *Poly (thiocarbamate)* وبولي يوريلين *Poly ureylenes* وبولي (أوكسيدالأمين) *Poly (-imineoxid)* والبوليمرات التي تعتمد على تفاعل ديلز - الدر *Diels - Alder Polymers* وبعض البوليمرات العضوية اللاعضوية *Organometallic Polymers* ، مثال ذلك البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى الأصرة المزدوجة :

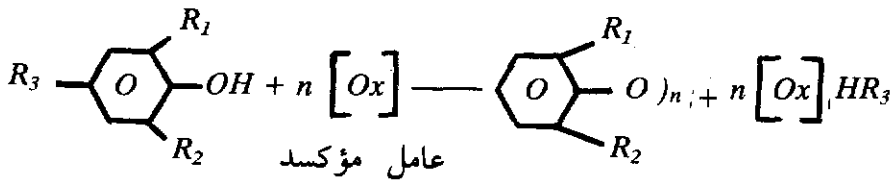


6.1.4 التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة

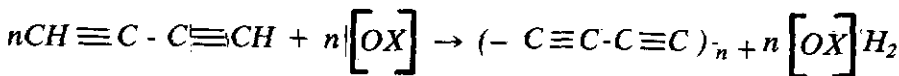
Reactions involving free radical coupling Mechanism

تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحرة في تحضير عدد من البوليمرات

التكثفية ولعل أهمها هي بولي (أريلين إيثر) (*Poly (arylene - ethers)*) والبوليمرات المحتوية وحدات استيلينية في تركيبها وبولي (أريلين الكيلدين) (*Poly (arylenealkylidene)*) وغيرها ، وتبين التفاعلات أدناه نماذج لهذه الأصناف الثلاثة من البوليمرات :

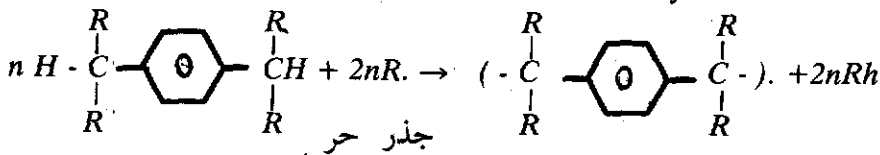


بولي (أريلين إيثر)



عامل مؤكسد

بولي أستلين

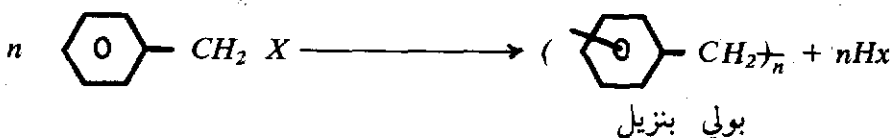


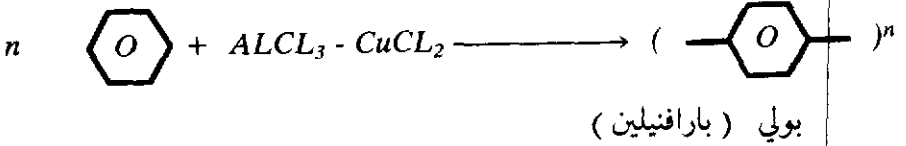
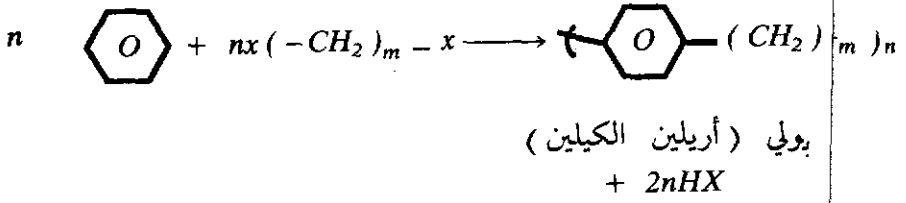
بولي (أريلين الكيلدين)

7.1.4 : تفاعلات التعويض الالكتروفيلية للمركبات الاروماتية :

Aromatic electrophilic - substitution reactions

وتعتبر عملية تحضير البوليمر بهذه الطريقة ذو أهمية صناعية محدودة . وتحضر هذه البوليمرات التكثفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النوع المستخدم في تفاعلات فريدل - كرافت *Friedl - craft* . وأهم هذه البوليمرات هي البولي بنزيل *Polybenzyl* ، والبولي (أريلين الكيلين) (*Poly (arylene - alkylene)*) والبولي (بارافينيلين) (*Poly (p-phenylene)*) كما في التفاعلات أدناه :





2.4 حركية البلمرة ذات النمو الخطوي

Kinetics of Step - growth Polymerisation

إن معرفة حركية *Kinetic* تفاعلات البلمرة مهمة جداً من الناحيتين العلمية والنظرية ، إذ بمعرفة الكيفية التي تتم بها تفاعلات البلمرة يمكن السيطرة على الكثير من الصفات المهمة للبوليمر ، كالوزن الجزيئي ، وانتشار الوزن الجزيئي وتأثير العوامل المساعدة على سرعة لبلمرة . يقصد بحركية البلمرة شيثان مهمان هما ، ميكانيكية البلمرة أي الخطوات التي تتم بها عملية البلمرة ، وسرعة البلمرة والعوامل المؤثرة عليها ، ثم كيفية تغير الوزن الجزيئي للبوليمر اثناء عمليات البلمرة . ويلاحظ في البلمرة التكتفية أن المونومير يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل ، فعندما تصل جزيئات البوليمر إلى عشر وحدات بنائية متكررة لا تتعدى نسبة المونومير في مزيج التفاعل عن 1% . من ناحية اخرى نجد في البلمرة التكتفية امكانية حدوث التفاعل بين أية جزيئتين في مزيج التفاعل ، وعليه فإن سرعة تفاعل البلمرة التكتفية تتمثل بمجموعة سرع التفاعلات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات المتباينة الحجم ، ولهذا السبب فإن دراسة حركية البلمرة التكتفية هي في غاية التعقيد ويستوجب وضع بعض الافتراضات لتبسيط وتسهيل هذه الدراسة ، ولحسن الحظ اثبتت التجارب العملية صحة هذه الفرضيات التي تلخص فيما يأتي :-

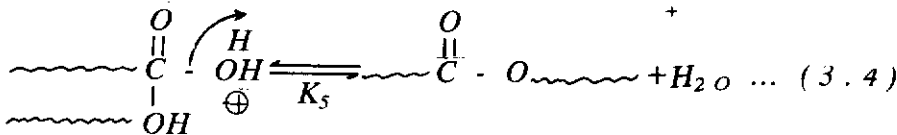
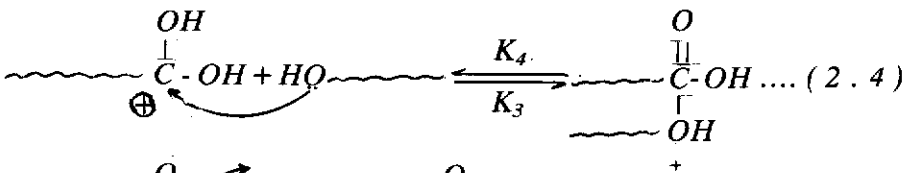
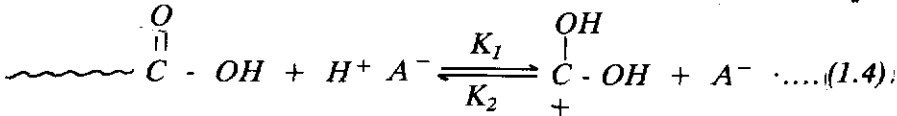
أ - إن فعالية المجموعتين الدالتين في جزئيات المونوميرات متكافئة في فعالية البلمرة إذا كانتا مفصولتين عن بعضهما بأكثر من ذرتي كربون .

ب - إن فعالية أي من المجاميع الدالة لا تعتمد على طبيعة المجموعة الدالة الأخرى في الجزئته سواء كانت متفاعلة أو غير متفاعلة .

ج - إن فعالية المجاميع الدالة لا تعتمد على حجم الجزئته .

إن تفاصيل المناقشات المتعلقة بهذه الفرضيات يجدها القارئ في أكثر المصادر المذكورة في نهاية هذا الكتاب .

لغرض توضيح حركية البلمرة التكتفية نتناول تحضير البولي استرات كمثال لهذا النوع من التفاعل من المعروف بأن الاسترة البسيطة تتم عادة بوجود عوامل مساعدة حامضية حيث يتم التفاعل على خطوتين اسائيتين هما : خطوة اضافة البروتون إلى مجموعة الكاربونيل في الحامض الكاربوكسيلي ، وخطوة تفاعل الكحول مع مجموعة الحامض المضاف إليها البروتون ، كما هو موضح في المعادلات الآتية :



يقصد بـ (سس) كافة الجزئيات التي تحمل المجاميع الفعالة الدالة .

إن طبيعة معظم تفاعلات التكتف بشكل عام وتفاعلات الاسترة *Esterfication* بشكل خاص هي من النوع المتعكس وينتهي بالتوازن *Equilibrium* ، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزئي عالي يستوجب أن يسير التفاعل باتجاه واحد

وهو اتجاه تكوين البوليمر . لذا يجب ازالة الناتج الثانوي المتكون في تفاعل البلمرة واخلال الموازنة الكيمياءية حسب قاعدة لاشاتلية *Lechateleir principle* وبذلك يستمر التفاعل نحو تكوين البوليمر ، وعند ذلك يمكننا اعتبار التفاعل غير عكسي عند دراسة حركية التفاعل في مثل هذه الظروف الخاصة .

يعبر عادة عن سرعة تفاعل البلمرة بدلالة تراكز المجاميع الدالة المتفاعلة ، ويمكن تتبع سير التفاعل عملياً وذلك بتسحيح مزيج التفاعل مع قاعدة لغرض تعين تركيز مجاميع الكاربوكسيل المتبقية بعد مرور فترات زمنية مختلفة منذ بدأ البلمرة ، وفي تفاعلات تكوين البولي استرات تعد خطوة اضافة البروتون إلى مجموعة الكاربوكسيل بمثابة الخطوة المحددة لسرعة تفاعل البلمرة *Rate determin-ing step* ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل لمرحلة التكاثر من المعادلة (2) :

$$R_p = \frac{-d[COOH]}{dt} = K_3 [\sim C^{\oplus} (OH)_2] . [\sim OH] \dots (4.4)$$

حيث أن $[\sim COOH]$ ، $[\sim OH]$ ، $[\sim C^{\oplus} (OH)_2]$ تمثل تراكز مجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل والكاربوكسيل المتحد بيروتون على التوالي مقاسة بوحدات المول/لتر . إن هذه المعادلة غير مستعملة عملياً لتعين سرعة تفاعل البلمرة لأنه لا يمكن إيجاد تركيز $[C^{\oplus} (OH)_2]$ بسهولة ، لذلك يحول إلى صيغة أكثر عملية وذلك بالتعويض عن تركيز $[C^{\oplus} (OH)_2]$ في المعادلة المتوازنة رقم (1.4) بما يساويها كما يلي :

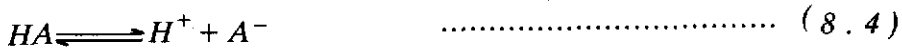
$$\frac{K_1^+}{K_2} = \frac{[\sim C^{\oplus} (OH)_2] [A^-]}{[\sim COOH] [HA]} \dots (5.4)$$

$$[\sim C^{\oplus} (OH)_2] = \frac{K_1 [COOH] [HA]}{K_2 [A^-]} \dots (6.4)$$

وبالتعويض عن قيمة $[C^{\oplus} (OH)_2]$ في المعادلة (4.4) نحصل على :

$$R_p = - \frac{d[COOH]}{dt} = \frac{K_1 K_3 [COOH][OH][HA]}{K_2 [A^-]} \dots\dots\dots (7.4)$$

يمكن التعبير عن قيمة $[A^-]$ تركيز الجذر السالب للحامض من معادلة تفكك الحامض الآتية :-



$$K_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad [A^-] = K_{HA} \frac{[HA]}{[H^+]} \dots\dots\dots (9.4)$$

وبالتعويض عن قيمة (A^-) تركيز الجذر السالب للحامض من معادلة تفكك الحامض (9.4)

نحصل على :

$$\frac{d(COOH)}{dt} = \frac{K_1 K_3 (COOH)(OH)(H^+)}{K_2 K_{HA}} \quad 10.4$$

يبدو من المعادلتين (10.4, 704) ان لطبيعة الحامض المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة فيما اذا كان الحامض المستعمل حامضا قويا مثل حامض الكبريتيك الذي يستخدم كعامل مساعد خارجي او في حالة عدم استخدام حامض كعامل مساعد خارجي وسناقش كلتا الحالتين في الفقرتين التاليتين.

10204 حركية البلمرة في حالة عدم استخدام عامل مساعد خارجي :

Kinetics of polymerisation without external catalyst

في حالة عدم استخدام الحامض كعامل مساعد خارجي فان المونومير الحاوي على مجاميع الكاربوكسيل الحامضية يمتلك بنفسه كعامل مساعد *Self catalysed*

لتكوين البولي استرات ففي هذه الحالة يعوض عن تركيز (HA) بالتركيز (COOH) وتصبح معادلة تعين سرعة التفاعل (a. 17.2) بالشكل التالي :

$$\frac{-d(\text{COOH})}{dt} = K(\text{COOH})_2(\text{OH}) \dots \dots \dots (11.4)$$

حيث ان K يمثل قيم الثوابت K_3, K_2, K_1 والتركيز {A}

يبدو من المعادلة 11.4 أن التفاعل من دون عامل مساعد خارجي هو من الدرجة الثالثة *Third order reaction* أي يكون اعتماده على تركيز مجاميع الكاربوكسيل من الدرجة الثانية وكل جزيئة متفاعلة يقابلها جزيئة أخرى تسلك كعامل مساعد .

وبما أن التفاعلات التكتفية تستوجب استخدام تراكيز متكافئة من المجاميع الفعالة ، فإن تركيز [OH] يكون مساوياً لتركيز [COOH] وتصبح المعادلة (11.4) بالشكل الآتي :

$$R_p = \frac{-d [C]}{dt} = K [C]^2 [C] = K' [C]^3 \dots \dots \dots (12.4)$$

حيث c يمثل تركيزاً معيناً .

وبعد تكامل المعادلة (12.4) *Intergration* نحصل على :

$$2KT = \frac{1}{c^2} - k \dots \dots \dots (13.4)$$

حيث k ثابت التكامل و t عبارة عن فترة البلمرة ، عندما يكون الزمن t = صفر ، تكون c مساوية إلى c_0 أي أن ثابت التكامل هو $k = \frac{1}{c_0^2}$ ويمكن

التعبير عن المعادلة (13 . 4) نسبة للمجاميع الدالة المتفاعلة ، فلو فرضنا بأن نسبة المجاميع الدالة المتفاعلة بعد مرور الزمن (t) على البلمرة = p فتكون نسبة المجاميع الفعالة غير المتفاعلة المتبقية عند الزمن = (1 - p) أي أن تركيز الدالات غير المتفاعلة عند الزمن t والتي يمكن تعيينها بواسطة التسحيح مثلاً يكون مساوياً :

$$c = C_0 (1 - p) \dots\dots\dots (14 . 4)$$

وبالتعويض عن قيمة c في المعادلة (13 . 4) نحصل على :

$$2c_0^2 Kt = \frac{1}{(1 - p)^2} + k \dots\dots\dots (15 . 4)$$

إن المقدار 1/1-p يمثل النسبة بين تركيز المجاميع الفعالة الكلية في بداية التفاعل إلى تركيز المجاميع الفعالة غير المتفاعلة وهذا يمثل مقدار مهم جداً يدعى بدرجة البلمرة Degree of Polymerisation (Dp) والذي يعبر عنه عادة بـ Xⁿ . وبالتعويض عن قيمة 1/1-p في المعادلة 15 . 4 ينتج :

$$2c_0^2 Kt = (Dp)^2 + k \dots\dots\dots (16 . 4)$$

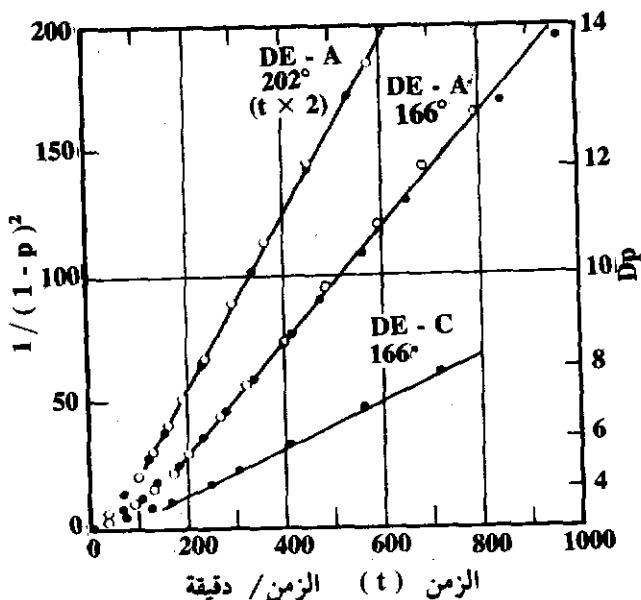
أي أن درجة البلمرة تزداد طردياً مع زمن التفاعل وعند رسم العلاقة البيانية بين 1/1-p أو Dp وزمن البلمرة (t) نحصل على العلاقة الميمنة في الشكل (1 . 4) .

2.2.4 حركية البلمرة التكثفية عند استعمال عامل مساعد خارجي

Kinetics of externally catalysed condensation polymerisation

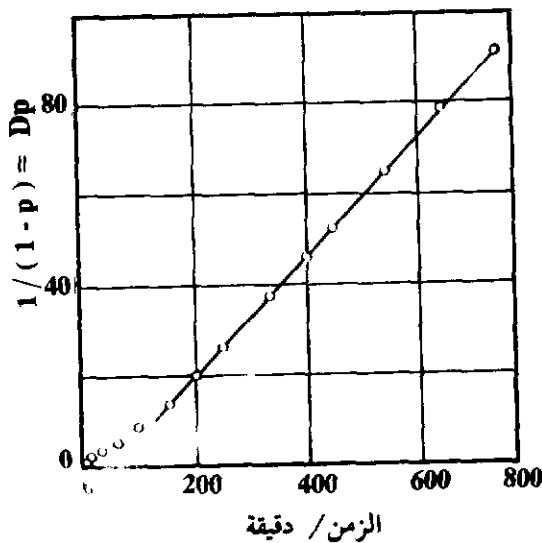
عند استعمال عامل مساعد خارجي يكون تركيز [HA] و [H⁺] ثابتاً خلال عملية البلمرة ولذلك تصبح معادلة سرعة التفاعل (10 . 4) كما يأتي :

$$R_p = - \frac{d [COOH]}{dt} = \frac{K_1 K_3}{K_2 \cdot K_{HA}} [COOH] [OH] \dots\dots\dots (17 . 4)$$



الشكل 1.4 تفاعلات داي أثيلين كلايكول (DE) مع حامض الاديبيك (A) تارة ومع حامض الكابروييك (C) تارة أخرى حيث يظهر علاقة الزمن بـ D_p .

الشكل 2.4 : تغير D_p مع تغير الزمن عند بلمرة داي أثيلين كلايكول مع حامض الاديبيك بوجود كمية من بارا تولوين حامض السلفونيك p-toluenesulfonic (0.4% نسبة مولية) كعامل مساعد.



فيإذا عبرنا عن تراكيز المجاميع الدالة بـ (c) تصبح المعادلة السابقة كما

يلي :

$$R_p = -\frac{dc}{dt} = K'C^2 \dots\dots\dots (18.4)$$

أي أن معادلة سرعة التفاعل هي من الدرجة الثانية بالنسبة لتركيز المونوميرين المستخدمين . أما إذا عبرنا عن التركيز بشكل نسبي مثل نسبة المجاميع الدالة غير المتفاعلة ثم تكامل المعادلة السابقة نحصل على :

$$c_0K't = \frac{1}{1-p} + k \dots\dots\dots (19.4)$$

وبالتعويض عن قيمة $1/1-p$ والمساوية لدرجة البلمرة Dp نحصل على :

$$c_0K't = Dp + k \dots\dots\dots (20.4)$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين درجة البلمرة Dp وزمن البلمرة (t) نحصل على العلاقة المبينة في الشكل (2.4) وهو يظهر أن درجة البلمرة تزداد بزيادة زمن التفاعل ، إلا أن معدل الزيادة في درجة البلمرة مع الزمن تكون أكبر في حالة استخدام عامل مساعد خارجي مما هو في حالة عدم استعمال عامل مساعد (قارن بين الشكلين 1.4 و 2.4).

يلاحظ من العلاقتين البيانيتين أن البلمرة التكتفية تتغير تغيراً طردياً خطياً مع الزمن ، إلا أنه يحدث شذوذاً عن الخط المستقيم عندما تكون نسبة التحويل *conversion ratio* عالية جداً أو واطئة جداً . ويعود سبب الشذوذ في حالة نسبة التحويل الواطئة إلى التغير الكبير في تراكيز المجاميع الفعالة نتيجة لتفاعلها ومثل هذا الشذوذ مألوف في تفاعلات التكتف الاعتيادية أما الشذوذ عند نسب التحويل العالية فيعزى إلى عدة أسباب أهمها الزيادة الكبيرة في لزوجة مزيج البلمرة عند نسب التحويل العالية وحدثت بعض التفاعلات الجانبية والثانوية التي تستهلك جزءاً من المجاميع الفعالة وصعوبة التخلص من النواتج الثانوية

المتكونة ، أضف إلى ذلك صعوبة توجه التفاعل العكسي باتجاه تكوين البوليمر . ويمكن الرجوع إلى التفاصيل الكاملة عن طبيعة هذا الانحراف عن الخط المستقيم في العديد من المصادر الموجودة في نهاية هذا الكتاب .

3.4 توزيع أو انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر التكثفي الخيطي خلال عملية البلمرة :

Molecular weight distribution during the Linear poly - condensation

إن مفهوم الوزن الجزيئي للبوليمر يختلف كلياً عن الوزن الجزيئي للجزيئات البسيطة ، إذ تنشأ في البوليمر سلاسل بوليمرية متباينة في طولها وأن هذا التباين يعتمد على اعتبارات إحصائية *statistical consideration* . إن معرفة نسبة كل نوع من السلاسل في البوليمر ذات أهمية كبيرة لما لها من تأثير بليغ على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية . إن عملية تعيين نسب النماذج ذات السلاسل المختلفة الأوزان تعرف بانتشار الوزن الجزيئي *Molecular weight distribution* وقد اشتقت معادلة توزيع أو انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر من قبل العالم فلوري *Flory* معتمداً على أسس إحصائية مبنية على الفرضية القائلة بأن فعالية *Reactiv-ity* المجموع الدالة لا تعتمد على حجم الجزيئة وقد توصل فلوري إلى معادلته على النحو التالي :

إذا كان احتمال العثور على جزيئة بولي آستر مثلاً تحتوي على (x) وحدة تركيبية متكررة هو نفس احتمال العثور على $(x - 1)$ من مجاميع الكربوكسيل المتفاعلة ومجموعة كربوكسيل واحدة غير متفاعلة . ولما كان احتمال تفاعل المجاميع الكربوكسيلية في وحدة الزن t يعبر عن نسبة انجاز البلمرة p ، وعليه فإن احتمال العثور على $(x - 1)$ من مجاميع الكربوكسيل المتفاعلة هو حاصل ضرب جميع هذه الاحتمالات أي مساوياً إلى $p(x-1)$. أما احتمال العثور على المجاميع الدالة غير المتفاعلة فيكون واحد ناقصاً p أي $(1 - p)$ ويكون التعبير عن ذلك باللغة الانكليزية هكذا : $(1 - p)$. وعلى ضوء ذلك فإن احتمال

العثور على N^x من الجزيئات البوليمرية المتكونة كل منها من (x) من الوحدات المكررة سيكون :

$$N_x = Np^{x-1} (1 - p) \dots\dots\dots (21.4)$$

حيث N تمثل العدد الكلي من جزيئات البوليمر أما N^x فيمثل عدد جزيئات البوليمر المتكونة من x من وحدات المكررة ، فإذا كان عدد الجزيئات المونوميرية المستخدمة في الأصل يساوي N_0 فيمكن التعبير عن عدد الجزيئات الكلية للبوليمر N كما يلي :

$$N = N_0 (1 - p) \dots\dots\dots (22.4)$$

وبالتعويض عن قيمة N في المعادلة 21.4 ينتج :

$$N_x = N_0 (1 - p)^2 p^{(x-1)} \dots\dots\dots (23.4)$$

وهذه المعادلة المهمة تمثل الانتشار الحسابي للاوزان الجزيئية البوليمرية .

Number distribution of molecular weight عندما تكون نسبة اتمام التفاعل هو (p) . وعند رسم العلاقة بين N^x وعدد الوحدات التركيبية (x) في كل نموذج من الجزيئات البوليمرية نحصل على خط بياني مشابه لما في الشكل 3.4 وذلك عند نسب مختلفة للتفاعل (p) .

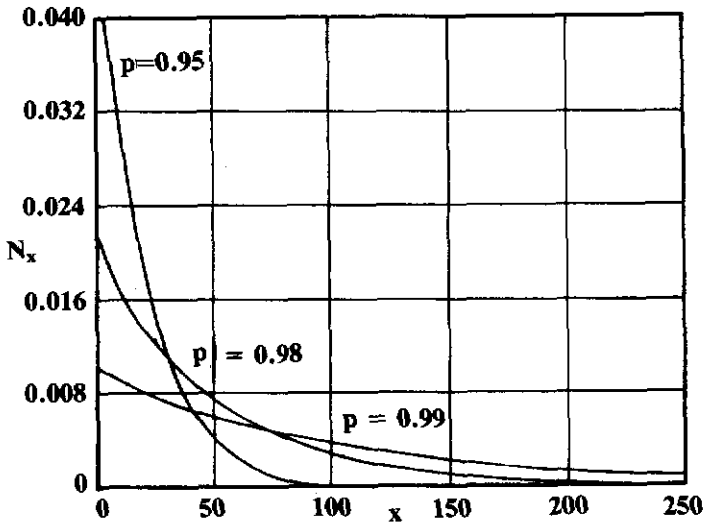
وإذا أهمل الوزن الجزيئي للمجاميع الفعالة الموجودة في نهاية السلاسل لصغره مقارنة بالوزن الجزيئي لسلسلة البوليمر فعندئذ يمكن التعبير عن الكسر الوزني (W_x) للجزيئات المتكون من (x) من الوحدات التركيبية المكررة كما يلي :

$$W_x = \frac{xN_x}{N_0} \dots\dots\dots (24.4)$$

حيث X الوزن الجزيئي للوحدة التركيبية .

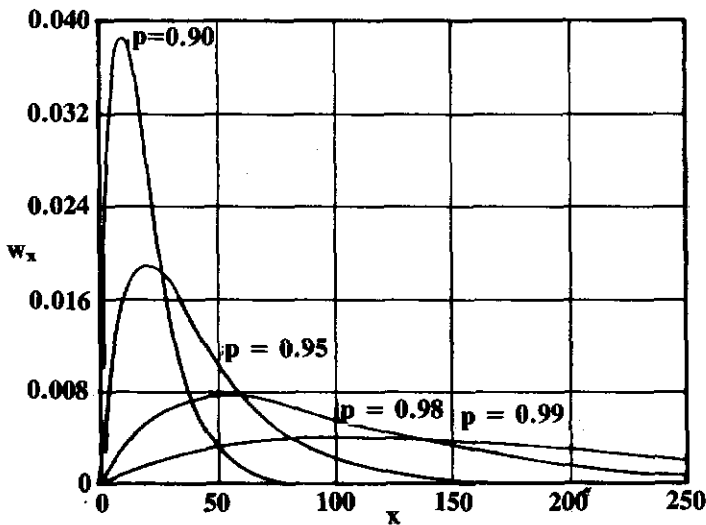
وبالتعويض عن قيمة N^x بدلالة W_x في المعادلة (23.4) ينتج :

$$W_x = x (1 - p)^2 p^{x-1} \dots\dots\dots (25.4)$$



الشكل 3.4 : الإنتشار العددي للوزن الجزيئي للبوليمرات التكثفية عند نسب مختلفة للتفاعل (P)

الشكل 4.4 : الإنتشار الوزني للوزن الجزيئي للبوليمرات التكثفية الخيطية عند نسب مختلفة للتفاعل .



وهذه المعادلة تمثل الإنتشار الوزني للوزن الجزيئي *weight distribution* ويدعى هذا الانتشار في بعض المصادر بالانتشار الأكثر احتمالية *Most Probable distribution* ويدعى في بعض الأحيان بانتشار أو توزيع فلوري *Flory distribution* . وعند رسم العلاقة بين W_x و X عند نسب مختلفة للتفاعل نحصل على العلاقات المبينة في الشكل 4.4 . يلاحظ من الشكلين 3.4 و 4.4 أن عدد الجزيئات البوليمرية واطئة الوزن الجزيئي يقل باستمرار التفاعل ويلاحظ كذلك بان السلاسل البوليمرية الطويلة ذات الوزن الجزيئي المرغوب عمليا لا تتكون الا عند اتمام التفاعل تقريبا أي عند تفاعل معظم المجاميع الدالة حيث تبلغ p اكثر من 99% .

4.4 السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكتفية *Molecular weight control in condensation polymerisation*

إن استخدامات البوليمرات المختلفة تتطلب بوليمرات ذات أوزان جزيئية مختلفة . فللوزن الجزيئي تأثير كبير على الصفات المختلفة للبوليمرات . تستخدم في الوقت الحاضر طرقا مختلفة للسيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره ، ولبعض من هذه الطرق مزايا على الطرق الأخرى .

1.4.4 : السيطرة على الوزن الجزيئي بواسطة التبريد المضاجيء *Molecular weight control by Quenching*

من خلال دراستنا لحركية البلمرة التكتفية وجدنا تغير الوزن الجزيئي للبوليمر بتغير زمن البلمرة وعند بلوغ الوزن الجزيئي الحد المطلوب بعد فترة زمنية محددة يمكن تقليل سرعة تفاعل البلمرة أو إيقافها وذلك بتبريد مزيج التفاعل . إلا أن هذه الطريقة بعض المساوىء منها أن البوليمر الناتج تنتهي سلاسله بمجاميع فعالة قادرة على التفاعل في حالة تهيؤ الظروف المناسبة لذا فإن البوليمر الناتج يكون غير مستقر نسبياً .

2.4.4 : السيطرة على الوزن الجزيئي بواسطة تغير نسب المونوميرات المتفاعلة :

Molecular weight control by stoichiometric variation

عند استخدام نسب غير متكافئة من المونوميرات فإن عدد المجاميع الدالة المتفاعلة تكون غير متكافئة ، لذا فيحدث التفاعل إلى نسبة معينة فقط حيث تصبح معظم السلاسل البوليمرية منتهية بنوع واحد من المجاميع الدالة المتماثلة غير القادرة على البلمرة فيما بينها ، وبذلك يتوقف تفاعل البلمرة . وبواسطة تغير نسب المونوميرات يمكن تحضير أوزان جزيئية محددة تقريبا وحسب الحاجة اما مساوىء الطريقة هذه فهو أن البوليمر الناتج لا يكون مستقرا *unstable* بسبب المجاميع الدالة الفعالة الموجودة في نهاية السلاسل ، وهذه باستطاعتها القيام بتفاعلات ثانوية فيما بعد عند توفر الظروف الملائمة .

3.4.4 : السيطرة على الوزن الجزيئي باستخدام مركبات احادية الدالة -Molecu-

lar weight control by using monofunctional compounds

يمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات التكتفية باستخدام مركبات تحمل مجموعة فعالة واحدة اذ تؤدي هذه المركبات إلى انهاء تفاعلات التكاثر فمثلا عند استخدام كميات قليلة من باراكريسول *Para-cresol* يمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبولي كاربونات ، وقد استخدمت هذه الطريقة بنجاح في تحضير بوليمرات ذات أوزان جزيئية محدودة كالبولي اميدات والبولي كاربونات . والجدير بالذكر أن البوليمر المحضر بهذه الطريقة يكون اكثر استقرارا لأن السلاسل البوليمرية تكون عادة منتهية بمجاميع غير فعالة .

5.4 تمارين

س 1 : بين نوع المجاميع الرابطة في البوليمرات الآتية :

نايلون - 66 ، بولي تيرفتالات الاثيلين ، راتنج الميلاين فورمالدهيد ،

النشأ ، راتنجات الايبوكسي ، بولي سلفون ، بولي (كلايكول الاثيلين) بولي يوريثان ، بولي يوريا ، بولي (اوكسيد الاثيلين) بولي (ثايوكاربامات) .

س 2 : اكتب مثالا على تفاعلات البلمرة التكتفية المناسبة لتحضير البوليمرات المذكورة في السؤال الأول؟ ما هي النواتج الثانوية المرافقة لكل تفاعل؟ وضح اجابتك بمعادلات كيميائية .

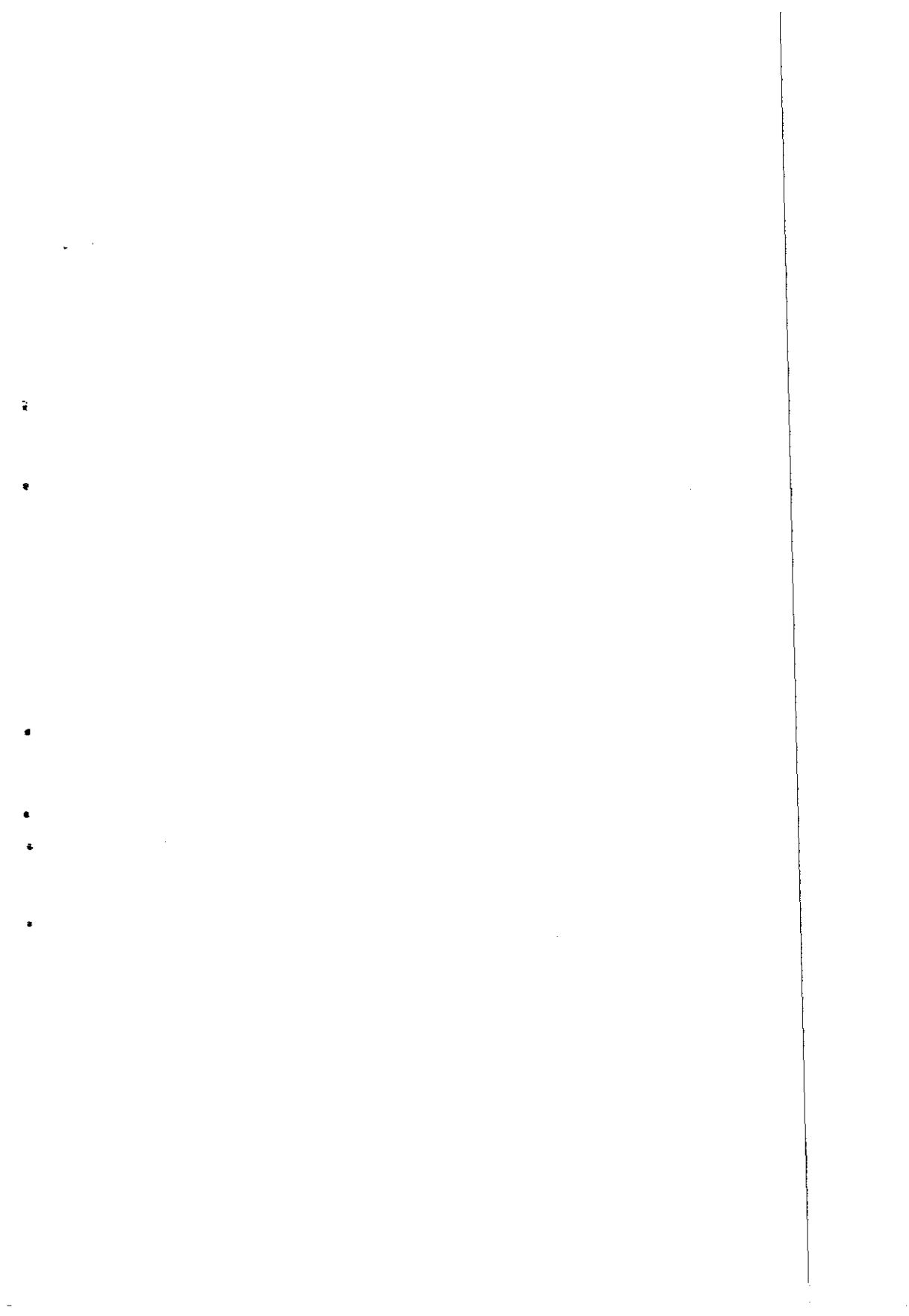
س 3 : لماذا تعدّ البوليمرات الآتية تكتفية وليست بوليمرات اضافة؟ بولي يوريثات ، بولي بنزيل ، بولي كابرولاكتام ، بولي (بارا فنيلين) ، بولي (اوكسيد الاثيلين) .

س 4 : كيف تعلق عدم اعتماد فعالية المجاميع الدالة على حجم الجزيئة؟
س 5 : وضح من الناحية الحركية تغير الوزن الجزيئي للبوليمر التكتفي مع زمن البلمرة؟

س 6 : لماذا يكون معدل تغير درجة البلمرة مع الزمن اسرع في حالة استعمال عامل مساعد خارجي مما في حالة عدم استعماله؟

س 7 : عند بلمرة كميات مولية متكافئة من حامض الاديبيك وهكسامثيلين داي أمين احسب معدل درجة البلمرة \bar{DP} عند بلوغ نسب المواد المتفاعلة : 0.5, 0.8, 0.9, 0.95, 0.98, 0.995 كيف تعلق قيم \bar{DP} العالية المستحصل عليها عند نسب التحويل العالية؟

س 8 : عدد الطرق التي بواسطتها يمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر في البلمرة التكتفية مع بيان عيوب كل طريقة .



البوليمرات الصناعية المهمة ذات النمو الخطوي

1.5 البولي استرات

1.1.5 مقدمة

2.1.5 البولي أسترات الخيطية الاليفاتية

3.1.5 البولي أسترات الخيطية الاروماتية

4.1.5 البولي أسترات المتفرعة والمتشابكة .

5.1.5 البولي أسترات المشتقة من حوامض غير

كاربوكسيلية .

2.5 البولي اميدات

3.5 البولي يوريا .

4.5 البولي يوريثان .

1.4.5 طرق تحضير البولي يوريثان .

2.4.5 البولي يوريثان المسامي (الاسفنجي) .

5.5 راتنجات الفينول فورم الدهايد

5.5.5 تحضير الريسول باستعمال عامل مساعد

قاعدتي .

2.5.5 تحضير النوفولاك .

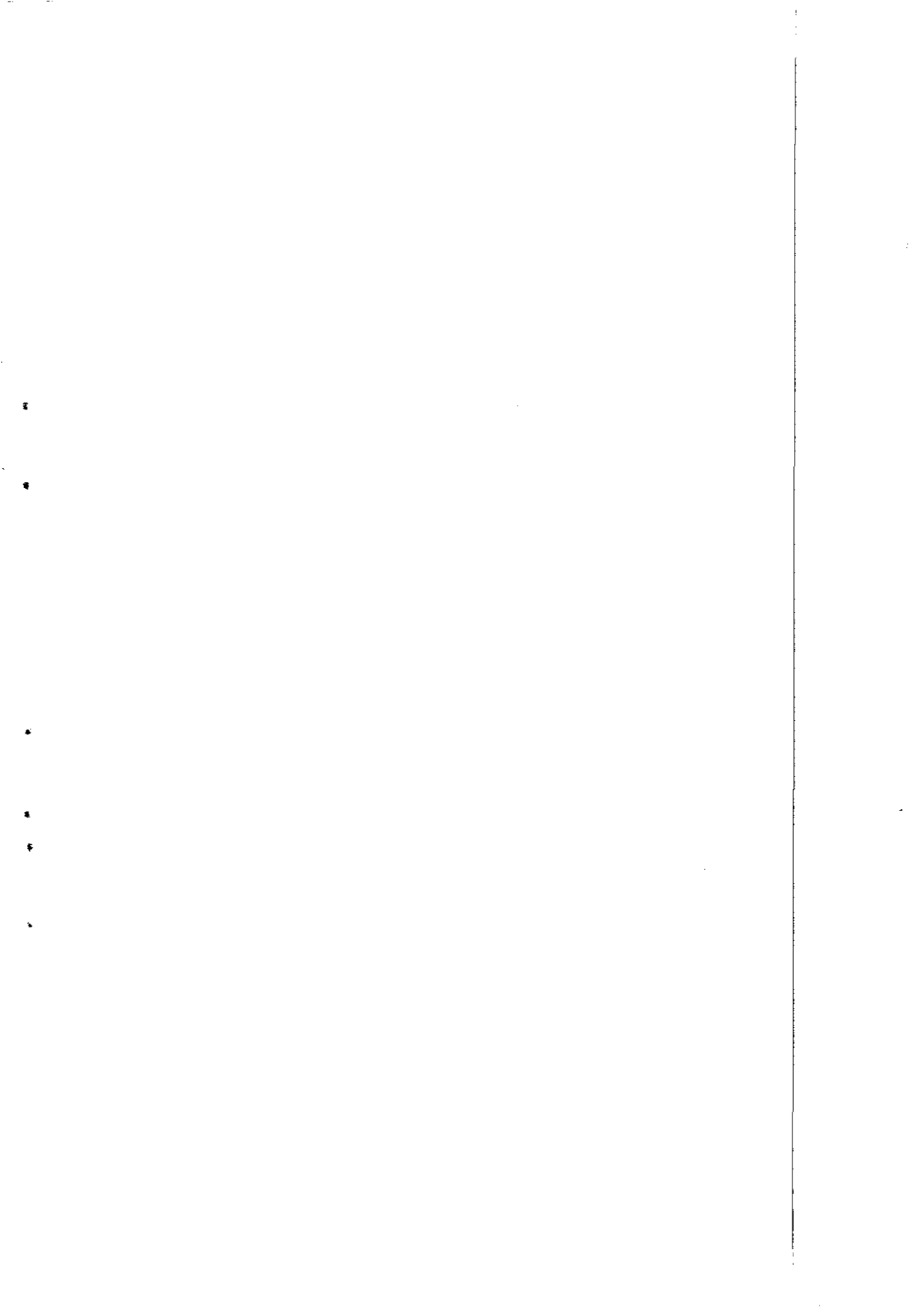
6.5 راتنجات اليوريا فورم الدهايد .

7.5 راتنجات الميلامين فورم الدهايد .

8.5 تمارين .

الفصل

5



البوليمرات الصناعية المهمة ذات النمو الخطوي Industrially Important step-growth polymers

1.5 : البولي استرات Polyesters

إن البولي استرات من أهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة وتستعمل في صناعة الأقمشة بالدرجة الأولى ، كما تستخدم في صناعة المواد البلاستيكية المختلفة ، وفي صناعة الرقوق (الأفلام) *Films* وتحضر منها أنواعا من الطلاء الواقية ، والأصباغ مثل أصباغ الكايد *Alkyd paints* ، إلا أن استعمالها في عمل الألياف الصناعية يعد الاستهلاك الرئيسي لها .

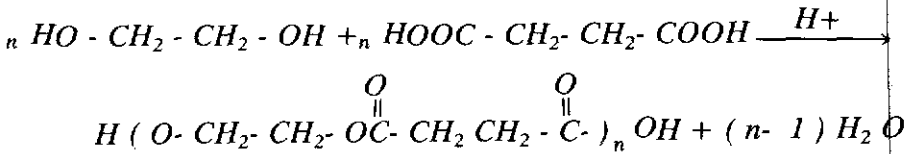
1.1.5 : مقدمة تاريخية :

قد حضر أول بولي استر متفرع من قبل العالم برزيلبوس عالم 1847 ميلادية وذلك بتفاعل الكليسرين *Glycerine* مع حامض التارتاريك *Tartaric acid* ويعد بولي (سكسينات الاثيلين) *Poly (ethylene succinate)* أول بولي استر صناعي تم تحضيره عام 1863 ميلادية وذلك مع تكثف كلايكول الاثيلين مع حامض السكسينيك . وبشكل عام تعتبر البولي استرات اقدم البوليمرات الصناعية التي تمكن العلماء من تحضيرها باوزان جزيئية عالية . إن معظم البولي استرات التي تم تحضيرها قبل عام 1929 ميلادية كانت ذات اوزان جزيئية واطئة نسبياً وغير صالحة لعمل الألياف الصناعية إلى أن جاء رائد البوليمرات العالم

كاروثرس *W. Carothers* الذي تمكن من تحضير بولي (تيرفثالات الاثيلين)
 Poly (ethylene terphthalate) ذو وزن جزيئي عالي وملائم لعمل الألياف
 الصناعية *Synthetic fiber* . بعد ذلك نجح العالم *Whinfield* عام 1941 في
 تحضير بولي [4,1-بيس (هيدروكسي مثيل) تيرفثالات] *Poly [1,4-bis(hydroxy-
 (hydroxy methyl) terphthalate]* ذو الأهمية الصناعية . وتبع ذلك اكتشاف
 وتحضير العديد من البولي استرات المهمة صناعيا في الوقت الحاضر مثل : بولي
 كربونات الـ [2,2 - بيس (4 - هيدروكسي فثيل) بوربان] *Poly [bis (4
 phenyl) propane carbonate* والمحضر تجاريا من 2,2 (Bisphenol A) والبولي
 اديبات *Poly adipate* وغيرها .

2.1.5 البولي استرات الخيطية الاليفاتية *Linear aliphatic Polyesters*

تحضر البولي استرات الخيطية عادة من مونوميرين أو أكثر يحتوي كل مونومير
 على مجموعتين دالتين *Functional group* كما هو الحال مع بولي (سكسينات
 الاثيلين) الذي يحضر من تفاعل كلايكول الاثيلين وحامض السكسينك اللذان
 لكل منها دالتين :



إذا كانت السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الاروماتية فيدعى بالبولي
 استر الاليفاتي . وتمتاز البولي استرات الاليفاتية بمرونتها وليونتها أي أن لها
 خصائص مطاطية لذلك فهي غير صالحة لصناعة خيوط النسيج ولا تصلح أيضا
 للاستخدامات البلاستيكية لليونتها . ولكن هذه البولي استرات استعمالات
 صناعية متعددة أخرى منها :

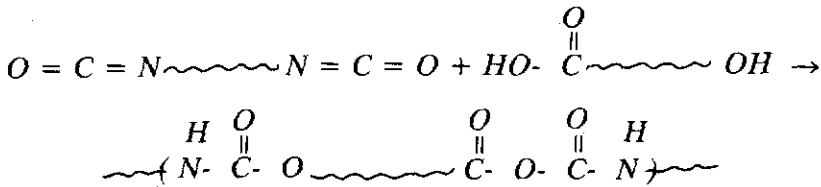
أ - تستعمل كملدنات *Plasticizers* ، والملدن *Plasticizer* عبارة عن مادة
 تضاف إلى العجينة أو الخلطة البلاستيكية لتزيد من مرونتها وليونتها أي لرفع قابلية

مطاوعتها للضغط وكذلك تخفض درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية -Glass transition temperature (الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من صلب صلد إلى مرن) ، وتعد البولي استرات الاليفاتية مادة ملدنة بفضل درجة غليانها العالية وعدم تطايرها ولما تضيف للبوليمر من مرونة ومتانة وسهولة التصنيع .

ب - تستعمل كمواد لاصقة Adhesives ، وطلاءات Coating واقية للجدران والمعدات المختلفة .

ج - يمكن تحويل بعض البولي استرات الاليفاتية ذات الأوزان الجزيئية الواطئة نسبياً إلى مركبات تمتاز بمتانتها وقوتها وذلك بمفاعلتها مع بعض المواد الأخرى القادرة على تكوين ارتباطات تشابكية Crosslinks بين السلاسل البوليرية كبعض الحوامض اللامائية Anhydrides مثل Maleic anhydride أو حامض الفيوماريك Fumaric acid . فعند تسخين البولي استرات الاليفاتية ذات الأوزان الجزيئية الواطئة المحضرة من حامض السباسيك Sebacic acid وكلايكول الاثيلين أو كلايكول اليروبلين مع المواد السابقة الذكر ينتج بوليمر له صفات مطاطية ويدعى تجارياً بـ مطاط بارابلكس Paraplex Rubber .

د - تستعمل كمواد أولية لتحضير بوليمرات أخرى : لأن السلاسل البوليمرية تنتهي بمجاميع هايدروكسيلية وكاربوكسيلية (HO COOH) قابلة للتفاعل لذلك فإن هذه الجزيئات تكون قادرة على البلمرة مع جزيئات ذات مجاميع فعالة أخرى وتكوين بوليمرات جديدة ذات خصائص مفيدة ومن الأمثلة على ذلك البولي يوريثان Poly urethane الذي يمكن تحضيره من تفاعل البولي استرات الاليفاتية ذات الوزن الجزيئي الواطئ مع ثنائي ايزوسيانات Di isocyanates أو مع ثلاثي ايزوسيانات Tri isocyanate كما في المعادلة الآتية :-

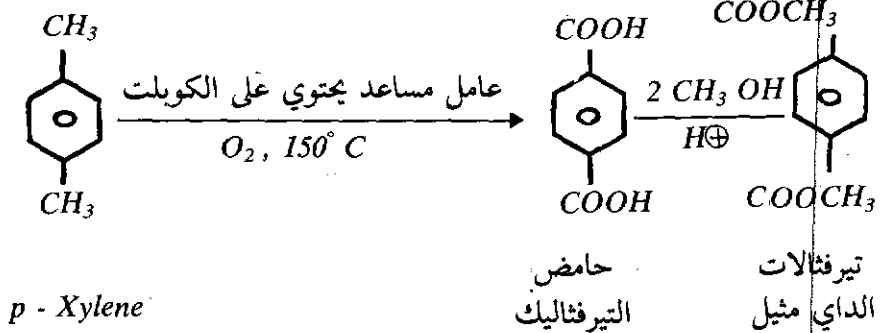


3.1.5 : البولي استرات الخطية الاروماتية Aromatic Linear polyesters

تتميز البولي استرات الاروماتية باحتوائها على تراكيب اروماتية كالبارافينيلين p-phenylene على سبيل المثال في السلاسل البوليمرية . من خواص هذه البوليمرات ارتفاع درجة انصهارها ودرجة انتقالها الزجاجية *Glass transition* ، ومن محاسنها أنها تستطيع تكوين الألياف الصناعية خاصة إذا كانت قادرة على التبلور *Crystallizable* . أما إذا لم تتبلور فلا تصلح لصناعة الألياف الصناعية ، بل يمكن استخدامها في الصناعات البلاستيكية . تحضر البولي استرات الاروماتية إما من حامض اروماتي أو من دايول *Diol* اروماتي . ويبين الجدولان 1.5 و 2.5 خواص بعض البوليمرات المهمة التابعة إلى الصنفين على التوالي . سندرس فيما يلي إحدى البوليمرات المهمة من كل نوع من حيث خصائصها وطرق تحضيرها واستخداماتها .

بولي تيرفثالات الاثيلين (Poly (ethylene terphthalate)

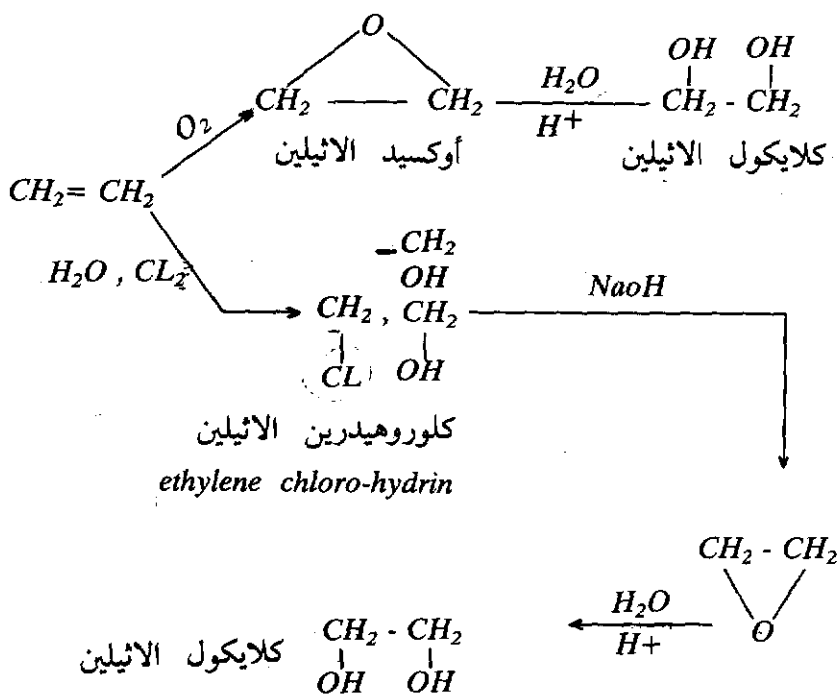
يحضر بولي (تيرفثالات الاثيلين) 'صناعياً' من تيرفثالات الداى مثيل وكلايكول الاثيلين وحسب التفاعل المعروف بتبادل الاستر *Transesterification* ، وسبب تفضيل تيرفثالات ثنائي مثيل على حامض التيرفثالات في تحضير هذا البوليمر يعود إلى صعوبة تنقية المركب الأخير إلى النقاوة المطلوبة للبلورة بواسطة التبلور *Crystallization* وذلك لعدم ذوبانه في معظم المذيبات المعروفة .



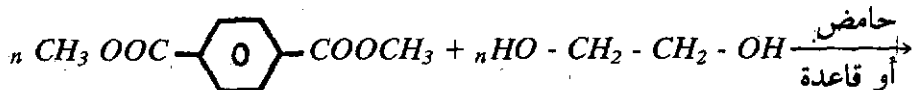
تحضير تيرفثالات الداى مثيل *Dimethyl terphthalate* من أكسدة البارازايلين *p - Xylene* إلى حامض التيرفثاليك *Terphthalic acid* ومن ثم أسترة الحامض إلى تيرفثالات الداى مثيل كما مبين أدناه :

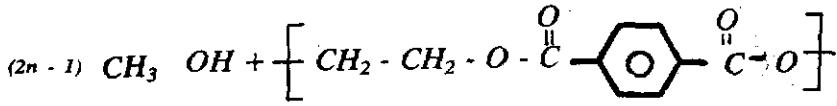
وتوجد طرق مطورة لتحضير هذه المادة المهمة يمكن الرجوع إليها في عدد من المصادر الحديثة (راجع المصادر في نهاية الكتاب) .

أما كلايكول الاثيلين فمصدره الرئيسي هو الاثيلين الذي يحول إلى الكلايكول بإحدى الطرق الآتية :



وتتم عملية البلمرة وفقاً للمعادلات الآتية :





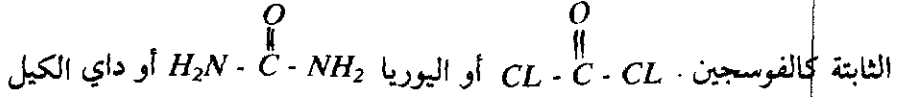
بولي (تيرفثالات الاثيلين)
poly (ethylene terphthalate)

وتنجز عملية البلمرة في أوان مصنوعة من الفولاذ الذي لا يصدأ وفي درجة حرارة 280° م وضغط جوي (1) ملم زئبق. يمكن التخلص من الكحول الميثيلي المتحرر أثناء التفاعل بالتقطير وتحول العجينة البوليمرية إلى الأشكال المطلوبة باستعمال الطرق الفنية المعروفة مثل القذف *Extrusion* ، حيث يدفع المنصهر البوليمري بواسطة لولب دوار إلى داخل القالب المطلوب تحضيره كالأنابيب البلاستيكية مثلاً ويجوز تحويل العجينة هذه إلى خيوط بطريقة مشابهة للقذف وتدعى بعملية الغزل *Spinning* فتدفع العجينة من خلال صفيحة مثقبة بواسطة مكبس دافع فتخرج العجينة بشكل خيوط تتصلب عند تعرضها لهواء بارد وبعدها تحول الخيوط إلى لفائف جاهزة للاستعمال من قبل معامل النسيج .

تبلغ درجة انصهار (T_m) هذه الخيوط 264° م والمادة هذه تكون قابلة للذوبان في الفينول وفي حامض الكبريتيك أو في المذيبات القوية ورغم ذلك فهذه الخيوط مميزات جيدة لصناعة الأقمشة . وهناك عدداً من البولي استرات المشتقة من حوامض أروماتية وهي أقل أهمية من البولي (تيرفثالات) *Poly (terphthalate)* . والجدول رقم (1.5) يوضح الصيغ الجزيئية للحوامض التي تشتق منها بعض هذه البوليمرات ودرجات انصهار (T_m) بوليمراتها مع كلايكل الاثيلين .

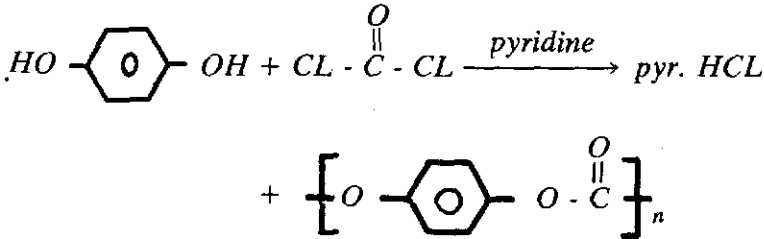
البولي كاربونات *Poly carbonate*

هي بولي استرات مشتقة من حامض الكاربونيك والفينولات الشائبة *Bisphenols* ونظراً لأن حامض الكاربونيك مادة قلقة فيستعاض عنه بمشتقاته



كاربونات Dialkyl carbonate $RO - \overset{O}{\parallel} C - OR$

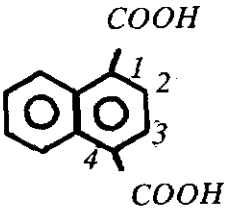
ومن أشهر البولي كاربونات الشائعة تلك المشتقة من المركبات الأروماتية المرتبطة بمجموعتين فينوليتين . ويرجع تاريخ تحضيره إلى سنة 1898 حيث استخدم تفاعل شاتون - باومان *Schotten - Baumann* على الهيدروكينون أو الريزورسينول *Resorcinol* مع الفوسجين في البريدن .



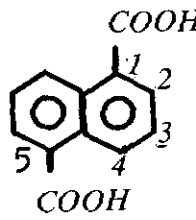
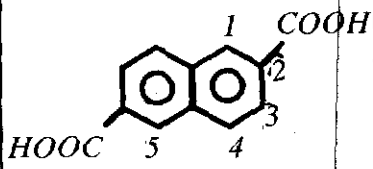
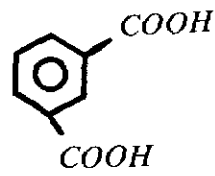
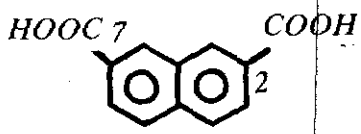
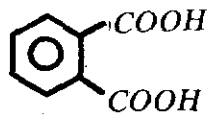
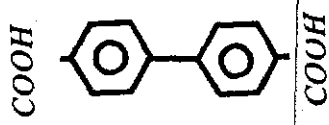
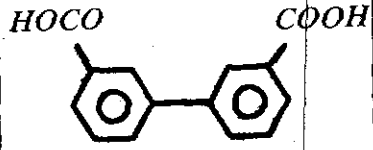
بولي (كاربونات الـ (1,4 - فينيلين)
Poly (1,4 - phenylene Carbonate)

الجدول 1.5

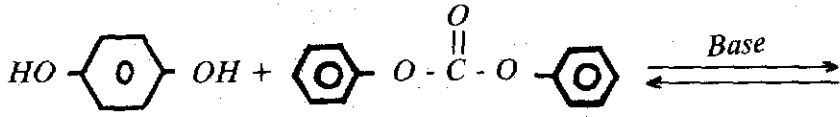
درجات انصهار البولي استرات المحضرة من بلمرة بعض الحوامض الأروماتية ثنائية القاعدة مع كلايكول الاثيلين .

صلاحية البوليمر للألياف	درجة انصهار (T _m) البوليمر الناتج من الحامض وكلايكول الاثيلين:م	الحامض ثنائي القاعدة
لا يصلح	—	

تابع جدول (1.5)

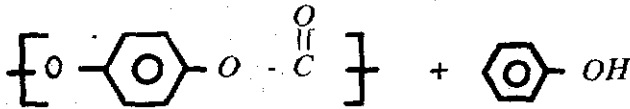
جيد	230 - 225	
جيد	260 - 225	
لا يصلح	110	
جيد	220	
لا يصلح	70	
جيد	330	
لا يصلح	120	

وفي سنة 1902 حضر البولي كربونات نفسه وذلك بعملية تبادل الاستر كما في المعادلة الآتية :



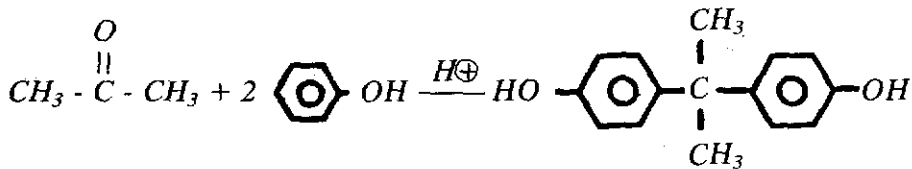
كربونات الداى فينيل

Diphenyl carbonate



بولي (كربونات الـ 4,1 - فينيلين)

وهناك العديد من البولي كربونات المحضرة ، إلا أن أهمها في الوقت الحاضر هي بولي كربونات البيس فينول - أ (*Polycarbonate of Bisphenol-A*) (لاحظ الجدول 3.5) وبيس فينول (أ) هو الاسم التجاري للمركب 2,2 - بيس (4 - هايدروكسي فينيل) بروبان *2,2 - Bis - (4 - hydroxyphenyl) - propane* والذي يحضر تجارياً كما يلي :-



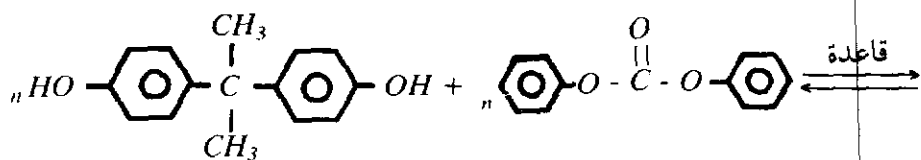
استيرون

فينول

Bisphenol «A»

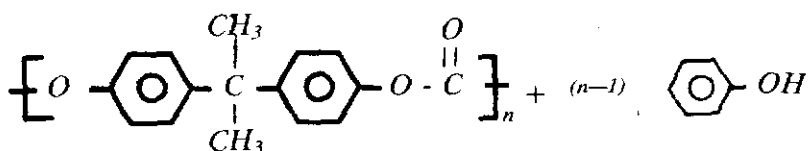
وأهم طريقة شائعة لتحضير البولي كربونات من البيس فينول «A» هي طريقة تبادل الاسترات كما في المعادلة الآتية :

وتتم عملية البلمرة بخطوتين ، الأولى تسخين المواد المتفاعلة إلى درجات حرارة تتراوح بين 180 - 200° تحت ضغط يتراوح بين 20 - 30 ملم زئبق حيث



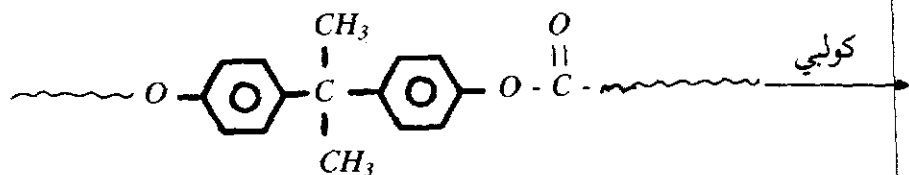
بيس فينول أ

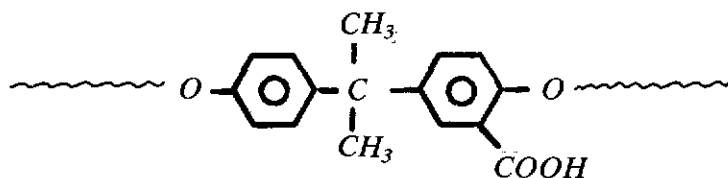
كاربونات الداى فينيل



تتبلر المواد المتفاعلة بنسبة تحويل تتراوح بين (80 - 90 %) . في مدة تتراوح بين 1 - 3 ساعات وفي الخطوة الثانية ترفع درجة الحرارة تدريجياً إلى 290° م ومن ثم إلى 300° م مع تخفيض الضغط أثناء التفاعل إلى (1) ملم زئبق وبذلك يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عالي طبقاً لطبيعة هذه البلمرة التي هي من نوع البلمرة ذات النمو الخطوي *Step growth polymerisation* . والواقع أن الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون لا يزيد على 30,000 وذلك بسبب زيادة لزوجته .

بالرغم من أن تفاعلات تبادل الاسترة يمكن أن تنجز بعامل مساعد حامضي أو قاعدي إلا أن استعمال العامل المساعد القاعدي مفضل في معظم الأحيان ، وذلك لفعالية القاعدة في الاسترة نسبة للعامل المساعد الحامضي ، ومع ذلك فهناك عرقلة جانبية تنشأ عند استعمال القاعدة كعامل مساعد وفي درجات حرارة عالية أحياناً حيث يحدث تفاعل كولبي *Kolbe* كتفاعل ثانوي كما في المعادلة الآتية :





ويؤدي تفاعل كولبي هذا إلى نشوء تفرعات جانبية في السلسلة البوليمرية وأحياناً قد يؤدي إلى تكوين ارتباطات تشابكية *crosslinks* بين السلاسل البوليمرية مكونة بوليمر شبكي *Network polymer*.

أما التفاعل الآخر المستخدم في تحضير البولي كاربونات فهو كما أسلفنا تفاعل شاتن - باومن *Schotten - Baumann* المتضمن تكثف البيس فينول مع الفوسجين وتتم البلمرة إما في المحاليل المتجانسة كالبيريدين الذي يسلك كمذيب للمونوميرات كما أنه يتحد مع غاز كلوريد الهيدروجين المتحرر وبذلك يغير التوازن الكيميائي إلى جهة تكوين البوليمر . إن البيريدين يعد مذيباً جيداً للبوليمر أيضاً وتتم البلمرة في بعض الأحيان في مزيج متجانس من البيريدين وكلوريد الميثيلين أو الكلوروفورم وهذه الطريقة المطورة بعض المزايا منها تكون بوليمر ذو وزن جزيئي أعلى نسبياً كما أن البيريدين يسلك كعامل مساعد في هذه البلمرة ، ويمكن الاستعاضة عنه ببعض الامينات الثلاثية *tertiary amines*.

ومن الممكن إنجاز البلمرة باستخدام تقنية البلمرة بين السطوح - *Interfacial polymerization* التي سبق الكلام عنها في الفصل الثالث . وجد أنه يمكن الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً بحدود 150,000 عند استخدام الطريقة الأخيرة .

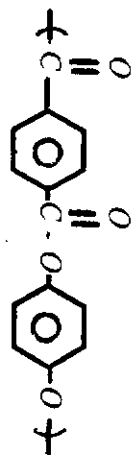
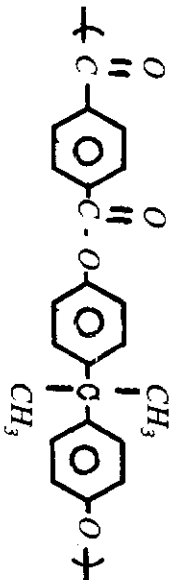
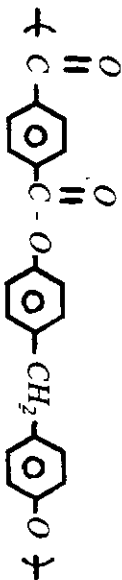
4.1.5 البولي استرات المتفرعة والمتشابكة

Branched and crosslinked Polyesters

تتكون البولي استرات المتفرعة والمتشابكة عند استخدام مونوميرات تحتوي على أكثر من مجموعتين فعاليتين ، فيتكون في البداية بوليمر متفرع ثم يتحول

جدول 2.5

خواص بعض البولي استرات المشتقة من دايول Diol أروماتي

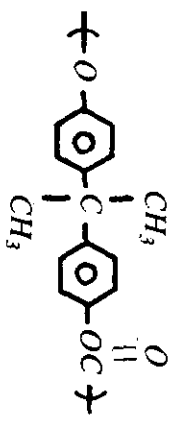
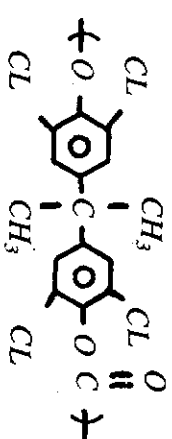
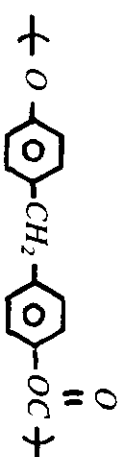
المواصفات	درجة انصهار البوليمر م (T _m)	تركيب البولي استر
لا يمكن تصنيعها بسهولة	500	
مواصفاته الميكانيكية غير مرغوبة	180	
صعب التصنيع	360	

تابع جدول (2.5)

المواصفات	درجة انصهار البوليمر °م (T _m)	تركيب البولي استر
صعب التصنيع	330	$\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \end{array} \right]_n$
صعب التصنيع	300	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \right]_n$
ذات مواصفات جيدة وسهل التصنيع	224	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \right]_n$

جدول 3.5

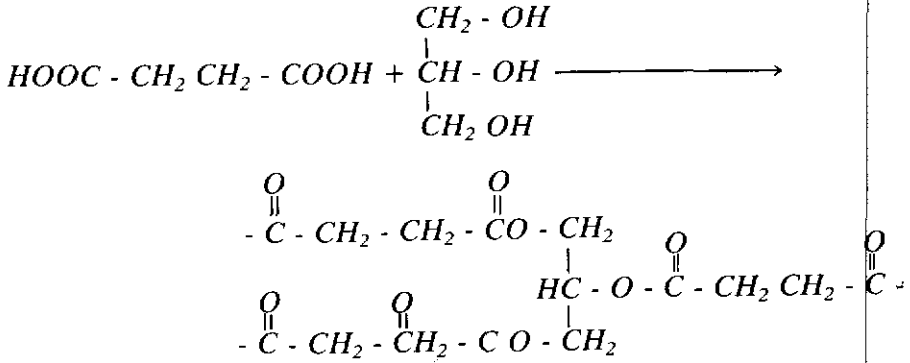
خواص بعض البولي كاربونات ودرجات انصهارها ودرجات انتقالها الزجاجية

درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$ (T_m)	درجة الانتقال الزجاجي (T_g) $^{\circ}\text{C}$	التركيب الكيميائي للبوليمر
260 - 240	150	 <p>Polycarbonate structure with two methyl groups (CH_3) attached to the central carbon atom.</p>
260 - 250	180	 <p>Polycarbonate structure with two methyl groups (CH_3) and two chlorine atoms (CL) attached to the central carbon atom.</p>
225 - 223	147	 <p>Polycarbonate structure with a methylene group (CH_2) and a chlorine atom (CL) attached to the central carbon atom.</p>

تابع جدول 3.5

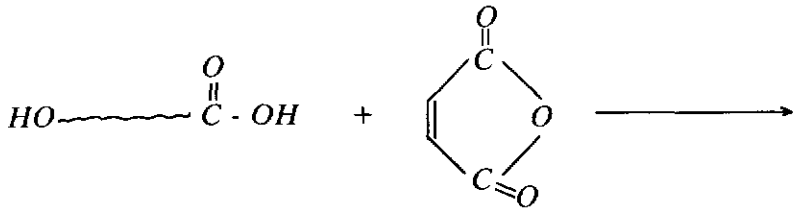
درجة الانصهار °م (T _m)	درجة الانتقال الزجاجي (T _g) °م	التركيب الكيميائي للبوليمر
215 - 200	120	
220 - 200	112	

تدريجياً إلى بوليمر متشابك *Network polymer* ومن الأمثلة على ذلك هذه البوليمرات الناتجة من تفاعل حامض السكسينيك مع الكليسرين كما مبين أدناه :

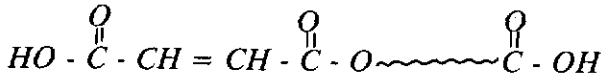


تنمو هذه الجزئية في ثلاثة اتجاهات مما يؤدي إلى تكوين تفرعات *Branches* قد تتشابك مع بعضها مكونة تراكيب شبكية .

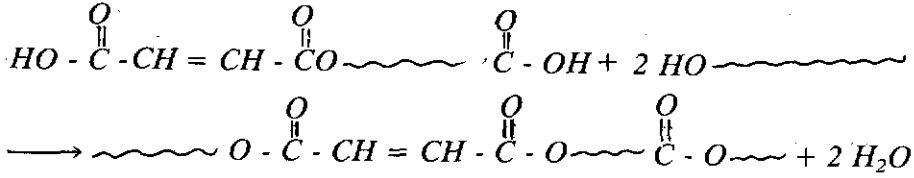
ويمكن تحويل البولي استرات الخيطية ذات الأوزان الجزئية الواطئة إلى بولي استرات متفرعة أو متشابكة ذات خصائص مرغوبة كدرجة انصهارها (T_m) ودرجة انتقالها الزجاجي (T_g) العاليتين فمثلاً عند تسخين البولي استرات الخيطية مع حامض المالميثيك اللامائي *Maleic acid anhydride* تتكون سلاسل بوليمرية جديدة ذات وزن جزئي عالٍ وحاوية على آصرة مزدوجة في السلسلة البوليمرية ومن هذه الآصرة يمكن تشابك السلاسل البوليمرية مع بعضها وذلك باستخدام مادة شابكة مناسبة كالستايرين . وتسخين البولي استر الخيطي غير المشبع والستايرين تتكون الارتباطات التشابكية وكما مبين أدناه :



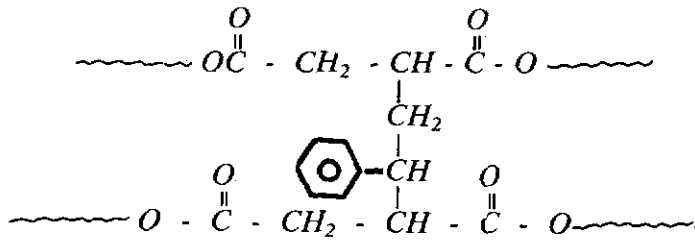
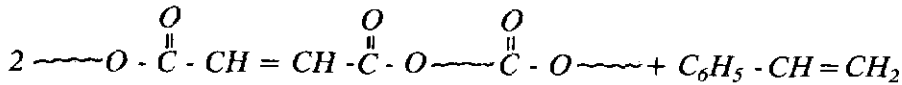
البولي استر الخيطي حامض المالميثيك اللامائي
Maleic anhydride



وتكتشف مجاميع الكربوكسيل مع مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في سلاسل بوليمرية أخرى مكونة جزيئات بوليمرية عالية في الوزن كما في المعادلة الآتية :



وتضاف كمية محدودة من الستايرين ليحول السلاسل البوليمرية إلى الهيئة الشبكية كما في المعادلات الآتية :-



بوليمر متشابك cross linked polymer

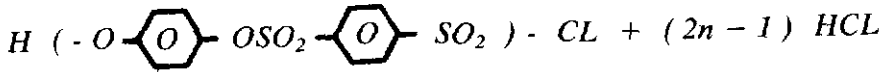
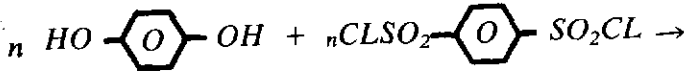
يمتاز البوليمر المتشابك بصفات ميكانيكية وكيميائية جيدة تجعلها صالحة للاستعمال كمادة بلاستيكية وكمواد طلائية . تسمى البولي استرات المتشابكة بهذه الصورة براتنجات الالكايد *Alkyde resin* .

5.1.5 البولي استرات المشتقة من حوامض غير كربوكسيلية

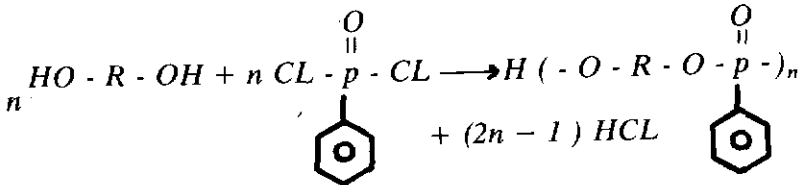
Polyesters derived from non carboxylic acids

توجد أنواع من البولي استرات التي تحضر من تفاعل حوامض غير كربوكسيلية مع الكلاليكولات كالبولي سلفونات *Polysulphonate* والبولي

فوسفات *Poly phosphate* . رغم أن استخدامات هذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر إلا أن لها بعض الصفات الفيزيائية المرغوبة . واليك معادلات تحضير هذه الأنواع من البولي استرات :



Polysulphonate بولي سلفونات



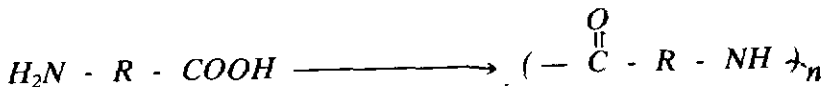
داي كلوريد حامض الفوسفونيك
phosphonic acid dichloride

بولي فوسفونات
Poly phosphonates

2.5 البولي اميدات *Polyamides*

تعرف البولي اميدات تجارياً تحت اسم النايلون *Nylon* تخليداً للاكتشاف العظيم الذي حققه العالم الكيميائي كاروثرس وهو في الحادية والثلاثين من عمره ، لقد اصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحزير الطبيعي في صناعة الألياف الصناعية . إن الصوف والحزير والشعر والوبر هي بوليمرات طبيعية *Natural polymers* بروتينية تكونت في الخلايا الحيوانية بعمليات بلمرة حياتية للحوامض الامينية . تشترك جميع هذه النواتج الطبيعية مع النايلون بكونها تتكون من وحدات كثيرة مرتبطة بعضها البعض بالآخر ارتباطات اميدية *Amide Linkages*

وكما هو موضح في المعادلة :

$$R - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} - \text{R}$$


إن خيوط النايلون تدخل في صناعات متنوعة ، كصناعة الانسجة والحبال
وفي صناعة الاطارات المطاطية وتدخل أيضاً في الكثير من الصناعات الـ
وفي صناعة الرقوق *Films* ، وفي صناعة الأنايب وغيرها من المواد الأخرى . إن
المصطلح نايلون أطلق أصلاً على بولي هكسامثيلين أديب أميد (*Poly (hex-
amethylene adipamide*) وهو المركب الذي اكتشفه كاروثرس *Carothers* إلا
أن هذه التسمية بقيت مستعملة للبولي اميدات عامة حتى يومنا هذا . ولغرض
التمييز بين أنواع النايلونات المحضرة من حوامض كاربوكسيلية وثنائي أمينات
تختلف في عدد ذرات الكربون يلحق باسم النايلون رقمين يدلان على عدد ذرات
الكربون في الحامض والأمين الثنائي على التوالي (من اليسار إلى اليمين) (أنظر
إلى الجدول رقم 4.5) .

لاحظ المركبات المدرجة في جدول رقم 4.5 والتي تبدأ بالنايلون 64 وحتى
آخر الجدول المنتهي بالنايلون 106 ، ترى أن درجات انصهار هذه البوليمرات
تبدأ بـ 308° للنايلون 64 ثم تنخفض في الذي يليه (النايلون) 65 (له درجة
انصهار 223°) . وتنخفض درجات الانصهار كلما زاد عدد ذرات الكربون بين
الارتباطات الاميدية ومن الجدير بالذكر أن البولي اميدات التي يزيد عدد ذرات
الكربون فيها عن النايلون - 66 لا تصلح كإلياف صناعية لانخفاض درجة
انصهارها .

يلاحظ وجود علاقة بين عدد ذرات الكربون الفاصلة بين مجاميع الاميدات
وبين درجات انصهارها . فالبولي أميدات التي تكون وحداتها المتكررة حاوية على
عدد زوجي من ذرات الكربون واقعة بين مجموعتي الأמיד تكون عادة ذات
درجات انصهار أعلى من البولي اميدات التي لها عدد فردي من ذرات الكربون
بين مجموعتي الأמיד بشرط أن تكون الاوزان الجزيئية للنوعين من البوليمرات
متقاربة . ويلاحظ وجود قابلية للجزيئات البوليمرية للترتب والاصطفاف
لاكتساب الشكل البلوري في حالة وجود عدد زوجي من ذرات الكربون أكثر مما

جدول (4.5)

بعض أنواع البولي أميدات ودرجات انصهارها التقريبية

درجة الانصهار °م	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	الاسم التجاري
330 - 320	$-HN-(CH_2)_2-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 3
265	$-HN-(CH_2)_3-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 4
270 - 250	$-HN-(CH_2)_4-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 5
215	$-HN-(CH_2)_5-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 6
233	$-HN-(CH_2)_6-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 7
200 - 195	$-NH-(CH_2)_7-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 8
200	$-HN-(CH_2)_8-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 9
188	$-HN-(CH_2)_9-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 10
190 - 185	$-HN-(CH_2)_{10}-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 11
180	$-HN-(CH_2)_{11}-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 12
308	$HN-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_4-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 64
223	$HN-(CH_2)_5-NH-\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_4-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 65
265	$H_2N-(CH_2)-NH-\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_4-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 66
236	$H_2N-(CH_2)_4-NH-\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_8-\overset{O}{\parallel}C-$	نايلون 104

تابع جدو (4.5)

درجة الانصهار م°	القانون الكيميائي للوحدة المتكررة	الاسم التجاري
186	$HN_2 - (CH_2)_5 - NH - \overset{O}{\parallel}C - (CH_2)_8 - \overset{O}{\parallel}C -$	نايلون 105
228	$H_2N - (CH_2)_6 - NH - \overset{O}{\parallel}C - (CH_2)_8 - \overset{O}{\parallel}C -$	نايلون 106

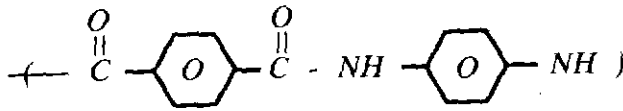
لو كان هذا العدد فردياً . ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة في الجدول (4.5) بشكل واضح .

ويمكننا استنتاج ظاهرة أخرى من الجدول (4.5) وهي أن درجات انصهار البولي أميدات تنخفض بزيادة عدد ذرات الكربون المحصورة بين الكربونيل ومجموعة NH في الوحدات المتكررة وعلى سبيل المثال نرى أن درجة انصهار النايلون 10 هو أقل بكثير من درجة انصهار النايلون 4- أو نايلون 5 - (لاحظ درجات انصهار أنواع النايلون من نايلون 3 - إلى نايلون 12 في الجدول المذكور) .

كما يلاحظ من الجدول 4.5 أن درجات انصهار البولي أميدات عالية نسبياً مقارنة بدرجات انصهار البولي استرات ، ويعود السبب إلى الارتباطات الهيدروجينية القوية بين سلاسل البوليمر ، فدرجة انصهار بولي (هكسامثيلين اديب أميد) والمعروف بنايلون 66 تبلغ 265 م° بينما درجة انصهار بولي (هكسامثيلين اديبات) هي 260 م° فقط .

تمتاز البولي أميدات الاروماتية عادة بدرجات انصهارها العالية وثباتها الحراري الجيد كما هو واضح من الجدول 5.5 المتضمنة لسلسلة من أميدات التيرفثال *Terphthal amides* . وهنا أيضاً يبدو تأثير العدد الفردي والزوجي لذرات الكربون على درجة انصهار البوليمر ، فإذا كان البولي أميد مشتقاً من

حامض أروماتي مع داي أمين أليفاتي فتكون مثل هذه البوليمرات ذات مواصفات ممتازة لصناعة الألياف فالبوليمرات هذه تنصهر في درجات حرارة أعلى من 400 م° بالنسبة لأشياء الحامض الميتاوالبارا ، واليك تركيب الوحدة المتكررة لاحدى هذه الأنواع :-

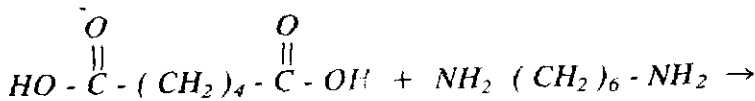


جدول 5.5

درجات انصهار بعض التيرفتا لاميدات *Terphthalamides* المشتقة من ثنائي امينات مختلفة حاوية على عدد مختلف من ذرات الكربون .

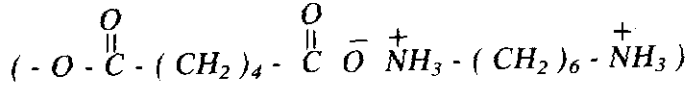
درجة الانصهار البلورية م°	الداي امين
455	اثيلين داي امين
399	تراي مثيلين داي امين
436	تترا مثيلين داي امين
353	يتتامثيلين داي امين
371	هكسا مثيلين داي امين
341	هيتا مثيلين داي امين

يعد النايلون-66 من أجود أنواع البولي أميدات لانتاج الألياف الصناعية ، ويليه البولي (اوميكا - كابرواميد) *Poly (W - caproamide)* وفيما يلي معادلة تحضير كل منها :

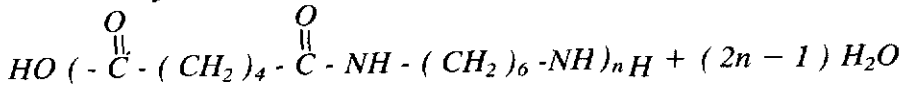


Adipic acid

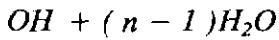
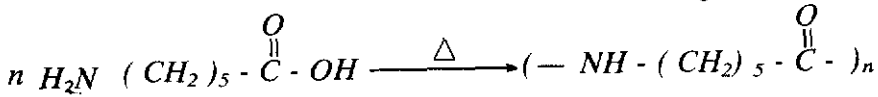
حامض الأديك



ملح النايلون Nylonsalt

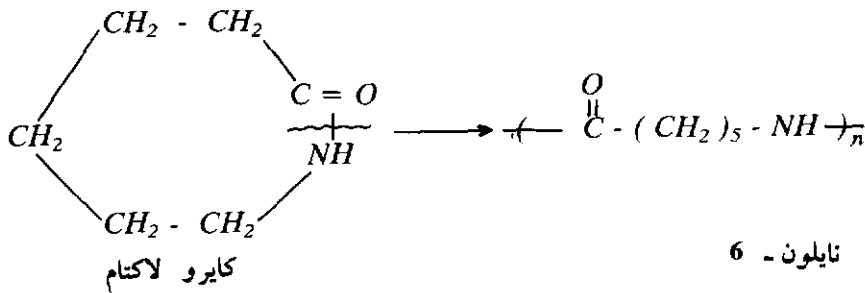


نايلون - 66

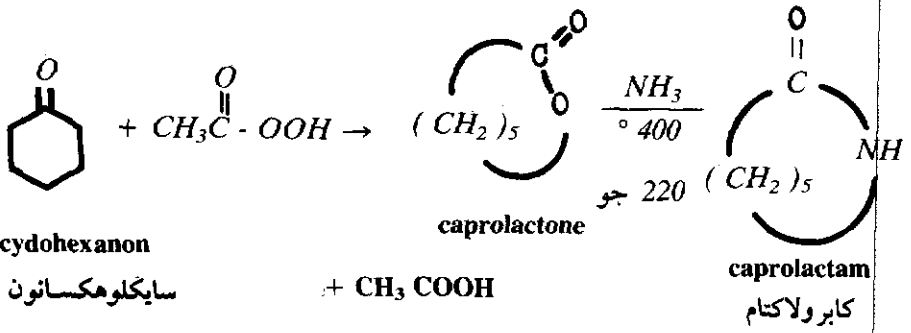


يس أو بـ نايلون - 6 أوميكا - أمينو حامض الكابروييك
amino - Caproic acid

ويحضر النايلون - 6 على النطاق التجاري من الكايرو لاكتام الذي يمكن بلمرته أيونيا (أنايونياً أو كاتايونياً) وكما يأتي :

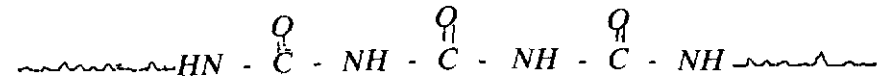


يحضر الكابرو لاكتام المستخدم للبلمرة بعدة طرق أكثرها شيوعاً في الوقت الحاضر هي المبينة أدناه :



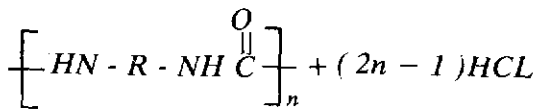
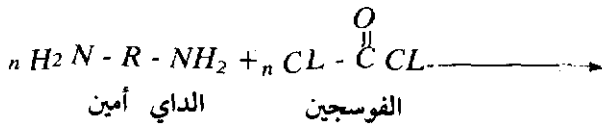
3.5 البولي يوريا Polyurea

البولي يوريا أحد أنواع البولي أميدات وذلك لوجود ارتباطات اميدية في السلسلة البوليمرية وهذه البوليمرات التركيب التالي :



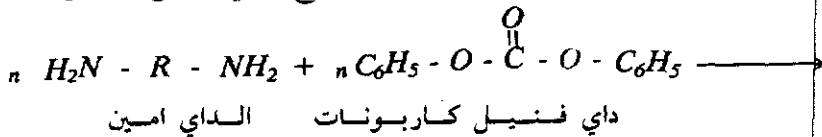
ومن المهم أن نؤكد هنا بأن البولي يوريا لا يحضر من اليوريا وانما بطرق أخرى هي :-

1 . معاملة الفوسجين بثنائي الأمين ، وهذه الطريقة تشبه تحضير البولي كربونات .

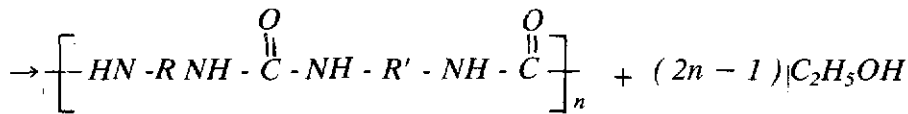
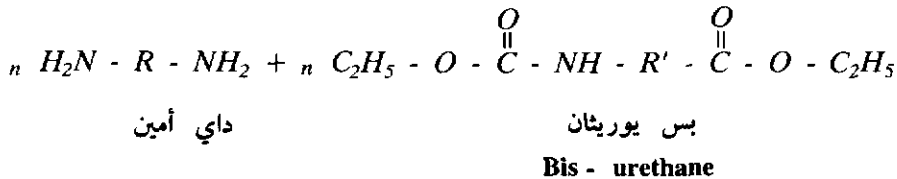
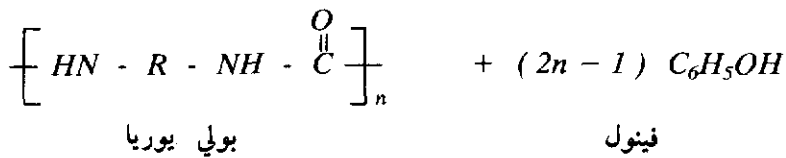


يستخدم البولي يوريا صناعيا لتحضير خيوط الانسجة كما في النايلون ، ويمتاز بمتانته وارتفاع درجة انصهاره نسبة للنايلون .

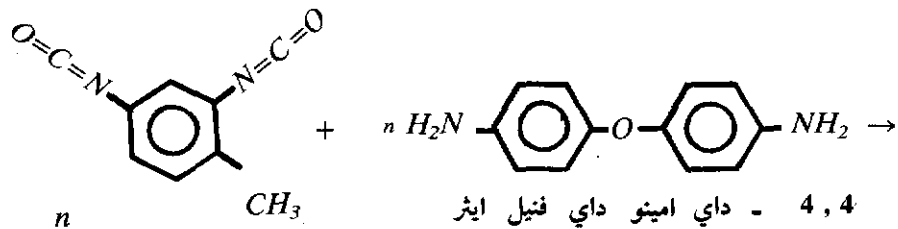
2 - تفاعل مركبات الداى أمين مع داى فيل كربونات :-



3 - تفاعل مشتقات البس يوريثان مع الداى أمينات :-

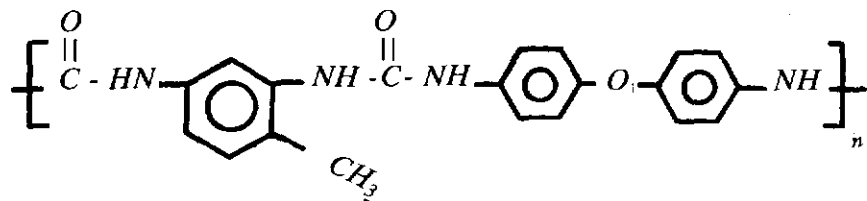


4 - بتفاعل الايسوسيانات مع الامينات الثنائية وتعد هذه الطريقة أفضل الطرق لتحضير البولي يوريا :



4, 2 - تولوين داي ايسوسيانات
2, 4 Toluene diisocyanate

4.4 — Diamino diphenyl ether



4.5 بولي يوريثان Polyurethane

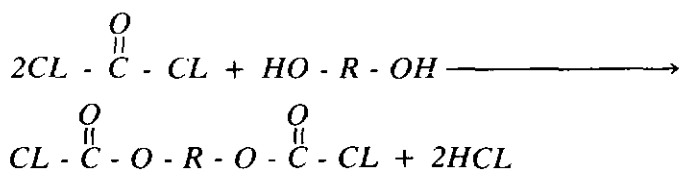
ويسمى أيضاً بولي كاربامات polycarbamates نسبة إلى حامض الكارباميك $\text{H}_2\text{N} - \text{COOH}$. هناك تشابه بين تركيب البولي يوريا والبولي

يوريثان حيث يمكن اعتبارهما مشتقات حامض الكاربونيك . للبولي يوريثان استعمالات متعددة منها في صناعة الألياف والخيط وخاصة المرنة منها والمواد اللاصقة ، والاطلية ، والمطاط وكذلك في صناعة البلاستيك الاسفنجي (Foam) بنوعية المرن والصلب .

1.4.5 : طرق تحضير البولي يوريثان :

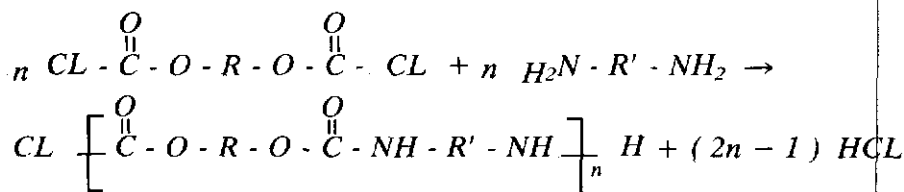
يمكن تحضير البولي يوريثان بالطرق الآتية :-

1 - تفاعل بس كلوروفورمات *Bischloroformat* مع الداى أمينات :
 ويتم تحضير البس كلوروفورمات من تفاعل الفوسجين مع الداىولات *Diols* أو مع البس فينولات كما في المعادلة الآتية :-



البس كلوروفورمات

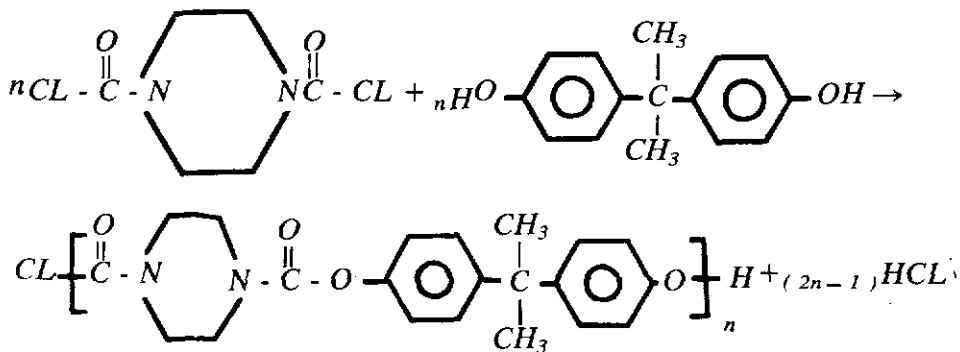
ثم يفاعل ألبس كلوروفورمات مع الداى أمينات :



ويكون تفاعل الفوسجين في الخطوة الأولى أسرع من تفاعل البس كلوروفورمات مع الداى أمين . إن البوليمر الناتج من هذا التفاعل له درجة انصهار ودرجة تلين *Softening point* أوطأ مما للبولي أميدات .

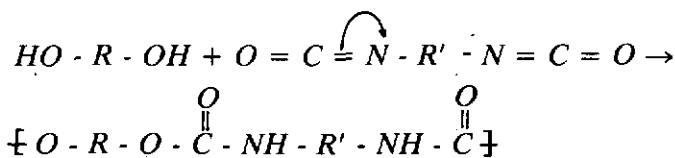
2- تفاعل كلوريد البس الكاربامويل *Biscarbamoyl chloride* مع البس

فينولات بميكانيكية مشابهة للطريقة الأولى كما في المعادلة الآتية :-

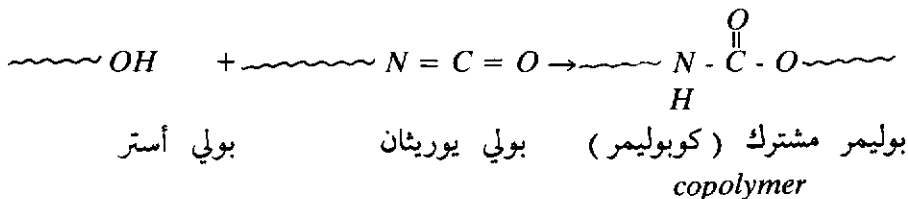


بولي يوريثان

3- إضافة الكحوليات إلى الدايمي ايسوسياناتات *Diisocyanates* : ويمكن
إسراع التفاعل بإضافة كميات قليلة من أمين أو من ملح معدني كعامل مساعد كما
في المعادلات الآتية :

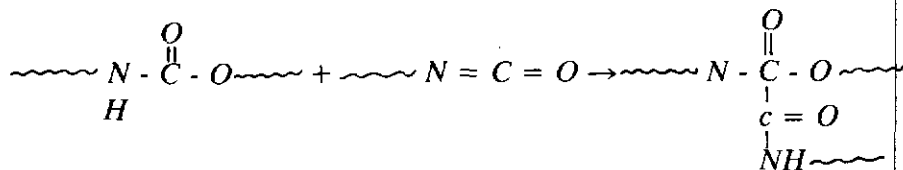


ويمكن أن يستخدم البولي يوريثان المحضر بهذه الطريقة في صناعة ألياف
مرنة أو مركبات مطاطية وذلك عن طريق إجراء البلمرة المشتركة
Copolymerisation بين البولي يوريثان أعلاه وبولي أستر ذو وزن جزيئي واطئ ،
حيث يحدث التفاعل بين نهايات البولي أستر المنتهية بمجاميع الهيدروكسيل وبين
مجموعة الايزوسيانات الحرة في البولي يوريثان :

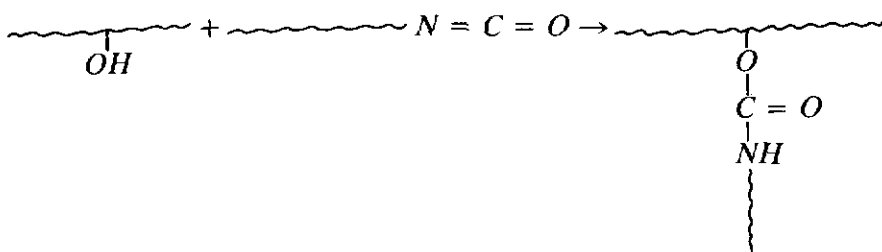


ويمكن تحويل البوليمر المشترك (كوبوليمر) أعلاه إلى مادة مطاطية بمفاعلتها

مع كمية إضافية من البولي يوريثان حيث ينتج بوليمر مشترك متشابك ذو مجاميع رابطة من نوع جديد تدعى الوفانات *Allophanate* كما مبين في التفاعل الآتي :



كما يمكن تحضير بولي يوريثان متشابك بمفاعلة البولي يوريثان مع أستر محضر من كحول متعدد الهيدروكسيل فيكون بذلك محتويًا على مجاميع هيدروكسيل جانبية حرة يمكنها أن تتفاعل مع مجاميع الايزوسيانات الحرة كما يأتي :

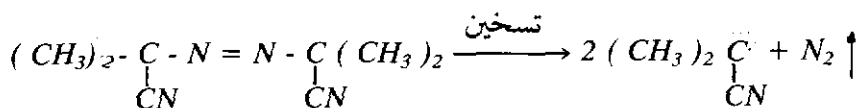


2.4.5 : البولي يوريثان المسامي (الاسفنجي) Polyurethane foam

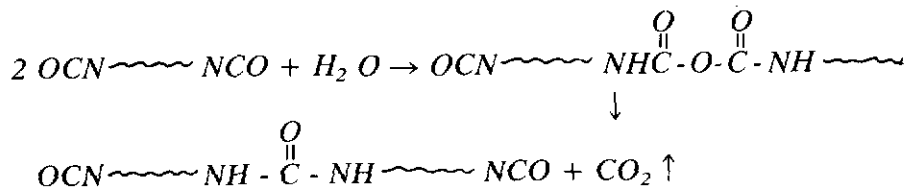
تستخدم كميات كبيرة من البولي يوريثان على هيئة كتل مسامية تدعى بالرغوة *Foam* أو البلاستيك المسامي ويصنع على نوعين هما : البلاستيك المسامي المرن *Flexible foam* والبلاستيك المسامي الصلب *Rigid foam* . يستخدم النوع الأول في كثير من الأغراض منها في صناعة الأثاث ومقاعد السيارات بينما يستخدم النوع الثاني لتغليف الأجهزة أثناء شحنها وفي تغطية السقوف لغرض المحافظة على الحرارة والصيانة . هناك طرقاً متعددة لصناعة البلاستيك المسامي وفقاً لنوع البوليمر ، ولكنه بشكل عام هناك طريقتان رئيسيتان الأولى تدعى بالطريقة الميكانيكية *Mechanical - foaming* . ففي هذه الطريقة يتم نفخ منصهر البوليمر بطرق ميكانيكية كاستخدام تيار من غاز خامل ينطلق بسرعة مناسبة خلال عجينة البلاستيك فتكون تجاويف ومسامات كثيرة بفعل فقاعات الغاز ، وهكذا يتكون

بوليمر مسامي تتخلله فقاعات هوائية .

وتعتبر هذه الطريقة غير ناجحة مع بعض البوليمرات الأخرى مثل البولي ستايرين المسامي *Polystyrene foam* . والطريقة الثانية لانتاج الرغوة البوليمرية هي الطريقة الكيميائية وتكون باستخدام مواد كيميائية قلقة تتفكك بتأثير الحرارة محررة غازات داخل العجينة البلاستيكية فتسلك كعوامل نافخة *Foaming agents* ومن المواد المستعملة لهذا الغرض على النطاق الصناعي هي مادة الازوبس أيزو بيوتيرونتريل «AIBN» التي تتفكك عند تسخينها فوق درجة 45 م° محررة غاز النتروجين كما في المعادلة الآتية :



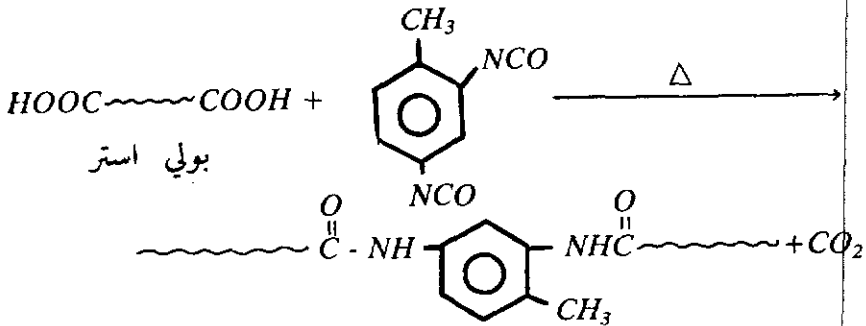
بالإضافة إلى المواد النافخة تضاف إلى منصهر البوليمر بعض المواد المستحلبة *Emulsifire* والمثبتات *Stabilizers* لغرض تثبيت البوليمر المسامي وبالنسبة إلى البولي يوريثان المسامي فيمكن تحضيره من دون إضافة مواد نافخة وذلك لإمكانية تفاعل مجاميع الايزوسيانات في البولي يوريثان مع مركبات خاصة بحيث تخرج غازات وأبخرة تسلك كعوامل نافخة . إضافة كميات محدودة من الماء إلى البولي يوريثان ذو الوزن الجزيئي الواطيء والتي تنتهي سلسله بمجاميع الايزوسيانات يؤدي إلى التفاعل وتكوين ارتباطات أميدية $(-NH - \overset{O}{\parallel} C -)$ كالذي في اليوريا ومصحوبة بفقدان جزيئات من غاز ثاني أوكسيد الكربون . إن هذا التفاعل يزيد الوزن الجزيئي للبوليمر من ناحية ويقوم ثاني أوكسيد الكربون المتحرر بعملية النفخ مكوناً البولي يوريثان المسامي من ناحية أخرى كما هو موضح في التفاعلات التالية :-



وفي بعض الأحيان يمزج مع البوليمر سائل متطاير ذو درجة غليان واطئة مثل الفريون (Freon) الذي يتطاير بسبب حرارة التفاعل ويقوم بخاره بمساعدة ثاني أكسيد الكربون المتولد من التفاعل في النفخ وتوليد الفجوات .

إن الاختلاف الرئيسي بين البلاستيك المسامي الصلب والمرن هو في درجة التشابك بين سلاسل البوليمر . فالبلاستيك المسامي المرن يحضر عادة من البولي استرات الخيطية الثنائية الهيدروكسيل أو البولي اثيرات الثنائية الهيدروكسيل أما النوع الصلب فيحضر من البوليمرات المتعددة الهيدروكسيل .

أما البولي آسترات المنتهية بالكاربوكسيل فيفاعل مع الايسوسيانات لتحضير البلاستيك المسامي المرن حيث تتكون المجاميع الأميدية *Amide Linkage* كما هو مبين في التفاعل التالي :



والدائي ايزوسيانات المألوفة الاستعمال لهذا الغرض مزيج من 4,2 - و 6,2 - داي ايزوسيانات التولوين *Toluenediisocyanate* وكذلك 4 ، 4' - داي فنيل ميثان - داي ايزوسيانات *diphenylmethane diisocyanate* - 4,4' . وتعجل هذه التفاعلات عادة بواسطة بعض الأملاح الفلزية مثل 2 - اثيل هكسوات القصديروز *Stannous - 2 - ethyl hexoate* وبعض الأمينات الثالثية *amines* مثل المركب *Diazabicyclo 2-2-2]octane* المعروف تجارياً تحت اسم «DABCO» .

5.5 : البولييمرات ذات العلاقة بالبولي أميدات *Polyamides related polymers*

لقد حُضرت أعداداً كبيرة من البولييمرات ذات العلاقة بالبولي أميدات مثل البولي هايدرازيدات *Polyhydrazides* ، والبولي ئيمايدات *Polyimides* والبولي يوريلين *Polyurilenes* وغيرها من البولييمرات التي لا مجال للتكلم عنها في هذا الكتاب لأهميتها الصناعية المحدودة في الوقت الحاضر بالرغم من ثباتها الجيد تجاه الحرارة . وربما يعود سبب ذلك إلى صعوبة ذوبانها في المذيبات المعروفة .

6.5 : راتنجات الفينول فورمالدهايد *Phenol - Formaldehyde Resins*

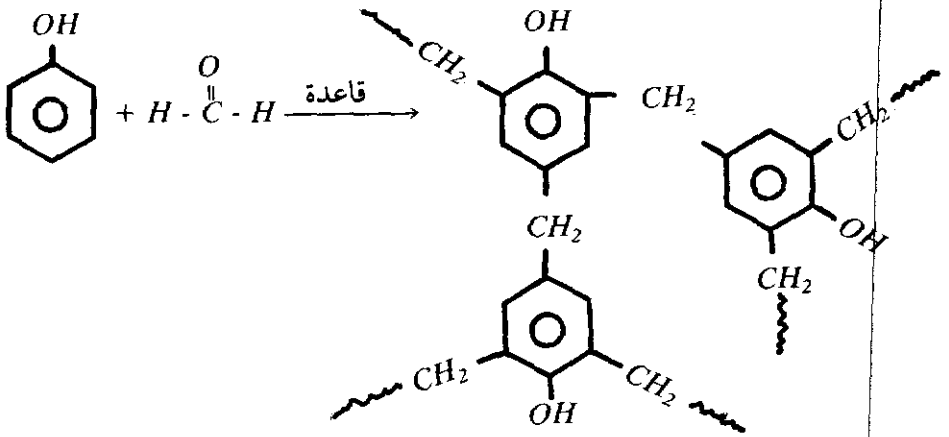
تعد هذه البولييمرات من أقدم أنواع البولييمرات الصناعية المخلفة ، ويعرف تجارياً تحت اسم « فينوبلاست *phenoplast* » ، وقد اكتشف هذا البوليمر في أوائل القرن الحالي وبقي محتفظاً بأهميته الصناعية حتى الوقت الحاضر .

ويحضر البولي فينول فورمالدهايد بطريقتين الأولى يستخدم فيها عامل مساعد قاعدي حيث تستعمل وفراً من الفورمالدهايد نسبة إلى الفينول . يتكون في البداية بوليمر يدعى تجارياً بـ « ريسول *Resole* » وعند معاملته بالحرارة يتحول إلى بوليمر صلب .

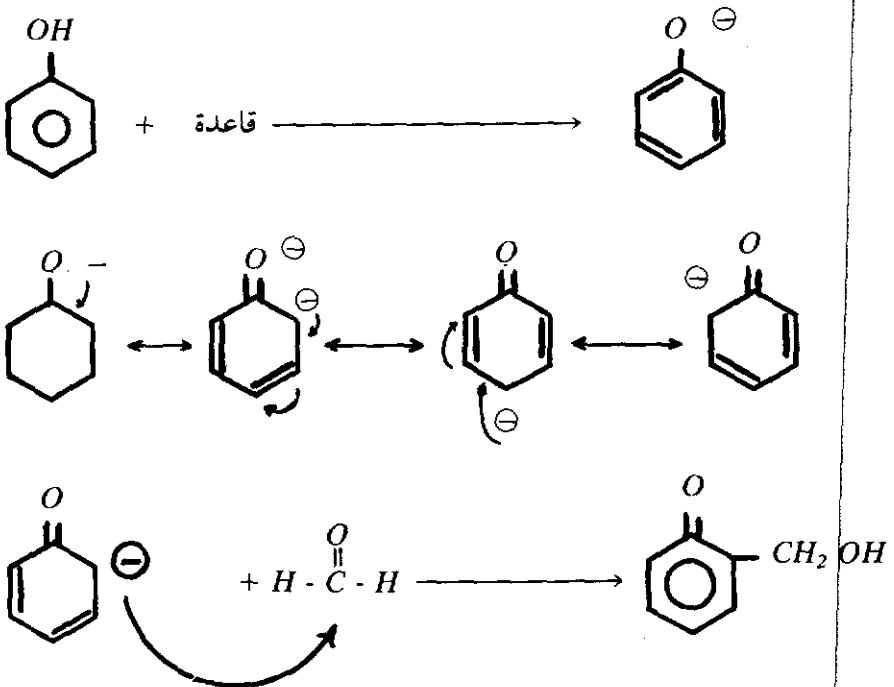
أما الطريقة الثانية فيستخدم فيها عامل مساعد حامضي ووفراً من الفينول نسبة إلى الفورم الدهايد يتكون في البداية بوليمر يدعى بالنوفولاك « *Novolac* » الذي يتطلب إضافة كميات جديدة من الفورمالدهايد ليأخذ البوليمر تركيبه النهائي .

وفيهما يأتي المعادلات الكيميائية والميكانيكيات التي توضح كلا من الطريقتين المذكورتين أعلاه .

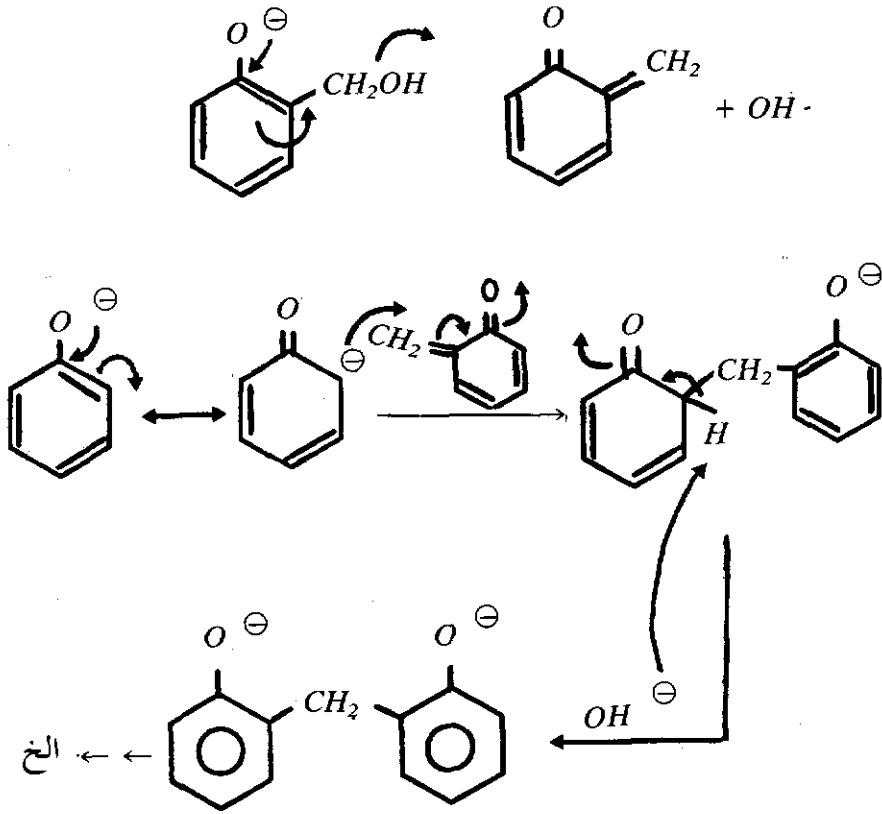
1.6.5 تحضير الريسول باستخدام عامل مساعد قاعدي :



والميكانيكية تلخص بما يلي :



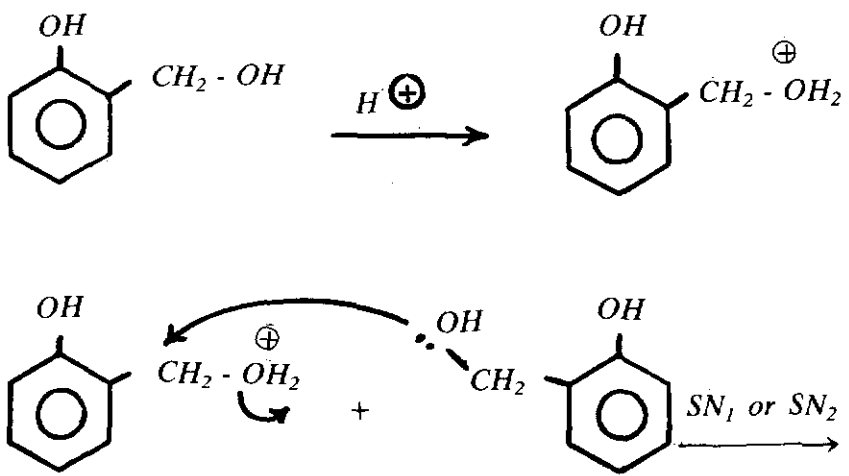
أما الخطوة الثانية فتم كما يلي :

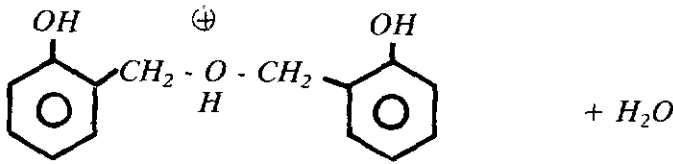


يحضر الريسول صناعياً ببلمرة الفينول مع الفورمالديهايد بوجود قاعدة ويعمد إلى استعمال وفر من الفورمالديهايد نسبة إلى الفينول كما أسلفنا . ففي بداية التفاعل يتكون مزيج من أحادي (مونو) ، وثنائي (داي) وثلثي (تراي) مثلول فينول بسبب فعالية الفينول للتعويض في المواقع أورثو وبارا . إن هذه الجزيئات المتكونة تستطيع أن تتكثف فيما بينها بواسطة الحرارة مكونة بولي فينول فورمالديهايد ذو اوزان جزيئية واطئة وتدعى المادة المتكونة في هذه المرحلة بالريسول *Resole* . يكون الريسول المتكون ذاتياً في المحلول القاعدي ويحتوي على مجاميع كثيرة من المثلول ($-CH_2-OH$) وتوقف عملية البلمرة عند وصول الريسول حداً معيناً من اللزوجة بحيث يمكن التعامل معه وتغيير شكل البوليمر حسب الطلب .

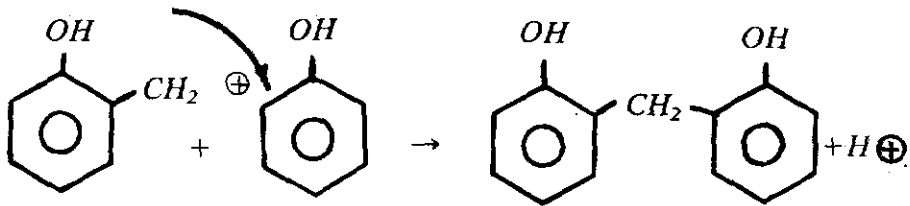
وتأتي المرحلة الثانية في التحضير عندما يراد للبولي فينول فورمالديهايد أن يأخذ شكلاً ثابتاً دائماً ، حيث تسخن العجينة في القالب في المحيط القاعدي الذي هو فيه أصلاً أو في محيط متعادل أو حتى في محيط حامضي حيث تتشابك السلاسل البوليمرية مكونة جسوراً من مجاميع الميثيلين - CH₂ - وتؤدي إلى تصلب البوليمر مكوناً ما يدعى بالبوليمرات المتصلبة بالحرارة أو غير المطاوعة للحرارة *Thermosetting resins* . وهذه المادة استعمالاً صناعية متعددة ، نذكر منها على سبيل المثال استعمالها في طلاء الصفائح الخشبية الرقيقة المشابهة لألواح الفورمايكا *Formica* ، وتؤخذ الألواح الرقيقة من صفائح الخشب وتطلى بطلاء لاصق محضر بخلط نسبة معينة من نشارة الخشب مع الريسول ، ثم توضع الصفائح المطلية في ضاغطات ساخنة . وتسخن الريسول في المرحلة الأخيرة يؤدي إلى حدوث تشابك كبير بين السلاسل البوليمرية وخروج جزيئات ماء وتبخرها في آن واحد . كما أن قسماً من مجاميع الميثيلول تتفاعل مع حلقات الفينول الموجودة في الخشب بكميات قليلة وتكون أواصر كيميائية معها .

ومن الجدير بالذكر أن نوضح هنا طبيعة الجسور المتكونة عند تسخين الريسول في محيط حامضي أو متعادل ، فقد وجد بأن الجسور المتكونة تكون أيثرية كما في المعادلة الآتية :-



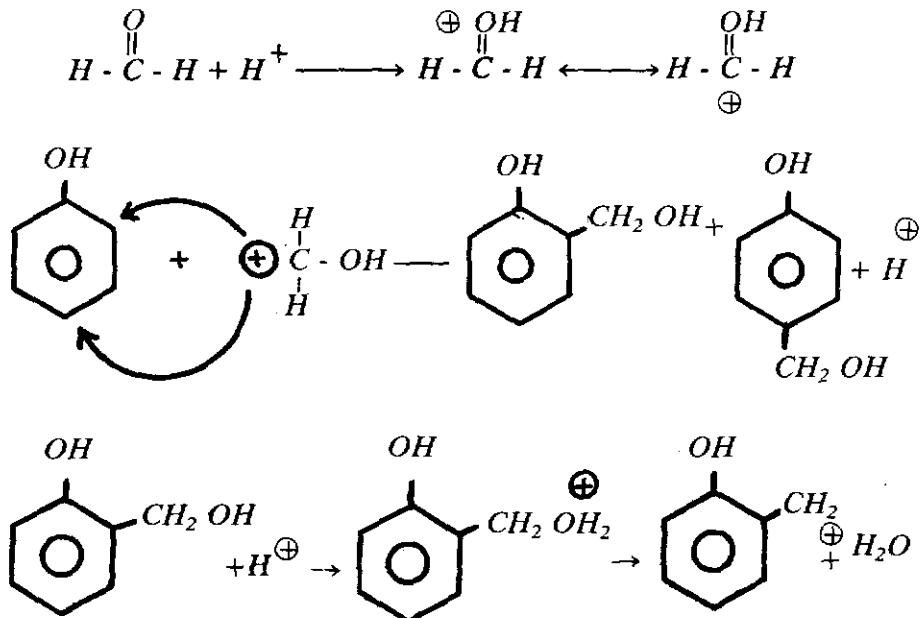


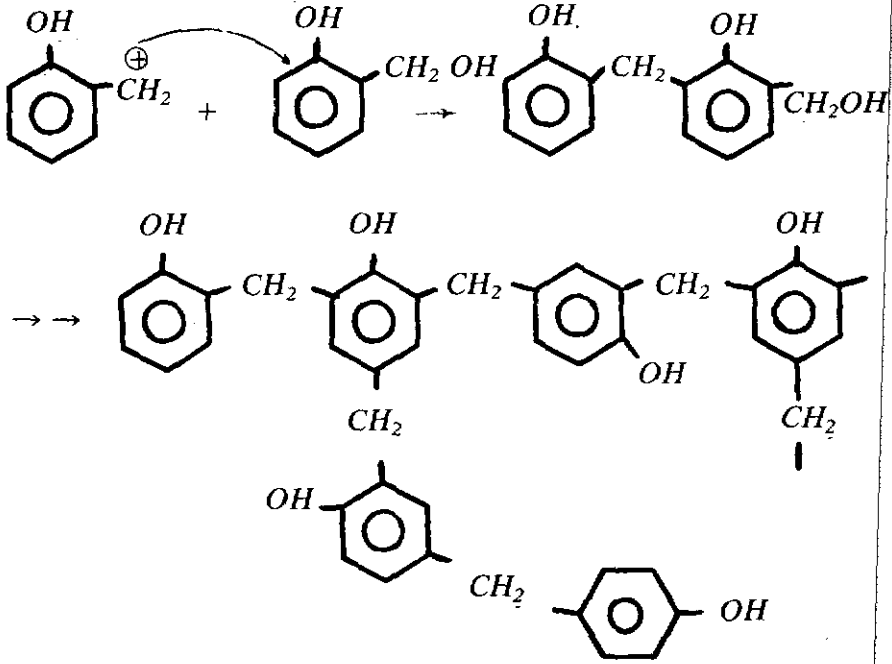
وتتكون الجسور الميثيلية -CH₂- بين السلاسل البوليمرية عند تسخين الريسول في محيط حامضي كما يأتي :



2.6.5 تحضير النوفولاك Novolac

في تحضير هذا النوع من البوليمر يستخدم الحامض كعامل مساعد في بلمرة الفينول مع الفورمالديهايد وبحيث تكون كمية الفينول المستخدمة أكثر من الفورم الدهايد إلى تكوين بوليمر يختلف عن النوع المعروف بالريسول رغم أن المكونات الأولية لهما هي نفسها، وتوضح المعادلات الآتية ميكانيكية التفاعل :-





يكون التفاعل سريعاً في البداية مكوناً جزيئة متفرعة ولذلك فإن زيادة كمية الفينول يؤدي إلى بقاء بعض مواقع الاورثو والبارا جسور مثيلينية للاستفادة منها في الخطوة الآتية .

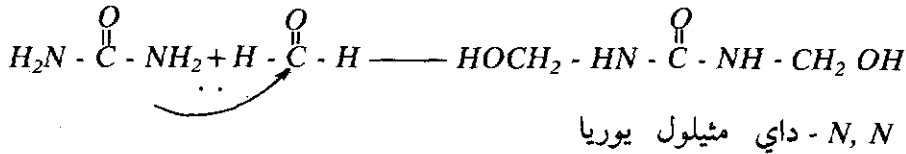
يسمى البوليمر المتكون في هذه المرحلة بالنوفولاك *Novolac* وهو يكون ليناً وذات وزن جزيئي واطيء نسبياً .

ومن الممكن توجيه التعويض في الفينول إلى الموقع اورتو او بارا بتغير تركيز أيونات الهايدروجين في محلول البلمرة أي بتغيير الـ pH ، ففي pH واطيء أقل من (3) يصبح الموقع بارا أكثر فعالية من الاورثو ويصبح البوليمر الناتج معوضاً في الموقع بارا بمجاميع المثيلين بصورة رئيسية . بينما عند بلمرة المزيج في pH أعلى أي pH يتراوح بين 4.5 - 6 فإن الناتج يحتوي على جسوم مثيلينية في مواقع الاورثو بينما تبقى معظم مواقع البارا بدون تعويض . والنوع الأخير هذا ذو أهمية خاصة لأن النوفولاك المحضر في pH عالي يمكن استخدامه في خطوة ثانية لتحويل البوليمر إلى

سلاسل متشابكة عن طريق تكوين جسور من خلال المواقع بارا غير المتفاعلة .

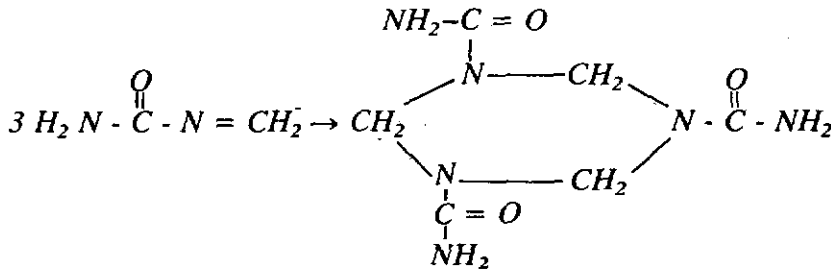
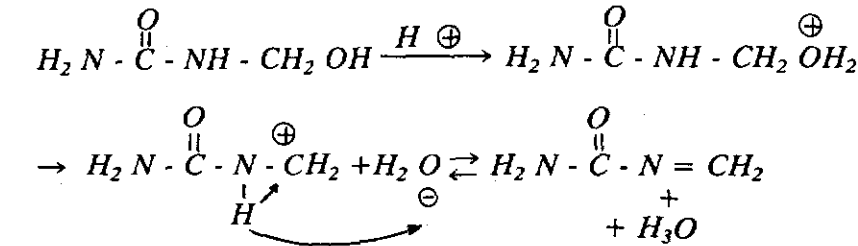
7.5 : راتنجات اليوريا فورمالديهايد Urea - Formaldehyde Resins

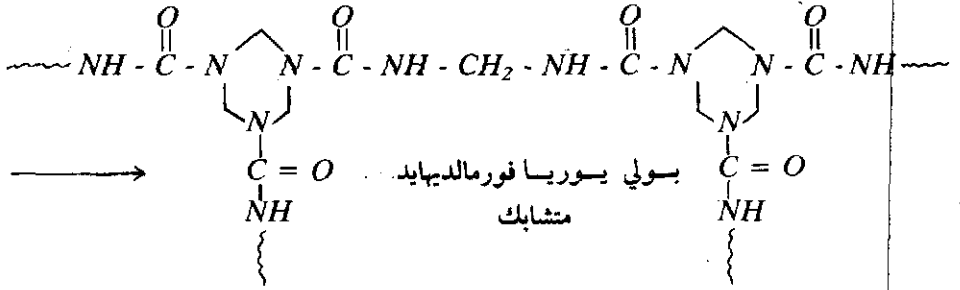
أن اليوريا أميد ولكنه يعد قاعدة بسبب وجود مجموعتين من الأمين NH_2 مقابل مجموعة واحدة من الكاربونيل ولذلك فإن النايتروجين في اليوريا يمكن أن يدخل في تفاعلات التعويض الباعثة عن النواة (Nucleophilic - (SN Substitution) كما هو الحال في الفورمالديهايد :



ولكي تمنع جزيئات المركب الناتج من التكتف فيما بينها يجعل المحلول قاعدياً ضعيفاً لحين استعمال المادة في الخطوة الثانية .

إن الخطوة الثانية في تحضير هذه الراتنجات تتضمن تكوين حلقات سداسية في محيط حامضي كما يأتي :-

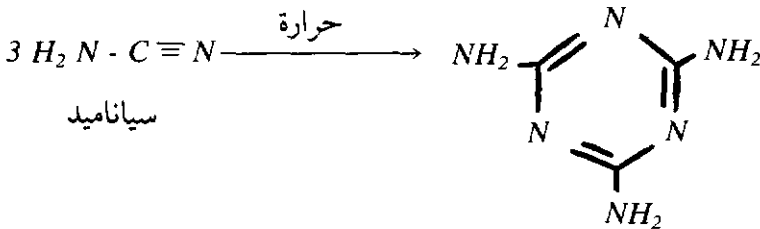




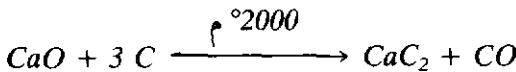
أما استعمالات البولي يوريا- فورمالديهايد فمشابهة لما ذكرناه للفينول فورمالديهايد . فهي تستخدم في الصناعات البلاستيكية المختلفة وفي اللواصق والصفائح البلاستيكية الرقيقة . وتمتاز بألوانها الفاتحة بعكس الفينول فورمالديهايد لذا يفضل استعمال اليوريا فورمالديهايد في أدوات التزيين والزخرفة بينما الفينول فورمالديهايد يكون مواد بلاستيكية غامقة وداكنة الألوان . ويمكن مزج أو طلاء الورق بكميات من اليوريا فورمالديهايد لإكسابه قوة ومتانة ومقاومة ضد الرطوبة وبذلك تصبح صالحة لعمل أغطية المناضد وأدوات المطبخ وغيرها بفضل ألوانها الفاتحة .

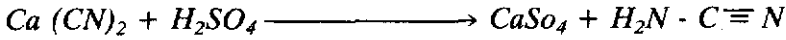
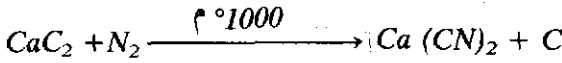
8.5- راتنجات الميلامين فورمالديهايد Melamine - Formaldehyde Resin

الميلامين جزيئة حلقيه غير متجانسة ويمكن أن تحضر من بلمرة ثلاث جزيئات من السياناميد Cyanamide كما يأتي :

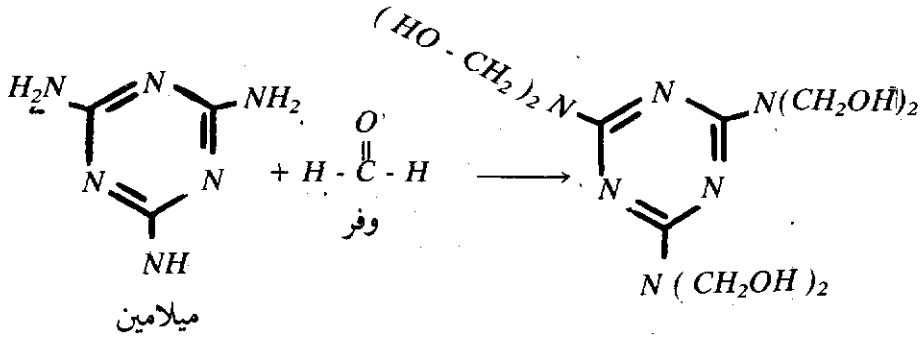


ويحضر السياناميد من الجير الحي والكاربون كما يأتي :-

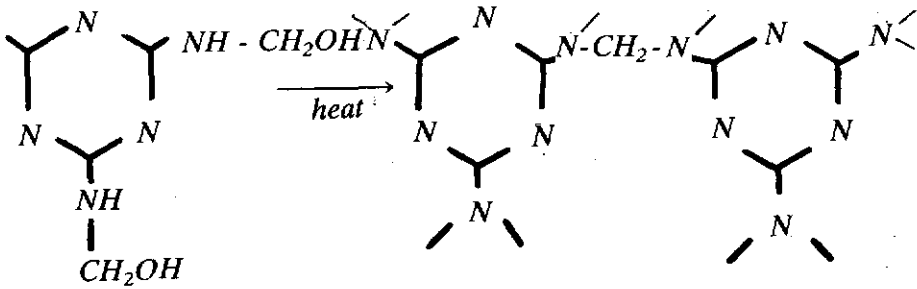




أما تفاعل الميلايين مع الفورمالديهايد فمشابه لتفاعل اليوريا مع الفورمالديهايد حيث يستعمل وفضراً من الفورمالديهايد :



فيتكون من البداية مركب قابل للذوبان في الماء ذو وزن جزيئي واطىء مع وجود مجاميع مثيلول كثيرة . أما في المرحلة الثانية يُسخن الميلايين المعوض بمجاميع المثيلول ، فتتكف المجاميع وتفقد الماء وتتكون مادة بوليمرية متشابكة وعالية في الوزن الجزيئي وكما في المعادلة الآتية :-



تتماز راتنجات الميلايين - فورمالديهايد والمعروفة تجارياً بإسم الميلايول بلاست *Melanoplast* بمثانتها وصلابتها ومقاومتها الممتازة للرطوبة نسبة لراتنجات اليوريا فورمالديهايد ، واستعمالاتها مشابهة لليوريا فورمالديهايد ، ولكنها تكلف أكثر نسبياً .

9.5 تمارين

س 1 : ما هي ميزات السلسلة الجزئية في البولي استرات الصالحة لصناعة الأنسجة . عدد فوائد البولي استرات الالفاتية .

س 2 : أكتب المعادلات الكيماوية لتحضير المركبات الآتية صناعياً : -

أ- تيرفثالات الداى مثيل .

ب- كلايكول الاثيلين .

ج- بولي (كاربونات ال-1 ، 4- فنيلين) $poly(1,4-phenylene\ carbonate)$.

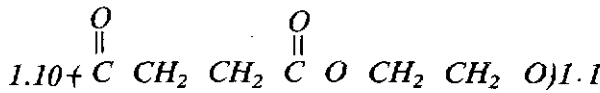
س 3 : إشرح تفاعل الاسترة بطريقة تبادل الأسترات *Transesterification* وبين ميزاتهما مع بيان أمثلة ومعادلات كيماوية .

س 4 : إشرح تفاعل كولبي *Kolbe* وبين دوره في تحضير البولي استرات ، أكتب ميكانيكية للتفاعل .

س 5 : كيف تحضر بوليمر متشابك من المركبات الآتية : -

1- حامض المالبثيك *maleic anhydride* .

2- بولي استر ذو التركيب الجزئي التالي :



3- كمية ضئيلة من الستايرين .

أكتب المعادلات اللازمة .

س 6 : إشرح كيفية تحضير المواد البلاستيكية الآتية مع معادلات

كيماوية .

1- النوفولاك .

2- الريسول .

3- الميلانوبلاست .

4- راتنج اليوريا فورم الدهايد .

س7: إشرح ميكانيكية البلمرة بين الفورم الدهايد والفينول .

أ- في محيط حامضي .

ب- في محيط قاعدي .

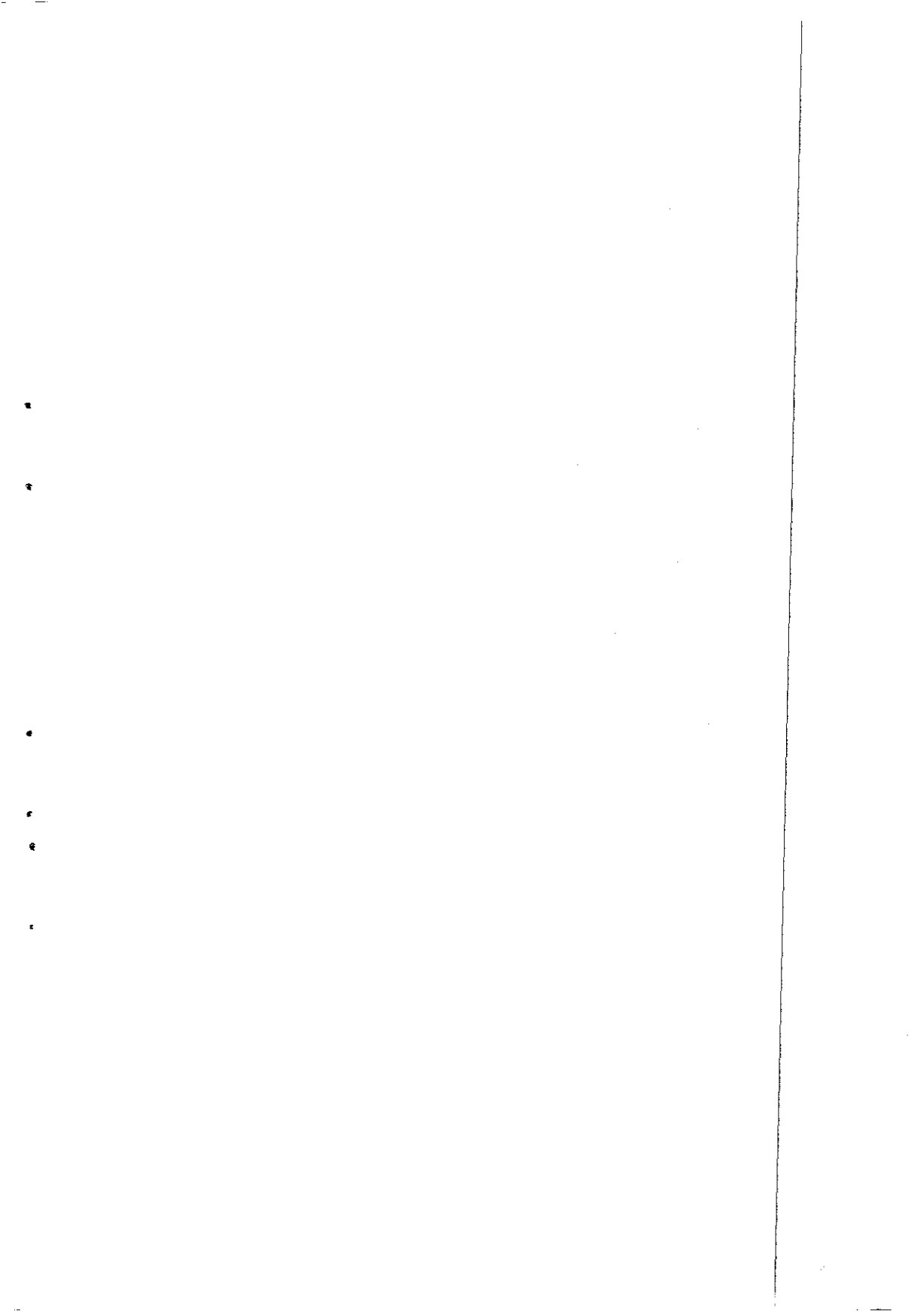
س8: إشرح طريقة تحضير البلاستيك المسامي وما هي استعمالاته .

س9: كيف يحضر النايلون 66 . إشرح ذلك بمعادلات كيميائية . ما هي

أهم النقاط الهامة التي يجب ملاحظتها في هذه الصناعة .

س10: إشرح دور الاصرة الهايدروجينية في البولي امايدات في تسهيل

عملية بلورتها وارتفاع درجات انصهارها ودرجات انتقالها الزجاجية .



البلمرة ذات النمو
المتسلسل (بلمرة الاضافة)
(1) البلمرة بواسطة الجذور الحرة

1.6 أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة
الجذور الحرة .

1.1.6 البادئات الحرارية .

2.1.6 البادئات الضوئية .

3.1.6 بادئات الأوكسدة والاختزال .

2.6 حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة .

3.6 بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة
الجذور الحرة .

1.3.6 البولي آثيلين الواطيء الكثافة .

2.3.6 البولي ستايرين .

3.3.6 كوبوليمرات الستايرين .

4.3.6 مطاط التريل .

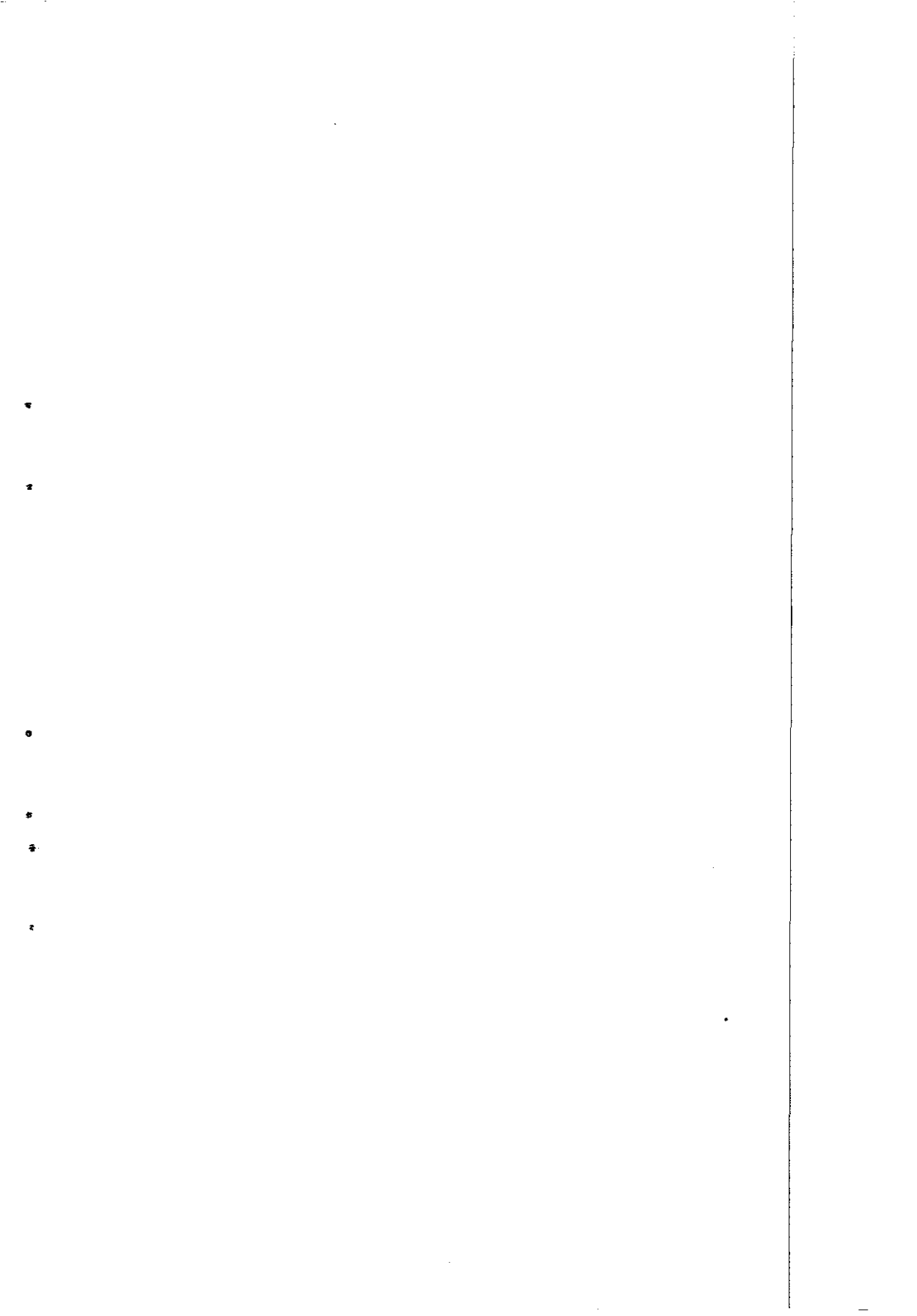
5.3.6 بولي (كلوريد الفايثيل) .

1.5.3.6 استخدامات الـ PVC

4.6 تمارين .

الفصل

6



البلمرة ذات النمو المتسلسل (بلمرة الاضافة)

(I) البلمر بواسطة الجذور الحرة

Free Radical Chain Growth Polymerization

تحضر البوليمرات ذات النمو المتسلسل في الغالب من مونوميرات حاوية على أصرة مزدوجة تدعى الفايثيل ($CH_2 = CH -$) Vinyl ويُعدُّ هذا الصنف من أهم البوليمرات الصناعية في الوقت الحاضر كالبولي ستايرين *Polystyrene* وبولي (كلوريد الفايثيل) (*Poly (Vinyl Chloride)* ، والبولي اثيلين *Polyethylene* ، والبولي بروبيلين وغيرها ، ويبين الجدول 1.6 مقدار الاستهلاك العالمي لعدد من هذه البوليمرات المهمة تجارياً ، وكذلك النمو السريع لاستهلاك البلاستيكات بشكل عام خلال عشر سنوات .

لاحظنا في الفصل الثاني أن مونوميرات الفايثيل ترتبط بعضها ببعض الآخر نتيجة لانفتاح الأصرة المزدوجة على ضوء ميكانيكية التفاعل التي تتضمن ثلاثة خطوات أساسية هي خطوة البدء *Initiation* وخضوة التكاثر أو الانتشار *Propagation* وخضوة الانتهاء *Termination* . ويلاحظ في هذا النوع من البلمرة أنه لا توجد هناك مجاميع رابطة بين الوحدات التركيبية المتكررة ولا يرافق تفاعلاتها تكوين نواتج ثانوية مقارنة بالبلمرة ذات النمو الخطوي . وعلى ضوء ميكانيكية التفاعل التي تتم بها هذه البلمرة فإنها تختلف عن البلمرة التكثفية في النواحي الآتية :-

(أ) في بلمرة الإضافة تضاف وحدة بنائية في كل تفاعل متسلسل إلى سلسلة البوليمر النامية بينما وجدنا في البلمرة التكثفية أن التفاعل يحصل بين أي جزئتين في مزيج التفاعل .

أ . جدول 1.6*

(1) النمو في استهلاك العالم للمواد البلاستيكية خلال عشر سنوات 1968 - 1978

السنة	1968	1970	1972	1974	1976	1978
مليون طن	—	29	37	41	42	47
(ب) استهلاك العالم من بعض البلاستيكات لعام 1978						
نوع البلاستيك	PVC	PS	ABS	LDPE	HDPE	Plyamide
آلاف الأطنان لعام 1978	5633	2738	524	6000	3455	234

(*) لا تتضمن هذه الأرقام استهلاك أوروبا الشرقية لعدم توفر إحصائيات عنها ، ومصدر هذه المعلومات هو :

« International status report - plastic for 1978 ». British plastic Federation, London, England.

(ب) في بلمرة الإضافة يقل تركيز المونومير بصورة تدريجية أثناء التفاعل بينما في تفاعل البلمرة التكثفية فإن المونومير يختفي من مزيج التفاعل في المراحل الأولى من التفاعل بشكل سريع .

(ج) في بلمرة الإضافة يتكون غالباً بوليمر ذو وزن جزيئي عالي في وقت قصير جداً ، أي منذ المراحل الأولى من البلمرة ، وهذا يختلف عما يحصل في البلمرة التكثفية . لهذا السبب نجد أن بوليمرات الإضافة يمكن تحضيرها باستخدام الأنظمة المستمرة *continuous systems* بينما لا يمكن تحضير البوليمرات التكثفية بهذه الأنظمة .

تحتاج بلمرة مونوميرات الفايثيل إلى استخدام بعض العوامل التي بإمكانها أن تبدأ تفاعل البلمرة وتكون مراكز فعالة *Active centers* قادرة على النمو بسرعة عالية وقد تكون هذه المراكز الفعالة جذوراً حرة *Free radicals* أو أيونات موجية (كاتايونات) *cations* أو أيونات سالبة (أنايونات) *Anions* وتعتمد طبيعة المراكز الفعالة على نوع البادئ المستخدم (*Initiator*) وطبيعة المونومير وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسين هما:

أ- البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

ب- البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية ، وتكون على نوعين : البلمرة الانايونية والبلمرة الكاتايونية وسنخصص هذا الفصل لمناقشة البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة وفي الفصل السابع سنناقش البلمرة الأيونية بشيء من التفصيل . وقبل التوغل في تفاصيل البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة لابد من الإشارة إلى أنه ليس كل مركب حاوي على أصرة مزدوجة يمكن بلمرته بالطرق السابقة الذكر إذ أن إمكانية أي مونومير للبلمرة تحددها عوامل ثيرمودايناميكية كالطاقة الحرة *Free energy* وعدم الانتظام (الانتروبي) *Entropy* وعلى عوامل حركية *kinetic* مثل سرعة البلمرة في ظروف التجربة ، والواقع هناك عدداً محدوداً من المونوميرات الملائمة لتحضير البوليمرات تحت ظروف البلمرة الاعتيادية والمستوية للشروط الحركية والثيرمودايناميكية . إن مدى ملائمة أي من الطرق السابقة للبلمرة تحددها عوامل تتعلق بتركيب المونومير والمجاميع المعوضة على الأصرة المزدوجة . فإذا كانت هذه المجاميع المعوضة كبيرة الحجم فإنها تعيق البلمرة بسبب الإعاقة الفراغية *Steric hindrance* . أما إذا كانت المجاميع المعوضة من النوع الذي تسحب الإلكترونات *electron withdrawing* فإنها تؤدي إلى تقليل الكثافة الالكترونية على الكربون المتصل بالأصرة المزدوجة . وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الانايونية *Anionic polymerization* ، كالاكريلونتريل مثلاً . بينما إذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للإلكترونات *Electron donating groups* فإنها تزيد الكثافة

الالكترونية على الأصرة المزدوجة ، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البرولين . وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة . ويوضح في الجدول رقم 2.6 نوع البلمرة المناسبة لعدد من مونوميرات الفايثيل المهمة تجارياً .


1.6 : أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة :

Types of Initiators used in free redical polymerization

إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزيئات المونومير لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيداً من جزيئات المونومير وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن . وهناك أنواعاً مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونوميرات الفايثيل ولكل منها ميزات الخاصة التي تجعلها مناسبة للبلمرة مونوميرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة .

جدول 2.6

نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفايثيل المهمة صناعياً

نوع البلمرة			التركيب الكيميائي	المونومير
أنايونية	كاتايونية	جذور حرة		
+	+	+	$CH_2 = CH_2$	إثيلين
+	+	+	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	3,1 بيوتاديين
-	+	-	$\begin{array}{l} R \\ \diagdown \\ C = CH_2 \\ \diagup \\ R \end{array}$	1,1 - داي الكيل أولفين
+	+	+	$CH_2 = CH$ 	ستايرين

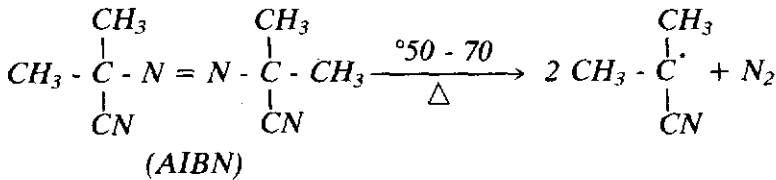
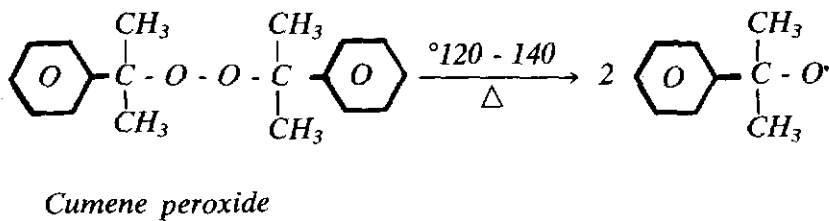
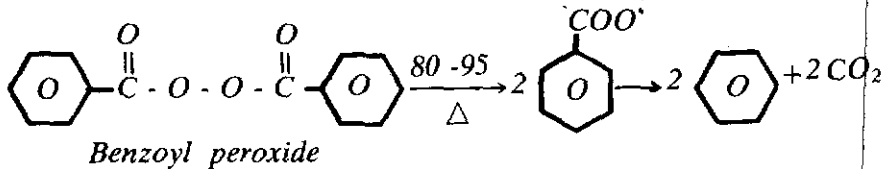
تابع جدول (2.6)

نوع البلمرة			التركيب الكيميائي	المونومير
أنأيونية	كاتأيونية	جذور حرة		
-	-	+	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{X} \end{array}$	أولفين أحادي الهالوجين
-	-	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	استرات الفايثيل
+	-	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{OCH}_3 \end{array}$	اكريلات المثيل
+	-	+	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$	الأكريلونتريل
+	-	+	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	مثيل أكريلونتريل
+	-	+	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	أكريل أميد
+	-	+	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	مثيل أكريل أميد
-	+	-	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{R}$	ايثر الفايثيل

1.1.6 البادئات الحرارية Thermal Initiators

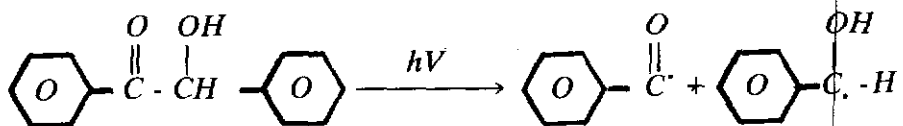
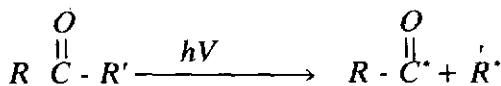
وتشمل هذه على مركبات قلقة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيروكسيدات *Peroxides* والهيدروبيروكسيدات *Hydroperoxide* ومركبات الأزو *Azo - compounds* والداي أزو *Diazo - compounds*. تدعى مثل هذه البادئات في بعض الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية *Thermal catalysts*، هنالك عدداً كبيراً من المركبات المختلفة تعود إلى الأصناف السابقة لكنها تختلف

من حيث طاقة تفككها ، ولعل أكثر هذه المركبات استخداماً على النطاق الصناعي هو بيروكسيد البنزويل Benzoyl Peroxide وبيروكسيد الكيومين Cumene Peroxide وازوايزو بيوتيرونتريل Azoisobuteronitrile (AIBN) ، وتوضح التفاعلات الآتية سير التفكك لهذه المواد :

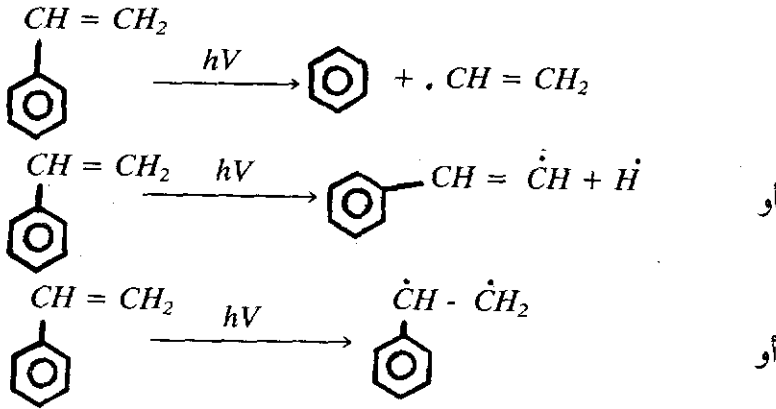


2.1.6 البادئات الضوئية Photoinitiators

إن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي معين مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكاربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية Organometalics وحسب التفاعلات الآتية :

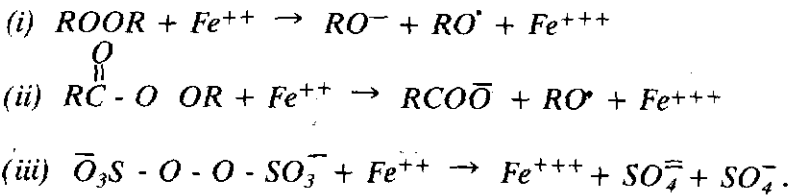


وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومير نفسها ، وذلك عند تعرضها لضوء ذو طول موجي معين ، كما هو الحال مع الستايرين مثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة :



3.1.6 بادئات الأكسدة والاختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارية منخفضة تتراوح بين (0 - 50) م° وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة *Emulsion polymerization* . وقد تكون تفاعلات الأكسدة والاختزال عضوية أو لا عضوية ، ومن أمثلة هذه التفاعلات هي تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة :



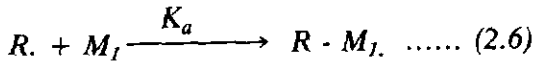
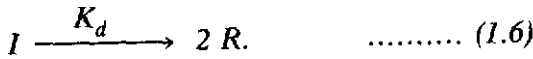
2.6 حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة -

Kinetics of free radical addition polymerization

تكلّمنا في الفصل الثاني عن ميكانيكية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة

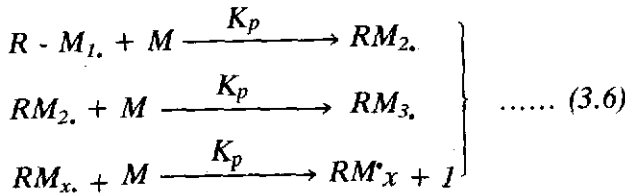
التمثلة بخطوات البدء . والتكاثر أو الانتشار والانتهاه ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثلاً عاماً كالمونومير M والبادئ I .

تتلخص مرحلة البدء بخطوتين ، خطوة تفكك البادئ لتكوين الجذور الحرة وخطوة ارتباط الجذور الحرة مع جزيئة المونومير لتكوين مركز فعال :



حيث أن K_a ثابت تفكك البادئ ، K_d ثابت تفكك البادئ ، K_a ثابت إضافة الجذر الحر إلى المونومير .

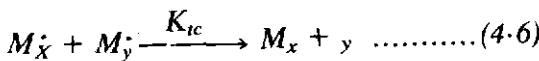
وتتضمن مرحلة التكاثر أو الانتشار *Propagation step* إضافة مزيد من جزيئات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما مبين أدناه :



حيث K_p يمثل ثابت سرعة التكاثر ، ويلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوية ، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية .

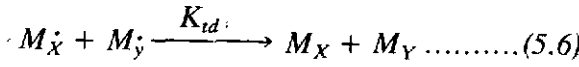
أما مرحلة الانتهاه *Termination* فتتضمن أكثر من نوع من تفاعلات الانتهاه وسبق لنا مناقشتها في الفصل الثاني ، وأهمها :

أ . تفاعلات ازدواج الجذور الحرة *coupling* :

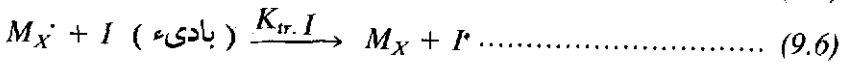
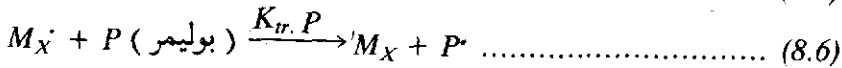
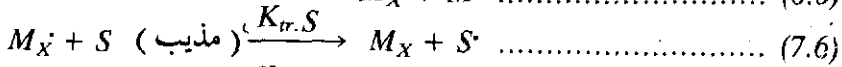
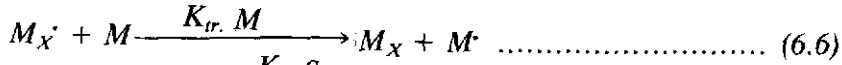


ب : تفاعلات الاضمحلال *Disproportionation* وتتم بين اثنين من

السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول احدهما إلى سلسلة منتهية باصرة مزدوجة والأخرى مشبعة :



ج : تفاعلات انتقال السلسلة النامية Chain - transfeere reactions .
فقد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو إلى سلسلة بوليمر كما مبين أدناه على التوالي :



يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء من المعادلتين 6 . 1 , 6 . 2 كما يأتي :

$$R_i = \left(\frac{-d [M.]}{dt} \right)_i = 2fk_d [I] \dots\dots\dots (10.6)$$

حيث أن f يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ . ويقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين السلاسل البوليمرية و $[I]$ يمثل تركيز البادئ المستخدم في البلمرة R_i اسرعة تفاعل البدء . إن سرعة تفاعل الانتهاء هي مجموع سرع تفاعلات الانتهاء والتي تحدث فعلاً اثناء البلمرة فإذا كان الانتهاء يحدث فقط من جراء ازدواج الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الانتهاء كما يلي :

$$R_t = - \left(\frac{d [M.]}{dt} \right)_t = 2 K_t [M.]^2 \dots\dots\dots (11.6)$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الانتهاء تحدث فعلاً (6 . 5 - 6 . 9) فيعبر عن سرعة تفاعل الانتهاء كما يأتي :

$$R_i = 2K_t [M_2]^2 + K_{td} [M_X^*] [M_Y^*] + K_{tm} [M_X^*] [M] + K_{tr} [M_X^*] [S]$$

انتقال إلى المذيب انتقال إلى المونومير اضمحلال ازدواج

$$+ K_{t,p} [M_X^*] [P] + K_{tr,I} [M_X^*] [I]$$

انتقال السلسلة إلى البادئ انتقال إلى البوليمر

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الانتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة (11 . 6) يلاحظ مما سبق أن تركيز الجذور الحرة [M .] يبقى ثابتاً خلال عملية البلمرة لأنه يحصل هناك نوعاً من التوازن بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فإن سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريباً لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة التوازن أو ما يدعى بحالة الاستمرار أو الاستقرار *Steady state*

$$R_i = R_t \dots\dots\dots (13 . 6)$$

وبالتعويض عن قيم R_i من المعادلة 10 . 6 وعن R_t من المعادلة 11 . 6 تحصل على :

$$2 f K_d [I] = 2 K_t [M_2]^2 \dots\dots\dots (14.6)$$

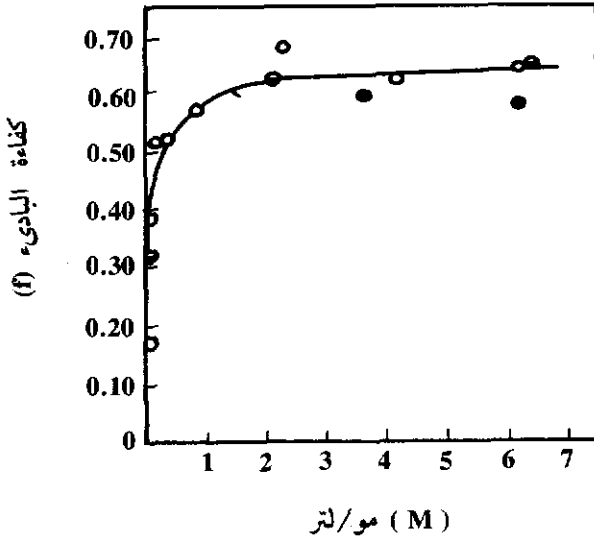
$$[M_2] = \left(\frac{f K_d [I]}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (15.6)$$

أما سرعة تفاعل التكاثر أو الانتشار *propagation* فيعبر عنها بالنسبة للمعادلة 3 . 6 كما يلي :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = K_p [M] [M_2] \dots\dots\dots (16.6)$$

وبالتعويض عن قيمة [M .] من المعادلة (14 . 6) تحصل على :

$$R_p = K_p \left(\frac{f K_d [I]}{K_t} \right)^{\frac{1}{2}} [M] \dots\dots\dots (17.6)$$



شكل 1.6 تأثير تركيز المونومير على فعالية البادىء حيث أن المونومير في هذه العلاقة هو الستايرين والبادىء هو (AIBN) وتشير النقاط ، ، ، ، إلى قيم تراكيز البادىء المستخدمة 0.20 ، 0.50 ، 1.00 غم / لتر على التوالي .

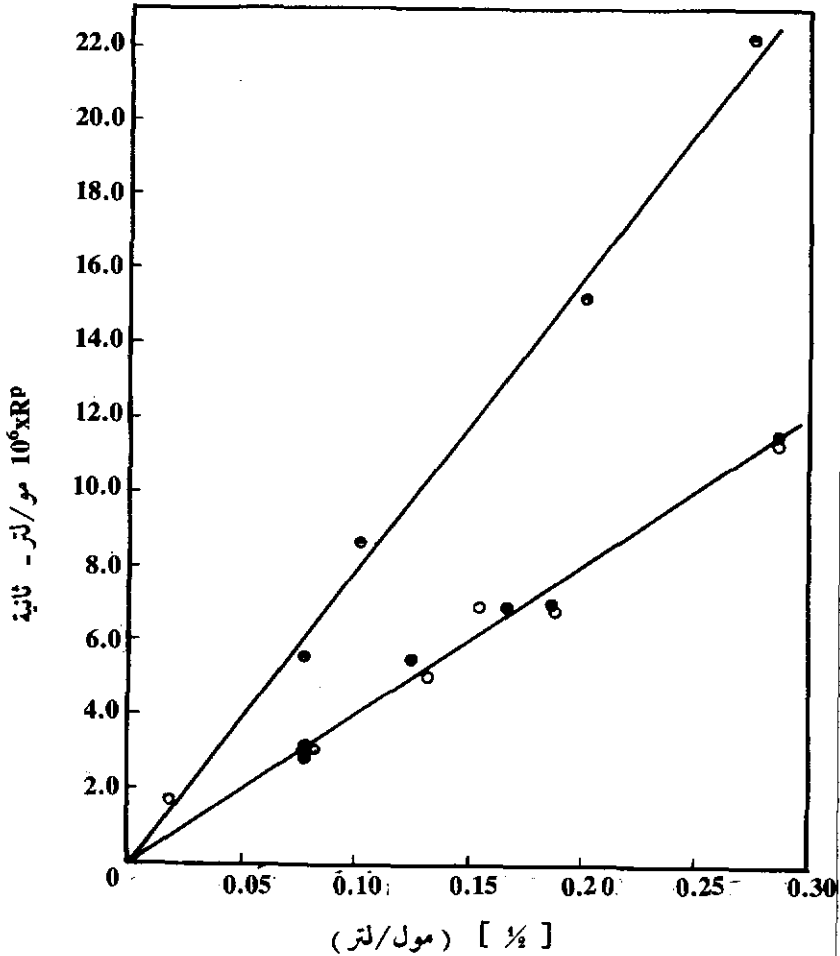
يلاحظ من المعادلة الأخيرة (17.6) أن سرعة البلمرة تتناسب تناسباً طردياً مع الجذر التربيعي لتركيز البادىء $[I]^{\frac{1}{2}}$ وتركيز المونومير $[M]$. ومن ناحية أخرى فقد وجد بأن قيمة f لا تعتمد على تركيز المونومير إذا كانت فعالية البادىء عالية ، ولكن عندما تكون فعالية البادىء واطئة فإن f تعتمد على تركيز المونومير (لاحظ الشكل 1.6) فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع $[M]^{\frac{3}{2}}$ ، وقد اثبتت صحة العلاقة المبينة في المعادلة 17.6 عملياً وبين الشكل 2.6 العلاقة بين سرعة البلمرة (R_p) و $[I]^{\frac{1}{2}}$ أما الشكل 3.6 فيوضح العلاقة بين R_p و $[M]$. ويمكن التعبير عن معدل درجة البلمرة \bar{DP} بالمعادلة الآتية :

$$\bar{DP} = \frac{R_p}{R_t} \dots\dots\dots (6.18)$$

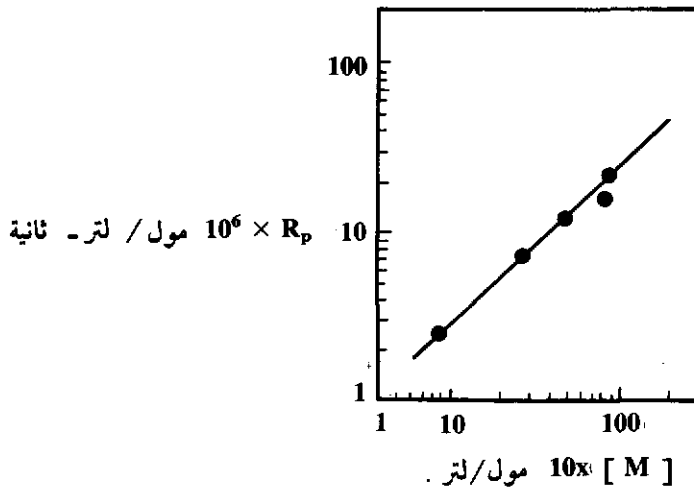
حيث أن R_t تمثل سرعة تفاعل الانتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات الانتهاء

ويطلق أحيانا على هذه النسبة طول السلسلة الحركية *Kinetic chain length* التي تمثل عدد وحدات المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد ، وعندما يكون الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن DP كما يأتي :

$$\bar{DP} = \frac{K_p [M] [M_0]}{K_t [M_0]^2} = \frac{K_p}{K_t} \frac{[M]}{[M_0]} \dots\dots\dots 1(19.6)$$



شكل 2.6 : العلاقة بين سرعة البلمرة R_p والجذر التربيعي لتركيز البادئ $I^{1/2}$ لعدد من الأنظمة مثيل ميثا اكريلات بيروكسيد البنزويل عند 50 م° (●) وبنزوات الفايثيل : (AIBN) عند 60 م° (○).



شكل 3.6 : نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة R_p وتركيز المونومير وهي علاقة خطية من الدرجة الأولى ، حيث أن هذه الدراسة اجريت على مثيل ميثا اكريلات بوجود بير بنزوات البيوتيل الثالثي - داي مثيل ثايويوريا (البادىء من نوع الاكسدة والاختزال) .

وبالتعويض عن قيمة $[M]$ في المعادلة (6.15) نحصل على :

$$\bar{DP} = \frac{K_p}{(fk_d K_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \dots\dots\dots (6.20)$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة \bar{DP} إذا كان الانتهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج أما إذا كان الانتهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال *Disproportionation* فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معدل درجة البلمرة \bar{DP} .

ولكن عندما يحصل الانتهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الانتهاء السابقة الذكر (6.6 - 4.9) فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة DP كما يلي :

$$\frac{\text{سرعة تفاعل التكاثر } (R_p)}{\text{مجموعة سرع جميع تفاعلات الانتهاء}} = DP$$

$$\overline{DP} = \frac{R_p}{fk_d [I] + K_{tr,m} [M] [M_2] + K_{tr,s} [S] [M_2] + K_{tr,i} [I] [M_2]} \quad (21.6)$$

يمثل المقام في المعادلة 21.6 سرعة تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج ، أو انتقال السلسلة إلى المونومير ، وإلى المذيب ، وإلى البادئ على التوالي . ولغرض تبسيط المعادلة السابقة نرسم إلى ثابت انتقال السلسلة بـ (c) *chain transference constant* نسبة إلى ثابت سرعة التكاثر كما يلي :

$$\text{ثابت انتقال السلسلة (c)} = \frac{\text{ثابت سرعة انتقال السلسلة } K_{tr}}{\text{ثابت سرعة تكاثر السلسلة } K_p}$$

وعليه يمكن التعبير عن ثابت انتقال السلسلة C إلى المونومير والمذيب والبادئ على الشكل التالي :

$$C_M = \frac{K_{tr,M}}{K_p}, \quad C_S = \frac{K_{tr,S}}{K_p}, \quad C_I = \frac{K_{tr,I}}{K_p} \dots \dots \dots (22.6)$$

وبربط المعادلات 10.6 , 16.6 , 17.6 , 21.6 , 22.6 نحصل

على :

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{-K_t R_p}{K_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{K_t R_p^2}{K_p^2 fk_d [M]^3} \quad (23.6)$$

يتبين من المعادلة أعلاه مدى اعتماد درجة البلمرة على الأنواع المختلفة من تفاعلات الانتهاء . وفي حالة غياب العوامل الناقلة للسلسلة النامية *Chain trans-fering agents* يختفي الحد المحتوي على S من المعادلة ، وعند التعويض عن قيمة R_p (16.6) تصبح المعادلة 23.6 كما يلي :

$$\frac{1}{DP} = \frac{K_t R_p}{K_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \dots \dots \dots (24.6)$$

وتبين هذه المعادلة المهمة مدى اعتماد درجة البلمرة على سرعة التكاثر R_p ، ويبين الشكل 4.6 اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة R_p عند

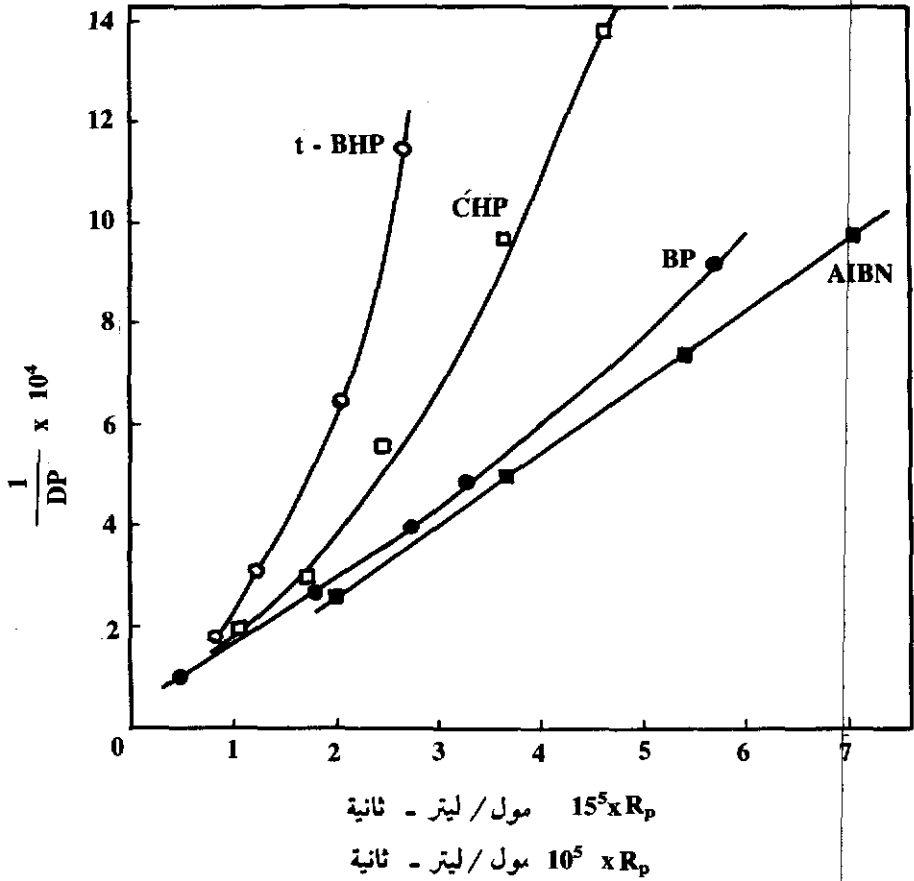
استعمال بادئات مختلفة ويعززي الشذوذ عن الخط المستقيم إلى تفاعلات انتقال السلسلة التي تحدث في البلمرة .

أما في حالة وجود عوامل ناقلة للسلسلة فإن ذلك يؤثر على درجة البلمرة لحسب نوع العامل وبين الشكل 6 . 5 مدى اعتماد درجة البلمرة على تركيز العوامل الناقلة للسلسلة النامية [S] .

3 . 6 : بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة الجذور الحرة

1 . 3 . 6 : البولي إثيلين الواطيء الكثافة Low density polyethylene

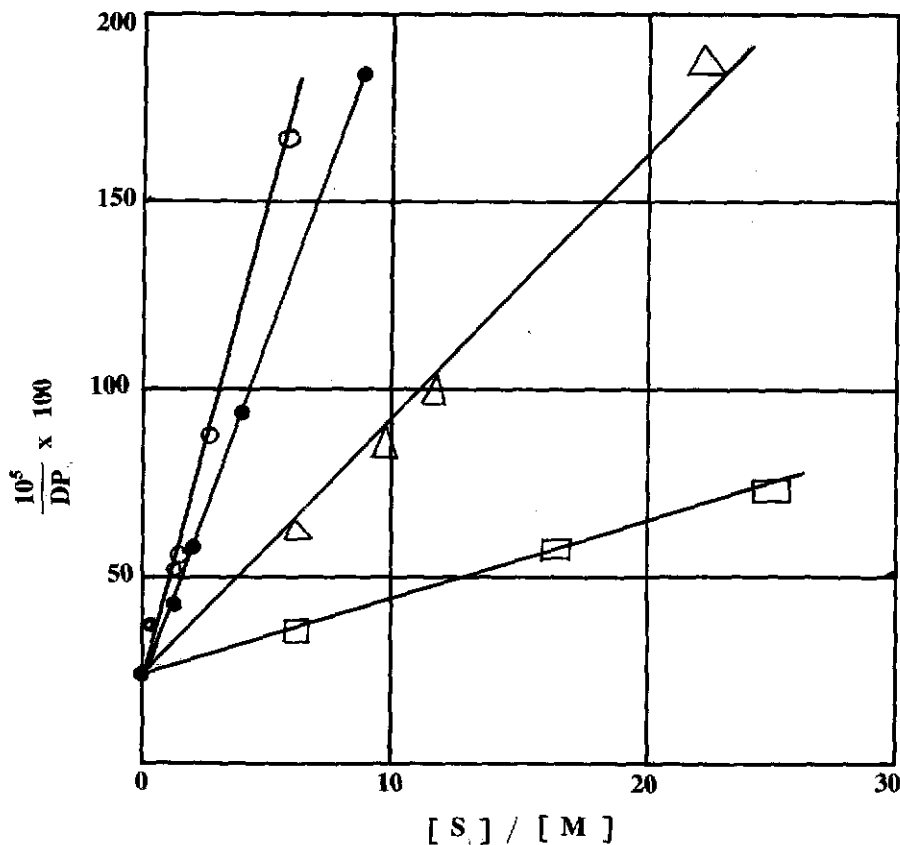
يحضر البولي إثيلين الواطيء الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة . ويكون هذا البوليمر متفرعاً *Brached* ، ؛ ولهذا السبب تكون كثافته واطئة نسبياً ، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات البوليمر . اكتشف هذا البوليمر في أوائل الثلاثينات من القرن الحالي ، وبدأ انتاجه الصناعي عام 1939 وتضاعف انتاجه في السنوات الاخيرة لقد بلغ انتاج العالم منه عام 1970 حوالي عشرة ملايين طن . استخداماته : ما يقارب 50% من انتاج البولي إثيلين الواطيء الكثافة يستخدم في انتاج (الافلام) *Films* التي تستخدم لصنع الأكياس والتغليف وللإستخدامات البنائية والزراعية . كما وله العديد من الإستخدامات البلاستيكية كصناعة القناني ولعب الأطفال والعديد من الحاجيات البيتية ، ويستخدم في صناعة الأنابيب لنقل مياه الشرب ولنقل مياه المجاري ومياه السقي . يستخدم البولي إثيلين بكثرة كمادة عازلة للأسلاك والأدوات الكهربائية . وهناك نوعاً مطوراً من البولي إثيلين لتغليف الأسلاك الكهربائية يقاوم درجات حرارة عالية نسبياً ويحوي البوليمر نسبة معينة من التشابك - *crosslinks* ويستخدم حوالي 10% من البولي إثيلين كمادة طلائية لبعض المعدات المعدنية والخشبية والسطوح الورقية لزيادة مقاومتها للرطوبة والظروف الجوية ويستخدم منصهر البوليمر كمواد لاصقة في تجليد الكتب .



شكل 4.6 : مدى اعتماد درجة بلمرة الستايرين على سرعة البلمرة R_p عند استخدام بادئات مختلفة : \square هيدروبيروكسيد الكيوميل (CHP) \bullet بروكسيد البنزويل (BP) ، \blacksquare ازوايزوبيوتيرونتريل (AIBN) و \circ هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي عند درجة 60°C . يلاحظ شذوذاً كبيراً عند استعمال البادئ الأخير ، ويميز ذلك إلى تفاعلات انتقال السلسلة إلى البادئ .

صناعة البولي ايثيلين الواطيء الكثافة: Manufacture of (LDPE)

إن أهم المشاكل التي تواجهه صناعة (LDPE) تتعلق بالضغط العالي المستخدمة في عملية البلمرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد



- عوامل ناقلة للسلسلة:
- ايثيل بنزين
 - ايسوبروبيل بنزين
 - △ تولوين
 - بنزين

شكل 5.6 تأثير تركيز العوامل الناقلة للسلسلة [S] على درجة بلمرة الستارين عند 100° م.

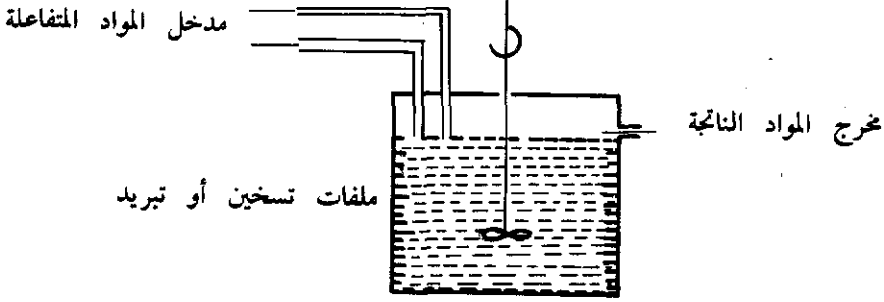
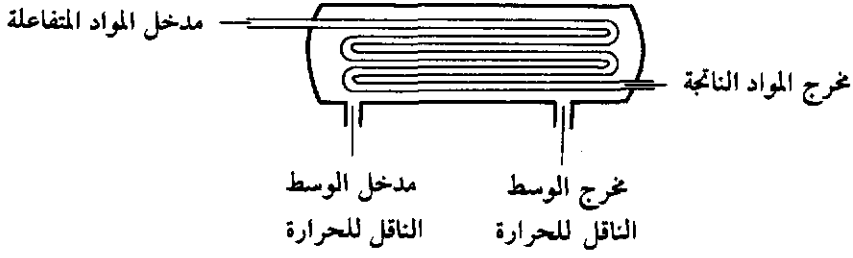
والسيطرة على درجة حرارة البلمرة. تجري بلمرة الاثيلين تحت ضغط يتراوح بين 1000 - 3000 ضغط جوي وعند درجات حرارية عالية قد تصل إلى 250° م. وتبلغ حرارة بلمرة Heat of Polymerization الاثيلين حوالي 800 سعرة/غم

مقارنة بحرارة بلمرة الستارين التي هي 164 سرعة/ غم .

وإذا لم تتم السيطرة على درجة حرارة التفاعل فإن درجة حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الاثيلين ويتحلل إلى الكاربون والميثان أو إلى الكاربون والهيدروجين ، وتفاعل التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة *Exothermic* فقد تبلغ حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي 34 كيلوسعة/مول ، أضف إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل .

تستخدم بلمرة الاثيلين نوعان من التقنيات احدهما تتضمن استخدام مفاعلات الضغط (أوتوكليف *Autoclave*) والثانية تستعمل المفاعلات الانبوية *Tubular reactors* (لاحظ الشكل 6 . 6) فالأولى تحتاج إلى معدات للتشريك والتبريد أما الثانية فتحتاج أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج إلى معدات تحريك . تستخدم التقنية الأولى لتحضير البوليمر على نظام الموجبات *Batch system* أما الثانية فتصلح للتحضير على النظام المستمر *continuous systems* وكلتا الطريقتين مستخدمتان في الوقت الحاضر .

وتستخدم في بلمرة الاثيلين أنواع مختلفة من البادئات *Initiators* أهمها الاوكسجين النقي ، والبيروكسيدات مثل بيروكسيد البنزويل ، والهايدروبيروكسيدات ومركبات الأزو ، إلا أن أكثرها استخداماً هو الاوكسجين ، وذلك لسهولة استعماله ورخص ثمنه وقلة خطورته يتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الاوكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة حرارة 190° م وتحت ضغط يبلغ 1500 جو . يحافظ على درجة حرارة التفاعل بواسطة ملفات التبريد إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي 10 - 15% . ثم يمرر المزيج الخارج من المفاعل إلى وحدة الفصل ليفصل الاثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل . وأخيراً يبرد منصهر البولي اثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات . لاحظ المخطط (7 . 6) والمخطط (8 . 6) اللذان يمثلان مراحل إنتاج البولي



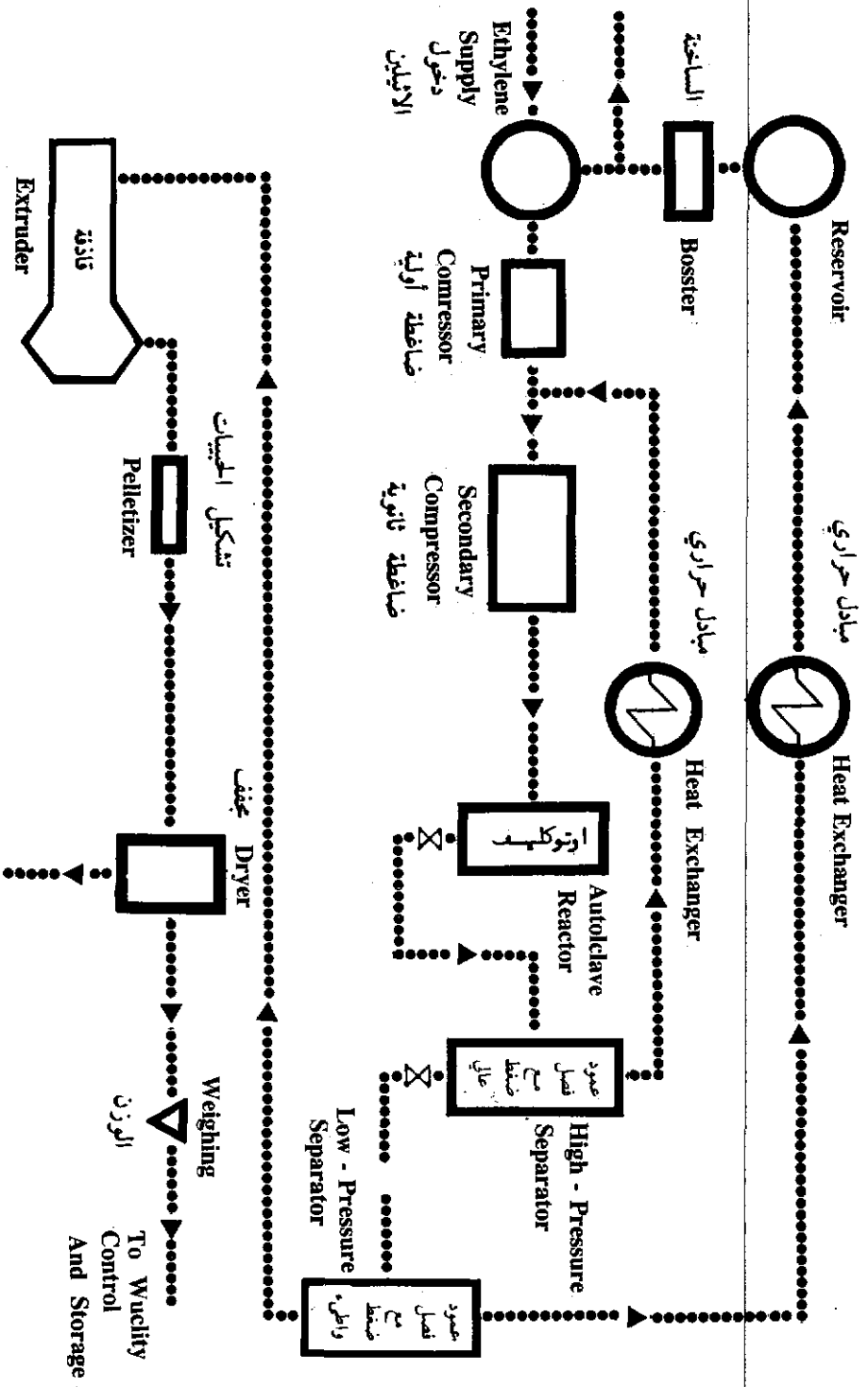
الشكل 6.6

مفاعلات مستمرة لتفاعلات الطور السائل

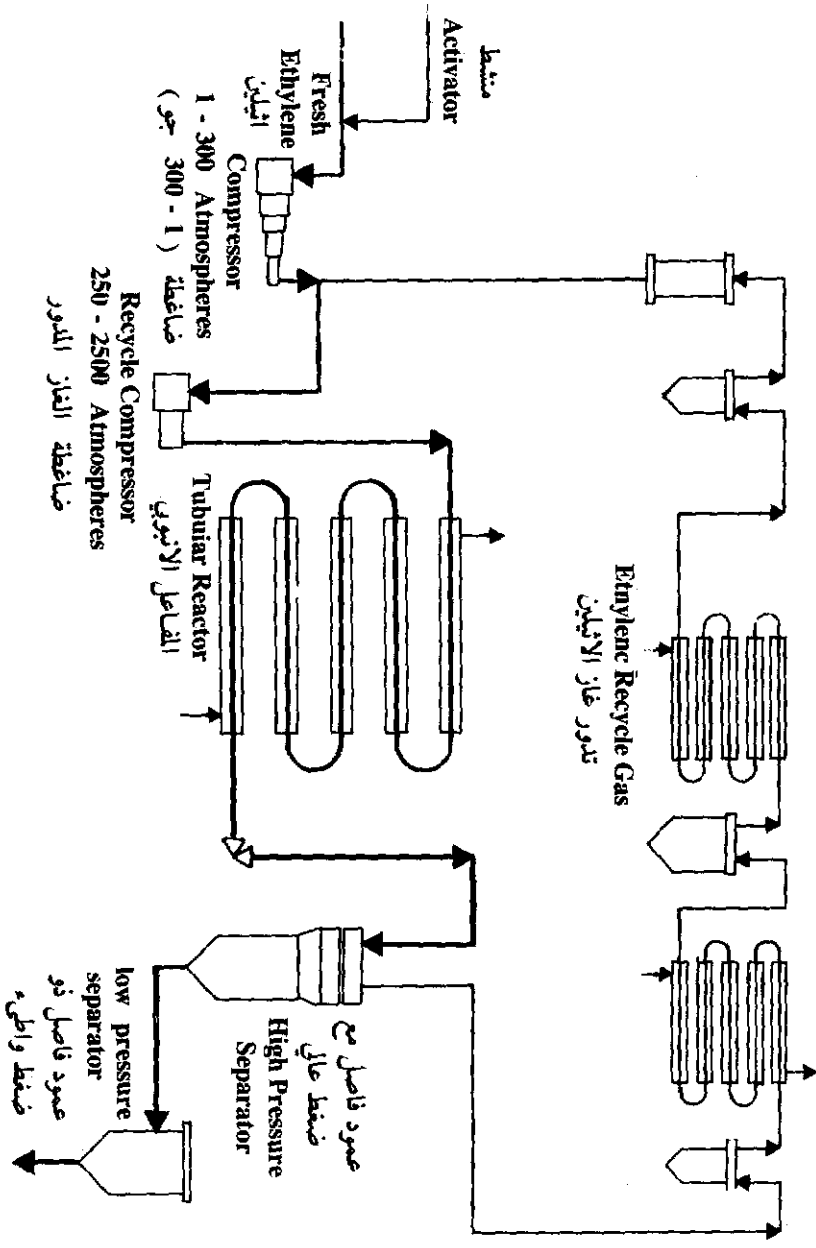
(أ) مفاعل انبوبي (ب) مفاعل الجريان المحرك

اثيلين الواطيء الكثافة في كلتا التقنيتين .

خصائصه الفيزيائية : تتراوح كثافته بين $0.91 - 0.94$ غم / سم³ وتبلغ نسبة البلورة *crystallinity* فيه حوالي $50 - 60\%$ ، لا يذوب في معظم المذيبات في درجات الحرارة الاعتيادية وتبلغ درجة انصهاره حوالي $120 - 130^{\circ}$ م . للبولي اثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد وله مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأوكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثة *Tertiary Carbon atom* عند موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي اثيلين عادة مواد مثبتة *Stabilizers* ومضادات للاكسدة *Antioxidants* . ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي أثيلين هو الكربون الأسود . ومن الجدير بالذكر أن هذا البوليمر هو أحد منتجات المجمع البتروكيميائي في القطر العراقي .



شكل 7.6 : تخطيط يمثل مراحل إنتاج البولي ايثيلين الواطئة الكثافة باستعمال مضاعلات من نوع الاوتوكليف والضغط العالي

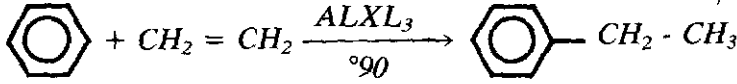


شكل 6 . 8 : مخطط لاتاج الابرقي اثيرين الروطيء الكاتبة باستعمال المفاعلات الاثيرية والضغط العالي .

2.3.6 البولي ستايرين Polystyrene وبعض مشتقاته المهمة .

يُعدُّ البولي ستايرين من البوليمرات الزجاجية *Glassy polymers* المهمة صناعياً . بدأ انتاجه صناعياً في أواخر الثلاثينات وهو من البوليمرات الرخيصة نسبياً ويعدُّ من البلاستيكات المطاوعة للحرارة . وتبلغ درجة انقاله الزجاجي حوالي 80 م° ، وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد ، يذوب في العديد من المذيبات ، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاجيات المنزلية وفي صناعة البلاستيك المسامي *Regid foam* الصلد .

تحضيره : يحضر البولي ستايرين من الستايرين وهذا يحضر من البنزين والاثيلين وذلك بإمرار الاثيلين في البنزين تحت ضغط وبوجود كلوريد الألمنيوم كعامل مساعد :



ثم تجري لاثيل البنزين الناتج عملية ازالة الهيدروجين *Dehydrogenation* وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنسيوم في درجة حرارة 600 م° حيث يتكون الستايرين وهذا ينقي تنقية جيدة قبل بلمرته .

يحضر البولي ستايرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الاستخدامات النهائية له . ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستايرين ما يأتي : البلمرة في المستحلبات والبلمرة في العوالق ، والبلمرة في المحاليل ، وبلمرة الكتلة وتستخدم لإنجازها بادئات مناسبة مثل بيروكسيد البنزويل . بلمرة الكتلة من أكثر هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعي وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التي ترافق التقنية . وقد طورت العديد من المشاريع الصناعية لانتاج البولي ستايرين بهذه الطريقة وبشكل نظام للانتاج المستمر *continuous systems* . وإحدى هذه الطرق المطورة تتضمن إجراء البلمرة في عدة مفاعلات مربوطة مع

بعضها على التوالي وتخللها وحدات تبريد *Heat - transfere units* تبلغ نسبة التحويل *conversion ratio* في المفاعل الأول حوالي 5% ثم ينقل المزيج إلى المفاعل الثاني بعد تكييف درجة حرارته في وحدة التبريد ، وتزداد نسبة التحويل في المفاعل الثاني إلى حوالي 10% وهكذا يستمر على التوالي بلمرة وتكييف درجة حرارة مزيج التفاعل إلى أن يصل المزيج إلى المفاعل الأخير الذي عنده تبلغ نسبة التحويل حوالي 30% وعندئذ يكون البوليمر كثيفاً ولزجاً جداً ويكون ذائباً في المونومير . ثم ينقل هذا المزيج اللزج ويضغط على هيئة قطرات داخل برج يبلغ طوله حوالي 15 متر ، وتكيف درجة حرارة أقسام البرج المختلفة لغرض السيطرة على تفاعل البلمرة فكل قطيرة تسلك بمثابة بلمرة كتلة مستقلة ذات مساحة سطحية كافية لانتقال الحرارة المتولدة من تفاعل البلمرة وفي أسفل البرج يتجمع البوليمر الذي يمكن تحويله إلى حبيبات ملائمة لاستخدامات عديدة .

إن البولي ستايرين من البوليمرات الهشة *Brittle* وقوته لا تفي الغرض لكثير من الاستخدامات (لاحظ جدول 1.6) لهذا فقد تم تحضير نوع مطور من البولي ستايرين القابل للانضغاط يدعى *High impact polystyrene* . يتكون هذا النوع من البوليمر من البولي ستايرين الممزوج بشكل متجانس مع كمية قليلة من مطاط البولي بيوتاديين بنسبة تتراوح بين 5 - 10% . ويتم تحضيره بإذابة المطاط في الستايرين ثم بلمرة المزيج ، حيث ينتشر المطاط في محلول البوليمر بشكل منتظم ويكسب الناتج قوة كبيرة .

ويوجد نوع آخر من البولي ستايرين قابل للتمدد *Extendable polystyrene* ويستعمل بكثرة لعمل بلاط السقوف *Ceiling tiles* وكذلك لأغراض تغليف وعزل المواد المراد شحنها ويتم تحضير هذا النوع من البولي ستايرين بلمرة الستايرين الحادي على كمية معينة من الهيدروكربونات السريعة التطاير كالبنتان *pentane* مثلاً في الوسط العالق *suspension polymerization* . أو أن حبيبات البولي ستايرين تشبع *Impregnating* أولاً بهذه الهيدروكربونات المتطايرة ومن ثم

توضع الحبيبات المنتفخة في القالب ويتم تسخينها بواسطة بخار الماء فتسلك الهيدروكربونات المتطايرة كعوامل نافخة للبوليمر *Foaming agents* فتتمدد هذه الحبيبات وتتداخل بعضها البعض الآخر آخذة شكل القالب وتكون ذات طبيعة مسامية خفيفة الوزن .

3.3.6 كوبوليمرات الستايرين *Styrene copolymers*

ييلمر الستايرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة وأهم المونوميرات التي ييلمر معها الستايرين ولها أهمية صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستايرين بيوتادايين *Styrene Butadiene (SBR) Rubber* وتكون نسبة الستايرين فيه بحدود 25 % من وزنه . ويحضر (*SBR*) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب . وسمي هذا المطاط في بداية إنتاجه بالمطاط الساخن *Hot rubber* وذلك نسبة إلى ظروف البلمرة المستخدمة إذ كانت البلمرة تنجز عند درجة 50 م° بوجود بيرسلفات البوتاسيوم كمادة بادئة للبلمرة . وفي أواخر الأربعينات دخلت عوامل الأكسدة الاختزالية *Redox* مرحلة التطبيق إذ بإمكان هذه العوامل المساعدة أن تولد الجذور الحرة في درجات حرارية منخفضة منتجة المطاط . ولذلك دعي هذا النوع من المطاط المحضر بهذه العوامل البادئة بالمطاط البارد *cold rubber* المتميز عن المطاط الساخن ببعض المزايا إلا أنه أغلى ثمناً .

4.3.6 مطاط النتريل *Nitrile rubber*

يطلق اسم مطاط النتريل على كوبوليمر الستايرين مع البيوتادايين والاكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط *Styrene Butadiene Acry (ABS) Ionitrile copolymer* ولهذا المطاط خصائص متميزة كمقاومته لفعل الزيوت والدهون ، لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الكازولين وفي صناعة مستودعات الوقود . ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد وله بعض الاستخدامات الطلائية . تبلغ نسبة الاكريلونتريل في هذا

المطاط حوالي 18 % بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون ، و 40 % بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة للدهون .

يحضر هذا المطاط باتباع تقنية البلمرة المستحلبة *Emulsion polymerization* وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR) . إن اختلاف فعالية المونوميرات الثلاثة يوجب استخدام نسب معينة من كل مونومير لتحضير الكوبوليمر المطلوب .

5.3.6 : بولي (كلوريد الفايثيل) (Polyvinyl chloride (PVC)

إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفايثيل *Vinyl Chloride* ومعظم إنتاج البولي (كلوريد الفايثيل) يحضر بالبلمرة في العوالت *Suspension polymerization*، أو تجري البلمرة عند حوالي 50 م° وتحت ضغط 9 جو ويستخدم الضغط هنا لكي يبقى كلوريد الفايثيل في الحالة السائلة ودرجة غليان المونومير هي -14 م° . وتصل نسبة التحويل إلى حوالي 88 % . وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف الـ *PVC* . والجدير بالذكر أن تصنيع البولي (كلوريد الفايثيل) بهذا المقياس الضخم يتم على نظام الوجبات لعدم ملائمة نظام البلمرة في العوالت مع النظام المستمر للإنتاج . أما التقنية الأخرى المتبعة في صناعة الـ *PVC* وهي البلمرة المستحلبة وقد تكلمنا عنها في الفصل الثالث . وتتبع طريقة البلمرة في العوالت في المجمع البتروكيميائي في القطر العراقي لإنتاج الـ *PVC* . أما بلمرة الكتلة فلم تحظ بالاستعمال مع هذا البوليمر حتى منتصف الستينات لأن بولي (كلوريد الفايثيل) لا يذوب في المونومير . فيترسب البوليمر حال تكونه ويمتص معظم المونومير مكوناً مزيجاً ذو لزوجة عالية يصعب تحريكه وتبريده ، لقد طورت هذه الطريقة في فرنسا أخيراً حيث تستخدم الطريقة بنجاح وذلك بإجراء البلمرة في مفاعل اعتيادي إلى أن تصل نسبة التحويل إلى حوالي 7 % ، ثم يكمل التفاعل في جهاز أوتوكليف *Autoclave* أفقي مزود بصفائح تستخدم لتحريك مزيج البلمرة .

جدول 1.6

خصائص بعض البوليمرات الصناعية المعضرة بواسطة البلمرة بالجلور الحرة

		البوليمر		الخصائص		
SBR	ABS	بولي ستايرين	بولي ايثيلين واطي الكثافة	بولي (كلوريد الفايثيل) (2)	(1)	
*	*	100	120 -	*	87	درجة الانتقال الزجاجي (Tg)
*	*	240	130 - 120	*	212	درجة الانصهار البلورية (Tm)
⁴ 10 (210 - 42)	⁴ 10 (434 - 245)	⁵ 10 (84 - 35)	⁴ 10 (161 - 42)	⁵ 10 × 10 - ⁵ 10 × 35		قوة الشد كغم/ م ²
1000 - 300	60 - 5	2.5 - 1.0	800 - 90	⁵ 10 × 25 ⁵ 10 × 63		Tensile strength
1.10 - 0.93	1.04 - 1.02	1.09 - 1.04	0.94 - 0.91	- 1.16	- 1.35	الاستطالة (%)
1.55 - 1.52	—	1.60 - 1.59	1.51	1.35	1.45	Elongation
				- 1.52		الكثافة كغم/ سم ³
				1.55		معامل الانكسار D ₂₅ ⁿ

تابع الجدول (1.6)

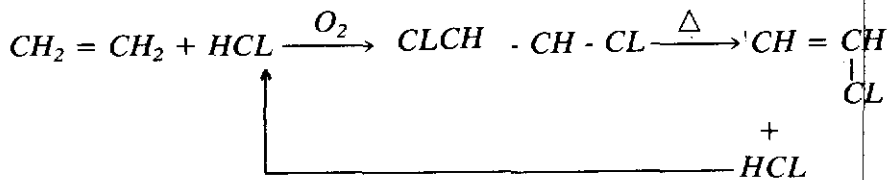
البوكيم		المخصائص	
بولي (كلوريد الفايثيل) (2)	بولي (1)	ثابت العزل الكهربي Dielectric constant D	تأثير ضوء الشمس تأثير الطوامض القوية والتواعد القوية تأثير اللانيات المضوية
8 - 4	3.3 - 3		
يتأثر	يتأثر	مقاوم	مقاوم
مقاوم	مقاوم	مقاوم جداً	مقاوم
بولي ستايرين	بولي اثيلين واطي الكثافة	2.65 - 2.4	2.35 - 2.25
اصفرار	اصفرار	يتأثر	يتأثر
يتأثر من قبل الطوامض	يتأثر من قبل الطوامض	مقاوم جداً	مقاوم
يتأثر بالطوامض والتواعد	يتأثر بالطوامض والتواعد	مقاوم	مقاوم
3.4 - 2.5	4.5 - 2.4	2.65 - 2.4	2.35 - 2.25
قليل	اصفرار	يتأثر	يتأثر
يتأثر بالطوامض	يتأثر من قبل الطوامض	يتأثر من قبل الطوامض	يتأثر من قبل الطوامض
يتأثر من قبل الطوامض والتواعد	يتأثر من قبل الطوامض والتواعد	يتأثر من قبل الطوامض والتواعد	يتأثر من قبل الطوامض والتواعد
يتأثر من قبل الطوامض والتواعد	يتأثر من قبل الطوامض والتواعد	يتأثر من قبل الطوامض والتواعد	يتأثر من قبل الطوامض والتواعد

(*) تعتمد قيمتها على نسب مكونات البوليمر .

(1) غير ملدن Nonplastized

(2) ملدن Plastized

إن كلوريد الفايينيل *Vinyl chloride* هو المونومير المستخدم في تخضير الـ PVC ويحضر من الاثيلين بخطوتين *Two - stage process* ، الأولى تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة لتكوين 1,2 - داي كلورو ايثان *1,2 - dichloroethane* ثم يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء *Pyrolysis* لتكوين كلوريد الفايينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله في المرحلة الأولى من العملية :



وكان يحضر سابقاً من إضافة غاز كلوريد الهيدروجين إلى الاستلين ، إلا أنه أبطل استعمال هذه الطريقة بسبب أسعار الاستلين المرتفعة نسبياً .

إن بولي (كلوريد الفايينيل) هو من البوليمرات القلقة نسبياً تجاه للحرارة والضوء فهو يتفكك بتأثير الحرارة فاقداً جزيئات كلوريد الهيدروجين . ويصح ذلك تغير ملحوظ في لون البوليمر . ويكون تغير اللون حسب الترتيب الآتي :

أخضر - برتقالي - قهوائي - أسود ويعود سبب التلون إلى تكون أواصر مزدوجة متبادلة في سلسلة البوليمر . ويرافق عملية التحلل هذه انحطاط في الخواص الميكانيكية للبوليمر فيصبح صلباً وهشاً . تعد هذه الظاهرة إحدى نقاط الضعف الرئيسية بالنسبة لبولي (كلوريد الفايينيل) . ولغرض معالجة هذا العيب أضيفت المواد المثبتة إلى عجينة الـ PVC لتزيد في مقاومته للتفكك الحراري والضوئي ويبيّن الجدول 2.6 نماذج من المثبتات الشائعة الاستعمال مع هذا البوليمر .

إن دور العوامل المثبتة قد يكمن في تفاعلها مع غاز كلوريد الهيدروجين المتحرر الذي يعمل كعامل مساعد ذاتي *Autocatalyst* . فقد ظهر أن كافة مثبتات

بولي (كلوريد الفايثيل) قادرة على التفاعل مع كلوريد الهيدروجين المتحرر . وفي الواقع إن الميكانيكية التي تحدث في عملية تفكك البوليمر غير معروفة على وجه الدقة . كما أن دور العوامل المثبتة في تثبيت البولي (كلوريد الفايثيل) غير واضح أيضاً .

جدول 2.6 :

بعض المثبتات المستعملة لتثبيت بولي (كلوريد الفايثيل)

الأمثلة	الصف
كاربونات الرصاص القاعدية $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ تارتارات الرصاص الثنائية القاعدية $\text{C}_{17} \text{H}_{35} \text{CO}_2)_2 \text{Pb}$	١ . أملاح الرصاص وصوابينها
ستيارات الباريوم $\text{C}_{17} \text{H}_{35} \text{CO}_2)_2 \text{Ba}$	٢ . أملاح الفلزات القلوية الترابية وصوابينها
لورات الكاديوم $(\text{C}_{11} \text{H}_{23} \text{CO}_2)_2 \text{Cd}$ ستيارات الخارصين $(\text{C}_{17} \text{H}_{35} \text{CO}_2)_2 \text{Zn}$	٣ . أملاح الخارصين والكاديوم وصوابينها
داي بيوتيل - القصدير - داي لورات $(\text{C}_4 \text{H}_9)_2 \text{Sn}(\text{O}_2 \text{CC}_{11} \text{H}_{23})_2$	٤ . مركبات القصدير
داي بيوتيل - قصدير - داي لورات المركبتيد $(\text{C}_4 \text{H}_9)_2 \text{Sn}(\text{O} \text{CC}_{12} \text{H}_{25})_2$	٥ . مركبات الايوكسي
زيت فول الصودا المحول إلى الايوكسيد	

إن لبولي (كلوريد الفايثيل) قوة تصادم أو قوة رص (1) *Impact strength* واطئة نسبياً حيث يتهشم ويتكسر بالضغط الشديد ولهذا السبب يضاف له بعض الملدنات *Plasticizer* أو الملينات التي هي عبارة عن مركبات غير متطايرة ذات

(1) قوة التصادم أو قوة الرص (*Impact Strength*) وهو مقياس الصلابة للمواد ، ويقاس بمقدار الطاقة اللازمة لكسر قطعة معينة من البوليمر بضربة واحدة .

درجات غليان عالية وقد تكون أحياناً بوليمرات ذات أوزان جزيئية واطئة كبعض راتنجات الأيبوكسيدات وبعض البولي استرات الاليفاتية . لهذه الملدنات تأثير كبير على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فهي تزيد من قوة الرص وتزيد قابلية البوليمر للضغط والانضغاط أي تجعله أكثر مرونة وأكثر قابلية للاستطالة *Elongation* وتقلل قوة الشد ، وبذا تخفض درجة انصهاره ودرجة انتقاله الزجاجية وتختلف نسبة الملدنات المضافة حسب اختلاف استخدام البوليمر ، إلا أنه قد تصل في بعض الاستخدامات إلى حوالي 30 % وزناً . من الملدنات الشائعة الاستخدام في الوقت الحاضر فثالات الداى بيوتيل *Dibutyl phthalate* ، فوسفات التراى بيوتيل *Tributyl phosphate* وفتالات الداى أوكتيل *Diocetyl phthalate* واسترات البولي (كلايكول البيروبلين) *Poly (propyleneglycol) esters* .

استخدامات الـ PVC Applications

يستهلك حوالي ثلث البولي (كلوريد الفايثيل) المنتج لصناعة الرقوع *Films* والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية . يضاف إلى البوليمر المستخدم في هذه الأغراض نسبة من فثالات الداى أوكتيل تتراوح بين 20 - 30 % كمادة ملدنة *plasticizer* ويستخدم الـ PVC الملدن في إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً في صناعة المعاطف المطرية والحقائب ويستهلك ثلث المنتوج من PVC لصناعة الحاجيات التي تصنع بطريقة القذف *Extrusion* ، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية وهذه تحتوي على ما يقارب الـ 30 % من فوسفات التراى بيوتيل و 5 % من المثبتات وبعض مواد الحشو *Fillers* والمواد الملونة . وجدير بالذكر أن هذا النوع من الـ PVC يكون مقاوماً للحرائق بفضل المركب الفسفوري المقاوم للاشتعال .

كما أن كميات كبيرة من الـ PVC تستخدم لصناعة الأنابيب البلاستيكية وتصنع جميعها بطريقة القذف . ويشمل الثلث الأخير من استخدامات الـ PVC

للأغراض الطلائية *coating* وبعض الاستخدامات البلاستيكية الأخرى كصناعة بعض الحاجيات المنزلية .

من البوليمرات الأخرى التي تحضر عن طريق البلمرة بواسطة الجذور الحرة نذكر بولي تترافلورو اثيلين (*Poly (tetrafluoroethylene)* المعروف بالتفلون وهو باهظ الثمن ، وبولي (خلات الفايثيل) (*Poly (vinyl acetate)* وبولي (ميثيل ميثا اكريلات) (*Poly (methyl methacrylate)* وغيرها من البوليمرات التي تأتي في الدرجة الثانية من ناحية الأهمية التجارية .

4.6 تمارين

س 1 : نظم مقارنة بين بلمرة الإضافة والبلمرة التكتفية من حيث

- أ . الوزن الجزيئي
ب : حركية البلمرة
ج . تركيب البوليمر
د : ميكانيكية البلمرة .

س 2 : علل ما يأتي :

1- صعوبة بلمرة الاثيلين المعوض في كلتا ذرتي الكاربون المرتبطة بالأصرة
المزدوجة *1,2 - disubstituted ethylene* .

2- البادئات الضوئية *Photo initiators* مفضلة على البادئات الحرارية
Thermal initiators في بعض عمليات البلمرة .

3- تفضل بادئات الأكسدة والاختزال *Redox* على غيرها في البلمرة
المستحلبة .

4- ينتج بولي اثيلين متفرع عند بلمرة الاثيلين بواسطة الجذور الحرة .

5- صعوبة بلمرة كلوريد الفايثيل بواسطة بلمرة الكتلة الاعتيادية .

6- لا يعتمد الوزن الجزيئي في بلمرة الاضافة على زمن البلمرة .

7- يصلح النظام المستمر *continuous system* لبلمرة الاضافة أكثر من البلمرة التكتفية .

8- تعتمد سرعة بلمرة الاضافة بواسطة الجذور الحرة على تركيز البادىء والمونومير .

9- يعتمد الوزن الجزيئي في بلمرة الاضافة بواسطة الجذور الحرة على سرعة البلمرة وتركيز البادىء .

10- تضاف نسباً من الملدنات *Plasticizers* إلى بولي كلوريد الفايثيل في العديد من استخداماته .

11- تمزج نسبة من المطاط مع الستايرين عند بلمرته لبعض الاستخدامات .

12- تغير لون بولي (كلوريد الفايثيل) عند تعرضه للضوء والحرارة لفترة طويلة .

س3: هل تساهم المركبات الآتية في تفاعلات انتقال السلسلة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة ، أكتب هذه التفاعلات وهل تختلف في فعاليتها تجاه هذه البلمرة . ناقش ذلك .

الكلوروفورم ، كلوريد الأليل ، البنزين ، الأمين البيوتيلي الثالثي .

س4: إن رتبة (*order*) معظم تفاعلات البلمرة بواسطة الجذور الحرة هي النصف بالنسبة للبادىء $[I]$. تحت أي الظروف يصبح التفاعل من رتبة الصفر *Zero order* والرتبة الأولى *First order* .

س5: ما هو نوع البلمرة المناسبة للمونوميرات التالية مبيناً السبب :

البروبلين ، اسيت الديهايد ، ايبوكسيد الاثيلين ، ∞ - مثيل ستايرين

حامض الاكريليك ، أيثر المثيل فايثيل ، اكريلونتريل ، بيوتاديين كلوروبرين ،

ايزوبرين ، ايزوبيوتيلين ، كلوريد الفايثيل ، تترافلورواثيلين ، كحول الفايثيل ،
خلات الفايثيل .

س 6 : بين تفاعلات التفكك التي تحصل للبادئات التالية عند استخدامها
لللمرة بواسطة الجذور الحرة : هيدروبيروكسيد البيوتيل الثالثي ، بيربنزوات
البيوتيل الثالثي ، بيروكسيد الاستيل . اكتب المعادلات اللازمة .

س 7 : وضح ميكانيكية تفكك بولي (كلوريد الفايثيل) بفعل الحرارة .

•

•

•

•

•

•

البلمرة ذات النمو المتسلسل (٢) البلمرة الأيونية

1.7 البلمرة الكاتايونية

1.1.7 المونوميرات المناسبة للبلمرة الكاتايونية .

2.1.7 البادئات المستخدمة في البلمرة ذات النمو

المتسلسل الكاتايونية .

3.1.7 مراحل البلمرة الكاتايونية المنجزة بمساعدة

حوامض لويس .

4.1.7 حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل الكاتايونية .

5.1.7 بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة

الكاتايونية .

2.7 البلمرة ذات النمو المتسلسل الأنايونية

1.2.7 المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنايونية .

2.2.7 البادئات المستخدمة في البلمرة الأنايونية .

3.2.7 حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل الأنايونية .

4.2.7 بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة

البلمرة الأنايونية .

3.7 العوامل المؤثرة على البلمرة ذات النمو

المتسلسل الأيوني .

1.3.7 تأثير درجة الحرارة .

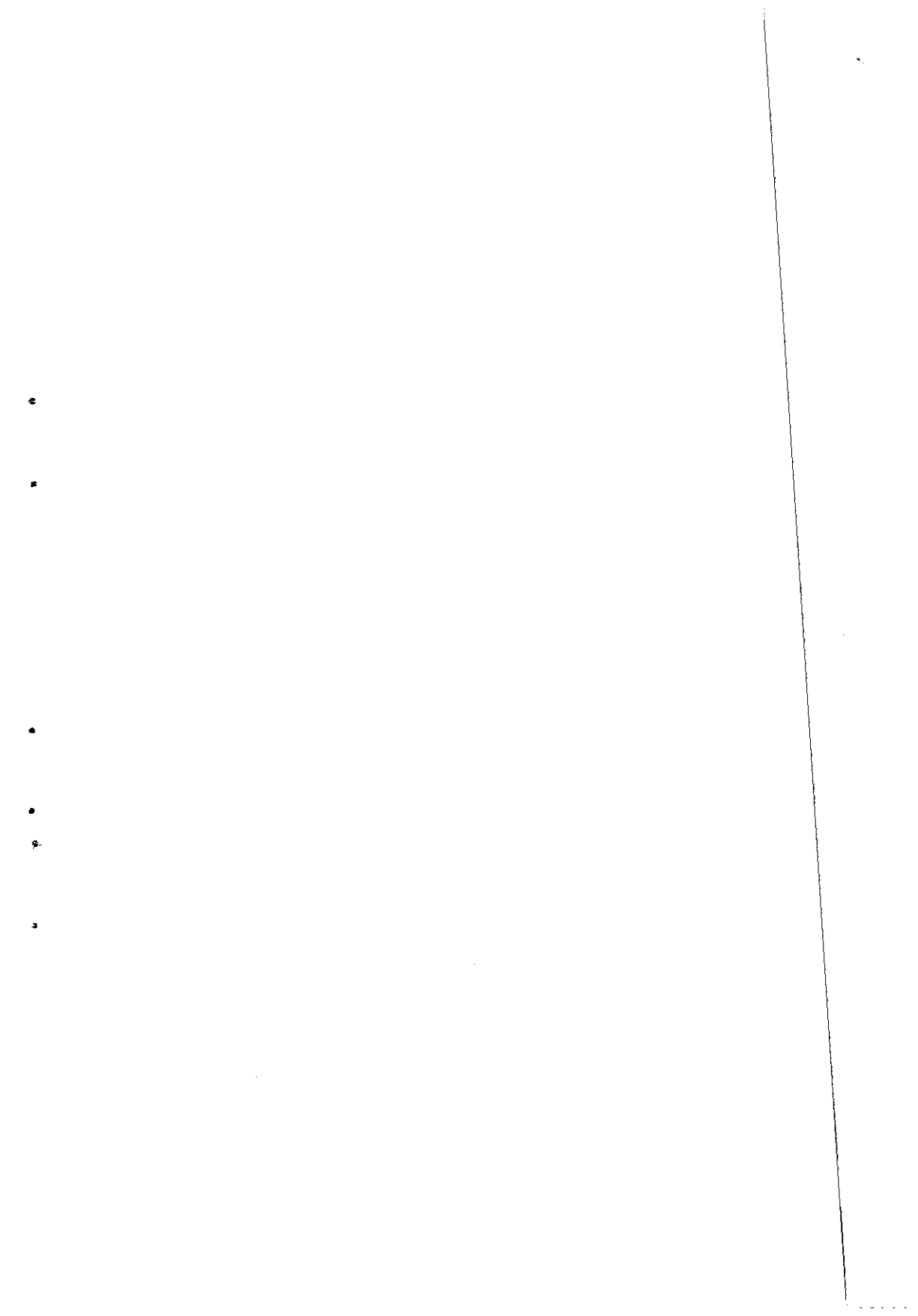
2.3.7 تأثير المذيب .

3.3.7 تأثير الأيون المرافق .

4.7 تمارين .

الفصل

7



البلمرة ذات النمو المتسلسل

(2) البلمرة الأيونية

Ionic chain growth polymerization

تتضمن البلمرة الأيونية تكوين مراكز فعالة *Active centers* موجبة (كاتايونية) *Cationic* أو سالبة (آنايونية) *Anionic*. وتدعى هذه الأيونات في الكيمياء العضوية بايونات الكاربونيوم *Carbonium ions* وأيونات الكاربان *Carbanion* على التوالي. إن البلمرة الأيونية أقل وضوحاً من البلمرة بواسطة الجذور الحرة لأسباب عدة منها:

1- إن أنظمة التفاعل تكون غير متجانسة *Heterogenous* بسبب طبيعة العوامل البادئة *Initiators* وتكون هذه عادة مركبات غير عضوية لا تذوب في السوائل العضوية.

2- سرعة التفاعل الفائقة التي تؤدي إلى تكوين بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً في فترة وجيزة جداً من الزمن. إن هذه السرعة الفائقة تجعل الدراسة الحركية ودراسة ميكانيكية البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية أمراً صعباً.

تشتمل مرحلة البدء في البلمرة الأيونية انتقال أيون أو مزدوج الكتروني من أو إلى المونومير مكونة بذلك مزدوج أيوني *Ion pair*، أحدهما يكون هو المركز الفعال أو الأيون النامي *Growing Ion* ويدعى الآخر بالأيون المرافق *Counter*

ion الذي يبقى عادة بالقرب من الأيون النامي . وللايون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الأيونية .

أما مرحلة التكاثر فتتضمن توغل المونومير *insertion* بين المزدوج الأيوني وإضافته إلى المركز الفعال النامي مكوناً مركزاً فعالاً جديداً . وتمتاز مرحلة التكاثر في هذه البلمرة بسرعتها الفائقة وتكوين السلاسل البوليمرية الطويلة في فترة قصيرة من الزمن . أما مرحلة الانتهاء هنا فلا تحصل إطلاقاً بطريقة ازدواج الايونات *coupling* كما هو الحال في البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة .

وتختلف المونوميرات التي تصلح للبلمرة الأيونية عن المونوميرات التي تتبلمر بواسطة الجذور الحرة ، فمعظم المونوميرات غير المعاقبة فراغياً تتبلمر بواسطة الجذور الحرة أما بالنسبة للبلمرة الأيونية فيجب أن تحتوي المونوميرات على مجاميع معوضة ساحبة للالكترونات أو مانحة للالكترونات في المواقع المناسبة في الجزيئة . فإذا كانت المجاميع المعوضة في المونوميرات ساحبة للالكترونات فإنها تفضل البلمرة الأنأيونية *Anionic polymerization* . وإذا كانت المجاميع واهبة للالكترونات فإنها تفضل البلمرة الكاتأيونية *Cationic polymerization* . ويعزى السبب إلى الثبات الذي تكتسبه الأنايونات أو الكاتايونات بسبب وجود تلك المجاميع . وسنبين ذلك بالتفصيل في الفقرات القادمة .

للبللمرة الأيونية تطبيقات واسعة وهي مستخدمة على النطاق الصناعي في تحضير العديد من البوليمرات منها بلمرة المونوميرات الحلقية مثل الايثرات الحلقية *cyclic ethers* لتكوين البولي ايثرات . واللاكتام *Lactams* لتكوين البولي اميدات ، واللاكتونات *Lactones* لتكوين البولي استرات وبلمرة الالديهيدرات والكتيونات لتكوين البولي ايثرات .

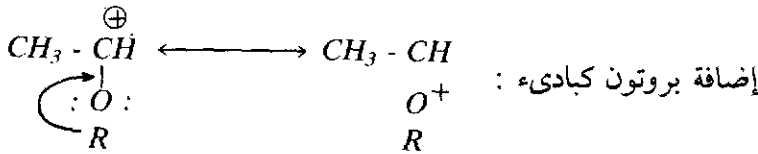
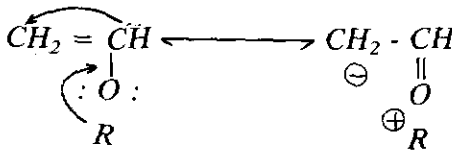
أما التقنية المناسبة للبلمرة الأيونية فهي تتم بواسطة البلمرة في المحاليل *Solution polymerization* أو بواسطة بلمرة الكتلة *Bulk polymerization* .

وتجري البلمرة الأيونية في درجات حرارة منخفضة لأسباب سببها فيما بعد وهذه بالطبع تزيد من تكاليف إنتاجها .

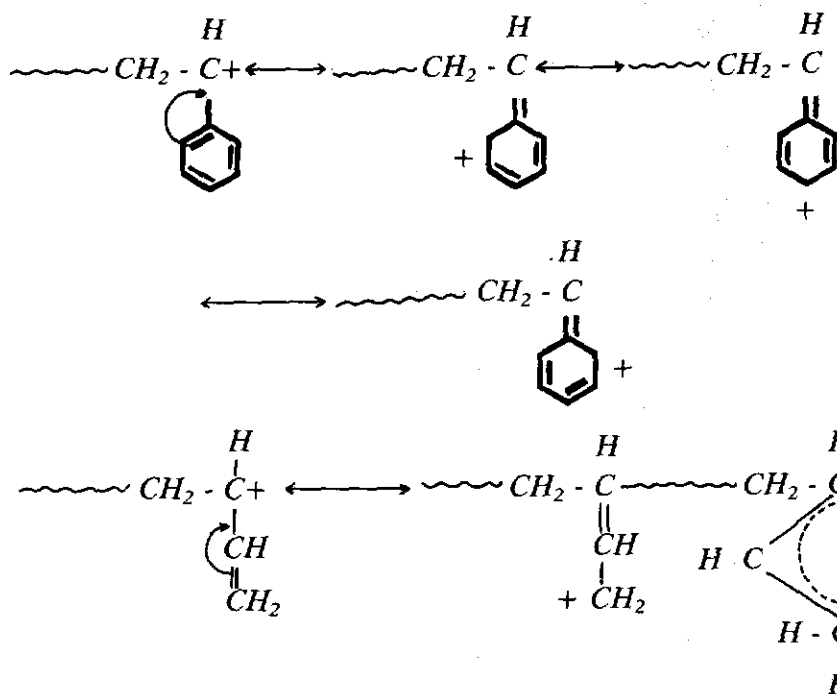
1.7 البلمرة الكاتايونية Cationic polymerization

1.1.7 : المونوميرات المناسبة للبلمرة الكاتايونية :

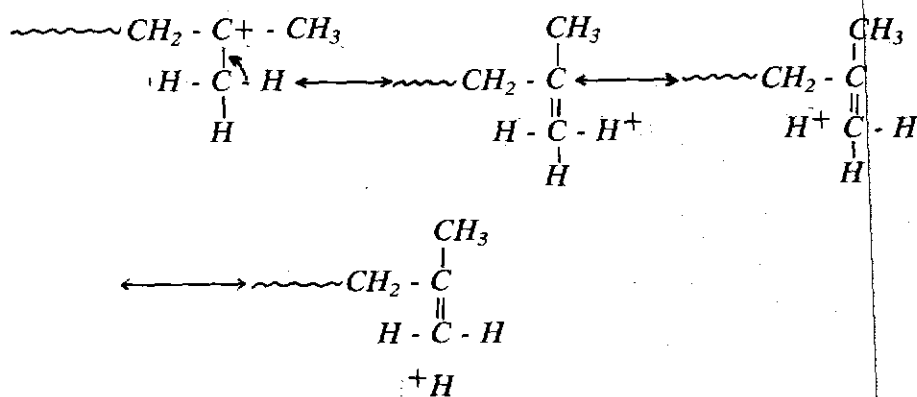
يجب أن تكون لهذه المونوميرات قابلية على تكوين أيون لكاربونيوم الثابت ، ويتطلب ذلك وجود مجموعة أو مجاميع واهبة للإلكترونات في موقع ملائم من الجزيئة بحيث تقلل من شحنة الأيون الموجب . ويأتي ثبات الأيون الموجب عن طريق الحث ، وكذلك عن طريق التراكيب الرنينية كما في المثال الآتي :-



يلاحظ أن ثبات أيون الكاربونيوم هنا ناجم عن انتشار الشحنة الموجبة *Delocalisation* على الجزيئة وهذا يؤدي إلى زيادة استقرار الكاتايون ، ففي حالة غياب المجاميع المعوضة في المونومير كالأثيلين مثلاً فإن الشحنة الموجبة تبقى مركزة على ذرة كاربون واحدة ، ولكن وجود مجموعة الكوكسي (*Alkoxy* -OR) ستؤدي إلى استقرار أيون الكاربونيوم بانتشار الشحنة الموجبة على ذرتي الكاربون والأوكسجين . ويستقر أيون الكاربونيوم كذلك بواسطة انتشار الشحنة بسبب الرنين في حالة وجود مجاميع معوضة أخرى مثل الفينيل (C_6H_5-) والفائينيل ($CH_2=CH-$) ومجاميع الألكيل ($R-$) كما هو مبين أدناه :-



ويأتي ثبات جذر البيوتيل الثالثي *tert* - Butyl Carbonium من الظاهرة المعروفة بتبادل هايبر *Hyper Conjugation* المين أدناه :-



وهنا يلاحظ إمكانية توزيع الشحنة الموجبة على مجموعتي الميثيل والمثيلين المجاورة وذرة الكربون الموجودة في السلسلة النامية . أي أن عدد التراكمات الإلكترونية من نوع هايبر يكون في المركب أعلاه ثمان تراكمات .

2.1.7 البادئات المستخدمة في البلمرة ذات النمو المتسلسل الكاتايونية :

تستخدم لبدأ تفاعلات البلمرة الكاتايونية أنواع مختلفة من البادئات *Initiators* القادرة على بلمرة المونوميرات الحاوية على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات ونذكر أدناه أهم الأنواع المألوفة منها على النطاق الصناعي .

(أ) الحوامض البروتونية *Protonic acids* :

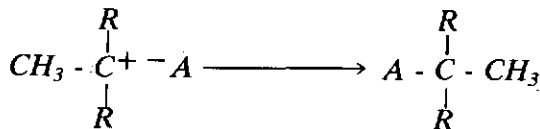
تستخدم بعض الحوامض البروتونية لبدء قسم من تفاعلات البلمرة الكاتايونية وذلك بإضافة بروتون إلى جزيئة الأولفين . يجب أن يكون الحامض المستخدم قوياً كالحوامض المعدنية مثلاً ، ويجب أن يكون الأيون السالب المرافق للبروتون في جزيئة الحامض نيوكلوفيل ضعيف *Weak Nucleophile* ، وبعكس ذلك فإن الأيون السالب المرافق سيؤدي إلى إنهاء تفاعل البلمرة بارتباطه مع المركز النامي بآصرة تساهمية قوية .



مزدوج أيوني *Ion pair*

فإذا كان الأيون السالب (A^-) باحث قوي عن النواة فيحصل التفاعل

التالي :

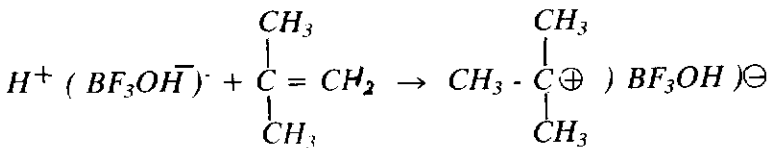
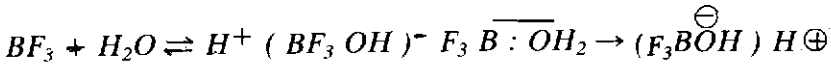


ولذا فيستبعد استخدام الحوامض الهالوجينية لهذا الغرض ، وذلك لميل الهاليد السالب الذي يعتبر قوياً في البحث عن النواة . ومن الحوامض المستخدمة لهذا الغرض حامض فوق كلوريك *perchloric acid* وحامض الكبريتيك *sul-phuric acid* وحامض الفوسفوريك *Phosphoric acids* . إلا أن الوزن الجزيئي المستحصل عليه باستخدام هذه البادئات يكون واطئاً نسبياً ومفيدة في بعض

التطبيقات الصناعية المحدودة كمضافات للكاكزولين وفي وقود الديزل وكمواد
طلائية وأصماغ .

(ب) حوامض لويس Lewis acids

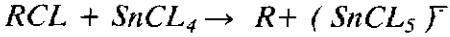
تستخدم حوامض لويس المختلفة لبدأ تفاعلات البلمرة الكاتيونية وأهم
هذه البادئات هي كلوريد الألمنيوم اللامائي ($AlCl_3$) وثالث فلوريد البورون
(BF_3) وكلوريد القصدير $SnCl_4$ وكلوريد الخارصين $ZnCl_2$ وبرومييد
التيليريوم $TiBr_4$. إن هذه البادئات فعالة لبلمرة العديد من المونوميرات في
درجات حرارة واطئة ، وتساعد على تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية .
ومن البوليمرات الصناعية المهمة التي تحضر بهذه البادئات المطاط البيوتيلي *Butyl rubber*
والبولي إيزوبرين *Polyisoprene* . وعند استخدام بادئات لويس
يستوجب استعمال بعض المركبات الخاصة التي تسلك كعوامل (مشاركة في
المساعدة) *Cocatalyst* . وهي عادة جزيئات واهبة للبروتونات *Proton donor*
كالماء وبعض الحوامض العضوية وبعض المركبات العضوية الهيدروكربونية ،
فيجاد مثلاً أن الأيزوبيوتيلين لا يتبلر إطلاقاً بوجود ثالث كلوريد البورون
الجاف ، إلا أنه يتبلر أنياً في حالة وجود قليل من الماء . ويعتقد بأن سبب ذلك
هو تفاعل الماء مع ثالث كلوريد البورون لتكوين معقد من العامل المساعد والعامل
المشارك للعامل المساعد *Catalyst - cocatalyst complex* ، وهذا يسلك بدوره
كعامل بادئ لتفاعلات البلمرة بإضافة البروتون إلى الأصرة المزدوجة للأولفين :



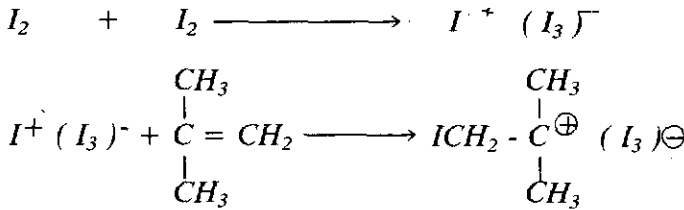
إن فعالية المعقد تعتمد كلياً على قدرة وهب البروتون . وثنراً لأهمية هذا
النوع من البادئات من الناحية الصناعية فسنعود إليها في الفقرات القادمة .

ج- بعض العوامل المساعدة الأخرى :

وجد أن أيون الكاربونيوم *Carbonium ion* الناتج من تفاعل بعض هاليدات الالكيل مع العوامل المساعدة المستخدمة في تفاعل فريدل - كرافت قادرة على بدء تفاعلات البلمرة :



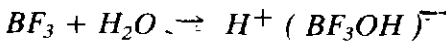
وقد أثبتت التجارب فعالية العديد من العوامل المساعدة الأخرى مثل اليود (I_2) وأيون النحاسيك Cu^{++} وأيونات الاوكسونيوم *Oxonium ion* وبعض الإشعاعات ذات الطاقة العالية *High energy radiation* . إن جزيئات اليود تبدء تفاعل البلمرة الكاتايونية كما يأتي :



3.1.7 : مراحل البلمرة الكاتايونية المنجزة بمساعدة حوامض لويس :

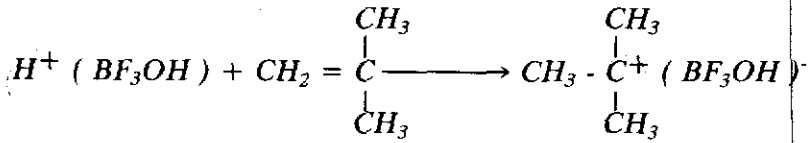
نظراً لأهمية هذا النوع من العوامل المساعدة من الناحية التطبيقية فنشرح التفاعلات التي تحدث في المراحل الثلاث للبلمرة الكاتايونية وهي :-

مرحلة البدء *Initiation* : وهذه تتضمن خطوتين الخطوة الأولى تكون المعقد الناتج من تفاعل العامل المساعد مع العامل المشارك للعامل المساعد ، فإذا أخذنا BF_3 كعامل مساعد والماء كعامل مشارك للعامل المساعد فالخطوة الأولى تكون :



أما الخطوة الثانية فهي خطوة إضافة البروتون إلى المونومير وتكوين أيون الكاربونيوم .

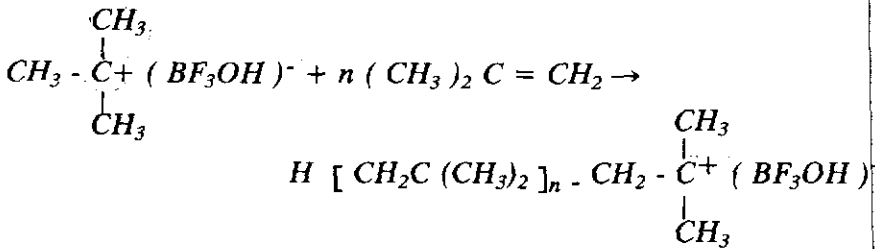
ولنأخذ مثلاً الأيزوبيوتيلين :



المزدوج الأيوني (أيون كربونيوم)

مرحلة التكاثر : وتتضمن توغل *Insertion* المونومير بين جزئي المزدوج

الأيوني والإضافة إلى الأصرة المزدوجة وتكوين أيون موجب جديد .



مرحلة الانتهاء :

يوجد أكثر من تفاعل يمكن أن تؤدي إلى انتهاء السلسلة البوليمرية النامية

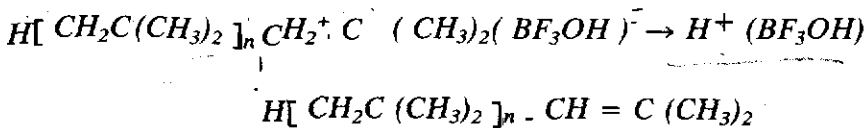
ومنها :

1- تفاعل الانتهاء الذاتي *Spontaneous termination* حيث يعاد تكوين

المركب المعقد المتكون من العامل المساعد والعامل المساعد المشارك مع تكوين

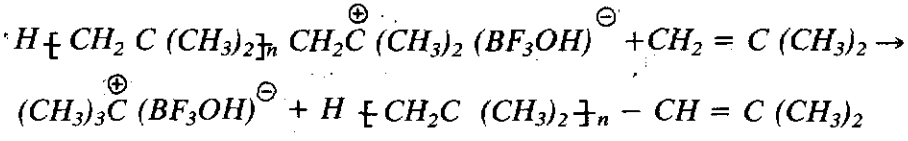
سلسلة بوليمر منتهية بأصرة مزدوجة . ويطلق عليه في الكيمياء العضوية بتفاعل

الحذف (*Elimination*) :

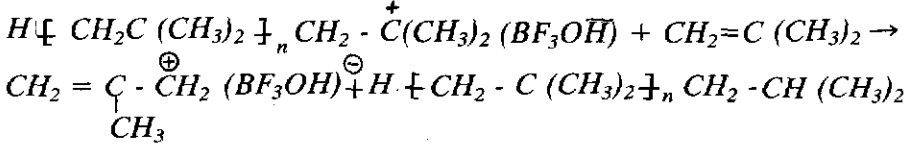


2- تفاعل انتقال السلسلة النامية إلى المونومير *Chain transference to monomer*

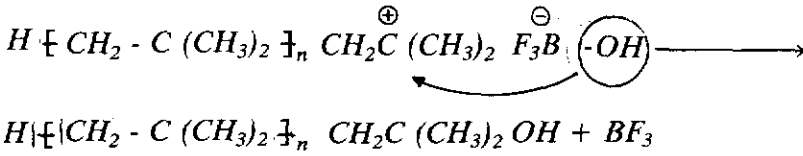
monomer



3 - تجريد أيون هايدرايد من جزيئة المونومير *Hydride abstraction*



4 - الانتهاء من خلال ارتباط جزئي المزدوج الأيوني بأصرة تساهمية :

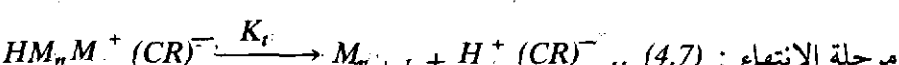
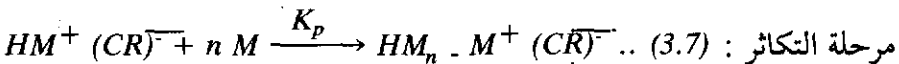
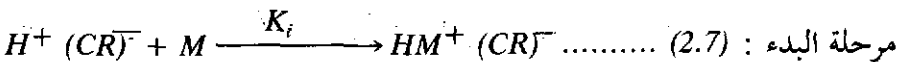
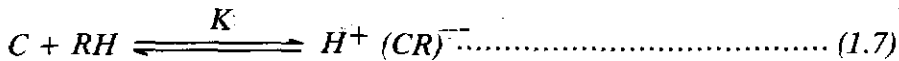


4.1.7 حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل الكاتايونية :

Cationic chain growth polymerization

بالرغم من صعوبة دراسة حركية البلمرة الأيونية بسبب سرعة البلمرة العالية ولصعوبة تشخيص دراسة خطوات البلمرة الثلاث فإن اللجوء إلى عمليات التعميم والتبسيط يؤدي إلى الوصول إلى النتائج المذكورة أدناه .
 ونبدأ بإعطاء الرمز (C) للعامل المساعد والرمز RH للعامل المشارك للعامل المساعد . أما المونومير فنرمز له بالرمز (M) .

وعلى هذا الأساس يمكن التعبير عن المراحل الثلاث للبلمرة على النحو الآتي :



يعبر عن سرعة التفاعلات للمراحل الثلاث (2.7) ، (3.7) ، (4.7) بنفس الطريقة التي ذكرت بالنسبة للبلمرة بواسطة الجذور الحرة وهي كما يأتي على التوالي :

$$R_i = K [M] [H^+ (CR)^-] \dots\dots\dots (5.7)$$

وبالتعبير عن قيمة $[H^+ (CR)^-]$ من المعادلة 1.7 تصبح المعادلة 5.7 على الشكل التالي :

$$R_i = KK_i [C] [RH] [M] \dots\dots\dots (6.7)$$

حيث أن K يمثل ثابت التوازن للمعادلة (1.7) ، ويمثل $[HM^+ (CR)^-]$ التركيز الكلي لجميع المزدوجات الأيونية *Ion pair* اللاتي تسلك كمراكز فعالة . وعند الموازنة أو الاستقرار *steady state* تصبح سرعة تفاعلي البدء والانهاء متساويتان ، أي أن تركيز المراكز الفعالة النامية يبقى ثابتاً أي أنه :

$$R_i = R_t$$

$$K_i [HM^+ (CR)^-] = K k_i [C] [RH] [M] \dots\dots\dots (7.7)$$

$$[HM^+ (CR)^-] = \frac{KK_i}{K_t} [C] [RH] [M] \dots\dots\dots (8.7)$$

وبالتعويض عن قيمة $[HM^+ (CR)^-]$ في المعادلة 3.7 تحصل على :

$$R_p = \frac{KK_i K_p}{K_t} [C] [RH] [M]^2 \dots\dots\dots (9.7)$$

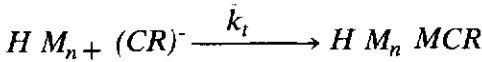
أما درجة البلمرة $\overline{D_p}$ فيمكن التعبير عنها كما يأتي :

$$\overline{D_p} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p}{k_t} [M] \dots\dots\dots (10.7)$$

يلاحظ من المعادلة (9.7) أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وعلى تركيز العامل المساعد والعامل المشارك للعامل المساعد . أما درجة البلمرة في

المعادلة 10.7 فتعتمد على تركيز المونومير ولا تعتمد على تركيز العامل المساعد وذلك لاستطاعة جزيئة واحدة من العامل المساعد أن تكون أكثر من سلسلة بوليمرية في وقت قصير جداً إلا أن درجة البلمرة تعتمد على ثابت سرعة الانتهاء الذي يعتمد على درجة حرارة التفاعل والتي سيناقش تأثيرها فيما بعد .

إن هاتين المعادلتين صحيحتان فيما إذا كان انتهاء البلمرة عن طريق انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو كان الانتهاء بسبب ارتباط أيون الكاربونيوم بالأيون المرافق بآصرة تساهمية :



5.1.7 : بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بالبلمرة الكاتايونية :

إن أهم البوليمرات التي تحضر بواسطة البلمرة الكاتايونية على النطاق الصناعي هي : البولي أيزوبرين *polyisoprene* ، المعروف بأسم مطاط الايزوبرين والبولي ايزوبيوتين المعروف تجارياً باسم المطاط البيوتيلي *Butyl rubber* . تتم بلمرة الايزوبيوتين *isobutene* بوجود عوامل مساعدة من النوع المستخدم في تفاعل فريدل وكرافت مثل كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$. ويعتمد الوزن الجزيئي المستحصل للبوليمر في البلمرة الكاتايونية على درجة حرارة البلمرة ، ففي درجات الحرارة العالية تحصل تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير بنسبة عالية لذلك يتكون بوليمر له وزن جزيئي واطئ نسبياً . فعند إجراء بلمرة الايزوبيوتين باستخدام كلوريد الألمنيوم أو ثالث كلوريد البورون كعوامل مساعدة عند درجة حرارة تتراوح بين $0 - 50^\circ$ م يكون الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بحدود 3000 ويكون مادة زيتية لزجة تضاف إلى زيوت التشحيم أو إلى وقود الديزل . وعند إجراء البلمرة في درجات حرارية واطئة بحدود $(100^\circ \text{ م} -)$ فإن معدل سرعة تفاعلات انتقال السلسلة تكون أبطأ من تفاعلات مرحلة التكاثر ولذلك فيتكون بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً يصل إلى مئات الآلاف . ولبلمرة الايزوبيوتلين بهذه الطريقة ميزو تكنولوجية مهمة جداً ، وهي

أن البوليمر الناتج هو في الواقع كبوليمر (بوليمر مشترك) يحتوي على حوالي (1.5 - 4.5) % من الايزوبرين الحاوي على أصرة مزدوجة يمكن من خلالها إجراء عملية تقسية *Vulcanisation* المطاط الناتج . بينما لا يمكن تقسية البولي أيزوبيوتين المشبع . تجري عملية البلمرة هذه في محلول كلوريد الميثيل فيترسب البوليمر حال تكونه ، ويمكن فصله بإمرار نواتج التفاعل في الماء الساخن أولاً لكي يتفكك العامل المساعد . أما المذيب وبقايا المونومير فتفصل عن البوليمر بعد ذلك .

إن المطاط البيوتيلي المستحصل عليه بهذه الطريقة يحتوي على نسبة قليلة من الأواصر المزدوجة بسبب وحدات الايزوبرين الموجودة في السلاسل البوليمرية لذلك فيمتاز المطاط الناتج بديمومته *Durability* ومقاومته الجيدة للعوامل الكيميائية والاكسجين والأوزون ، ويمتاز هذا المطاط أيضاً بقلّة نفاذيته للغازات وللأبخرة . والخاصية الأخيرة لهذا المطاط جعلت منه مادة صناعية مهمة في تركيب الأنابيب المطاطية لإطارات العجلات الخارجية والداخلية إضافة إلى صناعة الاطارات المطاطية الحديثة الخالية من الأنوب الداخلي *Tubeless Tires* .

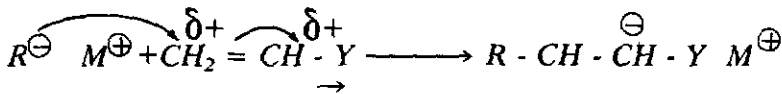
2.7 : البلمرة ذات النمو المتسلسل الأنأيونية

Anionic chain growth polymerisation

عندما تكون المراكز الفعالة أنأيونات (أيونات سالبة) فتدعى البلمرة عندئذ بالبلمرة ذات النمو المتسلسل لاناأيونية . وهي تشترك مع البلمرة الكاتايونية في العديد من الخواص منها : (1) طبيعة المركز الفعال الذي يكون مزدوج أيوني *Ion pair* في معظم الحالات واعتماد سرعة البلمرة اعتماداً كبيراً على مدى تقارب جزئي المزدوج الأيوني من بعضهما . (2) ظروف البلمرة وتقنياتها متشابهة بالبلمرة الاناأيونية تجري في المحاليل أو في المونومير ذاته (بلمرة الكتلة) كما في البلمرة الكاتايونية (3) سرعة التفاعل العالية جداً . أما اختلافات البلمرة الاناأيونية عن البلمرة الكاتايونية فهي قليلة وسوف نتكلم عنها أثناء شرحنا للفقرات الباقية من هذا الفصل .

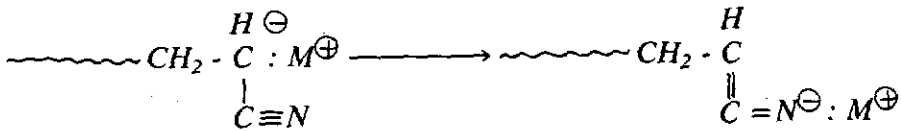
1.2.7 : المونوميرات المناسبة للبلمرة الأنيونية :

يجب أن تكون مونوميرات الفايثيل القابلة للبلمرة الانايونية حاوية على مجاميع معوضة وساحبة للالكترونات في المواقع المناسبة من الجزيئة ، بحيث أنها تقلل من الكثافة الالكترونية للشحنة السالبة المتكونة على الكاربون المجاور للمجموعة المعوضة عن طريق الحث *Induction* وعن طريق الرنين ، ومن ناحية أخرى فإنها تساهم في تسهيل هجوم الكاشف النيوكليوفيلي (الباحث عن النواة) وتكوين المزدوج الأيوني وذلك بسبب الاستقطابية التي تحدث في جزيئة الفايثيل . ومن المجاميع الساحبة للالكترونات هي مجموعة النايتريل (CN) والكاربونيل ($\text{C}=\text{O}$) الموجودة في جزيئات الالديهيدات أو الكيتونات أو الاسترات أو الحوامض الكاربوكسيلية أو الأميدات . ويمكن تمثيل الجزيئة المعوضة كما يأتي :-

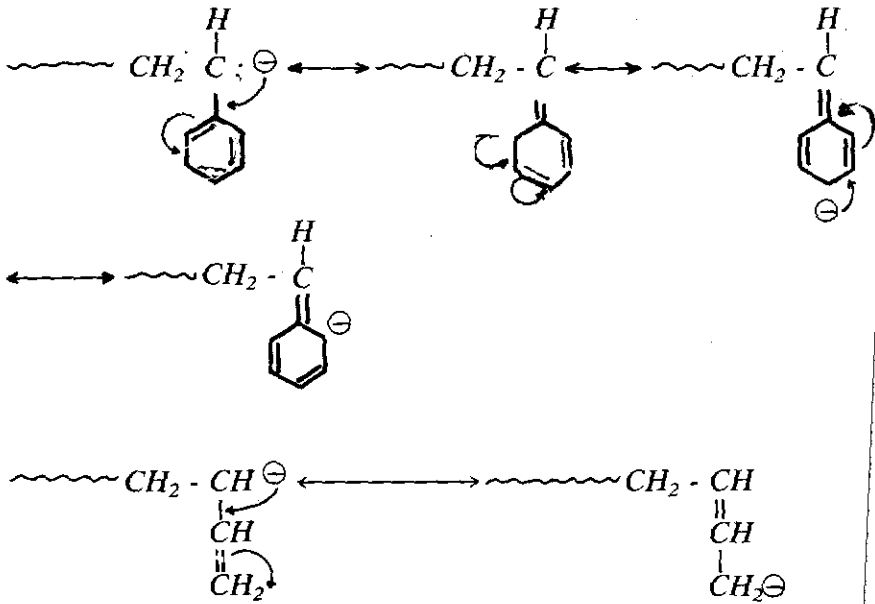


المزدوج الأيوني

فلو فرضنا أن المونومير هو اكريلونايتريل $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ فإن السلسلة النامية للبوليمر ستكون كما يأتي :-

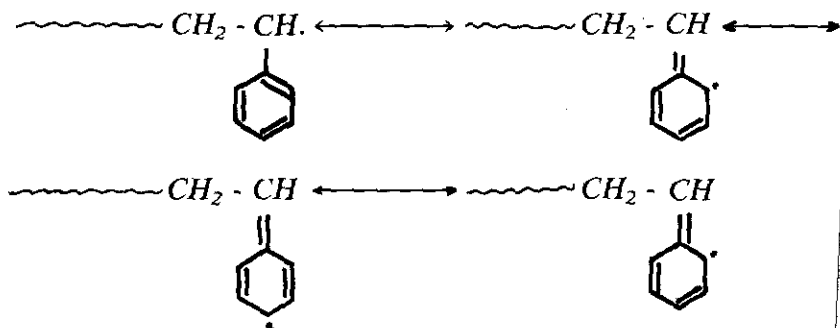


ومن الجدير بالذكر أن بعض المونوميرات التي تتبلمر كاتايونياً يمكنها أن تتبلمر أيضاً بالطريقة الأنيونية بشرط قدرة المجاميع المعوضة على تثبيت الايون الناتج من خلال تراكيب الرنين التي تعمل على انتشار الشحنة السالبة على عدد أكبر من ذرات الكاربون . ومن الأمثلة على ذلك الستايرين و *I* ، و 3 - بيوتاديين كما مبين في التراكيب التالية على التوالي :



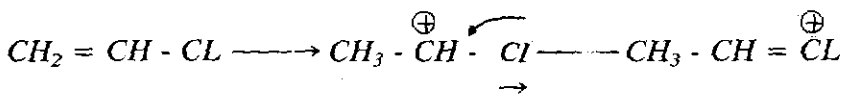
ففي المثالين أعلاه تقوم مجموعة الفينيل ومجموعة الفايثيل بثبيت الأيون السالب أو الأيون الموجب عن طريق التراكيب الرنينية .

كما أن مثل هذه المونوميرات يمكنها أن تتبلمر بواسطة الجذور الحرة أيضاً لتوفر عوامل ثبات الجذر الحر . يلاحظ في حالة الستايرين تكوين الأشكال الرنينية المتعددة للجذر الحر أدناه :



أما بالنسبة لمشتقات الفايثيل الهالوجينية فلم يتمكنوا لحد الآن بلمرتها أيونياً تحت ظروف البلمرة المعروفة ، ويعزى ذلك إلى القابلية الضعيفة للهالوجين

ل سحب الالكترونات أو دفعها في مثل هذه الجزئيات . ولنأخذ كلوريد الفايثيل
مثالاً على ذلك فالكلور هنا لا يستطيع تثبيت الأيون الموجب أو السالب .



الكلور هنا يسحب الالكترونات
بالحث فيقلل من ثبات الأيون

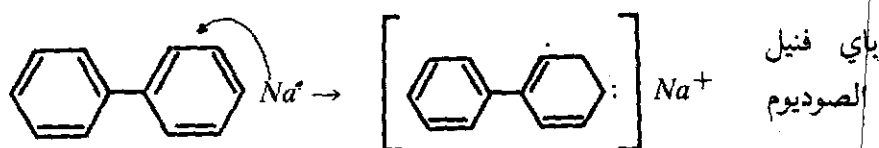
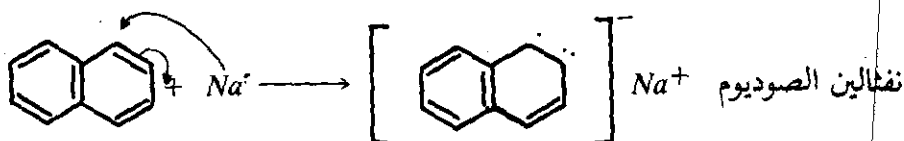
2.2.7 : البادئات المستخدمة في البلمرة الأنايونية : Anionic Initiators

توجد أنواع عدة من البادئات المستعملة في البلمرة الأنايونية وأكثر هذه
المركبات استعمالاً هي الفلزات القلوية وبعض مركباتها كالأמידات
والالكوكسيدات والالكيلات أو الأريلات أو الهيدروكسيدات والسيانيدات ، إلا
أن اختيار العامل البادئ المناسب يعتمد على فعالية المونومير وطبيعة المجموعة
المعوضة الساحة للالكترونات فكلما ازدادت فعالية المونومير كلما احتاج إلى بادئ
أقل فعالية . وفعالية البادئ تعتمد على قاعدية الأيون السالب ، وعليه فلا بد من
اختيار البادئ المناسب لبلمرة المونوميرات المختلفة فنجد مثلاً أن أيون
الهيدروكسيل غير قادر على بلمرة الستايرين ، بينما الأميدات القلوية تكون فعالة
لبلمرة الستايرين ، كلما ازدادت حامضية المونومير المراد بلمرته كلما قلت الحاجة
إلى استعمال بادئ ذو قاعدية عالية فنجد مثلاً أن الأكريلونتريل وهثيل ميثا
أكريلات *Methylmethacrylate* يتبلران حتى باستعمال عوامل بادئة ذات قاعدية
ضعيفة كالهيدروكسيدات والسيانيدات . وأهم البادئات المستخدمة على النطاق
التجاري هي :

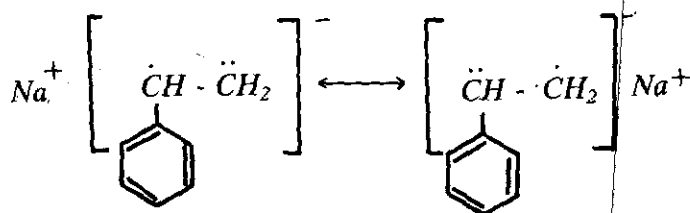
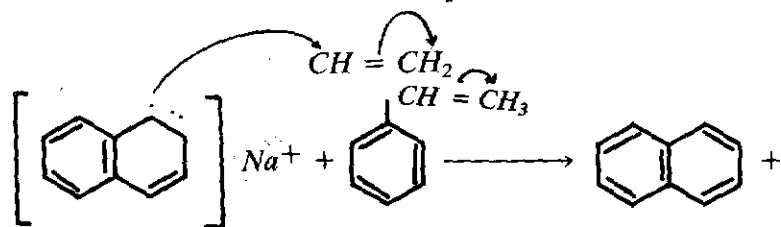
(أ) الفلزات القلوية Alkali metals

تستخدم لهذا الغرض بعض العناصر القلوية كالصوديوم مثلاً . تبدأ البلمرة
الأنايونية بانتقال الالكترون من الفلز القلوي إلى المونومير وبوجود بعض المركبات

الأروماتية المتعددة الحلقات كالنفتالين أو الانثراسين أو الباي فنييل *Biphenyl* وغيرها ، حيث ينتقل الالكترون في البداية من الفلز القلوي إلى المركب الأروماتي مكوناً الأنايون والجذر الحر في نفس الجزئية *Aromatic Free radical anion* ، مثل نفتالين الصوديوم *Sodium naphthalene* وباي فنييل الصوديوم *Sodium biphenyl* .

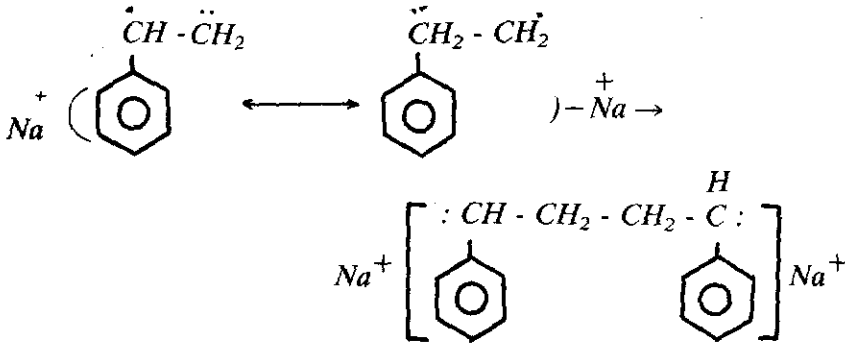


فتبدأ خطوة البدء ، بانتقال الالكترون الزائد للجذر الحر الأنايوني *Free radical anion* إلى جزئية المونومير ولناخذ الستايرين مثلاً فإنه يكون الجذر الحر الأنايوني ويثبت نفسه بالرنين كما يلي :-

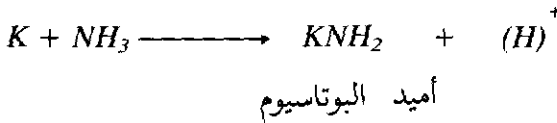


وفي حالات كثيرة من البلمرة يكون بإمكان هذه المراكز الفعالة أن تضيف مونوميرات بواسطة الجذور الحرة أو بواسطة البلمرة الأنايونية ، ومن الطبيعي أن

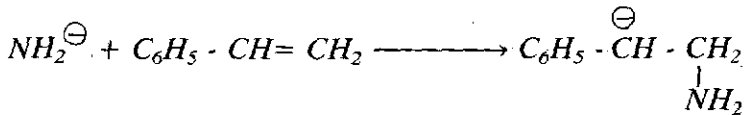
تزدوج هذه المراكز الفعالة مكونة جزيئات سالبة الشحنة تتكاثر من جهتين :



وكثيراً ما تستخدم الفلزات القلوية كإدانات ولكن بعد إذابتها في الأمونيا المسال ، فالبوتاسيوم مثلاً يتفاعل مع الأمونيا كما يلي :-

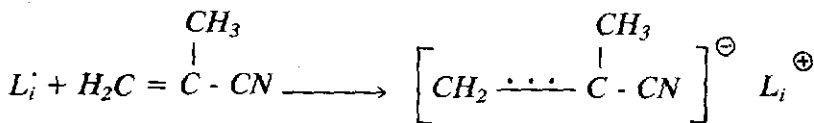


وأيون الأميد NH_2^- المذاب في الأمونيا يضاف إلى المونومير كما يلي :-



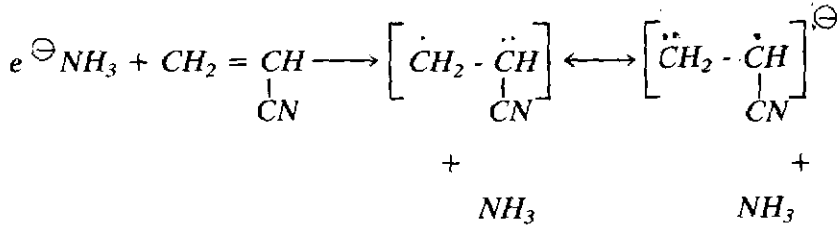
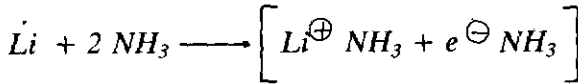
إن الأيون المتكون (كاربانايون) يقوم بالتكاثر وذلك بإضافة مونوميرات أخرى بنفس الطريقة .

وقد وضعنا أميدات الفلزات في صنف نعود إليه ثانية في الفقرة ج . أما بالنسبة إلى الليثيوم فيعتقد أنه يستطيع البدء بالتفاعل مباشرة ، وكما في المثال الآتي :



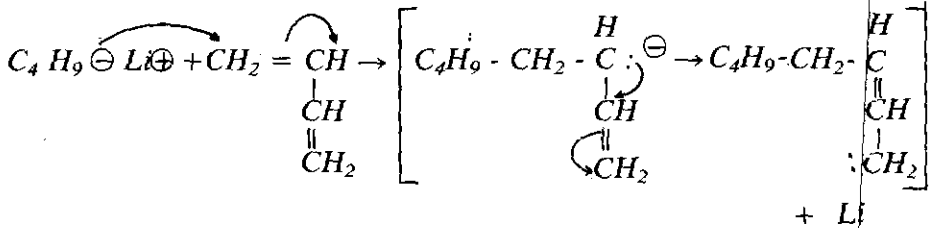
جذر أيوني
Radical ion

الجذر الأيوني المتكون يقوم كبادئ للبلمرة الأنايونية ، أما تفاعل الليثيوم بوجود الأمونيا المسال فيعتقد أنه مشابه لما ذكرنا عند تفاعل الصوديوم مع النفثالين :

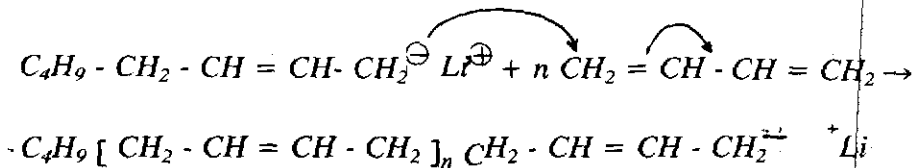


(ب) الكيلات الفلزات : Metal alkyls

يمكن استخدام عدد كبير من المركبات العضوية المعدنية لبدء تفاعلات البلمرة الأنايونية ، وأكثر هذه المركبات استعمالاً هي الكيلات الفلزية مثل بيوتيل الليثيوم *Butyl lithium* وتراي فينيل مثيل الصوديوم *Triphenyl - methyl sodium* . وتتضمن ميكانيكية البدء *Initiation* إضافة العامل البادئ إلى المونومير بالشكل التالي :



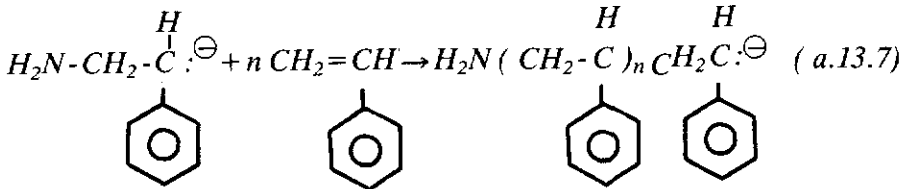
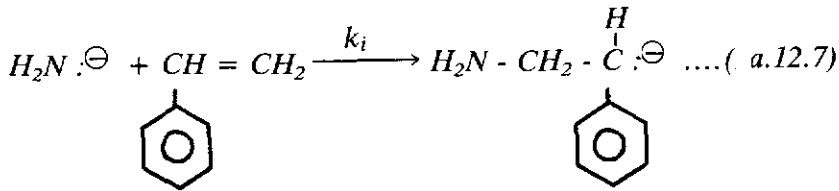
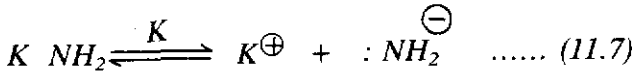
ويتبع ذلك مرحلة التكاثر ، أي إضافة مزيداً من المونوميرات إلى المركز الفعال :



(ج) أميدات الفلزات **Metals amides** :

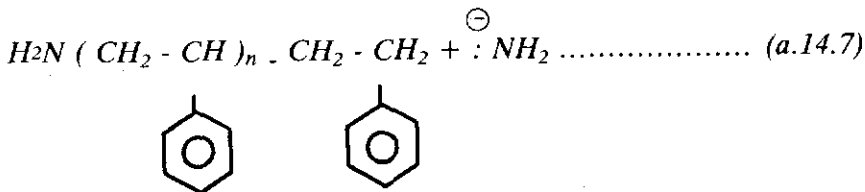
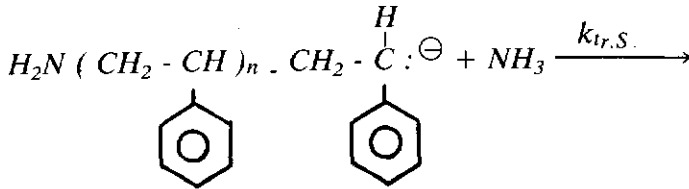
إن أميدات الفلزات من أكثر العوامل المساعدة استعمالاً للبلورة الأيونية على النطاق التجاري ومن أهم الأميدات المستعملة هي أميد الصوديوم *Sodium amide* وأميد البوتاسيوم في الأمونيا المسال *Liquid ammonia*. وفيما يلي المراحل الثلاث للبلورة الأيونية للستايرين باستخدام أميد البوتاسيوم كبادئ :

: *Initiation*

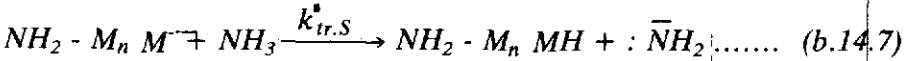
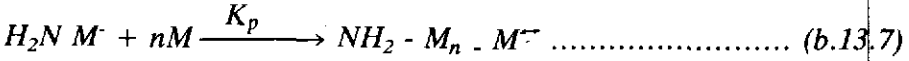
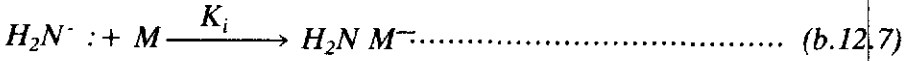
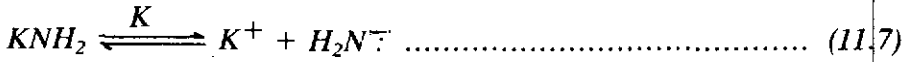


مرحلة الانتهاء. *termination.*

يحدث انتهاء البلورة بانتقال السلسلة النامية إلى المذيب (الأمونيا) :



ويمكن كتابة تفاعلات المراحل الثلاث بالصيغة العامة المذكورة أدناه حيث يرمز (M) للمونومير، و M⁻ ، للمركز الفعال الأنايوني :-



3.2.7 : حركية البلمرة ذات النمو المتسلسل الانايونية :

Kinetics of anionic chain growth polymerisation

تستخدم في الصناعة أميدات الفلزات كعوامل بادئة في البلمرة الأنايونية وذلك لكونها البلمرة الايونية الوحيدة التي يكون المركز الفعال فيها أيونا طليقاً *free ion* وليس مزدوجاً أيونياً وذلك بسبب القطبية العالية للامونيا المسال . ولذا فإن سائل الامونيا يستطيع عزل الايونين المزدوجين بعضهما عن البعض الآخر وترك الايون السالب (الانايون) حراً للتفاعل مع المونومير . وبملاحظة الصورة العامة لتفاعلات المراحل الثلاثة في المعادلات (11 . 7) ، (12 . 7) ، (13 . 7) ويمكن التعبير عن سرعة التفاعلات لهذه المراحل على النحو الآتي :

$$R_i = k_i [H_2N^-] [M] \dots\dots\dots (14.7) \quad \text{سرعة تفاعل البدء :}$$

وبالتعويض عن قيمة $\bar{N}H_2$: من المعادلة 11.7 نحصل على :

$$R_i = K_i K \frac{[M] [KNH_2]}{[K^+]} \dots\dots\dots (15.7)$$

سرعة تفاعل مرحلة التكاثر :

$$R_p = k_p [M^-] [M] \dots\dots\dots (16.7)$$

سرعة تفاعل الانتهاء :

$$R_t = k_{tr.s} [M^-] [NH_3] \dots\dots\dots (17.7)$$

وعند وصول التفاعل حالة التوازن أو الاستقرار *steady state* تكون :

$$R_i = R_t \dots\dots\dots (18.7)$$

$$K_i K \frac{[M][KNH_2]}{[K^+]} = K_{tr.s} [M^-] [NH_3] \dots\dots\dots (19.7)$$

أي أن

$$[M^-] = \frac{k_i K [M] [KNH_2]}{k_{tr.s} [K^+] [NH_3]} \dots\dots\dots (20.7)$$

وبالتعويض عن قيمة M^- في المعادلة (16.7) نحصل على :

$$R_p = \frac{K_i K [M][KNH_2]}{K_{tr.s} [K^+][NH_3]} \dots\dots\dots (21.7)$$

أما درجة البلمرة فيمكن التعبير عنها من العلاقة التالية :

$$\overline{DP} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_{tr.s} [NH_3]} \dots\dots\dots (22.7)$$

$$\overline{DP} = \frac{[M]}{C_s [NH_3]} \dots\dots\dots (23.7)$$

حيث أن $\frac{k_{tr.s}}{K_p} = C_s$ ، ويمثل ثابت انتقال السلسلة للامونيا *Chain transfere constant* . يلاحظ من المعادلة 21.7 أن سرعة البلمرة تعتمد على مربع تركيز المونومير وتركيز العامل الباديء وتتناسب عكسياً مع تركيز المذيب وذلك بسبب اشتراك الأخير في تفاعلات الانتهاء من خلال تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المذيب وهي في الواقع الوسيلة الوحيدة لحدوث الانتهاء في هذا النوع من البلمرة . لقد أثبتت التجارب العملية عدم حدوث تفاعلات الانتهاء بفقدان

أيون الهيدرايد السالب (H:) بدليل كون البوليمر الناتج لا يحتوي على أوامر مزدوجة . لذلك فعند غياب العوامل الناقلة للسلسلة النامية تبقى المراكز الفعالة للبوليمر حية وقادرة على النمو عند إضافة مزيد من نفس المونومير أو من مونومير آخر ، وتدعى هذه البلمرة بالبلمرة الحية *Living Polymerization without termination* أو البلمرة الخالية من الانتهاء *mination* . إن هذه الطريقة مهمة جداً في تحضير صنف من البوليمرات المشتركة (كوبوليمرات) المعروفة بالبوليمرات البلوكية *Block copolymers* . أما بالنسبة للمعادلة 7 . 23 المعبرة عن درجة البلمرة فيلاحظ بأنها تعتمد على تركيز المونومير وتركيز المذيب الذي يشترك في تفاعلات انتقال السلسلة وثابت انتقال السلسلة للامونيا C_s الذي يعتمد على درجة حرارة البلمرة . ففي حالة استخدام مذيب غير بروتوني *Aprotic solvent* وغير قادر على الاشتراك في تفاعلات انتقال السلسلة مثل الفيوران المهدرج (تتراها يدروفوران) والدايوكسان فعندئذ تستمر البلمرة إلى أن ينفذ المونومير من مزيج التفاعل وتبقى المراكز الفعالة النامية حية وقادرة على البلمرة . والجدير بالذكر في هذا المجال هو أن البوليمر الناتج يكون ذات أوزان جزيئية ضيقة الانتشار *Narrow molecular weight distribution* . تضيف هذه الخاصية ميزة مهمة جداً للبلمرة الأنايونية إذ بواسطتها يمكن تحضير بوليمرات قياسية ذات أوزان جزيئية محددة وضيقة الانتشار .

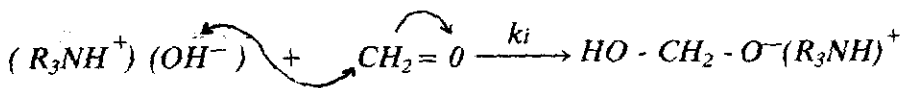
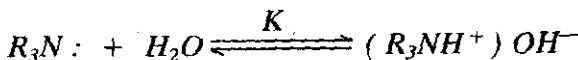
4.2.7 بعض البوليمرات الصناعية المحضرة بواسطة البلمرة الأنايونية

تستخدم هذه الطريقة في تحضير العديد من البوليمرات المهمة صناعياً منها البولي (بيوتاديين) ، والبولي ايزوبرين *polyisoprene* ، ومركبات كاربونيل خاصة . ولعل أهم هذه البوليمرات على النطاق التجاري ، المحضرة بهذه الطريقة ، هو البوليمر المحضر من أحد مركبات الكاربونيل ، والمعروف تجارياً باسم راتنج الاستيتال *Acetal resin* والذي لاقى رواجاً تجارياً كبيراً ويعرف تحت أسماء أخرى كثيرة مثل الدلرين *Dilrine* والسيلكون *Celcon* . لهذا الراتنج

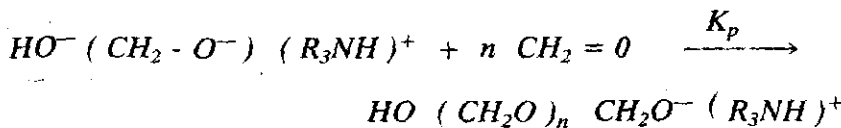
صفات ميكانيكية ممتازة ولذا أخذ يحمل محل العديد من المعادن في الكثير من الاستخدامات الهندسية ولذلك تعرف باسم البلاستيكات الهندسية *Engineering plastics* . راتنجات الاسيتال من بلمرة الفورمالديهايد *Formaldehyde* أو الثلاثي أوكسان *Trioxane* وهو مركب حلقي متكون من ارتباط ثلاث جزيئات من الفورمالديهايد . يمكن بلمرة الفورمالديهايد بواسطة أحد العوامل الباحثة عن النواة (نيوكلوفيلية) *Nucleophilic* مثل الكيالات الفلزات والكوكسيدياتها والامينات الاليفاتية الثالثية *tertiary aliphatic amines* والفوسفينات *phos-phines* والارسينات *Arsines* وغيرها .

تم بلمرة الفورمالديهايد إلى البولي (أوكسي مثيلين) *poly (ox-ymethylene)* عادة باستخدام الامينات الثالثية الاليفاتية كعامل بادئ . تبدأ مرحلة البدء بتفاعل أملاح الامونيوم الرباعية *Quaternary ammonium salts* ، الناتجة من تفاعل الامين الثالثي مع الماء أو الكحول أو بعض العوامل المساعدة المشاركة الأخرى ، مع الفورمالديهايد . ويعتقد بأن التفاعل يجري على النحو التالي :

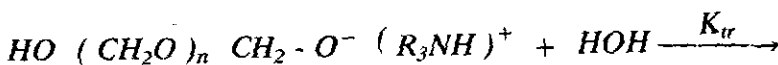
مرحلة البدء :

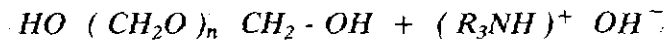


مرحلة التكاثف :

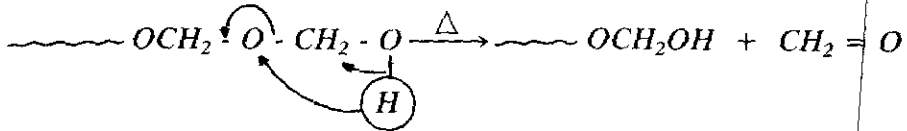


مرحلة الانتهاء :

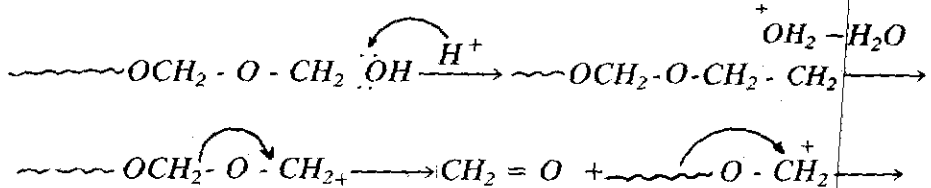




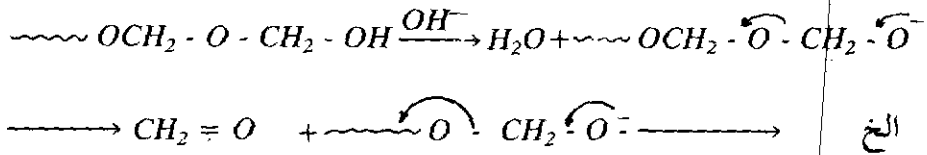
إن بولي (أوكسي مثيلين) المحضر بهذه الطريقة يتأثر سريعاً بالحرارة ويبدأ بالتفكك إلى المونومير *De-polymerisation* بالتسخين محمراً جزيئات من المونومير (الفورم الديهايد) تدريجياً مبتدأ من نهاية السلسلة الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل :



ويساعد على هذا التفكك قليلاً من الحامض أو القاعدة كم موضع أدناه :
التفكك بمساعدة حامض :

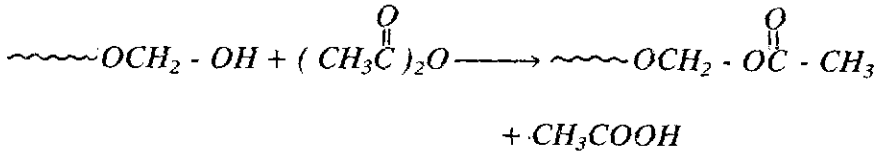


التفكك بمساعدة قاعدة :

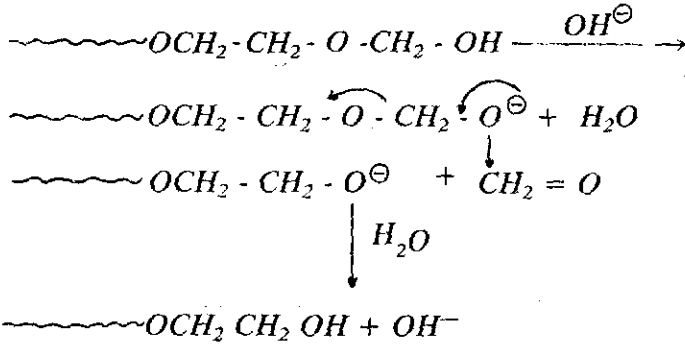


إن هذا التفكك يحدث بسهولة كبيرة إلى درجة أن البوليمر يتفكك جزئياً أثناء تحضيره بشكل منصهر .

إن أهم العوامل التي لعبت دوراً في تطوير صناعة راتنجات الاستيال كانت اكتشاف طريقتين لمنع حدوث التفكك الحراري المتتالي الأولي . فعند صناعة *Dilrin* يعتمد إلى حجز نهايات السلاسل البوليمرية موقف عن النمو وذلك باستعمال حامض الخليك اللامائي ، ويحدث التفاعل الآتي :-



يكون البوليمر المنتج بهذه الطريقة مستقراً نسبياً وملائماً للاستخدامات البلاستيكية. أما في صناعة السيلكون celcon وهو عبارة عن كوبوليمر محضر من أكسيد الاثيلين والفورمالديهايد ، فالطريقة المتبعة في منع حدوث التفاعلات التفككية المتتالية هو بتعريض البوليمر إلى ظروف التفكك وذلك بإضافة عامل مساعد قاعدي ، فيبدأ التفكك من نهاية السلسلة محمراً جزيئات الفورم الدهايد إلى أن تنتهي السلسلة بالمجموعة $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O}^\ominus$ وعندها يتوقف التفكك حيث تتفاعل النهايات مع الماء مكونة نهايات مستقرة ، كما هو موضح أدناه : -



إن راتنجات الاسيتال عالية الثمن نسبياً لذلك فالكميات المستهلكة منها في العالم سنوياً محدودة ، فهي لا تستخدم إلا في المجالات التي تتطلب خصائص ميكانيكية متميزة .

3.7 : العوامل المؤثرة على البلمرة ذات النمو المتسلسل الايونية :

Factors affecting anionic chain growth polymerization

بسبب طبيعة البلمرة الايونية وخطواتها المذكورة في الفقرات السابقة يلاحظ وجود بعض العوامل التي لها التأثير الكبير على سرعة البلمرة (R_p) وعلى الوزن

الجزئي للبوليمر ، وسناقش هذه العوامل باختصار آملين الرجوع إلى المصادر العلمية الخاصة للاستزادة من المعلومات .

1.3.7 : تأثير درجة الحرارة : The effect of temperature

تجري البلمرة الايونية (انايونية وكاتايونية) بشكل عام في درجات حرارة منخفضة جداً ما تحت الصفر المئوي . ومما يسهل البلمرة في درجات الحرارة المنخفضة أن معظم طاقات التنشيط *Activation Energy* لمثل هذه التفاعلات الايونية واطئة ، وفي بعض الحالات تكون لها طاقات تنشيط سالبة . هذا من ناحية ومن ناحية أخرى فإن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة تفاعلات الانتهاء أي أنها تتفوق على سرعة تفاعلات التكاثر وبالتالي يتكون بوليمر ذو وزن جزئي واطيء . ومن دراسة المعادلات 10 . 7 و 22 . 7 و 23 . 7 نجد أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد سرعة تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير أو إلى المذيب وبالتالي تقلل الوزن الجزئي للبوليمر .

وجد أن لدرجة الحرارة تأثير كبير على التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج ، فكلما انخفضت درجة الحرارة كلما كان البوليمر أكثر انتظاماً فراغياً - *Stereo regularity* .

2.3.7 تأثير المذيب The effect of solvent

إن لقطبية المذيب المستخدم في البلمرة الايونية تأثير كبير على سرعة البلمرة وعلى الوزن الجزئي للبوليمر الناتج ، ويعود سبب ذلك إلى طبيعة المراكز الفعالة في البلمرة الايونية ، لأن المراكز الفعالة في أغلب الأحيان تكون مزدوجات ايونية (*Ionpair*) ، وهذه المزدوجات الايونية لا تكون فعالة في البلمرة الايونية ما لم ينفصلا عن بعضهما . ويتم ذلك بواسطة جزيئات المذيب ، فلو مثلنا المزدوج الايوني بـ (*BA*) فيمكن توضيح مدى الترابط بينهما كما في التراكيب الآتية :

BA	$B+ A-$	$B+ S A-$	$B+ + A$
مركب غير	مزدوج أيوني	مزدوج أيوني	أيون طليق
أيوني	تام الارتباط	وجزيئية مذيب	شديد الفعالية
		(S)	
(1)	(2)	(3)	(4)

فالتركيب (3) هو الشكل الفعال عادة في البلمرة الايونية . ويلاحظ بأنه يحتاج لتكوينه جزيئات من المذيب للفصل بينهما ، فكلما كان ثابت العزل - Dielec tric constant للمذيب عالياً أي أنه كلما كان المذيب مستقطباً أكثر ، كلما استطاع عزل الايونين عن بعضهما بواسطة توغل المذيب بين الايونين . أما التركيب الرابع (4) فهو أيون حر يندر الحصول عليه في هذه التفاعلات . بعد تكوين الأيون الفعال ، يلي ذلك مرحلة التكاثر بسرعة كبيرة . والجدولان 1.7 و 2.7 يبينان تأثير قطبية المذيبات على سرعة البلمرة الكاتايونية والانايونية على التوالي .

يلاحظ من الجدول 1.7 أن ثابت تفاعل التكاثر يزداد بحدود 1400 مرة عندما يزداد ثابت العزل الكهربائي بحدود ثلاثة أضعاف ، كذلك الحال بالنسبة للبلمرة الانايونية للمستأيرين . أما في الجدول 2.7 فيلاحظ زيادة ثابت سرعة التفاعل زيادة كبيرة عندما تزداد قطبية المذيب المستخدم .

3.3.7 تأثير الايون المرافق (أيون كيكن) Teh effect of counterion (Gegen - Ion)

للايون المرافق تأثير كبير على سرعة البلمرة الايونية ، فكلما ازدادت قوة ارتباطه مع الايون النامي كلما قلت سرعة تفاعل التكاثر فعند البلمرة الكاتايونية مثلاً للمستأيرين باستخدام اليود كبادئ تارة وحامض البركلوريك تارة أخرى وذلك باستعمال المذيب 1 ، -2 داي كلورو ايثان عند 25°م في الحالتين ، وجد أن قيمة ثابت سرعة البلمرة هي 0.003 و 17 على التوالي . يفسر ذلك على أساس

جدول 1.7

تأثير قطبية المذيب على البلمرة الكاتايونية للستايرين عند 25 °م

المذيب	ثابت العزل الكهربائي (D)	ثابت سرعة تفاعل التكاثر (Kp) لتر/مول - ثانية
رابع كلوريد الكربون CCL_4	2.3	0.0012
$(60:40) CH_2CL_2:CCL_4$ *	5.16	0.40
$(80:20) CH_2CL_2:CCL_4$	7.0	3.2
كلوريد الميثيلين CH_2CL_2	9.72	17.0

جدول 2.7

تأثير قطبية المذيب على البلمرة الانايونية للستايرين عند درجة 25 °م باستخدام نفثالين الصوديوم كعامل مساعد (3×10^{-3} مولاري)

المذيب	ثابت العزل الكهربائي (D)	ثابت سرعة تفاعل التكاثر (Kp) لتر/مول - ثانية
بنزين <i>Benzene</i>	2.2	2
دايوكسان	2.2	5
1, 2 - داي ميثوكسي ايثان	5.5	3800

أن الايون المرافق في الحالة الأولى هو I_3^- الذي يكون مرتبطاً ارتباطاً وثيقاً بالكاتايون النامي ، وهذا يعرقل توغل جزيئات الستايرين ووصولها إلى المركز النامي لغرض تفاعلها معه . فالاعاقة الفراغية للأيون المرافق بسبب حجمه هي أهم عامل معيق يحول دون وصول المونومير إلى المركز الفعال . ومن العوامل الأخرى التي يسببها الأيون المرافق تركيز الشحنة الكهربائية عليه وغيرها من العوامل . ومن جهة أخرى يلاحظ السرعة العالية للبلمرة عند وجود أيون حر طليق وبين الجدول 3.7 تأثير حجم الأيون المرافق في البلمرة الانايونية

للمستأيرين عند 25°م في الفيوران المهدرج (THF) المعروف بتتراهايد روفيوران Tetrahydrofuran . يبدو أن سرعة البلمرة K_p .تزداد بازدياد ثابت تفكك المزدوج الايوني $Dissociation\ constant$ فأن تذاوب $Solvation$ ايون الليثيوم اسهل بكثير من تذاوب أيون السيزيوم بسبب صغر حجم الليثيوم فيلاحظ أن سرعة البلمرة تزداد من السيزيوم إلى الليثيوم في الجدول رقم 3.7 عندما تكون كاتايونات مرافقة . أي أنه بتعبير آخر تكون سرعة البلمرة في حالة الليثيوم أكبر ما يمكن بينما في حالة أيون السيزيوم أقل ما يمكن في الجدول أدناه .

وعند مقارنة قيمة ثابت سرعة البلمرة (K_p) في حالة وجود أنايون طليق والبالغ مقداره 6.5×10^4 لتر/مول - ثانية يلاحظ الفرق الكبير بين الحالتين والذي يبلغ ما بين 100 - 1000 ضعف .

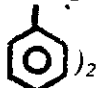

جدول 3.7

تأثير حجم الايون المرافق على سرعة تفاعل البلمرة الانايونية للمستأيرين في THF عند 25°م .

ثابت سرعة البلمرة للمزدوج الايوني (K_p)	ثابت تفكك المزدوج الايوني $10^7 \times K$	الايون المرافق counterion
160	2.2	Li^+
80	1.5	Na^+
80 - 60	0.8	K^+
80 - 50	0.1	Rb^+
22	0.02	Cs^+

4.7 تمارين

س 1 : افحص المونوميرات والعوامل البادئة التالية جيداً ثم جاوب على السؤال أدناه .

البادىء	المونومير
CO_2  $(CH_3)_3COOH + Fe^{++}$ <i>Na + Naphthalene</i> H_2SO_4 BF_3 <i>n - C₄H₉Li</i>	$CH = CH_2$  $CH_2 = C(CN)_2$ $CH_2 = C(CH_3)_2$ $CH_2 = CH - O - n - C_4H_9$ $CH_2 = CH - CL$ $\quad \quad $ $\quad \quad CH_3$ $CH_2 = C - CO_2CH_3$ $\quad \quad $ $\quad \quad H$ $CH_2 = O$ $CF_2 = O$

- (أ) وضع بواسطة معادلات كيفية قيام كل بادىء بعملية بدأ البلمرة .
 (ب) بين البادئات أو البادىء المناسب لبلمرة كل مونومير .
 (ج) ما هي ظروف البلمرة (درجة الحرارة والمذيب) المناسبة لكل بلمرة .
 (د) أكتب معادلات تفاعلات الانتهاء الخاصة بكل بلمرة .

س 2 : عند بلمرة الايزوبيوتلين كاتيونياً في محلول البنزين باستخدام رابع كلوريد التيتانيوم . والماء كعامل مشارك للبادىء *CO - Catalyst* ، تحت ظروف معينة وجد أن سرعة تفاعل البلمرة المستحصل عليها عملياً كانت :

$$R_p = k [TiCl_4] [isobutylene] [H_2O]^0$$

إذا علمت أن الانتهاء يتم بواسطة تفاعل الانتهاء الذاتي *Autotermination* لتكوين بوليمر غير مشبع والعامل البادئ والعامل المشارك للبادئ ، وضح ميكانيكية هذه البلمرة واشتق معادلة التعبير عن درجة البلمرة ؟ تحت أي ظروف تصبح سرعة البلمرة :

أ : من المرتبة الأولى *First order* بالنسبة للماء .

ب : لا تعتمد على $TiCl_4$.

ج : من المرتبة الثانية بالنسبة للايزوبيوتلين .

د : من المرتبة الثانية *Second order* بالنسبة للماء .

س 3 : نظم مقارنة بين البلمرة الأيونية والبلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة من حيث :

أ : ظروف البلمرة المناسبة : كتلة ، محاليل ، مستحلبات ، عوالتق .

ب : ظروف البلمرة من حيث : درجة الحرارة والمذيب .

ج : البادئات .

د : الوزن الجزيئي للبوليمر وانتشاره .

هـ : سرعة البلمرة .

س 4 : هل يمكن استخدام الموانع *Inhibitors* لإنهاء تفاعلات البلمرة الكاتايونية . بين التفاعلات التي تحدث في حالة استخدام البنزوكوينون ؟

س 5 : إذا علمت أن أيونات بيوتيل الليثيوم تكون تراكيب متجمعة *Association - Structures* بشكل $(C_4H_9Li)_6$ ، بين كيف يؤثر ذلك على سرعة البلمرة وعلى درجة البلمرة ؟ كيف يمكن منع حدوث هذا التجمع ؟

س 6 : إذا كان لديك مزيجاً مكوناً من كميات متساوية من المونوميرين

الستايرين + مثيل ميثا اكريلات

% 50

% 50

أ : إذا أجري على المزيغ بلمرة من نوع الجذور الحرة . ماذا تتوقع أن يكون الناتج .

ب : إذا أجري على المزيغ بلمرة كاتايونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج .

ج : إذا أجري على المزيغ بلمرة أنايونية ماذا تتوقع أن يكون الناتج .

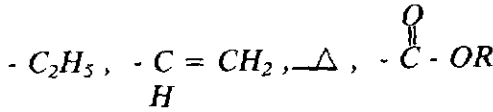
أكتب المعادلات اللازمة في كل حالة مبيناً الأسباب .

س 7 : المركب $CH_2 = CHX$ مونومير يعتمد في طريقة بلمرته على طبيعة

المجموعة المعوضة (X) . أدناه مجاميع مختلفة يمكن أن تعوض مكان (X) . بين

قابلية المونومير الجديد على نوعية البلمرة (جذور حرة ، أنايونية ، كاتايونية) عند

تعويض (X) بكل مجموعة من المجاميع أدناه :



س 8 : أكتب معادلات وميكانيكية بلمرة أوكسيد الأثيلين أنايونياً للحصول

على البوليمر الآتي :



البلمرة المنتظمة فراغياً (التناسقية)

- 1.8 الأشباه البوليمرية .
- 2.8 العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي في بوليمرات الفاينيل .
- 3.8 ميكانيكية البلمرة المنتظمة فراغياً .
- 4.8 بلمرة زيكلر ناتا للالكينات غير المستقطبة .
- 1.4.8 العوامل المساعدة من نوع زيكلر ناتا .
- 2.4.8 ميكانيكية البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة لزيكلر ناتا .
- 5.8 البلمرة التناسقية باستعمال الأكاسيد الفلزية كعوامل مساعدة .
- 6.8 البلمرة التناسقية باستخدام الألفين كعوامل مساعدة .
- 7.8 تمارين .

الفصل

8



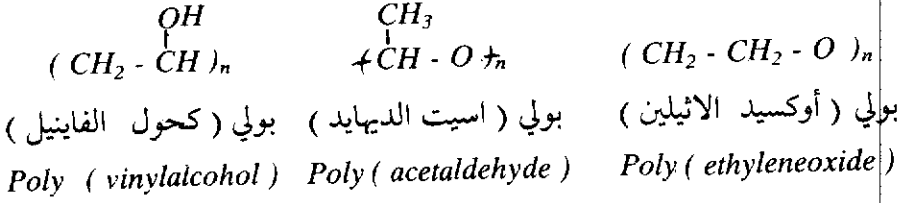
البلمرة المنتظمة فراغياً (التناسقية)

Stereoregular polymerisation (Coordination)

لعل أهم تطوير حدث في علم البوليمرات في الآونة الأخيرة هو إمكانية تحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي معين *Stereoregular* ، وذلك باستخدام عوامل مساعدة غير متجانسة *Heterogenous catalysts* . يدعى هذا النوع من التفاعل بالبلمرة التناسقية *coordination - polymerisation* . لقد بدأت البلمرة التناسقية منذ اكتشاف العالمين زيكلر *Ziegler* وناتا *Natta* عام 1955 لنوع مطور من العوامل المساعدة قادرة على تكوين بوليمرات لها تركيب فراغي منتظم وتتم في درجات حرارة واطئة . وكان منحهما جائزة نوبل (1964 لزيكلر و 1965 لناتا) دلالة على أهمية هذا الاكتشاف العظيم في علم البوليمرات . وتكمن أهمية هذا الاكتشاف في تأثير الوضعية الفراغية للبوليمر على جميع صفات البوليمر الفيزيائية والحرارية والميكانيكية فالبولي بروبيلين المحضر بطريقة البلمرة بواسطة الجذور الحرة له وضعية فراغية غير منتظمة (*atactic*) أي أن مجاميع المثليل في سلسلة البوليمر مرتبة عشوائياً على طول السلسلة . ومثل هذا البوليمر لا يصلح لبعض الاستخدامات البلاستيكية التي تتطلب درجة بلورة عالية في البوليمر وبالتالي درجة انصهار عالية (*Tm*) ، ودرجة انتقال زجاجية T_g واطئة . إلا أنه بعد اكتشاف هذه العوامل المساعدة أخذ إنتاج البولي بروبيلين يزداد عاماً بعد آخر وذلك لإمكانية تحضير بولي بروبيلين منتظم فراغياً وله خصائص فيزيائية وميكانيكية مرغوبة .

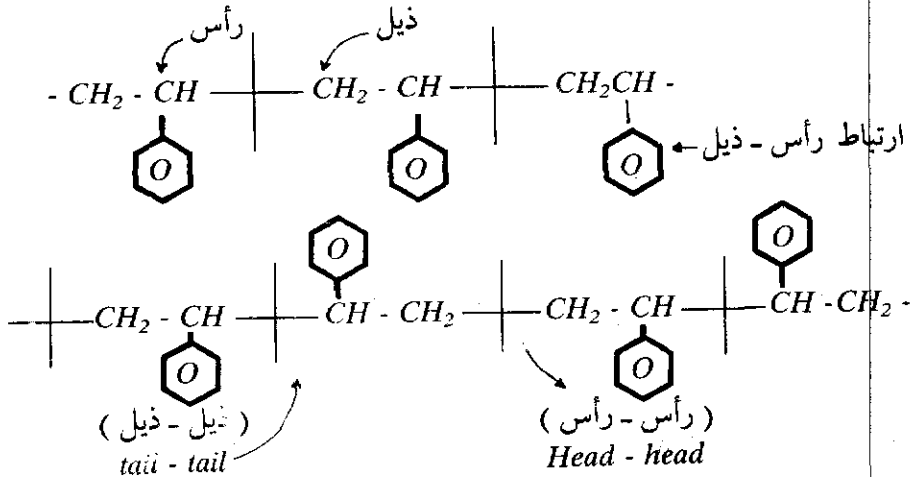
1.8 الأشباه البوليمرية Polymeric isomers

توجد أنواع مختلفة من الأشباه البوليمرية لها نفس التركيب الكيميائي ، ولكنها تختلف في ارتباط الذرات أو في ترتيب مجموعة من الذرات على السلسلة البوليمرية كما هو الحال في البوليمرات ذات الصيغة $(C_2H_4O)_n$ والتي يمكن أن ترتب الذرات بأشكال مختلفة مثلاً :

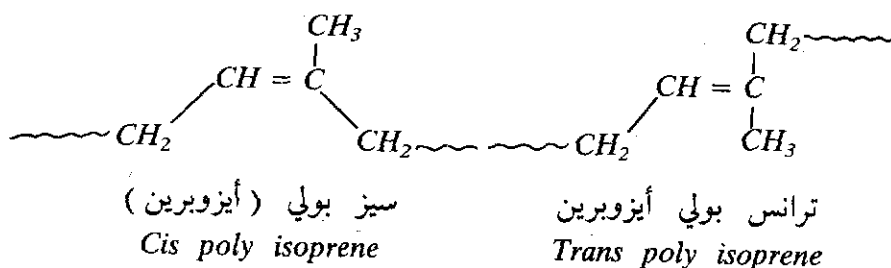


وتعد هذه البوليمرات أشباهاً لبعضها وتدعى بالأشباه التركيبية *Structural isomers* وهي كما هو معلوم مختلفة عن بعضها جداً .

أما النوع الثاني من الأشباه البوليمرية فهو الذي ينشأ من مونومير واحد بحيث أن البوليمرات الناتجة تختلف في كيفية اتصال المونوميرات فقد يكون اتصال بالرأس (*Head - head*) أو الرأس - بالذيل (*Headtail*) ، ويعتمد هذا الارتباط على طبيعة المونومير وظروف البلمرة . ويمكن توضيح هذا النوع من الأشباه البوليمرية في المثال الآتي :-



أما النوع الثالث من الأشباه البوليمرية فتدعى بالأشباه الموضعية *positional isomers* وهي تختلف في وضعيتها الفراغية وتكون هذه على نوعين ، الأول مشابه للأشباه الفراغية المعروفة في المركبات العضوية البسيطة المحتوية على آصرة كاربون كاربون مزدوجة مرتبطة بمجاميع مختلفة بحيث تكون الأشباه الفراغية سيز أو ترانس *Trans* . فالبولي إيزوبرين قد يتواجد بوضعية السز أو الترانس كما مبيّن في التراكيب التالية :



إن هذه الأشباه الفراغية مهمة من الناحية العملية وذلك للاختلاف الكبير في خواصها الفيزيائية والميكانيكية ويوضح الجدول 1.8 درجات انصهارها ودرجات انتقالها الزجاجية (*Tg*) .

جدول 1.8

الخصائص الحرارية لبعض الأشباه الفراغية من نوع سيزوترانس

درجة الانصهار الزجاجية (<i>Tm</i>)	درجة الانتقال الزجاجية (<i>Tg</i>)	الشبه الفراغي	البوليمر
1	108 -	سيز	بولي (4,1 - بولي
141	18 -	ترانس	بيوتاديين)
14	73 -	سيز	بولي (4,1 - إيزوبرين)
65	53 -	ترانس	

تدعى مثل هذه الأشباه أحياناً بالأشباه الهندسية *Geometrical isomers*

وكما هو الحال في المركبات العضوية البسيطة فإن المركبات البوليمرية أيضاً تعاني التحويل الضوئي من شبه فراغي هندسي إلى آخر ويحدث ذلك بفعل الضوء الذي يسبب انفتاحاً في الأصرة المزدوجة فيسمح بذلك للأصرة المنفردة بالدوران الحر مما يؤدي إلى تغير مواضع المجاميع المعوضة ويتكون الشبه الآخر عند عودة الأصرة المزدوجة ثانية .

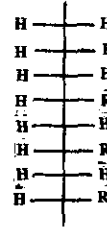
ويوجد نوع رابع من الأشباه البوليمرية الفراغية وهذه تنشأ عن مونومير واحد يحتوي مجموعة واحدة معوضة على الفايثيل مثل البروبلين ، والستايرين والاكريلونتريل وغيرها . تعتمد هذه الأشباه الفراغية على الموقع الفراغي للمجموعة المعوضة في الوحدات التركيبية المختلفة للسلسلة البوليمرية الواحدة . وتدعى ظاهرة ترتيب المجاميع على السلسلة البوليمرية بالتاكتيكية *Tacticity* . وعلى هذا الأساس توجد ثلاثة أشكال من هذه التراكيب هي :-

1- بوليمرات ايزوتاكتيكية *Isotactic polymers* : تترتب المجاميع المعوضة على جهة واحدة من السلسلة البوليمرية ويدعى هذا البوليمر بالبوليمر الأيزوتاكتيكي *isotactic polymer* (لاحظ الشكل 1.8) . وفيه تكون المجاميع جميعها فوق المستوى التي تقع فيه ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية أو تحت المستوى .

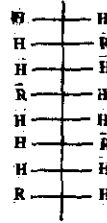
2- بوليمرات سينديوتاكتيكية *Syndiotactic polymers* : في هذا النوع من الأشباه الفراغية تترتب المجاميع المعوضة فوق وتحت مستوى ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية كما هو مبين في الشكل (1.8.ب) .

3- بوليمرات ايتاكتيكية *Atactic polymers* : تتوزع المجاميع المعوضة فوق وتحت مستوى ذرات الكربون للسلسلة البوليمرية بغير نظام أي لاعلى التعيين ، ويدعى هذا البوليمر الايتاكتيك كما هو موضح في الشكل (1.8.ج) .

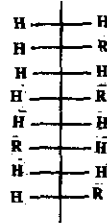
عند تسمية بوليمرات من هذا النوع يجب الإشارة إلى نوع الشبه الفراغي وذلك بوضع كلمة (ايسوتاك) ، (سينديوتاك) قبل اسم البوليمر .



(د)



(ب)



(ج)

شكل 1.8 ثلاثة بوليمرات مختلفة في التوزيع الفراغي مشتقة من مونومير فاينيلي معوض
بمجموعة واحدة . الأواصر المرسومة بخطوط متقطعة تمثل المجموعة الواقعة تحت مستوى ذرة
الكاربون ، أما الأواصر المثثة فتشير إلى المجاميع الواقعة فوق مستوى ذرات الكاربون .

- (أ) بوليمر أيزوتاكتيكي . Isotactic
- (ب) بوليمر سينديوتاكتيكي . Syndiotactic
- (ج) بوليمر أيتاكتيكي . Atactic polymer

وعند كتابة اسم البوليمر بدون هاتين الكلمتين وذلك يعني أن البوليمر هو
ايتاكتيكي . فعندما يقال مثلاً بولي بروبلين فيقصد بذلك البولي بروبلين
الأيتاكتيكي .

أما في حالة البوليمرات التي مصدرها مونومير ثنائي التعويض

Disubstituted ففي هذه الحالة تكون هناك أنواعاً عديدة ومعقدة من الأشباه الفراغية نسبة للمجموعتين المعوضتين ولا مجال مناقشتها في هذا الكتاب .

2.8 : العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي في بوليمرات الفايثيل :

هنالك عدة عوامل تحدد التنظيم الفراغي للبوليمر المتكون ، قسم منها متعلقة بظروف البلمرة كدرجة الحرارة ووسط التفاعل والقسم الآخر يتعلق بنوعية العوامل المساعدة المستخدمة في البلمرة .

إن التنظيم الفراغي للنواتج البوليمرية يتأثر تأثيراً كبيراً بدرجة حرارة التفاعل وقد وجد أن تكوين التراكيب المنتظمة فراغياً *Stereoregular* تحصل عندما تنجز البلمرة في درجات حرارة منخفضة . ويعزى سبب ذلك إما للإعاقة الفراغية أو إلى التنافر الالكتروستاتيكي بين المجاميع المعوضة ، فعندما تكون درجة الحرارة واطئة يصبح هذا التنافر أقل حدة ، ويصبح احتمال التنظيم أكثر حدوثاً ، وبين الجدول 2.8 نسبة البولي (مثيل ميثا اكريلات) السينديونكتيكي المتكونة في درجات حرارة مختلفة . وهنا يلاحظ نقصان نسبة البوليمر المنتظم فراغياً كلما ارتفعت درجة الحرارة . لهذا السبب يلاحظ أن البوليمرات التي تخضع بميكانيكية الجذور الحرة والتي تتطلب عادة درجات حرارة مرتفعة يكون معظم البوليمر الناتج ايتاكتيكي *Atactic polymer* وكما هو الحال مع البولي ستايرين وبولي (كلوريد الفايثيل) وغيرهما . بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة فإن الكيفية التي يتم بها الارتباطات التناسقية *coordination* بين البادي والمركز النامي والمونومير تأثير كبير على التركيب الفراغي للبوليمر الناتج . إن طبيعة المركب المعقد التناسقي المتكون خلال عملية البلمرة هو الذي يحدد مواقع المجاميع المعوضة على السلسلة البوليمرية ، وسناقش هذا الموضوع فيما بعد أثناء الكلام عن الميكانيكية .

من العوامل الأخرى المؤثرة على الانتظام الفراغي *stereoregularity* للبوليمر هي ما يتعلق بظروف البلمرة مثل طبيعة المذيب المستخدم وطبيعة الأيون المرافق (أيون كيكن) *Gegenion* . فعند البلمرة الأنأيونية لمثيل ميثا اكريلات وجد أن نسبة

جدول 2.8

تأثير درجة الحرارة على بالتنظيم الفراغي للبولي (مثل ميثا اكريلات) المحضرة بميكانيكية الجذور الحرة .

درجة الحرارة م°	نسبة البوليمر السينديوتاكتيكي %
40 -	86
60	76
100	73
150	67
250	64

البوليمر الايزوتاكتيكي الناتج تعتمد على القوة التناسقية للأيون المرافق . فالقوة التناسقية تزداد كلما صغر حجم الأيون المرافق ، كما وجد أيضاً بأن لقطبية المذيب تأثير كبير على الانتظام الفراغي للبوليمر المتكون . فقد دلت التجارب بأن نسبة البوليمر الأيزوتاكتيكي تقل كلما ازدادت قطبية المذيب (أنظر جدول رقم 3.8) . ويفسر ذلك على أساس أن المذيب القطبي يحاول إبعاد الأيون المرافق عن المركز النامي ، وبالتالي يصبح تأثيره قليلاً على القدرة التناسقية للعامل المساعد ، الأمر

جدول 3.8

تأثير قطبية المذيب وحجم الأيون المرافق على نسبة البوليمر الأيزوتاكتيكي المتكون .

النسبة المتوية للبوليمر الايزوتكتيكي باستخدام			ثابت العزل الكهربائي D	المذيب
$C_8H_{17}K$	$C_5H_{11}Na$	$C_4H_9 Li$		
56	72	81	2.4	التولوين
37	21	30	7.6	داي مثيل فورمايد
40	35	24	12.3	بيزدين

الذي يؤدي إلى التقليل من التنظيم الفراغي للبوليمر . والجدول 3.8 يبين تأثير قطبية المذيب ونوع الأيون المرافق على نواتج البلمرة الأنأيونية لمثيل -ميثاكريلات في درجة الصفر المئوي .

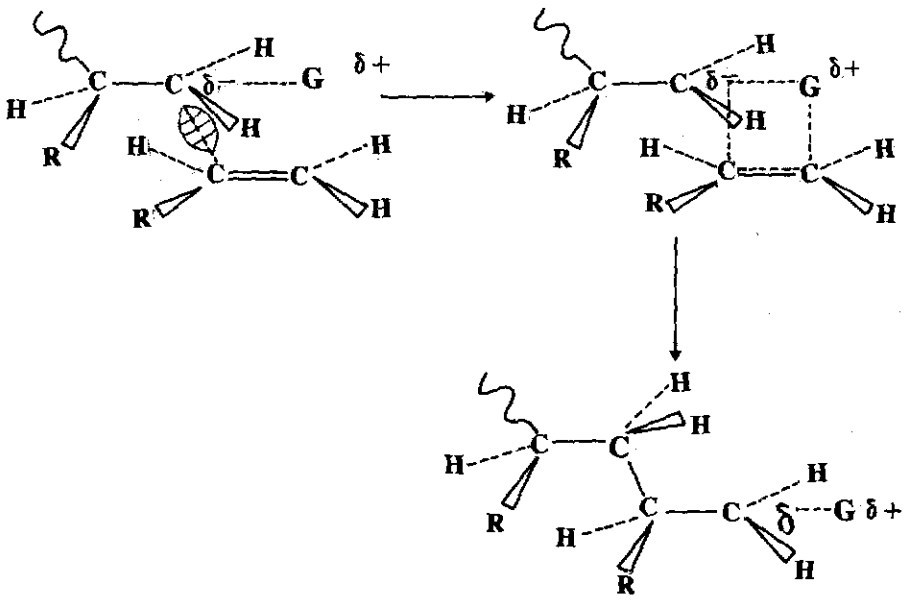
3.8 : ميكانيكية البلمرة المنتظمة فراغياً Mechanism of Stereoregular polymerisation

للعوامل المساعدة التناسقية *coordination catalysts* دوراً كبيراً في التنظيم الفراغي للبوليمر . والواقع أن للعامل المساعد دوران مهمان في البلمرة التناسقية ، فهو يقوم ببداية البلمرة *Initiation* كباقي العوامل البادئة الأخرى من جهة ، ومن جهة أخرى يكون ارتباطات تناسقية تؤدي بالتالي إلى توجيه فراغي للمجاميع المختلفة بفضل العامل المساعد الذي له دور كبير في عملية التنظيم الفراغي . إن العامل المساعد يكون الجسم الذي يمدص *Adsorbed* عليه البادئ والمونومير مما يسهل تنظيم المجاميع المختلفة .

وهناك فرضيات وميكانيكيات عدة لتوضيح تكوين البوليمرات المنتظمة فراغياً مثل البوليمرات الأيزوتاكتيكية *isotactic polymers* والبوليمرات السنديوتاكتيكية *Syndiotactic polymers* ومن أهم هذه الميكانيكيات هي الموضحة في الشكل 2.8 ، حيث يعتقد بأن المونومير والسلسلة البوليمرية النامية يكونان متواجدان على سطح العامل المساعد (G) بشكل ممدص . وأن تفاعل البلمرة يحصل على سطح العامل المساعد . تكون في البلمرة التناسقية نهاية السلسلة البوليمرية النامية الممدصة على سطح العامل المساعد مستقطبة وذات شحنة سالبة جزئية (- δ) وهذا ما يسهل امتصاصها على سطح العامل المساعد الذي يحمل شحنة موجبة جزئية (+ δ) . ويكون جزء من العامل المساعد مرتبطاً بواسطة أصرة تناسقية مع النهاية النامية للسلسلة البوليمرية وكذلك مع جزئية المونومير التي تكون في طريقها للدخول إلى السلسلة البوليمرية من خلال الحالة الانتقالية الرباعية المركز الذي يمثل العامل المساعد فيها أحد الأركان الأربعة . وبعد تكوين هذه الحالة الانتقالية

ينكسر الارتباط بين العامل المساعد والسلسلة البوليمرية النامية حال إضافة المونومير إلى السلسلة البوليمرية النامية ويسمى هذا النوع من الميكانيكية في الكيمياء العضوية (بالميكانيكية المتناسقة *Conserted Mechanism*) . وهكذا تتكرر عملية الإضافة ويدخل المونومير إلى السلسلة البوليمرية النامية بوضعية معينة مما يؤدي إلى تكوين بوليمر منتظم فراغياً أي بوليمر أيزوتاكتيكي لأن المجموعة المعوضة يسمح لها التفاعل بوضعية واحدة بسبب التنافر الالكتروستاتيكي بينها وبين العامل المساعد أو بسبب الاعاقة الفراغية *Steric hindrance* .

أما البوليمر السينديوتاكتيكي فيتكون عندما يستطيع العامل المساعد الارتباط تناسقياً مع المونومير بوضعيتين ، ويعتقد أن سبب تكوين البوليمر السينديوتاكتيكي هو نتيجة للتنافر الموجود بين المجاميع المعوضة في الوحدات البنائية المتتالية في السلسلة البوليمرية الواحدة .



شكل 2.8 ميكانيكية تكوين البوليمرات المنتظمة فراغياً من نوع البوليمرات الأيزوتاكتيكية حيث G سطح العامل المساعد و السلسلة البوليمرية .

4.8 : بلمرة زيكلر - وناتا للالكينات غير المستقطبة Ziegler - Natta
po- lymer isation of non polar alkenes

إن الاثيلين يمكن بلمرته في درجات حرارة منخفضة وتحت الضغط الجوي الاعتيادي وباستخدام بعض مركبات العناصر الانتقالية مع بعض المركبات العضوية المعدنية وقد وجد بأن البولي اثيلين الناتج هو غير متفرع وله كثافة أعلى من البولي اثيلين المستحصل عليه بواسطة الجذور الحرة . كما وجد بأن للبولىمر الناتج قوة ومتانة Toughness ودرجة انصهار أعلى من نظيره المستحصل بالبلمرة بالجذور الحرة ، وسمي مثل هذا البولي اثيلين بالبولي اثيلين العالي الكثافة (HDPE) High density polyethylene .

وفي نفس العام الذي أعلن فيه زيكلر عن اكتشافه وجد العالم ناتا Natta أن العوامل المساعدة التي اكتشفها زيكلر يمكن أن تبلمر الألفا - أولفينات إلى بوليمرات ذات تراكيب منتظمة فراغياً Stereoreguler Alpha olefine polymers . وبعد هذا الاكتشاف العظيم توالت البحوث في هذا المجال واكتشفت العديد من المركبات المعقدة التناسقية ودرست فعاليتها تجاه هذا النوع من البلمرة . تعرف اليوم من هذه العوامل المساعدة اعدادا هائلة تعد بالمئات .

1.4.8 العوامل المساعدة من نوع زيكلر - ناتا Ziegler - Natta catalysts

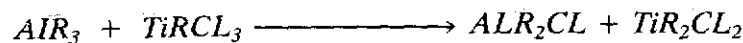
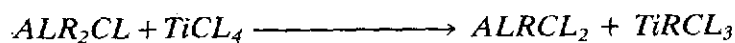
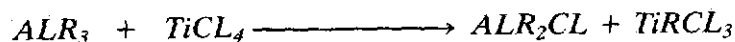
يشمل هذا النوع من العوامل المساعدة على عدد كبير جداً من المركبات ولا يسع المجال لوصفها جميعاً في هذا الكتاب . وهي بصورة عامة تتكون من جزئين :

الجزء الأول يتكون من مركبات العناصر الانتقالية الموجودة في الزمر الرابعة إلى الثامنة من الجدول الدوري . أما الجزء الثاني من العامل المساعد فيتكون من المركبات العضوية المعدنية Organometalics للعناصر العائدة للزمرة الأولى والثانية والثالثة من الجدول الدوري . ويطلق على الجزء الأول بالعوامل المساعدة catalysts ، وعلى الجزء الثاني بالعوامل المساعدة المشاركة co - catalysts وتشمل

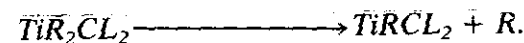
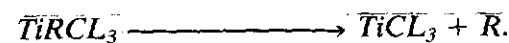
هذه العوامل المساعدة عادة على هاليدات التيتانيوم والنفاديوم والكروميوم والموليبيديوم والزركونيوم وعلى بعض مركبات الحديد والكوبلت . هذا بالإضافة إلى الهاليدات المذكورة آنفاً فقد وجد بأن بعض المشتقات الأخرى لتلك العناصر فعالة لهذا الغرض مثل مشتقات الألكوكسي *Alkoxy* والاسيتيل اسيتونيل *Acetylacetonyl* . أما العوامل المساعدة المشاركة *co - catalysts* فتشتمل على الهيدريدات *Hydrides* والالكيلات *Alkyls* أو أريلات بعض الفلزات مثل الألمنيوم ، ولليثيوم والخاصين والقصدير والكاديوم والبيريليوم والمغنسيوم . إلا أن أكثر العوامل المساعدة (من نوع زيكلر وناتا) ذات الشهرة العظيمة هو المركب المعقد الناتج من ارتباط ثالث أو رابع هاليدات التيتانيوم *Tetanium tri - or tetrahalides* مع ثالث الكيلات الألمنيوم .

تخضر العوامل المساعدة لزيكلر وناتا عادة بمزج المكونات في مذيب جاف وخامل وإخالٍ من الأوكسجين ، ويكون هذا المزيج من العوامل المساعدة فعالاً جداً لبلمرة مونوميرات الفايثيل غير المستقطبة منتجة بوليمرات منتظمة فراغياً .

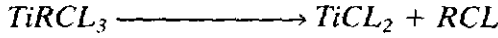
إن فعالية العامل المساعد لا تبقى بنفس الدرجة وإنما تتغير بمرور الزمن وتبلغ أقصى فعاليتها بعد مضي ساعة أو ساعتين من بدأ التفاعل . ويعتقد بأن التفاعلات التي تحصل عند مزج العامل المساعد والعامل المساعد المشارك هي من النوع الآتي :



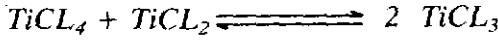
ويعتقد أن مركبات التيتانيوم العضوية تعاني اختزالاً بواسطة الانشطار المتجانس *Homolytic cleavage* للأصرة كما مبين في التفاعلات التالية :



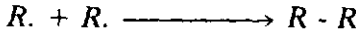
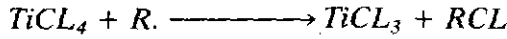
وقد يحدث لها مزيداً من الاختزال :



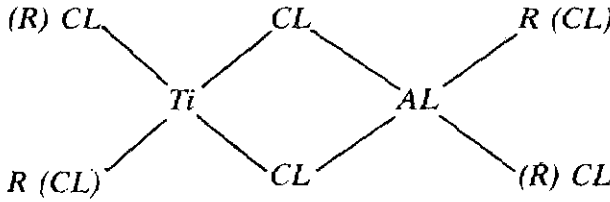
وبالإضافة إلى ذلك فإن $TiCL_3$ قد يتكون من خلال التوازن التالي :



أما جذور الالكيل المتكونة فقد تدخل في التفاعلات التالية :



لقد وجد من دراسات الأشعة السينية $X - rays$ وفي تحليل العناصر تكون مركبات معقدة ذاتية لها التركيب الآتي :



إن $TiCL_4$ يستخدم غالباً كأحدث مكونات العوامل المساعدة لزيكلر وناتا حيث تعطي $TiCL_3$ وكما هو مبين في التفاعلات السابقة ، ولكن لوحظ أن استخدام $TiCL_3$ مباشرة في التفاعل تكون له فعالية أقل (لاحظ الجدول 4.8) . والمعروف أن $TiCL_3$ يوجد بعدة أشكال بلورية يرمز لها بحروف لاتينية ألفا أو بيتا أو كاما ... الخ . ($\delta , \epsilon , \beta , \alpha$) ، وقد أثبتت التجارب العملية أن الأشكال ألفا وكاما وسكيا ($\delta , \epsilon , \alpha$) تكون بوليمرات ذات درجة أعلى من الانتظام الفراغي ، كما أن الشكل البلوري $Beta - TiCL_3$ يعطي نسبة أعلى من البوليمر الأتكتيكي $Atactic$ غير المنتظم فراغياً يتبين من ذلك أن الانتظام الفراغي للبوليمر يعتمد اعتماداً كبيراً على الخصائص السطحية للعامل المساعد ، ولوحظ أيضاً أن نسبة مكونات العنصر الانتقالي في مزيج العامل المساعد وتكافؤ العنصر

الانتقالي المستخدم تأثير كبير على سرعة البلمرة ، والحصول الانتاجية *Yield* ، والوزن الجزيئي ودرجة الانتظام الفراغي للبوليمر الناتج وبين الجدول 4.8 تأثير طبيعة العنصر الانتقالي على درجة الانتظام الفراغي للبولي بروبيلين باستخدام ثالث ائيل الالمسيوم كعامل مساعد مشارك (*co - catalyst*) يلاحظ أن درجة الانتظام الفراغي تكون عالية جداً في حالة استعمال $TiCl_3$ كعامل مساعد .

جدول 4.8

تأثير العنصر الانتقالي على درجة الانتظام الفراغي للبولي بروبيلين عند استخدام $Al(C_2H_5)_3$ كعامل مساعد مشارك في البلمرة التناسقية

نسبة الانتظام الفراغي %	مركبات العناصر الانتقالية
48	$TiCl_4$
42	$TiBr_4$
92 - 80	$(\delta, \theta, \infty) TiCl_3$
50 - 40	$(\beta) TiCl_3$
55	$ZrCl_4$
73	VCl_3
36	$CrCl_3$
48	VCl_4
32	$VOCl_3$

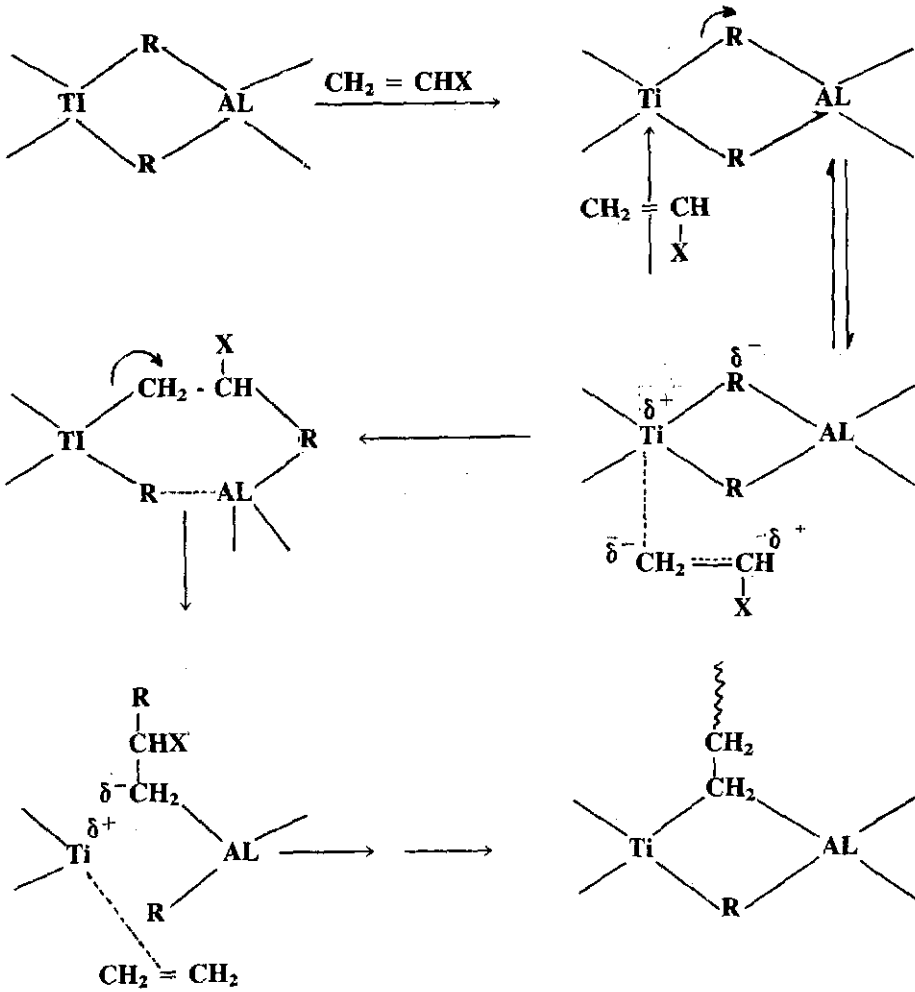
إن إضافة بعض المركبات الواهبة للإلكترونات *Electron donor* ، مثل الأمينات تأثير كبير على درجة الانتظام الفراغي للبوليمر الناتج ، فقد وجد أن العامل المساعد $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_2 Cl_2$ لا يعطي بوليمراً منتظماً فراغياً عند بلمرة الألفا - أولفينات ولكن عند إضافة كميات قليلة من أمين إلى المزيج يتكون بوليمر ذو درجة عالية من الانتظام الفراغي . ولعل دور الأمين هو أن يتحد بالعامل المساعد وكذلك بالعامل المساعد المشارك مما يؤدي إلى البوليمر المنتظم فراغياً .

جدول 5.8

درجة الانتظام الفراغي للبولي بروبيلين باستخدام أنظمة مختلفة من
العوامل المساعدة لزيكلر - نانا

نسبة الانتظام الفراغي (%)	العامل المساعد + العامل المساعد المشارك + المضافات
35.2	$ALR_3 + TiCl_4$
84.7	$ALR_3 + \alpha - TiCl_3$
45	$ALR_3 + \beta - TiCl_3$
97	$NaF + ALR_3 + TiCl_4$
98	$ALR_3 + TiCl_4$ + مركبات : الفوسفور ، الزرنينخ ، الالتيمون
81	$ALR_3 + TiCl_3$ + أمينات
20	$ALR_3 + Ti (is - butyl)_4$
90 - 70	$ALR_3 + Ti (C_2H_5) CL_2$
85	$ALR_3 + Ti (C_2H_5)_2 CL_2$
99 - 90	$ALR_2X + TiCl_3$
99	$ALRX_2 + 8 - TiCl_3$ + أمينات
90	$NaR + TiCl_3$
90	$NaR + TiCl_4$
90	$LiR + TiCl_4$
65	$ZnR_2 + TiCl_3$
93	$ZnR_2 + TiCl_3$ + أمينات

وقد وجد أيضاً أن لمجموعة الألكيل المرتبطة بالفلز في العامل المساعد
المشارك تأثير كبير على درجة الانتظام الفراغي فقد أثبتت الدراسات العملية أن
درجة الانتظام الفراغي تقل كلما كبر حجم مجموعة الألكيل . فعند بلمرة البروبين



شكل 3.8 شكل تخطيطي يوضح كيفية توغل المونومير بين المركز النامي والعنصر حسب الميكانيكية الثنائية المركز

coordinate ، يكون المونومير مرتبطاً ارتباطاً تناسقياً مع الاوربتال الفارغ الموجود على ذرة التيتانيوم وبدوره يتوغل بين السلسلة النامية أو مجموعة الالكيل وبين ذرة التيتانيوم ، وهكذا يتوالى تغير موقع الاوربيتال الفارغ بعد كل إضافة مونومير إلى السلسلة النامية .

بطريقة زيكلر وناتا يتكون بولي بروبيلين منتظم فراغياً وبنسبة 79.4 % عند استعمال العامل المساعد ثالث اثيل الألمنيوم $Al(C_2H_5)_3$ بينما نتج فقط 59 % من البوليمر المنتظم فراغياً عند استبدال العامل المساعد بالمركب $Al(C_{16}H_{37})_3$ وبين في الجدول 5.8 أنواع الأنظمة المختلفة المستعملة في البلمرة التناسقية وأنواع المضافات *Additives* التي أثبتت فعاليتها في زيادة درجة الانتظام الفراغي للبوليمر .

2.4.8 : ميكانيكية البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة لزيكلر أناتا **Mechanism of coordination polymerisation using Ziegler - Natta catalysts**

بالرغم من البحوث المكثفة في مجال البلمرة التناسقية بشكل عام وبلمرة زيكلر - ناتا بشكل خاص إلا أن الميكانيكية الحقيقية لهذه التفاعلات غير معروفة على وجه الدقة . إن بدء البلمرة بالعوامل المساعدة لزيكلر - ناتا قد يكون انايونياً او كاتايونياً أو حتى بواسطة الجذور الحرة وذلك لتواجد الأنواع الثلاثة من البادئات الملائمة لهذه الأنواع من البلمرة كأحد مكونات العامل المساعد أو العامل المساعد المشارك ، وقد أجريت العديد من البحوث لغرض توضيح الطريقة التي تسلكها تفاعلات البلمرة التناسقية وميكانيكيتها . تشير النتائج التجريبية إلى أن مرحلة البدء في البلمرة التناسقية هي شبيهة جداً بالبلمرة الانايونية ، ومن الاثباتات العلمية على ذلك :-

1- عند بلمرة ألفا - أولفينات *Alpha - Olefines* تزداد سرعة البلمرة حسب الترتيب الآتي : الاثيلين < البروبيلين < I - بيوتين ، فلو كانت ميكانيكية البلمرة التناسقية كاتايونية لكان عكس الترتيب هو المتوقع وذلك حسب سهولة تكوين ايون الكاربونيوم .

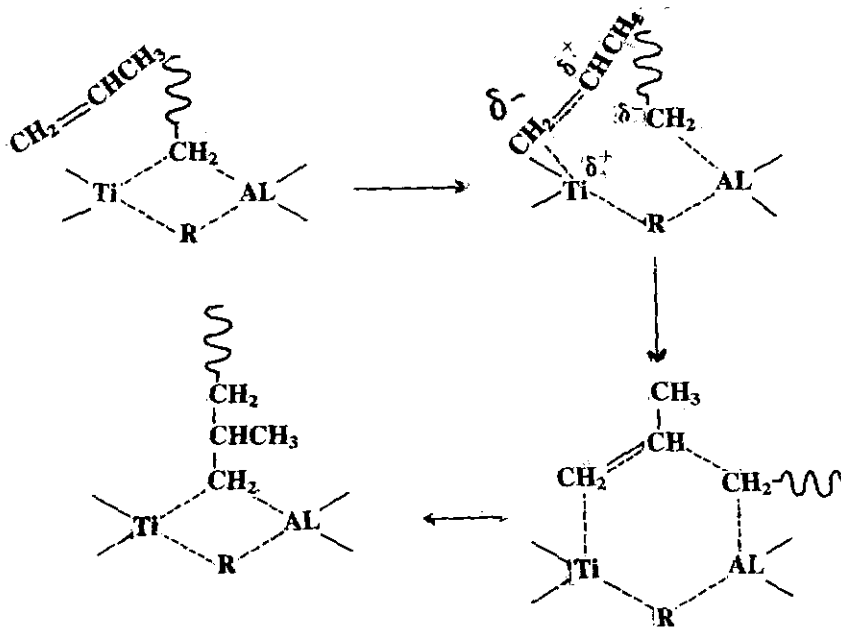
2- عند استعمال الكحول المثيلي المعوض بالديوتريوم ($CH_3 O^*$) لإنهاء تفاعلات البلمرة وجد أن البوليمر الناتج كان فعالاً اشعاعياً *Radioactive* وهذا

يدل على انتقال الديوتريوم الفعال اشعاعياً من الكحول المثيلي المعوض بالديوتريوم إلى السلسلة البوليمرية النامية السالبة . وعند استعمال الكحول المثيلي المعوض بكاربون $^{14}CH_3OH$ وجد أن البوليمر الناتج غير فعال اشعاعياً .

3- عند استعمال الستايرين المعوض في المواقع اورثو- وبارا وميتا وجد أن فعاليته في البلمرة تزداد بازدياد قابلية المجموعة المعوضة لوهب الالكترونات وتوجد في الوقت الحاضر ميكانيكيتان أساسيتان مقبولتان لتفسيراً لبلمرة التناسقية باستعمال العوامل المساعدة لزيكلر- وناتا تدعى الأولى بالميكانيكية الأحادية المركز *Unicenter mechanism* ، وتدعى الميكانيكية الثانية بالميكانيكية الثنائية الفلز *Bimetallic mechanism* ، وتدعى الميكانيكية الثنائية المركز *Bicenter mechanism* . ولا يمكن التفضيل بين الميكانيكيتين المذكورتين آنفاً ، إلا أنها تشتركان بشكل مؤكد في القيام بتفاعل الحشر *Insertion* ، ويحشر المونومير نفسه بين المركز الفعال الموجود وبين العامل المساعد .

إن الميكانيكية الثنائية المركز *Bicenter mechanism* موضحة في الشكل 3.8 ، والشكل 4.8 . وتستخدَم في هذه الميكانيكية العامل المساعد المتضمن لمركبات الألمنيوم والتيتانيوم . ويلاحظ ارتباط المونومير بالتيتانيوم من خلال الكترونات باي π -electrons والمرتبطة بنفس الوقت مع الألمنيوم عبر مجموعة الالكيل أو السلسلة البوليمرية النامية . وهنا تنحسر جزيئة المونومير (في الشكل 3.8) وتستقر ما بين مجموعة الالكيل أو السلسلة النامية وبين ذرة التيتانيوم ، ويصاحب ذلك بالطبع ، انفصام الأصرة بين العنصر الانتقالي والسلسلة النامية ، وهكذا يعود التركيب المعقد ثنائية ليضيف إليه جزيئة مونوميرية أخرى بنفس الطريقة كما هو موضح في الشكل .

أما الميكانيكية الأحادية المركز *Unicenter mechanism* الموضحة في الشكل 5.8 فتتضمن مركزاً فعالاً متكوناً من فلز انتقالي خماسي التناسق *Penta*



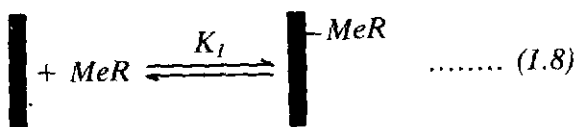
شكل 4.8 : شكل تخطيطي يوضح ميكانيكية البلمرة التناسقية الثنائية المركز باستخدام العوامل المساعدة المحتوية على مركبات التيتانيوم والالمنيوم .

3,4.8 حركية البلمرة التناسقية باستخدام العوامل المساعدة لزيكلر - ناتا

Kine-tics of coordination polymerisation by Ziegler - Natta catalysts

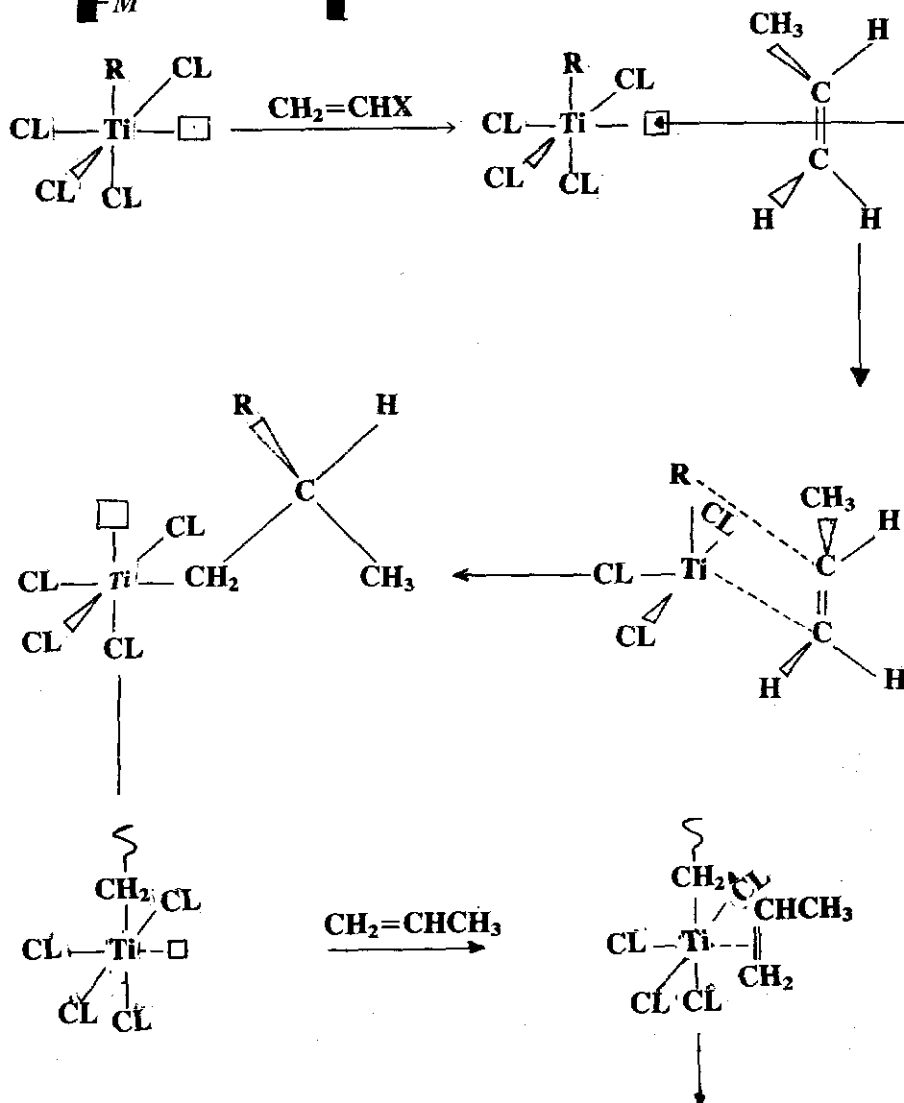
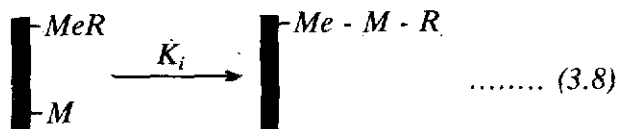
تختلف حركية البلمرة التناسقية عن حركيات أنواع البلمرة الأخرى وذلك بسبب طبيعة العامل المساعد غير المتجانس *Heterogeneous* . وتتم البلمرة التناسقية بصورة عامة على سطح العامل المساعد الصلب فلورمزنا للعامل المساعد (مركب العنصر الانتقالي) والعامل المساعد المشارك *cocatalyst* (الكيل الفلز) و *MeR* والمونومير *M* فعندئذ يمكن تمثيل خطوات التفاعل الثلاث على النحو التالي :

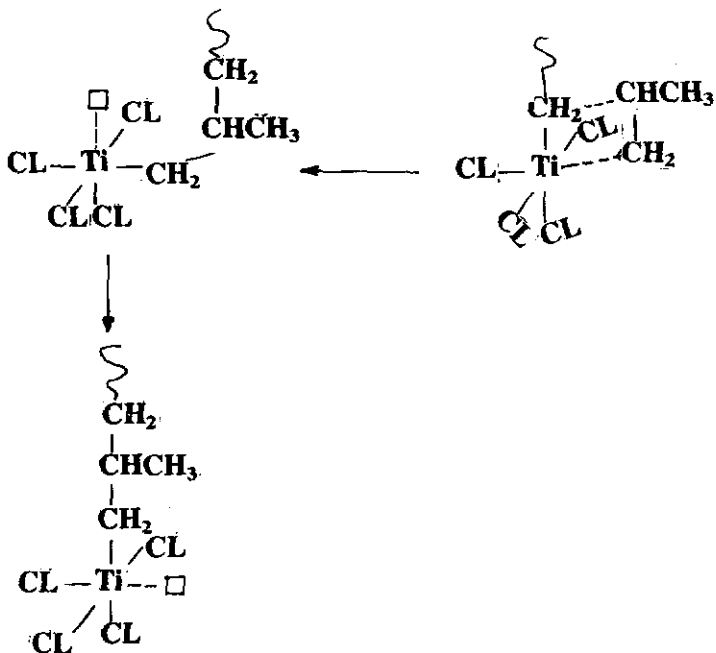
امتصاص الكيل الفلز والمونومير على سطح العامل المساعد (مركب العنصر الانتقالي) ، ممتثلين بالمعادلتين الآتيتين :-





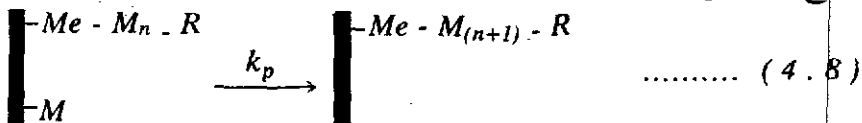
تتبع هذه المرحلة مرحلة البدء *Initiation* بين الجزئيات المدصصة على سطح العامل المساعد من النوعين المرسومين أعلاه :





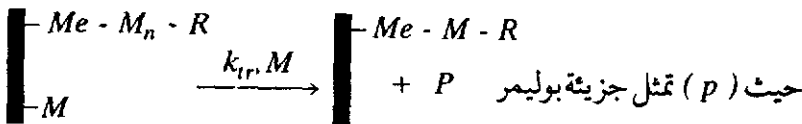
شكل 5.8 مخطط يوضح الميكانيكية الأحادية المركز (أحادية الفلز) للبلورة التناسقية

أما مرحلة التكاثر *Propagation* فتتضمن إضافة المونومير المدص على سطح العامل المساعد إلى السلسلة البوليمرية النامية .



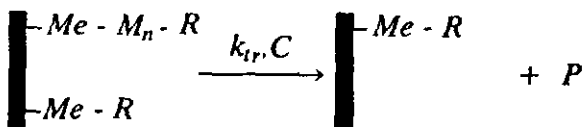
أما مرحلة الانتهاء *Termination* فتحدث بإحدى الطرق الآتية :

(أ) بانتقال السلسلة النامية *Chain transfe* إلى المونومير :

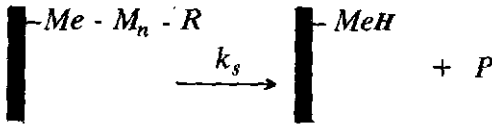


(ب) انتقال السلسلة النامية إلى الكيل الفلز (العامل المساعد المشارك)

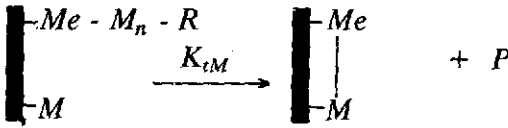
MeR



(ج) وقد يحدث الانتهاء بسبب انتقال أيون الهيدريد :



(د) ويحدث الانتهاء أحياناً بتفاعل المونومير المدص على سطح العامل المساعد مع السلسلة النامية المدصدة وتكوين مركب غير فعال غير قادر على النمو مع تكوين جزيئة بوليمر :



(هـ) وقد يحدث انتهاء السلسلة النامية بسبب تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى مركب العنصر الانتقالي أو إلى المركبات الأخرى المحتوية على هيدروجين فعال مثل الكحولات والماء والهيدروجين وغيرها .

ويمكن التعبير عن سرعة التفاعلات المختلفة السابقة الذكر بمعادلات آخذين بنظر الاعتبار أن التفاعل يتم بين النماذج المدصدة على سطح العامل المساعد فقط . عند ذلك فإن سرعة التفاعل تعتمد على المساحة السطحية للعامل المساعد والمغظة بالمونومير والعامل المساعد المشارك .

5.8 البلمرة التناسقية باستعمال الأكاسيد الفلزية كعوامل مساعدة

تستخدم أكاسيد العديد من الفلزات المستندة *supported* على سطوح أخرى كعوامل مساعدة في بلمرة الأثيلين وبعض مونوميرات الفايثيل الأخرى بمكانية يعتقد أنها مماثلة لميكانيكية البلمرة التناسقية بواسطة العوامل المساعدة لزيكلر وناتا . من أمثلة الفلزات المستخدمة لهذا الغرض هي الفناديوم والكروميوم ، والموليبيدوم ، والنيكل ، والكوبلت والنايبيوم والتتاليوم ، والتنكستن والتيتانيوم ومن أمثلة العوامل الساندة *supporting agents* لهذه

الأكاسيد الفلزية هي الالومينا ، والسليكا والفحم الحيواني . توجد طريقتان رئيسيتان لتحضير مثل هذه العوامل المساعدة ، تتضمن الطريقة الأولى تشرب المادة الساندة بأيونات الفلز ومن ثم تسخينها في الهواء إلى درجات حرارة عالية وذلك ليتأكسد الفلز إلى أوكسيده. أما الطريقة الثانية فتستخدم عادة إذا كانت المادة الساندة أوكسيديا مثل أوكسيد الالمنيوم ، ففي هذه الحالة يذوب الاوكسيدان و ثم يتم ترسيبها سوية ويحففان في الهواء الجوي . يتم تنشيط العامل المساعد بمعاملته مع عامل مختزل مثل الهيدروجين أو هيدريدات بعض الفلزات أو أول أوكسيد الكاربون . أن العامل المساعد المنشط يكون حساساً جداً للتسمم ببعض المواد مثل الماء والاكسجين أو الاسيتلين ، ويعتقد بأن السبب يعود إلى طبيعة هذه المواد لمنع المونومير من الوصول إلى المراكز الفعالة . إن الدور العامل الساندة لا يقتصر في زيادة المساحة السطحية للاوكسيد فحسب بل يعتقد بأن هنالك تداخلاً وثيقاً بين الاوكسيد والمادة الساندة فقد وجد أن الاوكسيد بمفرده يسلك سلوكاً مختلفاً كلياً تجاه هذا النوع من البلمرة .

تستخدم هذه الأنواع من العوامل المساعدة بكثرة في بلمرة الاثيلين للحصول على البولي اثيلين العالي الكثافة الذي يشبه النوع المستحصل عليه باستخدام العوامل المساعدة لزيكلر- ناتا ، إلا أن الأكاسيد الفلزية أقل فعالية من غيرها . ومن الجدير بالذكر أن استخدام الأكاسيد الفلزية كعوامل مساعدة هي المتبعة في المجمع البتروكيميائي العراقي ، إذ يستعمل أوكسيد الكروميوم المسنود كعامل مساعد في إنتاج البولي اثيلين العالي الكثافة (HDPE) .

6.8 : البلمرة التناسقية باستخدام الالفين كعامل مساعد

Coordination polymerisation by Alfin catalysts

يستخدم هذا النوع من العوامل المساعدة لبلمرة الداينات *Dienes* ، وهو من العوامل المساعدة هو أيضاً من العوامل المساعدة غير المتجانسة ويتكون من المواد الآتية :

Sodium alkenyl

(أ) الكينيلات الصوديوم

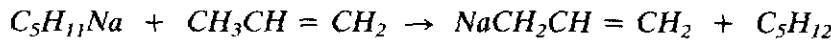
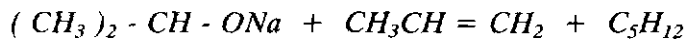
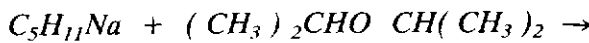
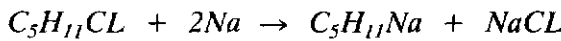
Sodium alkoxides

(ب) الكولسيدات الصوديوم

Alkali metal halides

(ج) هاليدات الفلزات القلوية

إن كلمة الفين *Alfin* مشتقة من كلمتي الكحول *Alcohol* والاولفين *Olefin* حيث أخذ الحرفين الأوليين من الأول مع الحروف الثلاثة الأخيرة من الثاني . واستعمل هذا الاسم لأن العامل المساعد يحضر أصلاً من المركبين المذكورين وبعض المكونات الأخرى . إن مركبات الالفين تؤدي إلى إنتاج بوليمر ذو وزن جزيئي عالي جداً قد يصل أحياناً إلى بضعة ملايين وبدرجة عالية من الانتظام الفراغي . وتتضمن مكونات العامل المساعد الفعال لبلمرة الداينات على اليل الصوديوم *Allyl sodium* ، وايزوبروبوكسيد الصوديوم *sodium isopropox-ide* وكلوريد الصوديوم . ويحضر هذا المزيج عادة بمفاعله أميل الصوديوم *Amyl sodium* مع كمية كافية من الكحول الايزوبروبيلي أو الايثر الايزوبروبيلي والبروبلين ، أما كلوريد الصوديوم فينتج من تفاعل الصوديوم مع كلوريد الاميل ، ففي حالة استخدام الايثر الايزوبروبيلي تتلخص التفاعلات بما يأتي :



وهناك ميكانيكيات عدة للبلمرة التناسقية بهذه العوامل المساعدة ، الأولى تتضمن تكوين الجذور الحرة بحيث تكون مرتبطة بسطح العامل المساعد . والاعتقاد الآخر هو أن البلمرة تتم بميكانيكية أنيونية ، وأن جزيئات المونومير تتوغل بين السلسلة النامية والعامل المساعد . ولكلتا الميكانيكيتين دعم تجريبي يؤيد صحتها .

7.8 تمارين

س 1 : ما الفرق بين الاشباه الهندسية والاشباه الفراغية ؟
بين كيف تؤثر نوعية الاشباه الفراغية على تركيب البوليمر وخصائصه .

س 2 : ماذا يقصد بتاكتيكية البوليمر *Tacticity* . وضح التراكيب المختلفة المتوقع تكونها بالنسبة للبولي ستايرين ؟ أي التراكيب يكون مألوفاً في البلمرة بواسطة الجذور الحرة ، بين السبب ؟

س 3 : وضح ميكانيكية بلمرة البروبيلين باستخدام VCL_4R كعامل مساعد ؟

س 4 : ما هي مزايا البلمرة التناسقية على البلمرة بواسطة الجذور الحرة من حيث :

(أ) تركيب البوليمر الناتج .

(ب) ظروف البلمرة .

(ج) طبيعة العامل المساعد .

(د) خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية .

س 5 : كيف تفسر تأثير كلاً من العوامل التالية على درجة الانتظام الفراغي للبوليمرات :

(أ) ظروف البلمرة . وسط التفاعل ودرجة حرارة البلمرة .

(ب) العوامل المساعدة .

س 6 : هل يمكن استخدام العوامل المساعدة لزيكلر - ناتا لبلمرة كلوريد الفانيل ؟ وضح سبب ذلك .

س 7 : وضح تفاعلات البدء والتكاثر والانتهاه التي تحصل عند بلمرة

الاثيلين باستخدام $AlR_3 - TiCl_3$ كعامل مساعد؟

س8 : كيف تفسر تكوين البوليمر السينديوتاكتيكي باستخدام العوامل المساعدة التناسقية؟

وهل يكون تكوينه مفضلاً على البوليمر الايزوتاكتيكي؟ لماذا؟ ما هي الظروف الملائمة لتكوين كلا منهما.

1

2

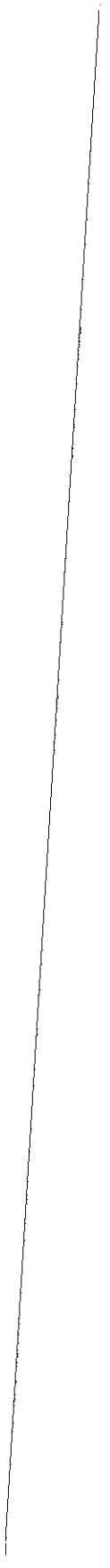
3

4

5

6

7



بلمرة المونوميرات الحلقية عن طريق فتح الحلقات

- 1.9 ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات
- 2.9 بلمرة الايثرات الحلقية .
 - 1.2.9 البلمرة الانايونية للايثرات الحلقية
 - 2.2.9 البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية
- 3.9 بلمرة الاميدات الحلقية
 - 1.3.9 البلمرة الانايونية للاميدات الحلقية .
 - 2.3.9 البلمرة الكاتايونية للاميدات الحلقية .
- 4.9 بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كعامل مساعد
- 5.9 بلمرة السايلوكسانات الحلقية
 - 1.5.9 البلمرة الانايونية للسايلوكسانات الحلقية .
 - 2.5.9 البلمرة الكاتايونية للسايلوكسانات الحلقية .
- 6.9 بلمرة بعض المونوميرات الحلقية الأخرى .
- 7.9 تمارين

الفصل 9

على فعاليته فبشكل عام تكون المونوميرات الحلقية القلقة قليل الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة . إن العوامل المؤثرة على ثبات واستقرار التراكيب الحلقية هي خارج نطاق هذا الكتاب ويمكن الرجوع إليها في معظم كتب الكيمياء العضوية(*) . يمكن القول أن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقة ، يلي ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية — المتكونة من 8 - 11 ذرة . أما المونوميرات الخماسية ، والسداسية وحتى .

جدول 1.9

بعض المونوميرات الحلقية وبوليمراتها

المونومير الحلقى	التركيب الكيميائي للمونومير	تركيب البوليمر
اللاكتون	$O-(CH_2)_x-\overset{O}{\parallel}C$	$\left[O-(CH_2)_x-\overset{O}{\parallel}C \right]_n$
الاكتام	$H-N-(CH_2)_x-\overset{O}{\parallel}C$	$\left[HN-(CH_2)_x-\overset{O}{\parallel}C \right]_n$
الاثير الحلقى	$(CH_2)_x-O$	$\left[(CH_2)_x-O \right]_n$
الحوامض اللامائية الحلقية	$\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_x-\overset{O}{\parallel}C$	$\left[\overset{O}{\parallel}C-(CH_2)_x-\overset{O}{\parallel}C \right]_n$

(*) راجع كتاب الكيمياء العضوية المتقدمة تأليف الدكتور فهد علي حسين ، الدكتور ذنون محمد عزيز ، الدكتور عادل وصفي ، الدكتور محمدرضا الحياط ، الدكتور عادل علي عثمان والدكتور عبد الحسين شريه .

السباعية منها إلى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها .

من المعروف أن الاولفينات الحلقية لا تتبلمر عن طريق الأصرة الفايينيلية بسبب الاعاقة الفراغية المحيطة بها . ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الالكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلمرة بطريقتين هما : -

1 - عن طريق الاضافة إلى الأصرة المزدوجة أي انفتاح الأصرة المزدوجة .

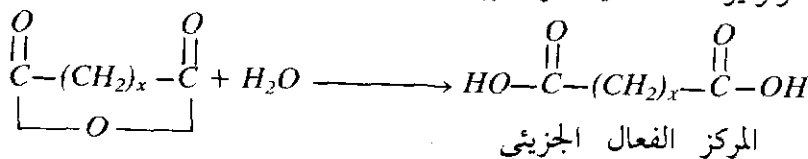
2 - عن طريق انفتاح الحلقة *Ring opening polymerization*

إن القوة الدافعة للبلمرة في هذه المونومرات هي لا شك تأتي بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها ، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جداً . وينشأ عدم الاستقرار في الحلقات عن وجود الحلقات الصغيرة التي تسبب حيوداً في قيمة زوايا الكاربون - كاربون - كاربون عن مقدارها الطبيعي والبالغ 105.5 والجدول رقم (2 . 9) يحتوي على ثلاث مونومرات حلقية من هذا النوع .

فلو أخذنا المونومر الأول مثلاً وهو النوربورنين *Norbornene* للاحظنا أن طاقة التوزاؤ الشد فيه يبلغ 20 كيلو سعر / للمول في مقابل وجود طاقة شد مقدارها 6 كيلو سعره / للمول للأصرة المزدوجة في هذا المركب .

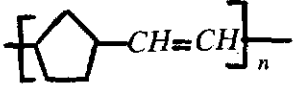

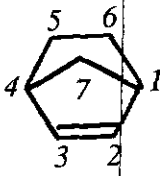
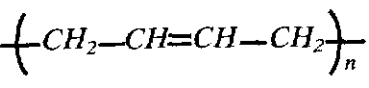
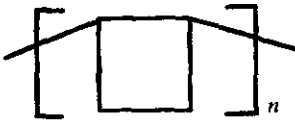

1.9 : ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات *Mechanism of ring opening polymerization*

يمكن بلمرة المونوميرات الحلقية باستعمال البادئات *Initiators* الأيونية أو الجزيئية *Molecular initiator* ، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركباً أيونياً أو جزيئياً متعادلاً وهذا يكون مركزاً فعالاً قادراً على إضافة المزيد من المونوميرات الحلقية كما مبين أدناه :





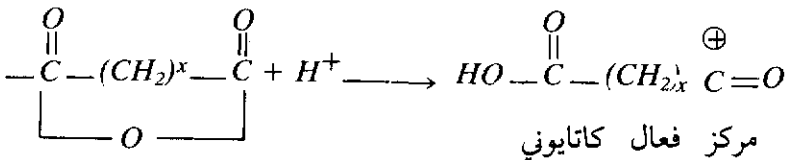
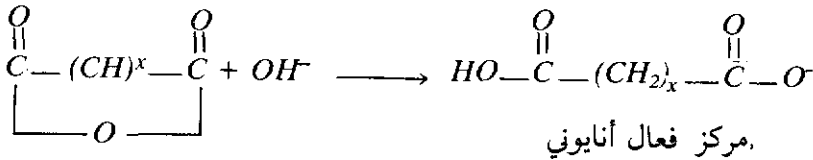
جدول 2.9

أنواع البوليمرات المستحصلة من مونوميرات حلقة قلقة حاوية على أصرة فاينيلية

الأشبه التركيبية الناجمة	البوليمر الناتج	الأصرة المنفتحة	اسم المونومر وتركيبه
سيز اوترانس نسبة للأصرة المزدوجة فقط سيز	 <p>بولي (3 - سايكلوبنتا فاينيلين)</p>  <p>بولي (باي سايكلو 2 - (1.2.2) هبتين poly[bicyclo (2.2.1) - 2 - heptene]</p>	الأصرة المنفردة 2 - 1 الفاينيل	نوربورنين Norbornene 
سيز اوترانس نسبة للأصرة المزدوجة سينديسوتاكتيك أو ايسوتاكتيك	 <p>بولي (4,1 - بيوتا داين) poly (1,4 - butadiene)</p>  <p>بولي سايكوبوتين poly Cyclobutene</p>	الأصرة المنفردة المجاورة للفاينيل الفاينيل	سايكلوبوتين Cyclobutene 

تابع جدول 2.9

سيزاوترانس نسبة للأصرة المزدوجة	$[CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2]$ رأس - ذنب	الأصرة المنفردة المجاورة للفاينيل بإضافة الرأس الذنب أو الرأس إلى الرأس	سابكلوبنتين Cyclo - pentene 
سيزاوترانس نسبة للأصرة المزدوجة سيند يوتاكتيك أو ايسوتاكتيك	$(CH=CH-(CH_2)_6-CH=CH)$ رأس - رأس بولي سايكلو بنتين  Poly Cyclopentene	الفاينيل	

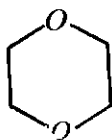


ومن العوامل المساعدة الأيونية الكثيرة الاستعمال في بلمرة المونوميرات الحلقية هي : الصوديوم OR^- ، OH^- ، H^+ ، BF_3 ، والماء. إن البادئات الأيونية أكثر فعالية من البادئات الجزيئية وعليه يقتصر استعمال الأخيرة في بلمرة المونوميرات الحلقية الفعالة جداً . وإن العوامل المؤثرة على البلمرة الأيونية

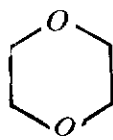
للمركبات الحلقية هي نفس العوامل التي سبق الكلام عنها في البلمرة الأيونية لمونوميرات الفايثيل كتأثير المذيب والأيون المرافق ودرجة الحرارة . هنالك تشابه كبير بين ميكانيكية بلمرة المونوميرات الحلقية وبين ميكانيكيتي البلمرة ذات النمو المتسلسل والبلمرة ذات النمو الخطوي فتشبه الأولى من حيث أن إضافة المونومير تجري على المركز الفعال المتكون في مرحلة البدء وأن البلمرة تتضمن على المراحل الثلاثة للبلمرة ذات النمو المتسلسل . أما تشابه ميكانيكيتها لميكانيكية البلمرة التكثفية فيمكن في اعتماد الوزن الجزيئي للبوليمر على زمن البلمرة في معظم حالات بلمرة المونوميرات الحلقية أي أن الوزن الجزيئي للبوليمرات تزداد تدريجياً وببطء خلال عملية البلمرة وستناقش أدناه بلمرة بعض المونوميرات الحلقية المهمة صناعياً .

2.9 : بلمرة الايثرات الحلقية : Polymerization of cyclic ethers

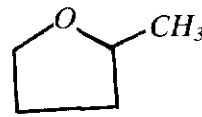
إن الأصرة الايثرية تعتبر من الارتباطات القوية ، ولذا تعد هذه المركبات من قواعد لويس لوجود مزدوجين الكترونيين غير مشتركة في تكوين أواصر . وتقتصر بلمرة هذه المركبات من الناحية العملية ، على المونوميرات الثلاثية الحلقة والرابعة الحلقة . أما الايثرات الخماسية الحلقة فلا تبلمر بسهولة ، وإذا كانت الايثرات الخماسية الحلقة معوضة . لا تبلمر إطلاقاً مثال ذلك 2- مثل - تترا - هايدروفوران (المركب أدناه) . ويعزى السبب إلى أن المجموعة المعوضة تساهم في ثبات واستقرار التراكيب الحلقية وبذلك تقل فعاليتها في البلمرة الحلقية . إن المركبات الايثرية السداسية الحلقة لا تتبلمر أيضاً مثل تتراهيدروبايران *Tetrahydropyran* (المركب (ب) أدناه) و 1 ، 4 - دايبوكسان *1,4 - Dioxane* (المركب ج أدناه) .



(ج)



(ب)

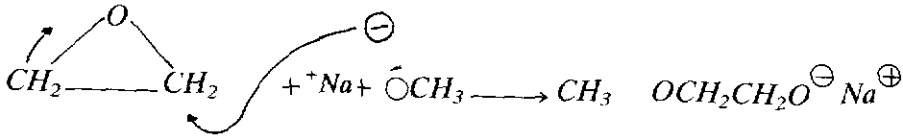


(أ)

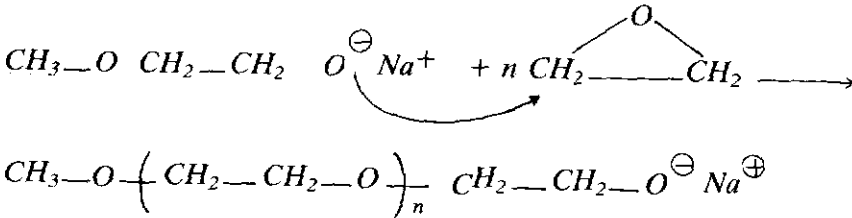
1.2.9 : البلمرة الأنايونية للايثرات الحلقية *Anionic Polymerization of cyclic ethers*

إن بلمرة الايثرات الحلقية مهمة جداً من الناحية الصناعية ، وأكثرها أهمية هي بلمرة أوكسيد الاثيلين *Ethylene oxide* وبلمرة أوكسيد البروبيلين *Propylene - oxide* ، اللذان يتيلمران أنايونياً باستخدام بادئات مثل الهيدروكسيدات ، والالكوكسيدات ، وبعض أوكسيدات الفلزات وبعض المركبات العضوية المعدنية وبعض القواعد الأخرى ، ويمكن توضيح خطوات بلمرة أوكسيد الاثيلين باستخدام ميثوكسيد الصوديوم $Na^+ \bar{O}CH_3$ كعامل مساعد على النحو الآتي :

مرحلة البدء :



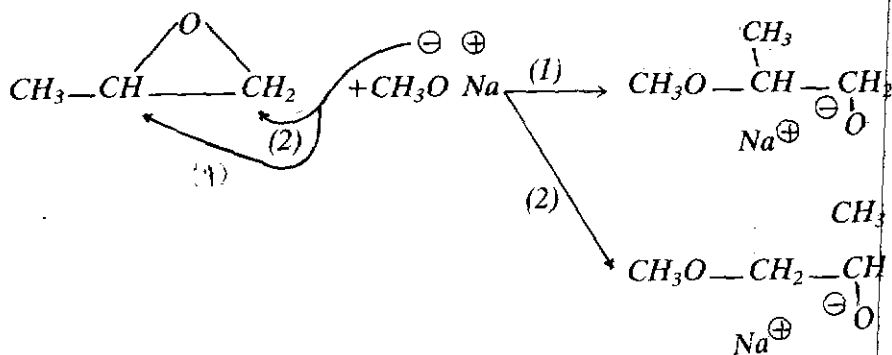
مرحلة التكاثر :



أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة في حالة استخدام مذيب غير بروتوني *Aprotic solvent* وعند غياب العوامل المنبهة للسلسلة النامية *Terminating agents* ولهذا السبب تعد البلمرة الأنايونية للايوكسيدات هي من نوع البلمرة الأنايونية الحية *Living anionic polymerisation* .

عند بلمرة الايوكسيدات غير المتناظرة *unsymmetrical* تفتح الحلقة

باتجاهين ، كما ميين أدناه في حالة استخدام أوكسيد البروبلين .



وقد يبدو لأول وهلة أن هذه التفاعلات ستؤثر على تركيب البوليمر الناتج ولكن في الحقيقة لا يتأثر تركيب البوليمر باتجاه الاضافة حيث تؤدي إلى تكوين بوليمرين متشابهين عدى نهايات السلاسل البوليمرية . أما من الناحية الميكانيكية فيعتقد أن الإضافة تكون محبذة على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية أي التفاعل باتجاه (2) حيث يكون هو الغالب .

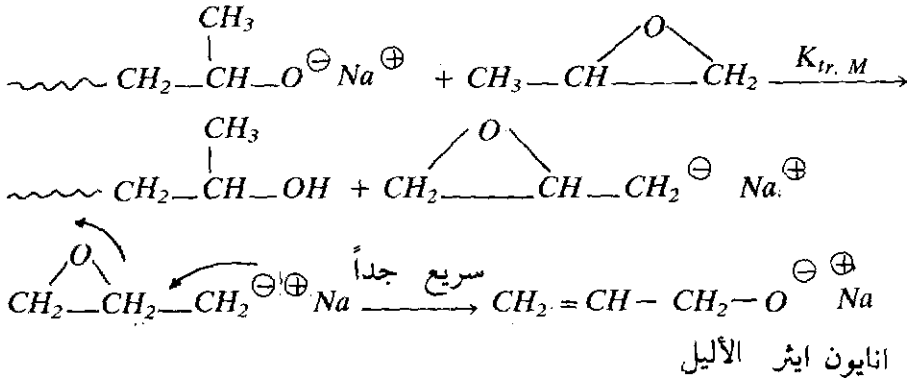
عند بلمرة الايوكسيدات باستخدام ميثوكسيد الصوديوم كعامل مساعد فإن الوزن الجزيئي للبوليمر يزداد تدريجياً مع زمن البلمرة ، أي له سمات البلمرة التكتفية ولكن هذه الحالة ليست صفة عامة فعند بلمرة أوكسيد الاثيلين مثلاً وباستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل مساعد يبقى الوزن الجزيئي للبوليمر ثابتاً خلال البلمرة ، أي أن هذه البلمرة سمات البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية . ويعتقد أن سبب هذا السلوك هو أن البلمرة تتم على سطح العامل المساعد ، ولهذا السبب تكون البلمرة سريعة ويتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي في وقت قصير نسبياً .

وعندما يعتمد الوزن الجزيئي على زمن البلمرة ، يمكن حساب درجة البلمرة بعد مرور زمن معين ، وذلك بتعين نسبة المونومير المتفاعل خلال الفترة الزمنية المعينة وحسب المعادلة الآتية .

درجة البلمرة عند الزمن $(t) = (\bar{D}_p)_t$.

تركيز المونومير الأولى - تركيز المونومير المتبقي بعد مرور مدة من الزمن (t)
تركيز العامل المساعد الأولى

يكون عادة البوليمر المستحصل عليه من بلمرة الايبوكسيدات واطناً في الوزن الجزيئي نسبياً (دون 5000) ، ونادراً ما يبلغ الوزن الجزيئي للبوليمر 10,000 . ويعزى ذلك إلى قلة فعالية حلقة الايبوكسايد تجاه المركز الفعال الأنايوني وإلى حدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير وخاصة إذا كان المونومير أوكسيد الاثلين المعوض مثل أوكسيد البروبيلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية اقتناص بروتون من مجموعة الالكيل المرتبطة بحلقة الايبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الايبوكسيد وتكوين انايون الايثر الأليلي كما هو مبين أدناه :



لهذه البولي ايثرات ذات الوزن الجزيئي الواطيء استخدامات عدة فهي تدخل في صناعة البولي يوريثان ، ولها العديد من الاستخدامات الأخرى وقد سبق الكلام عنها في الفصول السابقة .

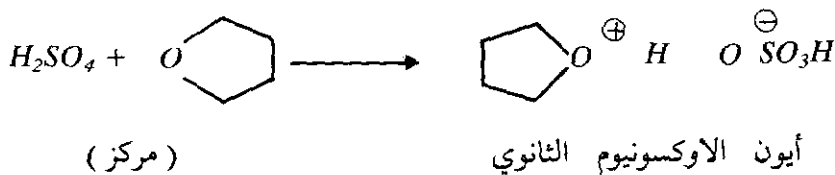
2.2.9 البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية Cationic polymerisation of cyclic ethers

يمكن بلمرة الايبوكسيدات كاتايونياً باستخدام عدد من العوامل المساعدة ،

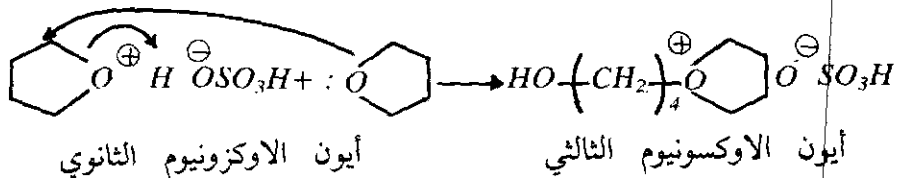
تجرى عملية البلمرة من خلال تكوين ايون الاوكسونيوم *Oxonium ion* الذي يكون بمثابة المركز الفعال . ولتوليد ايون الاوكسونيوم يستخدم عدداً من العوامل المساعدة أهمها :

(أ) الحوامض البروتونية : *Protonic acids* : وتشمل الحوامض البروتونية القوية جداً مثل حامض الكبريتيك المركز ، وثلاثي فلوروحامض الخليك *Tri Fluoroacetic acid* ويمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين ايون الاوكسونيوم في بلمرة الفيوران المهدرج كما يأتي :

تفاعل الحامض البروتوني مع الايثر الحلقي الفيوران المهدرج (ويتكون ايون الاوكسونيوم الثانوي *Secondary oxonium ion* :

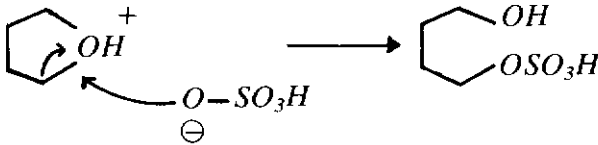


ثم يرتبط ايون الاوكسونيوم الثانوي مع جزيئة أخرى من الايثر الحلقي لتكوين ايون الاوكسونيوم الثالثي *tertiary oxonium ion* ، وهذا مركز فعال قادر على إضافة مونوميرات الايثر الحلقي إلى السلسلة البوليمرية النامية .

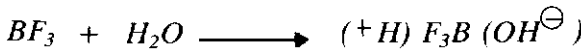


تعتمد مرحلة البدء بهذا الأسلوب اعتماداً كبيراً على طبيعة الأنيون المرافق . فعند استخدام الحوامض البروتونية الضعيفة تؤدي إلى تكوين ايون فيه يكون الأيون المرافق متأرجحاً في الارتباط بين المونومير وبين ايون الاوكسونيوم

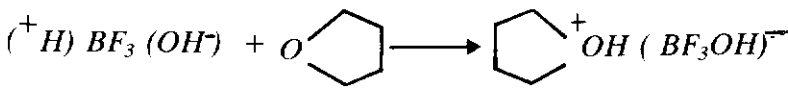
الثانوي . لذلك فتكون غير قادرة على البلمرة من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي وهنا ليس باستطاعة حامض الكبريتيك (بتركيز 10 %) بلمرة الفيوران المهدرج ، لأن أيون الاوكسونيوم الثانوي يتفاعل مع أيون الاوكسونيوم الثالثي القادر على البلمرة :



(ب) حوامض لويس *Lewis acids* : يمكن بلمرة الايثرات الحلقية كاتايونيا باستخدام حوامض لويس مثل BF_3 ، و $SnCl_4$ وبوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتي :

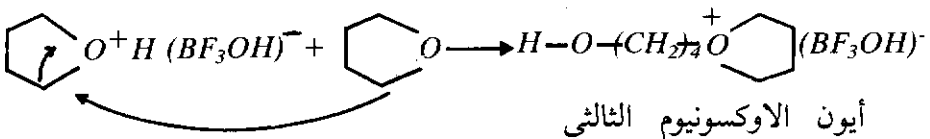


ثم يرتبط المركب المعقد الناتج مع المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثانوي :



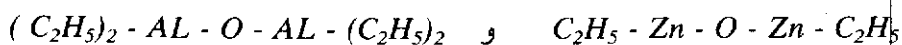
أيون الاوكسونيوم الثانوي

وأخيرا يرتبط بجزيئة أخرى من المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي :

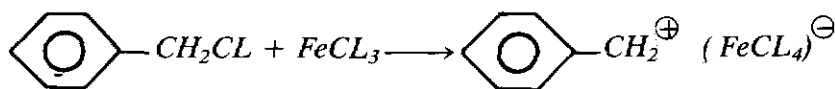
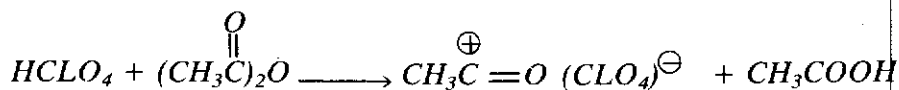


أيون الاوكسونيوم الثالثي

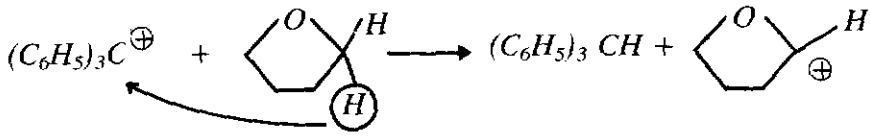
ج- المركبات العضوية المعدنية : *Organometallic compounds* لقد استخدمت أعدادا من المركبات العضوية المعدنية لبلمرة الايثرات الحلقية كاتايونياً أهمها ثنائي أثيل الخارصين $Zn (C_2H_5)_2$ وثلاثي أثيل الألمنيوم $AL (C_2H_5)_3$. وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول ، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي ، وهذا الاعتقاد ضعيف ، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناسقية ، وقد سبق مناقشة تفاصيلها في الفصل الثامن . وحسب الميكانيكية الأخيرة تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية . ومن النواتج الوسطية التي يعتقد تكوينها هي :



د- أيونان الكاربونيوم : *Carbonium ions* : تستخدم أيونات الكاربونيوم في بدء تفاعلات البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية . وتشبه هذه إلى حد كبير الحوامض البروتونية مع استبدال البروتون (H^+) بأيون الكاربونيوم (R^+) . ونذكر بعض التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين أيونات الكاربونيوم :



ويعتقد أن البعض من أيونات الكاربونيوم تقوم ببدء تفاعلات البلمرة وذلك بتجريد *Abstraction* أيون الهيدرايد من المونومير بدلاً من الإضافة إلى المونومير . فعند استخدام $(SbCl_6)^{\ominus} (C_6H_5)_3 C^{\oplus}$ كعامل مساعد لبلمرة *THF* ، تكون مرحلة البدء على النحو الآتي :

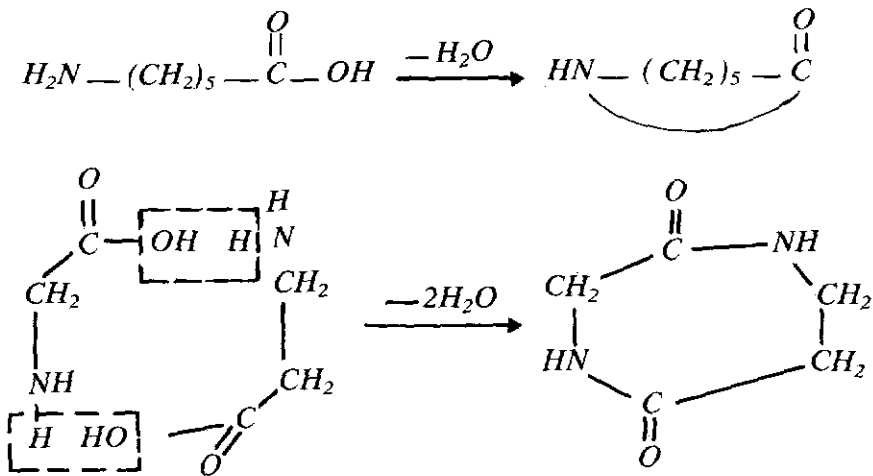


أيون الاوكسونيوم الثالثي

ولا تختلف مرحلة الانتهاء في البلمرة الكاتايونية كثيراً عن البلمرة الكاتايونية،
لمونوميرات الفايثيل (لاحظ الفصل السابع) .

3.9 : بلمرة الأميدات الحلقية Polymerization of cyclic amides

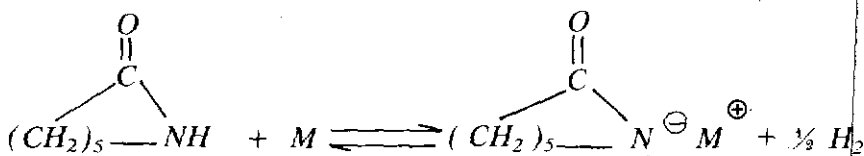
يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالقواعد ،
والعوامل المساعدة الكاتايونية وجزيئات الماء . إن الأميدات الحلقية المعروفة أيضاً
باللاكتام *Lactam* تحضر إما بسحب جزيئة ماء من الحوامض الامينية او بتكاتف
جزيئتي من الحوامض الأمينية وفقد جزيئتين من الماء وتكوين مركب حلقي يحتوي
على دالتين للامايد كما يلي :



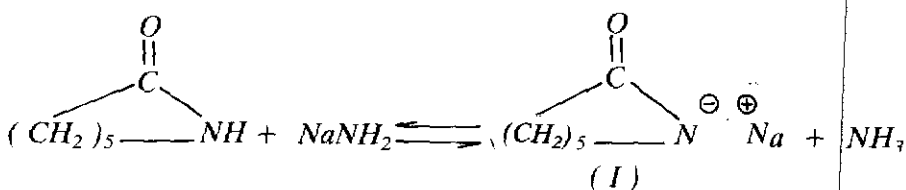
يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية تجارياً كما أسلفنا باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية . وتسمى الأميدات الرباعية الحلقة بـ بيتا - بروبيو - لاكتام *Beta - propiolactam* ، بينما الأميدات الخماسية الحلقة فتسمى كما - بيوتيرولاكتام *Gamma - butyrolactam* أما الأميدات السداسية الحلقة فتسمى دلتا - فاليرولاكتام *Delta - Valerolactam* والسباعية الحلقة 6 - هيكسا كابرولاكتام *Hexa - Caprolactam* 6 ويدعى الأخير تجارياً بـ ايتا - كابرولاكتام *Eta - Caprolactam* .

9 . 3 . 1 البلمرة الانايونية للأميدات *Anionic Polymerization of cyclic amides*

يمكن بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام بادئات أنايونية (القواعد القوية) مثل الفلزات القلوية وهيدريدات الفلزات واميدات الفلزات والمركبات العضوية المعدنية . وتتضمن مرحلة البدء تكوين الانايون من اللاكتام ، ومثال ذلك بلمرة الكبرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :

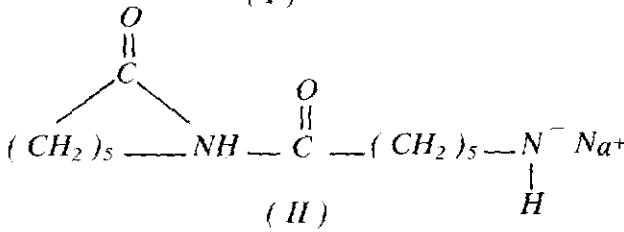
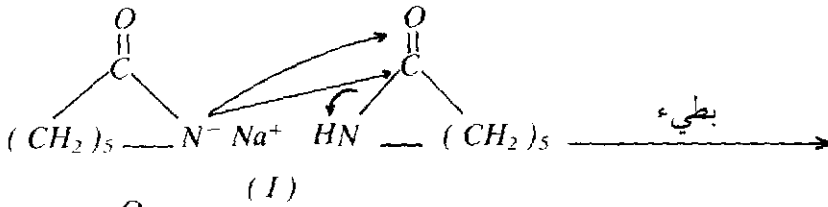


حيث M يمثل الفلز . وعند استخدام مركبات الفلزات كأמיד الصوديوم :

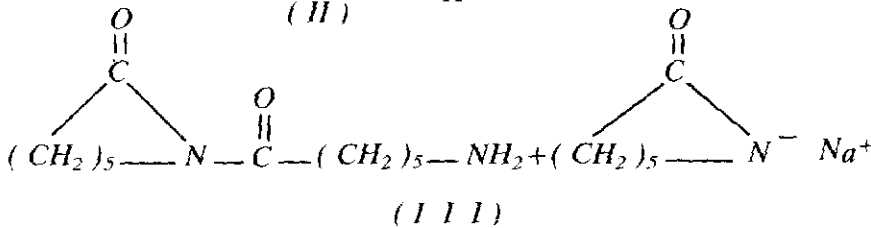
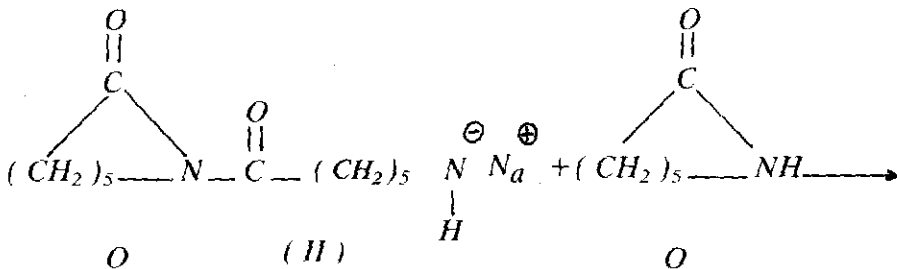


إن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد ، كالهيدروكسيدات والالكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الانايون المتولد في المحلول ، وهذا يؤثر على

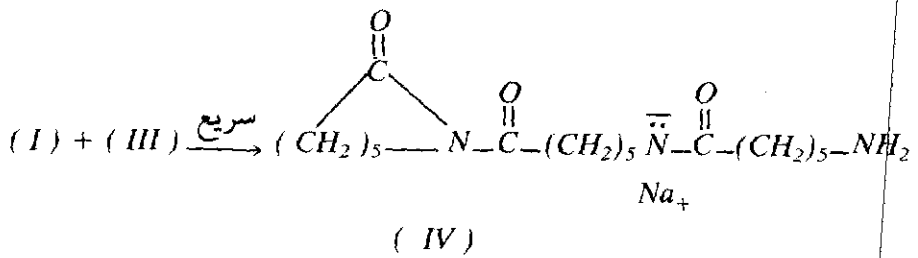
حالة التوازن ولكن عند استخدام الاميدات فإن الامونيا الناتجة يمكن ازالتها من التفاعل بسهولة ، وبذلك يختل التوازن ويتجه التفاعل إلى اليمين ، ثم يتفاعل انايون الاكتام (I) مع جزيئة أخرى من المونومير :



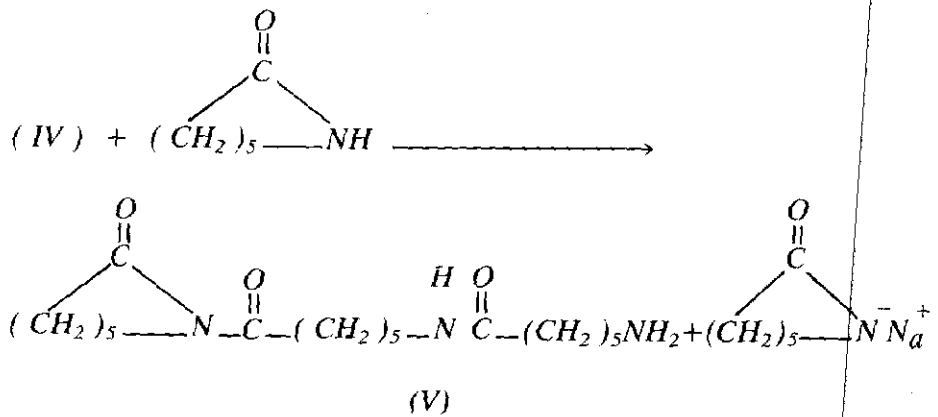
إن انايون الامين الأولى الناتج في المعادلة السابقة (II) يختلف عن انايون الكابرولاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعده مجموعة الكاربونيل عنه ، لذلك فيكون فعالاً جداً ، وبإمكانه تجريد بروتون من المونومير بسرعة :



يعدّ المركب (III) بمثابة المركز الفعال في هذا النوع من البلمرة ، ولقد امكن عملياً عزل هذا المركب وتشخيصه ، ثم يجري التفاعل بين المركب (III) انايون الكابرولاكتام (I) :



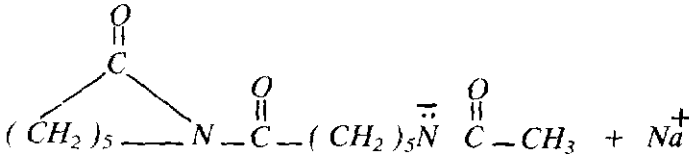
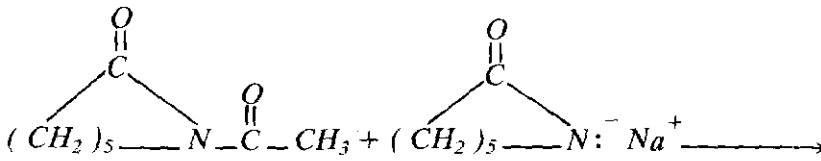
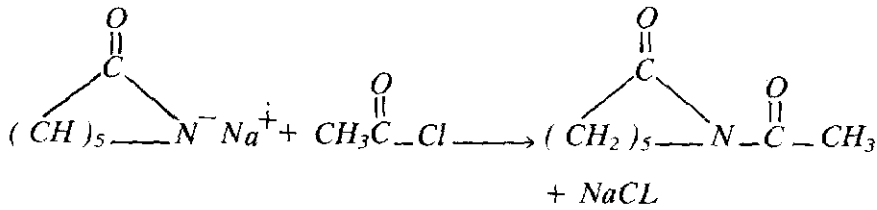
يُجَرِّد الأنايون (IV) بروتون من جزيئة أخرى من المونومير الحلقي وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :



وهكذا تستمر عملية اضافة جزيئات متعددة من المونومير إلى السلسلة البوليمرية النامية . يلاحظ من الميكانيكية السابقة أن البلمرة الأنايونية للاميدات الحلقية تختلف عن الأنواع الأخرى من البلمرة ، سواء الأنايونية أو الكاتايونية أو بواسطة الجذور الحرة في ناحيتين متميزتين هما : 1- إن المركز الفعال هو ليس بجذر حر أو انايون أو كاتايون ولكنه عبارة عن مركب له ارتباطات اميدية حلقية (V) . 2- إن المونومير لا يضاف إلى السلسلة النامية إلا أن انايون المونومير هو الذي يضاف إلى المركز الفعال . إن انايون المونومير يسمى أحياناً بالمونومير المنشط *Activated monomer* .

ونظراً لبطء خطوة تكوين المركب (II) ، وبغية تعجيل العملية تضاف عادة بعض المركبات الأخرى التي تسلك كعوامل مساعدة مشاركة *cocatalyst*

وتدعى هذه احيانا بالمنشطات *Activators* ، مثل هاليدات الاسيل *Acyl halides* والحوامض اللامائية *Anhydrides* ، ومثل هذه المركبات تقوم بتعجيل تكوين الايون المستقر نسبياً (II) ويمكن توضيح خطوات التفاعل في حالة استخدام هذه المركبات على النحو الآتي :



وهناك الصعوبات كثيرة في البلمرة الايونية للايثرات الحلقية منها سهولة حدوث تفاعلات انتقال بروتون ضمن السلسلة البوليمرية إلى المركز النامي وخاصة عند التراكيز الواطئة للمونومير والتي تؤدي بدورها إلى تكون سلاسل بوليمرية متشعبة وتكوين بوليمر ذو وزن جزيئي واسع الانتشار *Polydis perse* .

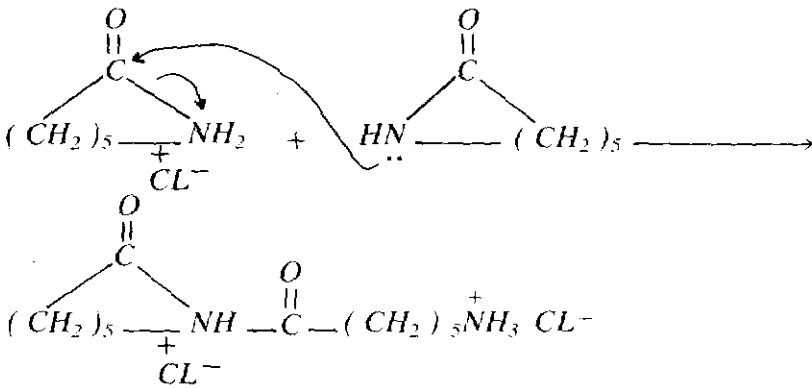
2.3.9 :: البلمرة الكاتايونية للاميدات الحلقية :

تتبلر الاميدات الحلقية كاتايونيا باستخدام بعض العوامل المساعدة ولعل أهمها تجارياً ما يأتي :

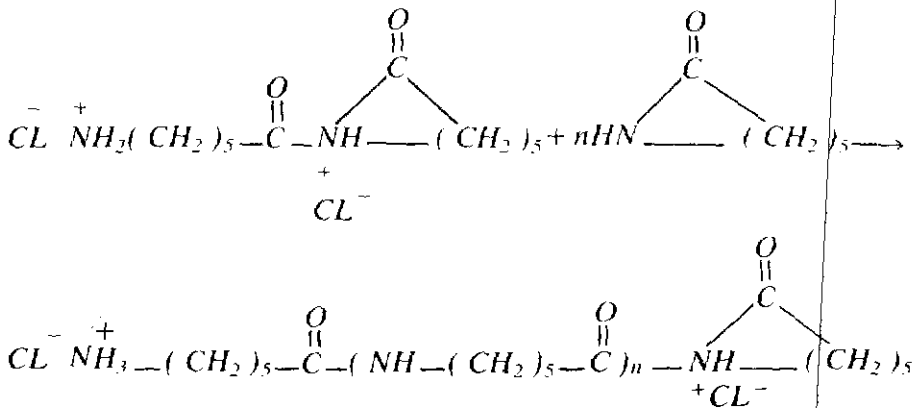
(أ) البلمرة الكاتايونية بواسطة الحوامض البروتونية

Cationic polymerization by protionic acids

تستخدم العديد من الحوامض البروتونية لهذا الغرض مثل حامض الفوسفوريك وحامض الهيدروكلوريك وحامض الهيدروبروميك وبعض الحوامض الكربوكسيلية ، وتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة وعلى النحو الآتي :



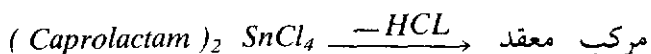
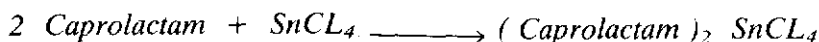
أما مرحلة التكاثر فتتم بالشكل التالي :



تعتمد كفاءة الحامض كبادئ في هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته *Acidity* ، لأن كلاً من مرحلة البدء والتكاثر تتضمن هجوم نيوكلوفيلي *Nucleophilic* من ذرة نتروجين المونومير على مجموعة الكربونيل في اللاكتام .

(ب) البلمرة الكاتايونية باستخدام حوامض لويس :

لقد استخدمت بعض حوامض لويس *Lewis acid* في بلمرة اللاكتام ، أهمها استعمالاً هو كلوريد القصدير $SnCl_4$ ، حيث ترتبط جزيئتان من المونومير مع كلوريد القصدير .

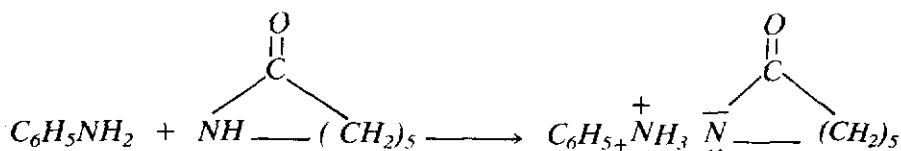


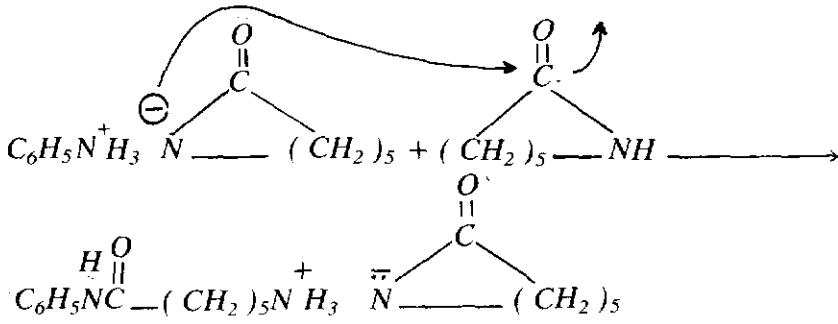
لقد شخص المركب المعقد الناتج بدلالة تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء *infra - red* ووجد أنه يفقد جزيئة كلوريد الهيدروجين ولتكوين مركب معقد آخر يسلك كمركز فعال في هذا النوع من البلمرة .

(ج) البلمرة الكاتايونية للاكتام بواسطة الامينات

Cationic polymerization of Lactams by amines

تستخدم بعض الامينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الانلين *Aniline* أو أمين البنزيل *Benzyl amine* ، وتتضمن مرحلة البدء في هذا النوع من البلمرة الكاتايونية تكوين ملح الامونيوم *Ammonium salt* من جراء تفاعل الامين مع الاكتام على النحو الآتي :



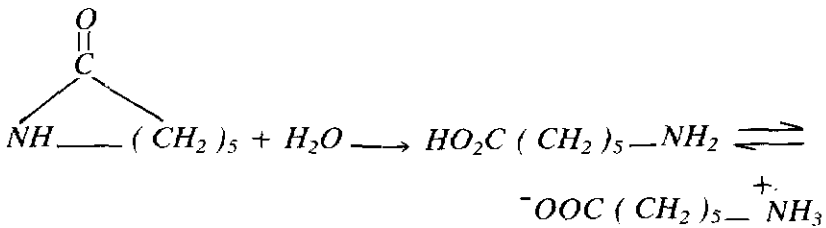


وهكذا يتوالى اضافة المونوميرات إلى السلسلة البوليمرية النامية .

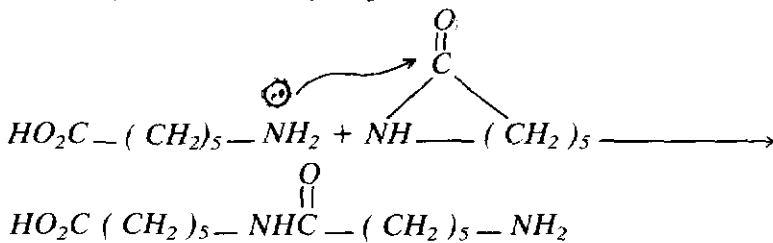
4.9 بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كعامل مساعد :

Polymerization of cyclic amide by water catalysis

تعد بلمرة الكابرو لاكتام باستخدام الماء كعامل مساعد من الطرق الصناعية المهمة ويتضمن التفاعل التحلل المائي *Hydrolysis* للاكتام وتكوين الحامض الاميني :



ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الاميني مع الكابرو لاكتام :

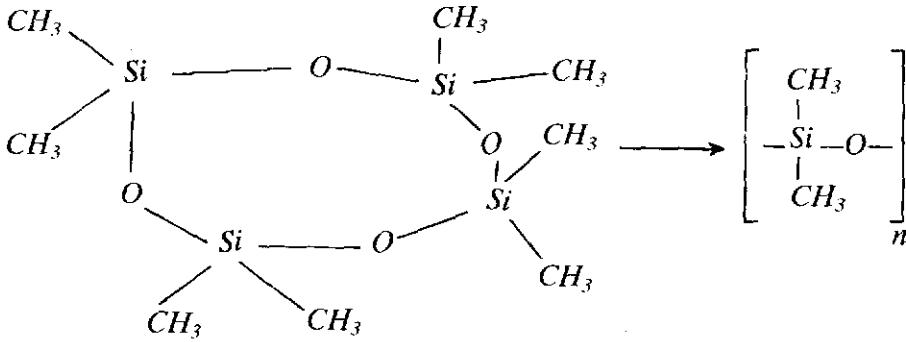


وهكذا يتوالى اضافة المونومير إلى الحامض الاميني الذي يكون بمثابة مركز

فعال .

5.9 بلمرة الساييلوكسانات الحلقية Polymerization of Cyclosiloxanes

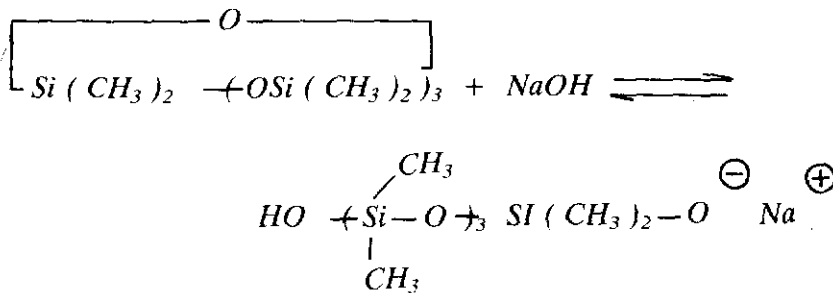
تسمى البولي (ساييلوكسانات) الخيطية تجارياً بالسليوكونات *Silicones* ، وتحضر من الساييلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الانايونية أو الكاتايونية . ولعل أهم من هذه المونوميرات الحلقية تجارياً هو اوكتامثيل سايكلو تتراساييلوكسان *Octamethylcyclotetrasiloxane* .



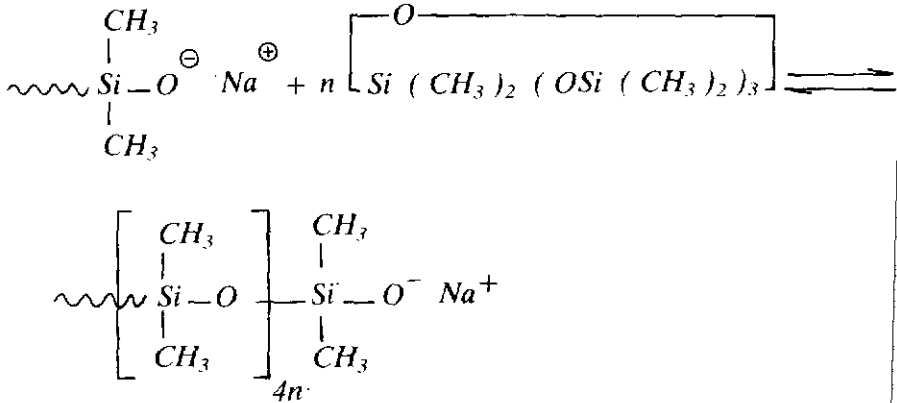
1.5.9 البلمرة الانايونية للساييلوكسانات الحلقية

Anionic polymerisation of cyclic siloxanes

يمكن بلمرة الساييلوكسانات الحلقية انايونياً باستخدام عدد من العوامل المساعدة مثل اكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيدات وبعض المركبات الأخرى مثل $(CH_3)_2SiOK$ أو القواعد . وتتضمن مرحلة البدء التفاعل الآتي :-



أما مرحلة التكاثف فتكون كما يأتي :

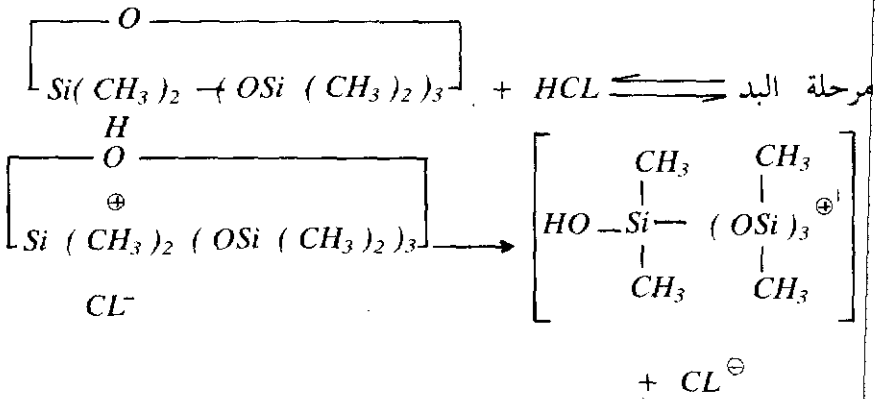


وكلا التفاعلين هما من التفاعلات الباعثة عن النواة *Neocleophilic*

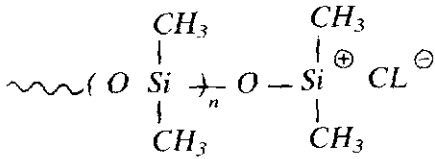
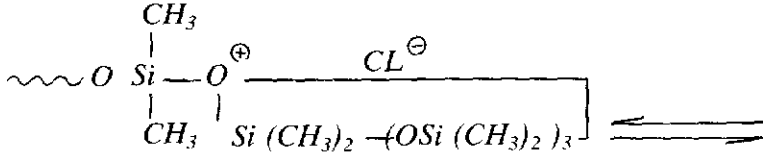
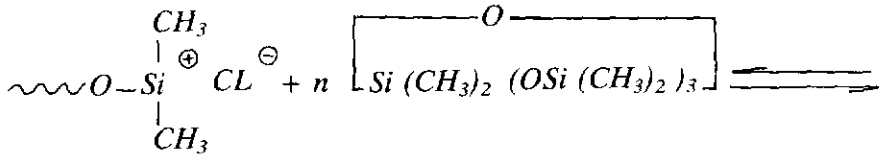
2.5.9 البلمرة الكاتايونية للساييلوكسانات الحلقية :

Cationic polymerization of Cyclic siloxanes

تجري البلمرة الكاتايونية للساييلوكسانات الحلقية عادة باستخدام الحوامض البروتونية *protonic acids* وحوامض لويس كعوامل مساعدة وتجري مرحلة البدء والتكاثف على الشكل الآتي :



مرحلة التكاثف



ويلاحظ أن البلمرة تتم من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي *Terti-ary oxonium ion* الذي يعاني ترتيباً *Rearrangement* فيتحول إلى أيون السيليكونيوم الموجب وهذا يتكاثر كما هو موضح في المعادلات السابقة .

6.9 بلمرة بعض المونوميرات الحلقية الأخرى

يوجد عدداً كبيراً من المونوميرات الحلقية يمكن بلمرتها مثل الامينات الحلقية *cyclic amines* والكبريتيدات الحلقية *cyclic Sulphide* وبعض الحوامض اللامائية مثل *N* - كربوكسي - ألفا - أمينو انهايدرايد *N - Carboxy - alpha amino acid anhydride* وغيرها . ونظراً لأهميتها الصناعية المحدودة فلن نخوض في تفاصيل كيمياء بلمرتها في هذا الكتاب .

7.9 تمارين

س / - : - تمنع في كل من المونوميرات والعوامل المساعدة التالية :

العوامل المساعدة للبلمرية	المونومير
$n - C_4H_9Li$	Propylene oxide: أوكسيد البروبيلين
BF_3	ϵ -Caprolactam كابريولاكتام
H_2SO_4	Butyrolactam بيوتيرولاكتام
$Na OC_2H_5$	Ethyleneimine اثيلين ثيمين
H_2O	Propylene كبريتيد البروبيلين
	Trioxane ثلاثي اوكسان
	Oxacyclobutane أوكزاسايكلوبيوتان

أي من العوامل المساعدة تعتقد أنها ملائمة لبلمرية كل مونومير من المونوميرات السابقة . وأي من العوامل المساعدة تحتاج إلى وجود عوامل مساعدة مشاركة .

بين التفاعلات المتضمنة الخطوات الثلاث لبلمرية كل مونومير باستخدام جميع العوامل المساعدة المناسبة واكتب المعادلات اللازمة .

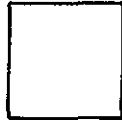
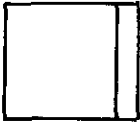
س 2 : ناقش تأثير حجم الحلقة على قابليتها للبلمرية عن طريق الفتح .

س 3 : يتكون بوليمر ذو وزن جزيئي واطئء عند بلمرية أوكسيد البروبيلين انايونياً ناقش ذلك ووضح التفاعلات التي تدعم تفسيرك .

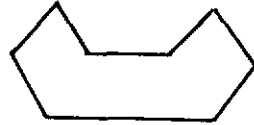
س 4 : وضح تأثير المنشطات Activator على البلمرية الكاتايونية للاثرات الحلقية .

س 5 : وضح تأثير كلوريد الاسيتيل والمونومير المنشط على البلمرية الانايونية للاكتام .

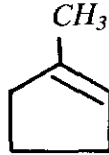
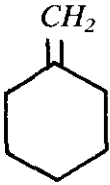
س 6 : قارن بين بلمرية كل من المونوميرين التاليين من حيث سهولة البلمرية مبيناً الأسباب . اكتب المعادلات اللازمة .



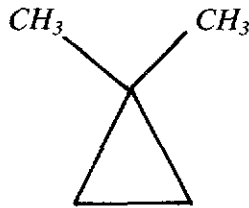
س 7 : أي من الأشكال الحلقية تعتقد أنها أثبتت في أزواج المركبات الحلقية ولماذا ؟ .



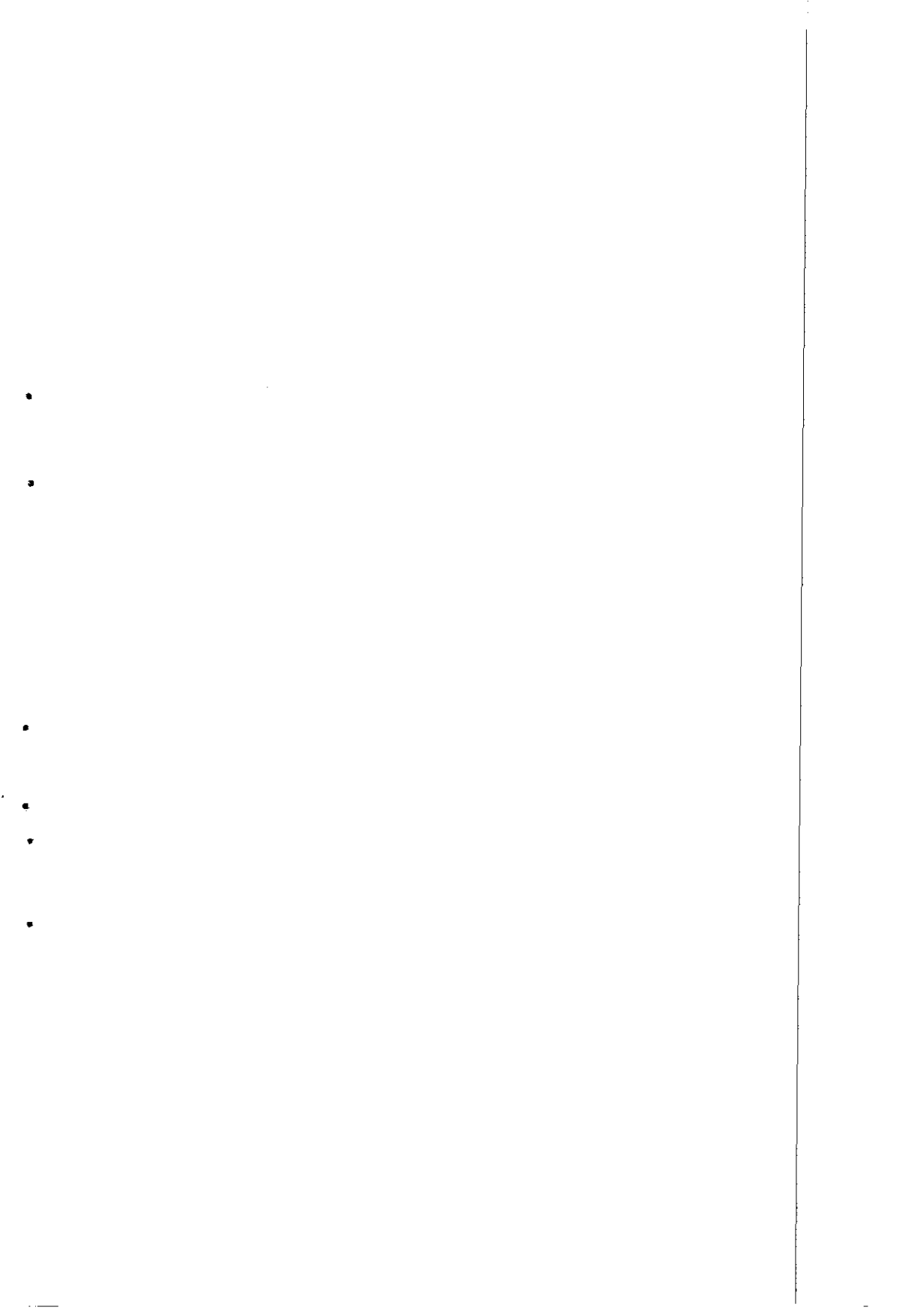
أ -



ب -



ج -



الفصل

10

1.10 أنواع الكوبوليمرات .

1.1.10 الكوبوليمرات العشوائية .

2.1.10 الكوبوليمر المتناوب

3.1.10 الكوبوليمر البلوكي .

4.1.10 الكوبوليمر المطعم .

2.10 الكوبوليمرات التكتفية .

1.2.10 تحضير الكوبوليمرات التكتفية .

2.2.10 بعض استخدامات الكوبوليمرات التكتفية .

3.10 كوبوليمرات الإضافة

1.3.10 تركيب كوبوليمرات الإضافة .

2.3.10 العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب

المواد المتفاعلة .

3.3.10 تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع

الكوبوليمر .

4.3.10 تغير تركيب الكوبوليمر مع نسب التحويل .

5.3.10 إيجاد نسبة فعالية المونومير في البلمرة

المشتركة .

1.4.10 العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة

الجذور الحرة .

2.4.10 العوامل المؤثرة على فعالية المونوميرات في

البلمرة بواسطة الجذور الحرة .

5.10 البلمرة المشتركة الكاتأيونية .

6.10 البلمرة المشتركة الانايونية .

7.10 تمارين .

البلمرة المشتركة والبوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات)

Copolymerization and Copolymers

بدأت دراسة البوليمرات العضوية منذ أكثر من مئة عام ، إلا أن دراسة البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) *copolymers* بدأت في أواخر الثلاثينات من القرن الحالي وذلك من قبل العالم ستادنجر *Stadenger* . ومن بعده حضرت العديد من الكوبوليمرات ويعرف اليوم مئات من الكوبوليمرات المهمة صناعياً .

تطلق عبارة (البلمرة المشتركة *Copolymerization*) على حالات البلمرة التي تتضمن وجود واشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير في عملية البلمرة . ونتيجة للبلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية *Structural unit* . لهذا فيدعى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس *Homopolymer* ، بينما في حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر . إن الكيفية التي ترتبط بها هذه الوحدات التركيبية المختلفة هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثيراً كبيراً على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية .

تمتاز الكوبوليمرات الصناعية بمميزات تطبيقية جيدة إذ بواسطة البلمرة المشتركة يمكن جمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد وبواسطة

البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوىء الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو مخلقة .

وئمة ميزة أخرى للبلمرة المشتركة هي أنه هناك بالإمكان تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغير نسبة المونوميرات المستخدمة . ولغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثلاً صناعياً مهماً وهو مطاط *Acrylonitrile - Butadiene - Styrene copolymer (ABS)* المكون من ثلاث مونوميرات هي الستايرين والبيوتاديين والاكريلونائتريل . فإذا لاحظنا صفات البولي ستايرين نراه هشاً ضعيفاً سهل التكسر وذو مقاومة ضعيفة تجاه المذيبات العضوية المختلفة أو الدهون والزيوت . فصفات البولي ستايرين هذه تحدد من استخداماتها الصناعية . لكن البلمرة المشتركة للستايرين مع مونوميرات أخرى ، مثل البيوتاديين لتكوين مطاط *(SBR)* أو عند اشتراكه في البلمرة مع البيوتاديين والاكريلونائتريل لتكوين مطاط *ABS* ، فإنه يعطي كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعياً ، فقد بلغ إنتاج العالم من مطاط الستايرين لعام 1979 حوالي ثلاث ملايين طن . إن لمطاط *ABS* خصائص ممتازة من حيث درجة انتقاله الزجاجية ومقاومته للمذيبات ولا تقتصر استخدامات كوبوليمرات الستايرين على الاستخدامات المطاطية بل له العديد من الاستخدامات البلاستيكية أيضاً . وهناك العشرات من الأمثلة تدل على أهمية البلمرة المشتركة في تطوير بوليمرات جديدة ملائمة للاستعمالات المختلفة لا يسعنا ذكر جميعها هنا .

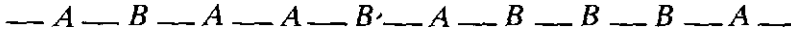
1.10 : أنواع الكوبوليمرات *Types of copolymers*

تصنف الكوبوليمرات إلى أصناف عدة وذلك على أساس ترتيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر وأدناه بعض هذه الأنواع المهمة .

1.1.10 الكوبوليمرات العشوائية *Random copolymers*

تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل

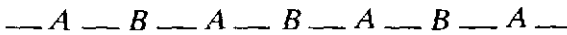
اعتباطي أو عشوائي *Randomly* في السلاسل البوليمرية . لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بـ *A* - و *B* - فيمكن تمثيل تركيب الكوبوليمر العشوائي بالشكل الآتي :



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطاً بين صفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة *A* - وبلمرة *B* - لوحدهما على التوالي . يكون لمثل هذه الكوبوليمرات صفات مطاطية كالمرونة مثلاً ، ولكنها ضعيفة القدرة على التبلور *Crystallisation* إلا إذا تجانس التركيب الكيميائي للوحدات التركيبية . وللكثير من الكوبوليمرات العشوائية أهمية صناعية للمواد المطاطية مثل كوبوليمر (الاثيلين - بروبيلين) ، ومطاط *ABS* ومطاط *SBR* وغيرها ، وكل هذه المواد تحضر بسهولة ورخيصة الثمن .

2.1.10 : الكوبوليمر المتناوب *Alternative copolymers*

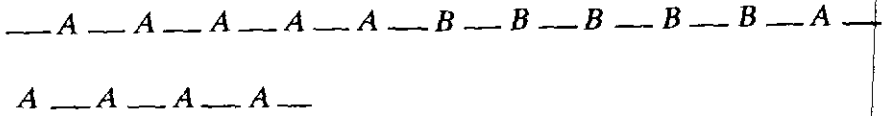
تتناوب في هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة في الترتيب في السلاسل البوليمرية ومثل هذه الكوبوليمرات صعبة التحضير وباهظة الثمن نسبياً . وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور وهذه الكوبوليمرات التركيب الآتي :



إن أهمية هذه الكوبوليمرات قليلة في الوقت الحاضر لأن صفاتها لا تختلف كثيراً عن صفات الكوبوليمرات العشوائية التي تمتاز بسهولة التحضير ورخص الثمن .

3.1.10 : الكوبوليمر الكتلي Block copolymer

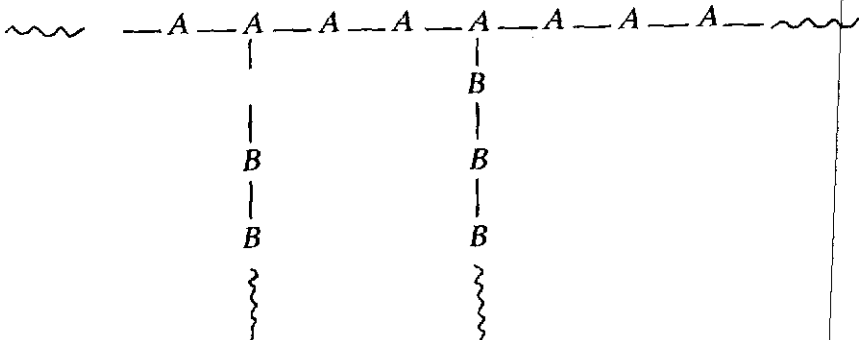
تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات مترابطة في كتل (Blocks) والكتل مرتبطة بعضها البعض الآخر ويقصد بالكتل (Block) مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومير الثاني . تمتاز هذه الكوبوليمرات بأنها تحمل خصائص وصفات كلا من البوليمرين . لذلك فإن لهذه الكوبوليمرات أهمية صناعية كبيرة . ويمكن تمثيل تركيب الكوبوليمر البلوكي كما يأتي :-



4.1.10 : الكوبوليمر المطعم Graft copolymer

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية متكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية . وهذه الكوبوليمرات أهمية كبيرة صناعياً في تحسين صفات البوليمرات شأنها في ذلك شأن التطعيم في النباتات بغية التوصل إلى إنتاج محسن .

وتمثل الكوبوليمرات المطعم كما يأتي :-



2.10 : الكوبوليمرات التكثفية : Condensation copolymers

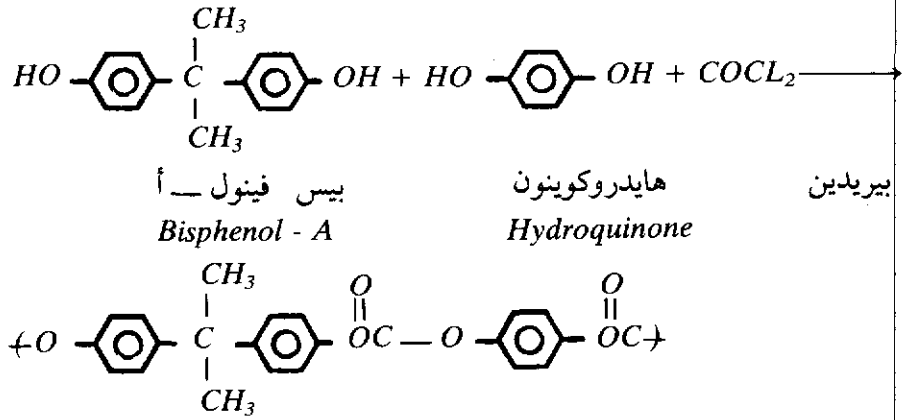
يقصد بالكوبوليمرات التكثفية تلك الناتجة بميكانيكية البلمرة الخطوية وقد سبق الكلام عنها في الفصل الرابع . تشبه الكوبوليمرات التكثفية البوليمرات التكثفية الاعتيادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثفية والبوليمرات التكثفية المتجانسة التي تحضر من مونوميرين ذي مجاميع فعالة فمثلاً بولي (تيرفثالات الاثيلين) *Polyethylene terphthalate* التي تحضر من كلايكول الاثيلين وحامض الترفثاليك فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية تحتوي على نوع واحد من الوحدات التركيبية *Structural unit* وهي تيرفثالات الاثيلين $[CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO]$. أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة كلايكول الاثيلين وكلايكول البرويلين وحامض التيرفثاليك ، حيث هنا توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهي : تيرفثالات الاثيلين $-CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO-$ وتيرفثالات البرويلين $-CH_2-CH_2-CH_2-OCOC_6H_4COO-$.

1.2.10 تحضير الكوبوليمرات التكثفية Preparation of condensation copolymers

تتبع في الصناعة طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثفية . من أهم الكوبوليمرات التكثفية هي الكوبولي اميدات *copolyamides* والكوبولي استرات *copolyesters* ، والكوبولي كاربونات *copolycarbonates* والكوبولي يورثانات *copolyurethanes* .

عندما يراد تحضير الكوبوليمرات التكثفية العشوائية تمزج المونوميرات بعضها ببعض الآخر بنسب معينة أولاً ، ثم تجري عملية البلمرة على المزيج وفق الأسس المتبعة في تحضير البوليمرات المتجانسة راجع (الفصل الثالث) . فمثلاً

عند تكثف البيس فينول-أ والهيدروكوينون *Hydroquinone* مع الفوسجين يتكون كوبولي كربونات عشوائية *Random copolycarbonates* وفقاً للمعادلة الآتية :-



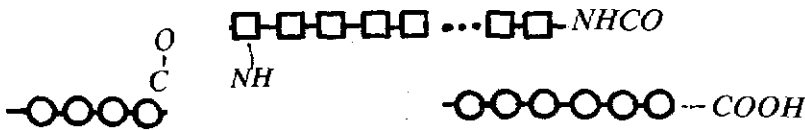
إن كيفية ارتباط وتوزيع المونوميرات المختلفة في السلسلة البوليمرية تحددها المونوميرات المستخدمة وفعالية المجاميع الفعالة في المونوميرات المختلفة . فإذا كان المونوميرين متكافئين في الفعالية الكيميائية فإن الارتباط يعتمد على اعتبارات احصائية فقد يرتبط المونومير بمونومير آخر من نوعه أو بمونومير من نوع آخر ، أما إذا كان المونوميران مختلفان في الفعالية فالسلاسل البوليمرية تكون غنية بالمونومير الأكثر فعالية .

أما تحضير الكوبوليمرات التكثفية المتناوبة فيبدو صعباً من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب *Alternative copolymer* مثل الكوبولي أميد *copolyamide* باستخدام حامض ثنائي الكربوكسيل مثل : $(\text{HOOC} - \text{R} - \text{COOH})$ ونوعين من الدايميانات *Diamine* لها التركيبان التاليان : الأول (I) $\text{NH}_2 - \text{R}' - \text{NH}_2$ والثاني (II) $\text{H}_2\text{N} - \text{R}'' - \text{NH}_2$.

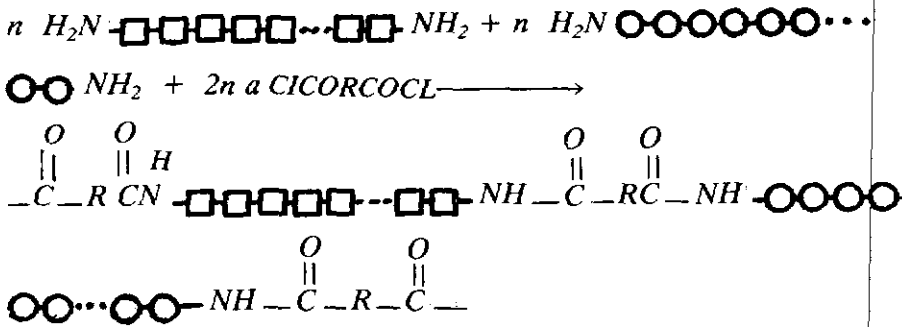
تجري أولاً بلمرة الحامض الثنائي الكربوكسيل مع الأمين الأول (I) بنسبة 1 : 2 فيتكون مركب جديد ثلاثي الجزيء (ثلاثي مير *Trimer*) تركيبه كما يأتي :



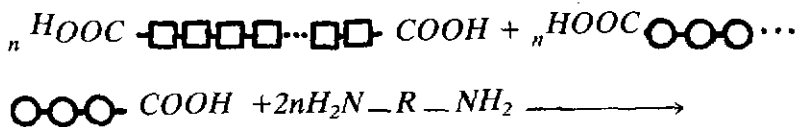
ثم تجري بلمرة (أ) و(ب) بعضها ببعض الآخر لتكوين كوبوليمر تكثفي كتلي :

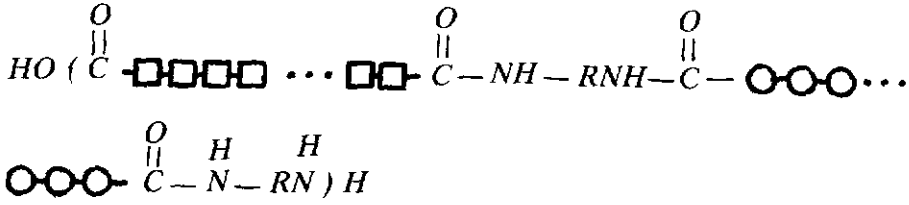


وإذا كانت الكتل المختلفة منتهية بنوع واحد من المجاميع الفعالة فعندئذ يجري ربط هذه الكتل بعضها ببعض الآخر ، وذلك باستخدام مركب آخر ذو مجاميع فعالة مناسبة ، فإذا كانت الكتل مثلاً منتهية بمجاميع الأمينو ، عندئذ يمكن استخدام مركب مثل داي اسيد كلورايد $CLCO - RCOCL$ كما مبين في التفاعل الآتي :



أما إذا كانت الكتل منتهية بمجاميع الكاربوكسيل ، فعندئذ يمكن استخدام مركب ثنائي أميني للربط بينها :

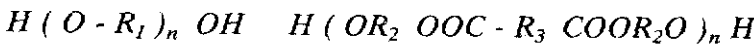




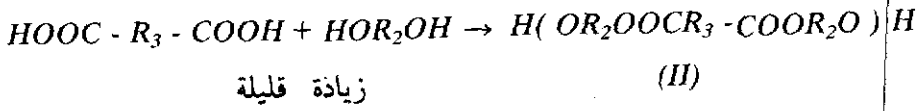
2.2.10 : بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثفية - Applications of condensation copolymers

أهم الكوبوليمرات التكثفية ذات الاستخدامات التطبيقية هي الكوبوليمرات البلوكية والعشوائية والمطعمة وذلك لأن مجال الاستفادة من الكوبوليمرات المتناوبة محدود جداً لكون هذه الكوبوليمرات صعبة التحضير ومكلفة اقتصادياً ، إضافة إلى ذلك فإن خواصها لا تختلف كثيراً عن خواص الكوبوليمرات العشوائية والبلوكية .

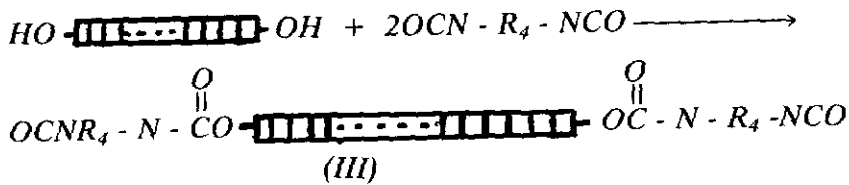
تستعمل البلمرة المشتركة لتغير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية *Crystalline melting point* (T_m) ودرجة الانتقال الزجاجية (T_g) ، والمرونة *Elasticity* ، فشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة إلى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار (T_m) ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة مثلاً . إن مدى الاستفادة من الكوبوليمرات التكثفية أقل من كوبوليمرات الاضافة إلا أن هنالك عدداً من الاستخدامات الصناعية للكوبوليمرات التكثفية البلوكية ولعل أبرز الأمثلة على ذلك في الوقت الحاضر هو تطوير صناعة الألياف المطاطية المعروفة تجارياً تحت اسم سباندكس *Spandex* والذي يمتلك جميع صفات الألياف إضافة إلى الصفات المطاطية . وتخصر من بلوكات بوليمرية ذات نهايات هيدروكسيلية لها التركيبان الآتيان :



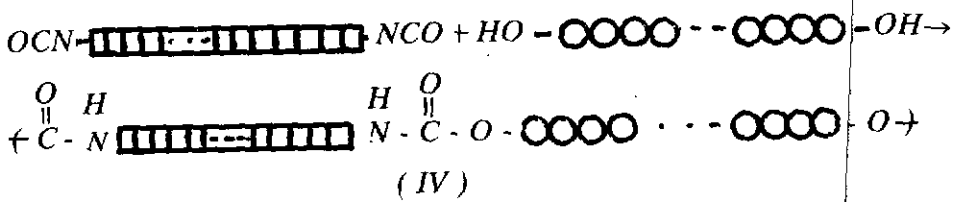
تخضر الكتلة (I) ببلمرة الاثيرات الحلقية *cyclic ethers* أما الكتلة (II) فيحضّر بتكثيف الحوامض الثنائية الكاربوكسيل مع زيادة الدايلولت *Dioles* ثنائية الهيدروكسيل على النحو التالي :



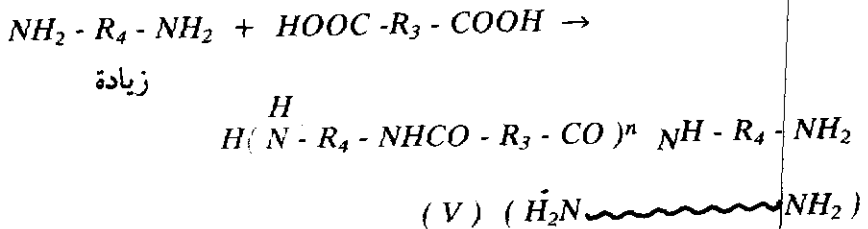
ثم تعامل إحدى الكتل المنتهية بمجاميع الهيدروكسيل مع زيادة من ثنائي ايزوسيانات :



وبعد ذلك يعامل المركب (III) مع النوع الآخر من الكتل هو البولييمر (I) :



أو يعامل المركب (III) مع بوليمر ذو وزن جزيئي واطئ ومنتهي بمجاميع الامينو (V) وهذه المواد تخضر من تفاعل حامض ثنائي الكاربوكسيل مع زيادة من الثنائي أمين :



10.3.1 : تركيب كوبوليمرات الاضافة

Composition of addition copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها . ففي حالة وجود نوعان من المونوميرات أو أكثر فإن كل مونومير في البلمرة المشتركة يسلك سلوكاً يختلف عن بلمرته المجانسة -Homo polymerization . فبعض المونوميرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة وبعضها تقل فعاليتها والأكثر من هذا فإن بعض المونوميرات لا تتبلر بوحدها إطلاقاً غير أنها في البلمرة المشتركة تتبلر بشدة ومن الأمثلة على ذلك : حامض المالك اللامائي *Maleic anhydride* والستيلين *Stilbene* واسترات حامض الفيوماريك *Fumaric acid ester* . وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكميته المستخدمة . وقد وضعت العديد من الدراسات حول كيفية تعيين وكميته الكوبوليمر ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه . فلو تمعنا النظر في البلمرة المشتركة لمونوميرين M_1 و M_2 وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة أيونية أو بواسطة الجذور الحرة ، لأنها متشابهة في الهيكل العام ، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة *Active center* في الكوبوليمر المتكون احدهما ينتهي بالمونومير M_1 وليكن $\sim M_1$ والآخر ينتهي بالمونومير M_2 وليكن $\sim M_2$. إذا اعتبرنا أن فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليمرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهي :



حيث أن K_{11} ، K_{12} ، K_{21} ، K_{22} تمثل ثوابت سرع التفاعلات السابقة . نجد من التفاعلات هذه أن المونومير M_1 يستهلك في التفاعلين 1 و 3 أما المونومير M_2 فيستهلك في التفاعلين 2 و 4 ، كما أن سرعة اختفاء المونومير تمثل

سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلي :-

$$\frac{-dM_1}{dt} = K_{11} [M_1] [M_1] + K_{21} [M_2] [M_1] \dots (5.10)$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = K_{21} [M_1] [M_2] + K_{22} [M_2] [M_2] \dots (6.10)$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التي يدخل بها المونومير في تركيب الكوبوليمر أي أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{K_{11} [M_1] [M_1] + K_{21} [M_2] [M_1]}{K_{12} [M_1] [M_2] + K_{22} [M_2] [M_2]}$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة $[M_1]$ و $[M_2]$ التي لا يمكن تعيينها عملياً إذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة التوازن التي تحصل في النظام فيصبح عندها تركيزي $[M_1]$ و $[M_2]$ متساويين أي أن سرعة التفاعلين 2.10 و 3.10 متساوية أي أنه :

$$K_{21} [M_2] [M_1] = K_{12} [M_1] [M_2]$$

$$[M_1] = \frac{K_{11} [M_2] [M_1]}{K_{12} [M_2]}$$

وبالتعويض عن قيمة $[M_1]$ في المعادلة (7.10) نحصل على :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{K_{11} K_{21} [M_2] [M_1]^2}{K_{12} [M_2]} + K_{21} [M_2] [M_1]}{K_{22} [M_2] [M_2] + K_{21} [M_2] [M_1]} \dots (9.10)$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة (9.10) على $k_{21} [M_2] [M_2]$ وبالتعويض عن قيمة :

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{و} \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

نحصل على :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \dots (10.10)$$

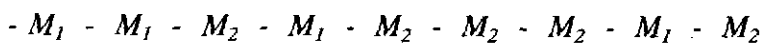
تسمى هذه المعادلة المهمة بمعادلة البلمرة المشتركة *copolymerisation equation* أو معادلة تعين تركيب الكوبوليمر . هي تمثل العلاقة بين تركيزي المونوميرين المستخدميين في البلمرة والنسب المولية لهما في تركيب الكوبوليمر . أما r_1 و r_2 فيشار إليهما عادة بنسب فعالية المونوميرات *Reactivity ratio* حيث أن كلاً منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لإضافة مونومير من نفس نوعه إلى ثابت سرعة التفاعل عند إضافة مونومير من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح . فإذا كانت قيمة r_1 أكثر من الواحد الصحيح فهذا يعني أن المركز الفعال M_1 يفضل إضافة مونومير من نفس نوعه M_1 أي أن المونومير الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة . أما إذا كانت r_1 أقل من الواحد فهذا يعني بأن المركز الفعال يفضل إضافة المونومير الآخر M_2 ، أما إذا كانت $r_1 = 0$ ، فهذا يعني بأن المونومير M_1 لا يمكن أن يتبلر بمفرده إلى بوليمر متجانس *Homopolymer* . وتلخص ما تقدم حول نسب الفعالية *Reactivity ratio* ، r_1 و r_2 بالنقاط الآتية :

1- إذا كان $r_1 = \frac{1}{r_2}$ أي أن $I = r_2 \times r_1 = 1$ فإن المزيج يعطي بلمرة مشتركة مثالية ولكنها غالباً ما تعطي كوبوليمر عشوائي .

2- إذا كان $r_1 = 0$ أو $r_2 = 0$ صفراً فيعني ذلك أن المونومير لا يقدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة ، مثال ذلك حامض المالليك اللامائي إذ هو يكون كوبوليمر متبادل .

3- إذا كان r_1 و r_2 كلاً منهما أصغر من الواحد الصحيح يميل النظام إلى البلمرة المشتركة المتبادلة :

4- إذا كان $r_1 = r_2 = 1$ عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة ، ويكون الكوبوليمر عشوائي . وهنا تكون فعالية المونوميرين متساوية الواحدة تجاه الأخرى وكما يلي :



5 - إذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح . فذلك يؤدي أما إلى مزيج من بوليمرات ذات سلاسل متجانسة ، أي أن كل مونومير يتبلر لوحده أو يؤدي إلى تكوين كوبوليمر بلوكي .

6 - إذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح بينما r_2 أصغر من الواحد الصحيح :

ففي هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونومير الأول M_1 بالدرجة الأولى مع قليل جداً من المونومير الثاني M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحياناً .

10 . 3 . 2 العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة :

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولي - *Mole frac-tion* بدلاً من التركيز ، فإذا افترضنا أن f_1 و f_2 تمثلان الكسر المولي للمونوميرين M_1 , M_2 في المواد الأولية وأن F_1 و F_2 تمثلان الكسور المولية لـ M_1 و M_2 في الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \dots\dots\dots (11.10)$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d [M_1]}{d [M_1] + d [M_2]} \dots\dots\dots (12.10)$$

ويربط المعادلتين (11 . 10) و (12 . 10) مع المعادلة (10 . 10) نحصل على :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_1 f_2}{r_1 f_1 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2} \dots\dots\dots (13.10)$$

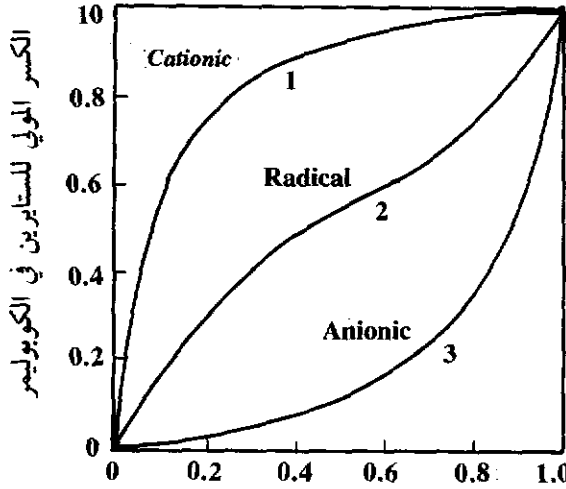
ومعادلة البلمرة المشتركة بهذه الصيغة مألوفة أكثر من المعادلة (10 . 10) . وقد طبقت هذه المعادلة على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية أو بواسطة

الجدور الحرة . إن قيم r_1 و r_2 تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة . فقد وجد أن لقيم r_1 و r_2 تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء *Initiation* ، فعند ما يكون M_1 الستايرين و M_2 مثل ميثا اكريلات *Methyl methacrylate* تكون قيمة r_1 و r_2 ، وكما يلي اعتماداً على نوع البلمرة : -

r_2	r_1	نوع البلمرة
0.46	0.52	البلمرة بواسطة الجدور الحرة
0.1	10	البلمرة الكاتايونية
6	0.1	البلمرة الانايونية

يلاحظ من الشكل (10 . 1) أن مثل ميثا اكريلات (كما هو متوقع) يبدي زيادة في الفعالية عند البلمرة المشتركة الانايونية مع الستايرين ونقصان في الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستايرين ، فعند استخدام مزيج متكافئ من الستايرين ومثيل ميثا اكريلات تكون نسبتها في الكوبوليمر بحدود 1:1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجدور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستايرين عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ويكون معظمه من مثل ميثا اكريلات عند البلمرة المشتركة الانايونية . لهذا يبدو أن في البلمرة المشتركة الايونية شيء من التقيد لأن هنالك عدداً قليلاً من المونوميرات التي يمكن أن تتبلر بالطريقة الايونية ومتكافئة في فعاليتها ، غير أن معظم المونوميرات غير المعاقبة فراغياً يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجدور الحرة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجدور الحرة كطريقة عامة .

والجدير بالذكر هو أن تركيب الكوبوليمر ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتجانسة ، فمثلاً لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتي البدء والانهاء ، وكذلك لا تتأثر بوجود أو غياب العوامل



الكسر المولي للستايرين في مزيج المواد الأولية (F_1)

شكل (10 . 1) تأثير نوع البلمرة على التركيب . العلاقة بين ، F_1 و F_2 للستايرين - ميثيل ميثا اكريلات 1 - عند البلمرة الكاتايونية 2 - البلمرة بواسطة الجذور الحرة 3 - عند البلمرة الانايونية ، باستخدام $SnCl_4$ وبيروكسيد البنزويل و Na /الامونيا المسال على التوالي .

الممانعة *Inhibitors* للبلمرة ، أو العوامل الناقلة للسلسلة النامية *Chain transfer- ing agents* . لا تعتمد ، في حالات كثيرة ، على درجة الحرارة ، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر . كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ *Initiator* المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات . فمثلاً نحصل على نفس تركيب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ، بغض النظر عن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحراري للعوامل البادئة مثل (*AIBN*) أو البيروكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئي أو التحلل الاشعاعي أو بواسطة تفاعلات الاكسدة والاختزال ، فهي تؤدي جميعاً إلى تحرير جذور حرة لبدء التفاعل .

3.3.10 : تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر :

لقد وجد أن لنسبة فعالية المونومير *Monomer reactivity ratio* تأثير كبير

على نوع الكوبوليمر الناتج . وعلى هذا الأساس تقسم الكوبوليمرات إلى ثلاثة اصناف رئيسية اعتماداً على قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين $(r_1 r_2)$ وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح ، أو أكبر من الواحد ، الصحيح أو مساوياً للواحد وكنا قد اعطينا ملخصاً لهذه الحالات في الفقرة 1.3.10 . وفيما يلي بعض تطبيقات هذه الاستنتاجات :

(أ) البلمرة المشتركة المثالية Ideal copolymerisation :

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالي عندما تكون قيمة $I = r_1 r_2$ أي أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبدي نفس الأفضلية لإضافة أي من المونوميرات ، تحت هذه الظروف تكون :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}} \dots \dots \dots (14.10)$$

أو أن : $r_2 = \frac{1}{r_1}$

ويربط المعادلة (14.10) مع المعادلتين (12.10) و (13.10) نحصل على :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \dots \dots \dots (15.10)$$

ويربط المعادلتين (14.10) و (13.10) نحصل على :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \dots \dots \dots (16.10)$$

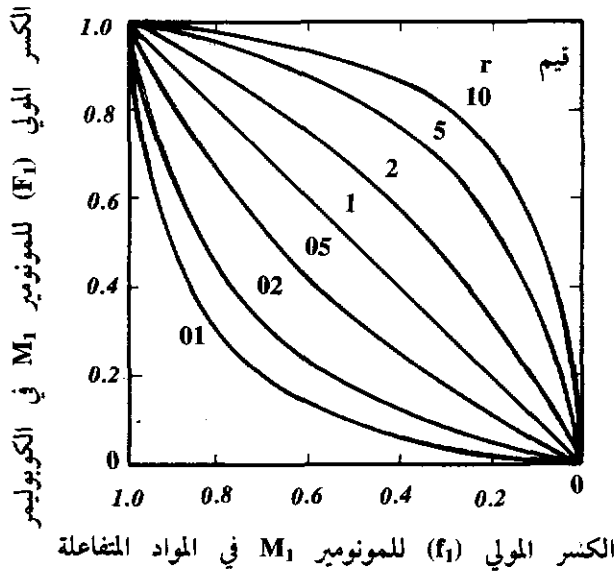
إن السلوك المثالي ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضاً ، فعندما تكون $I = r_2 = r_1$ أي أن للمونوميرين نفس الفعالية تجاه أي من المراكز الفعالة M_1 و M_2 في هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونوميرات

المتسخدمة في البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونوميرات بشكل عشوائي في السلسلة البوليمرية . أما عندما تكون نسبة فعالية المونوميرين مختلفة أي أن :

$$r_1 > 1 \quad , \quad r_2 < 1$$

$$r_1 < 1 \quad , \quad r_2 > 1$$

نتيجة لذلك يحتوي الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومير الأكثر فعالية موزعاً بشكل اعتباطي في سلسلة البوليمر ويمثل الشكل (2.10) العلاقة بين الكسر المولي F_1 للمونومير M_1 من الكوبوليمر الناتج والكسر المولي f_1 للمونومير في المواد المتفاعلة يلاحظ من الشكل (2.10) أن الكوبوليمر يحتوي على نسبة أعلى من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أكبر من 1 ونسبة أقل من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أصغر من 1 ($r_1 > 1$) .



الشكل 2.10 العلاقة بين F_1 (الكسر المولي للمونومير M_1 في الكوبوليمر) وبين f_1 (الكسر المولي للمونومير M_1 في مزيج التفاعل عند بدأ التفاعل) وذلك لقيم مختلفة لـ r_1 بحيث أن $r_1 = r_2 x_{F_1}$.

تستنتج مما سبق ذكره أن البلمرة المشتركة المثالية لا تنتج كوبوليمر يحتوي على نسب معقولة من المونوميرين إذا كان الاختلاف بين فعاليتي المونوميرين كبيراً ، فإذا كانت $r_1 = 10$ و $r_2 = 0.1$ فإن الكوبوليمر الناتج يحتوي على نسبة ضئيلة جداً من المونومير M_2 . وهذا يعني أنه إذا استعمل المونومير M_2 بنسبة مئوية مولية قدرها 80 ($f_2 = 0.80$) فإن الكوبوليمر الناتج سيحتوي نسبة مئوية مولية قدرها 71 % من المونومير M_2 ، إذ يصبح ($F_2 = 0.71$) .

(ب) البلمرة المشتركة المتناوبة : Alternative copolymerisation

يتكون كوبوليمر متناوب *Alternative* عندما يكون $r_2 = r_1$ ، ففي هذه الحالة يدخل كلا المونوميرين في تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أي أن $F_1 = 0.5$ أو أن $I = dM_1 / dM_2$ وهذا يعني بأن المركز الفعال M_1 يستطيع أن يضيف المونومير M_2 فقط والمركز الفعال M_2 يضيف المونومير M_1 فقط ، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب المولية للمونوميرات المستخدمة في البلمرة . ويلاحظ مثل هذا السلوك في حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة . في هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات بالشكل التالي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = I \quad \dots \dots \dots (17.10)$$

إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أي أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب ($r_1 r_2$) عن الواحد الصحيح يزداد الميل إلى السلوك المتناوب ، وعندما تكون $r_2 = r_1 = 1$ صفر فيحصل هناك تناوب تام في تركيب الكوبوليمر الناتج . ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات إذا أخذنا

نظاماً تكون فيه r_2 مساوية للنصف وأن r_1 تتغير قيمها من الصفر إلى الاثنین (2 - 0) وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج في هذه الحالات المختلفة يلاحظ التغيرات الموضحة في الشكل 3.10. فعندما تكون $r_1 = 2$ يظهر النظام السلوك المثالي وكلما قل r_1 عن الاثنین يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الاستدلال على ذلك من اقتراب قيم r_1, r_2 من الصفر. يلاحظ من الشكل (3.10) الذي يمثل العلاقة بين F_1 و f_1 عند قيم مختلفة لـ r_1 أن نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البياني الذي يعبر عن تساوي قيم F_1 و f_1 تمثل البلمرة المشتركة الازوتروبية *Azeotropic copolymerisation*. يمكن التوصل إلى الظروف التي تحصل عندها البلمرة المشتركة الازوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة (10.10) في الظروف الازوتروبية حيث تكون:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \dots \dots \dots (18.10)$$

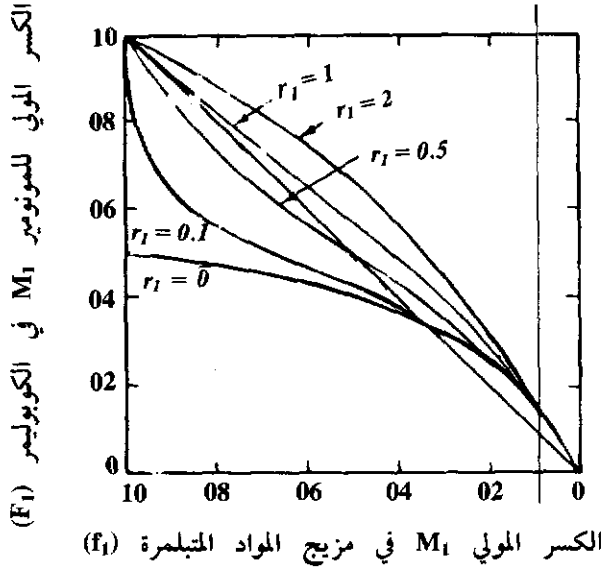
ويربط المعادلتين (18.10) و (10.10) نحصل على:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \dots \dots \dots (19.10)$$

ويمكن كتابة المعادلة بدلالة الكسر المولي كما يلي :-

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} \dots \dots \dots (20.10)$$

وقد تظهر أحياناً حالة خاصة عندما تكون نسبة فعاليّتي المونوميرين مختلفة اختلافاً كبيراً أي أن $r_1 < 1, r_2 > 1$ ففي هذه الحالة يميل المركز الفعال إلى إضافة مونومير آخر من نوعه أي أنه يتكون بوليمر متجانس *Homopolymers* لكلا المونوميرين وأبسط مثال على ذلك هو البلمرة المشتركة للستايرين مع خلات - الفايثيل *Vinyl acetate* بواسطة الجذور الحرة إذ أن فعالية الستايرين تبلغ 55 بينما تبلغ فعالية خلات الفايثيل 0.01.



شكل (3.10) بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج (F_1) على مكونات مزيج المواد المتبلرة (f_1) عند قيم مختلفة لـ r_1 واحتفاظ r_2 بقيمة 0.5 .

(ج) البلمرة المشتركة الكتلية : Block copolymerisation

عندما يكون كلا من r_1 و r_2 أكبر من الواحد ($r_1 > 1$ و $r_2 > 1$) أي أن $r_1 r_2 > 1$ يميل النظام في اتجاه تكوين كوبوليمر بلوكي *Block copolymer* أي أن السلسلة البوليمرية تحتوي على كتلي المونوميرين . وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامل المساعدة التناسقية ، يمكن الحصول على كوبوليمر بلوكي من إضافة المونوميرات على التوالي ويفضل استعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة لأن العمر الزمني للسلاسل النامية في البلمرة باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة يكون قصيراً جداً . وهناك حالات شاذة تكون فيها r_1 و r_2 أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهذا يؤدي إلى البلمرة المتجانسة *Homopolymerization* لكل مونومير لوحده .

4.3.10 Variation of copolymer : تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل composition with conversion

تعتبر معادلات البلمرة المشتركة السابقة الذكر عن التركيب الانفي للكوبوليمر ، لأن تركيب الكوبوليمر يختلف عن نسب المونوميرات المستخدمة في معظم الحالات عدا حالات خاصة . فحالما يتبلر أحد المونوميرات ويدخل في تركيب الكوبوليمر يحصل هناك اختلاف في نسبة المونوميرات المتبقية في مزيج البلمرة ويميل محتوى المزيج إلى وجود زيادة من المونومير الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل . يمكن إيجاد التركيب الانفي للكوبوليمر بدلالة نسبة التحويل $Con-$ version ratio وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة (10. 10) . فلو أخذنا نظاماً يحتوي على M مول من المونوميرين اللذين يدخلان في تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس ، وفرضنا بأن الكوبوليمر المتكون يحتوي على نسبة أعلى من المونومير M_1 نسبة إلى كميته في مزيج البلمرة أي أنه $(f_1 < F_1)$ ، فعندما يتبلر (dM) مول من المونوميرات فسيحتوي الكوبوليمر عندئذ على $F_1 dM$ مول من المونومير M_1 وسيبقى في مزيج التفاعل $(f_1 - df_1) (M - dM)$ مول من المونومير M_1 ، أي أن كمية المونومير تمثل التغير في عدد مولات M_1 قبل وبعد التفاعل :

$$Mf_1 - (M - dM) (f_1 - df_1) = F_1 dM \dots\dots\dots (21, 10)$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على $df_1 dM$ لصغرها نحصل على المعادلة بالشكل الذي يمكن تكاملها :

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = Ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)} \dots\dots(22. 10)$$

حيث أن M_0 و $(f_1)_0$ تمثل القيم الأولية لكل من m و f_1 على التوالي . تعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل التي تساوي $(1 - M / M_0)$ وتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيم F_1 بما يساويها

(13. 10) يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهي :-

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0}{f_1 - \sigma} \right]^\delta \dots (23. 10)$$

$$\beta = \frac{r_1}{(1 - r_1)} \quad \alpha = \frac{r_2}{(1 - r_2)} \quad \text{حيث أن :}$$

$$\delta = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \quad \sigma = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

يمكن بواسطة المعادلة (23. 10) إيجاد العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ومقدار النقصان في المواد المتفاعلة (نسبة التحويل) وذلك باستخدام برمجة خاصة بالحاسبة الالكترونية التي بإمكانها أن توجد العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل ونسبة المونوميرات مباشرة وبشكل خط بياني لا مجال للدخول في تفاصيلها هنا .

5.3.10 : إيجاد نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة Determination of monomer reactivity ratio Copolymerization

توجد طرق عدة لتحديد نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة ، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونوميرات في مزيج البلمرة ، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر *Elemental analysis* والطرق الطيفية *Spectroscopic methods* مثل استخدام الأشعة فوق البنفسجية *Ultraviolet* والأشعة تحت الحمراء *Infra - red* ، وطيف الرنين المغناطيسي *Nuclear magnetic resonance* وكذلك الطرق المعتمدة على قياس النشاط الإشعاعي عند استخدام مركبات النظائر المشعة .

تحضر كوبوليمرات مختلفة باستخدام نسب مختلفة من المونوميرات ثم تحلل مكونات الكوبوليمرات الناتجة وتعوض النتائج المستحصل عليها في المعادلة التالية

(24. 10) الناتجة عن ترتيب المعادلة (23. 10) .

$$\frac{f_1 (1 - 2 F_1)}{F_1 (1 - f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2 (F_1 - 1)}{F_1 (1 - f_1)^2} \right] r_1 \dots \dots \dots (24. 10)$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ومعامل r_1 نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل r_1 ومقطعه عند المحور الصادي يمثل r_2 .
يبين الجدول 1.10 قيماً لنسب الفعالية *Activity ratio* لبعض المونوميرات المهمة صناعياً في البلمرة المشتركة .

4.10 : البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Free radical copolymerization

تكلمنا في الفقرات السابقة عن الخواص العامة للبلمرة المشتركة بغض النظر عن نوع البلمرة التي قد تتم بواسطة الجذور الحرة أو بواسطة البلمرة الأيونية ، وفي هذه الفقرة ستناقش بعض الخواص النوعية للبلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة والعوامل المؤثرة عليها :

1.4.10 : العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة : Factors affecting Free radical copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الانتهاء ، كما وجد في العديد من الدراسات أيضاً أن نسب فعالية المونوميرات لا تعتمد على طبيعة وسط التفاعل أي أن قيم r وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما إذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلة أو في المحاليل أو في العوالق . إلا أنه وجد في حالات خاصة من البلمرة المشتركة في الأوساط المستحلبة أو العالقة بأنها تعطي كوبوليمر يختلف تركيبه عن الكوبوليمر المحضر بطريقة الكتلة أو في المحاليل ، وربما يعود سبب ذلك إلى اختلاف قابلية ذوبان المونوميرين في الوسط المستحلب أو العالق أو قد يعود السبب للاختلاف في

جدول 1.10

نسب الفعالية لبعض المونوميرات المهمة عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

درجة الحرارة °م	r_2	r_1	المونومير M_2	المونومير M_1
40	0.3	0.02	3, 1 - بيوتاديين	اكربونتريل
80	1.22	0.15	مثيل ميثا اكريلات	
60	0.40	0.04	ستايرين	
50	0.05	4.2	خلات الفاينيل	
60	0.04	2.7	كلوريد الفاينيل	
90	0.25	0.75	مثيل ميثا اكريلات	3, 1 - بيوتاديين
50	0.58	1.35	ستايرين	
50	0.035	8.8	كلوريد الفاينيل	
60	0.52	0.46	ستايرين	مثيل ميثا اكريلات
60	0.015	20	خلات الفاينيل	
68	0.1	10	كلوريد الفاينيل	
60	0.01	55	خلات الفاينيل	ستايرين
60	0.02	17	كلوريد الفاينيل	
60	1.68	0.23	كلوريد الفاينيل	خلات الفاينيل

سرعة انتشار كل من المونوميرين إلى الجسيمة الغروية في الأوساط المستحلبة .

أ - تأثير درجة الحرارة : إن لدرجة الحرارة تأثير ضئيل على نسب فعالية المونوميرات ، فقد وجد بأن قيم r_2 و r_1 للستايرين ومثيل ميثا اكريلات هي 0.52 و 0.46 عندما تكون درجة حرارة التفاعل 60 م° . وتبلغ قيمها 0.59 و 0.54 عندما تكون درجة الحرارة 131 م° .

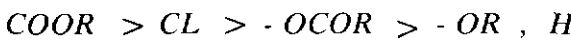
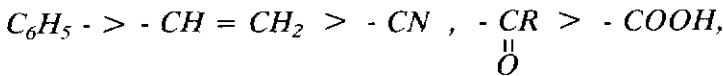
ب - تأثير الضغط *Effect of pressure* : إن للضغط تأثير قليل نسبياً على نسب فعالية المونوميرات ، وبزيادة الضغط تصبح قيم نسب الفعالية r قريبة من السلوك المثالي للبلمرة المشتركة ووجد في إحدى الدراسات التي أجريت لبيان تأثير الضغط على البلمرة المشتركة لمثيل ميثا اكريلات والكريلوترييل فقد وجد ان قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين $r_2 r_1$ كانت 0.16 عندما أجريت البلمرة المشتركة تحت الضغط الجوي ، وبلغت 0.54 تحت ضغط 100 جو و 0.91 تحت ضغط قدرة 1000 جو .

2.4.10 : العوامل المؤثرة على فعالية المونوميرات في البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة :

إن نسبة فعالية المونومير مهمة جداً في دراسة العلاقة بين تركيب الكوبوليمر وفعالية تفاعلات الإضافة للجذور الحرة إلا أن نسبة فعالية المونوميرات تعتمد على عدة عوامل أهمها .

(أ) : ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرنينية :

إن وجود مجاميع معينة معوضة على الفايثيل تزيد من فعالية المونومير تجاه الجذور الحرة . وقد وجد أن نسبة فعالية المونومير تزداد بزيادة ثبات التراكيب الرنينية للجذر الحر المتكون . وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعوضة المناسبة . وقد وجد في عدد من الدراسات بأن المجاميع المعوضة الآتية تزيد من فعالية المونوميرات الفايثيلية المهمة تجارياً حسب التسلسل التالي :-



يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم في زيادة ثبات الجذور الحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترولونات باي التي تساهم في تزويد المركب بأشكال رنينية جيدة .

ب - تأثير الاعاقة الفراغية Effect of Steric hindrance

تعتمد سرعة تفاعلات الجذور الحرة مع المونوميرات على عوامل الاعاقة الفراغية إلى حد كبير ، ووجد في عدد من الدراسات أن سرعة تفاعلات الاثيلين الثنائي والثلاثي والرابعي التعويض مع الجذور الحرة تقل بزيادة الاعاقة الفراغية حول أصرة الفايثيل . يبين الجدول (10 . 2) سرعة تفاعلات هذه المونوميرات مع الجذر الحر للستايرين ، يلاحظ أن تراكلورواثيلين قليل الفعالية جداً بسبب الاعاقة الفراغية للمجاميع المعوضة الأربعة . بينما كلوريد الفايثيليدين أكثرهم فعالية بسبب قلة الاعاقة الفراغية .

جدول (10 . 2)

ثابت سرعة تفاعل بعض المونوميرات المعوضة مع الجذر الحر للبولي ستايرين

المونومير	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة تفاعل المونومير مع الجذر الحر للبولي ستايرين
كلوريد الفايثيليدين	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CL} \\ \\ \text{CL} \end{array}$	78
سيس 1 . 2 - ثنائي كلورو اثيلين	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{CL} \quad \text{CL} \end{array}$	0.6
ترانس 1 . 2 - ثنائي كلورو اثيلين	$\begin{array}{c} \text{CL} \\ \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{CL} \end{array}$	3.9
رباعي كلورو اثيلين	$\begin{array}{c} \text{CL} \quad \text{CL} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{CL} \quad \text{CL} \end{array}$	0.7

ويلاحظ أن تعويض الفايثيل بمجاميع الكيلية يزيد من فعالية المونومير عن طريق زيادة ثبات الفايثيل ولكنه في الوقت نفسه يقلل من الفعالية بسبب الاعاقة

الفراغية . فعند اختيار المونومير المناسب يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والناجتين عن تعويض بعض المجاميع الخاصة على الفايثيل .

5.10 : البلمرة المشتركة الايونية : Ionic copolymerization

تختلف البلمرة المشتركة الايونية (كاتايونية وانايونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة في عدد من الاعتبارات منها :

1 - إن عدد الكومونوميرات التي تتبلمر ايونياً محدود نسبياً لأن الكومونوميرات *Comonomer* التي تتبلمر كاتايونياً يجب أن تحتوي على مجاميع واهبة للالكترونات في المواقع المناسبة للجزيئة ، بينما يجب أن تحتوي الكومونوميرات التي تتبلمر انايونياً على مجاميع ساحبة للالكترونات في مواقع مناسبة من الجزيئة .

2 - تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالي *Ideal copolymerisation* أي أن $r_1 r_2$ تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعني أن فعالية المونوميرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبياً .

3 - تعتمد نسبة فعالية المونوميرات (r) على نوع البادئات المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة ، وبذلك تختلف كلياً عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة . سنناقش فيما يلي خصائص كل نوع من البلمرة المشتركة الايونية والعوامل المؤثرة عليها .

1.5.10 البلمرة المشتركة الكاتايونية : Cationic copolymerization

تعتمد فعالية المونوميرات في البلمرة المشتركة الكاتايونية على طبيعة المجموعة المعوضة ومدى مساهمتها في زيادة الكثافة الالكترونية *Electron density* عند الأصرة المزدوجة ومدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكاربونيوم الناتج بواسطة

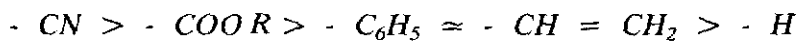
الرين . تعتمد فعالية المونومير أيضاً على ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الايون المرافق ودرجة الحرارة . ويمكن ترتيب أهم المونوميرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية حسب فعاليتها على النحو التالي :

أثيرات الفايثيل *Vinyl ethers* < الايزوبيوتلين < الستايرين = ايزوبرين

من ناحية اخرى وجد أن المونوميرات التي تحتوي على مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل الأكريلونتريل وكلوريد الفايثيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتايونية . أما بالنسبة للإعاقة الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة إذ تقل فعالية المونوميرات بازدياد الإعاقة الفراغية للمونومير .

205.10 البلمرة المشتركة الانايونية : Anionic copolymerization

تعتمد فعالية المونومير في البلمرة المشتركة الانايونية على طبيعة المجموعة المعوضة كما في البلمرة المشتركة الكاتايونية فتزداد فعالية المونومير بازدياد قوة المجموعة المعوضة في سحب الإلكترونات والتي بدورها تزيد من ثبات التراكيب الرنينية لايون الكاربان أيون *Carbanion* المتكون . وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعوضة حسب فعاليتها كما يأتي :



أما المونوميرات الحاوية على مجاميع واهبة للإلكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الانايونية . وتتأثر البلمرة المشتركة الانايونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية مثل درجة الحرارة والإعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والايون الموجب المرافق (ايون كيكن) ولا يسع المجال في هذا الكتاب للتكلم عن جميع هذه العوامل بالتفصيل . ونوصي بمراجعة الكتب المختصة بهذه المواضيع .

6.10 تمارين

س 1 : عرف البلمرة المشتركة ثم بين أهم الفوائد التي يمكننا الحصول عليها من البلمرة المشتركة .

س 2 : صنف الكوبوليمرات من حيث .

أ - ترتيب تسلسل الوحدات المتكررة في السلسلة الجزيئية .

ب - الميكانيكية التي تتم بها البلمرة المشتركة .

س 3 : إذا كان لديك مونومران M_1 و M_2 قابلان للبلمرة المشتركة حاول

أن تشتق معادلة البلمرة المشتركة *Copolymerization equation*

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_2] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}$$

حيث r_1 و r_2 هي نسبة فعالية المونومرين M_1 و M_2 على التوالي .

س 4 : ما هو استنتاجك فيما يخص البلمرة المشتركة بين مونومرين في

الحالات الآتية :

$$1 = r_2 \times r_1 \quad \text{أ}$$

$$r_1 = \text{صفر} \quad \text{و} \quad r_2 = \text{صفر} \quad \text{ب}$$

$$r_1 < 1 \quad \text{و} \quad r_2 < 1 \quad \text{ج}$$

$$r_1 < 1 \quad \text{و} \quad r_2 > 1 \quad \text{د}$$

س 5 : اكتب ما تعرفه عن العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة التي تتم

كما يأتي :-

١ - بطريقة الجذور الحرة .

٢ - الأنايونية .

٣ - الكاتايونية .

س 6 : هل يمكن قيام بلمرة مشتركة بين كل من المونومرات الآتية؟
بين الأسباب .

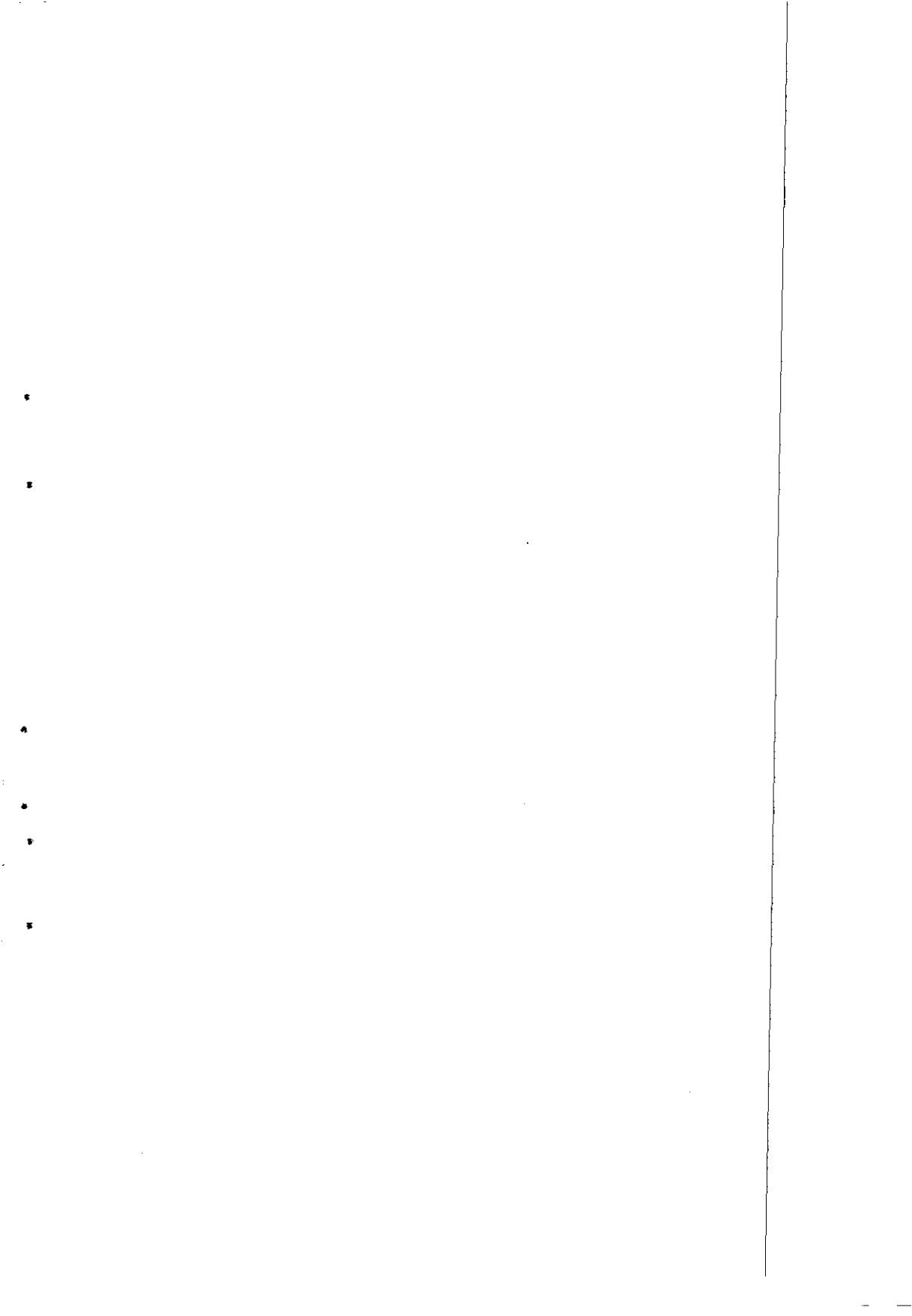
- Vinyl acetat + Styrene ?* } أ - البلمرة المشتركة الانايونية بين الستارين واخلات الفايثيل
- Maleic anhyrides .Styrene* } ب - البلمرة المشتركة الكاتايونية بين المالميثيك انها يدرأيد والستارين
- Ethylene + propylene* } ج - البلمرة المشتركة بالجذور الحرة بين الاثيلين والبروبيلين

خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

- 1.11 الخواص الفيزيائية للبوليمرات
 - 1.1.11 التبلور ودرجة الانصهار
 - 2.1.11 الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي
- 2.11 الخواص الميكانيكية للبوليمرات
 - 1.2.11 قوة الشد .
 - 2.2.11 قوة الرص (قوة التصادم) .
 - 3.2.11 خواص ميكانيكية أخرى .
- 3.11 تحليل البوليمرات
 - 1.3.11 التحليل الحراري
 - 2.3.11 التحليلات الوزنية الحرارية .
- 4.11 التحليل الطيفي للبوليمرات
 - 1.4.11 التحليل بواسطة اطياف الاشعة تحت الحمراء .
 - 2.4.11 الاطياف فوق البنفسجية .
 - 3.4.11 اطياف الرنين المغناطيسي
- 5.11 تمارين

الفصل

11



خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

Polymer properties , Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة كقوة الشد *Tensile strength* وقابليتها للتنافذ وقوة التصادم *Impact strength* والمرونة *Elasticity* وقابليتها للاستطالة *Elongation* ، وشفافيتها ، ومقاومتها للظروف البيئية ، ومقاومتها للحراة *Heat resistance* ، وثباتها الحراري *Thermal stability* ، وديمومتها *Durability* وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة . إن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التي لها علاقة بهذه الاستخدامات وفي هذا الفصل سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها .

1.11 الخصائص الفيزيائية للبوليمرات

Physical properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى بوليمرات متبلورة *crystalline polymers* وبوليمرات غير متبلورة *Amorphous polymers* وتدعى أحياناً بالبوليمرات الزجاجية *Glassy polymers* وهناك نوعاً ثالثاً يكون وسطاً بين النوعين المذكورين آنفاً ويسمى هذا النوع بالبوليمرات شبه المتبلورة *semicrystal-line polymers*

ويختلف مفهوم البلورة *crystallinity* في البوليمرات عما هو معروف في المركبات العضوية واللاعضوية ، وذلك بسبب ضخامة وزن وحجم الجزيئة البوليمرية فالتبلور في البوليمرات تعني تكوين تراكيب منتظمة *ordered structures* ونادراً ما تتكون بلورات منفردة *single crystal* ، ذات اشكال هندسية ثابتة وكما هو مألوف مع المركبات البسيطة العضوية واللاعضوية .

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمرية منتشرة بشكل غير منتظم . وتعد هذه الانظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) *Frozen Liquids* وكما هو الحال في الزجاج الاعتيادي . أن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة ، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج ، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة .

1.1.11 التبلور ودرجة الانصهار

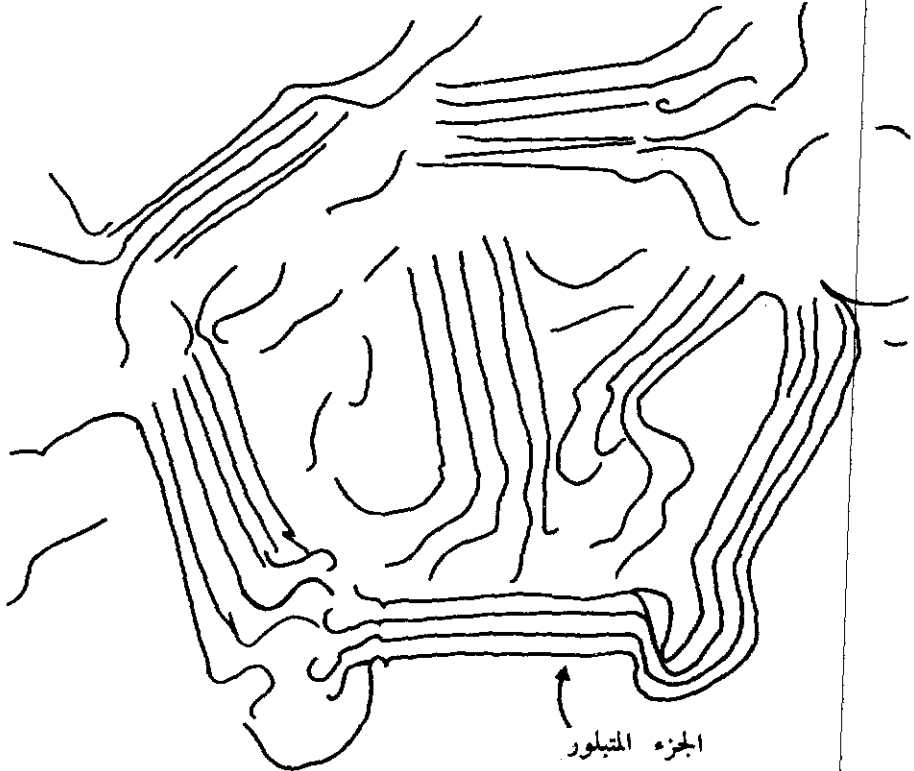
Crystallinity and crystalline melting point

إن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة . ففي أغلب الأحيان تترتب بعض اجزاء السلاسل البوليمرية ، وتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي اجزاء السلاسل البوليمرية فتبقى موزعة بشكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة) . والنسبة بين المناطق المنتظمة المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) تدعى بدرجة التبلور - *Degree of crystallinity* ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها بواسطة تشتت الاشعة السينية *X - ray deffraction* ، أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهناك طرقاً أخرى تعتمد على القياسات الحرارية *Enthalpy Measurements* .

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان للتبلور في البوليمرات . فحسب المفهوم

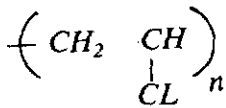
الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتب بعض اجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة ، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية *Microscopy* وجد أنها تكون عادة بشكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتدعى هذه النظرية بـ *Fringed Micel theory* ويوضح الشكل 11 . 1 نموذجاً لهذا النوع من التبلور . أما المفهوم الثاني فقد وضع بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بلورات بوليمرية منفردة *single crystal* من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات *Folds* المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوي السلسلة البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتدعى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية *Folded chain theory* ويوضح الشكل 11 . 2 نموذجاً لهذه التراكيب البلورية الناتجة عن انطواء السلاسل البوليمرية .

تعتمد درجة التبلور *Degree of crystallinity* على عدة عوامل منها طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية ، وحجمها ، ومدى قطبيتها ودرجة تفرع السلاسل البوليمرية والانتظام الفراغي *stereoregularity* للسلاسل البوليمرية وغيرها . ولوحظ أنه كلما كانت السلاسل البوليمرية متجانسة وذات وحدات تركيبية منتظمة فراغياً كلما ازدادت القوى البينية للجزيئات *Inter-molecular forces* ، وبذلك تزداد قابلية البوليمر على التبلور . وكلما ازدادت درجة التفرع وكانت الوحدات التركيبية في سلاسل البوليمر غير منتظمة فراغياً كان البوليمر أقل قدرة على التبلور . وعلى سبيل المثال نلاحظ أن البولي إثيلين الواطيء الكثافة (*LDPE*) المحضر بطريقة البلمرة بواسطة الجذور الحرة والذي يكون متفرعاً يكون أقل قدرة على التبلور (درجة التبلور حوالي 55%) من البولي إثيلين العالي الكثافة المحضر بالبلمرة التناسقية (درجة التبلور أكثر من 90%) . كذلك فإن البولي برويلين الأتاكتيكي *Atactic polypropylene* يكون غير متبلور ، ولكن البولي برويلين الأيزوتاكتيكي يكون ذات درجة عالية من التبلور . كما أن بولي (كلوريد الفايثيليد) يكون ذات درجة عالية من التبلور أما بولي



الشكل 11 . 1 : الاجزاء البلورية المنغمرة بين المناطق غير المتبلورة وتدعى بـ **ed Micel Fring**

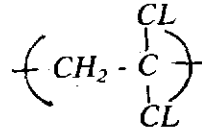
(كلوريد الفايثيل) فإنه بوليمر غير متبلور وذلك بسبب الانتظام الفراغي للأول كما هو ملاحظ من التركيب الكيميائي لكلا البوليمرين أدناه :



بولي (كلوريد الفايثيل)

بوليمر غير متبلور (Amorphous)

Asymmetric molecule

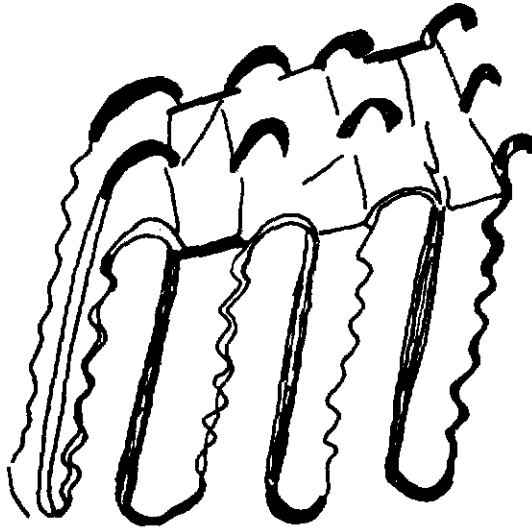


بولي (كلوريد الفايثيلدين)

بوليمر متبلور **crystalline**

جزيئة منتظمة *Symmetrical molecule*

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هي سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئاً *Quenching* تكون درجة البلورة واطئة أما التبريد البطيء فتزيد درجة التبلور ومن الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء



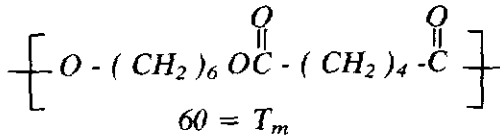
الشكل 11 . 2 : البلورة المنفردة الناتجة عن الانطواءات المنتظمة للسلسلة البوليمرية
Folded chain Theory بلورة منفردة مطوية من البولي أثيلين .

العضوية كاختيار المذيب المناسب ، ودرجة الحرارة المناسبة وكيفية الترسيب من
 المحاليل الساخنة *Hot precipitation* .

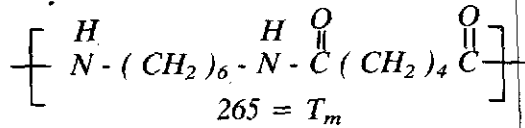
تمتاز البوليمرات المتبلورة *crystalline polymers* بمتانتها وارتفاع درجات
 انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم
 بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية .

من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها
 البلورية *crystalline melting point* ويرمز لها عادة (T_m) ، وهي الدرجة
 الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية ، تقاس درجة الانصهار البلورية
 للبوليمرات بعدة طرق منها باستخدام المجاهر المستقطبة *Polarising microscope*
 أو بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي *Enthalpy* مثل
Differential (DSC) Scanning و *(DTA) Differential thermal Analysis*
Calorimerty وغيرها . إن درجة الانصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على

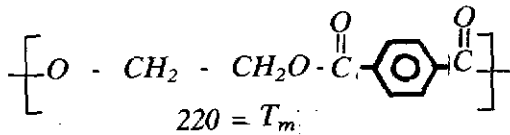
درجة التبلور ، فالبولي ستايرين الاعتيادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة 100°م وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية أما البولي ستايرين الايزوتاكتيكي المتبلور فله درجة انصهار بلورية تبلغ 230°م . تعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها : الوزن الجزيئي للبوليمر ، ووجود التراكيب الاروماتية في سلاسل البوليمر والقوى البينية الجزيئية ودرجة الانتظام الفراغي وغيرها . ويقال ، بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة الذكر فنجد مثلاً أن للنايلون 66 درجة انصهار T_m تبلغ 265°م أما درجة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ 60°م . ويعود السبب في ذلك إلى وجود الأواصر الهيدروجينية القوية في الأول وضئالتها في الثاني . بينما ينصهر البولي (تيرفتالات الاثيلين) في درجة حرارة تقرب من 220°م . وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الانصهار إلى وجود التراكيب الاروماتية في السلاسل البوليمرية . لاحظ التراكيب الكيميائية للبوليمرات الآتية ، ودرجات انصهارها البلورية :



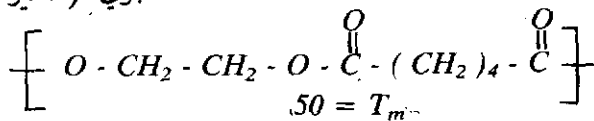
بولي (اديبات الهكسامثيلين)



نايلون - 66



بولي (تيرفتالات الاثيلين)



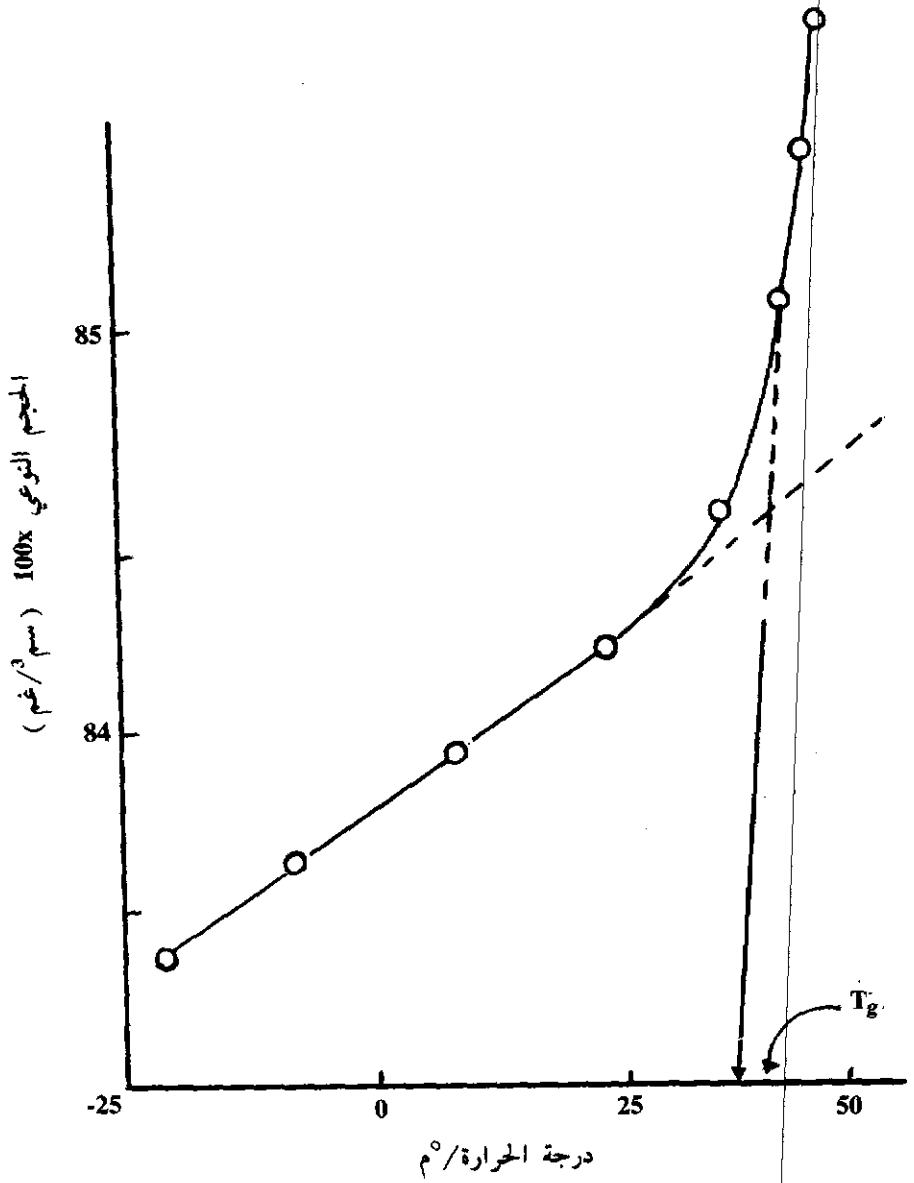
بولي (اديبات الاثيلين)

2.1.11 الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy state and glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحصل فيها ظاهرة تدعى بفوق التبريد *supercooling* ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية *Glassy state* من دون أن تبلور ، ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفي حدود بضع درجات من الحرارة. وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو مادة زجاجية ، وتسمى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي *Glass - transition temperature* . أن هذا النوع من الانتقال *Transition* لا يعتبر انتقالاً حقيقياً من الناحية الترموديناميكية ، لهذا السبب يسمى هذا النوع من الانتقال بالانتقال الثانوي *secondary transtion* . يرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بـ (T_g) . ويمكن تعيين درجة الانتقال الزجاجي بطرق عدة ولعل أهمها في الطرق المعتمدة على قياس التغير الحاصل في الحجم مع تغير درجة الحرارة ، فيحصل عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي ويوضح الشكل (3 . 11) كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة . يلاحظ من الشكل أن معامل التمدد *Coefficient of expansion* فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .

تختلف درجة الانتقال (T_g) عن درجة الانصهار البلورية (T_m) فعند درجة الانصهار البلورية يتحول البوليمر من صلب متبلور إلى سائل ويعتبر هذا الانتقال أو التحول انتقالاً حقيقياً من المرتبة الأولى *First order transition* ففي المنصهر تكون للجزيئات البوليمرية حرية نسبية للحركة بينما تكون الحركة محدودة خلال الانتقال الزجاجي حيث تكون لبعض اجزاء السلاسل البوليمرية حرية في الحركة الموضعية وهذه الحركة الموضعية هي السبب في تغير خواص البوليمر من صلب إلى مرن وزيادة الصفات المطاطية فيه . وازضافة إلى التغير الحاصل في الصفات الميكانيكية فعند درجة الانتقال الزجاجي تحصل تغيرات أخرى في العديد



الشكل 11 . 3 : كيفية إيجاد درجة الانتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفايثيل) بتغير درجة الحرارة ، °م .

من الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار *Refractive index* ، التوصيل الحراري *Thermal conductivity* ، السعة الحرارية *Heat*

capacity والانتالبي *Enthalpy* ويمكن استخدام أي من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هنالك أجهزة عدة تعتمد في قياس الـ T_g على دراسة تغير الانتالبي مع تغير درجة الحرارة مثل *DSC* و *DTA* وغيرهما .

يجب أن تكون درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات المستعملة في صناعة المواد البلاستيكية فوق درجات الحرارة الاعتيادية . أما بالنسبة للبوليمرات المطاطية فيجب أن تكون درجة انتقالها الزجاجي أوطأ من درجات الحرارة الاعتيادية والتي تستخدم فيها البوليمر ، أي أن استخدامها يكون عادة فوق درجة انتقال الزجاجية كمطاط الايزوبرين الذي يبلغ الـ T_g له (-72°م) ومطاط الكلوربرين الذي له درجة انتقال زجاجي قدره (-50°م) .

أما العوامل المؤثرة على درجة الانتقال الزجاجي فلا تختلف كثيراً عن العوامل المؤثرة على درجة الانصهار البلورية كالقوى الجزيئية البينية *Intermolec*

جدول 1.11

القيم التقريبية لدرجات الانتقال الزجاجية ودرجات الانصهار لبعض البوليمرات المهمة صناعياً

T_m °م	T_g °م	البوليمر
30	70-	<i>cis - polyisoprene</i> سيز بولي ايزوبرين
60	50-	<i>Trans - polyisoprene</i> ترانس بولي ايزوبرين
212	87	<i>Poly (vinyl chloride)</i> بولي (كلوريد الفايثيل)
240	100	<i>isotactic - polystyrene</i> بولي ستايرين (ايزوتاكتيكي)
50	70	<i>Poly (ethylene adipate)</i> بولي (ادييات الاثيلين)
270	80	<i>Poly (ethylene terphthalate)</i> بولي (تيرفثالات الاثيلين)
137	-120	<i>Poluethylene</i> بولي اثيلين
176	-18	<i>Polypropylene</i> بولي بروبلين

تابع جدول 1.11

T_m °م	T_g °م	البوليمر	
148	-90	Poly (1,4 - 4butadiene)	بولي بيوتاديين
327	126	Poly (tetrafluoroe thylene)	بولي (تترافلورواثيلين)
730	50.	Cellulose nitrate	نترات السليلوز
260	150	Bisphenol -A Polycarbonate (أ)	بولي (كاربونات البس فينول- أ)
317	130	Poly (acry, onitrile)	بولي (اكريلونتريل)
225	50	Poly (Caprolactam)	نايلون - 6

ووجود الجاميع الاروماتية أو الحلقية المتصلة بالوحدة المتكررة ، وكذلك التفرعات الجانبية ، وفي حالات البلمرة المشتركة ، ووجود المددات -plasticizers أو عدمها والانتظام الفراغي للوحدات المتكررة وغيرها من العوامل . إلا أن أكثر هذه العوامل تأثيراً هي البلمرة المشتركة copolymerization ثم وجود المددات . لقد وجد بأن درجة الانتقال الزجاجي تنخفض بواسطة البلمرة المشتركة وكذلك عند استخدام المددات . إن تأثير البلمرة المشتركة أعظم من تأثير المددات على درجة الانصهار البلورية ، ولكن تأثير المددات plasticizers أكثر من تأثير البلمرة المشتركة على درجة الانتقال الزجاجية .

تدل الدراسات العلمية على أن درجة الانتقال الزجاجية تتراوح بين نصف وثلثي درجة الانصهار البلورية مقاسة بالدرجات المطلقة ويوضح الجدول 1. 11 درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار البلورية لبعض البوليمرات المهمة صناعياً

2. 11 الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

Mechanical properties of polymers

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً من الناحية العملية

كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها . تعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على التركيب الكيميائي للبوليمر وعلى وزنه الجزيئي للبوليمر ومقدار القوى الجزيئية وكذلك على درجة الحرارة والضغط الخارجي وكذلك على المواد المضافة للبوليمر *Additives* مثل المددات *plasticisers* والملائات *Fillers* وغيرها . إن دراسة جميع هذه العوامل وتأثيرها على الخواص الميكانيكية المختلفة منفردة ومجمعة يشكل فرعاً خاصاً من الدراسات في الهندسة الكيميائية لذا فإن تفاصيلها خارج عن حدود هذا الكتاب ويمكن للقارئ مراجعة المصادر الخاصة بها . وستتطرق بإيجاز إلى هذه الخصائص الميكانيكية وذلك لاهميتها في الناحية العملية .

1.2.11 قوة الشد *Tensile strength*

تعرف قوة الشد *Tensile strength* بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب *stretching rate* ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذي أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى . يثبت النموذج في جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خط بياني منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الاستطالة *Elongation* الحاصلة في البوليمر . وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الاجهاد والتوتر *stress - strain curves* . في الشكل (II . 4) نماذج مختلفة من هذه المنحنيات لأصناف مختلفة من البوليمرات مثل البوليمرات المطاطية والبوليمرات الصلدة الهشة *Tough and Brittle* والبوليمرات القوية المتينة . تقاس قوة الاجهاد عادة بوحدات القوة مقسومة على وحدات المساحة مثلاً وحدات نيوتن / المتر المربع أما بالنسبة للتوتر *strain* فيمكن التعبير عنها بطرق عدة منها التعبير عن التوتر بالاستطالة الناتجة *Elongation* ويكون ذلك بحساب النسبة بين الطول الجديد (I) والطول الأولي للنموذج (I_0) أي (I_0 / I) أو يعبر عنها بدلالة نسبة

$$\frac{I - I_0}{I_0} = \frac{\Delta L}{I_0}$$

الزيادة في الطول الأولي للنموذج أما بالنسبة لقوة الانضغاط

compression strength فتعين من خلال تعريض نموذج من البوليمر إلى ضغط ثابت ثم يقاس مقدار النقصان في سمك النموذج ويمكن الحصول على منحنى مشابه للمنحنى الاجهاد والاستطالة المار ذكره .

11. 2. 2. قوة الرص *Impact strength* أو قوة التصادم

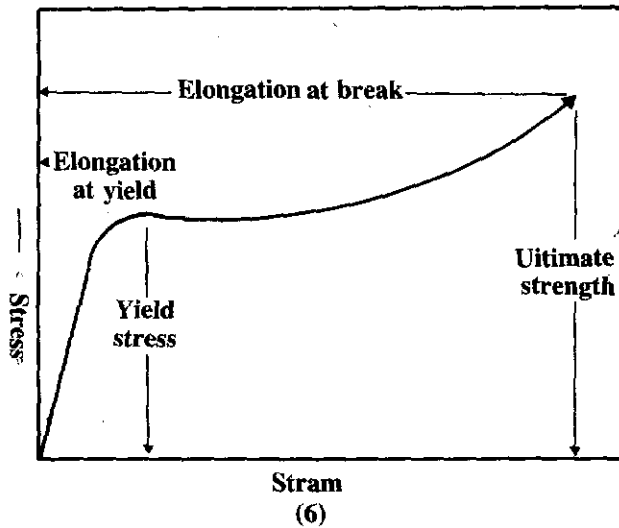
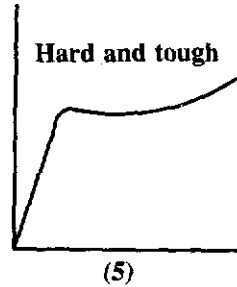
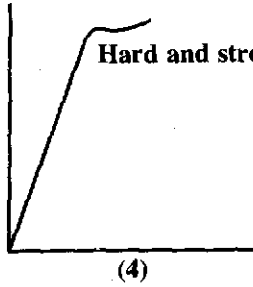
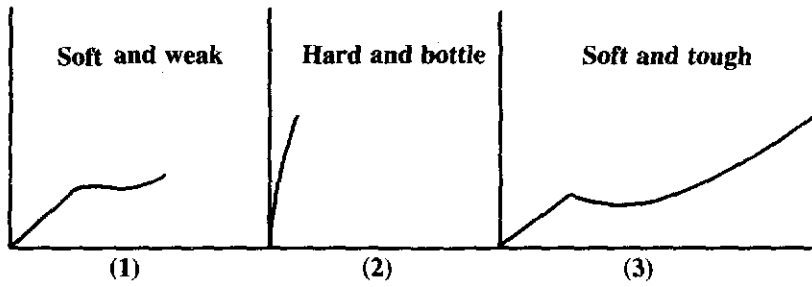
تمثل قوة الرص أو التصادم الطاقة اللازمة لكسر نموذج من البوليمر ذو أبعاد معينة عند تعرضه لقوة بسرعة عالية . وهناك أجهزة عدة متخصصة لهذا الغرض ولعل أبسط هذه الأجهزة هي تلك التي لها تركيب البندول . يستخدم نموذج من البوليمر على هيئة متوازي المستطيلات أو على هيئة قضيب بلاستيكي لغرض قياس قوة الرص فيه . تثبت القطعة في مكان مناسب ويصطدم بها بندول ذو ثقل مناسب من مسافة معينة . ومن ذلك تحسب الطاقة اللازمة لكسر النموذج . والنوع الأخرى من الأجهزة تعتمد على اسقاط كرات معدنية من ارتفاعات مناسبة تقع على الصفائح البلاستيكية المعدة للحفص ، وتحسب الطاقة اللازمة لكسر النموذج من وزن الكرات الساقطة ومسافات السقوط .

11. 2. 3 : خواص ميكانيكية أخرى : *Other mechanical properties*

هناك عدداً من الخواص الميكانيكية الأخرى التي تخص استخدامات معينة للبوليمرات كمقاومة البوليمر لكثير من الأعمال الميكانيكية كمقاومة الاحتكاك ومقاومة التخدش *Abrasion resistance* وكذلك الخواص الميكانيكية الديناميكية *Dynamic mechanical properties* ، وخاصة الانسياب *Creep* أو الانزلاق التي تمثل مقدار التغير أو التشوه *Deformation* الحاصل للبوليمر تحت تأثير قوة معينة محددة لمدة من الزمن . هنالك خصائص ميكانيكية أخرى تخص المطاط والألياف والرقوق وغيرها لا يسع المجال لمناقشتها جمعاً في هذا الكتاب .

11. 3. تحليل البوليمرات *Polymer analysis*

لتحليل البوليمرات أهمية خاصة من الناحية العملية ، ويقصد بالتحليل



شكل 4. 11

نماذج مختلفة لمنحنيات الاجهاد - الاستطالة stress - elongation لاصناف بوليمرية مختلفة (1) البوليمرات الضعيفة اللينة (2) البوليمرات الهشة Brittle . (3) البوليمرات الصلدة القوية (4) البوليمرات المرنة القوية (5) البوليمرات الصلدة المتينة جداً (6) الاجهاد - والاستطالة للبلستيكات عامة .

كافة جوانب التشخيص للبوليمرات ، ابتداءً بالتحليل الكيميائي النوعي - *Quali tative analysis* والتحليل الحراري *Thermal analysis* ، كالثبات الحراري *Thermal stability* والمثبتات الضوئية *photostabilizer* ومضادات الأكسدة *Antioxidants* والتحليلات الوزنية الحرارية *Thermogravimetric* وانتهاءً بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية . أهم طرق التحليل المعروفة هي :

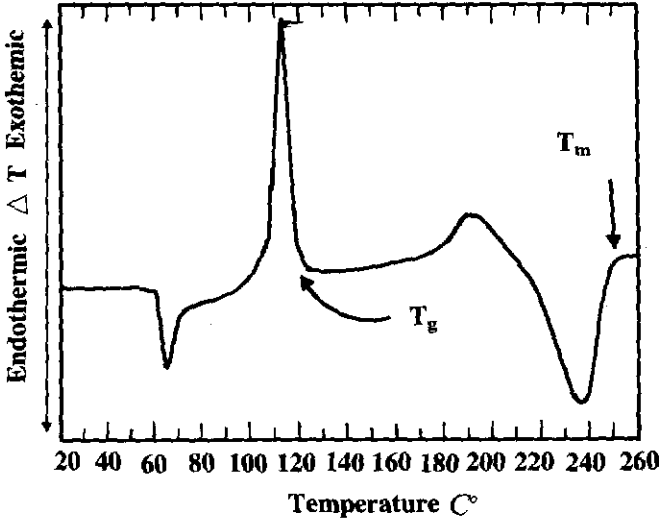
1.3.11 التحليل الحراري *Thermal analysis*

يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل درجة الانصهار البلورية ودرجة الانتقال الزجاجية ودرجة البلورة *Degree of crystallinity* وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها *DTA (Differential scanning calorimetry)* و *tial Thermal analysis (DSC)* وغيرهما من الأجهزة المتطورة . وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير الانثالي *Enthalpy* أو السعة الحرارية *Heat capacity* أو تغير الحرارة النوعية *Specific heat* للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح الشكل 11 . 5 نموذجاً للمنحني المستحصل من جهاز *DTA* . يبين في الشكل درجة الانتقال الزجاجي (*Tg*) ودرجة الانصهار البلورية (*Tm*) في 120° و 250° وعلى التوالي .

2.3.11 التحليلات الوزنية الحرارية *Thermogravimetric analysis*

يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها .

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية *Thermostabilizers* التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته



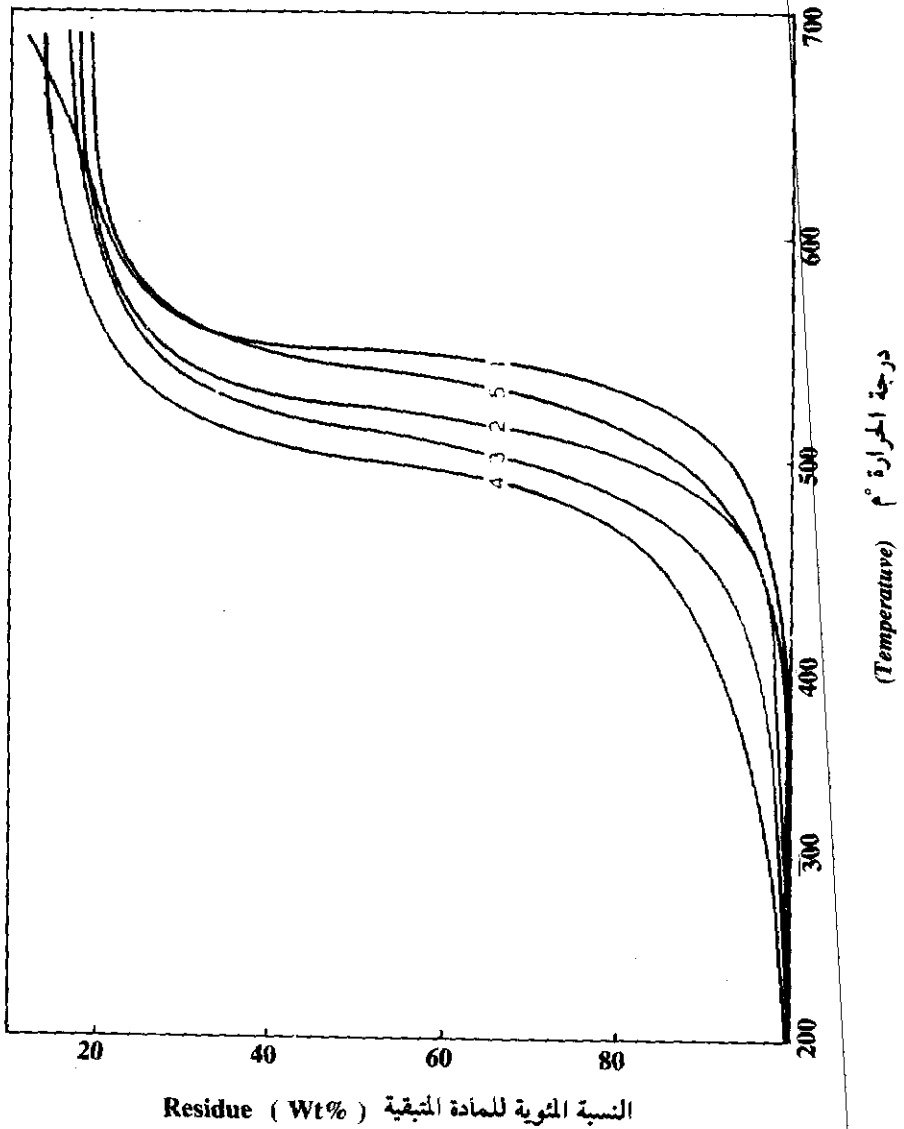
شكل (5 . 11) نموذج لمنحني التحليل الحراري DTA لبولي (تيرفثالات الاثيلين)
 موضعاً فيه درجة انتقاله الزجاجي ، ودرجة الانصهار البلورية . إن درجة الانصهار في حوالي
 درجة 60° م يعزي إلى وجود الشوائب .

الحراري . ويوضح الشكل 6 . 11 نموذجاً لمنحني التحليل الوزني الحراري لبعض
 البولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي . من دراسة الابخرة الناتجة من
 التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوغرافيا الغازات *chromato graphy* يمكن
 معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل
 الحراري للبوليمر المبحوث .

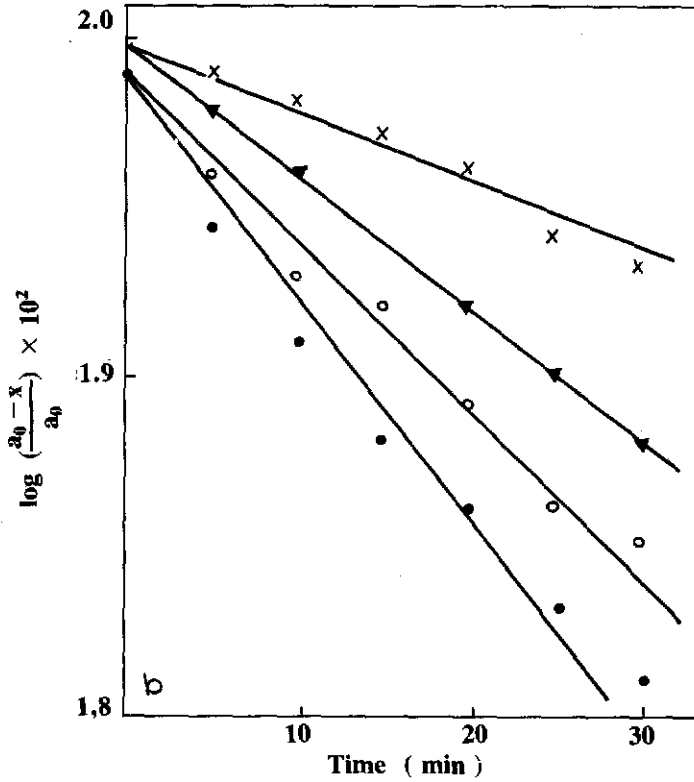
ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية ، وفي درجات حرارة ثابتة
isothermal decomposition حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط
Activation energy لعملية التحلل . ويوضح الشكل 7 . 11 نماذج لمنحنيات
 التحليل الحراري للبولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي في درجة 410° م .

4.11 : التحليل الطيفي للبوليمرات Spectroscopic analysis of polymers

تستخدم الطرق الطيفية *spectroscopic methods* بكثرة في تعيين التركيب



شكل (6 . 11) منحنيات التحليل الحراري الوزني لبولي كاربونات البس فنينول - أ المختلفة في الوزن الجزيئي . (1) بوليمر تجاري $\bar{M}_n = 71,000$ ، (2) بولي كاربونات محضر مختبرياً $\bar{M}_n = 80,000$ ، (3) ، $\bar{M}_n = 16,000$ ، (4) ، $\bar{M}_n = 6000$ ، (5) بولي كاربونات مختبرية اجريت عليها عملية الاستئله Acetylation ، $\bar{M}_n = 62,200$ ، سرعة التسخين $20^\circ\text{م} / \text{دقيقة}$.



شكل (7 . 11)

نماذج لمنحنيات التحليل الحراري الوزني في درجة 410م لبولي كاربونات مختلفة في الوزن الجزيئي

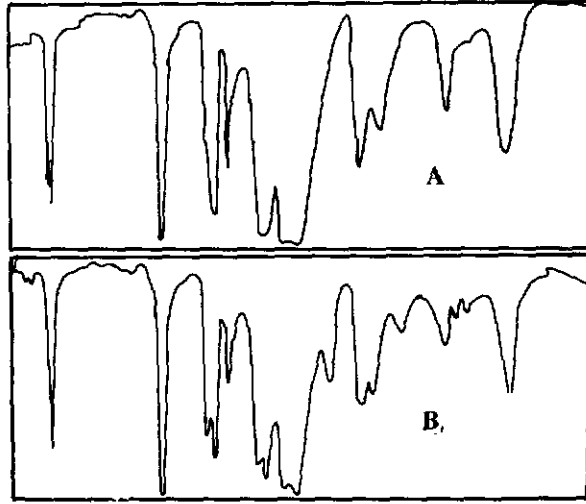
$$80.000 = \bar{M}_n (x)$$

$$62,200 = \bar{M}_n (v)$$

$$16,000 = \bar{M}_n (o)$$

$$6000 = \bar{M}_n (•)$$

الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة . يمكن بواسطة الطرق الطيفية معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء ، والتكاثر والانتهاء . كما يمكن أيضاً معرفة درجة التفرع *Branching* في السلاسل الجزيئية وطبيعة التركيب



MICRONS

شكل (8.11) طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثل ميثا اكريلات)

(A) بوليمر ايزوتاكتيكي .

(B) و بوليمر سينديوتاكتيكي .

الفراغي للسلاسل البوليمرية وتمييز الايزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها . ويمكننا بالطرق الطيفية معرفة ماهية المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية . وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة في دراسة البلورة في البوليمرات واستعملت طرقاً أخرى في دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات . وسنشرح في الفقرات الآتية استخدامات بعض الطرق الطيفية الشائعة في دراسة وتحليل البوليمرات .

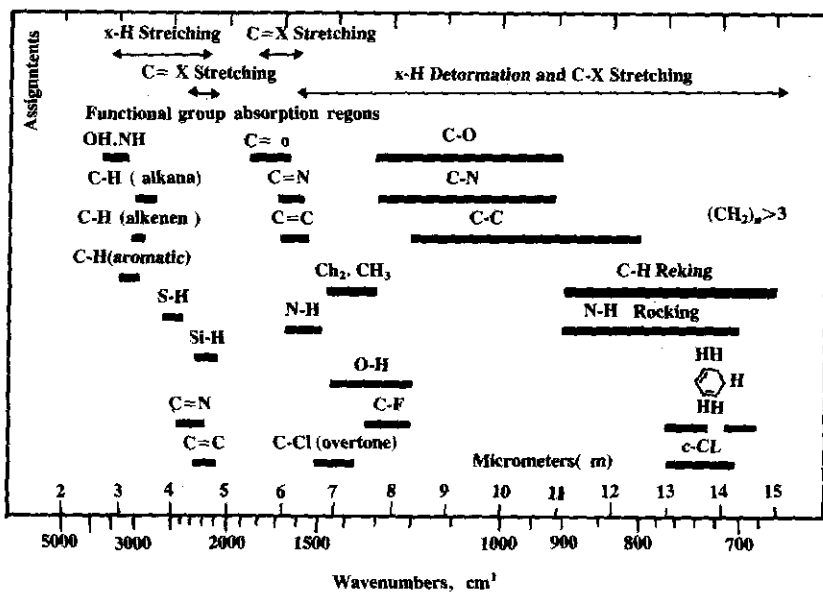
1.4.11 : التحليل بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء Analysis by Infra-red spectra

تستخدم أطيف الأشعة تحت الحمراء في دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي (التكتيكية) *Tacticity* . ويوضح الشكل (8. 11) اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثل ميثا اكريلات)

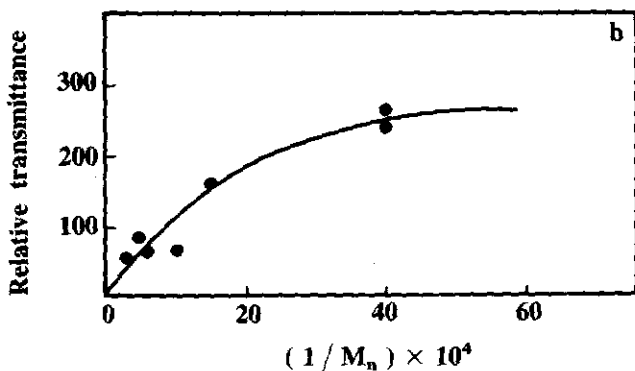
باختلاف تكتيكية البوليمر بينما يبين في الشكل (9. 11) مواضع امتصاص بعض المجموع الكيميائية لطيف الأشعة تحت الحمراء *Absorption bands* الموجودة في بعض البوليمرات المهمة . تستخدم بعض الحزم الامتصاصية لأغراض التحليل الكمي لعدد من البوليمرات والكوبوليمرات كما يمكن استخدام مقدار الامتصاص لتعين الوزن الجزيئي . ويوضح الشكل (10. 11) تأثير الوزن الجزيئي على حزمة امتصاص مجموعة الهيدروكسيل للبولي كاربونات . وتجري فحوصات الأشعة تحت الحمراء على النماذج البوليمرية إما بشكل محاليل أو على هيئة صفائح رقيقة *Film* ، وأحياناً تستخدم مساحيقها بعد كبسها على هيئة أقراص مع ملح بروميد البوتاسيوم (*KBr Discs*) وكما هو مألوف في دراسة المركبات العضوية الاعتيادية .

2.4.11 : الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet spectra

تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من

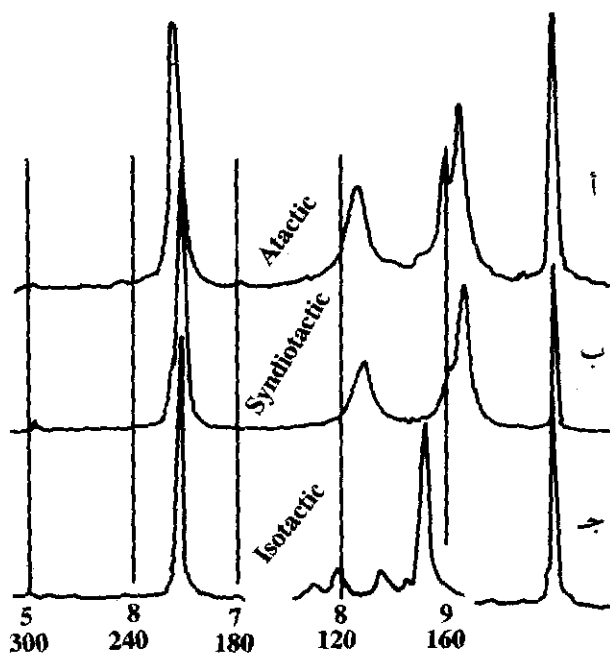


شكل (9. 11) مواقع امتصاص بعض المجموع الكيميائية المهمة في البوليمرات عند مرور الاشعة تحت الحمراء فيها .



شكل (11. 10) تأثير الوزن الجزيئي على شدة امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في البولي
كاربونات .

حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر
الذي يسبب أحيانا تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقها على بعضها ،



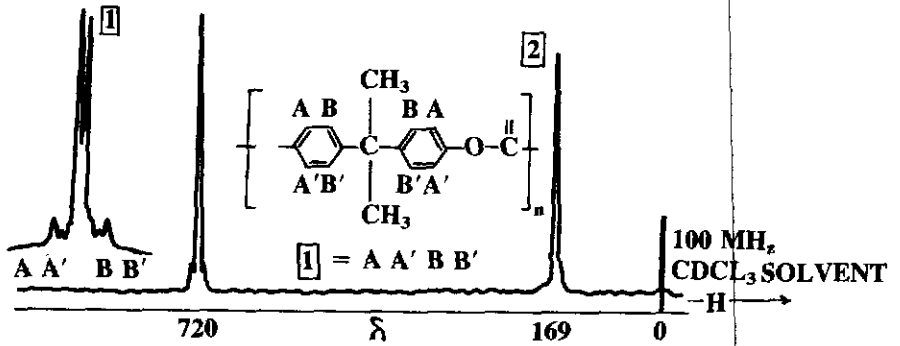
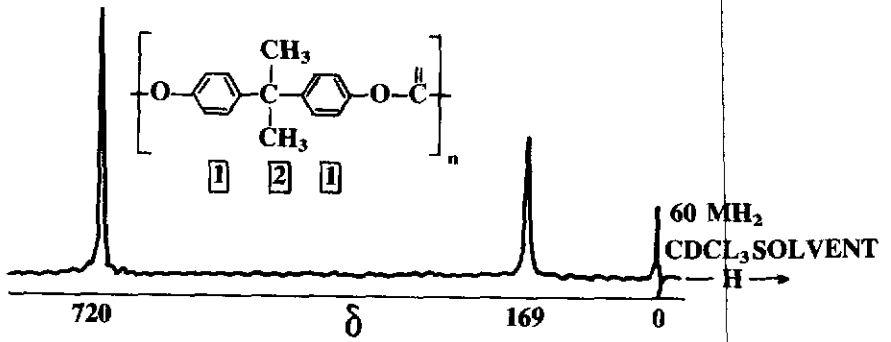
شكل (11.11) طيف الرنين النووي المغناطيسي لبولي (مثل ميثا اكريلات) ذو تركيب فراغية
مختلفة (أ) ايتاكتيكي (ب) سينديوتاكتيكي (ج) ايزوتاكتيكي في سائل $CDCl_3$.

			Reference
$\text{Xi (CH}_3)_4$			
$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}$			
$\text{CH}_3 - \text{C}$			
NH_2 (alkylamine)			
$\text{S} - \text{H}$ (mercaptan)			
$\text{O} - \text{H}$ (alcohol)			
$\text{CH}_3 - \text{S}$			
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv$			
$\text{C} \equiv \text{CH}$			
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{O}$			
$\text{CH}_3 - \text{N}$			
$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$			
$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{X}$			
NH_2 (arylamine)			
$\text{CH}_3 - \text{O}$			
$\text{CH}_3 - \text{N}$ (ring)			
OH (phenol)			
$\text{C} = \text{CH}$			
N			
NH_2 (amide)			
O			
C_6H_6			
S			
N			
$\text{RN} = \text{CH}$			
CHO			
COOH			

(p.p.m.) 15 10 5 0

شكل (12. 11) مواقع حزم طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتونات المرتبطة بذرات مختلفة .

وهذا يحدد من الاستفادة من أطيف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل .
ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية وخاصة لتشخيص وتحليل بقايا



شكل (11. 13) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كاربونات باستخدام الكلوروفورم كمنظف .

المونوميرات في البوليمر ، أو لتعين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر ، أو المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر . وتستخدم أطياف الأشعة فوق البنفسجية في تحليل البوليمرات الأروماتية أو البوليمرات المتضمنة على أواصر مزدوجة متبادلة وذلك لأن هذه التراكيب تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند أطوال موجة معينة بشكل واضح .

3.4.11 : أطياف الرنين المغناطيسي (nmr) Nuclear magnetic resonance

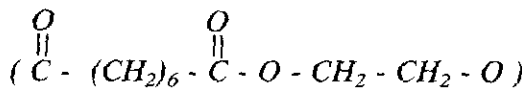
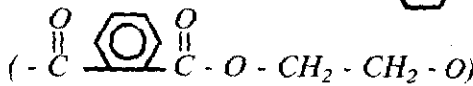
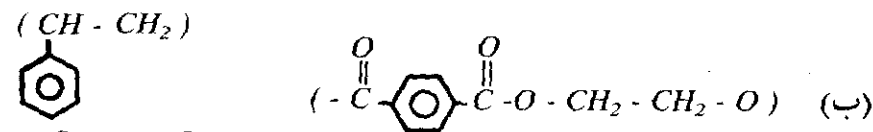
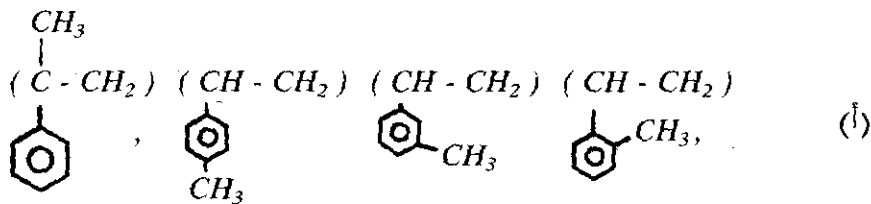
إن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (nmr) من

أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم في تحليل وتشخيص البوليمرات فالـ *nmr* يستخدم في تعيين تراكيب البوليمرات وفي الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفي دراسة تكتيكية البوليمرات . ويوضح الشكل (11. 11) أطياف الـ (*nmr*) لبولي (مثيل ميثا اكريلات) ذو التراكيب الفراغية المختلفة . ويمكن الاستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي في تعيين نسبة البلورة وفي الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة وفي التحليل الكمي للمركبات .

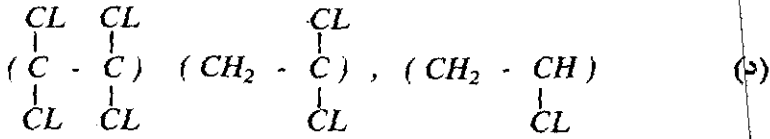
يوضح الجدول 12. 11 مواقع حزم طيف الرنين المغناطيسي للبروتونات المرتبطة بذرات مختلفة . ويبين الشكل 13. 11 طيف الرنين المغناطيسي للبولي كربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب .

5.11 تمارين

س 1 : رتب البوليمرات الآتية حسب درجة انتقالها الزجاجية مبيناً الأساس الذي اعتمدت عليه في تصنيفك .



(ج) بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايتاكتيكي ، بولي بروبلين سينديوتاكتيكي .



(هـ) بولي اثيلين ذو وزن جزيئي 10,000 و 30,000 .

س 2 : رتب البوليمرات المذكورة في السؤال الأول حسب درجة انصهارها البلورية إذا كانت متبلورة .

س 3 : كيف تفسر فعل كل من المركبات الآتية كمواد مضادة للأكسدة .

- 1 - بارا بنزوكوينون .
- 2 - 2 - هيدروكسي بنزوفينون .
- 3 - 2 ، 4 ، 6 - تراي بيوتيل ثالثي - فينول .

س 4 : علل ما يأتي :

1 - تضاف نسبة عالية من الكربون إلى المطاط المستخدم في صناعة إطارات السيارات .

2 - تضاف نسبة من الملدنات إلى بولي كلوريد الفايثيل في الكثير من الاستخدامات .

3 - تمتاز البوليمرات المطاطية بدرجة عالية من الاستطالة .

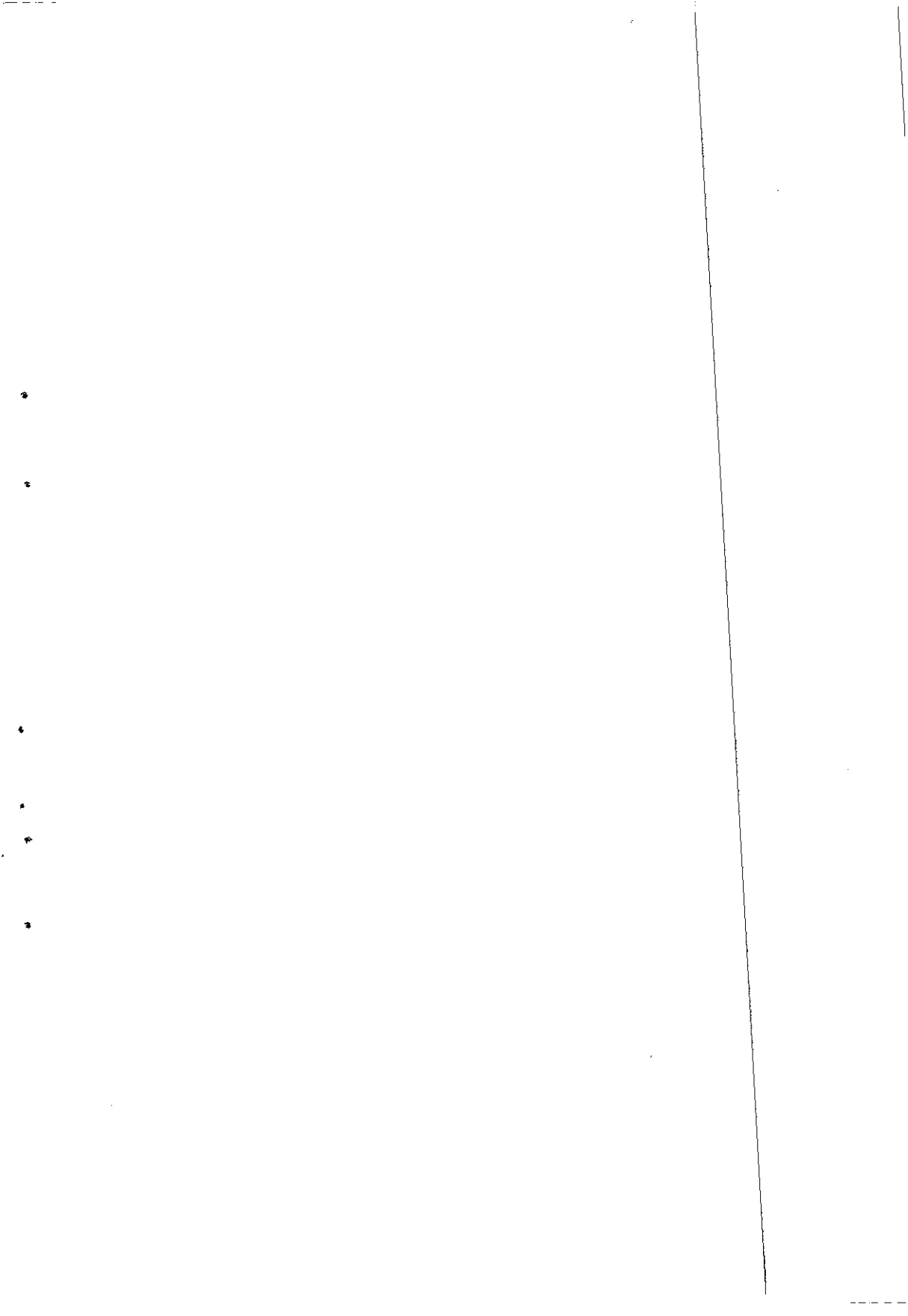
س 5 : عرف درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر وشرح طرق تعيينها ؟

س 6 : لو أعطيت نموذجاً من بوليمر كي تحلله تحليلاً كاملاً من حيث :

أ - العناصر الداخلة في تكوين البوليمر .

ب - النسبة المئوية لكل عنصر .

- ج- الصفات الفيزيائية للبوليمر .
- د- التركيب الكيميائي للسلسلة البوليمرية .
- هـ- التنظيم الفراغي وتاكتيكية المجاميع المتصلة بالوحدة المتكررة .
- أكتب الخطوات اللازمة لاجراء دراسة من هذا النوع مع شرح كل تجربة أو فحص تذكره بشكل واضح .
- س 7 : ما هي أهم المشاكل التي تصادف استعمال طيف الرنين النووي المغناطيسي في دراسة البوليمرات .



الوزن الجزيئي للبوليمرات

- 1.12 مقدمة عامة . . .
- 2.12 تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي M_n
- 1.2.12 التعيين الكمي للمجاميع النهائية في السلاسل البوليمرية .
- 2.2.12 الطرق المعتمدة على ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة انجماد المحاليل .
- 3.2.12 الطرق المعتمدة على قياس الضغط البخاري الازموزي .
- 4.2.12 الطرق المعتمدة على قياس الضغط الازموزي .
- 1.3.12 قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء .
- 2.3.12 تعيين \bar{M}_w بواسطة القوة العمركزية الخارقة .
- 4.12 تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي \bar{M}_v
- 5.12 انتشار أو توزيع الوزن الجزيئي للبوليمرات وطرق تجزئة البوليمرات .
- 1.5.12 الترسيب التجزيئي .

الفصل 12

2.5.12 تجزئة البوليمرات بواسطة الاستخلاص
(الذوبان التجزيئي) .

3.5.12 تجزئة البوليمرات بواسطة التنافذ
الكروماتوغرافي .

6.12 تمارين .

الوزن الجزيئي للبوليمرات

Molecular weights of Polymers

1.12 : مقدمة عامة Introduction

إن مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية ، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية *Average molecular weights* وليس وزن جزيئي مطلق . إن الطرق التقليدية المتبعة في تعيين الأوزان الجزيئية للمركبات العضوية واللاعضوية كالطرق المعتمدة على انخفاض درجة الانجماد *Freezing point depression* والارتفاع في درجة الغليان *Boilling point elevation* واستخدام جهاز مطياف الكتلة *Mass - spectrometry* تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية الواطئة للبوليمرات وهي لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً ، وأن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات اطلاقاً ، فاستعمال مطياف الكتلة لإيجاد الأوزان الجزيئية تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة *Volatile* في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن استعماله في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية ، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة . تستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل

الازموميترات *Osmometers* والطرق المعتمدة على تشتت الضوء *Light scattering* ، وقياس اللزوجة *Viscometry* ، والطرق المعتمدة على قوة الطرد العمركزية *Ultracentrifugation* . ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر . وتوجد الآن ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات ، وأبسطها وأكثرها تداولاً هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر ويرمز له بـ *Number Average molecular weight \bar{M}_n* ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها . أما النوع الثاني من الأوزان الجزيئية للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها ويسمى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي *weight average molecular weight* ويرمز له بـ *M_w* . وهناك نوع ثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر ولذا يسمى أحياناً بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي *Viscosity average molecular weight* وهو أكثر دلالة على الوزن الجزيئي الحقيقي من *M_n* ويرمز له بـ *M_w* . إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها ، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب *colligative properties* كانخفاض درجة الانجماد وارتفاع درجة الغليان والضغط الازموزي *Osmotic pressure* تستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي *M_n* لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية من فئة كل وزن جزيئي أي أن *M_n* هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية :

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \dots \dots \dots (1. 12)$$

حيث أن N_i هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i .

أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء *Light Scattering* أو

على قوة الطرد العمركية *Ultracentrifugation* في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها . ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزيئي بالتعبير الرياضي التالي :

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i \dots\dots\dots (2. 12)$$

حيث أن W_i يمثل الكسر الوزني *weight fraction* للجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات .

ويمكن التعبير عن \bar{M}_w بالتعويض عن قيمة W_i

$$\frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \text{الذي يساوي}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i \cdot M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \dots\dots\dots (3.12)$$

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي \bar{M}_v ، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي :

$$\bar{M}_v = \left[\sum W_i N_i^a \right]^{1/a} \dots\dots\dots (4. 12)$$

حيث أن W_i يمثل الكسر الوزني وبالتعويض عنه تحصل على :

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \dots\dots\dots (5. 12)$$

حيث أن a ثابت تتراوح قيمته بين 0.5 - 0.9 وعندما تصبح $a = 1$ فيصبح عندئذ المعدل اللزوجي \bar{M}_v مساوياً للمعدل الوزني \bar{M}_w ، لذلك فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w . وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$. ويدعى المعدل العددي \bar{M}_n للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي وتدعى النسبة \bar{M}_w / \bar{M}_n بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر *Molecular weight distribution ratio (MWDR)* أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار *Narrow distribution* أي أن السلاسل البوليمرية متقاربة في الأطوال فعندئذ تصبح \bar{M}_w / \bar{M}_n قريبة من الواحد وتصبح قيم \bar{M}_w ، \bar{M}_v ، \bar{M}_n متساوية تقريباً .

إن أكثر الخصائص المتعلقة بالديناميك الحراري *Thermodynamic - properties* للمادة البوليمرية تعتمد على المعدل العددي للوزن الجزيئي \bar{M}_n كالكتافة والحرارة النوعية وخصائص الانكسار الضوئي *Refractive Index* وغيرها من الصفات . أما الخصائص التي تعتمد على حجم الجزيئات وهيئتها تفرع السلاسل البوليمرية كاللزوجة مثلاً فهي تعتمد على المعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w .

مثال : أوجد كلاً من \bar{M}_n و \bar{M}_w من المعلومات التالية عن جزيئات نموذج من البولي ستايرين .

100	جزيئة من البوليمر	وزنها الجزيئي	10000
100	جزيئة من البوليمر	وزنها الجزيئي	20000
100	جزيئة من البوليمر	وزنها الجزيئي	50000
100	جزيئة من البوليمر	وزنها الجزيئي	1000000

الحل :

$$\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \bar{M}_n$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$(100) \times (5 \times 10^4)^2$$

$$10^2 \times 25 \times 10^8 = 25 \times 10^{10}$$

$$\frac{1000000 \times 100 + 50000 \times 100 + 20000 \times 100 + 10000 \times 100}{100 + 100 + 100 + 100} =$$

$$= 27000 \quad \text{المعدل العددي للوزن الجزيئي}$$

$$27000 = \frac{\sum Ni Mi^2}{\sum Mi Ni} = \bar{M}_w$$

$$= \frac{1^2 10 + (4^2 10 \times 5) + (2^2 10 \times 2 \times 10) + (8^2 10 \times 10)}{1^2 10 + (4^2 10 \times 5) + (2^2 10 \times 2 \times 10) + 8^2 10 \times 10} = 56111,39$$

2.12 : تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي (المعدل الحسابي) \bar{M}^n

Determination of number average molecular weight

ذكرنا سابقاً أن الطرق المستخدمة في قياس المعدل العددي للوزن الجزيئي M^n يعتمد على بعض الخواص الكمية *Colligative properties* ، تلك الصفات التي تعتمد على عدد جزيئات البوليمر : نذكر أدناه أهم هذه الطرق والأجهزة المستخدمة لهذا الغرض .

1.2.12 التعيين الكمي للمجاميع النهائية في السلاسل البوليميرية End group - analysis

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي M_n للبوليمرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة . إن معظم طرق التحليل المتوفرة حالياً تقتصر على تعيين الأوزان الجزيئية الواطئة نسبياً أي أقل من 25,000 ، وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية في البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليلاً نسبياً الأمر الذي يصعب تحليله كميًا بدقة حيث تزداد نسبة الخطأ في هذه الحالات .

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبولي استرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة التسحيح *Titration* وذلك بوزن كمية من البوليمر وإذابته في مذيب مناسب قابل للامتزاج بالماء مثل الاسيتون أو الفيوران المهدرج ثم تسحيح المحلول بمحلول

قياسي *Standard solution* لقاعدة مناسبة مثل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينوفثالين كدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل . وبذلك يمكن تعيين عدد الملي مكافئات *Milliequivalents* للكاربوكسيل في وزن معين من البوليمر . أما عدد الملي مكافئات من الهيدروكسيل فيمكن تعيينها بتفاعل الأستلة *Acetylation* للبوليمر وذلك بمفاعلة كمية معلومة من حامض الخليك اللامائي *Acetic anhydride* مع وزن معين للبولي استر ثم تعين كمية حامض الخليك المتحررة من التفاعل بالتصحیح مع قاعدة عيارية . كمية القاعدة اللازمة لمعادلة حامض الخليك المتحرر تكون مكافئة لمجموع الهيدروكسيل في البوليمر ، ومن هذه النتائج يمكن حساب المعدل العددي \bar{M}_n بالشكل الآتي :

عدد مولات البوليمر / غم =

$\frac{\text{عدد الملي مكافئات للكاربوكسيل} + \text{عدد الملي مكافئات للهيدروكسيل}}{\text{وزن البوليمر بالغمات}} \times 1000 \times 2$

(6 - 12)

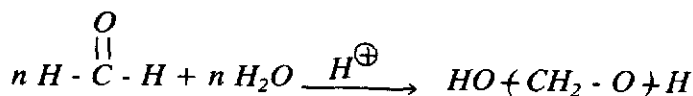
المعدل العددي للوزن الجزيئي $\bar{M}_n = \frac{I}{\text{عدد مولات البوليمر / غرام}}$

(7 - 12)

ويمكن تعيين مجاميع فعالة أخرى بطريقة التصحيح كمجاميع الأمينو في البولي اميدات ومجاميع الايبوكسي *Epoxy group* في راتنجات الايبوكسي *Epoxy resin* وغيرها . كما يمكن تعيين المجاميع النهائية في سلاسل البوليمر بالطرق الطيفية *spectroscopy* أيضاً ، مثل تعيين مجاميع الهيدروكسيل أو الأواصر الزدوجة أو مجاميع الكاربوكسيل بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء كما ويمكن الاستعانة بقياس النشاط الاشعاعي وتحليل العناصر *Elemental analysis* في تعيين المجاميع النهائية في سلاسل بوليمرية خاصة .

مثال : ما هو المعدل العددي للوزن الجزيئي لبوليمر مكون من بلمرة الفورم الدهايد بواسطة حامض . علماً أن هذا البوليمر يستطيع نظرياً أن ينتج 1.4 % من وزنه ماء .

الحل : إن مادة البولي فورم الدهايد تتكون من البلمرة الحامضية للفورم الدهايد وفقاً للمعادلة الآتية :



يلاحظ في البوليمر الناتج أن طرفي السلسلة الجزيئية تنتهيان بجزيئة ماء حيث ينتهي طرف بـ (H) والطرف الآخر بـ (OH) ، أي أن كل سلسلة بوليمرية تستطيع لفظ أو إنتاج جزيئة ماء . لذلك بنسبة بسيطة كالاتي نتوصل إلى حل المسألة .

وزن البوليمر	وزن الماء
100	1.4
س	18

$$\text{س} = \frac{18 \times 100}{1.4} = \frac{1285.7}{\text{الوزن الجزيئي للبوليمر}}$$

والجدير بالذكر أن الطريقة هذه لا تصلح لإيجاد الأوزان الجزيئية التي تتجاوز الـ 20,000 بصورة مضبوطة نظراً لصعوبة التحليل الكمي للمجاميع الطرفية للسلاسل الجزيئية .

2.2.12 : الطرق المعتمدة على ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة انجماد

المحاليل Ebulliometry and Cryoscopy

إن هذه الطرق في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات لا تختلف من حيث

الأساس عن تلك المستخدمة في تعيين الأوزان الجزيئية للمركبات البسيطة .
والطريقتان تعتمد على أن نفس العلاقة الترموديناميكية المعروفة :

$$\left(\frac{\Delta T_f}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{R T^2}{p \Delta H_f \overline{Mn}} \dots\dots\dots (8.12)$$

$$\left(\frac{\Delta T_b}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{P \Delta H_v \overline{M}^n} \dots\dots\dots (9.12)$$

حيث أن c تمثل التركيز ، ΔT_f = مقدار انخفاض درجة الانجماد T .
درجة الحرارة المطلقة p كثافة المذيب R ثابت الغازات ΔT_b = مقدار ارتفاع
درجة الغليان و ΔH_f ، ΔH_v الحرارة الكامنة للانصهار والتبخير على التوالي لكل
غرام من المذيب و Mn المعدل العددي أو الحسابي للوزن الجزيئي .

إن دقة هذه الطرق تعتمد على دقة قياس ΔT_f ، و ΔT_b ، وكلما ازداد
الوزن الجزيئي تقل ΔT وبذلك يصعب قياسها حتى باستعمال أدق الأجهزة
الحرارية .

3.2.12 : الطرق المعتمدة على قياس الضغط البخاري الازموزي - Vapour pressure Osmometry

تعتمد هذه الطريقة على قياس الضغط البخاري لمحلول البوليمر في مذيب
وللمذيب . رغم عدم وجود غشاء بين المذيب والمحلول فقد أطلق عليها الضغط
البخاري الازموزي وذلك لكونها تعتمد على نفس القواعد الترموديناميكية
الخاصة بالضغط الازموزي .

تتلخص هذه الطريقة في تعيين الوزن الجزيئي بوضع قطرة من المذيب
وقطرة من محلول البوليمر المعروف تركيزه المولالي *Molal Concentration* كلا منها

على حرزة حساسة لتغير درجات الحرارة تدعى بالثرميستر *Thermistor* والثرميستران موضوعان في فسحة معزولة ذات درجة حرارة ثابتة ومشبعة ببخار المذيب كما هو مبين في الشكل (1.12) . ونظراً لاختلاف ضغط بخار المحلول عن ضغط بخار المذيب فيتكثف بخار المذيب الموجود في الفسحة *Chamber* على ثرميستر المحلول فترتفع درجة حرارة ثرميستر المحلول ويقاس مقدار الارتفاع في درجة الحرارة وذلك يغير مقاومة الثرميستر بتغير درجة الحرارة ويعزى الفرق في درجة الحرارة إلى التركيز المولالي للمحلول حسب المعادلة التالية :

$$\Delta T = \left(\frac{RT^2}{\Delta H_v \cdot 100} \right) m \dots\dots\dots (10.12)$$

حيث أن ΔH_v هي حرارة التبخير لكل غرام من المذيب و m التركيز المولالي للمحلول ، ويمكن التعبير عن ΔT بدلالة ΔR (المقاومة) و برسم علاقة بيانية بين $\frac{c}{\Delta R}$ والتركيز المولالي c . فعندما تقترب التركيز c من الصفر تصبح :

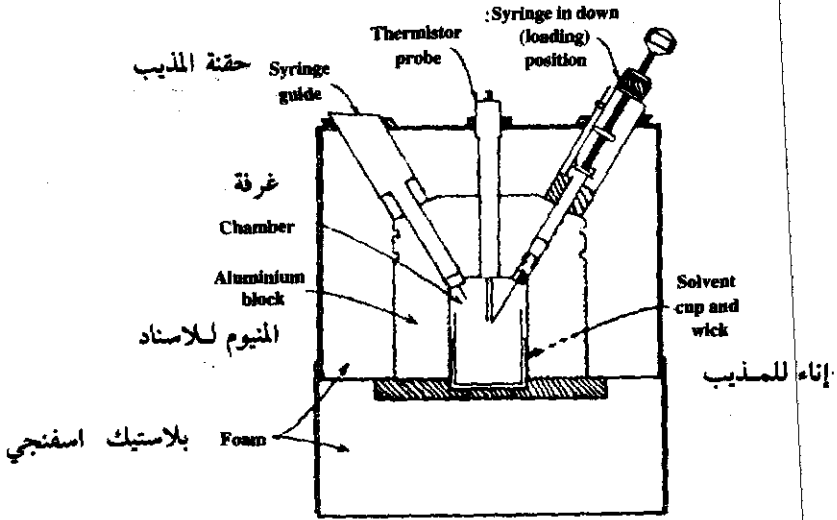
$$\left(\frac{\Delta R}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{M_n} \dots\dots\dots (12.11)$$

حيث أن K ثابت لمعايرة الجهاز يمكن تعينه بمعايرة الجهاز ببوليمر ذو وزن جزيئي معلوم .

4.2.12 : الطرق المعتمدة على قياس الضغط الازموزي *Membrane Osmometry*

تعد هذه الطريقة من أدق الطرق المعتمدة على الخواص الكمية *Colligative properties* للمادة ففي هذه الطريقة يفصل المذاب عن المحلول بغشاء نصف

حقنة المحلول مدخل الثيرمستر



شكل (1.12) شكل تخطيطي لجهاز الازموميتر ذو الضغط البخاري

ناضح يسمح لجزيئات المذيب بالمرور ولا يسمح للمذاب بالتنافذ خلال الغشاء ويستمر مرور جزيئات المذيب خلال الغشاء إلى أن يتساوى الضغط على جانبي الغشاء . إن تنافذ جزيئات المذيب إلى جهة المحلول يؤدي إلى تولد ضغط هايدروستاتيكي *Hydrostatic pressure* يبلغ عند حالة التوازن حداً يمنع مرور جزيئات أخرى من المذيب إلى المحلول ويدعى عندئذ هذا الضغط بالضغط الازموزي *Osmotic pressure* . يمثل الشكل (2.12) مخططاً لهذا النوع من الازموميترات الغشائية *Membrane Osmometers* . إن الأغشية النصف الناضحة المستخدمة تتكون عادة من رقائق بوليمرية مثل المطاط ، والنيتروسيليلوز ، والبولي (كحول الفانيل) وغيرها من المواد الأخرى ، أما الضغط الازموزي فيقاس عادة بدلالة ارتفاع المذيب (h) في الأنبوب الشعري المتصل بالمحلول وتدعى هذه الطريقة لقياس الضغط بطريقة التوازن الستاتيكي *Static equilibrium method* . ويمكن قياس الضغط الازموزي للمحلول بطريقة أخرى وذلك بتسليط

ضغط خارجي على الانبوب المرتبط بالمحلول ليمنع مرور المذيب إلى المحلول وبذلك يمكن قياس الضغط الخارجي المسلط على المحلول اللازم لجعل مستوى المحلول والمذيب متساويان .

وتدعى هذه الطريقة بطريقة التوازن الديناميكي *Dynamic - equilibrium* . تفضل الطريقة الأخيرة على السابقة وذلك لسرعة قياس الضغط لأن الطريقة الأولى تحتاج إلى فترة زمنية طويلة نسبياً لكي تحصل حالة التوازن بين المذيب والمحلول .

يلاحظ في الشكل (2.12) أن الضغط الخارجي المسلط على المحلول هو عبارة عن مستودع للمذيب يقع على ارتفاع قابل للتغير ، لذلك يمكن تحديد ارتفاع مستودع المذيب آلياً وذلك بملاحظة حركة فقاعة هوائية تقع داخل الأنبوب الشعري المرتبط بمستودع المذيب بواسطة كاشفة ضوئية *Optical detector* تتحسس لحركة الفقاعة . العلاقة التي تربط الوزن الجزيئي بالضغط الازموزي تعبر بمعادلة *Vant Hoff* الآتية :-

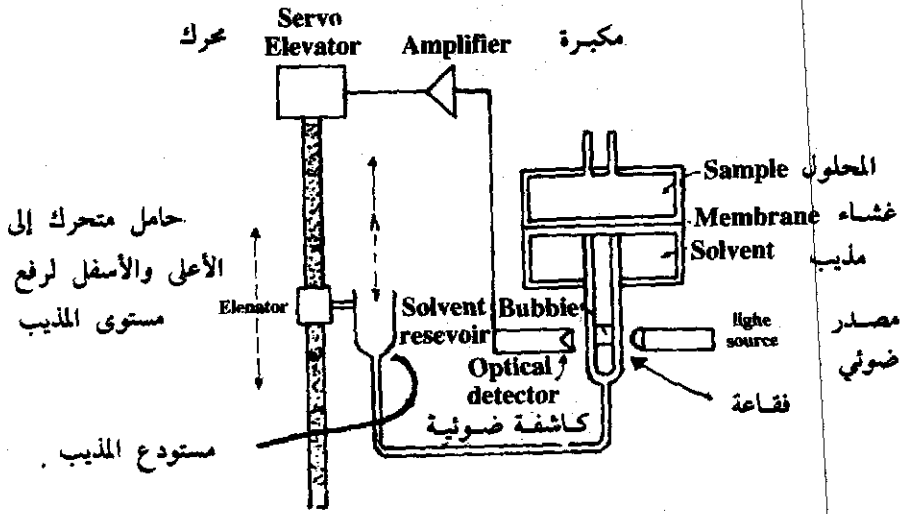
$$\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n} \quad \dots\dots (2.12)$$

حيث أن π تمثل الضغط الازموزي .

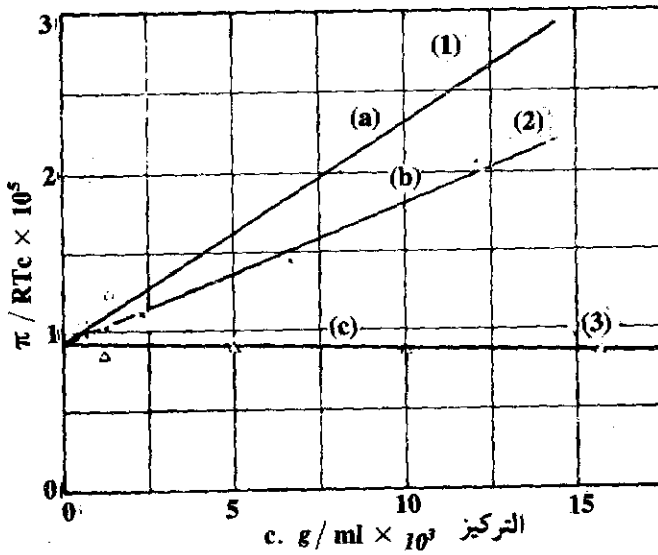
ويوضح الشكل (3.12) العلاقة بين $\frac{\pi}{RTc}$ والتركيز C (غم / مل) .

$$\frac{1}{M_n} = \left(\frac{\pi}{RTc} \right) \text{ حيث } c = \text{صفر}$$

إن الازموميترات الغشائية أقل دقة في قياس الأوزان الجزيئية الواطئة من الازموميترات ذات الضغط البخاري وذلك بسبب مرور الجزيئات الصغيرة عبر الغشاء النصف الناضح .



شكل (2.12) شكل تخطيطي لمكونات الازمومتر الغشائي الآلي .



شكل (3.12) العلاقة بين الضغط الازموزي والتركيز (1) للتروسليلوز في الازمومتر (2) في الكحول الميثيلي (3) في التربينزين .

3.12 : تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي ($\overline{M^w}$)
weight average molecular weight

تعتمد طرق قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي على كتلة الجزيئات وليس على عدد الجزيئات فالجزيئات الكبيرة تكون لها التأثير الجوهري على الوزن الجزيئي ، أما الجزيئات الصغيرة فيكون تأثيرها قليل جداً على هذا النوع من الوزن الجزيئي .

1.3.12 : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء : Deter-
mination of $\overline{M^w}$ by Light scattering

تأتي هذه الطريقة بالمرتبة الثانية بعد الطرق المعتمدة على قياس الضغط الأزموزي من حيث كثرة استخدامها لتعيين الوزن الجزيئي المطلق . تعتمد هذه الطريقة على فقدان الاشعاع الضوئي جزءاً من طاقته بسبب الامتصاص *Absorption* أثناء مروره عبر المذيب أو المحلول وتتحول هذه الطاقة الممتصة إلى حرارة ، إضافة إلى ذلك فإن الضوء المار يعاني تشتتاً بسبب عدم التجانس الحاصل لمحلول البوليمر ويعتمد مقدار تشتت الضوء على عدة عوامل منها تركيز المحلول واستقطابية الجزيئات المشتتة للضوء نسبة إلى جزيئات المذيب وحجم الجزيئات المشتتة للضوء . يتناسب تشتت الضوء مع مربع سعة التردد الإلكتروني *Ampli- tude of electronic vibration* من ناحية أخرى يعتمد قياس معامل الانكسار على تركيز المحلول وسعة التردد الإلكتروني وعليه يمكن استنباط معامل السعة *Amplitude factor* بالربط بين المعادلات المعتمدة على تشتت الضوء ومعامل الانكسار ، حيث يمكن التعبير عن سعة *Amplitude* الضوء المتشتت كما يلي :

$$I_t = HcM_w \dots\dots (13.12)$$

حيث أن ثابت التناسب H الذي يعود إلى تغير معامل الانكسار (n) مع التركيز c يساوي :

$$H = \frac{32 \pi^3 n^2_0 (dn/dc)^2}{3 \lambda^4 N_0} \dots \dots \dots (14.12)$$

حيث :

ϵ مقدار التعكر *Turbidity* الناجم عن الضوء المشتت .

λ الطول الموجي للضوء الساقط .

N_0 عدد أفوكادرو *Avogadro's number*

dn/dc تغير معامل الانكسار مع التركيز .

أهم مساوئ هذه الطريقة هو صعوبة الحصول على محاليل نقية وخالية من دقائق الغبار ، لأن تشتت الضوء بسبب دقائق الغبار يكون أكبر بكثير من الضوء المشتت من جزيئات البوليمر الصغيرة نسبياً . ويمكن التخلص من هذه المشكلة عادة بترشيح المحلول أو بالتخلص من دقائق الغبار وذلك بفصلها عن طريق الطرد العمركزي (السترفيوج) . يمكن استخدام هذه الطريقة لقياس الأوزان الجزيئية العالية نسبياً والتي تتراوح بين $10^4 - 10^7$.

2.3.12 تعيين \overline{Mw} بواسطة الطرق المعتمدة على قوة الطرد العمركزية الخارقة (السترفيوج الخارقة) *Determination of \overline{Mw} by Ultracentrifugation*

إن هذه الطريقة غير مستعملة بكثرة في تعيين المعدل الوزني \overline{Mw} لأنها تتطلب أجهزة معقدة وباهظة الثمن نسبياً ، إلا أنها مألوفة الاستعمال مع البوليمرات الطبيعية كالبروتينات والانزيمات المختلفة . تعتمد هذه الطريقة على القاعدة القائلة بأن الجزيئات البوليمرية تحت تأثير القوى العمركزية تتوزع حسب وزنها الجزيئي بالاتجاه العمودي على محور الدوران ، أي أنه تحصل حالة توازن بين الحركة البراونية *Brownian motion* ومجال القوى العمركزية ويدعى هذا الانتشار أو التوزيع للجزيئات بالتركييد *Sedimentation* وأن سرعة التركييد تتناسب مع الوزن الجزيئي . في هذه الطريقة يتم قياس تركيز محلول البوليمر باستمرار بواسطة قياس معامل الانكسار أو بالطرق الضوئية .

يمكن حساب الوزن الجزيئي \bar{M}_w على هذا الأساس بطريقتين تدعى الأولى بطريقة التوازن التركيدي *Sedimentation equilibrium* وتتضمن هذه الطريقة تدوير محلول البوليمر بسرعة معينة واطئة نسبياً لفترة زمنية طويلة نسبياً إلى أن تستتب حالة التوازن بين عمليتي التريدي *Sedimentation* والانتشار *Diffusion* عندئذ يمكن ربط العلاقة بين تغير معامل الانكسار بين أي موقعين في الخلية وتغير التركيز وبذلك يمكن حساب \bar{M}_w من العلاقة التالية :

$$\bar{M}_w = \frac{2RT \ln (c_2 / c_1)}{(1 - \bar{v} \rho) W^2 (r_2^2 - r_1^2)} \dots\dots (15.12)$$

حيث أن c_1 ، و c_2 يمثلان تركيز المحلول عند بعد r_1 و r_2 على التوالي من مركز الدوران عن موقع الملاحظة في الخلية و \bar{V} هو الحجم النوعي *Specific - volume* للبوليمر و ρ كثافة المحلول ، و W هي السرعة الزاوية *Angular velocity* للدوران .

أما الطريقة الثانية لتعيين المعدل الوزني \bar{M}_w فتعتمد على تشغيل جهاز الستريفوج *Centrifuge* بسرعة عالية نسبياً (أي بحدود 70.000 دورة في الدقيقة) ثم ربط العلاقة بين سرعة التريدي ومعدل الوزن الجزيئي وتدعى هذه الطريقة بطريقة سرعة التريدي *Sedimentation velocity method* . ويغير سرعة التريدي بدلالة ثابت التريدي S الذي يعتمد على كتلة الدقائق بواسطة العلاقة التالية :

$$S = \frac{1}{W^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{m (1 - \bar{v} \rho)}{f} \dots\dots\dots (16.12)$$

حيث أن m يمثل كتلة الجزيئة و f يمثل معامل الاحتكاك *Frictional coefficient* بالنسبة للبوليمرات الحلزونية *Coiled polymers* توجد هنالك علاقة بين f ومعامل الانتشار *Diffusion Coefficient* عند التخفيف اللانهائي *Infinite dilution* :

$$D = \frac{KT}{f} \quad \dots\dots (17.12)$$

عندئذ يمكن حساب الوزن الجزيئي \overline{Mw} من المعادلة التالية:

$$\frac{D}{S} = \frac{RT}{\overline{Mw} (1-\bar{v}\rho)} \quad \dots\dots (12.18)$$

تعتبر هذه الطريقة أكثر ملائمة لتعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي بالنسبة للبوليمرات الطبيعية الأحادية الانتشار مثل البروتينات وتعطي هذه الطريقة إضافة إلى قيم \overline{Mw} معلومات مفيدة عن انتشار الوزن الجزيئي .

4.12 تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (\overline{Mv}) : Determination of

viscosity average molecular weight

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب *Flow resistance* لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض . نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية الواطئة ، فقد استغلت هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات ويدعى الوزن الجزيئي المستحصل عليه بهذه الطريقة بمعدل الوزن الجزيئي اللزوجي (\overline{Mv}) *Viscosity average molecular weight* إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبة *Relative* إذ أنها تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرق كمية معينة من المحلول للانسياب خلال انبوب شعري *Capillary tube (t)* نسبة إلى الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب (t_0) في نفس درجة الحرارة وهنالك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول ، أهمها ما يلي :

$$\text{Relative viscosity} = \frac{t}{t_0} \quad (\eta_{rel}) \text{ النسبية}$$

$$\text{Specific viscosity} = \frac{t}{t_0} - 1 = \frac{t \oplus t_0}{t_0} \quad (\eta_{sp}) \text{ النوعية}$$

$$\text{Reduced viscosity} = \frac{\eta_{spec}}{c} = \frac{t - t_0}{t_0 c} (\eta_{red}) \quad \text{اللزوجة المختزلة}$$

Logarithmic viscosity number العدد اللوغاريتمي

$$(\text{Inherent viscosity}) = \eta_{inh} = \frac{\text{Ln } \eta_{rel}}{c}$$

$$\text{Intrinsic viscosity} \left(\frac{t - t_0}{\rho c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad \text{اللزوجة الجوهرية } [\eta]$$

حيث أن t_0 هو الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المذيب و t هو الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المحلول ذو التركيز c . توجد انواعاً مختلفة من أجهزة قياس اللزوجة *Viscometers* مستخدمة في ذلك محاليل البوليمر. منها ما هو مزود بمرشحات لترشيح المحلول وأخرى تكون مزودة بمتنفس زجاجي كبير نسبياً يستخدم لتخفيف المحلول ويبين الشكل 4.12 مخطط لنوعين من أجهزة قياس اللزوجة.

يتم قياس الوزن الجزيئي بهذه الطريقة بقياس الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المحلول ذو تراكيز مختلفة وذلك بتخفيف المحلول بإضافة كميات معينة من المذيب ومزج المحلول جيداً في الجهاز ويجب أن تجري هذه القياسات عندما يكون الجهاز مغموراً في حمام ذو درجة حرارية ثابتة $(\pm 0.01^\circ \text{C})$. ويرسم العلاقة البيانية بين اللزوجة المختزلة η_{red} والتركيز يمكن الحصول على علاقة بيانية كذلك الموضحة في الشكل (5.12). عندما تكون $c = 0$ نحصل على قيمة للزوجة الجوهرية $[\eta]$ ، ويمكن حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من اللزوجة المحددة باستخدام معادلة *Mark-Huink*.

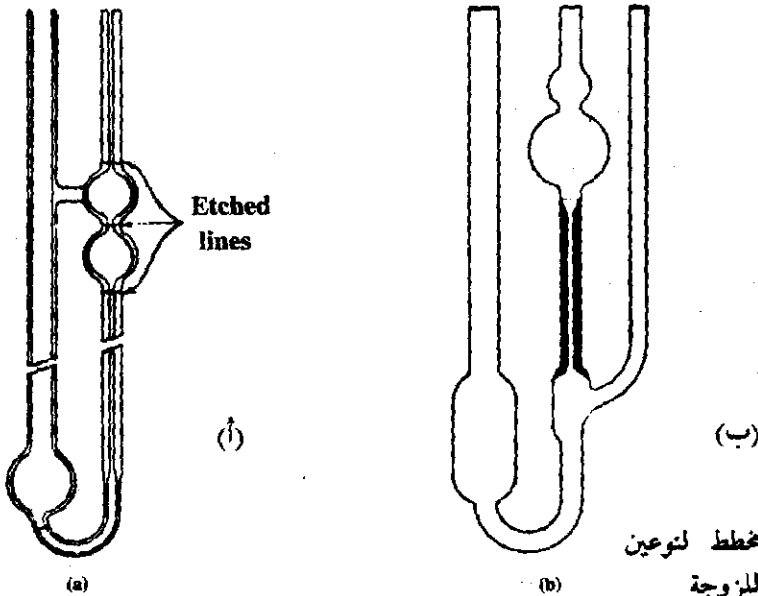
$$[\eta] = K M^a$$

حيث أن a و K ثوابت تعتمد على طبيعة البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة

ويعبر عنها عادة بشكل أكثر عملياً كما يلي :

$$\log [\eta] = \log K + a \log \bar{M}^v$$

ويبين الجدول 1.12 قيم الثوابت a و K لبعض البوليمرات المهمة صناعياً .
 يمكن تعيين قيم هذين الثابتين عملياً وذلك بأخذ نماذج من نفس البوليمر ذو وزن
 جزيئي معلوم . ويكون ذلك بتجزئة البوليمر بواسطة عملية GPC بحيث نحصل
 على أجزاء مختلفة *Narrow molecular weight distribution* (والطريقة هذه
 مشروحة في الفقرة التالية) . ومن ثم تعين الوزن الجزيئي لهذه الأجزاء بإحدى
 الطرق السابقة الذكر كان يعين \bar{M}_n مثلاً . ومن ثم تعين اللزوجة الجوهرية لهذه
 البوليمرات وترسم علاقة بين $\log [\eta]$ و $\log M$ حيث يستحصل على خط
 مستقيم ذو ميل يساوي a وتقاطعه مع محور الصادات y -axis يمثل $\log K$ كما
 مبين في الشكل (6.12) .



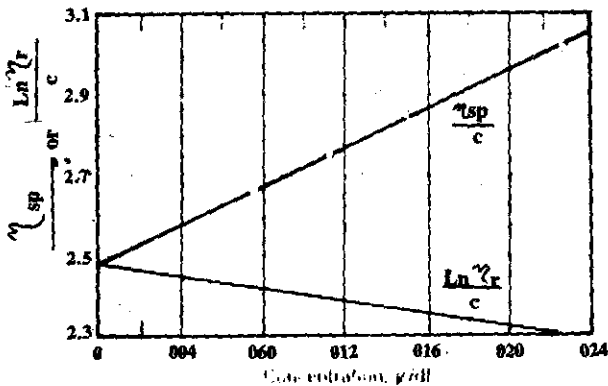
شكل 4.12 مخطط لنوعين

من مقاييس اللزوجة

أ- من نوع اوستوالدر فينسك Ostwald - Fenske

ب- من نوع ايلوهده Ubbelohde

يعتبر قياس الوزن الجزيئي اللزوجي \overline{M}_v من أكثر الطرق انتشاراً لسهولة تعينه وبساطة الأجهزة المستخدمة ورخص ثمنها .



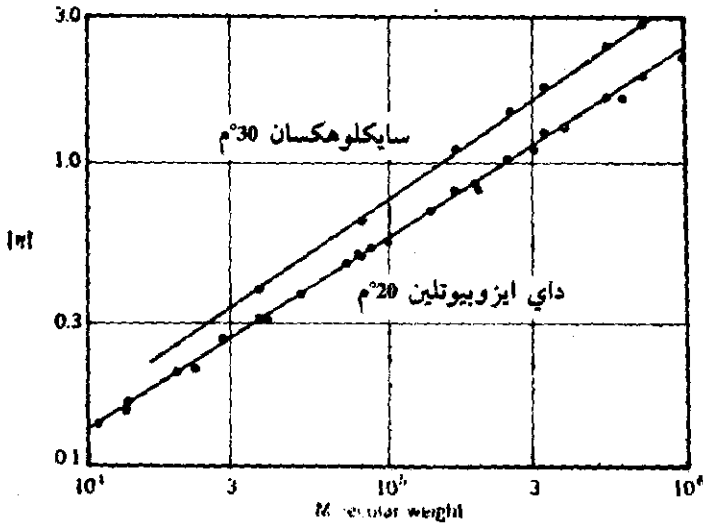
التركيز

5.12 العلاقة بين اللزوجة المختزلة $\eta_{sp}/C = \eta_{red}$ واللزوجة اللوغاريتمية

$\ln \eta_{red}/c$ من التركيز

جدول 1.12 قيم الثوابت K و a لمعادلة مارك- هوينك لبعض البوليمرات

a	$4 \times 10^4 K$	درجة الحرارة $^{\circ}C$	المذيب	البوليمر
0.75	2.4	25	داي ميثيل فورماسيد (DMF)	بولي (اكربونوتريل)
2.6	32	25	ميثا - كريسول	نايلون - 6
0.70	0.62	30	سايكوهكسان	بولي (ايسوبيوتيلين)
0.70	0.75	25	اسيتون	بولي (مثيل ميثا اكريلات)
0.76	0.55	25	بنزين	
0.79	0.60	20	كلوروفورم	
0.74	0.2	25	بنزين	بولي ستايرين
0.69	1.7	25	تولوين	
0.68	2.1	25	اسيتون	بولي (خلات الفانيل)



شكل 6.12 العلاقة بين الوزن الجزيئي \bar{M}_w واللزوجة الجوهرية $[\eta]$ لبولي (ايسوبوتلين) في داي ايسوبوتلين وفي السايكلوهكسان

5.12 : انتشار أو توزيع الوزن الجزيئي للبوليمرات وطرق تجزئة البوليمرات *Molecular weight distribution and Fractionation techniques*

تعتبر دراسة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمرات مهمة جداً من الناحية الصناعية وذلك لاعتماد الكثير من خواص البوليمرات عليها فتختلف الكثير من الخصائص الفيزيائية والميكانيكية بتغير انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر . يعبر عادة عن انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر بالنسبة \bar{M}_w / \bar{M}_n ويقصد بانتشار الوزن الجزيئي معرفة نسبة الجزئيات ذي الأوزان الجزيئية المختلفة في البوليمر . توجد في الوقت الحاضر العديد من الطرق لدراسة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمرات ، وبشكل عام يمكن تقسيمها إلى صنفين رئيسيين : الصنف الأول يعتمد على قياس توزيع أو انتشار البوليمر دون الحاجة إلى تجزئته كما هو الحال مع الطرق العمركزية العالية السرعة *High speed ultra centrifugation* للصنف الأول من الطرق بعض المزايا على الصنف الثاني وذلك لامكانية الاستفادة من أجزاء البوليمر

المفصولة التي لها أوزان جزيئية حادة الانتشار *Narrow distribution* ويمكن استخدامها كبوليمرات قياسية تستخدم لدراسة الكثير من الخصائص البوليمرية التي تعتمد على الوزن الجزيئي . أهم طرق تجزئة البوليمرات - *Polymer fractionation techniques* ما يلي :

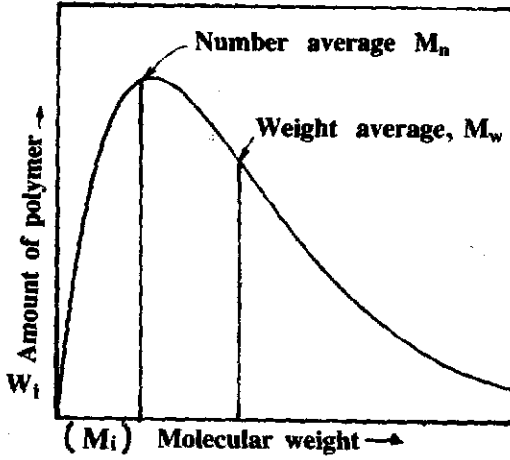
1.5.12 : الترسيب التجزيئي *Fractional precipitation*

تعتمد هذه الطريقة للتجزئة على تغير قابلية ذوبان *solubility* البوليمر بتغير الوزن الجزيئي . تتلخص هذه الطريقة بتحضير محلول للبوليمر ثم إضافة كميات معينة من مذيب آخر يمتزج مع المذيب الذي أذيب فيه البوليمر . فعند إضافة المذيب المرسب تقل القدرة الذوبانية للمذيب فتبدأ الجزيئات البوليمرية الكبيرة بالترسب ، ويفصل الراسب عن المحلول إما بالترشيح أو بأية طريقة من طرق الفصل الأخرى . ثم تضاف كمية أخرى من السائل المرسب ويفصل البوليمر المترسب بالترشيح ، وهكذا تكرر عملية إضافة السائل المرسب إلى الراشح وفصل البوليمر المترسب وتجييفه وتم يعين وزنه الجزيئي بإحدى الطرق السابقة الذكر ويزن البوليمر المترسب في كل حالة . ويراعى أن تجرى عمليات الترسيب المتتالية في درجة حرارة واحدة . ويمكن بعد ذلك رسم منحني التوزيع أو الانتشار وذلك بين الكسر الوزني المترسب *weight fraction (W_i)* والوزن الجزيئي *(M_i)* لكل جزء من أجزاء البوليمر المترسبة على التوالي كما هو موضح في الشكل 9.12 الذي يمثل منحنيًا لتوزيع الوزن الجزيئي في البوليمرات بينما يمثل الشكل 8.12 مخططاً للجهاز المستخدم في الترسيب التجزيئي .

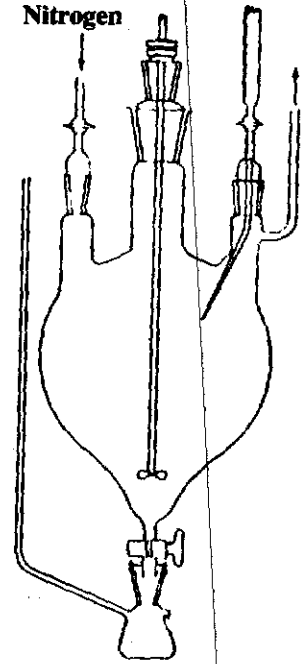
2.5.12 تجزئة البوليمرات بواسطة الاستخلاص (الذوبان التجزيئي)

Fractionation of polymers by fractional extraction

إن هذا الأسلوب في التجزئة والفصل هو عكس الأسلوب المعتمد على الترسيب التجزيئي حيث تتلخص هذه الطريقة باستخلاص البوليمر باستخدام



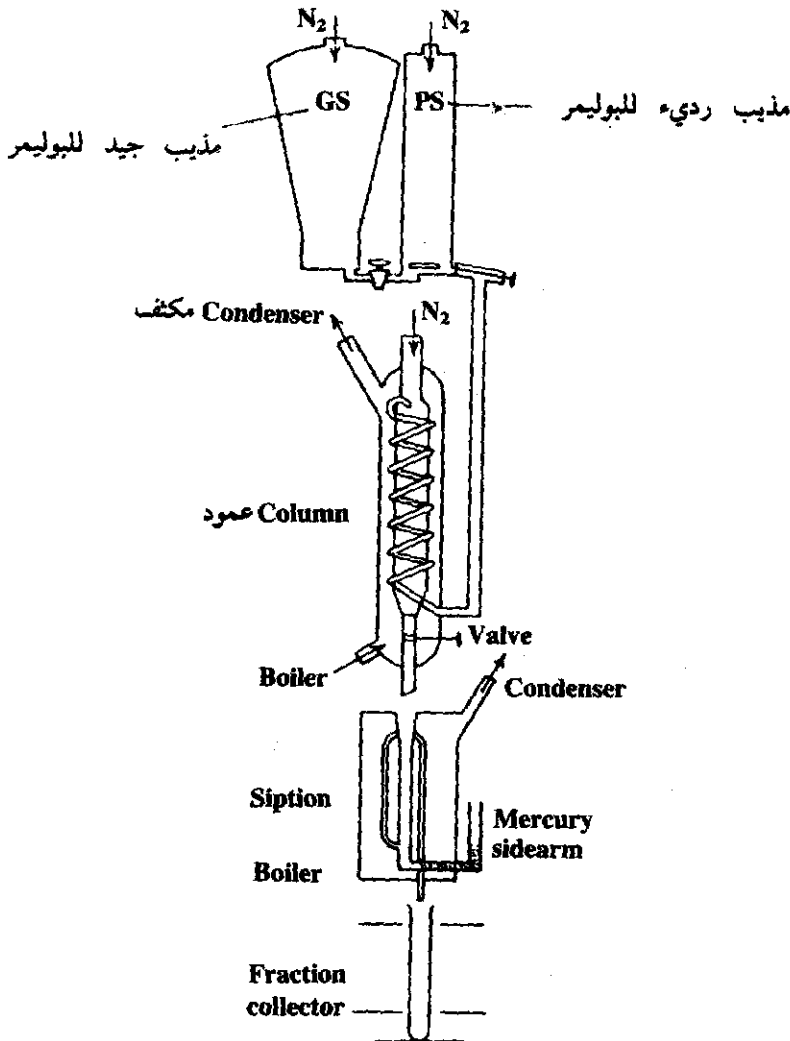
شكل 9.12 نموذج لمنحنى توزيع البوليمر



شكل 8.12 مخطط للجهاز المستخدم في الترسيب التجزيئي

مزيج من مذيب الاستخلاص يتكون من المذيب الجيد للبوليمر ومذيب غير جيد للبوليمر . وتبدأ العملية بطلاء دقائق زجاجية أو رملية بالمادة البوليمرية بغرض زيادة المساحة السطحية المعرضة لمذيب الاستخلاص . ثم توضع هذه الحبيبات المطلوبة بالبوليمر في داخل عمود في درجة حرارية ثابتة ويضاف مزيج الاستخلاص من أعلى العمود . فعندما يكون مزيج الاستخلاص محتوياً على نسبة قليلة من المذيب الجيد فإنه يستطيع فقط إذابة الجزيئات الصغيرة من البوليمر وكلما ازدادت نسبة المذيب الجيد في مزيج الاستخلاص أصبح قادراً على إذابة الجزيئات البوليمرية الأكبر حجماً . وبعد إضافة عدة أنواع من مزيج الاستخلاص وجمعها على حدة بعد خروجها من العمود ، تؤخذ هذه المحاليل ويبخر المذيب في كل جزء ويحفظ البوليمر الناتج ويوزن ثم يقدر وزنه الجزيئي . من هذه النتائج يرسم

منحني التوزيع للبوليمر . يمثل الشكل (10.12) مخططاً للجهاز المستخدم في هذا النوع من التجزئة . من الأمثلة على البوليمرات التي يمكن تجزئتها بهذه الطريقة : البولي ستايرين باستخدام مثيل أثيل كيتون *Methyl ethyl ketone* كمذيب جيد مع الميثانول كمذيب رديء للبوليمر . كما يمكن فصل جزيئات البولي اثيلين باستخدام الزايلين *Xylene* كمذيب جيد مع *1-propanol* بروبانول *1* كمذيب ضعيف للبوليمر .

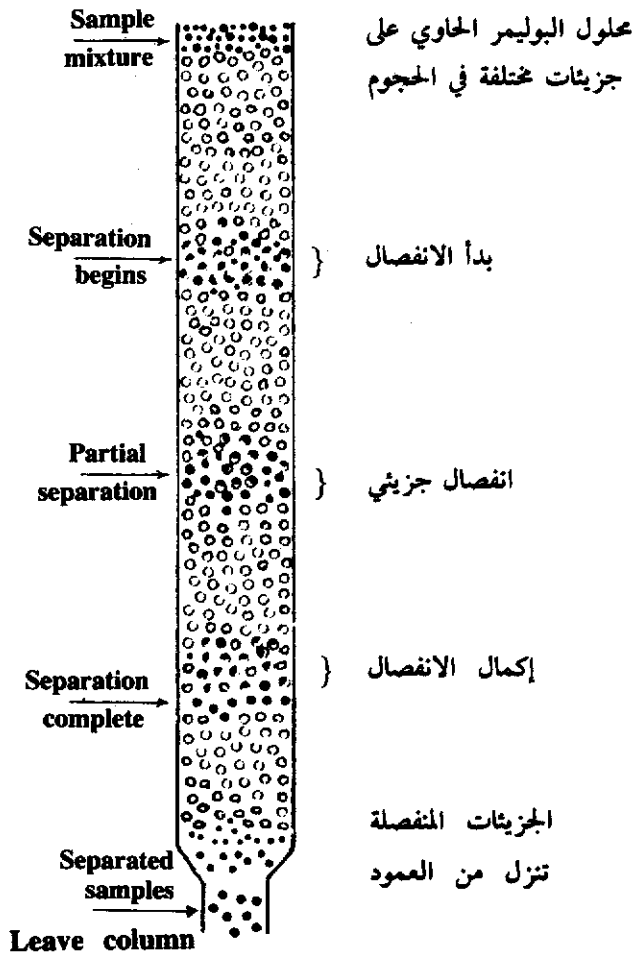


شكل 10.12 مخطط للجهاز المستخدم في تجزئة البوليمر بواسطة الاستخلاص التجزيئي

3.5.12 تجزئة البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوغرافي Fractionation of polymers by Gel permeation chromatography

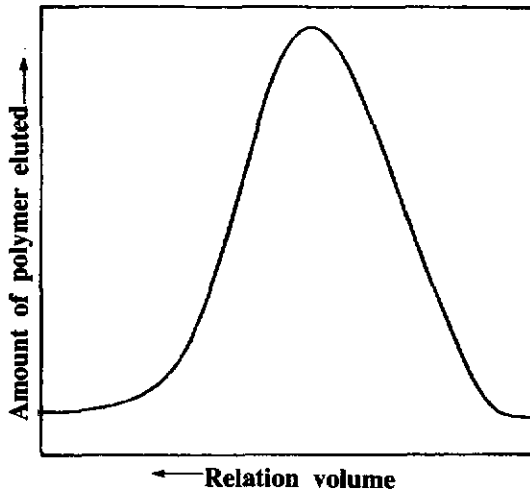
إن هذه الطريقة تختلف عن الطريقة السابقة لأن أعمدة الكروماتوغرافيا تكون مملوءة بمواد مسامية *porous* مثل البولي ستايرين المتشابك *crosslinked polystyrene* أو بعض الحبيبات الزجاجية المسامية *porous glass beads* بحيث أن الحبيبات تكون ذات حجوم معينة وتمتلك مسامات محدودة الحجم ضمن الحبيبة الواحدة. توضع المادة المسامية داخل عمود الكروماتوغرافيا ثم يضاف إليه محلول البوليمر المراد فصله من أعلى العمود. فتبدأ الجزيئات البوليمرية بالنزول خلال الوسط المسامي، وتتفاوت الجزيئات المختلفة الوزن الجزيئي في سرعة النزول فالجزيئات الكبيرة تخرج قبل الجزيئات الصغيرة وذلك لأن الجزيئات الصغيرة بإمكانها أن تدخل إلى داخل المسامات الموجودة في الحبيبات وبالنتيجة فإنها تقطع مسافة أكبر من الجزيئات الكبيرة التي بإمكانها أن تنفذ بين حبيبات المادة المسامية، لاحظ الشكل (11.12). يعين تركيز البوليمر في المحلول الخارج بواسطة قياس معامل الانكسار أو بالطرق الطيفية. يبخر محلول البوليمر بعد ذلك ويجفف البوليمر ويعين وزنه الجزيئي. يمكن تعيين انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر دون الحاجة إلى فصل وتشخيص كل جزء وذلك بمعايرة الجهاز مستخدمين بوليمرات معروفة الأوزان الجزيئية. يمثل الشكل (12.12) نموذجاً لمنحني التوزيع الذي يمكن الحصول عليه بواسطة *GPC* والذي يمثل العلاقة بين تركيز البوليمر في المحلول النازل *eluted volume* وحجم المحلول النازل من عمود الكروماتوغرافيا. توجد هنالك عدة طرق لحساب الوزن الجزيئي لكل جزء من أجزاء البوليمر النازل وإحدى هذه الطرق هي باستخدام العلاقة بين M [η] والحجم الناضح والذي وجد بأنها علاقة خط مستقيم لمعظم البوليمرات كما مبين في الشكل (13.12) وتوجد طريقة أخرى تدعى طريقة المعامل Q (Q factor) والتي تعتمد على حساب طول السلاسل البوليمرية معتمدة على طول الأواصر في الوحدة المتكررة

ولا يسع المجال في هذا الكتاب للتكلم عن هذه الطريقة ونوصي بمراجعة المصادر المخصصة في هذا المجال .

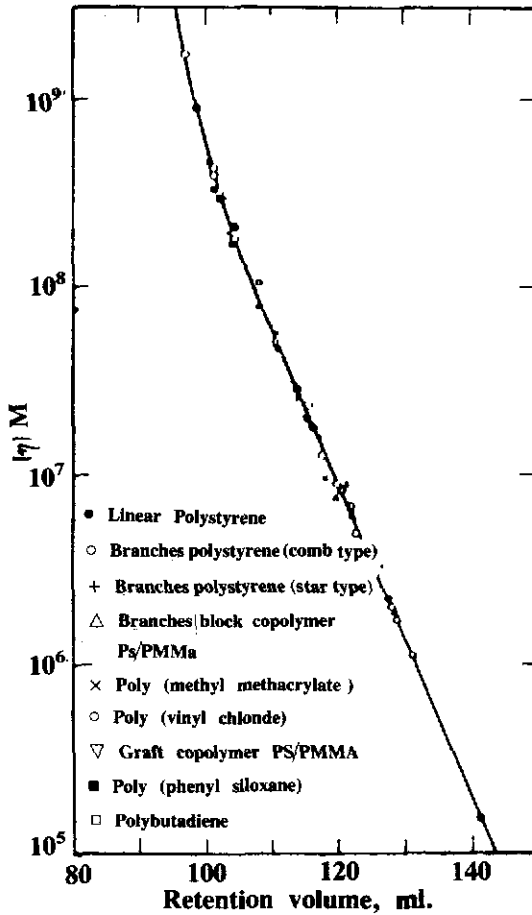


شكل (11.12) شكل تخطيطي يوضح كيفية فصل جزيئات البوليمر المختلفة

الحجوم بواسطة عمود GPC



شكل (12.12) نموذج لمنحني انتشار الوزن الجزيئي المستحصل عليه بواسطة GPC للبوليمر ستايرين في الفيوران المهدرج



شكل (13.12) منحني المعايرة لـ GPC الذي يمثل العلاقة الخطية بين الحجم الناضج و $[\eta] M$ لعدد من البوليمرات

6.12 تمارين

س 1 : عند تجزئة نموذج من البولي ستايرين وجد ما يلي :

الوزن الجزئي M_i	الكسر الوزني (W_i)	رقم الأجزاء
12,000	0.1	A
21,000	0.19	B
35,000	0.24	C
49,000	0.18	D
73,000	0.11	E
102,000	0.08	F
122,000	0.06	G
146,000	0.04	H

- أ : ارسم منحنى الانتشار لهذا البوليمر ثم ناقش طبيعة منحنى التوزيع .
 ب : احسب المعدل العددي للوزن الجزئي \bar{M}_n من هذا المنحنى .
 ج : احسب المعدل الوزني للوزن الجزئي \bar{M}_w من هذا المنحنى .
 د : أوجد نسبة انتشار الوزن الجزئي في هذا البوليمر .

س 2 : نموذج من البولي ستايرين عند قياس وزنه الجزئي اللزجي \bar{M}_v وجد أن قيمة اللزوجة الجوهرية هي 118 سم³/غم احسب الوزن الجزئي اللزجي لهذا البوليمر .

س 3 : حضر محلول لنموذج من البولي اثيلين في اورثوداي كلوروبنزين عند درجة 80 °م تركيزه 0.5 غم/100 مل ووجد أن الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من محلول البوليمر يساوي 140 ثانية وأن الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب يساوي 80 ثانية . احسب اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة لهذا المحلول .

س 4 : علل ما يأتي :

أ : يعتبر الوزن الجزيئي الزوجي \bar{M}_v نسبياً وليس مطلقاً .
ب : لا تصلح طريقة الضغط البخاري الازموزي لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً .

ج : لا تصلح طريقة الضغط الازموزي الغشائية لتعيين الأوزان الجزيئية الواطئة .

د : يكون المعدل الوزني للوزن الجزيئي أكبر من المعدل العددي للوزن الجزيئي .

هـ : عند تجزئة وفصل البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوغرافي GPC تخرج الجزيئات الكبيرة قبل الصغيرة من العمود والعكس هو الصحيح عند التجزئة بواسطة الاستخلاص التجزيئي .

س 5 : أذيب 1 غم من بولي (تيرفتالات الانيلين) في 25 مل من مذيب وعند تسحيح الناتج مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) وجد أنه يحتاج إلى 5 مل للوصول إلى نقطة التعادل . وقد وجد أنه عند معاملة 1 غم من البولي استر مع 20 مل من حامض الخليك اللامائي وجد أن حامض الخليك الناتج من التفاعل يحتاج إلى 5.3 مل من هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) احسب المعدل العددي للوزن الجزيئي لهذا البوليمر .

س 6 : اذكر بإيجاز عيوب كل طريقة من طرق إيجاد الوزن الجزيئي للبوليمرات وردت في هذا الفصل وأسباب ذلك .

المصطلحات العلمية

—A —

Abstraction	تجريد
Absorption bands	حزم الامتصاص
Abrasion	خدش
Acetylation	أستلة
Acetic anhydride	حامض الخليك اللامائي
Acid chloride	كلوريد حامض
Active center	مركز فعال
Activators	منشطات
Activated monomer	مونومير منشط
Activation energy	طاقة التنشيط
Acyl halide	هاليد الاسيل
Addition	اضافة
Additives	المضافات
Addition copolymer	كوبوليمرات الاضافة
Adhesives	اصماغ

Adsorption	امتزاز ، امدصاص
Aliphatic polyesters	بولي آسترات اليفاتية
Alkali metals	فلزات قلووية
Alkali metal halides	هاليدات الفلزات القلووية
Alkyde paints	اصباغ الالكاييد
	راتنجات الأمين (راتنجات اليوريا او الميلايين مع
Amino Resin	فورم الدهايد
Alternative copolymer	كوبوليمر متناوب
Acrylic Polymer	بوليمرات الاكريليك
Amide Linkage	ارتباط اميدي
Amino acids	حوامض امينية
Ammonium Salt	ملح الامونيوم
Amorphous	غير متبلور
Anhydride	لامائي
Anion	انايون (ايون سالب)
Antioxidants	مضادات للأكسدة
Aprotic Solvent	مذيب غير بروتوني
Acetal Resin	راتنجات الاسيتال
Arsines	ارسينات ، الزرنيخات
Association Structures	تركييب متجمعة
Atactic configuration	اتاكتيكي (توزيع غير منتظم)
Autoclave	اوتوكليف (فرن معزول)
Auto catalyst	عامل مساعد ذاتي
Azocompound	مركبات الأزو

— B —

Batch System	نظام الوجبات
Bicenter	ثنائي المركز
Bimetalic	ثنائي الفلز
Biphenyl	باي فنييل
Bischloroformate	بيس كلوروفورمات
Block copolymer	كوبوليمر بلوكي (متكتل)
Boiling point elevation	ارتفاع درجة الغليان
Branching	تفرع
Branched polymer	بوليمر متفرع
Brittle	هش (سريع الكسر)
Bronsted Acid	حامض برونشتد
Brownian motion	الحركة البراونية
Butyl Rubber	المطاط البيوتيلي
Butyrolactam	بيوتيرو لاكتام
Bulk Polymerization	بلمرة الكتلة

— C —

Caprolactam	كابرو لاكتام
Carbanion	كاربانينون
Carbocation ion	ايون الكاربونيوم
Cation	كاتايون (ايون موجب)
Ceiling tiles	بلاط السقف
Ceiling temperature	درجة حرارة التفكك
Cellulose	سليولوز

Chain transfere	انتقال السلسلة
Chain Folded theory	نظرية السلاسل المطوية
Chain growth	نمو متسلسل
Chromatography	كروماتوغرافيا
Chemical equilibrium	توازن كيميائي
Cis	سيز
Coating	طلاء ، مادة طلائية
Coagulation	تخثر
Cocatalyst	عامل مساعد مشارك
Co-efficient of expansion	معامل التمدد
Conversion ratios	نسب التحويل
Concentration gradient	منحدر التركيز
Condensation	تكثف
Condensation copolymers	كوبوليمرات تكثفية
Continuous Systems	انظمة مستمرة
Cohesive energy	طاقة التماسك
Cohesive energy density	كثافة طاقة التماسك
Condensation	تكثف
Coordination bond	اصرة تناسقية
Colligative properties	الخواص الكمية
Copolymerisation	بلمرة مشتركة
Copolymer	كوبوليمر (بوليمر مشترك)
Counterion	ايون مرافق
Coupling	ازدواج
Coordination	تناسقي

Conversion ratio	نسبة التحويل
Compression Strenght	قوة الانضغاط
Cross Linking	تشابك
Crosslinked polymer	بوليمر متشابك
Crystallization temperature	درجة حرارة التبلور
Crystallinity	بلورة
Crystalline	متبلور
Crosslinks	ارتباطات التشابك
Crystallizable	قابل للتبلور
Cyanamide	سياناميد
Cyclic ethers	اثيرات حلقيه
Cyclic monomers	مونوميرات حلقيه
Cyclic amide	اميدات حلقيه

— D —

Delocalization	تغير الموقع
Dispersion forces	قوى الانتشار
Degree of polymerization	درجة البلمرة
Depolymerization	التفكك التدريجي للبوليمر
Dehydrogenation	الازالة الهيدروجينية
Decomposition Constant	ثابت التفكك
Degree of Crystallinity	درجة البلورة
Dioxane	داي اوكسان
Dielectric Constant	ثابت العزل الكهربائي
Dissociation constant	ثابت التفكك
Disubstituted	ثنائية التعويض

Dienes	دايينات
Dipole effect	تأثير الاقطاب
Distribution	اقتشار او توزيع
Diol	دايول
Dimethyl terphthalate	داي مثيل تيرفثالات
Disproportionation	اضمحلال
Diazocompounds	مركبات الداى أزو
Dynamic equilibrium	التوازن الديناميكي
Dyes	اصباغ
Diphenylcarbonate	كاربونات الداى فينيل
Dye additives	مضافات الاصباغ

— E —

Effluent volume	الحجم المتدفق (الخارج)
Elasticity	المرونة (المطاطية)
Elastomers	البوليمرات المرنة (البوليمرات المطاطية)
Electron donating	واهبه للإلكترونات
Electron withdrawing	ساحبة الإلكترونات
Electrophilic	الباحث عن الإلكترونات
Elongation	استطالة
Emulsifire	مستحلبات (بكسر اللام)
Emulsifying agents	العوامل المستحلبة (بكسر اللام)
Emulsion polymerization	البلمرة في المستحلبات
End group analysis	تحليل المجاميع النهائية
Endothermic	ماص للحرارة

Engineering plastics	بلاستيكات هندسية
Entropy	انتروبي (عدم الانتظام)
Enthalpy	الانثالي
Epoxy resins	راتنجات الايبوكسي
Ether linkage	ارتباط اثيري
Ethylene oxide	اوksيد الاثيلين
Ethylene glycol	كلايكول الاثيلين
Ethylene chlorohydrine	كلورو هيدرين الاثيلين
Extensibility	قابلية الاستطالة
Extrusion	القذف
Extendable	قابل للتمدد
Exothermic	باعث للحرارة (محرر للحرارة)

— F —

Films	رقائق (افلام)
Filler	حشو، مالىء
Flexible Foam	رغوة مرنة (اسفنجي)
Flexibility	قابلية اللوي
Foaming agents	عوامل نافخة
Foam	بلاستيك اسفنجي ، رغوة
Flods	طيات
Formaldehyde	فورمالديهايد
Flow resistance	مقاومة الانسياب
Free radical mechanism	ميكانيكية الجذور الحرة
Free radical anion	الجذر الحر الانايوني

Freezing point depression	انخفاض درجة الانجماد
Free energy	الطاقة الحرة
Frozen liquid	سائل متجمد
Fractional extraction	الاستخلاص التجزيئي
Fractional Precipitation	الترسيب التجزيئي
Fractional dissolution	الذوبان التجزيئي
Friction coefficient	معامل الاحتكاك
Freon	فريون
Fumaric Acid	حامض الفيوماريك
Functional group	المجموعة الدالة
Formaica	فورمايكا

— G —

Glassy polymers	بوليمرات زجاجية
Glassy state	الحالة الزجاجية
Glass transition temperature	درجة الانتقال الزجاجي
Geometrical isomers	أشباه هندسية
Grafted copolymer	كوبوليمر مطعم
Growing chain	السلسلة النامية

— H —

Hard	صلبة القوام
Head- head	رأس - رأس
Head- Tail	رأس - ذيل
Heat transfere	نقل الحرارة (التبريد)

Heat of vaporization	حرارة التبخر
Heat of polymerization	حرارة البلمرة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heterogenous	غير متجانس
Heterogenous catalysts	عوامل مساعدة غير متجانسة
High impact polystyrene	البولي ستايرين العالي التصادم أو الرص
Hindrance	اعاقة
Homopolymer	بوليمر متجانس أو ذاتي
Homogenous	متجانس
Hot precipitation	الترسيب في المحاليل الساخنة
Hydrostatic pressure	الضغط الهيدروستاتيكي
Hydrogen bonding	الأواصر الهيدروجينية
Hydroperoxides	الهيد روبيروكسيدات
Hot Rubber	المطاط الساخن
Hydrophilic	الباحث عن الماء ، المحب للماء
Hydrophobic	الكاره للماء
Hydride	هايدرايد
H.D.P.E.	بولي اثيلين عالي الكثافة

— I —

Intrinsic viscosity	اللزوجة الجوهرية
Inhibitors	مانعات (الموانع)
Initiator	بادئ
Initiation	البدء (الشروع)
Induction	حث
Infrared Spectra	اطياف الأشعة تحت الحمراء

Insertion	الحشر
Interchange reaction	تفاعل التبادل
Interlinkage group	مجموعة رابطة
Interfacial	بين السطوح
integration	تكامل
Intermolecular Forces	القوى ما بين الجزيئات
<i>Intramolecular Forces</i>	القوى الضمنية في الجزيئات
Induced dipole	الاستقطاب بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Infinit dilution	التخفيف اللامحدود
Impact strenght	قوة الرص ، قوة التصادم
impregnating	التشرب
Ion pair	مزدوج ايوني
Isocyanate	ايزوسيانات
Inorganic polymers	بوليمرات لاعضوية
Isotactic	أيزوتاكتيكي
	— K —
Kinetics	حركية
	— L —
Lacton	لاكتون
Lactam	لاكتام
Lewis acid	حامض لويس
Lechateleir principle	قاعدة لاشاتليير

Linear polymer	بوليمر خيطي
Linear chain polymer	بوليمر ذو سلاسل خيطية
Light Scattering	تشتت الضوء
Liquid ammonia	الأمونيا المسال
Low density polyethylene (LDPE)	بولي اثيلين واطيء الكثافة

— M —

Maleic acid anhydride	حامض المالكثيك اللامائي
Mass Spectrometer	مطياف الكتلة
Methyl Methacrylate	مثيل ميثا اكريلات
Metal amides	أميدات الفلزات
Metal Alkyls	الكيلات الفلزات
Mechanism	ميكانيكية
Micelles	جسيمة غروية
Molecular Forces	القوى الجزيئية
Molecular Initiator	بادئات جزيئية
Molar cohesive energy	طاقة التماسك المولية
Most probable	الأكثر احتمالية
Monometalic	احادي الفلز
Monomer	مونومير (وحدة واحدة)
Moecular Sieves	المناخل الجزيئية
Molecular weight distribution	انتشار الوزن الجزيئي
Monodispersed	احادية الانتشار

— N —

Narrow distribution	ضيق الانتشار
Natural polymers	بوليمرات طبيعية
Network polymer	بوليمر شبكي
Nitrile rubber	مطاط النتريل
Nomenclature	تسمية
Novolac	نوفولاك
Number distribution	انتشار عددي
Nuclear magnetic resonance	الرنين النووي المغناطيسي
Number average	المعدل العددي (الحسابي)
Nucleophilic	الباحث عن النواة
Nylon	نايلون

— O —

Oligomer	معدود الوحدات
Optical isomers	أشياء بصرية
Organometallic	عضوية معدنية
Order	ترتيب
Ordered Structures	تراكيب منتظمة
Organometallic compounds	مركبات عضوية معدنية
Osomometer	ازمومترات
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم

— P —

Para plex Rubber	مطاط بارابلكس
------------------	---------------

Partial charges	شحنات جزئية
Penta coordinate	خماسي التناسق
Positional isomers	أشباه موضعية
Polyacetaldehyde	بولي أسيت الديهيد
Polyisoprene	بولي ايزوبرين
Polyester	بولي استر
Poly (ethylene Succinate)	بولي (سكسينات الاثيلين)
Poly (ethylene terphthalate)	بولي (تيرفثالات الاثيلين)
Poly urethane	بولي يورثان
Poly carbonate	بولي كاربونات
Poly Sulphonate	بولي سلفونات
Poly phosphate	بولي فوسفات
Poly phosphonate	بولي فوسفونات
Poly amides	بولي أميدات
Poly urea	بولي يوريا
Poly Styrene	بولي ستايرين
Poly sulphone	بولي سلفون
Poly siloxanes	بولي (سيلوكسانات)
Poly (ethylene oxide)	بولي (اوكسيد الاثيلين)
Polymer fractionation	فصل البوليمرات تجزئة البوليمرات
Polycarbamate	بولي كاربامات
Polystyrene Foam	رغوة البولي ستايرين
Poly hydrazides	بولي هايدرازيدات
Polarising microscops	المجاهر المستقطبة
Polydisperse	واسع الانتشار

Polymer	بوليمر (جزيئة كبيرة)
Polyvinyl chloride	بولي (كلوريد الفاينيل)
Polyvinyl acetate	بولي (خللات الفاينيل)
Porous glass beads	حبيبات زجاجية مسامية
Photo stabilizer	مثبتات ضوئية
Phosgene	فوسجين
Phenol Formaldehyde Resin	راتنجات الفينول فورمالديهايد
Physical interaction	تداخل فيزيائي
Photo initiators	بادئات ضوئية
Plasticizers	ملدنات
Pitch	قار
Protein	بروتين
Propagation	تكاثر او انتشار
Protonic acid	حامض بروتوني
Pyrolysis	التحلل الحراري

— Q —

Quaternary Ommonium salts	املاح الامونيوم الرباعية
Quenching	تبريد مفاجيء

— R —

Radiation	تشعيع
Radio active	فعال اشعاعيا
Random copolymer	كوبوليمر عشوائي
Rate determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
Resins	راتنجات

Repeating unit	الوحدة المتكررة
Resilience	التمدد والتقلص
Repulsion forces	قوى التنافر
Retardants	المعيقات
Reduced viscosity	اللزوجة المختزلة
Relative viscosity	اللزوجة النسبية
Reactivity ratio	نسب الفعالية
Redox	أكسدة اختزال
Regid Foam	رغوة صلبة
Refraction Index	معامل الانكسار
Resol	الريسول
Ring opening	فتح الحلقات
Resonance	رنين
Rubber	مطاط

— S —

SBR	مطاط ستايرين بيوتاديين
Sedimentation equilibrium	التوازن التركيدي
Secondary transition	انتقال ثانوي
Self catalyzed	تحفز ذاتي
Semi crystalline	شبه متبلور
Semi permable Membrane	غشاء نصف ناضح
Single crystal	بللورة منفردة
Silicones	سليكونات
Siloxane	سايلوكسان

Slurry	مطينة
Secondary oxonium ion	ايون الأوكسونيوم الثانوي
Steady state	حالة الاستقرار، الاستمرار على غط واحد
Specific viscosity	اللزوجة النوعية
Spectroscopic methods	الطرق الطيفية
Specific Heat	الحرارة النوعية
Spinning	البرم
Spontaneous termination	الانتهاء الآني
Sodium alkenyl	الكينيل الصوديوم
Sodium alkoxide	الكوكسيد الصوديوم
Solvation	تذويب، تذويب
Sodium Naphthalene	نفتالين الصوديوم
Softening point	درجة حرارة التلين
Sodium poly acrylate	بولي اكريلات الصوديوم
Solution polymerization	البلمرة في المحاليل
Statistical consideration	اعتبارات احصائية
Standard polymers	بوليمرات قياسية
Static equilibrium	التوازن الستاتيكي
Steric hindrance	اعاققة فراغية
Starch	نشاء
Stabilizers	مثبتات
Static charges	شحنات مستقرة
Step growth	نمو خطوي
Stereoregular	منتظم فراغيا
Stress- Strain Curve	منحني الاجهاد والتوتر

Structural unit	الوحدة البنائية
Stretching rate	سرعة السحب
Supported	مستندة
Supporting agents	عوامل مساندة
Supercooling	التبريد المفرط
Substitution	تعويض
Suspension polymerization	البلمرة في العوالق
Suspension stabilizers	مثبتات العوالق
Synthetic polymers	بوليمرات مخلقة (محضرة)
Synthetic Fibers	الياف صناعية
Syndiotactic	سينديوتاكتيكي

— T —

Tail- tail	ذنب - ذنب
Tacticity	التاكتيكية
Tartaric Acid	حامض التارتاريك
Terphthalic acid anhydride	حامض التيرفثاليك اللامائي
Tertiary amines	امينات ثالثية
Tetrahydrofuran	الفيوران المهدرج
Termination	انتهاء
Terminating agents	عوامل منبهة
Tertiary oxonium	ايون الأوكسونيوم الثالثي
Thermosetting Resins (غير مطاوعة للحرارة)	راتنجات متصلبة حراريا
Tensile Strength	قوة الشد
Thermal Stability	الثبات الحراري
Thermal conductivity	التوصيل الحراري

Thermal analysis	التحليل حراري
Thermo gravimetry	قياسات وزنية حرارية
Thermal initiators	بادئات حرارية
Thermoplastics	بلاستيكات مطاوعة للحرارة
Tough	صلد، متين
Transesterfication	تبادل الأسترة
Trans	ترانس
Toughness	متانة
Turbidity	التعكر
Tubular reactors	مفاعلات انبوية

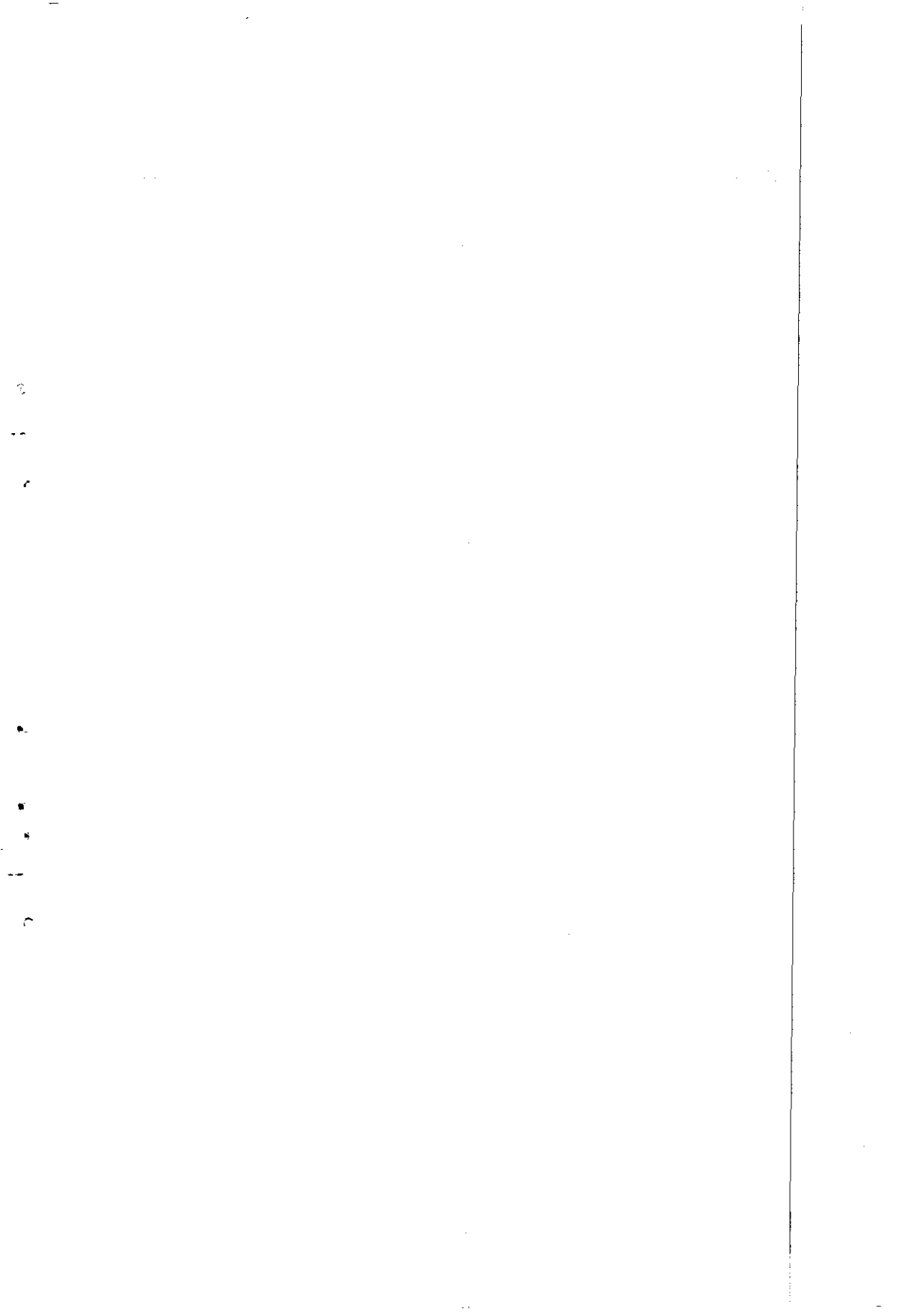
— U —

Ultra centrifugation	الطرق المركزية الحارقة
Ultra violet spectra	اطياف فوق البنفسجية
Unsymmetrical	غير متناظرة
Uni center	احادي المركز

— V —

Vander Wadl's Forces	قوى فاندرفال
Vacuum distillation	التقطير المخملخل
Vapour pressure	الضغط البخاري
Viscometer	مقياس اللزوجة
Viscosity average molecular weight	المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي
Viscosity	لزوجة
Vinyl	فاينيل

Volatile	متطاير
Vulcanization	تقسية (فلكنة)
— W —	
Weight average	المعدل الوزني
Weight distribution	الانتشار الوزني
— X —	
X- Ray diffraction	تشتت الاشعة السينية
— Z —	
Ziegler- Natta	(زيكلر- ناتا)



المصادر

أ- المصادر الانكليزية

1- مصادر تؤكد على الصفات الفيزيائية للبوليمرات

1. F. Bueche, «Physical properties of polymers», J. Wiley, 1962.
2. Miller, «The structure of polymers» Reinhold, 1966.
3. L. E. Nielsen, «Mechanical properties of polymers, and composites, vol. 1, 2, Reinhold, 1974.
4. R. Hill, «Fibers from synthetic polymers», Elsevier publishing Company, 1953.
5. McFarlane, «Technology of synthetic fibers», 1953.
6. A. V. Tobolsky, «Properties and structures of polymers», J. Wiley, 1960.
7. G. F. D'Alelio, «Fundamental principles of polymerization,» J. Wiley, 1952.
8. P. Mears, «Polymers- structures and bulk properties, Van Nostrand, 1965.

9. H. Morawetz, «Physical chemistry of polymer solution,» Interscience, Wiley, 1965.
10. R. N. Haward, «The physics of Glassy polymer», Applied science pub. London, 1973.
11. A. Le dwith, «Molecular behavior and the development of polymeric materials», Champian and Hall, London, 1975.

2- مصادر تؤكد على تحضير تفاعلات البوليمرات

12. J.K. Stille, «Introduction to polymer chemistry», J. Wiley, 1962.
13. A. Ravve, «Organic chemistry of macromolecules», Dekker, 1967.
14. C.S. Marvel, «Introduction to the organic chemistry of High Polymer», J. Wiley, 1959.
15. E.M. Fettes, «Chemical reactions of polymers», Interscience- High polymer series, vol.19.
16. H.R. Allcock, «Heteroatom ring systems and polymers», Academic press, 1967.
17. Stabilization of synthetic high polymers, «G. YA. Gordon, Moscow, 1972 (translated to English)».

3- كتب ومراجع عامة نظرية أو عملية

18. «Text book of polymer science», F.W. Billmeyer Jr., Second edition, John Wiley, 1971.
19. «Principles of polymerization», George Odian, McGraw-Hill, New York, N.Y. 1970.

20. «Polymer chemistry, An introduction», Malcolm P. Stevens, Addison Wesley, London, 1975.
21. «Organic Chemistry of Synthetic High Polymer», Robert, W. Lenz, J.Wiley, N.Y., 1968.
22. «Principles of polymer chemistry», P. J. Flory, Cornel University Press, , 1971.
23. «An introduction to polymer chemistry», W.R. Moore, University of London press, London, 1967.
24. «Preparative methods of polymer chemistry», W.R. Sorenson and T.W. Campbell, J. Wiley, 1961.
25. «Experiments in polymer science», E.A. Collins, J. Bares and F.W. Bielmayer Jr., Wiley Interscience, New York, 1973.
26. «Hand- book of Plastics and elastomers», C.A. Harper, McGraw-Hill, N.Y., 1975.
- 27- «High Polymers», M. Gordon, Addison Wesley, 1964.

4 - الكتب الدورية والمسلسلات

1. Macromolecular synthesis.
2. High polymer series- Interscience, Wiley, N.Y.
3. Polymer reviews- Interscience, Wiley.
4. Plastics Applications series, Reinhold.
5. Polymer Technology Series, Wiley.

5 - المجلات والدوريات

1. J. of Polymer Science.
2. Macromolecules.
3. Polymer.
4. European Polymer Journal.
5. Journal of Macromolecular Science.
6. Journal of Applied Polymer Science.
7. *Polymer* Bulletin.

ب - المصادر العربية

- أ - الكيمياء العضوية الصناعية ، تأليف ب - وايزمان ، 1976 ، ترجمة الدكتور كوركيس عبد الادم/ جامعة البصرة 1980 .
- ب - تطوير تكنولوجيا المواد الأولية الاساسية لانتاج الألياف الصناعية تأليف الدكتور حسين كاشف الغطاء/ جامعة البصرة/ قيد النشر .
- ج - تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات تأليف الدكتور كوركيس عبد الادم والدكتور حسين كاشف الغطاء / جامعة البصرة .
- د - المخاطر الكيميائية والأمان ، تأليف الدكتور كوركيس عبد الادم والدكتور يوسف زورا/ جامعة البصرة/ قيد النشر .
- ح - المصادر والبحوث المتخصصة التي أخذت منها بعض الصور التوضيحية والعلاقات البيانية .

1- Georgius A. Adam, R.N. Haward, I.W. Parsons *Polymer*, 16, 433, 1975.

2- Georgius A. Adam, J.N. Hay, F.W. Parsons, R.N. Haward *Polymer*, 17, 51, 1975.