

كيمياء البوليمرات Polymers Chemistry

البوليمر كلمة لاتينية تتكون من مقطعين Poly وتعني متعدد وبالانكليزية تعني many و mer وتعني الجزء الصغير وبالانكليزية Part .

جزئية البوليمر Polymer

يمكن تعريف جزئية البوليمر على أنها جزئية كبيره ، متكونه من ارتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيره بهيئة وحدات متكرره ، وهي مربوطه مع بعضها البعض عن طريق أواصر تساهمية ، لذا يعد المونومير Monomer او الوحدة المتكرره Repeat Unit بمثابة وحدة بناء جزئية البوليمر.

المونومير Monomer

عبارة عن جزئية بسيطة لها القابليه على الدخول في تفاعلات مع جزيئات أخرى متشابهه أو غير متشابهه لتكوين بوليمرات .

لا يمكن اعتبار أي جزئية بسيطة هي (مونومير) . هناك شروط معينه يجب أن تتوفر في الجزئية البسيطة من أجل أن تكون مونومير ، يجب أن تحتوي على موضعين أو (مجموعتين فعاليتين) للترابط على الأقل . إذا فإن الجزئية HO-R-COOH تحتوي على موضعين للترابط ، وهما الـ OH- و COOH- يمكن للجزئية أن ترتبط من خلالها . في حين تحتوي الجزئية RCOOH على موضع واحد للارتباط (أو مجموعه فعالة واحده وهـ الـ COOH- . لذا تعتبر الجزئية الاولى (مونومير) أما الجزئية الثانية فلا يمكن اعتبارها مونومير .

تعد الأصره المزدوجه في المركبات الأوليفينية مكافئا لموضعين للترابط عندما يهاجم جذر حر . كذلك هذا لايعني ان كل جزئية تحتوي على اصره مزدوجه يمكن ان تكون مونومير. يجب توفر امكانية دخول الجزئية في تفاعلات متسلسله Chain Reaction (أو تفاعل بلمرة) دون وجود عائق يمكن لجزئية المونومير ان تحتوي على اكثر من موضعين للارتباط (او اكثر من مجموعتين فعاليتين) عند ذلك نحصل على بوليمر متفرع polymer Branched عند بلمرة ذلك المونومير. يتم الحصول على البوليمر في عملية تعرف بالبلمره Polymerization . مثال على ذلك عند بلمرة الستايرين (مونومير) نحصل على (الولي ستارين) بوليمر .



يكتب البوليمر الناتج بالشكل رقم (1) وذلك للسهولة حيث يمثل الشكل رقم (2) الوحدة المتكرره او الوحدة التركيبية Structural Unit . والتي تكون مكافئة لجزئية المونومير او تنقصها ذرة او مجموعه من الذرات. ويمثل n عدد الوحدات المتكرره في السلسله البوليمرية . وعندما تتكون سلسله البوليمر من نوع واحد من الوحدات التركيبية ، فيعرف البوليمر الناتج بالبوليمر المتجانس Homopolymer . وغالبا ماتستخدم كلمة بوليمر فقط للتعبير عن ذلك.

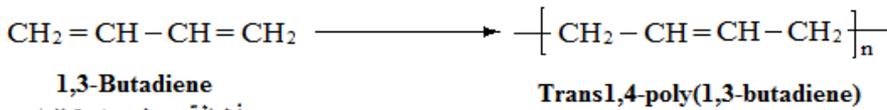
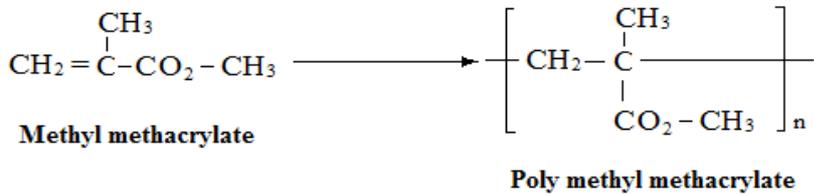
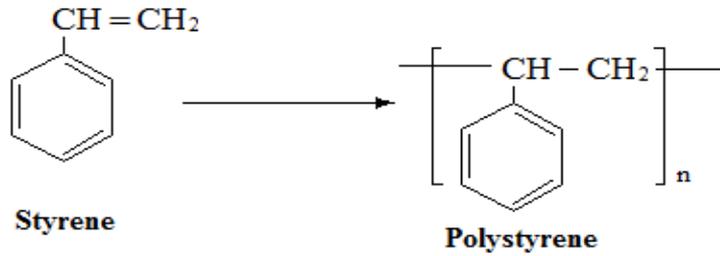
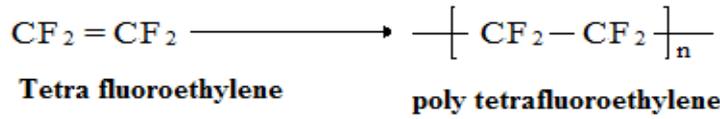
البوليمرات اما ان تكون خطيه او متفرعة او متشابكه . في البوليمرات الخطية Linear Polymers تكون الوحدات التركيبية او المتكرره مرتبطة مع بعضها البعض بشكل خطي مشكله سلاسل بوليمرية طويلة

أما في البوليمرات المتفرعة Branched Polymers فالبوليمر يحوي على تفرعات تختلف من حيث النوع والموقع والطول بالنسبة للسلسله البوليمرية . وقد تتكون التفرعات نتيجة لتحضير البوليمر من مونومير يحوي على أكثر من موضعين للارتباط (أكثر من مجموعتين فعاليتين) او بسبب حدوث تفاعلات جانبيه اثناء عملية البلمرة .

أما بالنسبة للبوليمرات المتشابكة Cross Linked Polymers فهي تلك البوليمرات التي تكون فيها السلاسل البوليمرية متشابكة ومرتبطة مع بعضها البعض في اكثر من موقع . يعبر عن مقدار التشابك بدرجة التشابك Degree of Crossing . تؤثر درجة التشابك والتفرعات وطريقة توزيع المونومير في السلسله البوليمرية على الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية للبوليمر.

وعند اكمال عملية البلمرة Polymerization ينتج بوليمر يكون وزنه الجزيئي عالي جدا". وهناك نوعان من البوليمرات وهي:-

1. بوليمرات الاضافة Addition Polymers

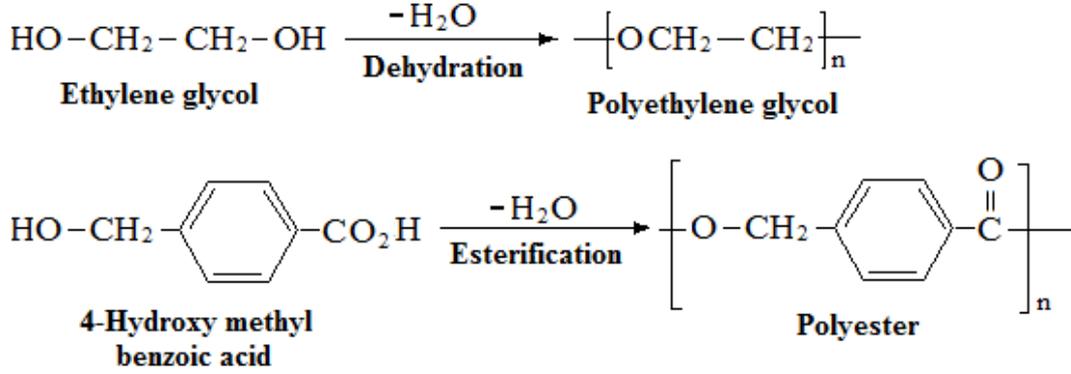


أضافة من نوع 1,4 للدايين



تفاعل فاتح للحلقه المجهد

2. بوليمرات التكثيف Condensation Polymers



أما درجة البلمرة (The degree of polymerization) ويرمز لها بـ DP فتعني عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر ، ولها علاقة بطول السلسلة ، ومثال على ذلك بلمرة أسيتات الفينيل Vinyl acetate .



M.W ≈ 86

n - تمثل درجة البلمرة DP (لاحظ n لم ترد في بعض المعادلات لكونها متغيرة وتعتمد على عملية إنهاء التفاعل). وبناء على ذلك يكون الوزن الجزيئي لسلسلة واحدة من البوليمر مساويا" لحاصل ضرب درجة البلمرة في الوزن الجزيئي للوحده المتكرره ، مثال ذلك في بلمرة أسيتات الفينيل ، إذا كانت قيمة درجة البلمرة هي 500 ، يكون الوزن الجزيئي للبوليمر كالاتي:-

$$\begin{array}{l}
 \text{الوزن الجزيئي للبوليمر} = \text{درجة البلمرة} \times \text{الوزن الجزيئي} \\
 \text{الوزن الجزيئي للبوليمر} = 86 \times 500 \\
 = 43000
 \end{array}$$

ونظرا" لتغير أطوال السلاسل البوليمرية ، يستخدم عمليا" معدل درجة البلمرة DP (The average degree of polymerization) .تمتاز البوليمرات بكبر وزنها الجزيئي الذي قد يصل الى أكثر من مليون غم/مول. أما مايعرف Oligomers فهي مواد تحلل من حيث خواصها ووزنها الجزيئي الذي يتراوح ما بين 500-5000 مكانا" وسطيا" بين المونوميرات والبوليمرات ، ويستفاد منها في تحضير البوليمرات المشتركة.

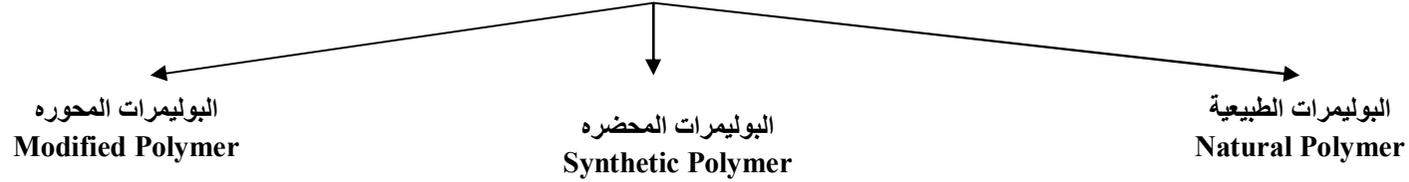
تصنيف البوليمرات

Polymers Classification

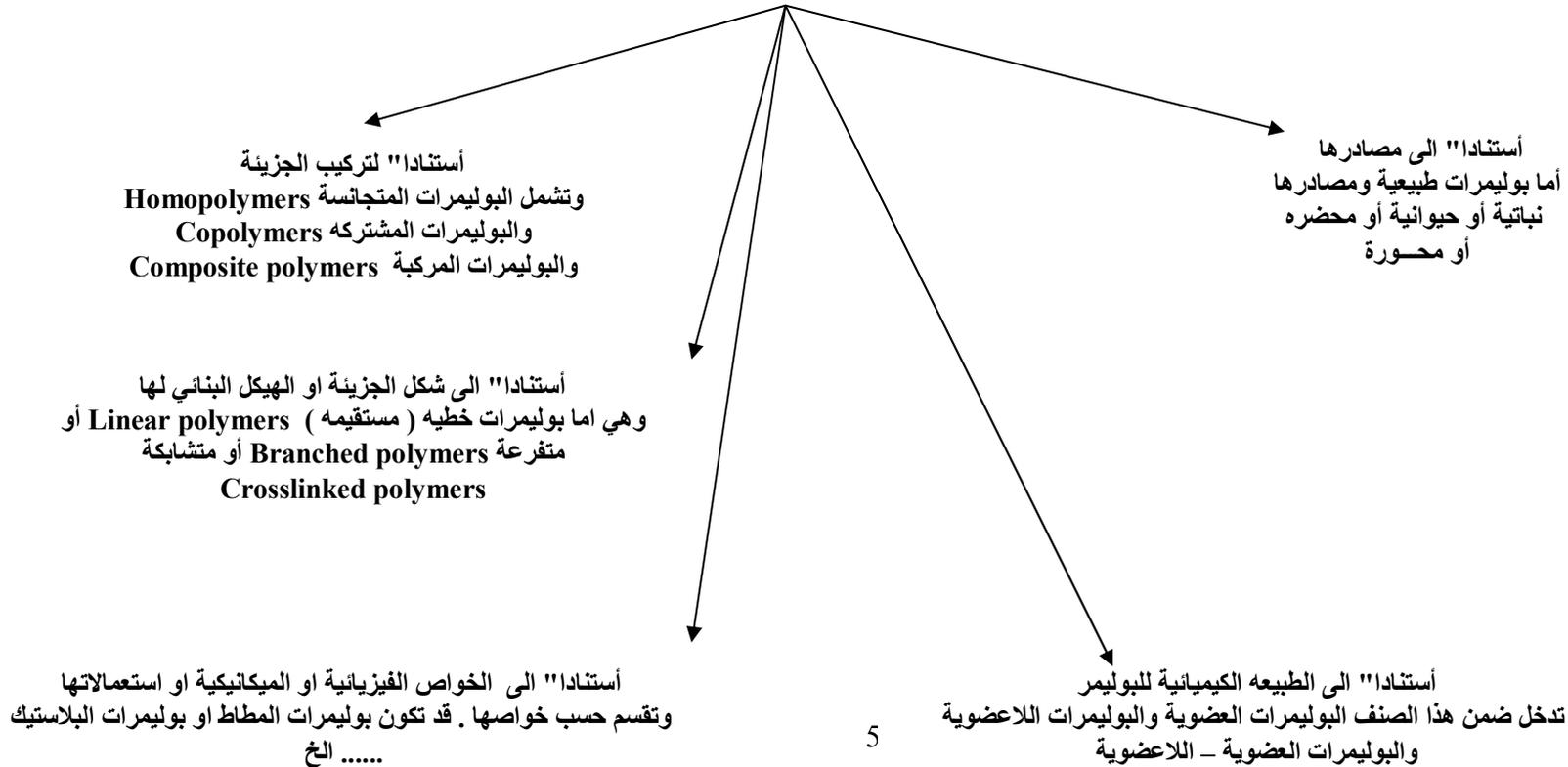
- هناك طرق عديدة لتصنيف البوليمرات . يمكن تصنيف البوليمرات حسب منشأها الى ثلاثة اصناف وهي :-
1. البوليمرات الطبيعية
 2. البوليمرات الصناعية
 3. البوليمرات المحورة
- وبالوقت الحاضر يعتمد على تصنيف البوليمرات اعتمادا" على مصادر البوليمرات بشكل عام ، وكالاتي :-

Polymers Classification تصنيف البوليمرات

هناك طرق عديدة لتصنيف البوليمرات ، يمكن تصنيف البوليمرات حسب منشأها الى ثلاثة اصناف



وبالوقت الحاضر تصنف البوليمرات اعتماداً على مصادرها بشكل عام وكالاتي :-



1. أستناداً إلى مصادرها

فهي أما بوليمرات طبيعية Natural Polymers ويمكن الحصول عليها من مصدرين نباتي و حيواني ، تشمل البوليمرات الطبيعية مثل القطن والزيتون النباتية والمطاط الطبيعي والاصماغ والصوف والحريز والشعر والجلود.أو بوليمرات صناعية أو مصنعة Synthetic Polymers وهي البوليمرات التي يتم تحضيرها من جزيئات صغيرة (المونوميرات) وتشمل المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي واللواصق والالياف الصناعية وغيرها من المواد التي يصنعها الانسان. وهناك البوليمرات المحورة Modified Polymers وهي البوليمرات التي يحصل عليها من البوليمرات الطبيعية والتي جرت عليها بعض التغيرات في تركيبها الكيميائي نتيجة لبعض التفاعلات الكيميائية ، ومن أمثلة ذلك خلاص السيليلوز ونترات السيليلوز.

2. أستناداً إلى شكل الجزيئة أو الهيكل البنائي لهاأ- البوليمرات المستقيمة (الخطية) أو الخيطية أو المستمرة Linear- Polymers

وهي نوع من أنواع البوليمرات تترتب فيها الوحدات البنائية بشكل خطي متواصل ، لاتكون فروع جانبية (عدا المجاميع المتدللية) ومن أمثلتها Polyethylene و Polypropylene و Polyvinylchloride (الكلور لايعتبر فرع لأن المجاميع المرتبطة كانت أصلاً" موجوده في المونومير) وتشمل أيضا" البوليمرات التي يدخل في تركيبها حلقة البنزين أو مجموعة المثلل.

ب- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

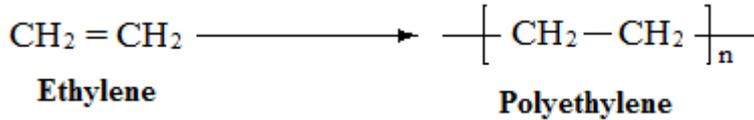
في هذا النوع ترتبط الوحدات البنائية مع بعضها وتكون فروع جانبية بالسلسلة البوليمرية بسبب استعمال مونوميرات متعددة المجاميع الفعالة أو بسبب حدوث تفاعلات جانبية ، فتكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع (المواد الأولية فيها مجاميع فعالة عديده) مثال ذلك البوليمرات المشاركة المطعمة .

ج- البوليمرات المتشابكة Cross-linked Polymers

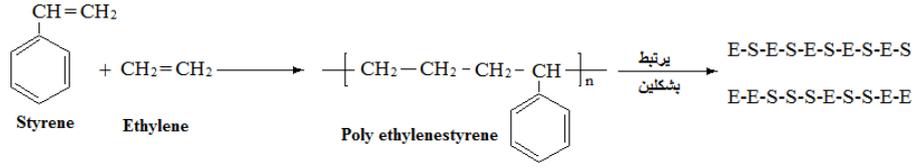
هنا ترتبط سلاسل البوليمر مع بعضها البعض بسلاسل كبيرة أو صغيرة ، حيث تكون مرتبطة مع بعضها بأكثر من موقع وأكثر من اتجاه ، وتكون بثلاث أبعاد وتظهر بشكل متشابك . ومن أهمها بوليمرات الفينول – فورمالديهايد ، واليوريا- فورمالديهايد ، وبعض أنواع الپولي أسترات المتشابكة .

3. أستناداً لتركيب الجزيئة .أ- البوليمرات المتجانسة Homo-Polymers

في هذا النوع تتكون جزيئة البوليمر من وحدات بنائية (مونوميرات)تكون جميعها من نوع واحد كما في متعدد الاثيلين.

ب- البوليمرات المركبة (المتركبة أو المشتركة) أو الأسهمية Co-polymers

تتألف جزيئة البوليمر من وحدات بنائية مختلفة (أي أكثر من نوع واحد) في الوحدات البنائية او ان ترتبط جزيئتان بوليمرتان كبريتان بعضهما البعض مثل متعدد اثيلين ستايرين



المركبات المركبة منتظمة وهناك غير منتظمة (تدخل ضمن Co-polymers) .

4. أستناداً الى الطبيعة الكيميائية للبوليمر.

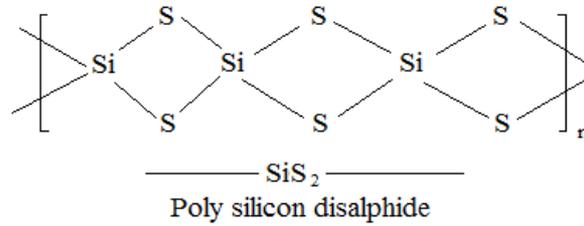
أي التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية ، كونها بوليمرات (عضوية أو لاعضوية) أو قد تكون (لاعضوية-عضوية). العضوية تحضر من مونومير عضوي أي مادة أولية عضوية وهذا الصنف الكبير والواسع ، وهو أحد الاصناف المهمة لان معظم اللدائن والورق وكثير من الصناعات تدخل ضمن هذا الصنف.

أ- البوليمرات العضوية Organic Polymers

وهو النوع الاكثر والاسع وجوداً ويتم تحضيره من واحده او اكثر من المركبات العضوية ، وهو اكبر صنف وأهمها في الصناعة – سنركز على دراستها . لان معظم صناعات المنتجات من هذا النوع.

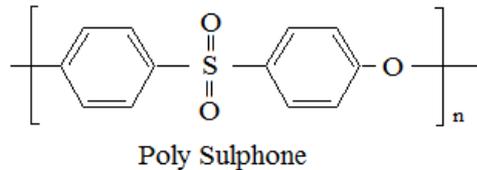
ب- البوليمرات اللاعضوية Inorganic Polymers

تتكون من مركبات غير عضوية مثل الفسفور ، البورون ، الكبريت ... الخ ومن أمثلتها ارتباط السيليكون مع الكبريت في بوليمر Poly silicon disulphide . متعدد ثنائي كبريتيد السيليكون – بوليمر مقاوم جيد للحراره ويتسامى عند تسخينه في درجة 1200°C ويكون ألياف شبيهه بالاسبست .



ج- البوليمرات العضوية – غير العضوية Organic & Inorganic Polymers

تشمل البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحتوي بعض العناصر المعدنية اللاعضوية إضافة الى وجود التراكيب العضوية ، وتمتاز بمقاومتها الجيدة للحرارة مثل متعدد السلفون.



5. أستناداً الى الخواص الفيزيائية أو الميكانيكية أو لاستعمالاتها.

قسمت البوليمرات الى مطاطية ، بلاستيكية ، ألياف ، طلائيه ولاصقه. فمثلاً هذه الطريقة من التصنيف متعارف عليها في الصناعة ولدى المتعاملين معها . البوليمر المشارك من نوع ستايرين-

بيوتاديين (Styrene – butadiene) يستخدم كمطاط (مطاط SBR) أو على هيئة عسارة تستخدم في الاصباغ المائية . كذلك البولوي أستر من نوع بولي ترفثالات الاثيلين يدخل في صنع الافلام البلاستيكية المعروفة تجاريا" بـ ميلر Myler وفي صناعة الالياف (الداكرون Dacron) .

أما البلاستيك له صفة شبه زجاجية ومقاومته العاليه للاجهاد والحركة الجزيئية فيه قليلة . والبلاستيك قد يكون هشاً (brittle) أو قويا" (tough) معتمدا" على قوة الشد الماسكة للجزيئات ، أما الاصباغ فهي خليط من بوليمرات مختلفة ومذيبات . وتعتمد نسبة مكونات الخليط على نوعية الاستخدام .

التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Technological classification of polymers

يقصد به أستنادا" الى خواصها التكنولوجية وأستخداماتها العملية وتقسّم الى قسمين :-

1. البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

تشمل البوليمرات الخطية والمتفرعة أي غير المتشابكة . حيث تتغير صفات البوليمرات لهذا الصنف بتأثير الحرارة حيث تعاني تغيرات فيزيائية وتتحول الى منصهرات لزجة وهذه البوليمرات يسهل صبها في قوالب ، ويمكن ان تنساب بسهولة ويمكن أن تسترجع حالتها الصلبة بالتبريد(خفض درجة الحرارة) ويمكن اعادة عمليتا التسخين والتبريد عدة مرات الى ان يتحلل البوليمر. كذلك سائل هذا الصنف يمكن أذابته بالمذيبات وهذه الصفات الرئيسية تجعل هذا الصنف شائعا" في الصناعة (بولي أثيلين ، بولي ستايرين، بولي كلوريد القليل .. الخ) وكذلك البوليمرات المستقيمة (من ضمن بوليمرات التكتيف) .

2. البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermosetting Polymers

تشمل البوليمرات المتشابكة من ضمن بوليمرات التكتيف . حيث أن ظاهرة التشابك تجعلها تعاني تغيرات كيميائية غير عكسية ، تتشابك بها السلاسل البوليمرية (التغير غير العكسي) فتفقد قابليتها على الحركة . وغير قابله للانصهار ، فلا تنصهر ولا تنساب ولا يمكن صبها في قوالب . كذلك لاتذوب في المذيبات العضوية ، ولتصنيع أشياء مفيدة منها يجب أن تتم عملية التشابك في داخل القوالب أثناء عملية التصنيع ومن أمثلتها البولي المتشابك راتنج الفينول -فورمالديهايد Phenol formaldehyde resin وراتنج يوريا - فورمالديهايد Urea- formaldehyde resin .

التصنيف أعتمادا" الى نوع عملية تفاعل البلمرة

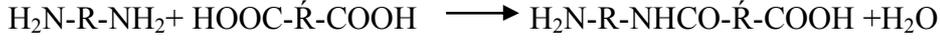
تخضع له عملية تصنيع البوليمرات Synthesis Polymers . هو تحويل الوحدات البنائية الصغيرة الى جزيئات عملاقة ذات أوزان جزيئية عالية ، والعمليات التي يتم بها هذا التصنيع تسمى عمليات البلمرة Polymerization Processes ، حيث قسمت أستنادا" الى عمليات البلمرة الى مجموعتين :-

1. البلمرة التكتيفية Condensation Polymerization أو البلمرة ذات النمو الخطوي Step growth Polymerization

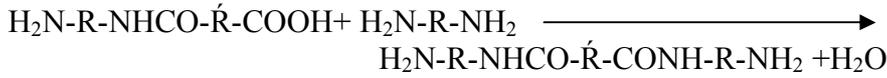
هي مايقابل بالضبط تفاعلات التكتيف في المركبات الواطئة الوزن الجزيئي (المركبات العضوية الاعتيادية البسيطة) . هذه البلمرة تحصل بين جزيئين (مادتين أوليتين تحتوي على مجاميع فعالة ثنائية أو متعددة يرافقها حذف جزيئة صغيرة (الماء- الامونيا - HCl) أو جزيئة عضوية صغيرة (الميثانول- الايثانول - الكلايكول) أو غيرها ، وحسب تركيب المواد الأولية . في كل خطوه من خطوات التفاعل . ومن هذا ينتج جزيئة اكبر تحتوي ايضا" على مجاميع فعالة متعددة ، وتستمر هذه التفاعلات الى أن تستنفذ إحدى أو جميع المتفاعلات أو جميعها كليا" . في هذه البوليمرات التكتيفية ، تنقص فيها الصيغة الجزيئية للوحده المتكررة للسلسلة البوليمرية لذرات معينة سبق وأن كانت موجوده في جزيئة المواد الأولية التي تكونت منها السلسلة البوليمرية .

يعتمد التفاعل في هذا النوع على عدد المجاميع الفعالة للوحده البنائية للمادتين المتفاعلتين (الأوليتين) حيث أن عدد المجاميع الفعالة للمتفاعلات يحدد ما إذا كان البوليمر الناتج مستقيم خطي ، متفرع (متشابك).

لتوضيح عملية البلمرة ذات النمو الخطوي (أو البلمرة التكثيفية) نفرض اننا اجرينا تفاعل تكثيف بين المونومير الاول (H₂N-R-NH₂) والمونومير الثاني (HOOC-R'-COOH) فأنا سوف نحصل على مايعرف بالدايمر Dimer :



نتيجة لتفاعل التكثيف تتكون جزيئة ماء. واذا ماتخلصنا من جزيئة الماء فانه لن يحدث توازن كيميائي. يمكن للدايمر المتكون ان يتفاعل مع جزيئة مونومير اخرى ليعطي مايعرف بالترايمر
-: Timer



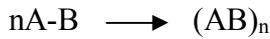
أو قد يتفاعل الدايمر مع دايمر اخر ليعطي مايعرف بالتترايمر Tetramer :



وتستمر عملية التفاعل فنحصل على البنتامير والهكسامير و الهبتامير الى ان تتكون سلسلة بوليمرية طويلة ذات وزن جزيئي عالي. يمكن صياغة معادلة عامة لتوضيح عملية بلمرة النمو الخطوي:



حيث تمثل (A-A) جزيئة مونومير تحتوي على مجموعتين فعاليتين متشابهتين ، اما اذا كانت جزيئة المونومير تحتوي على مجموعتين فعاليتين غير متشابهتين، يرمز لجزيئة المونومير (A-B) . وتصبح المعادلة العامة لبلمرة النمو الخطوي :

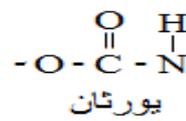
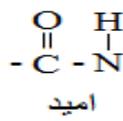
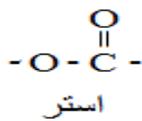


غالبية البوليمرات التكثيفية يكون لها التركيب الاتي:-



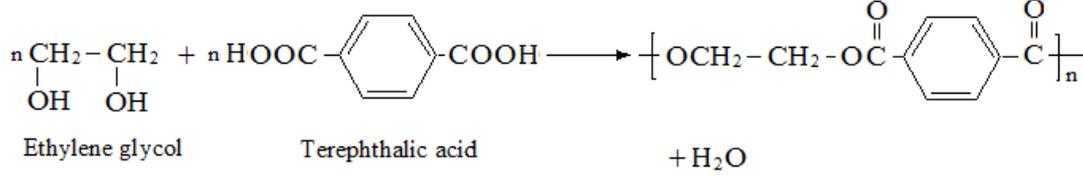
حيث يمثل R - CH₂ أو 

و يمثل □ - نوع الترابط الموجود بين جزيئات المونومير . وهو اما ان يكون:

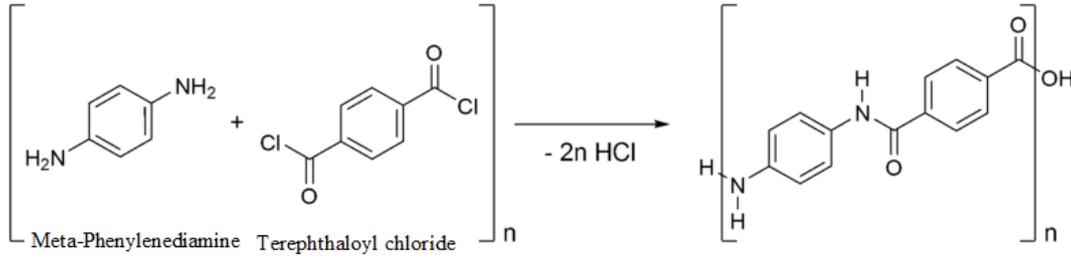


من الامثلة على بلمرة النمو الخطوي :

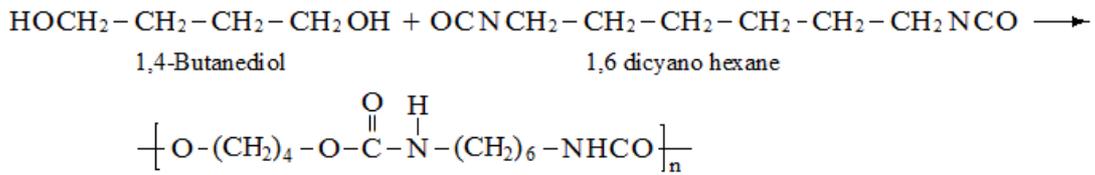
1. التفاعل ما بين كلايكول الاثيلين وحامض التيرفثاليك، التفاعل هو عملية استرة ،لذا تكون الرابطة بين جزيئة مونومير واخر هي -O-C-O-



2. التفاعل ما بين ميتا فنيلين داي امين و كلوريد الفثالويل. التفاعل هو تكوين اميدات وتكون الرابطة بين جزيئة مونومير واخر هي رابطة اميديه .



3. التفاعل ما بين 1,4- بيوتان داي اول و 1و6- داي ايزوسيانات الهكسان. التفاعل هو تكوين يورثان، الرابطة بين جزيئة المونومير واخر هي رابطة اليورثان.



ومن أمثلة المركبات العضوية التي تتبلمروتعطي بوليمر متشابك هو الفينول ،الحاوي لمجموعة OH التي تقوم بالتوجيه نحو ثلاث مواقع (2 أورثوا و 1 بارا) وتكون المواقع هنا هي الفعالة وليس المجاميع.

2. بلمرة الأضافة Addition Polymerization أو البلمرة ذات النمو المتسلسل Chain-growth Polymerization

يمكن لجزيئة المونوميرات ذات الصيغة CH₂=CR₁R₂ أن تدخل في تفاعلات بلمرة لتعطي بوليمر ذا وزن جزيئي عالي.تفاعلات البلمرة وتكون على عدة انواع:-

- أ- بلمرة الجذور الحرة Free radical polymerization
- ب- البلمرة الأيونية Ionic polymerization
- ت- البلمرة التناسقية Coordination polymerization

والبلمرة الايونية تكون على نوعين :-

i - ايونية سالبة Anionic polymerization

ii - ايونية موجبة Cationic polymerization

تبدأ عملية البلمرة عند تولد المراكز الفعالة Active Centers يمكننا ان نحصل على المراكز الفعالة عندما تتفاعل الاصره المزدوجة في المركبات الاولييفينية مع جذر حر او بادئ ايوني. تمر عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل بثلاث مراحل مختلفة . المرحلة الاولى وتعرف بمرحلة البدء Initiation في هذه المرحلة يتولد المركز الفعال نتيجة لمهاجمة الجذر الحر المتكون او البادئات الايونية جزئية مونومير . ينتقل المركز الفعال الى مقدمة الجزئية . المرحلة الثانية وتعرف بمرحلة النمو او التكاثر Propagation في هذه المرحلة ينمو المركز الفعال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة . حيث تضيف السلسلة البوليمرية التي تحتوي على المركز الفعال في نهايتها جزئية مونومير وينتقل المركز الفعال الى مقدمة السلسلة البوليمرية . تعرف السلسلة البوليمرية بالسلسلة النامية ، المرحلة الاخيرة وتعرف بمرحلة الانتهاء Termination حيث يتوقف نمو السلسلة البوليمرية ويتم ذلك عن طريق . الاول عن طريق ازدواج سلسلتين بوليميريتين ناميتين ، فتتكون سلسلة بوليمرية واحده خامدة او بمعنى اخر لاتحتوي على مراكز فعالة . الثاني عن طريق نقل المركز الفعال.

في تفاعلات الاضافة لاتفقد الوحدات البوليمرية من تركيبها ، التي تكون الوحدة المتكررة للبوليمر تحتوي على ذرات المونومير نفسها دون أي فقدان ، حيث يتم الارتباط بين جزيئات المونومير نتيجة لانفتاح الاواصر المزدوجة الموجودة فيها أما بشكل جذور حرة أو أيونات .

بينما يطلق تعبير البلمرة التناسقية على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد باستخدام عوامل مساعدة تناسقية ، وهنا لا بد من الاشارة الى الجهود المتميزه لعالمين يعدان رائدين في البلمرة التناسقية وهما العالم الالمانى زيكلر Ziegler والعالم الايطالي ناتا Natta ، فلقد أستطاع العالم الالمانى زيكلر من بلمرة الاثيلين عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي وبوجود عامل مساعد ، وحصل على بوليمر خطي منتظم فراغيا" يحوي على تفرعات قليلة جدا" وذي درجة تبلور عالية . في حين ان البوليمر المنتج بطريقة الضغوط العالية يحوي تفرعات قصيرة وطويلة كثيرة . وأن درجة تبلوره قليلة ، أستخدم زيكلر محلولاً متكوناً من ثلاثي ائيل الالمنيوم ورابع كلوريد التيتانيوم عاملاً "مساعداً". وقد منح زيكلر جائزة نوبل للعلوم عام 1964. أستطاع العالم الايطالي ناتا من تحضير بوليمرات منتظمة فراغيا" مثل البولي بروبيلين بالاضافة الى أنه طور العوامل المساعدة التي استخدمها زيكلر . وقد منح ناتا جائزة نوبل للعلوم عام 1965 .نتيجة لبحوث زيكلر وناتا طورت العوامل المساعدة غير المتجانسة واصبحت اليوم تعرف بأسم عوامل مساعدة من نوع زيكلر- ناتا .

خصائص البلمرة ذات النمو الخطوي

تمتاز البلمرة ذات النمو الخطوي (بلمرة التكتيف) بالمزايا التالية:-

1. أن المونوميرات المستخدمة في عملية البلمرة تحتوي في الاقل مجموعتين فعاليتين متشابهتين او مختلفتين ، وكما هو معروف فأنا نحصل على بوليمر خطي عند بلمرة مونومير يحتوي على مجموعتين فعاليتين. بينما نحصل على بوليمر متشابك عند بلمرة مونوميرات تحتوي على اكثر من مجموعتين فعاليتين .
2. تفاعلات البلمرة ذات النمو الخطوي (بلمرة التكتيف) هي تفاعلات عكسية . فقد تحصل حالة توازن كيميائي اذا لم تتم عملية التخلص من النواتج الثانوية. وللحصول على بوليمر ذي وزن جزئي عالي يجب الاخلال بالتوازن عن طريق التخلص من النواتج الثانوية ويتم ذلك بطرق مختلفة.
3. تجري عملية البلمرة عن طريق سلسلة متعاقبة من التفاعلات منها تفاعلات استرة او تفاعلات تكوين الاميدات او اليورثان.

4. يستهلك معظم المونومير في المراحل الاولى من التفاعل . ان حوالي 1% من المونومير يبقى غير متفاعل حينما تكون $X_n=10$.
5. سرعة البلمرة تكون بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة.
6. طاقة التنشيط تكون عالية نوعاً ما. ولكن التفاعلات لا تكون مصحوبة بحرارة عالية.

خصائص البلمرة ذات النمو المتسلسل

تمتاز عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل (بلمرة الاضافة) ببعض المزايا منها:-

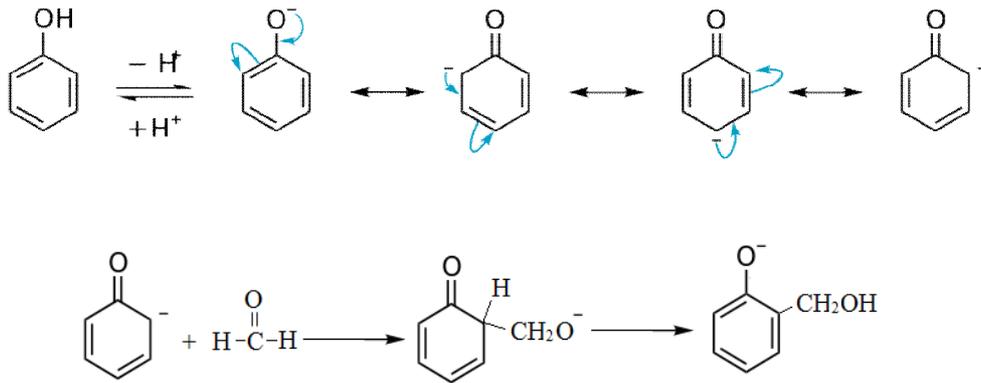
1. لايرافق هذه التفاعلات تكون اية نواتج عرضية.
2. تجري عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل للمونوميرات التي تحتوي على أصرة مزدوجة لها القابلية على التفاعل مع جذر حر او بادئ ايوني لتكوين مركز فعال. او المونوميرات الحلقية .
3. عند رفع درجة الحرارة فأن سرعة التفاعل تزداد ولكن يتناقص الوزن الجزيئي.
4. نحصل على بوليمر ذي وزن جزيئي عالي عند فترة قصيرة من بداية عملية البلمرة.
5. لا يؤثر زمن التفاعل في الوزن الجزيئي للبوليمر وانما في حصيلة البوليمر.
6. يتناقص تركيز المونومير مع تزايد زمن التفاعل.

بوليمرات الفينول – فورمالديهايد (Resoles) Phenol-Formaldehyde polymers

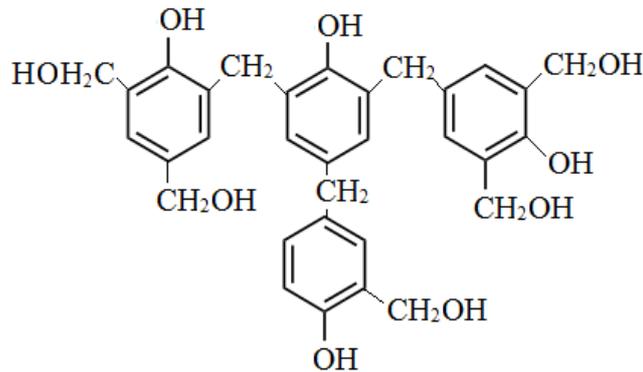
تفاعلات حذف جزيئة ماء من الوسطين الحامضي والقاعدي

☞ هذه التفاعلات تحضر بطريقتين مختلفتين تتضمن الاولى عامل محفز قاعدي مع زيادة من الفورمالديهايد نسبة للفينول والنتائج المتكون في بادئ الامر (يدعى ريسول resole).

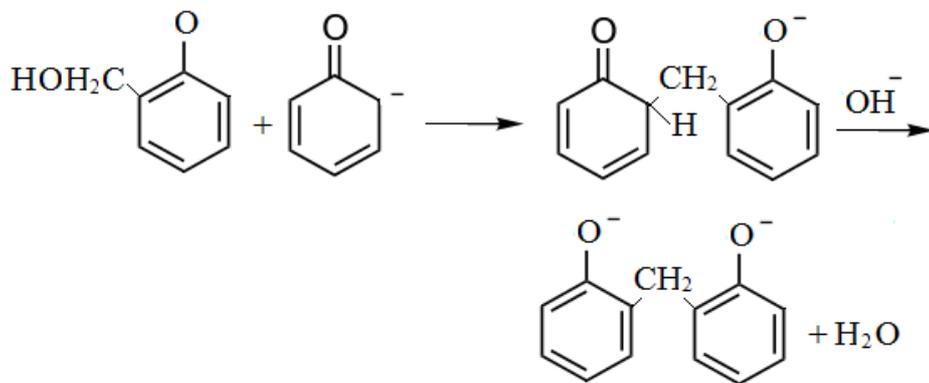
☞ الفينول موجود كأنيون مستقر بالروزنانس (ذرة الاوكسجين وبسبب كهروسالبيتها العالية تمتلك اعلى كثافة الالكترونوية – فأن الاضافة لاتحدث على ذرة الاوكسجين وذلك لان الناتج وهو (هيمي أسيتال Hemiactal) غير مستقر.



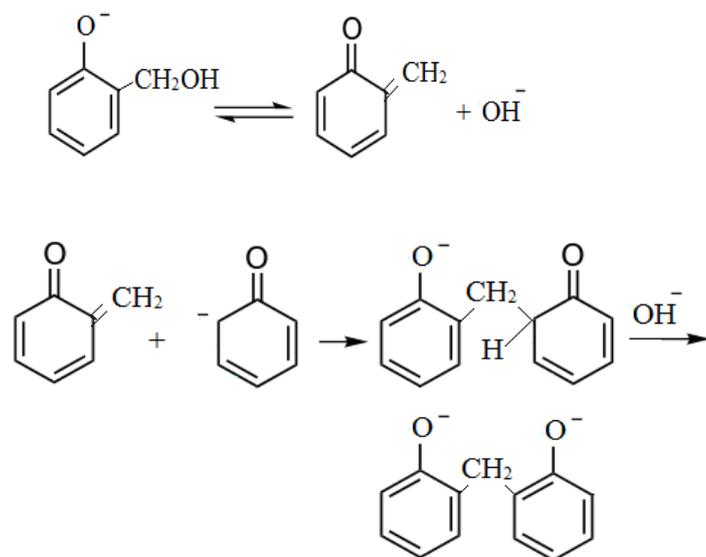
- ☞ كل فينول يتفاعل بثلاث مواقع (اتجاهات) (أثنان في موقع أورثو وواحد بارا) .
 ☞ الذي أدى الى التشابك – هو الفينول لأنه يحتوي على ثلاث مواقع .
 ☞ في حالة التحفيز بالقاعدة . فأن جزيئة الفينول تتفاعل مع ثلاث جزيئات من الفورمالديهايد اولاً . ثم يستمر تفاعل الجزيئات الناتجة مع جزيئات فينول لتكوين جسور مثيلية .
 ☞ الميثلول فينولات المتكونة في بادئ الامر تتكثف بالحرارة لتعطي الريسولات والتي هي عبارة عن بوليمرات اولية ذات اوزان جزيئية واطنة . حيث تذوب في القاعدة وتحتوي على عدد كبير من مجاميع الميثلول الحرة .
 ☞ أن الريسولات هي بالطبع مزيج معقد من المركبات والتركيب النموذجي لها موضح كالآتي :-



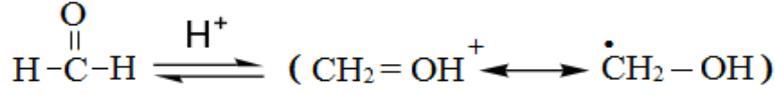
⌘ أن جسور مجاميع الميثيلين التي تربط حلقات البنزين تنتج من التكتيف بين الميثلول فينولات والمواقع المتوفرة أورثوا وبارا . أما عن طريق تفاعل أزاحة لمجموعة الهيدروكسيل نوع (SN₂) .



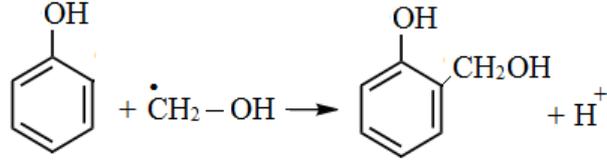
⌘ أو بواسطة إضافة مايكل على المواقع أورثوا أو بارا لتركيب مثيد الكوينول quinone methide structure والذي يوجد بحالة توازن مع أنيون الميثلول .



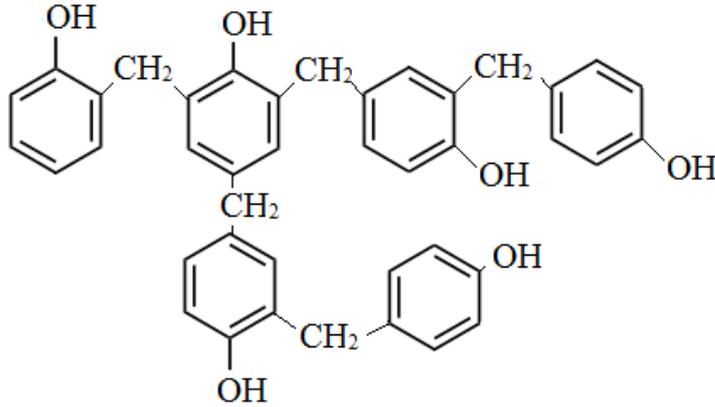
⌘ أما في حالة إجراء نفس التفاعل في حالة التحفيز بالحامض بوجود زيادة من الفينول يؤدي الى تكوين نواتج تكثيف للفينول - فورمالديهايد تختلف كثيرا" عن تلك التي يحصل عليها من طريقة التحفيز القاعدي .



يتبعها تعويض أروماتي الكتروفييلي في المواقع أورثوا أو بارا

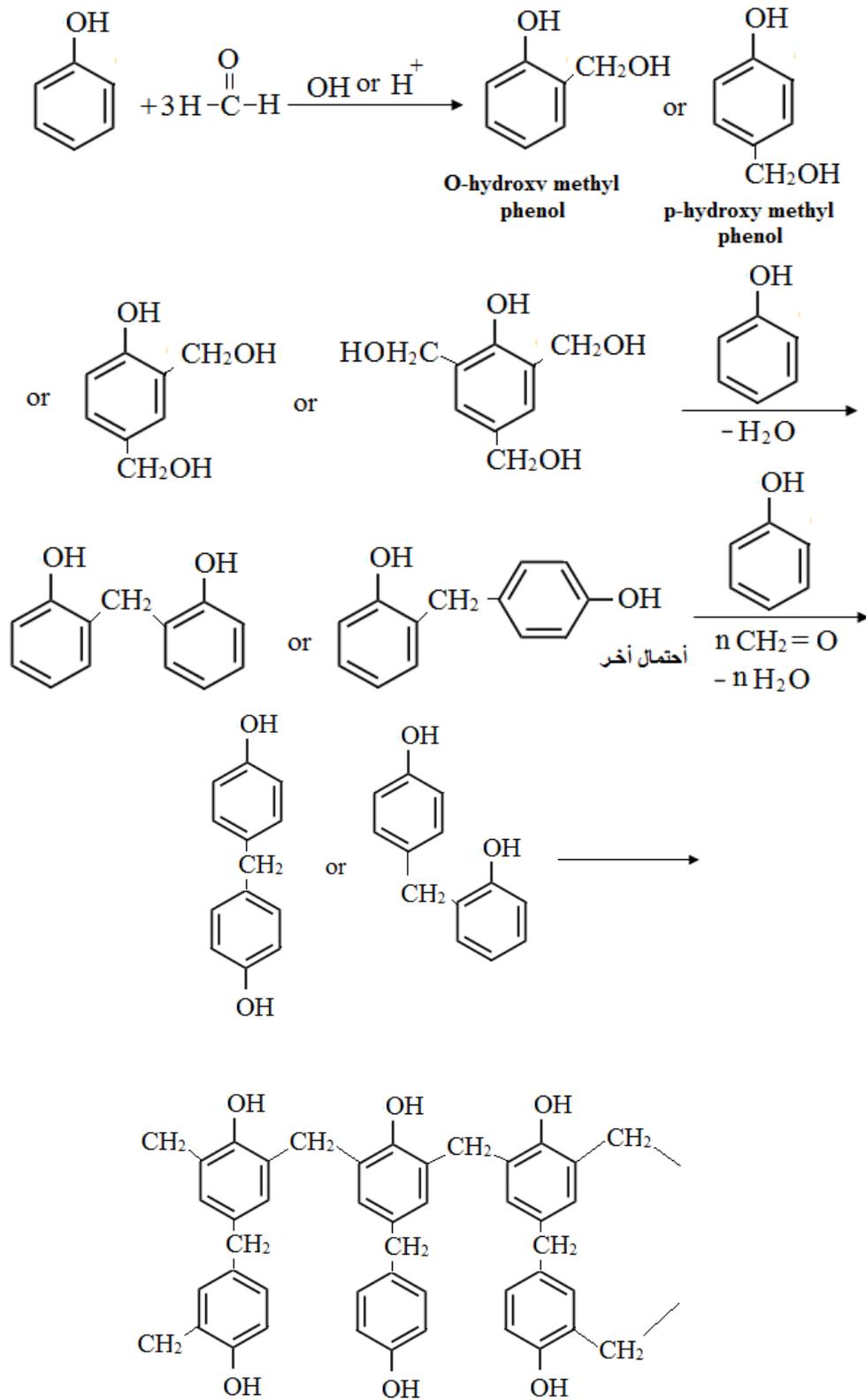


⌘ تحت الظروف الحامضية ايضا" تحدث تفاعلات إضافية لتعطي جسور المثلين.
⌘ أن النتيجة النهائية في المراحل المبكرة للبلورة ، هي تكوين مزيج معقد من البوليمرات ذات الاوزان الجزيئية الواطئة . يدعى هذا الناتج الذي (ينصهر ويذوب بالنوفولاك (Novolac) :



والتي تمتاز بوجود ارتباطات ميثيلية عشوائية نوع بارا- بارا ، أورثوا - أورثوا أو أورثوا - بارا . لذا فإن الارتباطات أورثوا- أورثوا تكون بلاشك قليلة الحدوث . ولكن عند قيم pH تساوي 4.5-6 حيث يكون التكثيف بالموقع أورثوا هو المهيمن.

⌘ أخيرا" وفي كلا الحالتين وبأستمرار التفاعل يتحول كل منهما(الريسول والنوفولاك) الى شبكة بوليمرية ذات ثلاث ابعاد هي راتنج الفينول- فورمالديهايد.

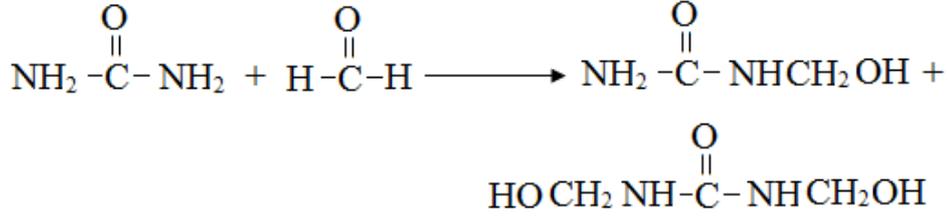


Phenol formaldehyde resin

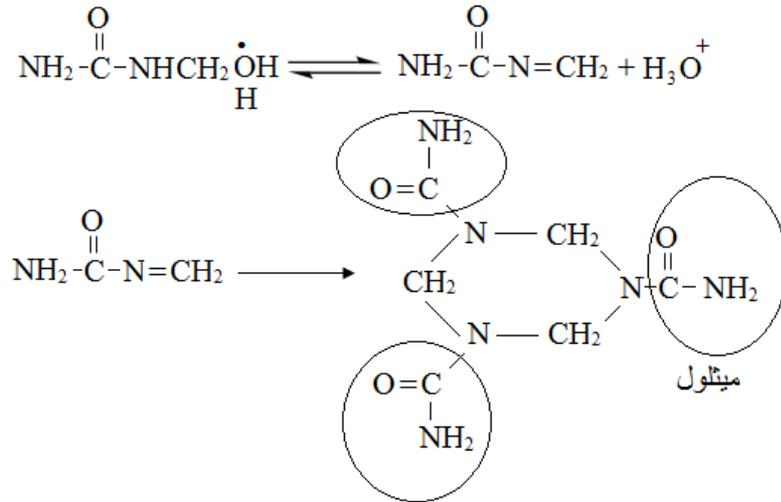
بوليمرات اليوريا - فورمالديهايد Urea-Formaldehyde polymers

* أن اليوريا تحضر تجارياً من الامونيا و CO_2 .

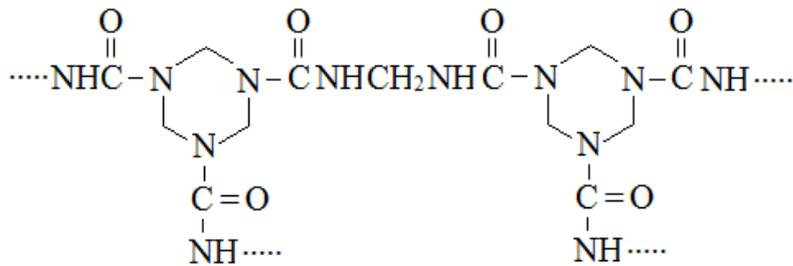
- * تفاعلات اليوريا مع الفورمالديهايد تشابه في مراحلها الاولى الفينول وليس كالميدات الاخرى ، باعتبار اليوريا قاعدية .
- * أن اليوريا تعاني إضافة نيوكليوفيلية للفورمالديهايد ، لتعطي مشتقات الميتول .



- * يعتقد أن التكثيف الاضافي لتكوين بوليمرات شبكية يتضمن تكوين حالة وسطية حلقية بواسطة عملية إزالة الماء الابتدائية لمشتقات الميتول البروتونية لتعطي الايمينات Imines والتي تتبلر ثلاثيا" trimerize .
- * أن المركب الحلقي المماثل الحاوي على مجاميع ميتول متصله بذرات النتروجين للاميد ، ويتكون من الدايميتول يوريا .



- * أن التكثيف التالي يحدث بين مجاميع الميتول والاميد ليعطي بوليمر شبكي .



- * أن الراتنجات الفينولية تستعمل بصورة واسعة لمواد الصقل (الوارنيش) ، مواد القولية ، صفائح الديكور لتغطية الجدران و سطوح المناضد ، الايبوكسي كمادة لاصقة .

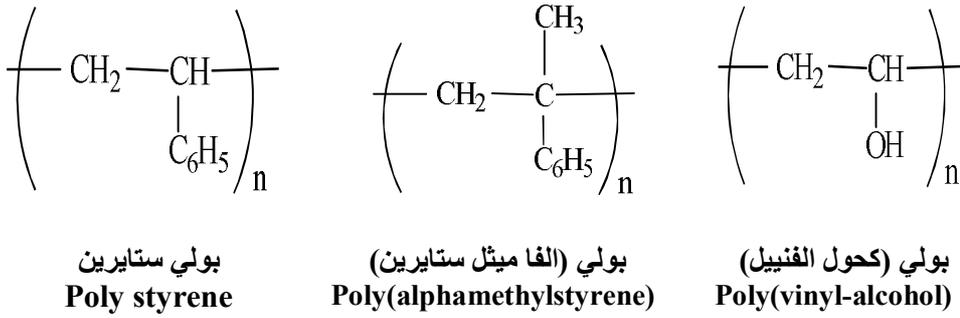
* راتنجات اليوريا تستخدم في معاملة المنسوجات لأكسابها مقاومة للتقلص وصفات محسنة ، فيما يخص التجعد وفي تحسين مقاومة الورق للرطوبة. أن البوليمرات الفينولية تستعمل أيضا كراتنجات المبادلات الايونية عندما تتواجد مجاميع فعالة أخرى .

تسمية البوليمرات Polymer Nomenclature

لم يتفق لحد الآن على تسمية موحده ومنظمه للبوليمرات ، فيلاحظ هناك أكثر من طريقة واحده للتسمية ولكنها جميعا تسميات مقبولة ومستخدمة ، ولذلك سنوضح كل هذه الأنواع من التسميات مع التأكيد على تلك التسميات المستخدمة من قبل الجمعية الأمريكية الكيماوية *American Chemical Society* ومؤسسة الـ *Chemical Abstract* وكذلك جمعية الـ *IUPAC* .

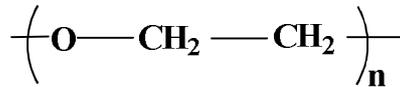
1. البوليمرات الخيطية البسيطة Linear Chain Polymers

تسمى بأسماء المونومرات المكونه لها. ويهمل ذكر المجاميع الطرفيه في الجزيئة البوليمرية . أن هذا النوع من التسمية لايشير الى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث مدى تشابكها *Cross Linking* أو تفرعها *Branching* . وتتخلص طريقة التسمية هذه بكتابة كلمة بولي (*Poly*) قبل الاسم العلمي للمونومير مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين اذا كان أسما مركبا أو معقدا كما في الأمثله التالية :-



تسمية البوليمرات الناتجة عن تفاعل التكثيف أو الأضافة

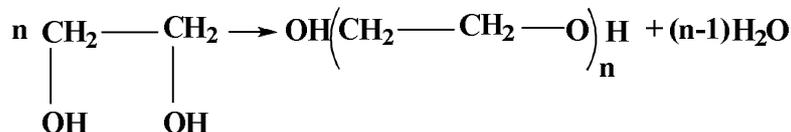
تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثيف أو أنها تتكون من بلمرة مونومير آخر بطريقة الأضافة . أي يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين ، مثال ذلك البوليمر أدناه :



يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومير $\text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{CH}_2$ ذي يحضر منه بتفاعلات الأضافة

التي تتم بطريقة فتح الحلقات *Ring opening polymerization* فعلى هذا الأساس يسمى :
بولي أوكسيران *Polyoxirane*
أو بولي (أوكسيد الاثيلين) *Poly(ethylene oxide)*

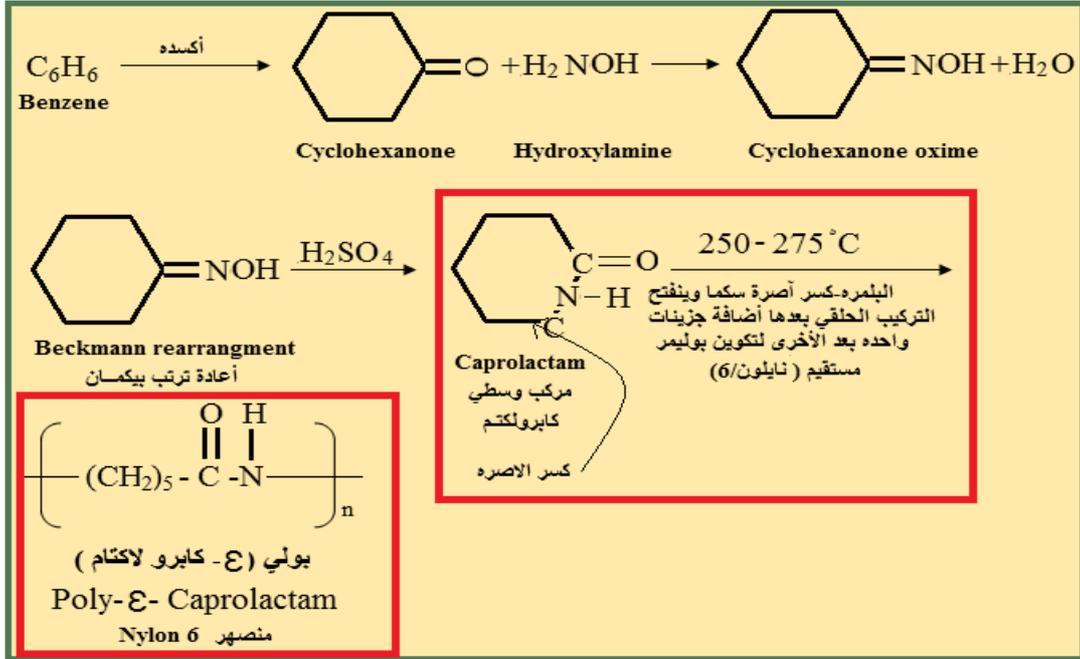
أما عند اعتباره مشتقا من كلايكل الاثيلين وذلك بواسطة تفاعل التكثيف المبين أدناه:



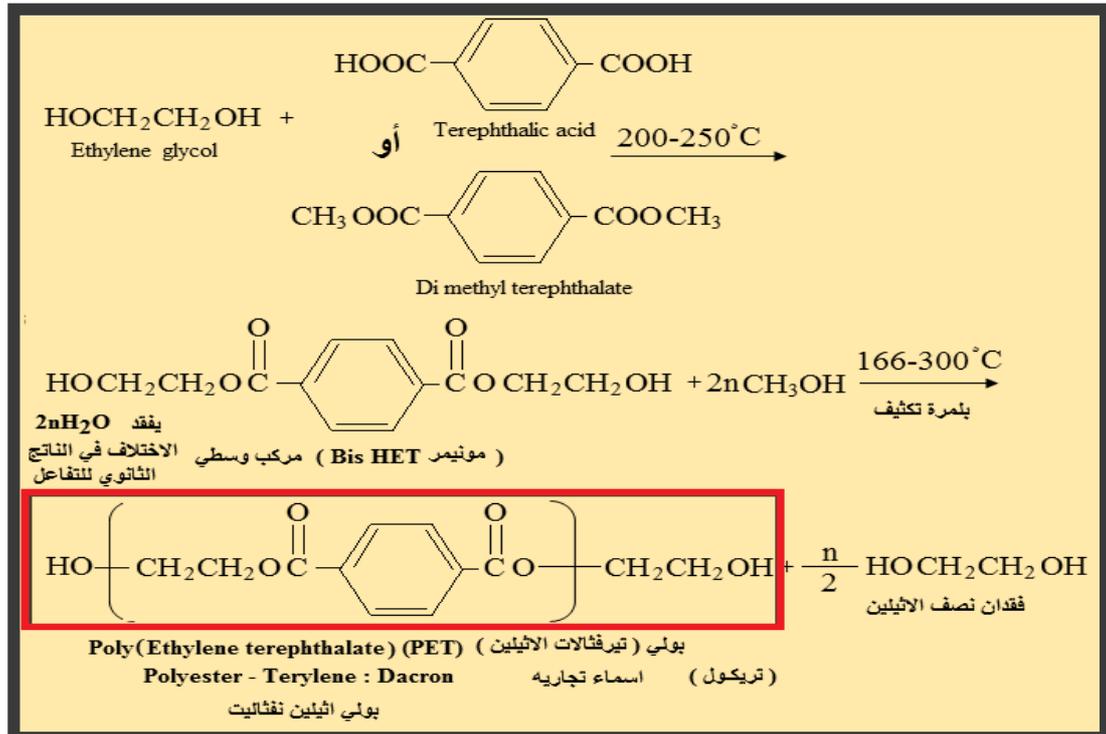
فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي :-
بولي (كلايكول الاثيلين) Poly (ethyleneglycol)
أو بولي (1,2- اثيلين داي أول) Poly (1,2- ethylenediol)

تسمية البوليمرات التكثيفية Nomenclature of Condensation Polymers

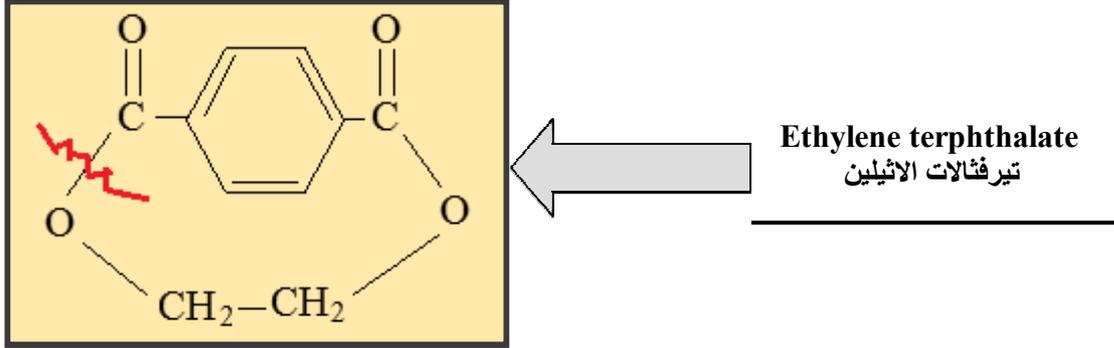
يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية وكأنها تكونت من أفتتاح بعض التراكييب الحلقية المتكونه من المونومير أو المونوميرات المكونه للبوليمر ومن الامثله على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي :-



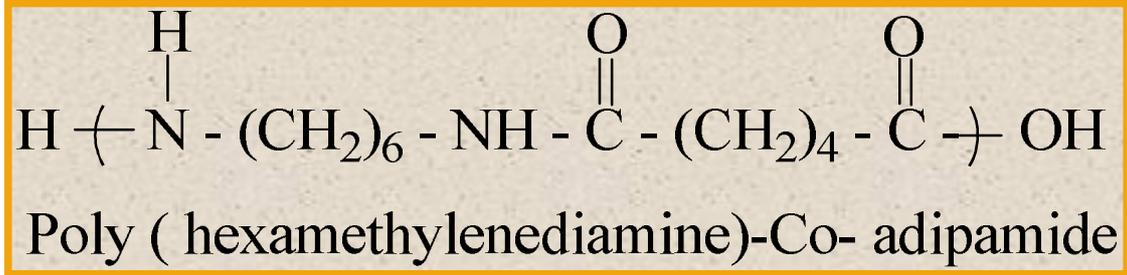
فعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من أفتتاح الجزيئة الحلقية ذو التركيب أعلاه . وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :



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



تسمى بعض البوليمرات التكتيفية الناتجة عن تكثف مونومرين أو أكثر بذكر أسم المونومرات بعد كلمة (بولي) وبينهما المقطع كو -CO- كما في المثال الآتي :-



النايلون 6 6

تسمية البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Nomenclature of Copolymers

أ- تسمية الكوبوليمرات المتكونه عشوائيا Nomenclature of Random Copolymers

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونه عشوائيا من بلمرة مونومرين أو أكثر وذلك بذكر اسم المونوميرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع (Co) فمثلا يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتادايين كمايأتي:

Polystyrene – Co – butadiene بولي ستايرين –مشارك-بيوتادايين

ويسمى الكوبوليمر المتكون من مثيل ميثا اكريلات والستايرين كما يأتي :

Poly(methyl methacrylate)– Co – styrene بولي ستايرين –مشارك-بيوتادايين

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة. فمثلا عند تسمية الكوبوليمر من الستايرين والبيوتادايين والاكريلونتريل المعروف تجاريا بمطاط ABS، كمايأتي :

Poly(styrene-Co-butadiene-Co – acrylonitrile)
بولي (ستايرين-مشارك-بيوتادايين-مشارك-اكريلونتريل)

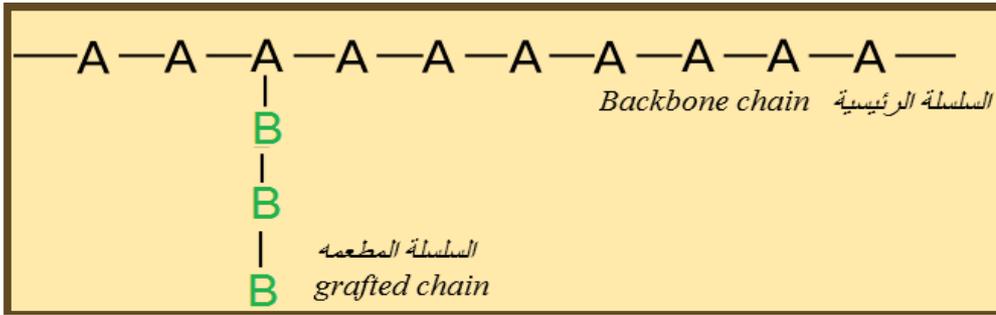
ب- تسمية الكوبوليمرات المتناوبه Nomenclature of Alternating Copolymers

تسمية الكوبوليمرات المتناوبه التي تتناوب فيها المونوميرات في السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقه المتبعه مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (كو) *ALT* بالمقطع من المصطلح *Alternative* والذي يعني (متناوب) وتسمى هذه الطريقة بطريقة كيريسا *Ceresa*. فمثلا يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الاثيلين وأول أوكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي :

Poly (ethylene-ALT-Carbonmonooxide)
بولي (اثيلين -متناوب-أول أوكسيد الكربون)

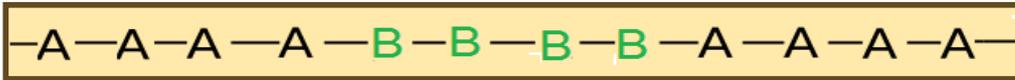
ج- تسمية الكوبوليمرات المطعمة Nomenclature of Grafted Copolymers

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

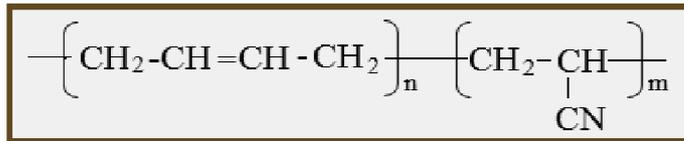


د- تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية) Nomenclature of Block Copolymers

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونه لها مرتبطة بعضها ببعض الآخر بأواصر كيميائية كم في المخطط الآتي:

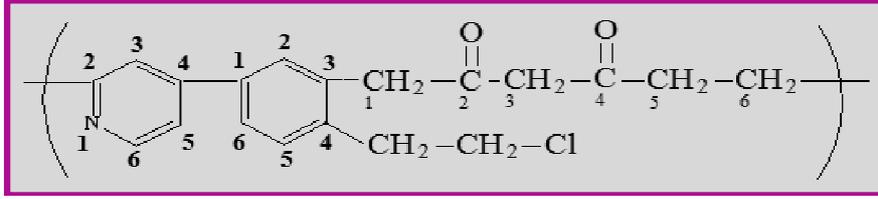


عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع بالحرف الذي مصدره المصطلح فيمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكات من مونومرين مثل الاكريلونتريل والبيوتادايين ذو التركيب :



كما يلي : Poly(Butadiene – b – acrylonitrile)
بولي (بيوتادايين -ب-اكريلونتريل)

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر أدناه:-

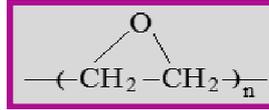


Poly{2,4-pyridinyl-[4-(2-chloroethyl)-(1,3-phenylene-(2-4-dioxohexamethylene)]}

ويبين في الجدولين 1 و 2 أسماء بعض البوليمرات المهمة حسب الطرق المختلفة المتبعه في التسميه وبشكل عام فهناك نقطتان مهمتان جديرتان بالاهتمام ، الأولى تخص استعمال الأقواس عند تسمية البوليمرات وخاصة في حالة وجود أسماء مكونه من أكثر من مقطع واحد، فعند تسمية البوليمر :-

بولي أوكسيد الاثيلين (CH₂-CH₂-O)_n Polyethyleneoxide
أو بولي (أوكسيد الاثيلين) Poly (ethyleneoxide)

فأن التسميه الأولى -بدون استخدام الأقواس - قد لاتعني البوليمر المعني ، بل تعني البوليمر ذو التركيب التالي :-



والنقطه الاخرى الجديره بالملاحظه هي الارتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصره للدلاله على أسماء البوليمرات ، فمثلا قد يعبر عن البولي ستايرين بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعني بولي سلفونات (PS) أو قد يعني بولي سايكلوكسان (PS)Polysiloxanes وغيرها . لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصره في الكتابات العلمية.

جدول (1)
تسمية بعض البوليمرات التكتيفية المهمة صناعيا حسب الطرق المختلفه للتسميه

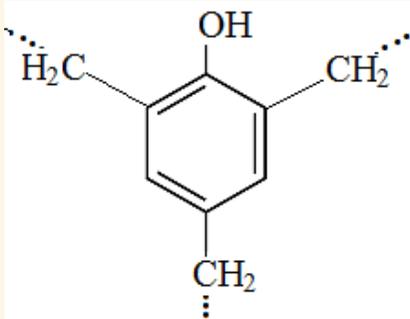
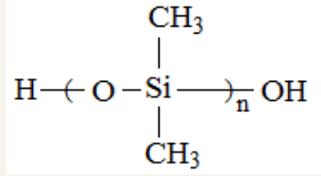
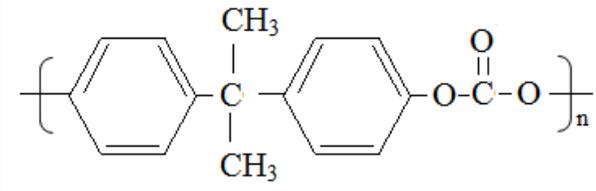
الأسماء التجاريه	التسميه المعتمده على نظام IUPAC	التسميه العامه المعتمده على التركيب الكيميائي أو على المصدر	التركيب الكيميائي للوحده المتكرره في البوليمر
Polythene بوليثلين	Polymethylene بولي مثيلين	Polyethylene بولي اثيلين	$\left(-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right)_n$
Propanane بروبانان	Poly(1-methylethylene) بولي(1-مثيل اثيلين)	Polypropylene بولي بروبيلين	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}- \right)_n$
Styropole ستايروبول	Poly(1-phenylethylene) بولي(1-فينيل اثيلين)	Polystyrene بولي ستايرين	$\left(-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right)_n$
PVC	Poly(1-chloroethylene) بولي (1-كلورواثيلين)	Poly(vinylchloride) بولي(كلوريد الفاينيل)	$\left(-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2- \right)_n$
Acrylic أكريليك	Poly(1-cyanoethylene) بولي(1-سيانواثيلين)	Poly (acrylonitrile) بولي(اكريلونتريل)	$\left(-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}- \right)_n$
	Poly(butylene-2-ene) بولي (بيوتيلين-2-اين)	Polybutadiene بولي بيوتاديين	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

الأسماء التجارية	التسمية المعتمدة على نظام IUPAC	التسمية العامة المعتمدة على التركيب الكيميائي أو على المصدر	التركيب الكيميائي للوحده المتكرره في البوليمر
Butyl Rubber مطاط البيوتل	Poly(1,1-dimethylethylene) بولي(1,1-داي ميثيل اثيلين)	Polyisobutylene بولي(أيزوبيوتلين)	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$
Isoprene Rubber مطاط الايزوبرين	Poly(butylene-1-ene-2- methyl) بولي(بيوتيلين-1-أين-2-مثيل)	Polyisoprene	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_n$
Teflone	Poly(difluoromethylene) بولي (داي فلورو مثيلين)	Poly(tetraflouroethylene) بولي تترا فلورواثيلين	$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$

جدول (2)

تسمية بعض بوليمرات الأضافة المهمة صناعيا حسب الطرق المختلفه للتسميه

الأسماء التجاريه	التسميه المعتمده على نظام IUPAC	التسميه العامه المعتمده على المصدر	التركيب الكيميائي للوحده المتكرره في البوليمر
بولي استراوترلين	Poly(oxy-ethylene- oxyterphthaloyl)	Poly(ethyleneterphthalate) بولي(تيرفتالات الاثيلين)	
نايلون 6	Poly(amido-penta-methylene) بولي (أميدو-بنتامثيلين)	Poly(caprolactam) بولي(كابرولاكتام)	
نايلون 66	Poly(amido-hexamethylene- amido-tetramethylene) بولي اميدو-هكسامثيلين-اميدو تترامثيلين	Poly(hexamethylene- adipamide) بولي (هكسامثيلين اديب اميد)	

الأسماء التجارية	التسمية المعتمدة على نظام IUPAC	التسمية العامة المعتمدة على المصدر	التركيب الكيميائي للوحده المتكرره في البوليمر
فينوبلاست Phenoplast	Poly(2,4,6-trimethylenephenol) بولي(2،4،6-تري ميثيلين فينول)	Phenol-formaldehyde resin	
بوليمرات السليكون Silicon polymer	Poly(Oxydimethyl silicon) بولي(أوكسي ميثيل سيليكون)	Polysiloxane بولي سيلوكسان	
بولي كاربونات Polycarbonate	Poly(2,2-propane-bis(4-phenyl) Carbonate) بولي(2،2-بروبان-بيس(4-فينيل)كاربونات)	Poly(bisphenol-A-carbonate) بولي(كاربونات-بيس فينول-أ)	

البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياChain Growth Polymerizationالبلمرة ذات النمو الخطويStep Growth Polymerization

البلمرة ذات النمو المتسلسل

Chain Growth Polymerization

يمتاز هذا النوع من البلمرة بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء **Initiation** حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولي **Active Center** القابل للنمو والاتحاد بمونومير ثاني وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطا ، بحيث ينمو بسرعة هائلة جدا حال تكوينه مؤديا الى تكوين سلسلة بوليميرية طويلة عالية في الوزن الجزيئي. تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي البدء **Initiation** والتكاثر **Propagation** والانتهاء **Termination** وتكون الخطوات هذه مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية كما أن سرعة خطوة التكاثر **Propagation** تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي الى تكوين سلسلة بوليميرية طويلة في وقت قصير جدا .

ومن ميزات هذا النوع من التفاعل أنه يبدأ بإضافة كمية ضئيلة جدا من مادة خاصة تدعى بالبادئ **Initiation** الى المونومر وهذه تؤدي الى تحويل قسم من المونومر الى جزيئات فعالة تتفاعل بدورها مع مونومر آخر ... وهكذا فإن الجزيئة الناتجة تكون ايضا فعالة ومياله الى التفاعل مع مونومر آخر دون أي تفاعل ثانوي وهكذا الى ان تتكون جزيئة بوليميرية طويلة جدا في وقت قصير وينتهي التفاعل باتحاد النهاية الفعالة للسلسلة البوليميرية النامية بجزيئة أو ذرة أخرى ، بحيث أن الجزيئة الناتجة تكون غير فعالة فإذا كانت السرعة التي بها تنتهي فعالية السلسلة أكبر من سرعة التكاثر المذكوره أعلاه فعند ذلك لا يكون هناك مجال لنمو السلسلة ولا تتكون جزيئة كبيره من التفاعل. أي أنه لكي تتكون جزيئة كبيره من البوليمر يجب أن تكون سرعة النمو والتكاثر أكثر بكثير من سرعة انتهاء التفاعل ، ولا يقتصر هذا النوع من البلمرة على ميكانيكية معينه ، فقد تتضمن الميكانيكية على نوع من الجذور الحرة **Free radical mechanism** أو أيونية **Ionic** ولكنها تتضمن جميعا نفس الخطوات السابقة الذكر ، أي البدء والتكاثر والانتهاء (سنتكلم عن هذه الميكانيكيات بشئ من التفصيل في الفصول القادمة ، ولأجل تقريب هذه الميكانيكيات من التصور سنأخذ مونوميرا حاويا على الفينيل ذو التركيب الكيميائي $CH_2=CH_x$ ونوضح ميكانيكية بلمرته بطريقة الجذور الحرة **Free radical** والطرق اللايونية .

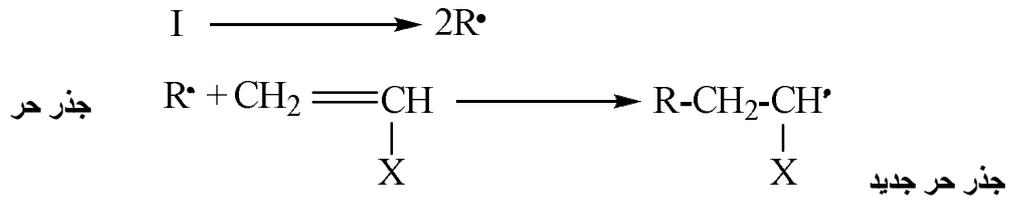
ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة الجذور الحرة

Mechanism of free Radical Polymerization of Vinyl Monomers

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

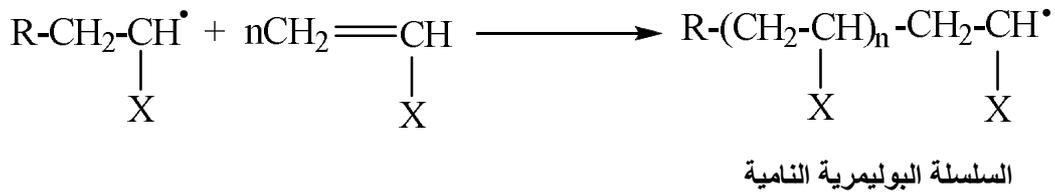
تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادنه للتفاعل تدعى (البادانات **Initiators**) وتكون مصدرا لتوليد الجذور الحرة داخل اثناء التفاعل. وهناك أنواعا من هذه البادانات سنتكلم

عنها بالتفصيل في فصل آخر. ولأجل السهولة يرمز للبداي بالحرف (I) مكونا جذورا حره Free radicals Initiation ثم إضافة هذه الجذور الحره الى جزيئات المونومير مكونة مراكز فعالة (جذور حره جديدة):-



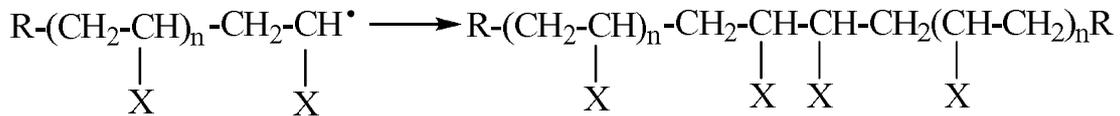
مركز فعال (Active Center)

مرحلة التكاثر (Propagation Step) وتتضمن هذه المرحلة نمو المركز الفعال وذلك باضافته الى الاصره المزدوجة مونومرات أخرى كمايأتي :-

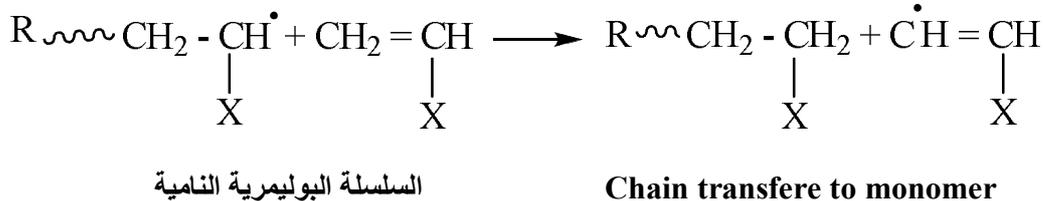


مرحلة الانتهاء (Termination Step) وتتضمن هذه المرحلة أختفاء المراكز الفعاله على السلسلة النامية وانتهانها . وتتم عملية الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الانتهاء Termination reaction واهمها مايلي :-

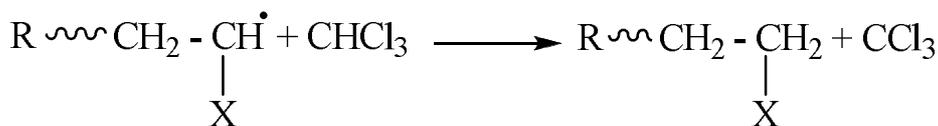
1. تفاعلات الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحره Coupling Reaction



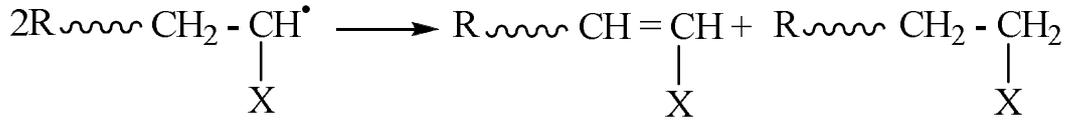
2. تفاعلات الانتهاء نتيجة لانتقال السلسلة النامية Chain transfe :-
وقد يتم انتقال السلسلة النامية الى المونومير أو الى المذيب أو الى السلسلة البوليمرية نفسها كما مبيّن في التفاعلات التالية :



أو انتقال السلسلة النامية الى المذيب

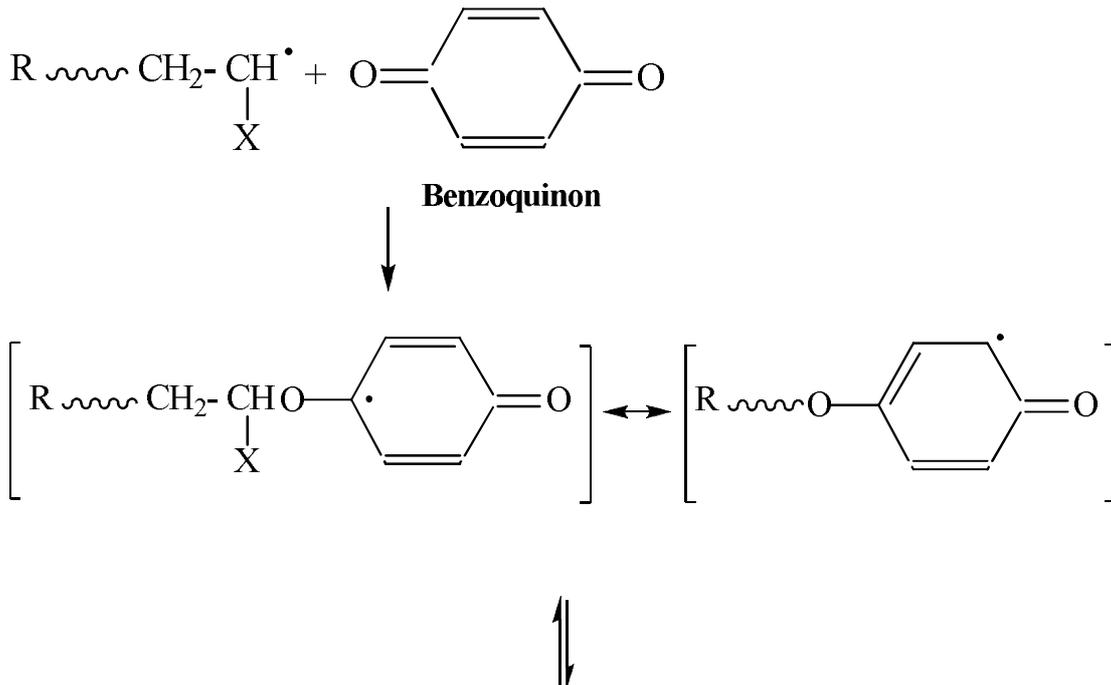


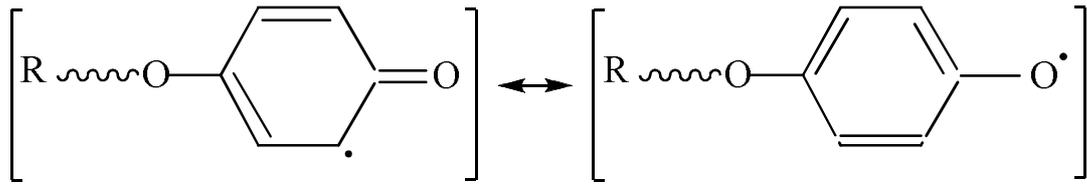
3. تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال Disproportionation
وهنا تشترك سلسلتان ناميتان في هذه التفاعلات فتتحول احدهما الى سلسلة منتهية باصره مزدوجة
والأخرى تتحول الى سلسلة بوليميرية مشبعة غير قادرة على النمو كما مبين أدناه .



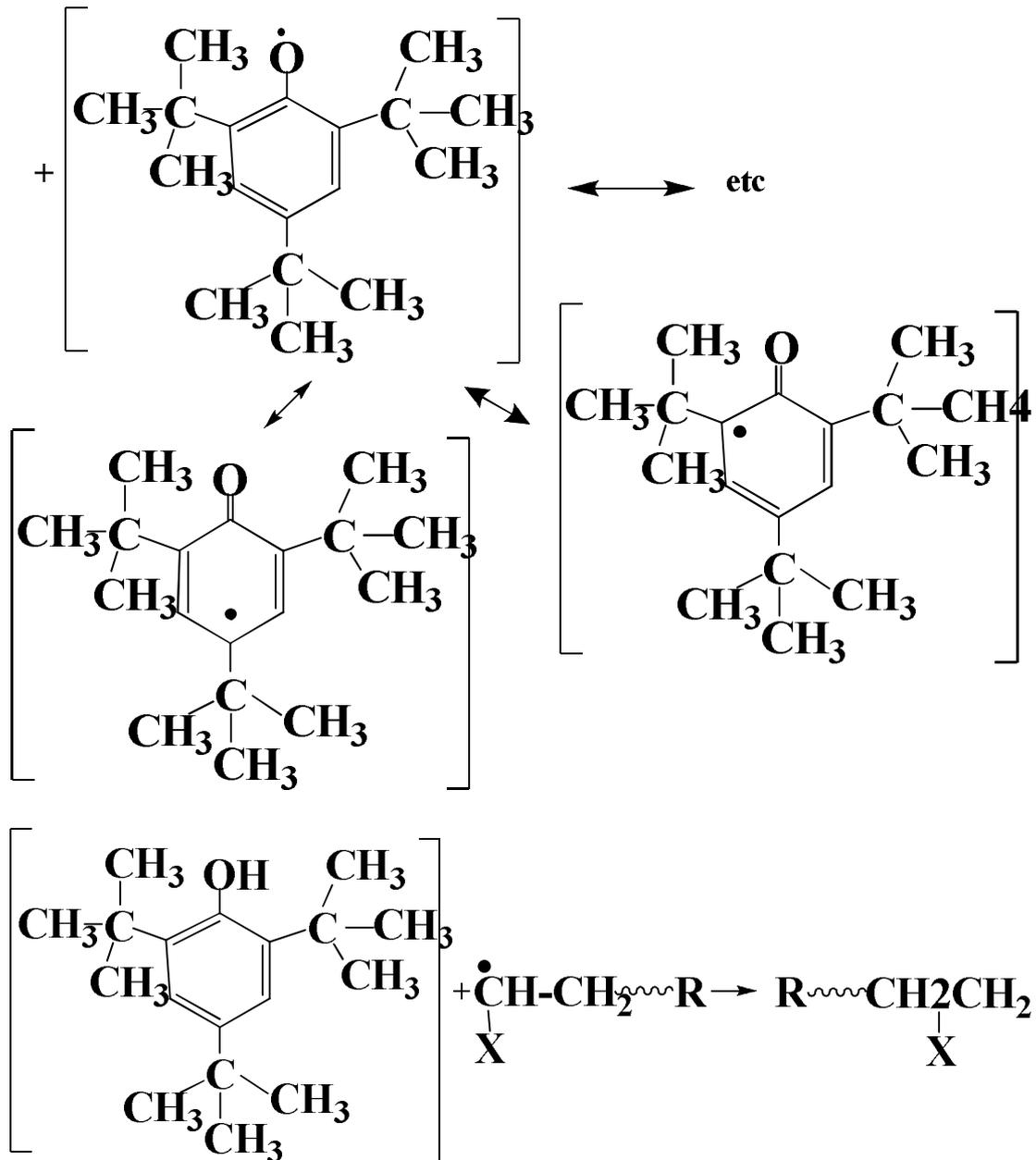
4. تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهي السلاسل النامية (Terminating agents):

هنالك أنواعا مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها ، وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة النامية Growing active center وتدعى هذه العوامل بـ) العوامل المانعة (Inhibiting agents) أو الموانع Inhibitor وهناك مواد أخرى تدعى بالعوامل المؤخره لتفاعلات النمو Retarding agents أو المعوقات Retardants . والاختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو، فالنوع الأول أي الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثر توقفا تاما . وهناك عددا كبيرا من هذه المركبات مستعملة على نطاق تجاري ، تستخدم أما لايقاف تكاثر الجذور الحرة في البلمرة للحصول على وزن جزيئي محدود أو بمعنى آخر للسيطره على الوزن الجزيئي للبوليمر ، مثال ذلك مشتقات الكوينونات Quinones والهيدروكوينونات Hydroquinon أو الفينولات المعوضة بمجاميع الكيلية كبيرة الحجم في المواقع أورثو وبارا وبعض مشتقات النيترو وبعض الامينات الاروماتية . كما أن كميات قليلة من هذه الموانع تضاف الى المونوميرات الحساسة للضوء اثناء خزنها وذلك لمنع تبلمرها اثناء فترة الخزن ، وقد يضاف المانع الى البوليمر اثناء تصنيعه فعندئذ يسلك كمواد مثبته Stabilizers أو كمواد مانعة للاكسدة Antioxidant ، ويكمن دور المانع في ايقاف تفاعلات الجذور الحرة وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة الموجوده بهيئة جذور حرة محولة أياها الى جذور ثابتة Stable Radicals غير قادره على البلمرة . إن عدم قدرة الجذر الجديد على الاضافة الى المونومرات مبين في التفاعلات التالية الممثله بالكوينون الذي يمنع تكاثر السلسلة البوليميرية :





يلاحظ أن الجذر الحر المتكون مع الكينون ثابت جدا بسبب الاشكال الرنينية الجيده ، الأمر الذي يجعل الجذر الجديد خاملا لا يستطيع التفاعل عن طريق التكاثر والبلمرة ، وفي حالة استخدام الفينولات المعوضة كموانع Inhibitors فقد تضيف الاعاقه الفراغية عاملا جديدا في ثبات الجذر الجديد كما في المعادلات الآتية :-



2, 4, 6- tri-butyl phenol

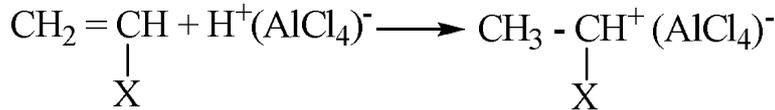
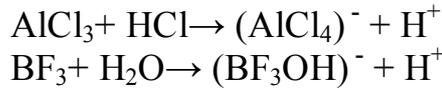
إن الجذر المتكون أعلاه ثابت (غير فعال) بسبب الاعاقه الفراغية والتراكيب الرنينية الجيدة.

أما العوامل المعوقة لتفاعلات التكاثف Retardants فتتمكن دورها في تقليل السرعة وليس بإيقافها كليا، وهناك عددا كبيرا من المركبات لها مثل هذا التأثير ، مثلا البنزوفينون Benzophenone و ن.ن ثنائي فينيل بارافينيلين ثنائي امين N,N- diphenyl-phenylene diamine . ويمكن استخدام مثل هذه المواد أيضا كمواثباته Stabilizers تجاه الاكسدة فوق البنفسجية والاوزون وغيرها.

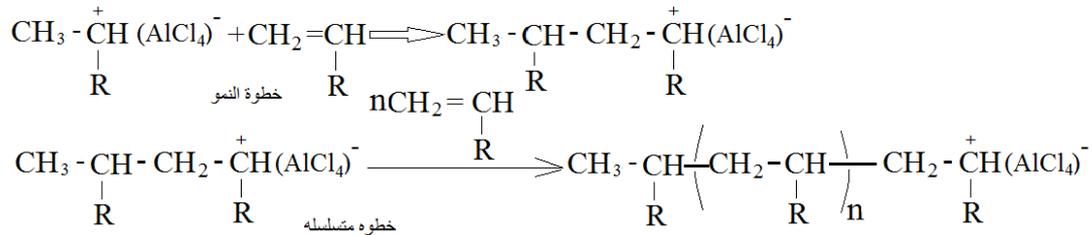
ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بواسطة تكوين الايونات الموجبة (الكاتايونية) Cationic Polymerization of Vinyl Monomers

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفينيل بأستعمال مونومير ذو تركيب كيميائي $(CH_2=CHX)$. وذلك عندما تكون X أية مجموعته واهبة للإلكترونات Electron donating group مثل $-OH$, $-CH_3$, C_6H_5 , $-OR$ أو غيرها. وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في الميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة . وهذه الخطوات هي :

a. مرحلة البدء Initiation : وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادئ Initiator بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتايون Cation)، لذلك فإن البادئ يكون عادة إما حامض برونشيد Bronsted acid أو حامض لويس Lewis acid . وسنتكلم عن هذه البادئات بشئ من التفصيل في الفصل الثامن . ولو فرضنا أن البادئ هو أيون الهيدروجين الآتي من حامض بروتوني مثل HCl أو H_2SO_4 فإن مرحلة البدء تكون كما يأتي :

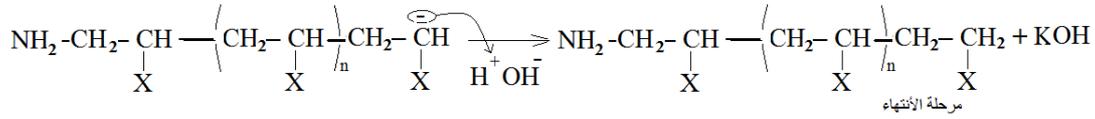


b. مرحلة التكاثف أو الانتشار Propagation step: وتتخلص هذه المرحلة بإضافة مزيد من المونومر الى المراكز الفعالة وتكون هذه الخطوه سريعة جدا :

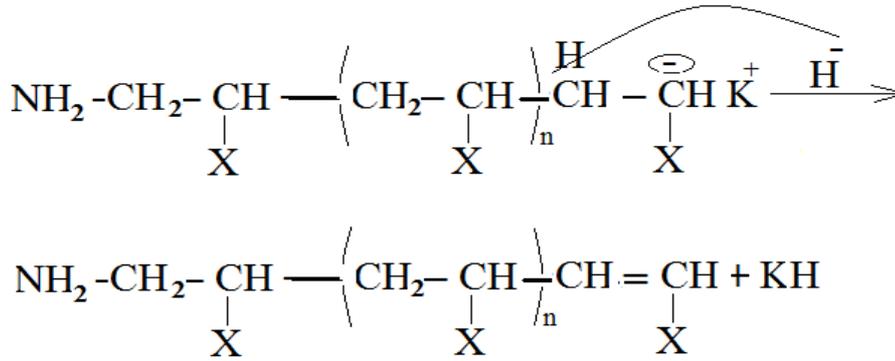


c. مرحلة الانتهاء Termination step: تحدث تفاعلات الانتهاء بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية بأصرة مزدوجة كما يأتي :-

(3) مرحلة الانتهاء Termination step: تتم مرحلة الانتهاء في هذا النوع من البلمرة بانتقال بروتون من وسط التفاعل الى السلسلة البوليمرية النامية :



في البلمرة الأيونية السالبة فقط وعلى الغالب ، ليس هنالك خطوات أنتهاء تحت الظروف الدقيقة . لذا فإن التفاعل ينتهي عندما تتفاعل كل جزيئات المونومير . والناتج جزيئات بوليمرية حيه يطلق عليها (living polymer molecules). ولو غذيت هذه الجزيئات بكميه من نفس المونومير ، فإن البوليمر يستمر بالنمو . ويمكن توقيفه بإضافة مادة تتفاعل مع أيون الكاربأنيين مثل الماء أو الأمونيا .



أو قد يحدث أحيانا أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد H^- مكونة أصره مزدوجة وهي حالة نادرة – لأن أيون الهيدريد لا يخرج وهي تحدث في البلمرة الموجبه فقط .

ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغية Coordination Polymerization or Stereoregular Polymerization

أن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقه فيما إذا كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحره . ولكن المعروف هو أن البلمرة تتم على سطح العامل المساعد الذي يكون عادة من النوع غير المتجانس Heterogeneous catalyst ، وتتم بخطوة واحده غير أيونية ، ويدعى هذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمه Consorted Mechanism . ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خيطي قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغي للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية . هذا إضافة الى أن البلمرة التناسقية هذه تتم في درجات حرارية واطنة. ومن خلال ذلك يمكن الاستنتاج بمايلي:-

- ✚ الميكانيكيه الحقيقيه لبلمرة زيكلر- ناتا لازالت غير واضحه ، ولكن الكل يتفق بأن البلمرة تحصل على المواقع النشطه من سطح العامل المحفز .
- ✚ هنالك ميكانيكيتان مقبولتان لدى الجميع . بالرغم من وجود الكثير من الميكانيكيات المفترضه . هنالك ميكانيكيتين أحاديه الفلز mono metallic وثنائية الفلز bimetallic . ولايزال هنالك نقاش حول أي من هاتين الميكانيكيتين هي الصحيحه أو ان كليهما يعملان .
- ✚ المتفق عليه أن المونيمر يتحد بالبوليمر بواسطة تفاعل التوغل insertion reaction بين ذرة الفلز الأنتقالي والكاربون النهائي السلسله المتناسقه .

وكما هو معروف في بلمرة النمو المتسلسل تتكون بوليمرات ذات تراكيب فراغية غير منتظمة . فالبوليمر الناتج يحوي على سلاسل بوليمرية تضم الايزومرات الفراغية المعروفة الايزوتاكتيكية والسيندوتاكتيكية والأتاكتيكية ، ولقد امكن عن طريق السيطرة على ظروف البلمرة من درجة الحرارة وضغط ووسط التفاعل زيادة نسبة احد الايزومرات الفراغية على الاخر.

نحصل على هذه الايزومرات عند بلمرة مونومير ذي صيغة $(CH_2=CHY)$ حيث تمثل Y اما CH_3 أو Cl او اي مجموعة اخرى . اما بالنسبة للمونوميرات التي تحتوي على اكثر من أصرة مزدوجة فأننا نحصل على أيزومرات هندسية او مايعرف بالسس والترانس ، ان ترتيب المجاميع المعوضة في السلاسل البوليمرية يؤثر في الخواص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية للبوليمر وبالتالي يحدد نوع استخدام ذلك البوليمر.

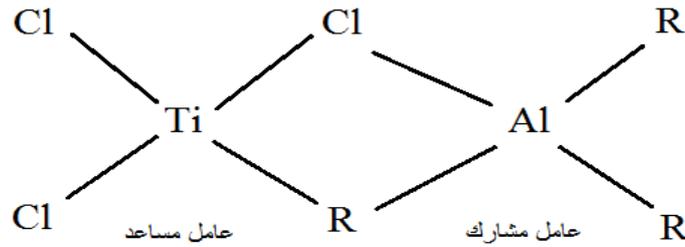
لقد امكن في الوقت الحاضر تحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي معين وبنسب عالية جدا" وذلك عن طريق استخدام عوامل مساعدة تناسقية يطلق تعبير البلمرة التناسقية **Coordination Polymerization** على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد باستخدام عوامل مساعدة تناسقية.

العوامل المساعدة المستخدمة

العوامل المساعدة لزيكلر – ناتا عباره عن مزيج من :

- 1- مركب الفلز الأنتقالي لعناصر المجموعه VI الى VII . على شكل هاليدات ومنها $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_3 , $MoCl_4$
- 2- المركب العضوي المعدني لفلز المجموعه I الى III في الجدول الدوري .

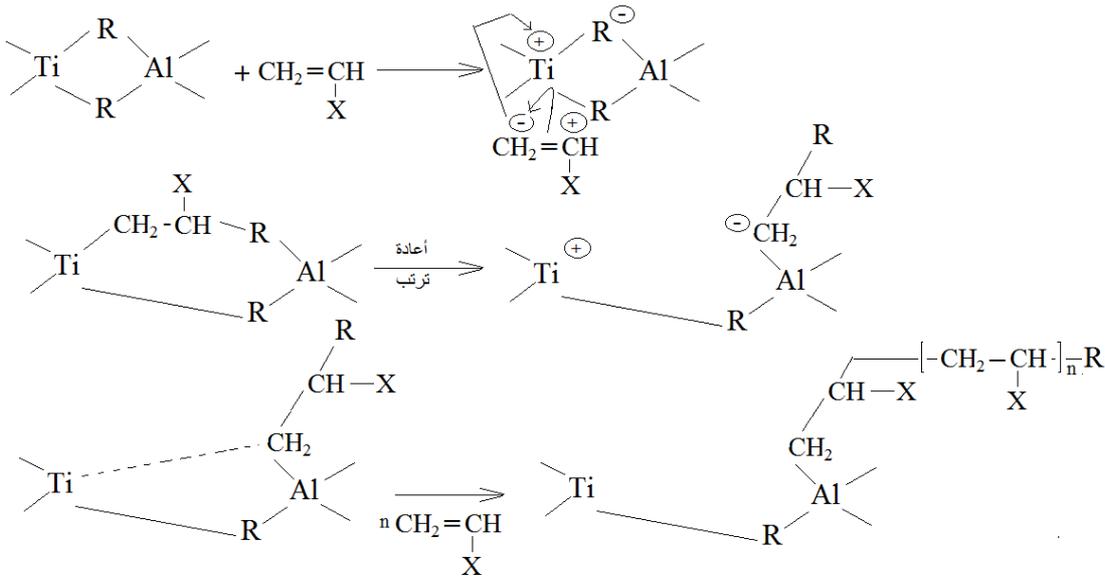
ومن أمثلتها الكيلات وأريلات وهاليدات العناصر الفلزية – الاكليات الالمنيوم AIR_3 . وأن أشهر عامل مساعد وعامل مساعد مشارك من نوع زيكلير – ناتا (العامل المساعد التناسقي النموذجي) وهو المعقد الحاصل من ارتباط ثالث الكيل الالمنيوم مع ثالث أو رابع هاليد التيتانيوم .



عامل محفز يتضمن عامل مساعد وعامل مساعد مشارك

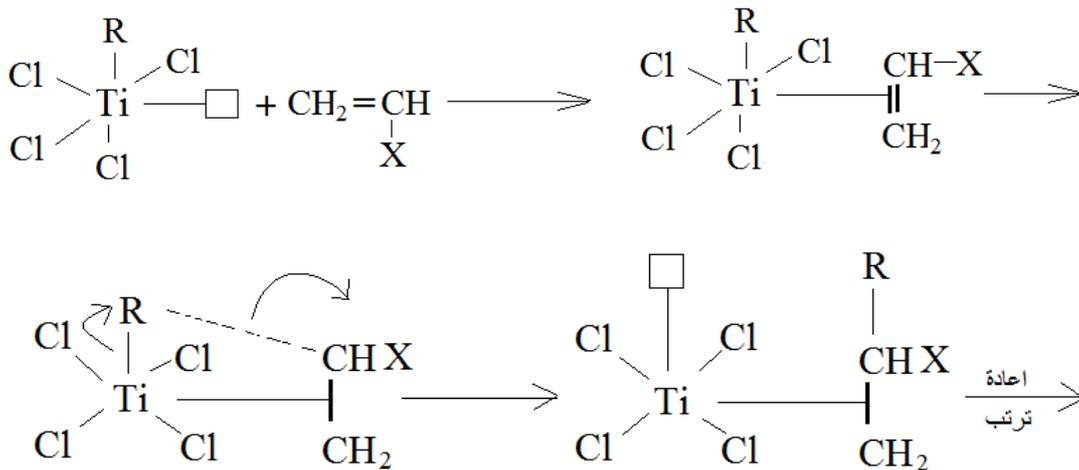
لقد حضرت العوامل المحفزة بخلط المكونات في مذيب خامل جاف وبغياب الأوكسجين ، وعند درجات حراره منخفضه . تمتاز هذه العوامل المحفزة بفعاليتها العاليه نحو كثير من المونوميرات غير القطبيه ولها القابليه لتكوين بوليمرات ذات درجة عاليه من الانتظام الفراغي . وتتغير فعالية العامل المحفز عادة مع الزمن وفي الغالب أنه يحتفظ بفعاليتها لمدة ساعه الى ساعتين .

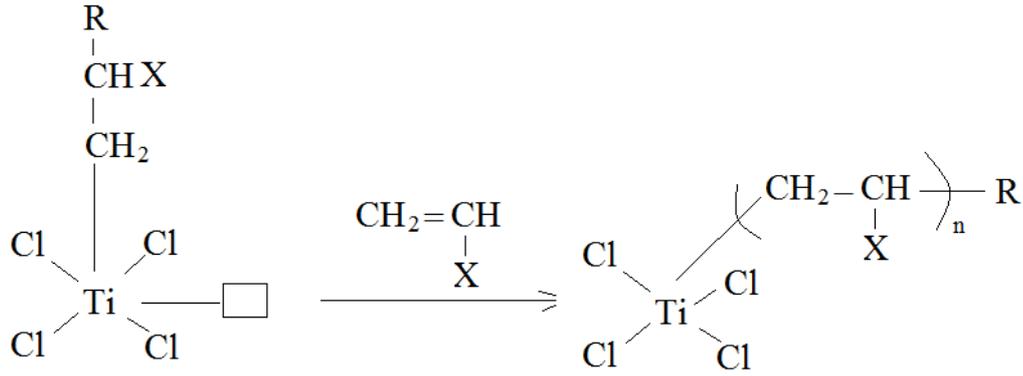
كذلك يمكن بلمرة الكثير من المونوميرات التي لاتتبلر بالجذور الحره أو الأيونيه تحت ظروف أعتياديه من ضغط ودرجة حراره للحصول على بوليمرات خطيه مستقيمه .



ميكانيكية أحادية الفلز :-

طبقة" لهذه الميكانيكية تكون المواقع النشطة على ذرة الفلز الخماسية التناسق المنشطه بالاستبدال في مجموعة الألكيل من العامل المحفز المشارك العضوي المعدني . ثم يكون المونيمر معقد تناسقي مع الاوربتال الفارغ الموجود على ذرة Ti . وبعدها يحصل تفاعل التوغل - بين السلسلة النامية أو مجموعة الألكيل وذرة Ti تاركا" الموقع الفارغ بشكل ثمان السطوح (ويعتقد أن سلسلة البوليمر تنفصل) لذا فإن موقع الاوربتال الفارغ يعود الى وضعيته الاولى وهكذا يتولى تغيير موقع الاوربتال الفارغ بعد كل أضافه مونيمر الى السلسلة النامية وهذه الخطوه مهمة للحصول على انتظام فراغي .





أعادة البلمرة بنفس الميكانيكية .

عمليات البلمرة وظروفها

Polymerization and Polymerization Conditions

إن اختيار الظروف المناسبة لبلمرة مونومير معين تحددها عوامل عديدة منها : الوزن الجزيئي للبوليمر المراد تحضيره ، وتوزيع الأوزان الجزيئية للبوليمر Molecular weight Distribution ، وأستخدامات البوليمر ، إضافة الى التكاليف الأقتصادية التي ترافق عملية البلمرة ، ونوعية النظام المتبع في التحضير. وقد يكون حسب نظام الوجبات Batch System أو النظام المستمر Continuous System . وهناك ظروفًا مختلفة للبلمرة تستخدم حاليا على النطاق المختبري أو الصناعي ، وبشكل عام يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة الى نوعين رئيسيين هما : البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization والبلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization .

البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

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

1. بلمرة الكتلة Bulk Polymerization

إن هذه الطريقة أسهل تقنيات البلمرة عموما ، ولكنها تعد من أكثر تقنيات البلمرة صعوبة في السيطرة وخاصة عندما يكون تفاعل البلمرة محررا للحرارة Exothermic .

□ تتلخص هذه العملية بتسخين المونومير الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة Initiators ، ثم يسخن المونومير الى درجة حراره معينه وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت فيه درجة الحراره الى إن تحدث البلمرة بالسرعه المطلوبه ، فيتحول المونومير الى بوليمر.

□ لهذه الطريقة بعض المعوقات منها ماتتعلق بكيفية التخلص من الحرارة Heat transfere التي تتحرر أثناء البلمرة وإزالتها عن محيط التفاعل بالتبريد ، ولكن التبريد من جهة أخرى يؤدي الى زيادة لزوجة وسط المتفاعل ، حيث يوجد البوليمر الذي يسبب زيادة اللزوجة ، وتصبح عملية تحريك ورج مزيج التفاعل صعبة جدا ، الأمر الذي يسبب تكوين مناطق ساخنة Hot points ترتفع عندها درجة الحرارة أحيانا الى درجة تدعى بدرجة التفكك Ceiling temperature . عندها تبدأ السلاسل البوليمرية المتكونة بالتفكك التدريجي المنتظم Depolymerization وتكوين المونومير ثانية ، وينتج من ذلك بوليمر واطى في الوزن الجزيني . وقد تؤدي هذه التفاعلات الثانوية أحيانا الى تلون البوليمر بألوان غير مرغوبة تحدد من الاستخدامات النهائية للبوليمر.

□ إن بلمرة الكتلة تلائم المونوميرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونوميراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستايرين والبولي (مثيل ميثا اكريلات) وغيرها.

□ أما إذا كان البوليمر غير ذائب في المونومير فتصبح العملية أكثر صعوبة وتعقيدا ، حيث أنه عندما تصل نسبة التحويل Conversion ratio الى حوالي 10% يكون معظم المونومر المتبقي ممتصا من قبل البوليمر. وبذلك يتحول مزيج التفاعل الى شكل يشبه المادة المتظينة Slurry ، وهذه تكون صعبة التبريد والتحريك ، من أمثلة ذلك هو تحضير بولي (كلوريد الفينيل) وبولي (كلوريد الفينيلدين) وبولي (اكريلونتريل) وبولي (كلوروتراي فلورو اثيلين) ، حيث أنها جميعا لاتذوب في مونوميراتها .

□ لقد طورت تقنيات بلمرة الكتلة السنين الأخيره وتم التغلب على المشاكل المذكوره .

□ إن بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكتيفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل ، وذلك لان تفاعلات الأضافة بصورة عامه تمتاز بتحرير حراره شديده Exothermic أكثر من تفاعلات التكتيف Condensation reactions ، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة في البوليمرات التكتيفية.

□ حيث تكون البوليمرات ذات الوزن الجزيني العالي لا يتم الا في المراحل الأخيره من عملية البلمرة التكتيفية ، وعليه فإن لزوجة المحلول تبقى واطنه نسبيا لغاية المراحل الأخيره من التفاعل .

□ أما في بلمرة الإضافة فيتكون البوليمر ذو الوزن الجزيني العالي منذ المراحل الأولى في البلمرة فتزداد لزوجة المحلول مبكرا ويسبب ذلك صعوبة في التبريد والرج الذي بدوره يسبب تفكك البوليمر المتكون.

2. بلمرة المحاليل Solution Polymerization

❖ إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفينيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة في مزيج البلمرة الى الوسط المبرد Cooling medium ، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب في المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريد.

❖ لهذه الطريقة بعض الصعوبات، ولعل أهمها التكاليف الاقتصادية العالية التي تنفق في إزالة المذيب عن البوليمر، ويستخدم لهذا الغرض وسائل صناعية متعددة منها تبخير المذيب تحت ضغط مخلخل (Evaporation Under Reduced Pressure) أو بواسطة إمرار تيار قوي من غاز حامل في محلول البوليمر أو بواسطة الترسيب أو غيرها.

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

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

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

البلمرة غير المتجانسة Heterogenous Polymerization

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

1. البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

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

❖ تبلغ أقطار قطيرات المونومير الحاوية على البادئ بين 0.01-0.5 cm، ويحافظ على ثبات هذه القطيرات بواسطة التحريك الجيد لمزيج البلمرة وباستخدام مواد مثبتة للعوالق Suspension stabilizers ذائبة في الماء تمنع التصاق القطيرات مع بعضها البعض. وقد تكون هذه المثبتات عضوية أو لاعضوية وهناك الكثير من هذه المركبات المثبتة منها مواد بوليمرية ذائبة في الماء مثل بعض مشتقات السيليلوز وبولي (كحول الفينيل)، وبولي أكريلات الصوديوم polyacrylate sodium والجيلاتين Gelatin.

● أن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح، ثم يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق، وتكون عادة على السطح الخارجي لحبيبات البوليمر. وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات.

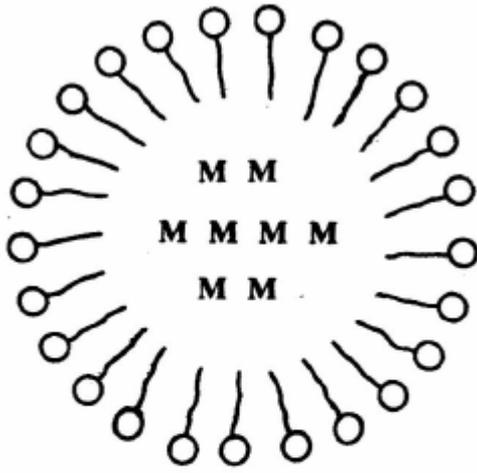
● إن أهم مساوئ هذه الطريقة من البلمرة هو تلوث حبيبات البوليمر بالمادة المثبتة للعالق، والتي يصعب إزالتها عن البوليمر إلا بعد عمليات غسل متكرره. إضافة الى ذلك فإن الوزن الجزيئي للبوليمر يكون محدوداً نسبياً إلا أنه ملائم للكثير من الاستخدامات البلاستيكية ولكنها لا تصلح لتحضير البوليمرات المطاطية Elastomers ، وذلك بسبب تماسك الدقائق البوليمرية المتكونة بعضها ببعض الأخر. إضافة الى أن البوليمرات المطاطية تحتاج أن تكون ذو أوزان جزيئية عالية نسبياً لكي تتمتع بصفات مطاطية مناسبة. وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي(مثيل ميثا اكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل) ، وبولي(كلوريد الفينيلدين) poly(vinylidene chloride) وبولي (اكريلونتريل) poly(acrylonitrile) .

2. البلمرة في المستحلبات Emulsion Polymerization

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار Dispersion medium ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة. يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء، مثل ذلك بيرسلفات الامونيوم Amononium persulphate

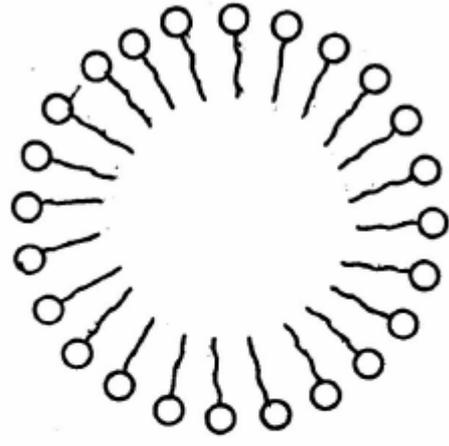
تفاصيل عملية البلمرة المستحلبة

نظراً لاستخدام بادئات ذائبة في الماء، لذا يتوقع أن تتضمن خطوة البدء بتكوين الجذور الحرة من جزيئات البادئ الموجوده في الوسط المستحلب، وهذه بدورها تدخل الى الجسميه الغروية الصابونية، وتبدأ مرحلة البدء Initiation داخل الجسميه الغروية مكونة مراكز فعالة نامية تنمو بإضافة مزيد من المونوميرات المتواجده في الجسميه الغروية وتستمر عملية البلمرة الى ان يدخل جذر حر اخر الجسميه الغروية لتحصل عملية الانتهاء بسبب تفاعل الازدواج Coupling reaction . إن أسلوب البلمرة هنا يختلف كلياً عن البلمرة في العوالق لانه في العوالق تتم البلمرة داخل قطيرات المونومير لذلك تنتهي تفاعلات النمو اذا نفذ المونومير داخل القطيره وكذلك فاحتمال حدوث تفاعلات الانتهاء هو أعلى بكثير بسبب وجود جزيئات البادئ داخل القطيره ، اما في بلمرة المستحلبات فتحصل البلمرة داخل الجسميات الغروية الصابونية وعند نفاذ المونومير داخل الجسميه الغروية ينتقل اليها المونومير من قطيرات المونومير عبر الوسط المستحلب أي أنه تعد قطيرات المونومير بمثابة مستودع لتغذية تفاعلات النمو التي تحصل داخل الجسميه الغروية، وعلية فاحتمال تفاعلات الانتهاء قليل جدا أي لا يحصل انتهاء للسلاسل النامية مالم يدخل جذر حر اخر الى الجسميه الغروية. ويعد هذا سببا لتكون وزن جزيئي عالي جدا. أما الجسميات الغروية التي لا يدخلها الجذر الحر فتمتص من الوسط وتنمو وتنفخ على حسابها الجسميات الغروية الفعالة التي تحصل فيها البلمرة لاحظ الشكل ادناه:



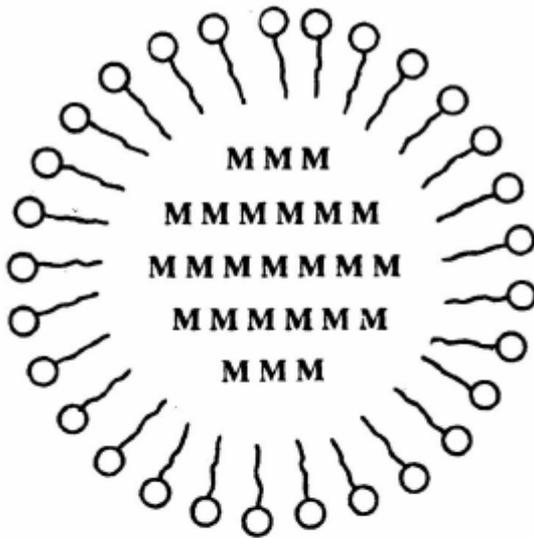
(ب)

جسيمة غروية متفتحة بالمونومير



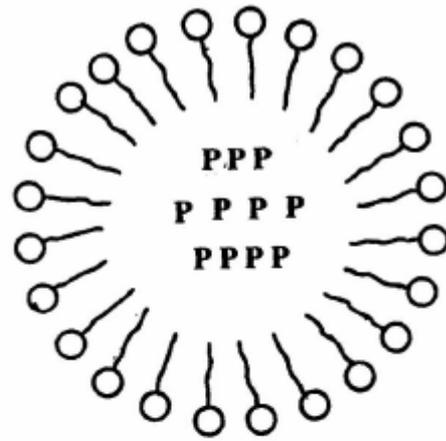
(أ)

جسيمة غروية



(جـ)

قطيرة من المونومير محاطة بجزئيات المادة المستحلبة



(د)

جسيمة غروية متفتحة بدقائق البوليمر



وقد وجد أن سرعة البلمرة والوزن الجزيئي للبوليمر يعتمدان اعتمادا كبيرا على تركيز المادة المستحلبة .

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

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

3. البلمرة بين سطحي محلولين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكتيفية كم في تحضير البولي استرات، والبولي اميدات، والبولي كاربونات وغيرها. ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات في درجات حرارة اعتيادية الا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض Acid halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الامين Diamines ، لتكوين البولي استرات والبولي اميدات على التوالي. تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج Immiscible بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونوميرين كان يكون احدهما وسطا مانيا والآخر مذيب عضوي، فتمت عادة عند ملتقى سطحي السائلين كما مبين في الشكل .

فعند تحضير البولي اميدات في درجة الحرارة الاعتيادية بهذه الطريقة، ولناخذ مثلا تحضير النايلون 106، اشتهرت هذه التجربة في المعارض والمهرجانات الجامعية تحت اسم حبال النايلون السحرية، فيحضر محلول ماني من هكسامثيلين داي امين (4.4 غم|50 مل من الماء المقطر) ومحلول اخر مكون من كلوريد السباسويل Sebacyl chloride في مذيب عضوي (3 مل |100 مل من تتراكلورواثيلين المقطر حديثا). يضاف المحلول الاول فوق المحلول الثاني برفق في بيكر عميق القعر فيكون المحلول المائي طبقة منفصلة فوق المحلول العضوي ويتكون البوليمر في الحال عند ملتقى السطحين ويكون البوليمر ذو وزن جزيئي عالي نسبيا، إذ يمكن سحب البوليمر المتكون على هيئة خيوط من النايلون.

4. البلمرة في الطور الغازي Gas Phase Polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة، وتتخلص بامرار المونومير أو المونومير الغاز الى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالا مكونا ضبابا لايلبث أن يترسب ويمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونوميرات الحاوية على مجموعة الفيناييل مثل كلوريد الفيناييل أو الاثيلين.

5. البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة. إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومير أو في المذيب. وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحيانا بعض السلاسل البوليمرية المستمرة في النمو بعد الترسيب نظرا للاحتمال الضعيف لانتهاؤها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة. من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل ميثا اكريلات في الماء، وتحدث هذه العملية أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل او لكلوريد الفاييليدين، حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومير.

بلمرة المونوميرات الحلقية عن طريق فتح الحلقات

المحاضرة الثالثة
بلمرة المونوميرات الحلقية عن طريق فتح الحلقات
Ring Opening Polymerization

تحضر العديد من البوليمرات بطرق تتضمن فتح التراكيب الحلقية وهذه البوليمرات احيانا ضمن بوليمرات الاضافة لعدد من الأسباب منها . عدم تكوين نواتج عرضية لتفاعل البلمرة ولكونها تتبع ميكانيكيات بلمرة الاضافة . وقد تصنف هذه البوليمرات ضمن البوليمرات التكتيفية لوجود مجاميع رابطة **Interlinkage group** بين الوحدات التركيبية ويبين الجدول ادناه أهم المونوميرات الحلقية المعروفة والبوليمرات المهمة صناعيا والناجمة منها . إن قابلية بلمرة هذه المونوميرات تحددها ثلاثة عوامل أساسية .

1. مدى فعالية المجاميع الدالة في الحلقة : إن فعالية المجاميع الدالة في المركبات الحلقية لا تختلف كثيرا عن فعاليتها في المركبات العضوية غير الحلقية المناظرة لها . إلا أن الشكل الحلقي للجزيئة يؤدي إلى بعض الفروق . وستناقش ذلك عند الكلام عن البوليمرات المشتقة منها ، وكذلك في الفقرة الثالثة أدناه .

2. العامل المساعد : إن دور العامل المساعد أو العامل البادئ لا يختلف كثيرا عن دور العوامل المساعدة والبادئات التي نوقشت من قبل عند الكلام عن تحضير البوليمرات التكتيفية أو بوليمرات الاضافة .

3. تأثير حجم الحلقة ومدى ثباتها : إن لحجم الحلقة في المونومير تأثير كبير على فعاليته فبشكل عام تكون المونوميرات الحلقية القلقة قليل الاستقرار وأسهل بلمرة من التراكيب الحلقية المستقرة . إن العوامل المؤثرة على ثبات واستقرار التراكيب الحلقية هي خارج نطاق هذه المحاضرات ويمكن الرجوع إليها في معظم كتب الكيمياء العضوية . يمكن القول أن قابلية المونوميرات الحلقية للبلمرة تكون عالية بالنسبة للمونوميرات الثلاثية الحلقة ، يلي ذلك المونوميرات الرباعية الحلقة والمركبات الحلقية المتكونة من 8-11 ذرة . أما المونوميرات الخماسية ، والسداسية وحتى السباعية منها إلى حد ما فتعتبر مركبات مستقرة ويصعب بلمرتها عن طريق فتح حلقاتها .

من المعروف أن الاولفينات الحلقية لا تتبلر عن طريق الأصرة الفايينيلية بسبب الاعاقة الفراغية المحيطة بها . ولكن البحوث الأخيرة أظهرت بأن بعض الاكينات الحلقية تستطيع القيام بالبلمرة بطريقتين هما :-

(a) عن طريق الاضافة إلى الأصرة المزدوجة أي انفتاح الأصرة المزدوجة .

(b) عن طريق انفتاح الحلقة **Ring opening polymerization**

إن القوة الدافعة للبلمرة في هذه المونوميرات هي لا شك تأتي بسبب التوتر أو الشد الموجود فيها ، مما يجعلها غير مستقرة وفعالة جدا . وينشأ عدم الاستقرار في الحلقات عن وجود الحلقات الصغيرة التي تسبب حيودا في قيمة زوايا الكربون - كربون - كربون عن مقدارها الطبيعي والبالغ 105.5 والجدول رقم 2 يحتوي على ثلاث مونوميرات حلقية من هذا النوع .

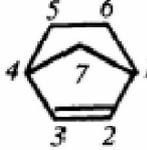
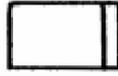
فلو أخذنا المونومير الأول مثلا وهو النوربورنين **Norbornene** للاحظنا أن طاقة التوتر والشد فيه يبلغ 20 كيلو سعره/المول في مقابل وجود طاقة شد مقدارها 6 كيلو سعره/ للمول للأصرة المزدوجة في هذا المركب .

تركيب البوليمر	التركيب الكيميائي للمونومير	المونومير الحلقي
$\left[O - (CH_2)_x - \overset{O}{\parallel} C \right]_n$	$O - (CH_2)_x - \overset{O}{\parallel} C$	اللاكتون
$\left[HN - (CH_2)_x - \overset{O}{\parallel} C \right]_n$	$H N - (CH_2)_x - \overset{O}{\parallel} C$	الاكتام
$\left[- (CH_2)_x - O \right]_n$	$(CH_2)_x$ O	الاثير الحلقي
$\left[\overset{O}{\parallel} C - (CH_2)_x - \overset{O}{\parallel} C - O \right]_n$	$\overset{O}{\parallel} C - (CH_2)_x - \overset{O}{\parallel} C$ O	الحوامض الالامائية الحلقيه

ميكانيكية البلمرة بفتح حلقات المونوميرات

Mechanism of Ring Opening Polymerization

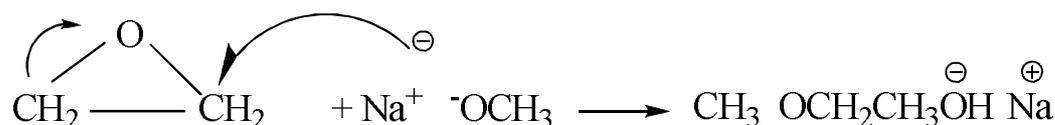
يمكن بلمرة المونوميرات الحلقيه باستعمال البادئات الأيونية أو الجزيئية Molecular initiator ، ومعنى ذلك أن العامل المساعد المستعمل قد يكون مركبا أيونيا أو جزيئيا متعادلا وهذا يكون مركزا فعالا قادرا على إضافة المزيد من المونوميرات الحلقيه كما مبين أدناه :

الأشياء التركيبية الناجمة	البوليمر الناتج	الأصرة المنفتحة	اسم المونومر وتركيبه
سيز اوترانس نسبة للأصرة المزدوجة	$\left[\text{Cyclopentane ring}-\text{CH}=\text{CH} \right]_n$ بولي (3- سايكلوبنتا فاينيلين)	الأصرة المنفردة 2 - 1	نوربورنين Norbornene
لفظ سيز	$\left[\text{Bicyclo (2.2.1) heptane ring} \right]_n$ بولي (باي سايكلو 2 - (1.2.2) - 2 - هبتين poly [bicyclo (2.2.1) - 2 - heptene]	الفاينيل	
سيز اوترانس نسبة للأصرة المزدوجة	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$ بولي (4,1 - بيوتا داين) poly (1,4 - butadiene)	الأصرة المنفردة المجاورة للفاينيل	سايكلوبوتين Cyclobutene
سينديوتاكتيك أو ايسوتاكتيك	$\left[\text{Cyclobutane ring} \right]_n$ بولي سايكوبوتين poly Cyclobutene	الفاينيل	
سيز اوترانس نسبة للأصرة المزدوجة	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]$ رأس - ذنب	الأصرة المنفردة المجاورة للفاينيل بإضافة الرأس	سابكلوبنتين Cyclo - pentene
سيز اوترانس نسبة للأصرة المزدوجة	$\left(\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH} \right)$ رأس - رأس	الذنب أو الرأس إلى الرأس	
سينديوتاكتيك أو ايسوتاكتيك	بولي سايكلوبنتين $\left[\text{Cyclopentane ring} \right]_n$ Poly Cyclopentene	الفاينيل	

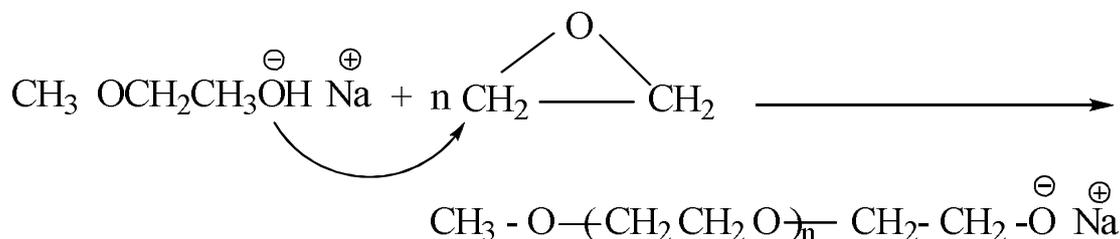
البلمرة الأنيونية للايثرات الحلقية Anionic Polymerization of Cyclic Ethers

إن بلمرة الايثرات الحلقية مهمة جدا من الناحية الصناعية ، وأكثرها أهمية هي بلمرة اوكسيد الاثيلين Ethylene oxide وبلمرة أوكسيد البروبيلين Propylene oxide، اللذان يتبلران أنيونيا باستخدام بادئات مثل الهيدروكسيدات ، والالكوكسيدات ، وبعض أوكسيدات الفلزات وبعض المركبات العضوية المعدنية وبعض القواعد الأخرى ، ويمكن توضيح خطوات بلمرة أوكسيد الاثيلين باستخدام ميثوكسيد الصوديوم $\text{Na}^+ \text{OCH}_3^-$ كعامل مساعد على النحو الآتي :

مرحلة البدء

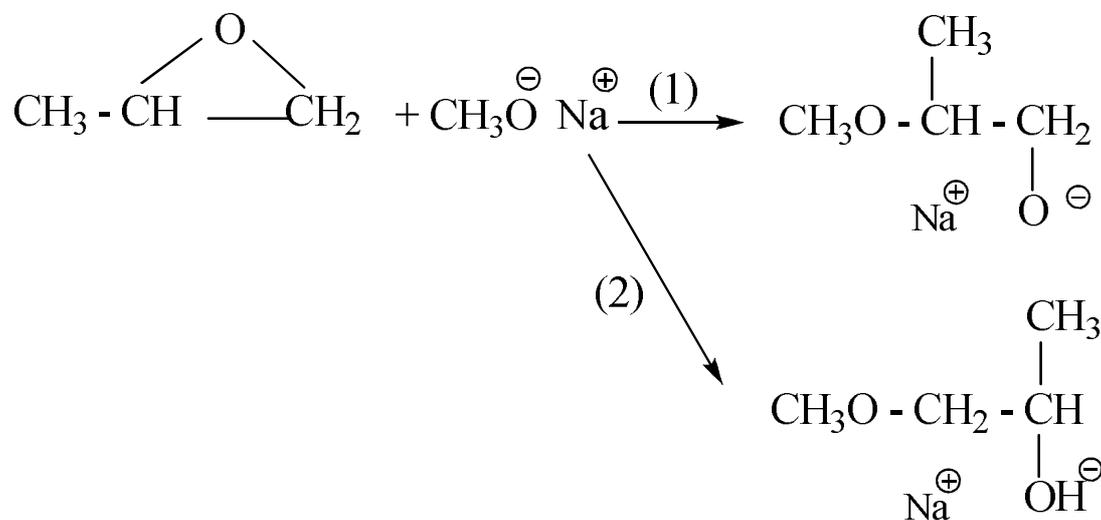


مرحلة التكاثر



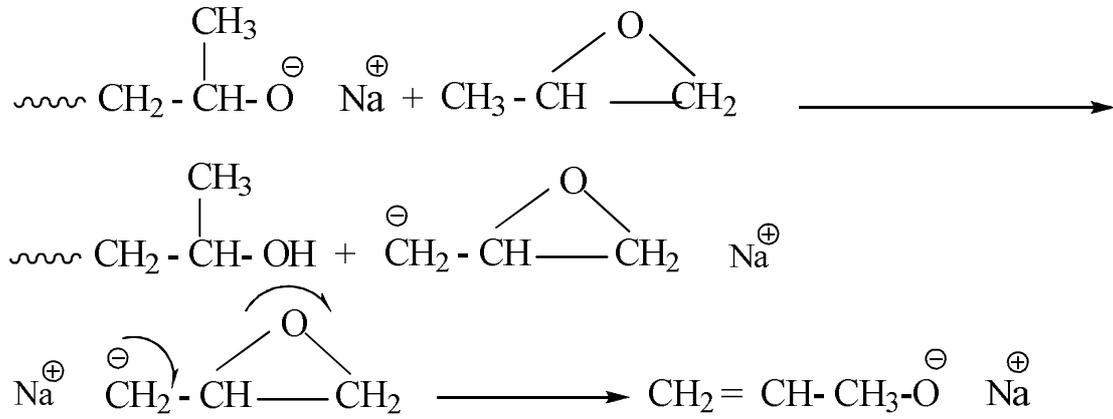
أما مرحلة الانتهاء فلا تحدث عادة في حالة استخدام مذيب غير بروتوني Aprotic solvent وعند غياب العوامل المنتهية للسلسلة النامية Terminating agents ولهذا السبب تعد البلمرة الأنيونية للايوكسيدات هي من نوع البلمرة الأنيونية الحية Living anionic polymerization .

عند بلمرة الايوكسيدات غير المتناظرة Unsymmetrical تتفتح الحلقة باتجاهين ، كما مبين أدناه في حالة استخدام أوكسيد البروبيلين .



وقد يبدو لأول وهلة أن هذه التفاعلات ستؤثر على تركيب البوليمر الناتج ولكن في الحقيقة لا يتأثر تركيب البوليمر باتجاه الإضافة حيث تؤدي إلى تكوين بوليمرين متشابهين عدا نهايات السلاسل البوليمرية . أما من الناحية الميكانيكية فيعتقد أن الإضافة تكون محبذة على ذرة الكربون الأقل إعاقة فراغية أي التفاعل باتجاه (2) حيث يكون هو الغالب .

يكون عادة البوليمر المستحصل عليه من بلمرة الايبوكسيدات واطنا في الوزن الجزيئي نسبيا (دون 5000)، ونادرا ما يبلغ الوزن الجزيئي للبوليمر 10.000 . ويعزى ذلك إلى قلة فعالية حلقة الايبوكسيدات تجاه المركز الفعال الأنيوني وإلى حدوث تفاعلات انتقال السلسلة النامية إلى المونومير وخاصة إذا كان المونومير أكسيد الاثيلين المعوض مثل أكسيد البروبيلين يتضمن تفاعل انتقال السلسلة النامية اقتناص بروتون من مجموعة الاكسيل المرتبطة بحلقة الايبوكسيد يصاحبها وبسرعة انفتاح حلقة الايبوكسيد وتكوين انيون الايثر الايلي كما هو مبين أدناه :

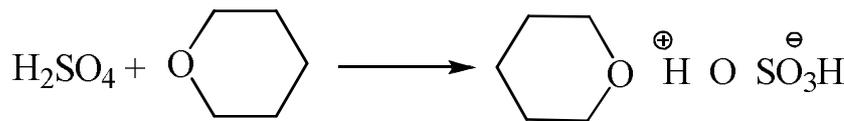


البلمرة الكاتيونية للايثرات الحلقية Cationic Polymerization of Cyclic Ethers

يمكن بلمرة الايبوكسيدات كاتيونيا باستخدام عدد من العوامل المساعدة ، تجرى عملية البلمرة من خلال تكوين ايون الاوكسونيوم Oxonium ion الذي يكون بمثابة المركز الفعال . ولتوليد ايون الاوكسونيوم يستخدم عددا من العوامل المساعدة أهمها :

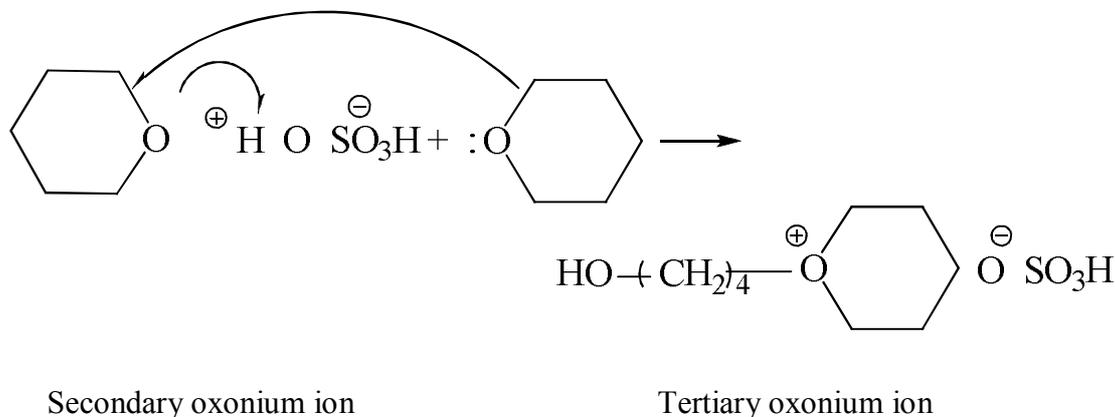
(a) الحوامض البروتونية : Protonic acids : وتشمل الحوامض البروتونية القوية جدا مثل حامض الكبريتيك المركز ، وثلاثي فلوروحامض الخليك Tri fluoro acetic acid ويمكن توضيح خطوة البدء خلال تكوين ايون الاوكسونيوم في بلمرة الفيوران المهدرج كما يأتي :

تفاعل الحامض البروتوني مع الايثر الحلقي الفيوران المهدرج ويتكون أيون الاوكسونيوم الثانوي
:Secondary oxonium ion

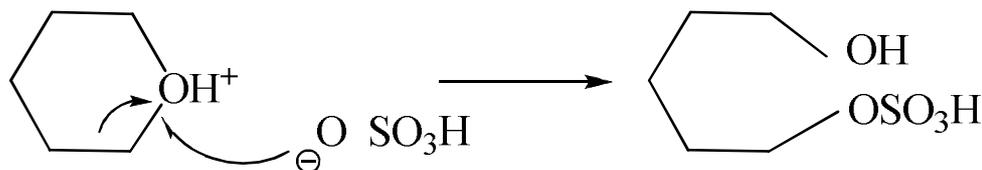


Secondary oxonium ion

ثم يرتبط أيون الاوكسونيوم الثانوي مع جزيئة أخرى من الايثر الحلقي لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي النامية .
tertiary oxonium ion ، وهذا مركز فعال قادر على إضافة مونوميرات الايثر الحلقي إلى السلسلة



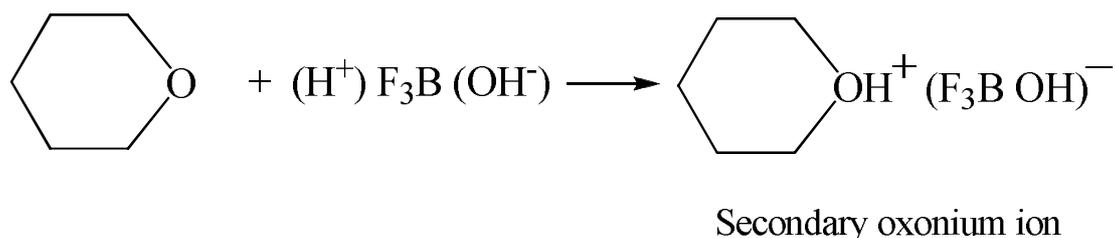
تعتمد مرحلة البدء بهذا الأسلوب اعتمادا كبيرا على طبيعة الأنيون المرافق . فعند استخدام الحوامض البروتونية الضعيفة تؤدي إلى تكوين أيون يكون الأيون المرافق متأرجحا في الارتباط بين المونومير وبين أيون الاوكسونيوم الثانوي . لذلك فتكون غير قادرة على البلمرة من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي وهنا ليس باستطاعة حامض الكبريتيك (بتركيز 10%) بلمرة الفيوران المهدرج ، لأن أيون الاوكسونيوم الثانوي يتفاعل مع أيون الاوكسونيوم الثالثي القادر على البلمرة :



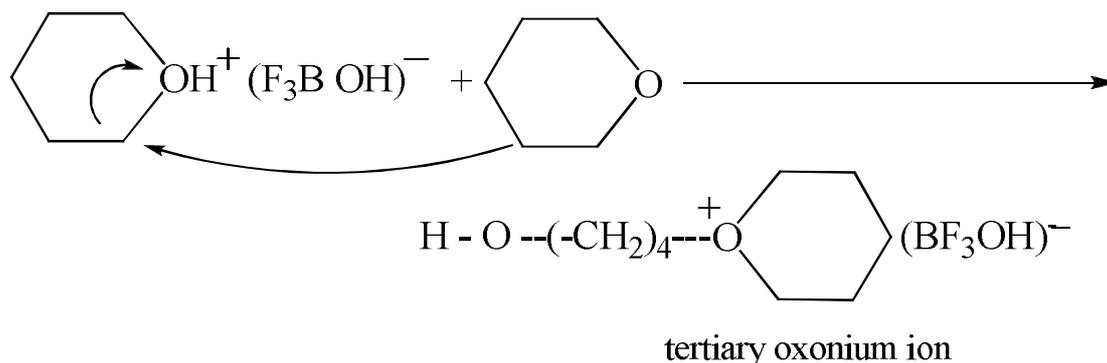
(b) حوامض لويس : Lewis acids : يمكن بلمرة الايثرات الحلقية كاتايونيا باستخدام حوامض لويس مثل و بوجود بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل الماء حيث يحدث التفاعل الأول بين العامل المساعد والعامل المساعد المشارك كما يأتي :



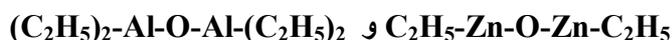
ثم يرتبط المركب المعقد الناتج مع المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثانوي :



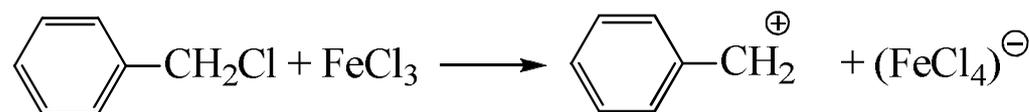
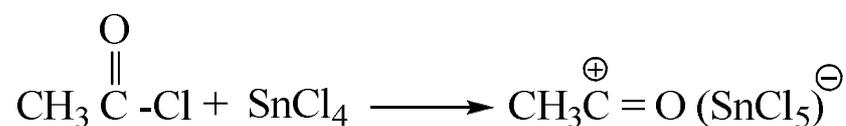
وأخيرا يرتبط بجزيئة أخرى من المونومير لتكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي :



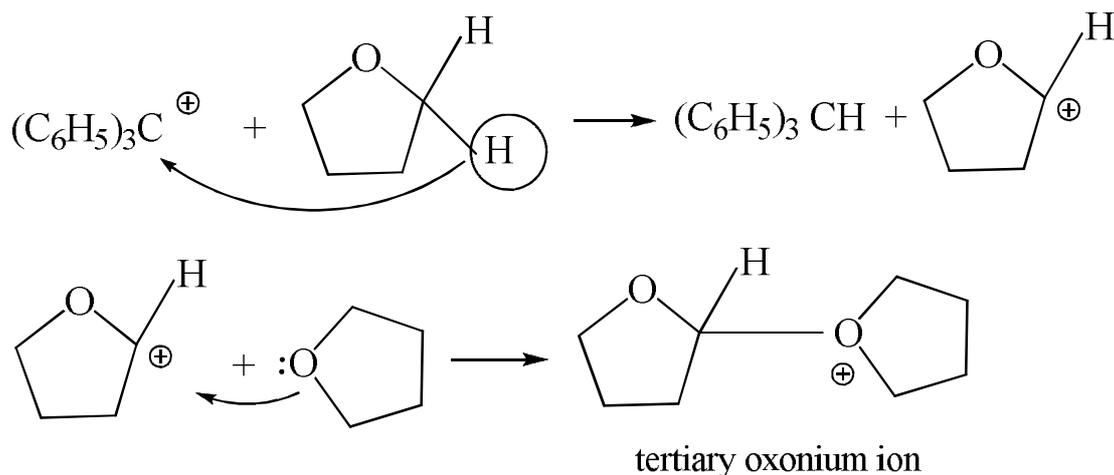
(c) المركبات العضوية المعدنية : **Organometallic compounds** : لقد استخدمت أعدادا من المركبات العضوية المعدنية لبلمرة الايثرات الحلقية كاتايونيا أهمها ثنائي أثيل الخارصين $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ وثلاثي أثيل الألمنيوم $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ وتستخدم هذه العوامل المساعدة بوجود كميات قليلة من الماء أو الكحول ، ويعتقد أن هذه البلمرة تتم إما من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي ، وهذا الاعتقاد ضعيف ، أو أن البلمرة تحدث بالميكانيكية التناسقية ، وقد سبق مناقشة تفاصيلها في الفصل الثامن . وحسب الميكانيكية الأخيرة تحدث البلمرة من خلال تكوين نواتج وسطية ناتجة عن تفاعل الماء أو الكحول مع المركبات العضوية المعدنية . ومن النواتج الوسيطة التي يعتقد تكونها هي :



(d) أيونات الكربونيوم : **Carbonium ions** : تستخدم أيونات الكربونيوم في بدء تفاعلات البلمرة الكاتايونية للايثرات الحلقية . وتشبه هذه إلى حد كبير الحوامض البروتونية مع استبدال البروتون (H^+) بأيون الكربونيوم (R^+) ونذكر بعض التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين أيونات الكربونيوم :



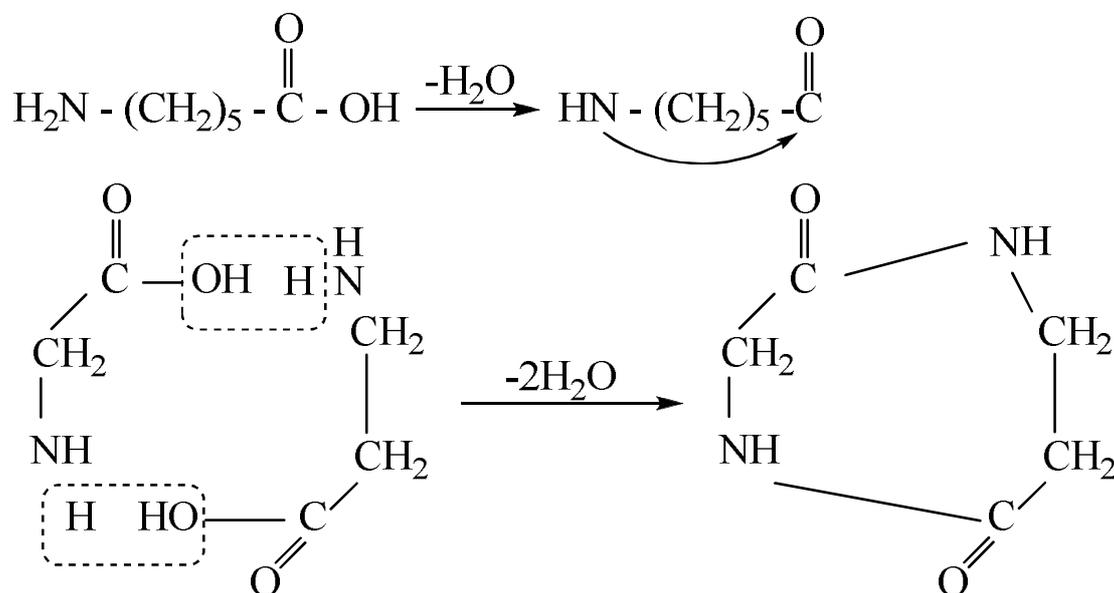
ويعتقد أن البعض من أيونات الكربونيوم تقوم ببدء تفاعلات البلمرة وذلك بتجريد **Abstraction** أيون الهيدريد من المونومير بدلا من الإضافة إلى المونومير . فعند استخدام $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+(\text{SbCl}_6)^-$ كعامل مساعد لبلمرة THF ، تكون مرحلة البدء على النحو الآتي :



ولا تختلف مرحلة الانتهاء في البلمرة الكاتيونية كثيرا عن البلمرة الكاتيونية لمونوميرات الفاينيل .

بلمرة الأميدات الحلقية Polymerization of Cyclic Amides

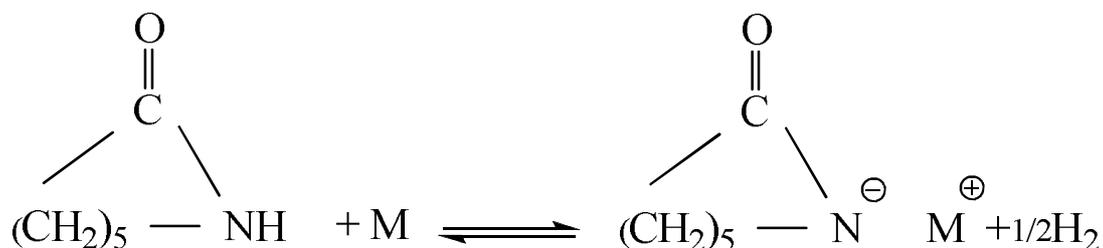
يمكن بلمرة الأميدات الحلقية باستخدام عوامل مساعدة مختلفة كالقواعد والعوامل المساعدة الكاتيونية وجزينات الماء . إن الأميدات الحلقية المعروفة أيضا باللاكتام Lactam تحضر إما بسحب جزئية ماء من الحوامض الامينية او بتكاتف جزئتي من الحوامض الأمينية وفقد جزئيتين من الماء وتكوين مركب حلقي يحتوي على دالتين للامايد كما يلي :



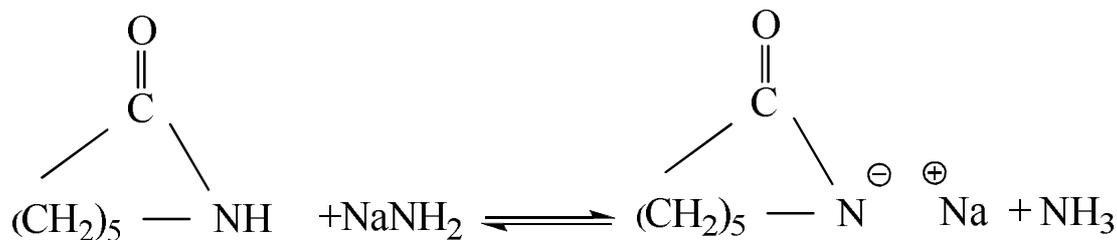
يعرف النوع الأول من الأميدات الحلقية تجاريا كما أسلفنا باللاكتام المعروف بأهميته الصناعية . وتسمى الأميدات الرباعية الحلقة بـ بيتا - بروبيو - لاكتام Beta-propiolactam ، بينما الأميدات الخماسية الحلقة فتسمى كما- بيوتيرولاكتام Gamma- butyrolactam أما الأميدات السداسية الحلقة فتسمى دلتا - فاليرولاكتام Delta - Valerolactam والسباعية الحلقة 6 - هيكسا كابرولاكتام 6-Hexa-caprolactam ويدعى الأخير تجاريا بـ ايتا - كابرولاكتام Eta- caprolactam .

البلمرة الانايونية للاميدات
Anionic Polymerization of Cyclic Amides

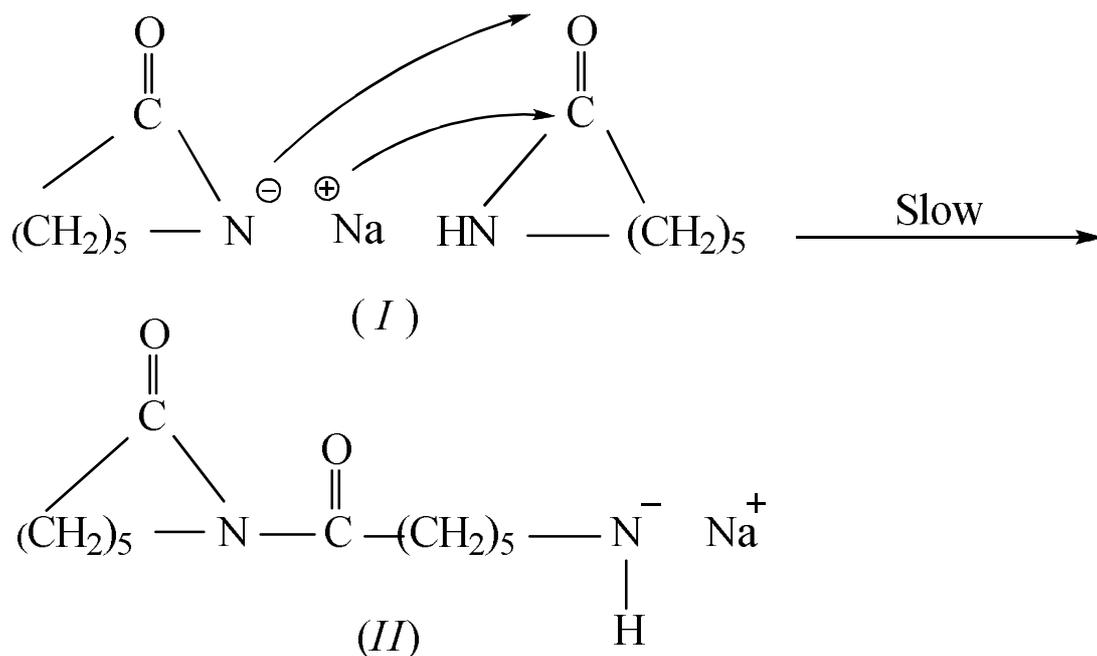
يمكن بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام بادئات أنايونية (القواعد القوية) مثل الفلزات القلوية وهيدريدات الفلزات واميدات الفلزات والمركبات العضوية المعدنية . وتتضمن مرحلة البدء تكوين الانايون من اللاكتام ، ومثال ذلك بلمرة الكابرولاكتام بواسطة الفلزات أو مركباتها :



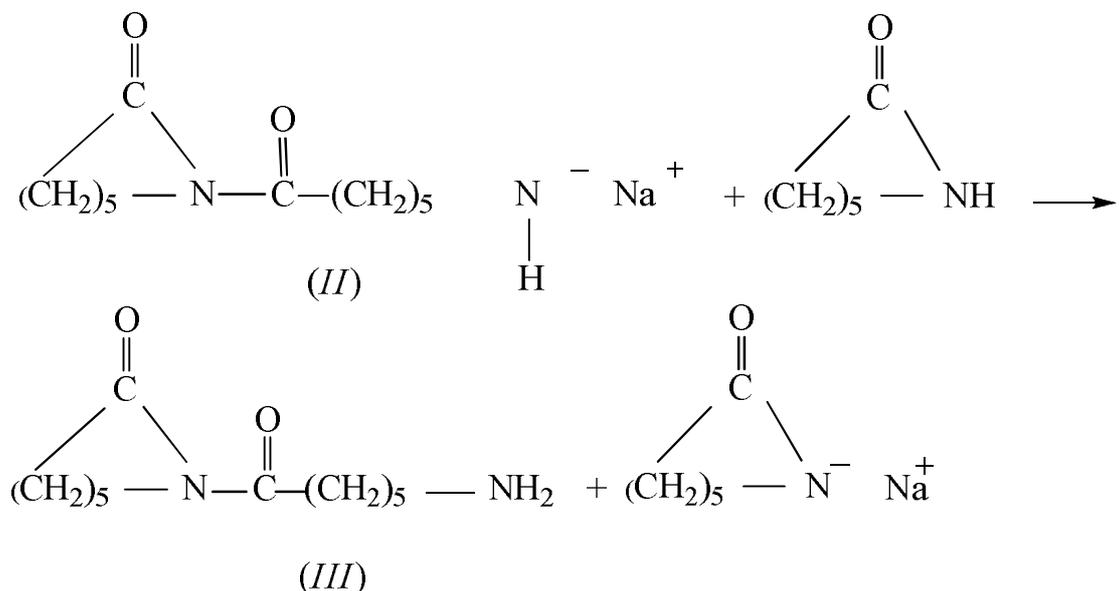
حيث M يمثل الفلز . وعند استخدام مركبات الفلزات كأמיד الصوديوم :



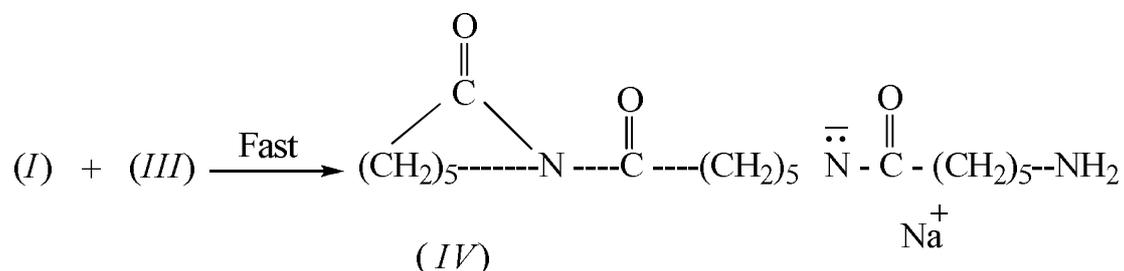
إن استخدام القواعد الضعيفة لبدء التفاعل غير مفيد ، كالهيدروكسيدات والالكوكسيدات لأن ذلك يزيد تركيز الانايون المتولد في المحلول ، وهذا يؤثر على حالة التوازن ولكن عند استخدام الاميدات فإن الامونيا الناتجة يمكن ازلتها من التفاعل بسهولة ، وبذلك يختل التوازن ويتجه التفاعل إلى اليمين ، ثم يتفاعل انايون الاكتام (I) مع جزيئة أخرى من المونومير :



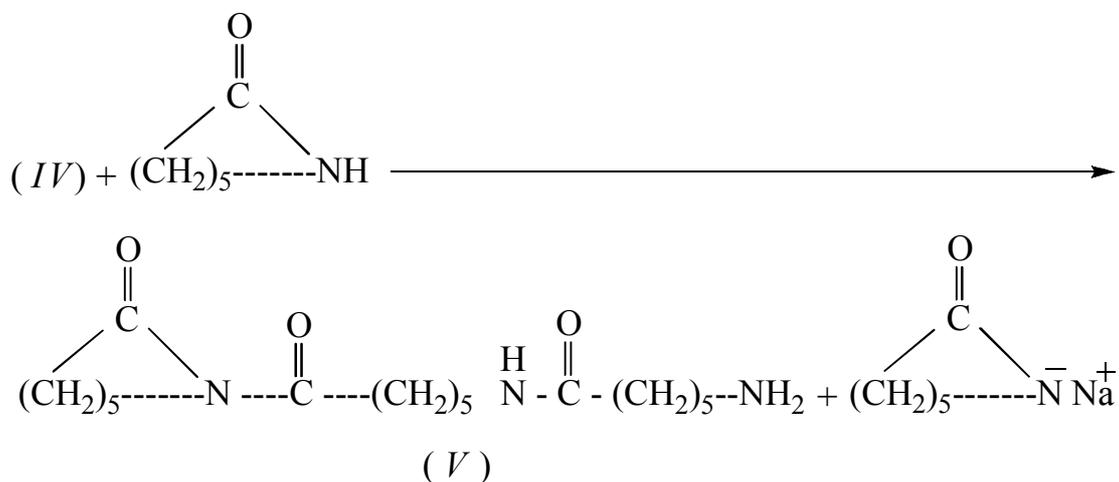
إن انايون الامين الأولى الناتج في المعادلة السابقة (II) يختلف عن أنايون الكابرولاكتام (I) فهو غير قادر على تثبيت نفسه لبعده مجموعة الكاربونيل عنه ، لذلك فيكون فعالا جدا ، وبإمكانه تجريد بروتون من المونومير بسرعة :



يعد المركب (III) بمثابة المركز الفعال في هذا النوع من البلمرة ، ولقد امكن عمليا عزل هذا المركب وتشخيصه ، ثم يجري التفاعل بين المركب (III) انايون الكابرولاكتام (I) :

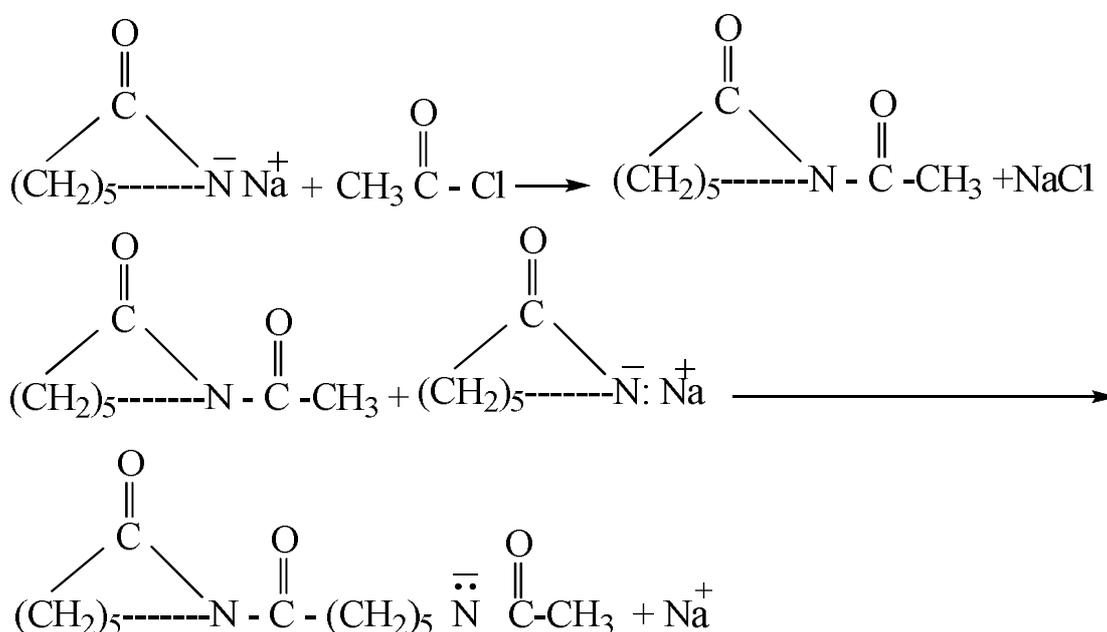


يجرد الانايون (IV) بروتون من جزيئة أخرى من المونومير الحلقي وتكون هذه الخطوة سريعة جدا :



وهكذا تستمر عملية اضافة جزيئات متعددة من المونومير إلى السلسلة البوليمرية النامية . يلاحظ من الميكانيكية السابقة أن البلمرة الانايونية للاميدات الحلقية تختلف عن الأنواع الأخرى من البلمرة ، سواء الانايونية أو الكاتيونية أو بواسطة الجذور الحرة في ناحيتين متميزتين هما : 1- إن المركز الفعال هو ليس بجذر حر أو انايون أو كاتايون ولكنه عبارة عن مركب له ارتباطات اميدية حلقية (V) . 2- إن المونومير لا يضاف إلى السلسلة النامية إلا أن انايون المونومير هو الذي يضاف إلى المركز الفعال . إن انايون المونومير يسمى أحيانا بالمونومير المنشط Activated monomer.

ونظرا لبطئ خطوة تكوين المركب (II) ، وبغية تعجيل العملية تضاف عادة بعض المركبات الأخرى التي تسلك كعوامل مساعدة مشاركة cocatalyst وتدعى هذه أحيانا بالمنشطات Activators ، مثل هاليدات الاسيل Acyl halides والحوامض اللامائية Anhydrides ، ومثل هذه المركبات تقوم بتعجيل تكوين الانايون المستقر نسبيا (II) ويمكن توضيح خطوات التفاعل في حالة استخدام هذه المركبات على النحو الآتي :



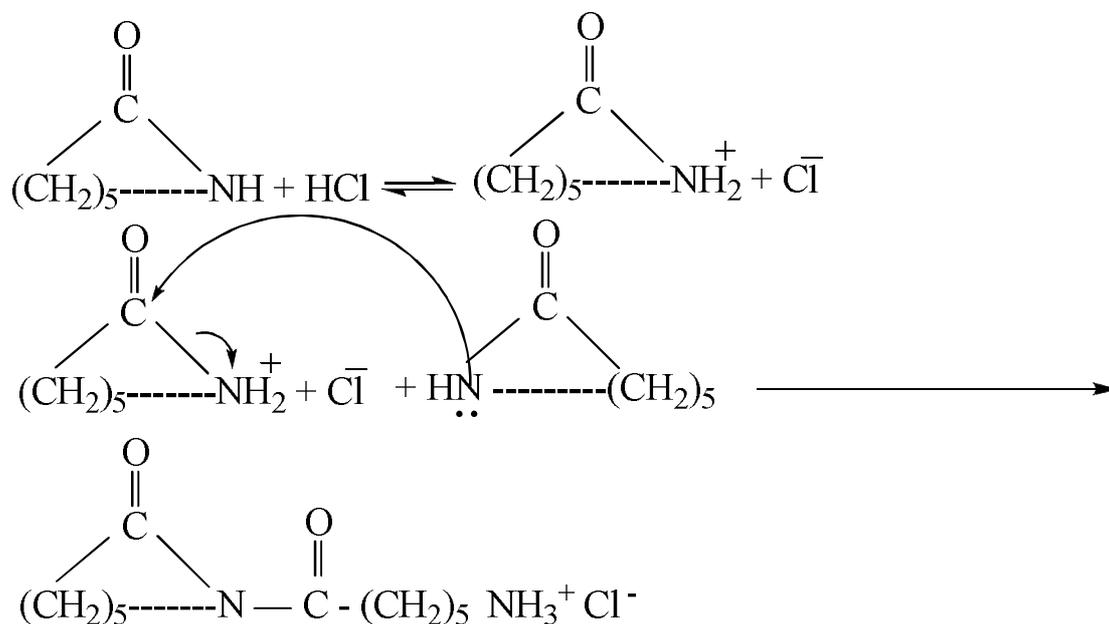
وهناك الصعوبات الكثيرة في البلمرة الانايونية للابثرات الحلقية منها سهولة حدوث تفاعلات انتقال بروتون ضمن السلسلة البوليمرية إلى المركز النامي وخاصة عند التراكيز الواطنة للمونومير والتي تؤدي بدورها إلى تكون سلاسل بوليمرية متشعبة وتكوين بوليمر ذو وزن جزيئي واسع الانتشار Polydisperse .

البلمرة الكاتيونية للاميدات Cationic Polymerization of Cyclic Amides

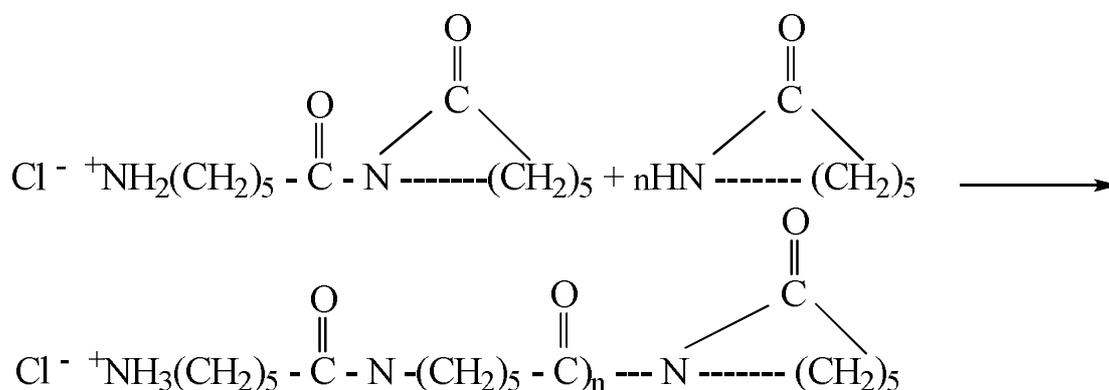
تتبلر الاميدات الحلقية كاتيونيا باستخدام بعض العوامل المساعدة ولعل أهمها تجاريا ما يأتي :-

(1) البلمرة الكاتيونية بواسطة الحوامض البروتونية Cationic polymerization by protionic acids

تستخدم العديد من الحوامض البروتونية لهذا الغرض مثل حامض الفوسفوريك وحامض الهيدروكلوريك وحامض الهيدروبروميك وبعض الحوامض الكربوكسيلية ، وتتم مرحلة البدء باستخدام هذه العوامل المساعدة وعلى النحو الآتي :



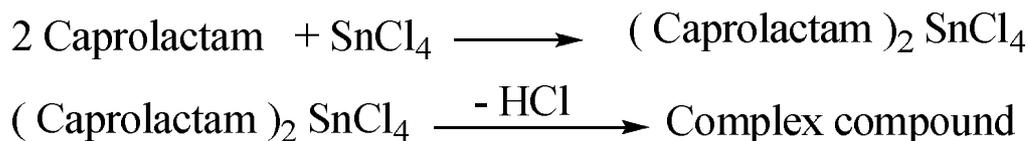
أما مرحلة التكاثف فتتم بالشكل التالي :



تعتمد كفاءة الحامض كبادئ في هذا النوع من البلمرة بالدرجة الأولى على قوة حامضيته Acidity ، لأن كلا من مرحلة البدء والتكاثف تتضمن هجوم نيوكلوفيلي Nucleophilic من ذرة نتروجين المونومير على مجموعة الكربونيل في اللاكتام .

(2) البلمرة الكاتيونية باستخدام حوامض لويس

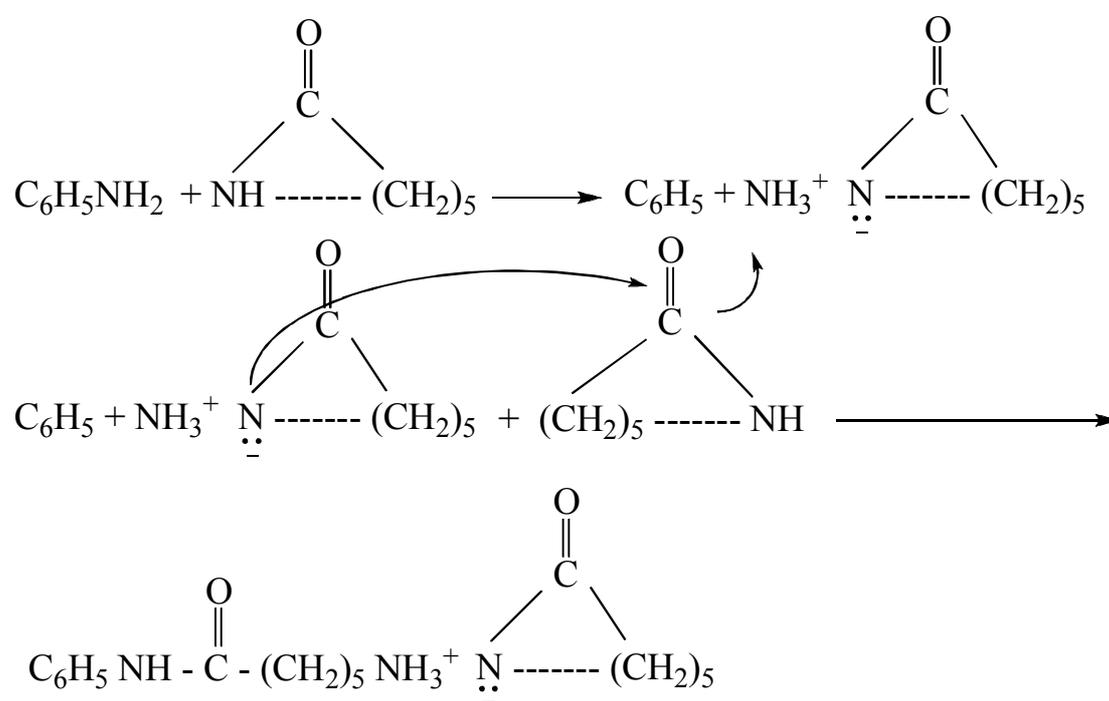
لقد استخدمت بعض حوامض لويس Lewis acid في بلمرة اللاكتام ، أهمها استعمالا هو كلوريد القصدير SnCl₄ ، حيث ترتبط جزيئتان من المونومير مع كلوريد القصدير .



(3) البلمرة الكاتايونية للاكتام بواسطة الامينات Cationic polymerization by Lactams by Amines

Amines

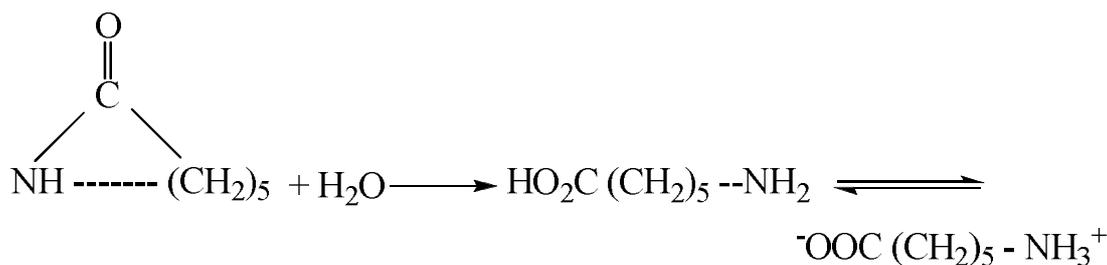
تستخدم بعض الامينات لبلمرة الكابرولاكتام مثل الانلين **Aniline** أو أمين البنزيل **Benzyl amine** ، وتتضمن مرحلة البدء في هذا النوع من البلمرة الكاتايونية تكوين ملح الامونيوم **Ammonium salt** من جراء تفاعل الامين مع الاكتام على النحو الآتي :



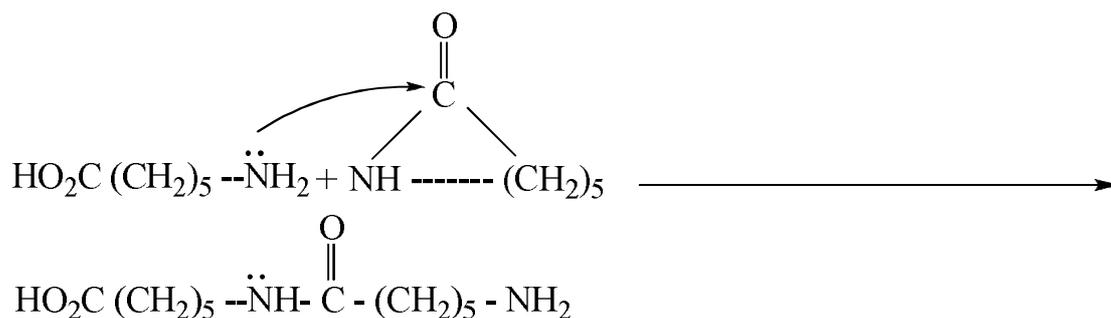
وهكذا يتوالى اضافة المونوميرات إلى السلسلة البوليمرية النامية .

بلمرة الاميدات الحلقية باستخدام الماء كعامل مساعد Polymerization of Cyclic Amides by Water Catalysis

تعد بلمرة الكابرولاكتام باستخدام الماء كعامل مساعد من الطرق الصناعية المهمة ويتضمن التفاعل التحلل المائي **Hydrolysis** للاكتام وتكوين الحامض الاميني .



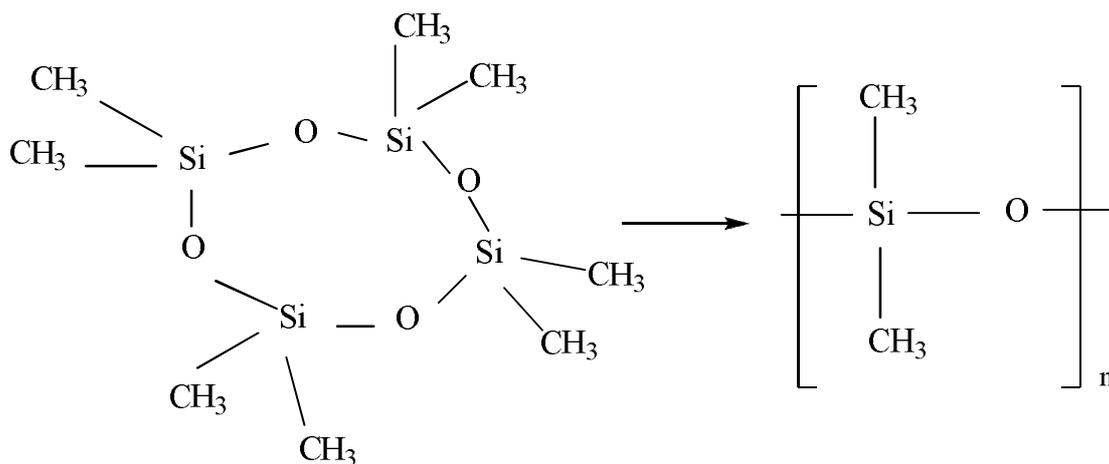
ثم يلي ذلك تفاعل الحامض الاميني مع الكابرولاكتام :



وهكذا يتوالى اضافة المونومير إلى الحامض الاميني الذي يكون بمثابة مركز فعال .

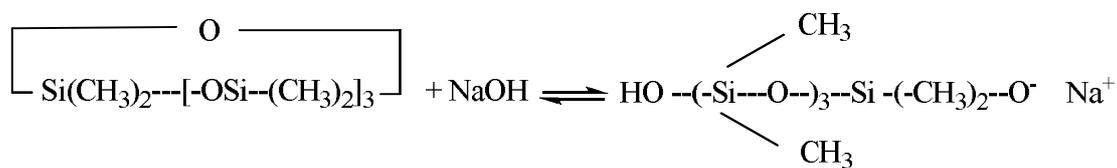
بلمرة السايلوكسانات الحلقية Polymerization of Cyclosiloxanes

تسمى البولي (سايلوكسانات) الخيطية تجاريا بالسليوكونات ، وتحضر من السايلوكسانات الحلقية بواسطة البلمرة الانايونية أو الكاتيونية . ولعل أهم من هذه المونوميرات الحلقية تجاريا هو اوكتامثيل سايكلوتتراسايلوكسان Octamethylcyclo tetrasiloxane .

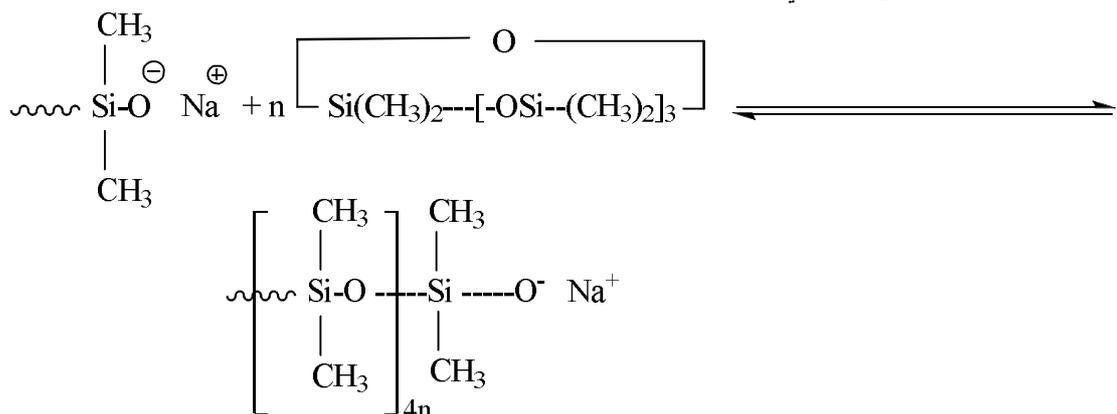


البلمرة الانايونية للسايلوكسانات الحلقية Anionic Polymerization of Cyclosiloxanes

يمكن بلمرة الساييلوكسانات الحلقية انايونيا باستخدام عدد من العوامل المساعدة مثل اكسيدات الفلزات القلوية وهيدروكسيداتها وبعض المركبات الأخرى مثل $(CH_3)_2SiOK$ أو القواعد . وتتضمن مرحلة البدء التفاعل الآتي :-



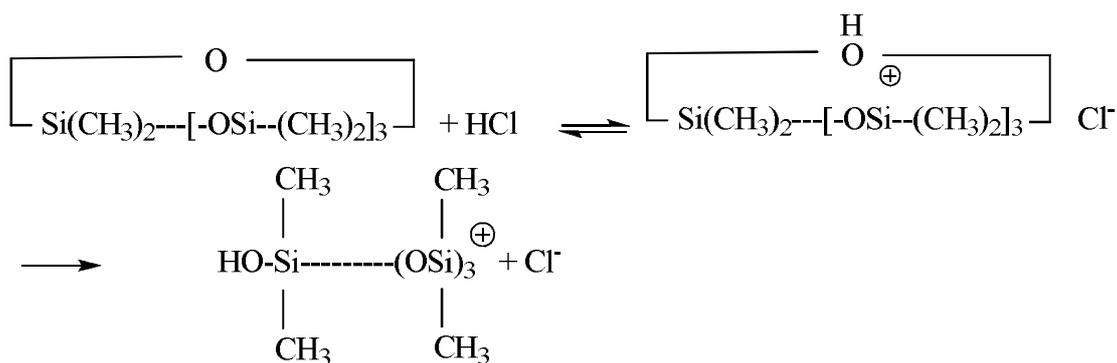
أما مرحلة التكاثف فتكون كما يأتي :-



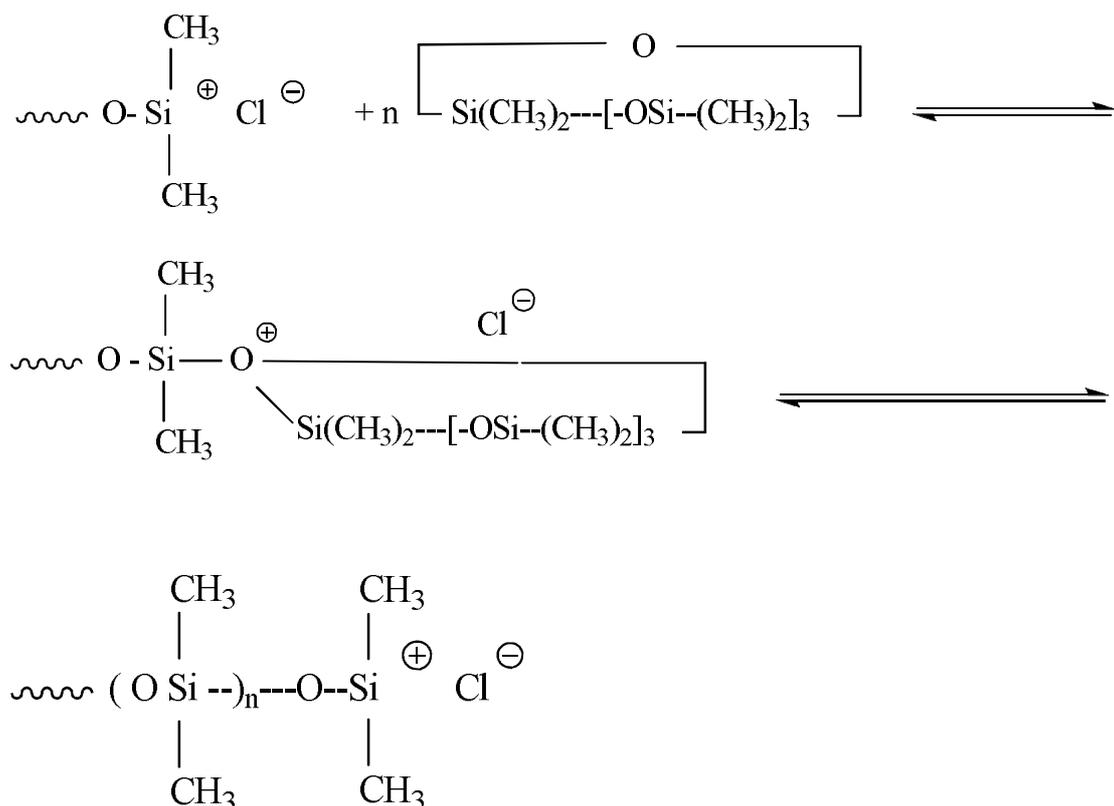
وكلا التفاعلين هما من التفاعلات الباحثة عن النواة Neocleophilic .

البلمرة الكاتايونية للساييلوكسانات الحلقية
Cationic Polymerization of Cyclosiloxanes

تجري البلمرة الكاتايونية للساييلوكسانات الحلقية عادة باستخدام الحوامض البروتونية protonic acids وحوامض لويس كعوامل مساعدة وتجري مرحلة البدء والتكاثف على الشكل الآتي :-



مرحلة التكاثف



ويلاحظ أن البلمرة تتم من خلال تكوين أيون الاوكسونيوم الثالثي Tertiary oxonium ion الذي يعاني ترتيباً Rearrangement فيتحول إلى أيون السيليكونيوم الموجب وهذا يتكاثر كما هو موضح في المعادلات السابقة .

بلمرة بعض المونوميرات الحلقية الأخرى

يوجد عددا كبيرا من المونوميرات الحلقية يمكن بلمرتها مثل الامينات الحلقية cyclic amines والكبريتيدات الحلقية cyclic sulphide وبعض الحوامض اللامانية مثل N - كربوكسي - ألفا- أمينو انهايدرايد Carboxy N- - alpha- amino acid anhydride وغيرها . ونظرا لأهميتها الصناعية المحدودة فلن نخوض في تفاصيل كيمياء بلمرتها هنا .

المحاضرة الرابعة

البلمرة المشتركة والبوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات)

Copolymerization and Copolymers

بدأت دراسة البوليمرات العضوية منذ أكثر من مئة عام ، إلا أن دراسة البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) copolymers بدأت في أواخر الثلاثينات من القرن الحالي وذلك من قبل العالم ستاندرجر Stadenger. ومن بعده حضرت العديد من الكوبوليمرات وتعرف اليوم مئات من الكوبوليمرات المهمة صناعيا.

تطلق عبارة (البلمرة المشتركة Copolymerization) على حالات البلمرة التي تتضمن وجود واشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير في عملية البلمرة. ونتيجة للبلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية Structural unit. لهذا فيدعى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس Homopolymer ، بينما في حالة تعدد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر . إن الكيفية التي ترتبط بها هذه الوحدات التركيبية المختلفة هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثيرا كبيرا على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية .

تمتاز الكوبوليمرات الصناعية بمميزات تطبيقية جيدة إذ بواسطة البلمرة المشتركة يمكن جمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد وبواسطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوئ الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو محضره .

وثمة ميزة أخرى للبلمرة المشتركة هي أنه هناك بالإمكان تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغير نسبة المونوميرات المستخدمة . ولغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة . ولغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثلا صناعيا مهما وهـ مطاط Acrylonitrile- Butadiene- Styrene copolymer (ABS) المكون من ثلاث مونوميرات هي الستايرين والبيوتاديين والاكريلونائتريل . فإذا لاحظنا صفات البولي ستايرين نراه هشاً ضعيفا سهل التكسر وذو مقاومة ضعيفة تجاه المذيبات العضوية المختلفة أو الدهون والزيوت . فصفات البولي ستايرين هذه تحدد من استخداماتها الصناعية .

لكن البلمرة المشتركة للستايرين مع مونوميرات أخرى ، مثل البيوتاديين لتكوين مطاط (SBR) أو عند اشتراكه في البلمرة مع البيوتاديين والاكريلونتريل لتكوين مطاط ABS ، فإنه يعطي كوبوليمرات عالية الأهمية صناعيا ، فقد بلغ إنتاج العالم من مطاط الستايرين لعام 1979 حوالي ثلاث ملايين طن . إن لمطاط ABS خصائص ممتازة من حيث درجة انتقاله الزجاجية ومقاومته للمذيبات ولا تقتصر استخدامات كوبوليمرات الستايرين على الاستخدامات المطاطية بل له العديد من الاستخدامات البلاستيكية أيضا . وهناك العشرات من الأمثلة تدل على أهمية البلمرة المشتركة في تطوير بوليمرات جديدة ملائمة للاستعمالات المختلفة لا يسعنا ذكر جميعها هنا.

أنواع الكوبوليمرات

Types of Copolymers

تصنف الكوبوليمرات إلى أصناف عدة وذلك على أساس ترتيب الوحدات التركيبية المختلفة في سلسلة البوليمر وأدناه بعض هذه الأنواع المهمة .

الكوبوليمرات العشوائية Random Copolymers

تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل اعتباطي أو عشوائي Randomly في السلاسل البوليمرية . لو مثلنا الوحدات التركيبية المتكون منها الكوبوليمر بـ -A و -B- فيمكن تمثيل تركيب الكوبوليمر بالشكل الآتي :



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطا بين صفات البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة A- وبلمرة B- ضعيفة القدرة على التبلور Crystallization إلا إذا تجانس التركيب الكيميائي للوحدات التركيبية . وللكثير من الكوبوليمرات العشوائية أهمية صناعية للمواد المطاطية مثل كوبوليمر (الاثيلين - بروبيلين) ، ومطاط ABS و مطاط SBR وغيرها ، وكل هذه المواد تحضر بسهولة ورخيصة الثمن.

الكوبوليمرات المتناوبة Alternative Copolymers

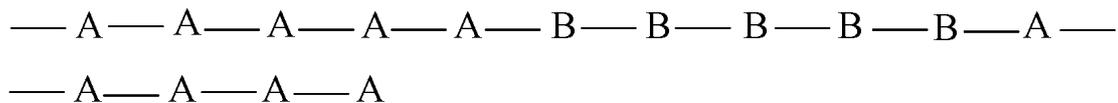
تتناوب في هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة في الترتيب في السلاسل البوليمرية ومثل هذه الكوبوليمرات صعبة التحضير وباهظة الثمن نسبيا . وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور ولهذه الكوبوليمرات التركيب الآتي:



إن أهمية هذه الكوبوليمرات قليلة في الوقت الحاضر لأن صفاتها لا تختلف كثيرا عن صفات الكوبوليمرات العشوائية التي تمتاز بسهولة التحضير ورخص الثمن.

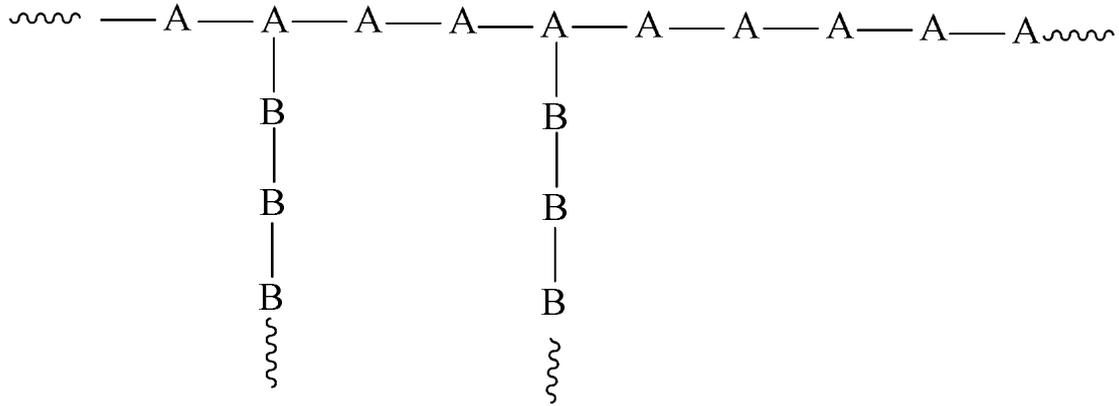
الكوبوليمرات الكتلية Block Copolymers

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات متراففة في كتل Block والكتل مرتبطة بعضها بالبعض الآخر ويقصد بالكتل (Block) مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومير الثاني. تمتاز هذه الكوبوليمرات بأنها تحمل خصائص وصفات كلا من البوليمرين . لذلك فإن لهذه الكوبوليمرات أهمية صناعية كبيرة . ويمكن تمثيل تركيب الكوبوليمر البلوكي كما يأتي :-



الكوبوليمرات المطعمة Graft Copolymers

تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية متكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية. ولهذه الكوبوليمرات أهمية كبيرة صناعيا في تحسين صفات البوليمرات شأنها في ذلك شأن التطعيم في النباتات بغية التوصل إلى إنتاج محسن. وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي :-



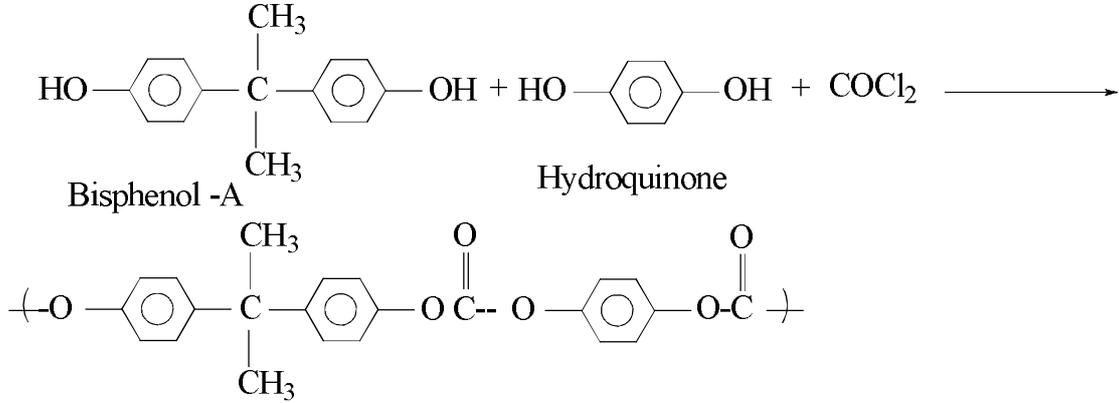
الكوبوليمرات التكثيفية Condensation Copolymers

يقصد بالكوبوليمرات التكثيفية تلك الناتجة بميكانيكية البلمرة الخطوية وقد سبق الكلام عنها. الكوبوليمرات التكثيفية تشبه البوليمرات التكثيفية الاعتيادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثيفية والبوليمرات التكثيفية المتجانسة التي تحضر من مونوميرين ذي مجاميع فعالة فمثلا بولي (تيرفتالات الاثيلين) Polyethylene terphthalate التي تحضر من كلايول الاثيلين وحامض التيرفتاليك، فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية تحتوي على نوع واحد من الوحدات التركيبية Structural unit وهي تيرفتالات الاثيلين $[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}]$. أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة كلايول الاثيلين و كلايول البروبلين وحامض التيرفتاليك، حيث هنا توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهي :-
 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}$ تيرفتالات الاثيلين و $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-C}_6\text{H}_4\text{-COO-}$ البروبلين

تحضير الكوبوليمرات التكثيفية Preparation of Condensation Copolymers

تتبع في الصناعة طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثيفية. من أهم الكوبوليمرات التكثيفية هي الكوبولي اميدات copolyamides والكوبولي استرات copolyesters، والكوبولي كربونات copolycarbonates والكوبولي يوريثانات copolyurethanes.

عندما يراد تحضير الكوبوليمرات التكتيفية العشوائية تمزج المونوميرات بعضها ببعض الآخر بنسب معينة أولاً ، ثم تجري عملية البلمرة على المزيج وفق الأسس المتبعة في تحضير البوليمرات المتجانسة. فمثلاً عند تكتف البيس فينول-أ والهيدروكوينون Hydroquinon مع الفوسجين يتكون كوبولي كربونات عشوائية Random copolycarbonates وفقاً للمعادلة الآتية :-



إن كيفية ارتباط وتوزيع المونوميرات المختلفة في السلسلة تحددها المونوميرات المستخدمة وفعالية المجاميع الفعالة في المونوميرات المختلفة . فإذا كان المونوميرين متكافئين في الفعالية الكيميائية فإن الارتباط يعتمد على اعتبارات احصائية فقد يرتبط المونومير بمونومير آخر من نوعه أو بمونومير من نوع آخر ، أما إذا كان المونوميران مختلفان في الفعالية فالسلاسل البوليمرية تكون غنية بالمونومير الأكثر فعالية .

أما تحضير الكوبوليمرات التكتيفية المتناوبة فيبدو صعباً من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب Alternative copolymer مثل الكوبولي أميد Copolyamide باستخدام حامض ثنائي الكربوكسيل مثل : (HOOC-R-COOH) ونوعين من الدايميانات Diamine لهما التركيبان التاليان : الأول (I) NH₂-R-NH₂ والثاني (II) H₂N-R'-NH₂ .

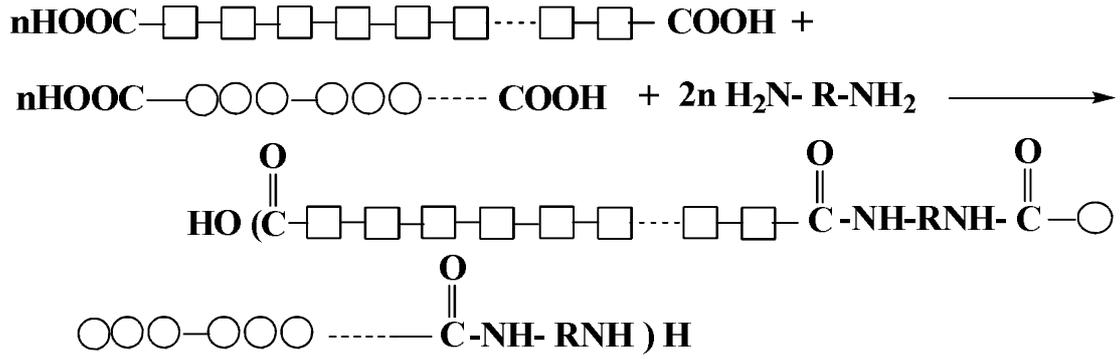
تجري أولاً بلمرة الحامض الثنائي الكربوكسيل مع الأمين الأول (I) بنسبة 1:2 فيتكون مركب جديد ثلاثي الجزيء (ثلاثي مير Trimer) تركيبه كما يأتي :



وفي الخطوة الثانية يبلر المركب (III) مع مكافئ واحد من الأمين (II) حيث يتكون كوبوليمر يتناوب فيه الأمينان I و II في السلسلة البوليمرية :



وبهذه الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكتيفية المتناوبة . أما الكوبوليمرات التكتيفية الكتلية Block copolymers فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة Block على حدة ، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلاسل البوليمرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على

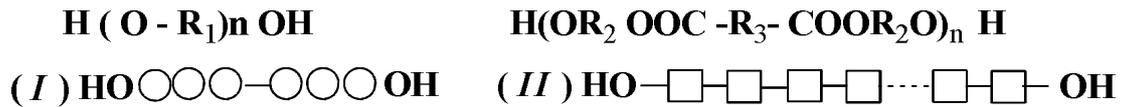


بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثيفية

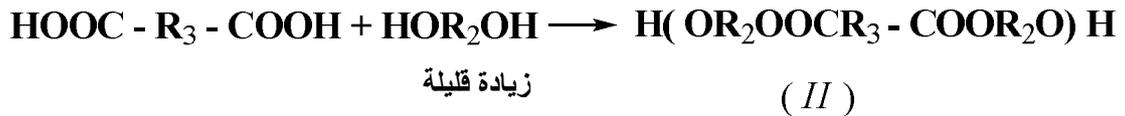
Applications of Condensation Copolymers

أهم الكوبوليمرات التكثيفية ذات الاستخدامات التطبيقية هي الكوبوليمرات البلوكية والعشوانية والمطعمة وذلك لأن مجال الاستفادة من الكوبوليمرات المتناوبة محدود جدا لكون هذه الكوبوليمرات صعبة التحضير ومكلفة اقتصاديا ، إضافة إلى ذلك فإن خواصها لا تختلف كثيرا عن خواص الكوبوليمرات العشوانية والبلوكية .

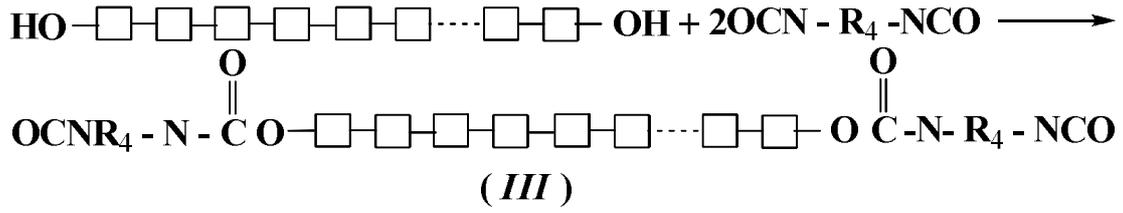
تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية T_m Crystalline melting point ودرجة الانتقال الزجاجية T_g ، والمرونة Elasticity ، فبشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة إلى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجي T_g ودرجة الانصهار T_m ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة مثلا . إن مدى الاستفادة من الكوبوليمرات التكثيفية أقل من كوبوليمرات الاضافة إلا أن هناك عددا من الاستخدامات الصناعية للكوبوليمرات التكثيفية البلوكية ولعل أبرز الأمثلة على ذلك في الوقت الحاضر هو تطوير صناعة الألياف المطاطية المعروفة تجاريا تحت اسم سبانديكس Spandex والذي يمتلك جميع صفات الألياف إضافة إلى الصفات المطاطية . وتحضر من بلوكات بوليمرية ذات نهايات هيدروكسيلية لهما التركيبان الآتيان :



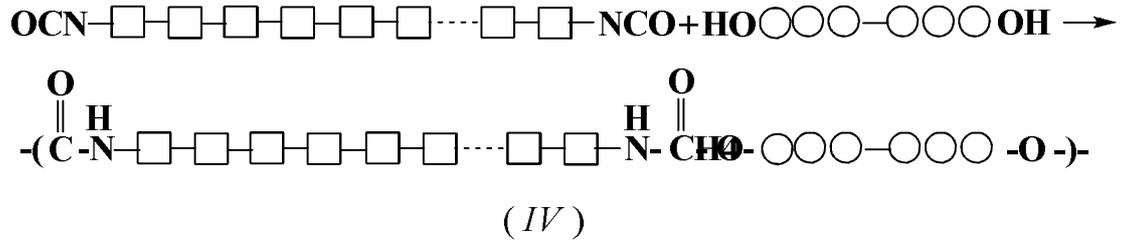
تحضر الكتلة (I) ببلمرة الايثرات الحلقية cyclic ethers أما الكتلة (II) فيحضر بتكثيف الحوامض الثنائية الكاربوكسيل مع زيادة الدايلولات Dioles ثنائية الهيدروكسيل على النحو التالي :



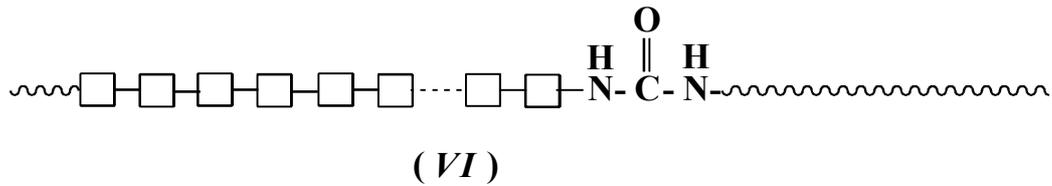
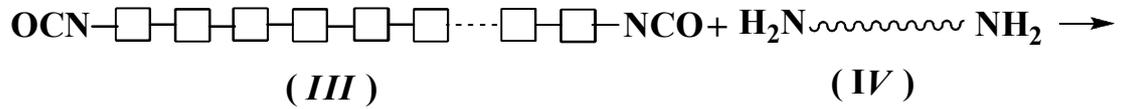
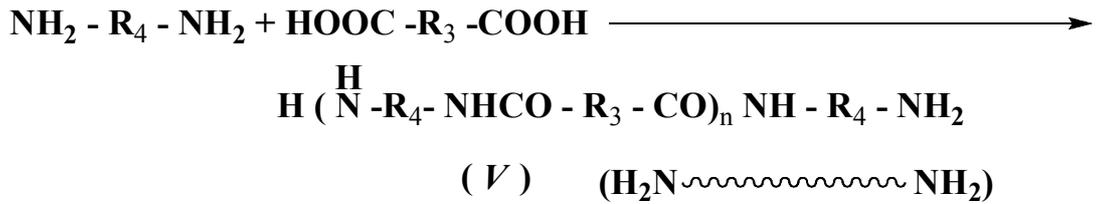
ثم تعامل إحدى الكتل المنتهية بمجاميع الهيدروكسيل مع زيادة من ثنائي ايزوسيانات :



وبعد ذلك يعامل المركب (III) مع النوع الآخر من الكتل هو البوليمر (I) :



أو يعامل المركب (III) مع بوليمر ذو وزن جزيئي واطئ ومنتهي بمجاميع الامينو (V) وهذه المواد تحضر من تفاعل حامض ثنائي الكاربوكسيل مع زيادة من الثنائي أمين :



يلاحظ أن الكوبوليمرات الكتلية (IV) و (VI) تحتوي على وحدات البولي أستر والبولي ايثر أو البولي اميدات مفصولة بعضها عن البعض الآخر بوحدات اليورثان واليوريا على التوالي .

من التراكيب الكيميائية لهذين الكوبوليمرين يمكن تفسير الصفات اللدنية والمطاطية فيها ، فإن الصفات اللدنية مصدرها اليورثان واليوريا ذو المجاميع الرابطة -NH-CO- والتي تسهل عملية البلورة بسبب مقاومتها للدوران الحر أما صفات المرونة فمصدرها المجاميع الرابطة الايثرية ذات الاصرة C-O-C الحرة في الحركة الدورانية .

كوبوليمرات الأضافة Addition Copolymers

تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الأضافة) مهمة وخاصة في صناعة المطاط المحسن كالمطاط المقاوم للدهون والزيوت المعروف بمطاط (ABS)، ومطاط SBR، ومطاط الاثيلين بروبيلين (كوبوليمر الاثيلين بروبيلين).

تقسم كوبوليمرات الأضافة إلى ثلاثة أقسام وذلك نسبة إلى الاختلاف في طريقة تحضيرها وهي:

1. البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Free radical copolymerization

2. البلمرة المشتركة الكاتايونية Cataionic copolymerization

3. البلمرة المشتركة الأنايونية Anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الأضافة Composition Addition Copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها. ففي حالة وجود نوعان من المونوميرات أو أكثر فإن كل مونومير في البلمرة المشتركة يسلك سلوكا يختلف عن بلمرته المجانسة Homo-polymerization فبعض المونوميرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة وبعضها تقل فعاليتها والأكثر من هذا فإن بعض المونوميرات لا تتبلر بوحدها إطلاقا غير أنها في البلمرة المشتركة تتبلر بشدة ومن الامثلة على ذلك: حامض المالك اللاماني Maleic anhydride والستيلبين Stilbene واسترات حامض الفيوماريك Fumaric acid ester. وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكميته المستخدمة. وقد وضعت العديد من الدراسات حول كيفية تعيين وكميته الكوبوليمر ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه. فلو تمعنا النظر في البلمرة المشتركة لمونوميرين M_1 و M_2 وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة أيونية أو بواسطة الجذور الحرة، لأنها متشابهة في الهيكل العام، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة Active center في الكوبوليمر المتكون احدهما ينتهي بالمونومير M_1 وليكن M_1 والآخر ينتهي بالمونومير M_2 وليكن M_2 . إذا اعتبرنا أن فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليمرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهي:



حيث أن K_{11} ، K_{12} ، K_{21} ، K_{22} تمثل ثوابت سرعة التفاعلات السابقة. نجد من التفاعلات هذه أن المونومير M_1 يستهلك في التفاعلين 1 و 3 أما المونومير M_2 فيستهلك في التفاعلين 2 و 4، كما أن سرعة اختفاء المونومير تمثل سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلي :-

$$\frac{-dM_1}{dt} = K_{11} [M_1] [M_1] + K_{21} [M_2] [M_1] \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = K_{21} [M_1] [M_2] + K_{22} [M_2] [M_2] \dots\dots\dots(6)$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التي يدخل بها المونومير في تركيب الكوبوليمر أي أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{K_{11} [M_1] [M_1] + K_{21} [M_2] [M_1]}{K_{21} [M_1] [M_2] + K_{22} [M_2] [M_2]} \dots\dots\dots(7)$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة $[M_1]$ و $[M_2]$ التي لا يمكن تعيينها عمليا إذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة التوازن التي تحصل في النظام فيصبح عندها تركيزي $[M_1]$ و $[M_2]$ متساويين أي أن سرعة التفاعلين 2 و 3 متساوية أي أنه :

$$[M_1] = \frac{K_{11} [M_2] [M_1]}{K_{21} [M_2]} \dots\dots\dots(8)$$

وبالتعويض عن قيمة $[M_1]$ في المعادلة 7 نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{K_{11} K_{21} [M_2] [M_1]^2}{K_{21} [M_2]} + K_{21} [M_2] [M_1]}{K_{22} [M_2] [M_2] + K_{21} [M_2] [M_1]} \dots\dots\dots(9)$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة 9 على $[M_2]$ وبالتعويض عن قيمة :

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad \text{and} \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}$$

نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])} \dots\dots\dots(10)$$

تسمى هذه المعادلة المهمة بمعادلة البلمرة المشتركة copolymerization equation أو معادلة تعيين تركيب الكوبوليمر . هي تمثل العلاقة بين تركيزي المونوميرين المستخدمين في البلمرة والنسب المولية لهما في تركيب الكوبوليمر . أما r_1 و r_2 فيشار إليهما عادة بنسب فعالية المونوميرات Reactivity ratio حيث أن كلا منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لإضافة مونومير من نفس نوعه إلى ثابت سرعة التفاعل عند إضافة مونومير من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح . فإذا كانت قيمة r_1 أكثر من الواحد الصحيح فهذا يعني أن المركز الفعال M_1 يفضل إضافة مونومير من نفس نوعه M_1 أي أن المونومير الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة . أما إذا كانت r_1 أقل من الواحد فهذا

يعني بأن المركز الفعال يفضل اضافة المونومير الآخر M_2 ، أما إذا $r_1 = 0$ ، فهذا يعني بأن المونومير M_1 لا يمكن أن يتبلر بمفرده إلى بوليمر متجانس Homopolymer. وتلخص ما تقدم حول نسب الفعالية Reactive ratio، r_1 و r_2 بالنقاط الآتية:

1. إذا كان $r_1 = 1/r_2$ أي أن $1 = r_2 \times r_1$ فإن المزيج يعطي بلمرة مشتركة مثالية ولكنها غالباً ما تعطي كوبوليمر عشوائي.
2. إذا كان $r_1 = 0$ صفراً أو $r_2 = 0$ صفراً فيعني ذلك أن المونومير لا يقدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة، مثال ذلك حامض المالبيك اللامائي إذ هو يكون كوبوليمر متبادل.
3. إذا كان r_1 و r_2 كلا منهما أصغر من الواحد الصحيح يميل النظام إلى البلمرة المشتركة المتبادلة.
4. إذا كان $1 = r_2 = r_1$ عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة، ويكون الكوبوليمر عشوائي. وهنا تكون فعالية المونوميرين متساوية الواحدة تجاه الأخرى وكما يلي:



5. إذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح. فذلك يؤدي إما إلى مزيج من بوليمرات ذات سلاسل متجانسة، أي أن كل مونومير يتبلر لوحدة أو يؤدي إلى تكوين كوبوليمر بلوكي.
6. إذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح بينما r_2 أصغر من الواحد الصحيح.

ففي هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونومير الأول M_1 بالدرجة الأولى مع قليل جداً من المونومير الثاني M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحياناً.

المحاضرة الخامسة

خواص البوليمرات وتشخيصها وتحليلها

Polymer Properties, Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة كقوة الشد *Tensile strength* وقابليتها للتناقص وقوة التصادم *Impact strength* والمرونة *Elasticity* وقابليتها للاستطالة *Elongation* ، وشفافيتها ، ومقاومتها للظروف البيئية ، ومقاومتها للحرارة *Heat resistance* ، وثباتها الحراري ، وديمومتها *Durability* وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة . إن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التي لها علاقة بهذه الاستخدامات وفي هذا الفصل سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها .

الخصائص الفيزيائية للبوليمرات Physical Properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى بوليمرات متبلورة *crystalline polymers* وبوليمرات غير متبلورة *Amorphous polymers* وتدعى أحيانا بالبوليمرات الزجاجية *Glassy polymers* وهناك نوعا ثالثا يكون وسطا بين النوعين المذكورين آنفا ويسمى هذا النوع بالبوليمرات شبه المتبلورة *semicrystalline polymers* .

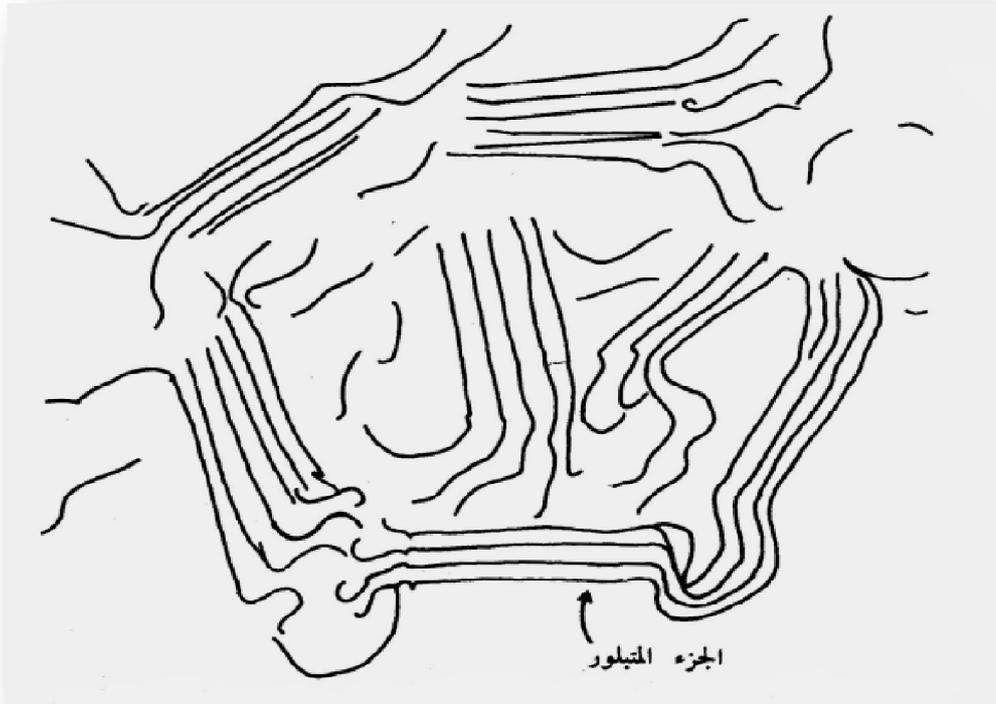
ويختلف مفهوم البلورة *crystallinity* في البوليمرات عما هو معروف في المركبات العضوية واللاعضوية ، وذلك بسبب ضخامة وزن وحجم الجزيئة البوليمرية ، فالتبلور في البوليمرات تعني تكوين تراكيب منتظمة *ordered structures* ونادرا ما تتكون بلورات منفردة *single crystal* ، ذات اشكال هندسية ثابتة وكما هو مألوف مع المركبات البسيطة العضوية واللاعضوية .

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمرية منتشرة بشكل غير منتظم . وتعد هذه الانظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) *Frozen Liquid* وكما هو الحال في الزجاج الاعتيادي . أن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة ، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج ، وذات مرونة أكثر نسبيا من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة .

1. التبلور ودرجة الانصهار Crystallinity and Crystalline Melting Point

إن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جدا من البلورة . ففي أغلب الأحيان تترتب بعض اجزاء السلاسل البوليمرية ، وتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي اجزاء السلاسل البوليمرية فتبقى موزعة بشكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة) . والنسبة بين المناطق المنتظمة المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) تدعى بدرجة التبلور *Degree of crystallinity* ويمكن تعيين هذه النسبة عمليا بعدة طرق منها بواسطة تشتت الاشعة السينية *X-ray diffraction* ، أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهناك طرقا أخرى تعتمد على القياسات الحرارية *Enthalpy Measurements* .

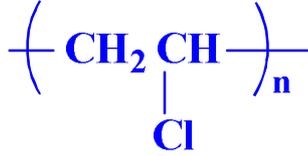
ويوجد حاليا مفهومان رئيسان للتبلور في البوليمرات . فحسب المفهوم الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتب بعض اجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة ، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية *Microscopy* وجد أنها تكون عادة بشكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتدعى هذه النظرية بـ *Fringed Micelle Theory* ويوضح الشكل 1 نموذجا لهذا النوع من التبلور . أما المفهوم الثاني فقد وضع بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بلورات منفردة *single crystal* من المحاليل المخففة جدا فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات *Folds* المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوي السلسلة البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتدعى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية *Folded chain theory* ويوضح الشكل نموذجا لهذه التراكيب البلورية الناتجة عن انطواء السلاسل البوليمرية .



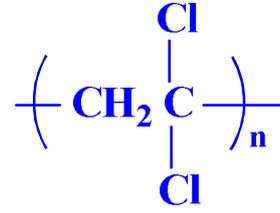
الشكل 1 : الاجزاء البلورية المنغمرة بين المناطق غير المتبلورة وتدعى بـ *Folded micelle fring*

تعتمد درجة التبلور *Degree of crystallinity* على عدة عوامل منها طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية ، وحجمها ومدى قطبيتها ودرجة تفرع السلاسل البوليمرية والانتظام الفراغي *stereoregularity* للسلاسل البوليمرية وغيرها . ولوحظ أنه كلما كانت السلاسل البوليمرية متجانسة وذات وحدات تركيبية منتظمة فراغيا كلما ازدادت القوى البينية للجزيئات *Intermolecular forces* ، وبذلك تزداد قابلية البوليمر على التبلور . وكلما ازدادت درجة التفرع وكانت الوحدات التركيبية في سلاسل البوليمر غير منتظمة فراغيا كان البوليمر أقل قدرة على التبلور . وعلى سبيل المثال نلاحظ أن البولي اثيلين الواطئ الكثافة (*LDPE*) المحضر بطريقة البلمرة بواسطة الجذور الحرة والذي يكون متفرعا يكون أقل قدرة على التبلور (درجة التبلور حوالي 55%) من البولي اثيلين العالي الكثافة المحضر بالبلمرة التناسقية (درجة التبلور أكثر من 90%).

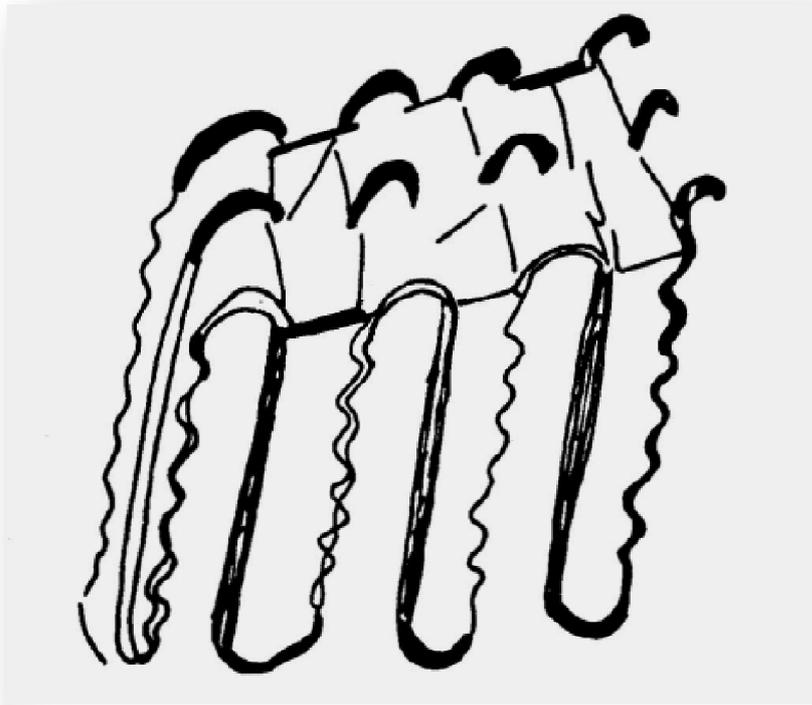
كذلك فإن البولي بروبيلين الاتاكتيكي *Atactic polypropylene* يكون غير متبلور ، ولكن البولي بروبيلين الايزوتاكتيكي يكون ذات درجة عالية من التبلور . كما أن بولي (كلوريد الفايثيلين) يكون ذات درجة عالية من التبلور أما بولي (كلوريد الفايثيل) فإنه بوليمر غير متبلور وذلك بسبب الانتظام الفراغي للأول كما هو ملاحظ من التركيب الكيميائي لكلا البوليمرين أدناه :



بولي (كلوريد الفايثيل)
بوليمر غير متبلور (Amorphous)
Asymmetric جزيئة غير منتظمة
molecule



بولي (كلوريد الفايثيلين)
بوليمر متبلور (Crystalline)
Symmetrical جزيئة منتظمة
molecule



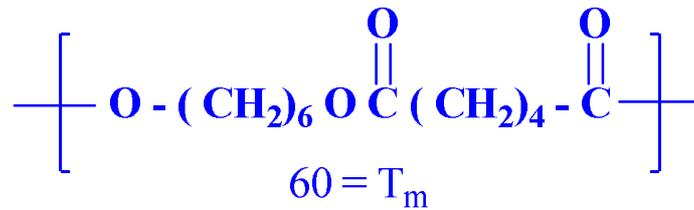
الشكل 2: البلورة المنفردة الناتجة عن الانطواءات المنتظمة للسلسلة البوليمرية بلورة منفردة
Folded chain theory مطوية من البولي اثيلين

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هي سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئا *Quenching* تكون درجة البلورة واطنة أما التبريد البطيء فتزيد درجة التبلور ومن الممكن

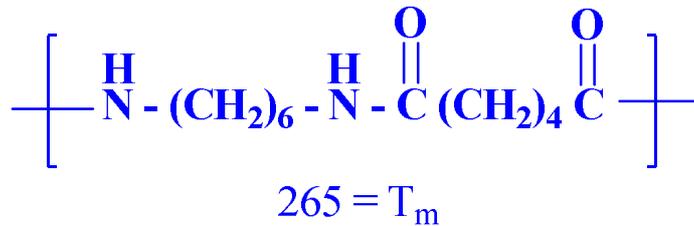
زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية كاختيار المذيب المناسب ، ودرجة الحرارة المناسبة وكيفية الترسيب من المحاليل الساخنة *Hot precipitations* .

تمتاز البوليمرات المتبلورة *Crystalline polymers* بمتانتها وارتفاع درجات انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية .

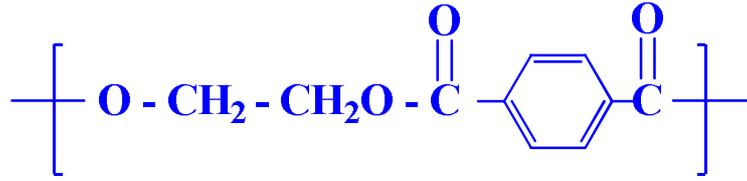
من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية *Crystalline melting point* ويرمز لها عادة (T_m) ، وهي الدرجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية ، تقاس درجة الانصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها باستخدام المجاهر المستقطبة *Polarizing microscope* أو بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي *Enthalpy* مثل *Differential Scanning Calorimetric (DSC)* و *Differential Thermal Analysis (DTA)* وغيرها . إن درجة الانصهار البلورية تعتمد اعتمادا رئيسيا على درجة التبلور ، فالبولي ستايرين الاعتيادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة $100\text{ }^\circ\text{C}$ وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية أما البولي ستايرين الايزوتاكتيكي المتبلور فله درجة انصهار بلورية تبلغ $230\text{ }^\circ\text{C}$. تعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها : الوزن الجزيئي للبوليمر ، ووجود التراكيب الاروماتية في سلاسل البوليمر والقوى البينية الجزيئية ودرجة الانتظام الفراغي وغيرها . ويقال بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طرديا مع العوامل السابقة الذكر فنجد مثلا أن للنايلون 66 درجة انصهار T_m تبلغ $265\text{ }^\circ\text{C}$. أما درجة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ $60\text{ }^\circ\text{C}$. ويعود السبب في ذلك إلى وجود الأواصر الهيدروجينية القوية في الأول وضئالتها في الثاني . بينما ينصهر البولي (تيرفتالات الاثيلين) في درجة حرارة تقرب من $220\text{ }^\circ\text{C}$. وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الانصهار إلى وجود التراكيب الاروماتية في السلاسل البوليمرية . لاحظ التراكيب للبوليمرات الآتية ، ودرجات انصهارها البلورية :



بولي (اديبات الهكسامثيلين)

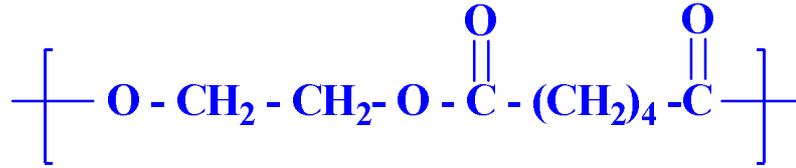


نايلون - 66



$$220 = T_m$$

بولي (تيرفتالات الاثيلين)



$$50 = T_m$$

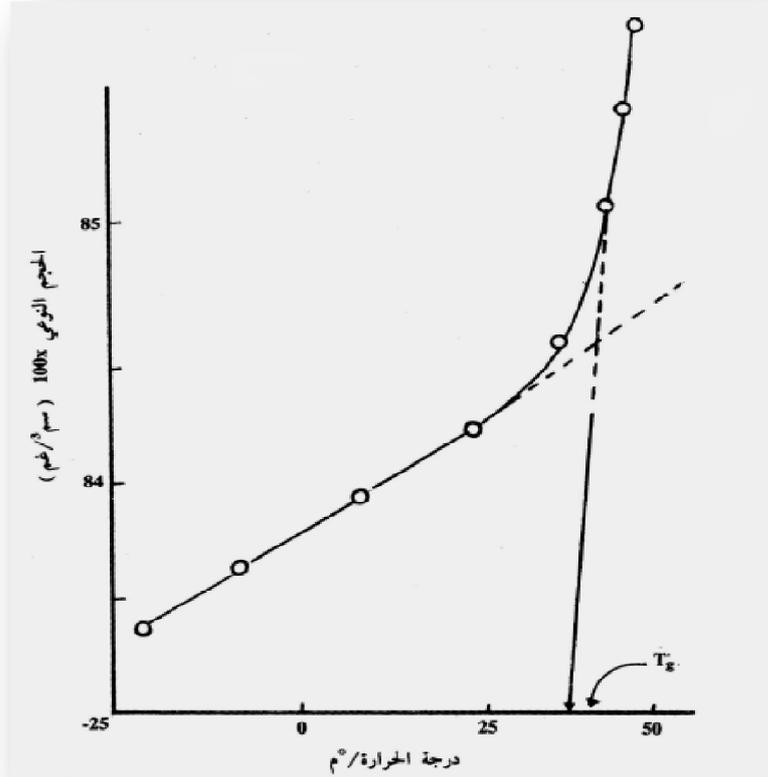
بولي (اديبات الاثيلين)

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy State and Glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحصل فيها ظاهرة تدعى بفوق التبريد *Supercooling* ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية *Glassy state* من دون أن تتبلور ، ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المنصهر بسرعة كبيرة جدا وفي حدود بضع درجات من الحرارة وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو مادة زجاجية ، وتسمى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي *Glass-transition temperature* . أن هذا النوع من الانتقال *Transition* لا يعتبر انتقالا حقيقيا من الناحية الثيرمودايناميكية ، لهذا السبب يسمى هذا النوع من الانتقال بالانتقال الثانوي *Secondary transition* . يرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بـ (T_g) . ويمكن تعيين درجة الانتقال الزجاجي بطرق عدة ولعل أهمها في الطرق المعتمدة على قياس التغير الحاصل في الحجم مع تغير درجة الحرارة ، فيحصل عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي ويوضح الشكل 3 كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة . يلاحظ من الشكل أن معامل التمدد *Coefficient of expansion* فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .

تختلف درجة الانتقال (T_g) عن درجة الانصهار البلورية (T_m) فعند درجة الانصهار البلورية يتحول البوليمر من صلب متبلور إلى سائل ويعتبر هذا الانتقال أو التحول انتقالا حقيقيا من المرتبة الأولى *First order transition* ففي المنصهر تكون للجزيئات البوليمرية حرية نسبية للحركة بينما تكون الحركة محدودة خلال الانتقال الزجاجي حيث تكون لبعض اجزاء السلاسل البوليمرية حرية في الحركة الموضعية وهذه الحركة الموضعية هي السبب في تغير خواص البوليمر من صلب إلى مرن وزيادة الصفات المطاطية فيه.



الشكل 3: كيفية إيجاد درجة الانتقال الزجاجي بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفاينيل) بتغير درجة الحرارة °C

واضافة إلى التغير الحاصل في الصفات الميكانيكية فعند درجة الانتقال الزجاجي تحصل تغيرات أخرى في العديد من الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار *Refractive index* ، التوصيل الحراري *Thermal conductivity* ، السعة الحرارية *Heat capacity* والانتالبي *Enthalpy* ويمكن استخدام أي من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلا هنالك أجهزة عدة تعتمد في قياس الـ T_g على دراسة تغير الانتالبي مع تغير درجة الحرارة مثل DSC و DTA وغيرهما.

يجب أن تكون درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات المستعملة في صناعة المواد البلاستيكية فوق درجات الحرارة الاعتيادية . أما بالنسبة للبوليمرات المطاطية فيجب أن تكون درجة انتقالها الزجاجي أوطأ من درجات الحرارة الاعتيادية والتي تستخدم فيها البوليمر ، أي أن استخدامها يكون عادة فوق درجة انتقال الزجاجية كمطاط الايزوبرين الذي يبلغ الـ T_g له ($-72\text{ }^\circ\text{C}$) ومطاط الكلوربرين الذي له درجة انتقال زجاجي قدره ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) .

أما العوامل المؤثرة على درجة الانتقال الزجاجي فلا تختلف كثيرا عن العوامل المؤثرة على درجة الانصهار البلورية كالقوى الجزيئية البينية *Intermolecular forces* ووجود المجاميع الأروماتية أو الحلقية المتصلة بالوحدة المتكررة ، وكذلك التفرعات الجانبية ، وفي حالات البلمرة المشتركة ، ووجود الملدنات *Plasticizers* أو عدمها والانتظام الفراغي للوحدات المتكررة وغيرها من العوامل. إلا أن أكثر العوامل تأثيرا هي البلمرة المشتركة *Copolymerization* ثم وجود

الملدنات . لقد وجد بأن درجة الانتقال الزجاجي تنخفض بواسطة البلمرة المشتركة وكذلك عند استخدام الملدنات . إن تأثير البلمرة المشتركة أعظم من تأثير الملدنات على درجة الانصهار البلورية ، ولكن تأثير الملدنات *Plasticizers* أكثر من تأثير البلمرة المشتركة على درجة الانتقال الزجاجية .

تدل الدراسات العلمية على أن درجة الانتقال الزجاجية تتراوح بين نصف وثلثي درجة الانصهار البلورية مقاسة بالدرجات المطلقة ويوضح الجدول 1 درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار البلورية لبعض البوليمرات المهمة صناعيا .

الجدول - 1- القيم التقريبية لدرجات الانتقال الزجاجية ودرجات الانصهار لبعض البوليمرات المهمة صناعيا

$T_m , ^\circ\text{C}$	$T_g , ^\circ\text{C}$	البوليمر
30	-70	Cis-polyisoprene سيز بولي ايزوبرين
60	-50	Trans – polyisoprene ترانس بولي ايزوبرين
212	87	Poly (vinyl chloride) بولي (كلوريد الفاينيل)
240	100	Isotactic – polystyrene بولي ستايرين (ايزوتاكتيكي)
50	70	Poly (ethylene adipate) بولي (اديبات الاثيلين)
270	80	Poly (ethylene terphthalate) بولي (تيرفثالات الاثيلين)
137	-120	Polyethylene بولي اثيلين
176	-18	Polypropylene بولي بروبيلين
148	-90	Poly (1,4- butadiene) بولي بيوتادايين
327	126	Poly (terafluoro ethylene) بولي (تترافلورواثيلين)
730	50	Cellulose nitrate نترات
260	150	Bisphenol – A Polycarbonate بولي (كاربونات البس فينول - أ)
317	130	Poly (acrylonitrile) بولي (اكريلونتريل)
225	50	Poly (Caprolactam) نايلون - 6

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات Mechanical Properties of Polymers

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جدا من الناحية العملية كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها. تعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على التركيب الكيميائي للبوليمر وعلى وزنه الجزيئي للبوليمر ومقدار القوى الجزيئية وكذلك على درجة الحرارة والضغط الخارجي وكذلك على المواد المضافة للبوليمر *Additives* مثل الملدنات *Plasticizers* والمالينات *Fillers* وغيرها . إن دراسة جميع هذه العوامل وتأثيرها على الخواص الميكانيكية المختلفة منفردة ومجمعة تشكل فرعا خاصا من الدارسات في الهندسة الكيميائية لذا فإن تفاصيلها خارج عن حدود هذه المحاضرات ويمكن مراجعة المصادر الخاصة بها. وسنتطرق بإيجاز إلى هذه الخصائص الميكانيكية وذلك لأهميتها في الناحية العملية .

1. قوة الشد Tensils Strength

تعرف قوة الشد *Tensile Strength* بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب *Stretching rate* ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذي أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى . يثبت النموذج في جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلب عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خط بياني منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الاستطالة *Elongation* الحاصلة في البوليمر . وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الاجهاد والتوتر *Stress -strain curves* . في الشكل 4 نماذج مختلفة من هذه المنحنيات لأصناف مختلفة من البوليمرات مثل البوليمرات المطاطية والبوليمرات الصلدة الهشة *Tough and Brittle* والبوليمرات القوية المتينة .

تقاس قوة الاجهاد عادة بوحدات القوة مقسومة على وحدات المساحة مثلا وحدات نيوتن/ المتر المربع أما بالنسبة للتوتر *Strain* فيمكن التعبير عنها بطرق عدة منها التعبير عن التوتر بالاستطالة الناتجة *Elongation* ويكون ذلك بحساب النسبة بين الطول الجديد (I) والطول الأولي للنموذج (I₀) أو يعبر عنها بدلالة نسبة الزيادة في الطول الأولي للنموذج .

أما بالنسبة لقوة الأنضغاط *Compression strength* فتعين من خلال تعريض نموذج من البوليمر الى ضغط ثابت ثم يقاس مقدار النقصان في سمك النموذج ويمكن الحصول على منحنى مشابه لمنحنى الاجهاد والاستطالة المار ذكره.

2. قوة الرص أو قوة التصادم Impact Strength

تمثل قوة الرص أو التصادم الطاقة اللازمة لكسر نموذج من البوليمر ذو أبعاد معينة عند تعرضه لقوة بسرعة عالية . وهناك أجهزة عدة متخصصة لهذا الغرض ولعل أبسط هذه الأجهزة هي تلك التي لها تركيب البندول. يستخدم نموذج من البوليمر على هيئة متوازي المستطيلات أو على هيئة قضيب بلاستيكي لغرض قياس قوة الرص فيه. تثبت القطعة في مكان مناسب ويصطدم بها بندول ذو ثقل مناسب من مسافة معينة . ومن ذلك تحسب الطاقة اللازمة لكسر النموذج. والنوع الآخر من الأجهزة تعتمد على اسقاط كرات معدنية من ارتفاعات مناسبة تقع على الصفائح البلاستيكية المعدة للفحص ، وتحسب الطاقة اللازمة لكسر النموذج من وزن الكرات الساقطة ومسافات السقوط.

3. خواص ميكانيكية أخرى Other Mechanical Properties

هناك عددا من الخواص الميكانيكية الأخرى التي تخص استخدامات معينة للبوليمرات كمقاومة البوليمر لكثير من الأعمال الميكانيكية كمقاومة الاحتكاك ومقاومة التخدش *Abrasion resistance* وكذلك الخواص الميكانيكية الديناميكية *Dynamic mechanical properties* ، وخاصة الانسياب *Creep* أو الانزلاق التي تمثل مقدار التغير أو التشوه *Deformation*

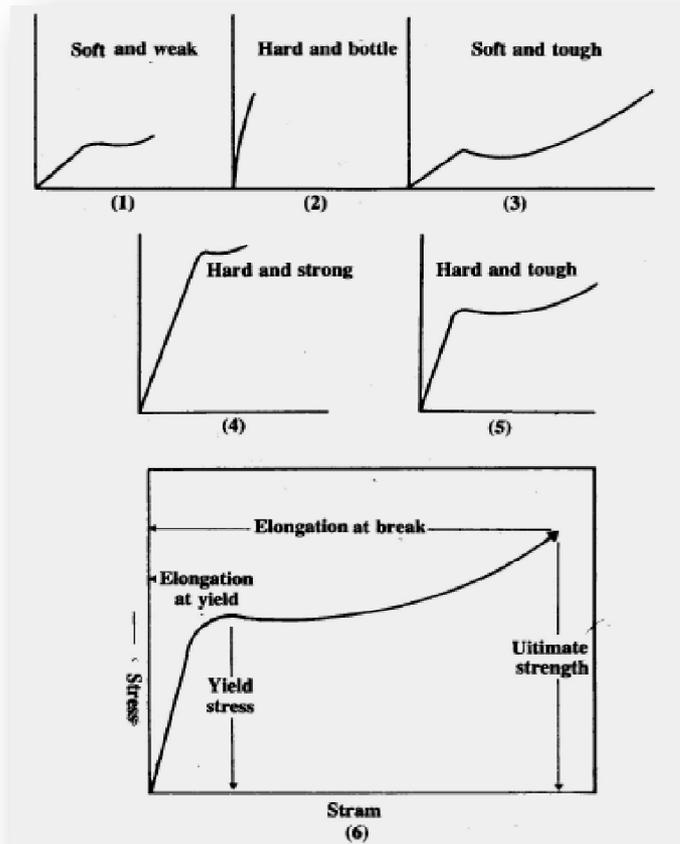
الحاصل للبوليمر تحت تأثير قوة معينة محددة لمدة من الزمن . هنالك خصائص ميكانيكية أخرى تخص المطاط والألياف والرقوق وغيرها لا يسع المجال لمناقشتها جميعا في هذه المحاضرات .

تحليل البوليمرات Polymer Analysis

لتحليل البوليمرات أهمية خاصة من الناحية العملية ، ويقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات ، ابتداءً بالتحليل الكيميائي النوعي والتحليل الحراري ، كالثبات الحراري والمثبتات الضوئية ومضادات الأكسدة والتحليلات الوزنية الحرارية وانتهاءً بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية . أهم طرق التحليل المعروفة هي :

1. التحليل الحراري Thermal Analysis

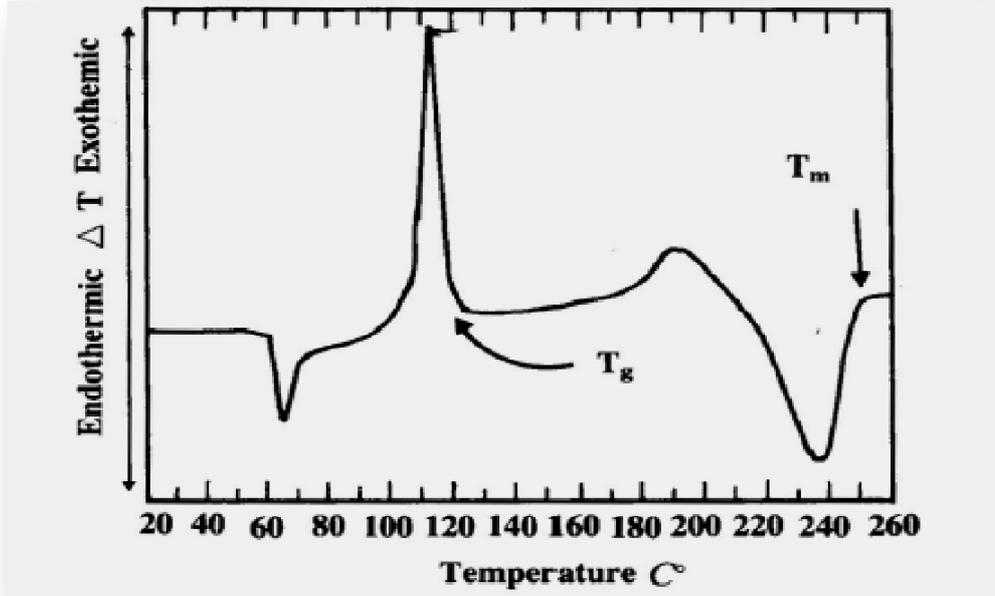
يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل درجة الانصهار البلورية ودرجة الانتقال الزجاجية ودرجة البلورة وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها *Differential Thermal Analysis (DTA)* و *Differential Scanning Calorimetric (DSC)* وغيرهما من الأجهزة المتطورة .



شكل (4) : نماذج مختلفة لمنحنيات الاجهاد - الاستطالة *Stress-elongation* لأصناف بوليمرية مختلفة (1) البوليمرات الضعيفة اللينة (2) البوليمرات الهشة *Brittle* . (3) البوليمرات الصلدة

القوية (4) البوليمرات المرنة القوية (5) البوليمرات الصلدة المتينة جدا (6) الاجهاد - والاستطالة للبلستيكيات عامة .

وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير الانثالي *Enthalpy* أو السعة الحرارية *Heat capacity* أو تغير الحرارة النوعية *Specific heat* للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح الشكل 5 نموذجا للمنحنى المستحصل من جهاز *DTA* . يبين في الشكل درجة الانتقال الزجاجي T_g ودرجة الانصهار البلورية T_m في $120^\circ C$ و $250^\circ C$ وعلى التوالي .



شكل (5) : نماذج لمنحنى التحليل الحراري *DTA* لبولي (تيرفتالات الاثيلين) موضحا فيه درجة انتقاله الزجاجي ، ودرجة الانصهار البلورية . إن درجة الانصهار في حوالي درجة $60^\circ C$ يعزي إلى وجود الشوائب

2. التحليلات الوزنية الحرارية *Thermogravimetric Analysis*

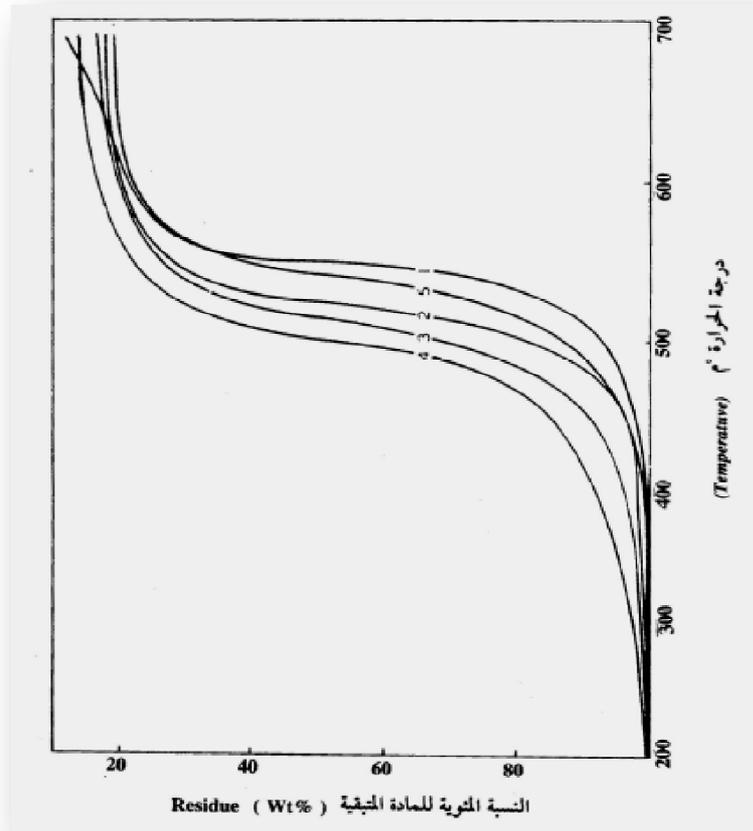
يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظرا لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها .

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري . ويوضح الشكل 6 نموذجا لمنحنى التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي . من دراسة الابخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوغرافيا الغازات *Chromatography* يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعا وكما ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر المبحوث .

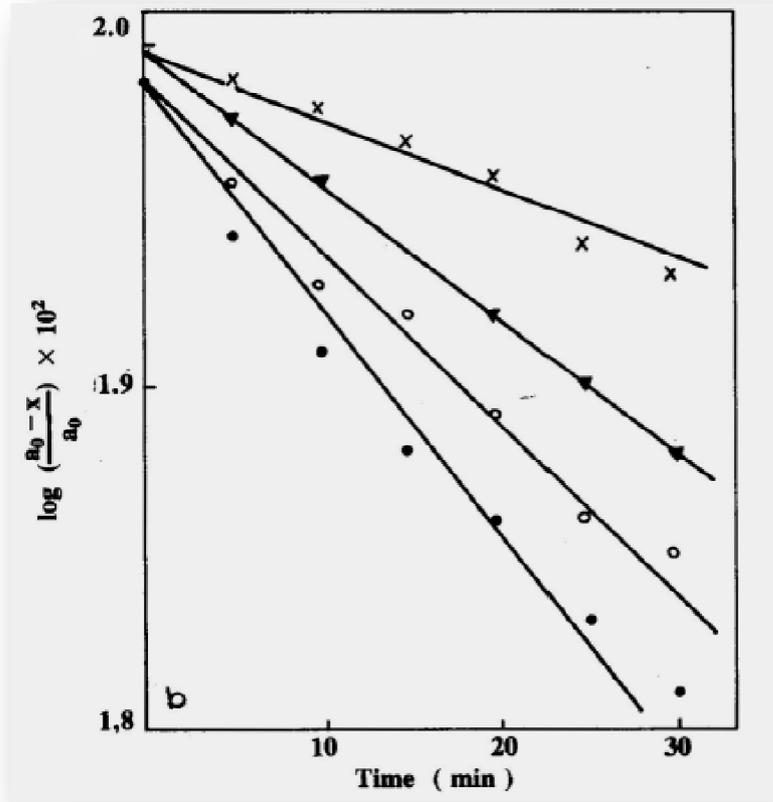
ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية ، وفي درجات حرارة ثابتة *Isothermal decomposition* حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط *Activation energy* لعملية التحلل . ويوضح الشكل 7 نماذج لمنحنيات التحليل الحراري للبولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي في درجة 410°C .

التحليل الطيفي للبوليمرات *Spectroscopic Analysis of Polymers*

تستخدم الطرق الطيفية *Spectroscopic methods* بكثرة في تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية والعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة . يمكن بواسطة الطرق الطيفية معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء ، والتكاثر والانهاء . كما يمكن أيضا معرفة درجة التفرع *Branching* في السلاسل الجزيئية وطبيعة التركيب الفراغي للسلاسل البوليمرية وتمييز الأيزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها . ويمكننا بالطرق الطيفية معرفة ماهية المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية .



شكل (6) : منحنيات التحليل الحراري الوزني لبولي كاربونات البولي فينول - أ المختلفة في الوزن الجزيئي . (1) بوليمر تجاري $Mn=71.000$ ، (2) بولي كاربونات محض - مختبريا $Mn=80.000$ ، (3) $Mn=16.000$ ، (4) $Mn=6.000$ ، (5) بولي كاربونات مختبرية أجريت عليها عملية الاستئلة *Acetylation* ، $Mn=62.000$ ، سرعة التسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



شكل (7) : نماذج لمنحنيات التحليل الحراري الوزني في درجة لبولي كربونات مختلفة في الوزن الجزيئي .

$$80.000 = Mn (x)$$

$$62.000 = Mn (v)$$

$$16.000 = Mn (o)$$

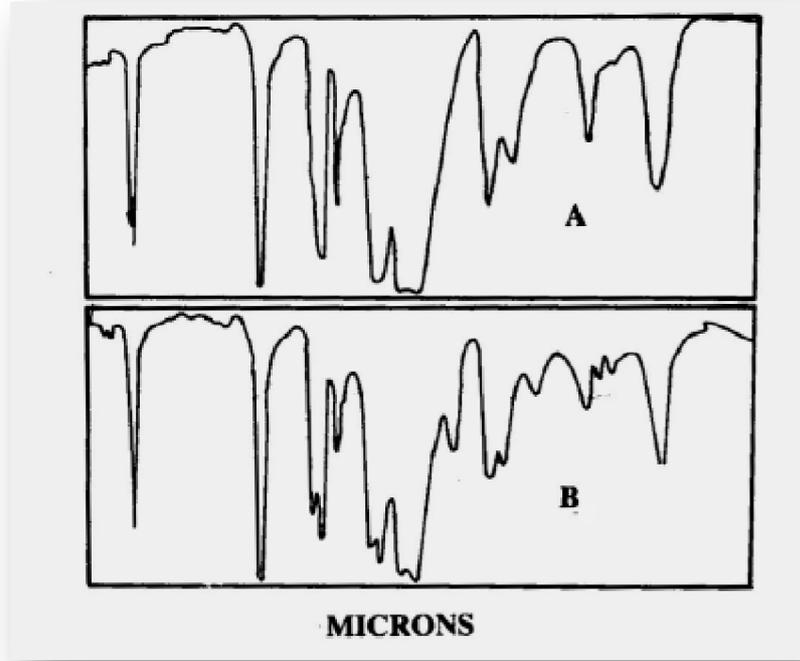
$$6.000 = Mn (•)$$

وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة في دراسة البلورة في البوليمرات واستعملت طرقاً أخرى في دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات . وسنشرح في الفقرات الآتية استخدامات بعض الطرق الطيفية الشائعة في دراسة وتحليل البوليمرات.

(1) التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء Analysis by Infra-red Spectra

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء في دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي (التكتيكية) *Tacticity* . ويوضح الشكل 8 اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات) باختلاف تكتيكية البوليمر بينما يبين الشكل 9 مواضيع امتصاص بعض المجموع الكيميائية لطيف الأشعة تحت الحمراء *Absorption bands* الموجودة في بعض البوليمرات المهمة . تستخدم بعض الحزم الامتصاصية لأغراض التحليل الكمي لعدد من البوليمرات

والكوبوليمرات كما يمكن استخدام مقدار الامتصاص لتعيين الوزن الجزيئي . ويوضح الشكل 10 تأثير الوزن الجزيئي على حزمة امتصاص مجموعة الهيدروكسيل للبولي كاربونات . وتجري فحوصات الأشعة تحت الحمراء على النماذج البوليمرية إما بشكل محاليل أو على هيئة صفائح رقيقة *Film*، وأحيانا تستخدم مساحيقها بعد كبسها على هيئة أقراص مع ملح بروميد البوتاسيوم (*KBr Discs*) وكما هو مألوف في دراسة المركبات العضوية الاعتيادية .

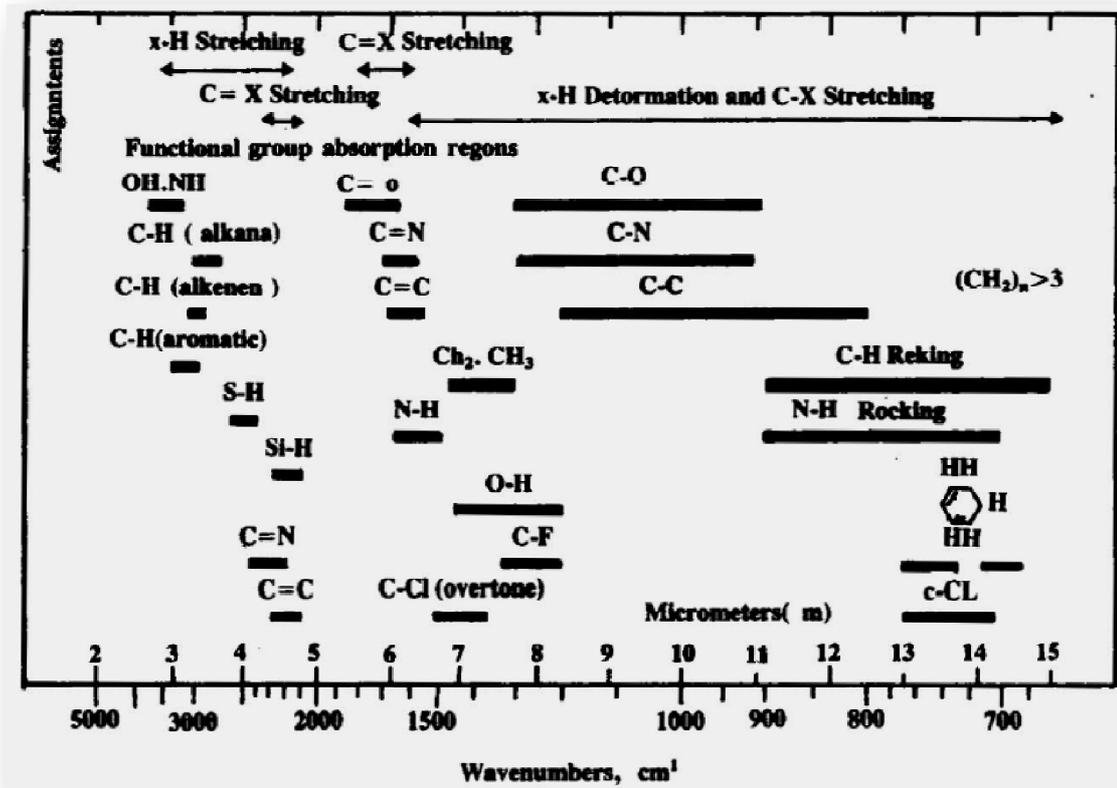


شكل (8) : طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثل ميثا اكريلات) (A) بوليمر ايزوتاكتيكي (B) وبوليمر سينديوتاكتيكي

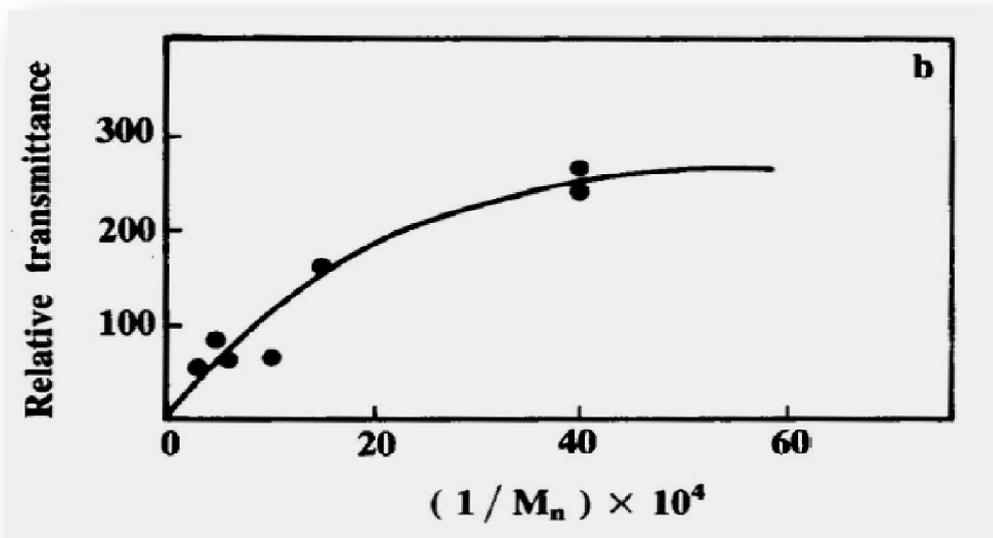
2. الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet Spectra

تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحيانا تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقها على بعضها ،

وهذا يحدد من الاستفادة من أطياف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل . ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية وخاصة لتشخيص وتحليل بقايا المونوميرات في البوليمر ، أو لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر أو المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر . وتستخدم أطياف الأشعة فوق البنفسجية في تحليل البوليمرات الأروماتية أو البوليمرات المتضمنة على أواصر مزدوجة متبادلة وذلك لأن هذه التراكيب تمتص الأشعة فوق البنفسجية عند أطوال موجية معينة بشكل واضح .



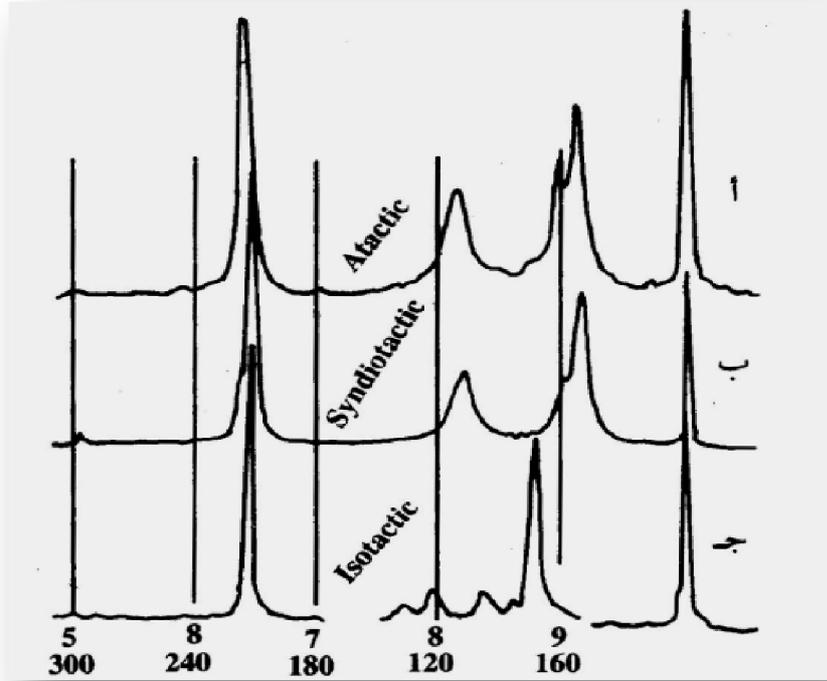
شكل (9) : مواقع امتصاص بعض المجموع الكيميائية المهمة في البوليمرات عند مرور الأشعة تحت الحمراء فيها



شكل (10) : تأثير الوزن الجزيئي على شدة امتصاص مجموعة الهيدروكسيل في البولي كاربونات

3. أطياف الرنين المغناطيسي (NMR):

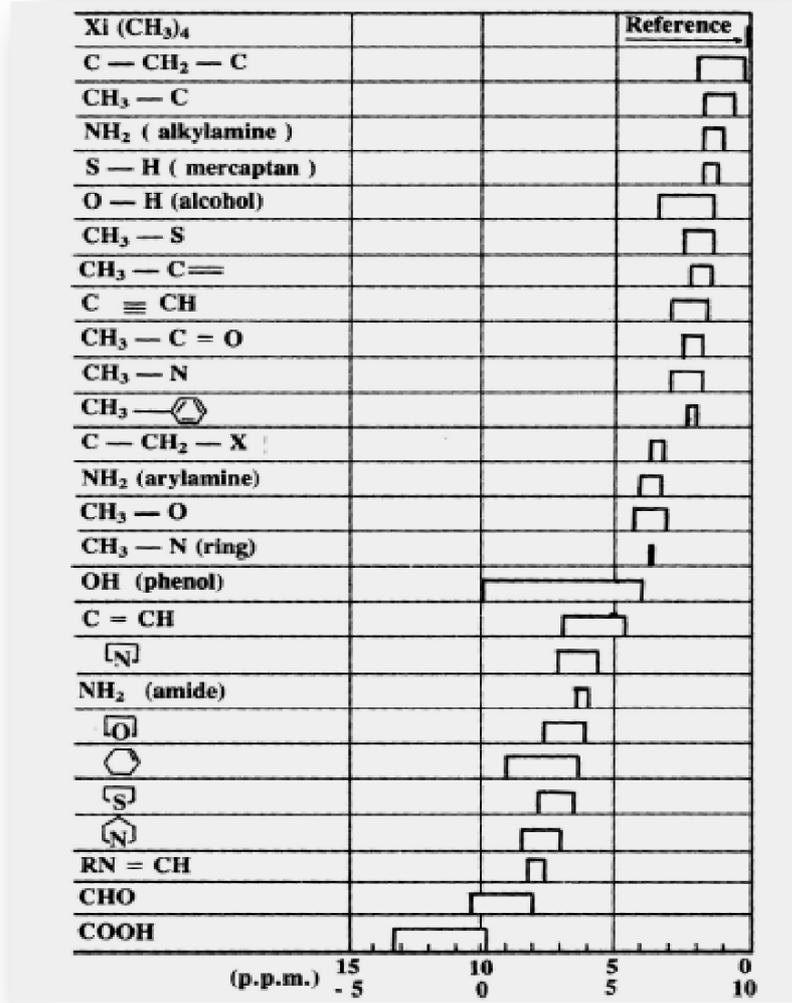
إن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) من أهم الطرق الطيفية اليوم فهي تحليل وتشخيص البوليمرات فالـ NMR يستخدم في تعيين تراكيب البوليمرات وفي



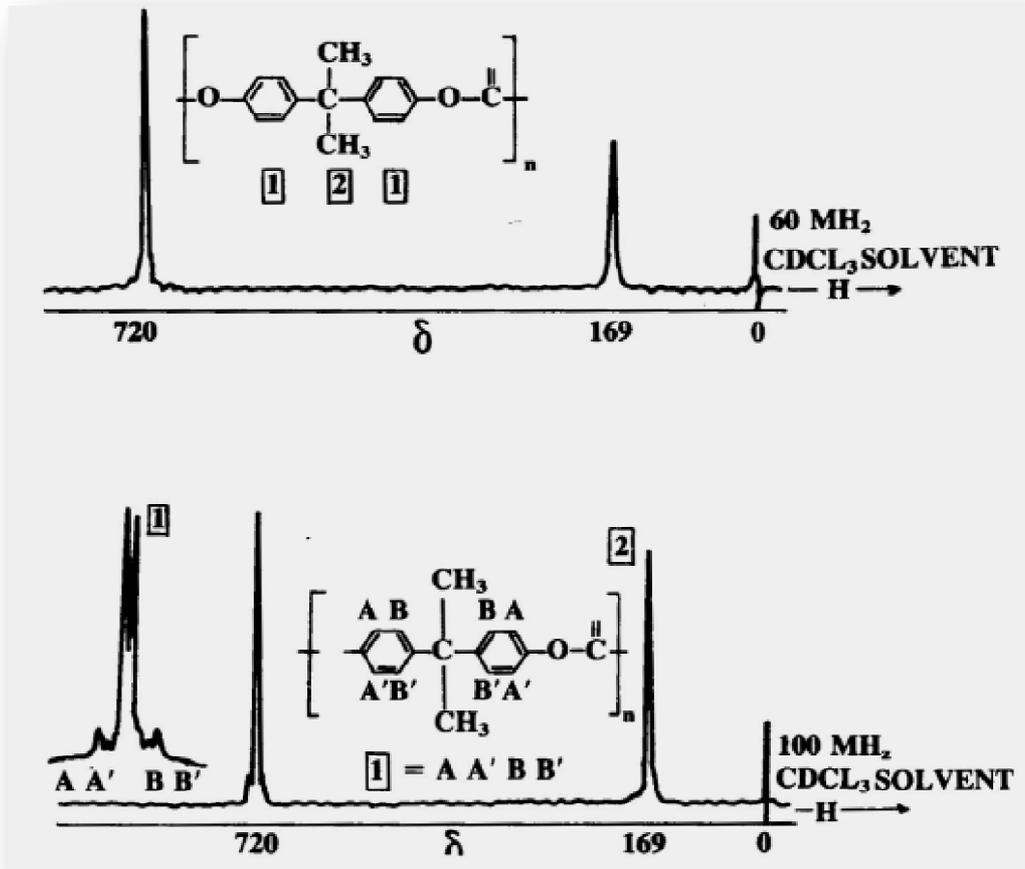
شكل (11) : طيف الرنين النووي المغناطيسي لبولي (مثيل ميثا اكريلات) ذو تراكيب فراغية مختلفة (أ) ايتاكتيكي (ب) سينديوتاكتيكي (ج) ايزوتاكتيكي في سائل $CDCl_3$.

الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفي دراسة تكتيكية البوليمرات . ويوضح الشكل 11 أطياف الـ nmr لبولي (مثيل ميثا اكريلات) ذو التراكيب الفراغية المختلفة . ويمكن الاستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي في تعيين نسبة البلورة وفي الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة وفي التحليل الكمي للمركبات .

يوضح الشكل 12 مواقع حزم طيف الرنين المغناطيسي للبروتونات المرتبطة بذرات مختلفة . ويبين الشكل 13 طيف الرنين المغناطيسي لبولي كاربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب .



شكل (12) : مواقع حزم طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتونات المرتبطة بذرات مختلفة .



شكل (13) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كاربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب .