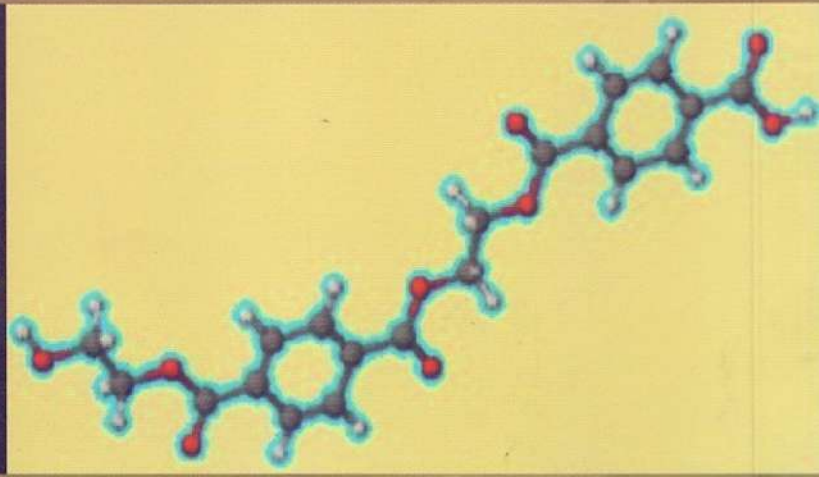
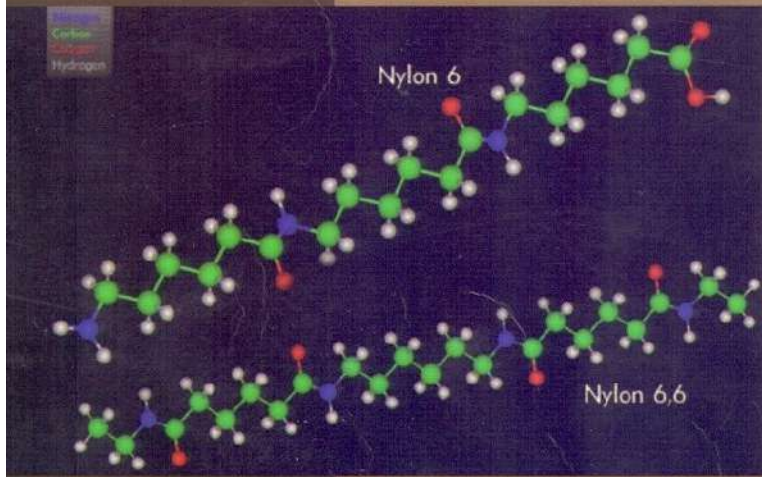


كيمياء وتقنية البوليمرات

الألياف الصناعية، اللدائن، المطاط

إنتاجها واستخداماتها



تأليف

أ.د. سالم بن سليم الزياب

قسم الكيمياء - كلية العلوم

جامعة الملك سعود

كيمياء البوليمرات

الألياف الصناعية، اللدائن، المطاط

إنتاجها واستخداماتها

تأليف

أ.د. سالم بن سليم النديب

جامعة الملك سعود

كلية العلوم - قسم الكيمياء

ص.ب ٢٤٥٥ الرياض ١١٤٥١

المحتويات

رقم الصفحة

ii

المقدمة

الفصل الأول

الخواص العامة للبوليمرات

١	تعريف البوليمرات	١.١
٣	أهمية البوليمرات العضوية وتركيبها البنائي	١.٢
٥	تقسيم البوليمرات طبقا لخواصها الفيزيائية والميكانيكية	١.٣
٩	الشكل الهندسي للبوليمرات	١.٤
١١	الصيغ البنائية والتسمية البوليمرات	١.٥
١٤	البوليمرات غير العضوية	١.٦
١٥	أسئلة	١.٧

الفصل الثاني

الطرق العامة لتحضير البوليمرات

١٨	بلمرة التكاثف (البلمرة من خلال المجموعات الفعالة)	٢.١
١٩	بوليمرات التكاثف الخطية	
٢٧	بوليمرات التكاثف المتشابكة بقواطع عرضية	
٣٩	الألياف الصناعية	
٤٣	بلمرة الإضافة (البلمرة من خلال الرابطة الثنائية)	٢.٢
٤٥	البلمرة الجذرية	
٥٠	البلمرة الأنيونية	
٥٣	البلمرة الكاتيونية	
٦٠	البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي	
٦٢	البلمرة بفتح الحلقة	٣.٢
٦٥	تحويل البوليمرات	٤.٢

٦٨ مقارنة بين بلمرة التكاثر و بلمرة الإضافة	٥,٢
٧٣ أسئلة	٢,٦

الفصل الثالث

البلمرة المشتركة

٧٣ تعريف	٣,١
٧٥ تصنيف البوليمرات المشتركة	٣,٢
٨٣ معادلة البلمرة المشتركة	٣,٣
٨٥ نسب فعالية الأحاديات	٣,٤
٨٩ العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بوساطة الجذور الحرة	٣,٥
٩٤ العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الأيونية	٣,٦

الفصل الرابع

بلمرة الجزيئات ذات الرابطتين الثنائيتين

٩٥ المطاط الطبيعي	٤,١
٩٩ المطاط الصناعي	٤,٢

الفصل الخامس

موضوعات مختارة

١٠٧ الكيمياء الفراغية للبوليمرات	٥,١
١١٥ التشكل الفني	
١١٩ التشكل البنائي	
١١٩ التشكل الهندسي	
١١٢ العوائق والمثبطات	٥,٢
١١٥ المواد المضافة (المضافات)	٥,٣
١٢٢ الاستخدامات العامة لبوليمرات الإضافة	٥,٤

١٢٦ أسئلة	٥,٥
-----	-------------	-----

الفصل السادس

الوزن الجزيئي والخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات

١٢٩ الوزن الجزيئي للبوليمرات	٦,١
١٣٥ الخواص الفيزيائية للبوليمرات	٦,٢
١٤٥ الخواص الميكانيكية للبوليمرات	٦,٣
١٥٦ درجة البلمرة	٦,٤

الفصل السابع

طرق تصنيع البوليمرات

١٥٩ مرحلة إنتاج البوليمر	٧,١
١٦٤ مرحلة تشكيل البوليمر	٧,٢

الفصل الثامن

مصطلحات البوليمر (١٦٩)

١٧٣ أسئلة عامة	
١٨٩ بعض الثوابت الفيزيائية	
١٩٠ المراجع	

مقدمة

الحمد لله حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله وصحبه وسلم وبعد

لقد قمنا بعون الله وتوفيق منه بإعداد هذا الكتاب لتلبية رغبات طلبة الجامعة والمهتمين في مجال العلوم التطبيقية وبخاصة علم عديد الجزيئات العضوية العملاقة او ما يسمى بعلم البوليمرات الذي يمثل عنصراً مهماً من عناصر التنمية الصناعية في الدول المتقدمة نظراً لارتباطه بشكل رئيس بغذاء الإنسان وكسائه ومسكنه.

هذا وقد رتبت موضوعات هذا الكتاب في عدة فصول تتطرق بشكل عام إلى الخواص العامة للبوليمرات والطرق العامة لتحضير البوليمرات والبلمرة المشتركة وبلمرة الجزيئات ذات الرابطين الثنائيتين (إنتاج المطاط الصناعي) . والكيمياء الفراغية للبوليمرات والعوائق والمثبطات ودرجة البلمرة والوزن الجزيئي للبوليمرات والخواص الفيزيائية والخواص الميكانيكية كما يتطرق إلى طرق تصنيع البوليمرات وتشكيلها وظروف البلمرة والمواد المضافة أو الضمائم .

أ.د. سالم بن سليم الذياب

الخواص العامة للبوليمرات General properties of polymers

١.١ تعريف البوليمرات

لقد كان الاعتقاد السائد قبل عام ١٩٣٠م أن البوليمرات عبارة عن تجمعات من جزيئات صغيرة تتماسك فيما بينها بواسطة قوى التجاذب المتنوعة إلا أن ستاودنجر Staudinger تمكن في أوائل القرن الحالي أن يوضح أن البوليمرات ما هي إلا جزيئات عملاقة وافترض وجود روابط تساهمية بين ذرات هذه الجزيئات واستبعد وجود تجمعات كما هي الحال في المركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة (الصغيرة) أعقب ذلك تطور سريع في علم البوليمر على يد كاروثر Carother الذي أسهمت أبحاثه التي بدأت عام ١٩٢٩م باختراع النايلون عام ١٩٣٥م . هذا ولقد فاز ستاودنجر الذي يعتبر بأنه مؤسس علم كيمياء البوليمر بجائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩٥٣م لقاء أعماله التي أدت إلى معرفة الصيغ البنائية للجزيئات العملاقة مما جعل الأنظار تتوجه لتقليدها ففتح بذلك مجالاً واسعاً أمام الكيميائيين. وقد فاز فلوري Flory أيضاً بجائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩٧٤م لتوصله إلى طرق دراسة خواص الجزيئات العملاقة والتي تسمى بالبوليمرات و تعرف البوليمرات **Polymers** بأنها جزيئات كبيرة تتكون من إرتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة تسمى الأحاديات **Monomers** تتصل تلك الأحاديات بعضها ببعض بروابط تساهمية مشكلةً سلاسل طويلة ، وتسمى المقاطع المتكررة في السلسلة بالوحدة البنائية

Structural unit . يتكون مصطلح بوليمر Polymer من مقطعين يونانيين Poly ويعني كثيراً أو متعدد وmer ويعني جزءاً أو بلغة الكيمياء مركباً صغيراً وعليه فكلمة بوليمر تعني متعدد الأجزاء أو الوحدات. يسمى التفاعل أو العملية التي تحدث بين الأحاديات Monomers لترتبط ببعضها بالبلمرة Polymerization.

يطلق عادة على الجزيء الذي له وزن جزيئي عال ١٠٠٠ فما فوق أو الذي يتألف من مائة وحدة بنائية أو أكثر بالجزيء العملاق (الكبير) macromolecule ومن الجدير بالذكر أن البوليمرات المهمة صناعياً هي تلك التي لها أوزان جزيئية تتراوح ما بين ١٠.٠٠٠ و ١.٠٠٠.٠٠٠ هذا وفي بعض الأحيان لا يتوافق اسم الجزيء الكبير (أو الضخم) مع كلمة بوليمر بسبب أن الجزيء الكبير قد لا يكون مكوناً من وحدات بنائية متكررة كالبوليمر.

يطلق الاصطلاح resin (الصمغ) الراتنج على الإفرازات الطبيعية للأشجار الصنوبرية التي تتكون مادتها من جزيئات بوليمرية ونظراً لإمكانية تحضير مركبات شبيهه لها فقد أطلق هذا الاصطلاح أيضاً على المواد البوليمرية التي تنقسي بوساطة التشابك Cross linking.

تنقسم البوليمرات بشكل عام إلى قسمين وهي البوليمرات العضوية والبوليمرات غير العضوية وتختلف عن بعضها في تركيبها الكيميائي كما سيتبين فيما بعد.

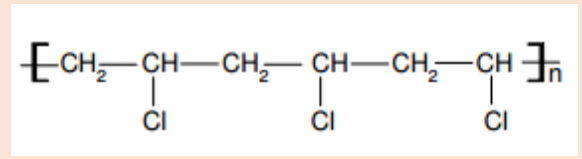
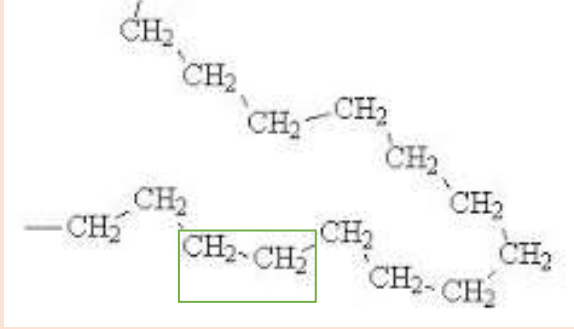
١.٢ أهمية البوليمرات العضوية وتركيبها البنائي

البوليمرات العضوية ذات أهمية بالغة في حياة الإنسان إذ تدخل في الوقت الحاضر في مكونات غذائه وكسائه ومسكنه، فهو ينتفع من النشويات والسكريات والبروتينات في الغذاء ويستخدم القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات في صنع الملابس كما يستفيد من الخشب في تشييد المسكن والأثاث ويستخدم المطاط والصبغ وغيرها من المواد التي لا تحصى في أغراض شتى

هذا وقد حلت بعض البوليمرات المحضرة صناعياً في الآونة الأخيرة محل المواد التقليدية كالمعادن بأنواعها والخشب والألياف الطبيعية والمطاط الطبيعي يرجع ذلك إلى التطور الهائل الذي حصل للصناعات الكيميائية القائمة على النفط ومشتقاته وهذه تتميز بصفات ميكانيكية جيدة كما تتميز برخص ثمنها وقد تم استخدامها في صناعة الأدوات المنزلية وفي الصناعات الحربية والمدنية كالسيارات والطائرات والغواصات تمثل ذرات الكربون العنصر الأساس في تركيب البوليمرات العضوية ، وتنقسم تلك البوليمرات إلى قسمين بوليمرات طبيعية و بوليمرات صناعية Synthetic تمتاز البوليمرات الطبيعية بأنها ذات دور مهم في كيمياء العمليات المتعلقة بحياة الإنسان والحيوان والنبات من ذلك على سبيل المثال البروتينات (بولي أميدات) والنشويات والسليلوز أو (عديد السكريات) والحموض النووية RNA و DNA ذات الصلة الوثيقة بالخصائص والصفات الوراثية في الكائنات الحية ، هذا وتعتبر البروتينات والنشويات من المكونات البنائية للكائنات الحية كما تعتبران مصدرين مهمين في غذاء الإنسان ، أما البوليمرات العضوية الصناعية (مجال دراستنا في هذا الكتاب) فهي تمثل الناتج النهائي لجزء كبير من المواد البتروكيماوية و لها أثرها على حياة الإنسان في تيسير معيشته في المنزل وخارجة .

ووفقاً للتركيب الكيميائي للسلسلة الأساس فإن البوليمرات العضوية تنقسم إلى مجموعتين.

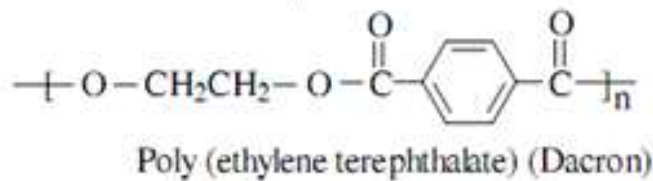
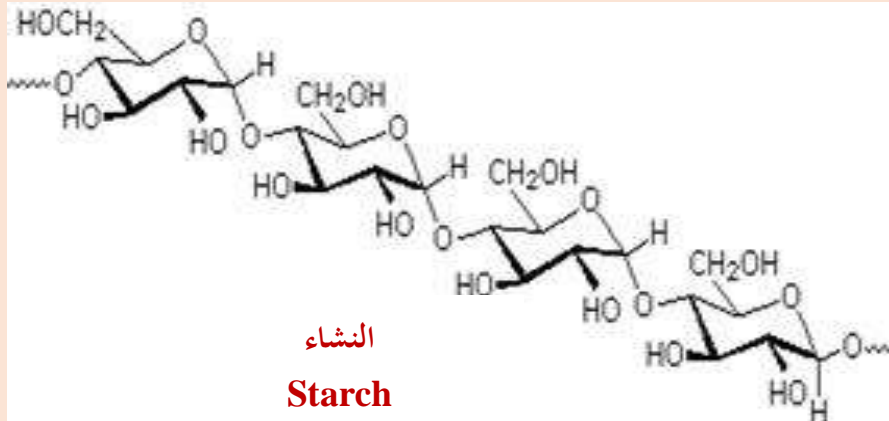
المجموعة الأولى تكون السلسلة الأساس فيها من ذرات كربون فقط، تسمى هذه المجموعة من البوليمرات ، بالمجموعة المتجانسة ومن أمثلتها بولي إيثيلين وبولي (فاينيل كلوريد) وبولي بوتاديين .



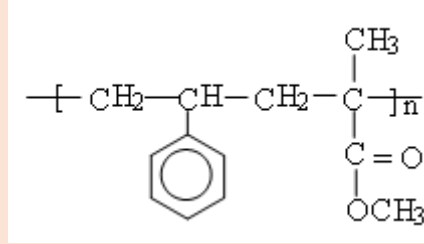
Polyvinyl Chloride

Polyethylene

المجموعة الثانية تتكون السلسلة الأساس فيها من ذرات كربون ومن ذرات عنصر أو عناصر أخرى مثل الأكسجين والنتروجين والسيليسيوم وغيرها من العناصر تسمى تلك المجموعة بالمجموعة غير المتجانسة ، ومن أمثلتها النشاء والسيلولوز وعديد الاسترات وعديد الأميدات وعديد اليوريثان وغيرها .



هذا ويطلق على البوليمرات الصناعية التي تتكون من بلمرة نوعين أو أكثر من الأحاديات ب البوليمرات المشتركة Copolymer ومن أمثلتها البوليمر المشترك (ستيرين - ميثيل ميثاكريليت) Styrene Methyl methacrylate copolymer الذي يتكون من الوحدة البنائية المتكررة التالية :



Styrene Methyl methacrylate copolymer

١.٣ تقسيم البوليمرات طبقاً لخواصها الفيزيائية والميكانيكية.

يرتبط المجال التطبيقي للبوليمر بخواصه الفيزيائية مثل درجة التبلور Crystallinity ودرجة الأنصهار البلورية Tm ودرجة الانتقال الزجاجي Tg كما يرتبط مجال الاستخدام بخواصه الميكانيكية أيضاً كقوة الشد والاستطالة ويرجع الاختلاف في تلك الخواص إلى طبيعة الوحدات البنائية والتأثيرات التي تحدث داخل الجزيئات كقوة التجاذب بين الجزيئات أو تناسق التركيب البنائي للبوليمر وكذلك مرونة جزيئات البوليمر ، ونظراً لإرتباط الاستخدامات والتطبيقات المختلفة للبوليمرات بخواصها الفيزيائية والميكانيكية فقد تم تقسيم البوليمرات العضوية الصناعية إلى عدة أقسام هي البوليمرات اللدنة (البلاستيكية) والبوليمرات اللدنية والبوليمرات المطاطية كما يتضح مما يلي

١ - البوليمرات اللدنة (البلاستيكية) (بلاستومر) **Plastomers**

وهي مواد عضوية ذات أوزان جزيئية عالية وقد أشتق اسم بلاستيك من كلمة بلاستيسين الذي يطلق على نوع من الصلصال الذي يشبه العجين كما يطلق على كل شيء به لدانه أو يتشكل تحت الضغط والحرارة هذا وتتأثر تلك البوليمرات بالحرارة وفقاً لتركيبها الكيميائي ولهذا فقد تم تقسيمها طبقاً لسلوكها عند التسخين إلى بوليمرات تلدن بالتسخين وبوليمرات تصلد بالتسخين فالبوليمرات التي تلدن (تلين) بالتسخين (اللدائن الحرارية) **Thermo plastics** تلين أو تنصهر عند تسخينها وبعد التبريد تعود إلى حالتها الأصلية مرة أخرى ويمكن تكرار هذه العملية عدة مرات بدون أن تتأثر صفات هذه البوليمرات (مثل قابليتها للذوبان أو الانصهار) ويعود السبب في ذلك إلى عدم حدوث أي تغير كيميائي في تركيبها . ومن أمثلة هذه المواد: بولي إيثيلين وبولي فاينيل كلوريد وبولي ستيرين وبولي بروبيلين . هذا ويرجع انصهار أو تلين هذه المواد بالحرارة إلى ضعف الارتباط بين الجزيئات العملاقة مما يسهل انزلاقها فوق بعضها أما البوليمرات أو اللدائن التي تصلد بالتسخين **Thermo plastics** فهي البوليمرات التي تلين أو تنصهر عند التسخين ثم تجسأ أو تصلد بشكل غير قابل للانصهار عند التسخين مرة أخرى ويرجع السبب في ذلك إلى التغير في تركيبها الكيميائي حيث يتم حدوث مزيد من البلمرة وتربط سلاسل البوليمر مع بعضها على شكل شبكة معقدة التركيب (تكون جزيئاتها من ثلاثة أبعاد طول وعرض وارتفاع) وهي بذلك تشبه البيضة التي تتحول بالتسخين إلى الشكل المسلولق الذي لا رجعة فيه ومن أمثلة هذه المواد الفينول فورمالدهيد واليوريا فورمالدهيد والميلامين فورمالدهيد والبولي استر غير المشبع والبولي يوريثان وهذا النوع من البلمرات عديم الذوبان في المذيبات (بمختلف أنواعها) نتيجة لترابطها مما يجعل من المستحيل على تلك المذيبات أن تدخل بين هذه السلاسل وتسبب تفرقها .

تنقسم البوليمرات اللدنة إلى قسمين طبقاً لتحملها للشد: -

• قسم مرن يتحمل الشد flexible plastics يزيد طول بوليمرات هذا الصنف بمقدار (٢٠-٨٠٠ ٪) ولكنها لا ترتد إلى وضعها الأصلي كما يرتد المطاط ومن أمثلة هذه البوليمرات ، بولي إيثيلين (يتحمل الإطالة النهائية إلى ٥٠٠ ٪) وبولي بروبيلين وبولي هكسامثيلين أديب أمايد Polyhexamethylene adip amide وتتميز بوليمرات هذا القسم بأن لها خواص لدنة (بلاستيكية) إذا كان مقدار التبلور فيها عادياً أما إذا تمددت بالشد فإن التبلور يزداد وتتحول من مادة لدنة إلى مادة ليفية ولا ترجع اللدائن عند إطالتها إلى نقطة معينة سوى بنسبة أقل من ٢٠ ٪ من الطول الذي انتهت إليه . فمثلاً إذا كان الطول الحقيقي ١٠ سم وبلغ الطول في حالة شدة ٢٠ سم فعند زوال المؤثر يصبح الطول ١٦ سم .

• قسم ذو مقاومة شديدة للشد أو المط أو التشكل قد تطول بوليمرات هذا الصنف من ٠.٥ إلى ٣ ٪ من طولها الأصلي قبل أن تتمزق وتسمى هذه البوليمرات باللدائن الصلبة rigid plastic وتنشأ هذه الصفة نتيجة لوجود خاصية الترابط بين جزيئات البوليمر بروابط مستعرضة Cross-linked من أمثلة هذه البوليمرات فينول فورمالدهيد Phenol Formaldehyde واليوريا فورمالدهيد Urea-formaldehyde والميلامين - فورمالدهيد Melamine formaldehyde وقد تعود صلابة المواد اللدنة في بعض البوليمرات أيضاً إلى وجود مجموعات جانبية كبيرة على جوانب سلسلة البوليمر ومن أمثلة ذلك بولي مثيل مث أكريلات (Poly (methylmethacrylate) وبولي ستيرين Polystyrene

٢- البوليمرات الليفية (الألياف) Fibers

تمتاز هذه البوليمرات بمقاومة شديدة للتشوه وتحمل إطالة صغيرة حوالي (١٠-٥٠ ٪) فقط ولها قوة شد عالية (لاحتوائها على مراكز قطبية أو روابط

هيدروجينية) وتمتاز أيضاً بضعف امتصاصها للرطوبة ولها درجة تبلور عالية نتيجة لوجود القوى الثانوية Secondary Forces . من أمثلة هذا النوع بولي استر وبولي أميد و بولي بروبلين و بولي أكريلونتريل، تجدر الإشارة إلى أن البولي بروبلين يكتسب الخصائص الليفية بالرغم من عدم وجود مراكز قطبية أو روابط هيدروجينية وذلك نتيجة لقدرته على التبلور عند شدة.

٣- البوليمرات المطاطية (الإستومير) Elastomers

تتميز هذه البوليمرات بأن لها القدرة على تحمل زيادة في الطول تصل نسبتها من ٥٠٠-١٠٠٠ ٪ ومن ثم ترتد إلى شكلها الأصلي بعد إزالة السبب وتسمى هذه المواد بالمطاط rubber ومن أمثلتها بولي بوتاديين Polybutadiene و بولي أيزوبرين Polyisoprene ، وتنتج هذه المرونة من عملية ترابط شبكي Cross - Linked بسيط بين السلاسل المكونة لها .

١.٤ الشكل الهندسي للبوليمرات Polymer Geometry

تتكون جزيئات البوليمر من سلاسل طويلة وسلاسل قصيرة وقد تكون هذه السلاسل خطية أو متفرعة أو متشابكة بقواطع عرضية كما يلي:

١- البوليمرات الخطية Linear Polymers

يتكون هذا النوع من البوليمرات من سلاسل طويلة لا تحتوي على تفرعات جانبية شكل رقم (١,١) من ذلك على سبيل المثال، بولي أثيلين وبولي ستيرين وبعض من أنواع البولي أستير والبولي أميد هذا ولا يعني وجود المجموعات الجانبية التي تكوّن جزءاً من الوحدات البنائية أن البوليمر متفرع كما في حلقات البنزين المتدلالية على طول سلسلة البولي ستيرين .



شكل رقم (١,١) بوليمرات خطية Linear polymer

٢- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

يتكون هذا النوع من البوليمرات من سلاسل رئيسية مستقيمة متصلة بتفرعات جانبية على طول السلسلة الرئيسية فيها وهذه التفرعات مكونة من وحدات بنائية متكاملة وهي على عدة أشكال فيما أن تكون سلاسل قصيرة أو طويلة أو غير منتظمة (مختلفة الطول) وتسمى بالشكل المشطي Comb like أو تكون التفرعات الجانبية على شكل تراكيب متقاطعة Cruciform .

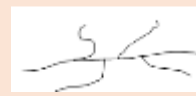
هذا وقد تحتوي سلاسل البوليمر على تفرعات جانبية كثيرة يمتد من بعضها تفرعات أخرى قصيرة أو طويلة وتسمى بالأشكال ذات الفروع المتعددة dendritic structure . في الشكل رقم (١,٢) .



شكل متقاطع
Cruciform



تفرعات قصيرة



متعدد التفرع



شكل متقاطع ثنائي



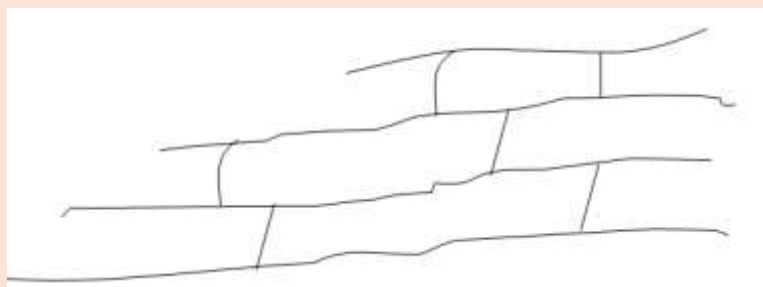
تفرعات غير منتظمة

شكل رقم (١,٢) بوليمرات متفرعة **Branched Polymers**

٣- البوليمرات التي تترايط سلاسله بروابط عرضيه

Cross linked Polymers

في هذا النوع من البوليمرات تتصل سلاسل البوليمرات بعضها مع البعض بروابط بينية تتكون من ذرات أو عدة مجموعات من الذرات لتكون ما يعرف بالبوليمرات الشبكية مثل راتنجات الميلامين فورمالدهيد Melamine Formaldehyde resins وراتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol Formaldehyde resins والبوليمرات الاسترية polyesters (شكل ١,٣) .



شكل رقم (١,٣) شكل متشابك بروابط عرضية **Crosslinked**

١.٥ الصيغ البنائية والتسمية للبوليمرات

Structural Formula and Nomenclature of Polymers

الصيغة البنائية للبوليمر هي بنية ذلك الجزيء الذي يتضح من خلالها نوع وعدد الذرات وتوضح كيفية اتصال الذرات مع بعضها وحيث أن جزيء البوليمر يتكون من وحدات بنائية متكررة Repeating Structural Units فإنه يمكن الاستعاضة عن كتابة أو رسم ذلك الجزيء الضخم بوضع الصيغة البنائية المتكررة بين قوسين ويوضع حرف n ليعين عدد المرات التي تتكرر فيها الوحدة البنائية ، كما يتضح من الأشكال في الجدول (١.١) ولتسمية مثل هذه البوليمرات يتم الأستعانه بمصدرها من الجزيئات الاحادية ويُكتفى بإضافة المقطع عديد أو بولي Poly إلى أسم المصدر مع العلم أن الحرف n والذي يعبر عن عدد الوحدات البنائية المتكررة يختلف ذلك العدد من سلسلة وأخرى لنفس البوليمر ويختلف من بوليمر وآخر حسب ظروف البلمرة ونوع البوليمر المتكون .

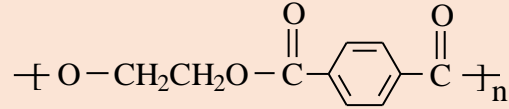
★ تسمية البوليمرات المحضرة من نوع واحد من الجزيئات الأحادية :

يطلق على البوليمر المحضر من نوع واحد من الجزيئات الأحادية monomers نفس أسم الجزيء الاحادي مضافاً إليه كلمة بولي Poly فمثلاً البوليمر المكون من أحاديات جزيء الأثيلين Ethylene $CH_2 = CH_2$ يسمى البوليمر في هذه الحالة بعديد الأثيلين Polyethylene وصيغة وحداته البنائية المتكررة هي : $[-CH_2 - CH_2-]_n$. وهكذا بالنسبة للجزيئات الأحادية الأخرى يتم تسمية البوليمرات الناتجة كما يلي

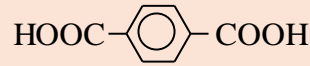
البوليمرات	الجزئيات الاحادية
<p>Poly propylene عديد البروبلين</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Propylene بروبلين</p> $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
<p>Poly styrene عديد الستيرين</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Styrene ستيرين</p> $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
<p>Poly vinyl chloride عديد فاينيل كلوريد</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Vinyl chloride فاينيل كلوريد</p> $\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
<p>Poly acrylonitrile عديد أكريلونتريل</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Acrylonitrile أكريلونتريل</p> $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$
<p>Poly vinyl acetate عديد فاينيل الخلات</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Vinylacetate فاينيل الخلات</p> $\text{CH}_2 = \underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}}$
<p>Poly methyl acrylate عديد ميثيل أكريلات</p> $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	<p>Methyl acrylate ميثيل أكريلات</p> $\text{CH}_2 = \underset{\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3}{\text{CH}}$
<p>Poly butadiene عديد البوتاديين</p> $\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	<p>Butadiene بوتاديين</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

★ تسمية البوليمرات المحضرة من تكاثف جزيئات عضوية مختلفة

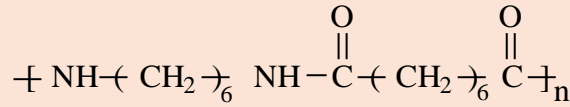
يتم تسمية البوليمرات المحضرة من تكاثف جزيئات Molecules مختلفة وفقاً لصيغة الوحدة البنائية المتكررة للبوليمر ، فمثلاً يسمى البوليمر الذي صيغته وحدته البنائية المتكررة



بالاسم عديد إيثيلين تيرفتالات **Polyethyleneterephthalate** لأنه يتكون أساساً من جليكول الإيثيلين Ethylene glycol الذي صيغته البنائية HOCH₂CH₂OH ، وحمض تيرفتاليك Terephthalic acid الذي صيغته البنائية :



ويسمى البوليمر الذي صيغته وحدته البنائية المتكررة



بالاسم عديد الهكساميثيلين ثنائي الأمين (Hexamethylenediamine) Poly

حيث يتكون أساساً من المركبات التالية :-

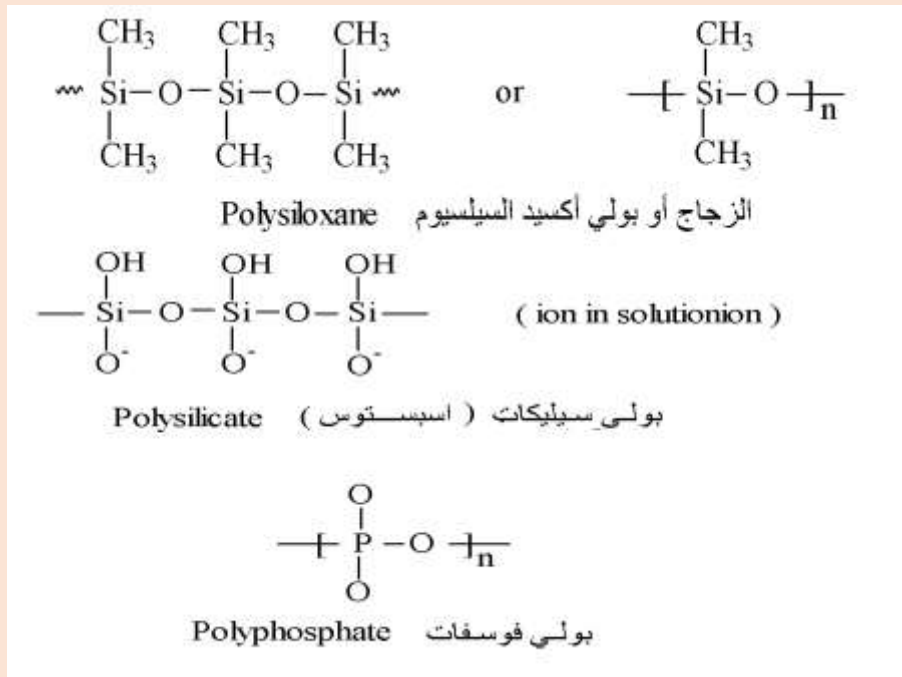
- سداسي الميثيلين ثنائي الأمين Hexamethylene diamine
 . H₂N(CH₂)₆NH₂

- حمض الأديبيك Adipic acid HOOC (CH₂)₄ COOH .

١.٦ البوليمرات غير العضوية

Inorganic Polymers

تتكون سلسلة البوليمر الرئيسي في هذا النوع من عناصر عضوية مثل السيليسيوم أو الفوسفور أو النيتروجين وغيرها في حين قد تتكون السلاسل الجانبية فيها من مجموعات تقوم على ذرات الكربون (مثل مجموعة الميثيل). يتميز هذا النوع من البوليمرات بمقاومته الكبيرة للحرارة ولفعل المواد الكيميائية الأخرى إلا أن الاستخدامات الصناعية له محدودة عدا البوليمرات الناتجة من السيليسيوم (Si) والمسماة السيليكون حيث تستخدم في صناعة الزجاج (بولي أكسيد السيليسيوم) وفي صناعة الألياف الزجاجية Glass Fibers والبولي سيليكات (اسيستوس) وغيرها.



١.٧ أسئلة

س١: ماذا يقصد بكلمة بوليمرات موضحاً أهميتها التطبيقية؟

س٢: تكلم عن أقسام البوليمرات من حيث التركيب الكيميائي والخواص الطبيعية والشكل الهندسي؟

س٣: أعط مثلاً واحداً على كل نوع من أنواع البوليمرات التالية:
بوليمر عضوي، بوليمر غير عضوي، بوليمر طبيعي، بوليمر ذو قواطع مستعرضة، بوليمر خطي.

س٤: ما الفرق بين البوليمرات والغرويات؟

الطرق العامة لتحضير البوليمرات General Preparation of polymers

يطلق مصطلح البلمرة Polymerization على التفاعلات التي تؤدي إلى نشوء جزيئات عملاقة وتتم عملية البلمرة لدى تفاعل مركبات عضوية صغيرة تسمى أحاديّات أو جزيئات أحادية Monomers مع بعضها فيتشكل خلالها مركب ذو وزن جزيئي كبير يسمى (بوليمر) Polymer أو عديد الجزيئات وتخضع هذه التفاعلات لميكانيكية مشابهة لتلك الميكانيكية التي تحدث في التفاعلات العضوية المعروفة التي تؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة مثل تفاعل حمض الخل مع الإيثانول. من الطرق المتبعة في الحصول على جزيئات عملاقة **طريقتان عامتان** صنفت على أساس طبيعة البوليمرات المتكونة وهما **طريقة البلمرة من خلال المجموعات الفعالة (البلمرة بالتكاثف) وطريقة البلمرة من خلال الرابطة المزدوجة (البلمرة بالإضافة)** كما أن هناك طرق أخرى لتحضير البوليمرات مثل البلمرة من خلال فتح حلقة والبلمرة بطريقة تحويل البوليمر.

٢.١ بلمرة التكاثف (البلمرة من خلال المجموعات الفعالة)

Condensation Polymerization (Polymerization through functional groups)

يطلق على هذا النوع من العمليات الكيميائية البلمرة بالتكاثف Condensation Polymerization إذ يتفاعل جزيئان أو مركبان صغيران يحتوي كل منهما على مجموعتين فعاليتين متطابقتين في المركب ذاته ومختلفين في المركبين وقد تكون المجموعتان مختلفتين في مركب واحد عندها لا يحتاج الأمر إلى مركبين، أما حاصل التفاعل في أوله فيتمثل في تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية صغيرة لا تلبث أن تتحد فيما بينها وتتضاعف خلال مدة معينة ويتكون في النهاية جزيء ضخم ذو وزن جزيئي عال يسمى المبلمر بالتكاثف Condensation Polymer تختلف فيه الوحدات البنائية المكونة لسلسلة البوليمر عن الجزيئات الداخلة في التفاعل وتسود في معظم تفاعلات التكاثف هذه تلك التفاعلات التي تضم مجموعة الكربونيل إذ يصحب تفاعل التكاثف هذا نشوء حاصلات ثانوية تؤلف من جزيئات صغيرة مثل جزيئات الماء أو كلوريد الهيدروجين والميثانول وتصنف هذه البلمرة طبقاً لميكانيكية التفاعل بالبلمرة الخطوية بلمرة النمو الخطوي

Step Growth Polymerization ونواتج البلمرة بالتكاثف إما أن تعطي بوليمر ذو أشكال بنائية خطية linear Polymer وهذه تنتج من تكاثف الجزيئات الصغيرة التي يوجد في كل منها مجموعتان فعالتان فقط أو تكون بوليمرات بروابط عرضية (متشابكة) Cross linked polymers وهذه تنتج من تكاثف الجزيئات التي تتضمن إحداها أكثر من مجموعتين فعاليتين.

أ) بوليمرات التكاثف الخطية Linear Condensation Polymers

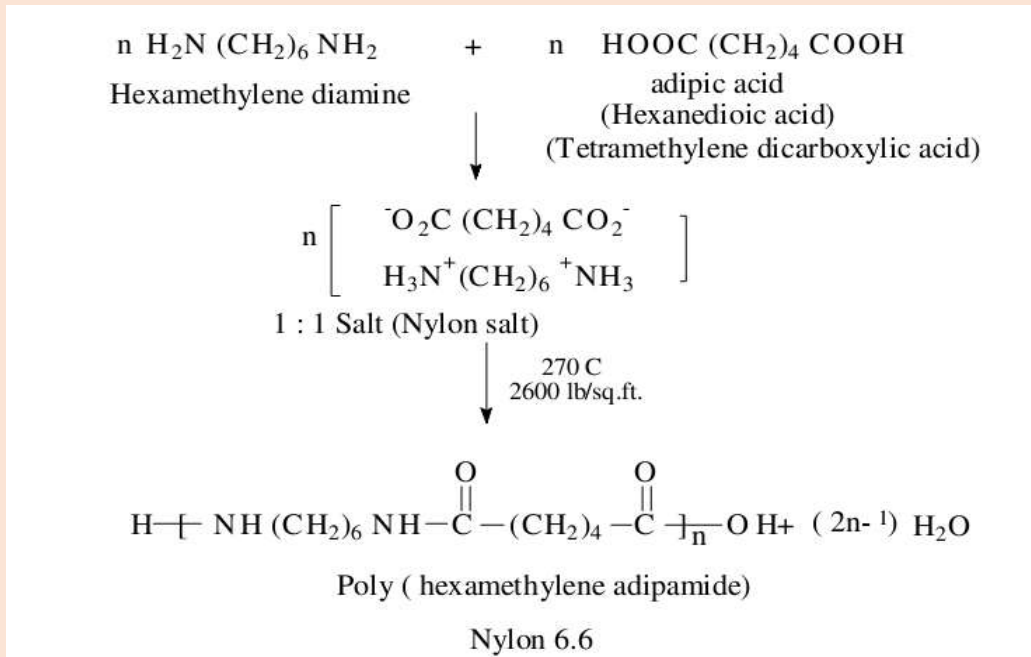
تتميز بوليمرات التكاثف الخطية أو بوليمرات النمو الخطوي الخطية بأنها من اللدائن التي تلين بالتسخين Thermoplastic وقد تتحول هذه إلى بوليمرات ليفية لها درجات تبلمر عالية لاحتوائها على مجموعات قطبية. من البوليمرات اللدنية نذكر على سبيل المثال كلاً من عديد الأמיד (بولي أميد) وعديد الأستر (بولي أستر) وتسمى بالاليف الصناعية ومن البوليمرات الخطية أيضاً كل من عديد الكربونات (بولي كربونات) وعديد اليوريثان (بولي يوريثان).

١ - عديد الأميدات (بولي أميدات) Polyamides

سميت هذه البوليمرات بهذا الاسم لاحتوائها على مجموعة الأמיד التي توجد متكررة بشكل منتظم على طول السلسلة، تحضر البولي أميدات إما بطريقة الأמידة المباشرة Direct amidation لثنائي حمض Diamine أو عن طريق الحلق ذات الرابطة الأמידية حيث تتكسر إلى حمض أميني.

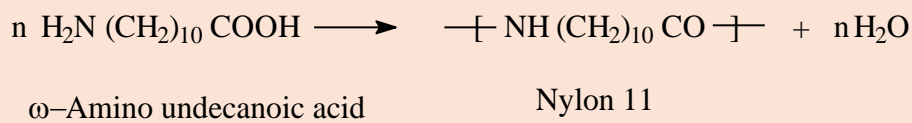
★ الأמידة المباشرة Direct amidation

تتم بهذه الطريقة بلمرة الجزيئات ثنائية الأمين مع الجزيئات ثنائية الحمض وذلك لتحضير أهم البولي أميدات وهو النايلون ٦.٦ وذلك بتفاعل المادتين الأوليتين سدسي مثيلين ثنائي الأمين Hexamethylene diamine وحمض أدبيك Adipic Acid بنسب مولية متساوية فيتكون في البداية ملح الأمونيوم Ammonium salt الذي يسمى ملح النايلون Nylon salt ويتسخن الملح الناتج عند درجة حرارة وضغط مناسبين فإنه يفقد الماء ويتم التخلص منه كبخار ويتكون بوليمر ذو وزن جزيئي يصل إلى ١٠,٠٠٠ ينصهر عند ٢٥٠ م وذلك وفقاً لخطوات التفاعل التالية :

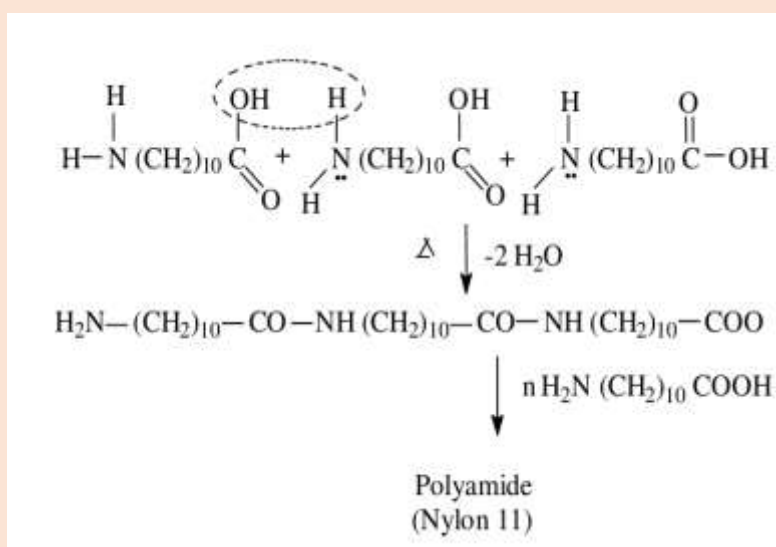


★ الأמידة الذاتية Self amidation

يتم في هذه الطريقة بلمرة الحموض الأمينية كجزيئات أحادية إذا يحتوي كل جزء منها على مجموعتين فعاليتين مختلفتين في تركيبها الكيميائي ويتم بلمرة الجزيئات الأحادية فيما بينها إذا توفرت الظروف المناسبة، من ذلك على سبيل المثال تحضير النايلون ١١ (Nylon 11) الذي يتكون نتيجة لتفاعل جزيئات الحمض الأميني Amino undecanoic acid مع بعضها وفقاً لما يلي:

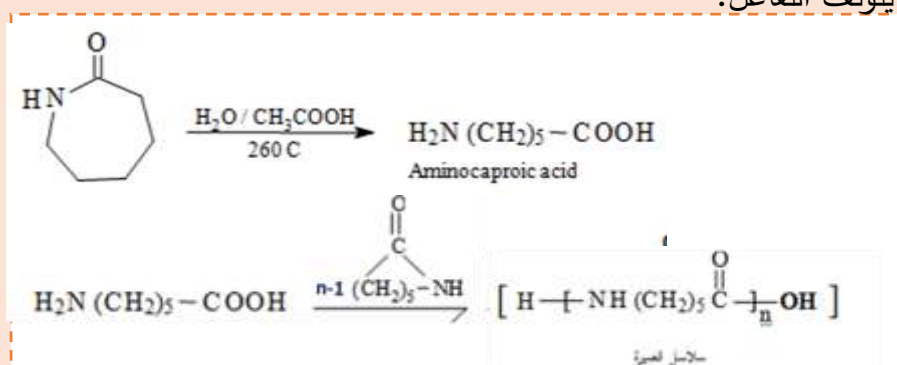


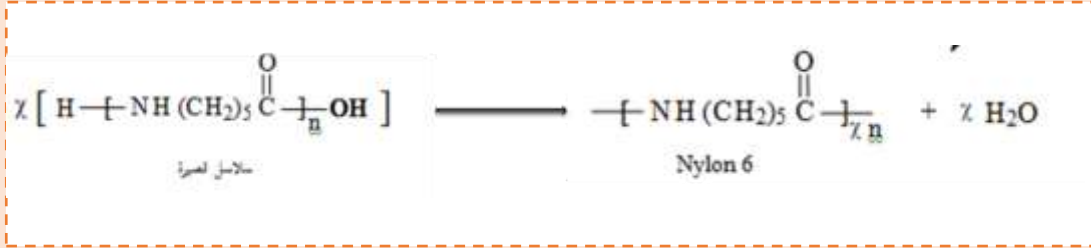
أما ميكانيكية التفاعل هذه فهي تحصل وفقاً لما يلي:



* البلمرة من خلال كسر الرابطة الأميدية في حلقة:

يتم في هذه الطريقة تحضير النايلون 6 (Nylon 6) حيث يمثل مركب الكابرولاكتام الحلقي المادة الأولية لهذا البولي أميد أما ميكانيكية التفاعل فتبدأ بكسر الرابطة الأميدية بوجود آثار من الماء فيتكون ملح الحمض الأميني الذي يتحول بالتسخين إلى حمض أميني يتفاعل مع حلقات الكابرولاكتام منتجاً سلاسل قصيرة من البوليمر تتفاعل مع بعضها لتكوين سلاسل بوليمرية طويلة. هذا وتستهمل كميات ضئيلة من حمض الخل للتحكم في الوزن الجزيئي (طول السلسلة) عن طريق البرتنة Protonation لمجموعات الأمين الطرفية وبذلك يتوقف التفاعل.



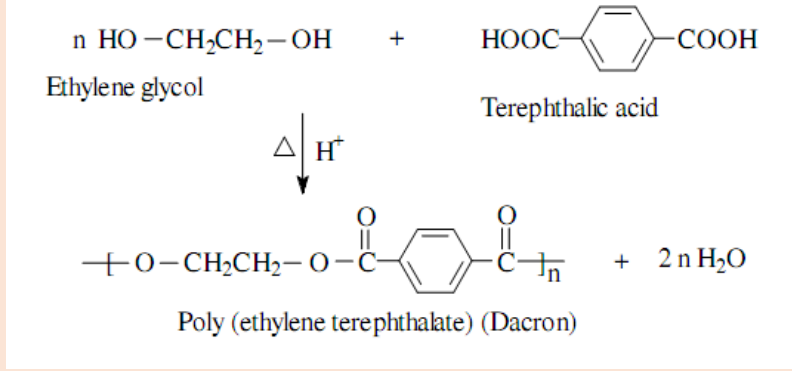


يصل الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج إلى ٣٦٠٠٠ ويعتمد الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج على تركيز المواد التي تعمل على إيقاف البلمرة وتعتمد كذلك على درجة الحرارة وزمن البلمرة وعلى كمية المادة المحفزة أو الضغط الجزيئي لبخار الماء. تتميز البوليمرات الأמידية بأنها لدنة تتسحب إذا ما شدت من طرفيها وتطول إلى أكثر من أربعة أضعاف طولها الحقيقي وتتحول إلى مواد ليفية تنتظم فيها سلاسل البولي أميد الخطية باتجاهات موازية لمحور الليف مما يسمح بتكون الرابطة الهيدروجينية بين مجموعة -CO- ومجموعة -NH- في سلاسل الجزيئات المتجاورة وهذه الظاهرة تزيد من قوة الألياف المتكونة. تستخدم ألياف عديد الأميدات في صناعة السجاد والموكيت وأقمشة الأثاث وإنتاج الملابس وجوارب النساء وألبسة السباحة

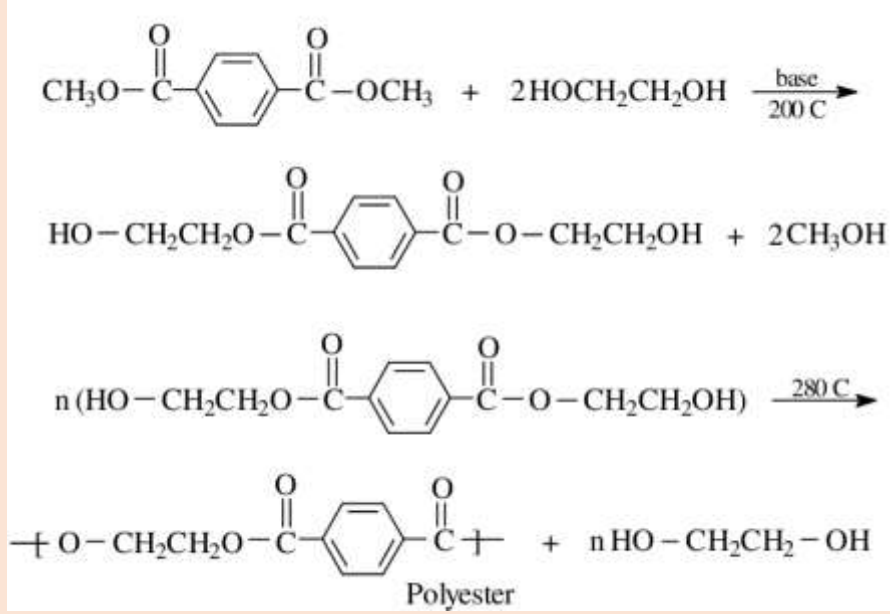
٢- عديد الإستر (بولي إستر) Polyesters

سميت هذه البوليمرات بهذا الاسم نظراً لاحتواء البوليمر الناتج على مجموعة إستر -COOR- متكررة بشكل منتظم على طول السلسلة أما تحضير هذه البوليمرات فيتم من خلال تفاعل أغوال تمتلك مجموعتي هيدروكسيل أو أكثر مع حموض عضوية تمتلك مجموعتي كربوكسيل من الأمثلة على البولي إستر بولي إيثيلين ترفتالات الذي يحمل الاسماء التجارية داكرون Dacron (وهي عبارة عن الياف) وميلر Mylar (وهذه عبارة عن

أغشية رقيقه (Thin film) . هذا ويتم إنتاج البولي إسترات من تفاعل إيثيلين جليكول Ethylene glycol مع حمض ترفثاليك Terephthalic acid بوجود عامل حفز تحت درجات حرارة عالية.



يمتاز البوليمر الناتج وفقاً لهذه الطريقة بوزن جزيئي منخفض بحيث أنه يتفكك خلال التفاعل بسبب الحرارة العالية ولهذا فإن الطريقة الأخرى المفضلة هي تحضيره من إسترات الحموض العضوية على مرحلتين، المرحلة الأولى تتم بتفاعل ثنائي مثيل ترفثالات مع كمية زائدة من إيثيلين جليكول عند درجة حرارة ٢٠٠ م° وبوجود قاعدة كعامل حفز يسخن الناتج بعض الوقت فيتكون إستر مكون من إيثيلين جليكول وحمض ترفثاليك وذلك بنسبة ١:٢ على التوالي وتنتج في الوقت نفسه جزيئات الميثانول التي يتم التخلص منها بالتقطير . و برفع درجة حرارة التسخين في خليط التفاعل إلى ٢٨٠ م° تأخذ البلمرة مجراها ويتقطر فائض إيثيلين جليكول كما يتضح من المعادلات التالية:



تُصهر عجينة البوليمر الناتج عند درجة حرارة ٢٧٠°م وتبثق أو تدفع من خلال فتحات دقيقة في صفيحة معدنية بواسطة مكبس دافع فتخرج العجينة على شكل خيوط تتصلب عند تعرضها لهواء بارد وبعد ذلك يتم تحويل الخيوط إلى ألياف Spunintofibres بشدها من طرفها إلى أضعاف طولها وتحول إلى لفائف جاهزة لأستعمالات النسيج التي تستخدم في صناعة الملابس الخارجية والستائر معطية ما يسمى **بالداكرون Dacron أو ترايلن Terylen** هذا وقد يحول مصهور البوليمر إلى رقائق Films تأخذ الاسم التجاري **ميلر Mayler** أو يحول مصهور البوليمر إلى قوالب لإنتاج العلب والعبوات المختلفة .

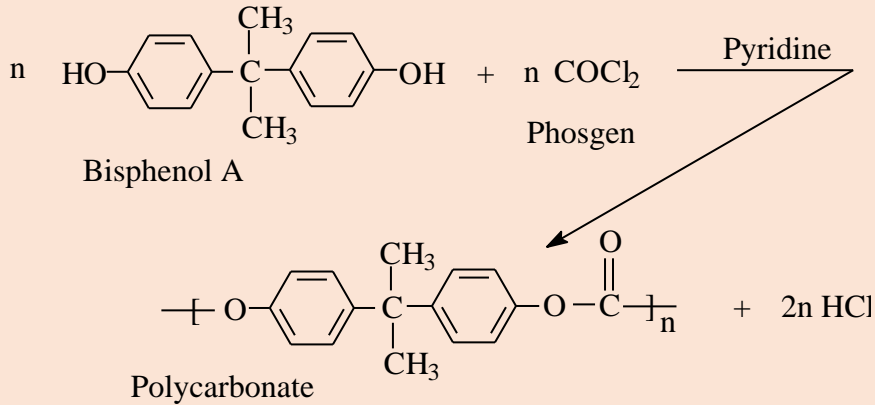
من البولي أسترات المعروفة ما يسمى بـ كودل Kodel ويتكون أساساً من البلمرة بين حمض ترفتالك و ١,٤ ثنائي هيدروكسي ميثيل سيكلو هكسان

.1,4-Dihydroxy methyl cyclohexane

٣ - عديد الكربونات (بولي كربونات) Polycarbonates

سميت البولي كربونات بهذا الاسم نسبة إلى وجود مجموعة الكربونات - OCOO- التي تتكرر على طول السلسلة. تحضر البولي كربونات عندما تتفاعل مشتقات حمض الكربونيك مثل الفوسجين أو اليوريا أو ثنائي الكيل كربونات R - O - COO - R أو ثنائي فينيل كربونات مع بس فينول (أو أي غول ثنائي) بوجود البيريدين كعامل مساعد حيث ينتج بوليمر ذو وزن جزيئي مرتفع يسمى لكسان Lexan هذا ويعمل البيريدين الموجود في الخليط على اقتناص كلوريد الهيدروجين المتحرر خلال التفاعل ، وهكذا يحول دون حدوث التفاعل العكسي .

تستخدم البولي كربونات في صنع قطع غيار السيارات والزجاج المقاوم للصدمات مثل تلك المقاومة للرصاص وحاويات الأغذية Containers والأبواب والبوابات وأسقف المسابح والملاعب وقبب وأهرامات المظلات والأدوات الكهربائية وأدوات الرسم وصناعة أجهزة القياس والأدوات الطبية وأجزاء الأجهزة التي تتحمل درجات حرارة عالية ولهذا فإنه يطلق على هذا النوع من البوليمرات بالبلاستيك الهندسي Engineering Plastics .



بعض من مجموعات الإيزوسيانات الطرفية في السلسلة وينتج مجموعة أمين مع تصاعد غاز غاز ثنائي أكسيد الكربون الذي يعمل أثناء تصاعده على نفش الخليط محدثاً رغوة تسمى رغوة البولي يوريثان تشبه الإسفنج



هذا وتتفاعل المجموعات الأمينية الناتجة مع مجموعات أخرى من الأيزوسيانات مكونة روابط اليوريا التي تكسب المادة مزيداً من الصلابة. يستخدم البولي يوريثان في صناعات عديدة مثل صناعة الألياف وصناعة المطاط وفي طلاء السطوح وفي صناعة الرغوة الإسفنجية التي تدخل في صناعة الأثاث المنزلي والمفروشات ومواد التعبئة والتغليف وأغراض العزل كما يستخدم في صناعة مقاعد السيارات، والجلد الصناعي، والأحذية والشعر.

ب) بوليمرات التكايف المتشابكة بروابط عرضية

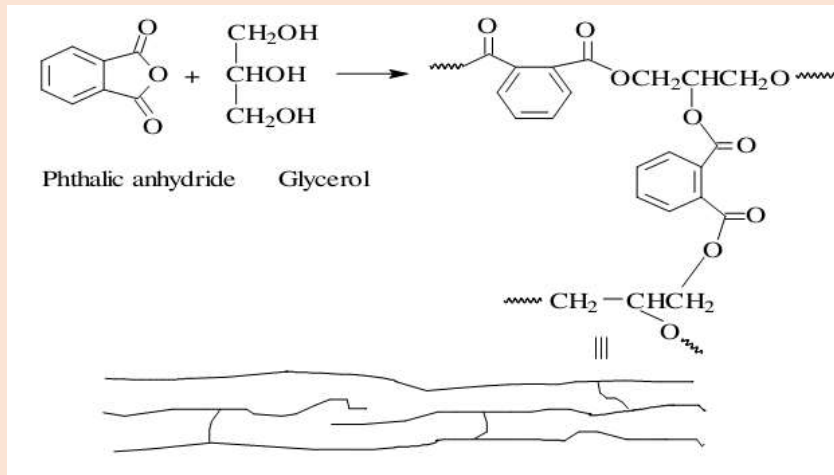
Crosslinked Polymers

تتكون جزيئات هذه البوليمرات من سلاسل طويلة متشعبة مترابطة فيما بينها بسلاسل أخرى قصيرة تارة أو طويلة تارة أخرى على شكل شبكي تمتد في الفراغ وفقاً للأبعاد الإحداثية الثلاثة. تتميز هذه البوليمرات بأنها غير قابلة للانصهار أو الذوبان في المذيبات كما أنها مقاومة للعوامل الجوية ولهذا فإنها تسمى باللدائن الحرارية أو الراتنجات الحرارية (المتصلبة حرارياً) Thermosetting resins وتشمل كلاً من:

عديد الإستر وعديد اليوريثان وعديد اليوريا فورمالدهيد وعديد الميلايين فورمالدهيد وعديد الفينول فورمالدهيد وعديد أو راتنجات الإيب أكسي.

١ - عديد الأستر (بولي استر) Polyester

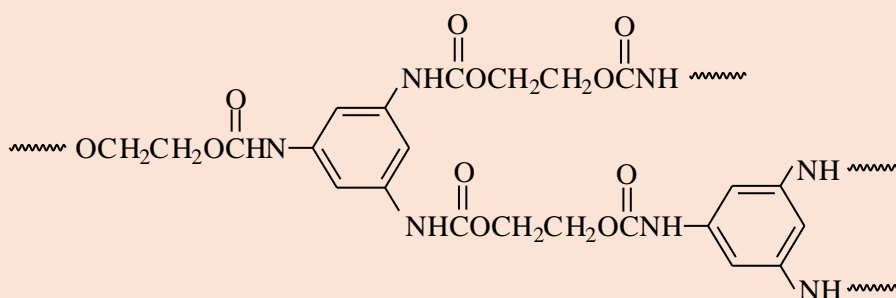
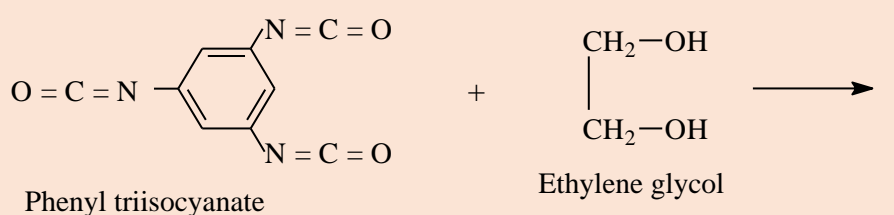
تتكون البوليمرات الإستيرية لدى تفاعل حموض ثنائية مجموعة الكربوكسيل مع أحوال (كحولات) ثلاثية مجموعة الهيدروكسيل من ذلك على سبيل المثال أن بلاماء حمض فتاليك إذا عومل مع الجليسيرين يعطي بوليمراً متشابكاً وفقاً للمعادلات التالية:



يسمى البوليمر الناتج من تفاعل الجليسيرين مع بلاماء حمض فتاليك بنسبة ٣:٢ بالجلبتال. هذا ويؤدي التحكم في البلمرة الجزئية إلى تكون بوليمر (راتنج) قابل للانصهار يمكن استخدامه في الدهانات السطحية وبعض من هذه الدهانات يمكن تحميصه فتترابط جزيئاته بصورة أكبر فيصبح قطعة جامدة تعمل كطبقة واقية.

٢- عديد اليوريثان Polyurethane

عندما يتفاعل مركب يحمل ثلاث مجموعات إيزوسيانات Triisocyanate مع مركب مثيل أيثيلين الجليكول ينتج بوليمرات البولي يوريثان ذات السلاسل والتي تزداد متفرعة تزداد تفرعاً وتشابكاً إذا ما استمر التفاعل مدة أطول كما يتضح من المعادلات التالية:



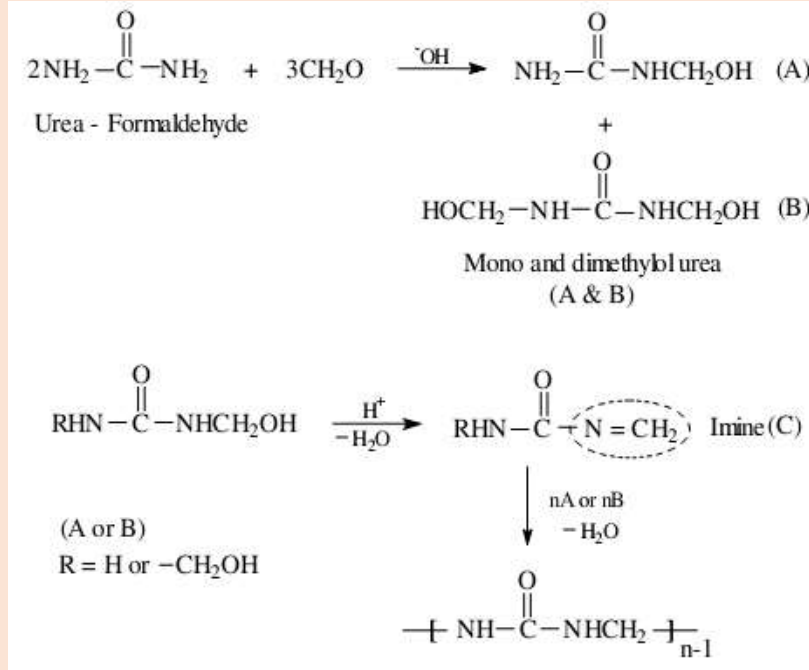
يستخدم البولي يوريثان في صناعة الأثاث والأدوات المنزلية ويستخدم كذلك كمواد رابطة ومواد للطلاء وفي صناعة الألعاب.

٣- راتنجات اليوريا فورمالدهيد

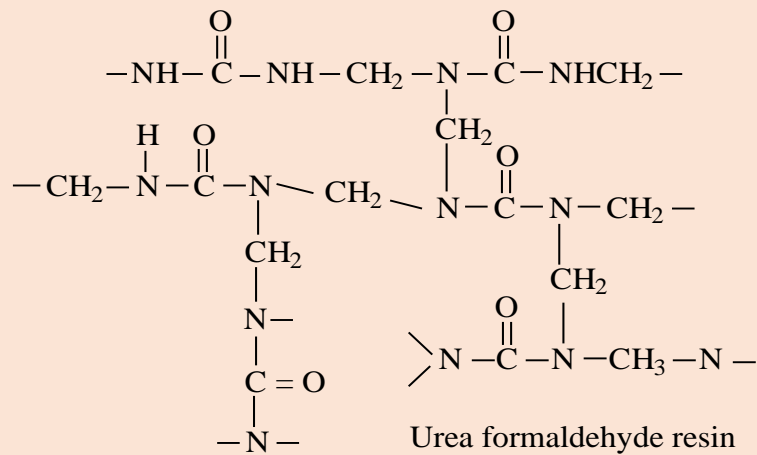
Urea – Formaldehyde Resins

تنتج هذه البوليمرات من تفاعل اليوريا مع الفورمالدهيد في وسط قاعدي حيث يتكون في البداية مركبات المثلول Methylool مثل أحادي وثنائي مثيل اليوريا، يلي ذلك تكاثف هذه المركبات في وسط معتدل أو حمض ضعيف

ليعطي بوليمر ذا بناء شبكي Net work structure تختلف خواصة حسب ظروف التفاعل (التي ينجم عنها اختلاف في طريقة الربط بين المجموعات الفعالة) وتتكون بوليمرات اليوريافورمالدهيد وفقاً للمعادلات التالية :



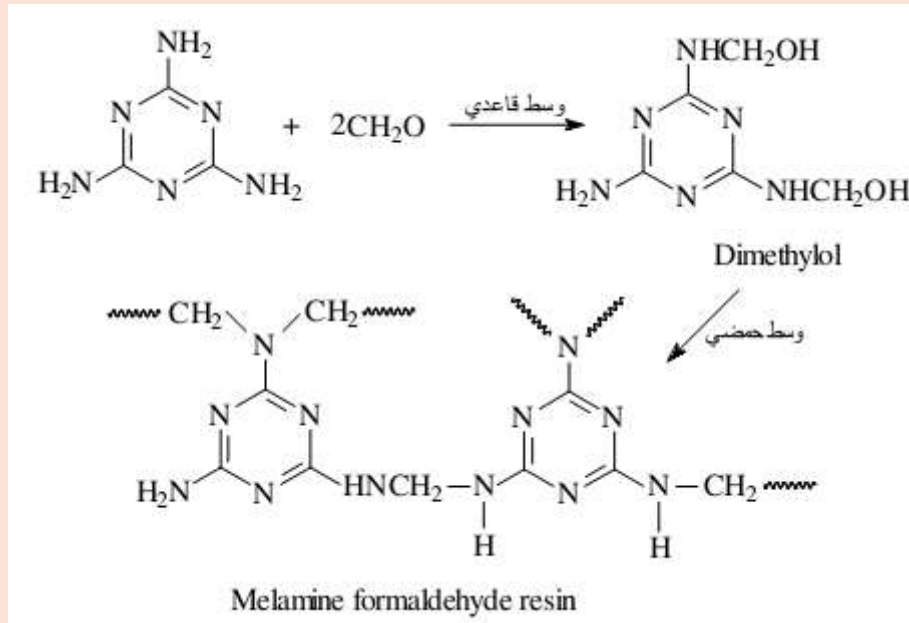
ترتبط مجموعة الأمين الثانوي في جزيئات البوليمر السابقة أثناء تكوينها مع جزيئات أخرى من الأيمين (C) Imine عن طريق ذرة الكربون الطرفية وهكذا يستمر التفاعل ليتكون في النهاية بوليمر شبكي يمكن تمثيله بالأشكال البنائية التالية:



تستخدم راتنجات اليوريا فورم الدهيد كمادة مسامية عازلة للحرارة، وكمادة لاصقة لإنتاج ألواح الخشب المكبوس والخشب الرقائقي (الأبلكاج) ، تضاف إلى البلاستيك المقوى كمادة مألثة ، وتستخدم في الدهانات والورنيشات لأنها شفافة ومقاومة للضوء وتعرف تجارياً بالامينوبلاست **Amnioplast** .

٤ - راتنجات الميلامين فورم الدهيد Melamine Formaldehyde Resins

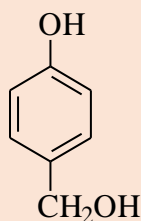
يتكون هذا البوليمر بالميكانيكية نفسها التي يتكون فيها بوليمر اليوريا فورمالدهيد حيث يبدأ التفاعل في وسط قاعدي وتنتج مركبات الميثول التي تتحول إلى بوليمر شبكي في وسط معتدل أو حمضي ضعيف متخذة مساراً مشابهاً للمسار الذي تتخذه جزيئات اليوريا مع الفورمالدهيد كما يتضح من المعادلات التالية:



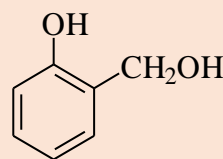
في المرحلة الثانية معالجة الراتنج السابق بحيث يقود إلى بوليمر ترتبط سلسله بروابط متقاطعة ، هناك نوعان من الراتنج ذي الوزن الجزيئي المنخفض وهما الـ **Novolak** و **Resol** والنوفولاك .

★ الـ **Resol** الـ **ريزول**

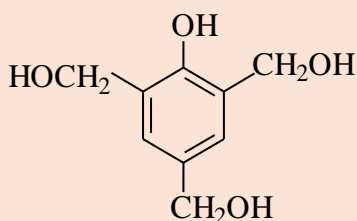
يتكون هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل الفينول مع فائض من الفورمالدهيد بنسبه تقارب (١ : ٥) وبوجود قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم فيكون في بادئ الأمر أيون فينوكسيد Phenoxide الذي يتفاعل مع الفورمالدهيد في مواضع أورثو وبارا ويتكون مخلوط من مركبات المثيلول الأحادية والثنائية والثلاثية .



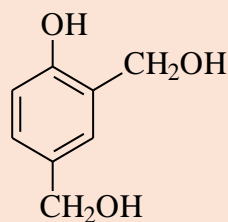
p-Methylol-Phenol



o-Methylol-Phenol



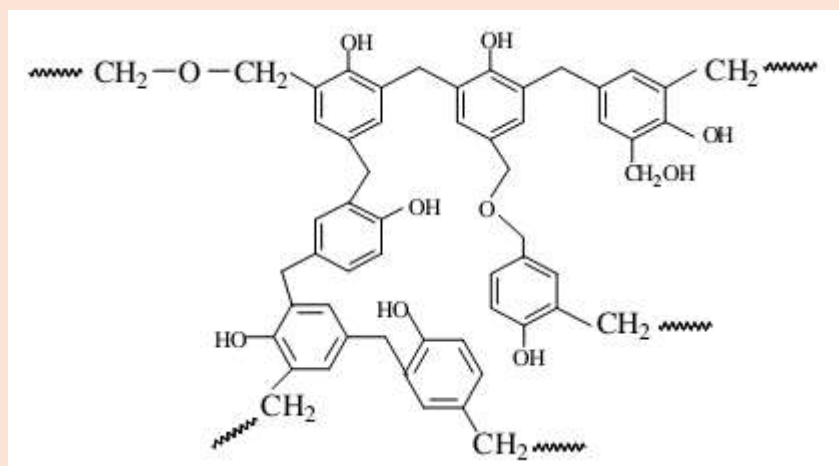
2,4,6-Tri-methylol-Phenol



2,4-Tri-methylol-Phenol

تتكاثف هذه المركبات مع بعضها ويترد الماء نتيجة لتفاعل أيون فينوكسيد في موضع أورثو أو موضع بارا مع مجموعة مثيلول وينتج بوليمر تترايط فيه الحلقات الأروماتية بجسور من المثيلين -CH₂- بالإضافة إلى روابط (جسور)

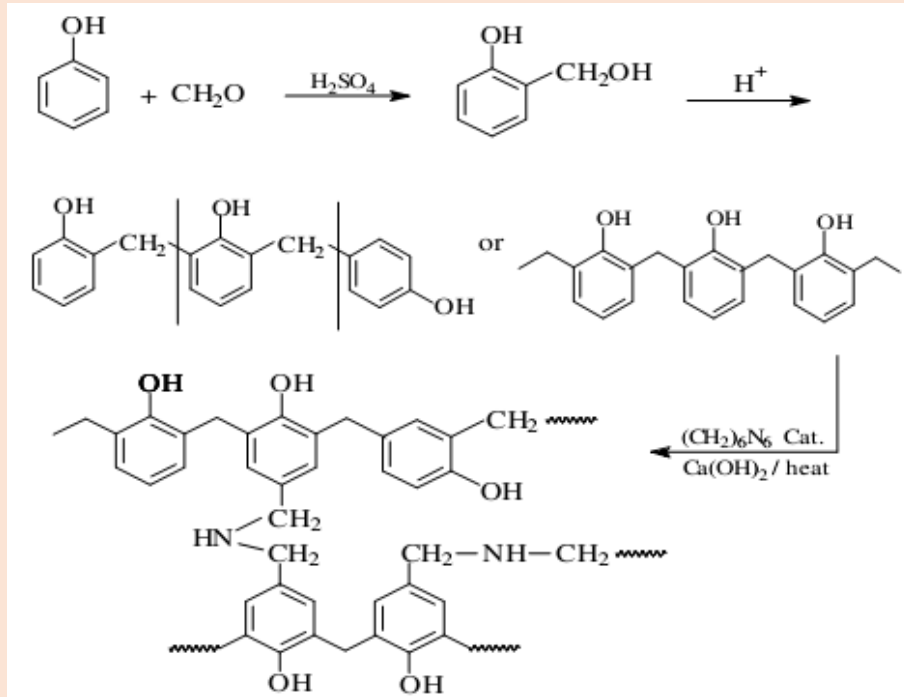
أوكسجينية تربط بين مجموعات المثيلين وهذه تحدث نتيجة لتكاثف مجموعتي مثيلول. هذا وقد تحتاج مرحلة المعالجة (المرحلة النهائية) إلى مزيد من الفورمالدهيد تسمح بتكوين قدر كاف من الروابط (الجسور) البينية السابق ذكرها ويمكن تمثيل بوليمر الريزول كما يلي :



★ النوفولاك Novolak

ينشأ هذا النوع من الراتنج لدى تفاعل كمية زائدة من الفينول مع الفورمالدهيد حوالي ١:١.٢٥ في وسط حمضي إذ أن استخدام نسبة من الفورمالدهيد تقل عن الفينول تحول دون الحصول على مركبات المثيلول المتعددة كما في حال الريزول يؤدي ارتباط بروتون الحمض مع الفورمالدهيد $H_2C = ^+OH$ إلى تنشيط الأخير فيصبح ذا قابلية على التفاعل بسهولة مع الحلقة الأروماتية (تفاعلات استبدال نكلوفيلية) في موضعي أورثو أو بارا . باستمرار التفاعل يتكون بوليمر مكون من حلقات أروماتية موصول ببعضها عن طريق مجموعات المثيلين. تمتاز هذه المركبات (البوليمرات) بسهولة ذوبانها وإمكانية انصهارها ولا يتكون روابط متقاطعة إذ لا توجد مجموعات المثيلول القادرة على

الترايط الشبكي لذلك فإن مرحلة المعالجة والتي يتم فيها تكون روابط مستعرضة ذات ثلاثة أبعاد إنما تتوقف على إضافة كمية قليلة من مواد رابطة مثل الهكسامين $(CH_2)_6N_4$ Hexamine الذي يتكسر بوجود آثار من الرطوبة إلى كل من الفورمالدهيد والنشادر. هذا ويمكن توضيح سير تفاعل البلمرة كما يلي:

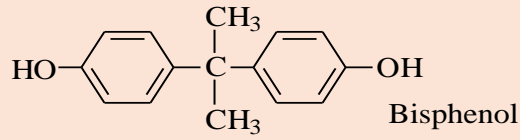


تمتاز راتنجات الفينول فورمالدهيد بالصلابة والقساوة كما أنها سهلة التشكيل في قوالب ولا تتأثر بالحموض أو القواعد وتستخدم راتنجات الفينول فورمالدهيد في صنع أغلب الأغشية الموجودة على القوارير والزجاجيات وأغطية الطاولة والمسطحات في المطابخ الحديثة حيث تمتاز بنعومتها وعزلها للماء. كما تستخدم في صنع أجسام أجهزة الراديو والتلفزيون وفي صناعة الأدوات الكهربائية وبعض قطع أدوات السيارات وصناعة الأخشاب الصناعية

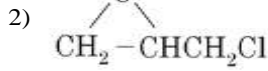
المستعملة كبديل للأخشاب الطبيعية مثل الخشب الحبيبي (المسمى خشب الفورميكا) بمعاملة قش الأرز براتنج الفينول فورمالدهيد حتى يتشبع ويكبس وتنتج ألواح من الأخشاب المحببة أو المصقولة ويمكن تغيير صفات الألواح المنتجة حسب مادة الحشو المستخدمة، فقد تكون هذه الألواح مقاومة للحرارة عندما تكون مادة الحشو اسبستوس، وقد تكون مقاومة للصدمات عندما تكون مادة الحشو عبارة عن خشب مطحون. تستخدم الفورميكا بدلاً من الخشب في صناعة الأثاث والمطابخ وهي جميلة المنظر وخفيفة وسطحها مصقول وتسمى تجارياً بالفينوبلاست Phenoplast. كما تدخل هذه الراتجات في إنتاج بعض أنواع الدهانات نظراً لما لها من خاصية الذوبان في الزيوت.

٦- راتجات الإيبوكسي Epoxy resin

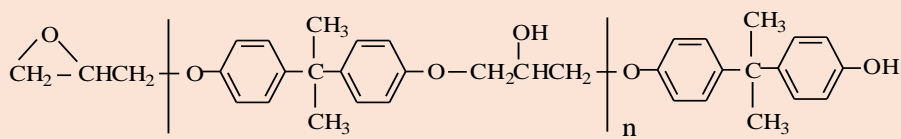
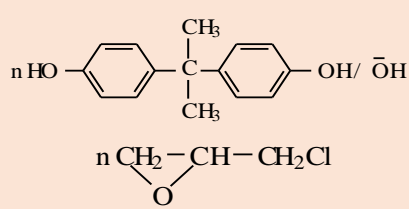
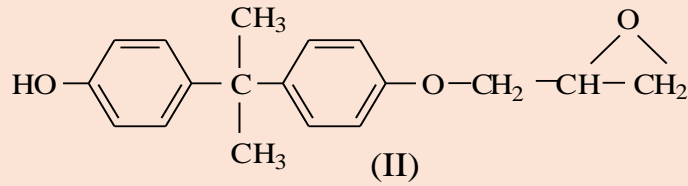
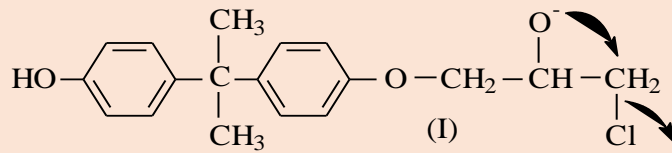
تنتج هذه البوليمرات من تفاعل إبي كلوروهيدرين Epichlorohydrin مع بس فينول Bis phenol في وسط قاعدي قوي والبوليمر الناتج عبارة عن بوليمر خطي Linear يتم تحويله إلى بوليمر ذي روابط عرضية (يمتاز بقيمة صناعية هامة عند معالجته بمواد كيميائية أخرى كالأمينات) . يبدأ سير التفاعل في هذه العملية بتكوين أنيون الفينوكسي عن طريق هيدروكسيد الصوديوم (كقاعدة قوية) يلي ذلك تفاعل الأنيون الناتج مع مجموعة الـاب أكسي في مركب الإبيكلوروهيدرين ويتكون المركب (I) يلي ذلك إنفصال الكلوريد ويتكون ايثر حلقي جديد (مجموعة إيبوكسي) (II) يتفاعل مع مجموعة فينوكسي أخرى وهكذا يستمر التفاعل ليتكون بوليمر خطي وفقاً للمعادلات التالية:



1) NaOH



Epichlorohydrin

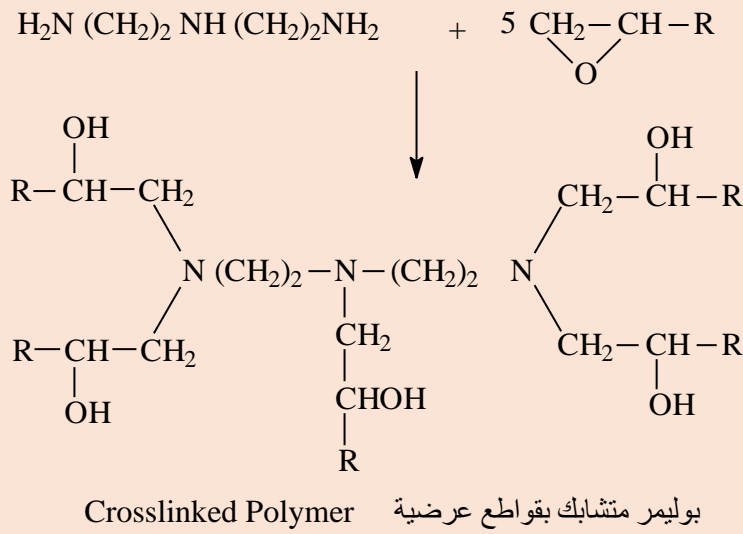


Linear polymer

بوليمر خطي

R

تتم تقسية أو تحويل البوليمر الخطي السابق إلى بوليمر ذي روابط عرضية (متشابك) (Crosslinked) بإضافة مركبات الأمين كمادة رابطة بين السلاسل المختلفة وتختلف نوعية الأمين باختلاف التطبيق الصناعي لهذه المادة كما يتضح من خلال التفاعل التالي باعتبار الرمز $\text{CH}_2\text{-CHR}$ يعبر عن بوليمر الإيبوكسي الخطي.



هذا وتختلف نوعية الأمين المستخدم في هذا النوع من العمليات باختلاف التطبيق الصناعي للبوليمر الناتج. تستخدم مادة الإيبوكسي في مجالات متعددة مثل طلاء السطوح أو كساءها بصفائح رقيقة وتستخدم كذلك كمواد لاصقة وفي صناعة بعض الأدوات الكهربائية.

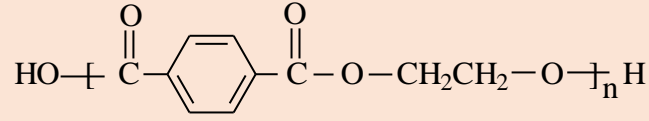
★★ الألياف الصناعية Synthetic fibers

الألياف الصناعية عبارة عن بوليمرات يتم الحصول عليها إما من مصدر طبيعي محور أو مصدر غير طبيعي والأمثلة على الألياف الصناعية في الوقت الحاضر كثيرة نذكر منها على سبيل المثال الرايون (سيلولوز طبيعي محور) والترفيرا والترقال والنايلون والبرلون (كمصدر بتروكيماوي) هذا ولقد أمكن تحضير الألياف الصناعية من مواد أولية أساسها مشتقات النفط والغاز الطبيعي ومشتقاتهما ويستخدم في صناعة تلك الألياف (أو الخيوط) جزيئات البوليمر الطويلة نسبياً (بحيث لا يقل طولها عن ١٠٠ نانومتر 100nm) أي ما يعادل وزناً جزيئياً وسطياً يصل إلى ١٠٠.٠٠٠ أو أكثر ومما يجدر ذكره بهذا الصدد أنه ينبغي أن تتوافر في الألياف الصناعية عدة خصائص فيزيائية تركيبية من أهمها قوة الشد وهذه الخاصية تتطلب أن تكون جزيئات البوليمر ذات صفات كيميائية معينة ، وأهم العوامل التي تزيد من قوة الشد نذكر منها مايلي :

أ) وجود قوى تجاذب كبيرة فيما بين الجزيئات وتنتج هذه القوى من خلال التقارب بين سلاسل الجزيئات إلى درجة كافية ومن العوامل التي تؤدي إلى تقارب الجزيئات وجود الروابط الهيدروجينية والمجموعات ذات القطبية وقوى فاندرفالس

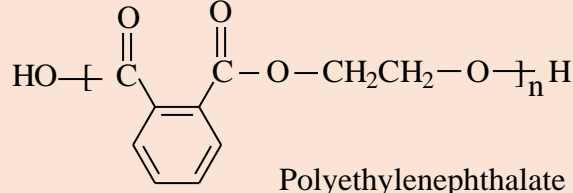
ب) أن تكون سلاسل البوليمر خطية غير متفرعة وغير متشابكة ذلك أن التفرع يعمل على إعاقة سلاسل البوليمر من التقارب فيما بينها.

ج) ينبغي أن تكون سلاسل البوليمر قليلة المرونة ويمكن توجيهها باتجاه محور الخيط أو الليف ومما يقلل من مرونتها وجود حلقات أروماتية ضمن سلسلة البوليمر بحيث تكون في وضع لا تعيق عملية التوجيه والترتيب كما في سلاسل بولي تيرفتالات الإثيلين.



Polyethyleneterephthalate

وبالمقارنة بسلاسل بولي فتالات الإيثيلين نجد أن هذا البوليمر غير صالح لتكون الألياف الصناعية بسبب وجود الحلقة في وضع يعيق عملية التوجيه أو الترتيب.



Polyethylenephthalate

تتصف معظم الألياف الصناعية بأنها مواد تحتوي على مناطق بلورية إلى حد كبير ويعزى ذلك أيضاً إلى الأسباب التي ذكرت آنفاً (أي انتظام سلاسل البوليمر ووجود قوى تجاذب..). إلا أنه يوجد بوليمرات أخرى ليست بلورية (وهذه نسبتها قليلة) ومع كل هذا يمكن عمل ألياف منها وبمستوى جيد. من ذلك مثلاً: بولي اكريلونتريل أما كيف يمكن عمل ألياف منها فيعود إلى وجود مجموعات النتريل ذات القطبية الدائمة في البوليمر.

تتميز الألياف الصناعية (وكذلك الطبيعية) بخواص أخرى تتعلق بمجالات استخدام تلك الألياف ومن أهمها:

١ - درجة الانصهار أو درجة التليين Softening Point

يجب أن يكون للبوليمرات المستخدمة في صناعة الألياف درجة انصهار أو (تليين) عالية نسبياً ليتمكنها تحمل عمليات الغسيل والكوي والاستخدامات الأخرى التي تتعرض لها تلك الألياف كالحرارة العالية التي تتعرض لها الألياف المستخدمة في صناعة إطارات السيارات لذلك كان من الضروري أن تتصف الألياف الصناعية المستخدمة في صناعة المنسوجات بالثبات وعدم التأثر (من الناحيتين البنائية والكيميائية) للدرجات المئوية التي هي دون المائة.

٢ - الثبات الكيميائي Chemical Stability

ينبغي ألا تتأثر ألياف المنسوجات بعمليات الأكسدة والتحلل المائي في الوسط القاعدي أو الحمضي.

٣ - القابلية للصبغة Dying Ability

إن أي تعذر في إمكانية صبغة الألياف الصناعية يحد من استخداماتها كما هو الحال بالنسبة لألياف البولي بروبيلين إذ أن عدم قابلية هذا النوع من البوليمر لكثير من أنواع الصبغة حد جداً من استخداماته في تصنيع الألياف ولا يكفي أن تصبغ الألياف، بل ينبغي أن يبقى لون الصبغة عليها ثابتاً وبخاصة إذا تعرضت للضوء أو الغسيل.

٤ - امتصاص الرطوبة Moisture Absorption

تمتاز الألياف ذات القابلية الجيدة إلى امتصاص الرطوبة بتأثرها الملحوظ على إضفاء جو من الراحة ترافق ارتداء الأقمشة المصنوعة من تلك الألياف هذا وتعتبر ألياف البولي إستر أهم الألياف الصناعية من حيث الإنتاج ويعود ذلك إلى ثبات لونها وطول مدة استخدامها بعكس الألياف المصنوعة من

النايلون التي يتغير لونها مع طول مدة إلامتخدام أما ألياف الأكريليك فتمتاز بخواص تشبه خواص الصوف الطبيعي وهي تقاوم فعل الحموض والمذيبات العضوية والزيوت إلا أن مقاومتها الميكانيكية ليست قوية إذا ما قورنت بمقاومة ألياف البولي إستر والنايلون .

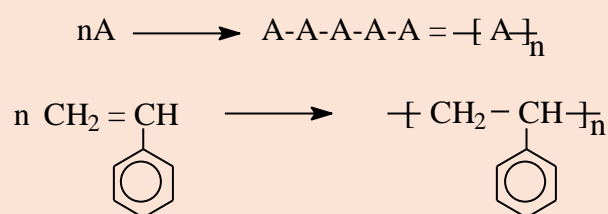
تستخدم ألياف البولي إستر في إنتاج الملابس الداخلية والخارجية للرجال والنساء وبذلك فقد حلت محل القطن والصوف في الإنتاج كما تستخدم في صنع الستائر وفي صنع الحبال والشباك وفي صنع السيور الناقلة المغطاة بالمطاط... الخ.

وتمتاز ألياف البولي إستر بألوان زاهية وثابتة وذات مقدرة كبيرة على مقاومة العثة كما أنها لا تحتاج للكي ويمكن أن تعمر. تستخدم الياف النايلون في صناعة النسيج والسجاد... الخ. وتستخدم ألياف الإكريل في المواطن التي يستخدم فيها الصوف الطبيعي وتحتل المركز الثالث من حيث الإنتاج بعد ألياف البولي إستر والنايلون.

٢.٢ بلمرة الإضافة (البلمرة من خلال الرابطة الثنائية)

Addition Polymerization or Chain growth polymerization (Polymerization through Double Bond)

يطلق على هذا النوع من التفاعلات الكيميائية بلمرة إضافة Addition Polymerization حيث تتضمن خلالها الجزيئات الأحادية المحتوية على رابطة ثنائية إلى بعض مكونة سلسلة بوليمر تنمو وتكبر إثر انضمام أحاديات أخرى ذلك لأن ارتباط السلسلة يؤدي إلى نشوء مركز فعال يعزز التفاعل مع أحاديات أخرى وهكذا ولهذا تصنف هذه البلمرة طبقاً لميكانيكية التفاعل بلمرة نمو السلسلة Chain growth polymerization. هذا ولا يختلف تركيب الوحدات البنائية Structural units في البوليمر الناتج عن تركيب الجزيئات الأحادية Monomers التي بدأ فيها التفاعل، وعليه يكون جزيء البوليمر متجانساً . Homopolymer



هذا وعندما تكون الجزيئات الأحادية الداخلة في التفاعل مكون من أكثر من نوع واحد من الأحاديات فإن الناتج عبارة عن بوليمر مشترك Copolymer.



تتوقف أطوال وأشكال سلاسل البوليمر المتكونة عادة على ظروف البلمرة فهي (أي السلاسل) إما أن تكون على شكل سلاسل مستقيمة (أي بوليمر

خطي) Linear polymer أو تكون على شكل سلاسل متفرعة (أي بوليمر متفرع) Branched polymer.

تعتبر بلمرة الرابطة المضاعفة من أهم عمليات بلمرة الإضافة وذلك لاستغلال المركبات الناتجة في صناعة العديد من المنتجات ذات الاستعمالات المختلفة يبدأ تفاعل تكوين البوليمر بكسر الرابطة الثنائية بمواد تسمى بادئات التفاعل initiators (مواد حفازة Catalysis) وعلية فإن التفاعل يخضع إلى عدة طرق تبعاً لنوع المادة البادئة للتفاعل فقد يخضع للبلمرة الجذرية Radical Polymerization أو للبلمرة الأنيونية Anionic Polymerization أو للبلمرة الكاتيونية Cationic Polymerization أو للبلمرة التناسقية التي يستخدم فيها عوامل الحفز التناسقية (طريقة زيغلر-ناتا) . وتتضمن كل طريقة من الطرق السابقة بميكانيكية مكونة من ثلاث مراحل أو خطوات هي :

★ مرحلة بدء التفاعل Initiation Step

في هذه المرحلة تتكون المراكز النشطة active species ذات القدرة على بدء مرحلة البلمرة بالنسبة للجزيئات الأحادية التي تتطلب الحفز والتنشيط.

★ مرحلة انتشار التفاعل Propagation step

وفيها يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي.

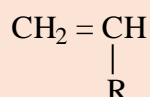
★ مرحلة انتهاء التفاعل Termination step

وفي هذه المرحلة ينتهي التفاعل حيث تتلاشى المراكز الفعالة عن طريق تفاعلات تتوقف طبيعتها على نوع المركز الفعال وعلى ظروف التفاعل وهكذا يتم الحصول على بوليمر ذي تركيب ثابت.

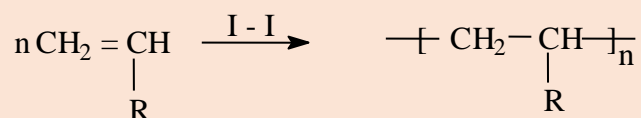
تشمل بلمرة المركبات المحتوية على رابطة مضاعفة كلاً من بلمرة الرابطة الثنائية وتسمى بلمرة الفاينيل Vinyl polymerization وبلمرة الرابطين الثنائيتين (الدايين) Diene polymerization. والأخيرة ستم دراستها عند دراسة موضوع المطاط الصناعي.

٢.٢.١ بلمرة الرابطة الثنائية (الفائليل) Vinyl polymerization

تأخذ المركبات التي تتبلر وفقاً لذلك الصيغة البنائية التالية:



تسمى المجموعة $\text{CH}_2 = \text{CH}$ مجموعة الفائليل vinyl ويعبر الرمز **R** عن ذرة أو مجموعة تعمل على ثبات الجذر أو الأيون أثناء مرحلة التبلر هذا ويمكن التعبير عن تفاعلات البلمرة هذه بالمعادلة العامة التالية:



يعبر الرمز **R** عن ذرة أو مجموعة من الذرات مثل: Cl - أو CN - أو C_6H_5 - أو OCH_3 أو CH_3 - . ويعبر الرمز **I-I** عن بادئ التفاعل Initiator. ووفقاً لنوع المجموعة البديلة **R** ومواصفات البوليمر المطلوبة يتم اختيار نوع الحفاز أو بادئ التفاعل.

(١) البلمرة الجذرية (طريقة الشقوق أو الجذور الحرة)

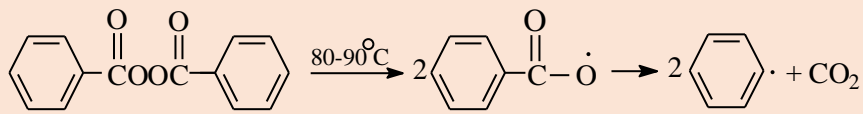
Radical Polymerization

تعتبر البلمرة عن طريق الشقوق الحرة من أهم طرق البلمرة المتسلسلة بالإضافة Addition polymerization وأكثرها شيوعاً وتكون النهايات الفعالة فيها عبارة عن جذور حرة ويدعى هذا النوع من البلمرة بتفاعل البلمرة المتسلسلة الجذرية Radical-Chain Polymerization ، وغالباً ما يبدأ التفاعل باستخدام جزيئات ذات ثبات حراري منخفض تعطي جذوراً حرة عند تكسرها بفعل الحرارة من هذه المواد فوق الأوكسيد (البيروكسيد) Peroxide ومركب أزو Azocompound كما يمكن استخدام الأشعة فوق البنفسجية بدلاً من الحرارة

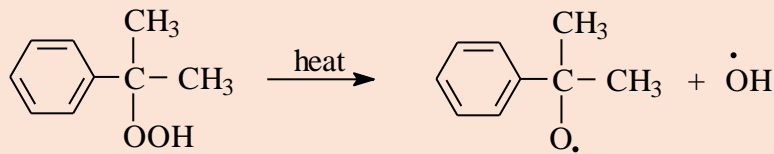
سواء في كسر الجزيئات قليلة الثبات الحراري وهذه بدورها تقوم بشطر الرابطة باي π لبدء البلمرة.

أ- البادئات الحرارية Thermal initiators

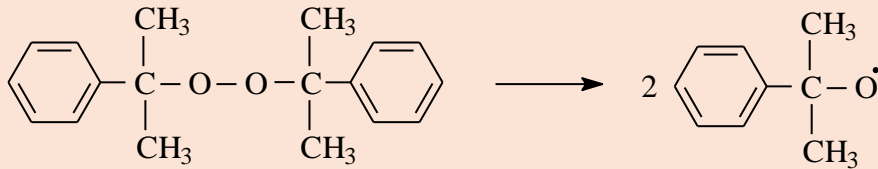
وهذه مركبات تتفكك بفعل الحرارة لتعطي جذوراً حرة ومن أمثلتها: البيروكسيدات والأزونيتريل.



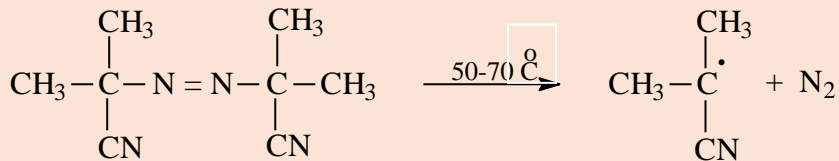
Benzoyl peroxide



Cumen hydroperoxide



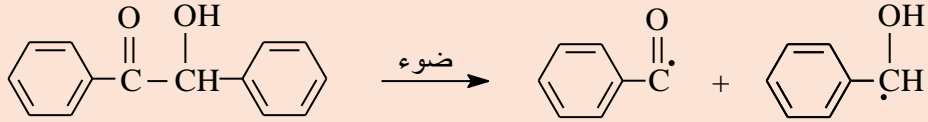
Cumene peroxide



Azo bis isobutyronitrile (AIBN)

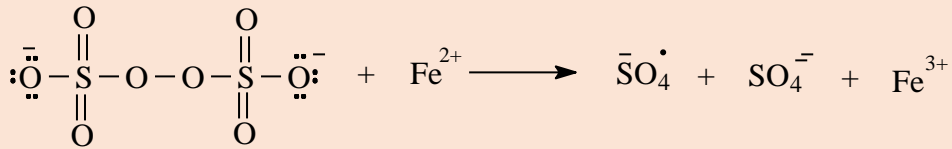
ب- البادئات الضوئية Photo initiators

وهذه مركبات تتفكك بفعل الضوء لتعطي جذوراً أو شقوقاً حرة مثل مركبات الكربونيل.



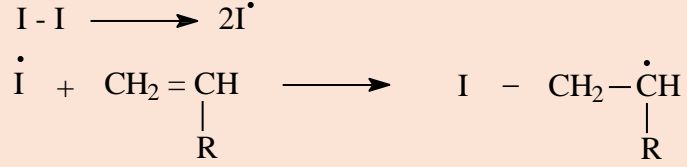
ج- بادئات الأكسدة والاختزال Redox initiators

وهذه تستخدم للحصول على الجذور الحرة في الأوساط المائية كما في عمليات البلمرة المستحلبة Emulsion polymerization. ومن أمثلتها البيرسلفات Persulphate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) بوجود كبريتات الحديدوز (FeSO_4) Ferrous Sulphate

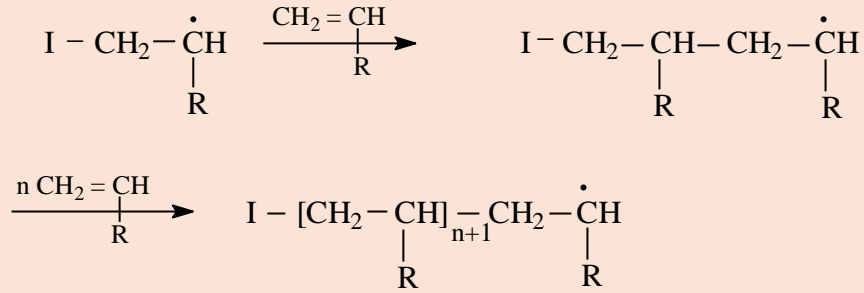


★★ ميكانيكية التفاعل: هناك ثلاث مراحل يسلكها تفاعل التعدد (البلمرة) لتكوين بوليمر ، وهذه المراحل هي : مرحلة البدء ومرحلة الانتشار (النمو) ومرحلة الانتهاء كما يلي :

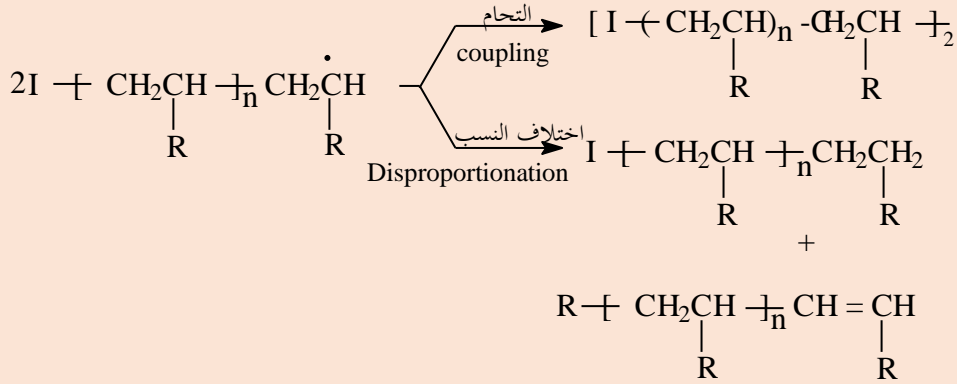
- **مرحلة بدء التفاعل:** يتم في هذه المرحلة تسخين الوحدات البنائية مع كمية قليلة من بادئ التفاعل الحراري Initiator والذي يرمز له بـ (I - I) حيث يتفكك إلى جذرين حريين تنضم هذه الجذور الحرة إلى الجزيئات الأحادية مكونة جزيئات أحادية تحتوي على جذور حرة أو مراكز فعالة طبقاً للمعادلات التالية :



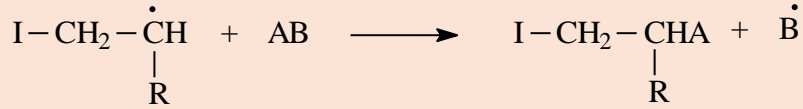
- **مرحلة انتشار التفاعل:** تتضمن في هذه المرحلة جزيئات أحادية أخرى إلى الجذور المتكونة ويستمر الضم على التوالي وبسرعة مما يؤدي إلى نشوء سلاسل البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية العالية وفي مرحلة النمو هذه تقع الجذور الحرة أو المراكز النشطة في نهاية السلاسل النامية:



- **مرحلة انتهاء التفاعل:** تستمر خطوة انتشار التفاعل حتى يبطل فعل المراكز النشطة (الجذور) بعملية تسمى التوقف (الانتهاء) termination يتم توقف البلمرة وفقاً لإحدى الحالتين: إما أن يلتحم جذران Combination يمثل كل منهما سلسلة بوليمر طويلة فيعطيان سلسلة بوليمر أطول أو أن ذرة هيدروجين تنشط من ذرة الكربون المجاورة لمركز الجذر في سلسلة بوليمر ثم تنشأ بين المركزين الأخيرين رابطة مضاعفة أما ذرة الهيدروجين المنشطرة فتلتحم بالجذر الواقع على سلسلة البوليمر الأخرى (اختلاف النسب Disproportionation) كما يتضح مما يلي:



هذا وقد يتوقف التفاعل وفقاً لحالة تختلف عن الحالتين السابقتين وذلك بأن ينتزع الجذر الحر الواقع على السلسلة النامية ذرة هيدروجين من وسط التفاعل من المذيب أو من وحدة بنائية أو من بوليمر قد كمل أصلاً، تسمى هذه الظاهرة، ظاهرة تحول السلسلة أو انتقال السلسلة Chain Transfer . هذا وقد ينتقل الجذر الحر في السلسلة إلى البادئ فينتهي نمو السلسلة.



(تعبّر AB عن المذيب، أو الوحدة البنائية أو بادئ التفاعل أو بوليمر ... الخ)

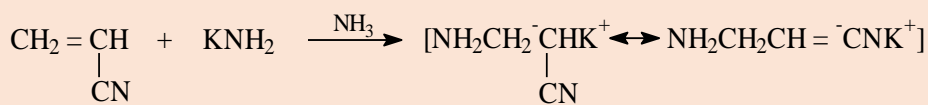
ومن الجدير بالذكر أن تفاعلات التحول إلى بوليمر آخر (أو إلى نفس سلسلة البوليمر) ينتج عنها في كثير من الأحيان تفرعات جانبية على طول سلسلة البوليمر نتيجة لتكون جذور حرة على تلك السلسلة تعمل على بدء بلمرة جديدة.

٢) البلمرة الأنيونية Anionic Polymerization

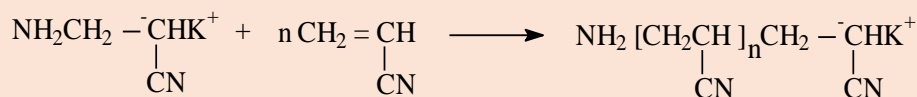
يطلق على التفاعلات التي تؤدي إلى بلمرة بوجود عوامل وسيطة أنيونية بادئة للتفاعل، يطلق عليها البلمرة الأنيونية Anionic Polymerization حيث الأيونات السالبة هي التي تتسبب في بدء هذه التفاعلات.

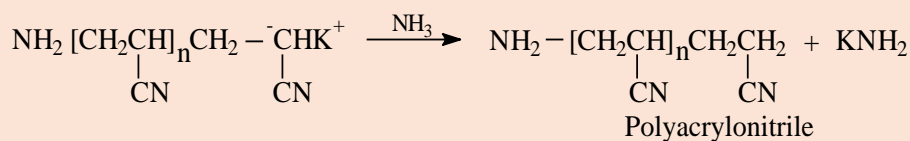
تعد هذه البلمرة سريعة للغاية وناشرة للحرارة لذلك كان من المفيد جداً أن يجري هذا النوع من البلمرة في مذيب ذي درجة غليان منخفضة حتى يعمل تبخره على تبريد حرارة التفاعل. ولما كانت الأيونات السالبة هي التي تحفز البلمرة الأنيونية لذلك تستخدم القواعد القوية في بلمرة أحاديات الفايثيل Vinyl Monomers ذات المجموعات الساحبة للإلكترونات إذ تعمل هذه المجموعات على تثبيت الأيون السالب المتكون خلال التفاعل، ومن الأمثلة على تلك المجموعات: مجموعة -CN ومجموعة -COOCH₃

من أهم القواعد القوية المستخدمة في البلمرة الأنيونية أميد البوتاسيوم K⁺NH₂ (الذي يحضر بإضافة معدن البوتاسيوم إلى النشادر السائل). فيقوم أيون الأميد -NH₂ بالانضمام لإحدى أحاديات الفايثيل فيتكون أيون سالب على الأحادي monomer (مرحلة بدء التفاعل) ثم يتوالى انضمام أحاديات أخرى وتكبر سلسلة البوليمر الأنيونية (مرحلة انتشار التفاعل) وفي نهاية البلمرة **تتوقف حادثة الضم** وذلك نتيجة **انتزاع بروتون من النشادر** الموجود في وسط التفاعل كما يتضح من خلال الميكانيكية التالية :

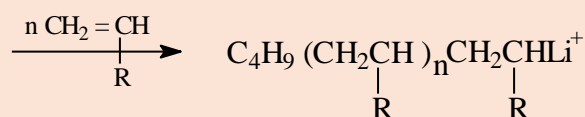
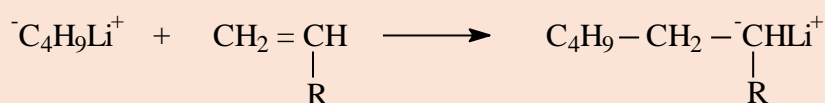


Acrylonitrile





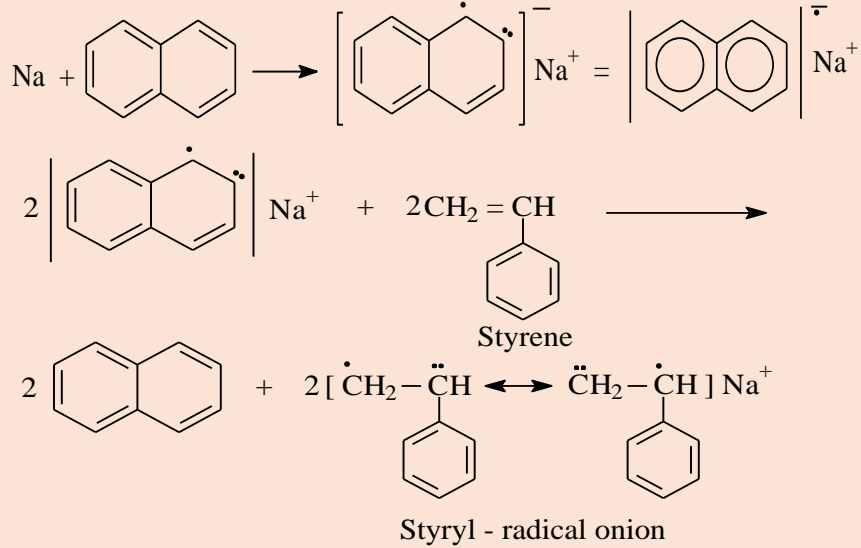
إذا أُستهلت البلمرة بواسطة القواعد القوية مثل الكيلات المعادن أو أُستهلت عن طريق انتقال الإلكترون Electron Transfer فإن البلمرة تستمر حتى تُستهلك جميع الجزيئات الأحادية في خطوة الانتشار ويتكون ما يسمى **بالبوليمر الحي Living Polymer** وبخاصة إذا كان المذيب المستخدم خاملاً لا يساعد على إنهاء التفاعل مثل رباعي هيدروفوران Tetrahydrofuran (THF) ومثل ٢.١ ثنائي ميثوكسي إيثان 1.2 Dimethoxyethane ومثل ثنائي أكسان Dioxane فمثلاً لو استخدمت القاعدة القوية مثل بوتيل ليثيوم العادي n-butyl lithium أو ثلاثي فينيل ميثيل الصوديوم Triphenyl Methyl Sodium فإن البلمرة تجري كما يلي:



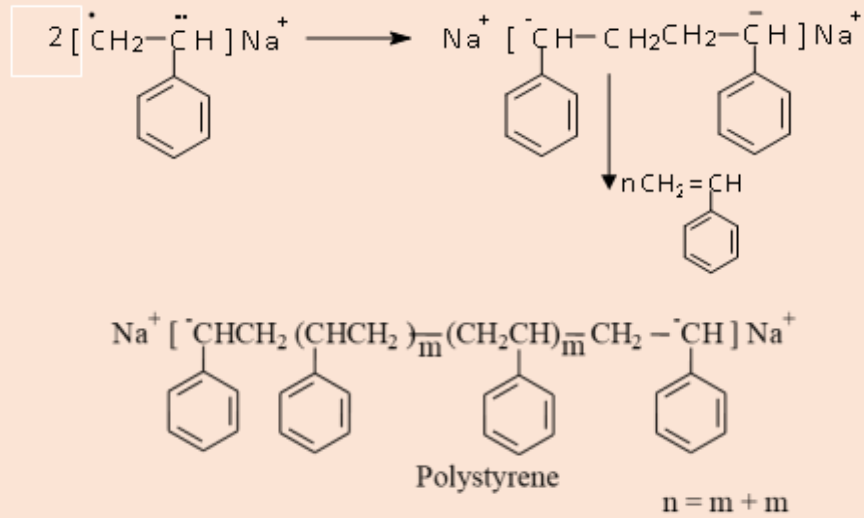
(R-مجموعة ساحبة للإلكترونات)

تظل كل المجموعات النهائية نشطة **جاهزة للمشاركة** في استمرار البلمرة وذلك عند اضافة احاديات جديدة من نفس النوع او أحاديات من نوع اخر . هذا وعندما تجري تفاعلات البلمرة عن طريق ما يسمى بانتقال الإلكترون من ذلك على سبيل المثال استخدام الصوديوم مع النفثالين فإنه يتكون في البداية نفثالين الصوديوم Sodium naphthalene وهو عبارة عن جذر انيوني

anion-radical فينتقل الإلكترون إلى الجزيء الأحادي وليكن جزيء ستيرين styrene الذي يتحول بدوره إلى جذر أنيوني يسمى جذر أنيون الستيريل styryl radical anion



يلي ذلك التحام جزيئين من جذر أنيون الستيريل مما يؤدي إلى نشوء جزيء مضاعف Dimer على كل من نهايتيه شحنة سالبة (أي ثنائي أيون) تعمل على بدء خطوة الانتشار.



قد يُلجأ إلى إبطال مفعول ثنائي الأنيون المتكون هذا والذي يكبر بالتدرج ، وذلك بإضافة قليل من الماء أو الإيثانول أو يضاف أي مركب فيه ذرة هيدروجين تمتلك صفات حمضية .
تتميز البوليمرات المتكونة بطريقة أنيونية بأنها ذات أوزان جزيئية ضيقة التوزيع أو (مقاربة) Narrow molecular weight distribution وذلك لأن البوليمرات الناتجة تتميز بأن سلاسلها لها أطوال متقاربة .

٣) البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization

تخضع البلمرة الكاتيونية إلى مراحل ثلاث هي مرحلة البدء ومرحلة النمو ومرحلة الانتهاء أو التوقف أما مرحلة البدء فتحصل عن طريق أنواع عديدة من البادئات مستهلكات الكاتيونية التي تعمل على نشوء أيون كربونيوم حيث تنمو على سلسلة البوليمر . تعتمد ميكانيكية البلمرة على البادئات للتفاعل وهو على أنواع من أهمها :

- الحموض البروتينية Protonic Acid :

ومن هذه الحموض حمض كلوريد الهيدروجين وحمض الكبريت وحمض بركلورات HClO_4 وثلاثي كلور حمض الخل Cl_3CCOOH يقوم كل من حمض كلوريد الهيدروجين وحمض الكبريت على سبيل المثال يقومان ببلمرة أحاديات الأستيرين في مذيب قطبي مثل ثنائي كلوريد الميثيلي CH_2Cl_2 وهذا الوسط يقوم بدور مهم إذ يرتبط بالأيون السالب المرافق Counter ion في هذا و تتعذر البلمرة إذا ما استخدم مذيب غير القطبي كالتولوين وسطاً للتفاعل ويحدث في هذه الحالة تفاعل إضافة إلى الرابطة المضاعفة بدلاً من البلمرة.

- حموض لويس (الهاليدات المعدنية) Lewis Acids

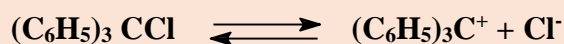
من الأمثلة على حموض لويس ثلاثي فلوريد البورون BF_3 وثلاثي كلوريد الألومنيوم $AlCl_3$ وكلوريد التوتياء (الخاصين) $ZnCl_2$ ورباعي كلوريد القصدير $SnCl_4$ ورباعي بروميد التيتانيوم $TiBr_4$ ومع هذا فإن حمضاً من هذه الحموض لا يقوم بدورة بالشكل المطلوب إلا بوجود كمية قليلة من الماء وعند درجة حرارة منخفضة ذلك لأنه يتكون في مثل هذه الحالة معقد ضم Adduct يعمل على تقديم البروتون اللازم للشروع في البلمرة كما يتضح من المعادلة التالية :



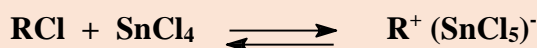
يسمى الماء في هذه الحالة عامل حفز مشارك Cocatalyst لعامل الحفز المكون من حمض لويس، ومن عوامل الحفز المشاركة التي تحتوي على هيدروجين نشط كل من الأغوال والحموض البروتينية .

- أملاح الكاربونيوم Carbonium Salts : تقوم أملاح الكاربونيوم ببدء

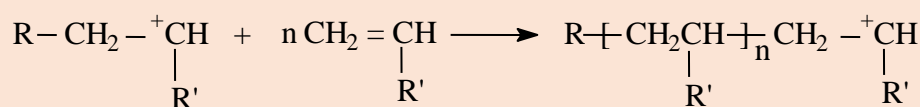
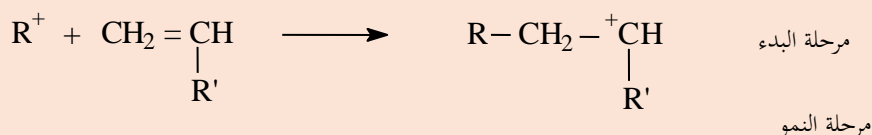
تفاعلات البلمرة كذلك فتتكون شحنات موجبة على رأس السلسلة النامية ، ومن أمثلة هذه المستهلكات أسيتيل بركلورات acetyl per chlorate وثلاثي بوتيل بركلورات tert-Butyl per chlorate ($t-BuClO_4$) وثلاثي فنيل كلور الميثان Triphenyl chloro methane ($(C_6H_5)_3CCl$) هذا ويمثل التوازن التالي تكوين أيون الكربون الذي له القدرة على بدء البلمرة :



قد يتكون أيون الكربونيوم أيضاً عندما يتفاعل هاليد الألكيل مع حمض لويس (عوامل فريدل كرافت).

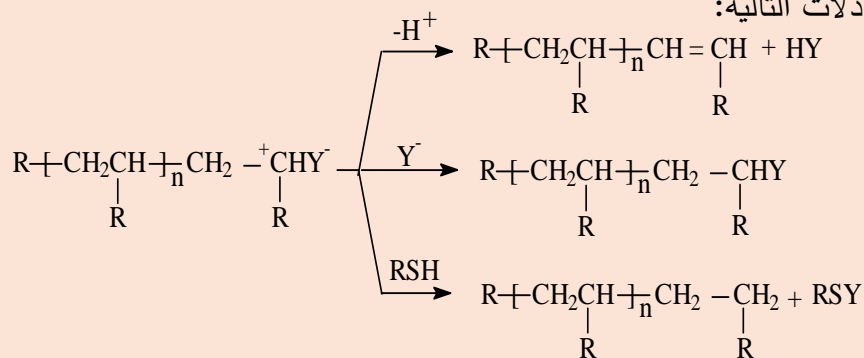


هذا وتعتبر الحموض المعدنية وعوامل فريدل كرافت أكثر العوامل المحفزة استخداماً، وتتم مرحلة بدء التفاعل عادة بخطوتين يتكون في المرحلة الأولى أيون الكربونيوم R^+ وفي المرحلة الثانية يتفاعل أيون الكربونيوم مع الجزيئات الأحادية ومن ثم يتوالى اندماج الأحاديات في مرحلة النمو وتكبر سلسلة البوليمر الكاتيونية كما يتضح من ميكانيكية التفاعل التالي:

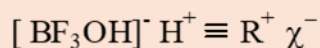
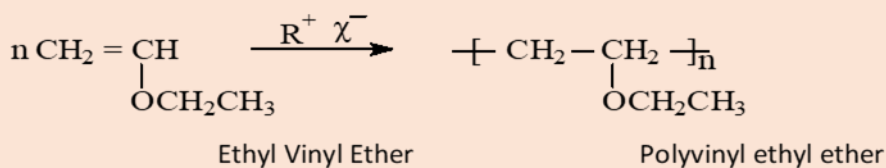
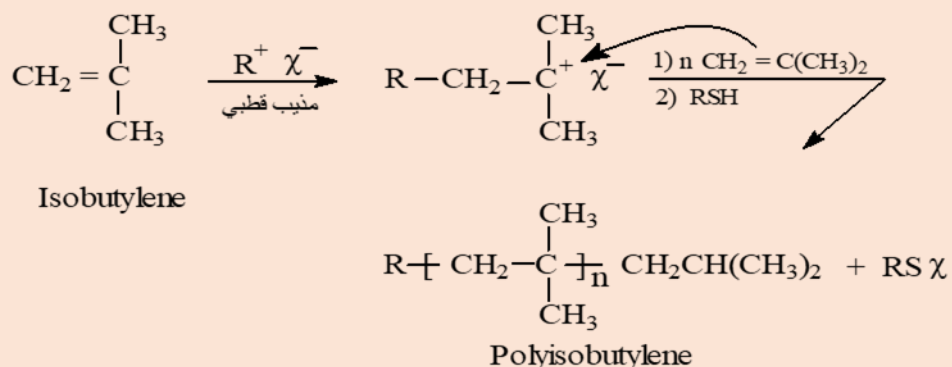


ثم تتوقف البلمرة إما بانتقال بروتون من سلسلة البوليمر إلى الأيون المرافق أو ينتزع أيون الهيدريد من المذيب أو مثبط التفاعل مثل (RSH) كما يتضح من خلال

المعادلات التالية:

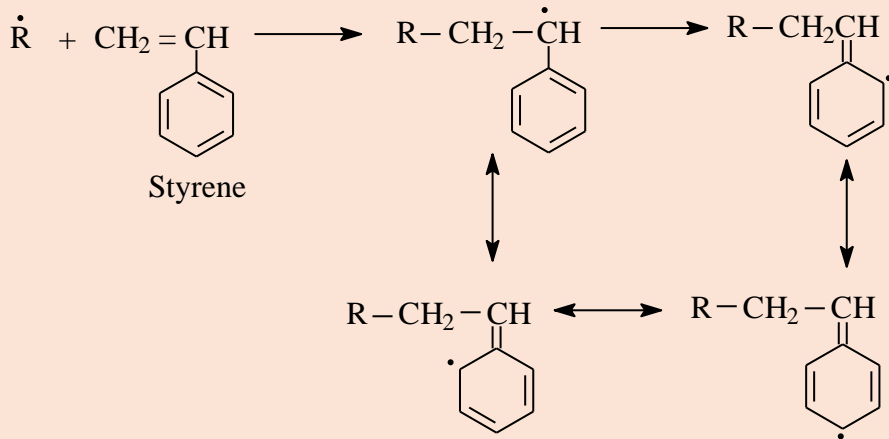


من الأمثلة على البلمرة الكاتيونية بلمرة كل من الأيزوبوتيلين Isobutylene
 واثيل فينيل إيثر ... كما يلي:

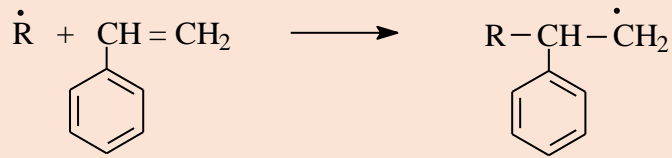


تجدر الإشارة أنه في بوليمرات الإضافة تتصل الجزيئات الأحادية ببعضها عن طريق الرأس (طرف الرابطة الثنائية المحتوي على بديل) بالذيل (مجموعة المثيلين) وليس الرأس بالرأس أو الذيل بالذيل أو الذيل بالرأس حيث تقوم الجذور الحرة (أو الأيونات) بمهاجمة مجموعة المثيلين في الجزيئات الأحادية بدلاً من المجموعة المجاورة ويعود السبب في هذا الاختيار إلى كل من الإعاقة الفراغية Steric hindrance و الطنين أو الرنين Resonance وتحدث الإعاقة الفراغية عندما تكون الجزيئات الأحادية محتوية على بدائل (ذرات أو

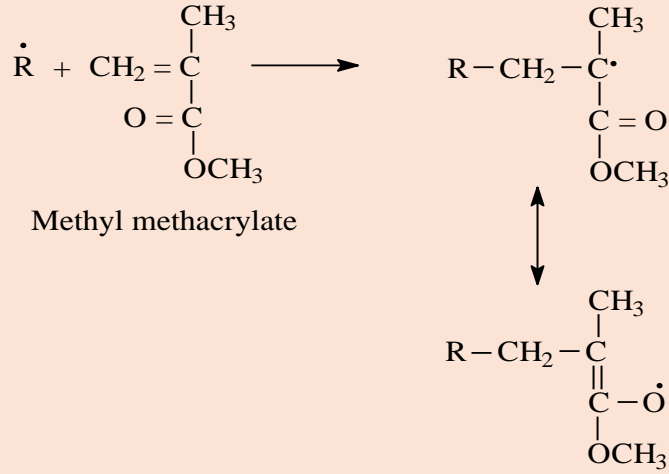
مجموعات) تعيق اتصال الجذر الحر او الايون بهذا الطرف ونتيجة لذلك يحدث الطنين نتيجة التحام الجذر (أو الأيون) بالذيل ، حيث يتكون في هذه الحالة جذر (أو أيون) أكثر ثباتاً واستقراراً من الجذر أو الأيون الآخر المحتمل حدوثه أثناء عملية البلمرة كما يتضح من الأشكال الطنينية ذات الجذور الحرة التالية :



وعندما يحدث الاتصال بالرأس فإن الجذر (أو الأيون) الناتج من التفاعل يكون غير مستقر لعدم إمكانية حدوث ظاهرة الطنين وهذا يقلل من احتمال حدوث هذا النوع من الالتحام كما يتضح مما يلي.



ومن الأمثلة التوضيحية الأخرى على حدوث ظاهرة الطنين باستخدام الجذر الحر نورد ما يلي:



★★ العوامل المؤثرة على سرعة البلمرة الأيونية (أيونية وكاتيونية)

تتأثر سرعة التفاعل في مرحلة تكاثر البلمرة الأيونية (السالبة أو الموجبة)

بعدد من العوامل منها:

١- تأثير درجة الحرارة Temperature Effect

يتم إجراء تفاعلات البلمرة الأيونية عند درجات حرارة منخفضة لأن زيادة درجة الحرارة تساعد على إنهاء المراكز النشطة وبالتالي تصبح مرحلة إنتهاء التفاعل أسرع من مرحلة انتشار التفاعل فتعطي بوليمر ذو وزن جزيئي منخفض، كما تعمل زيادة درجة الحرارة على التقليل من التنظيم الفراغي للبوليمر ولهذا يستحسن أن تتم عملية البلمرة باستخدام مذيب له درجة غليان منخفض أقل من ١٠٠°م مع إستخدام مكثف للبخار المتصاعد من المذيب

٢- تأثير المذيب Solvent effect

تزداد سرعة البلمرة عندما يكون المذيب (أو وسط التفاعل) قطبياً، حيث يعمل هذا الوسط على المباعدة بين الأيونات الموجبة والأيونات السالبة وهذا يعطي تلك الأيونات (المتكونة أثناء التفاعل) حرية أكثر في التفاعل مع

الأحاديات. لذلك فإن استخدام ثنائي كلور الميثان مذيباً قطبياً أفضل بكثير من استخدام مذيب غير قطبي مثل رباعي كلور الميثان، كما أن استخدام رباعي هيدروفوران THF - ويمثل مذيباً عالي القطبية - أفضل بكثير من استخدام مذيب ضعيف القطبية مثل ثنائي الأوكسان Dioxane .

٣- تأثير الأيون المرافق Counter ion effect

لقد وجد من خلال الدراسات المتعددة أن حجم الأيون المرافق (الأيون الموجب في حالة البلمرة الأنيونية والأيون السالب في حالة البلمرة الكاتيونية) يؤثر تأثيراً كبيراً على سرعة النمو وأن سرعة النمو (التفاعل) تزداد كلما قل حجم الأيون المرافق، يعود السبب في ذلك إلى سرعة تداوب Solvation بين جزيئات المذيب المستقطب والأيون المرافق من ذلك على سبيل المثال: إن سرعة نمو بلمرة الستيرين في مذيب قطبي رباعي هيدروفوران THF تتضاعف إذا ما استخدمت قاعدة تتضمن كاتيون الليثيوم بدلاً من كاتيون الصوديوم الأكبر حجماً.

٤- تأثير التركيب البنائي للأحاديات Monomer Structure effect

تزداد سرعة البلمرة الأيونية كلما كانت المجموعات المتصلة بالرابطة الثنائية في الأحاديات أكثر مساهمة في استقرار الأيون المتكون (الأيون السالب في حالة البلمرة الأنيونية والأيون الموجب في حالة البلمرة الكاتيونية) وعلى هذا الأساس فلقد أمكن ترتيب بعض الأحاديات على حسب فعاليتها كما يلي:

- تزداد فعالية الأحاديات في البلمرة الأنيونية بزيادة قدرة المجموعات البديلة

على سحب الإلكترون كما يتضح من الترتيب التالي:

أكريلونيتريل < ميثيل ميثاكريلات < ستيرين < بودادين

Acrylonitrile > Methyl methacrylate > Styrene > Butadiene

- تزداد فعالية الأحاديات في البلمرة الكاتيونية بزيادة قدرة المجموعات البديلة على دفع الإلكترونات كما يتضح من الترتيب التالي :

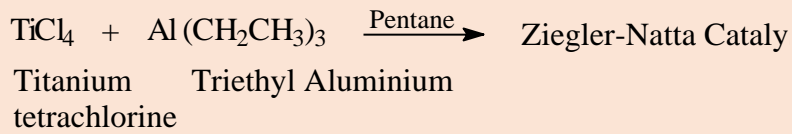
إيثيل فينيل إيثر < ايزوبوتيلين < ستيرين < بروبيلين < إيثيلين

Ethyl vinyl ethers > Isobutylene > Styrene > Propylene > Ethylene

٤) البلمرة باستخدام عامل الحفز التناسقي

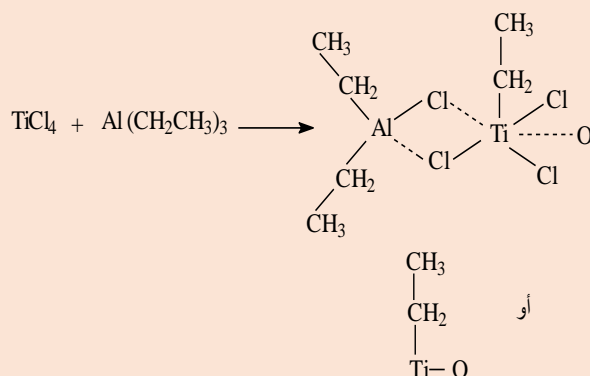
Coordination Polymerization

يتكون البوليمر في هذه الطريقة عند بلمرة الأحاديات بوجود عامل حفز تناسقي. وأكثر هذه العوامل شيوعاً حافز تسيغلا-وناتا (الذي تقاسم من أجله كل من تسيغلا ووناتا جائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩٦٣) يتكون هذه الحافز عندما يتم خلط هاليد معدني انتقالي transition metal مثل رابع كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ مع ألكيل معدني مثل ثلاثي إيثيل الألومنيوم $(CH_3CH_2)_3Al$ في مذيب هيدروكربوني حامل كالبنتان والحافز المتكون عبارة عن مادة ليفية عديمة الذوبان لذلك فإن العامل الحفاز في هذه الحالة يعتبر عامل حفز غير متجانس.

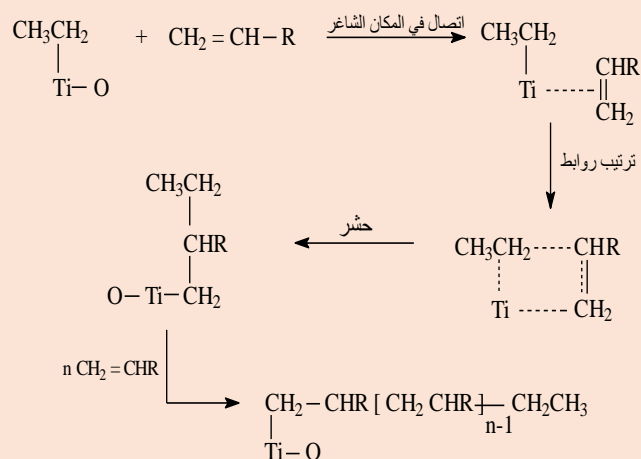


إن الدور الحقيقي الذي تقوم به المواد الحافزة، غير مفهوم تماماً في الوقت الحاضر إلا أن هناك ميكانيكية تصلح أساساً للأخذ بها تبين فعل تلك الحوافز

تقوم هذه الميكانيكية على عمليتين رئيسيتين متتاليتين : وتشمل العملية الأولى تكون بادئات التفاعل



وتشمل العملية الثانية: نمو سلسلة البوليمر التي تبدأ بارتباط الجزيء الأحادي في الموقع التناسقي الشاغر على ذرة التيتانيوم برابطة من النوع باي π ثم يدخل أو ينحشر الجزيء الأحادي بين ذرة التيتانيوم وذرة كربون مجموعة الإيثيل وينتج عنهما سلسلة الكيالية ممتدة مخلفة موضعاً شاغراً على ذرة التيتانيوم يتصل به جزيء أحادي آخر برابطة تناسقية من النوع π ثم يتم التفاعل بين أحادي الجزيء والسلسلة الألكيلية الممتدة مخلفة موضعاً شاغراً كذلك وهكذا تتكرر العملية كما يتضح من المعادلات التالية :



لا يقتصر تكون المواد الحافزة على هاليدات التيتانيوم وألكيلات الألومنيوم، بل هناك مواد أخرى تقوم بدور مماثل في عملية البلمرة من أمثلة هذه المواد نذكر

١- هاليدات المعادن الانتقالية وتشمل كل من :

Vanadium Oxychloride VOCl

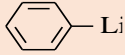
Molybdenum pentachloride MoCl_5

Tungsten hexa chloride WCl_6

٢- الكيلات أو فينيلات المعادن وتشمل كل من:

Diethyl beryllium $\text{Be}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Dimethyl diethyl titanium $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3 \text{Ti}(\text{CH}_3)_2$

Phenyl lithium 

تجدر الإشارة إلى أن قابلية ذرة التيتانيوم لهذا النوع من التفاعل هو نتيجة لإحتوائها على دارتين فارغتين من نوع δ يمكنها اكتساب أزواج إلكترونات ممنوحة من جزيئات أخرى كالأحاديات monomers لتكوّن روابط تناسقية Coordination bonds

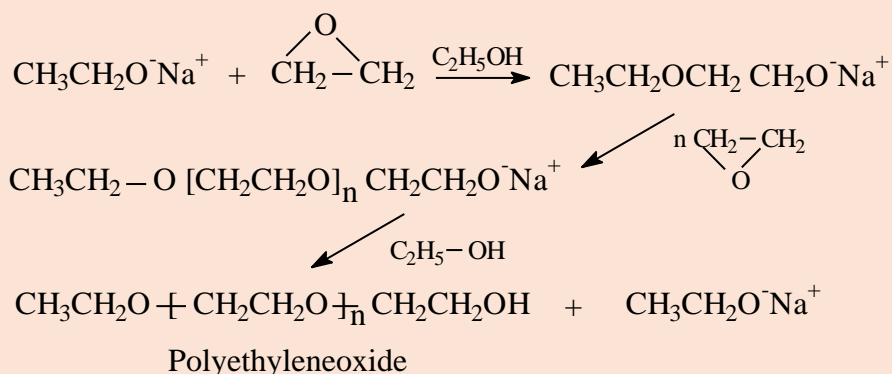
٢.٣ البلمرة بفتح الحلقة

Ring Opening Polymerization

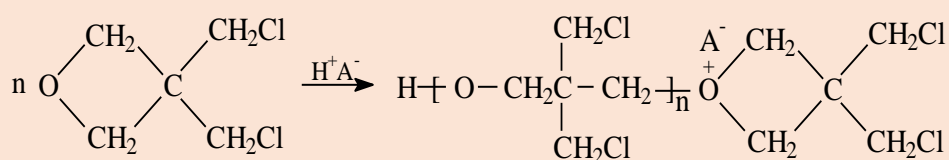
تعتبر البلمرة عن طريق فتح الحلقة إحدى الطرق المستخدمة في إنتاج بوليمرات مهمة من الناحية التطبيقية مثل بلمرة الإيثرات والأميدات الحلقية وكذلك بلمرة الأسيتال والأستر الحلقي وتستخدم في عملية البلمرة هذه مواد حافزة إما انيونية أو كاتيونية وتتوقف هذه العملية على حجم الحلقة وفعالية المجموعات الفعالة في تلك الحلقة وعلى نوع المادة الحافزة المستخدمة لبدء التفاعل ومن الممكن إدراج كثير من تفاعلات البلمرة هذه تحت تصنيف بلمرة الإضافة.

١ - بلمرة الإيثرات الحلقية:

تتبلمر الإيثرات الحلقية باستخدام مواد حافزة كاتيونية فيما عدا الإيبوكسيدات التي يمكنها أيضاً أن تتبلمر بوساطة المواد الأنيونية الحافزة، يعود ذلك إلى وجود التوتر العالي في الحلقة الثلاثية هذا ويمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بتحديد كمية المذيب الموجود، وتتم البلمرة كما يلي:

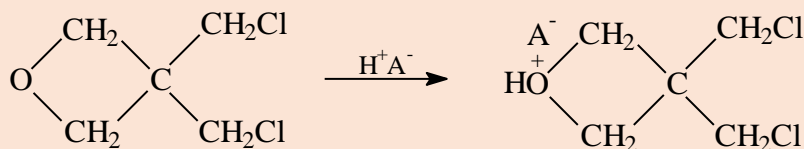


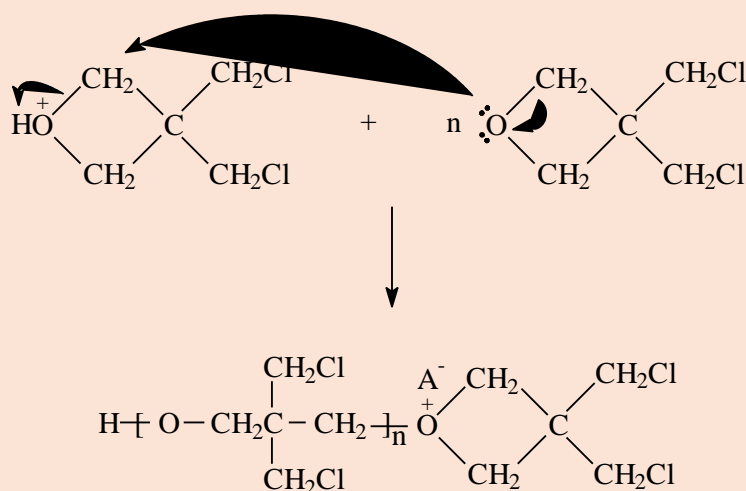
من الأمثلة على بلمرة الإيثرات الحلقية بالطريقة الكاتيونية هو بلمرة المركب 3,3-bis (chloromethylene) oxa cyclobutene حيث تتم وفقاً للمعادلة التالية :



3,3 Bis (chloromethyl) Oxa cyclobutane $[\text{BF}_3\text{OH}]^- \text{H}^+ \equiv \text{H}^+\text{A}^-$

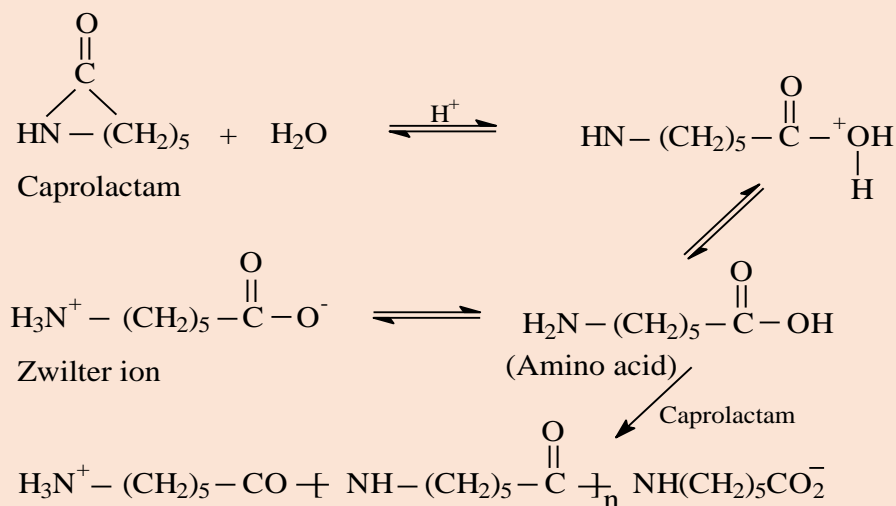
وتتضمن ميكانيكية التفاعل الخطوات التالية:





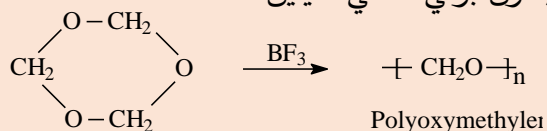
٢- بلمرة الأميدات الحلقية:

تتبلر الأميدات الحلقية - كما سبق ذكره - بوجود العوامل الحافزة عن طريق البلمرة الأنيونية أو الكاتيونية وتقوم ميكانيكية التفاعل على استخدام الماء (على سبيل المثال) كعامل حافز وفقاً لخطوات التفاعل التالية:

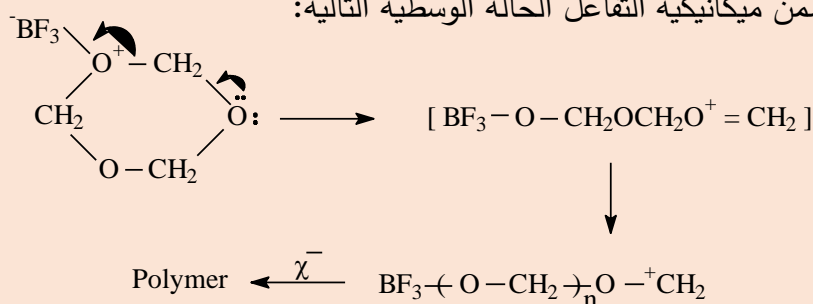


٣- بلمرة الأسيثال الحلقي:

يتبلر الأسيثال الحلقي بسهولة عن طريق البلمرة الكاتيونية كما في بلمرة الأكسان الثلاثي Trioxane (أي الفورمالدهيد السداسي الحلقي) بوجود حمض لويس كعامل مساعد حيث يتكون بولي أوكسي مثيلين.



وتتضمن ميكانيكية التفاعل الحالة الوسطية التالية:



٢.٤ تحويل البوليمرات

Modification of polymers

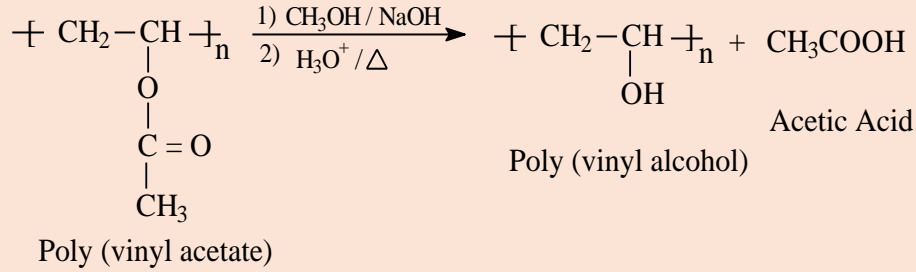
تتحول بعض البوليمرات الطبيعية منها والصناعية إلى بوليمرات أخرى جديدة وذلك إذا ما خضعت إلى تفاعلات كيميائية تسمى التحويل Modification من الأمثلة على هذه التفاعلات مايلي:

- حلمهة (خلات الفايثيل المتعدد) Hydrolysis of Polyvinyl acetate
- هلجنة الإثيلين المتعدد والمطاط Halogenation of Polyethylene and Rubber
- أسترة وأيثر السيلولوز Esterification and Etherification of Cellulose
- تفاعلات التقاطع (التشابك) للبولي أسترات غير المشبعة Crosslinking of unsaturated polyesters

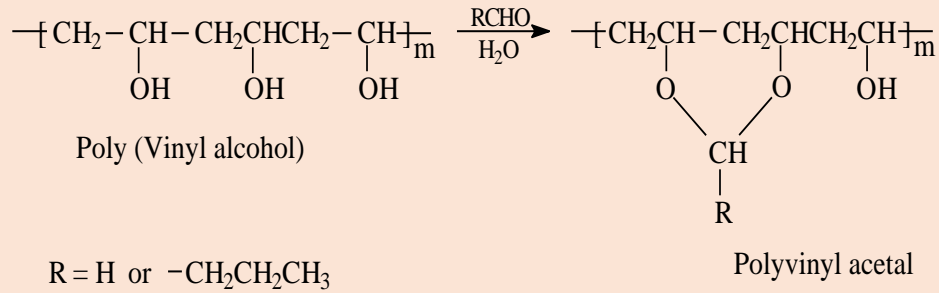
وهناك تحولات أخرى تطرأ على البوليمر تنتج من تأثير الحرارة والضوء والإشعاع نسوق فيما يلي أمثلة توضح عملية التحويل التي تحصل على بعض البوليمرات.

١ - حلمة عديد (خلات الفايثيل)

يحصل هذا التحويل إذا ما عومل عديد (خلات الفايثيل) بالغول (كالإيثانول) وبوجود قاعدة أو حمض كعامل حافز فيتكون وفقاً لهذه العملية عديد (فايثيل الكحول) Polyvinyl alcohol وهذا البوليمر لا يمكن تحضيره عن طريق البلمرة المباشرة للأحادييات .



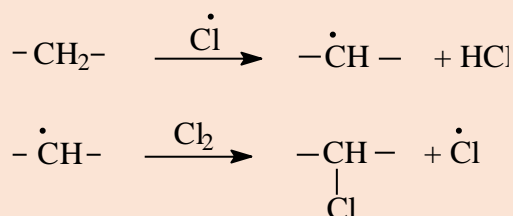
وعند تفاعل عديد (فايثيل الكحول) مع الألدهيدات في وسط مائي وبوجود حمض كعامل حافز فإنه يعطى بوليمر آخر هو عديد (فايثيل أسيتال) Polyvinyl acetal .



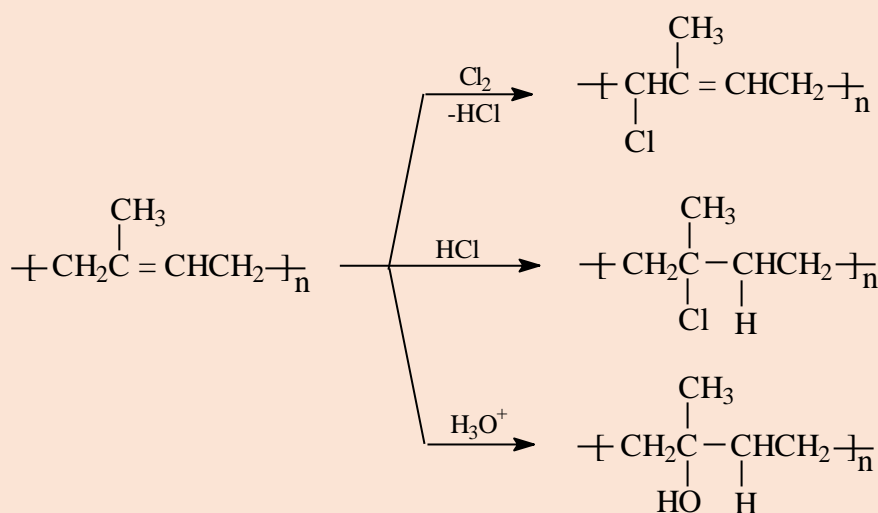
ومن الجدير بالذكر أنه ليست كل مجموعات الهيدروكسيل التي تقع على طول سلسلة البوليمر تتفاعل مع جزيئات الألدريد لتكون أسيثال حلقي بل توجد مجموعة هيدروكسيل واحدة تفصل بين كل زوج من حلقات الأسيثال .

٢- كلورة عديد الاثيلين والمطاط

عند معالجة عديد الاثيلين (أو عديد البروبيلين) بالكلور وبوجود جذور حرة أو باستخدام الجذور الحرة والطاقة الحرارية أو الأشعة فوق البنفسجية فإنه يتكون بوليمر يحتوي على ذرات الكلور طبقاً للمعادلة التالية :



عند وجود رابطة ثنائية تضاف ذرات الهالوجين إلى ذرة الكربون الأليبية Allylic carbon atom وعند إضافة كلوريد الهيدروجين إلى الرابطة الثنائية فإنها تضاف حسب القاعدة المعروفة بقاعدة ماركونيكوف كما يتضح من خلال الإضافة إلى المطاط الصناعي لتحسين صفاته.

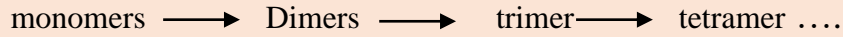


٢.٥ مقارنة بين بلمرة التكاثف وبلمرة الإضافة

أ) البلمرة بالتكثيف أوالبلمرة الخطوية

١- يزداد حجم جزئ البوليمر ببطء حيث تترايط السلاسل الأقصر لتكون

سلاسل أطول كما يلي:



وهكذا حتى يتم الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي كبير.

٢- يتطلب التفاعل زمن أطول قد يستغرق عدة ساعات

٣- يزداد الوزن الجزيئي بزيادة درجة التحول.

ب) البلمرة بالإضافة (البلمرة بالتسلسل)

١- يتم الحصول على وزن جزيئي عال مرتفع خلال بضع ثوان

٢- يحتوي وسط التفاعل على الأحاديات monomers وجزئيات البوليمر

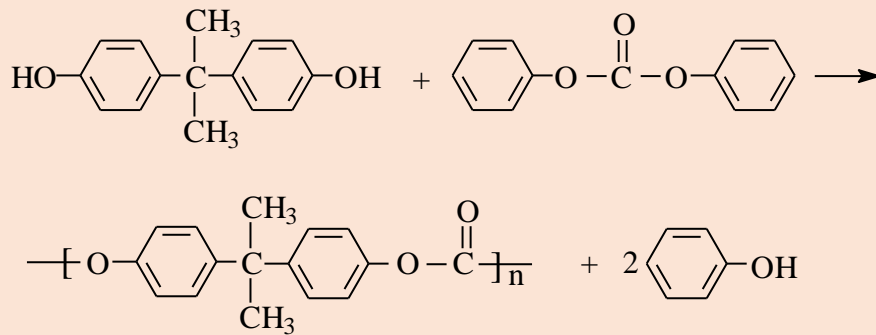
ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة.

٣- زيادة زمن التفاعل يؤدي إلى زيادة عدد جزئيات البوليمر الناتجة بينما لا

يتأثر الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج بدرجة كبيرة.

٢.٦ أسئلة

- س١: ماهي الأهمية الصناعية للبوليمرات التالية:
راتنج الميلامين فورمالدهيد، راتنج الإيبوكس، بولي إيثيلين ، بولي كلوريد الفينيل .
- س٢: اشرح بواسطة المعادلات الكيميائية كيف يمكن تحضير اللدائن (المواد البلاستيكية) الآتية من موادها الأولية:
أ) الريسول Resol
ب) النوفيلاك Novelac
ج) راتنج ميلامين فورمالدهيد
د) راتنج اليوريا فورمالدهيد
- س٣: اشرح الطريقة الصناعية لتحضير الإسفنج؟
- س٤: وضح كيف يتفاعل مول واحد من الإسييتالدهيد مع مولين من الباراكريزول p-Cresol تحت ظروف حمضية موضحاً ميكانيكية التفاعل تحت كل من الظروف الحامضية والظروف القاعدية.
- س٥: أكتب ميكانيكية التفاعل التالي:



س٦: اكتب التركيب البنائي لبوليمر الإيبوكس مع توضيح كيف تنشأ الروابط المستعرضة من جراء استعمال بلاماء حمض المالك أو الأمين الثلاثي.

س٧: اكتب الفروق المميزة بين البوليمرات التكتيفية وبلمرة بالإضافة بشكل جدول مبيناً الوحدة التركيبية ونمو السلسلة وسرعة تفاعل البلمرة وكذلك تغيير الوزن الجزيئي.

س٨: ماهي أوجه الاختلاف بين مراحل الانتهاء لكل من البلمرة الأنيونية والبلمرة الكاتيونية.

س٩: أكتب صيغة الوحدات البنائية المتكررة لكل من البوليمرات التالية:

بولي (ميثيل ميثاكريلات) Poly (methyl methacrylate)

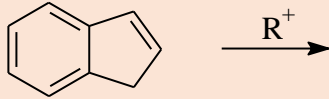
بولي (خلات الفايثيل) Poly (vinyl acetate)

نايلون ٦.٦ ونايلون ٦.١٠ وبولي (كلوربرين) Poly (Chloroprene)

وبولي (تيرفتالات اليوتيلين) Poly (Butylene terephthalate) .

س١٠: أيهم أكبر درجة انصهار عديد (غول الفايثيل) أم عديد (كلوريد الفايثيل) ولماذا؟

س١١: أكمل التفاعل التالي موضحاً نوع الحفاز وصيغة الوحدة البنائية المتكررة للبوليمر الناتج:



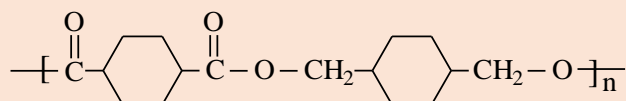
س١٢: اكتب مثلاً على كل من التفاعلات التكتيفية وتفاعلات بالإضافة لتكوين البوليمرات موضحاً إجابتك بمعادلات كيميائية؟

س١٣: اشرح ميكانيكية بلمرة الميثيل ميثاكريلات عند استخدام أميد الليثيوم كمستهل للتفاعل.

س١٤: علل ما يأتي:

تتميز البوليمرات الأيونية بأنها ذات وزن جزيئي حاد الانتشار.

س١٥: وضح الخطوات التفصيلية اللازمة لتحضير البوليمر التالي:



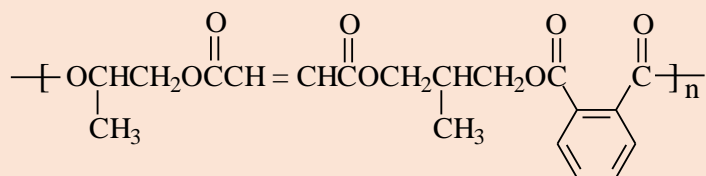
س١٦: وضح بواسطة المعادلات البلمرة الناتجة من إضافة كمية من أكسيد

الإثيلين إلى البوليمر الحي ثم أضيف الماء بعد ذلك.

س١٧: وضح مستخدماً الميكانيكية المناسبة كيف يمكن تكوين بولي إثيلين

منخفض الكثافة وبولي إثيلين عالي الكثافة؟

س١٨: لديك البوليمر التالي:



والمطلوب توضيح ما يلي:

أ) وضح الصيغة البنائية للأحاديات أو المركبات الكيميائية التي يمكن

استعمالها في تحضير هذا البوليمر؟

ب) تتصلب هذه المادة عند إضافة الستيرين وبإدئات البلمرة بواسطة

الشقوق الحرة فما هو التركيب البنائي للمركب الناتج.

س١٩: اكتب المعادلات الكيميائية وميكانيكية التفاعل التي توضح بلمرة

الستيرين مع نبتاليد الصوديوم الأيوني السالب ثم بين كيف يمكن إنهاء

البلمرة.

س٢٠: اكتب المعادلات الكيميائية للبلمرة الأيونية السالبة لجزيئات الأستيرين

مستخدماً الحفاز $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ واكتب المعادلات الكيميائية للبلمرة

الأيونية الموجبة لجزيئات الأستيرين مستخدماً BF_3

س ٢١: اكتب معادلة كيميائية توضح فيها عملية إنهاء البلمرة الأيونية الموجبة (الكاتيونية) للأيزوبوتين Isobutane.

س ٢٢: اكتب ميكانيكية بلمرة كلوريد الفايثيل بواسطة الجذور الحرة.

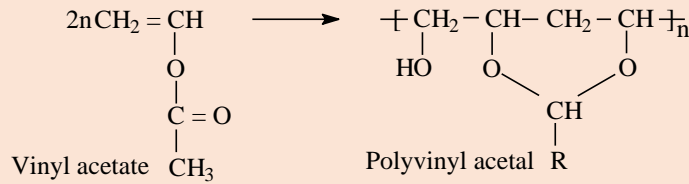
س ٢٣: اقترح ميكانيكية لتكوين مركب مثيلين ثنائي الفينول Bisphenol Ethylene المحفز بواسطة القاعدة وكذلك المحفز بواسطة الحمض.

س ٢٤: ماهي المواد الأولية اللازمة لتحضير المادة الشمعية Carbowax (بولي إيثير) المسماة Poly ethylene glycol.

س ٢٥: وضح كيف يمكن تحضير ٤.٢ ثنائي أيسوسياناتات Diisocyanate مستخدماً التولوين.

س ٢٦: بين كيف يمكن تحضير البولي إيثيلين بواسطة التكاثف.

س ٢٧: بين الخطوات التفصيلية لإنجاز البلمرة التالية:



س ٢٨: أكتب ميكانيكية بلمرة أكسيد البروبلين propylene oxide وما هي الاحتمالات الممكنة في ترتيب البوليمر النهائي.

س ٢٩: أكتب ميكانيكية تحضير النايلون ٦ موضحاً طريقة البلمرة (تكاثف أو إضافة).

س ٣٠: وضح بواسطة المعادلات ميكانيكية بلمرة أكسيد الإيثيلين بواسطة البلمرة الأنيونية

س ٣١: وضح كيف يمكن تحويل عديد (خلات الفايثيل) polyvinyl acetal إلى عديد (غول الفايثيل) polyvinyl alcohol.

س ٣٢: وضح بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير عديد (فورمال الفايثيل) Poly (vinyl formal)

البلمرة المشتركة (التآزيرية)

Copolymerization

٣,١ تعريف

يتبين لنا من خلال دراستنا السابقة للبوليمرات الناتجة عن البلمرة بالإضافة أنها مكونة من سلاسل تقوم على وحدات بنائية متكررة ومتجانسة ناتجة عن جزيئات أحادية من نوع واحد ولهذا أطلق عليها البوليمرات المتجانسة Homopolymers بيد أن هناك بوليمرات ترجع الى أحاديين مختلفين أو أكثر الأمر الذي يؤدي إلى بوليمر ذي وحدات بنائية متنوعة.

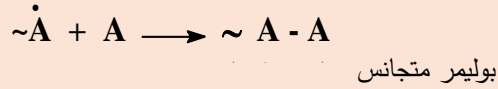
يطلق على مثل هذا البوليمر البوليمر المشترك (التآزيري) Copolymer. هذا وتعتبر البلمرة المشتركة مهمة جداً من الناحية التقنية والتطبيقية لمعالجة العديد من المساوئ الموجودة في البوليمرات فقد أمكن عن طريقها التحكم بخصائص البوليمرات بتغيير طبيعة ونسب الأحاديات المستخدمه في عمليات البلمرة المشتركة، من ذلك على سبيل المثال التحكم بالمرونة ومقاومة التشقق وتحمل الضغط أو التصادم Impact strength كما أمكن زيادة قابلية بعضها للأصباغ أو زيادة مقاومتها لفعل المذيبات والدهون.. الخ. فالبولي ستيرين مثلاً يعد بوليمر هش Brittle لا يتحمل الصدمات إلا قليلاً جداً فضلاً عن ذلك فإن مقاومته لفعل المذيبات ضعيفة للغاية ولهذا تظهر فيه تشققات بفعل المذيبات Cracking solvent الأمر الذي حد من استخداماته الصناعية. لكن هذه الخصائص لا تلبث أن تغدو مجدية حينما يجري على الاستيرين بلمرة مشتركة

مع بوتاديين وأكريلونتريل معاً، حيث يتكون بوليمر تأزري ثلاثي Ter-polymer المعروف بالاسم التجاري:

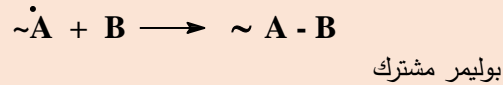
.ABS (Styrene-butadiene-acrylonitrile copolymer)

يمتاز هذا البوليمر بأنه ذو قوة تصادم عالية وأنه ذو مقاومة كبيرة لفعل المذيبات العضوية المسببة للتشقق. من الأمثلة الصناعية الأخرى التي تتناول البوليمرات المشتركة، بلمرة الإيثيلين لدى إضافة نسبة معينة من البروبين أو إضافة كمية قليلة من ١-بوتين أو مع كمية قليلة كذلك من ١-هكسين، حيث يتكون بوليمر ذو مرونة أفضل بكثير من مرونة البولي إيثيلين بدون تلك الإضافات. هذا ويتوقف تركيب البوليمرات المشتركة على طبيعة ونسب الأحاديات التي تخضع للبلمرة وعلى مدى تشابهها كما يتوقف على فعالية تلك الأحاديات إذ قد يتعذر تفاعل تلك الأحاديات المختلفة لتفاوتها بالفعالية فإذا كانت الأحاديات من نوعين A و B فإن هناك أربع احتمالات يمكن أن يشكلها التفاعل المشترك.

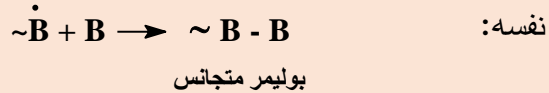
إما أن يتفاعل الجذر الحر للسلسلة النامية للأحادي A مع الأحادي A ويعطي بوليمر متجانس:



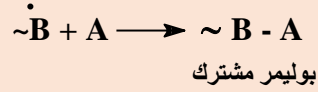
أو أن يتفاعل الجذر الحر للسلسلة النامية للأحادي A مع الأحادي B :



أو أن يتفاعل الجذر الحر للسلسلة النامية للأحادي من B مع الأحادي B



أو أن يتفاعل الجذر الحر للسلسلة النامية للأحادي B مع أحادي A:



وعندما تكون البلمرة نتيجة اشتراك ثلاث أحاديات مختلفة يطلق على البوليمر المشترك المتكون تربوليمر terpolymer.

٣.٢ تصنيف البوليمرات المشتركة

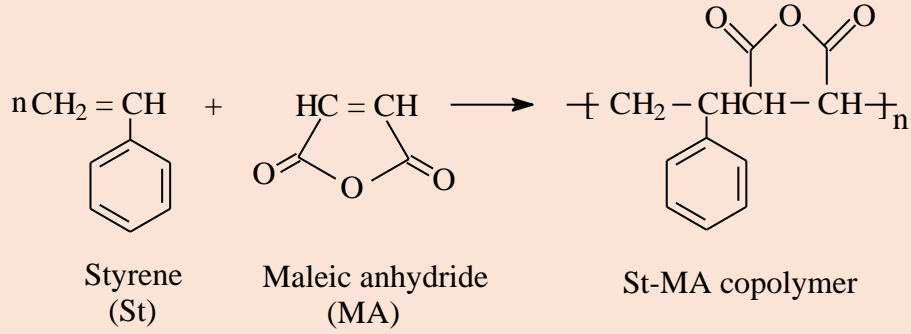
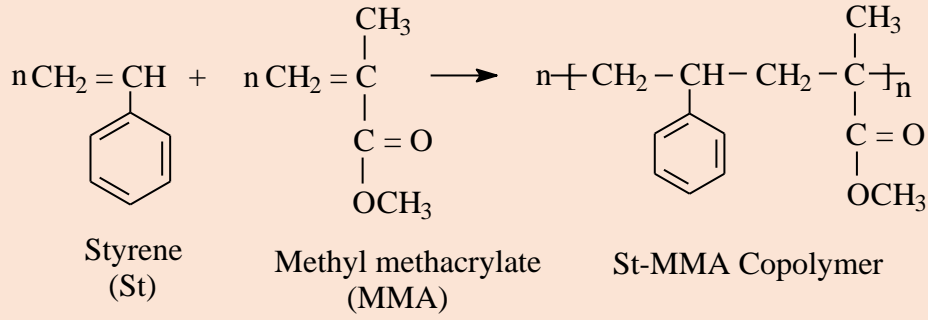
تصنف البوليمرات المشتركة ذات النمو المتسلسل Chain growth copolymers في عدة أصناف أو أنواع تبعاً لتركيب البوليمر بغض النظر عن طريقة تكوينه ويعتمد هذا التصنيف على كيفية توزيع الوحدات البنائية المختلفة في سلسلة البوليمر:

- بوليمر مشترك على التناوب Alternating copolymer
- بوليمر مشترك غير منتظم (عشوائي) Random copolymer
- بوليمر مشترك كتلي (مرصوص) Block copolymer
- بوليمر مشترك مطعم Graft copolymer

١- البوليمر المشترك على التناوب (المتبادل) Alternating copolymer

في هذا النوع من البوليمرات تترتب الوحدات البنائية المختلفة في سلسلة البوليمر بشكل متعاقب، إلا أن عدد البوليمرات التي تحصل بهذا الشكل عدد قليل وهي متفاوتة بالجودة إذ يعد أفضلها ما خضع للبلمرة بواسطة الجذور الحرة لخليط من أحاديات متكافئة مثل الستيرين مع بلاماء حمض الماليك Maleic anhydride أو مثل الستيرين مع مثيل ميث أكريليت .

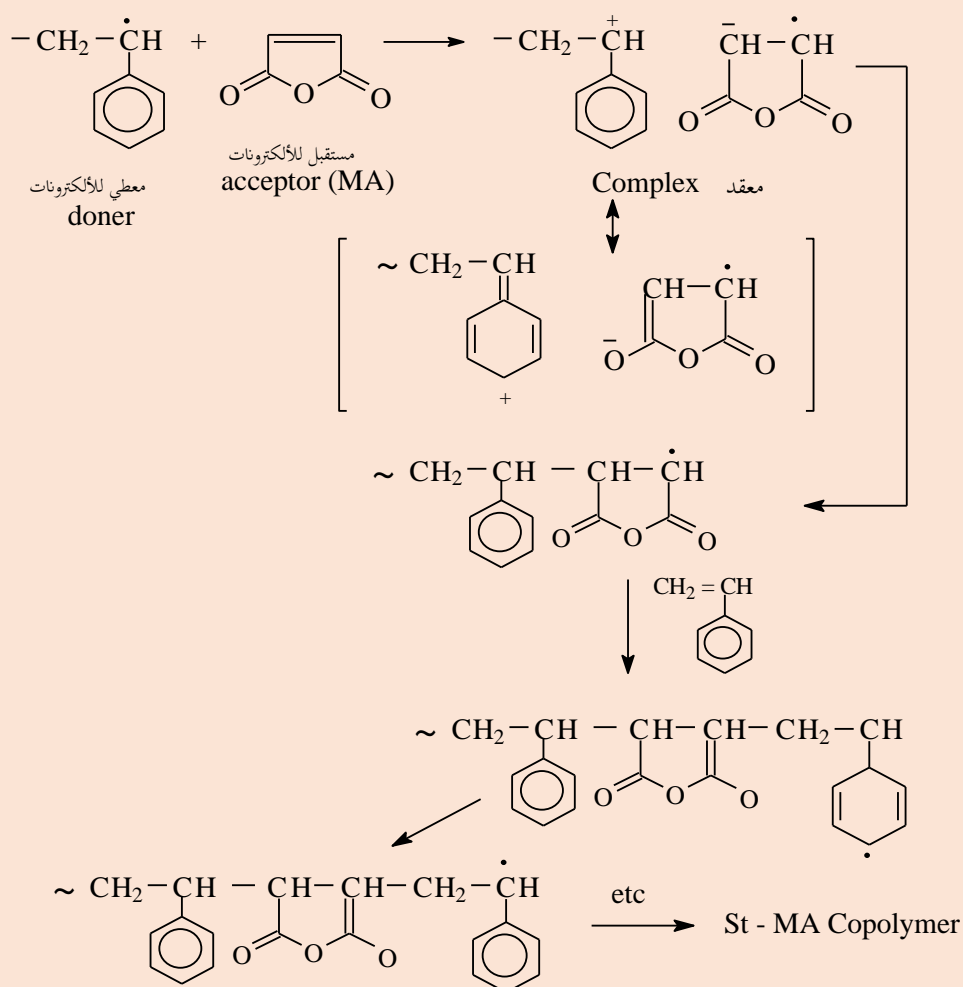
البلمرة المشتركة (التأزريه)



وتعتبر أهمية هذا النوع من البوليمرات المشتركة محدودة على النطاق الصناعي وذلك لصعوبة تحضيره.

تجدر الإشارة إلى أن هناك صعوبة كبيرة في بلمرة بلاماء حمض الماليك (MA) بسبب التزاحم الفراغي Steric hindrance إلا أنه يمكن التغلب على التزاحم الفراغي عن طريق نشوء القوى القطبية ويتم ذلك عن طريق البلمرة المشتركة مع الستيرين لتعطي البوليمر المشترك التبادلي بنسبة (١ : ١) ويعود السبب في تكون البوليمر المشترك إلى حدوث انتقال الكترون بين الاحاديات المانحة والاحاديات المستقبلة للإلكترونات أي بين الستيرين وبلاماء حمض الماليك (يتكون معقد مانح وجاذب للإلكترونات و حيث يتناوب الستيرين وبلاء ماء الحمض منح أو استقبال الإلكترون وينتج في النهاية سلسلة بوليمرية كما يتضح مما يلي :

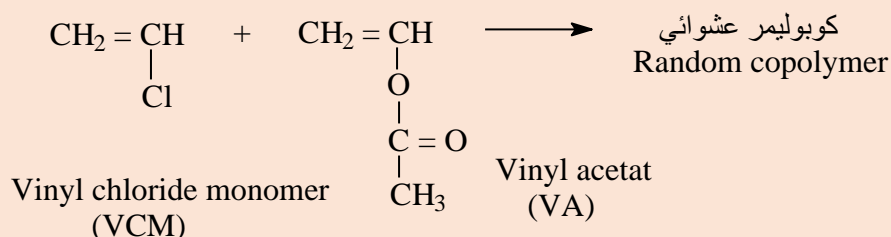
البلمرة المشتركة (التأزير)



هذا ويمكن زيادة فعالية الأحادي المستقبل للإلِكْتْرُونَات بإضافة حافز مناسب مثل Ethyl aluminium susquichloride إلى الأحاديات المتفاعلة (المتبلمرة) وبذلك تزداد سرعة التفاعل وكذلك قابلية التبادل alternation كما هو الحال في بلمرة الستيرين مع مثيل ميث اكريليت.

٢- البوليمر المشترك غير المنتظم (العشوائي) Random copolymer

تكون الوحدات البنائية المختلفة في سلسلة البوليمر التأزري غير المنتظم موزعة بطريقة عشوائية لا على الترتيب. من ذلك على سبيل المثال البوليمرات الناتجة لدى بلمرة كلوريد الفايثيل مع خلات الفايثيل وكذلك الستيرين مع البوتادايين.



فإذا رمزنا لكلا الوحدتين البنائيتين بـ m_1 و m_2 فإن تركيب هذا البوليمر التأزري يصبح على النحو التالي:

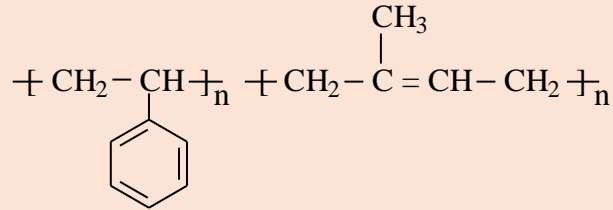


هذا ومن المتوقع أن يكون للأحاديات المستعملة في هذا النوع من البلمرة فعالية متكافئة إذ أن اختلاف الفعالية قد لا يساعد على حدوث البلمرة المشتركة ، وهذا النوع من البوليمرات له أهمية صناعية نظراً لخصائصه المرغوبة وسهولة تحضيره .

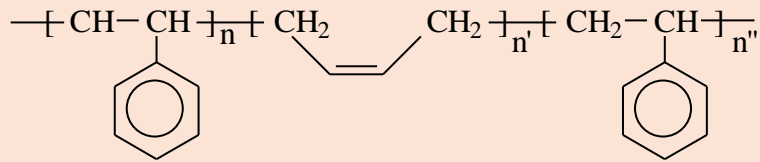
٣- البوليمر المشترك الكتلي (القالبي) Block copolymer

تترتب الوحدات البنائية في هذا النوع على طول سلسلة البوليمر في شكل كتل من البوليمر المتجانس متصلة بكتل أخرى من نوع آخر من البوليمر المتجانس. والتقنية المستخدمة لإنتاج مثل هذا النوع متعددة ولعل أكثرها شيوعاً البلمرة الأيونية إذ تمثل هذه الطريقة أفضل الطرق في التحكم بالناتج حيث يتم البدء ببوليمر أحادي من نفس النوع في أول الأمر حتى تنتهي مكونة بوليمر حر Living polymer ثم يضاف إلى هذا البوليمر الحي أحاديات من نوع آخر

فتستهلك مكونة الكتلة الثانية Second Block وبتكرار عملية الإضافة لتلك الأحاديات أو أخرى يتكون في النهاية بوليمر مشترك كتلي. من الأمثلة على هذا النوع بوليمر الستيرين مع الأيزوبرين ذو الصيغة البنائية التالية:



وكذلك مطاط SBS ستيرين-بوتادين-ستيرين



٤ - البوليمر المشترك المطعم (المتفرع) Graft Copolymer

تتكون هذه البوليمرات من سلاسل متفرعة تتألف السلاسل الرئيسة فيها من نوع واحد من الوحدات البنائية ويتفرع عنها سلاسل من وحدات بنائية أخرى مختلفة عن الأصل وتتلخص طريقة تحضير هذه البوليمرات بإنشاء مراكز فعالة (جذور أو أيونات) على طول السلسلة الأم (الأساسية) تعمل هذه المراكز على نشوء سلسلة بوليمر فرعية مكونة من أحاديات أخرى تختلف عن الأحاديات الأصل وبهذا ينتج بوليمر ذو خواص مختلفة ومميزة وتتلخص طرق إنشاء المراكز الفعالة في السلسلة الأساس بما يلي:

- التطعيم بواسطة الانتقال transfer grafting

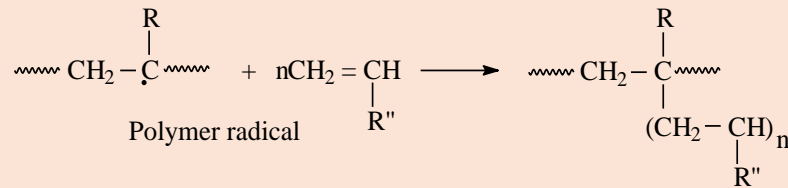
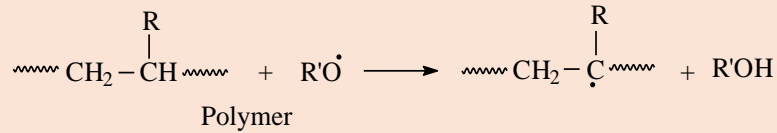
- التطعيم بواسطة التشعيع irradiation grafting

- التطعيم كيميائياً chemical grafting

تبرز أهمية هذه البوليمرات في مجال الألياف الصناعية والدهانات إذ بواسطتها يمكن التخلص من عيوب معينة أو إدخال خواص مرغوب فيها .

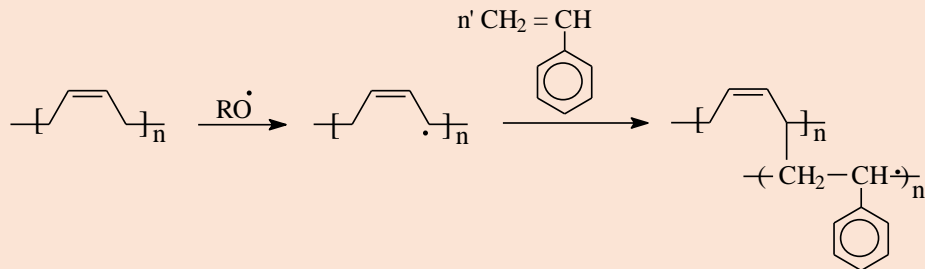
أ) التطعيم بواسطة الانتقال Transefer grafting

يعامل في هذه الطريقة البوليمر المتجانس بجذر حر مثل البيروكسيد فينتج جذر حر على سلسلة البوليمر بسبب انتقال ذرة هيدروجين من سلسلة البوليمر إلى جذر البيروكسيد. وتعمل الجذور الحرة المتكونة على سلاسل البوليمر كبادئ لبلمرة الأحاديات التي تضاف إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلات التالية:

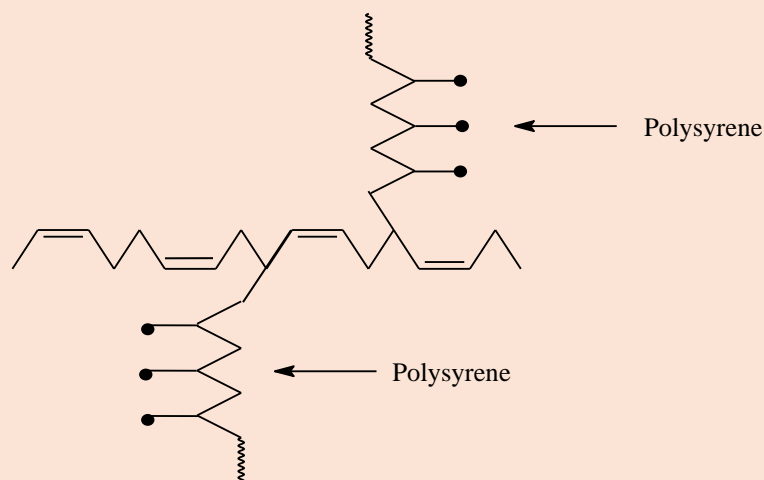


من الأمثلة على ذلك تحضير بولي ستيرين عالي قوة التصادم High impact polystyrene HIPS. من خلال بلمرة الستيرين بوجود كمية محدودة من بوليمر

بوتادايين



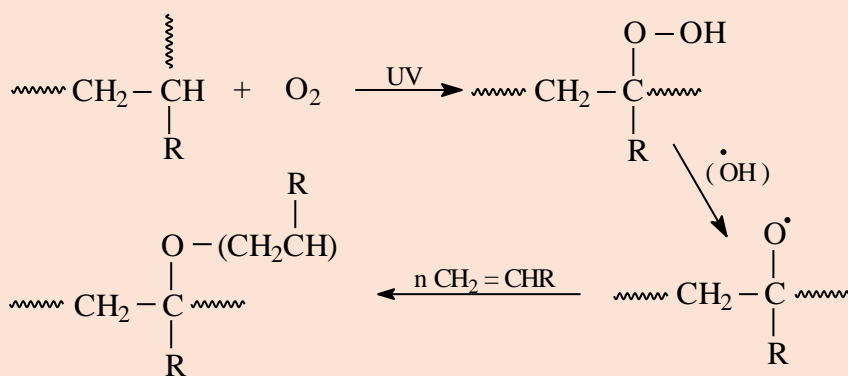
البلمرة المشتركة (التأزير)



Irradiation grafting

ب) بلمرة التطعيم بطريقة التشعيع

يتم إنشاء المراكز الفعالة في البوليمرات المتجانسة عن طريق الأشعة فوق البنفسجية UV أو أشعة جاما (إما بوجود أكسجين الهواء أو في وسط خامل أو مفرغ من الهواء) وتتبلر الأحاديات التي قد تكون موجودة في وسط التفاعل أثناء عملية تسليط الأشعة للبوليمر الأساس وقد تضاف إلى الوسط بعد تسليط الأشعة للبوليمر الأساس ويتكون البوليمر المشترك المطلوب.

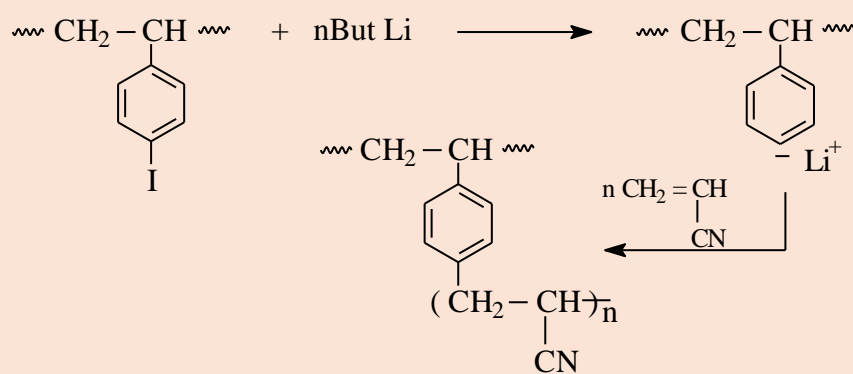


Chemical grafting

ج) بلمرة التطعيم بالطرق الكيميائية

البلمرة المشتركة (التأزريه)

يتم تحويل الذرات أو المجموعات الفعالة التي توجد على امتداد سلسلة البوليمر إلى مراكز فعالة ينشأ عنها تفرعات جانبية أثناء تفاعلها مع الأحاديات المضافة إلى وسط التفاعل كما يتضح من المعادلتين التاليتين:

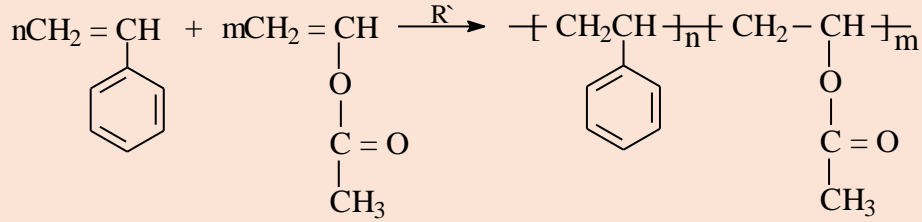


(Polystyrene -p- acrylonitrile)
copolymer

ومن الجدير بالذكر أنه في البلمرة المشتركة لا يمكن للأحاديات المختلفة والمتباينة في فعاليتها أن تكون بوليمر تأزري كالمعتاد وإنما تتبلر الأحاديات المتجانسة الأكثر فعالية فيما بينها ثم تتحد مع غيرها ، من ذلك مثلاً أن الستيرين إذا وضع مع خلاات الفايثيل وبوجود جذور حرة كبادئات للتفاعل فإن أحاديات الستيرين (الأكثر فعالية) تتبلر في أول الأمر مكونة بولي ستيرين ، حتى إذا استهلكت جزيئات الستيرين بدأت جزيئات خلاات الفايثيل في التبلر نتيجة لتفاعلها مع المراكز الفعالة الموجودة على سلاسل بولي ستيرين . يعود السبب في هذه الظاهرة إلى أن حلقة البنزين في جزيء الستيرين تساعد عادة على استقرار الجذر الناتج حيث يدخل معها الجذر في حالة طنين الأمر الذي يزيد من فعالية جزيئات الستيرين الأحادية تجاه الجذور الحرة (بادئات التفاعل) وينتج عن ذلك بوليمر متجانس من بولي ستيرين يليه نشوء بوليمر متجانس آخر من خلاات الفايثيل المتعدد ناتج عن بلمرة الأحاديات الأقل فعالية والسبب

البلمرة المشتركة (التآزريه)

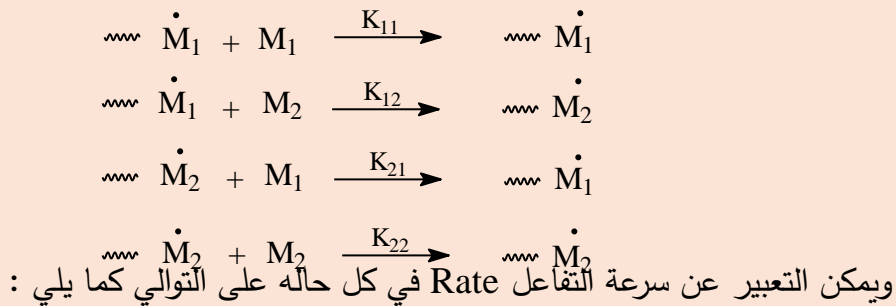
في أنها أقل فعالية أن مجموعة الخلايا لا تساعد على استقرار الجذر المتكون وهذا ييسر التحام جزيئات الستيرين الأكثر فعالية .



٣.٣ معادلة البلمرة المشتركة

Copolymerization Equation

القص من إيجاد معادلة البلمرة المشتركة هو الحصول على العلاقة بين نسب فعالية وتركيز الجزيئات الأحادية المشتركة في البلمرة وبخاصة ما يتعلق منها بالبلمرة عن طريق ميكانيكية الجذور الحرة وإذا أُمعن النظر في البلمرة المشتركة التي تحصل بين الوجدتين M_1 و M_2 فسيلاحظ أن هناك نوعين من المراكز الفعالة في سلاسل البوليمر المتكونة. نوع ينتهي بالوحدات البنائية M_1 والنوع الآخر ينتهي بالوحدات البنائية M_2 فإذا افترض أن فعالية المراكز الفعالة المتكونة تعتمد على طبيعة أحادي الجزيء المكون للسلسلة البوليمرية النامية فإنه ينشأ في مرحلة الانتشار أربعة احتمالات من التفاعلات كما يلي :



البلمرة المشتركة (التأزير)

- في حالة الاحتمال الأول سرعة التفاعل هي: (1) --- $K_{11} [\dot{M}_1] [M_1]$
في حالة الاحتمال الثاني سرعة التفاعل هي: (2) --- $K_{12} [\dot{M}_1] [M_2]$
في حالة الاحتمال الثالث سرعة التفاعل هي: (3) --- $K_{21} [\dot{M}_2] [M_1]$
في حالة الاحتمال الرابع سرعة التفاعل هي: (4) --- $K_{22} [\dot{M}_2] [M_2]$

تعبّر $K_{22}, K_{21}, K_{12}, K_{11}$ عن ثوابت سرع التفاعلات السابقة.

وفي حالة التوازن Steady state يكون تركيز كل من السلاسل التي تنتهي بالجزر M_1 والسلاسل التي تنتهي بالجزر M_2 ثابتة أي أن سرعة التفاعل في الاحتمال الثاني (2) مساوية لسرعة التفاعل في الاحتمال الثالث أو:

$$K_{21} [\dot{M}_2] [M_1] = K_{12} [\dot{M}_1] [M_2]$$

هذا ويمكن التعبير عن سرعة اختفاء الجزيئات الأحادية السابقة بنوعيتها والتي تمثل أيضاً سرعة دخول أحاديات الجزيء في تركيب البوليمر المشترك كما يلي :

$$\frac{-d [M_1]}{dt} = K_{11} [\dot{M}_1] [M_1] + K_{21} [\dot{M}_2] [M_1]$$

$$\frac{-d [M_2]}{dt} = K_{12} [\dot{M}_1] [M_2] + K_{22} [\dot{M}_2] [M_2]$$

فإذا ما قسمت إحدى المعادلتين هاتين على الأخرى (مع مراعاة حالة التوازن) ثم عوضت قيم ثوابت التوازن بالرمز r حيث r تمثل نسب فعالية الجزيئات الأحادية أي:

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

البلمرة المشتركة (التأزير)

فإنه يمكن الحصول على معادلة تعبر عن تركيب البوليمر المشترك وتسمى

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization equation

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}$$

تعبّر $d[M_1]$ و $d[M_2]$ عن نسبة الأحاديين M_1 و M_2 في البوليمر المشترك على التوالي وهذه النسبة تعتمد على تركيز الأحاديين . تعرف r_1 و r_2 عادة بنسب فعالية الوحدات البنائية Reactivity ratio وهذه النسبة ذات تأثير كبير على نوع وتركيب البوليمر المشترك الناتج. هذا ويمكن تطبيق هذه المعادلة أيضاً على البلمرة الأيونية.

مما يجدر ذكره أن ثابت سرعة التفاعل لكل من مرحلة بدء التفاعل ومرحلة انتهاء التفاعل لم تظهر في المعادلة مما يعني أن تركيب البوليمر المشترك لا يتأثر بسرعة التفاعل أو المذيبات إلا أن هناك تأثيراً فعلياً في قيم r_1 و r_2 عندما تكون ميكانيكية البلمرة أيونية.

٣.٤ نسب فعالية الأحاديات

Monomers Reactivity Ratios

تعرف نسب فعالية الأحاديات r على أنها نسبة ثابت سرعة تفاعل جذر من الأحادي الأول عند إضافته لجزيء أحادي من النوع نفسه إلى ثابت سرعة تفاعل جذر من الأحادي الأول عند إضافته لجزيء أحادي من نوع آخر كما يلي:

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

K تعبر عن ثابت سرعة التفاعل rate constant

تتراوح قيمة r عادة بين الصفر والواحد الصحيح، وإذا زادت قيمة r عن الواحد الصحيح فهذا يعني أن المركز الفعال ينشط بإضافة وحدة بنائية من نفس النوع أما عندما تكون r مساوية صفراً فهذا يعني أن الأحاديات لا يمكن أن تتبلمر بمفردها إلى بوليمر متجانس . تجدر الإشارة إلى أنه عندما تكون نسب فعالية إحدى الأحاديات مختلفة عن غيرها بحيث تكون إحداها أكبر من الواحد الصحيح ($r_1 > 1$) والأخرى أصغر من الواحد الصحيح ($r_2 < 1$) فإن البوليمر المشترك المتكون سيحتوي على نسب أعلى من الأحاديات الأكثر فعالية موزعة في سلسلة البوليمر بشكل عشوائي . أو بعبارة أخرى عندما تكون $r_1 > 1$ فإن ذلك يعني أن الجذر M_1 يفضل إضافة M_1 وعندما تكون $r_2 < 1$ فإن ذلك يعني أن الجذر M_1 يفضل إضافة M_2 وفي الغالب لا تتأثر نسب الفعالية بوجود المثبطات والمذيبات وعوامل انتقال السلسلة .

على ضوء ما سبق فعند إجراء البلمرة المشتركة فإنه يمكن تصنيف البوليمرات المشتركة في ثلاثة أنواع وذلك اعتماداً على قيمة حاصل ضرب نسب الفعالية (r_1 و r_2) وهذه القيمة قد تكون مساوية للواحد الصحيح أو أصغر من الواحد أو أكبر منه حيث تتكون بوليمرات مشتركة مثالية أو تناوبية أو كتلية.

★ البوليمرات المشتركة المثالية Ideal Copolymers

إذا نشطت المراكز الفعالة لدى إضافة أي من الأحاديات تحت نفس الظروف فإن البوليمر المشترك المتكون يصبح مثالياً وفي هذه الحالة تكون قيمة نسب فعالية الأحاديات مساوية للواحد الصحيح أي أن: $1 = r_1 r_2$ أو

$$r_2 = \frac{1}{r_1} \quad \text{وتصبح:} \quad \frac{K_{22}}{K_{21}} = \frac{K_{12}}{K_{11}} \quad \text{كما يحصل في البلمرة الأيونية (انيونية وكاتيونية) .}$$

★ البولييمرات المشتركة العشوائية Random copolymer

عندما تكون نسب فعالية الأحاديات متساوية تقريباً أي أن $r_1 = r_2 = 1.0$ ففي هذه الحالة يمكن القول أن نسبة الوحدات البنائية في البوليمر المشترك مساوية إلى نسب الأحاديات في مزيج البلمرة تقريباً مع ترتيب تلك الوحدات بشكل عشوائي في سلسلة البوليمر .

من الأمثلة على هذا النوع من البولييمرات المشتركة بلمرة الـ أكريلونتريل

$$r_1 = 0.84 \text{ وكلوريد الفينيلدين vinylidene chloride } r_2 = 0.99$$

★ البولييمرات المشتركة المتناوبة Alternating Copolymers

يكون البوليمر المشترك متناوباً عندما يبدي كل مركز فعال ميلاً تاماً للارتباط بالجزئيات الأحادية من نوع مخالف وفي هذه الحالة يجب أن تكون نسب فعالية الأحاديات r_1 و r_2 أقل من واحد. بل ينبغي أن تكون قيمة r_1 و r_2 صفراً إذا ما أُريد أن تكون الوحدات البنائية متناوبة تناوباً تاماً وكاملاً أضف إلى ذلك أن تركيب البوليمر المشترك الناتج لا يقوم على النسب المولية للأحاديات الداخلة في التفاعل.

ومن الأمثلة على الأحاديات الداخلة في تكوين هذا النوع من البولييمرات كل

من الستيرين styrene ($r_1 = 0.01$) مع بلاماء حمض المالك ($r_1 = 0.00$)

maleic anhydride ومثيل أكريلونتريل methyl acrylonitrile ($r_2 = 0.15$)

مع مثيل ستيرين methyl Styrene ($r_1 = 0.21$) وكذلك الأكريلونتريل ($r_1 =$

acrylonitrile 0.04) مع ستيرين ($r_1 = 0.4$) . ومما يجدر ذكره أن معظم

حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية (ذات السلوك

العشوائي) والمتناوبة (ذات السلوك المتبادل) أي أن $0 < r_1 r_2 < 1$ ويمكن

القول أنه عندما تكون قيمة $r_1 = r_2 = 1$ أو $r_1 = r_2 = 1$ تكون البلمرة مثالية

تماماً وعندما تكون القيمة مساوية الصفر أو $r_2 = r_1 = 0$ أو $r_2 = r_1 = 0$

تكون البلمرة متناوبة تماماً بحيث لا تتعدى قيمة $r_1 \times r_2$ الواحد الصحيح أو الصفر على التوالي كما سبق ذكره ، أما عندما تكون قيمة $r_1 \ll 1$ و $r_2 \gg 1$ فيميل المركز الذي تكون أحاديته أكثر فعالية إلى ضم الأحاديات من نوعه ويتكون بوليمر متجانس من كلا النوعين من الأحاديات . من الأمثلة على هذه البلمرة بلمرة الستيرين $r_1 = 55$ مع خلات الفايثيل vinyl ($r_1 = 0.01$) acetate بميكانيكية الجذور الحرة .

★ البوليمرات المشتركة الكتلية Block Copolymer

عندما تكون قيمة كل من r_1, r_2 أكبر من الواحد ($r_1 r_2 < 1$) فإن المراكز الفعالة تميل إلى ضم الأحاديات من النوع نفسه مكونة سلاسل بوليمرية تحتوي على كتل من الوحدات البنائية المتماثلة أو مزيج من نوعين من السلاسل البوليمرية المتجانسة (Homopolymers) ، وحيث أن العمر الزمني للسلاسل النامية باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة قصير جداً فإنه يفضل استخدام العوامل المساعدة غير المتجانسة التناسقية Coordination catalysts .

عندما تكون كل من نسب فعالية الجزيئات الأحادية أكبر بكثير من الواحد أي $r_1 \ll 1, r_2 \ll 1$ فإنه يتكون نوعان من البوليمرات المتجانسة أي أن كل مركز فعال يضم الأحاديات من نوعه ذاته فيتكون بوليمر متجانس بدلاً من بوليمر مشترك.

عندما يكون $r_1 \ll 1, r_2 \gg 1$ فإن البوليمر الناتج يكون غنياً بالوحدات البنائية من النوع M_1 (حيث $r_1 \ll 1$) حتى ولو وجدت تراكيز ضعيفة من الأحاديات M_1 مقارنة بـ M_2 ومن الأمثلة على هذا النوع تلك البوليمرات التي تنتج من بلمرة الأكريلونتريل ($r_1 = 44$) مع خلات الفايثيل $r_2 = 0.06$ وبلمرة الستيرين $r_1 = 55$ مع خلات الفايثيل $r_2 = 0.01$.

٣.٥ العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بوساطة الجذور الحرة Factors Affecting Free Radical Copolymerization

تعتبر البلمرة المشتركة القائمة على الجذور الحرة ذات أهمية كبيرة على النطاق الصناعي، هذا ما يدعو أن تُدرس العوامل المؤثرة على تلك البلمرة وبخاصة فيما يتعلق بنسب فعالية الوحدات البنائية على تركيب البوليمر التأزري الناتج أما هذه العوامل فهي تأثير ظروف التفاعل (مثل طبيعة وسط التفاعل ودرجة الحرارة والضغط) وتأثير الطين والإعاقة الفراغية والقطبية.

١- تأثير ظروف التفاعل Effect Of Reaction Condition

لا تتوقف البلمرة المشتركة القائمة على الجذور الحرة على مرحلة بدء التفاعل مهما كانت طبيعة بادئات التفاعل (حرارية أو ضوئية أو غيرها) ولا على مرحلة إنهاء التفاعل كما أنها لا تتأثر بشكل كبير على طبيعة وسط التفاعل وإنما تتأثر بكل من درجة الحرارة والضغط العالين.

• تأثير طبيعة وسط التفاعل

إن قيمة نسب فعالية الوحدات البنائية وتركيب البوليمر المشترك الناتج لا يتغيران بتغير نوع التقنية في البلمرة المشتركة سواء تمت البلمرة المشتركة عن طريق تقنية بلمرة الكتلة أو البلمرة في المحاليل أو العوالق أو في المستحلبات أو في مذيبات مختلفة الاستقطاب dielectric constant كالبنزين والأسيتونترايل acetone أو حتى الميثانول الذي يكون فيه البوليمر المكون من الستيرين ومثيل مث أكريليت غير ذواب. هذا وقد وجدت حالات شاذة يكون فيها البوليمر التأزري الناتج في وسط مستحلب أو معلق مختلفاً في تركيبه عن البوليمر التأزري الناتج عن طريق الكتلة أو في المحاليل. قد يعود السبب في

ذلك إلى الاختلاف في قابلية ذوبان الجزيئات الأحادية في الوسط المستحلب أو المعلق أو إلى الاختلاف في سرعة انتشار الوجدتين البنائيتين في الدقيقات الغروية micells.

• تأثير درجة الحرارة

تعتبر درجة حرارة وسط التفاعل ذات تأثير قليل على نسب فعالية الأحاديات وعلى تركيب البوليمر الناتج ذلك لأنه وجد أن قيم r_1 و r_2 لكل من الستيرين ومثيل مث أكريليت عند درجات حرارة مختلفة هي كما يلي :

$$r_1 = 0.52 \text{ و } r_2 = 0.46 \text{ عند درجة حرارة } 60^\circ \text{ م}$$

$$r_1 = 0.59 \text{ و } r_2 = 0.54 \text{ عند درجة حرارة } 131^\circ \text{ م}$$

إذ أن زيادة درجة الحرارة يقلل من انتقائية البوليمر المشترك الناتج حيث تقترب نسب فعالية الأحاديات من الوحدة وينتج عن ذلك تناقص في ميل المركز الفعال للتفضيل بين أي من الأحاديين أثناء البلمرة المشتركة.

• تأثير الضغط Effect of pressure

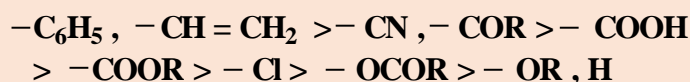
يشبه تأثير الضغط تأثير درجة الحرارة حيث تعمل زيادة الضغط على نقصان انتقائية البلمرة المشتركة بتحويل قيمة نسب الفعالية نحو البلمرة المشتركة المثالية فلقد وجد على سبيل المثال أن قيمة حاصل ضرب نسب الفعالية r_1 , r_2 لمثيل مث أكريليت مع أكريلونتريل تتغير من 0.16 تحت ضغط جوي واحد إلى 0.54 تحت 100 ضغط جوي وإلى 0.91 تحت 1000 ضغط جوي . ومن الجدير بالذكر أن الضغط يؤثر على فعالية الجذور الحرة بدون أي تغيير في فعالية الأحاديات.

٢- تأثير الطنين (الرنين) Resonance

تعمل المجموعات البديلة (في جزيء الإيثيلين الأساس) على زيادة فعالية الأحاديات فلقد وجد أن فعالية الأحاديات تجاه الجذر الحر تزداد بزيادة ثبات التراكيب الطنينية (الرنينية) للجذر الحر المتكون ويعبر عادة عن فعالية الأحاديات بمقلوب نسب فعالية الأحاديات وهذه تمثل النسبة بين سرعة تفاعل الجذر الحر مع جزيء أحادي من نوع آخر وسرعة تفاعله مع وحدة بنائية من نوعه نفسه أي أن :

$$1/r = \frac{K_{12}}{K_{11}}$$

لقد أثبتت الدراسات أن المجموعات البديلة التالية تزيد من فعالية الأحاديات حسب الترتيب التالي:



إن تأثير المجموعات البديلة على فعالية الجذر المتكون أكبر منها في التأثير على فعالية الأحاديات نفسها فمثلاً نجد أن جذر خلات الفايثيل أكثر فعالية من جذر الستيرين تجاه جزيء أحادي معين بمقدار يتراوح من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ مرة بينما وجد أن فعالية الستيرين كجزيء أحادي تكون أكبر من فعالية خلات الفايثيل بمقدار يتراوح بين ٥٠ إلى ١٠٠ مرة.

٣- تأثير الإعاقة الفراغية

تتأثر سرعة تفاعل الأحاديات مع الجذور الحرة المتكونة بعامل الإعاقة الفراغية حيث تقل فعالية تلك الأحاديات تجاه الجذر الحر النامي فمثلاً عند تفاعل الستيرين مع كل من رباعي كلوريد الإيثيلين وثنائي كلوريد الإيثيلين وأحادي كلوريد الإيثيلين نجد أن رباعي كلوريد الإيثيلين أقل فعالية من ثنائي

كلوريد الإثيلين وهذا أقل فعالية من أحادي كلوريد الإثيلين كما يتضح من الجدول رقم (٣.٥.١).

وتجدر الإشارة هنا أن وجود ذرتي الكلور على ذرة كربون واحدة في كلوريد الفايينيلين تزيد من فعالية الأحاديات مقارنة بكلوريد الفايينيل كما أن المتماكب ترانز ١، ٢-ثنائي كلوريد الإثيلين trans1,2-dichloro ethylene أكثر فعالية من سيز ٢.١-ثنائي كلوريد الإثيلين تجاه الجذور الحرة وذلك لأنه يتعذر على المتماكب سيز تكوين شكل مستوي Coplanar في الحالة الانتقالية الضرورية لثبات الجذر الجديد المتكون عن طريق الطنين مع الذرة البديلة.

جدول رقم (٣.٥.١) يبين ثابت سرعة تفاعل جذر الستيرين الحر مع بعض الأحاديات ذات المجموعات البديلة.

ثابت سرعة تفاعل الوحدات البنائية مع جذر البولي ستيرين الحر	التركيب الكيميائي	الوحدة البنائية
8.7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	أحادي كلوريد الإثيلين
3.9	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	ترانس-1,2-ثنائي كلوريد الإثيلين
0.7	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	رباعي كلوريد الإثيلين

٤- تأثير القطبية

تتأثر فعالية الأحاديات تجاه تفاعلات البلمرة التأزريه بقطبية تلك الوحدات، فزيادة الفرق بين قطبية الأحاديات تؤدي إلى تكوين بوليمر مشترك متبادل (متناوب)، كما هو الحال في بلمرة الاكريلونتريل مع البوتاديين حيث أن حاصل ضرب r_1 و r_2 مساوياً للصفر .

وعند تقارب قطبية الأحاديات فإنه يتكون بوليمر تأزري مثالي مثل البوليمر التأزري المكون من الأكريلونتريل مع مثيل فينيل كيتون $\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$ حيث أن حاصل ضرب r_1 و r_2 مساوياً للواحد . Methyl Vinyl Ketone

٣.٦ العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الأيونية

Factores Affecting Ionic Copolymerization

بخلاف ما درسناه في البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة فإن البلمرة الأيونية تعتبر متخصصة فهناك عدد من الجزيئات الأحادية مقتصرة على البلمرة الكاتيونية وأخرى مقتصرة على البلمرة الأنيونية حسب طبيعة المجموعات البديلة التي قد تكون مجموعات دافعة للإلكترونات تثبت الشحنة الموجبة أو قد تكون مجموعة ساحبة للإلكترونات تثبت الشحنة السالبة ، كما أن نسب فعالية الجزيئات الأحادية تتوقف على طبيعة أو نوع بادئات التفاعل المستخدمة وعلى ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطيبتة وطبيعة الأيون المرافق ودرجة الحرارة وعلى قوة المجموعات البديلة (سواء كانت دافعة أو ساحبة للإلكترونات) . كما تتوقف نسبة فعالية الجزيئات الأحادية على مدى قابلية المجموعات البديلة على زيادة ثبات الأيون الناتج بواسطة الطنين، وكما هي الحال في البلمرة بواسطة الجذور الحرة فإن ازدياد الدعامة الفراغية تقلل من فعالية الجزيئات الأحادية في البلمرة المشتركة الأيونية. هذا وفي البلمرة المشتركة الأيونية تكون فعالية الجزيئات الأحادية تجاه المراكز الفعالة النامية متقاربة أي أن البلمرة المشتركة الأيونية تميل بشكل عام نحو البلمرة المشتركة المثالية.

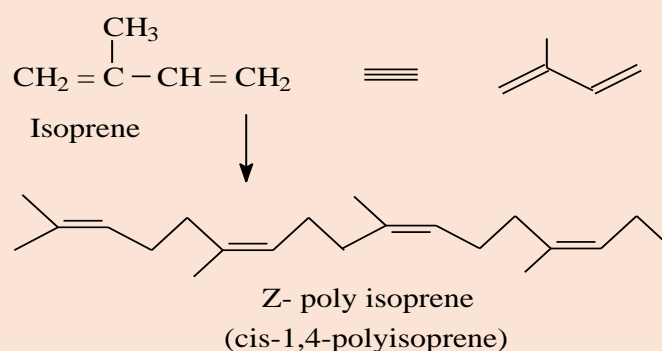
بلمرة الجزيئات ذات الرابطتين الثنائيتين

Diene Polymerization

تعرف البوليمرات الناتجة من بلمرة الجزيئات الأحادية ذوات الرابطتين الثنائيتين بالمطاط ومصدر هذه البوليمرات إما أن تكون مصدر طبيعي أو يتم إنتاجها بطرق صناعية، وتبرز أهميتها في كونها تدخل في تصنيع عدد كبير من المنتجات المستخدمة تجارياً كالإطارات والأصماغ واللواصق... الخ.

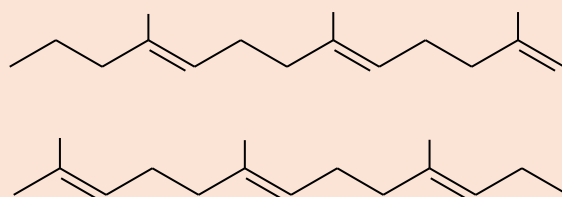
٤.١ المطاط الطبيعي Natural Rubber

يتكون المطاط الطبيعي أساساً من سلاسل هيدروكربونية لها أوزان جزيئية عالية وكل سلسلة تتألف من وحدات بنائية (أساسها جزيئات الأيزوبرن) يبلغ عدد وحدات كل سلسلة من هذا النوع من ١٠٠٠ إلى ٥٠٠٠ وحدة بنائية وتتخذ الذرات فيما بينها وضعاً فراغياً على هيئة سيز (z) cis.



بلمرة الجزيئات ذات الرابطين الثنائيتين

يسمى هذا النوع من المطاط بمطاط هيفا Hevea Rubber وهو أقل كثافة من نظيره مطاط جوتا بيرشا Gutta Percha Rubber (صمغ جاوه) الذي يتكون أساساً على هيئة ترانز ٤.١ trans 1,4 Configuration والذي يمتاز بوزن جزيئي عال يصعب قياسه كما أن صلابته شديدة وذلك لتلاصق جزيئاته بعضها ببعض بحيث تبدو مجموعتها الميثيل الجانبية وكأنها واقعة في ثنايا المتعرج للسلسلة المجاورة .

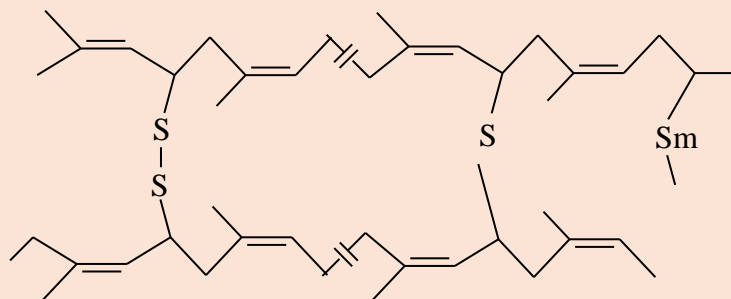


E- poly isoprene

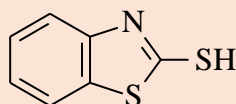
يستخرج المطاط الخام عن طريق إحداث قطع في جذع شجرة المطاط فيسيل مستحلب المطاط Rubber Latex وهو عبارة عن معلق غروي من الأيزوبرن ، يسهل تخثره Coagulation إلى مادة أطلق عليها باللغات الأجنبية كاوتشوك Caoutchouc وهذه الكلمة مكونة من مقطعين هما (كاو) ومعناها دموع و (أتشو) ومعناها الخشب أو الشجرة وقد دمج الأوروبيون هاتين الكلمتين لتصبح كاوتشوك أي دموع الشجر وقد بقيت استعمالات المطاط الطبيعي محدود في بداية القرن التاسع عشر إذ كان من المتعذر استخدامه في وضعه الطبيعي القاس الهش في البلاد الباردة واللين اللزج في البلاد الحارة مما حد من استخدامه في عمل أشكال وأجسام وفقاً لحاجة الإنسان فضلاً عن أن ما كان يعمل منه لم يكن ليعيش طويلاً هذا ولقد أمكن تحسين صفات المطاط عن طريق الفلكنة Vulcanization التي اكتشفها بالمصادفة شارلز قودبير Charles Good Year (١٨٣٤م) لدى معاملته المطاط الطبيعي بالكبريت (S₈) فقد وجد أن ذلك يقلل من قساوة المطاط ويزيده مرونة Elasticity وبهذا ينتج بوليمر أقوى نتيجة لتشكل روابط موصلة بين سلاسل البوليمر عن طريق ذرات

بلمرة الجزيئات ذات الرابطتين الثنائيتين

الكبريت تمتد هذه السلاسل أثر ذلك في ثلاث اتجاهات Three dimensional network . من حسنات الفلكنة أن بوليمراتها الناتجة إذا شددت أستطالت وعندما يزول عنها الشد ترجع إلى وضعها الأصلي وهذا يعني أنه لا يحصل لها تمزق يفسد طبيعتها وخصائصها.



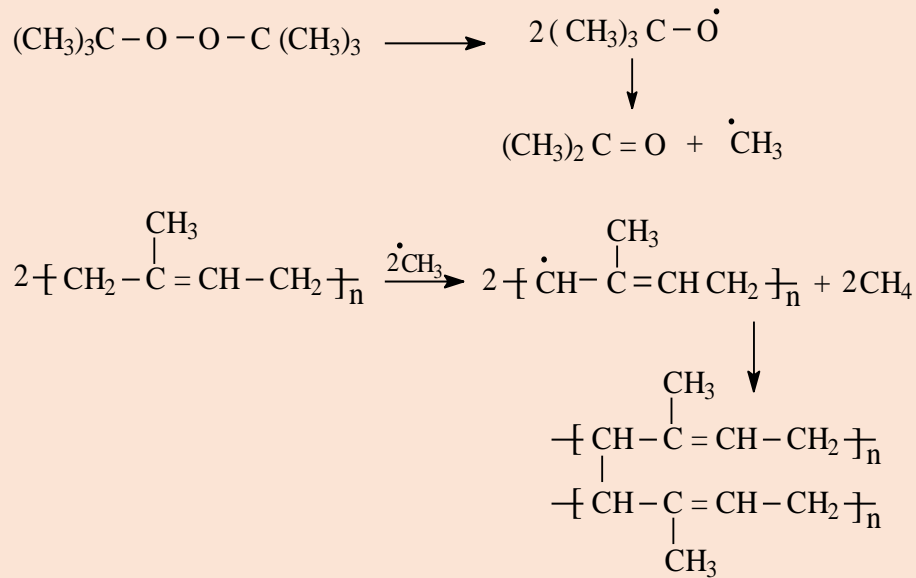
تجدر الإشارة هنا أنه إذا ما ازداد عدد الروابط الموصلة بين السلاسل عن حد معين فإن المطاط يتحول إلى مادة صلبة ويفقد خواصه المطاطية من أجل ذلك كثيراً ما تتم الفلكنة بالكبريت عند درجة حرارة عالية (١٥٠ م°) ويبطء أما إذا أريد الأسراع بالفلكنة بالكبريت فيضاف مركبات مساعدة منشطة مثل مركب ميركبتو بنزوثيازول أو مخلوط الخارصين وحمض دهني .



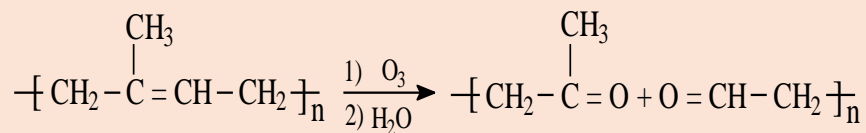
Mercaptobenzothiazole (MB)

لا تقتصر عملية الفلكنة على مادة الكبريت إذ يمكن استخدام مركبات أخرى مثل فوق الأوكسيد (البيروكسيدات) حيث يعمل جذر فوق الأوكسيد على نزع هيدروجين مجموعة المثلين في سلسلة البوليمر لتعطي بوليمر يحتوي على جذر حر يخضع للاتحاد مع جذر مركب مماثل.

بلمرة الجزيئات ذات الرابطتين الثنائيتين



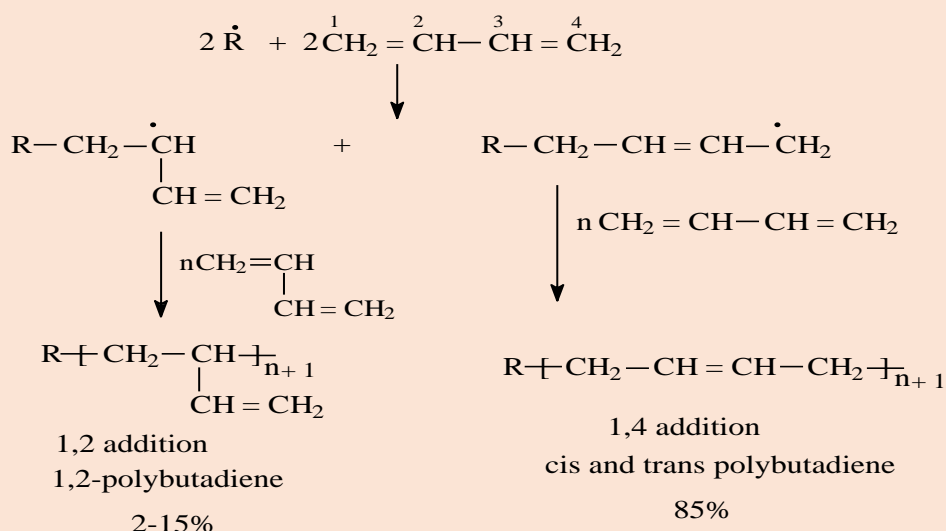
تجدر الإشارة هنا أيضاً إلى أن إطارات السيارات المصنوعة من المطاط تفقد مرونتها بمرور الزمن وتصبح يابسة وهشة وتتشكل فيها شقوق صغيرة وذلك بسبب التحلل بوساطة الأوزون والرطوبة الموجودة في الجو وينتج من ذلك أن تتجزأ السلاسل الطويلة إلى سلاسل صغيرة كما يتضح من المعادلة التالية :



٤.٢ المطاط الصناعي Synthetic Rubber

يشكل المطاط الصناعي الآن حوالي ٧٠ ٪ من المطاط المتداول بين الناس ويحضر إما من بلمرة الأليفينات أحادية الرابطة الثنائية مثل الإيزوبوتلين isobutylene أو من الأوليفينات التي تتضمن روابط مضاعفة على التناوب Conjugated diene مثل البوتاديين والإيزوبرن كما يمكن تحضيره عن طريق البلمرة المشتركة بين الأوليفينات أحادية الرابطة المزدوجة كالستيرين والأوليفينات ثنائية الرابطة المزدوجة كالبوتاديين.

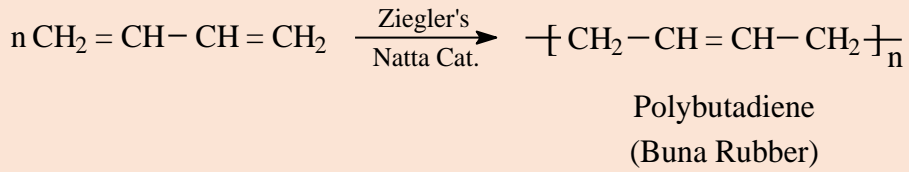
هذا وتعتبر ميكانيكية بلمرة الديينات المتناوبة Conjugated dienes أكثر تعقيداً من الأحاديات التي تحتوي رابطة ثنائية واحدة وذلك من ناحية الاندماج بين الأحاديات monomers وعندما يتم إختيار البوتاديين Butadiene على سبيل المثال فإن عملية البلمرة قد تأخذ مسارين فإما أن تكون على هيئة الإضافة ٢.١ (1,2 addition) أو الإضافة ٤.١ (1,4 addition) معطية في الإضافة الأخيرة المتشكلين سيز وترانز trans-1,4 addition و cis-1,4 addition وتعتمد طبيعة النواتج على ظروف البلمرة . كما يلي:



من الأمثلة على أنواع المطاط الصناعي ما يلي:

١ - مطاط بولي بوتاديين (PB) Polybutadiene rubber

وهو من أهم أنواع المطاط ويمثل أكثر من نصف الإنتاج الكلي للمطاط بأنواعه المختلفة يتم تحضيره عن طريق بلمرة البوتاديين باستخدام العوامل المنشطة التناسقية كعوامل تسيجلر وناتا التي تعمل على جعل الوضع الداخلي للذرات في الفراغ مشابهة للوضع في المطاط الطبيعي أي على هيئة سيز cis configuration وأهم العوامل المنشطة المستخدمة تجارياً هي مركبات المعادن الانتقالية كالتيتانيوم Ti والكوبالت CO والنيكل Ni مع الكيلات الألومنيوم كمواد تآزرية Cocatalyst .



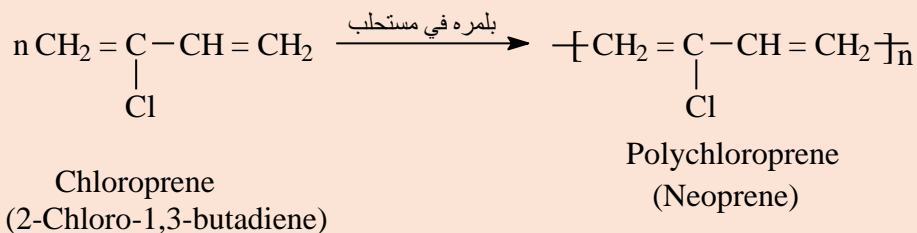
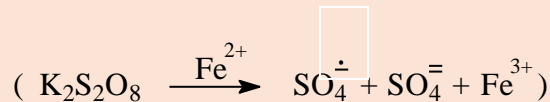
هذا ونتيجة للمرونة العالية لهذا المطاط فإنه يتم خلطة مع نوع آخر من المطاط يسمى ستيرين بوتاديين لإنتاج إطارات السيارات، والمطاط البديل لهذا النوع هو المطاط المشتق من البوتاديين نفسه والمسمى بالكوروبرن (النيوبرن).

٢ - مطاط بولي كلوروبرن (النيوبرن) poly chloroprene (neoprene)

يعتبر هذا المطاط أقدم أنواع المطاط الصناعي والوحدات البنائية لهذا النوع من المطاط مكونة أساساً من الجزيئات الأحادية (-1,3-chloro-butadiene) وتسمى بالكوروبرن Chloroprene وتسمى أيضاً بالنيوبرن neoprene ويتم تحضير هذا المطاط بلمرة تلك الأحاديات في مستحلب الماء بوساطة مادة نشطة ذوابة في الماء مثل فوق كبريتات البوتاسيوم

بلمرة الجزيئات ذات الرابطين الثنائيتين

potassium persulfate $K_2S_2O_8$. وهذه المادة مولده للجذور الحرة بوجود أيونات الحديدوز.

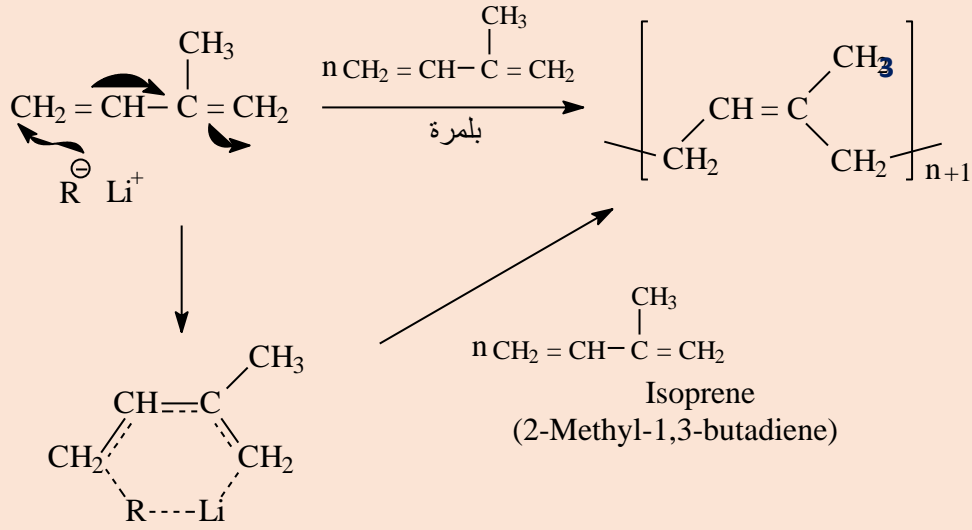


يمتاز هذا المطاط على المطاط الطبيعي بمقاومته للزيت والجازولين والمذيبات العضوية الأخرى كما أنه يقاوم التآكل إلا أنه لا يتصف بمرونة المطاط الطبيعي ولذلك يستخدم في صنع كعوب الأحذية وفي إنتاج السلع الميكانيكية والإطارات والسيور الناقلة.

٣- مطاط بولي أيزوبرن Polyisoprene

يطلق على هذا النوع من المطاط اسم المطاط الصناعي ويجري إنتاجه بكثرة في دول الكتلة الشرقية إلا أن تكاليف إنتاجه مرتفعة نسبة لارتفاع تكاليف تصنيع الايزوبرن ، يتم تحضير هذا النوع من المطاط باستخدام ن- بوتيل الليثيوم n-butyl lithium كبادئ للتفاعل فينتج بوليمر بأخذ الوضع الفراغي سيز Cis بنسبة كبيرة جداً ويعود وجود هذا الوضع الفراغي إلى مقدرة الكيل الليثيوم على حمل جزيئات الايزوبرن على هيئته شبيهه بالسيز cisoid مكونة معقد باي picomplx كما يتضح مما يلي :

بلمرة الجزيئات ذات الرابطتين الثنائيتين



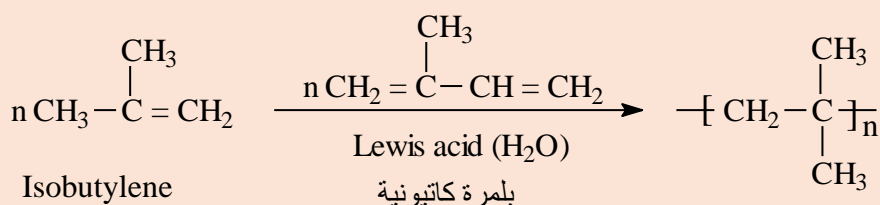
picomplex (cisoid)

هذا ويمكن كذلك استخدام عوامل تسيجلر وناتا ($\text{R}_3\text{Al} + \text{TiCl}_4$) لإنتاج المطاط ذي التركيب البنائي الذي على هيئة سيز cis (أو z) بناتج يصل إلى ٩٩٪. ويتوقف الناتج على نسبة Al / Ti فكلما زادت هذه النسبة عن واحد فإنه تسود البوليمرات ذات الهيئة الفراغية سيز وإذا قلت النسبة عن الواحد فإن نسبة البوليمرات الناتجة على هيئة ترانز تزداد ومما يجدر ذكره أن البوتادايين لا يسلك مسلك الإيزوبرن في تفاعلاته مع ألكيلات الليثيوم لتكوين المطاط لأن جزيئات البوتادايين توجد على هيئة شبيهة بـ ترانس أويد transoid في درجات الحرارة العادية مما يصعب معه نشوء حالة وسطية مشابهة للحالة الوسطية التي تتكون بين ألكيلات الليثيوم والإيزوبرن .

يستخدم مطاط الإيزوبرن في صناعة إطارات السيارات والطائرات وحلقة رضاعات الأطفال واللواصق والقفازات المطاطية الطبية وأنايب حقن المواد الغذائية للمرضى.

٤ - مطاط بوتيل Butyl Rubber

ينتج هذا النوع من المطاط عند بلمرة أحاديات الأيزوبوتلين بطريقة البلمرة الكاتيونية وذلك باستخدام حموض لويس كعوامل مساعده مع قليل من الماء كمادة تآزرية منشطة Cocatalysts وعند درجات حرارة منخفضة هذا ويتم إدخال رابطة ثنائية في البوليمر الناتج عن طريق إضافة كمية قليلة من الإيزوبرن أثناء البلمرة وذلك حتى يمكن فلكنته وتقسيته واحداث الشكل الهندسي cis الذي يميز المطاط .



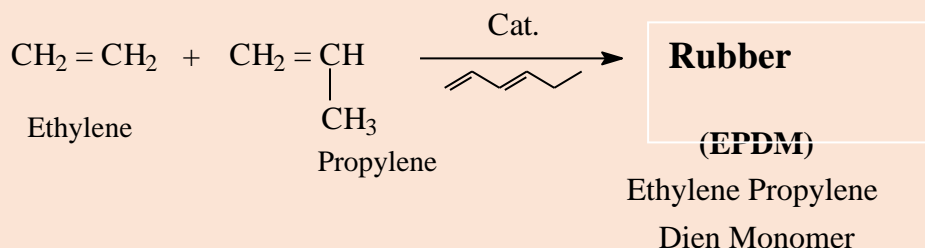
يمتاز هذا النوع من المطاط بأنه يتحمل قوة شد كبيرة كما أن له مقاومة كبيرة لتسرب الغازات لعدم وجود روابط غير مشبعة لذا فإنه يستخدم في إنتاج الأنابيب الداخلية للإطارات أو لطلاء الطبقة الداخلية من الإطارات غير الأنبوبية Tubless وكغطاء للكابلات والبضائع الميكانيكية .

٥ - مطاط ستيرين بوتاديين Styrene-Butadiene Rubber (SBR)

يعتبر هذا المطاط من أهم أنواع المطاط الصناعي المستخدم في صناعة إطارات السيارات بسبب صفاته الفيزيائية والميكانيكية الجيدة ولرخص تكاليفه ويشكل حوالي ٦٠ ٪ من إنتاج المطاط العالمي وينتج عن طريق البلمرة المشتركة بين ٣.١ بوتاديين 1,3-Butadiene والستيرين Styrene بنسبة ١:٣ باستخدام عامل حفز تناسقي أو حفز أنيوني في محلول Solution كذلك يمكن استخدام جذور حرة كجذر براكسيد لبدء البلمرة في مستحلب Emulsion .

٧- مطاط إيثيلين بروبيلين (EPDM) Ethylene Propylene Rubber

يعمل هذا المطاط عن طريق بلمرة الإيثيلين مع البروبيلين بوساطة البلمرة في محلول Solution عند درجات حرارة منخفضة أو بوجود ألكيلات الألومنيوم ومركبات الفاناديوم (عوامل تسيجلر وناتا) كعامل منشط وبما أن المطاط المنتج لا يحتوي على روابط مزدوجة مما لا يسمح بفلكنته لذلك تتم البلمرة بوجود أحاديات من نوع آخر تحتوي على رابطتين ثنائيتين مثل ٣.١ هكساديين-1,3 Hexadiene حيث يتم الحصول على المطاط الصناعي الذي يمكن فلكنته ويمتاز بتماسكه تجاه الاحتكاك أو البري Abrasion ويستعمل في الأغراض الميكانيكية وفي إنتاج الإطارات وفي صناعة أجزاء الأجهزة وفي طلاء أو تغليف الأسلاك والمحاور Cable وفي صناعة الأحذية وغيرها .



من الجدير بالذكر أن العمليات والاختبارات التي تلي طرق إنتاج المطاط مكنت من تنوع استخدامات المطاط كما يَسرت تصنيع أنواع مختلفة من المطاط ومن هذه العمليات:

★ الفلكنة vulcanization أو التقسية curing:

وهي العملية التي يتم من خلالها ترابط أو تشابك سلاسل الجزيئات للمطاط بروابط كيميائية بوساطة كمية قليلة جداً من الكبريت أو بعض العوامل الأخرى كالبيراكسيدات تكسب المطاط صفات ميكانيكية عالية وتجعله لا يتأثر بالبرودة أو الحرارة العالية

★ إضافة الضمائم (المواد المضافة) additives:

تنقسم الضمائم إلى قسمين: القسم الأول ويشمل المواد المائلة Fillers ،
والقسم الثاني يشمل المواد مضادات الأكسدة ، من الأمثلة على المواد المائلة
كل من : الفحم (الكربون الأسود) وأكسيد الخارصين وسليكات الكالسيوم وثنائي
أكسيد السيلسيوم والتالك talcum وكربونات الكالسيوم .
ومن مضادات الأكسدة مركب Diaryl-p-phenylene diamine .
وتضاف مواد أخرى مثل: اللجنين والنشاء وراتنجات الأمينوبلاست
والفينوبلاست واليودوبلاست كمثبطات عضوية.

موضوعات مختارة

Special Topics

يتطرق البحث في هذا الفصل إلى عدد من الموضوعات الهامة هي الكيمياء الفراغية للبوليمرات والعوائق ومثبطات البلمرة والمواد المضافة وإستخدامات البوليمر .

٥.١ الكيمياء الفراغية للبوليمرات Stereo Chemistry of Polymers

الكيمياء الفراغية للبوليمرات نعني بها وصف العلاقة بين سلاسل البوليمرات التي تتماثل وحداتها البنائية المتكررة في صيغتها الجزيئية وتختلف اشكالها او صيغها البنائية في ترتيب الذرات وفقاً للأبعاد الفراغية الثلاثة ومن ثم تأثير هذا الترتيب على الصفات الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية لتلك البوليمرات، ويعبر عن وصف العلاقة الفراغية هذه بالتشكل أو التماكب، وهو على ثلاثة أقسام:

- التشكل الفني (التكتيكي) Tacticity
- التشكل البنائي Structural Isomerism
- التشكل الهندسي Geometrical Isomerism.

أ) التشكل الفني Tactic isomerism

تتشابه الوحدات البنائية للبوليمرات ذات التشكل الفني Tacticity في صيغها البنائية وتختلف فقط في طريقة ترتيب وتوزيع الذرات أو المجموعات الفرعية في الفراغ على طول السلسلة و تنقسم البوليمرات في هذا النوع إلى قسمين : بوليمرات بترتيب عشوائي Atactic Polymers وبوليمرات بترتيب

موضوعات مختارة

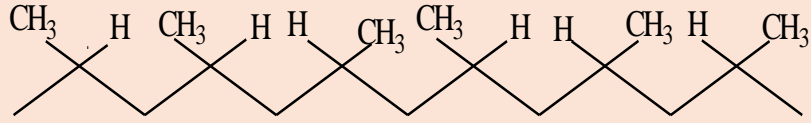
منتظم Tactic polymers وهذا الاختلاف في الترتيب الفراغي للذرات ناتج عن الاختلاف في ظروف البلمرة التي تخضع لها الأحاديات المتماثلة فمثلاً يمكن تحضير بوليمرات بأشكال فراغية عشوائية عن طريق البلمرة بواسطة الجذور الحرة أو البلمرة الأيونية ويمكن تحضير بوليمرات بأشكال فراغية منتظمة وفقاً لطريقة تسجيلرونا التي تتحكم بالترتيب الفراغي الكيميائي Stereo Chemical Control ، تتميز البوليمرات الناتجة بالطريقة الأخيرة بأنها بوليمرات بأشكال فراغية متناسقة Tactic Polymer (أي ليست عشوائية) والبوليمرات بهذا الشكل إما أن تكون ذات ترتيب موحد Isotactic Polymers أو ترتيب تعاقبي Syndiotactic polymers وخير مثال للحصول على بوليمرات هذا النوع من التشكل هو بلمرة الأوليفينات التي تحتوي على بدائل أحادية مثل البروبيلين Propylene وميثيل ميث أكريلات Methyl methacrylate وعدد كبير من المركبات الأوليفينية الأخرى .

ومما يجدر ذكره أن الإثيلين يتبلر بطريقة تسجيلرونا إلا أنه لا ينطبق عليه ماينطبق على البوليمرات ذات الترتيب أو الشكل الفراغي السابق الذكر نظراً لعدم وجود بدائل على البوليمر الناتج.

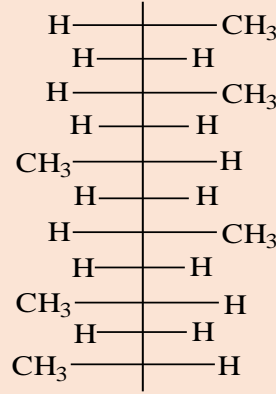
١- البوليمرات ذات التوزيع الفراغي العشوائي Atactic polymers

ليس للبوليمرات هذه ترتيب محدد حيث تصبح المجموعات البديلة مثل $(-CH_3)$ الواقعة على المراكز اليدوية (الكيرالية) Chiral Centre (غير المتناظرة) موزعة توزيعاً عشوائياً على امتداد سلسلة البوليمر الرئيسية. ولو وضعنا الذرات اليدوية (الكيرالية) وفقاً لـ R و S لكان التوزيع R, S, R, R, S, S, R, S, الخ. والبوليمر الناتج له خواص فيزيائية وميكانيكية غير جيدة مقارنة بنظيرتها ويمكن تمثيل الترتيب الفراغي له كما يلي:

موضوعات مختارة



Atactic polymer



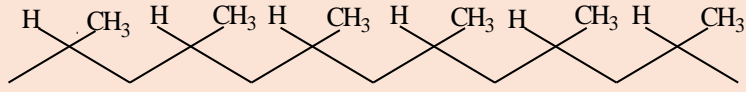
٢- البوليمرات ذات التوزيع الفراغي المنتظم Tactic polymers

يمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات بالتحكم الفراغي الكيميائي Stereo Chemical Control عن طريق عوامل تسيجلر وناتا وتمتاز البوليمرات الناتجة بقلة التفرع وبدرجاتي انصهار وتبلر عاليتين كما تمتاز بدرجات انتقال زجاجي أقل وهي تنقسم إلى نوعين هما الترتيب الموحد والترتيب التعاقبي المنتظم:

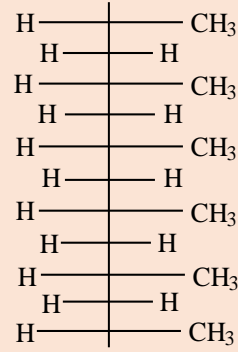
الترتيب الموحد Isotactic

في هذا النوع من البوليمرات تكون المجموعات البديلة عند كل مركز يدوي (كيرالي) واحد من واقعة في جانب مستوى السلسلة المشدودة والترتيب الفراغي للمراكز اليدوية (الكيرالية) تكون في هذه الحالة على شكل R, R, R, R أو S, S, S, S ... اعتماداً على طرف السلسلة الذي يتم اختياره.

موضوعات مختارة

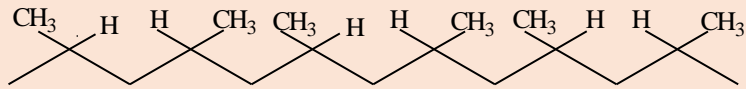


Isotactic polymer

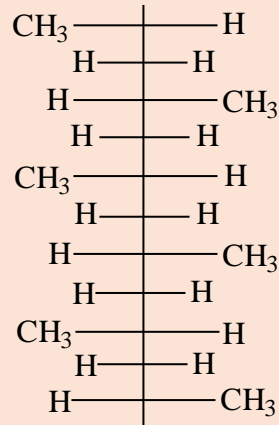


الترتيب التعاقبي المنتظم Syndiotactic

تقع المجموعات البديلة في هذا النوع على التناوب عند المراكز اليدوية على جانبي مستوى سلسلة البوليمر وفي هذه الحالة يكون الترتيب الفراغي لذرات الكربون اليدوية R, S, R, S, R, \dots



Syndiotactic polymer

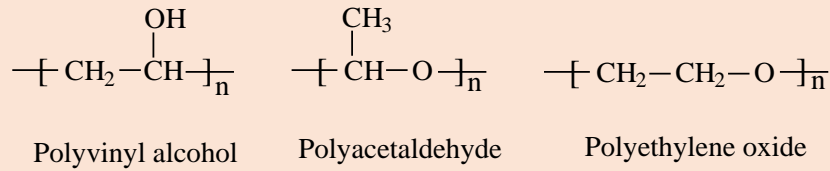


موضوعات مختارة

تجدر الإشارة إلى أنه لا يمكن تغيير شكل فراغي إلى شكل آخر بمجرد ثني السلسلة أو لفها حول الرابطة.

٢) التشكل البنائي Structural Isomerism

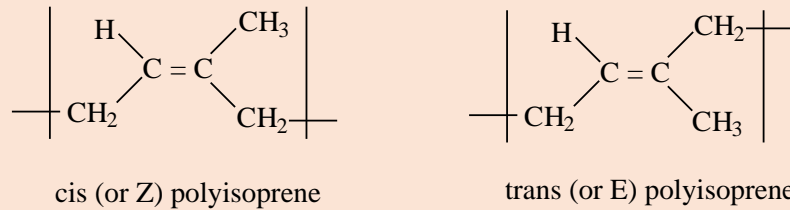
تتماثل الوحدات البنائية Structural units في بعض أنواع البوليمرات في صيغها الجزيئية وتختلف عن بعضها في طريقة ارتباط الذرات أو المجموعات (داخل الوحدة البنائية) على طول السلسلة. فمثلاً السلاسل البوليمرية التي تقوم على الوحدات البنائية ذات الصيغة الجزيئية $(C_2H_4O)_n$ يتخذ ترتيب الذرات على طول سلسلة البوليمر أحد الأشكال أو الصيغ البنائية التالية :



٣) التشكل الهندسي (الموضعي)

Geometrical (positional) isomerism

تتماثل الوحدات البنائية في هذا النوع من البوليمرات في صيغها الجزيئية وكذلك في طريقة ارتباط الذرات أو المجموعات مع بعضها على طول السلسلة إلا أنها تختلف في وضعيتها الفراغية حول الرابطة الثنائية كما في حالة بولي إيزوبرين المكون من شكلين فراغيين هما سيز *cis* وترانس *trans*.



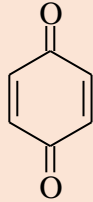
مما يجدر ذكره أن الاختلاف في الترتيب الفراغي للذرات في الفراغ له تأثير كبير على جميع صفات البوليمر الميكانيكية والحرارية والفيزيائية.

٥.٢ العوائق والمثبطات Inhibitors and retardant

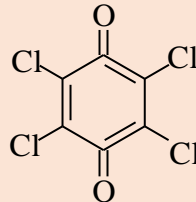
العوائق والمثبطات مركبات تعمل على إيقاف البلمرة أو التثبيط من سرعتها وذلك بتفاعلها مع سلسلة البوليمر النامية، وللعوائق والمثبطات أهمية في البلمرة نوجز الأغراض التي تستخدم فيها بما يلي:

أ) عوامل تعمل على وقف تفاعلات البلمرة كما يمكن أن تعمل في التحكم بالوزن الجزيئي للبوليمر المنشود. تسمى المواد التي تستخدم لهذا الغرض عوامل تحويل فعالية السلسلة Chain-transfer Agents من هذه العوامل مركبات الثيول RSH Thiols .

ب) عوامل تعمل على كبح فعالية الأحاديات ومنعها من التبلر أثناء خزنها علماً بأنها تستعمل بتركيز قليلة من (٠.٠٠١ إلى ٠.٠٠١ %) تحول - إذا مزجت مع الجزيئات الأحادية monomers بنسبة معينة محددة - دون تأثير الحرارة والأكسجين على الجزيئات الأحادية مما يطيل مدة استخدام هذه الجزيئات . من هذه العوائق التي تقوم بمثل هذا العمل بنزوكينون والكلورانيل ، ويستخدم البنزوكينون كمادة مانعة لحدوث البلمرة في عدة أنواع من الجزيئات الأحادية كالمستيرين وخلات الفاينيل ، ويعمل الكلورانيل على الحيلولة دون بلمرة خلالات الفاينيل .



Benzoquinone

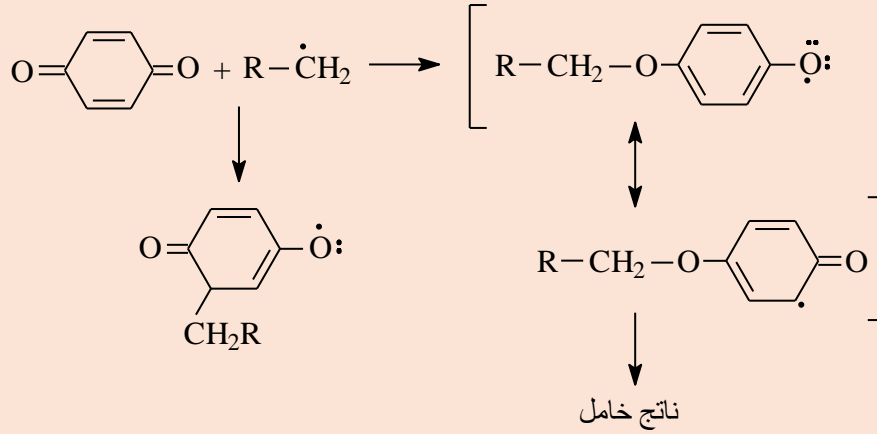


2.3.5.6-Tetrachlorobenzoquinone (Chlorai)

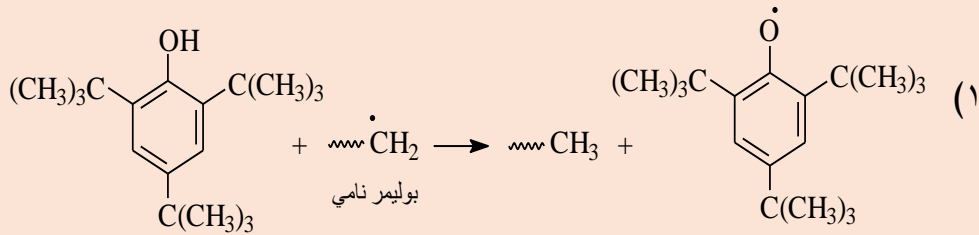
ولا يستخدم الكلورانيل كمادة مانعة لتبلر أحاديات المستيرين ويرجع السبب في ذلك أنه يخضع مع الأحاديات نفسها إلى ما يسمى بتفاعلات البلمرة المشتركة.

موضوعات مختارة

تعتبر ميكانيكية منع البلمرة بواسطة البنزوكينون غير معروفة تماماً إلا أنه يمكن تصور الميكانيكية على النحو التالي:

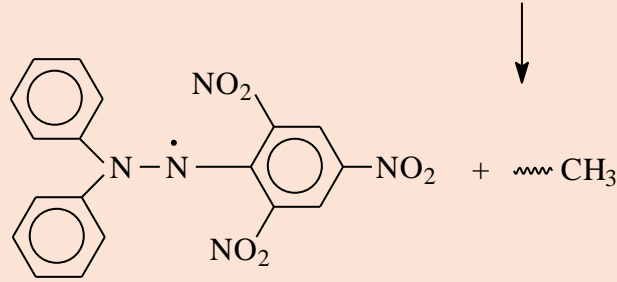
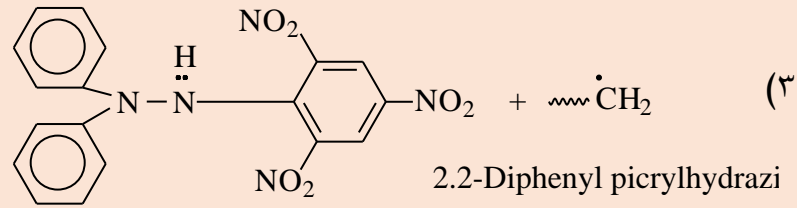
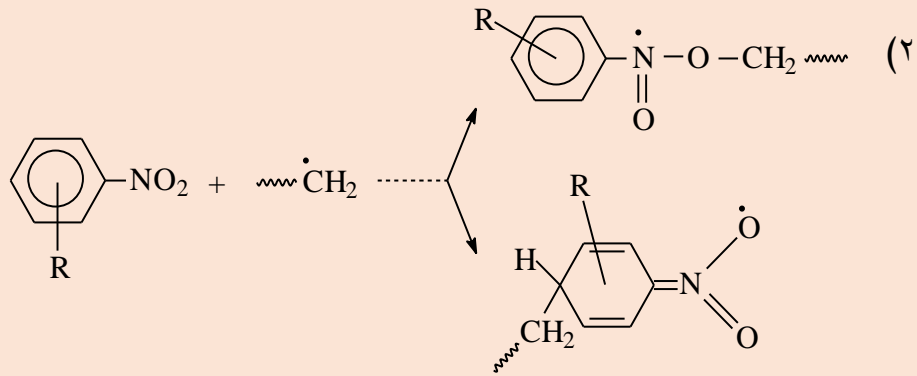


ومن العوائق الأخرى التي توقف البلمرة (والتي بالإمكان وصف عملها والميكانيكية التي تقوم بها) نذكر الفينولات المحتوية على بدائل الكيلية وكذلك مركبات النيترو، والأمينات الأروماتية كما يتضح من خلال التفاعلات التالية:



2.4.6-Tri-t-butylphenol

موضوعات مختارة



هذا ويستنفذ مفعول عوائق البلمرة عندما تستهلك هذه العوائق في الوسط الذي توجد فيه ولهذا فإن البلمرة يمكن أن تحدث بشكل طبيعي بغياب تلك العوائق . هذا وينبغي أن تكون العوائق الموجودة في وسط البلمرة أكثر فعالية تجاه الجذور الحرة من فعالية الأحاديات (الجزئيات الأحادية) إذ أن تركيز الأحاديات يعتبر عالياً جداً إذا ما قورن بتركيز العوائق ولهذا فإن زيادة نشاط العوائق يعوض النقص في تركيزها ويجعل كفاءتها مقبولة

٥.٣ المواد المضافة Additives

يتطلب تحويل المواد البوليمرية إلى منتجات أستهلاكية أن يتم خلطها بمواد أخرى تسمى المواد المضافة أو المضافات الكيميائية Additives (الضوائف)، وهذه تعمل على تحسين الصفات الفيزيائية للبوليمرات أو ادخال بعض الخواص المرغوبة عليها. وتعرف بأنها المواد التي تنتشر ميكانيكياً في البوليمر وعادة ما يكون الانتشار بمساعدة الحرارة وتنقسم تلك المواد إلى عدة أنواع نذكر منها المواد التالية:

- ١- الملدنات plasticizers
- ٢- المثبتات stabilizers
- ٣- مضادات الأكسدة antioxidant
- ٤- مبددات الشحنات الكهربائية الساكنة antistatic
- ٥- مزلاقات Slip agents
- ٦- مانعات الالتصاق Antiblocking agents
- ٧- معيقات الاشتعال fire retardant
- ٨- مضادات الفطريات fungicides
- ٩- ملونات Colour Compounds
- ١٠- مواد مالئة fillers

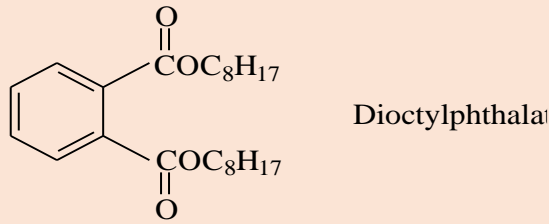
يلزم لهذه المواد أن تكون رخيصة الثمن وغير سامة وعديمة اللون والرائحة ومقاومة للحرارة والضوء وأن لا تتفاعل مع بعضها أو مع البوليمر وأن يكون تجانسها مع البوليمر تجانساً جيداً.

١- الملدنات Plasticizers

الملدنات هي مواد تستخدم لجعل البوليمرات أكثر مرونة، وهي غالباً ما تكون سائلة تمتزج بالبوليمر عن طريق تداخلها بين سلاسل البوليمر، وتعمل

موضوعات مختارة

على تغيير صفاته . من أهم الخصائص التي يجب أن تتصف بها الملدنات هي : أن تكون قليلة التطاير أي يجب أن تكون لها درجات غليان عالية مع استقرار بنيتها مع مرور الزمن ، ويجب أن تتميز بتآلفها مع البوليمر حتى لا تنفصل عنه على المدى البعيد كما يجب أن تكون غير سامة وعديمة الرائحة وأن لا تتأثر بالمواد الكيميائية بالتماس وغير قابلة للاشتعال ومن أمثلتها ثنائي أكتيل فتالات diocetylphthalate الذي يأخذ الصيغة الكيميائية التالية :



يحضر هذا المركب لدى تفاعل 2-ethyl hexanol مع بلا ماء حمض فتاليك Phthalic anhydride ليعطي bis-2-ethylhexylphthalate المعروف بثنائي أوكيتل فتالات Diocetyl phthalate ومن الأمثلة الأخرى على الملدنات ثنائي بوتيل فتالات Dibutyl phthalate وثلاثي بوتيل فوسفات Tributyl phosphate زيت الخروع والكافور .

٢- المثبتات Stabilizers

المثبتات هي مواد كيميائية تستخدم لمنع البوليمر من التحلل الذي يحدث نتيجة لتأثير الضوء أو الحرارة أو الأكسجين وبها يصبح البوليمر أعلى مقاومة وأطول عمراً وتشكل ٠.٥-٣ ٪ من وزن البوليمر والدور الذي تقوم به المثبتات المضادة لتأثير الضوء (Photo-Stabilizers) هو امتصاص الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet light (uv) ومن أمثلتها أملاح الكاديوم وصوابينها مثل كلورات الكاديوم Cadmium Chloride (CdClO₃) وستيرات الكاديوم . Cadmium Stearate (C₁₁H₂₃CO₂)₂Cd

موضوعات مختارة

أما الدور الذي تقوم به المثبتات الحرارية (Thermal-Stabilizers) فهو المساعدة على ثبات البوليمر عند تعرضه للحرارة فتمنع تغير صفاته . فعلى سبيل المثال يتفكك كلوريد الفينيل المتعدد PVC (بولي فينيل كلوريد) عند درجة حرارة أعلى من ١٥٠ م°، ويتضح ذلك من تغير لونه من الأصفر إلى البرتقالي ثم إلى اللون البني ثم إلى اللون الأسود ويصبح في هذه الحالة هشاً يسهل تكسره ويتم منع حصول هذا التفكك بإضافة أملاح الرصاص القاعدية basic carbonates . هذا ولكل نوع من البوليمرات مثبتات تتناسب معه كيميائياً كما تتناسب مع نوعية استعماله ومعظم هذه المثبتات مركبات غير عضوية. ومن الأمثلة على المثبتات عموماً كل من :

- كربونات الرصاص القاعدية $PbCO_3.Pb(OH)_2$

وستيارات الرصاص (الصابون) $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Pb.2PbO$

- أملاح الكالسيوم أو أملاح الباريوم (ستيارات الباريوم) (الصابون) $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Ba$

- أملاح الزنك (ستيارات الزنك) (الصابون) $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Zn$

- مركبات القصدير مثل ثنائي بوتيل لورات القصدير $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$

ويوجد قليل من المركبات العضوية كمثل راتنجات الإيبوكسي.

٣- مضادات الأكسدة anti oxidant

تحول هذه المواد دون تأثير أكسجين الهواء الجوي على البوليمر أثناء التصنيع أو التخزين أو أثناء استخدام النواتج النهائية . ومن أمثلتها :

الفينولات مثل 2,6-Ditert-butyl p-cresol

والأمينات مثل p-Phenylene diamine و Diphenyl amine

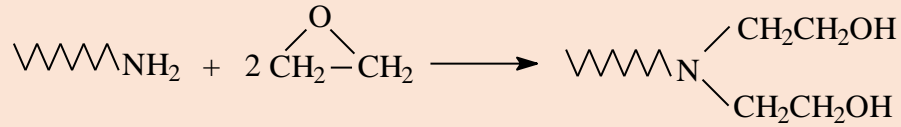
والمركبات الفوسفاتية مثل tris (nonyl phenyl)phosphite

موضوعات مختارة

والمركبات الكبريتية مثل di lauryl thiodipionate هذا وتبلغ نسبة هذه المواد في البوليمر ٥٠-٥٠٠ جزء من مليون جزء من البوليمر.

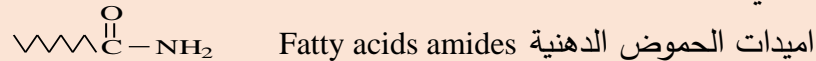
٤- مبددات الشحنات الكهربائية الساكنة Anti Static agents

تقوم هذه المواد بإبطال دور الشحنة الكهربائية الساكنة ومن أمثلتها أسود الكربون وهناك دور آخر تقوم به هذه المبددات وهو منع تراكم الغبار والأوساخ على هذه المنتجات. تجدر الإشارة إلى أن أحد المواد المستخدمة في منتج الأثيلين المتعدد (بولي إثيلين) هي مادة أمينية غولية Ethoxylated fatty amines وهذه تنتج من تفاعل مول واحد من الأمينات الدهنية المستحصل عليها من زيت الحوت Tallow oil أو زيت جوز الهند Coconut oil مع مولين من أكسيد الأثيلين

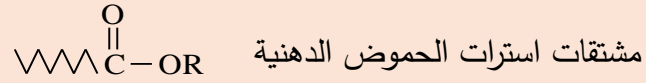


٥- المزلقات Slip agents

هذه المواد تستخدم لرفع درجة الانزلاق بين رقائق البوليمر ولمنع الالتصاق بينها وتقليل الاحتكاك بين سطوح الرقائق الملامسة لبعضها وبين سطوح المكائن المستعملة لتصنيعه. تعمل هذه المواد أيضاً على تسهيل عملية بثق البوليمر عند تصنيعه إلى رقائق أو تحويل الرقائق إلى أكياس بلاستيكية أو عند استخدام الرقائق في التغليف كما هو الحال في البوليمرات المعروفة بـ البولوي إثيلين. ومن أمثلتها:



موضوعات مختارة



مشتقات استرات الحموض الدهنية وتبلغ نسبة هذه المواد بحدود ١-٣٪ من وزن البوليمر .

٦- مانعات الالتصاق Anti blocking agent

هذه المواد تمنع التصاق رقائق البوليمر مع بعضها . ومن أهم المواد المستخدمة لهذا الغرض والتي تضاف إلى البولي إيثيلين هي سليكات الكالسيوم Calcium Silicate .

٧- معيقات الاشتعال وسريان اللهب Flame retardant

تضاف هذه المواد إلى البوليمر أو تدخل ضمن التركيب الكيميائي للبوليمر وهذه المواد تجعل البوليمر ينطفئ إذا أزيل عنه مصدر اللهب. ومن الأمثلة على المواد التي تضاف إلى البوليمر مركب ثنائي بروموبروبانول di bromopropanol .

٨- مضادات للفطريات Fungicides

وهذه تمنع تأثير البكتيريا والفطريات على البوليمرات أو على المواد المضافة الأخرى .

٩- الملونات Colour Compounds

تضاف الملونات إلى البوليمر لتكسبه اللون المناسب . ومن هذه الأصباغ مسحوق الكربون .

١٠- المواد المألئة Fillers

المواد المألئة هي مواد تضاف إلى البوليمر فتعمل على التقليل من تكاليف إنتاج المنتجات الاستهلاكية المختلفة كما أنها تساعد على صلابة ومقاومة المنتج. هذا وتتوقف كمية كل نوع من أنواع المواد المألئة على نوع وطبيعة المنتج. ولكثير من تلك المواد صفات تتميز به ومن هذه الصفات مايلي:-

موضوعات مختارة

★ مقاومة الحرارة. وتتميز به المواد التالية:

- الكاؤلين ويتركب من سليكات الالومنيوم المائية ويسمى الطين الصيني ويستخدم في صناعة المطاط والدهانات وصناعة الورق .
- حجر الإردواز وهو صخر صفائحي متحول يستخدم في التلوين إضافة إلى كونه مادة مألثة .
- رقائق الزجاج والاسبستوس (إميانت) ويتركب من سليكات المغنسيوم الطبيعية ويستخدم كمادة مألثة في الدهان وتقوية رقائق البلاستيك .

★ مقاومة الصدمات والتآكل.

- وتتميز به المواد التي تتركب من الياف ذات أصل زجاجي أو مادة الاسبستوس أو الياف نباتية (مثل الياف القطن والسيزال) أو ألياف اصطناعية أو ألياف معدنية أو مسحوق المعادن .

★ مقاومة الكيماويات

- وتتميز به نشارة الخشب، والجرافيت، والتراب الطبيعي ، والاسبستوس .

★ مقاومة التحلل الناتج عن تأثير الضوء

- ويتميز به السخام (اسود الكربون) الذي يضاف عادة إلى البولي إثيلين ليساعد على مقاومة التحلل بتأثير الضوء .

★ مقاومة الاحتكاك

- ويتميز به الجرافيت الغروي الذي يضاف إلى البولي أميد على سبيل المثال ليصبح البوليمر مقاوماً للاحتكاك .

★ الناقلية الكهربيه

- ويستخدم لهذا الغرض فحم الجرافيت.

★ زيادة المرونة

- ويستخدم لهذا الغرض التلك والميكا حيث تتميز تلك المواد بأن تركيب بلوراتها المبسطة يُمكنها من الانزلاق فوق بعضها البعض

موضوعات مختارة

ضمن نطاق كتلة اللدائن فتحافظ اللدائن على مرونتها. وحيث أن قليل من المواد المائلة تمتلك جميع هذه الخواص لذا فإنه يستخدم أكثر من نوع واحد من المواد المائلة.

من المواد المائلة الأخرى كبريتات الكلس والباريوم والرصاص ومسحوق المعادن (نحاس، وبرونز ، والومنيوم ... الخ) وأكسيدات الكالسيوم والمنجنيز والتيتانيوم والزنك ... وخلات من الكالسيوم والألومنيوم والبوتاسيوم والصوديوم والباريوم (الفلوسبار) ، والبيتونات أو الطفل وهو طين غروي (يستعمل أيضاً مزيلاً للألوان) ، ومزيج من كبريتيد الزنك وكبريتات الباريوم وهذه تتفاعل مع بعض لتعطي خضاب أبيض يسمى الليتوبون .

تجدر الإشارة إلى أن هناك تأثير عكسي للمواد المائلة على صفات البوليمر فعلى سبيل المثال عندما تزداد نسبة كربونات الكالسيوم عن ٤٠٪ في عديد كلوريد الفينيل PVC فإن المواد المصنعة من البوليمر تصبح أقل مقاومة عند تعرضها لدرجات الحرارة المنخفضة كما أن زيادة كربونات الكالسيوم Calcium Carbonate أو التلك talcum في عديد البروبلين polypropylene يجعل المواد المصنوعة من ذلك البوليمر أقل مرونة وأقل مقاومة للصدمات .

هذا وتقلل المواد المائلة عموماً من قوة الشد لأن الترابط بين سلاسل البوليمر يقل فيجعلها سهلة الانفصام بالشد ومن ناحية أخرى فإن وجود المواد المائلة كالمواد المعدنية على سبيل المثال يعمل على التخفيف من آثار الضمور الناشئ عن تبريد كتلة اللدائن إذ أنها تكون شبكة تخفف من ضمور الكتلة فيعمل هذا على التحسين من ثبات أبعاد البوليمر .

٥.٤ الاستخدامات العامة لبوليمرات الإضافة.

تستخدم البوليمرات الناتجة من البلمرة من خلال الرابطة المضاعفة (بلمرة الإضافة) في مجالات عديدة، ومن أهم البوليمرات التي تستخدم على نطاق واسع هي:

١- عديد الإثيلين منخفض الكثافة (Low density poly ethylene (LDPE)

يستخدم عديد الإثيلين منخفض الكثافة في إنتاج أغشية التغليف FILM وأكياس تعبئة البضائع والقمامة، وصناديق النقل وأغظيتها، وفي صناعة القوارب وفي إنتاج الأنابيب المرنة والمقاومة للتآكل، وفي صنع البراميل وإنتاج القوارير لأغراض متعددة مثل المنظفات وأدوات التجميل وتستخدم أيضاً في طلاء كراتين الألبان وتغطية قنوات الري لمنع تسرب المياه إلى التربة وفي صنع أغشية الطاولات والصحون وكمواد عازلة للأسلاك الكهربائية، وفي صنع لعب الأطفال والمفروشات المحشوة ... الخ .

٢ - عديد الإثيلين مرتفع الكثافة (High density poly ethylene (HDPE)

يستخدم عديد الإثيلين مرتفع الكثافة في إنتاج الأدوات المنزلية التي تمتاز بطول خدمتها مثل السلال والمستودعات وأدوات المطبخ ويستخدم أيضاً في إنتاج العبوات الكبيرة مثل الجرادل وفي إنتاج العبوات المستخدمة لحفظ المواد الكيماوية كالأحماض ولتعبئة المنظفات الصناعية السائلة والأشربة المركزة مثل الكوكاكولا ويستخدم أيضاً لصناعه الأقفاص والأوعية التي تعبأ فيها الأسمك عند صيدها، وفي صناعة الأنابيب والمواسير العازلة والأسلاك الكهربائية وكذلك الأنابيب الخاصة بمياه الصرف الصحي والري وتوصيلات المياه ومواسير الغاز وفي طلاء الورق والكراتين وعمل أكياس الخضروات المثلجة كأكياس البازاليا والجزر وغيره.

٣ - عديد الإثيلين منخفض الكثافة الخطي

Linear low-density polyethylene (LLDPE)

يستخدم هذا المنتج في إنتاج الأكياس والحقائب المستخدمة في التعبئة والألواح والأدوات المنزلية ولعب الأطفال والأدوات الرياضية والأنابيب والقوارير ومواد تغليف الأسلاك والكابلات والأغشية الرقيقة المستعملة لتغليف المواد الغذائية كالخبز واللحم والأطعمة المجمدة.

٤ - عديد البروبيلين (بولي بروبيلين) polypropylene

المجال الرئيسي لاستخدام عديد البروبيلين هو إنتاج الألياف وخيوط النسيج والخيوط اللازمة لصناعة الأكياس المنسوجة كأكياس تعبئة المنتجات الزراعية كالبطاطس والبصل والحبوب وغيرها إذ أن خيوط النسيج في تلك الأكياس عبارة عن شرائح من البلاستيك المسحوبة عند درجات حرارة عالية فيضاعف طولها عدة مرات متحولة إلى خيوط. هذا وتقوم صناعات أخرى عديدة على البروبيلين وهي صناعة بعض أنواع الورق والمواسير أو أنابيب تصل أقطارها إلى ٦٠ سم كما تستخدم في صناعة الحبال وشباك الصيد والسجاد وفي صناعة أكياس الشبس والبسكويت وأكياس الوجبات السريعة الجافة وفي صناعة السيارات والأجهزة الكهربائية الإلكترونية.

٥ - عديد الستيرين Poly Styrene

تستخدم هذا المنتج في إنتاج عدد كبير من المنتجات الصناعية مثل : القطع الكهربائية والإلكترونية وتركيبات الإضاءة والأغراض المنزلية والأثاث ومواد الإنشاء والتعبئة مثل أوعية اللبن والكريم والجبنة والتمر وفي صنع أمشاط الشعر وفرش الملابس ، والأدوات الرياضية ولعب الأطفال والمواد العازلة للحرارة التي تستخدم في جدران وأسطح المباني والبرادات والثلاجات وكمادة مانعة للاصطدام (تمتص الصدمات) للمواد والبضائع المشحونة في صناديق . ومن الاستخدامات الصناعية للستيرين المتعدد استخدامه كراتجات التبادل

موضوعات مختارة

الأيوني لإزالة الأملاح من الماء وفي إنتاج مطاط الستيرين - بوتاديين و خزانات المياه.

٦ - عديد الفايثيل كلوريد (PVC) Poly vinyl chloride

عديد الفايثيل كلوريد PVC مادة صلبة تستخدم في إنتاج المواد الصحية مثل أنابيب تمديدات المياه العذبة ومياه المجاري وخرطوم المياه وصنع إطارات الشبائك والألواح المعرّجة ، وفي إنتاج بلاط الأرضيات والأحواض والحوائط (لمقاومته للاحتكاك والصدمات) وفي صناعة العوازل الكهربائية والمواد العازلة للمياه ، وفي إنتاج الأوعية والزجاجات لتعبئة المياه وأوعية المرطبات والمخللات وزيت الطعام وزيت التزييت ووقود السيارات (البنزين) وأنابيب نقل السوائل من الأحواض والمغاسل في المختبرات وفي صنع المعاطف والملابس الواقية من المطر وأغطية مقاعد السيارات والألبسة الجلدية والأحذية بدلاً من الجلود الحيوانية ، وفي صنع الأسطوانات وفي صناعة المفروشات وأسطوانات التسجيل ، كما يستخدم في الحصول على دهانات تستعمل في وقاية المعادن من الصدأ وهذه الدهانات تنتج بمعاملة البوليمر بالكلور فتنتج لدائن البيركلورفاينيل .

٧ - عديد الفايثيل اسيتات poly vinyl acetate

يستخدم هذا البوليمر كمادة لاصقة بين طبقتي الزجاج كالزجاج الأمامي للسيارات وذلك لقابليتها الشديدة للالتصاق بأسطح الزجاج والمعادن المختلفة وتستخدم في صناعة الدهانات المائية أو الورنيش واللاكيهات وفي الخرسانات الراتنجية وفي إنتاج عديد الفايثيل الكحولي Poly Vinyl alcohol المستخدم كمادة لاصقة أيضاً ، ويتم تحضيرها عن طريق البلمرة المستحلبة لخلات الفايثيل الأحادية بوجود عامل حفاز .

٨ - عديد ميثيل ميث أكريليت Poly methyl methacrylate

موضوعات مختارة

يستخدم عديد الميثيل ميث أكريليت PMMA في صناعة الزجاج المسمى بالزجاج العضوي الذي تقوم عليه صناعة زجاج نوافذ الطائرات والسيارات والأدوات المنزلية وأجهزة القياس ومثبتات الضوء والعدسات وزجاج الساعات ، كما يستخدم في تركيب الأسنان ويتميز في مقاومته للتأثير الجوي

موضوعات مختارة

٥.٥ أسئلة

س ١: بين بواسطة المعادلات فعل كل من المركبات التالية كمواد مضادة للأكسدة:

١- بارابنزوكوينون p-benzoguinone

٢- هيدروكسي بنزوكوينون hydroxybenzoguinone

٣- ٦.٤.٢ ثلاثي بيوتيل ثالثي الفينول 2.4.6-tributyl triphenol

س ٢: ارسم التركيب البنائي لبوليمرات الستيرين مع الكلورائيل.

س ٣: ما الفرق بين مانعات البلمرة inhibitors ومعوقات البلمرة retarders.

س ٤: وضح الفرق بين البلمرة في العوالق والبلمرة في المستحلبات.

س ٥: بما تختلف مثبتات العوالق suspension stabilizers عن العوامل

المستحلبة emulsifying agents في تأثيرها على سلوك البلمرة.

س ٦: ما هو السبب في تكون بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية عند استخدام

طريقة البلمرة المستحلبة.

س ٧: أوجد درجة البلمرة D.P لـ ٠.٥ مول من بوليمرات الكابرولاكتام عندما

يصبح عدد مولات البوليمر في مزيج التفاعل ٠.١ مول وذلك بعد مرور

نصف ساعة، ثم احسب الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون .

س ٨: أوجد معدل درجة البلمرة عند تفاعل كميات مولية متكافئة من حامض

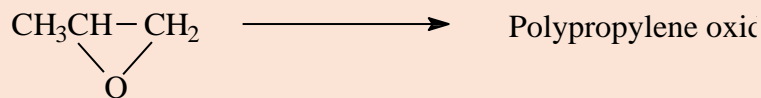
الأديبيك وهكساميثيلين ثنائي الأمين عند بلوغ نسب المواد المتفاعلة ما

يلي : ٠.٥ ، ٠.٨ ، ٠.٩٥ ، ٠.٩٨ ، ٠.٩٩٥ وبماذا تغل قيم

درجة البلمرة DP. العالية المستحصل عليها عند نسب التحويل العالية.

س ٩: وضح جميع الأشكال الفراغية المختلفة للبوليمرات التي يمكن أن تنتج

عند بلمرة أكسيد البروبلين propylene oxide .

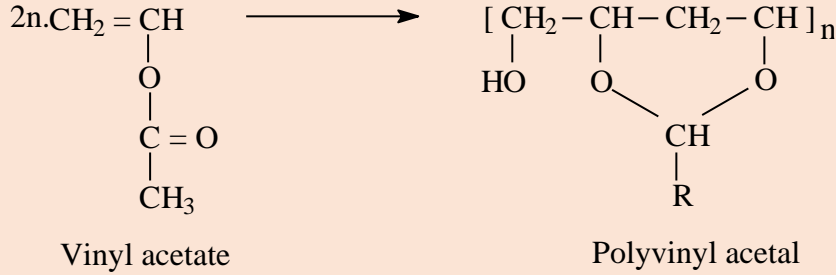


موضوعات مختارة

س ١٠: وضح جميع الأشكال الفراغية المختلفة والتي يمكن أن تنتج من بلمرة البوتاديين butadiene بواسطة ميكانيكية بلمرة الإضافة.

س ١١: ارسم الأشكال الفراغية لأنواع بوليمرات الميثيل ميثاكريلات ذات الترتيب الموحد والمتبادل والعشوائي.

س ١٢: بين الخطوات التفصيلية لإنجاز البلمرة التالية:



س ١٣: أكتب ميكانيكية بلمرة أكسيد البروبلين propylene oxide وما هي الاحتمالات الممكنة في ترتيب البوليمر النهائي .

س ١٤: أكتب ميكانيكية تحضير النايلون ٦ موضحاً طريقة البلمرة (أنيونية أو كاتيونية).

س ١٥: وضح بواسطة المعادلات ميكانيكية بلمرة أكسيد الإثيلين بواسطة البلمرة الأنيونية.

س ١٦: وضح كيف يمكن تحويل بولي (خلات الفاينيل) polyvinyl acetal إلى بولي (غول الفاينيل) polyvinyl alcohol .

س ١٧: وضح بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير بولي (فورمال الفاينيل) Poly (vinyl formal)

موضوعات مختارة

الفصل السادس

الوزن الجزيئي والخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات

٦.١ الوزن الجزيئي للبوليمرات

Molecular Weight of Polymers

يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات بأنه متوسط القيمة لأوزان الجزيئات (أوزان السلاسل المختلفة الطول) وتعتمد عليه خواص البوليمر الأخرى كالخصائص الفيزيائية والخصائص الميكانيكية. كما تعتمد عليه الاستخدامات التقنية فالبوليمرات المهمة صناعياً هي تلك التي تتجاوز أوزانها الجزيئية الـ ٢٥٠٠٠. ولهذا فإنه يتم السيطرة على الوزن الجزيئي حسب نوع الاستخدام. خلال البلورة لمادة معينة تنمو بعض السلاسل بنسبة أكبر من غيرها وذلك لأن السلاسل الأخرى يحصل لها تفاعلات انتهاء بنسب مختلفة منذ المراحل المتقدمة من التفاعل ، وبهذا فإنه يتكون خليط غير متجانس من السلاسل البوليمرية مختلفة الأطوال (الحجوم) وفصل هذا المزيج غير ممكن بالطرق المتبعة في فصل المركبات العضوية ذات الأوزان الجزيئية المحدودة (كالتقطير التجزيئي والبلورة والاستخلاص والتسامي) التي تعتمد على درجة الغليان ودرجة الانصهار وقابلية الذوبان ، وذلك لأن هذه السلاسل البوليمرية متشابهة في تركيبها وخواصها الكيميائية ومختلفة في أوزانها الجزيئية وعليه فإنها تتفاوت في قابلية ذوبانها ، ولهذا فإنه يتم تجزئتها للحصول على طيف

(منحنى) توزيع الوزن الجزيئي للبوليمر والذي يعتبر مهماً جداً من الناحية التطبيقية نظراً لأن الخواص الفيزيائية والميكانيكية والتكنولوجية للبوليمر تتعلق بنوع هذا التوزيع و إن القيام بحل كثيراً من المشاكل يتوقف على دراسة قطاعات التوزيع وأوزانها الجزيئية .

يعبر عن الوزن الجزيئي له بمتوسط القيمة وهناك عدة أنواع من متوسطات الوزن الجزيئي (الوزن الجزيئي الوسطي). وهي:

١- المتوسط العددي للوزن الجزيئي ويرمز له بـ \overline{Mn}

Number average molecular weight

ويرمز لهذا النوع من الوزن الجزيئي بالرمز \overline{Mn} . ولتعيينه نستخدم الطرق المعتمدة على الخواص العددية Colligative properties. ويمكن تعريفه بأنه حاصل قسمة الوزن الكلي لعينة من البوليمر على العدد الكلي لمولات تلك العينة.

٢- المتوسط الوزني للوزن الجزيئي ويرمز له بـ \overline{Mw}

Weight average molecular weight

ويرمز لهذا النوع من الوزن الجزيئي بالرمز \overline{Mw} ويمكن تعريفه بأنه وزن كل مجموعة متماثلة الحجم من الجزيئات هذا وتختلف قيمة \overline{Mw} عن \overline{Mn} كلياً لأن \overline{Mw} يعتمد على حجم الجزيئات بينما \overline{Mn} تعتمد على عدد الجزيئات بحيث يكون للجزيئات الأصغر حجماً تأثير كبير على هذا النوع من الوزن الجزيئي.

ويمكن تمثيل العلاقة بين المتوسط الوزني للوزن الجزيئي \overline{Mw} والمتوسط

العددي للوزن الجزيئي \overline{Mn} بما يلي:

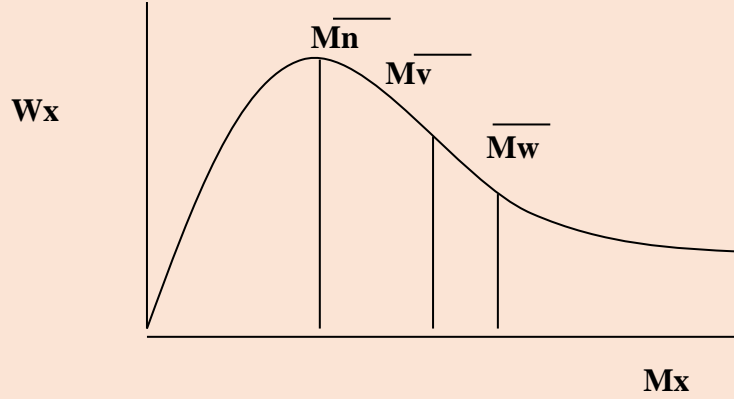
$$\overline{Mw} \geq \overline{Mn}$$

وتظهر العلاقة السابقة أن \overline{Mw} أكبر دائماً من \overline{Mn} إلا في حالة واحدة وهي أن تكون جميع جزيئات البوليمر لها نفس الحجم أو الضخامة (أحادي الانتشار monodisperse) فتصبح العلاقتين متساويتين وتعبر النسبة $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ عن مدى توزيع الوزن الجزيئي للبوليمر (وتسمى معامل عديد الانتشار Poly dispersity index) ومن خلاله يمكن قياس مدى (عرض) انتشار (توزيع) الوزن الجزيئي حيث تقترب هذه النسبة من الواحد . عندما تكون معظم السلاسل متقاربة في أطوالها وحجومها ويصبح البوليمر **حاد التوزيع narrow distribution**. أما إذا ازدادت هذه النسبة فإنه يزداد تبعاً لذلك توزيع الوزن الجزيئي **وذلك نتيجة** لزيادة درجة عدم تجانسه، وتدعى مثل هذه البوليمرات بالبوليمرات ذات الوزن الجزيئي الواسع التوزيع Wide distribution. هذا ولقد أمكن الحصول على بوليمرات قاربت قيمة منحنى التوزيع لها ١,٠٢ بعد تجزئتها بعناية أو بعد تحضيرها بواسطة بلمرة الإضافة الأنيونية، وفي ظروف أخرى قد تزيد قيمة منحنى التوزيع لتصل إلى أكثر من ٢.

٣- المتوسط الزوجي للوزن الجزيئي

Viscosity average molecular weight

ويرمز له بالرمز \overline{Mv} وهذا النوع من الوزن الجزيئي تقارب قيمته قيمة \overline{Mw} حيث يبلغ الاختلاف بينهما من ١٠ - ٢٠ % تقريباً، لهذا فإنه يمكن اتخاذه كأقرب دالة لـ \overline{Mw} كما يتضح من منحنى توزيع الوزن الجزيئي لعينة من البوليمر.



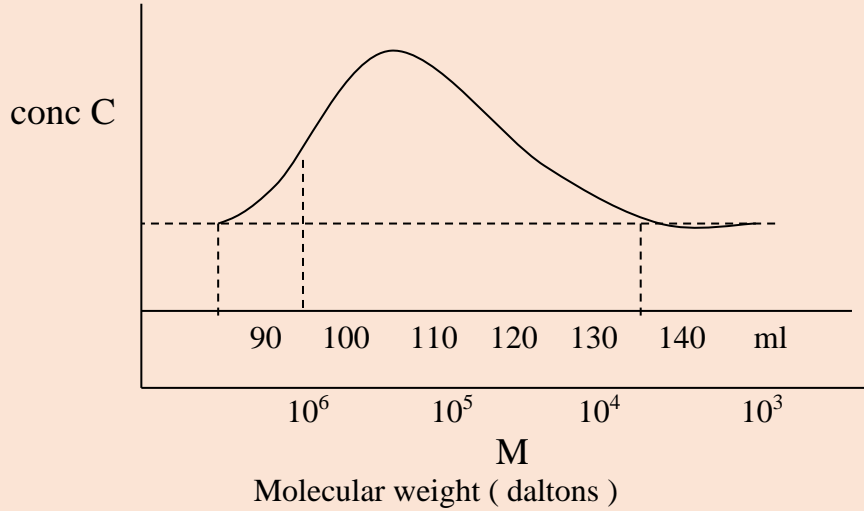
شكل (٦.١) رسم يوضح منحى توزيع الوزن الجزيئي لعينة من البوليمر

* تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر بواسطة كروماتوجرافيا النفاذ في الجل

Gel Permeation Chromatography (GPC) (جى بى سي)

إن أهم الطرق المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات دون الحاجة إلى تجزئته بصورة منفصلة هي كروماتوجرافيا النضوح في الجل GPC وهذه الطريقة تعتمد على اختلاف الحجم الهيدروديناميكي hydrodynamic volume لجزيئات البوليمر والذي بدوره يؤدي إلى الاختلاف في قابليتها للنضوح من بين التراكيب المسامية..... فمثلاً يتم تجزئة عينة من البوليمر إلى أجزاء حسب حجمها أو وزنها الجزيئي بواسطة عمود تجزئة مملوء بـ بوليمرات متشابكة cross linked polymers (مثل البولي ستيرين المتشابك والزجاج المسامي porous glass) تحتوي على مسامات ذات حجوم معينة تسمح للجزيئات الأصغر بالنضوح من خلالها وتمنع الجزيئات الأكبر حجماً . وتبدأ العملية بإدخال عينة من محلول البوليمر المراد دراسته في مجرى المذيب من أعلى العمود حيث يعمل سريان المذيب بانتظام على دفع عينة البوليمر الى اسفل

لتنفذ (تنضح) داخل التراكيب المسامية لمسافات تعتمد على حجم جزيئات البوليمر وحجم التراكيب المسامية ، لذا فإن الجزيئات الصغيرة يتم نفاذها إلى أسفل العمود وبالتالي يطول مسارها أما الجزيئات الأكبر فهي من الضخامة بحيث لا تنفذ من خلال التراكيب المسامية التي تصغر حجمها فتسير بين دقائق المادة وتخرج من عمود التجزئة قبل الجزيئات الصغيرة وينتج عن ذلك فصلها بسرعة يتبعها الجزيئات الأصغر فالأصغر وهكذا يكون الوقت الذي تصرفه الجزيئات الأكبر حجماً داخل التراكيب المسامية في عمود التجزئة أقل مما تصرفه الجزيئات الأصغر حجماً . هذا ويقوم جهاز مقياس الانكسار التفاضلي differential refractometer بقياس الاختلاف في معامل انكسار refractive index المحلول المندفع eluant solution والمذيب النقي بشكل مستمر ونظراً لحساسية الجهاز بتركيز المحلول فإنه يمكن إيجاد علاقة رسم plot بين تركيز المحلول الناضح (C) eluant concentration والحجم الناضح (V) eluant volume . ولتعيين التوزيع distribution فإن العمود يجب أن يعادل calibrated بواسطة عينات من محاليل بوليمرات ذات أوزان جزيئية معلومة لكي يتم الحصول على علاقة بين الوزن الجزيئي والحجم الناضح eluant volume . وهكذا يمكن الحصول على معلومات عن التركيز مقابل الوزن الجزيئي ليتم تحويلها مباشرة إلى توزيع الوزن الجزيئي.



شكل (٢.٦) رسم يوضح توزيع الوزن الجزيئي بواسطة G. P. C

تطبق طريقة G.P.C لتعيين توزيع الوزن الجزيئي على مجموعه كبيرة من البوليمرات إلا أنه يجب مراعاة نوع التراكيب المسامية المستخدمة. فمثلاً نجد أن البولي ستيرين المتشابك يستخدم لتعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات غير القطبية في مذيبات مناسبة مثل تتراهيدروفوران (THF) tetrahydrofuran والتولوين ويمكن استخدام أورثو ثنائي كلوروبنزين عند درجات حرارة عالية . كما نجد أن الزجاج المسامي porous glass يستخدم لتعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات القطبية في المذيبات القطبية . ونظراً لتباين درجة تشابك البوليمرات فإنه يجب استخدام المواد المسامية المناسبة لتجزئة كل نوع من البوليمرات ذات الوزن الجزيئي المحدد. هذا وبالرغم من أن البوليمر مخلوط من جزيئات مختلفة في أطوالها أو في أوزانها الجزيئية فإنه يعتبر نقي ومقبول.

٦.٢ الخواص الفيزيائية للبوليمرات Physical properties of Polymers

تتعلق الخواص الفيزيائية للبوليمرات بالتغيرات الظاهرية التي تطرأ على البوليمر ولا تفقده هويته، ومن هذه الخواص تلك المتعلقة بالشفافية Transparency والذوبانية Solubility والتبلور Crystallinity ودرجة الانصهار البلورية T_m ودرجة الانتقال الزجاجي T_g .

٦.٢.١ التبلور والتركيب البلوري في البوليمرات Crystallinity and crystallisability in polymers

يعتبر التبلور من أهم العوامل المؤثرة على الخواص الميكانيكية في البوليمرات و التبلور في الجزيئات العضوية وغير العضوية ذات الوزن الجزيئي الموحد لمركب محدد يقصد به التراكيب (البلورية) ذات الأشكال الهندسية الثابتة والمنتظمة كالترتيب المنشورية أو الابرية أو الهرمية أو غيرها الناتجة من ترتب بعض من تلك الذرات أو الجزيئات الصغيرة . وبما أن البوليمرات لا تتكون في العادة من نوع واحد من الجزيئات بل خليطاً من جزيئات عملاقة ذات بنية متشابهة وأوزان جزيئية مختلفة لذلك فإنها لا تتبلور بنفس الطريقة التي تتبلور فيها الجزيئات أو المركبات ذات الوزن الجزيئي الموحد ، لهذا فإنه يمكن تعريف التبلور في البوليمرات بأنه تكوين نسب عالية من التراكيب البلورية المنتظمة Regular structure ناتجة عن ترتيب أجزاء السلاسل في بعض من جزيئات البوليمر وتسمى تلك التراكيب بالمناطق البلورية Crystalline region (شكل ١.٢.٦ وشكل ٢.٢.٦) ويطلق على النسبة المئوية لهذه المناطق بدرجة التبلور Degree of crystallinity .

ويعتبر التبلور الكامل في البلمرات نادر الحدوث وعلى هذا الأساس لا يوجد بوليمر متبلور كلياً ١٠٠٪ إن البلمرات المتبلورة تكون مادة صلبة وغير

شفافة ذات درجات إنصهار متميزة تسمى درجة الانصهار البلورية Crystalline melting temperature (T_m) وهي تمثل الدرجة الحرارية التي تختفي عندها آخر التراكيب البلورية وهذه تتأثر بتركيب البوليمر وسرعة التسخين heating rate والوزن الجزيئي والملدنات والمذيبات والقوى بين سلاسل البوليمر ومرونتها ، كما أن درجة التبلور يمكن زيادة نسبتها في بعض البوليمرات كما يمكن حث بعض البوليمرات على التبلور إما بالتسخين annealing عند درجات حرارة أوطأ من درجة انصهار البوليمر أو بواسطة السحب على البارد Cold drawing أو بتأثير بعض المذيبات .

تجدر الإشارة إلى أن البوليمرات غير المتبلورة amorphous polymers ليس لها درجات انصهار حقيقية بل لها درجات تحول زجاجي Glass transition temperature T_g وهذه تكون عادة شفافة كالزجاج وذات مرونة أكثر نسبياً وتسمى أحياناً بالبوليمرات الزجاجية Glassy polymers حيث تكون سلاسل جزيئات البوليمر في هذا النوع من البوليمرات منتشرة بشكل غير منتظم أما البوليمرات التي تقع وسطاً بين النوعين المذكورين فتسمى بالبوليمرات شبه المتبلورة Semi Crystalline Polymer.

* الشروط الواجب توافرها لتكوين التراكيب البلورية

لكي يصبح البوليمر ذو درجة عالية من التبلور هناك عدة مواصفات أو شروط يجب توافرها في البوليمر وهذه المواصفات تتعلق بتركيبه الكيميائي وكذلك خصائصه الفيزيائية أهمها مايلي :-

١ - انتظام التركيب الكيميائي البنائي للجزيئات

يتطلب التبلور في البوليمرات أن تكون سلاسل البوليمر ذات تركيب كيميائي خطي منتظم (أي عدم وجود تفرعات أو مجموعات بديلة) لتصبح هذه الجزيئات قريبة من بعضها إلى المدى الذي يسمح لها بأن تكون واقعة تحت تأثير القوة البينية inter chain force range لتحافظ بدورها على ثبات التركيب البلوري المنتظم فمثلاً درجة تبلور بولي إيثيلين منخفض الكثافة LDPE حوالي ٥٥٪ ترتفع إلى أكثر من ٩٠٪ في بولي إيثيلين عالي الكثافة كما يتصف كل من بولي تترافلوروايثيلين والنايلون 6 بدرجات تبلور عالية .

هناك بعض المجموعات البديلة التي لا تسمح للبوليمر بأن يتبلور مثل مجموعة الفينيل phenyl في البولي ستيرين ومجموعة الخلات acetate في بولي خلات الفانيل Poly vinyl acetate .

ولا يقتصر الانتظام في السلاسل على عدم وجود تفرعات أو وجود مجموعات بديلة بل أن الارتباط حول حلقة البنزين على سبيل المثال له تأثير كبير على درجة التبلور فمثلاً نجد أن عديد إيثيلين ترفثالوات Polyethyleneterephthate ذو درجة عالية من التبلور بينما نجد أن عديد إيثيلين فثالوات Polyethylene Phthalate غير قابل للتبلور بسبب ارتباط الحلقة من الموقع أورثو الذي يعيق بدوره اقتراب السلاسل البوليمرية من بعضها فتصبح غير قابلة للتبلور ولهذا فإن الأول يعتبر مناسب لإنتاج الألياف الصناعية بينما يعتبر البوليمر الثاني غير مناسب لإنتاج الألياف الصناعية وتعتبر الهيئــــــــــــــــة الفراغية للـــــــــــــــــ بـــــــــــــــــوليمـــــــــــــــــر tacticity والبلمرة المشتركة Copolymerization ذات تأثير كبير أيضاً على التبلور فعلى سبيل المثال يتميز البولي بروبلين (pp) بأن له ثلاثة أشكال فراغية اثنين منها تكون متبلورة وهي (IPP) Isotactic polypropylene و

Atactic polypropylene (CPP) أما الثالث ويسمى
polypropylene (APP) فهي غير متبلورة ويرجع ذلك إلى انتظام مجموعة
الميثيل في كل من IPP و CPP وعدم إنتظامها في APP . ومن البوليمرات
غير المتبلورة بولي فاينيل كلوريد PVC وبولي ميثيل ميث أكريليت بولي
كربونات بولي أيزوبرين وبولي بوتاديين . جدول (١.٢.٦) .
ونظراً لكون البوليمرات المتبلورة تمتاز بارتفاع درجات انصهارها ومتانتها
وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها للمذيبات فأنها يستخدم معظمها في
إنتاج الألياف الصناعية . أما البوليمرات غير المتبلورة فتمتاز بمرورتها
وشفافيتها وتستخدم في صناعة الألواح الشفافة وعدسات النظارات . .

٢ - حرية الحركة الموضعية

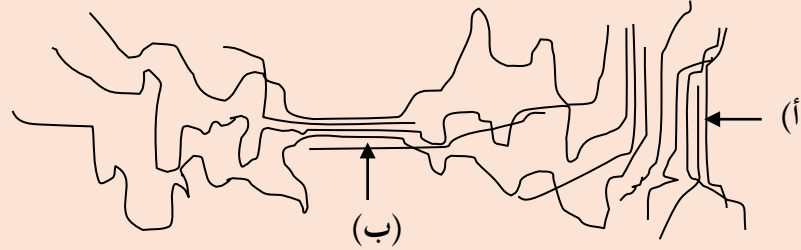
يتطلب التبلور في البوليمرات أن تكون سلاسل البوليمر قصيرة حتى تكون
ذات قدرة على الحركة الموضعية لتنظيم نفسها في تراكيب بلورية الأمر الذي
يدعو إلى القول أنه كلما قل عدد الوحدات البنائية Structural units كلما
كانت حرية حركة سلسلة البوليمر أكثر وأصبح البوليمر ذو قدرة على التبلور
بشكل أكبر .

★ نظريتا التبلور في البوليمرات Crystallinity theories of polymers

هناك نظريتان توضحان مفهوم التبلور في البوليمرات وهما:-

١ - نظرية الأجواء الوهاجة Fringed micelle theory

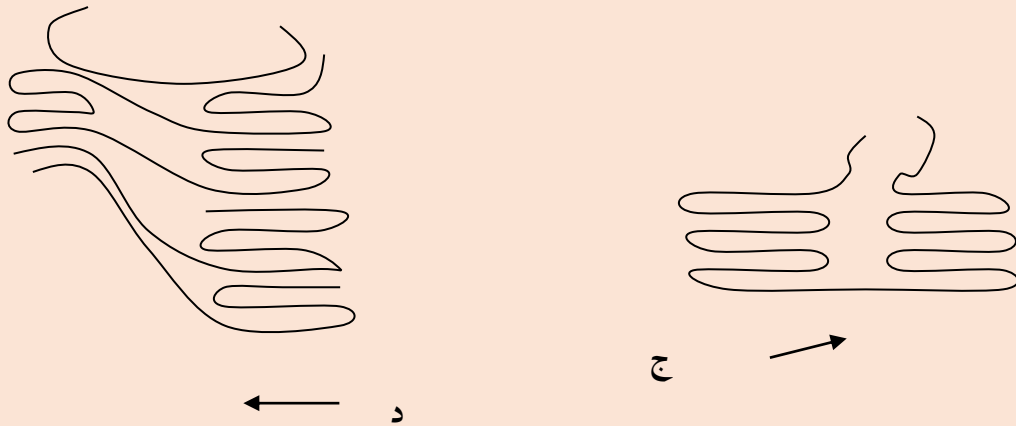
تشير هذه النظرية إلى أن جزيئات البوليمر تشترك فيما بينها في تكوين تراكيب
منتظمة بلورية تعكس الضوء الساقط عليها ويمكن لسلسلة البوليمر الواحدة أن
تشترك في تكوين أكثر من تركيب بلوري واحد شكل (٦.٢.١)



شكل (٦.٢.١) مخطط يوضح التراكيب البلورية المنتظمة (أ ، ب)

٢- نظرية السلاسل المطوية Chain folded theory

هذه النظرية تشير إلى أن التراكيب المنتظمة البلورية في بعض البوليمرات الخطية تبدو على شكل طيات تنشأ من انطواء أجزاء من السلاسل البوليمرية على نفسها أو على بعضها شكل (٦.٢.٢)



شكل (٦.٢.٢) مخطط يوضح التراكيب البلورية المنتظمة (ج، د) .

* طرق تعيين درجة التبلور في البوليمرات Degree of Crystallinity

تعيين درجة التبلور أو النسبة المئوية للمناطق المتبلورة له أهمية كبيرة من الناحية التطبيقية لأن درجة التبلور تحدد الكثير من خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية (التكنولوجية) وهناك عدة طرق لتعيين درجة التبلور في البوليمرات وهي:-

١- أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) Infrared spectroscopy

في هذه التقنية يصدر عن البوليمرات المتبلورة حزم من الأشعة لا توجد في البوليمرات غير المتبلورة.

٢- تشتت الأشعة السينية X-Ray diffraction Crystallography

ويتم ذلك بقياس شدة الأشعة السينية المشتتة من زوايا مختلفة للتشتت.

٣- قياس كثافة البوليمر Polymer Density

ويتم ذلك بقياس كثافة البوليمر حيث يتميز البوليمر المتبلور بأنه أعلى كثافة من كثافة البوليمر غير المتبلور.

٤- قياس التغير في المحتوى الحراري (الإنتالبي) Enthalpy change

إن لدرجة الانتظام في البوليمر تأثير ملحوظ على الحرارة النوعية Specific heat لذلك فإن الحرارة النوعية للبوليمر المتبلور تختلف عن الحرارة النوعية للبوليمر غير المتبلور ولهذا فإنه يمكن التعبير عن درجة التبلور بدلالة التغير في المحتوى الحراري Enthalpy من المعادلة التالية: -

$$\%Cryst. = \frac{H_{am} - H}{H_{am} - H_{cry}} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f} \times 100$$

(حيث H_{am} و H_{cry} هي المحتوى الحراري (إنتالبي) لكل من البوليمر في حالته غير

المتبلورة amorphous و البوليمر في حالته المتبلورة على التوالي . كما تعبر ΔH_m عن حرارة

انصهار العينة و ΔH_f عن حرارة انصهار البوليمر كلياً)

تجدر الإشارة هنا إلى أن الرمز ΔH يعبر عن التغير في الإنتالبي وهي الحرارة المنقولة من أو إلى النظام عند ضغط ثابت وحيث أن معظم التفاعلات

الكيميائية تجري عند ضغط ثابت فإن ΔH تستخدم بصورة أكبر من ΔE (التي تعبر عن التغير في الطاقة أي الحرارة المنقولة من أو إلى نظام عند حجم ثابت) . تجدر الإشارة أيضا أن الانثالبي للبوليمرات يتغير بتغير درجة الحرارة يكون هذا التغير كبيراً عند درجة الانتقال أو التحول الزجاجي للبوليمر T_g وكذلك عند درجة انصهاره T_m ولهذا فإنه يمكن الاستفادة من التغير في الانثالبي أيضاً من خلال قياس درجة التحول الزجاجي T_g ودرجة الانصهار T_m . هذا ويمكن إجراء هذه القياسات بواسطة أجهزة مسعريه Calorimeters حساسة مصممة لهذا الغرض مثل جهاز Differential scanning DSC Calorimeter وعند تعيين T_g باستخدام DSC على سبيل المثال فإنه يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جداً لأن هناك علاقة مباشرة بين سرعة التسخين ودرجة الانتقال الزجاجي المستحصل عليه.

٦.٢.٢ درجة الانصهار البلورية للبوليمر

Crystalline melting point T_m

تحتوي البوليمرات المتبلورة على مناطق بلورية مختلفة من حيث الحجم ولهذا فإنها تتصهر ضمن مدى من درجات الحرارة ولهذا فإن الدرجة الحرارية التي تختفي عندها آخر المناطق (أو التراكيب) البلورية تسمى درجة الانصهار البلورية في البوليمرات وتقاس درجة الانصهار للبوليمر المتبلور بواسطة أجهزة تعتمد على قياس التغير في الانثالبي. هناك عدة عوامل تؤثر على درجة الانصهار البلورية للبوليمر وهذه العوامل هي: -

١- الوزن الجزيئي:

حيث تزداد درجة الانصهار البلورية بازدياد الوزن الجزيئي للبوليمر

٢- مرونة السلاسل البوليمرية: يؤدي ازدياد مرونة السلاسل البوليمرية إلى

انخفاض درجة الانصهار البلورية لهذا فإن إدخال مجموعات لها صفة التقليل من

مرونة السلسلة يؤدي إلى ازدياد درجة الانصهار فعلى سبيل المثال يتميز البولي

استر الأليفاتي الخطي $H-(O-CH_2CH_2O(CO(CH_2)_6CO)_n-OH$

بأن له درجة انصهار تبلغ 45°C وعند التعويض عن مجموعات المثلين $(-CH_2-)$

بحلقة البنزين (Regid) فإن درجة الانصهار تصل إلى 265°C . وبمقارنة البولي إيثيلين

بالبولي أستر الأليفاتي الخطي نجد أن درجة انصهار البولي أثيلين أعلى بالرغم من

احتواء البولي أستر على مجاميع مستقطبة ويعود السبب إلى وجود الروابط (

$-COO-$ و $-O-CH_2-$) حيث أن وجود ذرات الأكسجين على طول السلسلة

الليفاتية تزيد من مرونة سلاسل البوليمر .

٣- الملدنات والمذيبات:

تعمل الملدنات والمذيبات على خفض درجة الانصهار البلورية.

٤- القوى بين سلاسل البوليمر inter chain forces.

تزداد درجة الانصهار البلورية بإزدياد المجموعات القطبية أو الروابط

الهيدروجينية التي تربط بين سلاسل البوليمر فمثلاً تنصهر بوليمرات

عديد إيثيلين ترفثالات Polyethylene terephthalate عند درجة حرارة 265°C

$^\circ\text{C}$ نتيجة لوجود القوى القطبية بينما ينصهر النايلون 6,6 Nylon 6,6 عند

درجة حرارة 280°C لوجود الروابط الهيدروجينية وإذا انعدمت هذه القوى

وأصبحت قوى إنتشارية كما هو الحال في عديد الإيثيلين فإن تلك الدرجة

تنخفض إلى 135°C ، كما يتضح من درجات الانصهار البلورية

للبوليمرات التالية :

عديد إيثيلين ترفثالات polyethylene terephthalate 265°C

نايلون 6,6 Nylon 6,6 280°C

عديد الأثيلين Polyethylene 135°C

عديد أديبات Poly Hexamethylene adepate 60°C

٦.٢.٣ درجة الانتقال (التحول) الزجاجي (T_g) Glass transition

تعتبر درجة الانتقال الزجاجي من أهم الخصائص الفيزيائية للبوليمرات نظراً لاعتماد الخصائص الميكانيكية عليها بشكل كبير وهي تمثل **الدرجة الحرارية** التي يتحول عندها البوليمر من مادة زجاجية صلبة وقوية إلى مادة مرنة جلدية أو ذات **صفات مطاطية** (بسبب حرية الحركة الموضعية في بعض أجزاء سلاسل البوليمر) عند هذه الدرجة تتغير الخواص الميكانيكية والفيزيائية تغيراً كبيراً هذا وتتأثر درجة الانتقال الزجاجي بعدة عوامل منها التركيب الكيميائي والتركيب البنائي لسلاسل البوليمر وتتعلق العوامل المعتمدة على التركيب الكيميائي بكل من صلادة البوليمر ومرونته وقطبيته وتناظر السلسلة البوليمرية والإعاقة الفراغية كما تتعلق العوامل المعتمدة على تركيب سلاسل البوليمر أي (البنية أو التركيب الجزيئي) بكل من الوزن الجزيئي والتشابك والبلمرة المشتركة ودرجة التفرع وكذلك الملدنات ومما يجدر ذكره أن جميع البوليمرات تمتلك درجة انتقال زجاجي T_g إلا أنه ليست جميع البوليمرات تمتلك درجة انصهار بلورية T_m ولتوضيح فكرة درجة الانتقال الزجاجي نجد أن **كل من البولي ستيرين والبولي ميثيل اكريليت بوليمرات قاسية وصلبة وزجاجية عند درجة الحرارة العادية** ولهذا فإن لها درجات انتقال زجاجي أعلى من درجة الحرارة العادية ، أما **بولي إيثيل اكريليت وبولي أيزوبرين** فإن لها درجات انتقال زجاجي أقل من درجة الحرارة العادية الأمر الذي يجعلها مواد مرنة ومطاطية عند درجات الحرارة العادية لذلك فإنه عند تبريد كرة من المطاط (الأيزوبرين) في نيتروجين سائل (يعطي درجة أقل من درجة الانتقال الزجاجي فإن كرة المطاط تصبح قاسية وزجاجية وتصبح عرضة للتكسر والتناثر عندما ترمى على أرض صلبة، أما **البولي ستيرين القاسي** في درجة الحرارة العادية فإنه عند تسخينه إلى

- درجة ١٢٥°م أي أعلى من درجة الانتقال الزجاجي فإن البولي ستيرين سيظهر صفات المرونة ويصبح مادة مطاطية.
- هناك عدة عوامل تؤثر على درجة الانتقال الزجاجي Tg من أهمها تلك العوامل التي تعتمد على التركيب الكيميائي أو التركيب البنائي مثل:
- صلادة السلاسل البوليمرية وهذه تعمل على زيادة قيمة Tg بينما مرونة السلاسل البوليمرية فتعمل على خفضها
 - المجاميع المعوضة (البديله) الصلدة Rigid groups هذه تعمل على زيادة قيمة Tg أما زيادة حجمها فيعمل على خفض القيمة
 - قطبية البوليمر والروابط الهيدروجينية وتعمل على زيادة قيمة Tg
 - الإعاقة الفراغية وزيادة الوزن الجزيئي والتشابك كلها عوامل تزيد من قيمة Tg
- هذا ويبين الجدول التالي (١.٢.٦) درجة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة الانصهار (Tm) لبعض البوليمرات التي تلدن بالحرارة Thermoplastics في حالتها المتبلورة

Tm	Tg	حاله	البوليمر
143	120 -	متبلور 25 %	عديد الاثيلين عالي الكثافة
115	120 -	متبلور 60 %	عديد الاثيلين منخفض الكثافة
165	27 -	متبلور 60 %	عديد البروبلين
327	57	متبلور 25 %	نايلون 66
-	80	غير متبلور	عديد كلوريد الفايثيل (بي - في - سي)
-	100 - 80	غير متبلور	عديد الستيرين
-	100 - 80	غير متبلور	عديد ميثيل ميت أكريلات
-	150	غير متبلور	عديد الكربونات
-	110 - 71	غير متبلور	مطاط (ABS)
-	40 -	غير متبلور	عديد بوتادايين
-	150 -	متبلور	عديد رابع كلوريد الاثيلين
-	100	غير متبلور	عديد ميثيل بيت اكريلات
-	80	غير متبلور	عديد كلوريد الفايثيل
-	40 - إلى 74	غير متبلور	المطاط

٦.٣ الخواص الميكانيكية للبوليمرات Mechanical properties of polymers

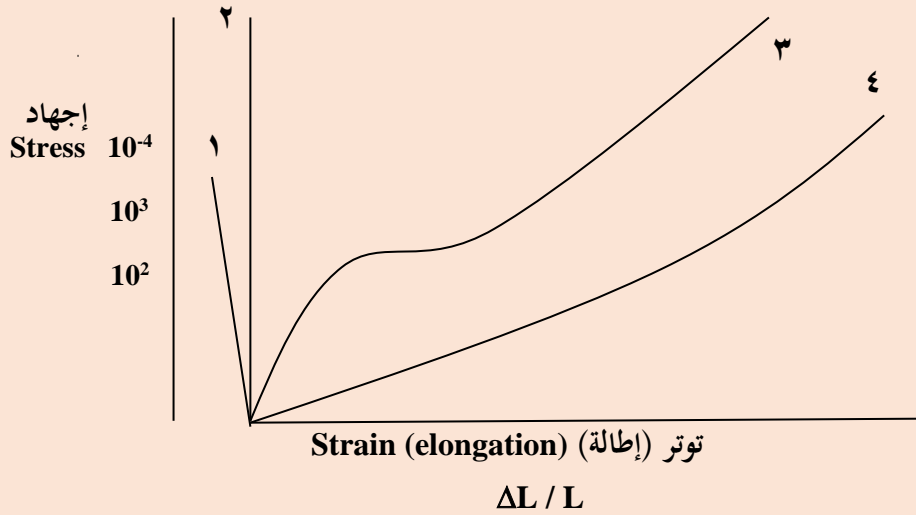
الخواص الميكانيكية للبوليمرات هي تلك الخواص التي تعبر عن مرونة البوليمر وقوة تحمله وسهولة تصنيعه وعلية فهي تتعلق بمقاومة البوليمر لتأثير القوى الخارجية ومن هذه القوى كل من قوة الشد وقوة التصادم وخواص الانسياب والخواص الإنزلاقية.. الخ وهذه يمكن تلخيصها بما يلي:

(١) قوة الشد Tensile Strength

قوة الشد هي القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب ثابتة والعلاقة بين مقدار القوة المسلطة ومقدار الاستطالة يمكن تسجيلها بشكل خط بياني في منحنيات تمثل العلاقتين، وتعرف هذه المنحنيات بمنحنيات الإجهاد والتوتر Stress Strain curve وبدراسة المنحنيات المرسومة يمكن تصنيف البوليمرات تحت الفحص إلى بوليمرات صلبة أوليفية أو مطاطية.

★ الإجهاد والتوتر Stress Strain

يمكن وصف سلوك البوليمرات من الناحية الميكانيكية من خلال منحنى الإجهاد والتوتر (التشوه) وهذا يتضمن قياس سلوك البوليمر عند تسليط جهد ما على نموذج منه بسرعة ثابتة وذلك لإطالته (بالشد) حتى ينقطع ومن ثم دراسة التشوه Deformation. وعادة تظهر النتيجة على شكل منحنى curve يوضح الجهد stress مقابل التوتر strain أو (الإطاله elongation)



٢- ألياف fibre

١- بلاستيك صلب rigid plastic

٤- مطاط elastomer

٣- بلاستيك مرن flexible plastic

شكل (٦.٣.١) يوضح منحنى الإجهاد والاستطالة لأربع عينات من البوليمر

يمكن الحصول من المنحنى على معلومات مفيدة وتتعلق المعلومات بخصائص البوليمر من حيث قوته (ultimate strength) tensile strength ومرونته elasticity أو استطالته elongation حيث يمكن معرفة أقصى جهد يتحمله البوليمر وأقصى استطالة يمكن أن تحدث ... الخ. ويعبر عن الإجهاد Stress بالرمز σ وهو يساوي القوة المبذولة F على وحدة مساحة السطح A أي أن :

$$\sigma = F/A$$

كما يعبر عن التوتر بالرمز ϵ وأحد أنواعه هي الاستطالة elongation الناتجة من خضوع عينة البوليمر إلى الإجهاد ونعني بالاستطالة نسبة التغير

في الطول إلى الطول الأصلي (أي الزيادة الكسرية fractional increase في طول عينة البوليمر)

$$\epsilon = L - L_0 / L_0 = \Delta L / L_0$$

(حيث يعبر L_0 عن الطول الأولي قبل عملية الإطالة وتعبر L عن الطول النهائي)

يتم أخذ الاستطالة أيضاً على أساس أنها استطالة مئوية Percent elongation و تحدد بـ $(\Delta L / L \times 100)$

ومن منحنى الإجهاد والتوتر شكل (٦.٣.١) يمكن تقسيم المواد المصنوعة من البوليمر إلى عدة أقسام هي:

١- بوليمرات صلبة rigid (أو هشة Brittle) وتتمثل في البلاستيك القاسي (كالعدسات)

٢- بوليمرات قابلة للسحب Ductile مثل الألياف Fibre (كالملابس) واللدائن المرنة Flexible plastics (كالأغشية).

٣- بوليمرات مرنة Elastomer مثل المطاط.

* منحنى الإجهاد والاستطالة Stress & Elongation curve

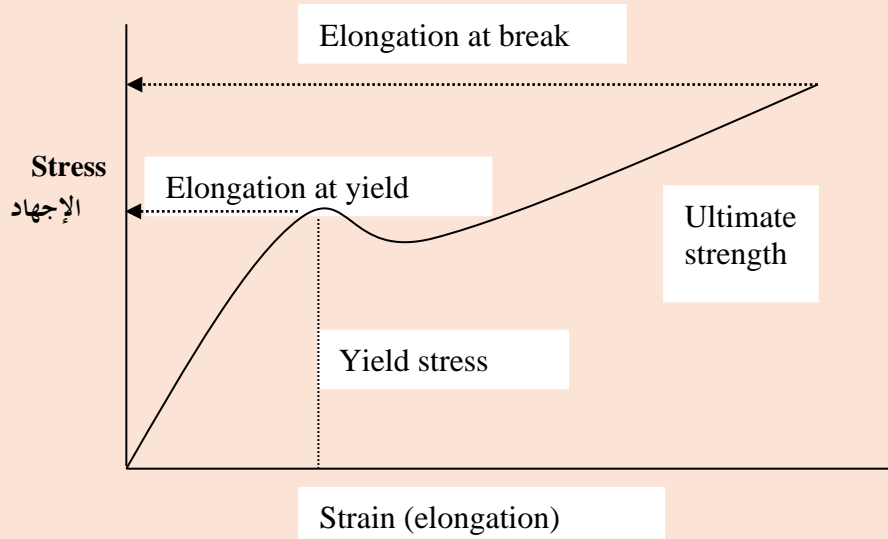
عند ملاحظة نموذج منحنى الجهد والاستطالة في حالة الشد tensile

(شكل ٦.٣.٢) لعينة من البوليمر يلاحظ مايلي :

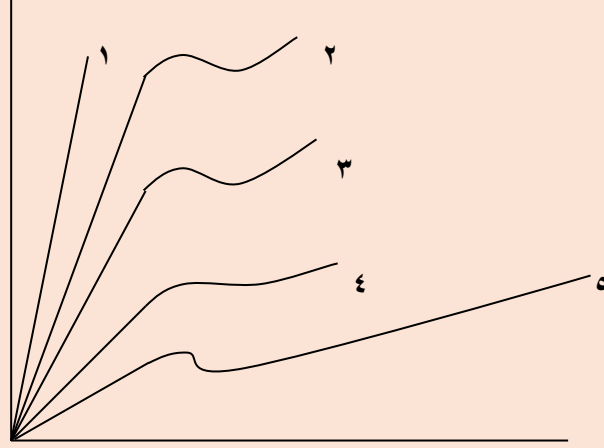
- الجزء الأول من المنحنى عبارة عن خط مستقيم يعبر عن السلوك المرن elastic behaviour الذي تتصف به تلك البوليمرات بشكل عام . وعند تجاوز نقطة معينة تسمى نقطة الإذعان أو نقطة الوهن yielding point فإن البوليمر إما أن يتمزق وذلك عندما يكون البوليمر هشاً brittle أو يضعف عندما يكون البوليمر قابل للسحب ductile . ونقطة الإذعان هذه تعتبر أضعف نقطة إذا أنها تمثل نهاية السلوك المرن في البوليمر أي أنه قبل هذه النقطة يسترجع

البوليمر أبعاده الأصلية بعد إزالة الجهد أي أن التغيرات الطارئة على البوليمر معكوسة reversible وبعد هذه النقطة تكون التغيرات الطارئة على البوليمر غير معكوسة irreversible إذ أنه عند إزالة الجهد لا تسترجع عينة البوليمر أبعادها الأصلية وتبقى مشوهة ويعود السبب في ذلك أنه قبل نقطة الإذعان تكون الطاقة المصروفة على البوليمر مخزونة بشكل طاقة مرنة elastic energy أما الطاقة المصروفة في نقطة الإذعان فإنها تستخدم في فك الارتباط الفيزيائي بين سلاسل البوليمر وقد تؤدي إلى كسر بعض الروابط الرئيسية في البوليمر .

- الجزء الثاني من المنحنى والذي يقع بعد نقطة الإذعان أو الوهن yielding region وفي هذه المنطقة يلاحظ أن عينة البوليمر تستطيل أثناء الشد على حساب الطول الأصلي للعينة. وتستمر الاستطالة لتشمل جميع عينة البوليمر الخاضعة للإجهاد.



شكل (٦.٣.٢) نموذج لمنحنى الجهد والاستطالة في حالة الشد لبوليمر لدن



شكل (٦.٣.٢) منحنيات الإجهاد والاستطالة لبعض أصناف البوليمر

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| ١- صلد وهش Hard and Brittle | ٤- ضعيف ولين Soft and weak |
| ٢- صلد وقوي Hard and Strong | ٥- لين وقوي Soft and tough |
| ٣- قوي Hard and tough | |

- بعد المرحلتين السابقتين تبدأ مرحلة أخرى يلاحظ فيها زيادة الإجهاد تدريجياً نتيجة للزيادة في قوة البوليمر. لهذا فإنه بزيادة القوة المستخدمة في شد العينة (أي زيادة الإجهاد) تبلغ عينة البوليمر مرحلة نهائية هي مرحلة التمزق fracture. ومما يجدر نكته أن سبب زيادة القوة في عينة البوليمر يعود إلى ترتيب سلاسل البوليمر باتجاه محور السحب فينشأ عن ذلك زيادة في قوة التجاذب بين تلك السلاسل.

تجدر الإشارة أيضاً أن البوليمرات المرنة (التي تستعيد طولها بعد زوال المؤثر كالمطاط) لا تظهر فيها ظاهرة الوهن yielding بل تتمزق عينة البوليمر بعد وصولها إلى أقصى جهد تتحمله تلك العينة.

مما سبق نستنتج أن أهم ما يميز سلوك البوليمر عند تطبيق منحنى الجهد والتوتر (الاستطالة) ما يلي:

١- قوة الشد الأولية Tensile yield strength

وهي أعلى جهد تتحمله عينة من البوليمر قبل الوصول إلى نقطة الإذعان (الوهن) yielding point.

٢- قوة الشد النهائي Tensile Strength or Ultimate Strength

وهي أعلى جهد تتحمله العينة قبل أن تنقطع.

٣- الطول النهائي Ultimate elongation

وهي الطول النهائي للعينة عند نقطة القطع.

٤- الاستطالة Elongation

وهي تمثل الزيادة في طول عينة البوليمر مقسومة على الطول النهائي مضروبة في ١٠٠.

٥- معامل المرونة Elastic modulus

وهو يمثل النسبة بين الإجهاد (σ) والاستطالة (التوتر) Strain (ϵ). ويمكن استخدام ميل الخط المستقيم أي الجزء الأول من منحنى الجهد والاستطالة) للتعبير عن معامل المرونة (E):

$$E = \Delta\sigma / \Delta\epsilon$$

ومعامل المرونة هذا يمثل الطاقة المخزونة في عينة البوليمر قبل الوصول إلى نقطة الإذعان (الوهن).

هذا ويتأثر معامل المرونة بما يلي:

- درجة الحرارة إذ تعمل زيادة درجة الحرارة على انخفاض معامل المرونة. ويقل معامل المرونة عند درجة الانتقال الزجاجي بآلاف المرات.

- درجة التبلور Degree of crystallinity حيث يزداد معامل المرونة بزيادة درجة التبلور.
- البلورة المشتركة والملدنات وهذه تعمل على زيادة مرونة البوليمر إلا أنها تعمل على خفض معامل المرونة.
- القوى الجزيئية بين الجزيئات Intermolecular forces تؤثر القوى بين الجزيئات بشكل كبير على معامل المرونة إذ يزداد معامل المرونة بزيادة القوى بين تلك الجزيئات.

★ العوامل المؤثرة على منحنى الإجهاد والاستطالة

هناك عدة عوامل مهمة تؤثر على منحنى الإجهاد والاستطالة تنحصر في تركيب البوليمر وظروف إجراء الفحص.

١- تركيب البوليمر

تركيب البوليمر ذو تأثير كبير على قوة الشد tensile strength وعلى قوة الاستطالة elongation. فمثلاً نجد أن زيادة كل من الوزن الجزيئي ودرجة التشابك (كما هو الحال في تقسية المطاط وإضافة المائاتات filler) يزيد من قوة الشد ويقلل الاستطالة. أما إضافة الملدنات plasticisers وأجراء البلورة المشتركة copolymerization فهي تقلل من قوة الشد وتزيد من الاستطالة.

٣- ظروف إجراء الفحص

إن درجة الحرارة وسرعة الشد أو السحب rate of strain لها تأثير كبير على منحنى الإجهاد والاستطالة. فمثلاً عند انخفاض درجة الحرارة فإن قوة الشد تزداد وتقل الاستطالة كما أن زيادة سرعة الشد تزيد أيضاً من قوة الشد وتقلل الاستطالة إذ أن السرعة العالية للشد لا يعطي الوقت الكافي لسلاسل البوليمر للتخلص من الطاقة المصروفة عليها فيؤدي ذلك إلى رفع درجة الحرارة عند نقطة معينة ويحدث التمزق عند تلك النقطة (استطالة قليلة) أما عندما

تكون سرعة الشد بطيئة فإنه يصبح لدى سلاسل البوليمر وقت كاف لاستنفاد الطاقة المصروفة على هيئة حرارة تنتشر على مساحة أكبر من العينة فيؤدي ذلك إلى انخفاض في قوة الشد وزيادة في الاستطالة .

(٢) قوة التصادم Impact Strength

هي الطاقة اللازمة لكسر أو تشقق عينة من البوليمر تحت ظروف محددة قياسية من درجة حرارة ورطوبة وغيرها. وتعتبر هذه الخاصية عن مقياس قوة المنتجات المصنوعة من البوليمر تحت ظروف محددة قياسية من درجة حرارة ورطوبة وغيرها، ويعبر عن قوة التصادم بطاقة الكسر Energy to break ويمكن قياس أو فحص قوة التصادم بعدة طرق منها :

- القياس بواسطة الأجسام الساقطة Falling weight test

- فحوصات الإجهاد والاستطالة تحت السرعة العالية

High Speed Stress Strain test

هذا وتعتبر المواد المطاطية القابلة للسحب Ductil ذات قوة تصادم

عالية جداً مقارنة بالمواد المصنوعة من مواد هشة Brittle

(٣) خواص الانسياب Flow Properties

تعتمد طرق تشكيل البوليمرات على لزوجة منصهراتها عند درجات الحرارة المختلفة ولأهمية ذلك قد تم إدراج خواص الانسياب لمنصهرات البوليمر تحت ما يسمى بعلم الانسياب Rheology وتم تحديد خواص الانسياب لمنصهرات البوليمرات بمعامل يسمى معامل السيولة Melt index ودلت الدراسات أنه كلما أزداد معامل السيولة قلت لزوجة المنصهر والعكس صحيح . ويقاس معامل السيولة هذا بواسطة أجهزة تسمى بمقياس معامل اللزوجة Melt indexer وتتضمن الطريقة هذه بقياس كمية منصهر البوليمر الذي يخرج من خلال فتحة محددة تحت تأثير درجة حرارة وضغط محددين. فعلى سبيل المثال عند قياس معامل السيولة للبولي إيثيلين فإنه تقاس كمية المنصهر الذي يخرج من خلال

فتحة لمدة عشر دقائق عند درجة حرارة ١٩٠° م . هذا ويعتمد معامل السيولة على الكثير من العوامل منها الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي للبوليمر ودرجة التفرع ودرجة التشابك ... الخ.
إن معرفة معامل السيولة يقودنا إلى معرفة نوع التشكيل والشكل المناسب حسب طبيعة الحاجيات المراد إنتاجها.
تجدر الإشارة إلى أن معامل السيولة قد يكون نفسه لبوليمرين ولكنها تختلف في انسيابها تحت تأثير الضغط ودرجة الحرارة فقد يكون أحدهما أكثر تأثراً بالضغط المسلط بينما يكون الآخر أكثر تأثراً بالنسبة لدرجة الحرارة ولهذا يتم تزويد المصنع المنتج بالظروف المثلى من الضغط ودرجة حرارة التصنيع لكل بوليمر.

٤) الخواص الانزلاقية Creep relaxation

وهي مقدار التشوه أو التوتر (الاستطالة) التي تنجم عن إجهاد ثابت بمرور الزمن خاصة في البلمرات المرنة كما هو الحال في قياس الزمن التقريبي الذي يمكن أن تتحملة إطارات السيارات الواقفة قبل أن يحدث لها تشوه وتزيد مقاومة البوليمرات للانزلاق بانخفاض درجة الحرارة وزيادة القواطع العرضية (التشابك) وزيادة التبلور، إذ تعمل هذه العوامل على زيادة قوة الربط بين الجزيئات وكذا بالنسبة لجميع العوامل التي تقيد من حركة السلاسل الموضعية كوجود مائتات والتقليل من المددات وانخفاض نسبة البلمرة المشتركة.
أما العوامل الأخرى التي تؤثر على قوة الشد نذكر منها ما يلي: -

١) استرخاء الجهد Stress relaxation

هذه الخاصية عكس خاصية الانزلاق وهي تعبر عن تغير الجهد اللازم للمحافظة على توتر (أو استطالة) ثابتة بمرور الزمن.

٢) الخواص الميكانيكية الديناميكية **Dynamic mechanical properties**

وتتعلق هذه الخواص بمعامل المرونة.

٣) الصلادة **Hardness (Stiffness)** ومقاومة الخدش **Scratch resistance**

ومقاومة الاحتكاك **Friction resistance**.

٤) اللمعانية **Glossary**

تعبر عن كمية الضوء المنعكس بزاوية مقدارها 60° من سطح صفائح البوليمر وذلك عند إسقاط الضوء عليها بصورة عمودية.

٥) قياس درجة حرارة التشوه **Distortion temperature**

٦) التمزق **Fatigue**

٧) مقاومة البوليمرات للتشقق تحت تأثير الإجهاد **Stren cracking**

وهناك خواص أخرى يمكن وصفها بأنها ميكانيكية أو فيزيائية وتتعلق بما يلي :

١- نفاذية الغاز **Gas permeability**

٢- مقاومة المذيبات الكيميائية

٣- المقاومة الكهربائية

٤- مقاومتها للحرارة **Heat resistance**

٥- ثباتها الحراري **Thermal Stability**

٦- ديمومتها **Durability**

هذه الخواص بما فيها من قياسات للقوة والمرونة ... الخ . ضرورية لإبراز مدى الاختلاف في مواد البوليمر وعلاقتها ببعضها وبالمواد الاستهلاكية الأخرى وبمعرفة المعلومات المتعلقة بتلك الخواص يمكن تغيير خواص هذه المواد إذا اقتضت الضرورة لتلائم استخدامات محددة ويدخل تحت نطاق هذه

البلمرات كل من المواد المطاطية واللدائن المطاوعة للحرارة و اللدائن المتصلبة حرارياً والألياف الصناعية.

★ العوامل المؤثرة على الخواص الميكانيكية:

هناك عدّة عوامل تؤثر على خواص البوليمرات بشكل عام وعلى الخواص الميكانيكية بشكل خاص وهذه العوامل إما أن تكون عوامل داخلية مرتبطة بتركيب البوليمر أو تكون عوامل خارجية بيئية ناشئة عن استخدام البوليمر نفسه ولتقليل الآثار السيئة لتلك العوامل فإنه من الضروري دراستها لمعرفة وفهماها حتى يمكن إدخال التحسينات على البوليمر بطرق كيميائية أو تقنية.

من العوامل التي تؤثر على الخصائص الميكانيكية مايلي:

(أ) العوامل الداخلية (العوامل المرتبطة بتركيب البوليمرات) وهي:

- ١- الوزن الجزيئي وانتشار الوزن الجزيئي للبوليمر
Molecular weight and Molecular weight distribution
- ٢- التبلور والتركيب البلوري للبوليمرات
Crystallinity and Crystilline Structure
- ٣- التشابك (التقاطع) العرضي Cross linking والتفرع Branching.
- ٤- نوع البوليمرات المشتركة الناتجة عن البلمرة المشتركة.
- ٥- الملدنات Plasticizers والتلدين Plasticization.
- ٦- المائئات Filler.
- ٧- التوجيه الجزيئي Molecular orientation.
- واتجاه التوجيه Direction of orientation.
- ٨- التركيب الكيميائي للبوليمر

وتتعلق هذه بتركيب البوليمر من الناحية البنائية من حيث وجود سلاسل هيدروكربونية اليفاتية (بارافينية) أو وجود مجموعات أروماتية ... وتتعلق أيضاً بمدى خطية السلاسل وكذلك استقطاب البوليمر.

(ب) العوامل الخارجية:

تشمل هذه عوامل البيئة وعوامل الاستخدام مثل: درجة الحرارة والضغط والتاريخ الحراري للبوليمر والمعاملة الحرارية thermal treatment، وطبيعة الظروف المحيطة وزمن الإجهاد وسرعته rate of Stressing. وسعة الإجهاد stress amplitude. وكذلك نوع التشوه deformation الناتج عن الانسياب shear أو الشد tensile أو الانضغاط compression أو الالتواء bending.

٦.٤ درجة البلمرة

Degree of polymerization

تتكون البلمرات أو الجزيئات الضخمة من وحدات صغيرة اتحدت مع بعضها مكونة وحدات كبيرة أو بوليمر، ويتخذ البوليمر الناتج شكل سلاسل مستقيمة أو متفرعة يعبر عن طول هذه السلاسل عادة بعدد الوحدات البنائية المتكررة أو درجة البلمرة (D.P.).

ولما كان الوزن الجزيئي للبوليمر يمثل حاصل ضرب الوزن الجزيئي للوحدة البنائية الصغيرة التي هي أساس جزيء البوليمر في عدد ما تكرر في هذه الوحدات في جزء البوليمر، لذلك يمكن التعبير عن درجة البلمرة بالعلاقة التالية:

$$\text{درجة البلمرة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للبوليمر}}{\text{الوزن الجزيئي للوحدة البنائية}}$$

ومنه إذا عرفت درجة البلمرة لمركب ما مثل بولي (فاينيل كلوريد) Poly (Vinyl Chloride) ولتكن ١٠٠٠ فإنه يمكن معرفة الوزن الجزيئي للبوليمر من العلاقة أعلاه حيث يساوي: $63000 = 63 \times 1000$

وحيث أن درجة البلمرة لجزيئات البوليمر غير متساوية بسبب الاختلاف في طول السلاسل الكبيرة، كان لزاماً على المشتغلين بهذا الموضوع استخدام المصطلح: متوسط درجة البلمرة Average Degree Of Polymerization وكلمة متوسط تعني المتوسط العددي، وهذا يساوي ناتج قسمة مجموع عدد الوحدات البنائية على مجموع عدد الجزيئات الكبيرة ومنعاً للالتباس فإن كلمة متوسط تلغي عادة وبالمقابل فإن الوزن الجزيئي للبوليمر إنما هو في الواقع متوسط الوزن الجزيئي.

الفصل السابع

طرق تصنيع البوليمرات

Polymer Manufacturing Methods

(العملية الصناعية Processing)

يتم إنتاج المواد الاستهلاكية التي نستخدمها في حياتنا اليومية عبر مرحلتين تتلخص بتحضير البوليمرات من موادها الأولية ومن ثم تحويلها إلى منتجات استهلاكية، المرحلة الأولى هي مرحلة إنتاج البوليمر Polymer Production stage والمرحلة الثانية هي مرحلة تشكيل البوليمر Polymer Fabrication، يتم في المرحلة الأولى تحويل المواد الخام (مواد غازية أو سائلة أو صلبة) إلى البوليمر الذي ينتج على شكل حبيبات أو على شكل بودرة ويتم في المرحلة الثانية تشكيل البوليمرات إلى منتج نهائي أو سلع استهلاكية، وخلال المرحلة الثانية تخلط البوليمرات بمواد تسمى الإضافات Additions لغرض تحسين خواصها أو لتقليل تكاليف الإنتاج.

٧.١ مرحلة إنتاج البوليمر

Polymer Production Stage

في مرحلة إنتاج البوليمر (وتسمى تقنية الإنتاج) تتأثر عملية الإنتاج بظروف البلمرة مثل طبيعة وسط التفاعل ودرجة الحرارة والضغط ولهذا قسمت عمليات الإنتاج إلى عدة طرق هي بلمرة الكتلة، والبلمرة في محلول والبلمرة في معلق والبلمرة في مستحلب، فضلاً عن ذلك فإن هناك ظروفاً أخرى يجري خلالها إنتاج البوليمرات، لكنها ليست ذات أهميه من الناحية الصناعية منها البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerization و البلمرة في الحالة الصلبة Solid state polymerization و البلمرة بوساطة الترسيب (البلمرة الترسيبية) Polymerization Precipitation .

١- بلمرة الكتلة (بلمرة الأحاديات الخالصة) Bulk polymerization

تخلط الأحاديات (غاز أو سائل) في هذا النوع من البلمرة مع العامل المساعد خطأً ينشأ عنه وسطاً متجانساً وتضبط درجة الحرارة عند حد معين فيحصل تفاعل يؤدي إلى نشوء كتلة من البوليمر تأخذ شكل الوعاء الذي هي فيه ثم تصهر هذه الكتلة في بادئ الأمر لتتحول إلى حبيبات صغيرة مناسبة، من الأمثلة على هذا النوع من البلمرة بلمرة الإيثيلين وبلمرة البروبيلين وبلمرة الستيرين وبلمرة مثيل ميثاكريلات ... الخ .

٢- البلمرة في المحاليل Solution polymerization

تتم عملية البلمرة في المحاليل في وجود مذيب مناسب للأحاديات يتم اختيار المذيب عادة بحيث يذيب البوليمر الناتج وغالباً ما تستخدم المذيبات القطبية إذا كانت البلمرة الأيونية هي المقصودة، تختلف هذه الطريقة عن بلمرة الكتلة إذ تنخفض سرعة التفاعل وينخفض الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج وبخاصة إذا كانت البلمرة بوساطة الجذور الحرة يرجع ذلك إلى حدوث تفاعلات انتقال في السلسلة إلى المذيب. من مساوئ هذه الطريقة أن استخدام المذيب يزيد من تكاليف الإنتاج كما إن التخلص من المذيب أو تنقيته تضيف عبئاً آخر نظراً لصعوبة إزالة المذيب عن البوليمر وهي أسباب تدعو إلى الإقلال من استخدام هذه الطريقة على النطاق الصناعي إلا أن هذه الطريقة تعد مناسبة للحصول على مواد الطلاء والمواد اللاصقة وبعض الأصباغ اللدنة من أمثلة البلمرة في المحاليل إنتاج كل من بولي (خلات الفايثيل) في وسط من الغول (الكحول) المثيلي وبولي (ستيرين أكريلونتريل) في وسط يحتوي ٣٠٪ من التولوين مذيباً

٣- البلمرة في معلق Suspension Polymerization

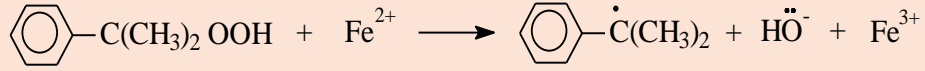
في هذا الوسط تعلّق الأحاديّات وبادئّات التفاعل في سائل ما مثل الماء بواسطة طرق ميكانيكية وتستخدم في الوقت نفسه موادّ مثبتة لمنع سلاسل البوليمر من الالتصاق ببعضها ولمنع تصادم قطيرات الجزيئات الأحادية المعلقة في السائل من أمثلة هذه المثبتات عديد (غول الفاينيل) Poly (vinyl alcohol) والكأولين وسيليكات المغنيسيوم وهيدروكسيد الألومنيوم.. الخ. هذا وتتراوح أقطار القطيرات الصغيرة من الأحاديّات ما بين ٠,١ إلى ١,٣ ملم. لقد أمكن بهذه الطريقة إنتاج بوليمر ذو نقاوة كبيرة نظراً لعدم وجود تفاعلات انتقال في السلسلة ولقد أمكن أيضاً حل المشكلة المتعلقة بارتفاع درجة حرارة وسط البلمرة التي تحدث نتيجة لاستخدام طريقة البلمرة الكتلية وأمكن التغلب على مشكلة الانتقال في السلسلة إلى المذيب كما في طريقة البلمرة بالمحاليل ومما يميز هذه الطريقة أيضاً أن البوليمر الناتج يكون على هيئة حبيبات صغيرة يسهل فصلها وغسلها وتجفيفها ومن الأمثلة على البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة عديد (كلوريد الفاينيل) وعديد الستيرين وبعض البوليمرات المشتركة الأخرى وإذا كانت الأحاديّات قابلة للذوبان في الماء تضاف بعض الأملاح الإلكتروليتية إلى الماء للتقليل من قابلية ذوبانها وبهذا يسهل نشوء معلق . من أمثلة الأحاديّات القابلة للذوبان في الماء كل من حمض أكريلك Acrylic acid ومادة أكريلونتريل.

٤- البلمرة في مستحلب Emulsion Polymerization

تعتبر طريقة البلمرة في مستحلب أكثر الطرق انتشاراً وهي تستخدم في حالة البلمرة بواسطة الجذور الحرة تختلف هذه البلمرة عن البلمرة في معلق ذلك لأن بادئّات التفاعل في البلمرة في مستحلب تذوب في الماء ولا تذوب في الأحاديّات (الجزيئات الأحادية) فضلاً عن أن الأحاديّات تنتشر في الوسط

المستحلب على هيئة قطيرات أصغر حجماً إذ يبلغ عددها ١٠١٠ قطيرة في كل سم^٣ من الماء أما بعثرة أو تشتيت هذه القطيرات فيكون بوساطة عامل مبعثر (مستحلب) ذواب في الماء غير أيوني مثل بولي كحول الفايينيل poly vinyl alcohol وبولي (أكسيد الإثيلين) poly ethylene oxide وهيدروكسي إيثيل سيلليوز أو يكون المبعثر أيوني سالب مثل الصابون والفوسفات وكبريتات الألكيل Alkyl sulphate وسلفونات الألكيل Alkyl sulphonate . يوجد هذا المستحلب على شكل فقيعات (مذيلات) Micells صابونية يبلغ عددها حوالي ١٠١٠ فقيعة (مذيلة) في كل سم^٣ من الماء تنتشر في الوسط وتنفخ أثر تراكم قليل من الأحاديات عليها تعتبر كل فقيعة من هذه الفقيعات (المذيلات) نقطة تلاقي بين البادئات الذائبة في الماء والأحاديات التي داخلها ولهذا كانت سبباً من أسباب حدوث التفاعل.

تشير أكثر الاحتمالات بأن البلمرة في مستحلب تحدث داخل هذه الفقيعات أو العناقيد الصابونية وبخاصة أنها توجد بتركيز عالية وأما قطيرات الأحاديات المنتشرة في الوسط فتعتبر مستودعاً يجهز الفقيعات قبل وأثناء البلمرة بالأحاديات باستمرار عن طريق انتشار هذه الأحاديات عبر المحلول المائي هذا ولقد استبعدت إمكانية حدوث البلمرة في الوسط المائي وذلك لاحتوائه على نسبة قليلة جداً من الأحاديات الذائبة فيه كما استبعدت إمكانية حدوث البلمرة في قطيرات الأحاديات وذلك لأن بادئات البلمرة تذوب أصلاً في الماء ولا تذوب في الأحاديات ومما يؤكد أن البلمرة تحصل في الفقيعات هو تحول الفقيعات ذاتها مع استمرار التفاعل إلى دقائق من البوليمر انتفخت أثر تراكم الأحاديات عليها الأمر الذي يرافقه اختفاء قطيرات الأحاديات ومما يجدر نكره أن بادئات التفاعل المستخدمة في هذا النوع من البلمرة هي نوع بادئات الأكسدة والاختزال Redox initiator مثل فوق أكسيد الكيومون Cumene hydroperoxide وكبريتات الحديد الثنائي (FeSO₄)



تضاف مع هذه المواد مواد أخرى مثل سكر الفواكه (الفركتوز) Fructose الذي يقوم بدور اختزال أيونات الحديد الثلاثية الناتجة في تفاعلات البدء كما يضاف إلى وسط التفاعل القاعدي مادة تساعد على إذابة أملاح الحديد مثل بيروفسفات الصوديوم، $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

تترتب المستحلبات عادة على هيئة فقيعات Micells عندما يبلغ تركيزها حداً معيناً يسمى التركيز الحرج للفقيعات. Critical micells conc. وترتيب الجزيئات الصابونية المكونة للفقيعات يكون بشكل يصبح فيه الجزء المحب للماء Hydrophilic من سلسلة المادة المستحلبة ضمن كل فقيعة إلى الخارج والجزء النافر للماء Hydrophobic إلى الداخل.

يقوم النظام المعمول به في الحصول على بوليمر في مستحلب على ثلاثة أطوار الطور المائي المحتوي على كل من بادئات التفاعل والمحلل المنظم Buffer solution الذي يعمل في السيطرة على تفاعلات الأكسدة والاختزال والطور المكون من المستحلبات (الفقيعات الصابونية) والطور الثالث وهو قطيرات الأحاديات.

٧.٢ مرحلة تشكيل البوليمر Polymer Fabrication Stage

في مرحلة تشكيل (أو قولبة) Molding (وتسمى تقنية التشكيل) يتم تشكيل المواد الخام البلاستيكية التي تتوفر على شكل بودرة أو حبيبات أو قطع يتم تشكيلها (أو قولبتها) بعد خلطها بالمضافات إلى أشكال مختلفة حسب نوعية الاستخدام وذلك بعدة طرق أو تقنيات Techniques ومن أهم هذه الطرق ما يلي:

١- التشكيل (أو القولبة) بالبتق Extrusion molding

٢- التشكيل بالحقن أو القذف Injection molding

٣- التشكيل بالنفخ Blow molding

٤- التشكيل بالكبس أو الضغط Compression molding

٥- التشكيل بالصب Casting

٦- التشكيل الأسفنجي Foamed plastic molding

وهناك أنواع أخرى من التشكيل كالتشكيل بالتلبيس أو الصفيح والتغطية Calendring والشفط والتمديد والصلق وكذلك التشكيل الحراري تحت ضغط مخلخل. وأكثر هذه الطرق انتشاراً هي التشكيل بالبتق والتشكيل بالحقن أو القذف. هذا ولقد تطورت هذه العمليات بحيث أصبحت كل عملية تحتوي عدة أنواع من التشكيل كالبثق، والحقن والنفخ والتفريغ.

١- التشكيل (أو القولبة) بالبتق Extrusion molding

يستخدم جهاز البثق extruder في التصنيع processing على نطاق واسع كجهاز خلط ومزج وقذف وتعتمد أشكال الحاجيات المصنعة على أنواع المعدات المستخدمة التي تصاحب الجهاز.

يتم بطريقة التصنيع هذه إنتاج الأنابيب pipes والأسلاك ومواسير الكهرباء (التي تثبت داخل الجدران) والأعمدة rods وقضبان البلاستيك (التي تنزلق عليها الستائر) وكذلك الصفائح sheets (أو الرقائق films سمك اقل من ٠.١ مم التي تستخدم في إنتاج الأكياس بنفخ الهواء) أو الصفائح المسطحة flat films (من خلال استخدام البكرات) وإنتاج الطلاء coating والأسلاك والكابلات cables والورق... هذا وتتضمن طريقة التصنيع صهر حبيبات أو بودرة البلاستيك ومزجها في أسطوانة لتتحول إلى منصهر متجانس يتم ضخه أو دفعة بقوة بواسطة آلة حلزونية spiral وبشكل مستمر من خلال فتحة خاصة تسمى فوهة القذف die يختلف شكلها حسب الناتج فهي إما على هيئة أنابيب أو صفائح أو غير ذلك، من المواد البلاستيكية التي تستخدم في هذه العملية عديد كلوريد الفينيل PVC وعديد الاثيلين منخفض الكثافة LDPE وعديد الاثيلين مرتفع الكثافة HDPE وعديد البروبلين PP

٢- التشكيل بالحقن أو القذف Injection molding

في هذه العملية يتم صهر البوليمر تحت الضغط ودرجة حرارة مناسبة ثم يقذف (بكمية تعادل الكمية المطلوبة لتشكيل وحدة) داخل قالب (مكون من جزئين) ذو تجويف يمثل شكل الحاجة المراد إنتاجها وحسب نوع المعدات وبعد تبريد المادة وتصلبها داخل القالب يتم فتح القالب وتقذف المادة الناتجة ويتم التحكم بسير العملية أتماتيكيًا. هناك قولبة بالقذف الكبسية Plunger injection molding وفيه تنزل الحبيبات بعد صهرها من خلال فتحة ضيقة إلى القالب وذلك على شكل وجبات Batches محددة مسبقاً، وهناك قولبة بالقذف الحلزونية Spiral (Screw) injection molding وفيها يستخدم حلزون يقوم بوظيفة المكبس للضغط والمزج والقذف.

يتم إنتاج المنتجات الصغيرة الحجم والهياكل الكبيرة مثل الهيكل الداخلي للثلاجة أو الهيكل الخارجي للتلفزيون أو الراديو وغير ذلك.

٢- التشكيل بالنفخ Blow molding

يتم في هذه الطريقة تصنيع عدد كبير من الأجسام المجوفة مثل لعب الأطفال والأمبولات الدقيقة والقناني bottles و الاكياس bags وعبوات التجميل والحاويات والعبوات الكبيرة المستخدمة في نقل المواد الكيميائية والأغطية والقباب . وتصنيع الحواجز ولوحات الإعلانات ...

وتقوم عملية التصنيع على نفخ المادة السائلة (المصهورة) الموضوعة في قالب مكون من نصفين فتأخذ شكله الداخلي وبعد التبريد يفتح القالب وتسقط الحاجة المصنوعة من القالب.

يشكل استخدام البولي إيثيلين كمادة خام ٨٥ ٪ من الإنتاج وتوزع البوليمرات الأخرى ما بين المطاط ABS والاكريلك وعديد البروبلين وعديد فينيل كلوريد والنايلون وعديد الستيرين

٤- التشكيل بالكبس (الضغط) Compression molding

تستخدم هذه الطريقة في تصنيع الراتنجات المتصلبة حرارياً Thermoset resins لإنتاج الخشب الرقائقي من اليوريا فورمالدهيد والخشب الحبيبي (الفورميكا) من الفينول فورمالدهيد وأطباق أو أدوات المائدة من الميلامين فورمالدهيد. تتلخص الطريقة بكبس المادة من المواد المضافة في قالب خاص تحت تأثير ضغط عالي ثم توضع القطعة الناتجة في فرن ليكتمل تصلب البوليمر بحدوث تفاعلات تشابك.

في عمليات التشكيل الأخرى كالتلبيس أو التصفيح يمرر المعدن أو الخشب أو الورق أو القماش خلال المادة الخام اللزجة ثم تضغط في مكبس خاص.

وفي عملية التغطية تغطى الأقمشة أو الورق بطبقة واقية من البلاستيك وتجري العملية بواسطة اسطوانات دوارة تشبه عصارة الغسيل.

٥- التشكيل بالصب Casting

في هذه العملية تسخن المادة البلاستيكية التي تلدن بالحرارة Thermoplastic حتى تلين بالدرجة الكافية ثم تصب في القالب بدون ضغط وتترك فنتجمد بالتدريج. تستخدم هذه العملية في صناعة الأسنان من عديد ميثيل ميث اكريليت أما المادة البلاستيكية التي تصلب بالحرارة Thermoset فإنه أثناء الصب و التسخين يتم التفاعل بين جزيئات المادة لتتصلب . ويتم فتح القالب وهو ساخن، هذا وقد يكون القالب قطعة واحدة أو نصفين يلتئمان جيداً .

٦- التشكيل الاسفنجي Foamed plastic molding

تمرر غازات CO₂ أو غاز الفريون CF₂Cl₂ داخل المادة أثناء عمليات التشكيل فيزداد حجم المادة لوجود تجاويف بين جزيئاتها وتستخدم هذه الطريقة في إنتاج المفروشات من مراتب ومخدات نوم ومجالس وألواح وأغطية تستخدم في العزل الحراري كما هو الحال عند استخدام بولي ستيرين .

٧- التشكيل الدوراني Rotational molding

تعتبر هذه الطريقة منافسة للتشكيل بالقذف

الفصل الثامن

مصطلحات البوليمر

Polymer Terminology

١- بوليمر Polymer

كلمة بوليمر هي كلمة لاتينية تتكون من مقطعين، المقطع بولي Poly ويعني عديد أو متعدد والمقطع مير mer وتعني الجزء أي أن الكلمة تعني عديد الأجزاء.

٢- جزيئات البوليمر Polymers molecules

هي مركبات كيميائية عملاقة (بوليمر) ناتجة أساساً عن ارتباط جزيئات كيميائية صغيرة جداً تسمى مونومر monomers من أمثلتها بولي إيثيلين

$$\text{Polyethylene} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$$

 الإيثيلين $n \text{CH}_2 = \text{CH}_2$

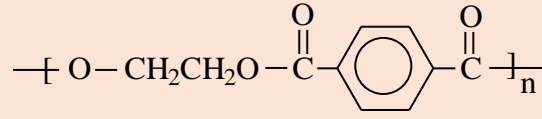
٣- البلمرة Polymerization

هي العملية التي بموجبها ترتبط الجزيئات البسيطة مع بعضها البعض لتكون البوليمر.

٤- الوحدات البنائية Structural units

وتدعى أحياناً بالوحدات المتكررة repeating units وهي المقاطع المتماثلة في صيغتها البنائية والتي تتكرر على طول السلسلة في جزيء البوليمر كما هو الحال في البولي استر التالي:

مصطلحات البوليمر



حيث تعبر n عن عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر وهذه يصل عددها إلى عشرات الألوف.

٥- بوليمر شبكي Crosslinked Polymer

يطلق على البوليمر بأنه شبكي Crosslinked إذا ارتبطت جميع سلاسل هذا البوليمر مع بعضها بروابط عرضية، ومن خصائص هذا البوليمر أنه لا يذوب في المذيبات كما أنه لا ينصهر ولهذا فإن هذا النوع من البوليمرات تسمى بالبوليمرات المتصلبة حرارياً Thermosetting Polymers

٦- الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular weight of Polymer

يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمر بمتوسط أوزان وأطوال سلاسل البوليمر ذلك لأن سلاسل البوليمر لنفس النوع تتميز بأنها تختلف في أطوالها. فمنها القصير ومنها الطويل ولهذا فإن بعض السلاسل تكون أوزانها الجزيئية قليلة جداً والبعض الآخر تكون أوزانها الجزيئية عالية جداً.

٧- المعدل الوزني للوزن الجزيئي Weight average molecular weigh

إحدى الطرق المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي المعتمد على قياس معدل وزن الجزيئات وكتلتها ويرمز له بالرمز M_w

٨- المعدل العددي للوزن الجزيئي Number average molecular weight

إحدى الطرق المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي المعتمدة على قياس عدد الجزيئات ويرمز له بالرمز M_n وهو يعبر عن معدل عدد الجزيئات ويمثل المعدل الوسطي الحسابي للوزن الجزيئي وهو قد يكون مساوياً للمعدل الوزني للوزن الجزيئي وقد يكون أصغر منه.

٩- المعدل اللزوي للوزن الجزيئي Viscosity average molecular weight

وهذا يعبر عن لزوجة محلول البوليمر ويرمز له بالرمز \overline{Mv}

١٠- نسبة توزيع أو انتشار الوزن الجزيئي

Molecular Weight Distribution Ratio

وهو النسبة بين \overline{Mw} و \overline{Mn} وتتراوح بين ١.٥-٥٠ وتجر الإشارة إلى أن الوزن الجزيئي للبوليمر ونسبة انتشاره لهما تأثير كبير على خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

١١- درجة الانتقال الزجاجي Glass transition temperature (Tg)

هي درجة الحرارة التي يحصل عندها تغير في حالة البوليمر من الحالة الزجاجية (الصلدة الهشة) إلى الحالة المرنة عندما ترتفع درجة الحرارة فوق هذه الدرجة.

١٢- المناطق البلورية Crystalline regions

هي تراكيب منتظمة وتنشأ نتيجة لترتيب منتظم لأجزاء من سلاسل البوليمر وتشكل هذه المناطق نسبه مئوية تختلف باختلاف التركيب الكيميائي للبوليمر وظروف تكونه ويطلق على النسبة المئوية هذه بدرجة التبلور. Degree of crystallinity.

١٣- درجة الانصهار البلورية Crystalline melting point

وهي درجة الحرارة التي تختفي عندها المناطق البلورية في البوليمر، فبخلاف المركبات العضوية وغير العضوية التي يأخذ التبلور فيها أشكال هندسية ثابتة فإن التبلور في البوليمر يكون على هيئة مناطق متبلورة Crystalling regions لأجزاء من سلاسل البوليمر موزعة بين المناطق غير المتبلورة Amorphous (لتلك السلاسل) في بعض أنواع البوليمر.

١٤ - الفلكنة Vulcanization

وتسمى كذلك التقسية curing وهي العملية التي يتم من خلالها ترابط أو تشابك سلاسل الجزيئات للمطاط بروابط كيميائية بوساطة كمية قليلة جداً من الكبريت أو بعض العوامل الأخرى كالبيراكسيدات تكسب المطاط صفات ميكانيكية عالية وتجعله لا يتأثر بالبرودة أو الحرارة العالية.

١٥ - المواد المضافة لمنتجات البوليمر (الضائم) Additives

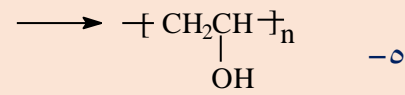
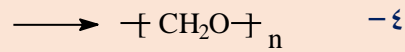
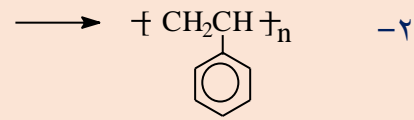
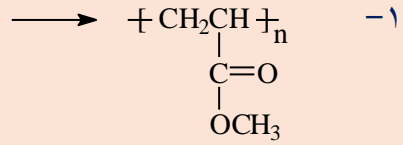
وهي مواد تخلط مع حبيبات البوليمر وتعمل على تحسين صفاته الفيزيائية كالملدنات والمثبتات ومضادات الأكسدة.

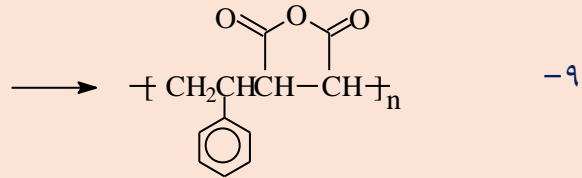
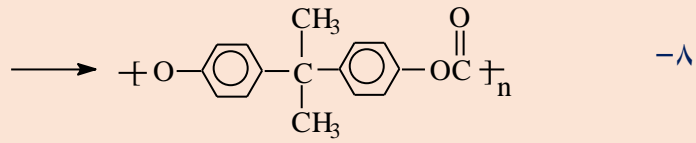
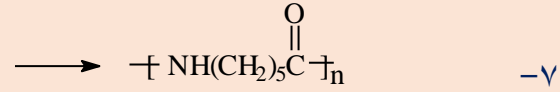
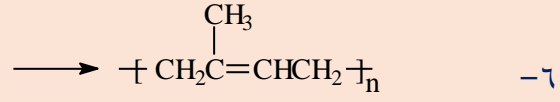
أسئلة عامة

س ١: ارسم صيغ الوحدات البنائية المتكررة للبوليمرات التالية:

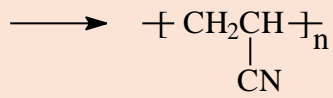
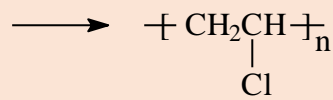
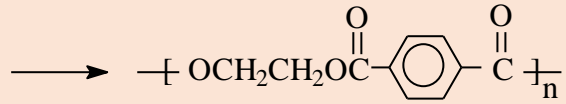
Polystyrene
Polymethylmethacrylate
Polyacrylonitrile
Polyurethane

س ٢: ضع الصيغ البنائية للجزيئات أو الأحاديات المناسبة ومواد الحفز catalyst المستخدمة في تكوين البلمرات التالية مع ذكر أسم الأحاديات Monomers الداخلة في التفاعل :

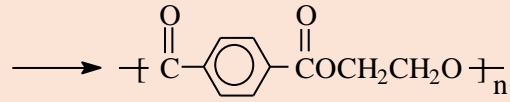
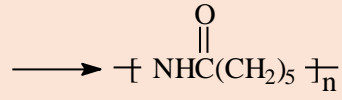




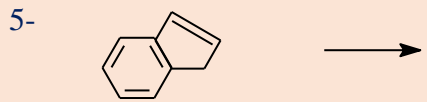
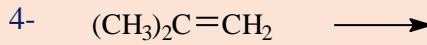
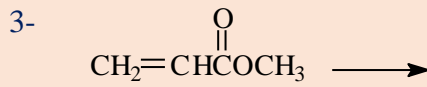
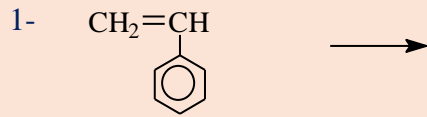
س٣: أكمل المعادلات التالية مستخدماً الأحاديات المناسبة، مع إعطاء الاسم المناسب لكل بوليمر من البوليمرات التالية :



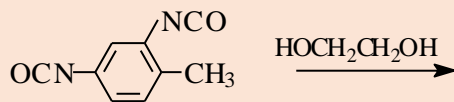
س٤: ضع الأحاديات (monomers) والعامل المساعد اللازم لتحضير كل من البوليمرات التالية:



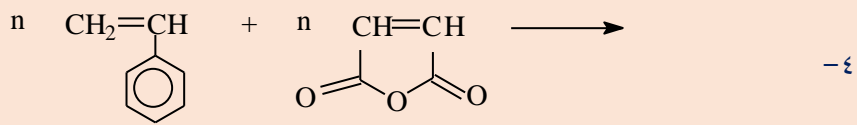
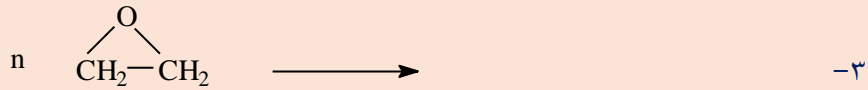
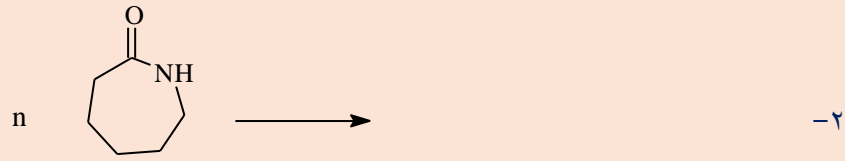
س٥: أكمل المعادلات التالية معطياً المواد الحفازة وصيغ الوحدات البنائية المتكررة للبوليمرات الناتجة:



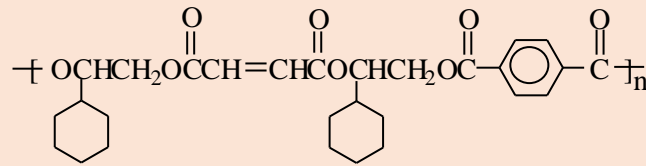
س٦: وضح التركيب البنائي للوحدات البنائية الناتجة من تفاعلات التعدد التالية:



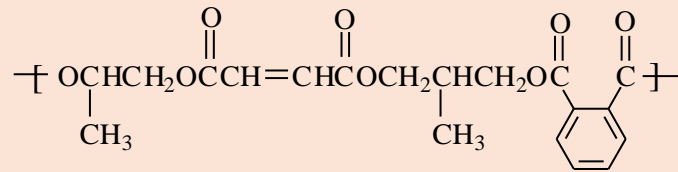
-١



س٧: إلى أي طريقة من طرق البلمرة العامة يتم تحضير البوليمر التالي، مع كتابة الصيغ البنائية للجزيئات الأحادية المستخدمه في تحضير هذا البوليمر

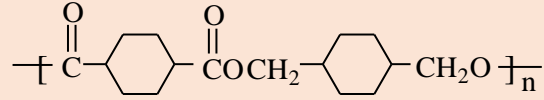


س٨ : لديك البوليمر التالي :

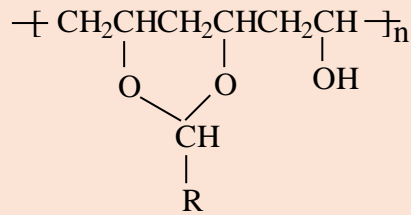


بين ماهي الأحاديات أو المركبات الكيميائية التي يمكن استخدامها في تحضير هذا البوليمر.

س ٩: بين كيف يمكن تحضير البوليمر التالي من مواد الأولية:



س ١٠: بين الخطوات التفصيلية للحصول على البوليمر التالي:



مستخدماً جزيئات خلات الفاينيل Vinyl acetate

كمواد أولية . $\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$

س ١١: وضح كيف يمكن تحويل عديد خلات الفاينيل Polyvinyl acetate إلى

عديد غول الفاينيل Polyvinyl alcohol.

س ١٢: اذكر الخطوات التفصيلية لتحضير عديد الاسيتال Poly acetal مبتدئاً

بوحادات خلات الفاينيل Vinyl acetate .

س ١٣: اكتب معادلة بلمرة الايزوبوتيلين Isobutylene موضعاً المواد الداخلة

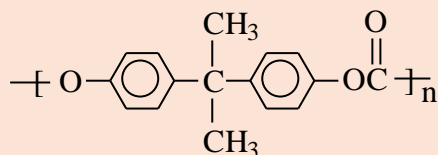
في التفاعل والعوامل المساعدة ونتاج التفاعل .

س ١٤: اكتب ميكانيكية تكون عديد الايزوبوتيلين Polyisobutylene من

أحاديات الايزوبوتيلين Isobutylene (2-Methylpropene) بوجود

حمض لويس والماء كعامل مساعد .

س١٥: وضح الطريقة التي بموجبها يتم تحضير البولي كربونات التالية:



مستخدماً الفينول والأسيتون والفوسجين وأي مواد أخرى ضرورية كمواد خام أولية.

س١٦: اكتب صيغ الوحدات البنائية المتكررة لكل من البلمرات التالية:

- 1- Polyvinyl acetate
- 2- Poly(methyl acrylate)
- 3- Polyisoprene

س١٧: أشرح بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير رغوة البولي يوريثان . Polyurethane foam

س١٨: ارسم الوحدات البنائية المتكررة الناتجة من بلمرة الأحاديات التالية مع

ذكر نوع بادئ التفاعل اللازم لعملية البلمرة :

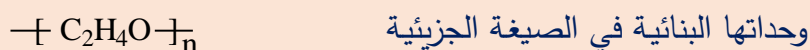
١- Isobutylene

٢- Acrylonitrile

٣- Vinylchloride

٤- n-Styrene + n-methylmethacrylate

س١٩: أرسم الصيغ البنائية (المتشاكلات isomers) للبوليمرات التي تشترك



موضحاً طريقة واحدة لتحضير كل بوليمر من تلك البوليمرات.

س ٢٠: علل ما يلي:

أ- يمكن استخدام باديء التفاعل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$ في إنتاج المطاط بولي ايزوبرين Polyisoprene ولا يمكن استخدامه في تحضير المطاط بولي بوتاديين Polybutadiene .

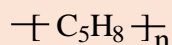
ب- تضاف نسبة قليلة من جزيئات الايزوبرين أو البوتاديين إلى جزيئات الايزوبوتيلين لتحضير مطاط البوتيل Polyisobutylene .

س ٢١: بين بواسطة المعادلات سير التفاعل الذي بموجبه يتكون مطاط بولي ايزوبرين ploy isoprene مستخدماً n-butyl lithium كمادة حفازة موضحاً لماذا تم تكون المتشابهه cis(Z) بدلاً من trans(E) .

س ٢٢: أشرح ميكانيكية التفاعل التي بموجبها يتم تحضير مطاط الايزوبرين Polyisoprene موضحاً دور ن-بوتيل ليثيوم n-Butyl lithium في إنتاج cis-isomer .

س ٢٣: بين بواسطة المعادلات كيف يمكن إنتاج مطاط الايزوبرين polyisoprene $-(\text{C}_5\text{H}_8)-$ مع توضيح ميكانيكية التفاعل ، وضح كذلك الهيئة الفراغية للبوليمر الناتج .

س ٢٤: أرسم المتماكبات (المتشكلات) الهندسية Geometrical isomers للبوليمر بولي ايزوبرين Polyisoprene الذي يحمل الصيغة الجزيئية



س ٢٥: وضح جميع الأشكال الفراغية للبوليمرات التي تنتج من بلمرة كل من :

أ- البروبلين Propylene

ب-البوتاديين 1,3-Butadiene

س ٢٦: ارسم الشكل الفراغي الهندسي لمطاط كلوروبرين Polychloroprene .

- س ٢٧: ارسم الوحدات البنائية المتكررة Structural units للبوليمرات (المتماكبات) التي تشترك في الصيغة الجزيئية $-(C_2H_4O)_n-$
- س ٢٨: أرسم الأشكال الفراغية الهندسية لأحد أنواع المطاط .
- س ٢٩: عدد الأشكال الفراغية الفنية tacticity للبولي بروبلين polypropylene . مع التوضيح بالرسم .
- س ٣٠: تعتبر طريقة زيجلر-ناتا مهمة في تحضير بوليمرات ذات انتقائية فراغية . والمطلوب هو :
- أ- اكتب ميكانيكية بلمرة البروبيلين وفقاً لهذه الطريقة .
- ب- وضح بالرسم الترتيب الفراغي (Polymer tacticity) الذي ينتج من البلمرة السابقة .
- ج- وضح بالرسم الترتيب الفراغية الأخرى للبولي بروبلين .
- س ٣١: عدد العوامل المختلفة المؤثرة على البلمرة الأنيونية والكاتيونية .
- س ٣٢: اشرح ميكانيكية بلمرة الايزوبوتلين $CH_2 = C(CH_3)_2$ موضعاً نوعية العوامل المساعدة المستخدمة وكيفية انتهاء التفاعل .
- س ٣٣: اشرح بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير بولي أيزوبوتلين Polyisobutylene .
- س ٣٤: بين بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير كل من البولي أستر والنايلون 6.6 والبولي يوريثان .
- س ٣٥: وضح تركيب الوحدات البنائية المتكررة لثلاثة أنواع من المطاط مع ذكر الاسم الذي يطلق على كل نوع .
- س ٣٦: اكتب الصيغة التركيبية للوحدات البنائية المتكررة المكونة للبوليمرات الناتجة من بلمرة الأحاديات التالية مع ذكر نوع وتركيب بادئ التفاعل initiator في كل منها:

- 1- Styrene
- 2- Methyl acrylate
- 3- Vinyl acetate
- 4- Propylene
- 5- Acrylonitrile

س ٣٣: أشرح بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير بوليمرات (راتجات) الايبوكسي Epoxy resins مع ذكر اسماء المركبات الداخلة في عملية البلمرة .

س ٣٤: ارسم الصيغ البنائية للمركبات التالية :

- 1- Styrene
- 2- Methylmethacrylate
- 3- Ethylene glycol
- 4- Bisphenol A
- 5- Hexamethylene diamine

س ٣٥: بين بواسطة المعادلات كيف يمكن تحضير كل من النايلون ٦ والبولي يوريثان . مبيناً الجزيئات والعوامل المساعدة الداخلة في التفاعل .

س ٣٦: بين بواسطة المعادلات ميكانيكية بلمرة الكابرولاكتام لإنتاج النايلون ٦ .

س ٣٧: أكتب التركيب الكيميائي للوحدة البنائية الداخلة في تركيب المطاط الطبيعي موضحاً الهيئة الفراغية المناسبة . وما هو الاسم الذي يطلق على هذا النوع من المطاط ، وضح كذلك التركيب البنائي للأحاديات monomer التي يمكن أن تستخدم لتصنيع هذا النوع من المطاط .

س٣٨: وضح مستعيناً بالرسم جميع الترتيب الفراغية (tacticity) لبولي ميثايل ميثاكريلات الناتجة عن بلمرة الميثايل ميثاكريلات methylmethacrylate باستخدام طرق البلمرة المختلفة .

س٣٩: أ- تكلم عن البلمرة المشتركة Copolymerization بأنواعها معطياً الأمثلة التوضيحية المناسبة .

ب- هل يمكن بلمرة الستايرين styrene مع فاينيل اسيتات vinylacetate بواسطة الجذور الحرة ليعطي بوليمر مشترك ولماذا ؟
س٤٠: أكتب الصيغ التركيبية للوحدات البنائية المتكررة لكل من البوليمرات التالية :

١- بولي يورثان Polyurethane

٢- بولي فاينيل كلوريد Polyvinyl chloride

٣- بولي كربونات Polycarbonate

٤- نايلون ٦،٦ Nylon 6,6

٥- بولي إيثيلين تيرفثالات Polyethylene terephthale

س٤١: مستخدماً الستيرين Styrene و/أو الميثيل ميثاكريلات Methyl methacrylate .

كيف يمكن عمل التحضيرات التالية :

أ- بوليمر مشترك Copolymer موضحاً نوع بادئ التفاعل Initiator المستخدم في عملية البلمرة .

ب- بوليمر متجانس Homopolymer مع ذكر خطوات سير التفاعل لتكوينه موضحاً نوع بادئ التفاعل .

ج- بوليمر ذو ترتيب موحد Isotactic مع ذكر الطريقة المناسبة لتحضيره في خطوة واحدة .

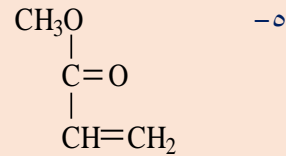
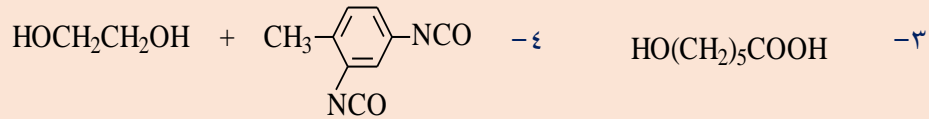
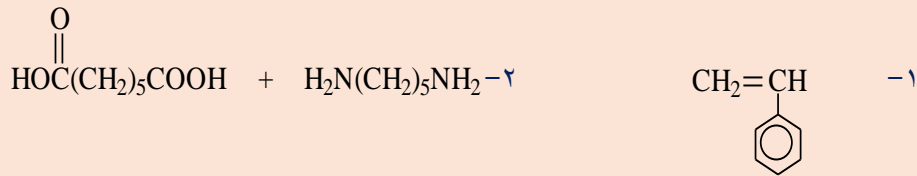
وأذكر ما الفرق بين الترتيب الموحد والترتيب العشوائي Atactic .

س٤٢: عدد أنواع البلمرة المشتركة Copolymerization معطياً مثلاً واحداً على كل نوع من أنواعها .

س٤٣: عدد أربعة أنواع من المطاط الصناعي مع رسم الصيغة البنائية لكل نوع .

س٤٤: عدد أقسام (أنواع) البوليمرات المصنعة طبقاً لخواصها الطبيعية (Elastomers.....الخ) مع ذكر مثلاً لكل نوع مبيناً تركيب الوحدة البنائية في كل مثال .

س٤٥: لديك الجزيئات أو الأحاديات monomers التالية :



والمطلوب ما يلي:

أ- وضح تركيب الوحدات البنائية المتكررة لكل بوليمر من البوليمرات التي من الممكن أن تنتج من المركبات الكيميائية السابقة .

ب- صنف البوليمرات الناتجة . هل هي ناتجة عن بلمرة تكاثف أو بلمرة إضافة .

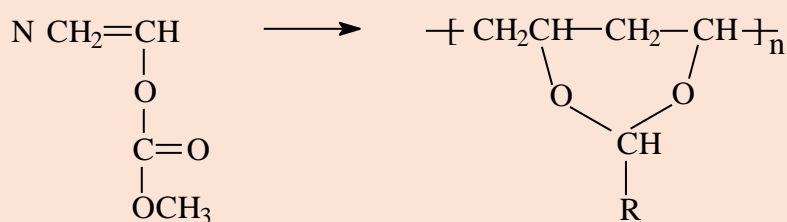
ج- وضح مستهل التفاعل catalyst المناسب في كل تفاعل بلمرة .

د- أعط مثلاً واحداً تبين فيه بلمرة مشتركة بين وحدتين من الأحاديات المناسبة .

س٤٦: عدد العوامل المؤثرة على سرعة البلمرة الأيونية .

س٤٧: ماهي المتشابهات (المتماكبات البنائية) Structural isomers .
أرسم الوحدات البنائية المتشابهة .

س٤٨: بين الخطوات التفصيلية اللازمة لحدوث البلمرة التالية :



س٤٩: أكتب معادلة بلمرة الأيزوبوتلين Isobutylene موضحاً العوامل المساعدة والتركيب البنائي للبوليمر الناتج .

س٥٠: أجب على ما يلي :

أ- أرسم المتماكبات (المتشابهات) الهندسية Geometrical isomers

مع التسمية للبوليمر التالي : $\text{---} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \text{---} \text{---} \text{---}$

ب- أرسم الصيغ البنائية Structural formula المختلفة للبوليمرات الذي

تتكون وحداتها البنائية من الصيغة الجزيئية التالية : $\text{---} \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \text{---} \text{---}$

مع تسمية كل منها .

ج- أشرح بواسطة المعادلات طريقة تحضير كل بوليمر من البوليمرات

في الفقرة ب من جزئياتها الأولية .

س ٥١: بين كيف يمكن تحضير البوليمرات التالية موضحاً التركيب البنائي

للوحدات البنائية المتكررة لكل منها :

١-عديد اليوريثان Polyurethane

٢-عديد الكربونات Polycarbonate

٣-نايلون ٦,١١ Nylon 6,11

٤-عديد الايثيلين ترفتالات Polyethylene terephthalate

٥-عديد خلات الفاينيل Polyvinyl acetate

٦-عديد الأكريلونتريل Polyacrylo nitrile

٧-عديد الميثيل ميث أكريليت Polymethyl methacrylate

س ٥٢: أكتب صيغ الوحدات البنائية المتكررة لكل من البلمرات التالية :

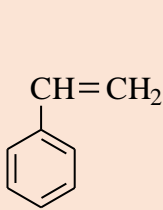
Polymethyl methacrylate

Polychloroprene

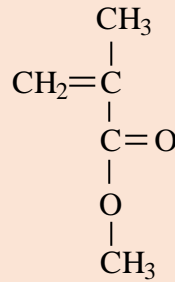
Poly(butylene terephthalate)

س ٥٣: ماهي أنواع المستهلات (Type of Initiations) اللازمة لبدء عملية

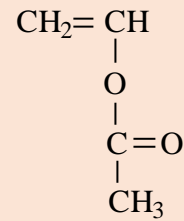
البلمرة لكل من الوحدات البنائية (monomers) التالية :



styrene



methyl methacrylate

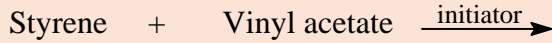
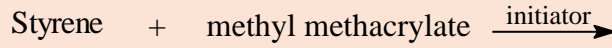


vinyl acetat

أعط مثلاً واحداً لكل نوع ممكن استخدامه لعملية البلمرة موضحاً التركيب الكيميائي لبادئ التفاعل . وهل يمكن السيطرة على الوزن الجزيئي MW للبوليمر أثناء عملية البلمرة .

س ٥٤ : في أي موضع تتم مهاجمة المونومر (monomer) من قبل المستهل (initiator) أو من قبل المواد المتكاثرة (Propagating Species) ولماذا ؟ وهل المركبات الناتجة من بلمرة الستيرين أو مثيل ميثاأكريليت أو فاينيل اسيتيت تنسب إلى بلمرة الإضافة (addition) أو البلمرة التكثيفية (Condensation poly) .

س ٥٥ : هل ممكن أن تتم التفاعلات المشتركة (Copolymerization) التالية



ولماذا؟ وضح إجابتك معطياً التركيب البنائي للوحدات البنائية المتكررة للبوليمر الناتج بفرض أن التفاعل يتم بنسبة ١:١ .

س ٥٦ : وضح الشكل الذي يمثل البلمرات العضوية التالية :

١- بوليمر مشترك تعاقبي Alternative copolymer

٢- بوليمر ذو شكل فراغي موحد Isotactic polymer

س ٥٧ : عرف البلمرة المشتركة وبين أقسامها معطياً مثلاً واحداً لكل قسم . وضح إجابتك بواسطة المعادلات الكيميائية .

س ٥٨ : لديك نوعين من الوحدات البنائية . بين ماهي استنتاجاتك فيما يخص البلمرة المشتركة بين هذين النوعين في الحالات التالية :

أ - $1 = r_2 \times r_1$

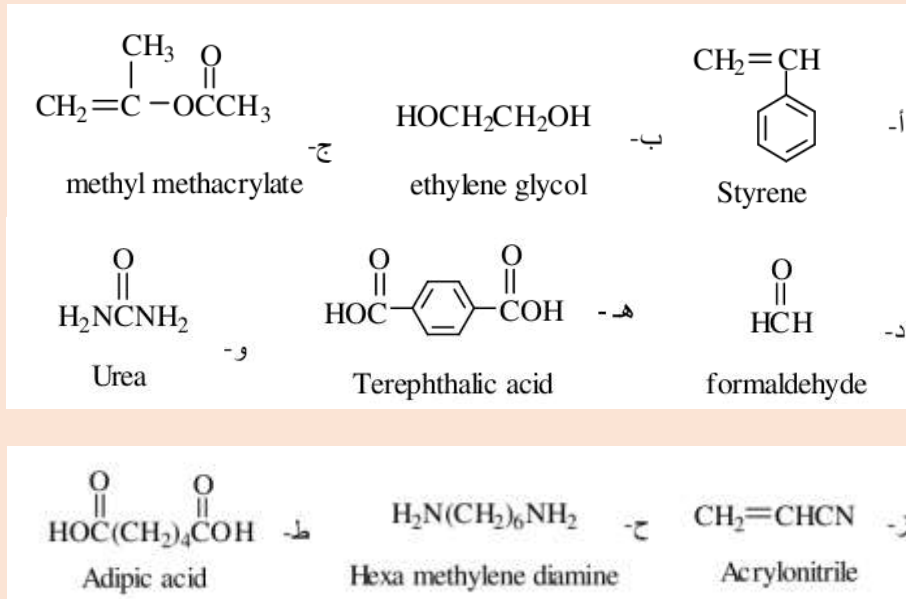
ب - $r_1 = \text{صفر}$ و $r_2 = \text{صفر}$

ج - $1 < r_1$ و $1 < r_2$

$1 < r_1$ و $1 > r_2$

س ٥٩: تكلم عن العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة عندما تتم تلك البلمرة بطريقة الجذور الحرة والطريقة الأنيونية وكذلك الطريقة الكاتيونية .
 س ٦٠: هل يمكن أن تتم البلمرة المشتركة بين الستايرين مع بلاء ماء ماليك انهيديد أو الستايرين مع خلات الفينيل وذلك بواسطة الجذور الحرة .

س ٦١: مستعيناً بصيغ الوحدات البنائية المعطاة أجب على جميع الأسئلة ذات العلاقة ب (✓) أو (x)



- ١- بلمرات البولي ستايرين هي مواد بلاستيكية تلدن بالحرارة .
- ٢- الراتتجات الأمينية (يوريا فورمالدهيد) يمكن تحضيرها من تفاعل هـ مع و .
- ٣- يمكن تحضير الصوف الصناعي (أورلون) من بلمرة الوحدة البنائية (ز) .
- ٤- يمكن تصنيع النايلون من تفاعل هـ مع ب .
- ٥- بلمرة الإضافة تتم بين أ مع ز .
- ٦- بلمرة التكاثف تتم بين ب مع ط .
- ٧- لا يمكن تحضير المطاط الصناعي من بلمرة أي من الوحدات البنائية السابقة .
- ٨- يمكن تحضير الألياف الصناعية من بلمرة ج مع ط .

ملحق بعض الثوابت الفيزيائية والكيميائية

$$6.022 = \text{Avogadro's Number} \text{ عدد أفوجادرو}$$

$$9.2279246 \times 10^8 \text{ ms}^{-1} = \text{Speed of light} \text{ سرعة الضوء}$$

$$1 \text{ ton} = 10^3 \text{ kg}$$

$$1 \text{ Kg} = 2.2 \text{ lb}$$

$$1 \text{ atomic mass units} = 1.6656 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Kpa (Killo pascal وحدة دولية)} \approx \underline{10^5 \text{ pa}}$$

$$1 \text{ bar} = \underline{10^5 \text{ pa}}$$

$$1 \text{ mm Hg} = 133.322 \text{ pa} = 1 \text{ torr}$$

$$1 \text{ lb / in}^2 = 6.894757 \text{ kpa}$$

$$1 \text{ t (C}^\circ) = \text{K} - 273.15$$

$$\text{T (F}^\circ) = -\text{K} - 459.67$$

$$\text{C}^\circ = (95 - 32) \times 5/9$$

$$1 \text{ mile} = 1.609 \text{ kilometer}$$

References

١. أسس الكيمياء الفراغية والبلمرات العضوية. عبدالله حجازي، سالم الذياب.
جامعة الملك سعود ١٤١٨ هـ / ١٩٩٧ م
2. Odian, G. Principles of Polymerization, McGraw Hill, New York. (1970).
3. Robert J, Young. Introduction to Polymers, Chapman and Hall, London, New York. (1984).
4. Saunders, K.J. Organic Polymer Chemistry, Chapman and Hall, London. (1973).
5. Peter Wiseman. An Introduction to Industrial Organic Chemistry, Applied Science Publishers Ltd., London. (1979).
6. Billmeyer F.W. Textbook of Polymer Science, Wiley-Interscience, 1-126. (1984).
7. Fried, J.R. Polymer Science and Technology, Prentice Hall, New York, 1-66. (1995).
8. Kumar, A. Fundamentals of Polymers. McGraw-Hill, 1-255. (1998).
9. Flory, J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, Ithaca, New York, (1953).