

الباب العاشر

البلمرة المشتركة

obeikandi.com

الباب العاشر

البلمرة المشتركة Copolymerization

البلمرة المشتركة Copolymerization هي حالات البلمرة التي تتضمن وجود واشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير في عملية البلمرة ونتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البولимер أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit . لهذا يسمى البولимер الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبولимер المتتجانس Homopolymer .

بينما في حالة تعداد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البولимер عندئذ بالبولимер المشترك أو الكوبولимер . إن الكيفية التي ترتبط بها هذه الوحدات التركيبية المختلفة هي التي تحدد نوع الكوبولимер ويكون لها تأثيراً كبيراً على خصائص البولимер الفيزيائية والميكانيكية . وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة إذ بواسطة البلمرة المشتركة يمكن جمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بولимер واحد وبواسطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساواي الموجودة في بعض البوليمرات المتتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية .

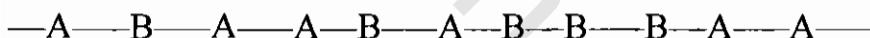
ويمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغيير نسبة المونوميرات المستخدمة . ولغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثلاً صناعياً مهماً وهو مطاط – Acrylonitrile – Butadiene – Styrene copolymer (ABS) المكون من ثلاثة مونوميرات هى الستايرين والبيوتاديين والأكريلونايترين .

فإذا لاحظنا صفات البولي العضوية المختلفة او الدهون والزيوت .
 فصفات البولي ستايرين هذه تحدد من استخداماتها الصناعية . لكن البلمرة المشتركة للستايرين مع مونوميرات اخرى ، مثل البيوتاديين لتكوين مطاط (SBR) أو عند اشتراكه في البلمرة مع البيوتاديين والاكريلونتريل لتكوين مطاط ABS ، فإنه يعطى كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعيا .

أنواع الكوبوليمرات

أولاً : الكوبوليمرات العشوائية Random copolymers

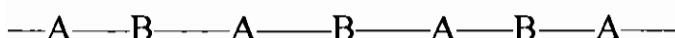
تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل اعتباطي أو عشوائي Randomly في السلسل البوليميرية . لو مثنا الوحدات التركيبية المكون منها الكوبوليمر بـ A وـ B - فيمكن تمثيل تركيب الكوبوليمر العشوائي بالشكل الآتي :



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطا بين صفات البوليمرات المتجانسين المكونين من بلمرة A وبلمرة B - لوحدهما على التوالي .

ثانياً : الكوبوليمرات المتناوبة Alternative copolymers

تتناوب في هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة في الترتيب في السلسل البوليميرية وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور لهذه الكوبوليمرات التركيب الآتي :



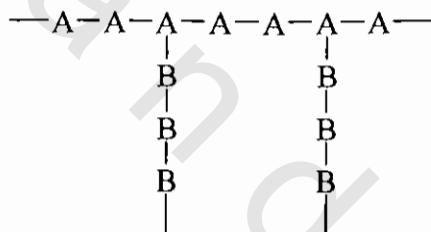
ثالثاً : الكوبوليمر الكتليلية Block copolymer

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات متراصة في كتل (Blocks) والكتل مرتبطة بعضها البعض الآخر ويقصد بالكتل (Block) مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تكرر في السلسلة البوليميرية بالتناوب مع بлок آخر من الوحدات المتكررة للمونومير الثاني كما يلى :



رابعاً: الكوبوليمرات المطعمية Graft copolymer

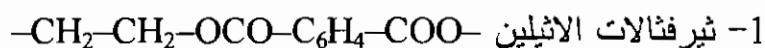
ت تكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية مكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلسلة الرئيسية تفرعات جانبية مكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمية كما يأتي :



الكوبوليمرات التكتفية Condensation copolymers

تشبه الكوبوليمرات التكتفية البوليمرات التكتفية العادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلمرة وحركية البلمرة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكتفية والبوليمرات التكتفية المتجانسة التي تحضر من مونوميرين ذي مجاميع فعالة فمثلاً بولي (تيروفالات الأثيلين) Polyethylene terphthalate التي تحضر من جلايكول الأثيلين وحامض الترفاليك فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليميرية

تحتوى على نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit وهى تيرفلات الايثيلين $[CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO]$. أما الكوبوليمير فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمير الناتج من بلمرة جلايكول الايثيلين وجلايكول البروبيلين وحامض التيرفاليك ، حيث هنا توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهى :



تحضير الكوبوليمرات التكتيفية

Preparation of condensation copolymers

هناك طرق عدّة لتحضير الكوبوليمرات التكتيفية . من أهم الكوبوليمرات التكتيفية هي :

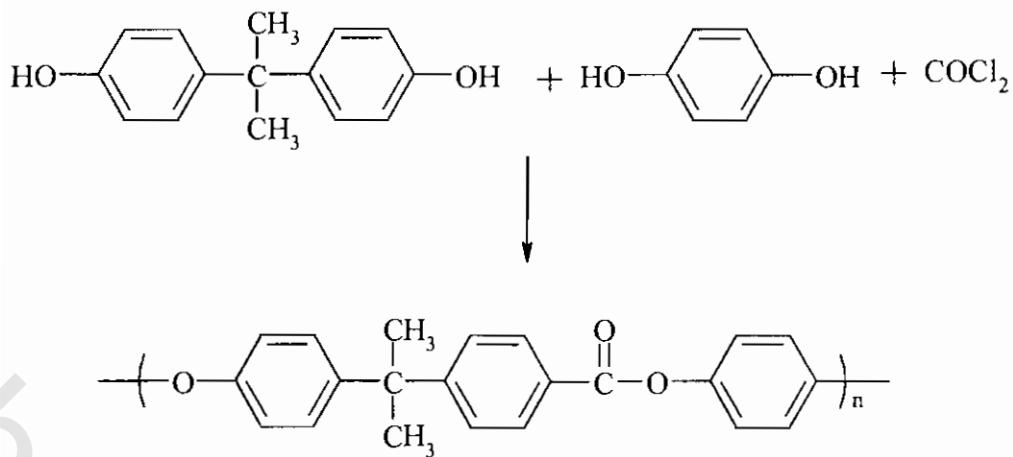
1- الكوبولي اميدات copolyamides

2- الكوبولي استرات copolyesters

3- الكوبولي كاربونات copolycarbonates

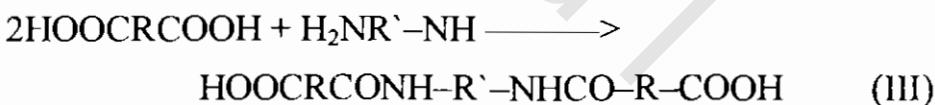
4- الكوبولي بوريثانات copolyurethanes

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكتيفية العشوائية بان تمزج المونوميرات بعضها بالبعض الآخر بنسب معينة أولا ، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج فمثلا عند تكثف البيس فينول A والهيدروكربيون Hydroquinone مع الفوسجين يتكون كوبولي كاربونات عشوائية Random copolycarbonates كما يلى :

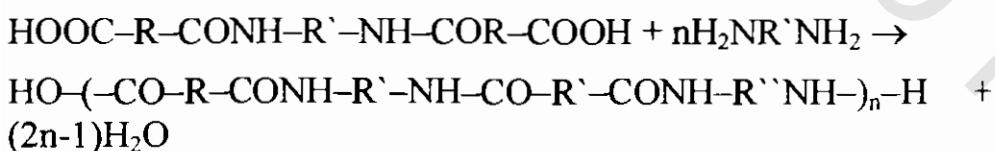


أما تحضير الكوبوليمرات التكافية المتناوبة فيبدو صعبا من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب Alternative copolymer مثل الكوبولي أميد copolyamide باستخدام حامض ثانى الكاربوكسيل مثل : (HOOC-R-COOH) ونوعين من الادى أمينات Diamine لهما التركيبان التاليان : الأول (I) $\text{NH}_2-\text{R}'-\text{NH}_2$ والثانى (II) : $\text{H}_2\text{N}-\text{R}''-\text{NH}_2$.

تجري أولا بلمرة الحامض الثانى الكاربوكسىل مع الامين الأول (I) بنسبة 1:2 فيتكون مركب جديد ثالثى الجزئ (Trimer) تركيبه كما يلى:



وفي الخطوة الثانية يبلمر المركب (III) مع مكافئ واحد من الأمين (II) حيث يتكون كوبوليمر ينتمي فيه الامينان II, I في السلسلة البوليميرية كما يلى :



وبهذه الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكتيفية المتناوبة .

أما الكوبوليمرات التكتيفية الكتائية Block copolymers فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة Block على حدة ، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلسل البوليميرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليميرية بعضها بالبعض الآخر .

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكتيفية

Applications of condensation copolymers

تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية (T_m) ودرجة الانتقال Crystalline melting point (T_m) ، والمرونة Elasticity ، فشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة إلى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار (T_m) ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البولимер كزيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة .

كوبوليمرات الاضافة Addition copolymers

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

نقسم كوبوليمرات الاضافة إلى ثلاثة أقسام وذلك نسبة إلى الاختلاف في طريقة تحضيرها وهي :

- 1- البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Free radical copolymerization
- 2- البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization
- 3- البلمرة المشتركة الانايونية Anionic copolymerization

تركيب كوبولимерات الاضافة

Composition of addition copolymers

يعتمد تركيب الكوبولимер على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها . ففى حالة وجود نوعان من المونوميرات او أكثر فإن كل مونومير في البلمرة المشتركة يسلك سلوكاً يختلف عن بلمرته المتتجانسة Homopolymerization فبعض المونوميرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة وبعضها تقل فعاليتها والأكثر من هذا فإن بعض المونوميرات لا تتبلمر بوحدها إطلاقاً غير أنها في البلمرة المشتركة تتبلمر بشدة ومن الأمثلة على ذلك :

1- حامض الماليك اللامائي Maleic anhydride

2- الستيلين Stilbene

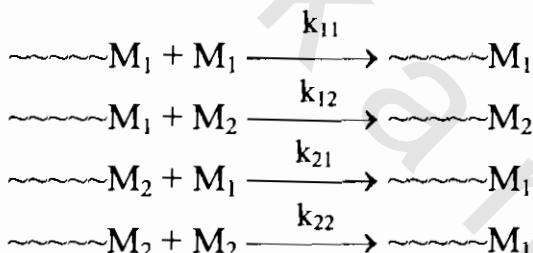
3- استرات حامض الفيوماريك Fumaric acid ester

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبولимер من سرعة البلمرة المتتجانسة لكل مونومير وقيمة المستخدمة . وقد وضعت العديد من

الدراسات حول كيفية تعيين وكميته الكوبوليمر ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه .

عند فحص البلمرة المشتركة لمونوميرين M_1 , M_2 وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة إيونية أو بواسطة الجذور الحرة ، لأنها متشابهة في الهيكل العام ، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة Active center في الكوبوليمر المتكون أحدهما ينتهي بالمونومير M_1 ول يكن $M_1 \sim \sim \sim$ والآخر ينتهي بالمونومير M_2 ول يكن $M_2 \sim \sim \sim$.

وإذا اعتبرنا أن فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليميرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكافيرية وهي :



حيث أن k_{11} , k_{22} , k_{21} , k_{12} تمثل ثوابت سرع التفاعلات السابقة .
نجد من التفاعلات هذه أن المونومير M_1 يستهلك الأول والثالث أما المونومير M_2 فيستهلك في التفاعلين الثاني والرابع ، كما أن سرعة اختفاء المونومير تمثل سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلى :

$$\frac{-dM_1}{dt} = k_{11}[\sim \sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim \sim M_2][M_1]$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = k_{21}[\sim \sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim \sim M_2][M_2]$$

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

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim M_2][M_2]}$$

ويمكن اختصار تركيز المراكز الفعالة $[M_1]$, $[M_2]$ التي لا يمكن تعبيتها عملياً اذا اعتربنا التفاعل عند نقطة الاتزان التي تحصل في النظام فيصبح عندها تركيز $[M_1]$ و $[M_2]$ متساوين أى كما يلى :

$$k_{21}[\sim M_2][M_1] = k_{12}[\sim M_1][M_2]$$

$$[\sim M_1] = \frac{k_{11}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}$$

وبالتعويض عن قيمة M_1 نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[\sim M_2][M_1]}{k_{12}[\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim M_2][M_2]}$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة على $k_{21}[\sim M_2][M_2]$ وبالتعويض عن

$$\text{قيمة: } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{12}} \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_1[M_1] + r_2[M_2])} \quad \text{نحصل على :}$$

تسمى هذه المعادلة المهمة بمعادلة البلمرة المشتركة او معادلة تعين تركيب الكوبوليمر Copolymerization equation

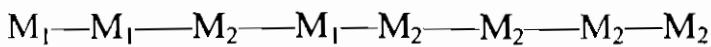
تمثل العلاقة بين تركيز المونوميرين المستخدمين في البلمرة والنسب المولية لهما في تركيب الكوبوليمر .

أما r_1, r_2 فيشار إليهما عادة بحسب فعالية المونوميرات Reactivity ratio حيث أن كلاً منها يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لاضافة مونومير من نفس نوعه إلى ثابت سرعة التفاعل عند اضافة مونومير من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح . فإذا كانت قيمة r_1 أكبر من الواحد الصحيح فهذا يعني أن المركز الفعال يفضل إضافة مونومير من نفس نوعه M_1 أى أن المونومير الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة .

أما إذا كانت r_1 أقل من الواحد فهذا يعني بأن المركز الفعال يفضل إضافة المونومير الآخر M_2 ، أما إذا كانت $r_1 = 0$ ، فهذا يعني بأن المونومير M_1 لا يمكن أن يتبلمر بمفرده إلى بوليمر متجانس ، وتخلاص ما تقدم حول نسب الفعالية Homopolymer Reactivity ratio :

1. إذا كانت $\frac{1}{r_1} > r_2$ أى أن $r_1 \times r_2 < 1$ فإن المزيج يعطى بلمرة مشتركة مثالبة ولكنها غالباً ما تعطى كوبوليمر عشوائي .
2. إذا كان $r_1 = r_2 = 0$ صفرًا فيعني ذلك أن المونومير لا يقدر على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة ، مثل ذلك حامض الماليك اللامائي الذي هو كوبوليمر متبادل .
3. إذا كان r_1 و r_2 كلاً منها أصغر من الواحد الصحيح يميل النظام إلى البلمرة المشتركة المتبادلة .

4. اذا كان $r_1 = r_2$ عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة ، ويكون الكوبوليمر عشوائى . وهنا تكون فعالية المونوميرمين متساوية الواحدة تجاه الأخرى وكما يلى :



5. اذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح فذلك يؤدى اما الى مزيج من بوليمرات ذات سلاسل متجانسة ، أى أن كل مونومير يتبلمر لوحده أو يؤدى الى تكوين كوبوليمر بلوكى .

6. اذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح بينما r_2 أصغر من الواحد الصحيح :

ففى هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونومير الأول M_1 بالدرجة الأولى من قليل جدا من المونومير الثانى M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحيانا .

العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة :

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولى Mole fraction بدلا من التركيز ، فإذا افترضنا أن f_1 و f_2 تمثلان الكسر المولى للمونوميرين M_1 , M_2 فى المواد الأولية وأن F_1 و F_2 تمثلان الكسور المولية ل M_1 و M_2 فى الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

وبربط المعادلتين مع المعادلة الأخيرة فى تركيب كوبوليمرات الاضافية نحصل على ما يلى :

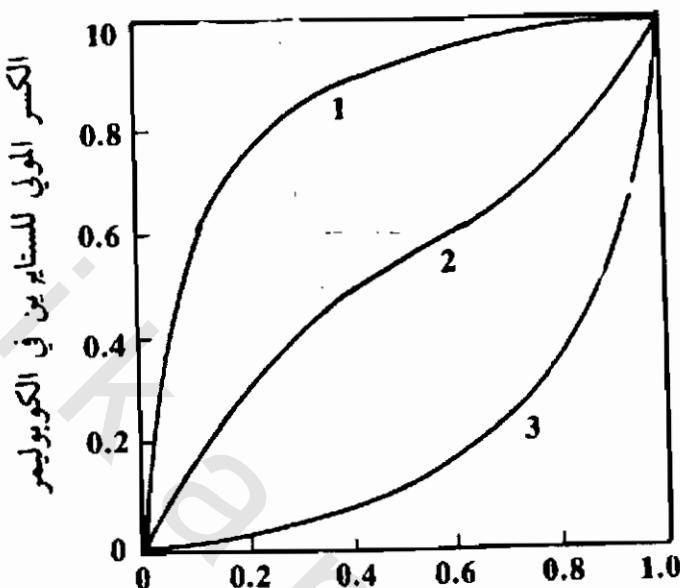
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

وقد طبقت هذه المعادلة على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية او بواسطة الجذور الحرة . إن قيم r_1 و r_2 تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة . فقد وجد أن لقيم r_1 و r_2 تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء initiation ، فعند ما يكون M_1 الستايرين و M_2 مثيل ميٹا اكريلات methyl methacrylate تكون قيمة r_1 و r_2 وكما يلى :

r_2	r_1	نوع البلمرة
0.46	0.52	البلمرة بواسطة الجذور الحرة
0.1	10	البلمرة الكاتايونية
6	0.1	البلمرة الانايونية

يلاحظ من الشكل التالى أن مثيل ميٹا اكريلات يبدى زيادة فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الانايونية مع الستايرين ونقصان فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستايرين ، فعند استخدام مزيج متكافئ من الستايرين ومثيل ميٹا اكريلات تكون نسبتهما فى الكوبوليمر بحدود 1:1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستايرين عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ويكون معظمه من مثيل ميٹا اكريلات عند البلمرة المشتركة الانايونية . لهذا يبدو أن فى البلمرة المشتركة الايونية شىء من التقييد لأن هناك عدداً قليلاً من

المونوميرات التي يمكن ان تتبلمر بالطريقة الايونية ومتكافئة في فعاليتها ، غير أن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغيا يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجذور الحرجة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجذور الحرجة كطريقة عامة .



الكسر المولي للستايرين في مزيج المواد الأولية (f₁)

تأثير نوع البلمرة على التركيب . العلاقة بين F₁ و F₂ للستايرين - مثيل ميثا اكريلات 1- عند البلمرة الكاتايونية 2- البلمرة بواسطة الجذور الحرجة 3- عند البلمرة الايونية ، باستخدام SnCl₄ وبيروكسيد البنزوويل وNa/امونيا المسال على التوالي

والجدير بالذكر هو أن تركيب الكوبولимер ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتتجانسة ، فمثلا لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتي البدء والانتهاء ، وكذلك لا تتأثر بوجود أو غياب العوامل المانعة inhibitors ، أو العوامل الناقلة للسلسلة النامية chain transferring agents لا تعتمد ، في حالات كثيرة ، على درجة

الحرارة ، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر . كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ initiator المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات . فمثلاً نحصل على نفس تركيب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرية ، بغض النظر عن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحراري للعواميل البادئة مثل (AIBN) أو البيروفكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئي او التحلل الشعاعي أو بواسطة تفاعلات الأكسدة والاختزال ، فهي تؤدي جميعاً إلى تحرير جذور حرية لبدء التفاعل .

تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر :

لقد وجد أن نسبة فعالية المونومير monomer reactivity ratio تأثير كبير على نوع الكوبوليمر الناتج . وعلى هذا الأساس تقسم الكوبوليمرات إلى ثلاثة أصناف رئيسية اعتماداً على قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين ($r_1 r_2$) وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح ، أو أكبر من الواحد الصحيح أو مساوية للواحد ويمكن تطبيق الاستنتاجات السابقة كما يلى :

(1) البلمرة المشتركة المثالية Ideal copolymerization

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالي عندما تكون قيمة $1 = r_1 r_2$ اي أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبدي نفس الأفضليّة لإضافة أي من المونوميرات ، تحت هذه الظروف تكون كما يلى :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

أو أن :

ويربط المعادلات السابقة نحصل على ما يلى :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

إذن

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

إن السلوك المثالى ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضا ، فعندما تكون $r_1 = r_2 = 1$ أى أن للمونوميرين نفس الفعالية تجاه أى من المراكز الفعالة M_1 و M_2 ففى هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونوميرات المستخدمة فى البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونوميرات بشكل عشوائى فى السلسلة البوليميرية . أما عندما تكون نسبة فعالية المونوميرين مختلفة أى أن :

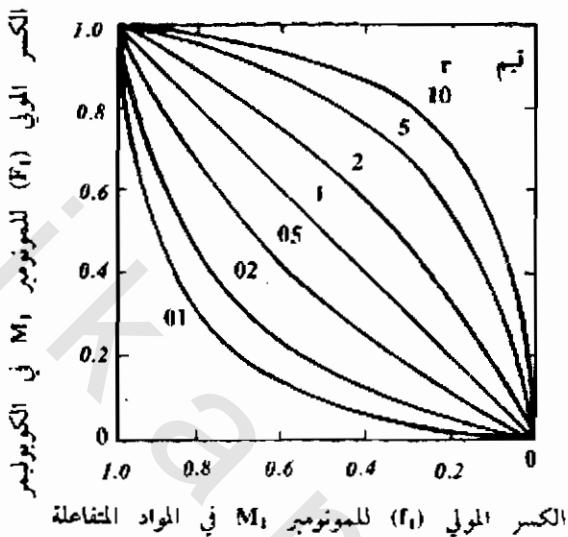
$$r_1 > 1, \quad r_2 < 1$$

$$r_1 < 1, \quad r_2 > 1$$

نتيجة لذلك يحتوى الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومير الأكثر فعالية موزعا بشكل اعتباطى فى سلسلة البوليمير ويمثل الشكل العلاقة بين الكسر المولى F_1 للمونومير M_1 من الكوبوليمر الناتج والكسر المولى f_1 للمونومير فى المواد المتفاعلة ، ويلاحظ من الشكل أن الكوبوليمر يحتوى على نسبة أعلى من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أكبر من 1 ونسبة أقل من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أصغر من 1 ($r_1 < 1$)

تستنتج مما سبق ذكره أن البلمرة المشتركة المثالى لا تنتج كوبوليمر يحتوى على نسب معقولة من المونوميرين اذا كان الاختلاف بين فعاليتى

المونوميرين كبيرا ، فإذا كانت $r_1 = 10$ و $r_2 = 0.1$ فإن الكوبوليمر الناتج يحتوى على نسبة ضئيلة جدا من المونومير M_2 . وهذا يعني أنه إذا استعمل المونومير M_2 بنسبة مئوية مولية قدرها 80 ($f_2 = 0.80$) فإن الكوبوليمر الناتج سيحتوى نسبة مئوية مولية قدرها 71 % من المونومير M_2 ، إذ يصبح $(F_2 = 0.71)$.



العلاقة بين (الكسر المولى للمونومير M_1) في الكوبوليمر) وبين f_1 (الكسر المولى للمونومير M_1 في مزيج التفاعل عند بدء التفاعل) وذلك لقيم مختلفة لـ r_1 بحيث $1 = r_1 \times r_2$ حيث M_1

(2) البلمرة المشتركة المتناوبة Alternative copolymerization

يتكون كوبوليمر متناوب Alternative عندما يكون $r_1 = r_2$ ، ففى هذه الحالة يدخل كلا من المونوميرين فى تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أى $r_1 = 0.5$ أو $F_1 = 0.5$ وهذا يعني بان المركز الفعال M_1 يستطيع أن يضيف المونومير M_2 فقط والمركز الفعال M_2 يضيف المونومير M_1 فقط ، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب المولية للمonomerات المستخدمة فى البلمرة .

ويلاحظ مثل هذا السلوك في حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرية. في هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات كما يلى :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

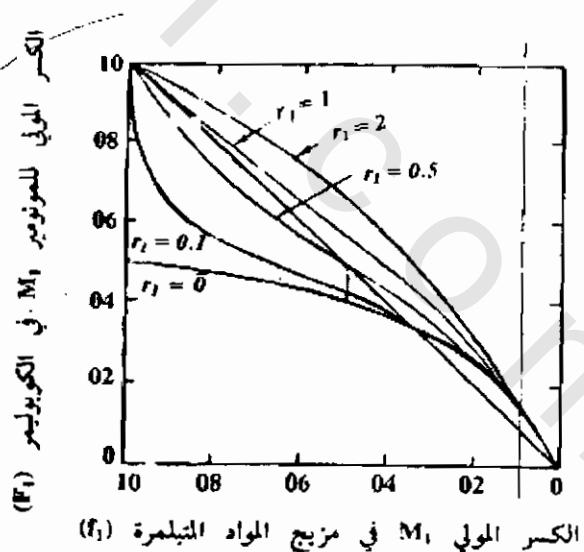
إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أى أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب ($r_1 r_2$) عن الواحد الصحيح يزداد الميل إلى السلوك المتناوب ، وعندما تكون $r_1 = r_2 = 0$ صفر فيحصل هناك تناوب تام في تركيب الكوبوليمر الناتج .

ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات اذا أخذنا نظاماً تكون فيه r_2 مساوية للنصف وأن r_1 تتغير قيمها من الصفر الى الاثنين (2-0) وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج في هذه الحالات المختلفة . فعندما تكون $r_1 = 1$ يظهر السلوك المثالي وكلما قل r_1 عن الاثنين يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الاستدلال على ذلك من اقتراب قيمة $r_1 r_2$ من الصفر

بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج (F_1) على مكونات مزيج المواد المتبلمرة (f_1) عند قيم مختلفة ل r_1 واحتفاظ r_2 بقيمة 0.5



يلاحظ من الشكل الذى يمثل العلاقة بين F_1 و f_1 عن قيم مختلفة ل r_1 أن نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البيانى الذى يعبر عن تساوى قيم F_1 و f_1 تمثل البلمرة المشتركة الازوتروبية . Azeotropic copolymerization يمكن التوصل الى الظروف التى تحصل عندها البلمرة المشتركة الازوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة فى الظروف الازوتروبية حيث تكون :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

وبربط المعادلتين نحصل على :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

ويمكن كتابة المعادلة بدالة الكسر المولى كما يلى :

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

وقد تظهر أحيانا حالة خاصة عندما تكون نسبة فعالیتی المونوميرین مختلفه اختلافا كبيرا أى أن $r_1 >> r_2$ ففى هذه الحالة يميل المركز الفعال الى اضافة المونومير آخر من نوعه أى أنه يتكون بولимер متجانس لكلا المونوميرين وأبسط مثال على ذلك هو البلمرة المشتركة للستايرين مع خلات - الفاينيل Vinyl acetate بواسطة الجذور الحرء إذ أن فعالیة الستايرين تبلغ 55 بينما فعالیة خلات الفاينيل 0.01 .

(3) البلمرة المشتركة الكتليلية Block copolymerization:

عندما يكون كلا من r_1 و r_2 أكبر من الواحد ($r_1 > 1$, $r_2 > 1$) أى أن $r_2 r_1 > 1$ يميل النظام فى اتجاه تكوين كوبوليمر بلوكى Block copolymer اى ان السلسلة البوليميرية تحتوى على كلتى المونوميرين .

وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامل المساعدة التنسقية ، يمكن الحصول على كوبوليمر بلوكى من إضافة المونوميرات على التوالى . وبفضل استعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة لأن العمر الزمنى للسلسل النامىة فى البلمرة باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة يكون قصيرا جدا . وهناك حالات شاذة تكون فيها r_1 و r_2 أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهذا يؤدي الى البلمرة المتجانسة homopolymerization لكل مونومير لوحدة .

تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل

Variation of copolymer composition with conversion

ثبت أنه عندما يتبلمر أحد المونوميرات ويدخل في تركيب الكوبوليمر يحدث هناك اختلاف في نسبة المونوميرات المتبقية في مزيج البلمرة ويميل محتوى المزيج إلى وجود زيادة من المونومير الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل ويمكن إيجاد التركيب الآلى للكوبوليمر بدلالة نسبة التحويل conversion ratio وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة .

فلو أخذنا نظاما يحتوى على M مول من المونوميرين اللذين يدخلان في تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس ، وفرضنا بان الكوبوليمر المتكون يحتوى على نسبة أعلى من المونومير M_1 نسبة الى كميته في مزيج البلمرة

أى أنه ($f_1 < F_1$) ، فعندما يتبلمر (dM) مول من المونوميرات فسيحتوى الكوبوليمر عندئذ على $F_1 dM$ مول من المونومير M_1 وسيبقى فى مزيج التفاعل $(M - dM)(f_1 - df_1)$ مول من المونومير M_1 ، أى أن كمية المونومير تمثل التغير فى عدد مولات M_1 قبل وبعد التفاعل كما يلى :

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على $df_1 dM$ لصغرها نحصل على المعادلة بالشكل الذى يمكن تكاملها كما يلى :

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_o}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

حيث أن M_0 أو $(f_1)_o$ تمثل القيم الأولية لكل من m و f على التوالي . تعبّر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل التى تساوى $(1 - M/M_0)$ وبتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيمة F_1 بما يساويها يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهى :

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_o} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_o} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_o}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

حيث أن :

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

Determination of monomer reactivity ratio copolymerization

توجد طرق عدّة لتعيين نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة ، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونوميرات في مزيج البلمرة ، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر Elemental analysis والطرق الطيفية Spectroscopic methods مثل استخدام الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet والأشعة تحت الحمراء Infra-red وطيف الرنين المغناطيسي Nuclear magnetic resonance وكذلك الطرق المعتمدة على قياس النشاط الشعاعي عند استخدام مركبات النظائر المشعة . ويمكن تحضير كوبوليمرات مختلفة باستخدام نسب مختلفة من المونوميرات ثم تحلل مكونات الكوبوليمرات الناتجة وتعوض النتائج المستحصل عليها في المعادلة التالية :

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] r_1$$

و عند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ومعامل r_1 نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل r_2 و مقطعه عند المحور الصادى يمثل r_1 . كما بين الجدول فيما لنسب الفعالية Activity ratio لبعض المونوميرات المهمة صناعيا في البلمرة المشتركة كما يلى :

نسبة الفعالية لبعض المونوميرات عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرية

المونومير M_1	المونومير M_2	r_1	r_2	درجة الحرارة $^{\circ}\text{C}$
اكريلونتريل	3-بيوتاداين	0.02	0.3	40
	مثيل ميثا اكريلات	0.15	1.22	80
	ستايرين	0.04	0.40	60
[3-بيوتاداين]	خلات الفاينيل	4.2	0.05	50
	كلوريد الفاينيل	2.7	0.04	60
	مثيل ميثا اكريلات	0.75	0.25	90
ستايرين	ستايرين	1.35	0.58	50
	كلوريد الفاينيل	8.8	0.035	50
	ستايرين	0.46	0.52	60
ستايرين	خلات الفاينيل	20	0.015	60
	كلوريد الفاينيل	10	0.1	68
	خلات الفاينيل	55	0.01	60
ستايرين	كلوريد الفاينيل	17	0.02	60
	خلات الفاينيل	0.23	1.68	60

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرية :

Factors affecting free radical copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الانتهاء ، كما ثبت علمياً أن نسبة فعالية المونوميرات لا تعتمد على

طبيعة وسط التفاعل أى أن قيم α وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما اذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلة أو في المحاليل او في العوالق .

ولقد أنه وجد في حالات خاصة من البلمرة المشتركة في الأوساط المستحلبة او العالقة بانها تعطى كوبوليمر يختلف تركيبه عن الكوبوليمر المحضر بطريقة الكتلة او في المحاليل ، ومن العوامل التي تؤثر على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة كما يلى:

1- تأثير درجة الحرارة :

إن لدرجة الحرارة تأثير ضئيل على نسب فعالية المونوميرات ، فقد وجد بأن قيم α_1 و α_2 للستايرين ومثيل ميثا اكريلات هي 0.52 و 0.46 عندما تكون درجة حرارة التفاعل 60°C ، وتبلغ قيمها 0.59 و 0.54 عندما تكون درجة الحرارة 131°C .

2- تأثير الضغط : Effect of pressure

إن للضغط تأثير قليل نسبيا على نسب فعالية المونوميرات ، وبزيادة الضغط تصبح قيم نسب الفعالية α قريبة من السلوك المثالى للبلمرة المشتركة وعند دراسة تأثير الضغط على البلمرة المشتركة لمثيل ميثا اكريلات والكريتونترينيل وجد أن قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين α_{21} كانت 0.16 عندما أجريت البلمرة المشتركة تحت الضغط الجوى ، وبلغت 0.54 تحت ضغط 100 جو و 0.91 تحت ضغط قدره 1000 جو

العوامل المؤثرة على فعالية المونومرات في البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة :

أولاً : ثبات الجذور الحرة من خلال التراكيب الرئينية :

إن وجود مجاميع معينة معاوضة على الفاينيل تزيد من فعالية المونومير تجاه الجذور الحرة . وقد وجد أن نسبة فعالية المونومير تزداد بزيادة ثبات التراكيب الرئينية للجزر الحر المتكون . وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعاوضة الآتية تزيد من فعالية المونوميرات الفاينيلية حسب التسلسل التالي :



يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم في زيادة ثبات الجذور الحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترونات □ التي تساهم في تزويد المركب بأشكال رئينية جيدة .

ثانياً : تأثير الاعاقة الفراغية Effect of steric hindrance

تعتمد السرعة في تفاعلات الجذور الحرة مع المونوميرات على عوامل الاعاقة الفراغية إلى حد كبير ، ووجد أن السرعة في تفاعلات الأثيلين الثنائي والثلاثي والرابعى التعويض مع الجذور الحرة تقل بزيادة الاعاقة الفراغية حول أصارة الفاينيل .

يبين الجدول سرعة تفاعلات هذه المونوميرات مع الجذر الحر للستايرين ، يلاحظ ان تتر اكلورواثيلين قليل الفعالية جدا بسبب الاعاقة الفراغية للمجاميع المعاوضة الأربعية . بينما كلوريد الفاينيليدين أكثرهم فعالية بسبب قلة الاعاقة الفراغية .

ثابت سرعة تفاعل بعض المونوميرات مع الجذر الحر للبولي ستايرين

المونومير للبولي ستايرين	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة تفاعل المونومير مع الجذر الحر	المونومير
	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{Cl}$	78	كلوريد الفاينيليدين
	$\text{HC}=\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{C}}}\text{H}$	0.6	سيز-1،2-ثنائي كلورواثيلين
	$\text{HC}=\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{ }{\text{C}}}\text{H}$	3.9	ترانس-1،2-ثنائي كلورواثيلين
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.7	رباعي كلورو اثيلين

ويلاحظ أن تعويض الفاينيل بمجاميع الكليلية يزيد من فعالية المونومير عن طريق زيادة ثبات الفاينيل ولكنه في الوقت نفسه يقلل من الفعالية بسبب الاعاقة الفراغية . عند اختيار المونومير المناسب يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والناتجتين عن تعويض بعض المجاميع الخاصة على الفاينيل .

البلمرة المشتركة الايونية Ionic copolymerization

تختلف البلمرة المشتركة الايونية (كاثايونية وانايونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة في عدد من الاعتبارات منها :

- 1- إن عدد الكومونوميرات التي تتبلمر ايونيا محدود نسبيا لأن الكومونوميرات comonomer التي تتبلمر كاثايونيا يجب أن تحتوى على مجاميع واهبة للإلكترونات في الموضع المناسب للجزئية . بينما يجب أن تحتوى الكومونوميرات التي تتبلمر انابونيا على مجاميع ساحبة للإلكترونات في موقع مناسبة من الجزئية.
- 2- تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالي Ideal copolymerization أي أن $\pi_1\pi_2$ تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعني أن فعالية المونوميرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبيا .
- 3- تعتمد نسبة فعالية المونوميرات (π) على نوع الbadnates المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة ، وبذلك تختلف كلبا عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة.

تعتمد فعالية المونومير في البلمرة المشتركة الانايونية على طبيعة المجموعة المعرفة كما في البلمرة المشتركة الكاثايونية فتزداد فعالية المونومير بازدياد قوة المجموعة المعرفة في سحب الإلكترونات والتي بدورها تزيد من ثبات التراكيب الرئينية لايون الكاربأن ايون carbanion المترافق . وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعرفة حسب فعاليتها كما يأتي :



أما المونوميرات الحاوية على مجاميع واهبة للإلكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتايونية . وتنتأثر البلمرة المشتركة الكاتايونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية مثل درجة الحرارة والاعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والآيون الموجب المرافق .

البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization

تعتمد فاعالية المونوميرات في البلمرة الكاتايونية على طبيعة المجموعة المعرفة ومدى مساهمتها في زيادة الكثافة الإلكترونية electron density عند الرابط المزدوجة ومدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكاربونيوم الناتج بواسطة الرنين . تعتمد فاعالية المونومير أيضاً على ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الآيون المرافق ودرجة الحرارة ويمكن ترتيب أهم المونوميرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية حسب فاعاليتها على النحو التالي :

أثيرات الفاينيل

vinyl ethers < الأيزوبيوتلين < ستاييرين = إيزوبرين

من ناحية أخرى وجد أن المونوميرات التي تحتوى على مجاميع ساحبة للإلكترونات مثل الأكريلونتريل وكلوريد الفاينيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتايونية . أما بالنسبة للاعقة الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرية إذ نقل فاعالية المونوميرات بازدياد الاعقة الفراغية للمونومير .

الأسئلة

1: عرف البلمرة المشتركة ثم بين أهم الفوائد التي يمكننا الحصول عليها من البلمرة المشتركة .

2: إشرح الكوبوليمرات من حيث :

أ- ترتيب تسلسل الوحدات المتكررة في السلسلة الجزيئية .

ب- الميكانيكية التي تتم بها البلمرة المشتركة .

3: اذا كان لديك مونومران M_1 و M_2 قابلان للبلمرة المشتركة فـ استنتاج
معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization equation

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

4: ما هو استنتاجك فيما يخص البلمرة المشتركة بين مونومرين في الحالات الآتية :

أ - $r_1 = r_2$

ب - $r_1 = صفر$ و $r_2 = صفر$

ت - إذا كان $r_1 < 1$ و $r_2 > 1$.

5: اكتب ما تعرفه عن العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة التي تتم كما يأتي :

2- الأنابيبية

1- بطريقة الجذور الحرة

3- الكاتيونية

6: هل يمكن قيام بلمرة مشتركة بين كل من المونومرات الآتية مع بيان الأسباب :

- أ- البلمرة المشتركة الانابيونية بين الستارين وخلات الفاينيل .
- ب- البلمرة المشتركة الكاتابيونية بين الماليئيك انهايدر ايدي والستايرين .
- ت- البلمرة المشتركة بالجذور الحرّة بين الايثيلين والبروبيلين .

obeikandi.com

المصطلحات العلمية

obeikandi.com

المصطلحات العلمية

Abstraction	تجريد
Absorption bands	حزم الامتصاص
Abrasion	خدش
Acetylation	أستلة
Acetic anhydride	حامض الخليك اللامائى
Acid chloride	كلوريد حامض
Active center	مركز فعال
Activators	منشطات
Activated monomer	مونومير منشط
Activation energy	طاقة التنشيط
Acyl halide	هاليد الاسيل
Addition	اضافة
Additives	المضافات
Addition copolymer	كوبوليمرات الاضافة
Adhesives	اصماغ

Adsorption	امتزاز
Aliphatic polyesters	بولي آسترات اليفاتية
Alkali metals	فلزات قلوية
Alkali metal halides	هاليدات الفلزات القلوية
Alkyde paints	اصباغ الالكайд
Amino resin	راتنجات الأمين
Alternative copolymer	كوبولимер متناوب
Acrylic polymer	بوليمرات الاكريليك
Amide linkage	ارتباط أميدي
Amino acids	أحماض امينية
Ammonium salt	ملح الأمونيوم
Amorphous	غير متبلور
Anhydride	لامائي
Anion	انابيون
Antioxidants	مضادات للأكسدة
Aprotic solvent	مذيب غير بروتونى
Acetal resin	راتنجات الاسيatal

Arsines	الزرنيخات
Association structures	ترانس كيب متجمعة
Atactic configuration	توزيع غير منظم
Autoclave	فرن معزول
Auto catalyst	عامل مساعد ذاتي
Azocompound	مركب الأزو
Batch system	نظام الوجبات
Bicenter	ثنائي المركز
Bimetallic	ثنائي الفلز
Biphenyl	بای فنیل
Bischloroformate	بیس كلوروفورمات
Block copolymer	كوبوليمر بلوكي
Boiling point elevation	ارتفاع درجة الغليان
Branching	تفرع
Branched polymer	بوليمير متفرع
Brittle	هش
Bronshted acid	حامض برونستد

Brownian motion	الحركة البراونية
Butyl rubber	المطاط البيوتيلي
Butyrolactam	بيوتيرو لاكتام
Bulk polymerization	بلمرة الكتلة
Caprolactam	كابرو لاكتام
Carbanion	كاربانيون
Carbonium ion	ايون الكاربونيوم
Cation	كاتايون
Ceiling tiles	بلاط السقوف
Ceiling temperature	درجة حرارة التفريك
Cellulose	سليلوز
Chain transfer	انتقال السلسلة
Chain folded theory	نظرية السلالس المطوية
Chain growth	نمو متسلسل
Chromatography	كروماتوجرافيا
Chemical equilibrium	إتزان كيميائي
Cis	سيز

Coating	طلاء ، مادة طلائية
Coagulation	تخثر
Cocatalyst	عامل مساعد مشارك
Coefficient of expansion	معامل التمدد
Conversion ratios	نسب التحويل
Concentration gradient	منحدر التركيز
Condensation	تكثف
Condensation copolymers	كوبوليمرات تكثيفية
Continuous systems	أنظمة مستمرة
Cohesive energy	طاقة التماسك
Cohesive energy density	كثافة طاقة التماسك
Condensation	تكثف
Coordination bond	رابطة تناسقية
Colligative properties	الخواص الكمية
Copolymerization	بلمرة مشتركة
Copolymer	كوبوليمر
Counterion	ايون مرافق

Coupling	ازدواج
Coordination	تناسقى
Conversion ratio	نسبة التحويل
Compression strength	قوة الانضغاط
Cross linking	تشابك
Crosslinked polymer	بوليمير منتشابك
Crystallization temperature	درجة حرارة التبلور
Crystallinity	بلورة
Crystalline	متبلور
Crosslinks	ارتباطات التشابك
Crystallizable	قابل للتلور
Cyanamide	سياناميد
Cyclic ethers	ايثرات حلقيه
Cyclic monomers	مونوميرات حلقيه
Cyclic amide	اميدات حلقيه
Delocalization	تغير الموقع
Dispersion forces	قوى الانتشار

Degree of polymerization	درجة البلمرة
Depolymerization	التفكك التدريجي للبوليمر
Dehydrogenation	الازالة الهيدروجينية
Decomposition constant	ثابت التفكك
Degree of crystallinity	درجة البلورة
Dioxane	دای اوکسان
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائي
Dissociation constant	ثابت التفكك
Disubstituted	ثنائية التعويض
Dienes	دایینات
Dipole effect	تأثير الأقطاب
Distribution	انشمار أو توزيع
Diol	دایول
Dimethyl terphthalate	دای مثیل تیرفتالات
Disproportionation	اضمحلل
Diazocompounds	مركبات الدای أزو
Dynamic equilibrium	الانتزان الداینامیکی

Dyes	اصباغ
Diphenylcarbonate	كاربونات الداى فنيل
Dye additives	مضادات الاصباغ
Effluent volume	الحجم المتدايق
Elasticity	المرونة
Elastomers	البوليمرات المرنة
Electron donating	واهبة للاكترونات
Electron withdrawing	ساحبة الاكترونات
Electrophilic	الباحث عن الاكترونات
Elongation	استطالة
Emulsifier	مستحلبات
Emulsifying agents	العوامل المستحلبة
Emulsion polymerization	البلمرة فى المستحلبات
End group analysis	تحليل المجاميع النهاية
Endothermic	ماص للحرارة
Engineering plastics	بلاستكاث هندسية
Entropy	الأنتروبي

Enthalpy	الانثالپى
Epoxy resins	راتنجات الايبوكسى
Ether linkage	ارتباط أىثرى
Ethylene oxide	أوكسيد الايثيلين
Ethylene glycol	جلايكول الايثيلين
Ethylene chlorohydride	كلورو هيدرين الايثيلين
Extensibility	قابلية الاستطالة
Extrusion	القذف
Extendable	قابل للتمدد
Exothermic	طارد للحرارة
Films	رقائق
Filler	حشو
Flexible foam	رغوة مرنة
Flexibility	قابلية اللوى
Foaming agents	عوامل نافخة
Foam	بلاستيك اسفنجى
Flods	طيات

Formaldehyde	فومالدھید
Flow resistance	مقاومة الانسياب
Free radical mechanism	ميكانيكية الجذور الحرّة
Free radical anion	الجذر الحر الانايونى
Freezing point depression	انخفاض درجة الانجماد
Free energy	الطاقة الحرّة
Frozen liquid	سائل متجمد
Fractional extraction	الاستخلاص التجزيئي
Fractional precipitation	الترسيب التجزيئي
Fractional dissolution	الذوبان التجزيئي
Frictional coefficient	معامل الاحتكاك
Freon	فريون
Fumaric acid	حامض الفيوماريک
Functional group	المجموعة الدالة
Formica	فورمايكا
Glassy polymers	بوليمرات زجاجية
Glassy state	الحالة الزجاجية

Glass transition temperature	درجة الانتقال الزجاجي
Geometrical isomers	أشباه هندسية
Grafted copolymer	كوبوليمر مطعم
Growing chain	السلسلة النامية
Hard	صلبة القوام
Head – head	رأس – رأس
Head – tail	رأس – ذيل
Heat transfe	نقل الحرارة
Heat of vaporization	حرارة التبخر
Heat of polymerization	حرارة البلمرة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heterogenous	غير متجانس
Heterogenous catalysts	عوامل مساعدة غير مت詹سة
High impact polystyrene	البولي ستايرين العالى التصادم
Hindrance	اعاقة
Homopolymer	بوليمر متجانس أو ذاتى
Homogenous	متجانس

Hot precipitation	الترسيب في المحاليل الساخنة
Hydrostatic pressure	الضغط الهيدروستاتيكي
Hydrogen bonding	الروابط الهيدروجينية
Hydroperoxides	الهاید روپیروكسیدات
Hot rubber	المطاط الساخن
Hydrophilic	المحب للماء
Hydrophobic	الكاره للماء
Hydride	هایدراید
H.D.P.E.	بولی اثیلن عالی الكثافة
Intrinsic viscosity	اللزوجة الجوهرية
Inhibitors	مانعات
Initiator	بادئ
Initiation	البدء
Induction	حث
Infrared spectra	أطیاف الأشعة تحت الحمراء
Insertion	الحشر
Interchange reaction	تفاعل متبادل

Interlinkage group	مجموعة رابطة
Interfacial	بين السطوح
Integration	تكامل
Intermolecular forces	القوى ما بين الجزيئات
Intramolecular forces	القوى الضمنية في الجزيئات
Induced dipole	الاستقطاب بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Induced dipole	التخفيف بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Infinite dilution	التخفيف اللامحدود
Impact strength	قوه الرص
Impregnating	التشرب
Ion pair	مزدوج ايونى
Isocyanate	ايزوسيلانات
Inorganic polymers	بولимерات لا عضوية
Isotactic	آيزوتاكتيكى
Kinetics	حركية

Lacton	لاكتون
Lactam	لاكتام
Lewis acid	حامض لويس
Lechateleir principle	قاعدة لوشاتلير
Linear polymer	بوليمر خطي
Linear chain polymer	بوليمر ذو سلاسل خطية
Light scattering	تشتت الضوء
Liquid ammonia	الامونيا المسال
LDPE	بولي اثيلين منخفض الكثافة
Maleic acid anhydride	حامض الماليك اللامائى
Mass spectrometer	مطياف الكتلة
Methyl methacrylate	مثيل ميثا اكريلات
Metal amides	أميدات الفلزات
Metal alkyls	الكيلات الفلزات
Mechanism	ميكانيكية
Micelles	جسيمة غروية
Molecular forces	القوى الجزيئية

Molecular initiator	بادئات جزيئية
Molar cohesive energy	طاقة التماسك المولية
Most probable	الأكثر احتمالية
Monometallic	حادي الفلز
Monomer	مونومير
Molecular sieves	المناخل الجزيئية
Molecular weight distribution	انتشار الوزن الجزيئي
Monodispersed	احادية الانتشار
Narrow distribution	ضيق الانتشار
Natural polymers	بولимерات طبيعية
Network polymer	بولимер شبكي
Nitrile rubber	مطاط التزيل
Nomenclature	تسمية
Novolac	نوفولاك
Number distribution	انتشار عددي
Nuclear magnetic resonance	الرنين النووي المغناطيسي
Number average	المعدل العددي

الباحث عن النواة

Nucleophilic	
Nylon	نایلون
Oligomer	معدود الوحدات
Optical isomers	أشباء بصرية
Organometallic	عضوية معدنية
Order	ترتيب - رتبة
Ordered structures	ترانكيب منتظمة
Organometallic compounds	مركبات عضوية معدنية
Osomometer	ازوموميترات
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم
Para plex rubber	مطاط بارابلكس
Partial charges	شحнат جزئية
Penta coordinate	خماسي التناسق
Positional isomers	أشباء موضعية
Polyacetaldehyde	بولى أسيت الديهايد
Polyisoprene	بولى إيزوبرين
Polyester	بولى استر

Poly (ethylene succinate)	بولي (سكسينات الايثيلين)
Poly (ethylene terphthalate)	بولي (تيرفالات الايثيلين)
Poly urethane	بولي يوريثان
Poly carbonate	بولي كاربونات
Poly sulphonate	بولي سلفونات
Poly phosphate	بولي فوسفات
Poly phosphonate	بولي فوسفونات
Poly amides	بولي أميدات
Poly urea	بولي يوريا
Poly styrene	بولي ستايرين
Poly sulphone	بولي سلفون
Poly siloxanes	بولي (سيلوكسانات)
Poly (ethylene oxide)	بولي (أوكسيد الايثيلين)
Polymer fractionation	فصل البولимерات تجزئة البولимерات
Poly carbamate	بولي كاربامات
Polystyrene foam	رغوة البولي ستايرين
Poly hydrazides	بولي هايدرازيدات

Polarising microscopes	المجاهر المستقطبة
Polydisperse	واسع الانتشار
Polymer	بوليمر (جزيئية كبيرة)
Polyvinyl chloride	بولي (كلوريد الفاينيل)
Polyvinyl acetate	بولي (خلات الفاينيل)
Porous glass beads	حببيات زجاجية مسامية
Photo stabilizer	مثبتات ضوئية
Phosgene	فوسجين
Phenol formaldehyde resin	راتنجات الفيول فورمالديهايد
Physical interaction	تدخل فيزيائى
Photo initiators	بادئات ضوئية
Plasticizers	ملدنات
Pitch	قار
Protein	بروتين
Propagation	تكاثر او انتشار
Protonic acid	حامض بروتونى
Pyrolysis	التحلل الحرارى

Quaternary ammonium salts	أملاح الأمونيوم الرباعية
Quenching	تبريد مفاجئ
Radiation	تشعيع
Radio active	فعال اشعاعيا
Random copolymer	كوبوليمر عشوائي
Rate determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
Resins	راتجات
Repeating unit	الوحدة المتكررة
Resilience	التمدد والتقلص
Repulsion forces	قوى التناحر
Retardants	المعيقات
Reduced viscosity	اللزوجة المختزلة
Relative viscosity	اللزوجة النسبية
Reactivity ratio	نسبة الفعالية
Redox	اكسدة و احتزال
Regid foam	رغوة صلبة
Refraction index	معامل الانكسار

Resol	الريسلول
Ring opening	فتح الحلقات
Resonance	رنين
Rubber	مطاط
SBR	مطاط ستايرين بيوتادين
Sedimentation equilibrium	الإتزان الترسبي
Secondary transition	انتقال ثانوى
Self catalysed	تحفز ذاتى
Semi crystalline	شبه متبلور
Semi permable membrane	غشاء نصف ناضج
Single crystal	بللورة منفردة
Silicones	سلیکونات
Siloxane	سایلوکسان
Slurry	مطينة
Secondary oxonium ion	ايون الاوكسونيوم الثانوى
Steady state	حالة الاستقرار
Specific viscosity	اللزوجة النوعية

Spectroscopic methods	الطرق الطيفية
Specific heat	الحرارة النوعية
Spinning	البرم
Spontaneous termination	الانتهاء الآنى
Sodium alkenyl	الكينيل الصوديوم
Sodium alkoxide	الكوكسيد الصوديوم
Salvation	تذاب ، تذويب
Sodium naphthalene	نفثالين الصوديوم
Softening point	درجة حرارة التلين
Sodium poly acrylate	بولي اكريلات الصوديوم
Solution polymerization	البلمرة فى المحاليل
Statistical consideration	اعتبارات احصائية
Standard polymers	بولимерات قياسية
Static equilibrium	إتزان إستاتيكي
Steric hindrance	اعاقة فراغية
Starch	نشا
Stabilizers	مثبتات

Static charges	شحنات مستقرة
Step growth	نمو خطوى
Stereoregular	منتظم فراغيا
Stress-strain curve	منحنى الاجهاد والتوتر
Structural unit	الوحدة البنائية
Stretching rate	سرعة السحب
Supported	مستندة
Supporting agents	عوامل مساندة
Supercooling	التبريد المفرط
Substitution	تعويض
Suspension polymerization	البلمرة فى العوالق
Suspension stabilizers	مثبتات العوالق
Synthetic polymers	بوليمرات مخلقة
Synthetic fibers	اليافصناعية
Syndiotactic	سينديوتاكيني
Tail – tail	ذنب - ذنب
Tacticity	التاكتيكية

Tartaric acid	حامض الطرطريك
Terphthalic acid anhydride	حامض التيرفاليك اللامائى
Tertiary amines	امينات ثلاثية
Tetrahydrofuran	الفويران المهدرج
Termination	انتهاء
Terminating agents	عوامل منهية
Tertiary oxonium	ايون الاوكسونيوم الثالثي
Thermosetting resins	راثنجات متصلبة حراريا
Tensile strength	قوة الشد
Thermal stability	الثبات الحراري
Thermal conductivity	التوصيل الحراري
Thermal analysis	التحليل الحراري
Thermo gravimetry	قياسات وزنية حرارية
Thermal initiators	بادئات حرارية
Tough	صلد ، متين
Transesterification	تبادل الاسترة
Trans	ترانس

Toughness	متانة
Turbidity	التعكر
Tubular reactors	مفاعلات أنبوبية
Ultra centrifugation	الطرق المركزية الخارجية
Ultra violet spectra	أطیاف فوق البنفسجية
Unsymmetrical	غير متاظرة
Uni center	حادي المركز
Vander Wadl's forces	قوى فاندرفال
Vacuum distillation	التقطير المخلخل
Vapour pressure	الضغط البخارى
Viscometer	مقياس اللزوجة
Viscosity average molecular weight	المعدل اللزوجى للوزن الجزيئى
Viscosity	لزوجة
Vinyl	فاینیل
Volatile	منطابر
Vulcanization	تقسية (فككنة)
Weight average	المعدل الوزنى

Weight distribution

الانتشار الوزنى

X-ray diffraction

تشتت الأشعة السينية

المراجع

المراجع

- "مبادئ كيمياء البوليمرات" ستريينجيف ، دير يفيسكايا سلونيمسكي - دار مير للصياغة والنشر - روسيا 1975.
- "كيمياء وتقنولوجيا التحليق العضوي الأساسي والبتروكيميائي" الجزء الأول - ن. ليبنديف - دار مير للطباعة والنشر - روسيا - 1997.
- "كيمياء وتقنولوجيا التحليق العضوي الأساسي والبتروكيميائي" الجزء الثاني - ن. ليبنديف - دار مير للطباعة والنشر - روسيا - 1997.
- "التحليل الكيميائي في الصناعة" ف. بوسيايكو ، ن. فلسينا - دار مير للطباعة والنشر - روسيا 1987.
- "كيمياء الجزيئات الكبيرة" د. ذنون محمد عزيز ، د.كوركيس عبد آل آدم - جامعة بغداد 1985.
- "الكيمياء العضوية الصناعية" د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1980.
- "تقنولوجيا وكيمياء البوليمرات" د. حسين كاشف ، د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1980.
- 8- F. Bueche "Physical properties of polymers" J. Wiley, 1962.
- 9- Miller "The structure of polymers" Reinhold, 1966.

- 10-L.E. Nielsen "Mechanical properties of polymers, and composites" Vol. 1,2, Reinhold 1974.
- 11-A.V. Tobolsky "Properties and structures of polymerization" J. Wiley, 1952.
- 12-P. Mears "Polymers – structures and bulk properties" Van Nostrand, 1965
- 13-H. Morawetz "Physical chemistry of polymer solution" Interscience, Wiley, 1965.
- 14-R.N. Haward "The physics of glassy polymers" Applied science pub. London, 1973.
- 15-A. Ledwith "Molecular behavior and the development of polymeric materials" Champin and Hall, London, 1975.