

# **الباب الأول**

**المركبات العضوية واللاعضوية**

**ذات الجزيئية الضخمة**

obeikanal.com

## **المقدمة :**

سميت البوليمرات أو مركبات الجزيئات الضخمة بهذا الإسم بسبب كبر وزنها الجزيئي، وهذا يميّزها عن مركبات الجزيئات الصغيرة، التي نادراً ما يصل وزنها الجزيئي إلى بعض مئات. ولقد إتفق في الوقت الحاضر على أن تُنسب لمركبات الجزيئات الضخمة، المواد التي يتجاوز وزنها الجزيئي 5000 (حتى عدّة ملايين).

وتُسمى جزيئات هذه المركبات بالجزيئات الضخمة (macromolecules)، أما كيمياء هذه المركبات فتدعى بـ كيمياء الجزيئات الضخمة أو كيمياء البوليمرات. وينحصر المضمون الأساسي لـ كيمياء مركبات الجزيئات الضخمة في دراسة الخصائص الموجودة في القوانين العامة، وفي مفاهيم وطرق الكيمياء، الناتجة عن وجود عدد كبير من الذرات المرتبطة كميائياً في الجزيء.

### **المركبات العضوية واللاعضوية ذات الجزيئات الضخمة :**

المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة هي أساس الطبيعة الحية، فالمركبات الهامة الدالة في تركيب النباتات، مثل متعدد السكريات، واللجنين، والبروتينات، والمادة البيكتينية، كلها جزيئات ضخمة. كما أن الخواص الميكانيكية الهامة للب الخشب، والقطن، والكتان، ناتجة عن إحتوائهما على مقدار كبير من متعدد السكريات ذي جزئ ضخم هو السيللوز. وهناك متعدد السكريات آخر هو النشا، الذي يشكل القسم الرئيسي من تركيب البطاطس، والقمح، والأرز، والذرة، والشعير وبالإضافة إلى ذلك، يعتبر الفحم النباتي، والفحם الحجري، نواتج التحول الجيولوجي للأنسجة النباتية، وبشكل رئيسي السيللوز واللجنين، لذلك يمكن أن تُنسب هذه المواد إلى مركبات الجزيئات الضخمة أيضاً. ونجد في الجدول

(1) تركيب بعض المواد النباتية الهامة.

## جدول رقم (1)

### النسبة المئوية لمركبات الجزيئات الضخمة في بعض المواد النباتية

الكمية مقدرة بالنسبة المئوية من الوزن الجاف					المادة
المجموع	الليجنين	جولي سكريدات أخرى	النشا	السيليلوز	
97	27	14	-	56	الخشب
96	21	23	-	52	الأشجار الصنوبرية
58	-	51	-	6	الأشجار المورقة
61	8	18	-	35	النباتات البحرية
86	-	4	74	5	الفحم النباتي
85	-	14	71	-	البطاطا
78	-	12	66	-	القمح
83	-	8	75	-	الذرة
					الأرز

إن المادة النباتية الموجودة على الكرة الأرضية كبيرة جداً، لدرجة أن عدد المركبات ذات الجزيئات الضخمة الداخلة في تركيبها يشكل رقماً هائلاً يفوق العدد الكلى لجميع المركبات العضوية الأخرى.

#### a- الكربوهيدرات كمركبات ضخمة:

عالم النباتات مصنع ضخم لمركبات ذات الجزيئات الضخمة، حيث يتحقق فيه التخليق البيوكيميائى لبولي السكريدات العالية والليجنين. كما أن الإنزيمات (enzymes) البروتينية تلعب دور الحفازات في عمليات النباتات المعقدة، المؤدية إلى تخليق مواد ذات جزيئات ضخمة. ويشكل ثانى أوكسيد الكربون المادة الأولية في تخليق الكربوهيدرات (carbohydrates). فهو ينطلق بلا إنقطاع في الهواء لكونه الناتج النهائى لأكسدة كل المركبات الحاوية على الكربون. أما العملية الطبيعية الوحيدة، التي يتعرض فيها ثانى أوكسيد الكربون لتحول عكسي، هي تمثيله من قبل النباتات. لهذا السبب تتدعم دورة الكربون، ويحفظ بتوازنه في الكرة الأرضية.

أما النتيجة النهائية والهامة فى عملية التمثيل هذه، فهى تكوين بولى السكريدات العالية، ويمكن التعبير عنها بالمعادلة :

$$6n\text{CO}_2 + 5n\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n + 6n\text{O}_2$$

ويتطلب تحقيق هذه العملية، صرف كمية كبيرة من الطاقة المأهولة من الأشعة الشمسية، إذ تتحول الطاقة الضوئية فى النباتات إلى طاقة كيميائية صعبة الإنتشار، حيث إنها تجتمع فى المادة النباتية، أى فى مركبات الجزيئات الضخمة المتشكلة. أما الطاقة الشمسية المخزونة فستستخدم فى نواح مختلفة، مثل ذلك ما يجرى فى عملية هضم المواد الغذائية من قبل الجسم الحى، أثناء حرق المادة النباتية أو نواتج تحولاتها الجيولوجية (الفحم النباتى، الفحم الحجرى). كما تستخدم أيضاً فى عملية التحولات الكيميائية اللاحقة... إلخ. ويتشكل من جديد ثانى أوكسيد الكربون نتيجة إنطلاق الطاقة المخزنة فى النباتات. وبهذا الشكل تقول دورة الكربون فى الطبيعة.

#### b- البروتينات كجزئيات ضخمة :

الطاقة الكيميائية هى النوع الرئيسي من أنواع الطاقة التى تأخذها الأجسام الحية، وينحصر الدور الأساسى فى عالم النباتات، فى إختزان هذه الطاقة، والحفاظ على توازن الكربون فى الطبيعة. فالنباتات نفسها مجموعة معقدة من المركبات العضوية، تشكل الكربوهيدرات ذات الجزيئات الضخمة القسم الرئيسي فيها، كما تشكل البروتينات، التى هى مركبات ذات جزيئات ضخمة أيضاً، أساس العالم الحيوانى، حيث تعتبر القسم الرئيسي الهام فى تركيب كل المواد ذات الأصل الحيوانى تقريباً. إذ تتألف العضلات، والأنسجة الرابطة، الدماغ، والدم، والجلد، والشعر، والصوف، والقرون، من البروتينات ذات الجزيئات الضخمة (جدول 2).

## جدول رقم (2)

### نسبة وجود البروتينات في بعض المواد ذات المنشأ الحيواني

المادة	البروتينات	كمية البروتينات مقدرة بالنسبة المئوية بالوزن الحاف للمادة
أنسجة الإنسان العضلية	الميوجين، الميوزين، الجلوبولين	80-70
الدماغ	الألبومين، الجلوبولين، النيروجلوبولين	51-31
الدم	الألبومين، الجلوبولين، الليسيتين	40
الجلد	الكولاجين، الأيلاستين، الألبومين	98-93
الصوف	الكيراتين	88-86
الحليب	الказيين، الألبومين	24

إن وظيفة البروتينات في الجسم متعددة الجوانب، فإلى جانب المواد البروتينية، الدالة في تركيب الأنسجة اللاحائية، والإستنادية، مؤمنة بذلك صلابة الهيكل العظمي، والوظائف الدفاعية، وعمل العضلات، يوجد عدد هائل من البروتينات، التي تلعب دور الحفازات. وتسمى بالأنزيمات، والتي تتحقق بواسطتها كل التحولات الكيميائية المعقدة في الجسم الحي.

ويحدد الدور، الذي تلعبه البروتينات في العمليات الحياتية أهميتها بالنسبة للبشرية. "الحياة هي طريقة وجود الأجسام البروتينية، وتحصر طريقة الموجود هذه في جوهرها في عمليات التجدد الذاتي الدائمة للأجزاء الكيميائية المكونة لهذه الأجسام".

وتشتخدم البشرية في حاجاتها مواد متنوعة ذات منشأ حيواني، أهمها المواد الغذائية (كاللحوم، والسمك، والصلف، والصلف، والحرير الطبيعي، والجلود، حيث تشكل البروتينات العنصر الرئيسي في تركيبها.

## C-الأحماض النووية كمركبات ضخمة :

تلعب الأحماض النووية (nucleic acids) ذات الجزيئات الضخمة، دوراً هاماً في النشاط الحيوي للأجسام الحيوانية والنباتية، وهي عبارة عن بولى إيثيرات حمض الفوسفوريك و N - الريبيوزيدات. كما تشتهر هذه الأحماض في التخلق البيوكيميائي للبروتينات. وتشكل الأحماض النووية منقوصة الأوكسجين (desoxyribonucleic acids) بالإشتراك مع البروتينات، الحامل المادى للوراثة.

وتنتشر مركبات الجزيئات الضخمة المختلطة، وهى البروتينات، التي تحتوى إما على مكون كربوهيدرى أو ليبيدى، أو ترتبط مع الأحماض النووية، ومتعدد السكريات الحاوية إما على مركب بروتينى أو على مركب ليبيدى، أو على الإثنين معاً. وتقوم هذه المركبات المختلفة ذات الجزيئات الضخمة بوظائف هامة جداً في الجسم، إذ تحدد الفصيلة التي ينتمى إليها جسم الإنسان والحيوان، كما تعين خصائص الميكروبات التي تلعب - كما يبدو - دوراً واضحاً في ظاهرة المناعة. وتدخل المركبات المختلطة ذات الجزيئات الضخمة في تركيب أنسجة الجسم العصبية والأنسجة الرابطة وفي السوائل الإفرازية، كما تشتهر في تنظيم العمليات العصبية. وتنتمي أيضاً بعض الإنزيمات والهرمونات المنظمة لنشاط الجسم الحيوي، إلى مركبات الجزيئات الضخمة المختلطة.

فمسألة وجود العالم الحيوي أو النباتي إذن، هي عملية تشكل وتحول وتفكك الكربوهيدرات والبروتينات ذات الجزيئات الضخمة. فلا توجد في الطبيعة مواد عضوية تتصرف بمثل هذه الأهمية، التي تتصرف بها الكربوهيدرات العالية والبروتينات والأحماض النووية. وهناك نوع آخر هام من المركبات العضوية الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة، هي الكاوتشك الطبيعي، إلا أن دوره في

الحقيقة ينحصر فقط في الإستعمالات التكنيكية، وفي نفس الوقت لا يمكننا أن نتصور التكنيك الحديث بدون المطاط، الذي تم الحصول عليه لسنوات عديدة من الكاوتشوك الطبيعي فقط. ومنذ وقت غير بعيد تم الحصول على أنواع من الكاوتشوك، تقارب صفاتها صفات الكاوتشوك الطبيعي، وقد تتفوق عليه في بعض الصفات الأخرى. وتلعب مركبات الجزيئات الضخمة في المعادن نفس الدور الكبير، الذي تلعبه المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة في العالم الحي.

#### d- المركبات اللا عضوية كجزئيات ضخمة :

ويتألف القسم الرئيسي للقشرة الأرضية من أكسيد السيليكون والألومنيوم وأكسيد العناصر الأخرى ذات التكافؤ المتعدد، المرتبطة فيما بينها، بشكل جزيئات ضخمة. ومن أكثر هذه الأكسيد إنتشاراً هو الأوكسيد اللامائى أو انهيدريد السيليكون  $[SiO_2]_n$ ، الذي هو بلا شك مركب ذو جزئ ضخم. ويشكل هذا الأن HIDRIDE 50% من مجموع كتلة الكرة الأرضية، بينما تصل نسبة إلى 60% في القسم الخارجي من القشرة الأرضية (الطبقة الجرانيتية). والمعتقد أن الكمية الرئيسية من السيليكون توجد في القشرة الأرضية بشكل بوليمرات انهيدريد السيليكون النقي، ويشكل سيليكات معقدة ذات جزيئات ضخمة (وبشكل خاص سيليكات الألومنيوم)، إلا أن كمية قليلة منه تتشكل سيليكات ذات جزيئات صغيرة.

ويعتبر الكوارتز أحد أشكال انهيدريد السيليكون الأكثر إنتشاراً، حيث يشكل القسم الأساسي من الرمل والصخور، كما أن البلور الصخري والأميتيست (الكركاهان)، يعتبران من انهيدريد السيليكون البوليمرى النقي تقريباً.

ويوجد أوكسيد الألومنيوم  $[Al_2O_3]$  البوليمرى فى الطبيعة، بشكل معden الكورنديوم والمعادن الشمية كالياقوت الأحمر والياقوت الأزرق. والمعتقد أن المواد الطينية تتألف من سيليكات الألومنيوم ذات الجزيئات الضخمة المتغيرة التركيب. ويحتمل أن يكون الأسيستوس والميكا، وهما عبارة عن سيليكات معقدة التركيب، ذات بنية جزيئية ضخمة. كما وتعتبر الأشكال المختلفة للكربون العنصري (ال MAS ، الجرافيت ، الكرون الlapbori) مواد لها صفات الجزيئات الضخمة.

#### **دور المركبات ذات الجزيئات الضخمة في الطبيعة :**

إن الطبيعة الحية، كما ذكرنا آنفًا، عبارة عن أحد أشكال وجود المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة، كما أن هذه الطبيعة تتطور بالتعاون مع العالم اللاعضوي، المؤلف بشكل رئيسي من مركبات ذات جزيئات ضخمة. لذا يمكن القول أن الماء والهواء منتشران في الكرة الأرضية بنفس الشكل الواسع الذي تنتشر فيه مركبات الجزيئات الضخمة.

كما تستخدم وتصنع البشرية أيضًا، مواد ذات جزيئات ضخمة، لا تنافسها من حيث الأهمية سوى المعادن المستخدمة كمواد إنشائية، والوقود المستخدم كمنبع للطاقة. والمواد الغذائية (علمًا بأن الوقود والمواد الغذائية تتألف، بدرجة كبيرة، من مواد ذات جزيئات ضخمة). كما وأن سبب هذا الإنتشار الواسع والأهمية الكبيرة لهذه المركبات ناتج عن خواصها العامة الناجمة عن تعقيد الجزيئات الضخمة وأبعادها الكبيرة.

#### **a- الحركة في الجزيئات الضخمة :**

من المعلوم في علم الكيمياء أنه كلما إزداد الوزن الجزيئي للمركبات الكيميائية تناقصت قابلية جزيئاتها للحركة. ومن

الضروري هنا التأكيد على أن ثبات المركبات الضخمة، ليس ناتجاً عن الكمون الترموديناميكى المنخفض (أى إحتياطى الطاقة الحرية الصغير)، وإنما ناتج عن إنخفاض قابلية الجزيئات الضخمة للحركة، وعن سرعتها البطيئة فى الإنتشار. إن كل التغيرات الفيزيوكيميائية فى الأجسام كالانصهار، والذوبان، والتبلور، والتبخّر، والتحور، لابد وأن ترتبط بانتقال الجزيئات. وبالتالي تتطلب التحولات الكيميائية، التي لا يمكن أن تحدث بدون إحتكاك مباشر بين جزيئات المواد المتفاعلة، إنتقال ونفوذ أحد المركبات فى كتلة المركب الآخر. فمن البديهي إذن أن تتعرض جزيئات المركبات ذات الجزيئات الصغيرة، التي هي أكثر قابلية على التحرك من الجزيئات الضخمة، للتحولات الكيميائية والفيزيوكيميائية بسهولة أكثر. وتكون الأجسام ذات الجزيئات الضخمة أكثر الأجسام مقاومة للتحولات الكيميائية والفيزيوكيميائية فى الظروف الحرارية للكرة الأرضية. فلو كانت عناصر الطبيعة الحية والجامدة مؤلفة من مركبات ذات جزيئات صغيرة لكان عمرها صغيراً جداً.

ولما كانت المركبات العضوية ذات الجزيئات الضخمة تتعرض للتغيرات بسهولة أكثر من المركبات اللاعضوية. لذا يجرى نمو وتطور الطبيعة الحية بشكل أسرع من نمو وتطور الطبيعة الجامدة. كما أن ثبات الأجسام اللاعضوية ذات الجزيئات الضخمة كبير لدرجة أن التغير الملاحظ في الطبيعة غير الحية (الجامدة). يتطلب فترات كبيرة من الزمن. تؤلف عصراً جيولوجياً.

#### b- التنوع في الجزيئات الضخمة :

ونظراً لعدد الذرات الكبير الموجود في الجزيء الضخم، قد تحتوى المركبات ذات الجزيئات الضخمة على عدد كبير من الأيزوميرات Isomers حتى في المركبات البسيطة الأولية (كالميدروكرونات

المشبة العالية ذات الجزيئات الضخمة). فمثلاً نجد أن عدد الأيزومرات البنوية في الهيدروكربون العالى الحاوى على 14 ذرة كربونية يساوى 1858، فـى حين يصل هذا الرقم إلى 366319 فى حالة الهيدروكربون الحاوى على 20 ذرة كربونية. علماً بأن هذه الهيدروكربونات لا تعتبر مركبات ذات جزيئات ضخمة. وتزداد إمكانية الأيزومرية (isomerism) البنوية، فإذا أخذنا بعين الإعتبار أيضاً عدد الأيزومرات الفراغية (stereoisomers)، يصبح من الواضح عندئذ أن تنوع المركبات ذات الجزيئات الضخمة ليس له حدود. ومن هنا ينتج أيضاً، التنوع الكبير لظواهر الطبيعة وخاصة الظواهر الحياتية، ذلك لأن غالبية العمليات الطبيعية إنما هى عمليات تشكل وتغير، وتحول الأجسام ذات الجزيئات الضخمة.

#### ٥- ثبات المركبات ذات الجزيئات الضخمة :

ويعتبر ثبات ومقاومة المركبات ذات الجزيئات الضخمة للتحولات الفيزيوكيميائية، وتعدد أنواعها من الأسباب الرئيسية، التي تحدد دور وإنشار هذه المركبات في الطبيعة. وتجري بلا إنقطاع في ظروف الكرة الأرضية. التحولات المتبادلة والمتنوعة بين المركبات ذات الجزيئات الضخمة والمركبات ذات الجزيئات الصغيرة. وتعتبر دورة الكربون في الطبيعة، مثلاً هاماً عن هذه التحولات المتبادلة. كما أن هذا التناوب في تكون وإنحلال المركبات ذات الجزيئات الضخمة إنما هو من المميزات الخاصة والهامة للتعبير الدقيق عن الحركة الكيميائية للمادة في الظروف الحرارية للكرة الأرضية. بينما نرى في درجات الحرارة العالية، كما في كتلة النجوم الباردة مثلاً، أن التحولات الغالبة هي التحولات المتبادلة للذرات والجزيئات البسيطة، أو العمليات التي تكون فيها الذرات الحرة هي الدقائق الأكثر تعقيداً.

إلا أنه لا يجوز القول، بأن هذه التحولات المتتابعة هي عمليات متناوبة بدقة كاملة. فمثلاً، يتشكل مركب معين ذو جزيئات صغيرة ثم يتحول إلى مركب معلوم ذو جزيئات ضخمة، وبعدها يتفكك هذا الأخير إلى مركبات جديدة معينة ذات جزيئات صغيرة أيضاً... إلخ. وفي الحقيقة أن كلاً من هذه التحولات ليس إلا مجموعة تحولات متتابعة لمركب واحد ذو جزيئات صغيرة، يتحول إلى مركب آخر ذو جزيئات صغيرة أيضاً، ومن مركب ثان إلى ثالث وهكذا إلى أن يحدث في النهاية تحول مركب ذو جزيئات صغيرة إلى مركب ذو جزيئات ضخمة. أما العملية العكسية فتتألف من تحولات متتابعة أيضاً. ومتعددة الأشكال، وتؤدي إلى تفكك المادة المتشكلة ذات جزيئات ضخمة وتحولها أخيراً إلى مركب ذو جزيئات صغيرة. وتؤدي كل هذه التحولات إلى تغير في خواص المركبات الكيميائية، أي ترافقها تغيرات في الطاقة إنتقال كتل المواد، وتؤلف بمجموعها العملية العامة لتطور الطبيعة.

#### d-أسباب بقاء المركبات ذات الجزيئات الضخمة :

إن المركبات ذات الجزيئات الصغيرة تتقل في الفراغ بسهولة. وذلك بفضل قابليتها على التحرك، فهي تتصادم وتفتاعل مع بعضها البعض أو مع المركبات ذات الجزيئات الضخمة مؤدية إلى تفكك أو تغير في شكل هذه المركبات. لذا تعتبر المركبات ذات الجزيئات الصغيرة حوامل (نواقل) الجزيئات الضخمة في الطبيعة. إن سبب بقاء المركبات ذات الجزيئات الضخمة في الطبيعة لمدة طويلة وتتنوعها هو تعقدها وضعف قابليتها على الحركة.

إن الطرق الملمسة لتكون وتغير، وتفكك المركبات ذات الجزيئات الضخمة، معقدة جداً وذات سمات خاصة بها. ومع ذلك فإننا نصادف في الطبيعة تطابقاً مدهشاً لعمليات تشكل وتحول البروتين

الذى هو أعقد هذه المركبات إطلاقاً. ويعود الدور الأساسى فى تخليق البروتينات الكيميائى إلى الأحماض النووية التى تعين نوعية هذا التخليق. إذ نجد فى بنية الأحماض النووية نفسها الأسس الدقيقة للتخليق الموجه لاستحداث الجزيئات البروتينية. كما تحوى على عوامل نقل صفات الجسم الوراثية. وفي نفس الوقت يساعد الإنزيم البروتينى على تخليق الأحماض النووية. وبولى السكريدات. والمركبات ذات الجزيئات الضخمة الأخرى. كما تشكل مجموعة المواد المعقدة المؤلفة من المركبات البروتينية، والأحماض النووية، والكربوهيدرات، ومنظمات تحولاتها الكيميائية (الإنزيمات، والهرمونات، والفيتامينات)، أساس الحلقة الحياتية للجسم.

#### ٤- أهمية مركبات الجزيئات الضخمة في الصناعة :

تشكل مركبات الجزيئات الضخمة القسم الرئيسي لعدد كبير من مواد البناء، التي يرتبط استخدامها بتحقيق هذه الوظائف الميكانيكية أو تلك. إذ يجب أن تتصف هذه المواد بالمتانة العالية، والمرونة، والصلابة. ولا تضاهيها في هذه الخواص سوى الفلزات فقط. ولا تصنع المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة بطرق التكنولوجيا الميكانيكية الصرفة، وبدون استخدام أي من العمليات التكنولوجية الكيميائية إلا في عدد قليل من فروع الصناعة: مثل تصنيع الأخشاب. ولكن هناك عدداً كبيراً من الصناعات تتم فيها عمليات التكنولوجيا الكيميائية والميكانيكية معاً عند تصنيع المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة. مثلاً، في صناعة ألياف النسيج القطنية، والصوفية، والكتانية، وفي صناعة الحرير الطبيعي، والفرو، والجلود. إلا أن العمليات الكيميائية التكنولوجية الهامة كصباغة الأنسجة، والألياف، والفرو، ودباغة وتلوين الجلود... إلخ تعتبر ضرورية لإنتاج سلع جاهزة. وعلى العكس، تسود عمليات

المعالجة الكيميائية التكنولوجية في صناعة الورق، والمطاط العكسي، تسود عمليات المعالجة الكيميائية التكنولوجية في صناعة الورق، والمطاط العكسي، والمطاط (المستحضر من الكاوتشوك الطبيعي)، وفي صناعة المواد البلاستيكية المستحضرة من البروتينات أو إيثيرات السيللوز، وفي صناعة الأفلام السينمائية، والألياف الإصطناعية.

تقوم بعض فروع الصناعة على تفكيك المواد الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة لهدف الحصول على مواد غذائية مفيدة ومواد صناعية ذات جزيئات صغيرة. ومن هذه الفروع تميؤ (إنتاج الكحول الإيثيلي بطريقه تميؤ hydrolysis لب الخشب)، وصناعة النشا، والبيرة، وصناعات أخرى تستخدم فيها عمليات التخمر.

ويزداد كل سنة إنتاج البوليمرات الإصطناعية، أي المركبات ذات الجزيئات الضخمة الناتجة عن مواد صغيرة. كما تتمو بسرعة فروع الصناعة مثل صناعة المواد البلاستيكية، والألياف الإصطناعية، والكاوتشوك الإصطناعي، وصناعة الطلاء، والأصباغ والمواد العازلة للكهرباء، وصناعات أخرى. وتقدم لنا صناعة المواد البلاستيكية في الوقت الحاضر عدداً كبيراً من المواد البوليمرية الإصطناعية ذات خواص متعددة. وتفوق المقاومة الكيميائية لبعض هذه المواد مقاومة الذهب والبلاتين، كما تحتفظ بخواصها الميكانيكية أثداء التبريد حتى  $500^{\circ}\text{C}$  ، وأثداء التسخين حتى  $500^{\circ}\text{C}$ . ولا تقل متنانة بعضها الآخر عن متنانة الفلزات، وتقرب متنانتها من متنانة الماس وتحضر من البوليمرات الإصطناعية مواد بناء خفيفة جداً ومتينة، كما تحضر منها مواد عازلة جداً للكهرباء وقطع للأجهزة الكيميائية لا مثل لها. وتعطينا الآن صناعة المطاط مواد تتفوق على الكاوتشوك الطبيعي في بعض المواصفات كعدم نفاذيتها للغازات مثلاً، ومقاومتها لتأثير

البنزين والزيوت، وعدم فقدانها لخواص المرونة في درجات الحرارة ما بين 80°C و 300°C. كما أن الألياف الإصطناعية الجديدة أكثر متانة من الألياف الطبيعية بعدة مرات، ويمكن أن نحصل من هذه الألياف على أنسجة جميلة لا تتعدى، وعلى فراء إصطناعية رائعة. كما تصلح الأنسجة التكنيكية المصنوعة من هذه الألياف الإصطناعية لترشيح الأحماض والقلويات.

ويمكّننا أن نسب صناعة الزجاج، والفخار، ومواد البناء السيليكاتية إلى فروع الصناعة، التي تستخدم المركبات ذات الجزيئات الضخمة. كما تستخدم مركبات الجزيئات الضخمة في صناعة الصواريخ.

## **المفاهيم الأساسية لكيمياء البوليمرات**

### **a - علاقـة درجة البـلمرة مع الوزن الجـزئي للبـوليـمر :**

إن جزئ المركب البوليمرى، أو الجـزئ الضـخم (macromolecule) مـبنيـ من مـئـات وـآلـاف الـذـرات المرـتـبـطةـ مع بعضـهاـ بـقوـةـ التـكـافـؤـاتـ الرـئـيـسـيـةـ،ـ منهاـ جـزـئـ السـيلـالـوزـ الضـخمـ  $[C_6H_{10}O_5]_n$ ـ والـكـاـوتـشـوكـ الطـبـيـعـىـ  $[C_5H_8]_n$ ـ،ـ وبـولـىـ كـلـورـ الفـينـيلـ  $[C_2H_3Cl]_n$ ـ وبـولـىـ أـوكـسيـدـ الإـيـثـيلـينـ  $[C_2H_4O]_n$ ـ...ـ إـلـخـ.ـ ولـكـنـ لاـ يـطـبـقـ هـذـاـ المـفـهـومـ عـلـىـ جـمـيعـ البـوليـمـرـاتـ لـذـاـ سـنـضـطـرـ عـنـ درـاسـةـ المـوـادـ ذاتـ الجـزـئـاتـ الضـخـمةـ التـيـ تـتـصـفـ بـبـنـيـةـ أـكـثـرـ تـعـقـيدـاـ إـلـىـ الرـجـوعـ لـتـعرـيفـ مـفـهـومـ "ـالـجزـئـ".ـ

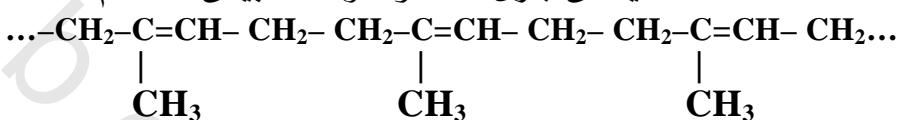
ويـرـتـبـطـ إـنـتـقـالـ مـنـ مـرـكـبـ ذـىـ جـزـئـ صـفـيرـ إـلـىـ مـرـكـبـ ذـىـ جـزـئـ ضـخـمـ بـالـتـغـيـرـاتـ الـكـيـفـيـةـ لـلـخـواـصـ النـاتـجـةـ عـنـ التـغـيـرـاتـ الـكـمـيـةـ فـيـ الـوزـنـ جـزـئـىـ.ـ إـلـاـ أـنـهـ مـنـ الـخـطـأـ وـضـعـ حـدـ فـاـصـلـ بـيـنـ مـرـكـبـاتـ "ـالـكـلاـسيـكـيـةـ"ـ ذاتـ جـزـئـاتـ الصـفـيـرةـ وـبـيـنـ مـرـكـبـاتـ ذاتـ جـزـئـاتـ الـضـخـمةـ،ـ عـلـىـ أـسـاسـ عـدـدـ الـذـراتـ الدـاخـلـةـ فـيـ تـرـكـيبـ جـزـئـ،ـ أـوـ عـلـىـ أـسـاسـ مـقـدـارـ الـوزـنـ جـزـئـىـ،ـ ذـلـكـ لـأـنـ هـذـهـ التـغـيـرـاتـ الـكـمـيـةـ قـدـ تـظـهـرـ فـيـ أـنـوـاعـ مـخـلـفـةـ مـنـ مـرـكـبـاتـ ذاتـ الـوزـنـ جـزـئـىـ الـمـتـغـيـرـ،ـ فـمـثـلاـ أـنـ بـعـضـ مـشـتـقـاتـ السـكـريـاتـ الـمـعـقـدةـ (ـالتـانـينـ الـصـينـىـ وـالـتـرـكـىـ)ـ ذاتـ الـوزـنـ جـزـئـىـ،ـ هـىـ مـرـكـبـاتـ كـلاـسيـكـيـةـ ذاتـ جـزـئـاتـ صـفـيـرةـ،ـ الـوزـنـ جـزـئـىـ ~1000ـ،ـ هـىـ مـرـكـبـاتـ كـلاـسيـكـيـةـ ذاتـ جـزـئـاتـ صـفـيـرةـ،ـ فـيـ حـينـ تـتـمـتـعـ الـبـارـافـينـاتـ ذاتـ الـوزـنـ جـزـئـىـ 1000ـ بـجـمـيـعـ صـفـاتـ الـبـوليـمـرـاتـ.

وـتـتـكـونـ غالـبـيـةـ مـرـكـبـاتـ جـزـئـاتـ الـضـخـمةـ مـنـ مـجـمـوعـاتـ مـنـ الـذـراتـ الـمـتـساـوـيـةـ وـالـمـتـكـرـرـةـ تـدـعـىـ بـالـحـلـقـاتـ الـأـسـاسـيـةـ :

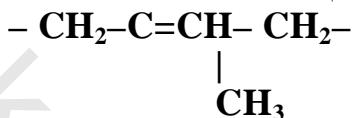


وتدعى هذه المركبات ذات الجزيئات الضخمة بالمركبات البوليميرية العالية، أو البوليمرات العالية (high polymers) أو بشكل أبسط بالبوليمرات (polymers) وذلك لتمييزها عن المونوميرات (monomers)، أي المركبات ذات الجزيئات الصغيرة التي تستخدم في تخلق مركبات الجزيئات الضخمة.

أما الحلقة الأساسية في جزء الكاوتشوک الطبيعي الضخم :



فهي عبارة عن القسم التالي من السلسلة :



لذا تكتب الصيغة الإجمالية للكاوتشوک بالشكل التالي (C5H8)n مهملين بذلك الحلقات النهائية لجزء الضخم، التي تختلف عن الحلقات الوسطى من حيث تركيبها الكيميائي. كما يعتبر انها يزيد الجلوكوز الحلقة الأساسية في السيليلوز، لذا تكتب الصيغة الإجمالية للسيليلوز بالشكل [C6H10O5]n آخذين بعين الاعتبار ما جاء في المثال السابق. ويذلل الرمز n في هذه الصيغ على عدد الحلقات الأساسية الدالة في تركيب الجزيئ الضخم، كما يعبر عن درجة البلمرة (degree of polymerization) DP للمركبات ذات الجزيئات الضخمة.

وترتبط درجة البلمرة مع الوزن الجزيئي للبوليمير (M) بالمعادلة:

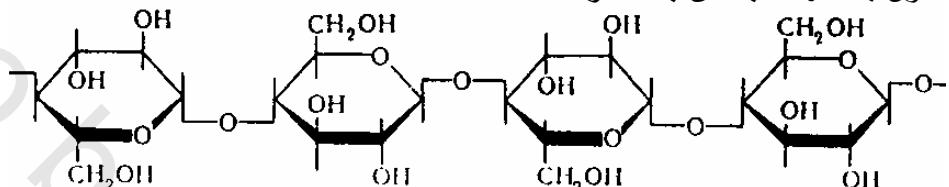
$$DP = \frac{M}{m}$$

حيث m الوزن الجزيئي للحلقة الأساسية.

ويساوى الوزن الجزيئي للبوليمير حاصل ضرب الوزن الجزيئي للحلقة الأساسية<sup>0</sup> في درجة البلمرة :

$$M = m \times DP$$

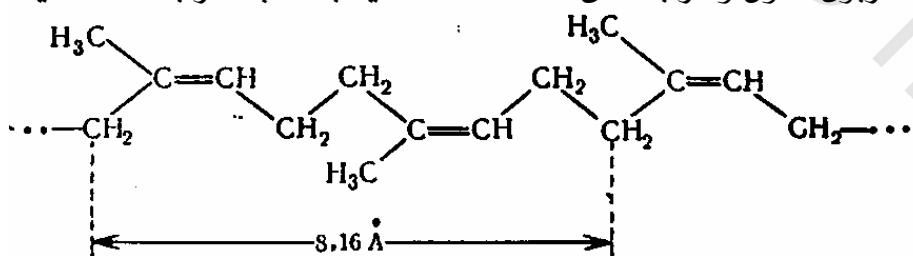
وفي بعض الحالات تختلف الحلقات الأساسية ببنيتها الفراغية علمًا بأنها قد تحتوى على تركيب كيميائي واحد. فترى مثلاً أن الحلقات البيرانوزية  $\beta$ -D-انهيدريد الجليكوز فى جزئ السيلولوز الضخم ملتفة حول بعضها البعض بمقدار  $80^{\circ}$ :



وتتألف الوحدة البنوية البسيطة فى جزئ السيلولوز الضخم من حلقتين أساسيتين، كما تعين هذه الوحدة دور المطابقة. ويرتبط مفهوم دور المطابقة بالحالة البلورية للبوليمر. فيمكن أن يغير الجزيء الضخم شكله وهو في حالة منفردة. وتدور حلقاته الأساسية حول بعضها البعض بصورة مختلفة. بينما تأخذ حلقات الجزيء الضخم الأساسية وضعاً ثابتاً أثناء تبلور البوليمرات في أقسام معينة. ولقد تبين أن السلسلة الجزيئية للبوليمر مبنية من أقسام متكررة ذات بنية فراغية واحدة. ويدعى هذا القسم من السلسلة بدور المطابقة.

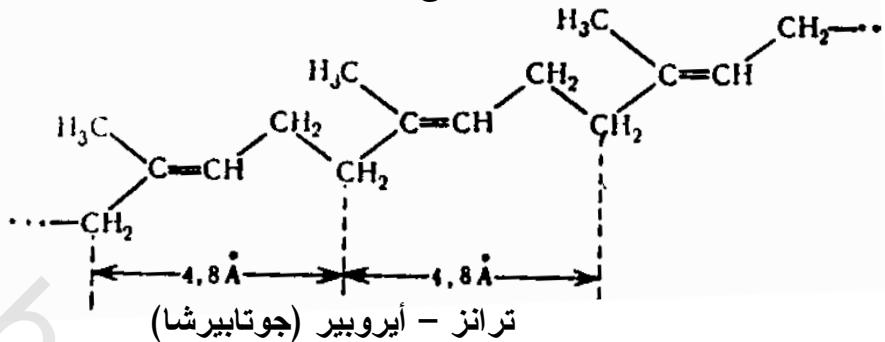
#### b- الكاوتشك الطبيعي :

ويتألف الكاوتشك الطبيعي والجوتا - بيرشا (gutta percha) من حلقات أساسية واحدة تختلف في وضعها الفراغي، وبالتالي تختلف في دور المطابقة. ويمتاز الكاوتشك بالوضع سيس (cis) لذرات الكربون الأول والرابعة من الحلقة الأساسية بالنسبة للرابطة الثانية:



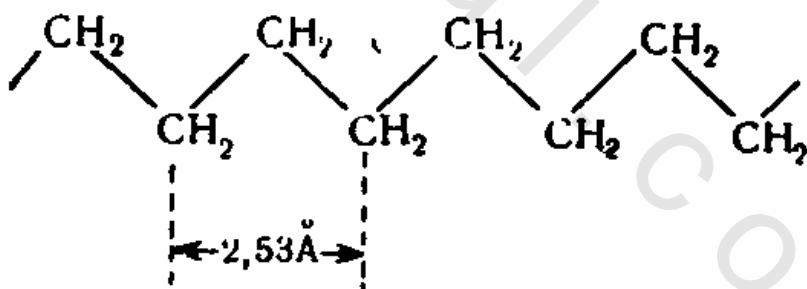
سيس - أيزومير (كاوتشك)

بينما يمتاز الجوتا بيرشا بالوضع ترانس (trans) :



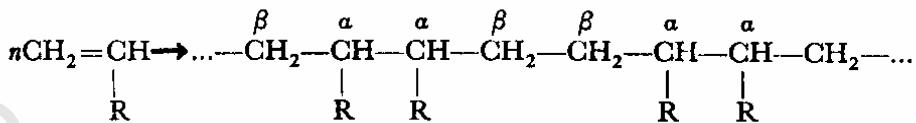
وتعدل قيمة دور المطابقة في الكاوتشوك البلوري  $8.16 \text{ \AA}^\circ$  ، والجوتا بيرشا  $4.8 \text{ \AA}^\circ$  ، ويبدو كما لو أن دور المطابقة يجب أن يزداد بمقدار الضعف أثناء الانتقال من الجوتا بيرشا إلى الكاوتشوك. إلا أن دور المطابقة يتغير من  $8.16 \text{ \AA}^\circ$  إلى  $4.8 \text{ \AA}^\circ$  ، وذلك بسبب تغير الزوايا التكافئية والمسافات بين الذرات.

ويتألف جزء بولي الإيثيلين البلوري الضخم من سلسلة مستوية ومتعرجة من الهيدروكربونات حيث يتعدد دور المطابقة هنا بمقدار أحد تعرجات هذه السلسلة :

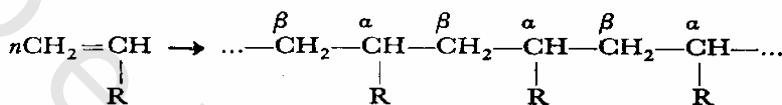


ونرى في البوليمرات مشتقات الإيثيلين في الوضع  $\alpha$  ذات الشكل إمكانية وضع الشقوق البديلة (substituent)  $(\text{CH}_2=\text{CHR})_n$  (radical) بأشكال مختلفة في السلسة الجزيئية، وتحدد هذه الأشكال المختلفة، بنظام القسم، كما تتحدد بالوضع الشكل

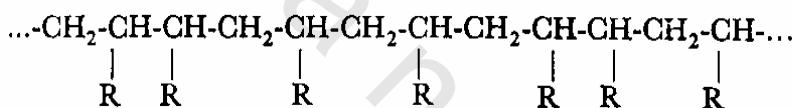
(configuration) للحالات المونوميرية في جزئ البوليمر الضخم.  
وتحتاج جزيئات المونومر الانضمام حسب الشكل  $\alpha$  ،  $\alpha - \alpha$  ("الرأس إلى الرأس") و  $\beta$  ،  $\beta - \beta$  ("الذنب إلى الذنب").



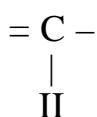
أو حسب الشكل  $\alpha$  ،  $\beta - \beta$  ("الرأس إلى الذنب") :



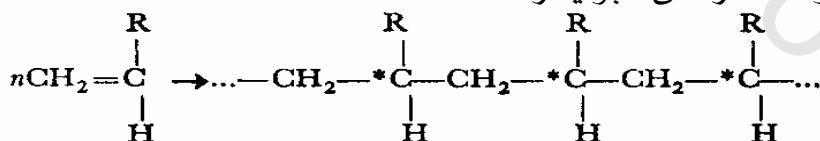
ويمكن أن يحدث انضمام جزيئات المونومر بشكل غير اختياري،  
كأن يتم حسب الشكل  $\alpha$  ،  $\alpha - \alpha$  وحسب الشكل  $\alpha$  ،  $\beta - \beta$  معاً :



وعند بلمرة مشتقات الإيثيلين في الوضع  $\alpha$  تصبح ذرات كربون  
المونومير الثلاثية:



غير متاظرة في البوليمر:



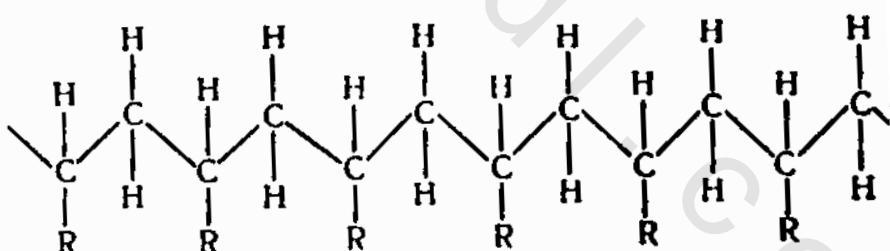
ذلك لأن كل ذرة كربون ترتبط مع أقسام ذات أطوال مختلفة من  
السلسلة الجزيئية، إلى جانب إرتباطها مع ذرة الهيدروجين والشق  
(radical).

وتظهر نتيجة ذلك، الأيزوميرية الضوئية (optical isomerism) في الحلقات الأساسية، التي تتفق توقعاتها الشكلية مع الشكلين D - L - ويتعلق التوضع الفراغي للمجموعات المترادفة R بتوسيع هذه الأشكال في السلسلة الجزيئية، تدعى البوليمرات التي تتراوّب فيها بدون نظام الذرات غير المتناظرة ذات الأشكال D - L - بالبوليمرات الآتاكية (atactic polymers). ويمكن تمثيل هذا البوليمر في المستوى بالشكل التالي :

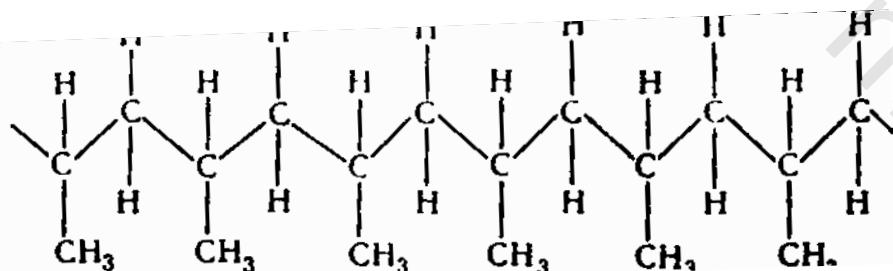
وترتبط الوحدات المونوميرية في غالبية البوليمرات الآتاكية حسب الشكل  $\alpha$ ،  $\beta$  - (الرأس إلى الذنب) ولكن قد يصادف شذوذ عن هذه القاعدة.

### c- البوليمرات الأيزوتاكية :

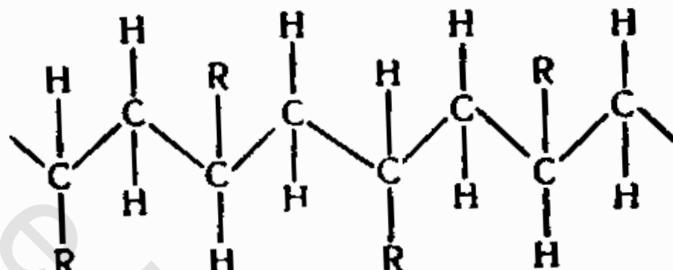
تدعى البوليمرات، التي تكون فيها ذرات الكربون غير المتناظرة ذات شكل واحد (D - أو L-) بالبوليمرات الأيزوتاكية (isotactic polymers). ويمكن أن تأخذ بنية هذا البوليمر المرسومة على المستوى الشكلي التالي :



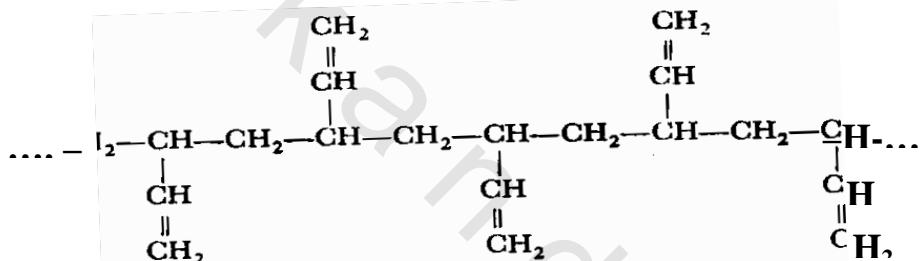
ويعتبر بولي البروبيلن مثلاً لهذه البوليمرات:



وتدعى البوليمرات التي تتناوب بإنتظام في سلسلتها الجزيئية ذات الكربون غير المتناظرة ذات الشكل D - L - بالبوليمرات السندويوتاكتيكية (syndiotactic polymers). إذ توضع البديلات في هذه الحالة على كلتا جهتي السلسلة:



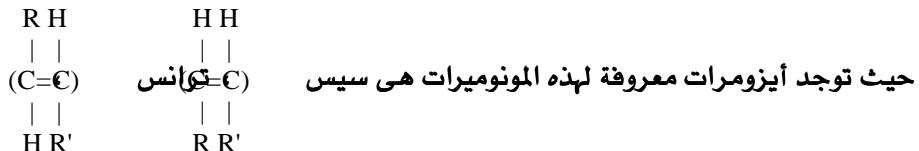
ويعتبر بول البيوتاديين - 1 ، 2 مثلاً لهذه البوليمرات :



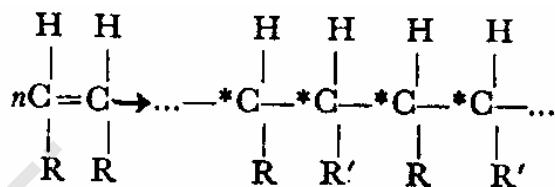
أما في الحقيقة، فإن البنية الفراغية للبوليمرات الأيزوتاكتيكية والسينديوتاكتيكية أكثر تعقيداً، ذلك لأن جزيئاتها ملفوفة بشكل حلزوني. وتحدد البوليمرات الأيزوتاكتيكية والسينديوتاكتيكية تحت تسمية عامة واحدة، هي البوليمرات المنتظمة فراغياً (stereoregular polymers) وتكون البوليمرات المنتظمة فراغياً مبنية دائماً وفق الشكل  $\alpha$  ،  $\beta$  - "الرأس إلى الذنب".

#### d- البوليمرات المنتظمة فراغياً :

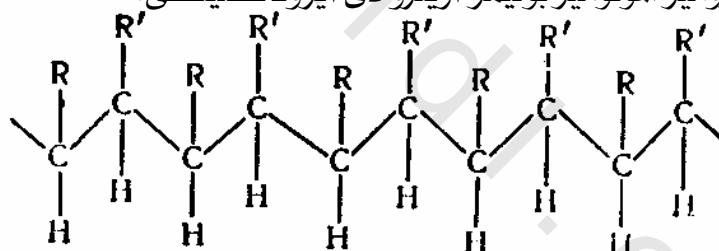
ويمكن الحصول على البوليمرات المنتظمة فراغياً من شائي مشتقات الإيثيلين في الوضع  $\alpha$  ،  $\beta$  - ذات الشكل  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$  (البوليمرات ثنائية الأيزوتاكتيكية).



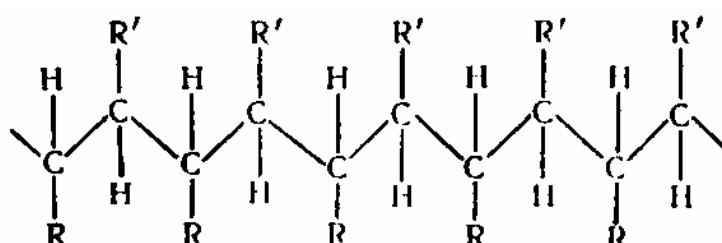
تحتوى على ذرتين كربونيتين ثلاثيتين تصبحان غير متاظترتين فى البولимер :



ولا تتعلق بنية بوليمرات  $\alpha-\beta,\alpha$ -شائئية مشتقات الإيثيلين بدرجة تناوب الحلقات الأساسية ذات الأشكال D-L-فحسب. بل تتعلق أيضاً بالأيزومرية الهندسية (سيس وترانس) للمونومير الأصلى. ويتشكل من سيس أيزومير المونومير بوليمير أريترو دى أيزوتاكتيكى:



أما من ترانس أيزومير المونومير فتحصل على بوليمير تريو دى أيزوتاكتيكى ذى البنية التالية:



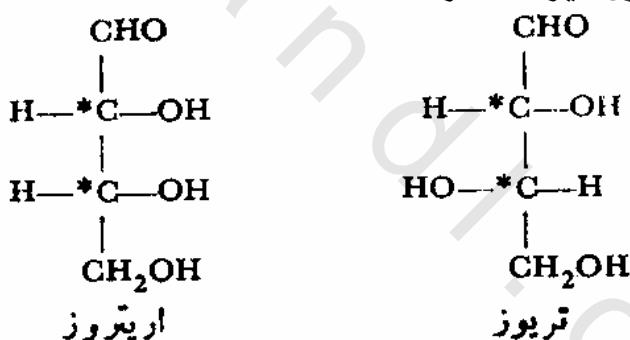
وليس كل المركبات ذات الجزيئات الضخمة مؤلفة من حلقات متاوية ذات تركيب واحد. إذ أن جزيئات بعض المركبات مبنية من عدة حلقات أساسية مختلفة بتركيبتها الكيميائي بحيث إن تركيب هذه الحلقات في السلسلة الجزيئية يكون غير منتظم. مثال ذلك:

...-A-A-B-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-

أو :

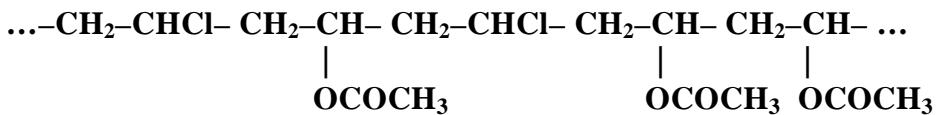
...-A-B-B-C-A-C-C-B-A-B-B-C-A-C-C-

حيث A و B و C حلقات أساسية مختلفة بتركيبتها الكيميائي. وتدعى مثل هذه المركبات بالبوليمرات المشتركة (copolymers). إن التعبيرين ناريتو -، وترويو -، مشتقان من تسمية السكريات - تيتروز، التي تختلف عن بعضها البعض بوضع المجموعات المتساوية عند ذرات الكربون غير المتناظرة.



#### e- البوليمرات المشتركة :

وينتمي إلى البوليمرات المشتركة العديد من البروتينات، واللجنين، والحموض النووي، وبولي السكريات المختلطة، وعدد كبير من المركبات الإصناعية ذات الجزيئات الضخمة. فمثلاً يمكن البوليمر المشترك المؤلف من كلورو الفينيل  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  وفيتيل استات  $\text{CH}_2=\text{CHCOOEt}$  بالشكل التالي:



وقد تناوب الحلقات الأساسية في بعض البوليمرات المشتركة بشكل منتظم ولكنها تدخل في تركيب الجزيئ الضخم بشكل قوالب (blocks) كما نرى من الشكل:



وتدعى مثل هذه البوليمرات المشتركة بالبوليمرات المشتركة القابلية (block-copolymers).

وتستخدم الأوليوجوميرات (oligomers) لتخليق البوليمرات المشتركة القابلية وهي عبارة عن مواد تحتل من حيث خواصها وزنها الجزيئي مكاناً وسطياً بين البوليمرات والمونوميرات. ويتراوح الوزن الجزيئي لها بين 500 و 5000 إلا أنها كقاعدة عامة، لا تتصف بصفات مركبات الجزيئات الضخمة كما لا يمكن تصنيفها ضمن المركبات ذات الجزيئات الصغيرة.

ولقد تم الحصول في السنوات الأخيرة على عدد كبير من البوليمرات المشتركة القابلية الإصطناعية مثل البوليمر المشترك القالبى لأوكسد الإيثيلين وإيثيلين - تيرى فثالات :



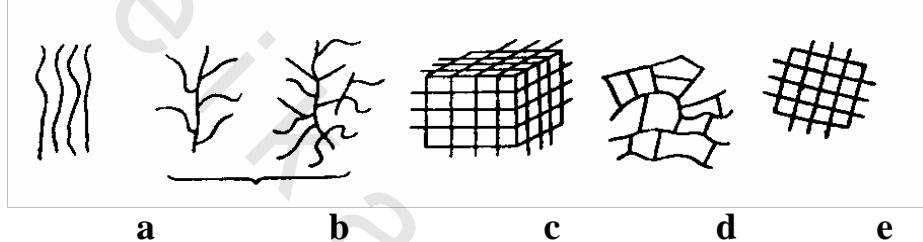
حيث R - شق فينيلى.

وهناك أيضاً بعض البوليمرات الطبيعية ذات بنية شبيهة ببنية البوليمرات المشتركة القابلية.

## f- الشكل الهندسى للبوليمر :

يحتل تعين الشكل الهندسى للجزئ الضخم أهمية كبيرة إلى جانب تعين البنية الكيميائية للحلقات الأساسية ونظام تناوبها ووضعها الفراغى وذلك عند دراسة بنية جزئ البوليمر الضخم. وتقسم البوليمرات، حسب شكل جزيئاتها الضخمة إلى بوليمرات مستقيمة ومترفرعة وشبكية.

ويمثل الشكل (1) بنية البوليمرات المستقمة (a) والمترفرعة (b) والشبكية (c, d, e).

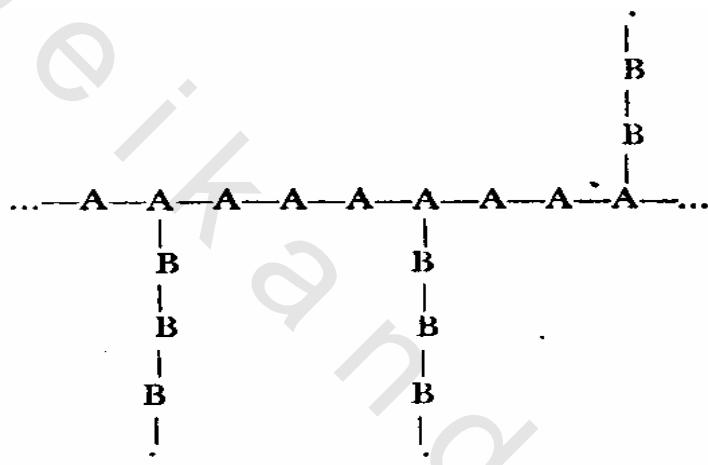


شكل (1) أشكال البوليمرات

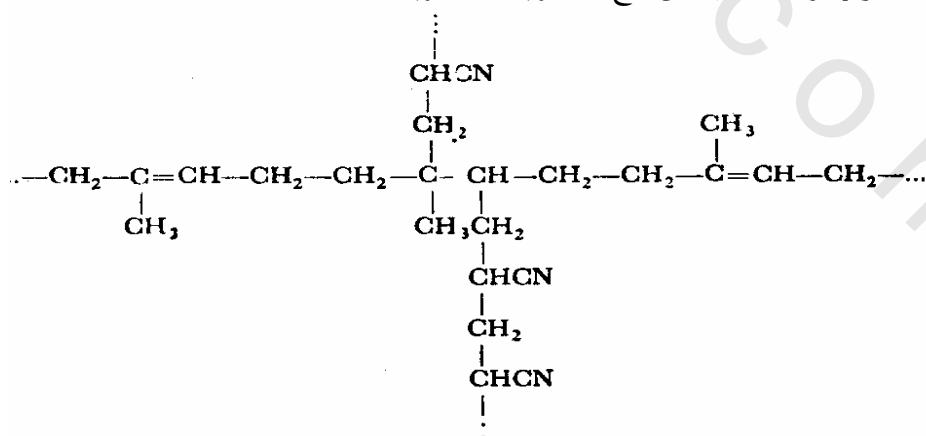
تألف الجزيئات الضخمة فى البوليمرات الخطية (linear polymers) من سلاسل طولية ذات درجة ذات تناظر (degree of symmetry) كبيرة جداً (إذ يعادل القياس العرضي لها)، وهى فى حالة مشدودة، القياس العرضي لجزئ المونومير بينما يزيد طولها بمئات وألاف المرات عن هذا المقدار).

وينتمى إلى البوليمرات الخطية السيلالوز والكاوتشوك الطبيعي وبعض البروتينات ( كالكازئين والزئين)، والأميلوز (أحد الأقسام المكونة للنشا)، وعدد كبير من البوليمرات الإصطناعية. وتتألف الجزيئات الضخمة للبوليمرات المترفرعة (branched polymers) من سلاسل ذات تفرعات جانبية، بحيث يمكن أن يكون عدد هذه الفروع الجانبية متبايناً، كما تكون النسبة بين

طول السلسلة الأساسية، وطول السلالس الفرعية، مختلفة أيضاً.  
ويينتمي إلى البوليمرات المتفرعة الأميلوبيبكتين (قسم آخر من الأقسام  
المكونة للنشا)، والجليكوجين، وبعض المركبات الطبيعية المختلطة  
ذات الجزيئات الضخمة. ولقد تطورت عملية تخلق هذه البوليمرات  
تطوراً واسعاً في السنوات الأخيرة. ويمكننا أثاء عملية التخلق أن  
نضم ("نطعم") إلى الجزيئ الضخم المستقيم، والحاوى على تركيب  
معين، سلاسل فرعية ذات تركيب آخر :



وتدعى مثل هذه البوليمرات المتفرعة بالبوليمرات المشتركة  
المطعمة (graft copolymers) ونخص بالذكر منها البوليمر المشترك  
للكاوتشوك الطبيعي مع أكريل النيتريل:



وتتألف البوليمرات الشبكية (شكل 1 ، c ، d ، h) من سلاسل جزيئية ضخمة مرتبطة ببعضها البعض بروابط كيميائية عرضية. كما تدعى البوليمرات الشبكية ذات القياس الثلاثي بالبوليمرات الفراغية (space polymers) (شكل 1c) ويعتبر الماس والكوارتز من الأمثلة الكلاسيكية لهذه البوليمرات.

كما يحتوى عدد كبير من المركبات اللاعضوية ذات الجزيئات الضخمة على تركيب فراغي. ومن البوليمرات العضوية الطبيعية التي تتبع إلى طائفة المركبات ذات الجزيئات الضخمة الفراغية هو الصوف. كما يعرف عدد كبير من البوليمرات الإصطناعية الفراغية. وتكون السلاسل الرابطة في البوليمرات الإصطناعية الفراغية أقصر بعدة مرات من السلاسل الأساسية حيث تظهر وكأنها عبارة عن "جسور" بين السلاسل الطويلة وغالباً ما تدعى مثل هذه البوليمرات "بالبوليمرات البنوية الفراغية" (space cross-linked polymers). وغالباً ما تكون البوليمرات الفراغية الإصطناعية (شكل 1d) ذات بنية غير منتظمة.

وتدعى البوليمرات الشبكية\* التي لها بنية مستوية ذات قياس شائى بالبوليمرات الصفائحية. ويعتبر الجرافيت مثالاً على هذه البوليمرات، كما أن لبعض البوليمرات الإصطناعية بنية صفائحية. يمكن أن تكون الجزيئات الضخمة للبوليمرات المستقيمة جاسئة ولينة. ومؤلفة من حلقات أساسية مستقيمة أو مغلقة. ولكن من الناحية المبدئية تستطيع جميع البوليمرات المستقيمة، والمترفرعة أيضاً، أن تحول إلى حالة التبعثر الجزيئي (مثلاً أثناء تخفيف المحاليل بدرجة كبيرة). ويكون هذا ممكناً فقط عند إحتواء البوليمر المذكور على نوعين على الأقل من الروابط ذات الطاقات المختلفة تماماً.

\* تلحق أحياناً بالبوليمرات الشبكية البوليمرات المستقيمة التي تتتألف جزيئاتها الضخمة من حلقات متكافئة إذ ينظر في مثل هذه الحالة إلى كل جزء لهذا البوليمر وكأنه عبارة عن جزيئين مرتبطين بروابط كيميائية عرضية.

فالبوليمرات الخطية والمترفرعة مؤلفة من جزيئات ضخمة ترتبط بقوى بين الجزيئات (intermolecular forces) كما تقل طاقاتها: 10–50 مرة عن طاقة الروابط الكيميائية. لذا يمكنها الذوبان أو الانصهار أثناء التسخين.

وغالباً ما يكون اختبار المذيبات لمركبات الجزيئات الضخمة صعباً (فمثلاً لم تكتشف حتى الآن مذيبات لبولي رباعي فلور الإيثيلين  $n[C_2F_4]$ ). ولا تتصهر بعض البوليمرات المستقيمة بدون تفكك غير أن هذا لا يخل بالقوانين العامة لسلوكها.

ترتبط الجزيئات الضخمة في البوليمرات الشبكية بروابط كيميائية عرضانية، بحيث أن أيه محاولة لتقسيمها إلى جسيمات مستقلة قد تؤدي إلى تحطيم بنيتها. لهذا السبب، لا تستطيع البوليمرات الفراغية الذوبان أو الانصهار أثناء التسخين. ويصبح عندئذ مفهوم "الجزئي" في هذه البوليمرات مفهوماً شرطياً. إذ يطلق عادةً إسم الجزيئات الضخمة، في هذه الحالة، على السلسل المستقيمة الأساسية دون إدخال "الروابط العرضية"، التي تربط السلسل، في هذا المفهوم، أن شرطية هذا التعريف، وعدم تطابقه مع مفهوم "الجزئي" المتعارف عليه، من الأمور الواضحة جداً. إذ يجب، على ما يبدور، إدخال بعض المفاهيم الجديدة والتعابير بالنسبة للبوليمرات ذات البنية الفراغية. ولن يكون هذا ممكناً إلا بالإستناد على الدراسة الدقيقة للبنية الكيميائية وبنية البوليمرات الفراغية فقط.

إذن يختلف مفهوم "الجزئي الضخم"، المستعمل بالنسبة للبوليمرات الخطية والمترفرعة، عن مفهوم "الجزئي" الكلاسيكي، والمتعارف عليه، من حيث كون الأول يتألف من مئات وآلاف الذرات المرتبطة مع بعضها بروابط كيميائية، في حين نرى أن الجزئي، في مركبات الجزيئات الصغيرة يتتألف من عدة ذرات أو من عشرات الذرات فقط. ويصبح مفهوم "الجزئي" عند تطبيقه على البوليمرات الفراغية مفهوماً شرطياً جداً وغير محدد.

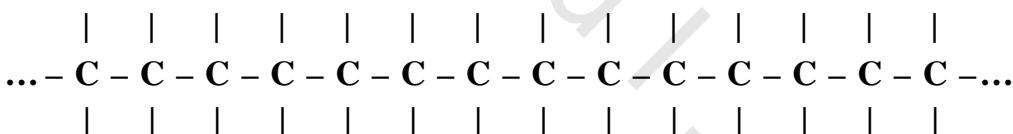
## تصنيف وتسمية مركبات الجزيئات الضخمة

يمكن تقسيم جميع مركبات الجزيئات الضخمة حسب منشئها إلى مركبات إصطناعية يحصل عليها بطريقة التخليق من المركبات ذات الجزيئات الصغيرة، وإلى مركبات طبيعية مستخرجة من المواد الطبيعية، وأخيراً إلى مركبات إصطناعية ناتجة بطريقة التحور (التعديل modification) الكيميائي للبولимерات الطبيعية.

وفي السنوات الأخيرة تم فصل البولимерات الطبيعية الفعالة بيولوجياً (كالبروتينات والأحماض النووية وعدد من متعددات السكريات والبولимерات المختلطة) في مجموعة البولимерات البيولوجية أو البيوبوليمرات.

تقسم مركبات الجزيئات الضخمة حسب نية سلسلتها الأساسية إلى ثلاثة فصائل كبيرة :

1 - المركبات التي تتتألف سلسلتها الأساسية من ذرات واحدة متساوية كأن تتألف مثلاً من ذرات الكربون (البولимерات ذات السلسلة الكربونية). carbon-chain polymers

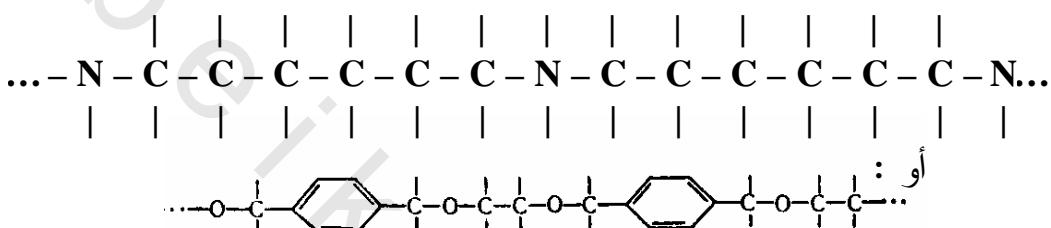


ويمكن أن ترتبط ذرات الكربون في السلسلة الأساسية بالهيدروجين أو بآية ذرات أومجموعات أخرى.

وينتمي الكاوتشو الطبيعي وهو من البولимерات الطبيعية العضوية إلى البولимерات ذات السلسلة الكربونية. كما تنتهي إليها من البولимерات اللاعضوية جميع أشكال الفحم العنصري (الفحم الالبوري، والجرافيت، والماس). وتنتهي أيضاً إلى البولимерات الإصطناعية ذات السلسلة الكربونية كل

## الميدروكربونات المشبعة وغير المشبعة والمعطرية ذات الجزيئات الضخمة.

-2 المركبات التي تتألف سلسلتها الأساسية من نوعين أو أكثر من العناصر المختلفة، (كأن تتألف مثلاً من الكربون والأوكسجين أو الكربون والنتروجين أو الكربون) أو الكبريت أو السيليكون والأوكسجين. وتشكل هذه المركبات فصيلة البوليمرات ذات السلسلة اللامتحانسة (heterogeneous-chain polymers).



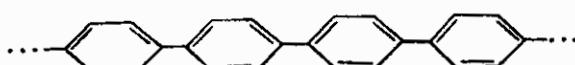
ويمكن أن تدخل البوليمرات العضوية واللاعضوية في هذه الفصيلة:

وتتتمى البروتينات والأحماض النوويّة وبولي السكريديات واللجنين وغيرها من المركبات الطبيعية المأمة ذات الجزيئات الضخمة إلى البوليمرات العضوية. ذات السلسلة اللامتحانسة. كما تتمى بولي الأميدات وبولي الإيثيرات وبولي الأسترات وبولي الأوريتانات وسولفيديات بولي الكيلن وغيرها من البوليمرات الإصطناعية إلى هذه الفصيلة أيضاً.

-3 مركبات الجزيئات الضخمة ذات مجموعة الروابط الإقترانية (conjugated) :



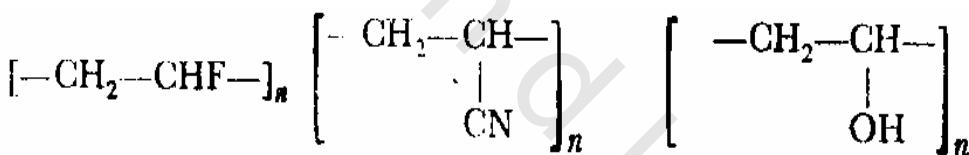
أو :



وتتتمى بعض البوليمرات ذات السلالس الكربونية وبعض البوليمرات ذات السلالس اللامتجانسة إلى البوليمرات ذات مجموعة الروابط الإقتراافية.

#### تصنيف مركبات الجزيئات الضخمة الحاوية على سلاسل كربونية :

تصاغ عادة تسمية البوليمرات ذات السلالس الكربونية من تسمية المونومير الأصلى الداخل كحلقة أساسية فى تركيب جزئ البولимер الضخم مضافاً إليها المقطع "بولي" (poly). فمثلاً يدعى البولимер الناتج عن كلوريد الفينيل  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  ببولي كلور الفينيل ويدعى البولимер الناتج عن الإيثيلن  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  ببولي الإيثيلين ويدعى بولимер (كلوروالبرين)  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ببولي كلوروالبرين.. إلخ وتحتاج البوليمرات الناتجة عن مشتقات | الإيثيلن الأحادية. والحاوية على الشق الفينيلي، تحت إسم واحد هو البوليمرات الفينيلية، بحيث تتتمى إلى هذه الفئة كل من البوليمرات التالية:



الكحول البوليفينيل بولي فينيل السيانيد بولي فلور الفينيل

وتدعى البوليمرات الناتجة عن 1 ، 1 - مشتقات الإيثيلين الثنائية والحاوية على الجذر الفينيليدنى  $\text{CH}_2=\text{C}-$  بالبوليمرات الفينيليدنية. وتتتمى إليها البوليمرات السابقة:

إن جميع البوليمرات ذات السلالس الكربونية هى هييدروكربونات ذات جزيئات ضخمة أو مشتقات هذه الهيدروكربونات، لذا يمكن تصنيفها إستناداً إلى تصنيف وتسمية الكيمياء العضوية حسب الفصائل التالية (جدول 3).

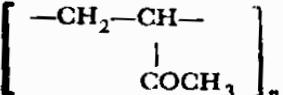
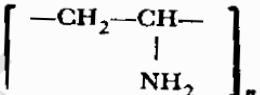
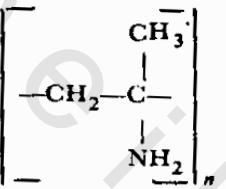
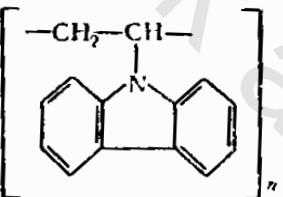
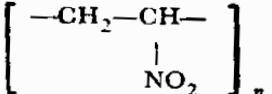
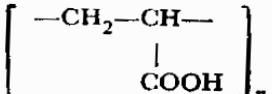
**جدول رقم (3)**  
**تصنيف مركبات الجزيئات الضخمة ذات السلسل الكربونية**

الصيغة	الإسم
<b>الهيدروكربونات المشبعة ومشتقاتها</b>	
$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]^n$ $\left[ -\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C H}_3}{\text{CH}}} \right]_n$ $\left[ -\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}} \right]_n$ $\left[ -\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-}{\text{CH}}} \right]_n$ $\left[ -\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}} \right]_n$	<b>الهيدروكربونات المشبعة:</b> بولي الإيثيلين بولي البروبيلين بول البوتيلين بولي أيزو البوتيلين بولي فينيل البنزين (بولي ستيرين) <b>المشتقات الهالوجينية للهيدروكربونات المشبعة:</b> بولي كلور الفينيل بولي كلور الفينيلiden بولي رباعي فلو الإيثيلين <b>الكحولات وأبيثيراتها وأستراتها:</b> الكحول اليوليفينيلي الكحول البولي آلي
$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]^n$ $[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]^n$ $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]^n$ $\left[ -\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}} \right]_n$ $\left[ -\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}} \right]_n$	

### تابع جدول (3)

الصيغة	الاسم
$\left[ \begin{array}{c} \cdots -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OR} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$	أثيرات الكحول البولي فينيل بولي فينيل الأسيتات
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CO} \end{array} \right]_n$	بولي فينيل الكربونات الأسيتات :
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	بولي فينيل الفورمال
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	بولي فينيل البوتيرال الألدهيدات والكيتونات :
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$	بولي الأكرولين
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$	بولي ميثيل الأكرولين

### تابع جدول (3)

الصيغة	الإسم
$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$ 	بولي فينيل ميثيل الكيتون الأمينات ومركبات النيترو:
$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$ 	بولي فينيل الأمين
$\left[ -\text{CH}_2-\text{C}- \right]_n$ 	بولي فينيل ميثيل الأمين
$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$ 	بولي فينيل الكربازول
$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH} \rightarrow \begin{array}{c}   \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CO} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	بولي فينيل البيروليدون
$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$ 	بولي نيترو الإيثيلين الأحماض ومشقاتها
$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$ 	بولي حمض الأكريليك

### تابع جدول (3)

الصيغة	الإسم
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	بولى حمض ميتا الأكريليك
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	بولى ميثيل أكريلات
$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	بولى ميثيل ميتا أكريلات
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$	بولى أكريل الأميد
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	بولى أكريل النيتريل (بولى فينيل السيانيد)
$\left[ \begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	بولى فينيلiden السيانيد
<b>الهيدروكربونات غير المشبعة مشتقاتها</b>	
<b>الهيدروكربونات غير المشبعة :</b>	
$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$	بولى البيوتاديين
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	بولى الأيزوبرن (الكاوتشوك الطبيعي والجوتايرشا)
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	<b>مشتقات الهالوجينية</b> للهيدروكربونات غير المشبعة: بولى كلور البرن

## تصنيف مركبات الجزيئات الضخمة ذات السلسل الالمتجانسة :

تقسم هذه المركبات حسب الذرة اللامتجانسة الداخلة في تركيب السلسلة الأساسية إلى بوليمرات حاوية على الأوكسجين، وبوليمرات حاوية على النتروجين. وبوليمرات حاوية على الكبريت، وبوليمرات عضوية حاوية على فلزات عنصرية.

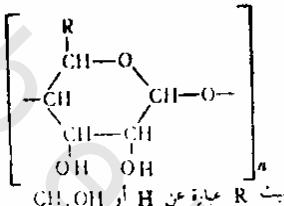
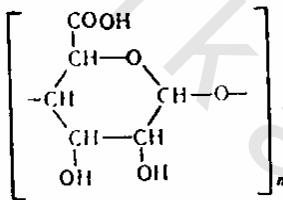
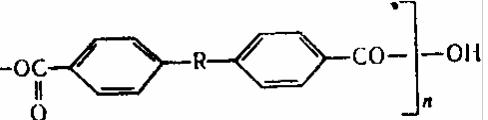
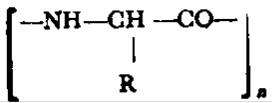
وتقسم هذه المجموعات الكبيرة من البوليمرات إلى مجموعات فرعية حسب ما هو متفق عليه في تصنيف الكيمياء العضوية (جدول رقم 4).

جدول (4)

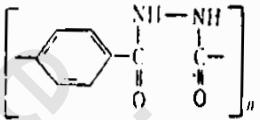
### تصنيف مركبات الجزيئات الضخمة ذات السلسل المتتجانسة

الصيغة	الإسـم
$\text{[CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}'}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{O]}_n$	بولي الأيثيرات (المركبات البولي أوكسيدية):
$\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}'}{\overset{ }{\text{C}}}-\text{O]}_n$	بولي أوكسيد الأيثيلين ومشتقاته بولي أوكسيد البروبيلين ومشتقاته

#### تابع جدول (4)

الصيغة	الإسم
$\text{--CH}_2\text{--O--I}_n$ $\text{--}(\text{CH}_2)_x\text{--O--CH}_2\text{--O--I}_n$  <p>حيث R عبارة عن H أو</p>	بولى الأسيتالات: بولى الفورمال (بولى أوكسيد الميثيلين) بولى الكيل الأسيتالات
	بولى السكريدات
$\text{--}[\text{O--R--OOC--R'--CO--}]_n\text{--OH}$ <p>حيث 'R جذر الجليوكول، 'R' - جذر حمض ثانى الأساس عطري أو غيرمشبع</p>  <p>حيث R جذر ثانى التكافؤ  <math>\text{O--}(\text{CH}_2)_x\text{--O--}(\text{CH}_2)_x</math> أو</p>	أحماض البولى الأورونيك بولى الأسترات الأحماض النووية
<b>البولимерات التي تحتوى على الأزوت</b>	
	بول البيتيدات

#### تابع جدول (4)

الصيغة	الإسم
$H-[ -NH-(CH_2)_x-CO ]_n-OH$ حيث $x > 1$ أو $H-[ -NH-R-NHCO-R'-CO ]_n-OH$ حيث $(CH_2)_x - R', R$ حلقة بنزينية	بولى الأميدات
	بولى الهيدرازيدات
$\left[ \begin{array}{c} -C-NH-(CH_2)_x-NHCO-(CH_2)_y-O- \\    \\ O \end{array} \right]_n$	بولى الأوريتات
$\left[ \begin{array}{c} -C-NH-(CH_2)_x-NHCNH-(CH_2)_y-HN- \\    \\ O \end{array} \right]_n$	بوليمرات البولى سولفيتات
<p style="text-align: center;">بولى الأيثيرات (بول الكيلن سولفيتات): البوليمرات التي تحتوى على الكبريت</p> $\left[ -(CH_2)_x-S-S \right]_n$ $\left[ \begin{array}{c} S \quad S \\    \quad    \\ -(CH_2)_x-S-S \end{array} \right]_n$ $\left[ \begin{array}{c} \overline{O} \\    \\ -(CH_2)_x-S- \\    \\ \overline{O} \end{array} \right]_n$	<p>بولى الكيلن ثنائية سولفيتات</p> <p>بولى الكيلن رباعية سولفيتات</p> <p>بولى السولفونات:</p>

وتصاغ تسمية البولимерات ذات السلسل اللامتجانسة من تسمية فصيلة المركبات مضافاً إليها المقطع بولي (متعدد) مثل بولي الأسيثيرات وبولي الأميدات وبولي الأوريتانات.. إلخ.  
البولимерات ذات مجموعة الروابط الاقترانية :

تتمى بعض البولимерات ذات السلسل الكربونية والسلسل اللامتجانسة إلى هذا النوع من البولимерات. ونورد في جدول (5) هذه البولимерات دون تقسيمها إلى المجموعات الكيميائية المناظرة :

**جدول (5)**

الصيغة	الإسم
$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}- \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	بولي الأسيتيلنات
$\text{حيث R عبارة عن H أو جذر فينيل أو الكلور}$ $\left[ -\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	البوليفينات
$\left[ \begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}- \\   \\ \text{R} \end{array} \right]_n$	بولي النيتريلات
$\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	بولي الفنيلات
$\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	بولي أكسيد الفنيلات
$\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	بولي سولفید الفنيلات
$\left[ \begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	بولي أوكساديازولات

### تابع جدول (5)

الصيغة	الإسم
	بولي أمينو تريازولات
	بولي بنزيميد أزولات
	بولي كلور البيريدين

البولимерات المؤلفة من سلاسل رئيسية لا عضوية:

تقسم هذه البولимерات إلى بولимерات عضوية حاوية على فلزات عنصرية وذات جذور عضوية في السلسلة الفرعية وإلى بولимерات لا عضوية (جدول 6).

### جدول (6) البولимерات ذات السلاسل اللاعضوية

الصيغة	الإسم
البولимерات العضوية التي تحتوى الحاوية على فلز	
	بولي السيلوكسانات

حيث  $R$  = الكيل، فينيل، نيترييل، هالوجين الكيل

تابع جدول (6)

الصيغة	الإسم
$\left[ -\text{Al}-\overset{\text{O}}{ }\text{---} \text{R} \right]_n$	بولي الومينوكسانات
$\left[ \text{R} \text{---} \overset{\text{O}}{ }\text{---} \text{Ti} \text{---} \overset{\text{O}}{ }\text{---} \text{R} \right]_n$	بولي تيانانوكسانات
البوليمرات اللاعضوية	
$\left[ \text{O} \text{---} \overset{\parallel}{\text{P}} \text{---} \overset{\text{O}}{ }\text{---} \text{OMe} \right]_n$	بولي الفوسفاتات
$\left[ \text{Cl} \text{---} \overset{\text{O}}{ }\text{---} \overset{\text{P}=\text{N}}{ }\text{---} \text{Cl} \right]_n$	بولي كلورو فوسفور النيترييل
$\left[ \text{O} \text{---} \overset{\parallel}{\text{As}} \text{---} \overset{\text{O}}{ }\text{---} \text{OMe} \right]_n$	بولي الزرنيخات

\*\*\*\*\*