ب- البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermoset

وهي البوليمرات التي لاتتاثر بالحرارة بنفس الطريقة للنوع الاول بل تتصلب بالحرارة وعند تبريدها تبقى على حالتها المتصلبة بسبب تشابك سلاسلها البوليمرية مما يجعلها غير ذائبة وغير قابلة للانصهار ورديئة التوصيل للحرارة لذلك تستخدم كمواد عازلة للحرارة والكهربائية ومن امثلتها الرتنجات الفينولية والامينية والبولي استرات.

ج- البوليمرات المطاطية Elastomers

تمتاز هذه البوليمرات بقابليتها على الاستطالة والتمدد والتقلص وتمتاز بليونتها العالية والمرونة المميزة وذلك بسبب احتوائها على سلاسل بوليمرية طويلة تتكون من جزيئات مرنة (وحدات بنائية مرنة) من امثلتها المطاط الطبيعي والصناعي.

د- الالياف Fibers

تمتاز باحتوائها على سلاسل خطية عالية الترتيب وتحتوي على مجاميع قطبية مقاومة للحرارة وذات صفات ميكانيكية جيدة من امثلتها الياف السليلوز والنايلون والياف الاكريليك .

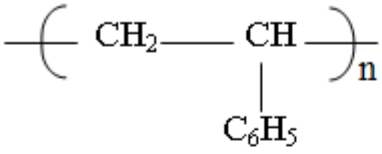
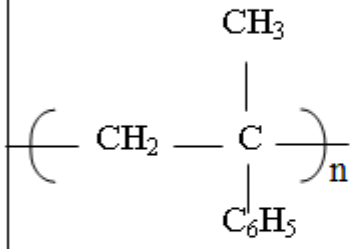
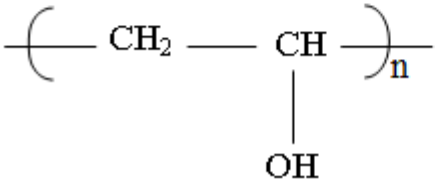
## تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبليمرات مستخدمة في الوقت الحاضر، أنواع منها مألوفة على النطاق التجاري والأخرى في مجال العلوم الصرفة. وسنتكلم فيما يلي عن الطرق المختلفة لتسمية البوليمرات:

### أولاً: التسمية المبنية على مصادر البوليمرات: Nomenclature Based on Sources

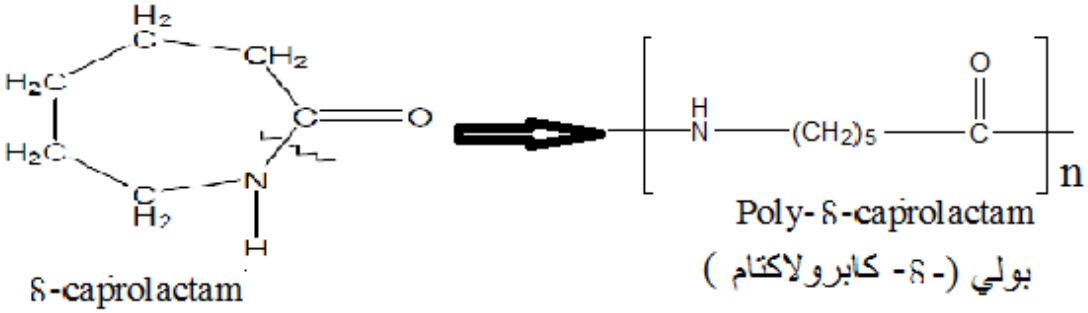
تعتبر تسمية البوليمرات نسبة الى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد. تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي (- Poly) قبل الإسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر. فالبوليمرات المحضرة من الإيثلين وبروبيلين وستيرين وبيوتاداين، تسمى بالبولي إيثلين وبولي بروبيلين وبولي ستيرين وبولي بيوتاداين على التوالي.

مع ملاحظة وضع اسم المونومر بين قوسين إذا كان إسماً مركباً (مكون من أكثر من مقطع واحد) أو معقداً لتفادي الارتباك الذي قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات

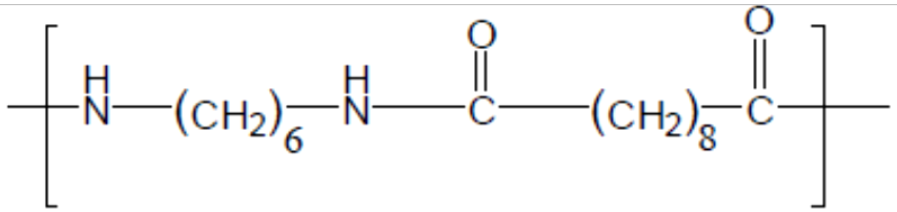
| | |
|---|---|
| بولي (ستايرين)<br>Poly styrene |  |
| بولي (ألفا ميثيل ستايرين)<br>Poly (alpha –methylstyrene) |  |
| بولي (كحول الفينيل)<br>Poly (Vinyl alcohol) |  |

**امثلة :**

**البوليمر المحضر من مونيمر واحد وهو الكابرولكتام**



البوليمر المحضر من هكسا ميثلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine)
وحامض السباسيك (Sebasic acid)

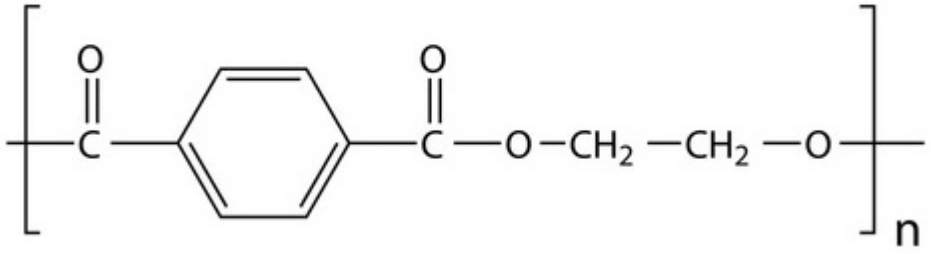


فيكون اسم البوليمر كالآتي:

بولي (هكسا ميثلين سبساميد)

**Poly (hexamethylene sebasamide)**

البوليمر المحضر من إيثلين الكلايكول وحامض التيرفثاليك



بولي (تيرفثالات الاثيلين)

**تسمية الكوبوليمرات: Nomenclature of Copolymers**

1 - **تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً:** Nomenclature of Random Copolymer

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع (Co) فمثلاً يسمى الكوبوليمر المتكون من الستيرين والبيوتادايين كما يأتي:

بولي ستايرين – مشترك – بيوتادايين Poly (styrene – co – butadiene)

ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين كما يأتي:

بولي (ميثيل ميثا أكريلات) – مشترك – ستيرين

Poly (methyl Methacrylate) – co – styrene

ويمكن تسمية البوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة، فمثلاً عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتادايين والأكريلونتريل المعروف تجارياً بمطاط ABS، كما يأتي:

بولي (ستايرين – مشترك – بيوتادايين – مشترك – اكريلونتريل)

Poly (styrene – co – butadiene – co – acrylonitrile)

**2- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة:** Nomenclature of Alternating Copolymer

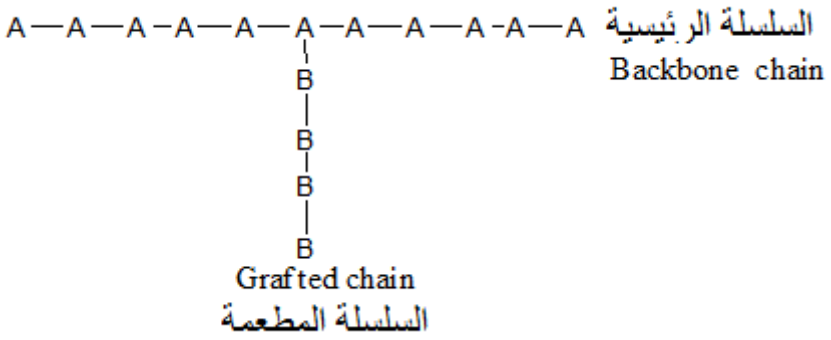
تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونومرات في السلسلة البوليمرية، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية عدا استبدال المقطع (-co-) بالمقطع (alt) من المصطلح (alternative) والذي يعني (متناوب) وتسمى هذه الطريقة بطريقة (كريسا ceresa) فمثلاً يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الإيثلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي:

بولي (إيثلين – متناوب – أول أكسيد الكربون)

Poly (ethylene – alt – carbonmonoxide)

**3- تسمية الكوبوليمرات المطعمة:** Nomenclature of Grafted Copolymers

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




عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التي تعني (مطعم) كما في المثال الآتي:

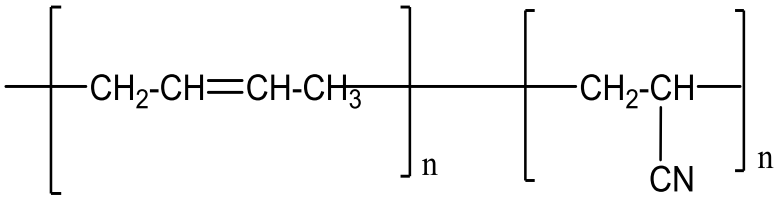
بولي (ستايرين – مطعم – أكريلو نتريل) Poly (styrene–g–acrylonitrile)

**4- تسمية الكوبوليمرات القالبية Block Copolymers**

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها بالبعض الأخر بروابط كيميائية كما هو مبين في المخطط الأتي:

A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—A—A—A—A

عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (co–) بالحرف (b) الذي مصدره المصطلح (block) فيمكن تسمية كوبوليمر متكون من بلوكات من مونومرين مثل الأكريلونتريل والبيوتادايين ذو التركيب:



كما يلي:

بولي (بيوتاداايين – ب – أكريلونتريل)

Poly (butadiene – b – acrylonitrile)

**ثانيا: التسميات التجارية أو التسميات المألوفة Trade and Known Names**

لقد أصبحت التسميات التجارية أكثر ألفة وشيوعاً في الإستعمال حتى من التسميات العلمية بالرغم من أن بعض التسميات التجارية ليست لها أية علاقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر.

**مثال توضيحي:**

تدعى البوليمرات المشتقة من الحوامض الثنائية الكاربوكسيل والداي أمينات (diamines)، والمعروفة علمياً تحت اسم البولي أميدات، بالنايلون (nylon) نسبة إلى التسمية التي أطلقها مكتشفها الأول كاروثرز (Carothers) الذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون في الداي أمين والحامض بأرقام تلي كلمة نايلون على التوالي (الأرقام الدالة على عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات).

فمثلاً:

* نايلون – 6: تعني أن البوليمر متكون من الكابرو ولاكتام.
* نايلون – 66: بولي (هكسا ميثيلين اديبامايد) متكون من:

1-حامض الأديبيك (adipic acid): $(HOOC-(CH_2)_4-COOH)$

2- هكسا ميثلين داي أمين (hexamethylene diamine) $(H_2N-(CH_2)_6NH_2$

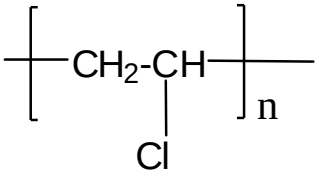
* **نايلون – 106** بولي (هكسا ميثلين سباساميد) Poly (hexamethylene sebasamide)

* **تيفلون Teflon :** بولي (رباعي – فلوروإيثيلين)

$$-CF_2.CF_2-$$

Poly (Tetra flouro ethylene)

* **PVC:** بولي (كلوريد الفينيل) Poly (vinyl chloride)

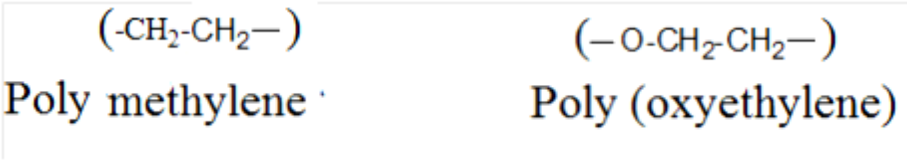


**ثالثا : التسميات المبنية على النظام العالمي** Nomenclature Based on IUPAC

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) في عام 1973 – 1974 م وضع أسس وقواعد عامة لتسمية البوليمرات كما هو الحال في تسمية المركبات العضوية.

في هذه التسمية يجب اتباع القواعد التالية :

1- يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين بالمونومر الذي حضر منه البوليمر. فيسمى البولي إيثيلين وبولي (أوكسيد الإيثيلين) حسب هذه التسمية بالبولي ميثيلين وبولي (اوكسي إيثيلين) على التوالي:



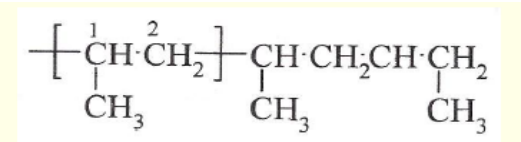

**ان اختيار الوحدة المتكررة (Repeating unit) في سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها:**

**1-ان تحتل المجاميع المعوضة (ان وجدت ) اصغر المواقع ترقيما.**

**2-اذا كانت في السلسة البوليمرية ذرات غير الكاربون مثل الاوكسجين والنتروجين والكبريت وغيرها فيجب ان تعطى هذه الذرات الاولوية في ترقيم ذرات الوحدات المتكررة , ولكي يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفي حالة وجود اكثر من نوع من هذه الذرات في السلسلة الرئيسية فتكون الافضلية في الترقيم كما يأتي:**

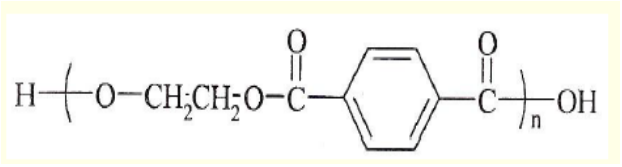
**O,S,Se,Te,N,P,As,B,Bi…etc**

**3- ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعا نفس الاسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية , فعلى هذا الاساس تتم تسمية البوليمر الاتي:**



**( Poly( 1-methylethylene , بولي ( 1- ميثيل- اثلين)**

**ويمكن تسميته بولي (تيرفثالات الايثيلين) poly (ethylene terphthalate) حسب هذه الطريقة كما يلي:**



**بولي (اوكسي ايثلين-اوكسي-تيرفثالويل)**
**Poly(oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl)**

**الوزن الجزيئي للبوليمرات**

مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي، ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية (Average molecular weights) وليس وزن جزيئي مطلق.

ان استخدام أجهزة مطياف الكتلة (Mass – spectrometry) تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً، وإن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة (Volatile) في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن استعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة.

**طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات:**

وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق واجهزة عديدة مثل:

* الأزموميترات (Osmometers).
* الطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (Light scattering).
* قياس اللزوجة (Viscometry).
* الطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية (Ultracentrifugation).

ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر.

**أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات:**

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

*** المعدل العددي للوزن الجزيئي : (Number average molecular weight) $(\overline{M}_n)$**

وهو أبسطها وأكثرها تداولاً ويرمز له بـ $(\overline{M}_n)$ ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها. ويسمى المعدل العددي للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

$$(\overline{M}_n) = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن

Ni: هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئيMi

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها, الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب:

1- انخفاض درجة التجمد

2- ارتفاع درجة الغليان

3-الضغط الأزموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي( $\overline{M_n}$ ) لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية فئة كل وزن جزيئي أي أن( $\overline{M_n}$ ) هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

*** المعدل الوزني للوزن الجزيئي: Weight average molecular weight** $(\overline{M_w})$

ويستند هذا النوع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها . أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء أو على قوة الطرد المركزية في تعين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي $\overline{M_w}$ وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها

$$(\overline{M_w}) = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

*** المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي:(Viscosity average molecular weight)** $(\overline{M_v})$

وهو يعتمد احيانا على لزوجة محاليل البوليمر لذلك سمي بهذه التسمية وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقي من $(\overline{M_n})$ ويرمز له بالرمز $(\overline{M_v})$ .

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي $(\overline{M_v})$ ، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي:

$$(\overline{M}_v) = \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

(a) ثابت يتراوح قيمته بين :0.9 –0.5

أوعندما تصبح (a = 1) يصبح عندئذ المعدل اللزوجي $(\overline{M}_v)$ مساوياً للمعدل الوزني $(\overline{M}_w)$.

لذا فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي $(\overline{M}_v)$ يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي $(\overline{M}_w)$.

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي:

$$(\overline{M}_n) < (\overline{M}_v) < (\overline{M}_w)$$

أوتسمى النسبة $\frac{(\overline{M}_w)}{(\overline{M}_n)}$ بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular weight distribution ratio (MWDR)

فاذا كانت مساوية الى واحد فأن البوليمر متجانس الوزن الجزيئي

واذا كان اكبر من واحد فالبوليمر يكون ذات جزيئات كبيرة الوزن الجزيئي قليلة العدد

**حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات**

تختلف البوليمرات عن جزئيات المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير في أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة (100%) في أن جزيئات البوليمرات تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة وليس هناك أي بوليمرات تصل فيها درجة التبلور الى (100%). لهذا السبب فإن البوليمرات شبه المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الإنصهار لا يكون لها قوام صلب ولكن يكون لها قوام جلدي أو مطاطي. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحولها الى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة الإنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تظل عند تسخينها في الحالة الصلبة المتبلورة إلى أن تصل إلى درجة حرارة الإنصهار وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأي حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الإنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة في البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هي، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك في الإنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

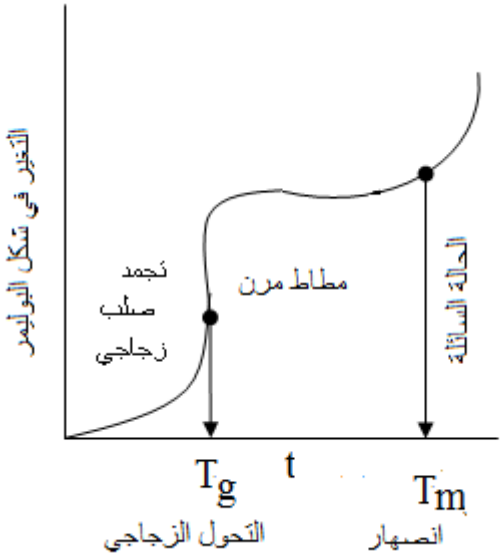
**التحول الحراري عند خفض درجة الحرارة**

وجد أنه إذا خفضت درجة الحرارة التي يتعرض لها بوليمر صلب (جلدي) (بالتبريد التدريجي لعينة البوليمر) فإنه يحدث عند الوصول الى درجة حرارة معينة تجمد المناطق غير المتبلورة في

البوليمر وتتسبب في أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة (ولكنها غير متبلورة وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التي يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الزجاج ($T_g$).

وبذلك، فإن البوليمر:

* عبارة عن مادة صلبة قاسية (زجاج) عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الزجاج ($T_g$):
* يكون للبوليمر قوام جلدي أو مطاطي عند درجة حرارة أعلى من درجة الزجاج وأقل من درجة الإنصهار.




* يكون البوليمر في صورة سائل كثيف (مرتفع اللزوجة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الإنصهار ($T_m$).

وبطريقة اخرى يمكن التعبير عن حالات الإنتقال بالحرارة في البوليمرات بأن للبوليمرات حالتي انتقال بالحرارة:

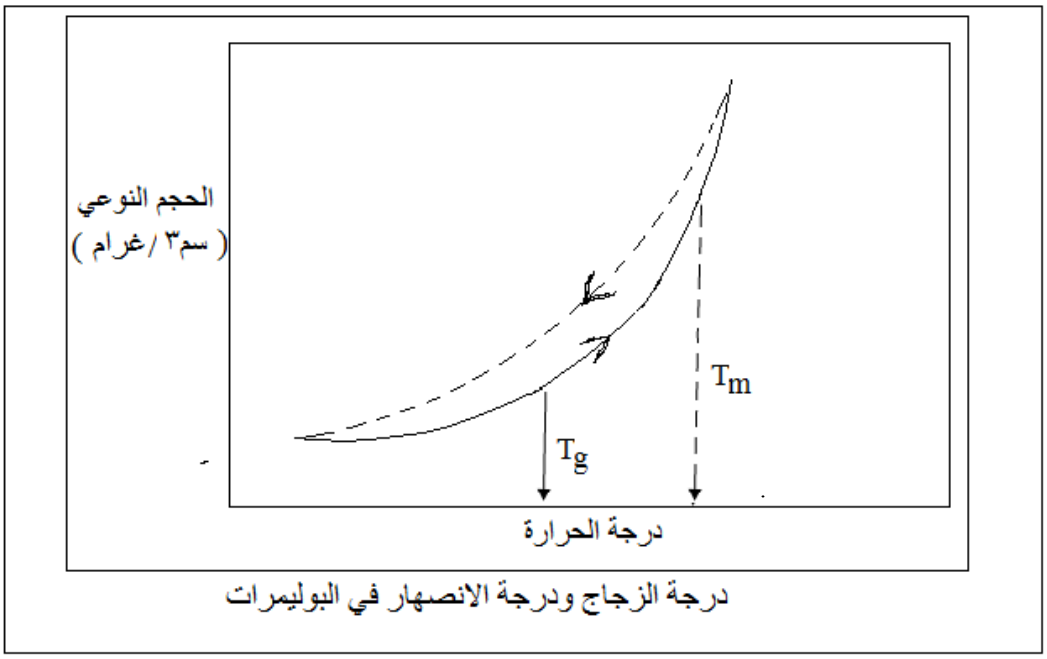
**الاولى:** حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه هي درجة الزجاج ($T_g$).

**الثانية**: حالة انتقال من الدرجة الأولى، وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق المتبلورة في البوليمر ودرجة الحرارة التي يتم فيها أو عندها الإنتقال هي درجة الإنصهار ($T_m$).

**الإختلاف بين حالة الإنصهار في البوليمرات وحالة الإنصهار في المركبات العادية:**

1- انصهار البوليمر لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولكن تتم عملية الإنصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.

2- مسار الزيادة في الحجم النوعي للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يختلف عن مسار النقص في الحجم النوعي بخفض درجة الحرارة (التبريد) والانتقال من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة. وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين (Hysteresis) كما يتضح في الشكل ادناه:



درجة الزجاج ودرجة الانصهار في البوليمرات

**درجة حرارة الزجاج: Glass Transition**

تعرف درجة حرارة الزجاج بأنها درجة الحرارة (مدى درجات الحرارة) التي عندها ينتقل البوليمر بالتبريد من مادة قوامها جلدي إلى مادة زجاجية قاسية. وهذه الحالة كما سبق أن ذكرنا حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي ميزة تميز البوليمرات عن المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير. ويرجع هذا كما ذكر سابقاً لاحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة.

وعند درجة الزجاج يتم تحول فجائي في معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة (Density) أو الحجم النوعي(Specific volume). ولذلك فهي تمثل نقطة التغيير المفاجيء في علاقة الحجم النوعي أو الكثافة مع التغيير في درجة الحرارة). وتستخدم طريقة قياس التغيير في الحجم النوعي مع خفض درجة الحرارة لتعيين درجات الزجاج للبوليمرات المختلفة.

## الخواص الفيزيائية للبوليمرات:
## Physical properties of polymers

يمكن تصنيف البوليمرات خسب حالتها الفيزيائية إلى:

1- بوليمرات متبلورة (Crystalline polymers).

2- بوليمرات غير متبلورة (Amorphous polymers).

3- البوليمرات شبه المتبلورة (Semicrystaline polymers).

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون فيها سلاسل جزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) (Frozen liquids) كما هو الحال في الزجاج العادي. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة.