

الفصل الأول

مقدمة في علم البوليمر

الفصل الأول

مقدمة في علم البوليمرات

تاريخ علم البوليمر

History of Polymer Science

يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات (Polymers) لم يعرف بالتحديد إلا بعد عام ١٩٢٠ م. لقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) قبل مئات القرون، فقد صنع ملابسه من القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات. واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتنجات الطبيعية (Natural Resins) كأصماغ ولواصق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic Gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب.

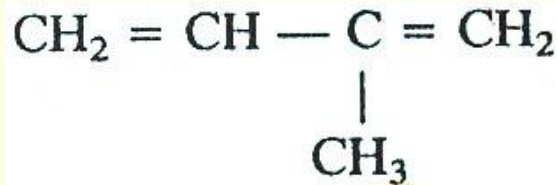
لقد صنفَت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloids) لأن الحالة الغروية في ذلك الوقت كانت معروفة بمثابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة، وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطئ أن معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام (١٨٨٠ م) عندما اكتشف راؤولت (Raoult) وفانت هوف (Vant Hoff) طرقاً لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطرق الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي والنشأ ونواتر السليلوز ووجد بأنها تتراوح بين (10000 – 40000). تعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الاعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة (Macromolecules). ولم يتقبل العلماء في ذلك العصر إمكانية وجود مثل هذه الأوزان الجزيئية الكبيرة واعتبروا أنها أوزان غير صحيحة وفسروا أن السبب في ذلك هو أن قانون راؤولت لا ينطبق على حالات المحاليل الغروية.

وبالتالي يمكن القول بأن من الأسباب التي دعت كيميائي ذلك العصر إلى رفض فكرة الجزيئات ذات الأوزان الكبيرة :

أ) لم يكن بالإمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية لذلك اعتقد البعض أن المواد البوليمرية التي سميت بالجزيئات الكبيرة هي مواد غروية لا ينطبق على محاليلها قانون راؤولت.

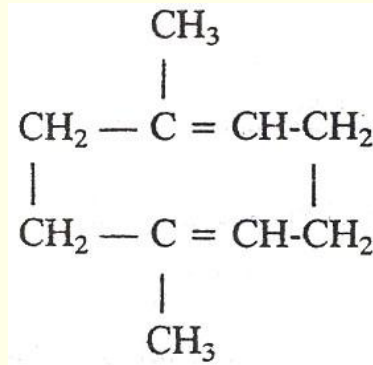
ب) فسر كبر وزنها الجزيئي على أساس تجمع فيزيائي للجزيئات الصغيرة، أي أن هذه المواد المعقدة تتركب من تجمع عدد كبير من جزيئات بسيطة في صورة مركبات متجمعة (Associated Complex) ترتبط فيها الجزيئات البسيطة بروابط الجذب الثانوية (Secondary Forces). واقترح أن حجم هذه المركبات المتجمعة تصل إلى حجم الجسيمات الغروية Colloidal Particles.

فقد فسر مثلاً الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي، الذي عرف صيغته الوضعية منذ عام (١٨٢٦ م) (C_5H_8) ، بأنه ناتج من تجمعات جزيئات الأيزوبرين (Isoprene) :



(أيزوبرين) Isoprene

التي أمكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعي، إما بهيئة تراكيب مستقيمة (وحدات مفتوحة) أو على هيئة تراكيب حلقة لتكوين المادة الغروية ذات التركيب الآتي :



وبعد أن نجح بعض الكيميائيين في تحضير بعض البوليمرات مثل بولي ستيرين Polystyrene (١٨٣٩ م) وبولي (جلايكول الإيثيلين) Poly(ethylene Glycol) (١٨٦٠ م) ومطاط الأيزوبرين (Isoprene Rubber) (١٨٧٩ م) وبفضل جهود العالم ستودنجر (Herman Staudinger) نالت فرضية الجزيئات الكبيرة (الجزيئات العملاقة) (Macromolecules) تأييد الكثير من العلماء.

ولقد اقترح ستودنجر :

• أن هذه الجزيئات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة من ترابط العديد من الجزيئات الصغيرة بروابط تساهمية (Covalent).

• وكان ستودنجر أول من اقترح صيغة بنائية للمطاط الطبيعي على شكل سلسلة طويلة متشابكة من وحدات المركب البسيط الأيزوبرين.

وفي البداية قبل اقتراح ستودنجر لفكرة الجزيئات العملاقة باعترافات شديدة ولكن بعد التقدم الذي تم في تطوير استخدام أشعة إكس 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 (١٩٥٣ م) تقديراً له عن الكشف عن هذه الجزيئات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات.

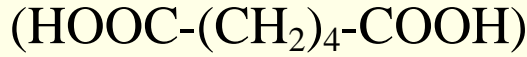
ومنذ زمن ستودنجر انتشرت وتطورت الأبحاث الخاصة لدراسة البوليمرات من المصادر الطبيعية وكذلك تصنيع البوليمرات الصناعية من كل نوع وحجم.

وقد ساهم في دعم وإثبات فرضية الجزيئات الكبيرة كلاً من العالم الأمريكي كاروثرز (Carothers) عام (١٩٢٩ م) الذي يعتبر رائداً في مجال تصنيع البوليمرات الصناعية حيث قام في عام (١٩٢٩ م) بتحضير النايلون الشهير والمعروف باسم نايلون ٦٦ (nylon 66). وهو بوليمر :

البولي أميد (البولي هكسا ميثيلين أديب أميد)
poly(hexamethylene adipamide)

متكون من :

حامض الأديبيك (adipic acid) :



وهكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylenediamine) :



وكذلك ممن دعم فرضية الجزيئات الكبيرة العالم فلوري (Flory) عام (١٩٣٧ م) وغيرهم.

وأدى التطوير في أبحاث البوليمرات الى تطوير التكنولوجيا في استخدامها في التطبيقات الصناعية، وانتشرت منذ الحرب العالمية الثانية الصناعات العديدة التي تعتمد على استخدام

البوليمرات مثل صناعات البلاستيك والألياف الصناعية والمطاط والبويات واللواصق والخشب الصناعي وغيرها.

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 لقلّة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة. وقد اقترح ستودنجر عام (١٩٢٥ 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 لغاية عام (١٩٣٧ م) عندما وضع فلوري (Flory) ميكانيكية للبلورة على أساس ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة (chain reaction).

نبذة تاريخية عن استخدامات البوليمرات في الصناعة

١) المطاط الطبيعي :

يرجع الاستخدام لهذه المواد الى تاريخ قديم بدأ في عام (١٨٣٨م) عندما استخدمت قطع من المطاط الطبيعي في تصنيع قطع المحاة. وقد تم هذا حتى قبل أن يكتشف العالم جودير (Goodyear) عملية فلكنة المطاط (vulcanization) عام (١٨٣٩ م). وبعد اكتشاف عملية الفلكنة بعشر سنوات بدأت تظهر وتنتشر صناعات عديدة تعتمد على استخدام المطاط المفلكن. وكذلك اكتشف تكوين الأبونيت أو المطاط القاسي (ebonite) عام (١٨٥١ م).

٢) نترات السليلوز :

في عام (١٨٣٨ م) اكتشفت طريقة لمعالجة السليلوز بحمض النيتريك وإنتاج مركب نترات السليلوز Cellulose. وفي عام (١٨٧٠ م) أمكن إنتاج هذا المركب بطريقة صناعية وبعدها اكتشفت طريقة خلط نترات السليلوز بمركب الكامفور (camphor) لإعطاء المادة التي **عرفت** تحت اسم الباغة (celluloid) وبعد ذلك أكتشف أن بوليمر نترات السليلوز يمكن

استخدامه في العديد من الصناعات الأخرى مثل صناعة المتفجرات (قطن البارود) والحريير الصناعي، وصناعة زجاج الأمان وفي تصنيع بويات السيارات (الدوكو).

٣ أسيتات السليلوز

في عام (١٨٥٦ م) اكتشفت طريقة إنتاج السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط من حمض **الخليك** المركز وأنهيدريد حمض الخليك (acetic anhydride). ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعياً حتى عام (١٩٠٠ م) بعد أن اكتشفت التكنولوجيا الخاصة بتحويله الى ألياف صناعية.

٤ السليلوز المرسب

في عام (١٨٥٩ م) اكتشفت طريقة لإذابة السليلوز في مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية وقد أمكن ترسيب السليلوز المذاب وحصل بذلك على نوع من الحريير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بحريير الكوبر أمونيوم (cuprammonium) كما تطورت العملية التكنولوجية عام (١٨٩١ م) لإنتاج حريير الفسكوز (viscose).

٥) الفينول فورمالدهيد

يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، وقد اكتشف طريقة تصنيعه العالم الأمريكي باك لاند (Backland) حيث وجد أن تفاعل مركب الفينول مع مركب الفورمالدهيد يعطي مركباً معقداً سمي بالباكليت (backlite) بعد اسم مكتشفه وقد استغل بوليمر البكليت صناعياً عام (١٩٠٧ م) في إنتاج أجهزة التليفون السوداء القديمة.

٦) البولي ستيرين

في عام (١٦٠٠ م) اكتشفت طريقة لتحويل مركب الستيرين (styrene) الى مركب معقد. وقد بدأ في استغلال هذا البوليمر صناعياً في ألمانيا عام (١٩٣٠ م) وفي الولايات المتحدة عام (١٩٣٧ م).

والجدول (١) يوضح تاريخ انتاج البوليمرات المذكورة بأعلاه بالإضافة الى مجموعات أخرى من البوليمرات الصناعية الهامة.

جدول (١) تاريخ إنتاج البوليمرات القديمة والبوليمرات الصناعية الهامة

تاريخ الإنتاج	البوليمر
1777 – 1838	مطاط طبيعي (وفلكنة المطاط)
1838 – 1868	نترات السليلوز - سليولويد (باغة)
1920	نترات السليلوز - سليولويد (باغة) (استخدامه في زجاج الأمان واللاكيهات)
1856 – 1914	أسيئات السليلوز
1907	فينول فورمالدهيد (باكليت)
1922 – 1937	بولي ستيرين
1927 – 1942	بولي فينيل كلوريد
1929 – 1938	بولي أميد (نايلون 66)
1929	يوريا فورمالدهيد
1931	بولي أكريلات (ميثيل ميثا أكريلات)
1936	بولي فينيل أسيئات وبولي فينيل الكحول
1937	بولي يوريثان
1939 – 1954	بولي إيثيلين منخفض الكثافة
1939	ميلامين فورمالدهيد
1941	بولي أستر
1947	راتنجات الإيبوكسي
1957	بولي كربونات
1957	بولي إيثيلين خطي (عالي الكثافة)
1957	بولي بروبيلين
1962	بولي أميد عطري
1965	بولي أميدات (Polymides)

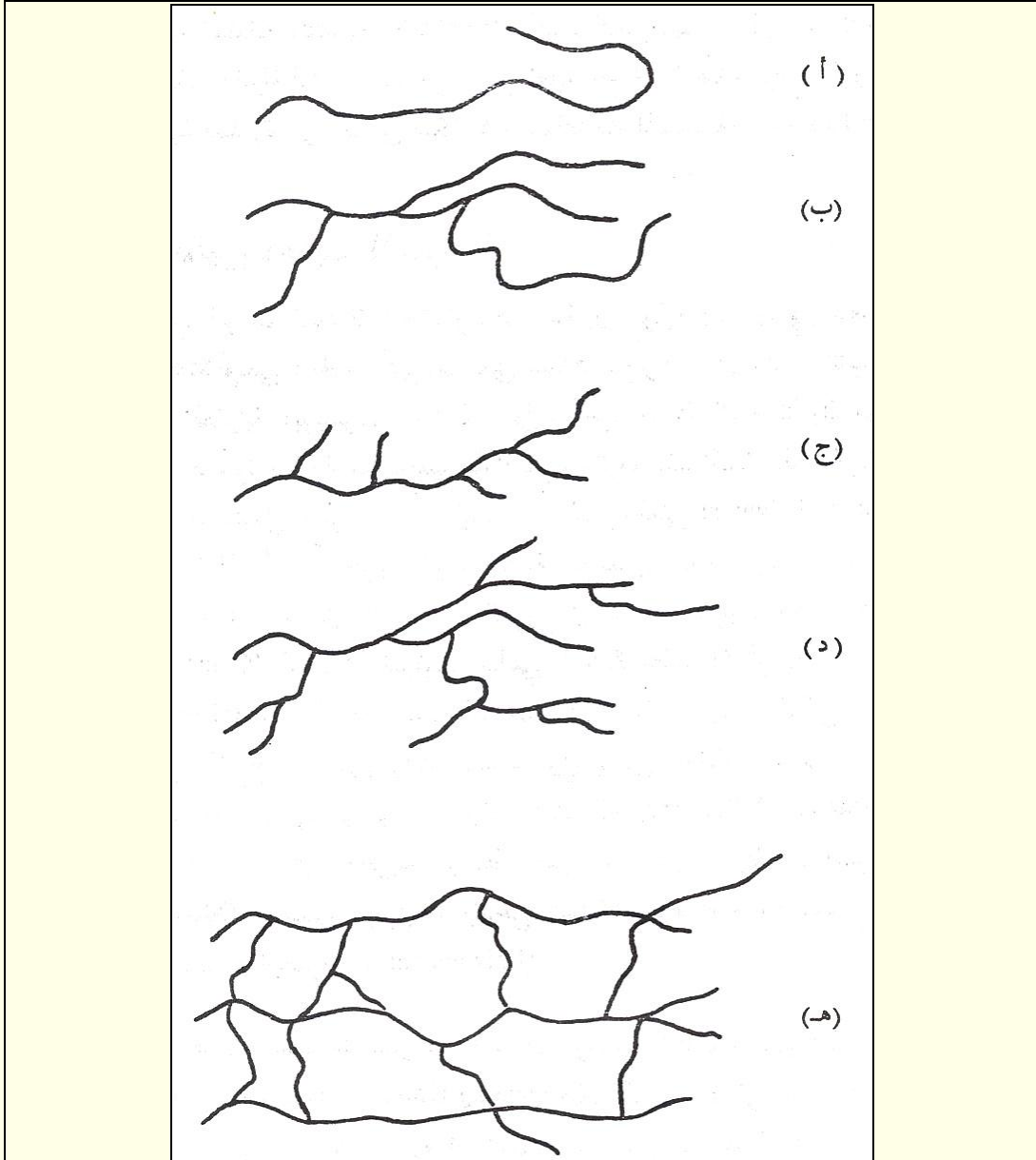
تعريف أساسية

١) البوليمر Polymer

إن البوليمر (polymer) (أو ما يسمى في بعض الأحيان بالجزء العملاق macromolecule) كلمة لاتينية تتكون من مقطعين "بولي" poly وتعني "متعدد" والمقطع "مير mer" وتعني "الجزء" أي أنها تعني متعدد الأجزاء. وسنستخدم في هذا المقرر كلمة بوليمر بدلاً من متعدد الأجزاء للتيسير. إن جزيئة البوليمر هي جزيئة كبيرة (لها وزن جزيئي عالي ما بين $10^6 - 10,000$) تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بأواصر كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطي (linear polymer)، لاحظ الشكل (١).

وأحياناً أخرى تكون الجزيئة البوليمرية متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (branched polymer) وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي (comb form) أو ذات تركيب سلمي (ladder form) أو ذات شكل صليبي (cruciform). وقد تختلف هذه التفرعات في أطوالها ويمثل الشكل (١) شكل

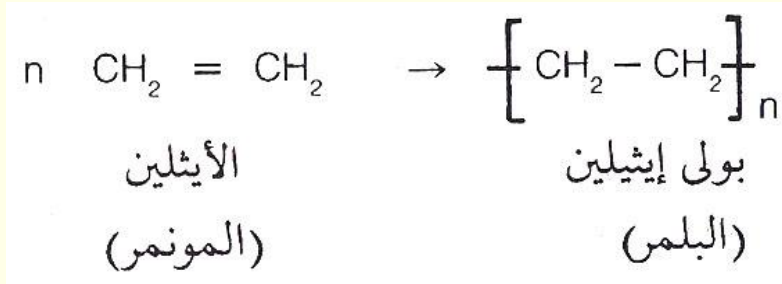
تخطيطي لأنواع من البوليمرات المتفرعة وفي بعض الحالات تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك (crosslinked polymer) (لاحظ الشكل ١).



شكل (١) : شكل تخطيطي يوضح أنواعاً مختلفة من السلاسل البوليمرية .
 (أ) بوليمر خطي (ب) بوليمر متفرع (ج) ، (د) بوليمر متفرع (هـ) بوليمر متشابك

٢) المونومر Monomer

تدعى الجزيئة البسيطة التي تبنى منها جزيئة البوليمر بالمونومر (monomer) (أحادي الجزيء) وتدعى عملية ارتباط هذه الجزيئات البسيطة مع بعضها بعملية البلمرة (polymerization). إن المونومر مركب كيميائي بسيط ذو وزن جزيئي صغير، ويتميز جزيء هذا المركب بتركيب خاص يمكنه من التفاعل مع جزيء آخر من نفس نوعه أو جزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر.



٣) الوحدة التركيبية المتكررة Structural repeating Unit

تتكون سلسلة جزيء البوليمر من وحدات تركيبية (structural units) والتي تدعى أحياناً بالوحدات المتكررة (repeating units). وهذه الوحدات التركيبية تمثل الجزء التركيبي المتبقي من جزيء المونومر (أو المونومرات) بعد

تفاعلها لتكوين البوليمر وتوضع صيغتها بين قوسين. وتكون هذه الوحدات التركيبية مكافئة لجزئية المونومر أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات.

٤) درجة البلمرة Degree of Polymerization

ويرمز لها بالرمز (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.

مثال توضيحي

عند بلمرة الإيثيلين ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) لتكوين البولي إيثيلين (polyethylene) ذو التركيب الكيميائي $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ حيث أن $(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})$ تمثل الوحدة التركيبية أو المتكررة وتمثل (n) عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية، وتدعى عادة بدرجة البلمرة (degree of polymerization).

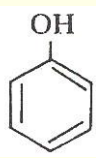
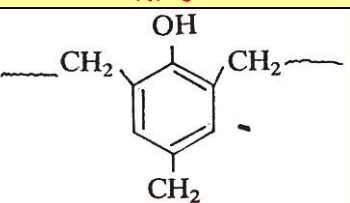
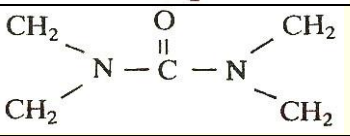
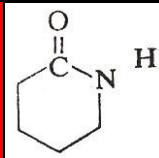
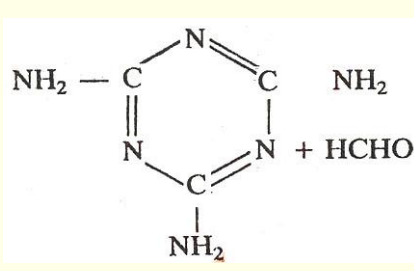
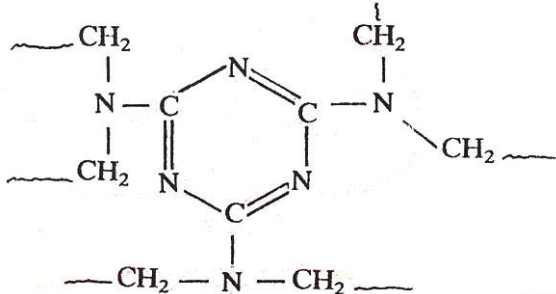
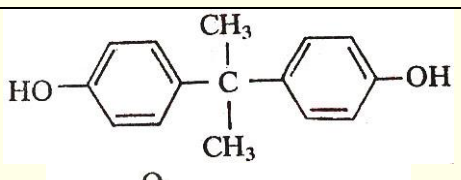
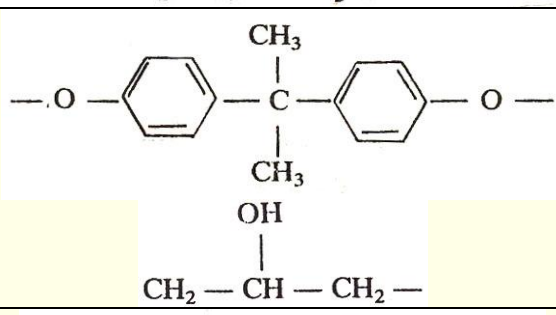
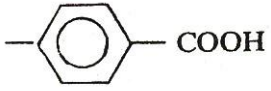
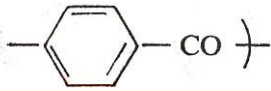
ويبين جدول (٢) و جدول (٣) بعض البوليمرات المهمة صناعياً والوحدات التركيبية فيها والمونومرات المتكونة منها.

يتباين عدد الوحدات المتكررة في سلسلة البوليمر إذ يتراوح من العشرات إلى عشرات الألوف وعندما يكون عدد الوحدات المتكررة قليلاً نسبياً فيدعى المركب بـ "معدود الجزيئات oligomer" إلا أن البوليمرات المهمة صناعياً تتراوح أوزانها الجزيئية بين (1000000 – 10000) ابتداءً من المواد الصمغية واللواصق وانتهاءً بالبلاستيكات القوية المتينة والمطاط والألياف.

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

تركيب المونومر أو المونومرات	الوحدة التركيبية	بوليمرات الإضافة
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	بولي إيثيلين
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array} -$	بولي بروبيلين
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH} \end{array} -$	بولي (كلوريد الفينيل)
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} -$	بولي (كلوريد الفينيلدين)
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} -$	بولي ستيرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	بولي بيوتاديين
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} -$	بولي أيزوبيوتيلين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	بولي أيزوبرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$	بولي كلوروبرين
$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{CN} \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} -$	بولي (أكريلونتريل)
$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{COOCH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} -$	بولي (ميثيل ميثا أكريلات)
$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$	بولي (تترافلوروايثيلين)

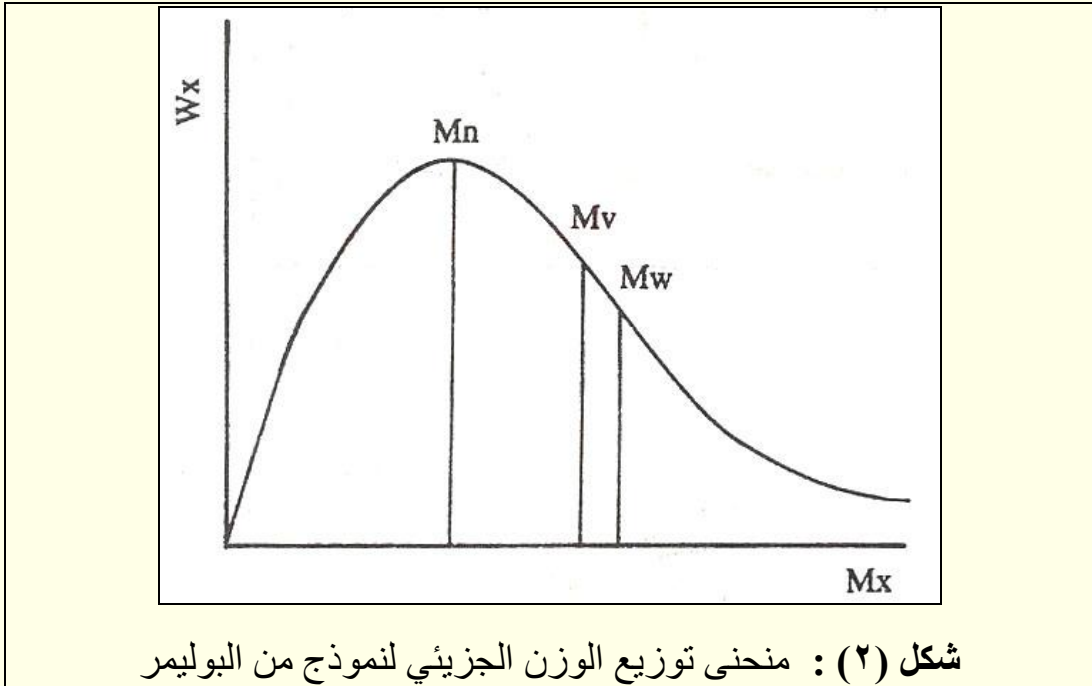
جدول (٣) : تركيب بعض بوليمرات التكتيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

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

تابع جدول (3) : تركيب بعض بوليمرات التكتيف المهمة صناعياً والمونومرات المكونة لها

تركيب المونومر أو المونومرات	الوحدة التركيبية	بوليمرات التكتيف
		بولي يوريثانات
		بولي كربونات
		بولي (أكسيد الفينيلين)
		بولي (سلفون)
سليولوز		خلات السليولوز
سليولوز		نترات السليولوز

تختلف السلاسل البوليمرية في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها. وإن طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئي. وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى. ويوضح الشكل (٢) منحنى لتوزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر.



لهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية لجميع السلاسل. ولنفس السبب نجد هنالك تعابير مختلفة للوزن الجزيئي للبوليمرات معتمدة على الطرق

المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي، فهناك ما يعبر عن معدل عدد الجزيئات يدعى بالمعدل العددي للوزن الجزيئي (number average molecular weight) ويرمز له بالرمز (\bar{M}_n) . والطرق المستخدمة في قياسه تعتمد على قياس عدد الجزيئات. وهناك ما يعبر عن معدل وزن الجزيئات وكتلتها يدعى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي (weight average molecular weight) ويرمز له بالرمز (\bar{M}_w) ، وهناك ما يعبر عن لزوجة محلول البوليمر يدعى بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (viscosity average molecular weight) ويرمز له بالرمز (\bar{M}_v) .

إن المعدل العددي للوزن الجزيئي (\bar{M}_n) يمثل المعدل الوسطي أو الحسابي للوزن الجزيئي، أما بالنسبة للطرق المستخدمة في قياس M_w فتعتمد على كتلة الجزيئات كما هو الحال مع الطرق المعتمدة على تشتيت. يكون المعدل الوزني (\bar{M}_w) عادة أكبر أو مساو للمعدل العددي ويعتمد ذلك على توزيع الوزن الجزيئي

للبوليمر (molecular weight distribution). ويستدل إلى توزيع الوزن الجزيئي عادة من النسبة :

$$\frac{\bar{M}_w}{M_n}$$

توزيع الوزن الجزيئي لـ البوليمر

والتي تدعى نسبة توزيع الوزن الجزيئي (molecular weight distribution ratio). وتتراوح هذه النسبة بين (1.5 – 50) للوزن الجزيئي للبوليمر ونسبة انتشاره تأثير كبير على خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية.

بنية البوليمرات Texture of Polymers

إن **البنية** الهندسية (texture) للسلاسل البوليمرية تعتمد على نوع الأواصر التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية ولعل وجود الأيزوميرات الفراغية (stereo isomers) أي وجود تراكيب السيس (ciss) والترانس (trans)، في السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك، وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية (conformations) مختلفة بسبب الدوران حول الأصرة المنفردة 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 (الفلكنة Vulcanisation) لغرض زيادة صلادته وتقليل مرونته إلا مثلاً لتقييد حرية **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 (mobile). ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم ومن 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 الإنتقالية 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 البيوتيلي مثلاً، الذي تبلغ درجة انتقاله الزجاجية حوالي $(T_g = - 50 \text{ }^\circ\text{C})$ ففي درجة حرارة الغرفة $(25 \text{ }^\circ\text{C})$ يكون مرناً مطاطياً لأن هذه الدرجة الحرارية هي فوق درجة انتقاله الزجاجية، ولكن عند تبريده بواسطة النيتروجين المسال إلى $(- 100 \text{ }^\circ\text{C})$ فيتحول المطاط إلى مادة هشة (brittle) سهل التكسر ويفقد صفاته المطاطية كلياً.

إضافة إلى الحالة الزجاجية (glassy states) التي تمر بها البوليمرات فإن بعض البوليمرات تعاني (crystallization) عند تبريد منصهر البوليمر وخاصة عندما يكون التبريد بطيئاً، إلا أن ظاهرة التبلور في البوليمرات مقتصرة فقط على بعض الأصناف من البوليمرات، إذ هنالك متطلبات معينة لحدوث التبلور كالإنتظام 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.

القوى الجزيئية في البوليمرات

Intermolecular Forces in Polymers

يوجد نوعان من الإرتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمرات :

النوع الأول

هي الارتباطات أو الأواصر الأولية وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية (covalent bonds) الغالبة 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. لهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

هناك نوع آخر من الإرتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي (entanglement) للسلاسل البوليمرية الطويلة.

الرابعة التناسقية في البوليمرات Co-ordination Bonds

■ توجد في بعض البوليمرات غير العضوية (inorganic polymers) والشبه عضوية (semi organic polymers) نوع من الأواصر التناسقية (co-ordination bonds) والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

الرابعة الأيونية في البوليمرات (Ionic Bonds)

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 أدخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات (ionomers)، إذ تمتاز هذه المواد بصفات

ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها التلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية وكلواصق طبية (plasters)، وفي صناعة الأحذية.

الروابط الفلزية في البوليمرات Metallic Bonds

أما الأواصر الفلزية (فلز - فلز) (metallic bonds) فإنها غير مألوفة لحد الآن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضو المعدنية (organometallic) (فلز - مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين (metallocene polymers)، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فتالوسيانين (polyphthalocyanene).

أنواع القوى الثانوية (قوى فان درفالز) الموجودة بين جزيئات البوليمرات

توجد أيضاً أنواع مختلفة من القوى الثانوية (secondary forces) بين جزيئات البوليمرات وتعرف في بعض الأحيان هذه القوى الثانوية بقوى فان درفالز (Van der Waals) وتدعى أحياناً بالقوى بين الجزيئات (inter molecular forces).

ويعتبر فان درفالز أول من أشار إلى وجود مثل هذه القوى الثانوية بين الجزيئات ونذكر فيما يلي أنواع هذه القوى الثانوية.

أ) قوى الاستقطاب Dipole Forces

تنجم 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 **قطبان** مختلفي الشحنة. وهذا يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة وإن هذا النوع من القوى يعتمد على 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. ومن الجدير بالذكر أن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة.

ج) قوى الانتشار Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن، إلا أن

محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الإلكترونية المختلفة التي تتخذها الإلكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الإلكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الانتشارية (dispersion attractive forces). إن هذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية وإن هذه القوى الانتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

د) الأواصر الهيدروجينية Hydrogen Bonds

توجد هذه الأواصر بين الذرات المرتبطة بذره هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج إلكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين في نفس الجزيء وتدعى حينئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيء (intramolecular hydrogen bonding) أو تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات (intermolecular hydrogen bonding). ومن

أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكربوكسيل (-COOH) ومجاميع الأميدات (-CONH_2) والأمينات (-NH_2) والهيدروكسيل (-OH) وغيرها. إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. وتتراوح طاقة الأصرة الهيدروجينية بين ($12.6 - 29.4 \text{ kJ/mol}$)، ويتراوح المدى الذي تعمل ضمنه هذه الأواصر بين ($2.4 \times 10^{-8} - 3.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$).

تأثير القوى بين الجزيئات على خواص البوليمرات

The Effect of Molecular Forces on the Polymer Properties

إن للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية كدرجة الإنصهار ودرجة الإنتقال الزجاجي والزوجة، والذوبان والثبات الحراري والتبلور وغيرها. يعبر عادة عن مقدار القوى الجزيئية في البوليمرات بدلالة طاقة التماسك (cohesive energy) والتي تعرف بأنها كمية الطاقة اللازمة لإبعاد جزيء من المادة في حالتها السائلة أو الصلبة إلى موقع بعيد عن الجزيئات المجاورة وتكون هذه الطاقة مقاسة عادة لوحدة الحجم وتدعى عندئذ بطاقة التماسك النوعية (specific cohesive energy) أو كثافة طاقة التماسك (cohesive energy density). وتكون هذه الطاقة عادة مكافئة لحرارة التبخر (heat of vaporization) بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامي (heat of sublimation) بالنسبة للمواد الصلبة.

إن طاقة التماسك بالنسبة للبوليمرات تختلف نسبياً عما للمركبات البسيطة لأن البوليمرات تمتاز عادة بأوزانها الجزيئية العالية. لذلك فتكون طاقة التماسك للجزيء الواحد كبيرة جداً

حتى أكبر من طاقة الأواصر الأساسية الموجودة في سلسلة البوليمر. وعليه يبدأ جزيء البوليمر بالتفكك قبل أن يتطاير وينفصل عن الجزيئات الأخرى. إن لطاقة التماسك في البوليمرات تأثير كبير على درجة انصهار البوليمر ودرجة انتقاله الزجاجي. ويبين الجدول (٤) مدى اعتماد بعض الخواص الفيزيائية للبوليمر على كثافة طاقة التماسك.

يمكن حساب كثافة طاقة التماسك للبوليمرات من حاصل جمع كثافة طاقة التماسك للمجاميع المكونة لسلسلة البوليمر ويمكن تعيينها عملياً باعتبارها مساوية لكثافة طاقة تماسك المذيب القادر انتفاخ (swelling) البوليمر. ويعبر عادة عن قيم كثافة طاقة التماسك بدلالة وسيط الإذابة (solubility parameter) والذي يرمز له بالرمز (δ) حسب العلاقة التالية :

$$\delta = \left(\text{كثافة طاقة التماسك} \right)^{1/2}$$

جدول (٤) : تأثير كثافة طاقة التماسك على بعض الخواص الفيزيائية لبعض البوليمرات المهمة صناعياً

درجة الإنصهار البلورية (T_m °C)	درجة الانتقال الزجاجي (T_g °C)	وسيط الإذابة (كثافة طاقة التماسك) (δ)	البوليمر
141	- 125	7.9	بولي إيثيلين
165	- 20	8.0	بولي بروبيلين
190	87	9.5	بولي (كلوريد الفايثيل)
10	- 50	7.8	بولي أيزوبيوتيلين
28	- 72	8.1	بولي أيزوبين (سس)
239	100	8.6	بولي ستيرين
	105	9.1	بولي (ميثيل ميثا أكريلات)
267	69	10.7	بولي (تيرفتالات الإيثيلين)
265	50	13.6	نايلون - 66
317	120	15.4	بولي (أكريلو نيتريل)

يلاحظ في الجدول (٤) :

- للبوليمرات المطاطية (elastic polymers) كثافة طاقة تماسك منخفضة نسبياً. أي أن القوى الجزيئية في هذه البوليمرات ضعيفة نسبياً أو أن للجزيء حرية أكثر في الحركة الموضعية.
- أما بالنسبة للبوليمرات البلاستيكية الصلدة فتكون كثافة طاقة التماسك لها أعلى نسبياً أي تكون سلاسل البوليمر أقل مرونة.

- للبوليمرات الثلاث الأخيرة طاقة تماسك عالية جداً وذلك بسبب وجود مجاميع مستقطبة في هذه البوليمرات. فإن مثل هذه البوليمرات تمتاز بالمتانة والقوة، لذلك فإنها تكون ملائمة لصناعة الألياف الصناعية التي تتطلب مثل هذه الخصائص.