

ب- البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermoset

وهي البوليمرات التي لا تتأثر بالحرارة بنفس الطريقة للنوع الأول بل تتصلب بالحرارة وعند تبريدها تبقى على حالتها المتصلبة بسبب تشابك سلاسلها البوليمرية مما يجعلها غير ذائبة وغير قابلة للانصهار وريئة التوصيل للحرارة لذلك تستخدم كموازل للحرارة والكهربائية ومن أمثلتها الراتنجات الفينولية والأمينية 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 أمثلتها المطاط الطبيعي والصناعي.

د- الألياف Fibers

تمتاز باحتوائها على سلاسل خطية عالية الترتيب وتحتوي على مجاميع قطبية مقاومة للحرارة وذات صفات ميكانيكية جيدة من أمثلتها الألياف السليلوز والنايلون والألياف الأكريليك .

تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات 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

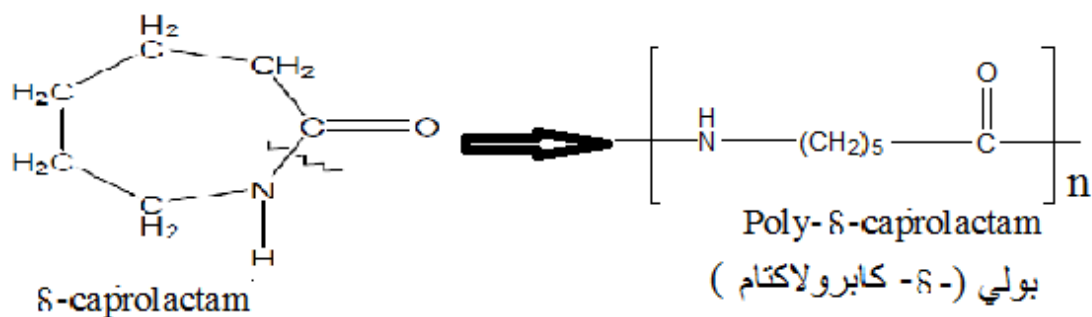
تعتبر تسمية البوليمرات نسبة إلى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد. تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي (Poly -) قبل الاسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر. فالبوليمرات المحضرة من الإيثيلين وبروبيلين وستيرين وبيوتاديين، تسمى بالبولي إيثيلين وبولي بروبيلين وبولي ستيرين وبولي بيوتاديين على التوالي.

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

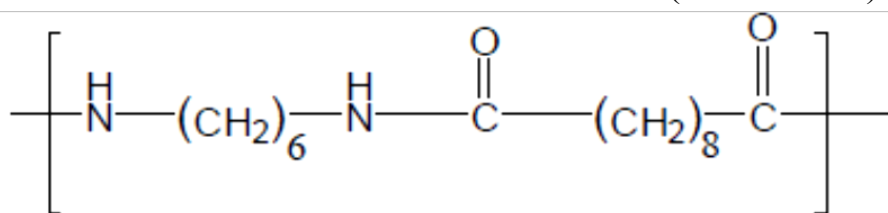
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	بولي (ستايرين) Poly styrene
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	بولي (ألفا ميثيل ستايرين) Poly (alpha -methylstyrene)
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}}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

امثلة :

البوليمر المحضر من مونيمر واحد وهو الكابرولاكتام



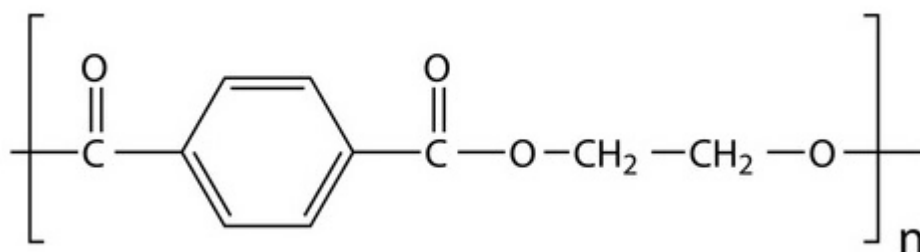
البوليمر المحضر من هكسا ميثلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine) وحامض السباسيك (Sebacic acid)



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 والبيوتاديين كما يأتي:

بولي ستايرين - مشترك - بيوتاديين Poly (styrene - co - butadiene)

ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين كما يأتي:

بولي (ميثا أكريلات) - مشترك - ستيرين

Poly (methyl Methacrylate) - co - styrene

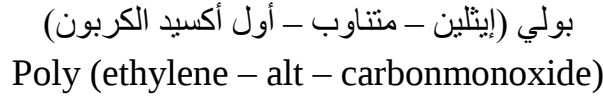
ويمكن تسمية البوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة، فمثلاً عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتاديين والأكريلونتريل المعروف تجارياً بمطاط ABS، كما يأتي:

بولي (ستايرين - مشترك - بيوتاديين - مشترك - أكريلونتريل)

Poly (styrene - co - butadiene - co - acrylonitrile)

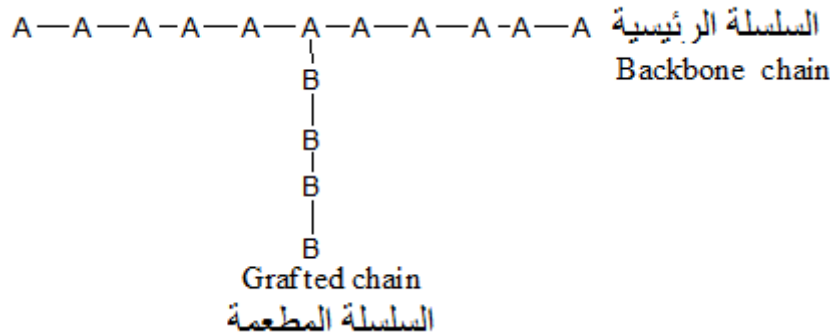
2- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة: Nomenclature of Alternating Copolymer

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 cerasa) فمثلاً يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الإيثيلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي:

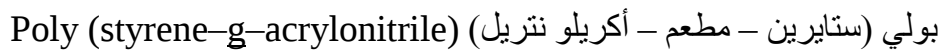


3- تسمية الكوبوليمرات المطعمة: Nomenclature of Grafted Copolymers

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

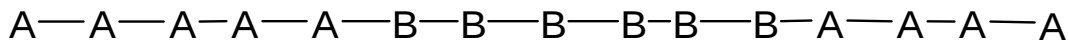


عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التي تعني (مطعم) كما في المثال الآتي:

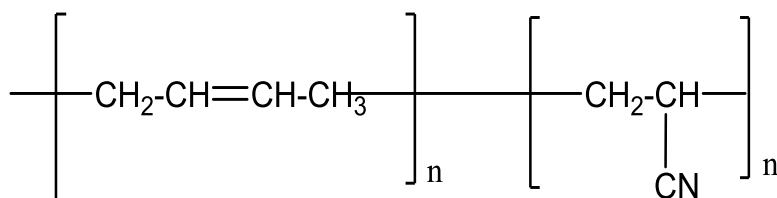


4- تسمية الكوبوليمرات القالبية Block Copolymers

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها ببعض الآخر بروابط كيميائية كما هو مبين في المخطط الآتي:



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 (بيوتاديين – ب – أكريلونتريل)
Poly (butadiene – b – acrylonitrile)

ثانياً: 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 الكربوكسيل والداي أمينات (diamines)، والمعروفة علمياً تحت اسم البولي أميدات، بالنایلون (nylon) نسبة إلى التسمية التي أطلقها مكتشفها الأول كاروثرز (Carothers) الذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون في الـداي أمين والـحامض بأرقام تلي كلمة نایلون على التوالي (الأرقام الدالة على عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات).

فمثلاً:

* نایلون – 6: تعني أن البوليمر متكون من الكابرو ولاكتام.

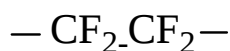
* نایلون – 66: بولي (هكسا ميثيلين ادياميد) متكون من:

1-حامض الأديبيك (adipic acid): $(\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH})$

2- هكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine) $(\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6\text{NH}_2)$

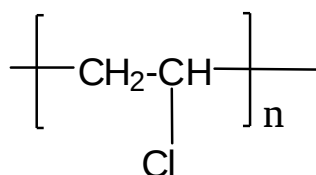
* نایلون – 106 بولي (هكسا ميثيلين سباساميد) Poly (hexamethylene sebasamide)

* تيفلون Teflon : بولي (رباعي – فلوروايثيلين)



Poly (Tetra fluoro ethylene)

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

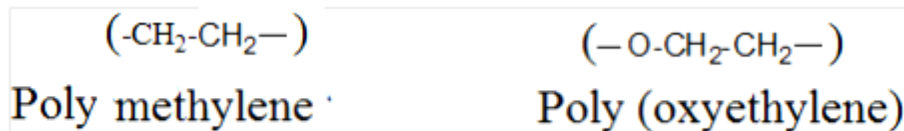


ثالثاً : التسميات المبينة على النظام العالمي Nomenclature Based on IUPAC

نظراً لتعدد التسميات المستعملة للبولىميرات ولتزايد عدد البولىميرات المحضرة صناعياً فقد أصبح من الضروري إيجاد نظام عام لتسمية البولىميرات أسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية. وقد ارتأت اللجنة العالمية لتسمية البولىميرات (IUPAC Macromolecular Nomenclature Commission) في عام 1973 – 1974 م وضع أسس وقواعد عامة لتسمية البولىميرات 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 البولىمر. فيسمى البولى إيثيلين وبولى (أوكسيد الإيثيلين) حسب هذه التسمية بالبولى ميثيلين وبولى (أوكسي إيثيلين) على التوالي:

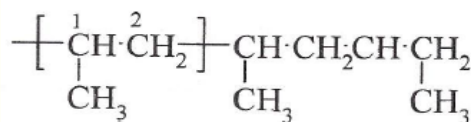


ان اختيار الوحدة المتكررة (Repeating unit) في سلسلة البولىمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها:

- 1- ان تحتل المجاميع المعوضة (ان وجدت) اصغر المواقع ترقيماً.
- 2- اذا كانت في السلسلة البولىمرية ذرات غير الكربون 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:

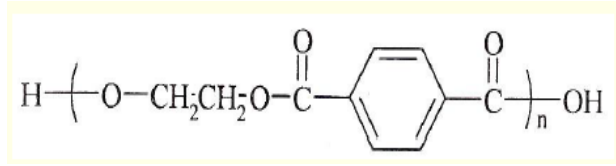


- 3- ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعا نفس الاسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية , فعلى هذا الاساس تتم تسمية البولىمر الاتي:



Poly(1-methylethylene) , بولى (1- ميثيل- اثلين)

ويمكن تسميته بولى (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:

* الأزمومترات (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) ($\bar{M}_n$)**

وهو أبسطها وأكثرها تداولاً ويرمز له بـ ($\bar{M}_n$) 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

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

حيث أن

N_i : هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i

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 تعيين

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 أحيانا 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:

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

(a) ثابت يتراوح قيمته بين: 0.5–0.9

أوعندما تصبح (a = 1) يصبح عندئذ المعدل اللزوي $(\bar{M}_v)$ مساوياً للمعدل الوزني $(\bar{M}_w)$.
لذا فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوي $(\bar{M}_v)$ يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي $(\bar{M}_w)$.

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي:

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

أوتسمى النسبة $\frac{(\bar{M}_w)}{(\bar{M}_n)}$ 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 جزيئات 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