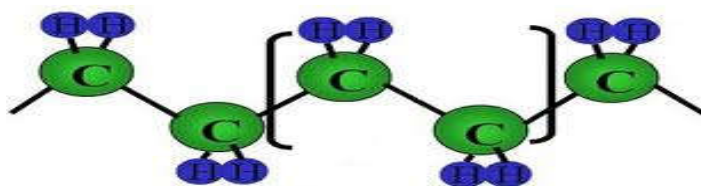


# كيمياء البوليمرات

## Chemistry of Polymers



إشراف و إعداد

المدرس

بشرى حسني موسى

## مقدمة عن البوليمرات Introduction to Polymers

بدأت قصة اللدائن الاصطناعية (البلاستيكات Plastics) قبل قرن تقريبا ، و لا شك أن الانتشار الواسع في استخدام اللدائن أو ما يسمى بالبوليمرات أحدث نقلة نوعية في عصرنا الحاضر وجعله يتميز عن العصور الأخرى التي مر بها الإنسان منذ نشأته الأولى ، و يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات (Polymers) لم يعرف بالتحديد إلا بعد عام 1920 م. وقد عُرفت البوليمرات منذ القدم على هيئة مطاط يُستخرج من الأشجار التي سميت آنذاك بالأشجار الباكية (Crying Trees) كما في الشكل .

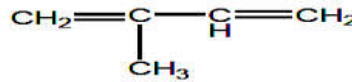


وقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) والمستخرجة من النباتات والحيوانات قبل مئات القرون، فقد صنع ملابس من القطن والصوف والحري وجلود الحيوانات ، واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتنجات الطبيعية (Natural Resins) كأصماغ و لواصق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic Gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب.

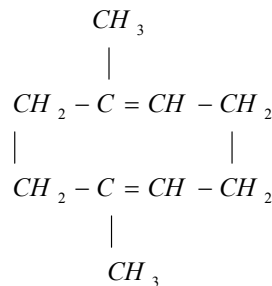
لقد صنفت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloides) لأن الحالة الغروية في ذلك الوقت كانت معروفة بمثابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة، وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطيء أن معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام 1880 م عندما اكتشف راولت Raoult وفانت هوف Vant Hoff طرقاً لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطريقة الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي و النشأ و نترات السليلوز ووجد بأنها تتراوح بين (40000 – 10000). تعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الاعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة (Macromolecules). إلا إن هذه الفكرة لم تكن مقبولة عند كيميائي ذلك العصر لسببين :-

1- لم يكن بالإمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية لذلك فاعتقد البعض بأن المواد البوليمرية التي دعيت بالجزيئات الكبيرة هي مواد غروية لا ينطبق على محاليلها قانون راولت .

2- فسر كبر وزنها الجزيئي على أساس تجمع فيزيائي للجزيئات الصغيرة ، فقد فسر مثلا الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي الذي عرف صيغته الوضعية منذ عام 1826 (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) ، بأنه ناتج من تجمع جزيئات



الآيزوبرين Isoprene التي أمكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعي ، أما بهيئة تراكيب مستقيمة أو على هيئة تراكيب حلقيه لتكوين المادة الغروية ذات التركيب الآتي:



## نبذة تاريخية عن استخدام البوليمرات في الصناعة History of Polymer Science

تمثلت اهم الامور لبداية المواد اللدائنية بالاحداث التي حدثت عام 1820 م عندما بدأت نظرية النشوء والارتقاء بالكيمياء العضوية .

### - المطاط الطبيعي (Natural rubber)

لقد عرف المطاط الطبيعي منذ فترة طويلة واستخدم في إنتاج الأنسجة المعاملة بالمطاط وفي صناعة قطع المحاة عام 1838 م ، إلا إن القفزة النوعية في استخدامه حدثت بعد اكتشاف العالم كوديير Goodyear في عام 1839 م عملية ( الفلكنة Vulcanization of rubber ) طريقة معالجة للتصليد وذلك من اجل تصليد المطاط بالكبريت ، حيث أصبح المطاط المفلكن المادة الأساسية في صناعة الإطارات والعجلات وتعد اول محاوله ناجحة في مجال التقدم الصناعي .

### - المطاط الصلب او القاسي ( الايبونايت Ebonite )

في عام 1851 م سجلت براءة اختراع للمطاط الصلب الذي أصبح يستخدم تجاريا في العديد من الأجهزة والأدوات وخاصة الكهربائية منها إلى فترات زمنية قريبة حيث حلت محل لدائن اقل وزنا وثمانا وأكثر جمالا وجودة .

### - أسيتات السليلوز

في عام 1856 م اكتشفت طريقة إنتاج السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط من حامض الخليك المركز وأنهدريد حامض الخليك ( Acetic anhydride ) ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعيا حتى عام 1900 م بعد أن اكتشفت التكنولوجيا الخاصة بتحويله إلى ألياف صناعية.

### - السليلوز المرسب

في عام 1859 م اكتشفت طريقة لإذابة السليلوز في مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية وقد أمكن ترسيب السليلوز المذاب وحصل بذلك على نوع من الحرير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بحرير الكوبر أمونيوم (Cuprammonium) كما تطورت العملية التكنولوجية عام 1891 م لإنتاج الفسكوز (Viscose).

- عام 1860 م حضر الكيميائيين البولوي (كلايكل الإيثيلين) .

### - نترات السليلوز

في عام 1862 م عرض الكسندر باركس Alexander Barx في لندن مادة مصنوعة من نترات السليلوز (Cellulose) والتي تحضر من معالجة السليلوز بحامض النتريك والتي اسماها الباركزين . وقد استعملت هذه المادة في صنع أشياء عديده كالأوسمة والأزرار وصناعة المتفجرات (قطن البارود) والحرير الصناعي وصناعة زجاج الأمان وفي تصنيع بويات السيارات (الدوكو) ... وغيرها .

### - السيللويد (Celluloid) (البأغة)

لقد رصدت أمريكا جائزة لمن يجد بديلا للعاج الذي كان الطلب عليه كثيرا لصنع كرات البليارد والتحف الثمينة وياقات القميص وهياكل النظارات وايدي السكاكين . وحاول جون ويسلي يات John Websly Hyatt عام 1868م ربح هذه الجائزة فطور مزيجا من نترات السليلوز (Nitrated Cellulose) والكافور (Camphor) الكثير الشبه بالباركزين واطلق عليه اسم السيللويد (البأغة) (Celluloid) . لكنها لم تكن المادة المثلى فهي تلتهب بسرعة وسهولة ، لذلك تم البحث عن مادة جديدة أكثر أماناً وذات خواص مماثلة وكانت خلاص السليلوز التي اكتشفها بروس Bross و بيغان Bevan ذات مزاي مشجعة .

- 1879م تم تحضير مطاط الأيزوبرين .

- في عام 1897 قام هيلاري دي شارونيه ببدء أول مصنع لتصنيع الخيوط بناءا على السليلوز كمادة لإستبدال الحرير.

**- الفينول فورمالدهيد**

يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، حيث منح العالم ليوبيكلانـد Leo Bakland براءة اختراع عام 1907 في أمريكا عن اختراعه الذي أطلق عليه فيما بعد ( البيكالايت Bakelite ) وقد أدى هذا الاكتشاف الى صنع مواد راتنجية بتفاعل كيميائي بين الفينول ( Phenol ) والفورمالديهايد (Formaldehyde). وكانت هذه الراتنجات هي الصنف الأول من عائلة اللدائن الحديثة التي عرفت باسم الراتنجات المتصلدة بالحرارة والذي استخدم في إنتاج أجهزة التلفاز السوداء القديمة والمذياع والهاتف .

- في عام 1920 قام العالم ستونـدنجر Herman Staudinger باقتراح حول تركيب الجزيئات الضخمة التي تشبه المطاط الطبيعي، إذ وجد في البوليمرات العالية ان الكثير من الجزيئات المنفردة تحمل معا بواسطة الاواصر التكافؤية الطبيعية. وبفضل جهوده نالت فرضية الجزيئات الكبيرة تأييد الكثير من العلماء.

**- نايلون 66 (Nylon 66) .**

في عام 1929 م ساهم في دعم وإثبات فرضية الجزيئات الكبيرة العالم الأمريكي كاروثر Carothers الذي يعتبر رائداً في مجال تصنيع البوليمرات الصناعية حيث قام بتحضير النايلون الشهير والمعروف باسم **نايلون 66** .

**- البولي ستايرين**

في عام 1600 م اكتشفت طريقة لتحويل مركب الستايرين Styrene إلى مركب معقد. وقد بدأ في استغلال هذا البوليمر صناعياً في ألمانيا عام 1930 م وفي الولايات المتحدة عام 1937 م .

- لقد اخترع كاروثرز أول مطاط تصنيغي نيوبرين عام 1931 م والنايلون عام 1935 م.

**- البولي أثيلين**

وقد اكتشفت بعض اللدائن الأخرى بطريقة الصدفة ، ففي انكلترا عام 1933 كان العلماء يدرسون تأثير الضغط المرتفع ودرجة الحرارة على مواد مختلفة كان احدها الاثيلين وقد تأخر اكتشاف خواص هذه المادة سنوات عديدة لقلّة الكمية المصنوعة منها . ولم تتوفر هذه المادة بكميات تجارية إلا في أثناء الحرب الثانية حيث استعملت بكثرة في تجهيز الرادار.

- عام 1938 تم صناعة **التفلون** (بولي (رباعي فلورواثيلين) ) وهو مادة بيضاء لاتذوب في الماء والمذيبات يستخدم في صناعة اواني الطبخ لمنع التصاق الطعام مثل مقلاة التيفال وصناعه الملابس المقاومة للحراره

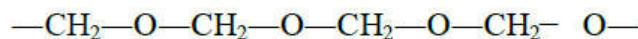
- وفي الخمسينيات اكتشف بوليمر **البولي كلوريد الفاينل (PVC)** ويعتبر من أهم البوليمرات الصناعية نظرا لاستخدامه في إنتاج بدائل الجلد الطبيعي منه.

إن أهم حدثين ساهما في إعطاء دفعة كبيرة لهذا الفرع الجديد من العلم هما:

**الحدث الأول :** تعديل المفهوم الخاطئ عن ماهية وطبيعة اللدائن ( وتسمى أيضاً **البوليمرات** أو **الجزيئات الكبيرة** ) من قبل العالم هيرمان ستودنجر Herman Staudinger. فقد كان الاعتقاد السائد إن الجزيئات الكبيرة هي عبارة عن تجمع لجزيئات صغيرة تربطها روابط فيزيائية . وقد غير ستودنجر هذه الفكرة الخاطئة عام 1922 واقترح إن :

- " إن هذه الجزيئات الكبيرة هي عبارة عن جزيئات كبيرة مستقلة تربط وحداتها روابط كيميائية حقيقية ولها أوزان جزيئية كبيرة "

- وكان أول من اقترح الصيغة الكيميائية للجزيئات الكبيرة مثل البولي ستايرين والمطاط الطبيعي وبولي أوكسي مثيلين بشكل سلاسل طويلة من وحدات الايزوبرين



وفي البداية قبل اقتراح ستودنجر لفكرة الجزيئات العملاقة باعتراضات شديدة ولكن بعد التقدم الذي تم في تطوير استخدام أشعة السينية في الكشف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة وكذلك في ابتكار طرق جديدة لتعيين الأوزان الجزيئية تأكد صحة اقتراح ستودنجر ومنح هذا العالم جائزة نوبل في الكيمياء عام 1953 م تقديراً له عن الكشف عن هذه الجزيئات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات.

ومنذ زمن ستودنجر انتشرت وتطورت الأبحاث الخاصة لدراسة البوليمرات من المصادر الطبيعية وكذلك تصنيع البوليمرات الصناعية من كل نوع وحجم.

من الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة في نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعالة صعب لقلة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة. وقد اقترح ستودنجر عام 1925 م بأنه لا يستوجب وجود مجاميع فعالة في نهاية السلاسل لغرض إشباع تكافؤات الذرة الأخيرة من السلسلة البوليمرية واعتبر هذه المجاميع حتى في حالة وجودها غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطة بها، وقد اعتقد أيضاً بفكرة وجود التراكيب الحلقية Cyclic structure الكبيرة حلاً لمشكلة المجاميع النهائية. وبقيت هذه الفكرة مقبولة لفترة من الزمن حتى عام 1937 م عندما وضع فلوري Flory ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة Chain Reaction .

أما الحدث الثاني: فقد كانت الحرب العالمية الثانية حيث قامت الأمم المشتركة فيها بأبحاث مستفيضة لتطوير مواد جديدة بدل المواد الأولية مثل المطاط التي انقطع إمدادها عن الدول التجارية نتيجة للحصار البحري المفروض على طرق التجارة. فقد باتت ألمانيا بحاجة ماسة لمواد تحل محل المطاط الذي لم يعد متوفراً لديها. وقاد ذلك إلى تطوير أنواع من المطاط الصناعي معتمداً في إنتاجه على الهيدروكربونات .

## البوليمرات Polymers :-

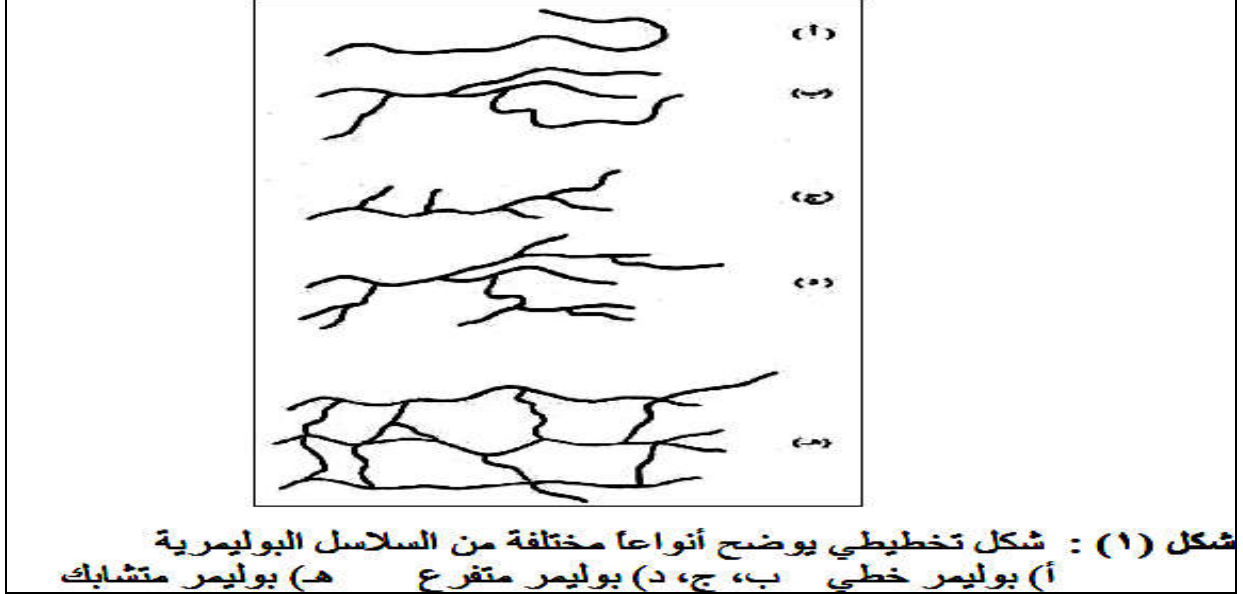
إن كلمة بوليمر (Polymer) أصلها إغريقية وتتألف من مقطعين وهما (Poly) بمعنى متعدد و (mer) بمعنى أجزاء أو وحدات. أي إن البوليمر متعدد الوحدات (الأجزاء) . مثل الكلوكوز هو الوحدة البنائية للسيليلوز ولكن يترتب السيليلوز بترتيب آخر ويكون الكلايكوجين أو النشا.

**البوليمر Polymer :** هي جزيئة كبيرة ( Macro Molecular ) وتتراوح أوزانها الجزيئية من  $(10^4 - 10^6)$  ، والتي تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة تدعى المونومرات (Monomers) والتي تكون مرتبطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة ، تأخذ أشكالاً متعددة فتكون إما خطية فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي (Linear Polymer) أو متفرعة ويدعى البوليمر بالبوليمر المتفرع (Branched Polymer) وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي (Comb Form) أو ذات تركيب سلمى (Ladder Form) أو ذات تركيب صليبي (Cruciform) أو تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك (Crosslinked Polymer) كما في الشكل (1) .

تسمى اللدائن غالباً بالراتنجات (Resins) عندما تكون كمادة أولية قبل التشكيل وهي المادة الشائعة في عمليات التصنيع الحديثة (الراتنج : هو بوليمر عضوي سائل أو صلب أو شبه صلب غير متبلور قد يكون طبيعي تفرزه النباتات وحشرات معينة أو يكون صناعي وذو تركيب معقد مع وزن جزيئي عال وله دور كبير في الصناعات البلاستيكية حيث تتوزع خواصه من كونه مادة لينة وسهلة التشكيل إلى مواد صلبة هشة ) .

إن الجزيء الأساسي لللدائن هو الكربون وترتبط بيه ذرات العناصر الأخرى كالهيدروجين ، الأوكسجين ، النتروجين ، الكلور لتشكل الجزيئات إما المواد الخام التي تستخدم لإنتاج اللدائن فهي البترول والغازات المركبة . إن المواد الخام للمركبات اللدائنية تتمثل بمختلف المنتجات الزراعية والمعادن والعديد من المواد العضوية متضمنة مواداً كالبترول ، الفحم ، الغاز ، الحجر الجيري ، السيليكا والكبريت وخلال عملية التصنيع تضاف مواداً أخرى لأجراء بعض التعديلات اللازمة عليه .

يبدأ تكوين اللدائن من الغاز (المونومر) ثم يتحول الى الحائلة السائلة ثم يتم تشكيلها بواسطة الحرارة او بالحرارة والضغط حتى تصبح في الحالة الصلبة في شكلها النهائي. ان اضافة مواد اخرى لتقوية اللدائن سينتج عنها صنف جديد من المواد تسمى المواد المترابكة . ويتم اضافة مواد اخرى لللدائن اثناء عملية التصنيع لتحسين خصائصه كالصبغات لأكسابه اللون ، والمذيبات ، والمزيتات ، والملدنات لجعله اكثر مرونة ، ومضادات الاكسدة لجعله مقاوم ضد الكيمياويات والحشوات والغرض منها هو لتقليل كلفة التصنيع ولتقليل الانكماش ولتحسين المقاومة الحرارية وأكسابه مقاومة ضد الصدمات او لتعزيز الخواص الاخرى المرغوبة للمنتج .



### مزايا البوليمرات :-

إن أهم ما يميز البلاستيك عن المواد الطبيعية الأخرى هو الخواص المتعددة في المادة البلاستيكية الواحدة بينما تمتاز المواد الأخرى بان لها خاصية منفردة عن الأخرى وهذا هو السبب في الانتشار الكبير لاستخدامات المنتجات البلاستيكية فمن الممكن أن تجتمع صفات القوة والمرونة والصلابة وخفة الوزن والشفافية في آن واحد في مادة بلاستيكية واحدة مما يجعلها صالحة لعدة استخدامات متباينة بينما المواد الأخرى بخاصيتها المنفردة لا يمكن ان تصلح لذلك . وتمتاز البوليمرات كذلك بانها رخيصة الثمن و متعددة الالوان (حيث يمكن تلوينها بألوان مختلفه لاستخدامها في مجال الديكور) وسهلة القولية والتشكيل (التصنيع) وتمتاز بخاصية العزل للحرارة والبرودة والكهرباء ومقاومة التآكل والصدأ ومقاومة للمذيبات الكيميائية ومقاومة للاشعة فوق البنفسجية وعدم نفاذية للسوائل والغازات ، وتمتاز بان لها معامل تمدد طولي كبير ، و يمكن استخدامها لتخزين كم هائل من المعلومات على حوامل خفيفة الوزن والقياس (CD ، DVD ، كروت ذاكرة، وغيرها ) وجزء كبير من المنتجات البلاستيكية يمكن إعادة تدويره وتصنيعه من جديد، وذات تركيب أكثر تعقيدا من المعادن والسيراميك

### عيوب البوليمرات :-

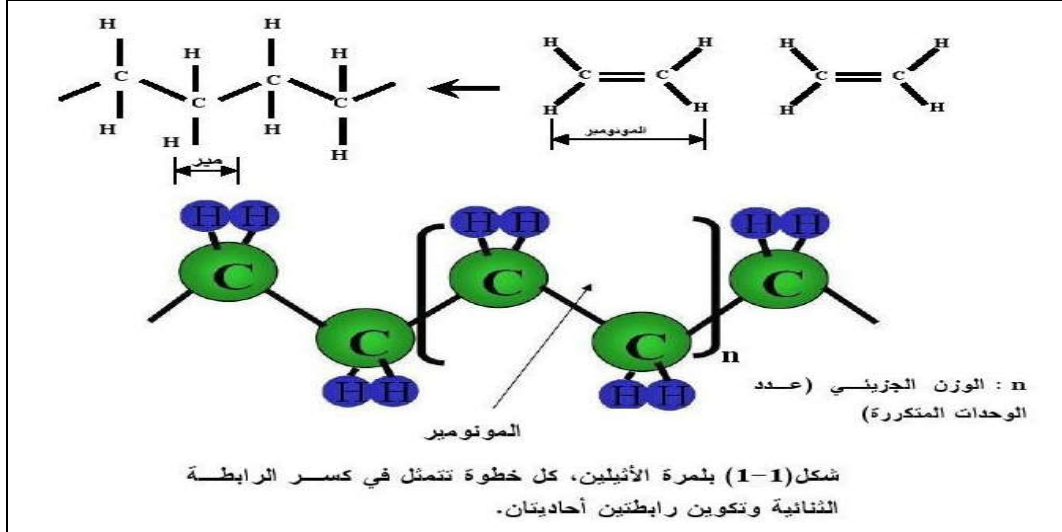
لها رائحة غير مرغوب فيها وتسبب حساسية في الجهاز التنفسي ولا تتحمل درجات الحرارة العالية ولها متانة واطئة وقلة استقرارية ابعادها والتعرض للكسر والتلف ولها عمر استخدام قصير جدا لهذا فانها تتحول الى مواد مهمة disposable وبالتالي تزيد من كمية النفايات وان المخلفات البلاستيكية صعبة التحلل إلى جانب التأثيرات البيئية الضارة في حالة حرق المخلفات البلاستيكية والذي يولد غازات خطيرة أو عند تفاعلها مع المواد الغذائية في حالة استخدامها كأواني وأكواب الطعام والشراب. وبالمقارنة مع المعادن فانها اكثر ليونة واقل مطاييه اوكثر قابليه على التشوه تحت تأثير الاحمال وتتحلل في درجات حرارة منخفضة .



## المونومر (Monomer) (أحادي الجزيء) :

الجزيئة البسيطة التي تبنى منها جزيئة البوليمر تسمى المونومر وهو مركب كيميائي بسيط ذو وزن جزيئي صغير ويتم انتاجه من النفط الخام والغازات التي اساسها الكربون. ويتميز جزيء هذا المركب بتركيب خاص يمكنه التفاعل مع جزيء آخر من نفس نوعه أو جزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر. وتسمى عملية ارتباط الجزيئات الصغيرة (المونومر) مع بعضها البعض بال**بلمرة (Polymerization)**

ان ايسط نوع لجزيئة البوليمر تتمثل بالبولي اثيلين  $(C_2H_4)_n$  حيث ان وحدته الاصل (المير) هي الاثيلين



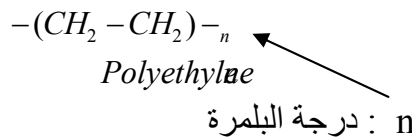
## الوحدات التركيبية أو الوحدات المتكررة Structural or Repeating Units

تتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركيبية (Structural units) والتي تدعى أحيانا بالوحدات المتكررة (Repeating Units) وهي عبارة عن جزيئات كيميائية صغيرة ينشأ من تكرارها البوليمر وتكون هذه الوحدات مكافئة لجزيئه المونومر أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات ، وتوضع صيغتها بين قوسين .

وتتراوح الوحدات المتكررة من العشرات إلى عشرات الآلاف. أما إذا كان عدد الوحدات المتكررة قليلاً يدعى المركب بمتعدد الجزيئات (Oligomer) (وهي بوليمرات ذات وزن جزيئي قليل) . إلا إن البوليمرات المهمة صناعياً تتراوح أوزانها الجزيئية بين (10000-1000000) ابتداء من المواد الصمغية و اللواصق وانتهاء بالبلاستيكات القوية المتينة والمطاط و الألياف.

## درجة البلمرة Degree of polymerization أو طول سلسلة البوليمر

ويرمز لها (DP) وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة في سلسلة جزيء البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) والتي توضع أسفل نهاية القوس الذي يحتوي على الوحدة التركيبية المتكررة .



وكلما ازدادت درجة البلمرة لأي بوليمر كلما دل ذلك على أن وزنه الجزيئي كبير .

الوزن الجزيئي للبوليمر = درجة البلمرة X الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة  
معدل الوزن الجزيئي للبوليمر

اي ان درجة البلمرة DP (عدد الوحدات n) =

الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة (مونومر)

## الاستخدامات العملية للبوليمرات:-

تستخدم البوليمرات في خمسة مجالات صناعية منها ثلاثة رئيسية تكون فيها البوليمرات هي المكون الرئيسي وهي مجالات إنتاج :-

- (1) المواد المطاطية Rubbers وتسمى مواد اللاتكس Latex في بعض التطبيقات.
  - (2) الألياف الصناعية Synthetic Fibers.
  - (3) البلاستيك Plastic وتسمى في بعض الأحيان راتنجات Resins.
- ومجالات غير رئيسية تدخل فيها البوليمرات مع مكونات أخرى هي مجالي إنتاج :-
- (1) البويات أو الأصباغ Paints .
  - (2) مواد اللصق Adhesive .

و للبوليمرات مجموعة واسعة من التطبيقات تتجاوز بكثير عن غيرها من المواد المتاحة للبشر و من أمثلتها :

- **تطبيقات في الزراعة و الصناعات الزراعية،** حيث تستخدم المواد البوليمرية في التربة لتحسين التهوية، وتعزيز نمو و صحة النباتات .

- **تطبيقات في الطب :** تستخدم البوليمرات في استبدال صمامات القلب و الأوعية الدموية مثل الداكرون والتفلون وتستخدم في صناعة الادوية .

- **تطبيقات في علم المواد المستهلكة :** حاويات البلاستيك من جميع الأشكال والأحجام أخف وزناً وأقل تكلفة من الحاويات التقليدية ، الملابس، فرش الأرضية ، وأكياس التخلص من القمامة، والتعبئة والتغليف وغيرها.

- **التطبيقات في الصناعة :** مثل صناعة أجزاء وقطع غيار السيارات والزجاج الامامي للطائرات الحربية والدبابات ومركبات الفضاء و الأنابيب و الخزانات و مواد التعبئة و التغليف و العزل و المواد اللاصقة و الصمغ والخشب الصناعي و الأرضيات و فرش الاسفنج و أدوات الزينة ومنتجات التجميل و صناعة الخيام المقاومة للاحتراق و هي عبارة عن بوليمرات لها مقاومة عالية للحريق وأغلفة الأدوات الكهربائية و هياكل الأجهزة المنزلية ولعب الأطفال والأكياس ذات الاستخدامات المختلفة وأرفف المكاتب والمطابخ وصناعة المكاتب والمقاعد والكراسي والطاولات وأدوات المائدة وأدوات المطبخ وأجهزة التلفزيون والتلفون والمسجلات السمعية والبصرية وأعمدة الإنارة والملابس وفي صناعة هياكل الجسور و واجهات المباني والأغطية الداخلية للمنازل وأسقفها المغلفة والأبواب والنوافذ وطلاء الجدران و في صناعة الأحذية وجميع أنواع الملابس والأثاث والمفروشات ، حيث إن قميصك مصنوع من البوليستر وحقبة الملابس مصنوعة من البولي فينيل وقنينة اللبن واكياس النفايات مصنوعة من البولي إثيلين، كما أننا نسير و ننام على سجاجيد مصنوعة من البولي بروبيلين ونجلس على أثاث مصنوع من البولي ستايرين وسيارتنا تسير على إطارات مصنوعة من البولي ايزوبروبين، ناهيك عن أجهزة الكمبيوتر التي تتغذى بأسطوانات مصنوعة من البولي أسيتات الفينيل المرنة اما خراطيم المياه والاقمشة المشمعة مصنوعة من بولي كلوريد الفايينيل ... الخ

- **تطبيقات في الرياضة :** معدات اراضي الملاعب وكرات الجولف و انواع الكرات الاخرى والنوادي وأحواض السباحة والخوذات الواقية و أجهزة الحماية كلها تقريبا مصنوعة من البوليمر.

نستطيع القول بدون مبالغة، أن المواد البوليمرية تجدها في كل ما يحيط بك . هذا فضلا عن الاستخدامات في بحوث التقنية العالية و المواد الجديدة، و ليس أقلها استخدامها في الخلايا الشمسية.

وما ذكر مجرد أمثلة بسيطة لما نتعامل معه في حياتنا اليومية من البوليمرات، وما خفي واستخدم في الأمور الأخرى أكثر وأعظم حيث لا يوجد شيء يخلو من أجزاء البلاستيكية في صنعها مما يجعل الاستغناء عنها امرا صعبا لان الصناعات البلاستيكية هي صناعة العصر التي تستثمر فيها بلايين الدولارات في مختلف بلدان العالم الغنية والفقيرة على السواء لإنتاج المواد التخليقية . ولذلك فإن عصر البوليمرات يجب أن يكون مقروناً بأبحاث مكثفة عن كيفية التخلص من النفايات المترتبة على ذلك الاستخدام الواسع الانتشار، وعن إمكانية تدويرها.

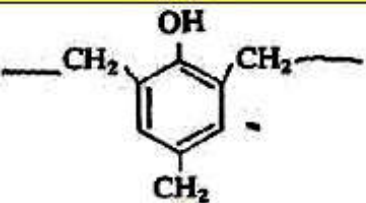
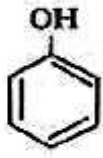
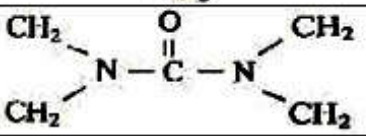
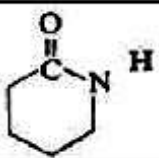
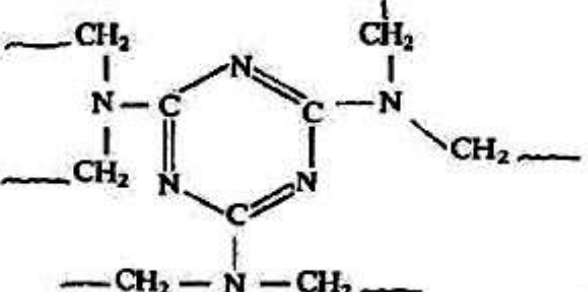
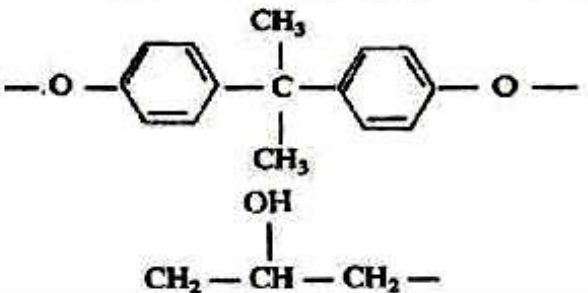
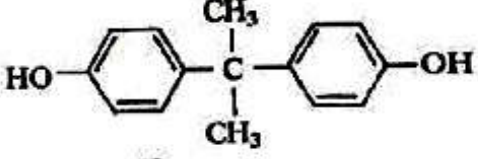
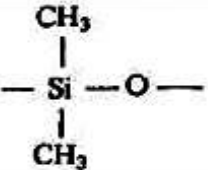
ويبين جدول (1) و(2) بعض البوليمرات المهمة صناعيا والوحدات التركيبية فيها والمونومرات المكونة منها .



جدول ( ) : تركيب بعض بوليمرات الإضافة المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

بوليمرات الإضافة	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
بولي إيثيلين	$-CH_2-CH_2-$	$CH_2 = CH_2$
بولي بروبيلين	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-$	$CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} \begin{array}{l} \diagup \\ H \end{array}$
بولي (كلوريد الفينيل)	$-CH_2-\overset{\overset{Cl}{ }}{CH}-$	$CH_2 = \overset{\overset{Cl}{ }}{CH}$
بولي (كلوريد الفينيلدين)	$-CH_2-\overset{\overset{Cl}{ }}{C}-$	$CH_2 = CCl_2$
بولي ستيرين	$-CH_2-\overset{\overset{C_6H_5}{ }}{CH}-$	$CH_2 = \overset{\overset{C_6H_5}{ }}{CH}$
بولي بيوتاديين	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	$CH_2 = CH-CH=CH_2$
بولي أيزوبوتيلين	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-$	$CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} \begin{array}{l} \diagup \\ CH_3 \end{array}$
بولي أيزوبرين	$-CH_2-CH=\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-CH_2-$	$CH_2 = CH-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C} = CH_2$
بولي كلوروبرين	$-CH_2-CH=\overset{\overset{Cl}{ }}{C}-CH_2-$	$CH_2 = CH-\overset{\overset{Cl}{ }}{C} = CH_2$
بولي (أكريلونتريل)	$-CH_2-\overset{\overset{CN}{ }}{CH}-$	$CH_2 = \overset{\overset{CN}{ }}{CH}$
بولي (ميثيل ميتا أكريلات)	$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-$	$CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} \begin{array}{l} \diagup \\ COOCH_3 \end{array}$
بولي (تترافلوروايثيلين)	$-CF_2-CF_2-$	$CF_2 = CF_2$
بولي (كحول الفينيل)	$-CH_2-\overset{\overset{OH}{ }}{CH}-$	$CH_2 = \overset{\overset{OH}{ }}{CH}$

جدول (٢) : تركيب بعض بوليمرات التكتيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

بوليمرات التكتيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
راتنجات الفينول فورمالدهيد		$\text{HCHO} + $ 
راتنجات اليوريا فورمالدهيد		$\text{HCHO} + \text{NH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$
نايلون - 6	$-(\text{CH}_2)_5 - \text{N} - \text{C}(=\text{O}) -$	
نايلون - 66	$-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
راتنجات الميلامين فورمالدهيد		$\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3 - \text{NH}_2 + \text{HCHO}$
راتنجات الإيبوكسي		 $+ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{Cl}$
بولي (تيرفثالات (الإيثيلين	$\left( \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$ Poly (Ethylene Terphthalate)	$\text{HOCO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{HO} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
بولي سلوكسانات		$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

تابع جدول ( ) : تركيب بعض بوليمرات التكتيف المهمة صناعيا والمونومرات المكونة لها

بوليمرات التكتيف	الوحدة التركيبية	تركيب المونومر أو المونومرات
بولي يوريثانات	$O = C = N \left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \text{---} \text{NCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right)$	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NCO})_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
بولي كربونات	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{O} \text{---}$	$\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} + \text{COCl}_2$
بولي (أكسيد الفينيلين)	$\text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \text{O} \text{---}$	$\text{CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \text{---} \text{CH}_3$
بولي (سلفون)	$\left( \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)$	$\text{HO} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH}$
خلات السليلوز	$\left( \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \right)$	سليلوز
نترات السليلوز	$\left( \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \right)$	سليلوز

## بنية البوليمرات The Texture of Polymers

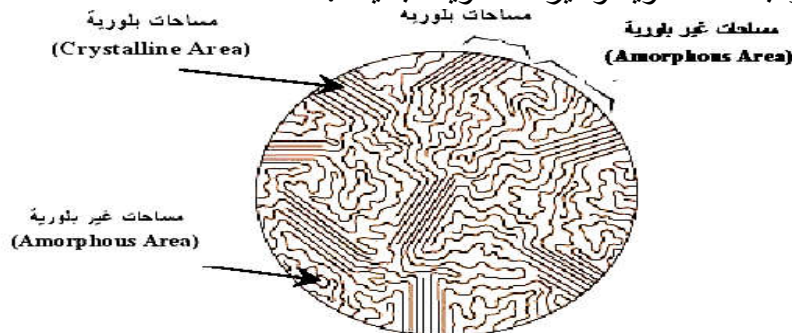
إن البنية الهندسية (Texture) للسلاسل البوليمرية تعتمد على نوع الأواصر التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية ولعل وجود الايزوميرات الفراغية (Stereo Isomers)، أي وجود تراكيب (Cis) و (Trans) (الترانس) في السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك، وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية (Conformation) مختلفة بسبب الدوران حول الأصرة المفردة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر. إن إمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات الهندسية المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (Vulcanization) لغرض زيادة صلابته وتقليل مرونته إلا مثلاً لتقييد حركة السلاسل البوليمرية.

إن الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتماداً كلياً على درجة الحرارة. فلو تصورنا مثلاً منصهر لبوليمر معين، في المنصهر تكون السلاسل البوليمرية حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المنصهر بهيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل. ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم و ثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. فعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (Molding). وعند خفض درجة حرارة المنصهر تنقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية. ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فيتحول البوليمر من منصهر لزج إلى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition Temperature) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) فتتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلبة هشة، أما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي فيمتاز بالمرونة.

### مثال توضيحي :

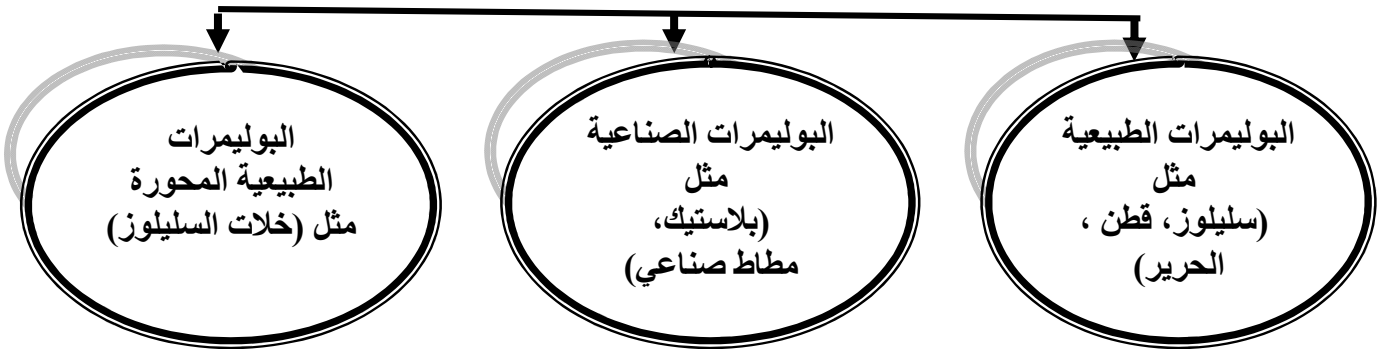
يمكن ملاحظة هذه التغيرات مع المطاط مثلاً، فلو أخذنا المطاط الببوتلي مثلاً، الذي تبلغ درجة انتقاله الزجاجية حوالي ( $T_g = -50^\circ C$ )، ففي درجة حرارة الغرفة ( $25^\circ C$ ) يكون مرناً مطاطياً لأن هذه الدرجة الحرارية هي فوق درجة انتقاله الزجاجية، ولكن عند تبريده بواسطة التبريد المسال إلى ( $-100^\circ C$ ) فيتحول المطاط إلى مادة هشة (Brittle) سهل التكسر ويفقد صفاته المطاطية كلياً.

إضافة إلى الحالة الزجاجية (Glassy state) التي تمر بها البوليمرات فإن بعض البوليمرات تعاني تبلوراً (Crystallization) عند تبريد منصهر البوليمر وخاصة عندما يكون التبريد بطيئاً، إلا أن ظاهرة التبلور في البوليمرات تقتصر فقط على بعض الأصناف من البوليمرات. إذ هنالك متطلبات معينة لحدوث التبلور كالانتظام الفراغي للوحدة المتكررة، وخطية السلاسل البوليمرية (Linearity) وطبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على سلسلة البوليمر. إن التبلور في البوليمرات يكون على هيئة مناطق متبلورة (Crystalline Regions) موزعة بين المناطق غير المتبلورة (Amorphous) ولا يأخذ التبلور أشكالاً هندسية ثابتة كما هو ملاحظ مع بلورات المركبات العضوية وغير العضوية البسيطة.

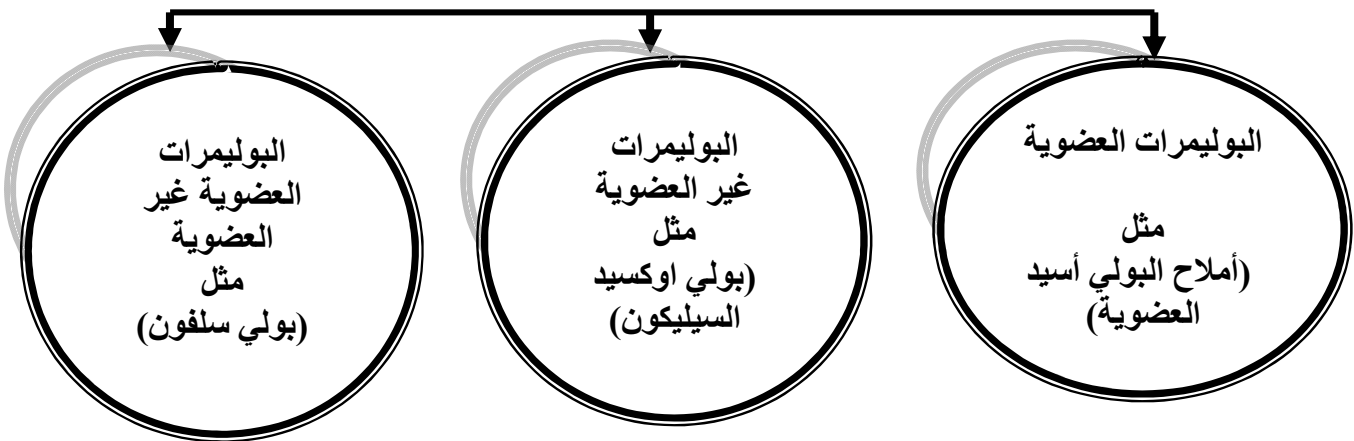


## أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها :Types of Polymers and their Classification

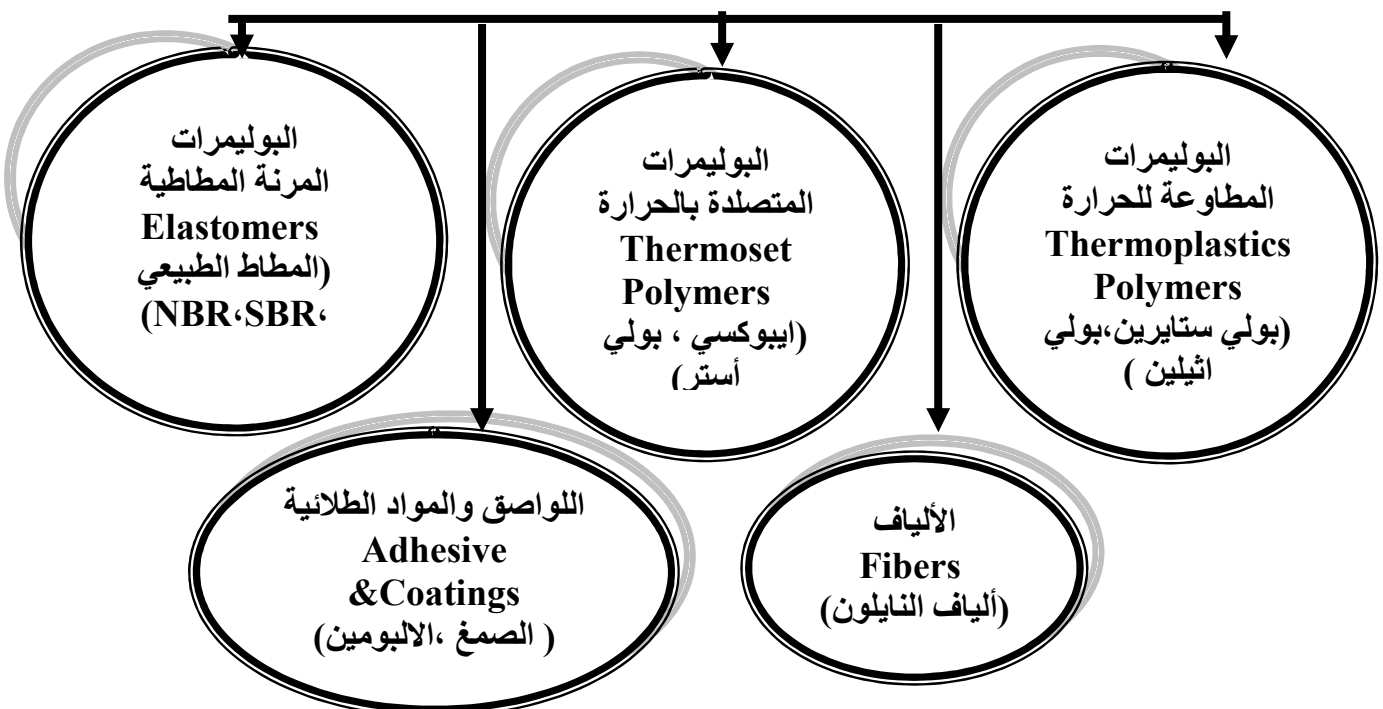
### 1- التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات



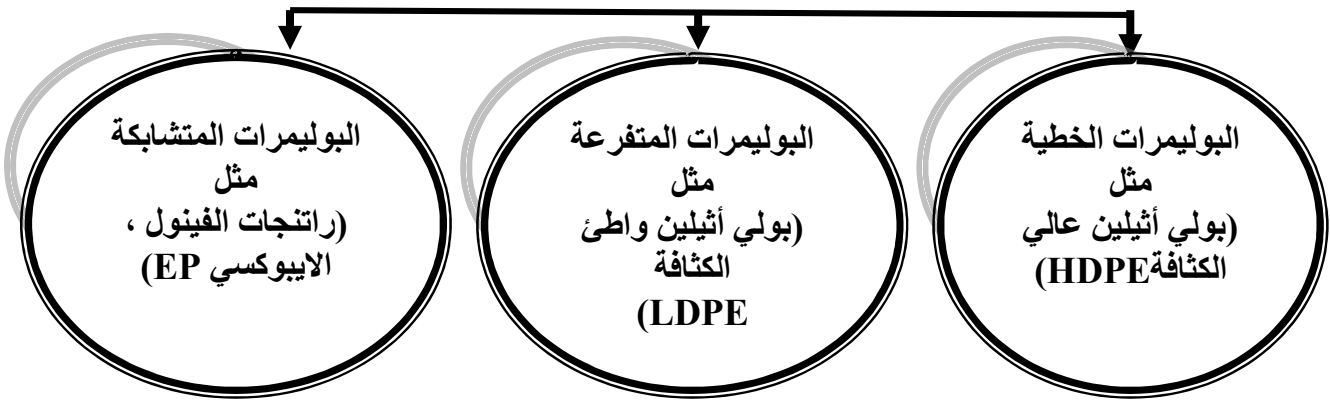
### 2- التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر



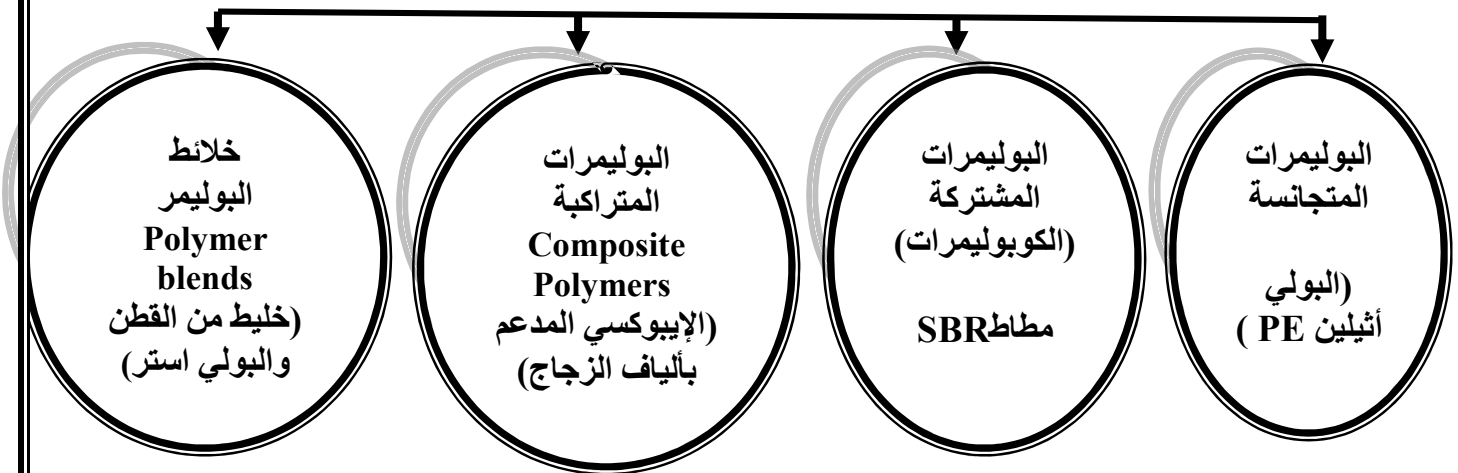
### 3- التصنيف التكنولوجي للبوليمرات



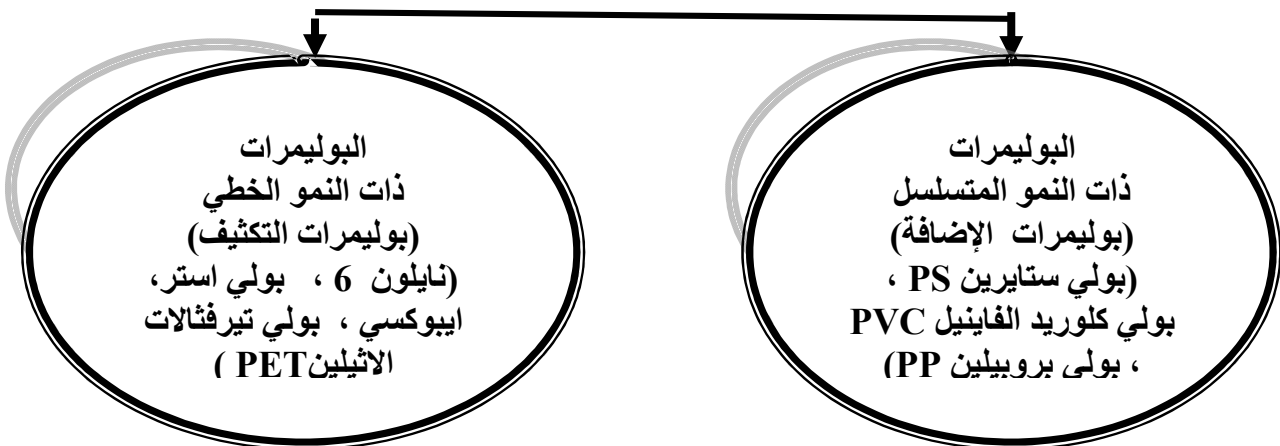
#### 4 - التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر



#### 5 - التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات



#### 6 - التصنيف الكيميائي للبوليمرات المعتمد على ميكانيكية التفاعل





## أولاً: التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات: Classification based on Polymers Sources

### (1) البوليمرات الطبيعية Natural Polymers :

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية وتتكون من مصدر عضوي (Organic) (ناتجة عن الكائنات الحية) ومن الأمثلة على ذلك : السليلوز ، النشا ، الصمغ العربي، القطن ، المطاط الطبيعي ، الحرير ، البروتينات ، الكولاجين ، الأحماض النيكولوية ، الحامض النووي DNA ، الصوف ، الشعر، الجلد ، وغيرها . وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فان استخداماتها محدودة نسبياً .

### (2) البوليمرات المحضرة صناعياً (البوليمرات الصناعية) Synthetic Polymers :

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة ويمكن انتاجها من البترول والغاز الطبيعي وتمثل هذه الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً . وهذه تشتمل على البلاستيكات المختلفة، المطاط الصناعي، والألياف الصناعية وغيرها . وتنقسم هذه البوليمرات إلى :

- أ- بوليمرات عضوية (Organic) مثل البولي أستر ، البولي أميد ، البولي أثيلين ، البولي أكريليك ، البولي كاربونات ، البولي بروبيلين وغيرها .
- ب- بوليمرات غير عضوية (Inorganic) مثل البولي سيليكون.

### (3) البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers : (بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية )

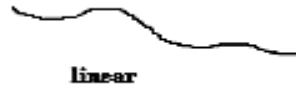
وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجرى عليها بعض التحويلات إما بتغير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمر ، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس . ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة : خلات السليلوز ( Cellulose Acetate ) ، نترات السليلوز ( Cellulose Nitrate ) ، سليلوز مرسب ( فسكوز ) ، صوف صناعي ، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها . ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلات السليلوز كمثال . إن السليلوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر لذلك فان تصنيعه صعب جداً بشكله الطبيعي وذلك بسبب الأواصر الهيدروجينية القوية الموجودة فيه والتي تقلل من ذوبانه وانصهاره . ولكن عند تحويل عدد من مجاميع الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليلوز إلى أسترات الخلات ( بحدود ثلاثة مجاميع أو اقل ) فان خلات السليلوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية وبالنتيجة يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقوق بلاستيكية (Films) وغيرها من الاستخدامات الأخرى .

## ثانياً: التصنيف المعتمد على الشكل البنائي لجزيئات البوليمر

### 1- البوليمرات الخطية Linear Polymers :

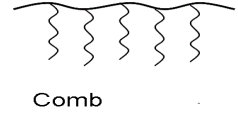
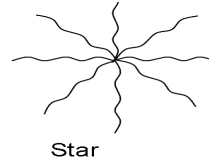
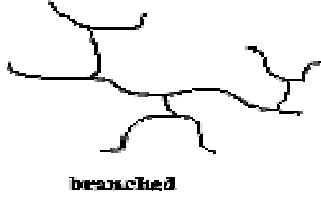
في هذه البوليمرات تكون الوحدات التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل ، تحضر هذه البوليمرات بطرق خاصة. ومن مونومرات معينة تكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى وعادة تذوب في بعض المذيبات الكيميائية وفي الحالة الصلبة وعند درجات الحرارة الاعتيادية توجد بشكل مواد مرنة مطاطية Elastomers ، مرنة Flexible أو زجاجية Glass كما في المواد المطاوعة للحرارة Thermoplastic وتتميز بخواصها الميكانيكية المرغوبة .

ومن الأمثلة على هذه البوليمرات البولي إثيلين العالي الكثافة High density –polyethylene الذي يحضر باستخدام عوامل مساعده من نوع زيكلر- ناتا Ziegler –Natta Catalyst . يكون لهذه البوليمرات سلاسل خطية غير متفرعة كما في الشكل الآتي:



### 2- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers :

البوليمرات المتفرعة تعرف بأنها بوليمرات خطية مع تفرعات لنفس التراكيب الأساسية للسلسلة الرئيسية . تتكون البوليمرات المتفرعة أما بسبب استخدام مونومرات متعددة المجاميع الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية ، تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي وموقعه على سلسلة البوليمر فقد تكون هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية أو بشكل مشطي أو سلمي. كما في الشكل أدناه .



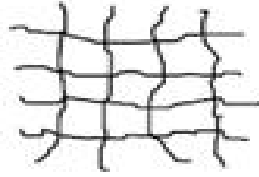
إن لهذه التفرعات تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية كقابليتها على التبلور ودرجة انصهارها ( $T_m$ ) ودرجة انتقالها الزجاجية ( $T_g$ ) وعلى صفاتها الميكانيكية المختلفة.

والبوليمرات المتفرعة تذوب عادة في نفس المذيبات كما في البوليمرات الخطية. وفي الحقيقة تشابه البوليمرات الخطية في الكثير من خواصها لكن تتميز أحيانا عن البوليمرات الخطية بان لها قابلية واطئة على التبلور أو اختلاف لزوجة المحلول أو سلوك تشتت الضوء . البوليمرات المتفرعة ربما تنتفخ في بعض السوائل بدون أن تتحل بشكل تام .

وفي هذا المجال يجب التمييز بين البوليمرات الخطية الحاوية سلاسلها على مجاميع معوضة كحلقة البنزين أو مجموعة المثل أو ذرة الكلور الموجودة في البولي ستايرين والبولي بروبيلين وبولي (كلوريد الفايثيل) على التوالي لان المجاميع المعوضة تعتبر جزءا من الوحدة التركيبية للبوليمر لان التفرع يتكون عادة من عدد من الوحدات التركيبية. ومن الأمثلة على هذه البوليمرات البولي إثيلين المنخفض الكثافة Low Density Polyethylene .

## 2- البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers :

البوليمرات المتشابكة Crosslinked polymers أو البوليمرات الشبكية Network Polymers تكون فيها السلاسل البوليمرية متشابكة مع بعضها ومرتبطة مع بعضها بأكثر من موقع واحد. وقد يكون التشابك بثلاثة اتجاهات لتكوين شبكات مترابطة Network. وتفقد البوليمرات المتشابكة حركتها ولا تنصهر أو تسيل ولا يمكن تشكيلها وإن بعض المواد عادة ما تنتفخ من قبل المذيب، ولكنها لا تذوب. إن لدرجة التشابك تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية، فزيادة درجة التشابك تقل الصفات المطاطية وتزداد القوة والمتانة للمادة وتكون المادة صلبة rigid وتزداد درجة الانصهار وعندما تكون درجة التشابك عالية يصبح البوليمر غير قابل للانصهار وغير موصل للحرارة والكهرباء. ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف : الراتنجات المتصلبة حرارياً Thermosetting Resin مثل راتنج الإيبوكسي والبولي أستر و راتنجات اليوريا فورمالديهايد و الفينول فورمالديهايد ، وغيرها .



Crosslinked

### ثالثاً : التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر

#### 1- البوليمرات العضوية :-

تشمل المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات مثل (الكربون ،الهيدروجين، الأوكسجين، النتروجين ، الهالوجينات ) وقد يكون موقعها في المجاميع الجانبية أو جزء من السلسلة الرئيسية أو تكون ناتجة من مصدر عضوي وتعتبر من أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة مثل : البولي أنيلين ، بولي كلوريد الفايثيل و بولي كحول الفايثيل.

#### 2- البوليمرات غير العضوية :-

تتكون من مركبات غير عضوية أي لا وجود لذرات الكربون في السلسلة البوليمرية المكونة لها وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون فقط أو النتروجين أو الفسفور والنتروجين معا أو البورون والنتروجين . وتمتاز بمقاومتها العالية للحرارة ولفعل المواد الكيماوية . هنالك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت و الفوسفور و السليكون و البورون إلا أن الاستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر عدا بوليمرات السيليكون التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية و البولي سيليكات (أسبستوس) و بولي أوكسيد السيليكون (الزجاج) و غيرها.

#### 3- البوليمرات العضوية – الغير العضوية :

تتكون سلاسلها من ذرات عضوية مثل الكربون والأوكسجين والهيدروجين بالإضافة إلى ذرات العناصر اللاعضوية مثل السيلكون التيتانيوم والحديد وغيرها من العناصر الفلزية اللاعضوية وتكون عددها قليل ودرجة انصهارها عالية لاحتوائها على عناصر لا عضوية وتمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة . مثل البولي سلفون والبولي سيلوكسان .

## رابعاً: التصنيف التكنولوجي للبوليمرات Technological Classification of Polymers

### 1-البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastics Polymers:

تمتاز هذه البوليمرات بانها :

- (أ) ذات سلاسل جزيئية خطية طويلة أو قليلة التفرع وتذوب في المذيبات العضوية
- (ب) صلبة القوام hard عند درجات الحرارة العادية وتكون غير لزجة not tacky وسهلة التعامل وتكون عادة بشكل حبيبات .
- (ج) تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فعند التسخين تلين Soften وتتحول إلى ما يشبه بالعجينة بحيث يمكن تغير هيئتها باليد ، وعند رفع درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تتحول الى منصهرات لزجة . وتربط بين جزيئاتها قوى فاندرفالز الضعيفة وتكون مادة لينه ومرنة ، و عند خفض درجة حرارة المنصهر (التبريد) تسترجع حالتها الصلبة القوية لهذا السبب تسمى هذه البوليمرات بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics .<sup>(د)</sup> لهذا فانها تكون مادة بلورية .
- (هـ) يمكن اعادة تشكيلها او تدويرها
- (و) لها مدة صلاحية غير محددة
- (ز) تكون عادة لينه soft ، ضعيفه weak ، اقل هشاشية less brittle من بوليمرات المتصلده حراريا وذات انفعال عالي عند الكسر
- (ح) تحضر ببلمرة الاضافة
- (ط) تتراوح درجة انتقالها الزجاجي بين  $(T_g < 150^\circ C)$  درجة حراره الغرفه) ، اما درجة انصهارها تتراوح بين  $80-300^\circ C$  .
- ومن الأمثلة على هذه البوليمرات : البولي أثيلين PE ، البولي ستايرين PS ، البولي بروبيلين PP والنايلون .

### 2- البوليمرات المتصلدة بالحرارة Thermoset Polymers:

- ويطلق عليها الراتنجات resins وتكون اقل استخداماً من البوليمرات المطاوعة للحرارة .وتكون عادة على هيئة سائل لاصق او طلاء .
- وهي بوليمرات تمتاز بانها:
- (أ) ذات جزيئات متشابكة ومعقدة التركيب و لاتذوب في المذيبات العضوية
  - (ب) تكون صلبة القوام Hard وتكون لزجة Tacky .
  - (ج) عند التسخين تتشابك السلاسل البوليمرية و تتحلل او تتعفن decompose وتصبح البوليمرات غير ذائبة (في المذيبات الشائعة) وغير قابلة للانصهار(مقاومة عالية تجاه الحرارة) لان السلاسل الجزيئية ترتبط بأواصر تساهمية قوية ويؤدي التشابك إلى إعاقة تبلور الجزيئات وزيادة الطاقة المطلوبة لتحريك مقاطع سلاسل البوليمر، لهذا السبب فان هذه <sup>(د)</sup> البوليمرات تكون عادة غير بلورية
  - (هـ) لايمكن اعادة تشكيلها او تدويرها
  - (و) لها مدة صلاحية محددة
  - (ز) تكون عادة صلبه hard ، قوية strong ، اكثر هشاشية more brittle من البوليمرات المطاوعه للحرارة و ذات انفعال واطيء عند الكسر
  - (ح) تحضر ببلمرة التكثيف
  - (ط) ذات درجات انتقال زجاجي عالي  $(T_g < 300^\circ C)$  ،

وهي بوليمرات رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء وتدخل في كثير من الصناعات الكهربائية والمنزلية

ومن أمثلتها : راتنجات الإيبوكسي EP و بعض راتنجات البولي استر المتشابكة وراتنجات الفينول فورمالديهايد وغيرها

### 3- البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers :

تمتاز بانها :

- (أ) بوليمرات ذات سلاسل جزيئية خطية طويلة مع وجود تشابك قليل في السلاسل .
- (ب) تبدي معدلات انفعال كبيرة عندما تتعرض للإجهاد وبإمكانها استرجاع أبعادها الأصلية عند إزالة الإجهاد
- (ج) تتميز بالاستطالة (Elongation) وقابلية على التمدد والتقلص (Resilience) .
- وان قابليتها لإظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة جزيئات ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث إن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة بوليمر اقل بكثير من مسافة عندما تكون الجزيئة في وضعية ممتدة .
- (د) تكون غالباً غير متبلورة .
- (هـ) تمتاز بانخفاض درجة Tg وتكون عادة تحت درجة استخدام البوليمر ( $T_g >$  درجة حراره الغرفة).

من أمثلتها: المطاط الطبيعي ، مطاط الأثيلين بروبيلين ، مطاط النتريل-بيوتاديين (NBR) ومطاط ستايرين - بيوتاديين (SBR).

### 4- الألياف Fibers :

- وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة والفرش ، ويتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة :
- (أ) القوة والمتانة
  - (ب) قابليتها على التبلور حيث تكون عادة من النوع المتبلور Crystalline Polymer .
  - (ج) مرونة الألياف اقل بكثير مما في البلاستيكات والمواد المرنة .
  - (د) تكون سلاسلها عادة خطية وليست متفرعة ، ويجب أن تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب باتجاه محور الليف لكي تكسبه القوة والمتانة .
  - (هـ) ويجب أن تكون درجة انتقالها الزجاجية مرتفعة نسبياً ( $160^\circ\text{C} < T_g < 260^\circ\text{C}$ ) لكي تقاوم ظروف الاستخدام كالغسل و الكوي وغيرها .
  - (و) ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيها عالية. لذلك يستوجب أن تحتوي سلاسل البوليمر على مجاميع مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها .
  - (ز) تكون هذه البوليمرات ثابتة تجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل المائي تحت ظروف الغسل والاستخدام.
  - (ح) يجب أن تكون قادرة على تقبل الأصباغ ( لها قابلية جيدة للصبغة) .
  - (ي) ذات قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن العرق لتبديد الشحنات المستقرة الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم.

ومن أهم بوليمرات هذا الصنف هي النايلون ( البولوي أميدات) والبولوي أسترات الخطية وبولي أكريلونتريل (الألياف الأكريلية) والبولوي بروبيلين وغيرها .

### 5- اللواصق والمواد الطلائية Adhesive and Coating :

- تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواضع لاصقة ومواد طلائية . إن نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة لان الالتصاق في هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائي لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين .
- أما إذا كانت السطوح غير نفاذة كالمعادن والزجاج وغيرها ففي هذه الحالة يجب أن يكون البوليمر حاوياً على مجاميع مستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة . ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة هي : البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربي والصمغ الحيواني والمطاط والألبومين والدكستريين والنشأ والبولوي أميدات وبولي فاينيلات وبولي سيليكونات وبولي أسترات والمطاط الصناعي ( مطاط النتريل ومطاط النيوبرين ) وغيرها .

## خامساً : التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

### أ- البوليمرات المتجانسة Homopolymers :

تتكون من نوع واحد من الوحدات المتكررة مثل البولي إثيلين و بولي تيرفتالات الإثيلين

### ب- البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers :

تتكون من أكثر من نوع واحد من الوحدات المتكررة مثل مطاط الستايرين بيوتاديين ( SBR )

### ج- البوليمرات المترابطة Composite Polymers :

تتكون من نوعين من المكونات أو أكثر وتتكون من طورين أو أكثر أي أنها غير متجانسة وهي تتكون من إضافة بعض المواد الي البوليمرات المتجانسة بغية تغيير بعض خواصها وإدخال صفات جديدة على البوليمر

وهناك أنواع مختلفة من الإضافات

- 1- المائتات : تكون عادة مواد صلبة تعمل على زيادة صلادة البوليمر مثل الزجاج ، الرمل ، الكربون الاسود
- 2- الملدنات : عبارة عن سوائل ذات درجات غليان عالية تعمل عند إضافة الملدنات للبوليمر تقل صلابتها وتزداد مرونتها وتتنخفض درجة انتقالها الزجاجية ودرجة انصهارها
- 3- تكون بعض الإضافات على هيئة اسلاك معدنية

### د- الخلطات البوليمرية Polymer blends :

يتكون هذا الصنف من البوليمرات من مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجا فيزيائيا ، مثل مزيج من القطن و البولي استر أو الصوف والاكريلك أو النايلون والقطن . ومن الأمثلة على ذلك البولي ستايرين القابل للتمدد وهو مزيج من البولي ستيرين و البولي بيوتاديين.

## العوامل المحددة لصفات البوليمر :

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهي:

### 1- الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular Weight of Polymer

يعتبر من الخصائص المهمة جداً للبوليمرات وتعتمد عليه معظم خواص البوليمر الفيزيائية والخواص الميكانيكية ، إضافة إلى الاستخدامات التكنولوجية للبوليمر.

وان قوة البوليمرات ومتانتها ومرونتها تعود إلى تداخل وتشابك السلاسل البوليمرية الطويلة مع بعضها ، عليه يلاحظ إن البوليمرات التي تكون أوزانها الجزيئية أقل من 10.000 لا تتسم بخصائص القوة أو المتانة ، لذلك فان البوليمرات المهمة صناعياً يجب أن تكون لها أوزان جزيئية أعلى من هذا الحد وتتراوح عادة بين ( 25.000 و 80.000 ) ويعتمد ذلك على نوع البوليمر واستخداماته. فنجد مثلاً إن البوليمرات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية جداً ، بينما تحتاج استخدامات اللصاق (Adhesive) إلى بوليمرات ذات أوزان جزيئية أوطأ نسبياً لذلك تعتبر عمليات السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات أثناء إنتاجها مهمة جداً. والبوليمرات المتشابكة بصورة عامة لها أوزان جزيئية عالية نتيجة لزيادة تركيز المونومرات في السلسلة الرئيسية.

إن الوزن الجزيئي العالي للبوليمر يجعله غير قابلاً للذوبان في المذيبات وذات قوة ومواصفات عالية والعكس صحيح حيث إن الأوزان الجزيئية الواطئة تكون سهلة الكسر وهشة ولها القابلية للذوبان في المذيبات ويمكن أن تكون سائلة. يكون الوزن الجزيئي للبوليمرات عادة غير متجانس ، وإن السلاسل البوليمرية تختلف في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها ، وبالتالي لا تمتلك نفس الوزن الجزيئي وان طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة واطئة الوزن الجزيئي . وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى لهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية Average molecular weight لجميع السلاسل . وهناك ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات وهي : المعدل العددي للوزن الجزيئي Number Average molecular weight (  $\bar{M}_n$  ) و المعدل الوزني للوزن الجزيئي Weight Average molecular weight (  $\bar{M}_w$  ) و المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي Viscosity Average molecular weight (  $\bar{M}_v$  ) .



## 2- طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية Nature of polymeric molecular chain

إن تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام.

وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقيّة في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية، أو أن البوليمرات التي تحتوي على الرابطة الإيثيرية (C-O-C) ether linkage تمنح المادة قابلية المرونة elasticity وسهولة اللوي flexibility دون أن تنقطع، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط.

إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة Crystalline Structures .

## 3- القوى الجزيئية في البوليمرات Molecular Forces

إن القوى الضمنية أي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها تسمى (Intermolecular forces)، أما القوى المؤثرة بين الجزيئات تسمى (Intramolecular forces) وتؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة، أي إن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها، وتوجد على أنواع كما يأتي:-

### النوع الأول :

**القوى أو الأواصر الأولية :** وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية **Covalent Bonds** الغالبية المطلقة في معظم البوليمرات وهذه الأواصر هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها .

### النوع الثاني :

**القوى الثانوية Secondary Forces :** وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. وتختلف عن القوى الأولية بكونها أقل طاقة وتأثيراً منها . ولهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية .

هناك نوع آخر من الارتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي Entanglement للسلاسل البوليمرية الطويلة .

وتوجد في بعض البوليمرات غير العضوية Inorganic Polymers والشبه عضوية Semi Organic Polymers نوع من الأواصر التناسقية **Coordination Bonds** والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى .

أما الأواصر الأيونية **Ionic Bonds** فإنها غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات أي تشابك سلاسلها مع بعضها وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية Natural Resins لغرض تكوين بوليمرات متشابكة Crosslinked Polymers وقد ادخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات Ionomers ، إذ تمتاز هذه المواد بصفات ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها للتلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية و كإصاق طبية Plasters وفي صناعة الأحذية .

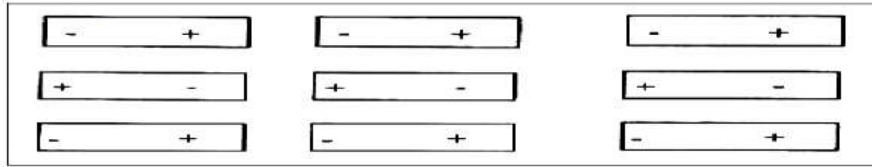
أما الأواصر الفلزية (فلز- فلز) **Metallic Bonds** فإنها غير مألوفة لحد الآن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضوية المعدنية Organic metallic (فلز- مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين Metalocene Polymers ، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فثالوسيانين Polyphthalocyanene .

## \* أنواع القوى الثانوية ( قوى فان درفالز ) الموجودة بين جزيئات البوليمرات :

توجد أيضا أنواع مختلفة من القوى الثانوية Secondary Forces بين جزيئات البوليمرات وتعرف في بعض الأحيان هذه القوى الثانوية بقوى فان درفالز Van der Waals وتدعى أحيانا بالقوى بين الجزيئات Intra Molecular Forces . ويعتبر فان درفالز أول من أشار إلى وجود مثل هذه القوى الثانوية بين الجزيئات ومن هذه القوى الثانوية :

### أ- قوى الاستقطاب (ثنائي القطب) Dipole Forces

تنجم عن هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر ، يكون لمثل هذه الجزيئات أو المجاميع عزم قطبي Dipole Moment أي يكون لها شحنات كهربائية متساوية ولكنها مختلفة الشحنة . وعندما تكون المسافات كبيرة فان مثل هذه الجزيئات تعمل كأى نظام متعادل كهربائيا. ولكن عندما تكون الجزيئات قريبة جدا أي بحدود المسافات الجزيئية فان الشحنات تصبح قريبة بما فيه الكفاية لإحداث قوى تجاذب بين الجزيئات وان هذا النوع من القوى يعتمد على تراصف الأقطاب وقوة الشحنة و درجة الحرارة .



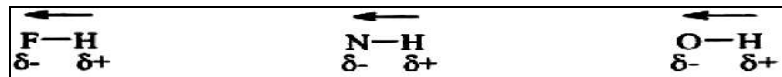
### ب - قوى الحث Induction Forces

ويعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر ، إذ تؤثر هذه المجاميع على ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي إلى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات أو المجاميع . عندما تخلق مادتان إحداها قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. ومن الجدير بالذكر إن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة .

### ج- الأواصر الهيدروجينية Hydrogen Bonds

توجد هذه الأواصر بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج الكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. ومن أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكربوكسيل (COOH-) ومجاميع الاميدات (CONH<sub>2</sub>-) والأمينات (NH<sub>2</sub>-) و الهيدروكسيل (OH-) و(HF-) غيرها.

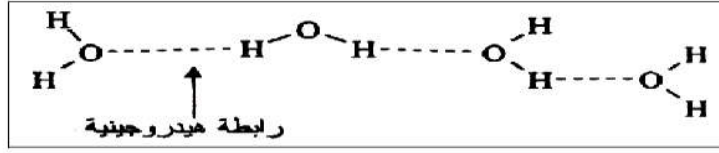
وتكون هذه المجاميع قوية الاستقطاب بفضل السالبة الكهربائية العالية لذرات الأوكسجين والنيتروجين و الفلور حيث ستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً كما يلي :



تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة. ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية. ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالي (5) كيلو سعر للمول الواحد وهي طاقة الرابطة الهيدروجينية وتمثل بشكل منقط لتمييزها عن الرابطة العادية:



وبالطريقة نفسها تستطيع جزيئات الماء او الكحول من تكوين الروابط الهيدروجينية كما يأتي:



إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية . وتتراوح طاقة الأصرة الهيدروجينية بين (12.6- 29.4 KJ /mol) ويتراوح المدى الذي تعمل ضمنه هذه الأواصر بين  $(2.4-3.2) \times 10^{-8}$  cm .

#### د - قوى فان درفالز (Vander Waals Forces)

يمكن تقسيم هذه القوى إلى نوعين هما:

##### 1- قوى فان درفالز للجذب (Vander Waals Attraction Forces)

وتسمى أحياناً بقوى لندن London Forces وأحياناً بقوى الانتشار (المشتتة) Dispersion Forces.

وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربية مؤقتة على الجزيئات.

ويرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن ، إلا إن محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر ، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الالكترونية المختلفة التي تتخذها الالكترونات حول نواة كل ذرة والتي تؤدي إلى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزيئة وان هذا يؤثر على توزيع القيمة الالكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الانتشارية . إن هذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات، إلا إن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية وان هذه القوى لا تعتمد على درجة الحرارة.

##### 2- قوى فان درفالز للتنافر (Vander Waals Repulsion Forces)

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 درفالز بين أن الجزيئات و الذرات تتقارب في حدود معينة بحيث تصل إلى حد يصبح أي تقارب إضافي يؤدي إلى التنافر، وذلك بسبب تنافر النوى الموجبة للذرات. إن نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة والتي عندها يبدأ التنافر بين الذرات المتقاربة تدعى بنصف قطر فان درفالز (Vander Waals's Radius) . عند تقارب الذرات من بعضها بحيث تتعدى أنصاف أقطار فان درفالز يحدث تنافراً يدعى بقوى فان درفالز للتنافر.

## تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymer

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات مستخدمة في الوقت الحاضر ، أنواع منها مألوفاً على النطاق التجاري والأخرى في مجال العلوم الصرفة . ومن الطرق المختلفة لتسمية البوليمرات هي:

### أولاً: التسمية المبنية على مصادر البوليمرات Nomenclature based on polymer sources

تعتبر تسمية البوليمرات نسبة إلى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد . تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي - Poly قبل الاسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر . فالبوليمرات المحضرة من الإثيلين ، بروبيلين ، ستايرين ، بيوتاديين تسمى بالبولي إثيلين ، بولي بروبيلين ، بولي ستايرين ، بولي بيوتاديين على التوالي .

أما عندما يتكون اسم المونومر من أكثر من مقطع واحد فعندئذ يجب إحاطة اسم المونومر بقوسين لتفادي الارتباك الذي قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات ، بالرغم من أن مثل هذا الغموض لا يحصل عند تسمية البوليمر باللغة العربية كما هو الحال عند تسميته باللغة الانكليزية ، فمثلاً Polyethylene oxide باللغة الانكليزية قد يعني أحد التركيبين التاليين :



أما باللغة العربية فيكون لها اسمان متميزان كلياً حتى بدون الأقواس ، ولكن يجب وضع الأقواس في حالة تعدد المقاطع في اسم المونومر

$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	بولي ستايرين Poly Styrene
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	بولي (ألفا ميثيل ستايرين) Poly (alpha-methylstyrene)
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n$	بولي (كحول الفينيل) Poly (vinyl alcohol)

فالبوليمر المحضر من 6- أمينو حامض الكبرويك 6- aminocaproic acid يسمى بولي (6- أمينو حامض الكبرويك) (Poly (6-aminocaproic acid)). يلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الإضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومر واحد. أما في حالة تعدد المونومرات التي يحضر منها البوليمر فتصبح هذه الطريقة معقدة وغير مرغوبة بالرغم من أن البعض يقترح إتباع نفس الطريقة السابقة ويوضع مقطع -كو- (Co) بين المونومرات المتكون منها البوليمر .

مثال : يمكن تسمية البولي أستر المتكون من إثيلين الكلايكول Ethylene Glycol وحامض التيرفثاليك Terphthalic Acid كما يلي :

بولي (إثيلين كلايكول - كو- حامض التيرفثاليك) (Poly(ethyleneglycol-co-terphthalic acid))  
إلا إن تسمية هذه البوليمرات بهذه الطريقة تكون:

- 1- صعبة وغير مفهومة.
  - 2- والصعوبة الأخرى التي تواجهها هذه الطريقة هو إن بعض البوليمرات تسمى نسبة إلى مونومرات قد يبدو بان المونومر محضر منها . إلا انه محضر في الحقيقة من مونومرات أخرى .
- مثال آخر : إن البولي (كحول الفينيل) Poly (vinylalcohol) يبدو انه محضر من كحول الفينيل إلا انه في الحقيقة يحضر من خلاص الفينيل لتكوين بولي (خلاص الفينيل) Poly (vinylacetate) ثم يجرى للبوليمر الناتج تحلل لتكوين بولي (كحول الفينيل).

## ثانياً: التسمية المبنية على أساس تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر

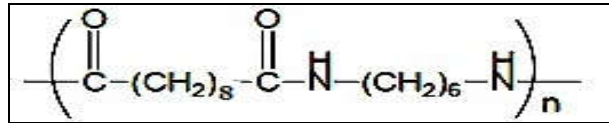
## Nomenclature based on the structure of repeating unit of polymer

يمكن تسمية البوليمرات نسبة إلى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر ، بهذه الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونومرين أو أكثر . تجري هذه التسمية بوضع كلمة ( بولي ) قبل قوس يحتوي على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر .

## مثال توضيحي :

البوليمر المحضر من هكسامثيلين داي أمين Hexamethylenediamine  $(H_2N-(CH_2)_6-NH_2)$

وحامض السباسيك Sebasic acid  $(HOOC-(CH_2)_8-COOH)$  يسمى نسبة إلى الوحدة التركيبية التي هي أميد والتي لها التركيب التالي :

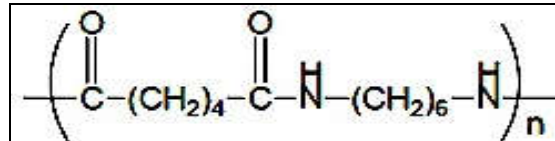


فيكون اسم البوليمر كالآتي : بولي ( هكسا مثيلين سبساميد ) Poly(hexamethylenesebasamide)

## مثال آخر:

البوليمر المحضر من هكسامثيلين داي أمين Hexamethylenediamine  $(H_2N-(CH_2)_6-NH_2)$

وحامض الأديبيك Adipic acid  $(HOOC-(CH_2)_4-COOH)$  يسمى نسبة إلى الوحدة التركيبية التي هي أميد والتي لها التركيب التالي :

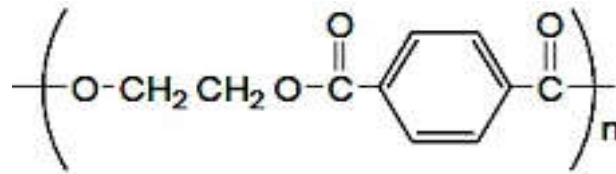


فيكون اسم البوليمر كالآتي : بولي ( هكسا مثيلين أدياميد ) Poly(hexamethylene adipamide)

## مثال آخر:

البوليمر المحضر من كلايكلول الاثيلين  $HO-CH_2-CH_2-OH$  وحامض التيرفثاليك

يسمى نسبة إلى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج والتي هي أستر لها التركيب التالي :



فيكون اسم البوليمر الناتج كالآتي : بولي (تيرفثالات الاثيلين) Poly (ethyleneterphthalate) .

إن هذه الطريقة للتسمية صعبة التطبيق بالنسبة للبوليمرات التي لها تراكيب كيميائية معقدة غير إنها مألوفة بالنسبة لمعظم البوليمرات المهمة صناعياً .

### ثالثاً: التسميات التجارية أو التسميات المألوفة Trade and Known Names

لقد أصبحت التسميات التجارية أكثر ألفة وشيوعاً في الاستعمال حتى من التسميات العلمية بالرغم من إن بعض التسميات التجارية ليست لها أية علاقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر . وان التسميات التجارية بشكل عام تنقصها الدقة العلمية فإنها لا تعطي تفاصيل عن التركيب الكيميائي للبوليمر ، وتستعمل التسميات التجارية بكثرة لسهولة ولتعقيد التسمية العلمية للكثير من البوليمرات .

وقد يكون لنفس البوليمر أسماء تجارية مختلفة من شركات منتجة مختلفة .  
فمثلاً : البوليمرات المحضرة من الفينول و الفورمالديهايد تدعى أحياناً ببوليمرات الفينول فورمالديهايد أو الراتنجات الفينولية Phenolic resins أو الفينوبلاست Phenoplast .

وقد تستعمل أسماء تجارية لا علاقة لها مطلقاً بتركيب البوليمر .

فمثلاً: يدعى البولي (تترافلوروايثيلين) Polytetrafluoroethylene بالتفلون Teflon، ويدعى البولي (أكريلونتريل) Polyacrylonitrile بالبريسبكس Persepex أو أورلون Orlon أو أكريلان Acrylan أو PAN. ويوجد للبولي أثيلين إثنا عشر اسماً تجارياً منها آلثون Alathon وفيليبس Philips ودابلون Dylan و دوبد doped و Marlex و Aramco .. الخ

#### مثال توضيحي:

تدعى البوليمرات المشتقة من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والداي أمينات Diamines ، والمعروفة علمياً تحت اسم البولي أميدات بالنيلون Nylon نسبة إلى التسمية التي أطلقها مكتشفها الأول كاروثرز Carothers الذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون في الداي أمين والحامض بأرقام تلي كلمة نايون على التوالي .  
فمثلاً:

\* نايون - 6 : تعني ان البوليمر مكون من الكابرولاكتام او (6-امينو حامض الكبرويك (6-aminocaproic acid)

\* نايون- 66 : بولي (هكسا ميثيلين اديباميد)

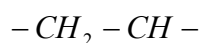
\* نايون- 106 : بولي (هكسا ميثيلين سباساميد)

### رابعاً: التسميات المبنية على النظام العالمي Nomenclature based on IUPAC

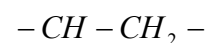
نظراً لتعدد التسميات المستعملة للبوليمرات ولتزايد عدد البوليمرات المحضرة صناعياً فقد أصبح من الضروري إيجاد نظام عام لتسمية البوليمرات أسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية . وقد ارتأت اللجنة العالمية لتسمية البوليمرات IUPAC Macromolecular nomenclature Commission عام 1973 إلى وضع أسس وقواعد عامة لتسمية البوليمرات كما هو الحال في تسمية المركبات العضوية .

إن هذا النظام في التسمية غير مألوف لدى الكثيرين وغير متبع لحد الآن إلا في عدد قليل من الكتب الدراسية، إلا أنها الطريقة الوحيدة في الوقت الحاضر المتبعة في المراجع العلمية والدوريات والمجلات العلمية والمعاجم العلمية.

في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة في سلسلة البوليمر حيث يمكن لكل بوليمر اختيار نوع واحد أو أكثر من الوحدات المتكررة فمثلاً البولي بروبيلين يمكن اختيار نوعين من الوحدات التكوينية .



و



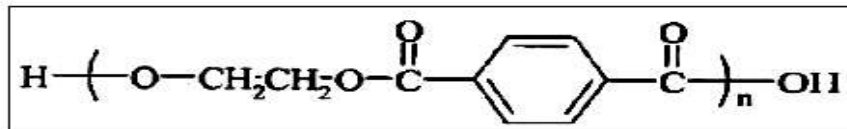


وقد وضعت بعض القواعد والأسس التي يجب مراعاتها عند اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمر بهذه الطريقة أهمها ما يلي :-

أ) إذا كانت في السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية في ترقيم ذرات الوحدات المتكررة ولكي يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفي حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات في السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية في الترقيم كما يأتي :

O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Hg  
وإن هذا الترتيب مأخوذ من تسلسل مواقعها في الجدول الدوري.

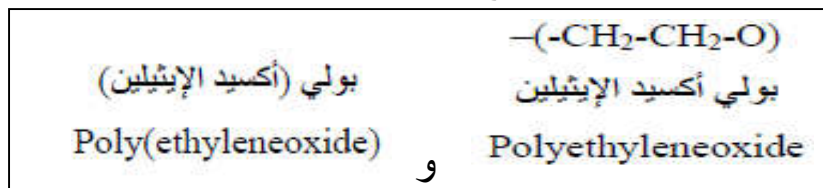
ويمكن تسمية بولي (تيرفتالات الاثيلين) Poly(ethyleneterphthalate) حسب هذه الطريقة كما يلي :



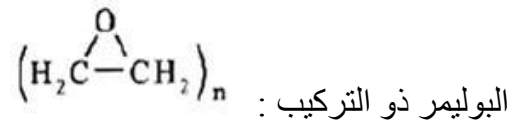
**Poly (oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl**

**بولي (أوكسي إيثيلين - أوكسي - تيرفتالويل).**

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

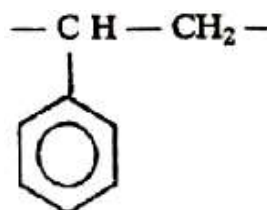


فان التسمية الأولى Polyethyleneoxide بدون استخدام الأقواس - قد لاتعني البوليمر المعني ، بل تعني



والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظ هي الارتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات ، فمثلا قد يعبر عن البولي ستايرين Polystyrene بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعني بولي سلفونات (PS) أو قد يعني بولي سايلوسكان Polysiloxanes (PS) .. وغيرها لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة في الكتابات العلمية.

ب) عند تسمية المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة يجب أن تختار المجاميع الأقل عددا من حيث المقاطع وأبسطها ، فيكون للبولي ستايرين ذي الوحدة المتكررة :

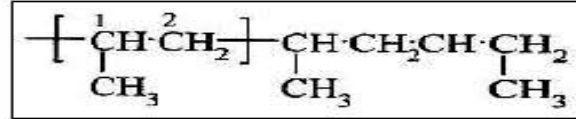


**التسمية التالية : بولي (1- فنيل أثيلين) Poly(1-phenylethylene)**

وليس : بولي (بنزيلدين ميثيلين) Poly(benzylidinemethylene)

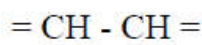
ولا بولي (1- فنيل داي ميثيلين) Poly ( 1- phenyldimethylene)

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

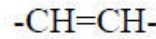


بولي (١ - ميثيل - إيثيلين)  
Poly(1-methylethylene)

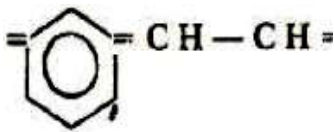
(ج) اختيار الوحدة المتكررة الثنائية التكافؤ (Bivalent) في سلسلة البوليمر وتفضل على الوحدات المتكررة المتعددة التكافؤات كما مبين أدناه:



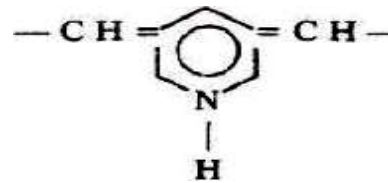
مفضلة على الوحدة المتكررة



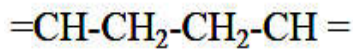
الوحدة المتكررة



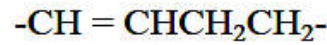
مفضلة على الوحدة المتكررة



والوحدة المتكررة



مفضلة على الوحدة المتكررة

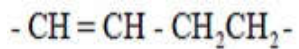


والوحدة المتكررة

(د) يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين المتكررة بالمونومر الذي حضر منه البوليمر .



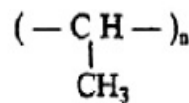
(هـ) لا يجوز تجزئة وحدة التكوين المتكررة بل يفضل اختيار أكبر الوحدات المكونة للوحدة المتكررة وتسمية بقية الوحدات أو المجاميع كوحدات ثانوية .



فمثلاً يسمى البولي بيوتادايين ذي الوحدة المتكررة التكوينية التالية :

بولي (1- بيوتينيلين) Poly (1- Butenylene)

وليس بولي (2- بيوتينيلين) Poly (2- Butenylene) لان الأصرة المزدوجة يجب أن تحمل اصغر رقم ممكن ، ولا بولي (فانيلين إثيلين) Poly (Vinylene ethylene) لأنه تم تجزئة الوحدة المتكررة إلى وحدات اصغر ولتكون اسم الوحدة المتكررة من مقطعين إذ يفضل اختيار الوحدة المتكررة ذي المقطع الواحد او التسمية ذي اقل عدد من المقاطع .



بولي (إثيليدين) Poly(ethylidene)

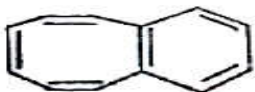
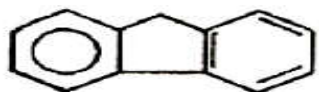
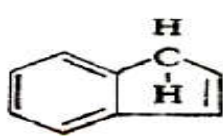
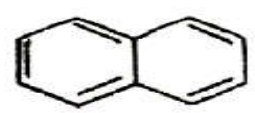
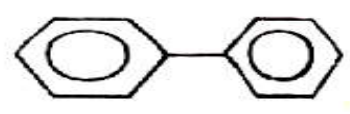


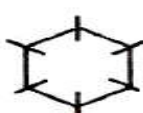
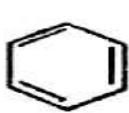
فتكون تسمية البوليمر ذو التركيب :

وليس بولي (مثيل ميثيلين) Poly (methyl methylene) وذلك لتعدد مقاطع الوحدة المتكررة في التسمية الثانية .

و) عند اختيار الوحدة المتكررة التكوينية للبوليمرات المحتوية على التراكيب الاروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكربونية يجب أن يكون ترتيبها في الوحدة المتكررة على النحو التالي:

التراكيب الاروماتية ثم الحلقية ثم السلاسل المفتوحة . وهذه تتباين في أفضليتها من حيث عدد الحلقات في المركب وكبر حجم الحلقة وبازدياد عدد ذرات الكربون المشتركة بين الحلقات وكما قل عدد ذرات الكربون المهدرجة .

وندرج بعض الأمثلة على هذا النوع من الأفضلية بالنسبة للمركبات الاروماتية والحلقية .

السبب	الأقل تفضيلاً	الأكثر تفضيلاً
عدد الحلقات		
كبر حجم الحلقات		
عدد ذرات الكربون المشتركة		
نسبة الى قلة عدد ذرات الكربون المهدرجة	 > 	 >


جدول (1) : أمثلة على بعض أنواع التسمية المألوفة لبعض البوليمرات المهمة صناعياً إضافة إلى التسمية العالمية حسب طريقة (IUPAC) (يوباك)

ترتيب البوليمر	الاسم المألوف	التسمية حسب IUPAC
$(-CH_2CH_2-)_n$	بولي إيثيلين أو الأتون Alathon	بولي إيثيلين
$(-CH(CH_3)CH_2-)_n$	بولي بروبيلين أو Herculon	بولي بروبيلين
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (-C-CH_2-)_n \\   \\ CH_3 \end{array}$	بولي أيزوبوتيلين او مطاط البيوتل butyl rubber	بولي (1،1-داي مثيل إيثيلين)
$(-CH=CHCH_2CH_2-)_n$	بولي بيوتاديين ، مطاط ، Buna S	بولي (1-بيوتينيدين)
$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ (-CH=CHCH_2-CH_2-)_n \end{array}$	بولي أيزوبرين	بولي (1-مثيل-1-بيوتينيدين)
$(-CH-CH_2-)_n$	بولي ستايرين او ستايرفوم Styrofoam	بولي (1-فينيل إيثيلين)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ (-CH-CH_2-)_n \end{array}$	بولي (أكريلونتريل) او بريسكس أو Orlon او أكريلان PAN-Acrilan	بولي (1-سيانو إيثيلين)

#### ملاحظات مهمة في تسمية البوليمرات :

- $CH_2=CH-$  أو  $-CH-CH_2-$  تسمى مجموعة الفينيل
- $CH_2=CH-CH_2-$  تسمى مجموعة الأليل
- $-CH_2-$  تسمى مجموعة الميثيلين مثل  $(CH_2)_6$  يسمى هكسا ميثيلين
- $-CH_3$  تسمى مجموعة الميثيل

-  تسمى مجموعة الفينيل

-  تسمى مجموعة الكربونيل
- $R-NH_2$  أمين أولي ،  $R_2-NH$  أمين ثانوي ،  $R_3-NH$  أمين ثالثي

- $R-C(=O)-NH_2$  أميد أولي ،  $R-C(=O)-NHR$  أميد ثانوي ،  $R-C(=O)-NR_2$  أميد ثالثي

- $R-C(=O)-OH$  مجموعة الكربوكسيل ، فعند تسميتها حسب نظام العالمي مثل : حامض إدييك فيسمى إديويل ، حامض التيرفثاليك يسمى تيرفثالويل

- إذا وجدت هذه الذرات في تركيب البوليمر فتسمى كالاتي (F- فلورو ، Cl - كلورو ، B- برومو ، -NO<sub>2</sub> نايترو ، -NH<sub>2</sub> أمينو ، -OH هيدروكسي ، -O- أوكسي ، -CN سيانو ، -CH<sub>3</sub>COO- أسيتوكسي ، -OCH<sub>3</sub> ميثوكسي)




تابع لجدول (1)

ترتيب البوليمر	الإسم المؤلف	التسمية حسب IUPAC
$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n$   OH	بولي (كحول الفينيل) Poly (vinyl alcohol)	بولي (1- هيدروكسي إيثيلين) Poly (1- hydroxy ethylene)
$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n$   OOCCH <sub>3</sub>	بولي (خلات الفينيل) Poly (vinyl acetate) او vinylite او (PVAc)	بولي (1- اسيٲوكسي إيثيلين) Poly (1- acetoxv ethylene)
$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n$   Cl	بولي (كلوريد الفينيل) Poly (vinyl chloride) او Naugahyde-Koroseal, PVC	بولي (1- كلورو إيثيلين) Poly (1- chloroethylene)
$\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ -(\text{C}-\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{F} \end{array}$	بولي (فلوريد الفينيلدين) Poly (vinylidene fluoride)	بولي (1,1- داي فلورو إيثيلين) Poly (1,1-diflouroethylene)
$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$	تفلون Teflon او PTFE	بولي (تٲرافلورو إيثيلين) Poly (tetraflouro ethylene)
$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n$   COOCH <sub>3</sub>	بولي (أكريلات الميثيل) Poly(methyl acrylate)	بولي [1- (ميٲوكسي كربونيل)- إيثيلين] Poly [1-(methoxy carbonyl)ethylene]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -(\text{C}-\text{CH}_2)_n \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	بولي (ميٲيل ميٲا أكريلات) Poly(methyl Methacrylate) او lucite , Plexiglas	بولي [1-(ميٲوكسي كربونيل)-1-ميٲيل إيثيلين] Poly[1-(methoxycarbonyl)-1-methylethylene]
$(-\text{O}-\text{CH}_2)_n$	بولي فورمالدهيد	بولي (أوكسي ميٲيلين)
$(-\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n$	بولي (أوكسيد الإيثيلين)	بولي (أوكسي إيثيلين).
$\text{---} \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{---}$	بولي (أوكسيد الفينيلين)	بولي (أوكسي - ١, ٤ - فينيلين) Poly (oxy-1,4-phynylene)
$(-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})-)_n$	داكرون Dacron, مايٲلار Maylar تيريلين Terylene او Avisco, Jetspun , Zantrel	بولي (أوكسي إيثيلين أوكسي تيرٲٲا لويل) Poly (oxyethylene oxy terephthaloil )
$\text{---} \text{N}(\text{H}) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{---}$	نيلون - 66	بولي (الامينو هكسا ميٲيلين امينو اديٲويل) Poly (amino methylene amino adipoil)
$\text{---} \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_5 - \text{---}$	نيلون - 6	بولي [الامينو (1-أوكسو هكسا ميٲيلين)] Poly (amino -1- oxohexamethylene)
$\text{---} \text{N}(\text{H}) - (\text{CH}_2)_6 - \text{N}(\text{H}) - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_8 - \text{C}(=\text{O}) - \text{---}$	نيلون - 106	بولي (الامينو هكسا ميٲيلين امينو سباٲويل) Poly (amino methylene aminoSebaspoil)

الجدول التالي يوضح تراكيب سلسلة البوليمر وتسميته

Table Selected chain polymer structures and nomenclature

Structure	Name	Where Used
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right)_n$	"Vinyl" class	
R = —H	Polyethylene	Plastic
R = —CH <sub>3</sub>	Polypropylene	Rope
R = — 	Polystyrene	Drinking cups
R = —Cl	Poly(vinyl chloride)	"Vinyl," water pipes
$\text{R} = \text{—O—C(=O)—CH}_3$	Poly(vinyl acetate)	Latex paints
R = —OH	Poly(vinyl alcohol)	Fiber
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O=C—O—R}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}} \right)_n$	X = —H, acrylics X = —CH <sub>3</sub> , methacrylics	
X = —H, R = —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Poly(ethyl acrylate)	Latex paints
X = —CH <sub>3</sub> , R = —CH <sub>3</sub>	Poly(methyl methacrylate)	Plexiglas®
X = —CH <sub>3</sub> , R = —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Poly(ethyl methacrylate)	Adhesives
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C=N}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_n$	Polyacrylonitrile <sup>a</sup>	Orlon®
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n^{a'}$	"Diene" class	
R = —H	Polybutadiene	Tires
R = —CH <sub>3</sub>	Polyisoprene	Natural rubber
R = —Cl	Polychloroprene	Neoprene
$\left( \text{CX}_2 - \text{CR}_2 \right)_n$	Vinylidenes	
X = —H, R = —F	Poly(vinylidene fluoride)	Plastic
X = —H, R = —F	Polytetrafluoroethylene	Teflon®
X = —H, R = —CH <sub>3</sub>	Polyisobutene <sup>b</sup>	Elastomer
<i>Common Copolymers</i>		
EPDM	Ethylene-propylene-diene-monomer	Elastomer
SBR	Styrene-butadiene-rubber	Tire rubber
	Poly(styrene- <i>stat</i> -butadiene) <sup>c</sup>	
NBR	Acrylonitrile-butadiene-rubber	Elastomer
	Poly(acrylonitrile- <i>stat</i> -butadiene)	
ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene <sup>d</sup>	Plastic

<sup>a</sup> Polyacrylonitrile is technically a member of the acrylic class because it forms acrylic acid on hydrolysis.

<sup>a'</sup> IUPAC recommends  $\left( \underset{\text{R}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$

<sup>b</sup> Also called polyisobutylene. The 2% copolymer with isoprene, after vulcanization, is called butyl rubber.

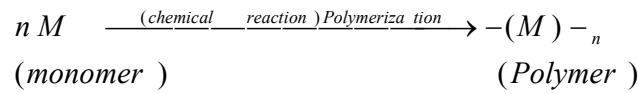
<sup>c</sup> The term-*stat*-means statistical copolymer, as explained in Chapter 2.

<sup>d</sup> ABS is actually a blend or graft of two random copolymers, poly(acrylonitrile-*stat*-butadiene) and poly(acrylonitrile-*stat*-styrene).



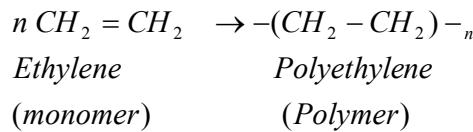
## البلمرة Polymerization

تطلق تسمية البلمرة على عمليات تحويل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطيء ( المونومرات ) إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية او (عملية ارتباط الجزيئات الصغيرة المتكررة ( المونومرات ) مع بعضها البعض لتكوين سلسله البوليمر) ومعظم تفاعلات البلمرة تتم ضمن مجال حراري معين .



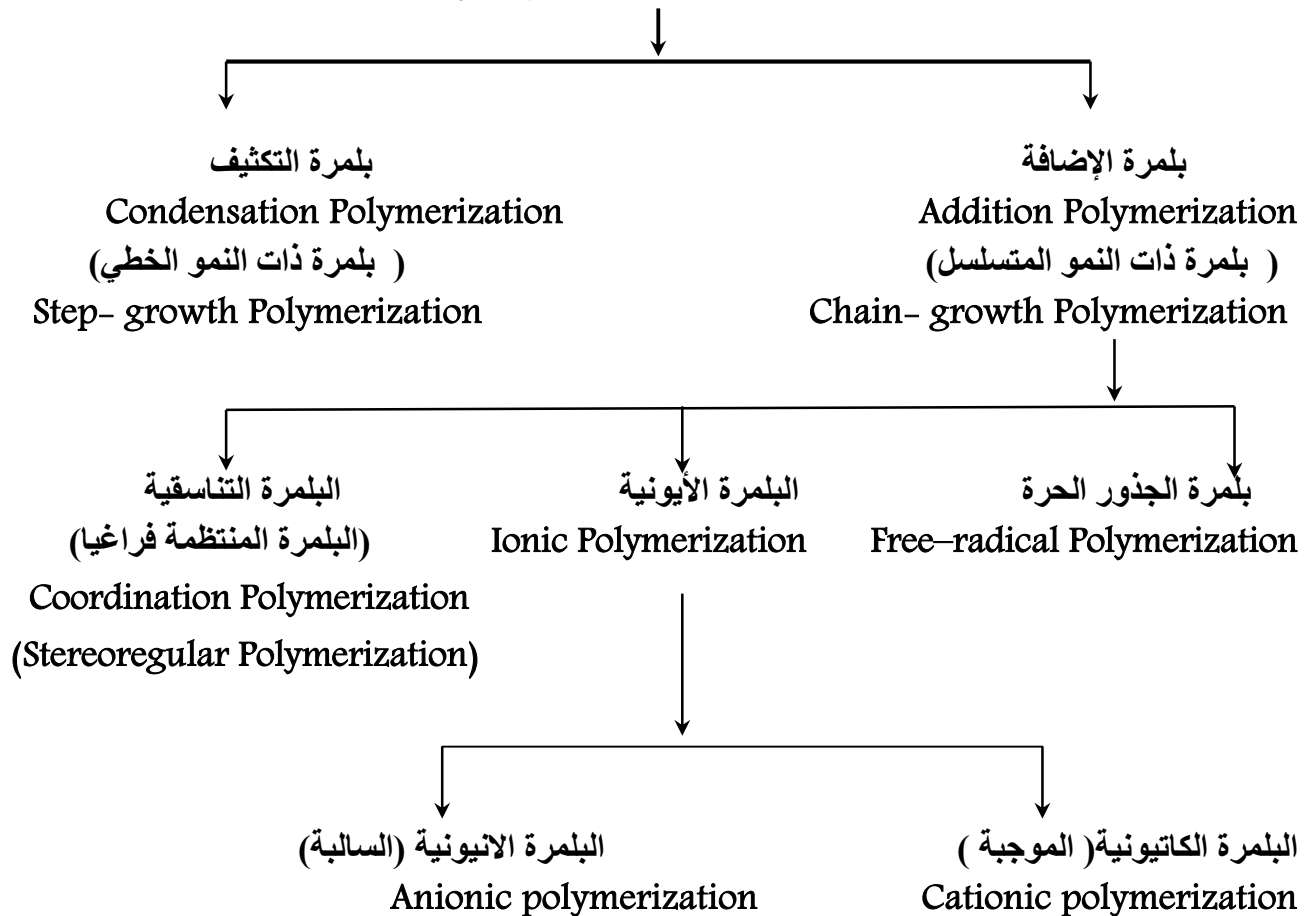
Low molecular weight material (Possessing two or more reactive group)  $\xrightarrow{\text{high temperature \& /or pressure \& /or catalyst}}$  high molecular weight material

مثال:

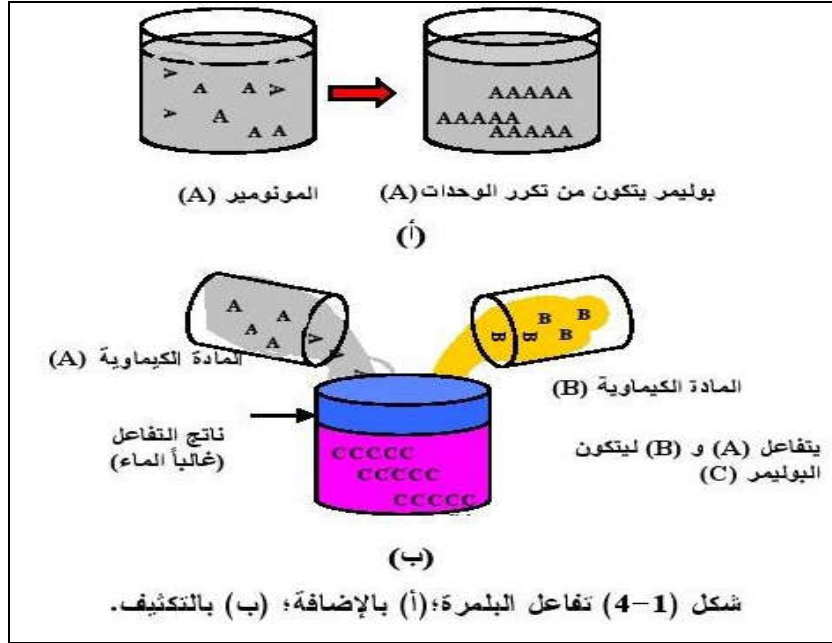


يمكن تصنيف تفاعلات البلمرات حسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية الصرفة IUPAC كما يلي:

### ميكانيكة تفاعلات البلمرة



في بلمرة الاضافه فان المادة الابتدائية ستكون مونومر على شكل محلول او مستحلب او بخار او شحنه غير معبأ bulk وسيكون البوليمر الناتج من عملية البلمرة له نفس الوحدات المتكررة كالمونيمر الابتدائي، اما في بلمرة التكثيف ستكون الجزيئات المتكررة في سلسلة البوليمر الناتج مختلفة عن المادة الابتدائية المستخدمة ويستخدم الماء غالباً في التفاعل الكيميائي لذلك يستخدم مصطلح التكثيف . وعادة نحتاج محفز catalyst في شكل ما لكي نبدأ تفاعلي البلمرة بالاضافة او بالتكثيف . كما في الشكل



### أولاً : بلمرة التكثيف Condensation Polymerization :-

أن البوليمرات التي يتم تحضيرها على أساس التفاعلات ذات النمو الخطوي (التدريجي) (Step-growth polymerization) تسمى بوليمرات التكثيف لأنها تتكون نتيجة تكثيف المونومرات البسيطة مع بعضها لتكوين سلاسل طويلة .

#### \* خصائص بلمرة التكثيف :

1- تحضر بوليمرات التكثيف عن طريق تكثيف المونومرات الحاوية على مجموعتين فعاليتين Functional group أو أكثر فعندما تستخدم المونومرات المحتوية على مجموعتين فعاليتين يتكون بوليمر خطي ، وعند استخدام عدة مجاميع يتكون بوليمر متشابك .  
\* في هذه الطريقة ينمو البوليمر بمعدل بطيء تدريجي ، وزنه الجزيئي يكون منخفضاً نسبياً .

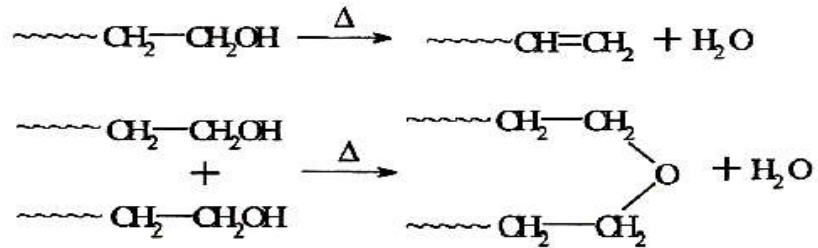
2- تتميز بوليمرات التكثيف عادة بوجود مجاميع رابطة Interlinkage groups لربط الوحدات المتكررة مع بعضها كمجموعة الاستر في البولي أسترات (  $-O-C(=O)-$  ) والأמיד في البولي أميدات (  $-C(=O)-NH-$  ) وتعتبر هذه السمة الأساس في تمييز البوليمرات التكثيفية عن بوليمرات الإضافة .

3- يصاحب تفاعلات التكثيف عادة تكوين جزيئات صغيرة كناتج عرضية ثانوية By product مثل الماء أو الأمونيا أو كلوريد الهيدروجين .. وغيرها ولهذا السبب تنقص الوحدة التركيبية في البوليمر بذرة أو مجموعة من الذرات عن الصيغة التركيبية للمونومر المستخدم في تحضيره .



\* الوحدات التركيبية المتكررة للبوليمرات التكثيفية تختلف عن المونومرات في الصيغة الجزيئية ، حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونومر أكثر من صيغة الوحدات المتكررة في البوليمر .

\* عند تحضير البولي أسترات حيث إن جزءا من مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول ربما تخرج بشكل ماء كما في المعادلات الآتية :



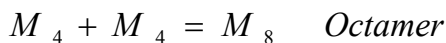
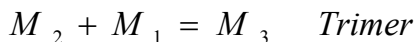
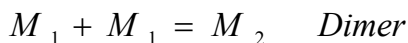
4- إن معظم تفاعلات بلمرة التكثيف هي تفاعلات عكوسة Reversible reactions . حيث يحصل توازن كيميائي بعد فترة من التفاعل ، وللحصول على بوليمر ذي وزن جزيئي عالي يجب الإخلال بالتوازن الكيميائي وذلك أما بسحب النواتج الثانوية المتكونة من إناء التفاعل حال تكوينها بطرق فيزيائية كإجراء التفاعل تحت ضغط مخلخل أو بطرق كيميائية كاستخدام مواد كيميائية تتفاعل معها مثل إضافة البيريدين Pyridine للتخلص من غاز كلوريد الهيدروجين في تحضير البولي كربونات .

5- في هذا النوع من بلمرة ذات النمو الخطي لا يوجد مركز فعال Active center كما هو الحال في بلمرة ذات النمو المتسلسل بل إن كل جزيئه مونومرية تتفاعل مع غيرها فقد ترتبط جزيئتان من المونومر مع بعضها لتكوين (دايمر Dimer) وقد يرتبط Dimer مع مونومر ثالث لتكوين جزيئة (ترايمر Trimer) وهكذا .....

أي إن المونومر يختفي منذ المراحل الأولى من البلمرة مؤلفا جزيئات مكونة من وحدات تركيبية متعددة Oligomers ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسطية فيتضاعف طول السلسلة البوليمرية وذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية .

وان نسبة المونومر في مزيج التفاعل لا تتعدى 1% عندما تكون جزيئات البوليمر مكونة من عشرات وحدات تركيبية .

فلو مثلنا المونومر المستخدم في التفاعل بـ M فيمكن التعبير عن التفاعلات المختلفة الممكنة الحدوث الآتية:



الخ

وهذا يعني إن أي جزيئتين حاملتين للمجاميع الفعالة بإمكانها أن تتفاعل مع بعضها وهذا مما يجعل دراسة حركية تفاعلات البلمرة التكثيفية معقدة جدا .

6- يستهلك معظم المونومر في المراحل الأولى من التفاعل وتكون سرعة البلمرة بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة .

7- ضرورة استخدام مونومرات نقية وذلك لضمان وجود النسب الصحيحة المونومرات المستخدمة في التفاعل ، إضافة إلى إن الشوائب تؤدي إلى تفاعلات جانبية غير مرغوبة تؤثر على الوزن الجزيئي أو تغيير شكل الجزيئة البوليمرية .

## المجماميع الفعالة Active group او المجماميع المعوضة (المستبدلة) substitute group او المجماميع الوظيفية Functional group

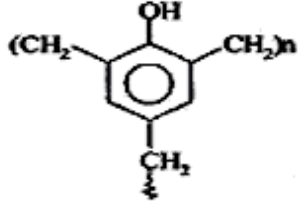
هي مجموعات محددة من الذرات ضمن الجزيئات، مسؤولة عن خواص الجزيئات وعن سلوكها في التفاعلات الكيميائية مع غيرها من الجزيئات وتمثل الجزء النشط أو الفعال في جزيء المركب العضوي الذي تتركز فيه معظم تفاعلاته وتسمى مجاميع مستبدلة لأنه يتم استبدال ذرة H مثل الايثان  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  يستبدل إحدى ذرات H ويكون كحول الإيثانول  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  فمجموعه R-OH هي مجموعته فعالة

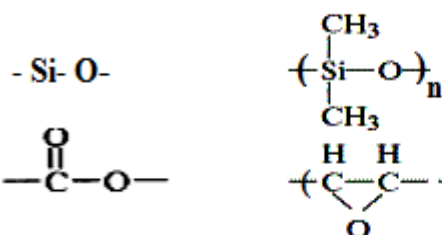
. بعض المونومرات تحتوي على أكثر من مجاميع للسماح للتفرعات بين السلاسل وبذلك يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر .

والمجماميع الفعالة هي مجموعته (Alcohol , Amine , Carboxylic acid ,Alkane ,Alkene )  
( Carbonyl, Aldehyde ,Amide ,Ethers , Ketone , Alkyne ) كما موضح في الجدول ادناه

Family name	Function group	Name ending	Simple example	
Alkane	$\text{C}-\text{C}$	-ane	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	Ethane
Alkene	$\text{C}=\text{C}$	-ene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Ethylene
Alkyne	$\text{C}\equiv\text{C}$	-yne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Acetylene
Alcohol	$\text{R}-\text{OH}$	-ol	$\text{CH}_3-\text{OH}$	Methanol
Ether	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	ether	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	Di methyl ether
Amine	$\text{R}-\text{NH}_2$	-amine	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	Methyamine
Aldehyde	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	-al	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	Acetyldehyde
Ketone	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	-one	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	Acetone
Carboxylic acid	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	-oic acid	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Acetic acid
Amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$			
Polyesters	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$			
Carbonyl group	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$			
Methyl	$\text{R}-\text{CH}_3$			

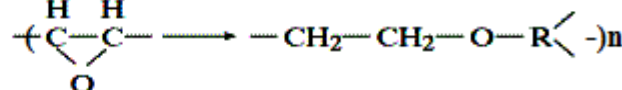
## جدول (١) : المجاميع الرابطة لبعض البوليمرات التكثفية

المجموعة الرابطة Interlinkage Group	التركيب الكيميائي للوحدة المتكررة	البوليمر
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$	$\text{HO—}\left(\text{OC—R—CCOOR'—O}\right)_n\text{H}$	بولي إستر Polyester
$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$	$\text{—}\left(\text{RO—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}\right)_n\text{—}$	بولي كربونات polycarbonate
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N—C—}$	$\text{H(NR—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—R'—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—)}_n\text{OH}$	بولي أميد polyamide
$\text{—O—}$	$(\text{R—O})_n$	بولي إثير polyether
$\text{—O—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{—O—}$	$\text{—}\left(\text{O—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}\text{—O—}\right)_n\text{—}$	بولي أسيتال polyacetal
$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$	$\text{H(OR—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—R'—)}_n\text{NCO}$	بولي يوريثان polyurethane
$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$	$(\text{NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH})_n$	بولي يوريا polyurea
$\text{—C—O—C—}$	$\left[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{—O}\right]_n$	سليلوز cellulose
$\text{—CH}_2\text{—}$		راتنجات الفينول فورمالدهيد pheno-formaldehyde resin
$\text{—S—}$	$(\text{R—S})_n$	بولي كبريتيد Polysulphide
$\text{—Si—O—}$	$\text{HO}\left(\text{Si}\begin{array}{c}\text{R} \\ \text{—O—} \\ \text{R}\end{array}\right)_n\text{H}$	بولي سيلوكسان Polysiloxane
$\text{—N—CH}_2\text{—}$	$\text{—}\left(\text{CH}_2\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—N—CH}_2\text{—}\right)_n\text{—}$	راتنجات اليوريا فورمالدهيد Urea-Formaldehyde Resin



بولي سيليكون PolySilicone

الايبوكسي Epoxy



ومن البوليمرات الأخرى التي تحضر ببلمرة التكثيف هي :

( البولي أميدات Polyamides ، البولي كربونات Polycarbonates ، النايلون- 6 ، النايلون - 66 ، راتنجات الفينول فورمالدهيد Phenol-Formaldehyde resins ، راتنجات الامينوبلاست Aminoplast resin ، راتنجات الإيبوكسيدات Epoxy resin ، بولي سلفون Polysulphone ، بولي سيليكون Polysilicone ، بولي أوكسيد الفينيلين ( Poly (phenylene oxide) ) )

## • تفاعلات البلمرة التكثيفية :

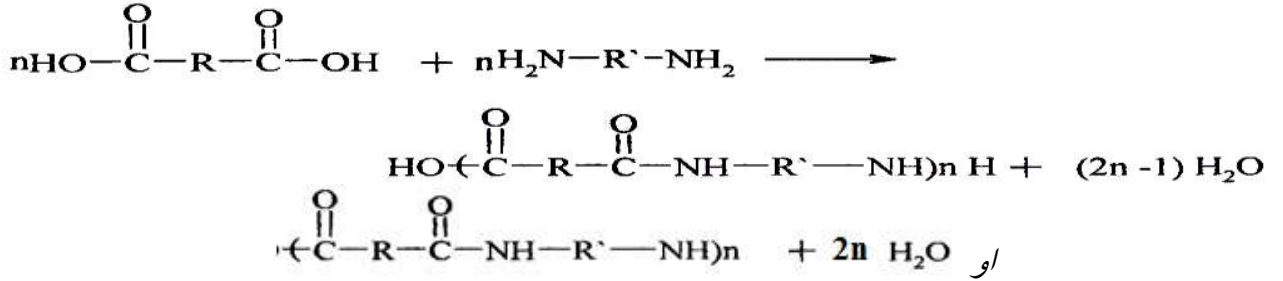
### أولاً : تفاعلات تتضمن ميكانيكية الإضافة إلى الكربونيل ثم الحذف :

يعتبر هذا التفاعل من أكثر التفاعلات الكيميائية استعمالاً في تحضير البوليمرات التكثيفية . ويتضمن التفاعل خطوتين أساسيتين هما :

- 1- خطوة الإضافة إلى الأصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل ( $\text{C}=\text{O}$ ) في الحوامض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي قلق
- 2- خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسطي ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية .

ويشمل هذا التصنيف عدد كبير من التفاعلات التكثيفية :

أ- تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة ( $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ ) مع المركبات الثنائية الأمين ( $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NH}_2$ ) لتكوين البولي أميدات **polyamides** (النايلون) . يمكن تسريع هذه التفاعلات باستعمال بعض العوامل المساعدة كالحوامض القوية أو أملاحها حيث يتم تسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت الضغط المتخلخل وكما يلي :

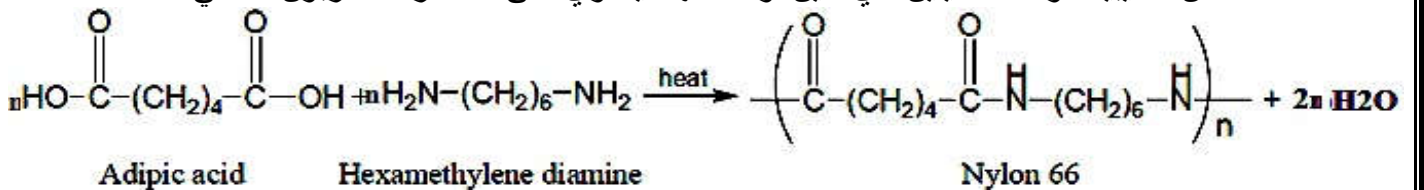


وتعتبر هذه الطريقة أعلاه مهمة لتحضير النايلون تجارياً حيث تشير أرقام النايلون إلى عدد ذرات الكربون في الأمين الداخل في التفاعل وكذلك عدد ذرات الكربون للحامض الكربوكسيلي الداخل في التفاعل .  
ان مصطلح نايلون **Nylon** اشتق اسمه من نيويورك ولندن واكتشفه العالم كاروثرز وقد أصبح النايلون بديلاً عن الصوف والحرير الطبيعي في صناعة الألياف الصناعية . وتتوفر النايلونات على شكل حبيبات كمادة مقولبة أو مسحوق كمادة طلاء وتكسية أو على شكل صفائح أو أنابيب أو ألياف .

تتميز **النايلونات** بالصلابة ومقاومته جيدة للانعطاف والمقاومة العالية للتآكل ومقاومته عالية للكيمياءات الهيدروكربونات والزيوت لكنها تتأثر بالحوامض القوية ، مقاومته عالية لامتصاص الرطوبة ومقاومة ممتازة للماء ، معامل احتكاك قليل ، مواصفات كهربائية معتدلة ، مقاومة عالية للحرارة .  
ويستخدم النايلون غالباً في تصنيع الأدوات الكهربائية والمنزلية وأغطية الآلات التشغيل ويستفاد من نصف شفافيته لقولبة أغطية الأضواء ويستخدم مسحوقه لقولبة المسننات والمحامل والبكرات وخوذات الإنقاذ .  
وخيوط النايلون تستخدم في صناعات متنوعة مثل صناعة الأنسجة والحبال وفي صناعة الإطارات المطاطية وتدخل في صناعة الأغشية **films** وفي صناعة الأنابيب وغيرها من المواد الأخرى .

## • النايلون -66 :

هو الاسم التجاري للبولي هكسا ميثيلين أديب أميد **Poly(hexamethylene adipamide)** والذي يحضر من تفاعل حامض الأديبيك وهكسا ميثيلين داي أمين وكل منهما يحتوي على ست ذرات كربون كما في التفاعل أدناه

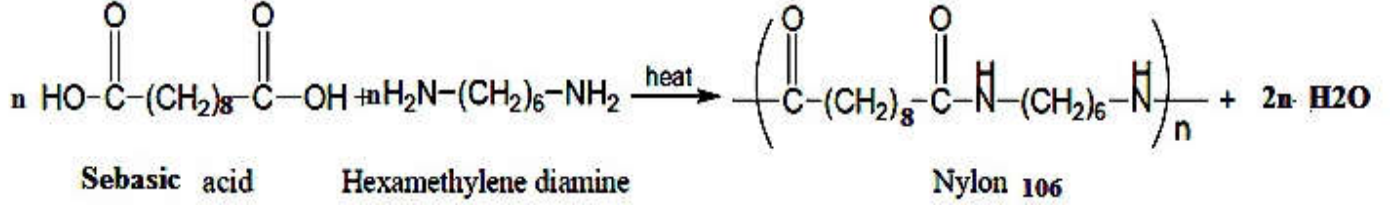




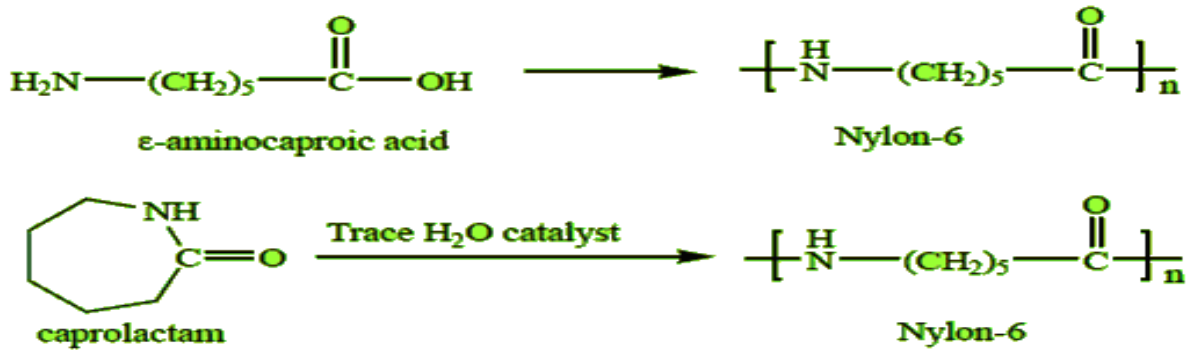
ويعد النايلون 66 من أكثر البوليمرات المصنعة استخداماً وأجود أنواع البولي أميدات لإنتاج الألياف الصناعية و تبلغ درجة انصهاره (265°C) حيث يلف على ساق زجاجية ويلف على شكل خيوط ويتميز النايلون بقلّة قابليته لامتصاص الماء مما يجعل استخدامه في صناعة الأقمشة الملامسة للجسم محدودة إلا أنه يستخدم في صناعة الأقمشة المقاومة للبلل مثل المعاطف والمظلات ويستخدم في الأثاث المنزلي وألياف السجاد وشباك صيد الأسماك .

#### • النايلون -106 :

هو الاسم التجاري للبولي هكسا مثيلين سباساميد ( Poly(hexamethylene esebasamide) والذي يحضر من تفاعل حامض السباسيك مع هكسا مثيلين داي أمين و تبلغ درجة انصهاره (228 °C) كما في التفاعل أدناه:

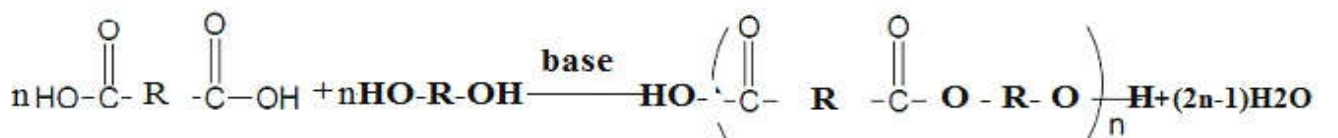


\* **النايلون -6 :** يحضر من الكابرولاكتام أكثر مما يحضر من المونومرات الأخرى البديلة مثل حامض الأمينوكابرويك ( Amino caproic acid ) لأن الكابرولاكتام أبسط تحضيراً من الحامض الأميني . وتجري عملية البلمرة بوجود كميات قليلة من الماء الذي يسلك كعامل مساعد ويقوم ببدا التفاعل وذلك بتحلله إلى حامض الأمينوكابرويك ، وأن هذه البلمرة ليست من النوع الخطي فحسب ولكنها تتضمن كلا من تفاعلات ذات النمو الخطي والمتسلسل لأنها تتضمن انفتاح التراكيب الحلقية .



ب - تبادل أو انتقال الأستر أو ( تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع الكحولات لإنتاج البولي أستر ):

ويتم هذا التفاعل بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي والعامل المساعد الأول أكثر شيوعاً ويفضل في أكثر الأحيان . ومن القواعد المستخدمة كعوامل مساعدة : R- ONa ، Mg(OR)<sub>2</sub> ، PbO ، وبورات الخارصين Zn (BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> وغيرها . ويسمى التفاعل أحياناً بالتحلل الكحولي أي التفاعل مع الكحول يتم هذا النوع من التفاعل .



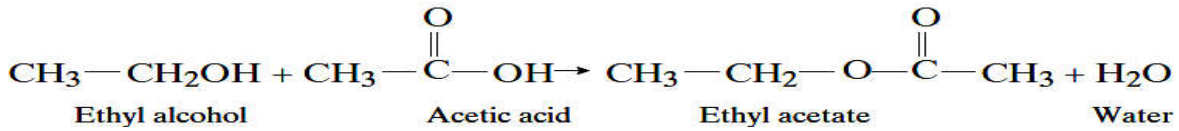


## البولي أسترات Polyesters :

في نفس الوقت الذي اكتشف كاروثرز Carothers النايلون 6 ، اكتشف كلاً من Dixon و Whinfield في انكلترا البولي أسترات فقد وجد بأن كلايكول الاثيلين يتكثف مع حامض التيرفثاليك Terphthalic acid أو مع تيرفثالات الدايميثل Dimethylterphthalate (DMT) مكوناً بوليمر صالح لتكوين ألياف قوية وذات مواصفات ممتازة . وقد بدأ إنتاجها منذ الأربعينيات من القرن الحالي وأخذت تظهر الألياف المصنوعة منها في الأسواق تحت أسماء تجارية مختلفة مثل البولي أسترات Polyester والترلين Terylene والداكرون Dacron والمئات من الأسماء التجارية .

ان البولي استرات من اهم البوليمرات الصناعية ولها خواص ممتازة وتستعمل في صناعة الاقمشة بالدرجة الاولى كما تستخدم في صناعة المواد البلاستيكية المختلفة وفي صناعة الاغشية films وتحضر منها انواعا من الطلاء الواقى وتستخدم في طلاء خطوط الانابيب تحت الماء والطائرات والسيارات والكراسي والطلاء البحرية والاصباغ مثل اصباغ الالكاييد ولها صفات مميزة في العمل منها سهولة تحرير القالب والترقيق (Lamination) وصناعة البلاط الارضي ، والصب ، حيث تستخدم البولي استرات بشكل واسع في الاشراب (Impregnation) لمصبوبات اللدائن والتي تصنع بشكل قوي مثل الحجر وفي الصناعات الكهربائية ، تستخدم في الاسلاك الكهربائية والكيبلات العازلة وعوازل خط النقل عالي الفولتية وكذلك للملفات الكهربائية والمتسعات وتستخدم ايضا لتحضير غطاء مسخن السيارة وحاملات البطارية والصناعات البصرية ، ويدخل في صناعة النظارات الشمسية وفي صناعة المجهر .

\* التفاعل العام لتشكيل الأستر تبدأ بالحامض والكحول كما في المعادلة التالية:



حيث ناتج تفاعل هو مجاميع الاستر (  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  ) والماء .

وتنقسم البولي استرات الى ثلاثة مجاميع مختلفه وهي :-

1- راتنجات البولي أسترات المشبعة Saturated Polyester : وتعد من البلاستيكات المطاوعة للحرارة وتنتج من تفاعل حوامض كاربوكسيلية ثنائية القاعدة مشبعة مثل حامض الاديبيك والكلايكولات وتستخدم للصق والطلاء

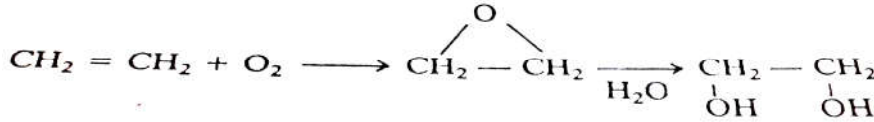
2- راتنجات البولي أسترات غير المشبعة Unsaturated Polyester : وهي بوليمرات متصلده بالحرارة وخطية وتمتاز بسهولة الاستخدام وسرعة التقسية بدون تحرر مواد متطايرة وتتمتع بخواص كهربائية وفيزيائية عالية الا ان خصائص العزل الكهربائي للراتنج المسلح بالالياف واطنة نسبياً وتمتاز بثباتية الابعاد واتجاه الظروف البيئية وتتأثر بالحوامض المؤكسدة والقواعد وتستخدم الراتنجات المسلحة بالليف في صناعة القوالب ومعدات النقل والادوات الصحية والاجهزة الكهربائية وطلاء الاثاث وغيرها . وتنتج عن طريق أسترة حامض ثنائي القاعدة غير المشبع وكلايكول مثل بروبيلين كلايكول وحوامض ثنائية مشبعة مثل حامض المالك وحامض الفثاليك .

3- راتنجات الالكاييد Alkyd Resins : وهي من أنواع البولي أسترات المتشابكة ومن البلاستيكات المتصلبه بالحراره وتستخدم بنسبة 90% على شكل سوائل لطلاء الاطباق وتمتاز بالصلابة وثبات ابعادها حتى في درجات الحرارة المرتفعة وسهولة التلوين وتمتاز بالشفافية وقوة اللصق ومقاومة للحرارة وتتأثر بالحوامض والقواعد القويه وانخفاض مقاومتها للرطوبة ومقاومة للصدمة عند تقويتها بالالياف الزجاجية وتستخدم كأصباغ للطلاء paints والطلاء وصناعة حبر الطباعة وفي بعض قطع السيارات والراديو التلفزيون .

## \* بولي تيرفثالات الاثيلين (Polyethylene terphthalate) PET :

يعد من أهم البولي أسترات المشبعة المهمة صناعياً. ومن المعروف على نطاق واسع إن البولي (تيرفثالات الاثيلين) يسمى ألياف الداكرون Dacron fiber الذي يكون عالي التبلور وله درجة انصهار عالية (265 °C) ودرجة انتقاله الزجاجية عاليه والمادة تكون قابلة للذوبان في الفينول وفي حامض الكبريتيك او في المذيبات القوية ورغم ذلك فلهذه الخيوط مميزات جيدة لصناعة الاقمشة وتستخدم في صناعة الاطارات واشربة التسجيل والافلام الفوتوغرافية وقناني المشروبات الغازية والماء والعصائر لانه لا يلوث هذه المشروبات . ومن المواد الأولية لصناعة هذه البوليمرات هي كلايكول الاثيلين Ethylene glycol وحامض تيرفثالات الداين مثيل .

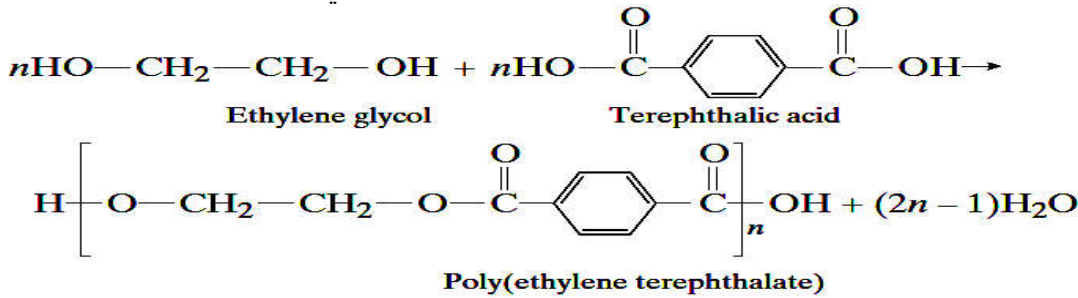
ويُستحصل على كلايكول الاثيلين من الاثيلين الناتج من عملية الحل الحراري Thermal Cracking للبترول وذلك بأكسدة الاثيلين إلى اوكسيد الاثيلين ثم إضافة الماء حسب التفاعلات التالية :



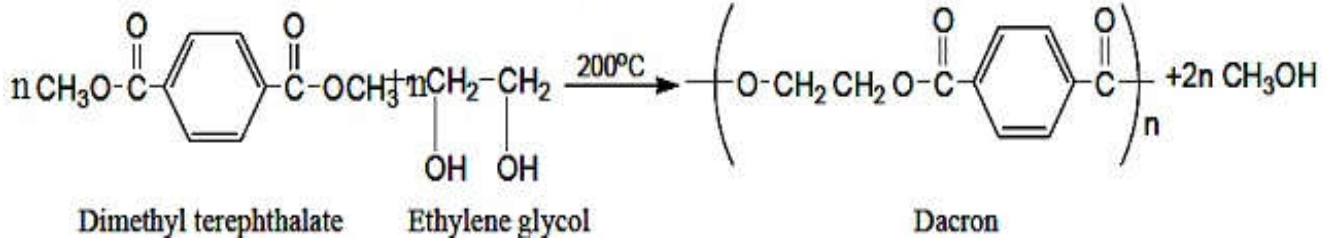
اوكسيد الاثيلين

كلايكول الاثيلين

وتتم عملية البلمرة لـ PET بوجود عوامل مساعدة مثل حامض او قاعدة كما في المعادلة الآتية:



حيث : ان  $-C(=O)-OH$  الموجودة في حامض التيرفثاليك يُستبدل بـ  $-C(=O)-O-CH_3$  ويسمى تيرفثالات داي مثيل ويتفاعل الأخير مع كلايكول الاثيلين مكوناً الداكرون Dacron ويسمى باسم تيريلين Terylene او مايلاز Mylar. كما في التفاعل أدناه .

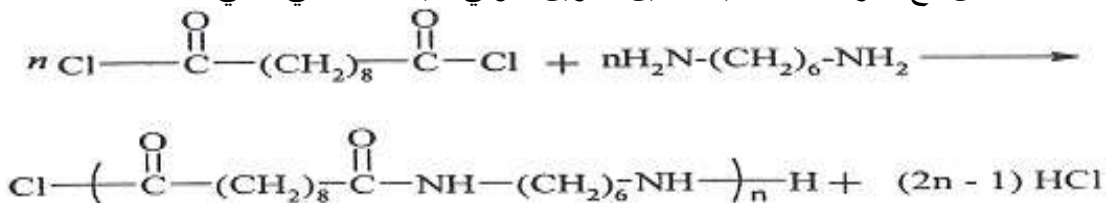


ويفضل تيرفثالات داي مثيل على حامض التيرفثاليك في تحضير PET بسبب صعوبة تنقية الحامض إلى النقاوة المطلوبة للبلمرة بواسطة التبلور وذلك لعدم ذوبانه في معظم المذيبات المعروفة.

## ج- تفاعلات الكلوريدات الحامضية والحوامض اللامائية :

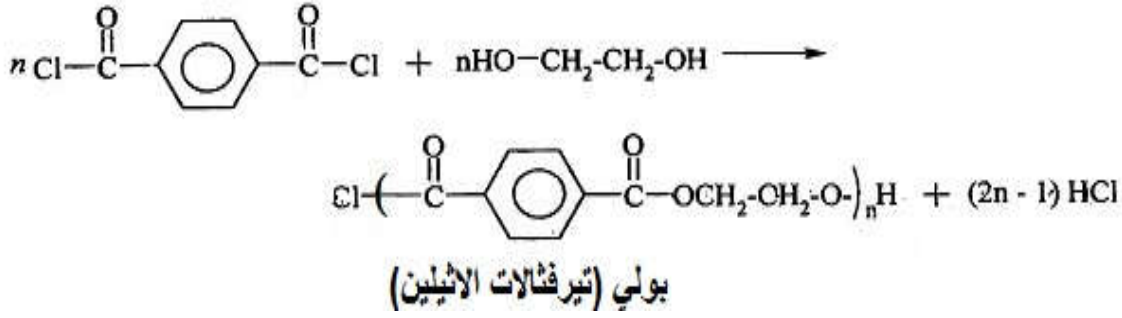
تمتاز كلوريدات الحوامض Acid chloride والحوامض اللامائية Anhydrides بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الكلايكولات او المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أسترات او البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات الآتية :

\* تفاعل كلوريدات الحامض مع المركبات الثنائية الأمين لتكوين البولي أميدات كما في الآتي :



نايلون 106

\* تفاعل كلوريدات الحامض مع الكلايكولات لتكوين البولي أسترات كما في الآتي .



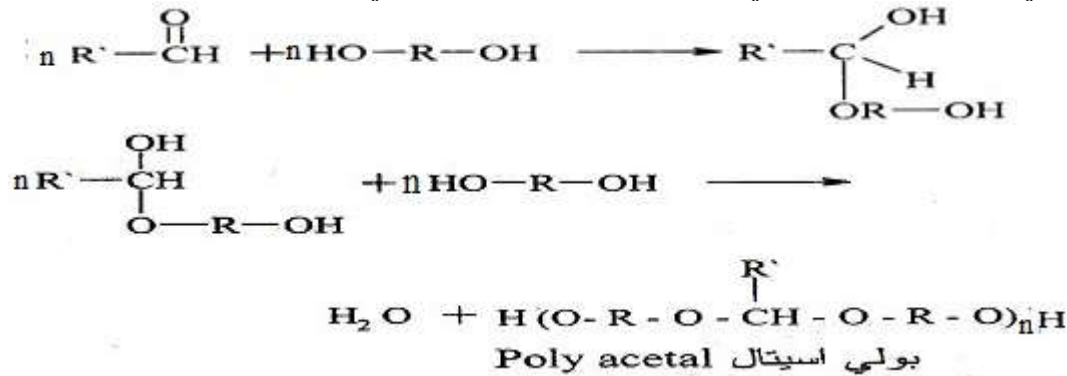
إن تفاعلات الحوامض مع الكلايكولات مستعملة بكثرة لغرض إنتاج الراتنجات الاكيدية Alkyde resins.

### ثانياً : تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض :

إن أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الالديهائيدات مع الكحولات والتي تتم بخطوتين :

1- خطوة الإضافة إلى الأصرة المزدوجة في مجموعة الكربونيل  $(\text{C}=\text{O})$  . 2 - خطوة التعويض

ان هذا النوع من التفاعلات يستخدم على نطاق تجاري لتحضير بعض البوليمرات المهمة صناعياً كالبولي اسيتالات وكذلك راتنجات الميلامين - فورمالديهايد melami-formaldehyde وراتنجات الفينول فورمالديهايد phenol formaldehyde وراتنجات اليوريا - فورمالديهايد Urea-formaldehyde resin ويمكن توضيح خطوتي الإضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي اسيتال :



البولي اسيتال (POM) يحضر من مادة الفورمالديهايد الخام و بالبلمرة ينتج بوليمر الاسيتال وهو بوليمر خطي وتركيبية عبارة عن سلسلة طويلة من الجزيئات وذو درجة تبلور عالية بينما يتمتع البوليمر المشترك بدرجة تبلور معتدلة ويمتاز كلا النوعين بالقوة ومقاومة الثني والتشقق والرطوبة . والصفة الأساسية لبوليمرات الاسيتال هي المتانة العالية وتعد من أقوى مواد البلاستيك الحراري ، إضافة إلى صلابتها العالية وثباتية أبعادها ، كما تتميز بمقاومتها للصدمات والتعب بشكل كبير في درجات حرارة الغرفة او خارجها وتتأثر بالحوامض المركزة والعوامل المؤكسدة لكنها تمتلك مقاومه عالية للمواد الكيماوية الأخرى بما فيها الهيدروكربونات ، وله مواصفات كهربائية جيدة حتى في درجة حرارة (121 °C) ، له معامل احتكاك قليل . ليس له طعم ولا رائحة ، مقاوم تماماً لبقع ولطخ الأطعمة . لونه الطبيعي من نصف شفاف إلى ابيض حليبي ويتلون بسرعة كبيرة وتتوفر راتنجات الاسيتال بشكل حبيبات قابله للقولبة بأي طريقة (نفخ ، حقن ، بثق ، تشكيل حراري) . ومن السليبيات لهذا البوليمر هي الوزن النوعي العالي ونسبة انكماشه العالية في القولبة وقابلية الاجزاء المسطحة الكبيرة منه للاعوجاج وصعوبة خلطه مع البوليمرات الاخرى وجعله مقاوماً للحريق .

ويستخدم لقولبة مقابض أبواب السيارات والمفاتيح والصمامات والنوافذ والمسننات وأوعية التبريد بالهواء المضغوط . وتستخدم في تطبيقات اللحام العادية ، و في تصنيع لولب فتح السن ذاتياً وبعض الخردوات الأخرى.

H.W : تحضير وخواص واستخدامات كل من راتنجات الفينول فورمالديهايد والنوفولاك.

## 42



**تطبيقات راتنجات الايبوكسي**

راتنجات الايبوكسي واسعة الانتشار وتستخدم كمادة لاصقة في البناء والترميم والصيانة المنزلية كأكساء السطوح وفي تغطية الارضيات في المعامل والمصانع وارصفة الشوارع وكذلك في الصناعات المعدنية والطبية والمختبرية وصناعة بعض الادوات الكهربائية وأيضاً يتم استخدام عامل محفز للراتنج وهو المصلد مما يجعله يعمل كمادة لاصقة تستخدم في التطبيقات السابقة وان راتنجات الايبوكسي تمتلك العديد من الخصائص الفريدة التي تجعلها مرنة ومفيدة في نفس الوقت.

وهناك تطبيقات اخرى للأيبوكسي المعتمدة على المادة المصنعة وهي واسعة جداً وتشمل الطلاءات والمواد اللاصقة او الرابطة والمواد المتراكبة لكونه يمتلك جساءة عالية، مقاومة للمواد الكيميائية والمذيبات، مقاومة الحرارة، تقلصه القليل بعد المعالجة، كذلك كونه لا يعطي نواتج عرضية عند المعالجة ، كما في الياف الكربون والياص الزجاج المدعمة ، التي تستخدم في أجنحة الطائرات وأبدان السيارات وهياكل بعض الاجهزة الكهربائية وكمواد عزل للأسلاك الكهربائية... الخ والعديد من التطبيقات الأخرى ضمن هذا المجال ، وأن أستخدام الأيبوكسي مع الألياف يحسن من مقاومة التني ومقاومة الكسر للألياف، ويستخدم الايبوكسي المسلح في صناعة خزانات الوقود .

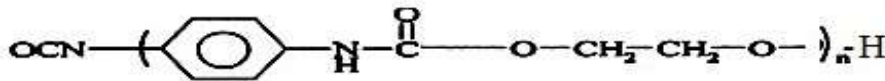
**رابعاً: تفاعلات الإضافة الى الأصرة المزدوجة :**

من الأمثلة عليه تحضير بوليمر يعرف بالبولي يوريثان ويحضر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات مع مركبات الهيدروكسيل (كحولات ثنائية) ويمكن الاسراع من التفاعل باضافة كميات قليلة من ملح معدني او من أمين كعامل مساعد كما في التفاعل الآتي :



Di isocyanate

Ethylene glycol



بولي يوريثان Poly(urethane)

وتجري البلمرة لانتاج رغوة البولي يوريثان عادة بوجود الماء الذي يتفاعل بدوره مع الايزوسيانات الزائد لتحرير غاز ثنائي اوكسيد الكربون ، وهذا الغاز يقوم بعملية نفخ البوليمر وتكوين التركيب الاسفنجي Foam. ويستخدم كذلك مذيب خامل ذو درجة غليان واطنة مثل تري كلوروميثان كمادة نافخة اضافية او لتحرير غاز CO<sub>2</sub> وتستخدم هذه المواد النافخة للحصول على خصائص معينة مثل العزل الحراري وتقليل من استخدام مركبات الايزوسيانات الثمينة نسبياً. وتتمتع البولي يوريثانات بصورة عامه بقوة تحميل جيدة ومقاومة عالية للضغط ولها معامل توصيل واطيء وتكون ثابتة تجاه المذيبات العضوية الا انها تأثر بالحوامض القوية ويجري تحسين مقاومة الاحتراق باضافة مواد خاصة مثل اوكسي كلوريد المغنسيوم .

وفيما يلي استخدامات انواع راتنجات البولي يوريثان الرئيسية :-

- 1- الرغوة الطرية ( الاسفنج Foam ) : ويتميز بخفة الوزن وسهولة الاستخدام ويعد من اكثر انواع البلاستيكيات انتشاراً وتستخدم هي في صناعة الاسفنجيات المرنة المستخدمة في صناعة الاثاث البيتية ( رغوة حشو لفراش الاسرة والمقاعد والوسائد ) وتكوين عوازل بالرش وفي مقاعد السيارات وقطع غيار السيارات ، صناعة الاحذية ، تغليف المواد ضد الماء ( التعبئة والتغليف ) ، والنقل ، صناعة الاحذية ، صناعة الالياف والخيوط ، وحفظ الاجهزة اثناء النقل .
  - 2- الرغوة الصلبة : (العزل الحراري في البناء ، صناعة مواد التبريد ، صناعة الاثاث ، التعبئة والتغليف ، صناعة السيارات والنقل) مثل رغوة البولي ستايرين .
  - 3- بولي يوريثان المرن : (واقيات الصدمات ، الجلد الصناعي ، اللواصق ، صناعة الاحذية ، صناعة الطلاء ، صناعات متفرقة )
  - 4- انواع اخرى للطلاء واللواصق وغيرها .
- ويتمتع بمقاومة ضد الصدمة وقوة تحمل عالية. ويستخدم في اغطية الارضيات وتبطين السجاد والمنسوجات وغيرها