

## الباب الحادى عشر :

### كيمياء البوليمرات

البوليمرات الطبيعية والبوليمرات المحضرة

تسمية البوليمرات ، تسمية البوليمرات الخيطية البسيطة

تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثف أو الإضافة

تسمية البوليمرات التكثفية ، تسمية الكوبوليمرات

1- تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائيا

2- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة 3- تسمية الكوبوليمرات المطعمة

4- تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية)

التسميات العامة والتجارية

التسميات الكيميائية حسب النظام العالمى للتسمية IUPAC

صفات البوليمرات ، الوزن الجزيئى للبوليمر

طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية ، القوى الجزيئية

1- تأثير الأقطاب بين الجزيئات 2- الرابطة الهيدروجينية

3- الاستقطاب بواسطة الحث 4- قوى فان ردفال للجذب

5- قوى فان ردفال للتنافر

أنواع البوليمرات وتصنيفها : 1- البوليمرات الغير عضوية والعضوية

2- البوليمرات المتضمنة على ارتباطات معدنية

3- بوليمرات لا عضوية بحتة

البوليمرات العضوية ، تصنيف البوليمرات

1- البلاستيكات 2- البوليمرات المتصلبة حراريا

3- الألياف 4- البوليمرات المرنة (المطاطية)

5- البوليمرات الناتجة من تفاعلات الاضافة

6- البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثف

7- البلمرة ذات النمو المتسلسل

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة الجذور الحرة

مرحلة البدء ، مرحلة التكاثر ، مرحلة الانتهاء

انتقال السلسلة النامية الى المذيب

انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية

ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضمحلال

د- تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى السلاسل النامية

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة تكوين الايونات الموجبة (كاتايونية)

مرحلة البدء ، مرحلة التكاثر أو الانتشار ، مرحلة الانتهاء

ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفاينيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة

مرحلة البدء ، مرحلة التكاثر أو الانتشار ، مرحلة الانتهاء

ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغيا

8- البلمرة ذات النمو الخطوى

خواص البوليمرات ، التبلور ودرجة الأنصهار

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

قوة الشد ، تحليل البوليمرات :

1- التحليل الحراري 2- التحليلات الوزنية الحرارية

3- التحليل الطيفي

4- التحليل بواسطة أطيايف الأشعة تحت الحمراء

5- التحليل بواسطة الأطيايف فوق البنفسجية

6- التحليل بواسطة أطيايف الرنين المغناطيسي

الأسئلة

## الباب الحادى عشر :

### كيمياء البوليمرات

كيمياء البوليمرات هي التي تهتم بتكون جزيئات كبيرة وبوليمرية نتيجة لارتباط جزيئات صغيرة ببعضها كيميائياً وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة بالمونومير. فالوحدة البنائية الصغيرة للبوليمر والمسماة بالمونومير يمكن أن تمثل بحلقة واحدة في سلسلة معدنية طويلة .

والجزيئية البوليمرية تنتج عن ارتباط كيميائى بين عدد كبير من الجزيئات الصغيرة والتي سمينها بالمونومرات مكونة للسلاسل البوليمرية الطويلة. ويجوز أن تكون الجزيئية الناتجة متفرغة وتسمى عندئذ البوليمر بالبوليمر المتفرع .

ويلاحظ أن عدد الوحدات المتكررة أو عدد الوحدات البنائية والتي هى فى الواقع عدد المونومرات المتحددة فى سلسلة واحدة ، يشار إليها بالمصطلح درجة البلمرة ويرمز لها  $D_p$  أو  $X_n$

فإذا كانت جزيئات البوليمر الواحد غير متساوية جميعا فى درجة البلمرة ولذلك يعبر عن درجة البلمرة بمعدل درجة البلمرة ويرمز لها بـ  $\bar{D}_p$  أو  $\bar{X}_n$ . وتكون فى بعض الأحيان درجة البلمرة منخفضة ، وبذلك يكون الوزن الجزيئى للبوليمر قليلا ، وتتراوح درجة البلمرة هذه بين 10 الى 20 ، وعندئذ يطلق اسم أوليجومير على هذا النوع من البوليمر.

وفى الصموغ والمعاجين اللاصقة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين  $\bar{D}_p = 100$  ، و  $D_p = 1000$  أو أكثر للمطاط الصناعى والمواد البلاستيكية الصلبة . وعليه فإن درجة البلمرة مقياس للوزن الجزيئى للبوليمر .

لأن ذلك يمكننا من حساب الوزن الجزيئي للبوليمر بمعرفة  $\bar{D}_p$  والوزن الجزيئي للمونومر باستعمال العلاقة البسيطة التالية: الوزن الجزيئي للبوليمر =  $\bar{D}_p \times$  الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة.

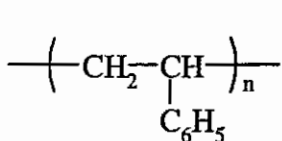
### البوليمرات الطبيعية والبوليمرات المحضرة :

البوليمرات الطبيعية هي مركبات مصدرها إما نباتي أو حيواني ، مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعي والأصباغ النباتية والصوف والجلود والشعر والوبر والحزير الطبيعي وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية أو حيوانية ومن المواد الغذائية التي تعد بوليمرات طبيعية هي النشا والبروتين والسيليلوز .  
والبوليمرات المحضرة هي المواد البلاستيكية والمطاط والجلود الصناعية وأقمشة النايلون والبولي آستر وبعض الأصباغ والطلائح الواقية وغيرها .

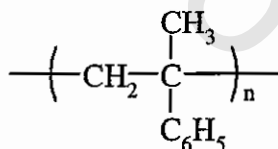
### تسمية البوليمرات :

#### تسمية البوليمرات الخيطية البسيطة :

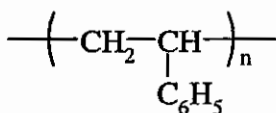
تسمى بأسماء المونومرات المكونة لها ، ويهمل ذكر المجاميع الطرفية في الجزئية البوليمرية . إن هذا النوع من التسمية لا يشير إلى طبيعة الجزئيات البوليمرية من حيث مدى تشابكها أو تفرعها . وتتخلص طريقة التسمية هذه بكتابة كلمة بولي (poly) قبل الاسم العلمي للمونومير مع ملاحظة وضع اسم المونومير بين قوسين إذا كان اسما مركبا أو معقدا كما في الأمثلة التالية :



بولي ستايرين



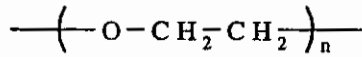
بولي (الفا ميثل ستايرين)



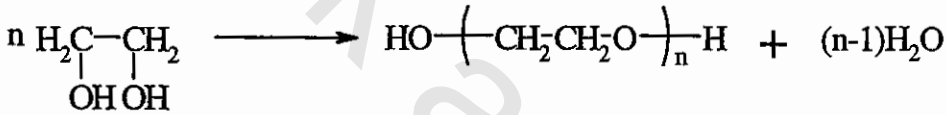
بولي (كحول الفاينيل)

## تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثف أو الإضافة :

تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومير معين بطريقة التكثف أو أنها تتكون من بلمرة مونومير آخر بطريقة الإضافة . أي يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين  
مثال :



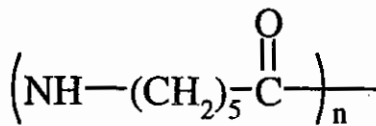
يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومير  $\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$  الذي يحضر منه بتفاعلات الإضافة التي تتم بطريقة فتح الحلقات فعلى هذا الأساس يسمى بولي أوكسيران أو بولي (أوكسيد الاثيلين) أما عند اعتباره مشتقا من جلايكول الاثيلين وذلك بواسطة تفاعل التكثف المبين أدناه :



فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي : بولي (جلايكول الاثيلين) أو بولي (2،1-اثيلين داي أول) .

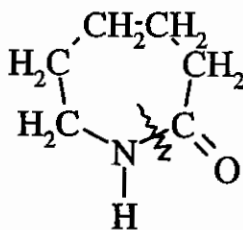
## تسمية البوليمرات التكثفية :

أولا : يمكن تسمية البوليمرات التكثفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومير أو المونوميرات المكونة للبوليمر ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي :



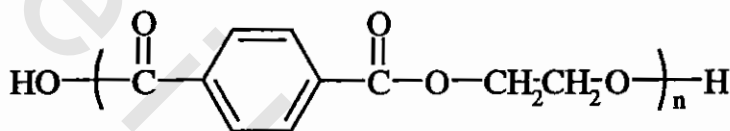
بولي (ε-كابرو لاكتام)

ف عند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزئية الحلقية ذو التركيب :



ε-كابرو لاكتام

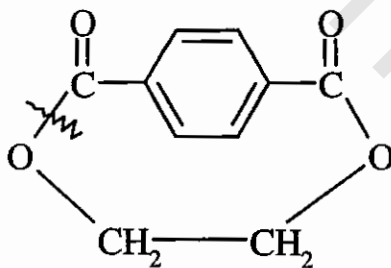
وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب :



بولي (تيرفتالات الاثيلين)

حيث يفترض عند التسمية بأن البوليمر تكون من انفتاح الاستر الحلقي (اللاكتون) ذو

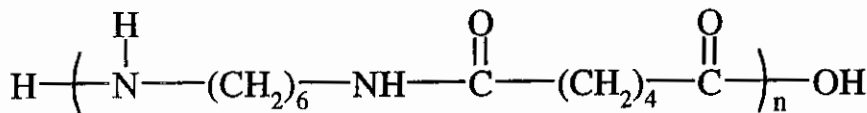
التركيب الآتي :



تيرفتالات الاثيلين

ثانيا : تسمى بعض البوليمرات التكنيفية الناتجة عن تكثف مونومرين أو أكثر بذكر اسم

المونومرات بعد كلمة (بولي) وبينهما المقطع كو (CO) كما في المثال الآتي :



بولي (هكسامثيلين ثنائي أمين)-مشارك-أديبيل كلورايد

## تسمية الكوبوليمرات :

### (1) تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائيا

تسمى البوليمرات المشتركة أي الكوبوليمرات المتكونة عشوائيا من بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع كو (Co) فمثلا يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتاديين كما يأتي : بولي ستايرين-مشارك-بيوتاديين .  
ويسمى الكوبوليمر المتكون من مثيل اكريلات والستايرين كما يأتي : بولي (مثيل ميثا اكريلات)-مشارك-ستايرين

ويمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة ، فمثلا عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتاديين والاكريلونتريل المعروف تجاريا بمطاط ABS ، كما يأتي : بولي (ستايرين-مشارك-بيوتاديين-مشارك-اكريلونتريل)

### (2) تسمية الكوبوليمرات المتناوبة

تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونوميرات في السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية التكوين عدا استبدال المقطع (كو) بالمقطع (ALT) من المصطلح والذي يعنى (متناوب)

وتسمى هذه الطريقة بطريقة (كريسا) فمثلا يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الاثيلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي : بولي (اثيلين-متناوب-أول أكسيد الكربون)

### (3) تسمية الكوبوليمرات المطعمة

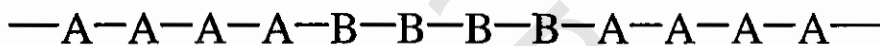
في الكوبوليمر المطعم الذي يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والآخرين يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه :



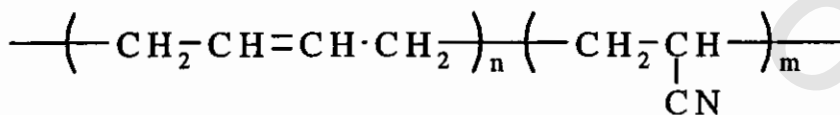
عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (Co) الحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة التي تعنى (مطعم) كما في المثال الآتى : بولى (ستايرين-مطعم-أكريلونتريل)

#### (4) تسمية الكوبوليمرات المتكتلة (بلوكية) :

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها البعض بالآخر بروابط كيميائية كما مبين في المخطط الآتى :



عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (o-) بالحرف (b) الذى مصدره المصطلح Block فيمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكات من مونومرين مثل الاكريلونتريل والبيوتاديين ذو التركيب :



كما يلى : بولى (بيوتاديين - ب - اكريلونتريل)

#### التسميات العامة والتجارية :

تسمى بعض البوليمرات بأسماء عامة وتجارية للسهولة فمثلا يطلق على البولى اميدات بالنيلون ويشار عادة الى عدد ذرات الكربون فى الحامض والأمين المكونة للبولى اميدات



بأرقام تلى كلمة النايلون فمثلا النايلون-6 يعنى بأن البوليمر متكون من الكابرو لاكتام والنايلون-66 متكون من حامض الاديبيك  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  وهيكسامثيلين داى أمين  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$

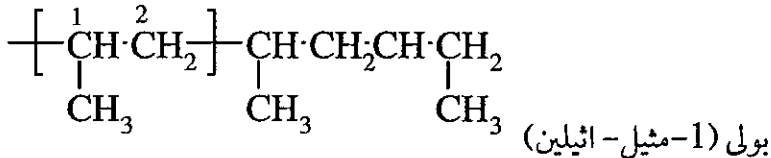
ويطلق على بولى (كلوريد الفانيليل) الاسم PVC وعلى بولى (رباعي - فلورواثيلين) التفلون .

### التسميات الكيميائية حسب النظام العالمى للتسمية IUPAC :

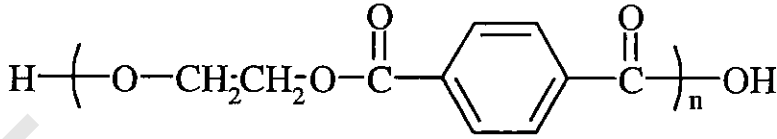
نظرا لتعقيد التراكيب الكيميائية لبعض البوليمرات فقد وضعت المنظمة المعروفة بالاتحاد الدولى للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC عام 1974 نظاما علميا خاصا بتسمية البوليمرات أسوة بالنظام الخاص بتسمية المركبات العضوية الأخرى فى هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة فى سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة فى تسمية الوحدة المتكررة منها:

- أ- أن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيما .  
 ب- إذا كانت فى السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأوكسجين والنتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية فى ترقيم ذرات الوحدات المتكررة ، ولكى يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفى حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات فى السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية فى الترقيم كما يأتى :
- Bi, B, As, P, N, Te, Se, S, O .... الخ

ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة فى الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعا نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية ، فعلى هذا الأساس تتم تسمية البوليمر الآتى :

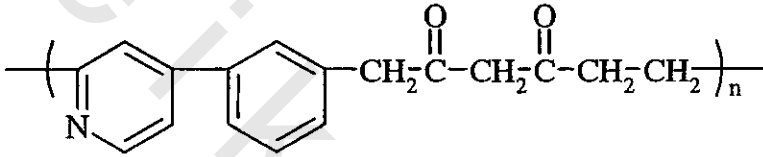


ويمكن تسمية بولي (تيرفتالات الاثيلين) حسب هذه الطريقة كما يلي :



بولي (أوكسي اثيلين - أوكسي - تيرفتالويل)

وبهذه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر أدناه :

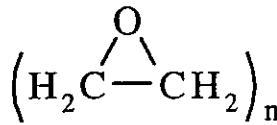


بولي (4،2-بيريدنيل [4-(2-كلوروايثيل) - (1،3-فنيلين) - [2،4-داي أوكسي - هكسامثيلين)

وبشكل عام فهناك نقطتان مهمتان جديرتان بالاهتمام ، الأولى تخص استعمال الأقواس عند تسمية البوليمرات وخاصة في حالة وجود أسماء متكونة من أكثر من مقطع واحد ، فعند تسمية البوليمر :

بولي أوكسيد الاثيلين  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$  أو بولي (أوكسيد الاثيلين)

فإن التسمية الأولى - بدون استخدام الأقواس - قد لا تعنى البوليمر المعنى ، بل تعنى البوليمر ذو التركيب التالي :



والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظة هي الإرتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات ، فمثلا قد يعبر عن البولي ستايرين بالرمز (PS)

ولكن هذا الرمز قد يعنى بولى سلفونات (PS) أو قد يعنى بولى سايلوكسان (PS) ... وغيرها لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة في الكتابات العلمية .

### صفات البوليمرات :

#### الوزن الجزيئى للبوليمر :

إن المركبات العضوية العادية لا تصلح أن تكون مادة بنائية للأجسام النباتية أو الحيوانية لأنها لا تتحمل الضغط وهى عديمة التماسك أو قليلة وغالباً ما تكون هشّة القوام ، أما الأجسام المصنوعة من المواد البوليمرية فتمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام .

فالجزئيات البوليمرية طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع أو متشابك الأمر الذى يزيد من صلابتها ومقاومتها كما أن باستطاعة الجزئيات البوليمرية الامتداد وإملاء الفراغ في اتجاه الاحداثيات الثلاث كما أن المركبات البوليمرية تكون مقاومة للذوبان في المذيبات بسبب أوزانها الجزيئية العالية .

### طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بطبيعة الجزئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والروابط الكيميائية التى تتضمنها الوحدة المتكررة . كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام .

وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التى تحتوى على مركبات حلقيه في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية ، أو أن البوليمرات التى تحتوى على الرابطة الايثرية C-O-C تمنح المادة قابلية المرونة وسهولة اللوى دون أن تنقطع .

ومن الأمثلة على ما سبق نجد خيوط الأقمشة ومادة المطاط طبيعة الجزئية البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزئيات في تكوين التراكيب المتبلورة .

## القوى الجزيئية :

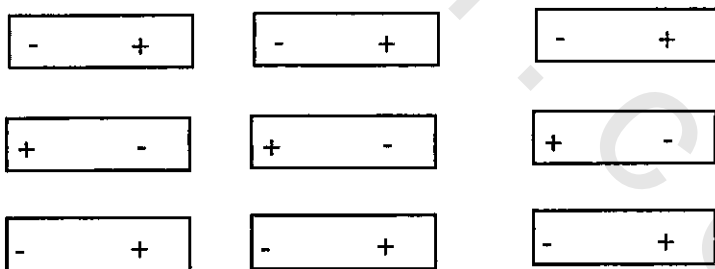
أ - القوى الضمنية : أي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها .

ب- القوى المؤثرة بين الجزيئات : وتسمى كما ذكرنا من قبل وهى تؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة ، أي أن الجزيئة الواحدة تتأثر بها محيطة بها من جزيئات أخرى وتؤثر هى بدورها عليها ، وهى أنواع مختلفة كما يأتي :-

## 1- تأثير الأقطاب بين الجزيئات :

يظهر هذا التأثير في الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الاثيل  $\text{CH}_3\text{-CH}_2^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$  حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزيئية الضعيفة والنتيجة عن اختلاف ذرة الكلور والكربون في قابلية جذب الالكترونات .

ولذا فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة ، مثال ذلك جزيئات كلوريد الاثيل المثلة بالمستطيلات كما يلي :



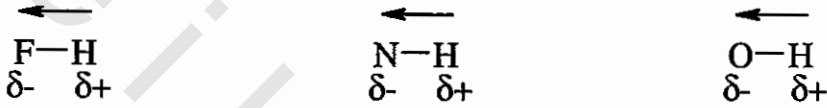
إن الترتيب المرسوم أعلاه يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها . ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عالتين إذا ما قورنت بالمركبات غير القطبية المقاربة بها بالوزن الجزيئى .

والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الاعتيادية بسبب هذه القوى الأيونية التى تماسك الجزيئات بعضها بالبعض الآخر . وعند

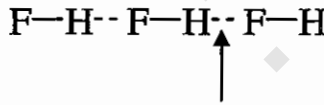
تسخين محاليل هذه البوليمرات الى درجة حرارة أعلى ، يلاحظ أنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب الأيونية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود .

## 2- الرابطة الهيدروجينية :

تتكون الرابطة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوى جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو NH أو HF . وتكون هذه المجاميع قوية الاستقطاب بفضل السالبية الكهربية العالية لذرات الأوكسجين والنيتروجين والفلور حيث تستقطب ذرة الهيدروجين جزئيا كما يأتي :



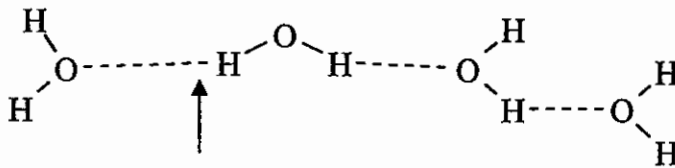
تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزيئية بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة . ففى فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الرابطة الهيدروجينية . ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالى (5) كيلو سعر للمول الواحد وهى طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتميزها عن الرابطة العادية .



رابطة هيدروجينية

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

يأتى :



رابطة هيدروجينية

### 3- الاستقطاب بواسطة الحث :

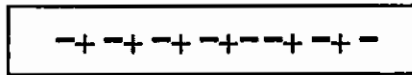
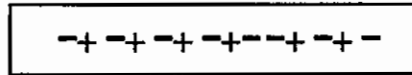
عندما تخلط مادتان إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذه الظاهرة هي المسؤلة عن ذوبان اليود في الكروورفورم على سبيل المثال .

إن الكلوروفورم مادة قطبية الى حد ما وتقوم باستقطاب جزيئات اليود المحبطة بها وبذلك يذوب اليود في الكلوروفورم . إن اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة في الحجم ، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيرة على الاستقطاب بالحث حجمها الكبير ، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الاستقطاب بالحث .

### 4- قوى فان درفال للجذب :

وتسمى أحيانا بقوى لندن وأحيانا بقوى الانتشار. وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربائية مؤقتة على الجزيئات .

تنشأ الأقطاب المشحونة والوقية هذه عن دوران الالكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدي الى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزيئة . والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة بدورها تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث كما في الشكل أدناه:



### 5- قوى فان درفال للتنافر :

إن الذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة لها كتل ، ولذلك فهي تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجذب ، فتوجد بين الذرات والجزيئات المختلفة قوى للتجاذب ، تزداد بزيادة التقارب بينها في المسافات ، إلا أن العالم فان درفال بين أن الجزيئات والذرات تتقارب في

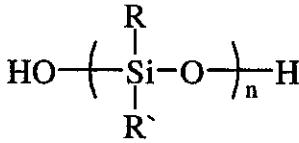
حدود معينة بحيث تصل الى حد يصبح أي تقارب إضافي يؤدي الى تنافر ، وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات .

إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصف قطر فان درفال. عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفال يحدث تنافرا يدعى (بقوى فان درفال للتنافر) .

## أنواع البوليمرات وتصنيفها

### 1- البوليمرات الغيرعضوية والعضوية :

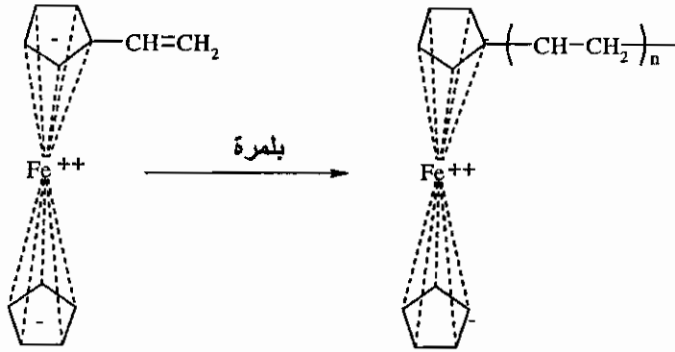
ترتبط في هذا النوع من البوليمرات السلسلة الغير عضوية بمجاميع عضوية ومن الأمثلة على هذا الصنف هي بوليمرات السيليكون ، وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في إحدى أنواع هذه البوليمرات :



حيث  $\text{R}, \text{R}'$  تمثلان مجاميع عضوية مختلفة

### 2- البوليمرات المتضمنة على ارتباطات معدنية :

وتسمى في بعض المصادر بـ حيث يدخل أيون معدني ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة هي رابطة تناسقية. ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونوميرات تحتوي على الأيون المعدني ، ومن الأمثلة على ذلك المونوميرات الحاوية على الفيروسين كما مبين أدناه :



### 3- بوليمرات لاعضوية بحتة :

تكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السليكون (-Si-) فقط أو النتروجين (-N-) (أو الفوسفور والنتروجين معا (-P-N-) أو البورون والنتروجين (-B-N-)).

### البوليمرات العضوية :

تتكون هذه البوليمرات من وحدات تركيبية عضوية متكررة . وهذه المركبات ذات أهمية كبيرة صناعيا في الوقت الحاضر

### تصنيف البوليمرات

لقد صنفت البوليمرات على أساس صفاتها واستخداماتها التكنولوجية الى الأصناف التالية :

#### 1- البلاستيكات :

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغير هيئتها باليد ، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تسيل .

وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجيا حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البوليمرات أحيانا بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة وهناك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولي ايثيلين ، البولي ستايرين ، البولي كربونات ، البولي (كلوريد الفينيل) ، البولي بروبيلين وغيرها .



**2- البوليمرات المتصلبة حرارياً :**

يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معالجتها إلى الشكل المطلوب في قوالب خاصة . وتكون هذه البوليمرات معقدة التركيب ومتشابكة الجزئيات .

وتتميز بأنها صلبة القوام وعديمة الذوبان في المذيبات الشائعة وذات مقاومة عالية تجاه الحرارة ، وتكون غير موصلة للحرارة والكهربائية ، لذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهربائية .

ويمكن تحويل البلاستيك المطاوعة للحرارة إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية أو فيزيائية مثل إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة إلى البلاستيك ثم تسخينها مما يحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك . أما الطرق الفيزيائية فتتضمن تعريض البلاستيك إلى أشعة ذات طاقة عالية تؤدي إلى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر .

**3- الألياف :**

وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة والفرش وتكون هذه البوليمرات عادة من النوع المتبلور وذات قوى تماسك عالية بين جزئياتها مثل بولي (أكريلونتريل) .

ويجب أن تتوفر في هذه البوليمرات مواصفات معينة مثل درجة انتقالها الزجاجي العالية ( $T_g$ ) وكذلك قابلية جيدة للصبغة ، ومنع تكوين الشحنت المستقرة على الألياف .

**4- البوليمرات المرنة (المطاطية) :**

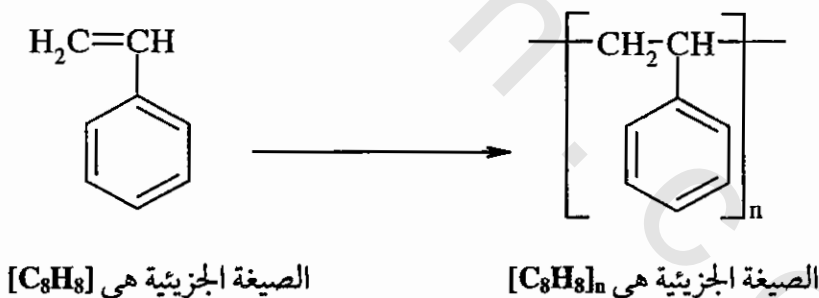
وتشمل هذه على البوليمرات المتمثلة بالمطاط بأنواعه وهذه تتميز بمواصفات خاصة كالاستطالة بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص .

إن قابلية البوليمرات لإظهار صفة المرونة تعتمد على طبيعة تركيب الجزئيات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة والمتواجدة في وضعيات ملتفة على بعضها ، وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية .

وهناك أصنافا أخرى من البوليمرات يعتمد تصنيفها على استخداماتها ومن أهم هذه الأصناف البوليمرية ما يأتي : 1- الأصماغ واللواصق 2- المواد البلاستيكية 3- الأفلام أو الرقائق البلاستيكية 4 - والأصباغ البلاستيكية وغيرها .

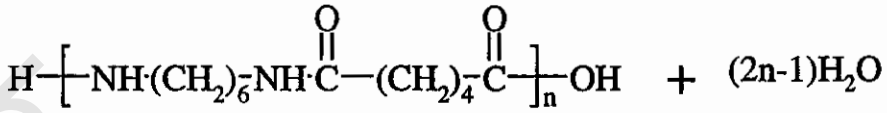
### 5- البوليمرات الناتجة من تفاعلات الإضافة

وهي البوليمرات التي تكون الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في الجزئية البوليمرية مماثلة للصيغة الجزيئية للمونومر ، مثال ذلك البولي ستايرين الذي ينتج من بلمرة الستارين :



### 6- البوليمرات الناتجة من تفاعلات التكثف

وهي البوليمرات التي تنتج من اتحاد المونومرات بعضها ببعض الآخر مع فقدان جزيئة صغيرة لكل جزيئين من المونومرات المتحدة ببعضها وبذلك فإن الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في البوليمر تكون أصغر من مجموع الصيغتين الجزيئيتين للمونومرين المتحدين ، كما في المثال الآتي :



نيلون 6

فالصيغة الجزيئية للبوليمر الناتج هي كالاتى :  $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_n$  بينما الصيغة الجزيئية للمونومر هي  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)$  حيث يمثل  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$  هكسامثيلين داى أمين ويمثل  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  حامض الأديبيك .

ومجموع ذرات الجزيئة من الأول والجزيئة من الثانى هو  $(\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4)$  ويلاحظ هنا أن صيغة البوليمر يحتوى على عدد من الذرات أقل من ذرات المونومرات المتحدة . ويرجع السبب الى فقدان جزيئة من الماء عند اتحاد كل جزيئة من حامض الاديبيك مع جزيئة من هكسا مثيلين داى أمين كما فى المعادلة أعلاه .

### 7- البلمرة ذات النمو المتسلسل :

يمتاز هذا النوع من البلمرة بأن العملية تبدأ بالخطوة الأولى المسماة بخطوة البدء حيث فيها يتكون المركز الفعال الأولى القابل للنمو والاتحاد بمونومير ثانى وثالث وهكذا فإن المركز الفعال المتكون يكون نشيطا بحيث ينمو بسرعة هائلة جدا حال تكوينه مؤديا الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية فى الوزن الجزيئى . تمتاز هذه التفاعلات بصورة عامة بأنها تتم بثلاث خطوات أساسية هي : 1- البدء      2- التكاثر      3- الانتهاء .

وتكون الخطوات هذه مختلفة فى السرعة وفى الميكانيكية كما أن سرعة خطوة التكاثر تكون أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذى يؤدى إلى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة فى وقت قصير جدا .

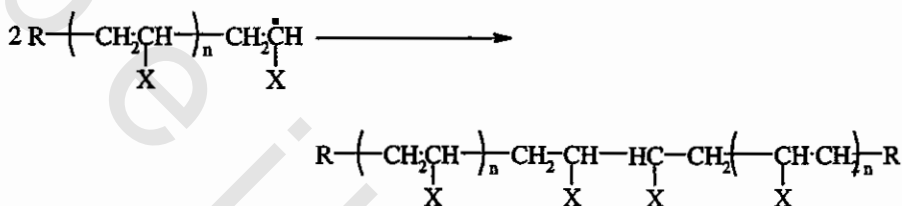


## 3- مرحلة الانتهاء :

وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة النامية وانتهائها . وتتم عملية

الانتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تسمى بتفاعلات الانتهاء وأهمها ما يلي :

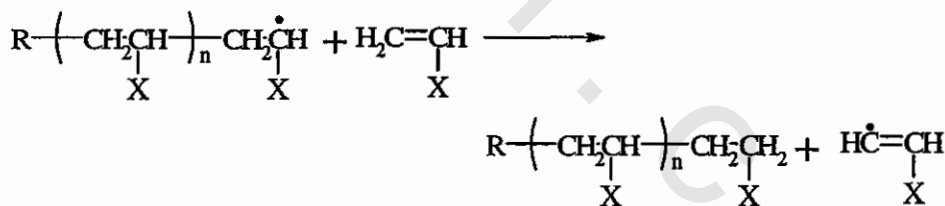
أ- تفاعلات الانتهاء بواسطة ازدواج الجذور الحرة :



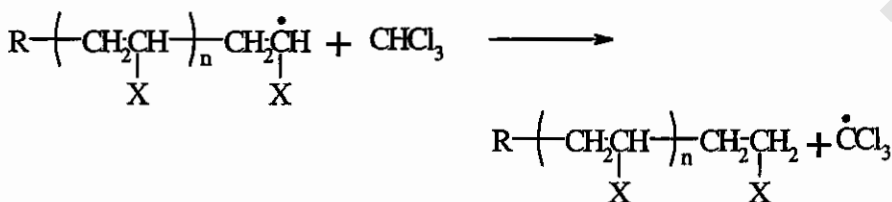
ب- تفاعلات الانتهاء نتيجة لانتقال السلسلة النامية :

وقد يتم انتقال السلسلة النامية الى المونومير أو الى المذيب أو الى السلسلة

البوليمرية نفسها كما مبين في التفاعلات التالية :

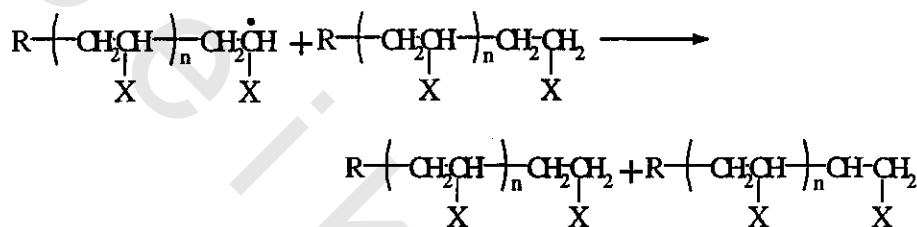


انتقال السلسلة النامية الى المونومير



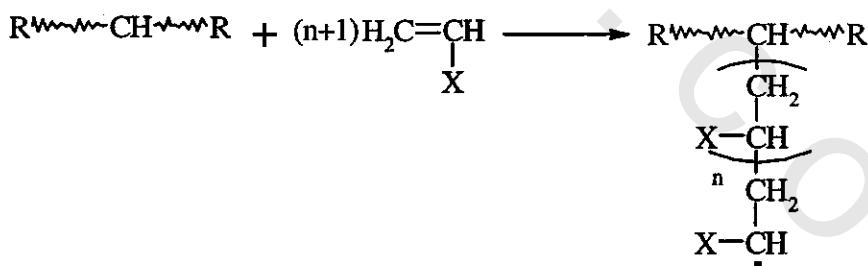
### انتقال السلسلة النامية الى المذيب :

ويمكن انتقال السلسلة البوليمرية الى البادئ حيث تتحد السلسلة البوليمرية النامية مع الجذر الحر للبادئ. يسمى هذا النوع من الانتهاء (بالانتهاء الأولي للجذر الحر) تزيد سرعة تفاعل الانتهاء بهذه الطريقة بزيادة تركيز البادئ ويخفض درجة حرارة البلمرة .



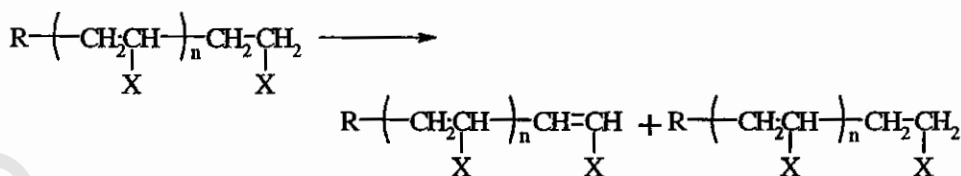
### انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية

ويحدث أحيانا أن يكون انتقال السلسلة الى نفسها ، كما في البولي اثيلين ومن الجدير بالذكر أن المركز الفعال الجديد المتكون من جزيئة البوليمر قادر على النمو باضافة مزيد من المونوميرات مكونا جزيئة بوليمرية متفرعة .



### ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة تفاعلات الاضعجال :

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



#### د- تفاعلات الانتهاء الناتجة عن اضافة عوامل خاصة تنهى السلاسل النامية :

هنالك أنواعا مختلفة من هذه العوامل التي بإمكانها أن توقف تفاعلات التكاثر أو تقلل من سرعتها ، وذلك بتفاعلها مع المراكز الفعالة النامية وتسمى هذه العوامل بـ (العوامل المانعة) أو الموانع وهناك مواد أخرى تسمى بالعوامل المؤخرة لتفاعلات النمو أو المعوقات. والأختلاف بين هذين النوعين هو في مدى تأثيرهما على تفاعلات النمو ، فالنوع الأول أي الموانع بإمكانها أن تتفاعل مع السلاسل النامية وتوقف تفاعلات التكاثر توقفا تاما.

#### ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة تكوين الايونات الموجبة (كاتايونية)

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل باستعمال مونومير ذو تركيب كيميائي :  $(\text{CH}_2=\text{CHX})$  وذلك عندما تكون X مجموعة واهبة للالكترونات مثل  $\text{OH}-$  ،  $\text{OR}-$  ،  $\text{C}_6\text{H}_5-$  ،  $\text{CH}_3$  أو غيرها وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكرنا في ميكانيكية البلمرة بالجذور الحرة وهذه الخطوات هي :

#### 1- مرحلة البدء :

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزيئة البادئ بالمونومير وتكوين مركز فعال بهيئة أيون موجب (كاتيون) ، لذلك فإن البادئ يكون عادة حامض برونستد أو حامض لويس . ولو فرضنا أن البادئ هو أيون الهيدروجين الآتي من حامض بروتونى مثل  $\text{HCl}$  أو حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  فإن مرحلة البدء تكون كما يأتي :



مركز فعال

## 1- مرحلة التكاثر أو الانتشار:

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

سريعة جدا:

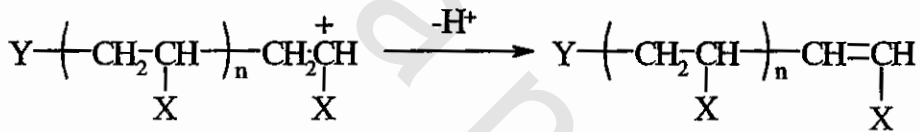


سلسلة بوليمرية نامية

## 2- مرحلة الانتهاء:

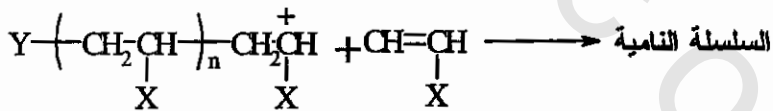
تحدث تفاعلات الانتهاء بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمرية منتهية برابطة

مزدوجة كما يأتي:-

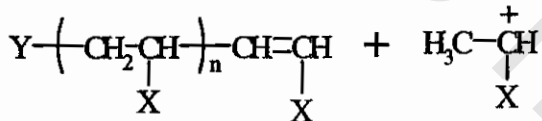


وقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة وذلك عن طريق

انتقال بروتون من السلسلة النامية الى جزيئة مونومير كما في المعادلة الآتية:



السلسلة المنتهية



وتنتهي هذه السلسلة الموجبة عند إضافة أيون سالب قابل للاتحاد بالأيون الموجب .



### ميكانيكية بلمرة مونوميرات الفايثيل بواسطة تكوين الأيونات السالبة

إن مونوميرات الفايثيل التي يمكن بلمرتها بهذه الطريقة هي المونوميرات المحتوية على مجموعة ساحبة للإلكترونات ففي حالة استخدام مونومير ذو التركيب الآتي :  $\text{CH}_2=\text{CH}$  ، يجب أن تكون المجموعة X ساحبة للإلكترونات مثلا  $\text{CN}$  أو  $\text{CH}=\text{CH}_2$  أو  $\text{C}_6\text{H}_5$  أو  $\text{Cl}$ . والمراحل الأساسية لهذه الميكانيكية هي كما يلي :

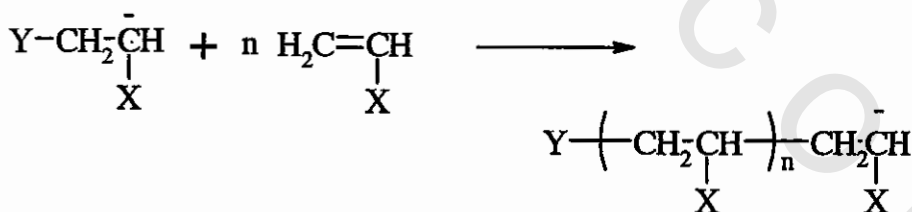
#### 1- مرحلة البدء :

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



حيث يمثل  $\text{Y}^-$  قاعدة ما تحمل شحنة سالبة

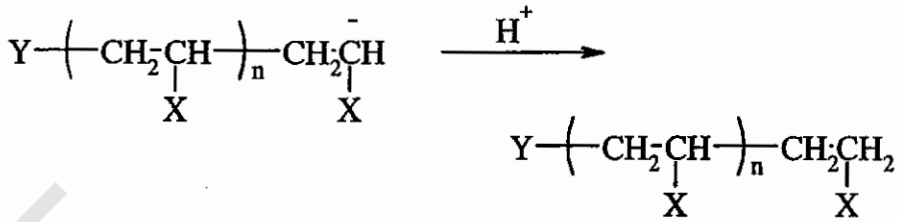
#### 2- مرحلة التكاثر أو الانتشار :



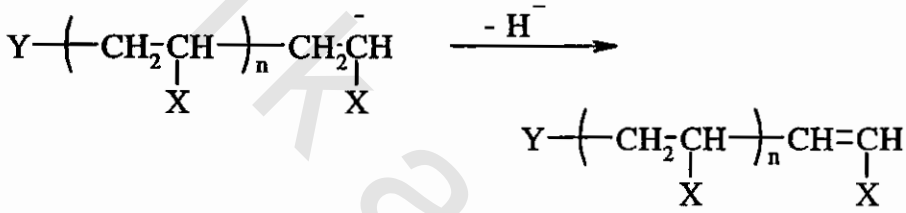
سلسلة بوليمرية نامية

#### 3- مرحلة الانتهاء :

تتم مرحلة الانتهاء في هذا النوع من البلمرة بانتقال بروتون من وسط التفاعل الى السلسلة البوليمرية النامية :



أو قد يحدث أحيانا أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد  $\text{H}^-$  مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية :



### ميكانيكية البلمرة التناسقية أو المنتظمة فراغيا

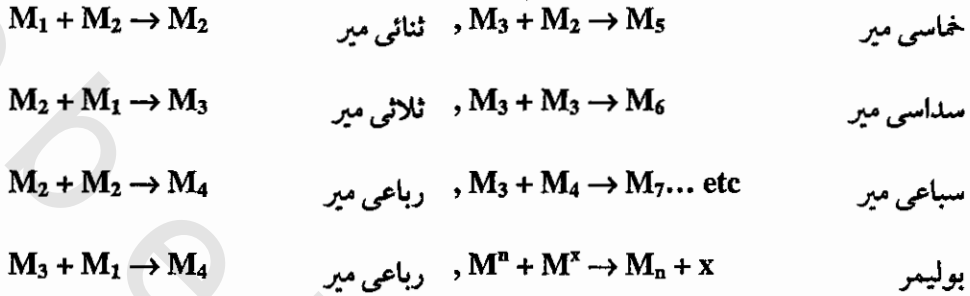
إن ميكانيكية هذه البلمرة لا تزال غير معروفة على وجه الدقة فيما إذا كانت أيونية أو بواسطة الجذور الحرة . ولكن المعروف هو ان البلمرة تتم على سطح العامل الحافز الذى يكون عادة من النوع غير المتجانس ، وتتم بخطوة واحدة غير أيونية ، ويسمى هذا النوع من الميكانيكية بالميكانيكية المنسجمة .

ويمتاز هذا النوع من البلمرة بتكوين بوليمر خيطى قليل التفرع ومنتظم من حيث التوزيع الفراغى للمجاميع الكيميائية حول السلسلة البوليمرية هذا إضافة الى أن البلمرة التناسقية هذه تتم فى درجات حرارة منخفضة .

### 8- البلمرة ذات النمو الخطوى :

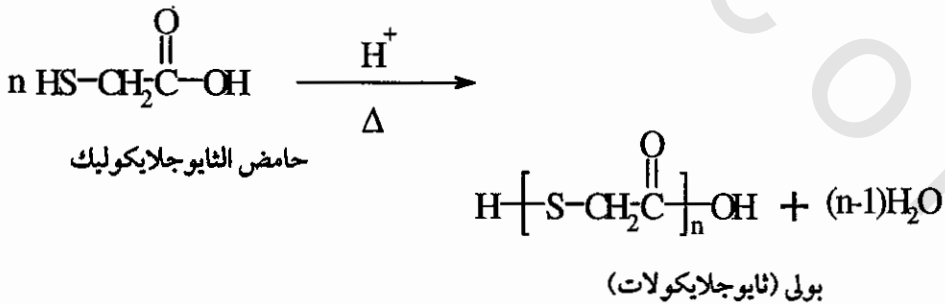
فى هذا النوع من البلمرة لا يوجد مركز فعال  $\text{Active center}$  كما هو الحال فى البلمرة ذات النمو المتسلسل ، بل إن كل جزيئة مونومرية بإمكانها أن تتفاعل مع غيرها ، فترتبط

جزيتان لتكوين جزيئة مضاعفة (الثنائي مير) **Dimer** وقد يرتبط الثنائي مير مع مونومير ثالث لتكوين جزيئة ثلاثية (الثلاثي مير) **Trimer** وهكذا كما مبين في المخطط الآتي :-

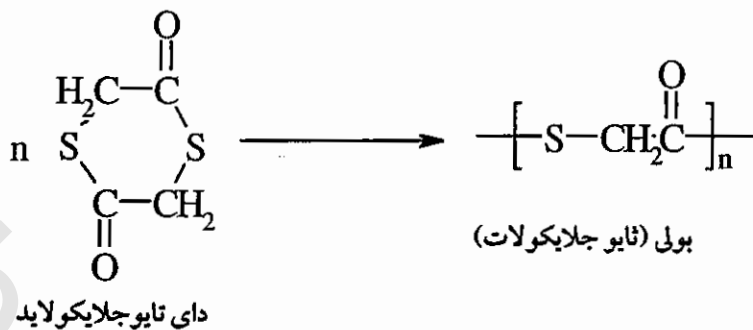


وتكون هذه التفاعلات بطيئة نسبيا ويمتاز هذا النوع من التفاعلات بأن سرعة تفاعل مونومير مع مونومير اخر تكون مساوية لسرعة تفاعل المونومير مع السلسلة البوليمرية المنتهية بالمجموعة الدالة ، وهذا يؤدي إلى تكون عدد كبير من السلاسل البوليمرية المتباينة في أطوالها . بمعنى آخر أن السلاسل البوليمرية الطويلة لا تتكون الا في المراحل الأخيرة من التفاعل .

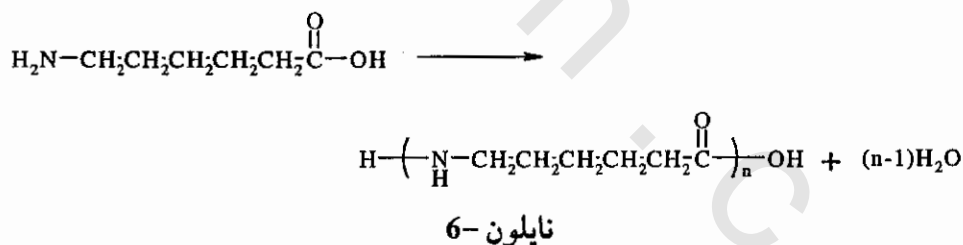
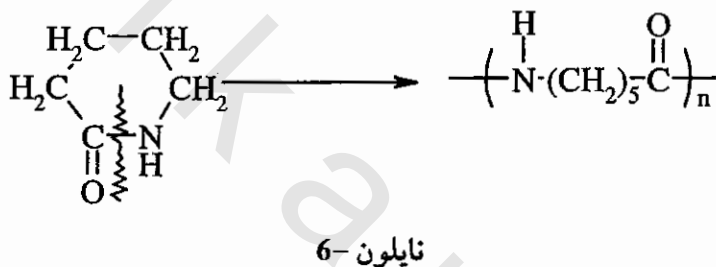
وهناك عددا كبيرا من البوليمرات يمكن أن تحضر باستخدام كلتا طريقتي البلمرة أي طريقة البلمرة الخطوية أو طريقة النمو المتسلسل فمثلا يمكن تحضير بولي (ثايوجلايكولات) حسب ميكانيكية النمو الخطوي وذلك باستعمال حامض الثايوجلايكوليك كمونومر كما في المعادلة الآتية :



كما ويحضر نفس البوليمر حسب ميكانيكية النمو المتسلسل **Chain growth** وذلك بلمرة المونومر ثنائي ثايوكلايكولايد عن طريق فتح الحلقة السداسية كما يأتي :



إن النايلون 6 يعد من البوليمرات المشهورة ، ويمكن تحضيره من الكابرولاكتام ود-أمينوحامض الكبروك كما مبين في التفاعلين الآتيين :



### خواص البوليمرات :

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهي كما يلي :

قوة الشد والقابلية للتنافذ وقوة التصادم والمرونة والقابلية للاستطالة والشفافية ومقاومتها للظروف البيئية ومقاومتها للحرارة والثبات الحراري والديمومة .  
وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة . إن استخدام البوليمر في أي من

المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التي لها علاقة بهذه الاستخدامات وفي هذا الباب سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها .

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

1- بوليمرات متبلورة .

2- بوليمرات غير متبلورة .

3- البوليمرات شبه المتبلورة .

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منظم . وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) وكما هو الحال في الزجاج العادي .

وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة ، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج ، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة .

### التبلور ودرجة الانصهار :

إن التبلور الكامل في البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة . ففي أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية ، وتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقي موزعة بشكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة) . والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) تسمى بدرجة التبلور .

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها بواسطة تشتت الأشعة السينية ، أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهناك طرقاً أخرى تعتمد على القياسات الحرارية .

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان للتبلور في البوليمرات . فحسب المفهوم الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة .

وقد ولوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية فوجد أنها تكون عادة بشكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء .

أما المفهوم الثاني فقد وضع بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بلورات بوليمرية منفردة من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيّات المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنظوي السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية .

وتعتمد درجة التبلور على عدة عوامل هي:

- 1- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية .
- 2- حجم هذه المجاميع .
- 3- مدى قطبيتها .
- 4- درجة تفرع السلاسل البوليمرية .
- 5- الانتظام الفراغي للسلاسل البوليمرية .

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هي سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئاً تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فتزيد درجة التبلور ومن الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي :

- 1- اختيار المذيب المناسب
- 2- درجة الحرارة المناسبة
- 3- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة .

وتمتاز البوليمرات المتبلورة بمتانتها وارتفاع درجات انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية ويرمز لها عادة  $(T_m)$  ، وهي الدرجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية .

وتقاس درجة الانصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها باستخدام المجاهر المستقطبة أو بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الانثاليبي . ولقد وجد إن درجة الانصهار

البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور ، فالبولي ستايرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة 100°م وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية .

وتعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها :

1- الوزن الجزيئي للبوليمر .

2- وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر .

3- القوى البينية الجزيئية .

4- درجة الانتظام الفراغي .

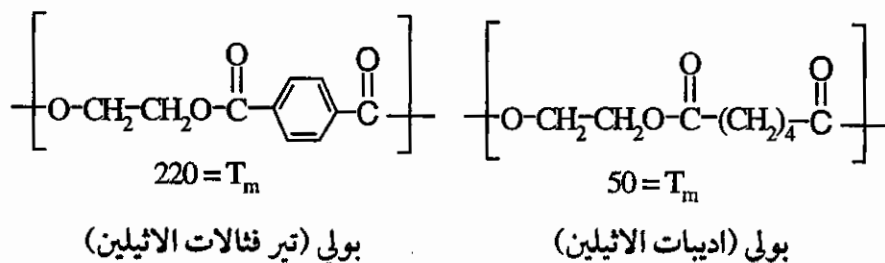
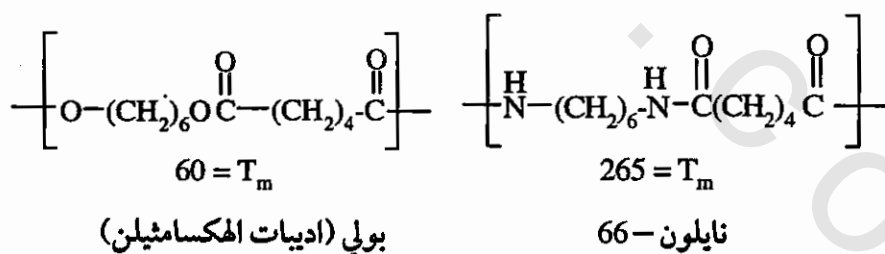
ويقال بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً

أن للنايلون 66 درجة انصهار  $T_m$  تبلغ 265°م أما درجة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ 60°م . ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول وقتها في الثاني .

بينما ينصهر البولي (تيرفتالات الاثيلين) في درجة حرارة تقرب من 220°م . وهنا يعود

سبب ارتفاع درجة الانصهار إلى وجود التراكيب الأروماتية في السلاسل البوليمرية . لاحظ

التراكيب الكيميائية للبوليمرات الآتية ، ودرجات انصهارها البلورية :



## الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحدث فيها ظاهرة تسمى بفوق التبريد ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية من دون أن تتبلور ، ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفي حدود بضع درجات من الحرارة .

وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو مادة زجاجية ، وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بـ  $(T_g)$  .

ويمكن تعيين درجة الانتقال الزجاجي بطرق عدة ولعل أهمها في الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث في الحجم مع تغير درجة الحرارة ، فيحدث عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي .

من الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار ، التوصيل الحراري ، السعة الحرارية والانتاليبي ويمكن استخدام أي من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هنالك أجهزة عدة تعتمد في قياس  $T_g$  على دراسة تغير الانتاليبي مع تغير درجة الحرارة مثل DSC وDTA وغيرها .

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً من الناحية العملية كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها . تعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على التركيب الكيميائي للبوليمر وعلى وزنه الجزيئي للبوليمر ومقدار القوى الجزيئية وكذلك على درجة الحرارة والضغط الخارجي وكذلك على المواد المضافة للبوليمر .

### قوة الشد :

تعرف قوة الشد بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذي أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى .



يثبت النموذج في جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسלט عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خط بياني منحني يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الاستطالة التي تحدث في البوليمر . وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الاجهاد والتوتر.

### تحليل البوليمرات :

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات ، ابتداءً بالتحليل الكيميائي النوعي والتحليل الحراري ، كالثبات الحراري والمثبتات الضوئية ومضادات الأكسدة والتحليلات الوزنية الحرارية وانتهاءً بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية وأهم طرق التحليل المعروفة هي :

#### 1- التحليل الحراري :

يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل ما يلي :

- 1- درجة الانصهار البلورية
- 2- درجة الانتقال الزجاجية
- 3- درجة البلورة

وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها DTA، DSC وغيرهما من الأجهزة المتطورة. وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير الانثاليبي أو السعة الحرارية أو تغير الحرارة النوعية للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح الرسم نموذجاً للمنحني الحادث من جهاز DTA .

#### 2- التحليلات الوزنية الحرارية :

يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها . يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري . ويوضح الرسم نموذجاً لمنحني التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي .

من دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافياً الغازات يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر المبحوث .

ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية ، وفي درجات حرارة ثابتة حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط لعملية التحلل .

### 3- التحليل الطيفي :

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

وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة في دراسة البلورة في البوليمرات واستعملت طرقاً أخرى في دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات .

### 4- التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء في دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي (التكتيكية) .

### 5- التحليل بواسطة الأطياف فوق البنفسجية :

تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقها على بعضها ، وهذا يحدد من الاستفادة من أطياف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل .

ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية وخاصة لتشخيص وتحليل بقايا المونومرات في البوليمر ، أو لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر ، أو المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر .

#### 6- التحليل بواسطة أطياف الرنين المغناطيسي

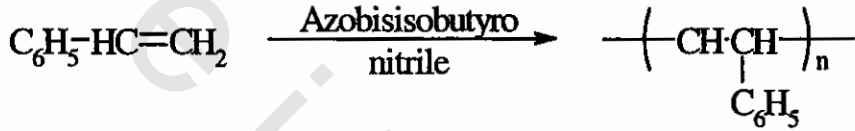
أن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم في تحليل وتشخيص البوليمرات فالـNMR يستخدم في تعيين تراكيب البوليمرات وفي الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفي دراسة تكتيكية البوليمرات .

ويمكن الاستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي في تعيين نسبة البلورة وفي الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة وفي التحليل الكمي للمركبات . والشكل التالي يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كاربونات باستخدام الكلورفورم كمذيب .



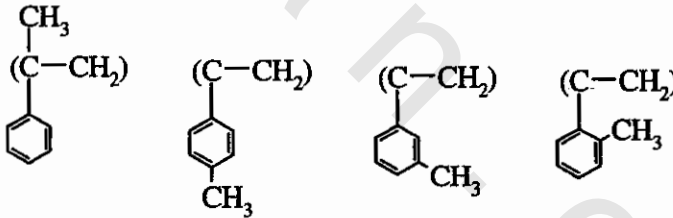
8- كيف تفسر :

- أ- فعالية البنزوكينون كمادة مانعة للبلمرة التي تتم بطريقة الجذور الحرة.  
 ب- فعالية الفينولات المعوضة بمجاميع الكيل كمواد مانعة للبلمرة.  
 9- اكتب الفروق الموجودة بين البلمرة الخطوية والبلمرة المتسلسلة بشكل جدول  
 10- اكتب ميكانيكية مقبولة لتفاعلات البلمرة الآتية بشكل مفصل :

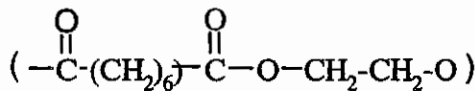
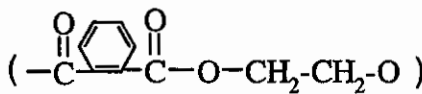
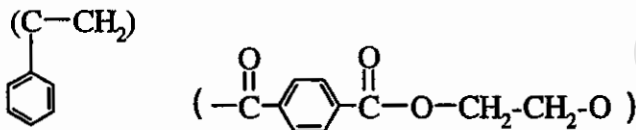


- 11- رتب البوليمرات الآتية حسب درجة انتقالها الزجاجية مبيناً الأساس الذي اعتمدت عليه في تصنيفك .

(أ)

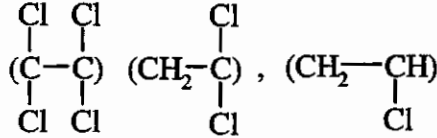


(ب)



(ج) بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايتاكتيكي ، بولي بروبلين سيندديوتاكتيكي .

(د)



(هـ) بولي اثيلين ذو وزن جزيئي 10,000 و 30,000 .

12- رتب البوليمرات المذكورة في السؤال الأول حسب درجة انصهارها البلورية إذا كانت متبلورة .

13- كيف تفسر فعل كل من المركبات الآتية كمواد مضادة للأكسدة .  
أ- بارا بنزوكوينون .

ب- 2-هيدروكسي بنزوفينون .

ج- 6،4،2- تراي بيوتيل ثالثي - فينول .

14- علل ما يأتي :

أ- تضاف نسبة عالية من الكربون إلى المطاط المستخدم في صناعة إطارات السيارات .

ب- تضاف نسبة من الملدنات إلى بولي كلوريد الفايثيل في الكثير من الاستخدامات .

ج- تمتاز البوليمرات المطاطية بدرجة عالية من الاستطالة .

15- عرف درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر وأشرف طرق تعيينها؟

16- لو أعطيت نموذجاً من بوليمر كي تحلله تحليلاً كاملاً من حيث :

أ- العناصر الداخلة في تكوين البوليمر .

ب- النسبة المئوية لكل عنصر .

ج- الصفات الفيزيائية للبوليمر .