

# الفصل الأول

## مقدمة في علم البوليمر

---

# الفصل الأول

## مقدمة في علم البوليمرات

### تاريخ علم البوليمر

#### History of Polymer Science

يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات (Polymers) لم يعرف بالتحديد إلا بعد عام ١٩٢٠ م. لقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) قبل مئات القرون، فقد صنع ملابسه من القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات. واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتنجات الطبيعية (Natural Resins) كأصماغ ولواصق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic Gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب.

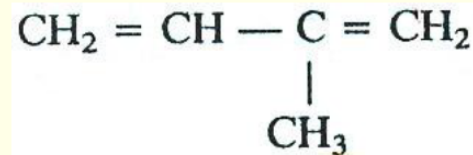
لقد صنفَت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloids) لأن الحالة الغروية في ذلك الوقت كانت معروفة بمتابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة، وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطئ أن معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام (١٨٨٠ م) عندما اكتشف راؤولت (Raoult) وفانت هوف (Vant Hoff) طرقاً لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطرق الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي والنشأ ونواتر السليلوز ووجد بأنها تتراوح بين (40000 – 10000). تعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الإعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة (Macromolecules). ولم يتقبل العلماء في ذلك العصر إمكانية وجود مثل هذه الأوزان الجزيئية الكبيرة واعتبروا أنها أوزان غير صحيحة وفسروا أن السبب في ذلك هو أن قانون راؤولت لا ينطبق على حالات المحاليل الغروية.

وبالتالي يمكن القول بأن من الأسباب التي دعت كيميائي ذلك العصر الى رفض فكرة الجزيئات ذات الأوزان الكبيرة :

أ) لم يكن بالإمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية لذلك اعتقد البعض أن المواد البوليمرية التي سميت بالجزيئات الكبيرة هي مواد غروية لا ينطبق على محاليلها قانون راؤولت.

ب) فسر كبر وزنها الجزيئي على أساس تجمع فيزيائي للجزيئات الصغيرة، أي أن هذه المواد المعقدة تتركب من تجمع عدد كبير من جزيئات بسيطة في صورة مركبات متجمعة (Associated Complex) ترتبط فيها الجزيئات البسيطة بروابط الجذب الثانوية (Secondary Forces). واقترح أن حجم هذه المركبات المتجمعة تصل إلى حجم الجسيمات الغروية Colloidal Particles.

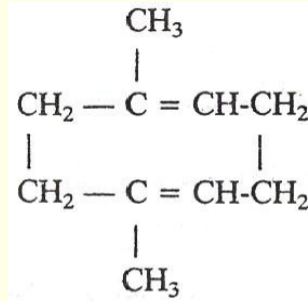
فقد فسر مثلاً الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي، الذي عرف صيغته الوضعية منذ عام (١٨٢٦ م)  $(C_5H_8)$ ، بأنه ناتج من تجمعات جزيئات الأيزوبرين (Isoprene) :



Isoprene ( أيزوبرين )



التي أمكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعي، إما بهيئة تراكيب مستقيمة (وحدات مفتوحة) أو على هيئة تراكيب حلقة لتكوين المادة الغروية ذات التركيب الآتي :



وبعد أن نجح بعض الكيميائيين في تحضير بعض البوليمرات مثل بولي ستيرين Polystyrene (١٨٣٩ م) وبولي (جلايكول الإيثيلين) Poly(ethylene Glycol) (١٨٦٠ م) ومطاط الأيزوبرين (Isoprene Rubber) (١٨٧٩ م) وبفضل جهود العالم ستودنجر (Herman Staudinger) نالت فرضية الجزيئات الكبيرة (الجزيئات العملاقة) (Macromolecules) تأييد الكثير من العلماء.

## ولقد اقترح ستودنجر :

- أن هذه الجزيئات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة من ترابط العديد من الجزيئات الصغيرة بروابط تساهمية (Covalent).

- وكان ستودنجر أول من اقترح صيغة بنائية للمطاط الطبيعي على شكل سلسلة طويلة متشابكة من وحدات المركب البسيط الأيزوبرين.

وفي البداية قبل اقتراح ستودنجر لفكرة الجزيئات العملاقة باعتراضات شديدة ولكن بعد التقدم الذي تم في تطوير استخدام أشعة إكس في الكشف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة وكذلك في ابتكار طرق جديدة لتعيين الأوزان الجزيئية تأكد صحة اقتراح ستودنجر ومنح هذا العالم جائزة نوبل في الكيمياء عام (١٩٥٣ م) تقديراً له عن الكشف عن هذه الجزيئات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبولىميرات.

ومنذ زمن ستودنجر انتشرت وتطورت الأبحاث الخاصة لدراسة البولىميرات من المصادر الطبيعية وكذلك تصنيع البولىميرات الصناعية من كل نوع وحجم.

وقد ساهم في دعم وإثبات فرضية الجزيئات الكبيرة كلاً من العالم الأمريكي كاروثرز (Carothers) عام (١٩٢٩ م) الذي يعتبر رائداً في مجال تصنيع البوليمرات الصناعية حيث قام في عام (١٩٢٩ م) بتحضير النايلون الشهير والمعروف باسم نايلون ٦٦ (nylon 66). وهو بوليمر :

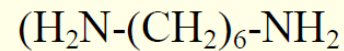
البولي أميد (البولي هكسا ميثيلين أديب أميد)  
poly(hexamethylene adipamide).

**متكون من :**

حامض الأديبيك (adipic acid) :



وهكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylenediamine) :



وكذلك ممن دعم فرضية الجزيئات الكبيرة العالم فلوري (Flory) عام (١٩٣٧ م) وغيرهم.

وأدى التطوير في أبحاث البوليمرات الى تطوير التكنولوجيا في استخدامها في التطبيقات الصناعية، وانتشرت منذ الحرب العالمية الثانية الصناعات العديدة التي تعتمد على استخدام

البوليمرات مثل صناعات البلاستيك والألياف الصناعية والمطاط والبويات واللواصق والخشب الصناعي وغيرها.

من الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة في نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعالة صعب لقلة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة. وقد اقترح ستودنجر عام (١٩٢٥ م) بأنه لا يستوجب وجود مجاميع فعالة في نهاية السلاسل لغرض إشباع تكافؤات الذرة الأخيرة من السلسلة البوليمرية واعتبر هذه المجاميع، حتى في حالة وجودها، غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطة بها، وقد اعتقد أيضاً بفكرة وجود التراكيب الحلقية (cyclic structure) الكبيرة **حلاً** لمشكلة المجاميع النهائية. وبقيت هذه الفكرة مقبولة لفترة من الزمن لغاية عام (١٩٣٧ م) عندما وضع فلوري (Flory) ميكانيكية للبلمرة على أساس ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة (chain reaction).

## نبذة تاريخية عن استخدامات البوليمرات في الصناعة

### ١) المطاط الطبيعي :

يرجع الاستخدام لهذه المواد الى تاريخ قديم بدأ في عام (١٨٣٨م) عندما استخدمت قطع من المطاط الطبيعي في تصنيع قطع الممحاة. وقد تم هذا حتى قبل أن يكتشف العالم جودير (Goodyear) عملية فلكنة المطاط (vulcanization) عام (١٨٣٩ م). وبعد اكتشاف عملية الفلكنة بعشر سنوات بدأت تظهر وتنتشر صناعات عديدة تعتمد على استخدام المطاط المفلكن. وكذلك اكتشف تكوين الأيونيت أو المطاط القاسي (ebonite) عام (١٨٥١ م).

### ٢) نترات السليلوز :

في عام (١٨٣٨ م) اكتشفت طريقة لمعالجة السليلوز بحمض النيتريك وإنتاج مركب نترات السليلوز Cellulose. وفي عام (١٨٧٠ م) أمكن إنتاج هذا المركب بطريقة صناعية وبعدها اكتشفت طريقة خلط نترات السليلوز بمركب الكامفور (camphor) لإعطاء المادة التي **عرفت** تحت اسم الباغة (celluloid) وبعد ذلك أكتشف أن بوليمر نترات السليلوز يمكن

استخدامه في العديد من الصناعات الأخرى مثل صناعة المتفجرات (قطن البارود) والحريير الصناعي، وصناعة زجاج الأمان وفي تصنيع بويات السيارات (الدوكو).

### ٣) أسيتات السليلوز

في عام (١٨٥٦ م) اكتشفت طريقة إنتاج السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط من حمض **الخليك** المركز وأنهيدريد حمض الخليك (acetic anhydride). ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعياً حتى عام (١٩٠٠ م) بعد أن اكتشفت التكنولوجيا الخاصة بتحويله الى ألياف صناعية.

### ٤) السليلوز المرسب

في عام (١٨٥٩ م) اكتشفت طريقة لإذابة السليلوز في مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية وقد أمكن ترسيب السليلوز المذاب وحصل بذلك على نوع من الحريير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بحريير الكوبر أمونيوم (cuprammonium) كما تطورت العملية التكنولوجية عام (١٨٩١ م) لإنتاج حريير الفسكوز (viscose).

## ٥) الفينول فورمالدهيد

يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، وقد اكتشف طريقة تصنيعه العالم الأمريكي باك لاند (Backland) حيث وجد أن تفاعل مركب الفينول مع مركب الفورمالدهيد يعطي مركباً معقداً سمي بالبكاليت (backlite) بعد اسم مكتشفه وقد استغل بوليمر البكاليت صناعياً عام (١٩٠٧ م) في إنتاج أجهزة التليفون السوداء القديمة.

## ٦) البولي ستيرين

في عام (١٦٠٠ م) اكتشفت طريقة لتحويل مركب الستيرين (styrene) الى مركب معقد. وقد بدأ في استغلال هذا البوليمر صناعياً في ألمانيا عام (١٩٣٠ م) وفي الولايات المتحدة عام (١٩٣٧ م).

والجدول (١) يوضح تاريخ انتاج البوليمرات المذكورة بأعلاه بالإضافة الى مجموعات أخرى من البوليمرات الصناعية الهامة.

## جدول (١) تاريخ إنتاج البوليمرات القديمة والبوليمرات الصناعية الهامة

| البوليمر                                                              | تاريخ الإنتاج |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------|
| مطاط طبيعي (وفلكنة المطاط)                                            | 1777 – 1838   |
| نترات السليلوز - سليولويد (باغة)                                      | 1838 – 1868   |
| نترات السليلوز - سليولويد (باغة) (استخدامه في زجاج الأمان واللاكيهات) | 1920          |
| أسيئات السليلوز                                                       | 1856 – 1914   |
| فينول فورمالدهيد (باكليت)                                             | 1907          |
| بولي ستيرين                                                           | 1922 – 1937   |
| بولي فينيل كلوريد                                                     | 1927 – 1942   |
| بولي أميد (نايلون 66)                                                 | 1929 – 1938   |
| يوربا فورمالدهيد                                                      | 1929          |
| بولي أكريلات (ميثيل ميثا أكريلات)                                     | 1931          |
| بولي فينيل أسيئات وبولي فينيل الكحول                                  | 1936          |
| بولي يوريثان                                                          | 1937          |
| بولي إيثيلين منخفض الكثافة                                            | 1939 – 1954   |
| ميلامين فورمالدهيد                                                    | 1939          |
| بولي أستر                                                             | 1941          |
| راتتجات الإيبوكسي                                                     | 1947          |
| بولي كربونات                                                          | 1957          |
| بولي إيثيلين خطي (عالي الكثافة)                                       | 1957          |
| بولي بروبيلين                                                         | 1957          |
| بولي أميد عطري                                                        | 1962          |
| بولي أميدات (Polymides)                                               | 1965          |



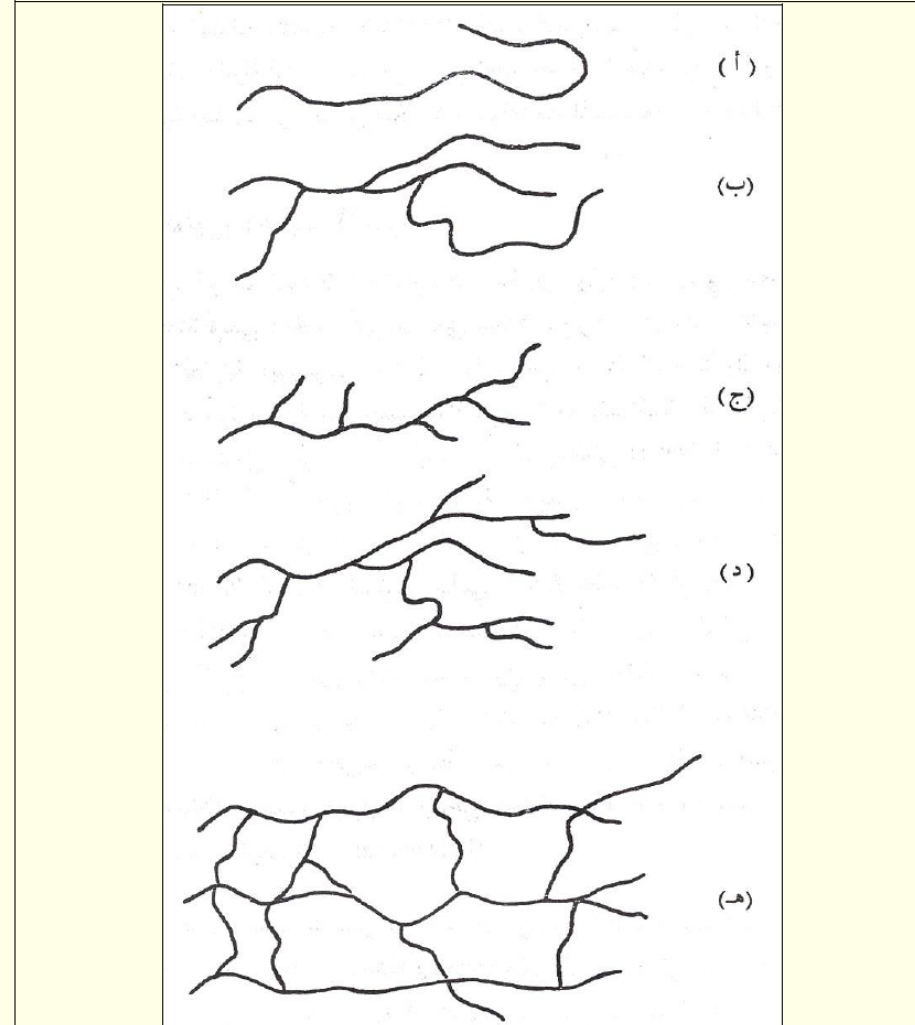
## تعريف أساسية

### ١) البوليمر Polymer

إن البوليمر (polymer) (أو ما يسمى في بعض الأحيان بالجزء العملاق (macromolecule) كلمة لاتينية تتكون من مقطعين "بولي" poly وتعني "متعدد" والمقطع "مير mer" وتعني "الجزء" أي أنها تعني متعدد الأجزاء. وسنستخدم في هذا المقرر كلمة بوليمر بدلاً من متعدد الأجزاء للتيسير. إن جزيئة البوليمر هي جزيئة كبيرة (لها وزن جزيئي عالي ما بين  $10^6$  -  $10,000$ ) تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بأواصر كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي (linear polymer)، لاحظ الشكل (١).

وأحياناً أخرى تكون الجزيئة البوليمرية متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (branched polymer) وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي (comb form) أو ذات تركيب سلمي (ladder form) أو ذات شكل صليبي (cruciform). وقد تختلف هذه التفرعات في أطوالها ويمثل الشكل (١) شكل

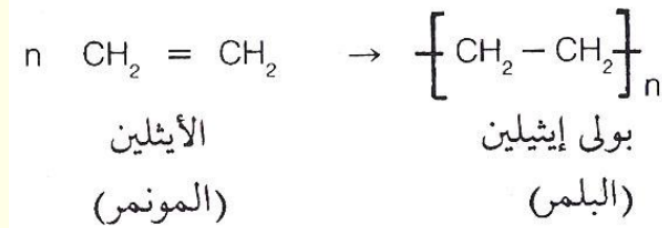
تخطيطي لأنواع من البوليمرات المتفرعة وفي بعض الحالات  
تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر  
المتشابك (crosslinked polymer) (لاحظ الشكل ١).



شكل (١) : شكل تخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليمرية .  
(أ) بوليمر خطي (ب) بوليمر متفرع (ج ، د) بوليمر متفرع (هـ) بوليمر متشابك

## ٢) المونومر Monomer

تدعى الجزيئة البسيطة التي تبنى منها جزيئة البوليمر بالمونومر (monomer) (أحادي الجزيء) وتدعى عملية ارتباط هذه الجزيئات البسيطة مع بعضها بعملية البلمرة (polymerization). إن المونومر مركب كيميائي بسيط ذو وزن جزيئي صغير، ويتميز جزيء هذا المركب بتركيب خاص يمكنه من التفاعل مع جزيء آخر من نفس نوعه أو جزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر.



## ٣) الوحدة التركيبية المتكررة Structural repeating Unit

تتكون سلسلة جزيء البوليمر من وحدات تركيبية (structural units) والتي تدعى أحياناً بالوحدات المتكررة (repeating units). وهذه الوحدات التركيبية تمثل الجزء التركيبي المتبقي من جزيء المونومر (أو المونومرات) بعد

تفاعلها لتكوين البوليمر وتوضع صيغتها بين قوسين. وتكون هذه الوحدات التركيبية مكافئة لجزيئة المونومر أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات.

#### ٤) درجة البلمرة Degree of Polymerization

ويرمز لها بالرمز (DP) وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة في سلسلة جزيء البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) والتي توضع أسفل نهاية القوس الذي يحتوي على الوحدة التركيبية المتكررة. وكلما ازدادت درجة البلمرة لأي بوليمر كلما دل ذلك على أن وزنه الجزيئي كبير.

#### مثال توضيحي

عند بلمرة الإيثيلين ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) لتكوين البولي إيثيلين (polyethylene) ذو التركيب الكيميائي  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$  حيث أن  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$  تمثل الوحدة التركيبية أو المتكررة وتمثل (n) عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية، وتدعى عادة بدرجة البلمرة (degree of polymerization).

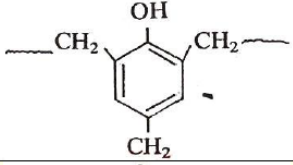
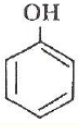
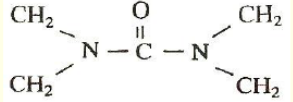
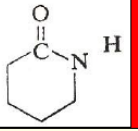
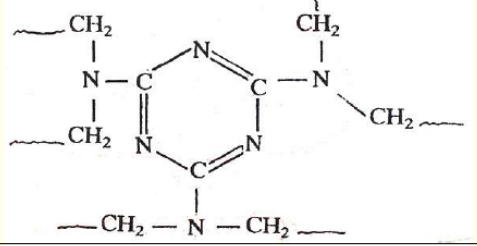
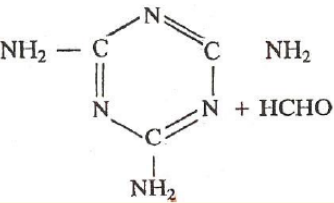
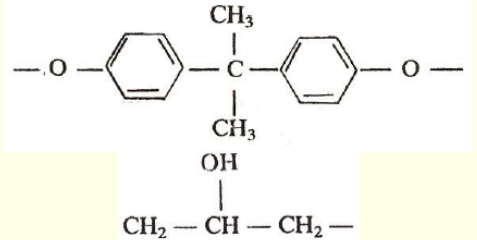
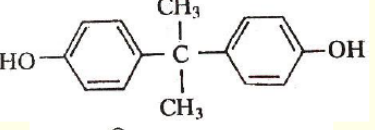
ويبين جدول (٢) وجدول (٣) بعض البوليمرات المهمة صناعياً والوحدات التركيبية فيها والمونومرات المكونة منها.

يتباين عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر إذ يتراوح من العشرات إلى عشرات الألوف وعندما يكون عدد الوحدات المتكررة قليلاً نسبياً فيدعى المركب بـ "معدود الجزيئات oligomer" إلا أن البوليمرات المهمة صناعياً تتراوح أوزانها الجزيئية بين (1000000 – 10000) ابتداءً من المواد الصمغية واللواصق وانتهاءً بالبلاستيكات القوية المتينة والمطاط والألياف.

جدول (٢) : تركيب بعض بوليمرات الإضافة المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

| بوليمرات الإضافة          | الوحدة التركيبية                                                                | تركيب المونومر أو المونومرات                                                 |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| بولي إيثيلين              | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$                                                     | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$                                                  |
| بولي بروبيلين             | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}}{\overset{\text{CH}_3}{ }} -$               | $\text{CH}_2 = \underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{ }}$                |
| بولي (كلوريد الفينيل)     | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}}{\overset{\text{Cl}}{ }} -$                 | $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$                              |
| بولي (كلوريد الفينيلدين)  | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{ }} \text{C} -$        | $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$                                                 |
| بولي ستيرين               | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$                   | $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$                   |
| بولي بيوتاديين            | $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$                                 | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$                          |
| بولي أيزوبيوتيلين         | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ }} \text{C} -$    | $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ }} \text{C}$    |
| بولي أيزوبرين             | $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 -$   | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$   |
| بولي كلوروبرين            | $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH}_2 -$     | $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH}_2$     |
| بولي (أكريلونتريل)        | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} -$                              | $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$                              |
| بولي (ميثيل ميثا أكريلات) | $-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ }} \text{C} -$ | $\text{CH}_2 = \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{ }} \text{C}$ |
| بولي (تترافلوروايثيلين)   | $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$                                                  | $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$                                                  |

جدول (٣) : تركيب بعض بوليمرات التكثيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

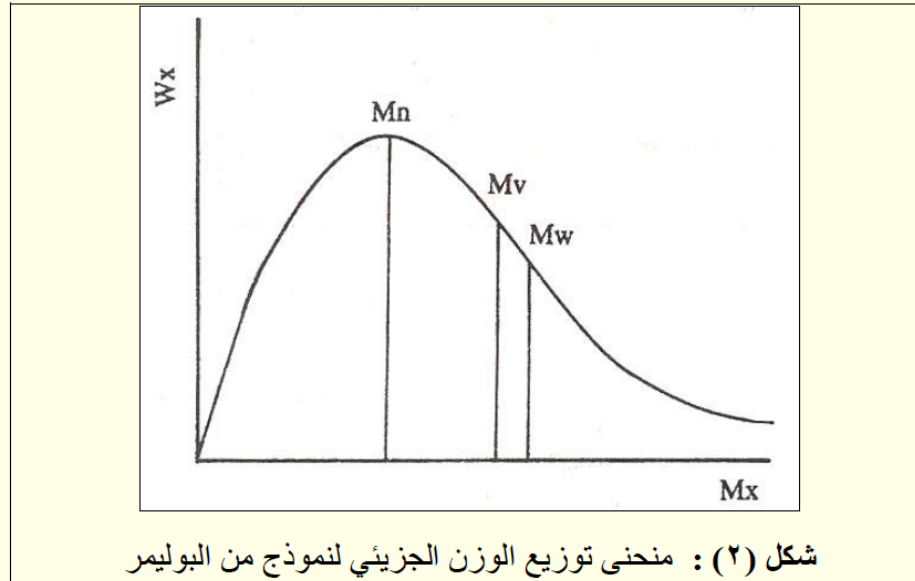
| بوليمرات التكثيف             | الوحدة التركيبية                                                                                                             | تركيب المونومر أو المونومرات                                                                                                                        |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| راتنجات الفينول فورمالدهيد   |                                           | $\text{HCHO} + $                                                  |
| راتنجات اليوريا فورمالدهيد   |                                           | $\text{HCHO} + \text{NH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$                                                                                     |
| نايلون - 6                   | $-(\text{CH}_2)_5 - \text{N} - \text{C}(=\text{O}) -$                                                                        |                                                                    |
| نايلون - 66                  | $-\text{N}(\text{H}) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) -$ | $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$                                                                     |
| راتنجات الميلامين فورمالدهيد |                                           |  + $\text{HCHO}$                                                  |
| راتنجات الإيبوكسي            |                                          |  + $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{Cl}$ |
| بولي (تيرفتالات الإيثيلين)   | $\left( \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$<br>poly (ethylene terphthalate)      | $\text{HOCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$<br>$\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$                                                 |
| بولي سلوكسانات               | $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O}-$                                                                                      | $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$                                                                                          |

تابع جدول (٣) : تركيب بعض بوليمرات التكتيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

| بوليمرات التكتيف       | الوحدة التركيبية | تركيب المونومر أو المونومرات |
|------------------------|------------------|------------------------------|
| بولي يوريثانات         |                  |                              |
| بولي كربونات           |                  |                              |
| بولي (أكسيد الفينيلين) |                  |                              |
| بولي (سلفون)           |                  |                              |
| خلات السليلوز          |                  | سليلوز                       |
| نترات السليلوز         |                  | سليلوز                       |



تختلف السلاسل البوليمرية في أطوالها و عدد الوحدات التركيبية فيها. وإن طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئي. وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى. ويوضح الشكل (٢) منحنى لتوزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر.



لهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل. ولنفس السبب نجد هنالك تعابير مختلفة للوزن الجزيئي للبوليمرات معتمدة على الطرق

المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي، فهناك ما يعبر عن معدل عدد الجزيئات يدعى بالمعدل العددي للوزن الجزيئي (number average molecular weight) ويرمز له بالرمز  $(\bar{M}_n)$ . والطرق المستخدمة في قياسه تعتمد على قياس عدد الجزيئات. وهناك ما يعبر عن معدل وزن الجزيئات وكتلتها يدعى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي (weight average molecular weight) ويرمز له بالرمز  $(\bar{M}_w)$ ، وهناك ما يعبر عن لزوجة محلول البوليمر يدعى بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (viscosity average molecular weight) ويرمز له بالرمز  $(\bar{M}_v)$ .

إن المعدل العددي للوزن الجزيئي  $(\bar{M}_n)$  يمثل المعدل الوسطي أو الحسابي للوزن الجزيئي، أما بالنسبة للطرق المستخدمة في قياس  $M_w$  فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحال مع الطرق المعتمدة على تشتيت. يكون المعدل الوزني  $(\bar{M}_w)$  عادة أكبر أو مساو للمعدل العددي ويعتمد ذلك على توزيع الوزن الجزيئي

للبوليمر (molecular weight distribution). ويستدل إلى  
توزيع الوزن الجزيئي عادة من النسبة :

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

وزيد مع الوزن الجزيئي ل البوليمر

والتي تدعى نسبة توزيع الوزن الجزيئي  
(molecular weight distribution ratio). وتتراوح هذه  
النسبة بين (1.5 – 50) للوزن الجزيئي للبوليمر ونسبة انتشاره  
تأثير كبير على خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

## بنية البوليمرات Texture of Polymers

إن **البنية** الهندسية (texture) للسلاسل البوليمرية تعتمد على نوع الأواصر التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية ولعل وجود الأيزوميرات الفراغية (stereo isomers) أي وجود تراكيب السييس (ciss) والترانس (trans)، في السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك، وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية (conformations) مختلفة بسبب الدوران حول الأصرة المنفردة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر. إن إمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات الهندسية المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (الفاكنة Vulcanisation) لغرض زيادة صلابته وتقليل مرونته إلا مثلاً لتقييد حرية **حركة** السلاسل البوليمرية.

إن الحركة الموضعية (local motion) للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتماداً كلياً على درجة الحرارة. فلو تصورنا مثلاً منصهر

لبوليمر معين، في المنصهر تكون السلاسل البوليمرية حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المنصهر بهيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل (mobile). ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم ومن ثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. فعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (molding). وعند خفض درجة حرارة المنصهر تتقيد حرية الحركة الإنتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية. ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فيتحول البوليمر من منصهر لزج إلى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي (glass transition temperature) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) فتتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلبة هشة. أما

عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي فيمتاز بالمرونة.

### مثال توضيحي

يمكن ملاحظة هذه التغيرات مع المطاط مثلاً، فلو أخذنا المطاط البيوتيلي مثلاً، الذي تبلغ درجة انتقاله الزجاجية حوالي  $(T_g = - 50\text{ }^{\circ}\text{C})$  ففي درجة حرارة الغرفة  $(25\text{ }^{\circ}\text{C})$  يكون مرناً مطاطياً لأن هذه الدرجة الحرارية هي فوق درجة انتقاله الزجاجية، ولكن عند تبريده بواسطة النيتروجين المسال إلى  $(- 100\text{ }^{\circ}\text{C})$  فيتحول المطاط إلى مادة هشة (brittle) سهل التكسر ويفقد صفاته المطاطية كلياً.

إضافة الى الحالة الزجاجية (glassy states) التي تمر بها البوليمرات فإن بعض البوليمرات تعاني (crystallization) عند تبريد منصهر البوليمر وخاصة عندما يكون التبريد بطيئاً، إلا أن ظاهرة التبلور في البوليمرات مقتصرة فقط على بعض الأصناف من البوليمرات، إذ هنالك متطلبات معينة لحدوث التبلور كالانتظام الفراغي للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية (linearity) وطبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على سلسلة البوليمر. إن التبلور في البوليمرات يكون على هيئة مناطق متبلورة

(crystalline regions) موزعة بين المناطق غير المتبلورة (amorphous) ولا يأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.

## **القوى الجزيئية في البوليمرات**

### **Intermolecular Forces in Polymers**

يوجد نوعان من الارتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمرات :

### **النوع الأول**

هي الارتباطات أو الأواصر الأولية وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية (covalent bonds) الغالبة المطلقة في معظم البوليمرات وهذه الأواصر هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

### **النوع الثاني**

القوى الثانوية (secondary forces) وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. لهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

هناك نوع آخر من الارتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي (entanglement) للسلاسل البوليمرية الطويلة.

### Co-ordination Bonds **الرابطة التناسقية في البوليمرات**

■ توجد في بعض البوليمرات غير العضوية (inorganic polymers) والشبه عضوية (semi organic polymers) نوع من الأواصر التناسقية (co-ordination bonds) والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

### الرابطة الأيونية في البوليمرات (Ionic Bonds)

أما الأواصر الأيونية (ionic bonds) فإنها غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات أي تشابك سلاسلها مع بعضها، وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية (natural resins) لغرض تكوين بوليمرات متشابكة (crosslinked polymers)، وقد أدخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات (ionomers)، إذ تمتاز هذه المواد بصفات



ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها التلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية وكلواصق طبية (plasters)، وفي صناعة الأحذية.

### **الروابط الفلزية في البوليمرات Metallic Bonds**

أما الأواصر الفلزية (فلز – فلز) (metallic bonds) فإنها غير مألوفة لحد الآن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضو المعدنية (organometallic) (فلز – مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين (metallocene polymers)، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فتالوسيانين (polyphthalocyanene).

### **أنواع القوى الثانوية (قوى فان درفالز) الموجودة بين جزيئات البوليمرات**

توجد أيضاً أنواع مختلفة من القوى الثانوية (secondary forces) بين جزيئات البوليمرات وتعرف في بعض الأحيان هذه القوى الثانوية بقوى فان درفالز (Van der Waals) وتدعى أحياناً بالقوى بين الجزيئات (inter molecular forces).

ويعتبر فان درفالز أول من أشار إلى وجود مثل هذه القوى الثانوية بين الجزيئات ونذكر فيما يلي أنواع هذه القوى الثانوية.

### أ) قوى الاستقطاب Dipole Forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، يكون لمثل هذه الجزيئات أو المجاميع عزم قطبي (dipole moment) أي يكون لها **قطبان** مختلفي الشحنة. وهذا يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة وإن هذا النوع من القوى يعتمد على درجة الحرارة.

### ب) قوى الحث Induction Forces

ويعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، إذ تؤثر هذه المجاميع على ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي إلى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات أو المجاميع. ومن الجدير بالذكر أن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة.

### ج) قوى الانتشار Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن، إلا أن

محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الإلكترونية المختلفة التي تتخذها الإلكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الإلكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الانتشارية (dispersion attractive forces). إن هذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية وإن هذه القوى الانتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

#### د) الأواصر الهيدروجينية Hydrogen Bonds

توجد هذه الأواصر بين الذرات المرتبطة بذره هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج إلكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين في نفس الجزيء وتدعى حينئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيء (intramolecular hydrogen bonding) أو تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات (intermolecular hydrogen bonding). ومن

أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكربوكسيل ( $\text{-COOH}$ ) ومجاميع الأميدات ( $\text{-CONH}_2$ ) والأمينات ( $\text{-NH}_2$ ) والهيدروكسيل ( $\text{-OH}$ ) وغيرها. إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وتتراوح طاقة الأصرة الهيدروجينية بين ( $12.6 - 29.4 \text{ kJ/mol}$ )، ويتراوح المدى الذي تعمل ضمنه هذه الأواصر بين ( $2.4 \times 10^{-8} - 3.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ).

## تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمرات

### The Effect of Molecular Forces on the Polymer Properties

إن للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الإنصهار ودرجة الانتقال الزجاجي واللزوجة، والذوبان والثبات الحراري والتبلور وغيرها. يعبر عادة عن مقدار القوى الجزيئية في البوليمرات بدلالة طاقة التماسك (cohesive energy) والتي تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لإبعاد جزيء من المادة في حالتها السائلة أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة وتكون هذه الطاقة مقاسة عادة لوحدة الحجم وتدعى عندئذ بطاقة التماسك النوعية (specific cohesive energy) أو كثافة طاقة التماسك (cohesive energy density). وتكون هذه الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر (heat of vaporization) بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامي (heat of sublimation) بالنسبة للمواد الصلبة.

إن طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات تختلف نسبياً عما للمركبات البسيطة لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية. لذلك فتكون طاقة التماسك للجزيء الواحد كبيرة جداً

حتى أكبر من طاقة الأواصر الأساسية الموجودة في سلسلة البوليمر. وعليه يبدأ جزيء البوليمر بالتفكك قبل أن يتطاير وينفصل عن الجزيئات الأخرى. إن لطاقة التماسك في البوليمرات تأثير كبير على درجة انصهار البوليمر ودرجة انتقاله الزجاجي. ويبين الجدول (٤) مدى اعتماد بعض الخواص الفيزيائية للبوليمر على كثافة طاقة التماسك.

يمكن حساب كثافة طاقة التماسك للبوليمرات من حاصل جمع كثافة طاقة التماسك للمجاميع المكونة لسلسلة البوليمر ويمكن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القادر انتفاخ (swelling) البوليمر. ويعبر عادة عن قيم كثافة طاقة التماسك بدلالة وسيط الإذابة (solubility parameter) والذي يرمز له بالرمز  $(\delta)$  حسب العلاقة التالية :

$$\delta = \left( \text{كثافة طاقة التماسك} \right)^{1/2}$$

جدول (٤) : تأثير كثافة طاقة التماسك على بعض الخواص الفيزيائية لبعض البوليمرات المهمة صناعياً

| البوليمر                   | وسيط الإذابة<br>(كثافة طاقة التماسك) $(\delta)$ | درجة الانتقال الزجاجي<br>( $T_g$ °C) | درجة الإنصهار البلورية<br>( $T_m$ °C) |
|----------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| بولي إيثيلين               | 7.9                                             | - 125                                | 141                                   |
| بولي بروبيلين              | 8.0                                             | - 20                                 | 165                                   |
| بولي (كلوريد الفايثيل)     | 9.5                                             | 87                                   | 190                                   |
| بولي أيزوبيوتيلين          | 7.8                                             | - 50                                 | 10                                    |
| بولي أيزوبين (سس)          | 8.1                                             | - 72                                 | 28                                    |
| بولي ستيرين                | 8.6                                             | 100                                  | 239                                   |
| بولي (ميثيل ميثا أكريلات)  | 9.1                                             | 105                                  |                                       |
| بولي (تيرفتالات الإيثيلين) | 10.7                                            | 69                                   | 267                                   |
| نايلون – 66                | 13.6                                            | 50                                   | 265                                   |
| بولي (أكريلو نيتريل)       | 15.4                                            | 120                                  | 317                                   |

#### يلاحظ في الجدول (٤) :

- للبوليمرات المطاطية (elastic polymers) كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً. أي أن القوى الجزيئية في هذه البوليمرات ضعيفة نسبياً أو أن للجزيء حرية أكثر في الحركة الموضعية.
- أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً أي تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة.

- للبولىمىرات الثلاث الأخيرة طاقة تماسك عالية جداً وذلك بسبب وجود مجاميع مستقطبة فى هذه البولىمىرات. فإن مثل هذه البولىمىرات تمتاز بالمتانة والقوة، لذلك فإنها تكون ملائمة لصناعة الألياف الصناعية التى تتطلب مثل هذه الخصائص.



**الفصل الثاني**

**تسمية البوليمرات**

Nomenclature of Polymers

## الفصل الثاني

### تسمية البوليمرات

#### Nomenclature of Polymers

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات مستخدمة في الوقت الحاضر، أنواع منها مألوفة على النطاق التجاري والأخرى في مجال العلوم الصرفة. وسنتكلم فيما يلي عن الطرق المختلفة لتسمية البوليمرات.

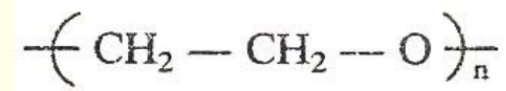
#### **أولاً : التسمية المبنية على مصادر البوليمرات**

##### **Nomenclature Based on Sources**

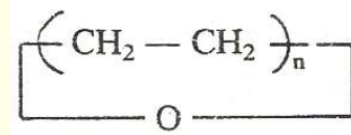
تعتبر تسمية البوليمرات نسبة الى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد. وفي هذه الطريقة يهمل ذكر المجاميع الطرفية في الجزيئة البوليمرية. إن هذا النوع من التسمية لا يشير الى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث مدى تشابكها (cross linking) أو تفرعها (branching). تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي (poly) قبل الاسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر. فالبوليمرات المحضرة من الإيثيلين، بروبيلين، **ستيرين**، بيوتاديين، تسمى

بالبولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي **ستيرين**، بولي بيوتاديين  
على التوالي.

مع ملاحظة وضع اسم المونومر بين قوسين إذا كان اسماً مركباً  
(مكون من أكثر من مقطع واحد) أو معقداً لتفادي الارتباك الذي  
قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات، بالرغم من أن مثل هذا  
الغموض لا يحصل عند تسمية البوليمر باللغة العربية كما هو  
الحال عند تسميته باللغة الإنجليزية، فمثلاً  
(polyethylene oxide) باللغة الإنجليزية قد يعني أحد  
التركيبين التاليين :



أو



أما باللغة العربية فيكون لها اسمان متميزان كلياً حتى بدون  
وضع الأقواس، ولكن يجب وضع الأقواس في حالة تعدد  
المقاطع في اسم المونومر.

|                                                                                                   |                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$                       | بولي ستيرين<br>poly styrene                             |
| $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ | بولي (ألفا ميثيل ستايرين)<br>poly (alpha-methylstyrene) |
| $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$                       | بولي (كحول الفينيل)<br>poly (vinyl alcohol)             |

## مثال توضيحي

البوليمر المحضر من :

٦- أمينو حمض الكبرويك  
(6- aminocaproic acid)

يسمى :

بولي (٦- أمينو حامض الكبرويك)  
(poly (6- aminocaproic acid).

يلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الإضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومر واحد. أما في حالة تعدد المونومرات التي يحضر منها البوليمر فتصبح هذه الطريقة معقدة وغير مرغوبة بالرغم من أن البعض يقترح اتباع نفس

الطريقة السابقة وبوضع مقطع كو- (CO-) بين المونومرات المتكون منها البوليمر.

### مثال توضيحي

يمكن تسمية البولي استر المتكون من ايثيلين الجلايكول (ethylene glycol) وحامض التيرفثاليك (terphthalic acid) كما يلي :

بولي (إيثيلين جلايكول – كو – حامض التيرفثاليك)  
poly (ethyleneglycol-co-terphthalic acid)

إلا أن تسمية بعض البوليمرات بهذه الطريقة :

(١) صعبة وغير مفهومة.

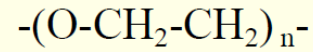
(٢) والصعوبة الأخرى التي تواجهها هذه الطريقة هو أن بعض البوليمرات تسمى نسبة الى مونومرات قد يبدو بأن المونومر محضر منها. إلا أنه محضر في الحقيقة من مونومرات أخرى.

### مثال توضيحي

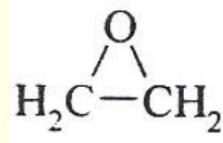
مثلاً بولي (كحول الفينيل poly (vinyl alcohol) يبدو أنه محضر من كحول الفينيل إلا أنه في الحقيقة يحضر من خلاات الفينيل لتكوين بولي (خلاات الفينيل poly(vinylacetate) ثم يجرى للبوليمر تحلل مائي لتكوين بولي (كحول الفينيل).

## تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثيف أو الإضافة

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



يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومر :



الذي يحضر منه بتفاعلات الإضافة التي تتم بطريقة فتح الحلقات

(ring opening polymerization)

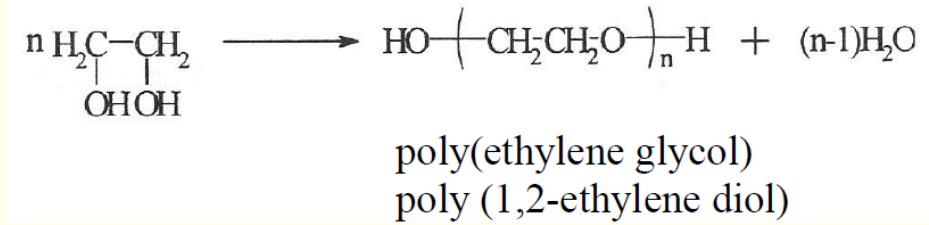
فعلى هذا الأساس يسمى :

بولي أوكسيران  
(Polyoxirane)

أو

بولي (أكسيد الإيثيلين)  
poly(ethylene oxide)

أما عند اعتباره مشتقاً من جلايكول الإيثيلين (ethylene glycol) وذلك بواسطة تفاعل التكثيف المبين أدناه :



فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي :

بولي (جلايكول الإيثيلين)  
poly (ethylene glycol)

أو

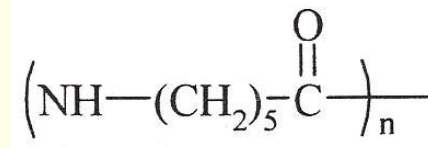
بولي (١ ، ٢ - إيثيلين دايلول)  
poly (1,2- ethylenediol)

## تسمية البوليمرات التكثيفية

### Nomenclature of Condensation Polymers

أولاً :

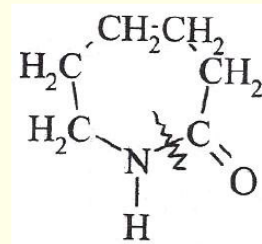
يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومر أو المونومرات المكونة للبوليمر. ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي :



بولي (ε - كابرو لاكتام).

poly-ε- caprolactam

فعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزيء الحلقي التالي :

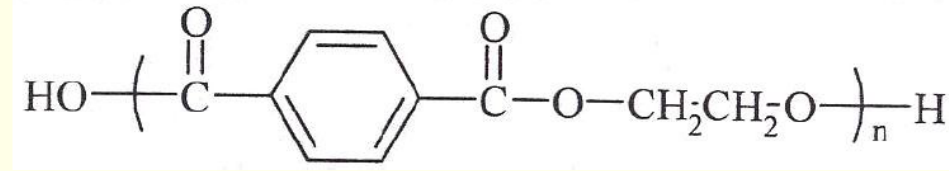


ε - كابرو لاكتام

ε - caprolactam

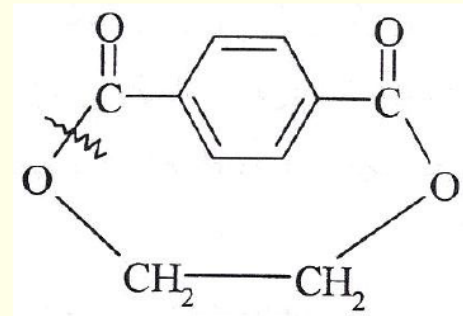


وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :



بولي (تيرفتالات الإيثيلين).  
poly(ethylene terphthalate)

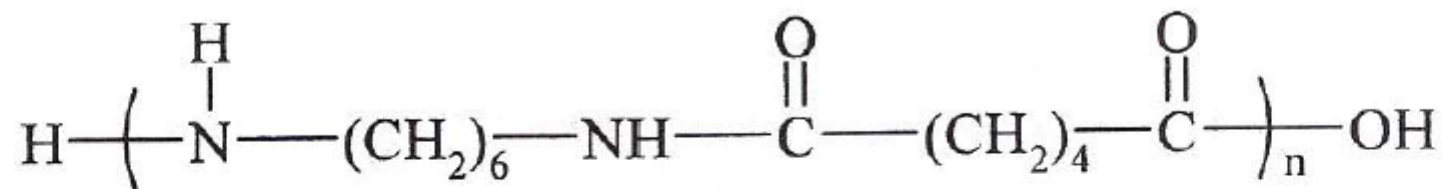
حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الإستر  
الحلقي (اللاكتون) ذو التركيب الآتي :



تيرفتالات الإيثيلين  
ethylene terphthalate

## ثانياً :

تسمى بعض البوليمرات التكثيفية الناتجة عن تكثيف مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة (بولي) وبينهما المقطع كو- (co-) كما في المثال التالي :



بولي (هكسا ميثيلين ثنائي أمين) – مشترك – أديبيل كلورايد  
poly (hexamethylenediamine) –co-adipylchloride

# تسمية الكوبوليمرات

## Nomenclature of Copolymers

### ١) تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً

#### Nomenclature of Random Copolymer

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

بولي ستايرين – مشترك - بيوتادايين  
poly (styrene-co-butadiene)

ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين كما يأتي :

بولي (ميثيل ميثا أكريلات) – مشترك – ستيرين  
Poly(methyl Methacrylate)-co-styrene

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة، فمثلاً عند تسمية الكوبوليمر المتكون من

الستايرين والبيوتادايين والأكريلونتريل المعروف تجارياً بمطاط  
ABS، كما يأتي :

بولي (ستايرين – مشترك – بيوتادايين – مشترك – أكريلونتريل)  
poly (styrene-co-butadiene-co-acrylonitrile)

## ٢) تسمية الكوبوليمرات المتناوبة Nomenclature of Alternating Copolymer

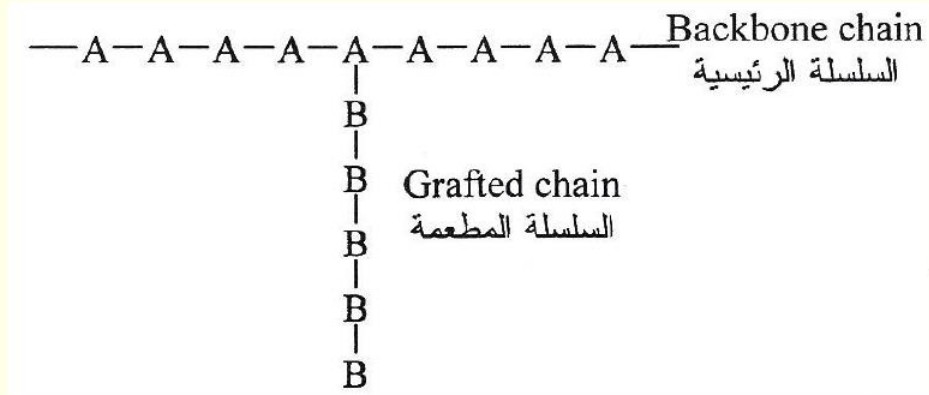
تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونومرات في  
السلسلة البوليمرية، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات  
العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (-co-) بالمقطع (alt) من  
المصطلح (alternative) والذي يعني (متناوب) وتسمى هذه  
الطريقة بطريقة (كريسا cerasa) فمثلاً يمكن تسمية الكوبوليمر  
المكون من الإيثيلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة  
البوليمرية كما يأتي :

بولي (إيثيلين – متناوب – أول أكسيد الكربون)  
poly(ethylene-alt-carbonmonoxide)

### ٣) 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 :



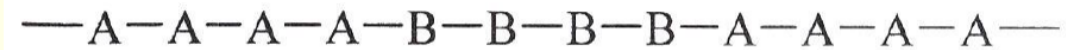
عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التي تعني (مطعم) كما في المثال الآتي :

بولي (ستايرين - مطعم - أكريلو نتريل)  
poly(styrene-g-acrylonitrile)

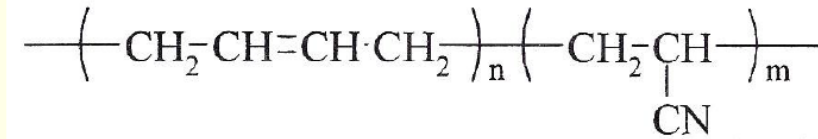
## ٤) تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية)

### Block Copolymers

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومات المكونة لها مرتبطة بعضها ببعض الآخر بروابط كيميائية كما هو مبين في المخطط الآتي :



عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (-CO-) بالحرف (b) الذي مصدره المصطلح (block) فيمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكات من مونومرين مثل الأكريلونتريل والبيوتادايين ذو التركيب :



كما يلي :

بولي (بيوتادايين – ب – أكريلونتريل)  
poly(butadiene-b-acrylonitrile)

## ثانياً : التسميات المبنية على أساس

### تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر

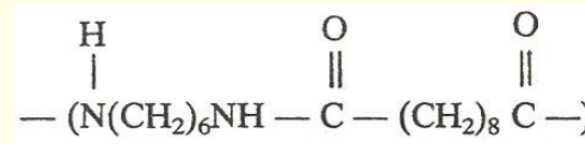
Nomenclature Based on the Structure of Repeating Unit)

يمكن تسمية البوليمرات نسبة الى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر، بهذه الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونومرين أو أكثر. تجري هذه التسمية بوضع كلمة بولي قبل قوس يحتوي على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر.

### مثال توضيحي

البوليمر المحضر من :

هكسا ميثيلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine)  
وحامض السباسيك (sebacic acid) يسمى إلى الوحدة  
التركيبية التي هي أميد والتي لها التركيب التالي :

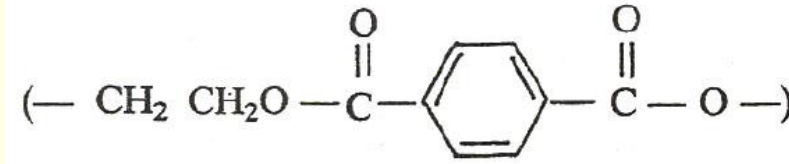


فيكون اسم البوليمر كالاتي :

بولي (هكسا ميثيلين سبساميد)  
poly(hexamethylene sebasamide)

## مثال توضيحي

البوليمر المحضر من إيثيلين الجلايكول وحامض التيرفثاليك يسمى نسبة الى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج والتي هي استر لها التركيب التالي :



فيكون اسم البوليمر الناتج كالآتي :

بولي (تيرفثالات الإيثيلين)  
poly(ethylene terphthalate)

إن هذه الطريقة للتسمية صعبة التطبيق بالنسبة للبوليمرات التي يكون لها تراكييب كيميائية معقدة غير أنها مألوفة بالنسبة لمعظم البوليمرات المهمة صناعياً.



## ثالثاً : التسميات التجارية أو التسميات المألوفة

### Trade and Known Names

لقد أصبحت التسميات التجارية أكثر ألفة وشيوعاً في الإستعمال حتى من التسميات العلمية بالرغم من أن بعض التسميات التجارية ليست لها أية علاقة بالتركيب الكيميائي للبولىمر.

### مثال توضيحي

تدعى البولىمرات المشتقة من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والداي أمينات (diamines)، والمعروفة علمياً تحت اسم البولي أميدات، بالنایلون (nylon) نسبة إلى التسمية التي أطلقها مكتشفها الأول كاروثرز (Carothers) الذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون في الداي أمين والحامض بأرقام تلي كلمة نایلون على التوالي (الأرقام للدلالة على عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولى أميدات).

### فمثلاً :

- نایلون – 6 : تعني أن البولىمر متكون من الكابرو لاكتام
- نایلون – 66 : بولي (هكسا ميثيلين اديباميد) متكون من :  
(١) حامض الأديبيك (adipic acid) :



(٢) هكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine)



#### ▪ نايلون - 106

بولي (هكسا ميثيلين سباساميد)

poly (hexamethylene ebasamide)

#### ▪ تيفلون Teflon :

بولي (رباعي – فلوروإيثيلين)  $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$

poly (tetrafluroethylene)

#### ▪ PVC : $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-\text{Cl}$

بولي (كلوريد الفينيل)

poly (vinyl chloride)

أما البولي أميدات التي تحضر من مونومر واحد مثل :  
الكابرو لاکتام caprolactam أو 6 – أمينو حامض الكبرويك  
(6- aminocaproic) فيتبعها رقم واحد يشير إلى عدد ذرات  
الكربون في الوحدة المتكررة (repeating unit) فالبوليمر السابق  
(كابرو لاکتام) يدعى بالنايلون 6- (Nylon-6) .

إن التسميات التجارية بشكل عام تنقصها الدقة العلمية فإنها لا  
تعطي تفصيلات عن التركيب الكيميائي للبوليمر وقد يكون لنفس

البوليمر أسماء تجارية مختلفة من شركات منتجة مختلفة.  
فالبوليمرات المحضرة من الفينول والفورمالدهيد تدعى أحياناً  
ببوليمرات الفينول فورمالدهيد أو الراتنجات الفينولية  
(phenolic resins) أو الفينوبلاست (phenoplast). وقد  
تستعمل أسماء تجارية لا علاقة لها مطلقاً بتركيب البوليمر. فمثلاً  
يدعى بولي (تترافلوروايثيلين) (polytetrafluoroethylene)  
بالتفلون، ويدعى البولي (أكريلونتريل) (polyacrylonitrile)  
بالبريسبكس (prespex).  
وتستعمل التسميات التجارية بكثرة لسهولة تسويقها ولتعزيز التسمية  
العلمية للكثير من البوليمرات.

## رابعاً : التسميات المبنية على النظام العالمي

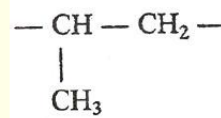
### Nomenclature Based on IUPA

نظراً لتعدد التسميات المستعملة للبولىمرات ولتزايد عدد البولىمرات المحضرة صناعياً فقد أصبح من الضروري إيجاد نظام عام لتسمية البولىمرات أسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية. وقد ارتأت اللجنة العالمية لتسمية البولىمرات (IUPAC Macromolecular Nomenclature Commission) في عام ١٩٧٣-١٩٧٤م وضع أسس وقواعد عامة لتسمية البولىمرات كما هو الحال في تسمية المركبات العضوية.

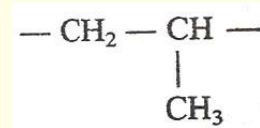
إن هذا النظام في التسمية غير مألوف لدى الكثيرين وغير متبع إلا في عدد قليل من المراجع الدراسية، إلا أنها الطريقة الوحيدة في الوقت الحاضر المتبعة في المراجع العلمية والدوريات (journals) والمجلات العلمية والمعاجم العلمية. وفي هذه الطريقة من التسمية يجب مراعاة ما يلي :

## تعيين وحدة التكوين المتكررة Constitutional Repeating Unit

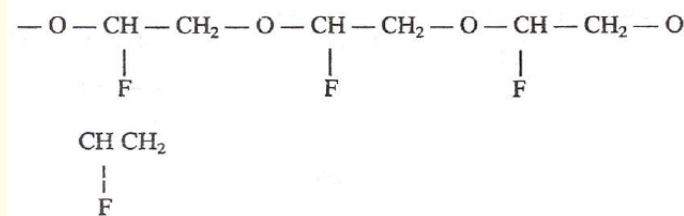
إن تركيب الوحدة المتكررة في هذه التسمية قد يختلف عن تركيب المونومر أو المونومرات المحضر منها البوليمر، ويمكن لكل بوليمر اختيار نوع واحد أو أكثر من الوحدات المتكررة فلو أخذنا البولي بروبيلين فيمكن اختيار نوعين من الوحدات التكوينية وهي :



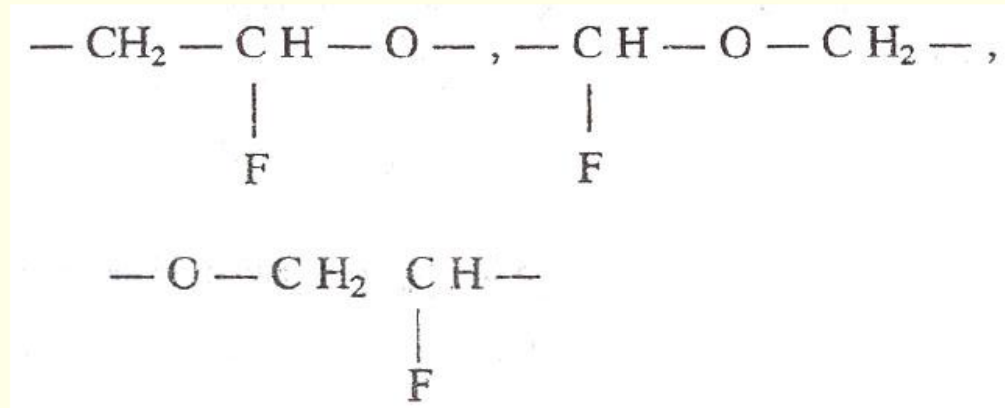
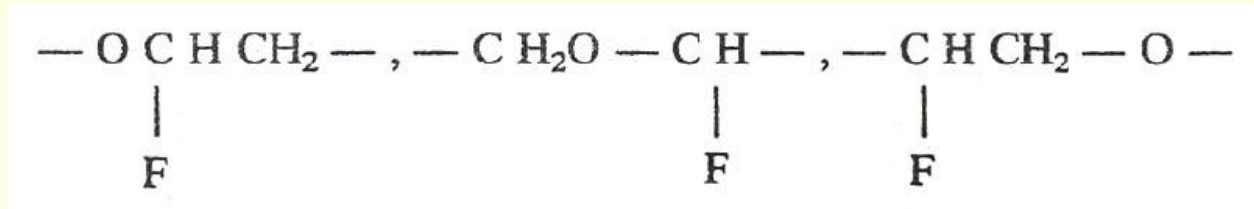
و



وفي بعض الحالات الأكثر تعقيداً يمكن اختيار عدة أنواع من وحدات التكوين المكررة، فلو أخذنا البوليمر ذي التركيب التالي :



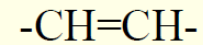
فيمكن اختيار الوحدات المتكررة التالية :



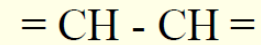
وقد وضعت بعض القواعد والأسس التي يجب مراعاتها عند اختيار وحدة التكوين المتكررة للبولىمر وعند تسمية البولىمرات بهذه الطريقة، أهمها ما يلي :

## قاعدة ( ١ )

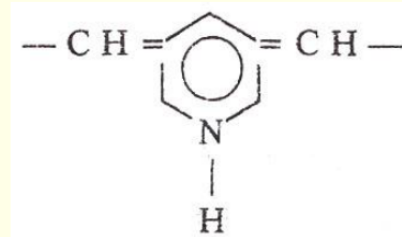
اختيار الوحدة المتكررة الثنائية التكافؤ (bivalent) في سلسلة البوليمر وتفضل على الوحدات المتكررة المتعددة التكافؤات كما هو مبين أدناه :



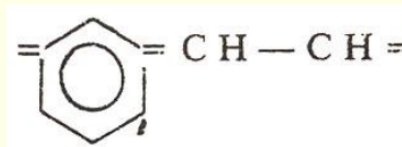
مفضلة على الوحدة المتكررة



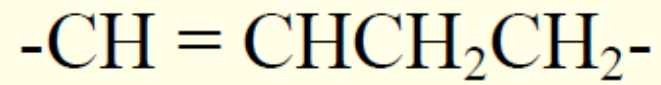
والوحدة المتكررة :



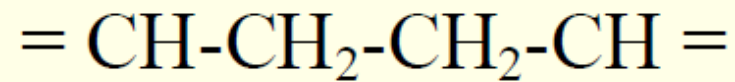
مفضلة على الوحدة المتكررة



والوحدة المتكررة :



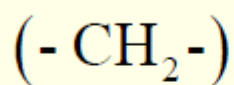
مفضلة على الوحدة المتكررة



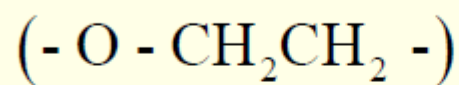


## قاعدة ( ٢ )

يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين المتكررة بالمونومر الذي حضر منه البوليمر. فيسمى البولي إيثيلين وبولي (أكسيد الإيثيلين) حسب هذه التسمية **بالبولي** ميثيلين وبولي (أكسي إيثيلين) على التوالي :



Polymethylene



ي (أكسي إيثيلين) بولي ميثيلين ( )

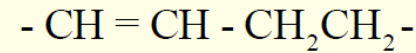
Poly (Oxyethylene)

### قاعدة ( ٣ )

لا يجوز تجزئة وحدة التكوين المتكررة بل يفضل اختيار أكبر الوحدات المكونة للوحدة المتكررة وتسمية بقية الوحدات أو المجاميع كوحدات ثانوية.

### مثال توضيحي

يسمى البولي بيوتادايين ذي الوحدة المتكررة التكوينية التالية :



بولي (١ - بيوتينيلين)

poly(1- butenylene)

وليس

بولي (٢ - بيوتينيلين)

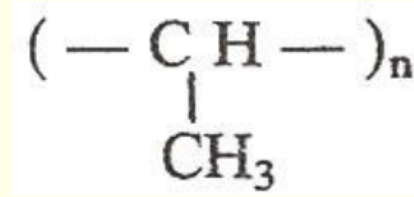
(poly (2 - butenylene)

لأن الأصرة المزدوجة يجب أن تحمل أصغر رقم ممكن كذلك فإنه لا يسمى :

بولي (فينيل إيثيلين)

poly (vinyl ethylene)

لأنه تم تجزئة الوحدة المتكررة إلى وحدات أصغر ولكون اسم الوحدة المتكررة من مقطعين إذ يفضل اختيار الوحدة المتكررة ذات المقطع الواحد أو التسمية ذات أقل عدد من المقاطع فتكون تسمية المركب ذي التركيب :



بولي (اثيليدين)  
poly(ethylidene)

وليس

بولي (ميثيل ميثيلين)  
poly (methyl methylene)

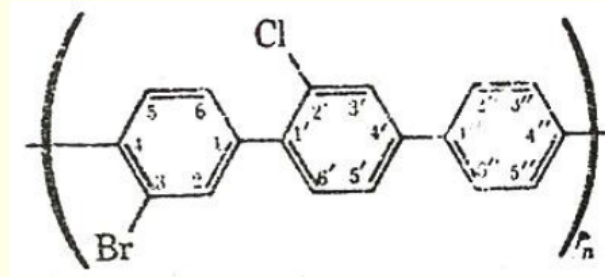
وذلك لتعدد مقاطع الوحدة المتكررة في التسمية الثانية.

## قاعدة ( ٤ )

يجب أن تحتل المجاميع المعوضة أصغر المواقع ترقيماً عدا الحالات التي يكون الترقيم ثابتاً، وعند تسمية الوحدة المتكررة ترتب المجاميع بحسب حروفها الهجائية الإنجليزية مع ذكر مواقع ارتباطها. ويجري ترقيم الوحدة المتكررة.

## مثال توضيحي

■ تكون تسمية البوليمر ذو التركيب التالي :



كما يلي :

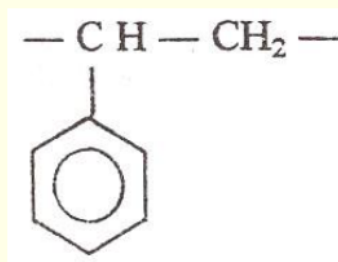
بولي (3- برومو -2- كلورو – بارا – تيرفنيلاين -4'',4)

poly (3- bromo -2'-chloro- p- terphenyl -4, 4'' –ylene)

## قاعدة ( ٥ )

عند تسمية المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة يجب أن  
تختار المجاميع الأقل عدداً من حيث المقاطع وأبسطها فيكون  
للولي ستايرين ذي الوحدة المتكررة

### مثال (١) :



التسمية التالية :

poly (1- phenylethylene)

وليس :

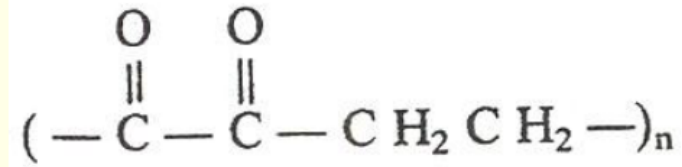
poly (benzylidinemethylene)

وكذلك ليس :

poly (1 – phenyldimethylene)

## مثال (٢) :

يكون للبوليمر ذي التركيب :



التسمية التالية :

(١، ٢- داي أوكسوتترا ميثيلين)

poly (1, 2 – dioxo tetramethylene)

وليس :

بولي (سكسينيل)

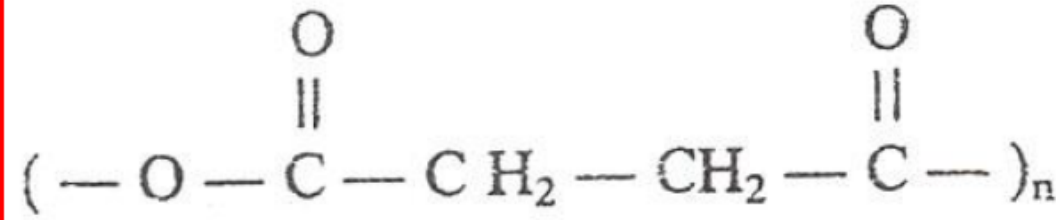
poly (Succinyl)

لأن موقع مجموعتي الكربوكسيل في الوحدة المتكررة في

التسمية الثانية هو (١، ٤-) أما في الأولى فهو (١، ٢-) وهو

المفضل.

■ تكون تسمية البوليمر ذي التركيب التالي :



كما يأتي :

بولي (أوكسي سكسينيل)  
poly (oxy succinyl)

وليس :

أوكسي ( ١ ، ٤ - داي أوكسو تترا ميثيلين).

وذلك لتعدد المقاطع في تسمية الوحدة المتكررة.

## قاعدة (٦)

إذا كانت وحدة التكوين المتكررة تحتوي على تراكيب ثابتة الترقيم فيحافظ على نفس الترقيم عند تسمية البوليمر مشيراً الى مواقع ارتباط الوحدات المتكررة كما في تسمية البوليمرات ذوات التركيب التالية :

(١) بولي (٢، ٤ - بيريدين دايل)

poly(2,4 – pyridinediy1)

(٢) بولي (٢، ٧ - نفتالين)

poly (2,7- naphthalene)

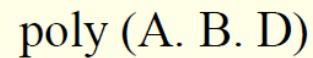
(٣) بولي (تراي سايكلو [٢، ٢، ١] هيبنتيلين - ٣، ٥)

poly (tricycle[2.2.1] heptylene-3.5)

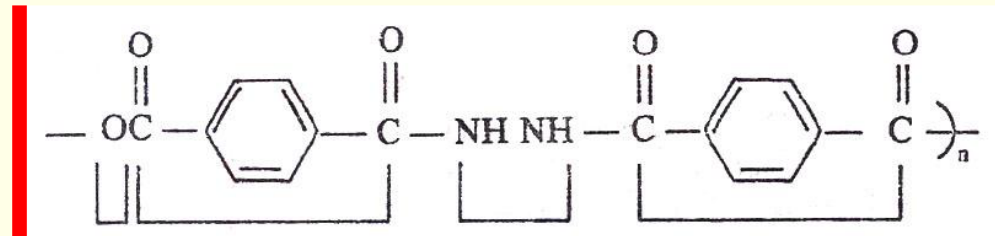


## قاعدة (٧)

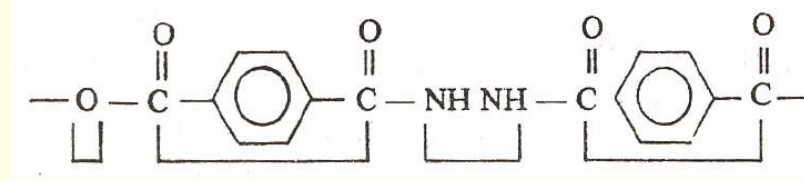
عند تسمية وحدات التكوين المتكررة المتكونة من عدة وحدات ثانوية (subunit) يجب اختيار الوحدة المتكررة بحيث يكون ترتيب الوحدات الثانوية فيها حسب الأفضلية وبموجب القواعد التي سنتحدث عنها في هذه الفقرة وبعد اختيار الوحدة المتكررة المناسبة ثم تسمية الوحدات الثانوية حسب ترتيبها في الوحدات المتكررة على أن تختار أكبر الوحدات الثانوية قدر المستطاع. فلو كانت الوحدة المتكررة متكونة من ثلاث وحدات ثانوية ولتكن (A, B, D) فيكون اسم البوليمر :



فعلى ضوء ذلك يمكن تسمية البوليمر ذو التركيب التالي كما يلي :



وحدة متكونة من أربع وحدات ثانوية :



بولي (أوكسي تيرفثالويل هايدرازو تيرفثالويل)  
poly (oxo terphthaloyl hydrazo terphthaloyl)

وليس :

بولي (أوكسي كاربونيل - ١، ٤ - فثيلين باي كاربامويل - ١، ٤ - فثيلين كاربونيل).

وذلك لاستخدام وحدات ثانوية صغيرة وتجزئة الوحدة المتكررة الى عدد أكبر من الوحدات الثانوية تكون أفضلية الوحدات الثانوية عند اختيار الوحدة المتكررة كما يلي :

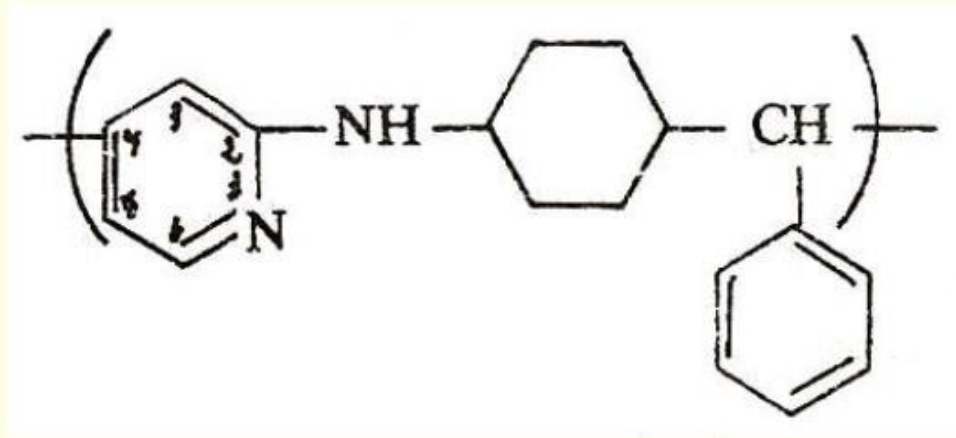
أ) التراكيب الحلقية غير المتجانسة.

ب) السلاسل المحتوية على ذرات غير الكربون (hetero atom)

ج) الهيدروكربونات الحلقية والاروماتية.

د) السلاسل المحتوية على ذرات الكربون.

علماً بأن اختيار هذه الوحدات الثانوية لا يعتمد على وجود مجاميع معوضة أو ذرات مرتبطة بالسلسلة البوليمرية وعلى أن تكون الوحدة المتكررة ثنائية التكافؤ متى ما أمكن ذلك.  
على ضوء ذلك يمكن تسمية البوليمر ذو التركيب التالي :



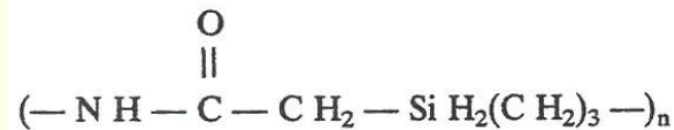
بولي (٢، ٤- بيريدين داينيل – ايمينو – ١، ٤ - سايكلو هيكسيلين بنزيليدين)  
poly(4,2-pyridine diylamino-1,4- cyclohexylene benzyldiene)

## قاعدة ( ٨ )

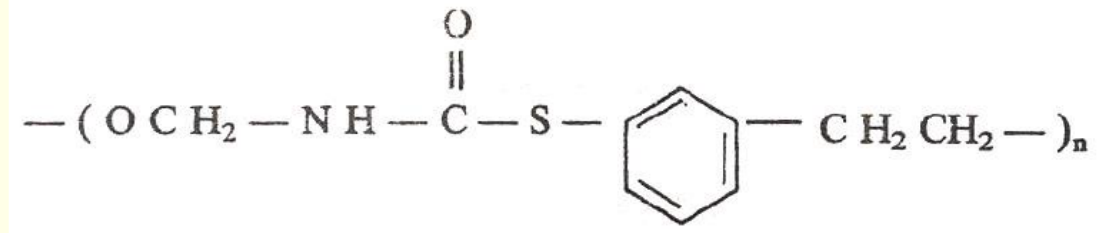
عند تسمية البوليمرات المحتوية على ذرات غير الكربون في سلاسلها فعند اختيار وحدة التكوين المتكررة يجب أن تبدأ الوحدة المتكررة بالذرة المختلفة (hetero atom). وفي حالة تعدد أنواع هذه الذرات غير الكربونية فيجب أن تتوالى حسب أفضليتها في الوحدة المتكررة. وقد اتفق على أن تكون أفضلية الذرات بالترتيب التالي :

O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Hg

وإن هذا الترتيب مأخوذ من تسلسل مواقعها في الجدول الدوري. وعلى ضوء ذلك يمكن اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمرات التالية وتسميتها كما يأتي :



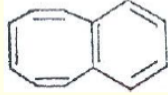
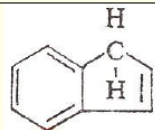
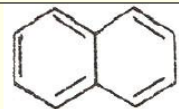
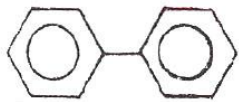
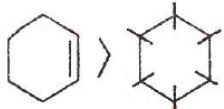
بولي [ إيمينو (١- أوكسي إيثيلين) سيليلين تري ميثيلين ]  
poly [imino (1- oxyethylene) silylene trimethylene]



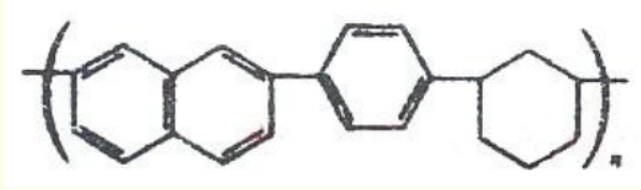
بولي (أوكسي ميثيلين ايمينو كاربونيل ثايو - ١ ، ٣ - فنيلىن إيثيلين).  
 poly (oxy methylene amino carbonyl) thio-1,3- phenylene ethylene

## قاعدة (٩)

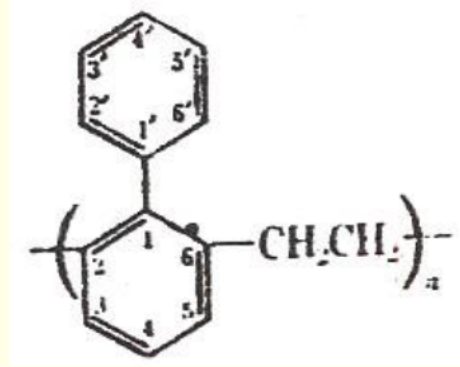
عند اختيار الوحدة المتكررة للتكوينية للبوليمرات المحتوية على التراكيب الأروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكربونية فيجب أن يكون ترتيبها في الوحدة المتكررة على النحو التالي : التراكيب الأروماتية، ثم الحلقية، و ثم السلاسل المفتوحة، وهذه تتباين في أفضليتها من حيث عدد الحلقات في المركب وكبر حجم الحلقة، بازدياد عدد ذرات الكربون المشتركة بين الحلقات وكلما قل عدد ذرات الكربون المهدرجة. وندرج فيما يلي بعض الأمثلة على هذا النوع من الأفضلية بالنسبة للمركبات الأروماتية والحلقية :

| السبب                                  | الأقل تفضيلاً                                                                         | الأكثر تفضيلاً                                                                       |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| عدد الحلقات                            |    |    |
| كبر حجم الحلقات                        |   |   |
| عدد ذرات الكربون المشتركة              |  |  |
| نسبة الى قلة عدد ذرات الكربون المهدرجة |  |  |

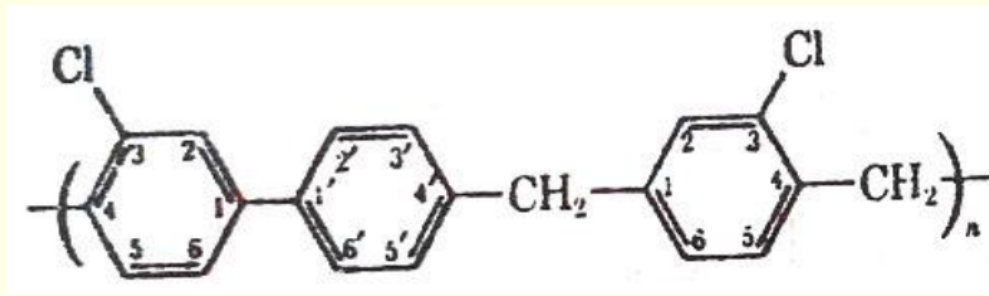
ولتوضيح هذه النقطة ندرج بعض الأمثلة على تسمية البوليمرات المحتوية على مثل هذه التراكييب.



بولي (٢، ٧- نفتالين - ١، ٤- فنيلاين - ٣، ١- سايكلو هكسيلين).  
Poly(2,7 - naphthalene- 1, 4- phenylene -1,3 - cyclohexylene)



بولي (٢، ٦- باي فنيلاين إيثيلين)  
poly (2,6 - biphenylene ethylene)



بولي (٣-كلورو -٤،٤- باي فنيلين) ميثيلين (٣-كلورو ١، ٤- فنيلين) - ميثيلين  
 Poly (3-chloro - 4,4' - biphenylene) methylene  
 (3- chloro -1, 4- phenylene) methylene]

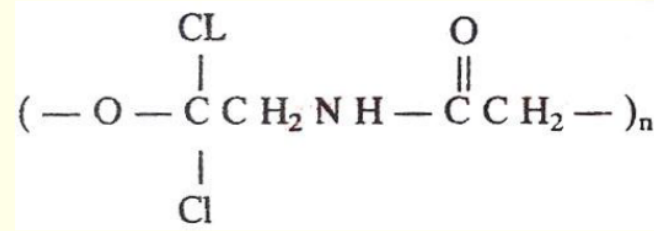


## قاعدة (١٠)

إذا كانت وحدة التكوين المتكررة في البوليمر متكونة من نوعين أو أكثر من الوحدات الثانوية بهيئة سلاسل مفتوحة فتكون الأفضلية بين الوحدات الثانوية على النحو التالي :

أ) تزداد الأفضلية بازدياد عدد المجاميع المعوضة في الوحدة الثانوية.

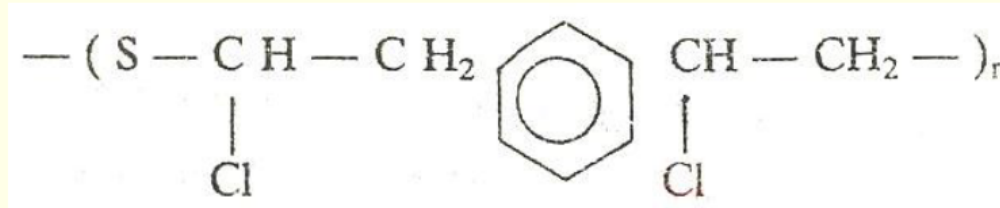
### مثال توضيحي :



بولي (أوكسي (١، ١- داي كلورو إيثيلين) إيمينو (١- أوكسو إيثيلين)  
poly (oxy (1,1- dichloroethylene) amino (1- oxoethylene)

ب) الوحدات الثانوية التي تحتل المجاميع المعوضة فيها الموقع ذو الرقم الأصغر.

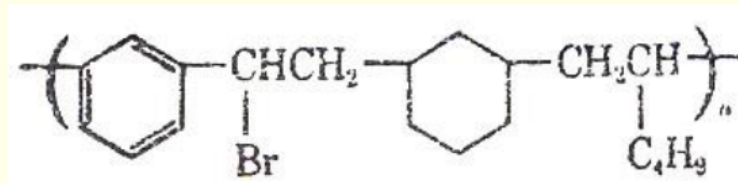
## مثال توضيحي :



بولي (ثايو (١- كلورو إيثيلين) -٣، ١- فنيلين (١- كلورو إيثيلين)  
poly [thio (1- chloroethylene) 1,3 – phenylene (1- chloroethylene)]

(ج) ويعتمد على الترتيب الهجائي (alphabetical) للمجاميع  
المعوضة

## مثال توضيحي :



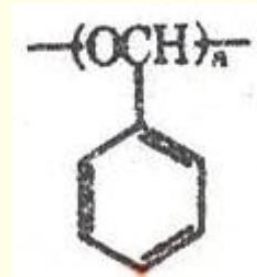
بولي [٣، ١- فنيلين (١- برومو إيثيلين) -٣، ١- سايكلو هيكسيلين - (٢- بيوتيل إيثيلين)]  
poly[1,3- phenylene (1- bromo ethylene)-1,3-cyclohexylene (2-butyl ethylene)

## قاعدة (١١)

بالنسبة للمجاميع المعوضة المرتبطة بالوحدة المتكررة سواءً كانت حلقية أو أروماتية أو أليفاتية فعند التسمية يتبع ما يلي :

أ) يدمج اسم المجموعة المعوضة على الوحدة المتكررة الثانوية متى ما أمكن ذلك إذا كان الاسم يخضع لقواعد التسمية المعروفة للمركبات العضوية.

## مثال توضيحي :



بولي (أوكسي بنزيليدين)  
poly (oxybenzylidene)

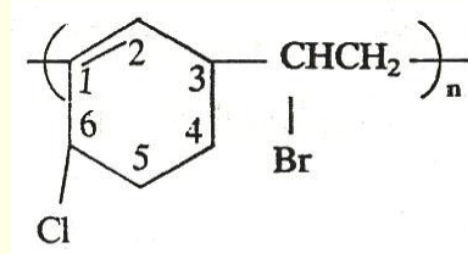
وليس :

بولي (أوكسي فنيل ميثيلين)  
poly (oxyphenylmethylen)

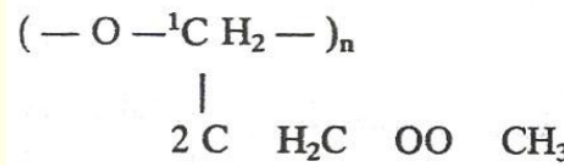
(ب) في حالة عدم إمكان دمج المجموعة المعوضة مع اسم الوحدة الثانوية.

في هذه الحالة يجب بيان موضع ارتباط المجموعة المعوضة بالوحدة المتكررة وذلك بترقيم الوحدة المتكررة.

### مثال توضيحي :



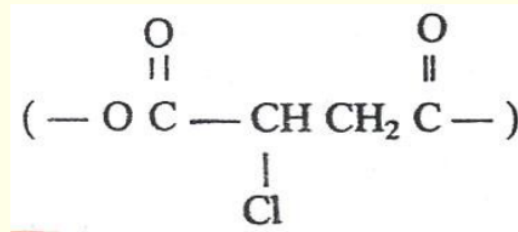
بولي (٦-كلورو -١- سايكلو هكسين -١، ٣- يلين) (٢- برومو إيثيلين).  
poly [(6-chloro-1-cyclohexene-1,3-ylene) (1-bromoethylene)]



بولي [أوكسي ٢- (ميثوكسي كربونيل) إيثيلدين]  
poly [oxy 2-(methoxycarbonyl) ethylidene]

(ج) في حالة وجود مجاميع معوضة على وحدات متكررة مألوفة الاسم والتركيب فيمكن استخدام الاسم المؤلف للوحدة المتكررة مع بيان موقع التعويض.

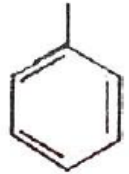
### مثال توضيحي :



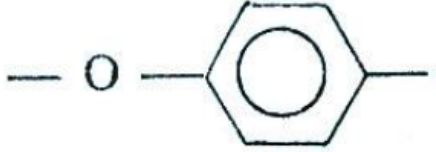
بولي [أوكسي (٢- كلورو سكسينيل)]  
[poly [oxy (2- chlorosuccinyl)]]

يلاحظ باتتباع الخطوات السابقة الذكر إمكان تسمية العديد من البوليمرات المعقدة التركيب والتي لا يمكن تسميتها بالطرق الأخرى. وفي الجدول (١) أمثلة على بعض أنواع التسمية المؤلف لبعض البوليمرات المهمة صناعياً إضافة الى التسمية العالمية حسب طريقة (IUPAC) (أيوباك).

جدول (١) : أمثلة على بعض أنواع التسمية المألوفة لبعض البوليمرات المهمة صناعياً إضافة الى التسمية العالمية حسب طريقة (IUPAC) (أيوباك).

| ترتيب البوليمر                                                                                     | الإسم المألوف       | التسمية حسب IUPAC                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| $(-CH_2CH_2-)_n$                                                                                   | بولي إيثيلين        | بولي إيثيلين                      |
| $(-CH(CH_3)_3CH_2-)_n$                                                                             | بولي بروبيلين       | بولي بروبيلين                     |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (-C-CH_2-) \\   \\ CH_3 \end{array}$                                | بولي أيزوبيوتيلين   | بولي (١، ١ - داي ميثيل إيثيلين)   |
| $(-CH=CHCH_2CH_2-)$                                                                                | بولي بيوتاديين      | بولي (١ - بيوتينيلين)             |
| $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (-CH=CHCH_2-CH_2-) \end{array}$                                     | بولي أيزوبرين       | بولي (١ - ميثيل - ١ - بيوتينيلين) |
| $(-CH-CH_2-)$   | بولي ستيرين         | بولي (١ - فنيل إيثيلين)           |
| $(-CHCH_2-)$  | بولي (أكريلو نتريل) | بولي (١ - سيانو إيثيلين)          |

| الترتيب البوليمر                                        | الإسم المؤلف                                            | التسمية حسب IUPAC                                                             |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{-(CHCH}_2\text{)}_n$<br> <br>OH                  | بولي (كحول الفينيل)<br>Poly (vinyl alcohol)             | بولي (١ - هيدروكسي إيثيلين)<br>poly (1- hydroxyl ethylene)                    |
| $\text{-(CHCH}_2\text{)}_n$<br> <br>OOCCH <sub>3</sub>  | بولي (خلات الفينيل)<br>poly (vinyl acetate)             | بولي (١ - اسيتوكسي إيثيلين)<br>poly (1- acetoxy ethylene)                     |
| $\text{-(CHCH}_2\text{)}_n$<br> <br>Cl                  | بولي (كلوريد الفينيل)<br>poly (vinyl chloride)          | بولي (١- كلورو إيثيلين)<br>poly (1- chloroethylene)                           |
| $\text{F}$<br> <br>$\text{-(CCH}_2\text{)}_n$<br> <br>F | بولي (فلوريد الفينيلدين)<br>poly (vinylidene fluoride)  | بولي (١ ، ١ - داي فلورو إيثيلين)<br>poly (1,1-diflouroethylene)               |
| $\text{-(CF}_2\text{CF}_2\text{)}_n$                    | بولي (تترافلورو إيثيلين)<br>poly (tetraflouro ethylene) | بولي (داي فلورو ميثيلين)<br>poly (difluoromethylene)                          |
| $\text{-(CHCH}_2\text{)}_n$<br> <br>COOCH <sub>3</sub>  | بولي (أكريلات الميثيل)<br>poly(methyl acrylate)         | بولي [ ١ - (ميثوكسي كربونيل) إيثيلين ]<br>poly [1-(methoxy carbonyl)ethylene] |

| الترتيب البوليمر                                                                                                                                                                                                                      | الإسم المؤلف                                           | التسمية حسب IUPAC                                                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{C}-\text{CH}_2)_n- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$                                                                                                                                  | بولي (ميثيل ميثا أكريلات)<br>poly(methyl Methacrylate) | بولي [(ميثوكسي كربونيل)-1-ميثيل إيثيلين]<br>poly[1-(methoxycarbonyl)-1-methylethylene] |
| (-O-CH <sub>2</sub> -)                                                                                                                                                                                                                | بولي فورمالدهيد                                        | بولي (أوكسي ميثيلين)                                                                   |
| (-OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -)                                                                                                                                                                                                | بولي (أوكسيد الإيثيلين)                                | بولي (أوكسي إيثيلين).                                                                  |
|                                                                                                                                                    | بولي (أوكسيد الفينيلين)                                | بولي (أوكسي - ١ ، ٤ - فينيلين)<br>poly (oxy-1,4-phynylene)                             |
| $(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})-)$                                                                                                                                     | بولي (تيرفتالات الإيثيلين)                             | بولي (أوكسي إيثيلين أوكسي تيرفتا لويل)<br>poly (oxyethylene oxy terephthalate)         |
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\   \quad \quad   \quad \quad    \quad \quad    \\ -\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_6\text{N}-\text{C(CH}_2\text{)}_4-\text{C}- \end{array}$ | بولي هكسا ميثيلين (أديب - أميد)<br>نايلون - 66         | بولي (ايمينو هكسا ميثيلين امينو اديبويل)<br>poly (amino methylene amino adipoil)       |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H} \quad \quad   \\   \quad \quad   \\ -\text{N}-\text{C(CH}_2\text{)}_5 \end{array}$                                                                                                       | بولي (كابرولاكتام) نايلون - 6                          | بولي [ايمينو (١-أوكسو هكسا ميثيلين)]<br>poly (amino -1- oxohexamethylene)              |



# الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and  
their Classification

---

## الفصل الثالث

### أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

### Types of Polymers and their Classification

#### أولاً : التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

#### Classification Based on Sources

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أصناف رئيسية :

#### أ) البوليمرات الطبيعية المصدر (Natural Polymers)

وتنقسم هذه البوليمرات الى :

#### ١) بوليمرات من مصدر عضوي (Organic)

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك :

السليولوز، النشأ، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الحرير، البروتينات، الأحماض النيكولوية، الصوف، الشعر، الجلد، وغيرها. وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبياً.

## ٢) بوليمرات من مصادر غير عضوية (Inorganic)

مثل : الأسبستوس – الجرافيت – الزجاج.

## ب) البوليمرات المحضرة صناعياً (البوليمرات الصناعية) Synthetic Polymers

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشتمل على البلاستيكات المختلفة، المطاط الصناعي، والألياف الصناعية وغيرها.  
وينقسم هذا النوع الى :

### ١) بوليمرات عضوية

مثل البولي أستتر – البولي أميد – البولي إيثيلين – البولي أكريليك – البولي كربونات – البولي بروبيلين – وغيرها.

### ٢) بوليمرات غير عضوية

مثل بوليمرات البولي سيليكون.

## ج) البوليمرات الطبيعية المحورة

### Modified Natural Polymers

#### بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية

وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليه بعض التحويلات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس.

ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة : خلاات السليلوز (cellulose acetate)، نترات السليلوز (cellulose nitrate)، سليلوز مرسب (فسكوز)، سلوفان، صوف صناعي، القطن المطعم بالألياف الأكريليك وغيرها.

ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلاات السليلوز كمثال. إن السليلوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر لذلك، فإن تصنيعه صعب جداً بشكله الطبيعي وذلك بسبب الأواصر الهيدروجينية القوية الموجودة فيه والتي تقلل من ذوبانه وانصهاره. ولكن عند تحويل عدد من مجاميع الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليلوز

إلى استر الخلات (بحدود ثلاثة مجاميع أو أقل) فإن خلات  
السليولز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية وبالنتيجة  
يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقوق  
بلاستيكية (Films) وغيرها من الإستخدامات الأخرى.

## ثانياً : التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر

### Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية الى ثلاثة أصناف رئيسية :

#### أ) البوليمرات العضوية Organic Polymers

تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية (وحدات تركيبية عضوية متكررة) أو أنها ناتجة من مصدر عضوي. وهذه أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة في الوقت الحاضر.

#### ب) البوليمرات غير العضوية (لا عضوية بحتة)

##### Pure Inorganic Polymers

وهذه البوليمرات تتكون عادة من مركبات غير عضوية. وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون (-Si-) فقط أو النيتروجين (-N-) أو الفوسفور والنيتروجين معاً (-P-N-) أو البورون والنيتروجين (-B-N-).

وتمتاز مثل هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولعمل المواد الكيميائية. هنالك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور والسليكون والبورون. ويبين

الجدول (١) تركيب بعض أنواع البوليمرات غير العضوية وبعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

إلا أن الإستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر عدا بـوليمرات السيليكون (silicon polymers) التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية (glass fibers) والبولي سيليكات (poly silicates) وبولي أكسيد السيليكون (الزجاج) وغيرها.

جدول (١) تركيب بعض البوليمرات غير العضوية

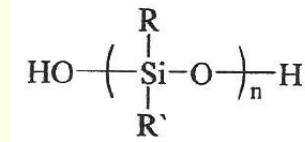
| البوليمر                                                       | التركيب الكيميائي                                      | الخواص                                                                               |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| بولي كبريتيد<br>polysulphide                                   | $\text{-(R-S}_n\text{)-}_y$                            |                                                                                      |
| بولي (أكسيد الكبريت)<br>poly (sulphure oxide)                  | $\text{-(}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S-O)}_n$  |                                                                                      |
| بولي نتريد الكبريت<br>poly (sylphonitide)                      | $\text{-(S=N-S=N-S=N-S)-}$                             |                                                                                      |
| بولي (أكسي هاليد الفوسفور)<br>poly (oxyphosphohalide)          | $\text{-(}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P-X-O)-}$ | ذو مقاومة جيدة للحرارة                                                               |
| بولي (كلوريد الفوسفونتريليك)<br>poly(phosphonitrilic chloride) | $\text{-(P(=N)(Cl)-P(=N)(Cl)-)-}$                      | يتفكك فوق 350 °C                                                                     |
| بولي فوسفازين<br>polyphosphazene                               | $\text{-(P(=N)(Cl)-P(=N)(Cl)-)-}$                      | مقاوم جيد للحرارة ينصهر فوق 1000 °C                                                  |
| بولي (أوكسونتريد الفوسفور)<br>polyphospho-oxonitride           | $\text{-(P(=N)(O)-P(=N)(O)-)-}$                        |                                                                                      |
| بولي (ثنائي كبريتيد السيليكون)<br>poly (silicon disulphide)    | $\text{-(Si-S-Si-S-Si-S)-}$                            | مقاوم جيد للحرارة، يتسامى عند تسخينه فوق (1200 °C)، يكون ألياف شبيهة بألياف الاسبست. |
| بولي (بورا زول)<br>poly borazole                               | $\text{-(N-B(=NH)-N-B(=NH)-)-}_n$                      | بوليمر ينصهر فوق 300 °C لا يذوب في معظم المذيبات العضوية                             |



## ج) البوليمرات العضوية – غير العضوية

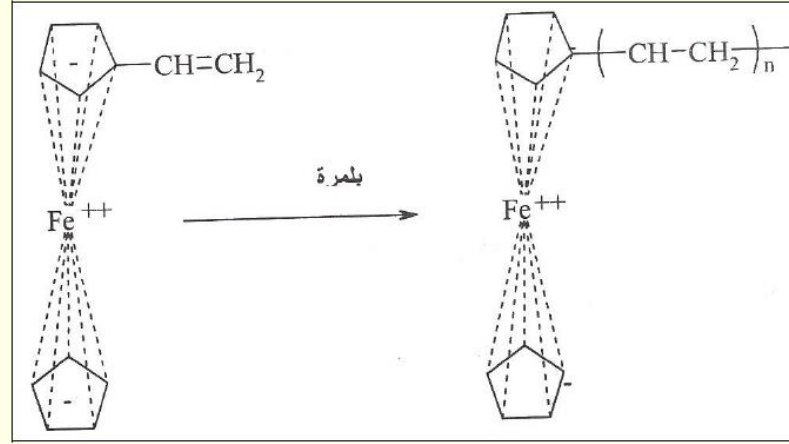
(Organic – Inorganic Polymers)

يشمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحوي على بعض العناصر المعدنية إضافة إلى وجود بعض المجاميع العضوية. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة. ومن الأمثلة على هذا الصنف بوليمرات السيليكون Silicon Polymers. وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في إحدى أنواع هذه البوليمرات :



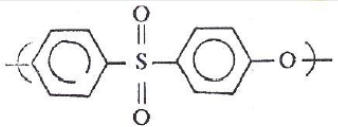
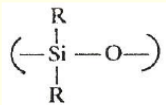
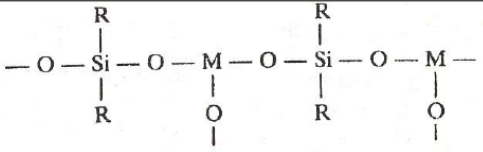
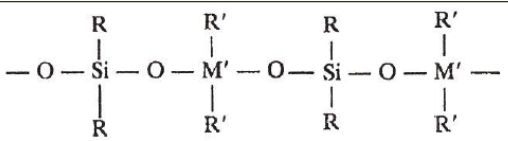
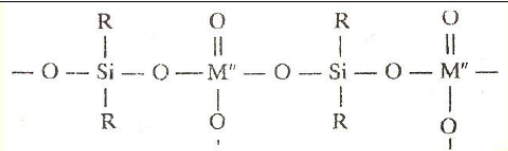
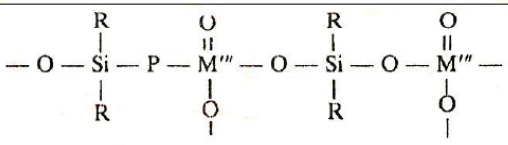
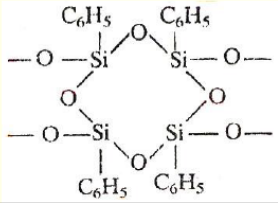
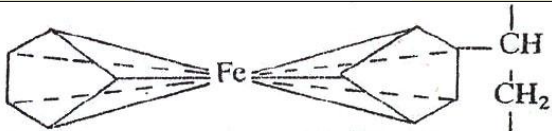
حيث (R, R') تمثل مجاميع عضوية مختلفة. ويمكن أن يصنف هذا النوع الى بوليمرات متضمنة ارتباطات معدنية (co-ordination polymers) ويسمى في بعض المصادر بـ (metal chelate polymers) حيث يدخل أيون معدني (metal ion) ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة هي رابطة تناسقية (co-ordination bond). ويمكن

تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونومرات تحتوي على الأيون المعدني، ومن الأمثلة على ذلك المونومرات الحاوية على الفيروسين (ferrocene) كما هو مبين أدناه :



ويبين الجدول (٢) بعض الأنواع الهامة من هذه البوليمرات.

جدول (٢) بعض أنواع البوليمرات العضوية – غير لعضوية

|                                                                                      |                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
|     | <p>بولي سلفون<br/>Polysulphone</p>                                          |
|    | <p>بولي سيلوكسان<br/>Polysiloxane</p>                                       |
|    | <p>بولي (سيلوكسانات المعدنية)<br/>Poly (Metalosiloxane)<br/>(M = Al, B)</p> |
|    | <p>M = Sn, Ge</p>                                                           |
|    | <p>M'' = Ti</p>                                                             |
|    | <p>M''' = P, AS</p>                                                         |
|   |                                                                             |
|  | <p>بولي (فينيل فيروسين)<br/>Poly (Vinylferrocene)</p>                       |

# الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and  
their Classification

---

تكملة الفصل الثالث

## ثالثاً : التصنيف التكنولوجي للبولىمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

### تصنيف البولىمرات وفقاً لخواص البولىمر

#### الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين

تصنف البولىمرات بالإعتماد على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية الى الأصناف التالية :

#### أ) البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام (hard) عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة (soften) وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيل (تسمى ببولىمرات التيرمو بلاستيك (thermoplastic)، وهي تكون معظم البولىمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البولىمرات أحياناً بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وهناك العديد من البولىمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولي إيثيلين

(polyethylene)، البولي ستيرين (polystyrene)، البولي كربونات (polycarbonates)، البولي (كلوريد الفينيل) (poly(vinylChloride))، البولي بروبيلين (polypropylene) وغيرها.

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة، فبتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات. فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحوله إلى منصهرات لزجة. وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية. وتستغل هذه الخاصية في تصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات، ويعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً. ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف : بولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي ستيرين، بولي (كلوريد الفينيل) وغيرها.

### **ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)**

#### **Thermosetting Polymers**

ويشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين ولكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في

قوالب خاصة) وتسمى ببوليمرات التيرموسيت (thermosetting).

تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية. تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهربائية وتدخل في العديد من الصناعات الكهربائية والمنزلية. وهي تشكل البوليمرات التي تدخل في الإستخدامات الصناعية الخاصة ومن الأمثلة على هذه البوليمرات : راتنجات الفينول فورمالدهيد، راتنجات اليوريا فورمالدهيد والإيبوكسي، وبعض البولي أسترات المتشابكة وغيرها.

### **صفات البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)**

وتكون هذه البوليمرات :

- معقدة التركيب ومتشابكة (crosslinked) الجزيئات.
- وتمتاز بأنها صلبة القوام (hard) وعديمة الذوبان في المذيبات الشائعة.
- وذات مقاومة عالية تجاه الحرارة (غير قابلة للانصهار بفعل الحرارة).

- وتكون غير موصلة للحرارة والكهرباء (رديئة التوصيل)، ولذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهرباء.

### **تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics) إلى بوليمرات غير مطاوعة للحرارة**

ويمكن تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics) إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية أو فيزيائية.

#### **من الطرق الكيميائية :**

إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة (crosslinking agents) إلى البلاستيكات ثم تسخينها معاً فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك (crosslinked polymer).

#### **من الطرق الفيزيائية**

تعريض البلاستيك إلى أشعة ذات طاقة عالية (high energy radiation) تؤدي إلى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر.



للبولييمرات المرنة المتمثلة بالمطاط بأنواعه صفات متميزة كالاستطالة (extensibility or elongation) بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص (resilience or resiliency).

إن قابلية هذا الصنف من البولييمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البولييمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث أن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البولييمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجية للبولييمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البولييمرية حرة في الحركة الموضعية.

وتتميز البولييمرات المرنة بانخفاض درجة انتقالها الزجاجية ( $T_g$ ).

هناك أنواع مختلفة من البولييمرات مستعملة صناعياً بمثابة بولييمرات مرنة ويبين الجدول (٣) أهم هذه الأنواع من البولييمرات.

### جدول (٣) أهم البوليمرات المرنة (أنواع المطاط الصناعي)

| المطاط                                                  | التركيب الكيميائي                                                                                                                  | تاريخ إدخال صناعته |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| المطاط الطبيعي<br>بولي (سس ١، ٤ - أيزوبرين).            | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2)_n \end{array}$ | -                  |
| النيوبرين (بولي كلوربرين)                               | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2)_n \end{array}$                              | 1931               |
| مطاط النتريل<br>nitrile rubber                          | كوبوليمرات البيوتاديين - أكريلونتريل                                                                                               | 1937               |
| مطاط س. ب<br>(S. B. Rubber)                             | كوبوليمرات الستيرين - بيوتاديين                                                                                                    | 1937               |
| مطاط البيوتيل<br>butyl rubber                           | كوبوليمرات الأيزوبيوتين - أيزوبرين (نسبة لايزوبرين 0.6 - 3.5 %)                                                                    | 1934               |
| مطاط البيوتاديين<br>(butadiene rubber)                  | بولي بيوتاديين (سس - ١، ٤ - ترانس - ١، ٤ و ١، ٢)                                                                                   | 1961               |
| البولي بيوتاديين المحتوي على نسبة عالية من الأيزومير سس | $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ (\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2)_n \end{array}$                    | 1960               |
| بولي أيزوبرين                                           | سس ١، ٤ - بولي أيزوبرين الصناعي                                                                                                    | 1961               |
| مطاط الإيثيلين بروبيلين                                 | كوبوليمرات الإيثيلين - بروبيلين                                                                                                    | 1962               |
| مطاط الإيثيلين بروبيلين                                 | كوبوليمرات الإيثيلين - بروبيلين والدايين.                                                                                          | 1963               |

## د) 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 كبيرة بين جزيئاتها.

### يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة :

- كالقوة والمتانة.
- وقابليتها على التبلور.
- ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب باتجاه محور الليف لكي تكسبه القوة والمتانة.
- ويجب أن تكون درجة انتقالها الزجاجية ( $T_g$ ) مرتفعة نسبياً تقاوم ظروف الاستخدام كالغسل والكوي وغيرها.
- ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لكي يمكنها أن تتراص باتجاه محور الليف.
- ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيها عالية. لذلك يستوجب أن تحتوي سلاسل البوليمر على مجاميع مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها.

- ويجب أن تكون هذه البوليمرات ثابتة تجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل تحت ظروف الغسل والإستخدام.
- ويجب أن تكون قادرة على تقبل الأصباغ (لها قابلية جيدة للصبغة) وذات قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن العرق لتبديد الشحنات المستقرة (Static Charges) الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم.
- من مواصفاتها منع الشحنات المستقرة.

### **ومن أهم بوليمرات هذا الصنف :**

- النايلون (البولي أميدات).
- البولي أسترات الخطية.
- بولي (أكريلو نتريل) (الألياف الأكريلية).
- البولي بروبيلين وغيرها.

### **هـ) اللواصق والمواد الطلائية Adhesive and Coatings**

تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية. إن نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة لأن الالتصاق

في هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائي لسلاسل البوليمر

### اللاصق بين السطحين.

أما إذا كانت السطوح غير نفاذة كالمعادن والزجاج وغيرها ففي هذه الحالة يجب أن يكون البوليمر حاوياً على مجاميع مستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة.

### **ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة :**

- البوليمرات الطبيعية كالصمغ العربي (arabic gum)
- والصمغ الحيواني.
- والمطاط الطبيعي
- والألبومين
- والدكسترين
- والنشأ وغيرها.

ويبين الجدول (٤) أهم أصناف البوليمرات المحضرة المستخدمة كمواد لاصقة.

وهناك أصناف أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على استخداماتها ومنها الأصماغ – الأفلام أو الرقائق البلاستيكية films – الأصباغ البلاستيكية وغيرها.

**جدول (٤) أهم أصناف البوليمرات الصناعية المستخدمة كمواد لصق**

| acrylic adhesives                    | المواد الصمغية الأكريلية                      |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------|
| cellulose acetate, butyrate, nitrate | خلاص، بيوتيرات، نترات السليلوز                |
| epoxides                             | الإيبوكسيدات                                  |
| synthetic rubber                     | المطاط الصناعي (مطاط النتريل ومطاط النيوبرين) |
| polyisocyanates                      | بولي أيزوسيانات                               |
| melanoplast                          | راتنجات الميلامين فورمالدهيد                  |
| phenolplast                          | أو الفينول فورمالدهيد                         |
| uroplast                             | أو اليوريا فورمالدهيد                         |
| polyamides                           | بولي أميدات                                   |
| polyesters                           | بولي أسترات                                   |
| polyurethanes                        | بولي يوريثانات                                |
| polyvinyles                          | بولي فينيلات                                  |
| polysilicones                        | بولي سيليكونات                                |

## **رابعاً : التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر** Classification Based on the Structural Shape of Molecules

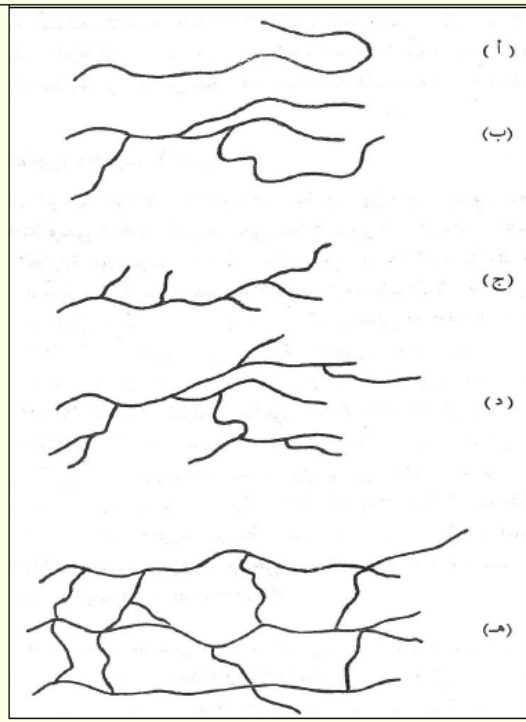
تصنف البوليمرات على أساس الشكل البنائي للجزيئات البوليمرية إلى ثلاثة أصناف رئيسية تختلف في خواصها الفيزيائية والميكانيكية وفي استخداماتها :

### **أ) البوليمرات الخطية Linear Polymers**

في هذه البوليمرات تكون الوحدة التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل، تحضر هذه البوليمرات بطرق خاصة. ومن مونومرات معينة تكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى وتمتاز بخواصها الميكانيكية المرغوبة.

### **ومن الأمثلة على هذه البوليمرات :**

البولي إيثيلين العالي الكثافة (high density – polyethylene) الذي يحضر باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيغلر- ناتا (Ziegler-Natta catalyst). يكون لهذه البوليمرات سلاسل خطية غير متفرعة كما في الشكل (أ١).



شكل (١) : شكل تخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليمرية  
(أ) بوليمر خطي (ب، ج، د) بوليمر متفرع (هـ) بوليمر متشابك

## ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

تتكون البوليمرات المتفرعة إما بسبب استخدام مونومرات متعددة المجاميع الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي وموقعه على سلسلة البوليمر فقد تكون



هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية أو بشكل مشطي أو سلمي كما هو مبين في الشكل ( ١ ب، ج، د ) .

لهذه التفرعات تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية  
كقابليتها على التبلور ودرجة انصهارها ( $T_m$ ) ودرجة انتقالها  
الزجاجية ( $T_g$ ) وعلى صفاتها الميكانيكية المختلفة.

وفي هذا المجال يجب التمييز بين البوليمرات الخطية الحاوية سلسلها على مجاميع معوضة كحلقة البنزين أو مجموعة الميثيل أو ذرة الكلور الموجودة في البولي ستيرين والبولي بروبيلين وبولي (كلوريد الفينيل) على التوالي لأن المجاميع المعوضة تعتبر جزءاً من الوحدة التركيبية للبوليمر لأن التفرع يتكون عادة من عدد من الوحدات التركيبية.

**ومن الأمثلة على هذه البوليمرات :**

بولي إيثيلين المنخفض الكثافة (Low Density Polyethylene)

### ج) البوليمرات المتشابكة (crosslinked polymers)

تكون السلاسل البوليمرية في هذا الصنف من البوليمرات متشابكة مع بعضها ومرتبطة مع بعضها بأكثر من موقع واحد (لاحظ الشكل ١).

إن لدرجة التشابك (degree of crosslinking) تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

#### فبازدیاد درجة التشابك :

- تقل الصفات المطاطية.
  - ترتفع درجة الانصهار.
  - عندما تكون درجة التشابك عالية يصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير موصل للحرارة والكهرباء.
- ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف :

#### الراتنجات المتصلبة حرارياً (thermosetting resins)

مثل :

- راتنجات اليوريا فورمالدهيد.
- الفينول فورمالدهيد وغيرها.

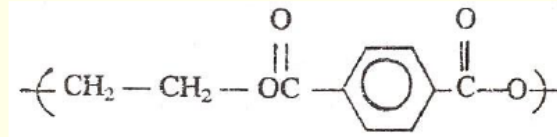
## خامساً : التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

### Classification Based on the Homogeneity of Polymers

#### أ) البوليمرات المتجانسة Homopolymers

تدعى البوليمرات التي تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمرات المتجانسة. يبين الجدول (١) نماذج من هذه البوليمرات.

فالبولي إيثيلين مثلاً يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية وهي وحدات الإيثيلين  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$  وكذلك الحال مع بولي تيرفتالات الإيثيلين الذي يتكون من تيرفتالات الإيثيلين كوحدة تركيبية :



#### ب) البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers

تتكون السلاسل البوليمرية لهذا الصنف من البوليمرات من أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية.

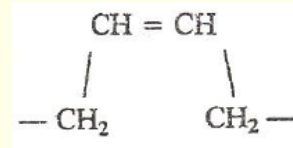
■ تتكون هذه البوليمرات نتيجة لاستخدام أكثر من مونومر واحد.

- إن تركيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر هو الذي يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر الناتج.
- تمتاز الكوبوليمرات بخواص تطبيقية مهمة، يمكن بواسطة البلمرة المشتركة (co-polymerization) تحسين العديد من خواص البوليمرات وإدخال الكثير من الخواص الجديدة في البوليمر المشترك.

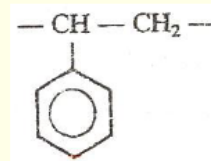
فلو أخذنا مطاط (SB) :

(كوبوليمر السـتيرين بيوتـادايين  
(styrene butadiene copolymers)

فإنه يتكون من نوعين من الوحدات التركيبية هي :



و



ويمتاز البوليمر الناتج بخواص تختلف عن خواص البولي ستيرين والبولي بيوتادايين.

## ج) البوليمرات المركبات Composite Polymers

- يقصد بالبوليمرات المركبة المواد البوليمرية التي تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر. وتكون عادة متضمنة على طورين أو أكثر أي أنها غير متجانسة (heterogeneous) في المدى المجهرى على الأقل.
- تتكون البوليمرات المركبة من إضافة بعض المكونات الأخرى إلى البوليمر المتجانس بغية تغيير بعض خواصه وإدخال صفات جديدة على البوليمر.

### أهم الصفات المرغوب الحصول عليها في البوليمر المركب الناتج من البوليمر المتجانس :

- (١) زيادة صلادة (stiffness) البوليمر وقوته (strength) وثبات أبعاده (dimensional stability).
- (٢) زيادة قوة البوليمر للتصادم (impact strength).
- (٣) رفع درجة حرارة التشوه (distortion temperature) للبوليمر.
- (٤) زيادة التضاؤل الميكانيكي للبوليمر (mechanical damping).
- (٥) تقليل نفاذية البوليمر للغازات والسوائل.

٦) تغير بعض الصفات الكهربائية للبوليمر.

٧) تقليل كلفة البوليمر.

يبين الجدول (٥) تغير بعض صفات البولي إيثيلين عند تقويته بواسطة الألياف الزجاجية (glass fibers).

جدول (٥) بعض الخواص الميكانيكية للبولي إيثيلين العالي الكثافة المقوى بواسطة الألياف الزجاجية

| النسبة المئوية الوزنية للألياف الزجاجية المضافة (%) |      |      |      | الخواص                                                              |
|-----------------------------------------------------|------|------|------|---------------------------------------------------------------------|
| 30                                                  | 20   | 10   | 0    |                                                                     |
| 69.8                                                | 60.9 | 41.8 | 25.5 | قوة الشد<br>Tensile Strength $\times 10^{-6}$ N/m <sup>2</sup>      |
| 84.7                                                | 67.2 | 44.2 | 20.7 | قوة اللوي<br>Flexural Strength $\times 10^{-6}$ N/m <sup>2</sup>    |
| 54.9                                                | 40.3 | 24.3 | 8.6  | معامل اللوي<br>Flexural Modulus $\times 10^{-8}$ N/m <sup>2</sup>   |
| 130                                                 | 129  | 116  | 71   | درجة حرارة التشوه تحت قوة<br>$4.6 \times 10^5$ N/m <sup>2</sup>     |
| 1.7                                                 | 2.8  | 4.0  | 18.1 | قوة التصادم<br>Impact Strength (مقاسة بواسطة الكرات الساقطة)<br>N/m |

إن هذا لا يعني أن جميع المزايا السابقة يمكن إدخالها إلى بوليمر واحد بالإضافة مكونات معينة إلا أنها تعتمد على طبيعة البوليمر ونوع المادة المضافة إلى البوليمر لأن إضافة بعض المكونات إلى البوليمر تصاحب بعض الصعوبات والمشاكل التصنيعية وتغير بعض الصفات الفيزيائية للبوليمر. عليه، يجب أن توازن

الصفات الناتجة مع التغيرات غير المرغوبة والصعوبات التي ترافق التصنيع.

إن صفات البوليمر المركبة تحددها صفات المكونات المضافة إلى البوليمر كحالتها الفيزيائية وطبيعة دقائقها وطبيعة التداخل بين البوليمر والمواد المضافة.

**وهناك أنواع مختلفة من المضافات (additives) منها :**

**(١) المائتات Fillers :**

والتي تكون عادة مواد صلدة تضاف الى البوليمر لغرض زيادة صلابته. ويبين الجدول (٦) أهم أنواع المائتات المناسبة لبعض البوليمرات المهمة صناعياً.

**(٢) اللدنات Plasticisers**

وهي عبارة عن سوائل ذات درجات غليان مرتفعة. ويجب أن تمتاز اللدنات بثبات حراري جيد. وعند إضافة اللدنات إلى البوليمرات تقل صلابتها وتزداد مرونتها وتنخفض درجة انتقالها الزجاجية ودرجة انصهارها.

**(٣) تكون بعض أنواع المضافات على هيئة ألياف أو أسلاك معدنية أو قد تكون ذات أشكال وتراكيب أخرى لا يسع المجال لمناقشتها في هذا المقرر.**

**جدول (٦) بعض المائتات (Fillers) المستخدمة مع بعض البوليمرات الصناعية لتكوين البوليمرات المركبة Composites**

| البوليمر                                                          | المائتات Fillers                                       |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| بولي ستيرين polystyrene                                           | اسبستوس، حبيبات زجاجية، ملح                            |
| كوبوليمر الستيرين - اكريلونتريل styrene acrylonitrile - copolymer | اسيت انيليد، انتراسين، حبيبات زجاجية                   |
| بولي إيثيلين polyethylene                                         | السيليكا، الكربون الأسود، مسحوق الألومنيوم، الكاؤولين. |
| بولي بروبيلين polypropylene                                       | اسبست                                                  |
| بولي (كلوريد الفينيل) الملدن poly vinyl chloride (PVC)            | حبيبات زجاجية، كربونات الكالسيوم، الكاؤولين.           |
| راتنجات الإيبوكسي epoxy resins                                    | الزجاج، الرمل                                          |
| بولي يوريثان Polyurethane                                         | ملح، مسحوق الألومنيوم                                  |
| المطاط البيوتيلي butyl rubber                                     | الكربون الأسود، مسحوق الزجاج                           |
| مطاط الإيثيلين - بروبيلين ethylene - propylene - rubber           | الكربون الأسود                                         |

## د) المخاليط البوليمرية Polymer Blends

يتكون هذا الصنف من البوليمرات من مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجاً فيزيائياً، يكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. إن هذا النوع من البوليمرات مألوف في حقل الألياف الصناعية فغالباً ما تصنع الأنسجة من خليط بوليمري مختلف. مثلاً مزيج من القطن والبولي إستر أو الصوف والأكريليك أو النايلون والقطن وغيرها. ومن الأمثلة على ذلك البولي ستيرين القابل للتمدد الذي يعتبر مزيج من البولي ستيرين والبولي بيوتاديين.



# الفصل الثالث

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and  
their Classification

---

تكملة الفصل الثالث 2

## سادساً : تصنيف البوليمرات وفقاً لنوع

### التفاعل الكيميائي المؤدي الى تكوينها

Classification of Polymers Based on  
the "Polymerization Reaction"

هناك طرق مختلفة لتصنيف التفاعلات الكيميائية التي تؤدي الى  
تحضير البوليمرات. فمن الممكن أن تصنف التفاعلات  
البوليمرية :

- على أساس النوعية الميكانيكية التي تتم بها التفاعلات
  - ومن الممكن أن يكون التصنيف على طبيعة الجزيئات  
البوليمرية المتكونة أو غير ذلك.
- وسنبين فيما يلي هذه الأنواع بتقسيمها الى نوعين :

### أولاً : التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل :

أ) البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف

(بوليمرات التكثيف (condensation polymers)

ب) البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة

(بوليمرات الإضافة (addition polymers)

## ثانياً : التصنيف الحديث للبولىمرات أو التصنيف

### المبنى على ميكانيكية نمو السلسلة البولىمرية

Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

وتشمل :

أ) البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً

chain growth polymerization

ب) البلمرة ذات النمو الخطوي (التدريجي)

step growth polymerization

### أولاً : التصنيف القديم للبولىمرات ويشمل :

#### أ) البولىمرات الناتجة من تفاعلات التكثيف

(بولىمرات التكثيف) (Condensation Polymers)

وهذه البولىمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها تختلف عن صيغة جزيء المركب البسيط (المونومر) الذي يتكون البولىمر من تفاعل جزيئاته مع بعضها. وهذه البولىمرات تتكون نتيجة لتفاعلات التكثيف المعروفة في الكيمياء العضوية مثل :

■ تفاعلات تكوين الأستر (Ester)

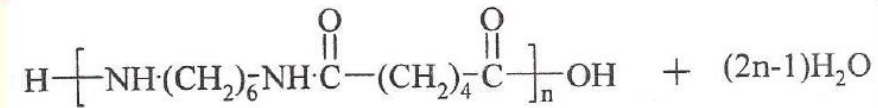
■ وتكوين الأميد (Amide) وغيرها

والتي ينتج من تكوينها خروج جزيئات الماء أو النشادر وغيرها.  
 وخروج هذا المنتج الثانوي هو السبب وراء اختلاف صيغة  
 الوحدة التركيبية للبوليمر عن صيغة المونومر. وبالتالي فإن  
 الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في البوليمر تكون أصغر من  
 مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين، كما في  
 المثال التالي :



هكسا مثيلين داي أمين

حامض الاديبيك

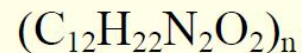


نيلون 66 Nylon 66

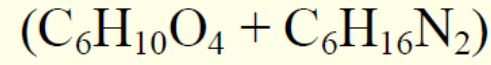
فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج :

poly (hexamethylene adipamide)

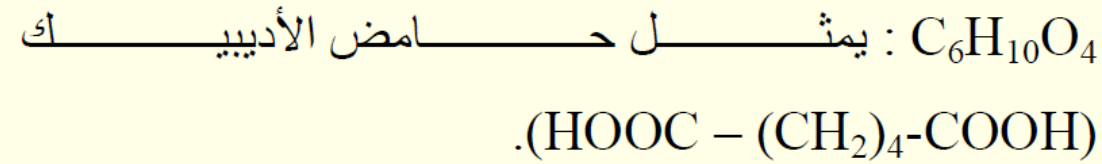
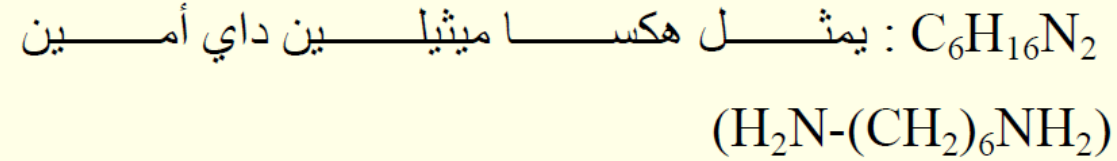
هي كالآتي :



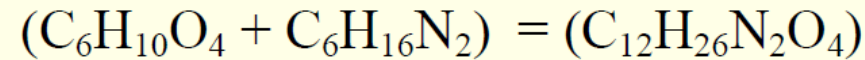
بينما الصيغة الجزيئية للمونومر هي :



حيث :



ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثاني هو :



ويلاحظ أن صيغة البوليمر يحتوي على عدد من الذرات أقل من ذرات المونومرات المتحدة. ويرجع السبب إلى فقدان جزيء من الماء عند اتحاد جزيء من حامض الأديبيك مع جزيء من هكسا ميثيلين داي أمين كما في المعادلة السابقة.

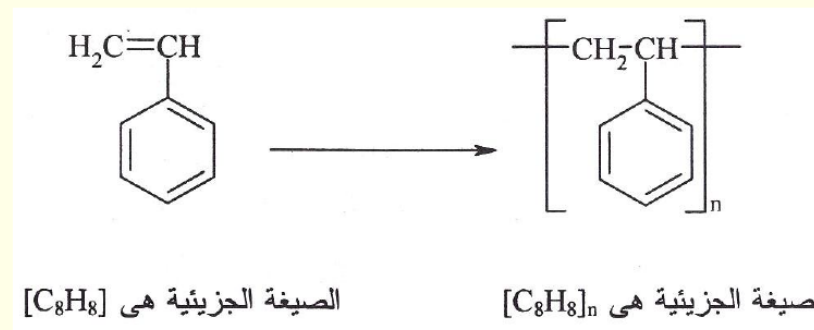
## ب) البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة

### بوليمرات الإضافة Addition Polymers

- وهذه البوليمرات تكون صيغة الوحدة التركيبية المتكررة لجزيئاتها متشابهة تماماً مع صيغة جزيء المركب البسيط (المونومر) الذي يتكون البوليمر من تفاعل جزيئاته.
- وهذه البوليمرات تتكون نتيجة تفاعلات الإضافة لمركبات الأوليفينات الهيدروكربونية غير المشبعة ولذلك لا ينتج من تكوينها خروج أي مواد ثانوية مثل ما يحدث عند تكوين بوليمرات التكثيف.

### مثال ذلك :

البولي ستيرين (polystyrene) الذي ينتج من بلمرة الستيرين  
كما يلي :



## ثانياً : التصنيف الحديث للبولىمرات أو التصنيف

### المبنى على ميكانيكية نمو السلسلة البولىمرية

Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

يأخذ هذا النوع من التصنيف للبولىمرات بعين الاعتبار الصفات الفيزيائية والطبيعية للبولىمر الناتج وخاصة الوزن الجزيئي للبولىمر الذي تعتمد عليه معظم الصفات الميكانيكية والفيزيائية للبولىمرات.

إن طبيعة البولىمر الناتج إذاً تعتمد كلياً على ميكانيكية تفاعلات البلمرة والخطوات التي تتم بها عملية بناء السلسلة البولىمرية، لذا فإن صفات البولىمر الناتج تعتمد على ميكانيكية نمو السلسلة (chain growth mechanism) (بناءً على أسلوب نمو جزيء البولىمر).

وهذا يقسم عمليات البلمرة الى نوعين :

#### أ) البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً

Chain Growth Polymerization

#### البولىمرات ذات النمو المتسلسل

Chain Growth Polymers

تمتاز البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء (Initiation) حيث فيها

يتكون المركز الفعال الأولي (active center) القابل للنمو والإتحاد بمونومر 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 :

(١) البدء Initiation

(٢) التكاثر Propagation

(٣) الإنتهاء Termination

وتكون هذه الخطوات مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية، كما أن سرعة خطوة التكاثر تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير جداً.

### **ملخص لمفهوم البلمرة ذات النمو المتسلسل**

تتكون هذه البوليمرات نتيجة للتفاعلات المتسلسلة (Chain Reaction) التي تحصل للجزيئات البسيطة (المونومر) وتعرف باسم بوليمرات النمو السلسلي ومعظم بوليمرات الإضافة تنمو بهذه الطريقة. تكون المونومرات المستخدمة عادة لتحضير هذه البوليمرات غير مشبعة (unsaturated) ويتم الإرتباط بين جزيئات المونومر نتيجة لانفتاح الأواصر المزدوجة الموجودة فيها إما بشكل جذور حرة أو بشكل أيونات. يدعى هذا النوع من البلمرة عادة ببلمرة الإضافة (Addition Polymerization) وتدعى البوليمرات التي تحضر بهذه الطريقة ببوليمرات الإضافة (Addition Polymers). وفي هذه الطريقة :

(١) ينمو البوليمر بمعدل سريع جداً

(٢) كما يتميز بأن له وزن جزيئي عال جداً في معظم الأحوال.



## ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة الجذور الحرة

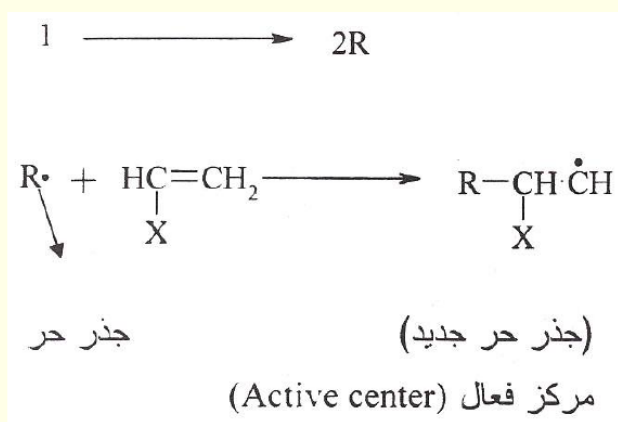
### Mechanism of Free Radical Polymerization of Vinyl Monomers

لكي نستطيع توضيح هذه الميكانيكية نأخذ مونومر صيغته  
الجزئية  $(CH_2 = CH)$  حيث  $x$  قد تكون  $(-H)$  أو  $(-R)$  أو  
 $(-CH=CH_2)$  أو  $Cl$  أو  $(-OH) \dots$  أو الخ.  
تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد  
البادئة للتفاعل تسمى البادئات (initiators) وتكون مصدراً  
لتوليد الجذور الحرة داخل إناء التفاعل ولأجل التبسيط يرمز  
للبادئ بالحرف (I).

**وتتكون الخطوات الثلاث لتفاعل البلمرة بالجذور الحرة كما يلي**

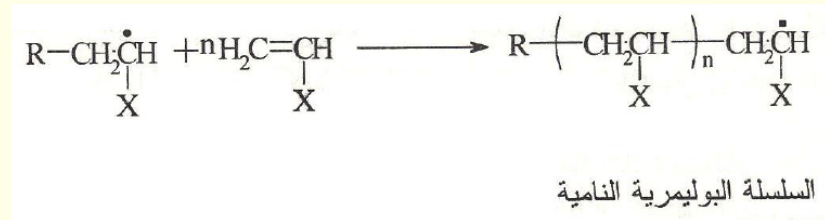
#### ١) مرحلة البدء Initiation Step

وتتضمن تفكك البادئ (I) مكوناً جذوراً حرة  
(free radicals) ثم إضافة هذه الجذور الحرة إلى جزيئات  
المونومر مكونة مراكز فعالة (جذور حرة جديدة) :



## ٢) مرحلة التكاثر Propagation Step

وتتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك بإضافته الى الرابطة المزدوجة لمونومرات أخرى كما يأتي :

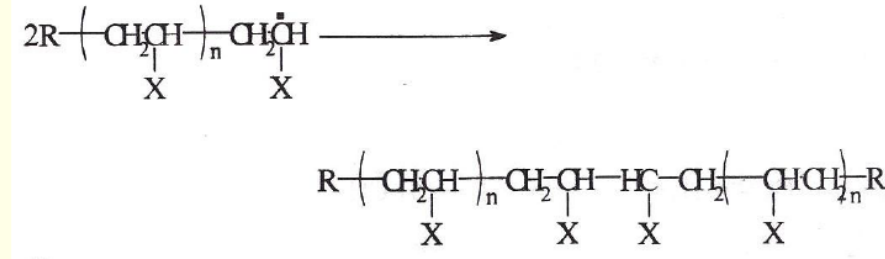


## ٣) مرحلة الإنتهاء Termination Step

وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وانتهائها. وتتم عملية الإنتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى بتفاعلات الإنتهاء (termination reaction) .

**أهم تفاعلات الانتهاء ما يلي :**

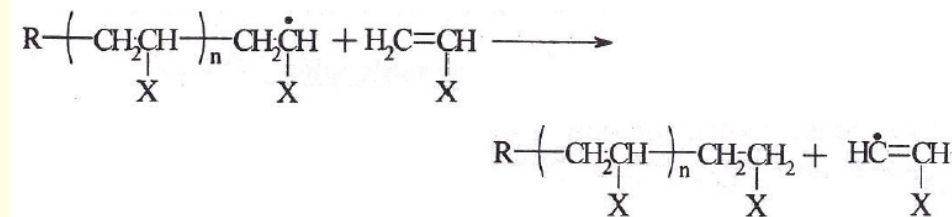
**أ) تفاعلات الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة**  
Coupling Reaction



**ب) تفاعلات الإنهاء نتيجة لانتقال السلسلة النامية**  
Chain Transfer

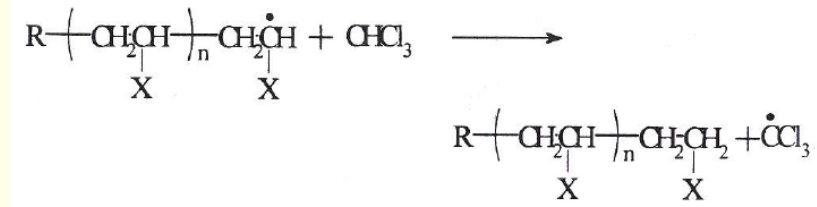
وقد يتم انتقال السلسلة النامية الى المونومر أو الى المذيب أو الى السلسلة البوليمرية نفسها كما هو مبين في التفاعلات التالية :

**١) انتقال السلسلة النامية إلى المونومر :**



## ٢) انتقال السلسلة النامية إلى المذيب

### Chain Transfer to Solvent



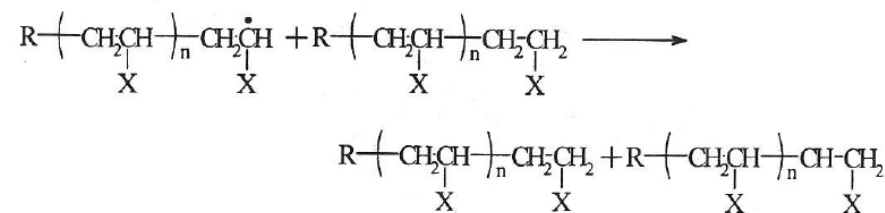
## ٣) انتقال السلسلة البوليمرية إلى البادئ :

حيث يمكن أن تتحد السلسلة البوليمرية النامية مع الجذر الحر للبادئ. يسمى هذا النوع من الإنهاء بالإنهاء الأولي للجذر الحر (primary radical termination)

تزيد سرعة تفاعل الإنهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ وبخفض درجة حرارة البلمرة.

## ٤) انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية

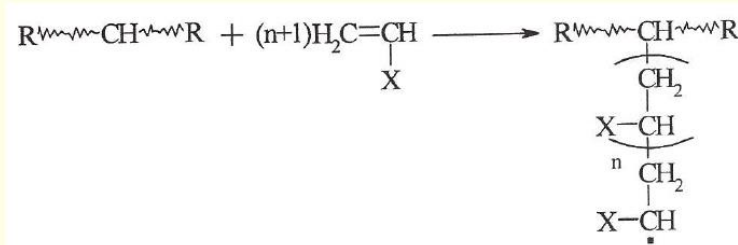
### Chain Transfer to Polymer Molecules



## هـ) انتقال السلسلة الى نفسها

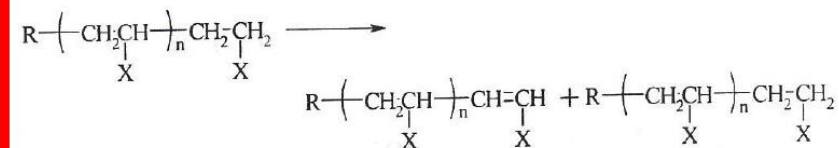
ويحدث أحياناً كما في البولي إيثيلين.

ومن الجدير بالذكر أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو بإضافة مزيد من المونومرات مكوناً جزيئة بوليمرية متفرعة.



## ج) تفاعلات الإنتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

وهنا تشترك سلسلتان ناميتان في هذه التفاعلات فتتحول إحداها إلى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى تتحول إلى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو كما هو مبين أدناه :



## د) تفاعلات الانتهاء الناتجة عن إضافة عوامل خاصة

### تنهي السلاسل النامية Termination Agents

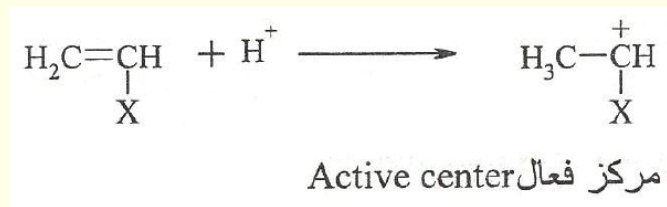
هناك أنواع مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثُر أو تقلل من سرعتها، وذلك بتفاعلها مع المركز الفعالة النامية (growing active center) وتسمى هذه العوامل بـ (العوامل المانعة) (inhibiting agents) أو الموانع (inhibitors) وهناك مواد أخرى تسمى بالعوامل المؤخرة لتفاعلات النمو (retarding agents) أو المعوقات (retardants). والإختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو، فالنوع الأول أي الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثُر توقفاً تاماً.

## ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة تكوين الأيونات الموجبة (كاتيونية) Cationic Polymerization of Vinyl Polymers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل باستعمال  
مونومر ذو تركيب كيميائي  $(CH_2 = CHX)$  وذلك عندما تكون  
X مجموعة واهبة للإلكترونات (electron donating group)  
مثل  $(-OH)$ ،  $(-CH_3)$ ،  $(-C_2H_5)$ ،  $(-OR)$  أو غيرها وتتضمن  
هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في  
ميكانيكية البلمرة بالجنور الحرة وهذه الخطوات هي :

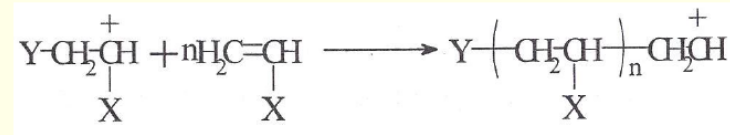
### ١) مرحلة البدء Initiation Step

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة الباديء (initiator)  
بالمونومر وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتيون  
cation)، لذلك فإن الباديء يكون عادة حامض برونستد  
(bronsted acid) أو حامض لويس مع الماء (Lewis acid).  
ولو فرضنا أن الباديء هو أيون الهيدروجين الآتي من حامض  
بروتوني مثل  $HCl$  أو حامض  $H_2SO_4$  فإن مرحلة البدء تكون  
كما يأتي :



## ٢) مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation Step

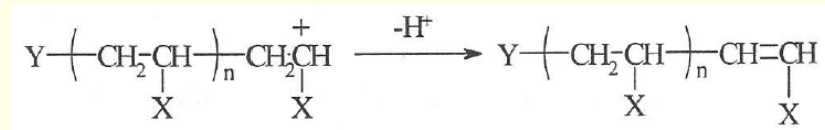
وتتلخص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر الى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوة سريعة جداً :



## ٣) مرحلة الإنتهاء Termination

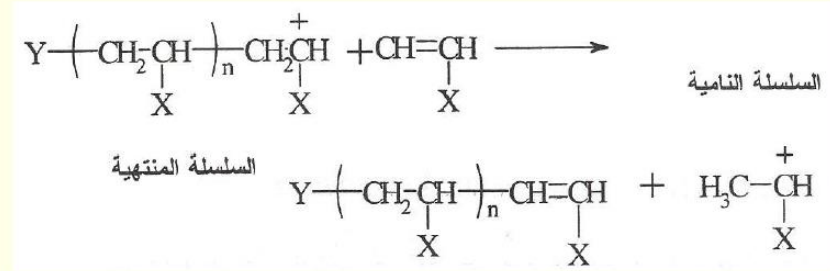
تحدث تفاعلات الإنتهاء :

١) بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة مزدوجة كما يأتي :





(٢) وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة (chain transfer) وذلك عن طريق انتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزيئة مونومر كما في المعادلة التالية :



وتنتهي هذه السلسلة عند إضافة أيون سالب قابل للإتحاد بالأيون الموجب.

## ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل بواسطة تكوين

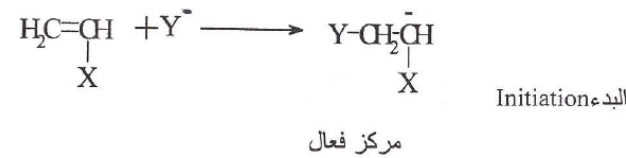
### الأيونات السالبة

#### Anionic Polymerization of Vinyl Monomers

إن مونومرات الفينيل التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونومرات المحتوية على مجموعة ساحبة للإلكترونات (electron withdrawing) ففي حالة استخدام مونومر ذو التركيب الآتي  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  يجب أن تكون المجموعة X ساحبة للإلكترونات مثل CN أو  $(\text{CH}=\text{CH}_2)$  أو  $\text{C}_6\text{H}_5$  أو Cl. والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هي كما يلي :

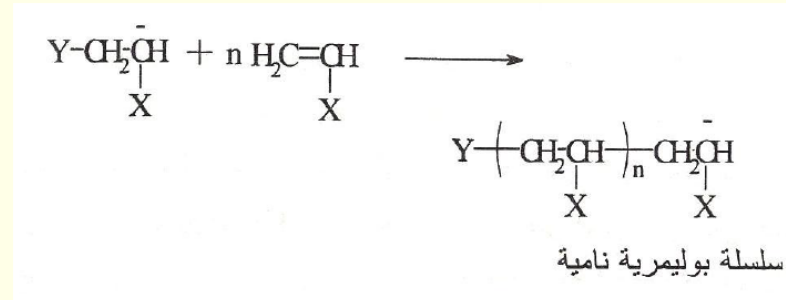
#### ١) مرحلة البدء Initiation

وهي بإضافة البادئ الى جزيئات المونومر وتكوين مراكز فعالة سالبة الشحنة (أنيونية). يكون البادئ من نوع قواعد لويس (Lewis base) أي لها مزدوج إلكتروني غير مشترك في تكوين رابطة، أو أن القاعدة تحمل شحنة سالبة مثل أيون  $\text{OH}^-$  كما في المعادلات الآتية :



حيث يمثل  $Y^-$  قاعدة ما تحمل شحنة سالبة.

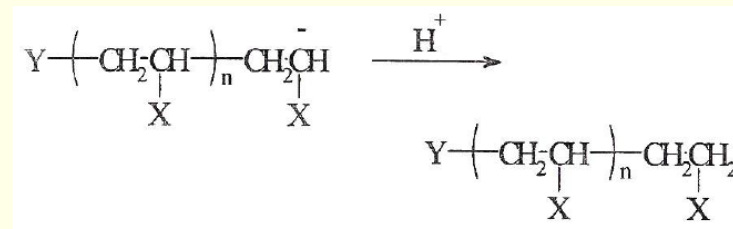
## ٢) مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation Step



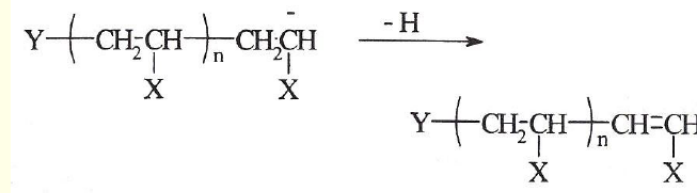
## ٣) مرحلة الإنتهاء Termination Step

تتم مرحلة الإنتهاء في هذا النوع من البلمرة

١) بانتقال بروتون من وسط التفاعل إلى السلسلة البوليمرية  
النامية :



٢) أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد (-  
H) مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية :



## ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغياً

Coordination Polymerization or Sterioregular Polymerization

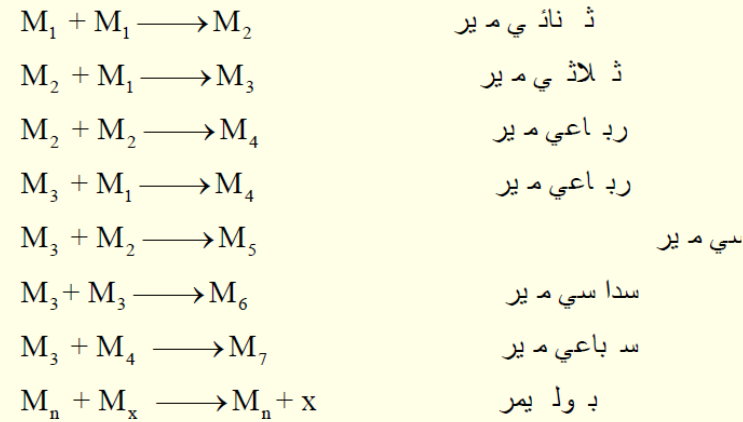
إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما إذا كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحرة. ولكن المعروف هو أن البلمرة تتم على سطح العامل الحافز الذي يكون عادة من النوع غير المتجانس (heterogeneous catalyst)، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية، ويسمى هذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمة (concerted mechanism) ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية هذا إضافة إلى أن البلمرة التناسقية هذه تتم في درجات حرارة منخفضة.

## ب) البوليمرات ذات النمو الخطي (بلمرة النمو التدريجي)

Step-Growth Polymerization

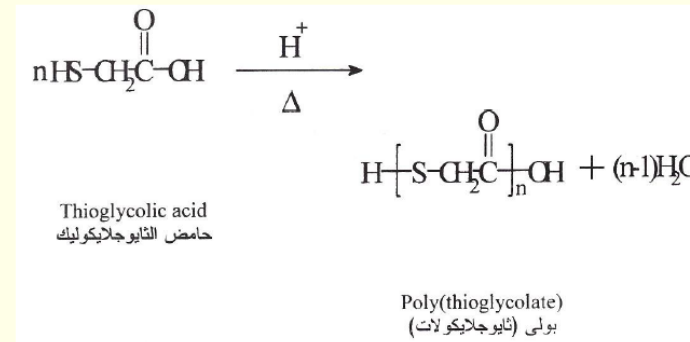
في هذا النوع من البلمرة (بلمرة النمو الخطي) لا يوجد مركز فعال (active center) كما هو الحال في البلمرة ذات النمو

المتسلسل، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها، فترتبط جزيئتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائي مير) (dimer) وقد يرتبط الثنائي مير مع مونومر ثالث لتكوين جزيئة ثلاثية (الثلاثي مير trimer) وهكذا كما هو مبين في المخطط التالي :

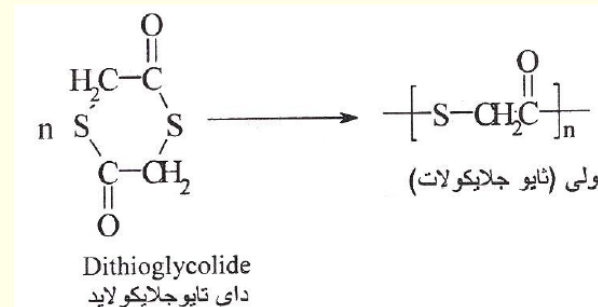


وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبياً ويمتاز هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة تفاعل مونومر مع مونومر آخر تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومر مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة (functional group)، وهذا يؤدي إلى تكون عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة في أطوالها. بمعنى آخر أن السلاسل البوليمرية الطويلة لا تتكون إلا في المراحل الأخيرة من التفاعل.

وهناك عدد كبير من البوليمرات يمكن أن تحضر باستخدام كلتا طريقتي البلمرة أي طريقة البلمرة الخطية (الخطوية) أو طريقة النمو المتسلسل فمثلاً يمكن تحضير بولي (ثايو جلايكولات) (poly(thioglycolate)) حسب ميكانيكية النمو الخطوي وذلك باستعمال حامض الثايوجلايكوليك كمونومر كما في المعادلة التالية :



كما ويحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل (chain growth) وذلك ببلمرة المونومر ثنائي ثايو جلايكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما يأتي :



يعد النايلون - 6 من البوليمرات المشهورة، ويمكن تحضيره من :

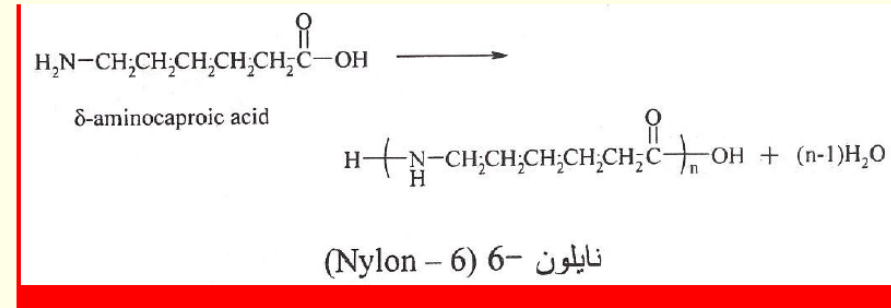
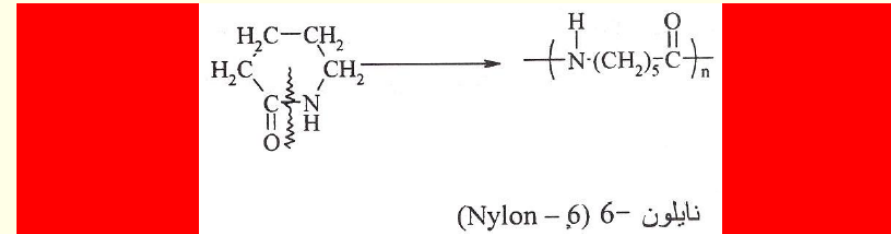
### (١) الكابرولاكتام (Caprolactam)

وهو علمياً يسمى : (2-oxohexamethylene amine)

(٢) أو يحضر من :

### (د- أمينو حامض الكبرويك $\delta$ -Aminocaproic Acid

كما هو مبين في التفاعلين الآتيين :



## ملخص للبلمرة ذات النمو التدريجي

البوليمرات التي تتكون بطريقة النمو التدريجي غير المستمر وتعرف ببوليمرات النمو التدريجي (step-growth) ومعظم بوليمرات التكثيف تنمو بهذه الطريقة.

يعرف هذا النوع من البلمرة ببلمرة التكثيف (condensation polymerization) وتدعى بوليمراتها ببوليمرات التكثيف (condensation polymers). تنتج هذه البوليمرات عن طريق تكثيف المونومرات الحاوية على مجموعتين فعاليتين (functional groups) أو أكثر.

### وفي هذه الطريقة

- ينمو البوليمر بمعدل بطيء وتدرجي
  - كما أن وزنه الجزيئي يكون منخفضاً نسبياً.
- ويجري التفاعل حسب ميكانيكية التفاعل الخطي التي سنتحدث عنها في فصل لاحق إن شاء الله.



## الفصل الرابع

### العوامل المحددة لصفات البوليمر

## الفصل الرابع

### العوامل المحددة لصفات البوليمر

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهي :

#### ١) الوزن الجزيئي للبوليمر

#### Molecular Weight of Polymer

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

## ٢) طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بطبيعة السلسلة الجزيئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام، وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقيّة في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية، أو أن البوليمرات التي تحتوي على الرابطة الإيثرية C-O-C (ether linkage) تمنح المادة قابلية المرونة (elasticity) وسهولة اللوي (flexibility) دون أن تنقطع، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط. إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة (Crystalline Structures).

## ٣) القوى الجزيئية : Molecular Forces

القوى الجزيئية تصنف إلى نوعين :

### القوى الضمنية :

أي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها وتسمى (intermolecular forces).

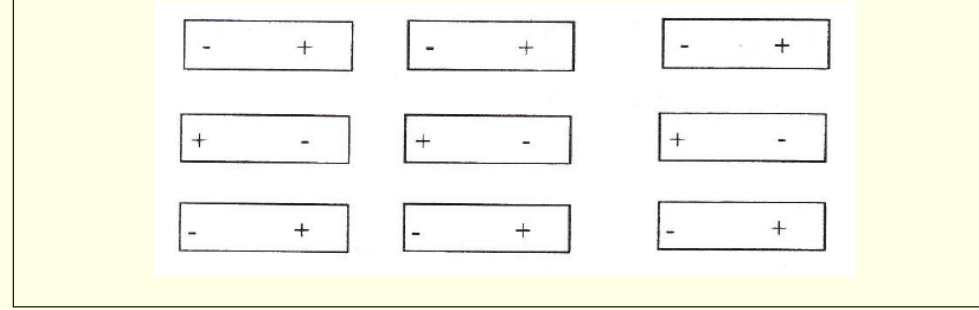
### القوى المؤثرة بين الجزيئات :

وهي تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة، أي أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها، وهي أنواع مختلفة كما يأتي :

### أ) تأثير الأقطاب بين الجزيئات Dipole Effect

يظهر هذا التأثير في الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الإيثيل ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$ ) حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزيئية الضعيفة (partial charges) والناجمة عن اختلاف ذرة الكلور والكربون في قابلية جذب الإلكترونات. ولذا فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في

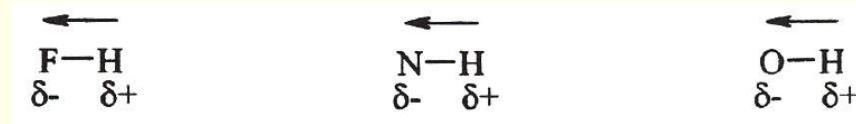
الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة، مثال ذلك جزيئات كلوريد الإيثيل الممثلة بالمستطيلات كما يلي :



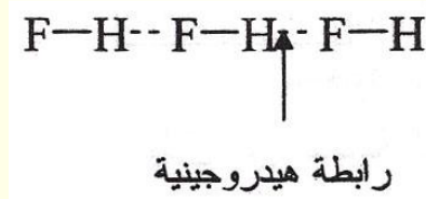
إن الترتيب المرسوم أعلاه يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها. ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة لها بالوزن الجزيئي. والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الإعتيادية بسبب هذه القوى القطبية التي تماسك الجزيئات بعضها البعض الآخر. وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب القطبية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود.

## ٢) الرابطة الهيدروجينية Hydrogen Bonding

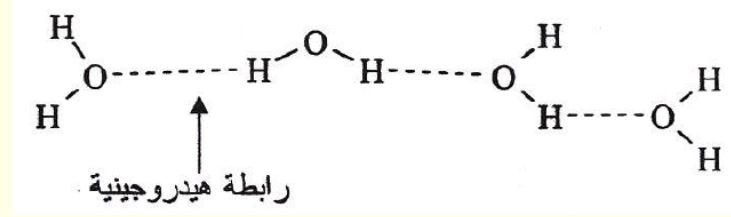
تتكون الرابطة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوي جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو (NH) أو HF. وتكون هذه المجاميع قوية الإستقطاب بفضل السالبية الكهربائية العالية لذرات الأكسجين والنيتروجين والفلور حيث ستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً كما يأتي :



تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزيئة بأكملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة. ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية. ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالي (5) كيلو سعر للمول الواحد وهي طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابطة العادية :



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



### ٣) 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 الكلوروفورم 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 الإستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الإستقطاب بالحث (induction).

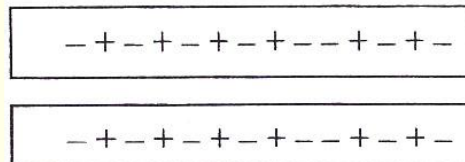
## ٤) قوى فان درفالز Vander Waals Forces

يمكن تقسيم هذه القوى الى نوعين هما :

### ١) قوى فان درفالز للجذب

#### Vander Waals Attraction Forces

وتسمى أحياناً بقوى لندن (London forces) وأحياناً بقوى الانتشار (dispersion forces). وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربية مؤقتة على الجزيئات. تنشأ الأقطاب المشحونة والوقتيّة هذه عن دوران الإلكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدي الى 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 :





## ٢) قوى فان درفالز 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 درفالز بين أن الجزيئات والذرات تتقارب في حدود معينة بحيث تصل إلى حد يصبح أي تقارب إضافي يؤدي إلى التنافر، وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات. إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصف قطر فان درفالز (Vander Waals's radius). عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفالز يحدث تنافراً يدعى (بقوى فان درفالز للتنافر).

# الفصل الخامس

## التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

## الفصل الخامس

### التفاعلات الكيميائية لتكوين البوليمرات

أولاً : بوليمرات التكثيف

فاعلية المونومر Monomer

يتميز المركب الكيميائي البسيط (المونومر) الذي يصلح لإنتاج البوليمرات التي عرفت ببوليمرات التكثيف بأن تكون له القدرة على التفاعل من طرفين على الأقل أو بمعنى آخر أن يكون له مركزى تفاعل (مجموعتين فعاليتين) أو أكثر.

**التوضيح :**

يحمل جزيء المونومر المناسب لعملية البلمرة بالتكثيف مجموعتين فعاليتين على الأقل (bi-functional)، إما أن تكون :  
(أ) من نفس النوع مثل :

(١) جزيئات الأحماض العضوية ثنائية الكربوكسيل  
(dicarboxylic)

(٢) أو الكحولات ثنائية الهيدروكسيل (glycols)

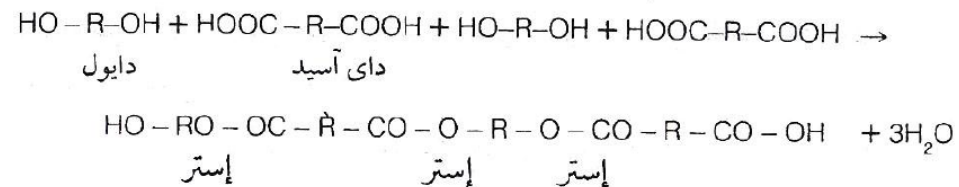
(٣) أو الأمينات الثنائية (diamines).

ب) وإما أن تكون المجموعتين الفعالتين من نوعين مختلفين ولكنهما قابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل :

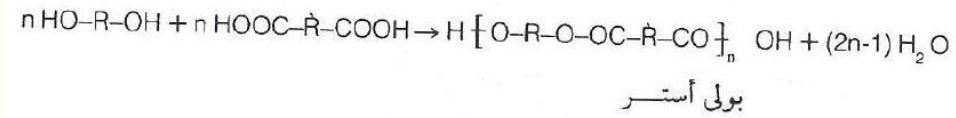
١) مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل كما في الأحماض الهيدروكسيلية (hydroxy acides)  
٢) أو مثل مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الأمين مثل الأحماض الأمينية (amino acids).

### التوضيح بالمعادلات :

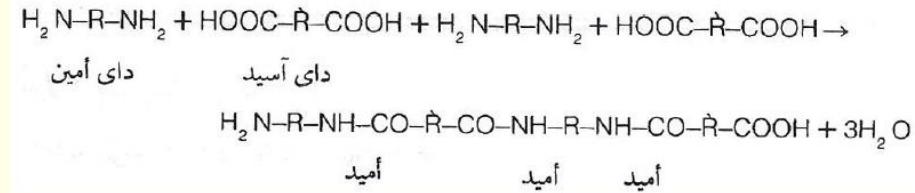
أ) في حالة وجود مجموعتين فعاليتين متشابهتين على جزيء المونومر مثل حمض ثنائي الكربوكسيل تجعل لهذا المونومر القدرة على التفاعل من طرفيه مع مونومر آخر يحمل مجموعتين هيدروكسيل (دايول) لتكوين سلسلة بوليمر بوصلة أستر بين وحدات الحمض ووحدات الدايول ويكون البوليمر الناتج من نوع البولي أستر بعد نزع عنصر الماء نتيجة لتفاعل التكثيف كالاتي :



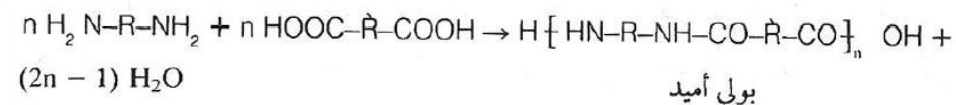
وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل باستخدام عدد (n) من  
جزيئات المونومر كالآتي :



كما يمكن تمثيل هذه الحالة بتفاعل حمض عضوي ثنائي  
الكربوكسيل مع جزيء مونومر يحتوي على مجموعتي أمين  
(داي أمين) لتكوين سلسلة من البولي أميد بعد نزع عنصر  
الماء نتيجة لتفاعل التكثيف الآتي :

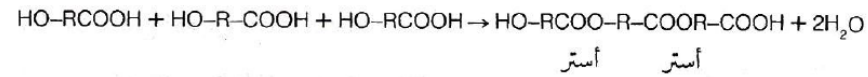


أو بصفة عامة يمكن عند تفاعل عدد (n) من جزيئات المونومر  
تمثيل التفاعل كالآتي :

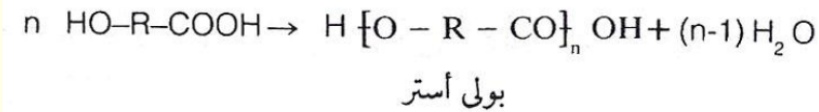


ب) في حالة وجود مجموعتين فعالتين على جزيء المونومر غير متشابهتين وقابلتين للتفاعل مع بعضهما مثل :

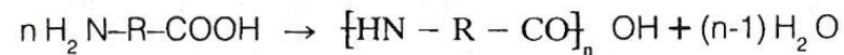
أ) الحمض الهيدروكسيلي (hydroxy acid) أو الحمض الأميني (amino acid) فإن جزيء المونومر في هذه الحالة يتفاعل مع نفسه ويمكن تمثيل التفاعل التكثيفي كالآتي :



وبصفة عامة يمكن تمثيل التفاعل في حالة استخدام عدد (n) من جزيئات المونومر لتكوين سلسلة من بوليمر البولي أستر الطويلة كالآتي :



كما يمكن تمثيل تفاعل تكوين سلسلة بوليمر البولي أميد من تفاعل جزيئات مونومر الحمض الأميني كالآتي :



وتسمى كل البوليمرات التي تكونت أعلاه من هذا النوع من المونومرات **ببوليمرات التكثيف** وتسمى عملية البلمرة بعملية **بلمرة التكثيف** وذلك لأن التفاعل الذي يتم خلال عملية البلمرة ما هو إلا تفاعل تكثيفي مثل تكوين الأستر أو تكوين الأמיד وينتج عنه نزع جزيء الماء.

### **التفاعلات الكيميائية المستخدمة في تكوين بوليمرات التكثيف**

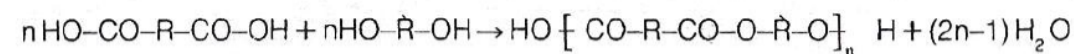
من التفاعلات العضوية الأكثر مناسبة لإنتاج بوليمرات التكثيف :

#### **(١) تفاعل تكوين الأستر**

وذلك بإحدى الطرق الآتية :

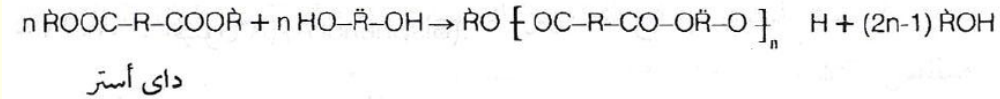
#### **أ) الأسترة المباشرة (Direct Esterification)**

يتم استخدام حمض ثنائي الكربوكسيل وكحول ثنائي الهيدروكسيل (الدايول) :



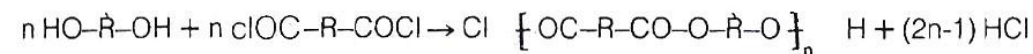
## ب) الأسترة عن طريق تفاعل تبادل الأسترة (Trans Esterification)

يتم بتفاعل داي أستر مع دايول بدلاً من تفاعل الداي أسيد (diacid) مع الدايول والمنتج الثانوي لتفاعل التكثيف يكون هو الكحول بدلاً من الماء.



## ج) الأسترة عن طريق تفاعل داي أسيد كلوريد (diacid chloride) مع الدايول :

وهو التفاعل المعروف باسم شوتان - بومان (Shottan-Bauman) والمنتج الثانوي لهذا التفاعل يكون حمض HCl

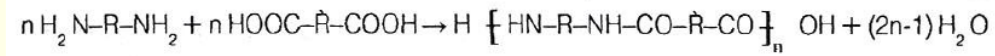




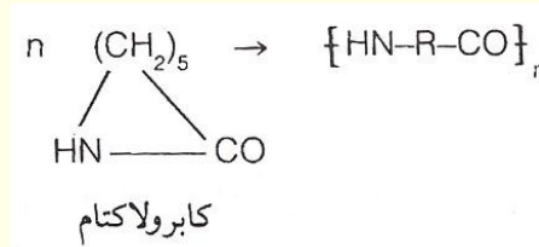
## ٢) تفاعل تكوين الأميد

وذلك بإحدى الطرق الآتية :

أ) تكوين الأميد بالتفاعل المباشر بين حمض عضوي  
ثنائي الكربوكسيل مع الداى أمين (diamine) :



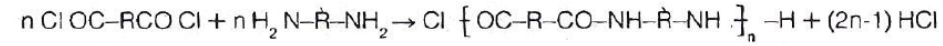
ب) إزالة عنصر الماء من الأحماض الأمينية  
(amino acids) أو فتح حلقة لاكتام الأحماض الأمينية  
كما يتمثل في تكوين بوليمر نايلون (6) من لاكتام حمض  
الكبرويك والمعروف باسم الكابرولاكتام :



حيث أن :  $(\text{CH}_2)_5 = \text{R}$

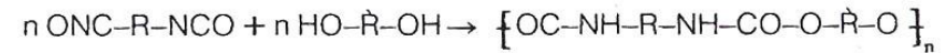
### ج) تكوين الأמיד بتفاعل شوتان – بومان :

أي يتفاعل داي أسيد كلورايد (بدلاً من الحمض العضوي) مع داي أمين :



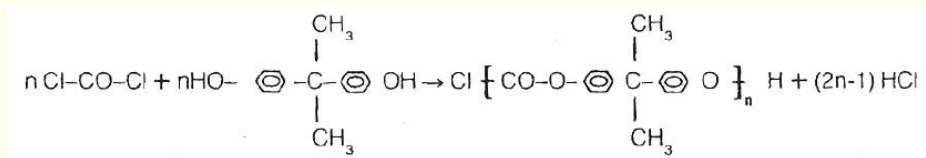
### ٣) تفاعل تكوين اليوريثان Poly Urethane

ويتم ذلك بتفاعل الدايلول مع داي أيسزوسيانات (diisocyanate) :



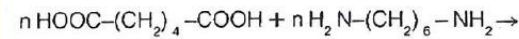
### ٤) تفاعل تكوين الكربونات (Poly Carbonate)

ومثال ذلك تكوين بوليمر البولي كربونات التجاري بتفاعل الفوسجين (phosgene) مع مركب (بس فينول A) : (bisphenol A)

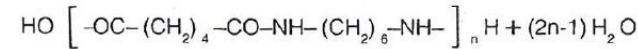


## مثال لبوليمرات البولي أميد (بلمرات النايلون)

يتكون بوليمر البولي هكساميثيلين أديب أميد (polyhexamethylene adioamide) وهو البوليمر المعروف بالإسم التجاري نايلون (66) (Nylon 66) نتيجة لتفاعل جزيئات مونومر حمض الأديبيك (adipic acid) مع جزيئات المونومر هكساميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine) وتتكون سلسلة البوليمر والذي هو عبارة عن بولي أميد بعد نزع الماء كالاتي :



هكساميثيلين داي أمين      حمض الاديبيك



نايلون (٦٦)

## ملحوظة :

ينتمي بوليمر النايلون (66) إلى مجموعة كبيرة من بوليمرات النايلون التي تنتج من بلمرة حمض عضوي ثنائي الكربوكسيل مع داي أمين، وطبقاً لعدد ذرات الكربون التي يحتويها كل من الأمين والحمض يتحدد الرقم الذي يكتب بجوار اسم النايلون، فمثلاً في حالة نايلون (66) فإن الرقم الأول (6) يدل على عدد

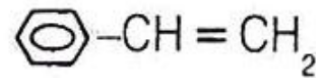
ذرات الكربون الستة الموجودة في الداى أمين، ويدل الرقم (6) الثاني على (اليمين) على عدد ذرات الكربون الستة الموجودة في حمض الأديبيك. ولذلك فهناك نايلون 6، نايلون (11) ونايلون (610) وهكذا طبقاً لعدد ذرات الكربون في المونومرات المختلفة

### ثانياً : بوليمرات الإضافة Addition Polymers

#### فاعلية المونومر : Monomer Reactivity

يتميز المونومر الذي يصلح لتكوين البوليمرات المعروفة باسم بوليمرات الإضافة بالخصائص التركيبية الآتية :

(١) أن يكون جزيء المونومر محتوياً على رابطة مضاعفة (double bond) من فصيلة الهيدروكربونات غير المشبعة المعروفة باسم الأوليفينات مثل مركبات الإيثيلين ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) والبروبيلين ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ ) ومركب الستيرين العطري :

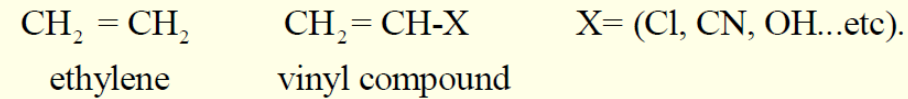


(٢) مركب حلقي يتكون من حلقة غير متجانسة مثل حلقة اللاكتونات (lactones) واللاكتامات (lactams) وكذلك الإثيرات الحلقية (cyclic ether).

## أنواع عوامل بدء التفاعل التي يتم بها تكوين بوليمرات الإضافة :

### ١) في تفاعلات الإضافة للمركبات التي تحتوي على الرابطة المضاعفة (double bond) :

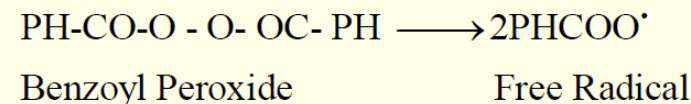
وهي مركبات الأوليفينات (الإيثيلين ومشتقات الإيثيلين المعروفة باسم مركبات الفينيل vinyl compounds).



### ويتم التفاعل في وجود عوامل بدء التفاعل الآتية :

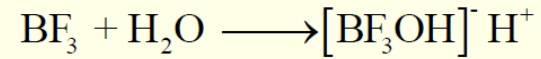
#### أ) الشقوق الحرة : Free Radicals

والتي تنتج من تكسير مركبات مثل مركبات البيروكسيدات (peroxides) مثل مركب بيروكسيد البنزويل (benzoyl peroxide).



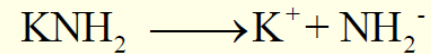
## ب) الأيونات الموجبة Cations

والتي تنتج من بروتون الأحماض المعدنية مثل (HCl) أو من  
أحماض لويس (Lewis acids) مثل  $\text{AlCl}_3$  و  $\text{BF}_3$  (في  
وجود الماء) لتعطي البروتون :



## ج) الأيونات السالبة Anions

ويمكن الحصول عليها من تأين الأميد مثل مركب أميد  
البوتاسيوم حيث أن أنيون الأميد ( $\text{NH}_2^-$ ) هو الذي يبدأ تفاعل  
البلمرة :



## د) استخدام عوامل بدء التفاعل غير المتجانسة

(Heterogeneous)

مثل العامل الحفاز المعروف باسم زيغلر – ناتا

(Zeigler – Nata) بعد اسم مكتشفه وهو يتكون من خليط من

الآتي :

أ) الكيلات الفلزات، مثل تراي إيثيل ألومينيوم  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

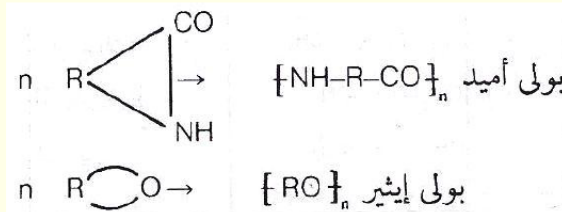
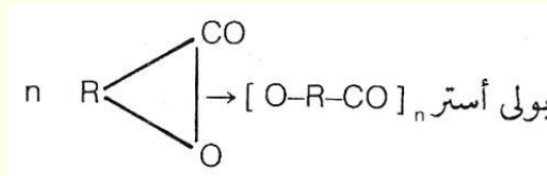
ب) هاليدات الفلزات، مثل رباعي كلورو التيتانيوم  $\text{TiCl}_4$

## ٢) تفاعلات فتح المركبات الحلقية غير المتجانسة

(Heterocyclic)

مثل حلقات اللاكتون (lactone) واللاكتام (lactam) ومركبات

الإثيرات الحلقية :



ويستخدم في عمليات بلمرة الحلقات غير المتجانسة المواد الحفازة الأيونية ولا تصلح الشقوق الحرة ولا العوامل الحفازة غير المتجانسة (زيجلر – ناتا) لبلمرة هذه الحلقات. وبذلك يمكن القول أن العوامل الحفازة الأيونية أكثر شيوعاً في استخدامها من الشقوق الحرة. والجدول الآتي يبين أمثلة لبعض مونومرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البوليمرات والنوع المناسب من العوامل الحفازة اللازم لبلمرتها.



جدول (١) : بعض مونومرات الفينيل التي تستخدم في إنتاج البوليمرات والنوع المناسب

من العوامل حفازة اللازم لبلمرتها.

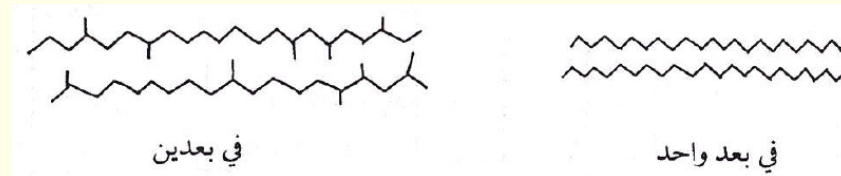
| المونومر                 | الصيغة التركيبية                                                                                    | عوامل حفازة متجانسة |          |         | عوامل حفازة غير متجانسة |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------|---------|-------------------------|
|                          |                                                                                                     | شقوق حرة            | كاتيونات | أنيونات |                         |
| الإيثيلين                | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$                                                                         | +                   | -        | +       | +                       |
| البروبيلين               | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$                                                               | -                   | -        | -       | +                       |
| البيوتين                 | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                                   | -                   | -        | -       | +                       |
| أيزوبيوتين               | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$             | -                   | -        | +       | -                       |
| ١، ٣- بيوتادين           | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                                                     | +                   | +        | -       | +                       |
| أيزوبرين                 | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | +                   | +        | -       | +                       |
| كلوريد الفينيل           | $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$                                                                         | +                   | +        | -       | +                       |
| كلوريد الفينيلين         | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$                 | +                   | +        | -       | -                       |
| تترافلورو إيثيلين        | $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$                                                                         | +                   | -        | -       | +                       |
| فينيل إيثر               | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{R}$                                                         | -                   | -        | +       | +                       |
| ميثيل أكريلات            | $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$                                                                    | +                   | +        | -       | +                       |
| أكريلونتريل              | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$                                                                 | +                   | +        | -       | +                       |
| الستيرين                 | $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$                                                      | +                   | +        | +       | +                       |
| * (+) يصلح ، (-) لا يصلح |                                                                                                     |                     |          |         |                         |

## ثالثاً : تكوين البوليمرات المتشابكة في الثلاثة أبعاد

### Three-Dimensions Network Polymers

#### أ) البوليمرات الطويلة (الخطية) Linear Polymers

البوليمرات التي تم ذكرها سابقاً تتكون نتيجة تفاعل المونومرات التي تحمل مجموعتين فعاليتين على طرفي جزيئتهما كما في حالات بوليمرات التكتيف مثل البولي أستير والبولي أميد. وكذلك في حالة مشتقات الفينيل التي تحمل رابطة مضاعفة. والبوليمرات الناتجة من هذه المونومرات تنمو خطياً (في بعد واحد فقط). وفي بعض الأحوال يحدث بعض التفرعات الجانبية من السلسلة وتظل هذه البوليمرات ممتدة رئيسياً في البعدين وليس في الثلاثة أبعاد، ذلك نظراً لعدم تشابك التفرعات من سلسلة مع تفرعات من سلسلة مجاورة بوصلات (روابط) Covalent.



ونظراً لامتداد البوليمر طولياً فقط، فإن السلاسل المجاورة ترتبط مع بعضها بقوى الجذب الثانوية الطبيعية (وليس بروابط تساهمية (Covalent) ولذلك عند تسخين هذه البوليمرات تتغلب الطاقة الحرارية على قوى الجذب الطبيعية الضعيفة عند درجة حرارة منخفضة لا تسبب إتلاف البوليمر ولكن يحدث نتيجة لفقد قوى الجذب أن تنزلق سلاسل البوليمر على بعضها وبذلك يتم صهر وإسالة هذه البوليمرات الطولية (linear). لذلك فإن هذه البوليمرات الطولية تصنف بأنها بوليمرات تلين بالحرارة أو ثيرمو بلاستيك (thermoplastic) وهي أساس كل البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية مثل بوليمرات النايلون والبولي أستر والبولي إيثيلين.

### ب) البوليمرات التي يمتد تركيبها في الثلاثة أبعاد Three Dimensional Network

إذا تميز المونومر الذي يدخل في عملية البلمرة بأنه يحمل أكثر من مجموعتين فعاليتين وهو ما يطلق عليه عديد التفاعلية (multifunctional) فإن ذلك يجعل البوليمر الناتج ينمو ويتفرع في الثلاثة أبعاد لأن التفرعات في هذه الحالة تتشابك مع بعضها بروابط كوفالنت وتكون ما يعرف بالشكل التركيبي الشبكي في الثلاثة أبعاد. وهذه البوليمرات نظراً لتشابكها

وتماسكها لا تسيل بالحرارة ولا تنصهر ويطلق عليها تصنيف  
البوليمرات التي تثبت بالحرارة أو الثيرموست Thermoset.

### أمثلة للبوليمرات التي تنمو في الثلاثة أبعاد :

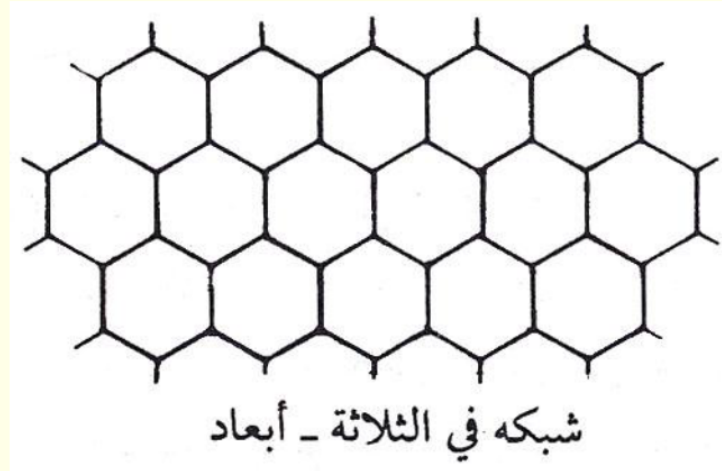
(١) بوليمرات الفينول فورمالدهيد phenol-formaldehyde

(٢) بوليمرات اليوريا فورمالدهيد urea-formaldehyde

(٣) بوليمرات الدايفينيل بنزين divinyl benzene

(٤) بوليمرات المطاط المفلكن vulcanized rubber

(٥) بوليمرات الجلسرين مع حمض الفيثاليك.



## رابعاً : البلمرة المختلطة Copolymerization

والبلمرة المختلطة تعني عملية بلمرة مونومرين مختلفين أو أكثر بطريقة البلمرة بالإضافة ويسمى البوليمر الناتج بالبوليمر المختلط Copolymer وذلك بالمقارنة بالبوليمر العادي.

### أنواع البوليمرات المختلطة

#### ١) البوليمرات المختلطة في سلسلة مستقيمة بدون تفرعات

وفيها الأنواع الآتية :

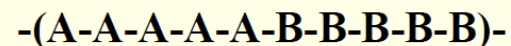
##### أ) النوع الأول :

يترايط المونومرين المختلفين (A, B) في سلسلة طويلة بحيث يتبادل المونومران تبادلاً تاماً ويسمى البوليمر المختلط المتبادل (alternate) ويمثل كالاتي :



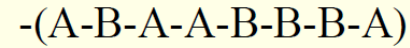
##### ب) النوع الثاني :

تتكون السلسلة من تبادل مجموعات من كل مونومر ويسمى البوليمر المختلط في هذه الحالة بالبوليمر المختلط ذو المجموعات المتبادلة (block copolymer) ويمثل كالاتي :



### ج) النوع الثالث :

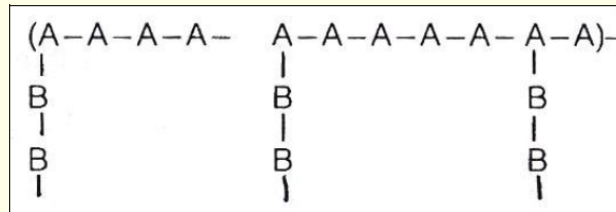
تتكون السلسلة من تبادل المونومرين بطريقة غير منظمة وعشوائية، ويطلق على البوليمر المختلط بالبوليمر المختلط العشوائي (random polymer).



### ٢) البوليمرات المختلطة في سلسلة متفرعة (في بعدين)

#### Two-dimensions

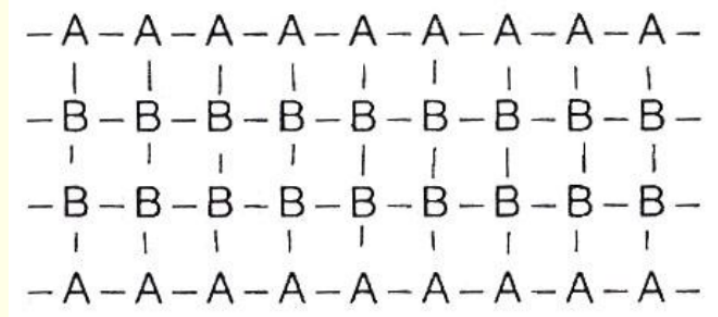
وهي البوليمرات المختلطة باشتباك (graft copolymer) وفي هذه البوليمرات المختلطة تكون هناك سلسلة من وحدات أحد المونومرين يشتبك بها عند نقاط معينة، سلاسل من وحدات المونومر الآخر. ويمكن تمثيلها كالاتي :



### ٣) البوليمرات المختلطة في الثلاثة أبعاد بشكل السلم

#### Ladder Copolymer

وتتكون هذه البوليمرات المختلطة من سلسلتين متوازيتين من أحد المونومرين وتتربط هاتان السلسلتان عند أماكن معينة بسلاسل قصيرة من المونومر الآخر مكونة حلقات مثل حلقات السلم. وهذا يمثل بوليمر مختلط على شكل شبكة من الثلاثة أبعاد :



**الفصل السادس**  
**البلمرة التكثيفية**  
**Condensation**  
**Polymerization**

---



تتشأ بوليمرات التكثيف من بلمرة مونومر واحد أو أكثر على شرط أن يحتوي كل مونومر على مجموعتين دالتين Functional Groups، في حالة تحضير البوليمرات الخيطية Linear Polymers، وعلى أكثر من مجموعتين لتحضير البوليمرات المتشابكة (crosslinked polymers).

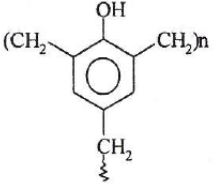
وفي حالة البلمرة التكثيفية ترتبط جزيئات المونومرات مع بعضها لتكوين الداي مير (dimer) والتراي مير (trimer) والتترا مير (tetramer)... وهكذا، أي أن المونومر يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل مؤلفاً جزيئات مؤلفة من وحدات تركيبية متعددة (oligomers)، ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية، فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية.

وتمتاز هذه البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة (interlinkage groups) بين الوحدات التركيبية ويعتبر هذا

الاختلاف جوهري بين بوليمرات الإضافة والبوليمرات التكثفية،

ويوضح الجدول (١) المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثفية.

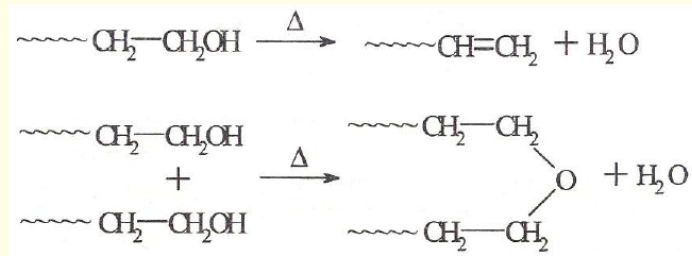
**جدول (١) : المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثفية**

| البوليمر                                               | التكيب الكيميائي<br>للوحدة المتكررة                                                                                                  | المجموعة الرابطة<br>Interlinkage Group                                                       |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| بولي إستر<br>Polyester                                 | $\text{HO} \left( \text{OC}-\text{R}-\text{CCOOR}'-\text{O} \right)_n \text{H}$                                                      | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$                  |
| بولي كربونات<br>polycarbonate                          | $\left( \text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right)_n$                                                        | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \end{array}$          |
| بولي أميد<br>polyamide                                 | $\text{H}(\text{NR}-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH})_n$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N}-\text{C}- \end{array}$                  |
| بولي إيثر<br>polyether                                 | $(\text{R}-\text{O})_n$                                                                                                              | -O-                                                                                          |
| بولي أسيتال<br>polyacetal                              | $\left( \text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{O} \right)_n$                                               | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$ |
| بولي يوريثان<br>polyurethane                           | $\text{H}(\text{OR}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NCO})_n$                                       | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$        |
| بولي يوريا<br>polyurea                                 | $\left( \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH} \right)_n$                                                                 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$                 |
| سليولوز<br>cellulose                                   | $\left[ \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4-\text{O} \right]_n$                                                                        | -C-O-C-                                                                                      |
| راتنجات الفينول فورمالدهيد<br>pheno-formaldehyde resin |                                                  | -CH <sub>2</sub> -                                                                           |
| بولي كبريتيد<br>Polysulphide                           | $(\text{R}-\text{S})_n$                                                                                                              | - S -                                                                                        |
| بولي سايلوكسان<br>Polysiloxane                         | $\text{HO} \left( \overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{Si}}}-\text{O} \right)_n \text{H}$                                    | - Si - O -                                                                                   |
| راتنجات اليوريا فورمالدهيد<br>Urea-Formaldehyde Resin  | $\left( \text{CH}_2-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CH}_2 \right)_n$                                 | -N-CH <sub>2</sub> -                                                                         |

ولقد وجد أن الحركية (kinetics) التي تتم بها البلمرة التكتيفية 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 أي تفاعلات أخرى عدا تفاعلات انتقال السلسلة النامية (chain transfer).

وعلى ذلك، ففي البلمرة ذات النمو المتسلسل لا يحصل هناك أي تغير في الوزن الجزيئي بعد أن يتكون البوليمر، بينما في البلمرة التكتيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، ففي المراحل الأخيرة فقط تحدث معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن وبذلك فإن الوزن الجزيئي في هذا النوع من البلمرة يزداد كلما استمرت عملية البلمرة (كلما زاد زمن البلمرة).

وعند تحضير البولي أسترات حيث أن جزءاً من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما هو مبين في المعادلات التالية :



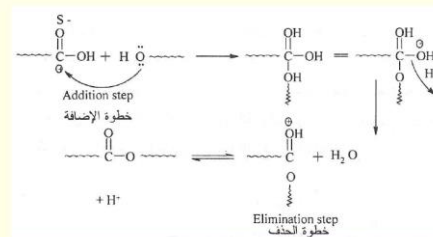
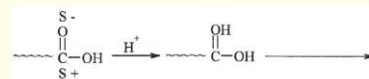
## تصنيف تفاعلات البلمرة التكثفية

### Classification of Condensation Polymerization Reactions

#### التفاعلات التي تحتوي ميكانيكية الإضافة الى الكربونيل ثم الحذف

#### Reactions Involving Addition-Elimination to the Carbonyl Group

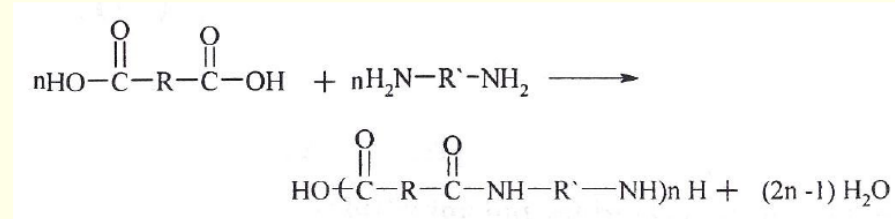
يتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما خطوة الإضافة إلى الرابطة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الأحماض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي غير مستقر، وتلي ذلك خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسيط ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية كما يلي :



ويشمل هذا الصنف عدداً كبيراً من التفاعلات أهمها :

## أولاً : تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أميدات Polyamides،

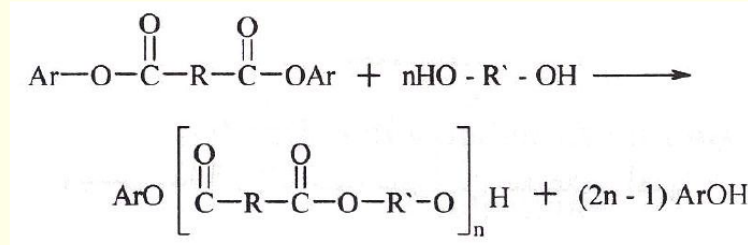
ويمكن إسراع هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة  
مثل الأحماض القوية أو أملاحها. ينجز التفاعل بتسخين المواد  
المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل  
تحت ضغط مخلخل.



## ثانياً : تبادل أو انتقال الإستر

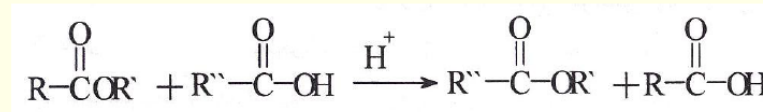
يتم هذا التبادل عادة بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي،  
ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة : R-ONa،  
PbO، Mg(OR)<sub>2</sub> وبورات الخارصين Zn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> وغيرها.  
ويسمى التفاعل هذا أحياناً بالتحلل الكحولي (alcoholysis) أي

تفاعل الكحول (من الأفضل أليفاتي) مع الإستر (ذو جزء كحولي أروماتي). يتم هذا النوع من التفاعل كما يلي :



### ثالثاً : تبادل مجموعة الأسيل في الأسترات

يتم هذا التفاعل بين أستر وحمض كربوكسيلي بوجود عامل مساعد حامضي عادة حيث يحدث تبادل بين مجموعة الأسيل (R-CO) العائد للإستر والحامض كما يلي :

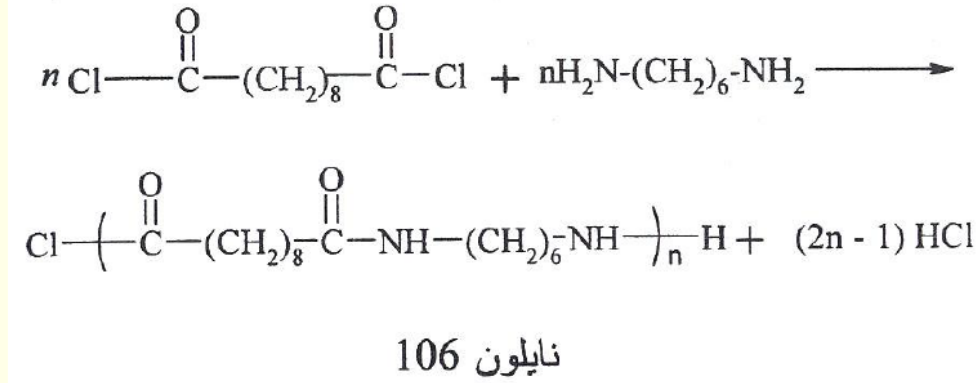
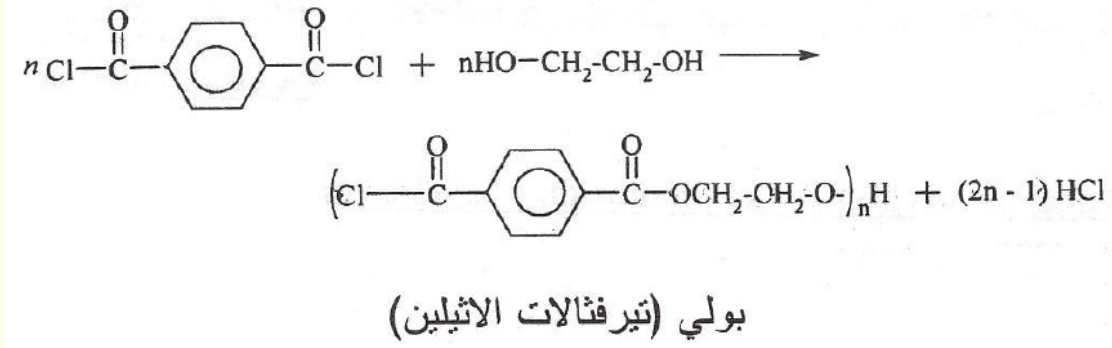


### رابعاً : تفاعل الكلوريدات الحامضية والأحماض اللامائية

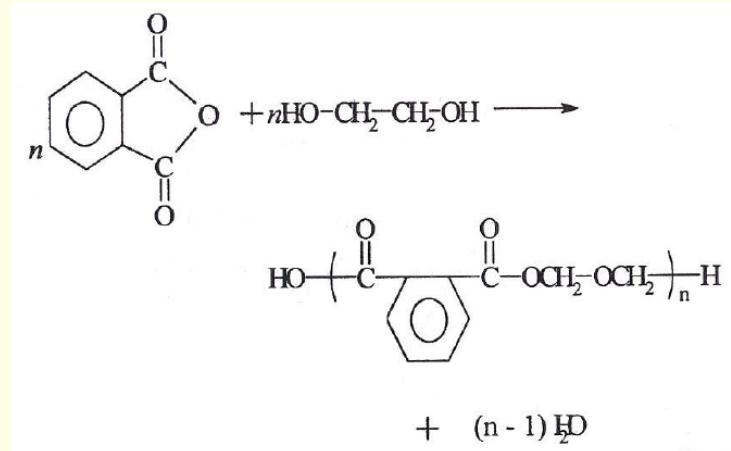
#### Reactions of Acid Chlorides and Anhydrides

تمتاز كلوريدات الأحماض (acid chlorides) والأحماض اللامائية (anhydrides) بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع

الجلايكولات أو المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أسترات  
أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات التالية :



إن تفاعلات الأحماض مع الجلايكولات مستعملة بكثرة لغرض  
إنتاج الراتنجات الألكيدية (alkyde resins). ولعل أهم هذه  
التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي  
(phthalic anhydride) مع جلايكول الإيثيلين :



## تفاعلات البلمرة التكثيفية

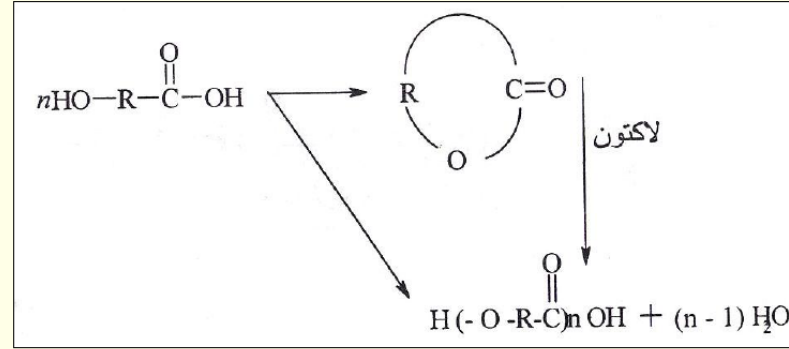
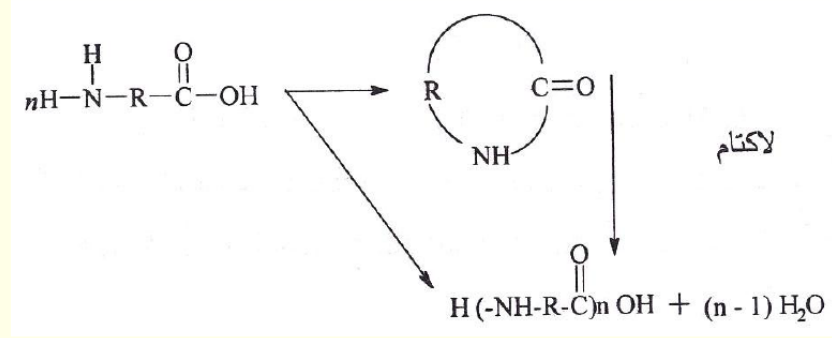
### أ) تفاعلات البلمرة المتضمنة تكوين

#### مركبات حلقة إضافية إلى السلاسل المفتوحة

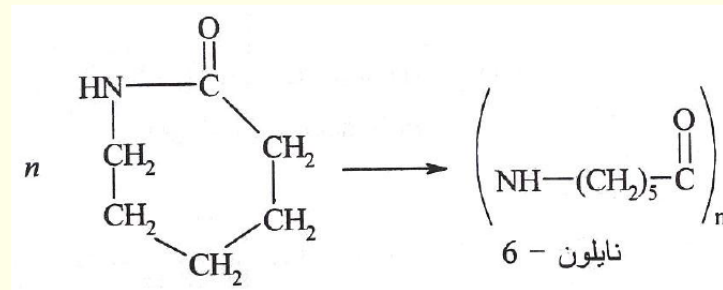
#### Reactions Involving the Formation of Cyclic Compounds Versus Polymeric Chains

من الأمثلة على ذلك مونوميرات الأحماض الأمينية (amino acids) وأحماض الهيدروكسي الكربوكسيلية (hydroxycarboxylic acids) التي بإمكانها أن تكون السلاسل البوليمرية أو مشتقات اللاكتام (lactam) واللاكتون (lactone) الحلقية على التوالي وكما هو مبين في التفاعلين الآتيين :





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

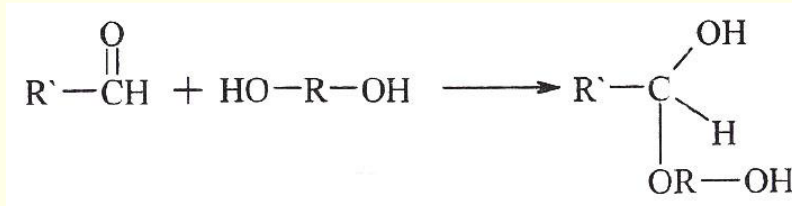


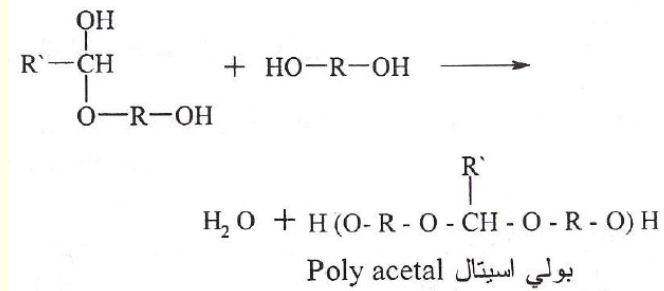
## ٢) تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض

### Carbonyl Addition – Substitution Reactions

وأهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الألد依يدات مع الكحولات، والتي تتم بخطوتين خطوة الإضافة الى الرابطة المزدوجة في مجموعة الكربونيل، م تتبعها خطوة التعويض (substitution).

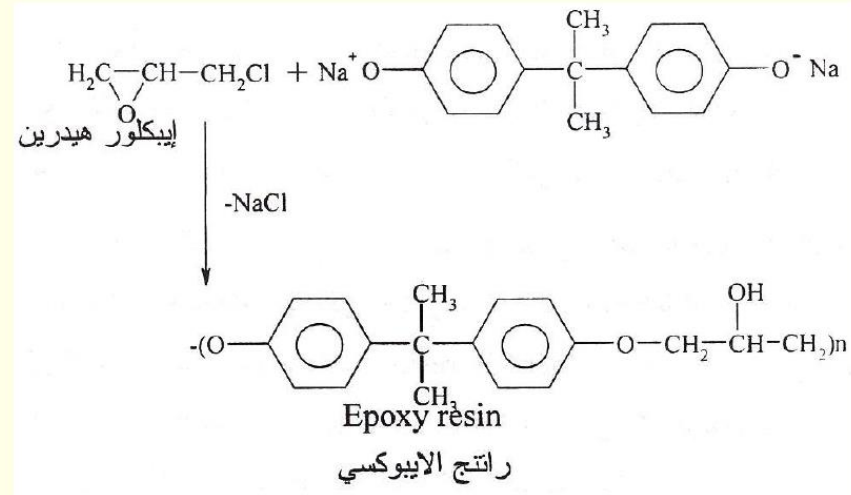
وهذا النوع من التفاعل يستخدم لتحضير بعض البوليمرات كالبولي أسيتالات وراتجات الميلامين- فورمالدهيد (melamine-formaldehyde)، وراتجات الفينول فورمالدهيد (phenol phormaldehyde resin) وراتجات اليوريا فورمالدهيد (urea formaldehyde resin). ويمكن توضيح خطوتي الإضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي أسيتال :



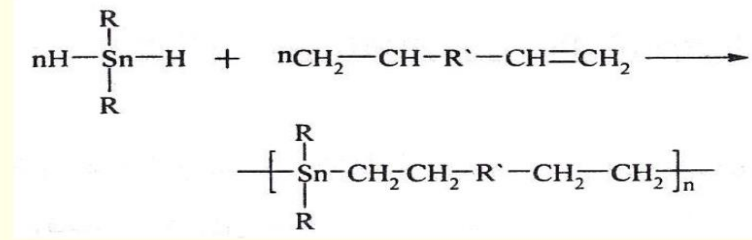


### ٣) تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية Nucleophilic Substitution Reactions

تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات أهمها هي راتجات الإيبوكسي (epoxy resins) تحضر من الإيبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكليوفيلية كقواعد لويس مثلاً :



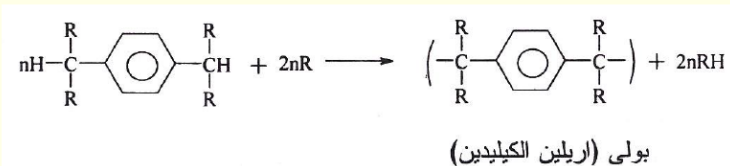
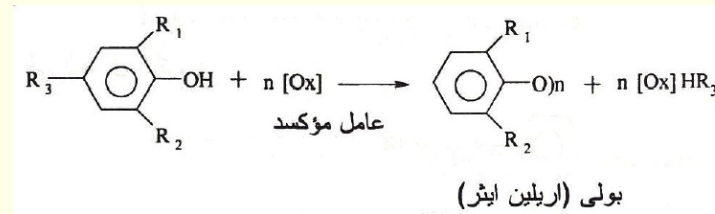
البوليمرات الناتجة من إضافة هيدريدات الفلزات العضوية إلى  
الرابطية المزدوجة :



### ٥) التفاعلات المتضمنة على ميكانيكية ازدواج الجذور الحرة

#### Reactions Involving Free Radical Coupling Mechanism

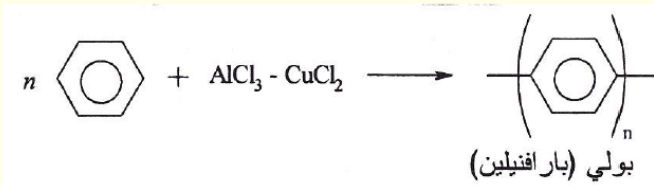
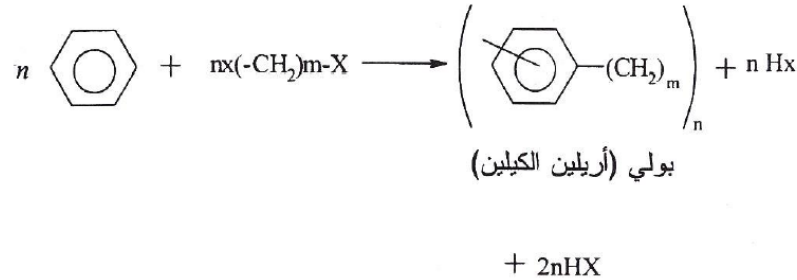
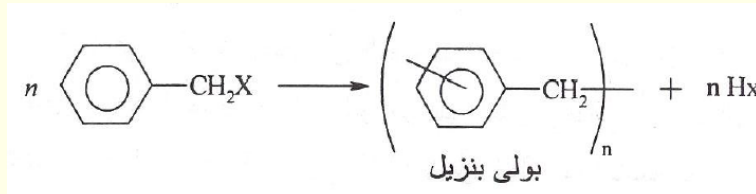
تستخدم تفاعلات ازدواج الجذور الحرة في تحضير عدد من  
البوليمرات التكثفية ولعل أهمها هي بولي (أريلين إيثر)  
والبوليمرات المحتوية على وحدات أستيلينية في تركيبها وبولي  
(أريلين الكيلدين) وغيرها، وتبين التفاعلات أدناه نماذج لهذه  
الأصناف الثلاثة من البوليمرات :



## ٦) تفاعلات التعويض الإلكتروفيلية للمركبات الأروماتية

### Aromatic Electrophilic-Substitution Reactions

تحضر هذه البوليمرات التكتفية باستخدام عوامل مساعدة ومن النوع المستخدم في تفاعلات فريدل - كرافت. وأهم هذه البوليمرات هي البولي بنزيل (polybenzyl)، والبولي (أريلين الكيلين) (poly (arylene - alkylene)) والبولي (بارافينيلين) (poly(p-phenylene)) كما في التفاعلات التالية :



الفصل السابع

البلمرة بالإضافة

Polymerization  
by Addition

---

## الفصل السابع

### البلمرة بالإضافة

#### Polymerization by Addition

يمكن تقسيم بلمرة الإضافة إلى نوعين رئيسيين هما :

(١) البلمرة ذات النمو المتسلسل بواسطة الجذور الحرة.

(٢) البلمرة ذات النمو المتسلسل الأيونية، وتكون على نوعين :  
البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية.

إذا كانت 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 الإلكترونية على الكربون المتصل بالرابطة المزدوجة. وفي هذه الحالة يفضل بلمرة المونومير بالميكانيكية الأنيونية (anionic polymerization)، كالأكريلونتريل مثلاً.

بينما إذا كانت المجاميع المعوضة واهبة للإلكترونات (electron donating groups) فإنها تزيد الكثافة الإلكترونية على الرابطة المزدوجة، ولذلك يفضل بلمرة مثل هذا المونومير بالطريقة الكاتيونية ومثال ذلك البروبيلين.

وبصورة عامة فإن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغياً يمكن بلمرتها بواسطة الجذور الحرة. ويوضح الجدول (١) أنواع البلمرة المناسبة لعدد من مونوميرات الفينيل المهمة تجارياً.

جدول (١) نوع البلمرة المناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل المهمة صناعياً

| المونومير                | التركيب الكيميائي                                                                                                                  | نوع البلمرة |          |         |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|----------|---------|
|                          |                                                                                                                                    | جذور حرة    | كاتيونية | أنيونية |
| إيثيلين                  | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                                                                          | ✓           | ✓        | ✓       |
| ١، ٣ - بيوتاديين         | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                                                                                      | ✓           | ✓        | ✓       |
| ١، ١ - داي الكيل أوليفين | $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$                                | ×           | ✓        | ×       |
| ستيرين                   | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$                                           | ✓           | ✓        | ✓       |
| أوليفين أحادي الهالوجين  | $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{X} \end{array}$                                                              | ✓           | ×        | ×       |
| أسترات الفينيل           | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$                                                  | ✓           | ×        | ×       |
| أكريلات الميثيل          | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OMe}$                                                  | ✓           | ×        | ✓       |
| أكريلونتريل              | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$                                                                                                  | ✓           | ×        | ✓       |
| ميثيل أكريلونتريل        | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$                                          | ✓           | ×        | ✓       |
| أكريل أميد               | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$                                                 | ✓           | ×        | ✓       |
| ميثيل أكريل أميد         | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \end{array}$ | ✓           | ×        | ✓       |
| إيثر الفينيل             | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$                                                                                   | ×           | ✓        | ×       |



## أنواع البادئات المستخدمة في البلمرة بواسطة الجذور الحرة

### Type of Initiators Used in Free Radical Polymerization

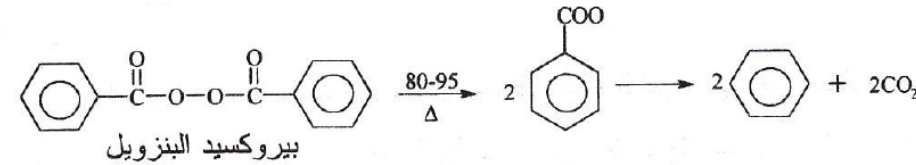
إن البادئات المستخدمة بشكل عام في هذه البلمرة هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة وقادرة على الارتباط بجزيئات المونومر، لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونومر، وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في فترة وجيزة من الزمن. وهناك أنواع مختلفة من هذه البادئات تستعمل في بلمرة مونومرات الفينيل ولكل منها ميزتها الخاصة التي تجعلها مناسبة لبلمرة مونومرات معينة ولاستخدامات وظروف معينة.

### أولاً : البادئات الحرارية Thermal Initiators

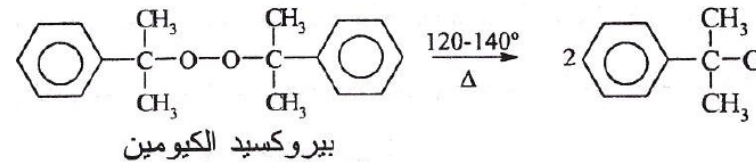
وتشمل هذه على مركبات غير مستقرة نسبياً وتتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة. ومن أهم أصناف هذه المركبات هي البيروكسيدات (peroxides) والهيدروبيروكسيدات (hydroperoxide) ومركبات الآزو (azo-compounds) والـداي آزو (diazo-compounds) وتسمى مثل هذه البادئات في بعض

الأحيان بالعوامل المساعدة الحرارية (الحفازات الحرارية) (Thermal Catalysts)، وهناك عدد كبير 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 (AIBN) azoisobuteronitrile والمعادلات التالية توضح ذلك :

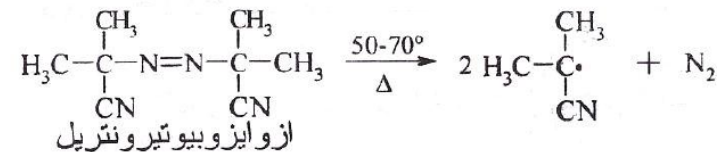
1.



2.

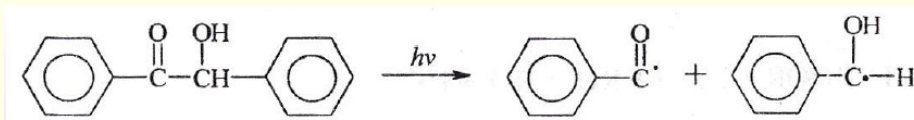
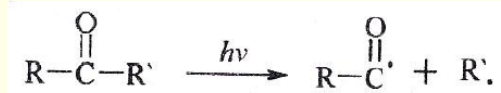


3.

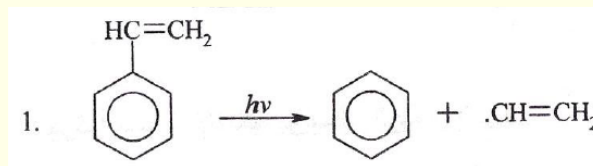


## ثانياً : البادئات الضوئية Photoinitiators

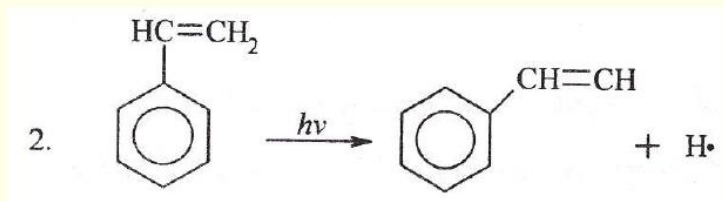
إن معظم المركبات التي تتفكك بتأثير الحرارة تتفكك أيضاً بتأثير الضوء وبطول موجي مكونة جذوراً حرة كما هو الحال مع بعض مركبات الكربونيل والهاليدات والمركبات العضوية المعدنية (organometallics) والمعادلات التالية توضح ذلك :



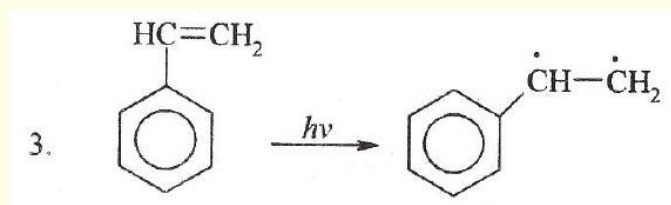
وقد تتكون الجذور الحرة من جزيئات المونومر نفسها، وذلك عند تعرضها لضوء ذي طول موجي معين، كما هو الحال مع الستيرين مثلاً الذي يكون جذوراً حرة قادرة على بدء تفاعلات البلمرة كما يلي :



أو



أو



### ثالثاً : بادئات الأكسدة والإختزال Redox Initiators

تستغل الكثير من تفاعلات الأكسدة والاختزال في تكوين الجذور الحرة، وهذه خاصية مهمة لأن تكون الجذور الحرة يتم بسرعة في درجات حرارة منخفضة تتراوح بين (0 - 50 °C) ، وتستعمل مثل هذه المواد بكثرة في البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization). وقد تكون تفاعلات الأكسدة والإختزال عضوية أو لا عضوية، ون أمثلة هذه التفاعلات تفكك البيروكسيدات بوجود أيونات الحديدوز كعوامل مختزلة كما يلي :



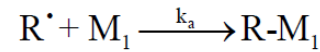
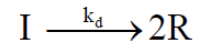
## حركية بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة

### Kinetic of Free Radical Addition Polymerization

بلمرة الإضافة بواسطة الجذور الحرة المتمثلة بخطوات البدء والتكاثر أو الانتشار والانتها. ولغرض توضيح حركية البلمرة بواسطة الجذور الحرة نأخذ مثلاً عاماً كالمونومير M والبادئ I :

#### (١) مرحلة البدء :

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



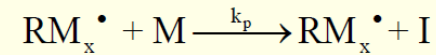
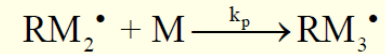
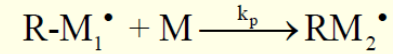
حيث أن :

$k_d$  : ثابت تفكك البادئ (decomposition constant)

$k_a$  : ثابت إضافة الجذر الحر الى المونومير.

## ٢) مرحلة التكاثر أو الانتشار Propagation Step

وتتضمن إضافة مزيد من جزيئات المونومير إلى المركز الفعال المتكون من مرحلة البدء كما يلي :



حيث :

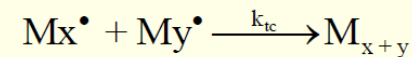
$k_p$  : يمثل ثابت سرعة التكاثر

يلاحظ أن ثابت السرعة لجميع خطوات التكاثر متساوي، لأن سرعة التفاعل لا تعتمد على حجم السلسلة البوليمرية.

## ٣) مرحلة الإنتهاء Termination

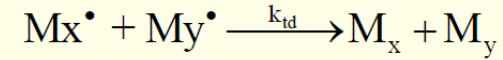
فتتضمن أكثر من نوع من تفاعلات الإنتهاء وأهمها :

أ) تفاعلات ازدواج الجذور الحرة (coupling)



## ب) تفاعلات الاضمحلال Disproportionation

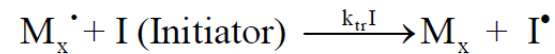
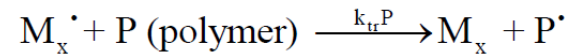
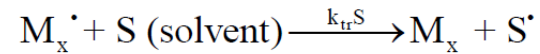
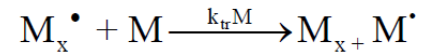
وتتم بين اثنين من السلاسل البوليمرية النامية حيث تتحول إحداها الى سلسلة منتهية برابطة مزدوجة والأخرى مشبعة :



## ج) تفاعلات انتقال السلسلة النامية

### Chain Transfer Reactions

قد تنتقل السلسلة النامية إلى جزيئة مونومير أو إلى جزيئة المذيب أو الى سلسلة بوليمر كما هو مبين أدناه على التوالي :



يمكن التعبير عن سرعة تفاعل البدء كما يأتي :

$$R_i = \left( \frac{-d[M^\bullet]}{dt} \right)_i = 2 f k_d [I]$$



حيث :

F : يمثل نسبة الجذور الحرة الفعالة الناتجة عن تفكك البادئ.

وبقصد بالفعالة هنا الجذور الحرة القادرة على النمو وتكوين السلاسل البوليمرية.

[I] : تركيز البادئ المستخدم في البلمرة

$R_i$  : سرعة تفاعل البدء

إن سرعة تفاعل الإنهاء هي مجموع سرع تفاعلات الإنهاء والتي تحدث فعلاً أثناء البلمرة، فإذا كان الإنهاء يحدث فقط من جراء ازدياد الجذور الحرة فتكون سرعة تفاعل الإنهاء كما يلي :

$$R_t = \left( \frac{-d[M^{\bullet}]}{dt} \right)_t = 2 k_t [M^{\bullet}]^2$$

أما إذا كانت جميع تفاعلات الإنهاء تحدث فعلاً فيعبر عن سرعة تفاعل الإنهاء كما يأتي :

$$R_t = 2 k_t [M^{\bullet}]^2 + k_{td} [M_x^{\bullet}] [M_y^{\bullet}] + k_{tm} [M_x^{\bullet}] [M] + k_{tr} [M_x^{\bullet}] [S] + k_{tp} [M_x^{\bullet}] [P^{\bullet}] + k_{ti} [M_x^{\bullet}] [I]$$

انتقال السلسلة  
الى المذيب

انتقال الى البوليمر

انتقال الى المذيب

انتقال الى المونومير

اضمحلال

ازدواج

باختيار ظروف البلمرة المناسبة يمكن التقليل من حدوث الكثير من تفاعلات الإنتهاء السابقة الذكر عدا تفاعل الإنتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة. ويلاحظ مما سبق أن تركيز الجذور الحرة  $[M^{\bullet}]$  يبقى ثابتاً خلال عملية البلمرة لأنه يحدث هناك نوعاً من الاتزان بين عدد المراكز الفعالة المتكونة وعدد السلاسل النامية المنتهية وعليه فإن سرعة تفاعل البدء تكون مساوية تقريباً لسرعة تفاعل الانتهاء عند حالة الاتزان أو ما يسمى بحالة الاستمرار أو الاستقرار (steady state).

$$R_i = R_t$$

وبالتعويض عن قيم  $R_i$  وعن  $R_t$  نحصل على :

$$R_i = \left( -\frac{d[M^{\bullet}]}{dt} \right)_i = 2 f k_d [I]$$

$$R_t = \left( -\frac{d[M^{\bullet}]}{dt} \right)_t = 2 k_t [M^{\bullet}]^2$$

at steady state :  $R_i = R_t$

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [M^{\bullet}]^2$$

$$[M^{\bullet}]^2 = \frac{2 f k_d [I]}{2 k_t}$$

$$[M^{\bullet}]^2 = \frac{f k_d [I]}{k_t}$$

$$[M^{\bullet}] = \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}}$$

$$[M^{\bullet}] = \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

أما سرعة تفاعل التكاثر أو الانتشار فيعبر عنها كما يلي :

$$R_p = \left( -\frac{d[M]}{dt} \right) = k_p [M][M^{\bullet}]$$

ويمكن التعويض عن قيمة  $[M^{\bullet}]$  في المعادلة

$$\left( [M^{\bullet}] = \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \right) \text{ من المعادلة } \left( R_p = \left( -\frac{d[M]}{dt} \right) = k_p [M][M^{\bullet}] \right)$$

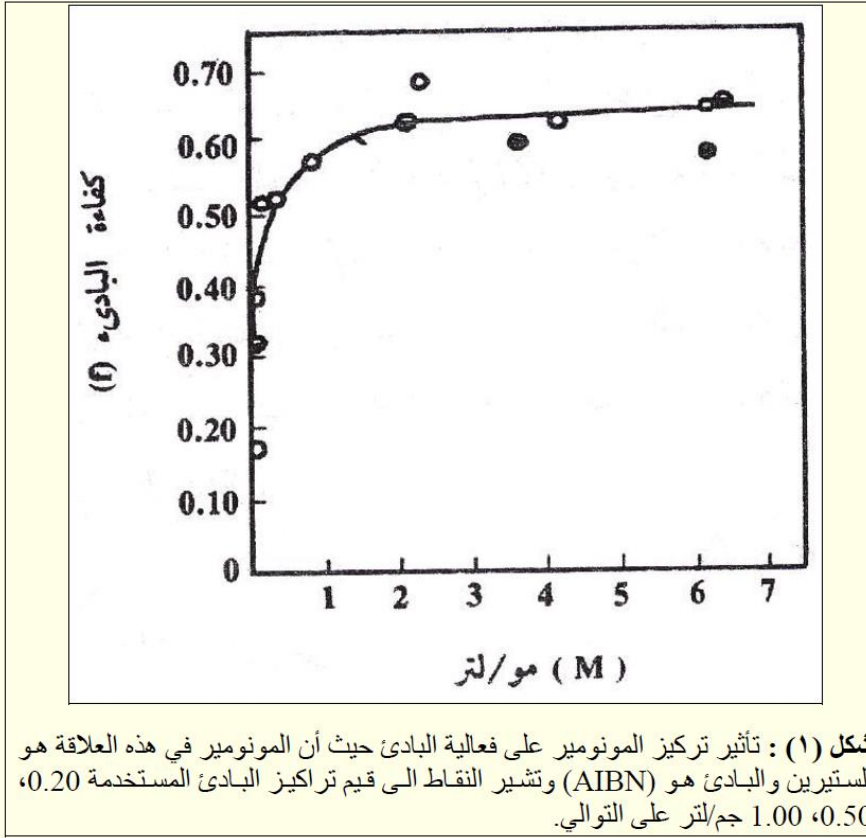
كما يلي :

$$\begin{aligned} R_p &= \left( -\frac{d[M]}{dt} \right) = k_p [M][M^{\bullet}] \\ \therefore [M^{\bullet}] &= \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \\ \Rightarrow R_p &= \left( -\frac{d[M]}{dt} \right) = k_p [M] \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

ويلاحظ أن سرعة البلمرة تتناسب تناسباً طردياً مع الجذر التربيعي لتركيز البادئ  $[I]^{1/2}$  وتركيز المونومير. ومن ناحية أخرى فقد وجد بأن قيمة (f) لا تعتمد على تركيز المونومير إذا كانت فعالية البادئ عالية، ولكن عندما تكون فعالية البادئ

منخفضة فإن قيمة (f) تعتمد على تركيز المونومير كما بالشكل

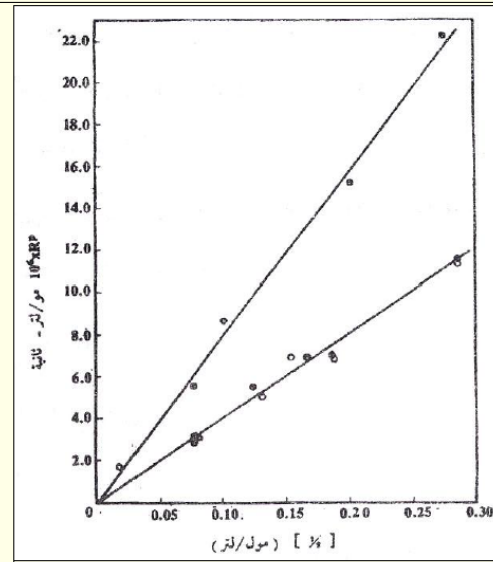
(١).



فعندئذ تصبح سرعة التفاعل تتناسب مع  $[M]^{3/2}$  ويبين الشكل

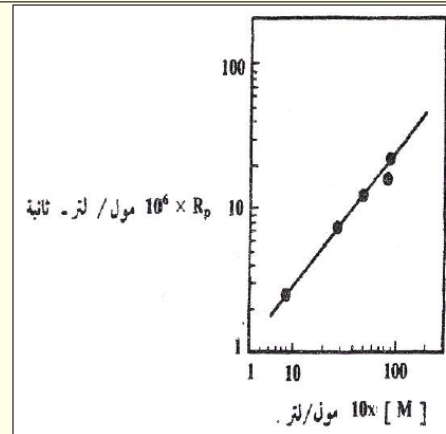
(٢) العلاقة بين سرعة البلمرة ( $R_p$ ) والجذر التربيعي لتركيز

البادئ  $[I]^{1/2}$ .



شكل (٢) : العلاقة بين سرعة البلمرة  $R_p$  والجذر التربيعي لتركيز الباديء ( $I^{1/2}$ ) لعدد من الأنظمة ميثيل ميثا أكريلات، بيروكسيد البنزويل عند (50 °C) وبنزوات الفينيل : (AIBN) عند (60 °C) (O).

أما الشكل (٣) فيوضح العلاقة بين  $R_p$  و  $[M]$ .



شكل (٣) : نموذج للعلاقة بين سرعة البلمرة  $R_p$  وتركيز المونومير وهي علاقة خطية من الدرجة الأولى، حيث أن هذه الدراسة أجريت على ميثيل أكريلات بوجود بيربنزوات البيوتيل الثالثي – داي ميثيل ثايو يوريا (الباديء من نوع الأكسدة والإختزال).

مكن التعبير عن معدل درجة البلمرة ( $\bar{D}_p$ ) بالمعادلة الآتية :

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{R_t}$$

حيث :

$R_t$  : تمثل سرعة تفاعل الإنتهاء أو مجموعة سرع تفاعلات

الإنتهاء. ويطلق أحياناً على النسبة  $\left(\frac{R_p}{R_t}\right)$  طول السلسلة

الحركية (kinetic chain length) التي تمثل عدد وحدات

المونومير المستهلكة للمركز الفعال الواحد، وعندما يكون

الانتهاء بسبب الازدواج عندئذ يعبر عن ( $\bar{D}_p$ ) كما يأتي :

$$\bar{D}_p = \frac{k_p [M][M^*]}{k_t [M^*]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [M^*]}$$

وبالتعويض عن قيمة  $[M^*]$  في العلاقة  $\left(\bar{D}_p = \frac{k_p [M]}{k_t [M^*]}\right)$  من

العلاقة  $[M^*] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t}\right)^{1/2}$  نحصل على :

$$\bar{D}_p = \frac{k_p [M]}{k_t [M^{\bullet}]}$$

$$\therefore [M^{\bullet}] = \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow \bar{D}_p = \frac{k_p [M]}{k_t \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \bar{D}_p = \frac{k_p}{(f k_d k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

يكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى ضعف معدل درجة البلمرة ( $\bar{D}_p$ ) إذا كان الإنتهاء يتم بسبب تفاعلات الازدواج. أما إذا كان الإنتهاء يتم بواسطة تفاعل الاضمحلال فيكون طول السلسلة الحركية مساوياً إلى معدل درجة البلمرة ( $\bar{D}_p$ ).

ولكن عندما يحدث الإنتهاء بسبب جميع الأنواع المختلفة لتفاعلات الإنتهاء فعندئذ يعبر عن درجة البلمرة ( $\bar{D}_p$ ) كما يأتي :

$$\bar{D}_p = \frac{\text{سرعة تفاعل تكاثر } R_p}{\text{مجموع سرع جميع تفاعلات الإنتهاء}}$$

$$\bar{D}_p = \frac{R_p}{f k_d [I] + k_{tr,m} [M] [M^{\bullet}] + k_{tr,s} [S] [M^{\bullet}] + k_{tr,I} [I] [M^{\bullet}]}$$

يمثل المقام فـي المعادلة

$$\left( \bar{D}_p = \frac{R_p}{f k_d [I] + k_{tr,m} [M] [M^*] + k_{tr,s} [S] [M^*] + k_{tr,I} [I] [M^*]} \right)$$

سرعة تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج، أو انتقال السلسلة الى المونومير، وإلى المذيب، وإلى البادئ على التوالي. ولغرض تبسيط المعادلة السابقة نرسم الى ثابت انتقال السلسلة بـ (c) Chain Transfer Constant نسبة الى سرعة التكاثر كما يلي :

$$\frac{k_{tr}}{k_p} = (c) \quad \begin{array}{l} \text{ثابت سرعة انتقال السلسلة الى نامية} \\ \text{ثابت سرعة تكاثر السلسلة} \end{array}$$

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

$$\begin{aligned} C_M &= \frac{k_{tr} \cdot M}{k_p} \\ C_s &= \frac{k_{tr} \cdot S}{k_p} \\ C_I &= \frac{k_{tr} \cdot I}{k_p} \\ \therefore \frac{1}{\bar{D}_p} &= \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3} \end{aligned}$$



يتبين من المعادلة

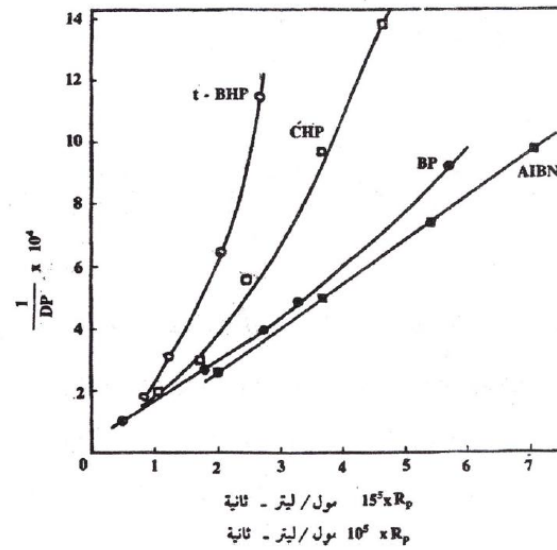
$$\text{مدى اعتماد} \left( \frac{1}{\bar{D}_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{k_t R_p^2}{k_p^2 f k_d [M]^3} \right)$$

درجة البلمرة على الأنواع المختلفة من تفاعلات الإنتهاء. وفي حالة غياب الناقلات للسلسلة النامية (chain transfer agents) يختفي الحد المحتوي على S من المعادلة، وعند التعويض عن قيمة  $R_p$  كما يلي :

$$\frac{1}{R_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

وتبين المعادلة  $\left( \frac{1}{R_p} = \frac{k_t R_p}{k_p^2 [M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \right)$  المهمة مدى اعتماد درجة البلمرة على سرعة التكاثر  $R_p$ .

ويبين الشكل (٤) اعتماد درجة بلمرة الستيرين على سرعة البلمرة  $R_p$  عند استعمال بادئات مختلفة، ويعزى الشذوذ عن الخط المستقيم إلى تفاعلات انتقال السلسلة التي تحدث في البلمرة.



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

شكل (٤)

## بعض البوليمرات الصناعية

### المحضرة بواسطة الجذور الحرة

#### أولاً : البولي إيثيلين المنخفض الكثافة

Low Density Polyethylene (LDPE)

يحضر البولي إيثيلين المنخفض الكثافة بواسطة البلمرة المتضمنة على الجذور الحرة. ويكون هذا البوليمر متفرعاً (branched)، ولهذا السبب تكون كثافته منخفضة نسبياً، ويعود سبب التفرع إلى انتقال السلسلة النامية إلى جزيئات البوليمر.

#### صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة

Manufacture of (LDPE)

إن أهم المشاكل التي تواجه صناعة البولي إيثيلين منخفض الكثافة تتعلق بالضغوط العالية المستخدمة في عملية البلمرة وكذلك مشكلة الحرارة العالية الناتجة ومشاكل التبريد والسيطرة على درجة حرارة البلمرة. تجري بلمرة الإيثيلين تحت ضغط يتراوح بين (1000 – 3000 atm) وعند درجات حرارة عالية قد تصل إلى (250 °C). وتبلغ حرارة بلمرة الإيثيلين

(heat of polymerization) حوالي (800 cal/g) مقارنة  
بحرارة بلمرة الستيرين التي هي (164 cal/g).  
وإذا لم تتم السيطرة على درجة الحرارة فإن درجة حرارة  
المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل درجة تفكك الإيثيلين ويتحلل  
إلى الكربون والميثان أو إلى الكربون والهيدروجين، وتفاعل  
التفكك هذا شديد الانبعاث للحرارة (exothermic) فقد تبلغ  
حرارة تفاعل التفكك إلى حوالي (34000 cal/mol)، أضف  
إلى ذلك سرعة التفاعل الكبيرة مما يستوجب الانتباه واتخاذ  
جميع الاحتياطات اللازمة لمنع انفجار المفاعل.

### **تقنيات بلمرة الإيثيلين**

تستخدم لبلمرة الإيثيلين نوعان من التقنيات :

- **الأولى** تتضمن استخدام مفاعلات الضغط (أوتوكليف autoclave) وتحتاج إلى معدات للتريك والتبريد. وتستخدم هذه التقنية لتحضير البوليمر على نظام الدفعات (batch system)
- **والثانية** تستعمل المفاعلات الأنبوبية (tubular reactors). وفيها تحاط أنابيب المفاعل بواسطة مكيف للحرارة ولا يحتاج

إلى معدات تحريك. وتصلح هذه التقنية للتحضير على النظام

المستمر (continuous system).

وتستخدم في بلمرة الإيثيلين أنواع مختلفة من البادئات (initiators) أهمها : الأكسجين النقي، والبيروكسيدات مثل : بيروكسيد البنزويل، والهيدروبيروكسيدات ومركبات الآزو. ويتم ضغط المونومير الحاوي على قليل من الأكسجين إلى المفاعل المسخن إلى درجة حرارة ( $190^{\circ}\text{C}$ ) وتحت ضغط يبلغ (1500 atm). 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 الإيثيلين غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل. وأخيراً يبرد منصهر البولي إيثيلين إلى دون درجة انصهاره البلورية حيث ينقل إلى وحدة تكوين الحبيبات.

### خصائص البولي إيثيلين الفيزيائية

- تتراوح كثافته بين ( $0.91 - 0.94 \text{ g/cm}^3$ ).
- تبلغ نسبة البلورة (crystallinity) فيه حوالي (50 – 60 %).
- لا يذوب في معظم المذيبات عند درجات العادية.
- تبلغ درجة انصهاره حوالي ( $120 - 130^{\circ}\text{C}$ ).

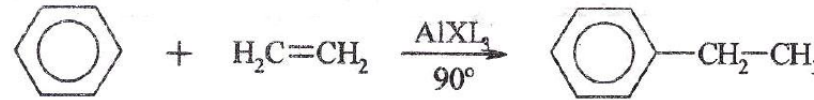
- للبولي إيثيلين مقاومة جيدة تجاه المواد الكيميائية كالأحماض والقواعد
- له مقاومة خفيفة تجاه الظروف الجوية كالأكسجين والأشعة فوق البنفسجية والأوزون وذلك بسبب وجود ذرة الهيدروجين على ذرة الكربون الثالثة (tertiary carbon atom) عند موقع التفرع على السلسلة البوليمرية لذلك تضاف إلى البولي إيثيلين عادة مواد مثبتة (stabilizers) ومضادات للأكسدة (antioxidants). ولعل أهم المثبتات المستخدمة بكثرة مع البولي إيثيلين هو الكربون الأسود.

### **ثانياً : البولي ستيرين (Polystyrene) وبعض مشتقاته المهمة**

يعتبر البولي ستيرين من البوليمرات الزجاجية (glass polymers) المهمة صناعياً. وهو من البلاستيكات المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وتبلغ درجة انتقاله الزجاجي حوالي ( $80^{\circ}\text{C}$ )، وهو يقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية والقواعد، ويذوب في العديد من المذيبات، وله الكثير من الاستخدامات البلاستيكية كصناعة الحاجيات المنزلية وفي صناعة البلاستيك المسامي (rigid foam) الصلب.

## تحضير البولي ستيرين

ويحضر البولي ستيرين من الستيرين وهذا يحضر من البنزين والإيثيلين وذلك بإمرار الإيثيلين في البنزين تحت ضغط وبوجود كلوريد الألومينيوم كعامل مساعد :



ثم تجرى لإيثيل البنزين الناتج عملية إزالة الهيدروجين (dehydrogenation) وذلك بإمراره على عامل مساعد مثل أكسيد الحديد أو أكسيد المغنسيوم في درجة حرارة (600 °C) حيث يتكون الستيرين وهذا ينقى تنقية جيدة قبل بلمرته. ويحضر البولي ستيرين تحت ظروف بلمرة مختلفة وذلك حسب الاستخدامات النهائية له.

## الطرق الصناعية لتحضير البولي ستيرين

ومن الطرق الصناعية لتحضير البولي ستيرين ما يأتي :

(١) البلمرة في المستحلبات

(٢) البلمرة في العوالق

(٣) البلمرة في المحاليل

٤) بلمرة الكتلة.

وتستخدم لإنجازها بادئات مناسبة مثل بيروكسيد البنزويل.  
وبلمرة الكتلة من أكثر هذه الطرق استخداماً على النطاق الصناعي وذلك بالرغم من مشاكل التبريد التي ترافق هذه التقنية.

### ثالثاً : كوبوليمرات الستيرين

#### Styrene Copolymers

يبلر الستيرين مع مونوميرات أخرى لتكوين كوبوليمرات مشتركة ذات صفات مرغوبة، وأهم المونوميرات التي يبلر معها الستيرين ولها أهمية صناعية هو البيوتادايين وذلك لتكوين مطاط الستيرين بيوتادايين (SBR) (styrene butadiene rubber) وتكون نسبة الستيرين فيه بحدود (25 %) من وزنه. ويحضر (SBR) عادة بالبلمرة في الوسط المستحلب.

### رابعاً : مطاط النيتريل

#### Nitrile Rubber

يطلق اسم مطام النيتريل على كوبوليمر الستيرين مع البيوتادايين والأكريلونتريل والمعروف تجارياً باسم مطاط (acry butadiene styrene) (ABS) ولهذا المطاط خصائص متميزة كمقاومته لفعل الزيوت والدهون،



- لذلك يستعمل بكثرة لصناعة أنابيب نقل الجازولين وفي صناعة مستودعات الوقود.
  - ويستعمل أيضاً كمادة لاصقة ممتازة لأنواع مختلفة من السطوح كالورق والجلد
  - وله بعض الاستخدامات الطلائية.
- تبلغ نسبة الأكريلونتريل في هذا المطاط حوالي (18 %) بالنسبة للمطاط ذات المقاومة المقبولة للدهون، و (40 %) بالنسبة للمطاط الشديد المقاومة لدهون. يحضر هذا المطاط بواسطة البلمرة المستحلبة (emulsion polymerization) وبطريقة مماثلة لبلمرة (SBR).

### خامساً : بولي كلوريد الفينيل

Poly(Vinyl Chloride (PVC)

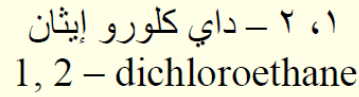
إن البلمرة بواسطة الجذور الحرة طريقة مألوفة لبلمرة كلوريد الفينيل (vinyl chloride) ومعظم انتاج البولي كلوريد الفينيل يحضر بواسطة البلمرة في العوالق (suspension polymerization) أو تجرى البلمرة عند حوالي (50 °C) وتحت ضغط (9 atm)، ويستخدم الضغط هنا لكي يبقى كلوريد الفينيل في الحالة السائلة ودرجة غليان المونومر هي (14 °C -). وتصل نسبة التحويل الى (88 %).

وبعد البلمرة تفصل الزيادة من المونومير غير المتفاعل تتبعها عملية تنقية وتجفيف PVC.

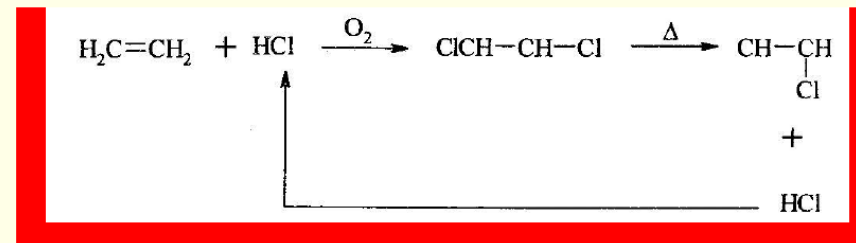
### تحضير مونومر كلوريد الفينيل

إن كلوريد الفينيل Vinyl Chloride هو المونومر المستخدم في تحضير الـ PVC ويحضر من الإيثيلين بخطوتين (two stage process)،

- الخطوة الأولى تتضمن إضافة كلوريد الهيدروجين بوجود عوامل مساعدة لتكوين :



- الخطوة الثانية : يسخن المركب الناتج بمعزل عن الهواء لتكوين كلوريد الفينيل وغاز كلوريد الهيدروجين الذي يعاد استعماله في المرحلة الأولى من العملية كما يلي :



## استخدامات بولي كلوريد الفينيل (PVC)

- يستهلك حوالي ثلث البولي كلوريد الفينيل المنتج لصناعة الورق والصفائح البلاستيكية المستخدمة بكثرة للبيوت الزجاجية. يضاف الى البوليمر المستخدم في هذه الأغراض نسبة من فثالات الداى أوكثيل تتراوح بين (20 - 30 %) كمادة ملدنة (plasticizer)
- يستخدم الـ (PVC) الملدن في إنتاج الجلد الصناعي المستخدم مثلاً في صناعة الحاقيات التي تصنع بطريقة القذف (extrusion)، منها الأغلفة العازلة للأسلاك الكهربائية وهذه تحتوي على ما يقارب الـ 30 % من فوسفات التراي بيوتيل و (5 % ) من المثبتات وبعض المواد الحشو (fillers) والمواد الملدنة. **وجدير بالذكر أن هذا النوع من الـ (PVC) يكون مقاوماً للحرائق بفضل المركب الفوسفوري المقاوم للاشتعال.** كما أن كميات كبيرة من الـ (PVC) تستخدم لصناعة الأنابيب البلاستيكية وتصنع جميعها بطريقة القذف.
- يشمل الثلث الأخير من استخدامات PVC للأغراض الطلائية Coating وبعض الإستخدامات البلاستيكية الأخرى كصناعة بعض الحاقيات المنزلية.

