كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء غروية

المحاضرة : الاولى /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

١٤

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

الفصل الأول

معلومات أولية

مركبات الجزيئات الضخمة وأهميتها

1-1- مقدمة:

سميت مركبات الجزيئات الضخمة بهذا الاسم بسبب كبر وزنها الجزيئي، مما يميزها عن مركبات الجزيئات الصغيرة التي لا يتجاوز وزنها بضع مئات. وقد اعتبر العلماء المركبات ذات الجزيئات الضخمة هي التي وزنها الجزيئي من 5000 إلى عدة ملايين.

إن المركبات ذات الجزيئات الضخمة Macromolecules هي أساس الطبيعة الحية فمنها السكريات البوليميرية الموجودة في السللوز والنشاء والتي تتشكل بالمعادلة التالية:

$$6n\,CO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2$$

ويتطلب تحقيق هذه العملية صرف كمية كبيرة من الطاقة تؤخذ من الأشعة الشمسية. ومن الجزيئات الضخمة أيضاً البروتينات التي هي أساس العالم الحيواني والموجودة في العضلات والأنسجة الرابطة والدماغ والدم والجلد والشعر والصوف والقرون.

وتلعب الحموض النووية Nucleic acids ذات الجزيئات الضخمة دوراً هاماً في النشاط الحيوي للأجسام الحيوانية والنباتية وتشترك هذه الحموض في التخليق البيوكيميائي للبروتينات وتشكل الحموض النووية الريبية منقوصة الأكسجين (Des oxyribo nucleic acids) الحامل المادي للوراثة.

إن العمليات الأساسية التي تحصل في العالم الحيواني أو النباتي هي عمليات تشكل وتحول وتفكك للكربوهيدرات والبروتينات ذات الجزيئات الضخمة. وبالتالي فإن كل الطبيعة الحية مرتبطة بعمليات تشكل وتغير المركبات ذات الجزيئات الضخمة، فلا توجد

في الطبيعة مواد عضوية تتصف بمثل هذه الأهمية، التي تتصف بها الكربوهيدرات البوليميرية والبروتينات والحموض النووية.

ومن المركبات العضوية الطبيعية ذات الجزيئات الضخمة الهامة المطاط الطبيعي، ونظراً لأهميته تطورت طرائق تحضير أنواع متعددة من المطاط الصناعي الذي يتحلى بصفات جيدة تقارب صفات المطاط الطبيعي وربما أفضل منه.

ويُعدّ الكوارتز والياقوت الأحمر والياقوت الأزرق والماس والغرافيت كلها مواد طبيعية ذات جزيئات ضخمة.

إن لمركبات الجزيئات الضخمة أهمية كبيرة في الصناعة، فهي تشكل القسم الرئيس لعدد كبير من مواد البناء، التي يجب أن تتصف بالمتانة العالية والمرونة والصلابة، ولا تضاهيها في هذه الخواص سوى الفلزات وحدها.

ومع تقدم العلم وحاجة المجتمع، تطور علم البوليميرات (الجزيئات الضخمة) كثيراً فانتشر على نطاق واسع إنتاج البوليميرات الصناعية أي الناتجة عن بلمرة مواد صغيرة الجزيئات.

فمنها المواد البلاستيكية، والألياف الصناعية، والمطاط الصناعي، وتدخل في صناعة الطلاء، والأصماغ والمواد العازلة للكهرباء، وصناعات عديدة أخرى.

وتقدم لنا صناعة المواد البلاستكية في الوقت الحاضر عدداً كبيراً من المواد البوليميرية الصناعية ذات الخواص الجيدة، فمنها ما تفوق مقاومته الكيميائية مقاومة الذهب والبلاتين ومنها ما يحتفظ بخواصه الميكانيكية أثناء تبريده إلى الدرجة 50– درجة مئوية وإلى 500+ درجة مئوية أثناء تسخينه، ومنها ما تقارب قساوته قساوة الألماس.

يحضر من البوليميرات الصناعية مواد بناء خفيفة جداً ومتينة، كما يحضر منها مواد عازلة جداً للكهرباء، وتعطينا الآن صناعة المطاط مواداً تفوق المطاط الطبيعي في بعض مواصفاتها كعدم نفوذيتها للغازات ومقاومتها لتأثير الزيوت والبنزن. كما تحضر حالياً أنواع من الألياف الصناعية أكثر متانة من الألياف الطبيعية بعدة مرات وذات مقاومة كيميائية جيدة، إذ تصلح الأنسجة المصنوعة منها لترشيح الحموض والأسس.

إذاً لقد عم علم كيمياء البوليميرات جميع فروع الحياة وأصبح من أهم العلوم التطبيقية في الوقت الحاضر.

2-1- مفهوم البوليميرات:

تشتق كلمة بوليمير Polymer من أصل يوناني إذ تعني كلمة بولي Poly متعدد وتعني كلمة mer جزئي وبالتالي تعني متعدد الجزيئات وتسمى أحياناً الجزيئات الضخمة Macromolecules، وتسمى عملية تحضير البوليميرات البلمرة Polymerization وهي عملية ربط الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض لتشكيل البوليمير.

وتسمى جزيئات المونومير Monomer داخل السلسلة البوليميرية الطويلة بالوحدات الأولية Repeat chemical units وترتبط هذه المونوميرات مع بعضها البعض بطرائق مختلفة، فإما أن تعطي بوليميراً خطياً أو متفرعاً أو بوليميراً شبكياً ثلاثي الأبعاد. تتوقف خواص البوليمير على نوعية المونوميرات الداخلة في تركيبه وطرائق ارتباطها وعددها في السلسلة البوليميرية (درجة البلمرة)، أي أن درجة البلمرة هي عدد الوحدات الأولية في سلسلة البوليمير ويرمز لها بالرمز DP. ومنه فإن الوزن الجزيئي للبوليمير هو عبارة عن درجة البلمرة مضروبة بالوزن الجزيئي للوحدة الأولية، أي أن:

$$M = n \cdot m$$

حيث: M الوزن الجزيئي للبوليمير.

n درجة البلمرة.

m الوزن الجزيئي للوحدة الأولية.

فإذا أخذنا مثالاً على ذلك بولي فنيل كلوريد P.V.C الحاوي على سلسلة متجانسة:

$$-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-$$

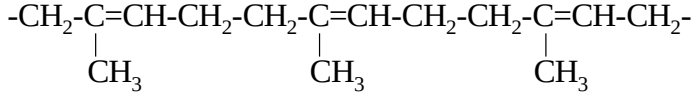
نجد أن سلسلة البوليمير عبارة عن وحدات أولية متكررة من:

$$-CH_2-\underset{Cl}{CH}-$$

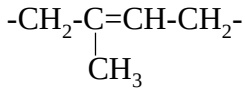
فإذا حوت سلسلة البوليمير على 1000 وحدة أولية (درجة البلمرة)، وبما أن الوزن الجزيئي للوحدة الأولية حوالي 63 فإن الوزن الجزيئي للبوليمير يساوي 63 × 1000 = 63000.

نسمي الجزيء المؤلف من وحدتين أوليتين ديمير Dimer ومن ثلاث وحدات أولية تريمير Trimer وهكذا تترامير وبنتامير. ونطلق تعبير أوليغوميرOligomer على المركبات التي أوزانها الجزيئية أقل من 5000 وأكثر من 500 فهي تختلف بصفاتها عن البوليميرات ذات الأوزان الجزيئية العالية، كما لا يمكن تصنيفها ضمن المركبات ذات الجزيئات الصغيرة. تستخدم هذه الأوليغوميرات لتحضير البوليميرات المشتركة القالبية وهذا ما سنجده فيما بعد.

يمكن إيراد أمثلة توضيحية عن بوليميرات مؤلفة من وحدات أولية أخرى. فعلى سبيل المثال إن الوحدة الأولية للمطاط الطبيعي الذي صيغته:

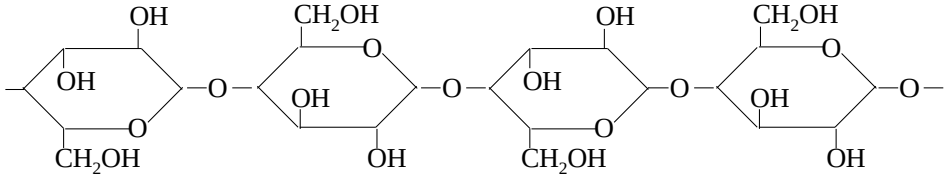


هي:



لذلك فإن الصيغة العامة للمطاط الطبيعي هي: $(C_5H_8)_n$

وكذلك فإن صيغة السللوز هي:



وبالتالي فإن الوحدة الأولية للسللوز هي: $C_6H_{10}O_5$ وصيغته العامة هي: $(C_6H_{10}O_5)_n$ حيث n عدد الوحدات الأولية (درجة البلمرة).

تختلف أحياناً البنية الفراغية للوحدات الأولية، فلو نظرنا إلى صيغة السللوز السابقة لوجدنا الاختلاف الفراغي بين الوحدة الأولية (حلقة) وجوارها، لذلك إذا كان

السللوز يدرس من الناحية الفراغية فيجب اعتبار الوحدة الأولية عبارة عن حلقتين متجاورتين.

3-1- تصنيف عمليات تحضير البوليميرات:

ذكرنا سابقاً أنه يوجد عدد كبير من البوليميرات الطبيعية كالسللوز والنشاء والمطاط الطبيعي ويوجد بوليميرات صناعية تحضر من مونوميرات ذات أوزان جزيئية صغيرة وكمثال على ذلك تحضير بولي بروبلين بدءاً من البروبيلين:

$$n CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$$

بالإضافة إلى ذلك تحضر بعض البوليميرات بتعديل Modification بوليميرات أخرى وذلك اعتماداً على تفاعلات المجموعات الوظيفية لهذه البوليميرات كما في تحضير بولي الكحول الفنيلي من بولي فنيل أستات:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}- \xrightarrow[CH_3OH]{NaOH} -CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-$$

$$+CH_3COOCH_3 + CH_3COONa$$

يوجد بشكل عام طريقتان لتحضير البوليميرات هما التكاثف المتعدد والبلمرة بالضم.

1-3-1- التكاثف المتعدد Polycondensation:

وهي عملية تحضير البوليمرات بتفاعل المجموعات الوظيفية الموجودة في المونوميرات مع بعضها البعض ويرافق كل تفاعل أساسي في عملية التكاثف نقص في تركيز المجموعات الوظيفية التي يجب أن يكون عددها اثنتين أو أكثر وذلك لاستمرار عملية التكاثف التي تمتاز بما يلي:

1- المجموعات الوظيفية المتفاعلة تبقى نفسها في كل مراحل البلمرة.

2- المجموعات الوظيفية في السلاسل النامية لها نفس قدرة فعالية المجموعات الوظيفية للمونوميرات.

3- يكون الوزن الجزيئي منخفضاً في بداية التفاعل ويزداد بشكل تدريجي.

4- يستخدم وسيط يدخل في مراحل البلمرة كلها وليس في بداية التفاعل وحسب.

لنستعرض فيما يلي أهم تفاعلات التكاثف المتعدد.

تحضر البولي أميدات بتفاعل الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الأمينات ثنائية الوظيفة الأمينية.

$$nH_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + nHOOC\text{-}R'\text{-}COOH \longrightarrow$$

$$H\text{-}(NH\text{-}R\text{-}NHCO\text{-}R'\text{-}CO)_n\text{-}OH + (2n\text{-}1)H_2O$$

ونجد أن الوحدة الأولية من البوليمير الناتج تختلف بصيغتها الكيميائية عن كل من المونوميرين الداخلين في التفاعل. كذلك يمكن تحضير البولي أميدات بتفاعل الأمينات ثنائية الوظيفة الأمينية مع كلوريدات حموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية.

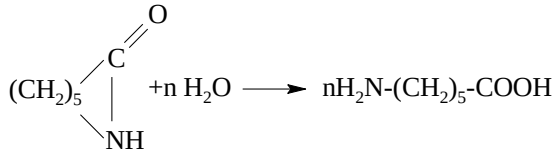
$$nH_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + nClCO\text{-}R'\text{-}COCl \longrightarrow$$

$$H\text{-}(NH\text{-}R\text{-}NH - CO\text{-}R'\text{-}CO)_n\text{-}Cl + (2n\text{-}1)HCl$$

وكذلك يمكن الحصول على البولي أميدات من مونومير واحد يحتوي على وظيفة أمينية ووظيفة حمضية.

$$nH_2N\text{-}R\text{-}COOH \longrightarrow H\text{-}(NH\text{-}R\text{-}CO)_n\text{-}OH + (n\text{-}1)H_2O$$

وأخيراً يمكن تحضير البولي أميدات من خلال تحول اللاكتامات إلى حموض أمينية ثم بلمرتها.



$$\longrightarrow H\text{-}(NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO)_n\text{-}OH + (n\text{-}1)H_2O$$

أما البولي استرات فتحضر من تفاعل الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات.

$$nHO\text{-}R\text{-}OH + nHOOC\text{-}R'\text{-}COOH \longrightarrow$$

$$H\text{-}(O\text{-}R\text{-}OCO\text{-}R'CO)_n\text{-}OH + (2n\text{-}1)H_2O$$

ويمكن الحصول على البولي استرات من تفاعل استرات الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات.

$$nHO\text{-}R\text{-}OH + nR''OOCR'COOR'' \longrightarrow$$

$$H\text{-}(O\text{-}R\text{-}OCO\text{-}R'\text{-}CO)_n OR'' + (2n-1)R''OH$$

وكذلك يستحصل على البولي استرات من مونومير واحد يحتوي على مجموعتين وظيفيتين إحداهما غولية والثانية حمضية.

$$n\ HO\text{-}R\text{-}COOH \longrightarrow H\ (O\text{-}R\text{-}CO)_n OH + (n-1)H_2O$$

وكذلك يستحصل على البولي استرات من تفاعل كلوريدات الحموض ثنائية الوظيفة مع الغليكولات، كما في المعادلة.

$$n+1\ HO\text{-}R\text{-}OH + n\ ClCO\text{-}R'\text{-}COCl \longrightarrow$$

$$H\text{-}(O\text{-}R\text{-}OCO\text{-}R'CO)_n OROH + 2n\ HCl$$

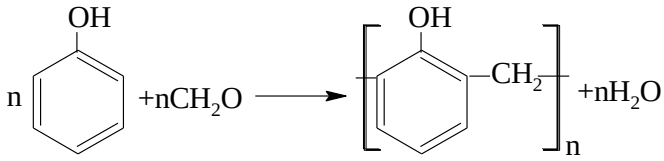
يستحصل على البولي اوريتانات من تفاعل الدي ايزوسيانات مع الغليكولات، ويمتاز هذا التفاعل عن غيره بعدم تشكل مركبات ثانوية ذات وزن جزيئي منخفض كالماء أو غاز كلوريد الهيدروجين.

$$n\ HO\text{-}R\text{-}OH + n\ OCN\text{-}R'\text{-}NCO \longrightarrow -(O\text{-}R\text{-}OCONH\text{-}R'\text{-}NHCO)_n-$$

كذلك يمكن تحضير البولي اوريتانات من تفاعل الأمينات ثنائية الوظيفة مع الدي ايزو سيانات.

$$nH_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + n\ OCN\text{-}R'\text{-}NCO \longrightarrow -(NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R'\text{-}NHCO)_n-$$

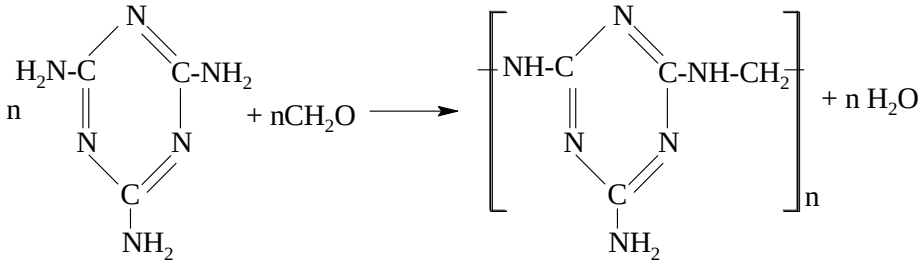
أما اللدائن الفينولية- فورم الدهيدية التي يستحصل عليها بتفاعل الفينول مع الفورم الدهيد في وسط أساسي أو حمضي فإليك أبسط حالات هذا التفاعل.



وكذلك لدائن اليوريا (بولة)-فورم الدهيد ويستحصل عليها كما يلي

$$nH_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + nCH_2O \longrightarrow -(NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2)_n-$$

وكذلك يتفاعل الفورم الدهيد مع الميلامين وفقاً للمعادلة التالية



1-3-2- البلمرة بالضم (الإضافة) Addition polymerization:

تتم عملية البلمرة بالضم بالانضمام المتتالي لجزيئات المونومير ولا ينتج عن العملية مواد ثانوية ذات وزن جزيئي منخفض كالماء أو غاز كلور الهيدروجين. ونتيجة هذه العملية يكون التركيب العنصري للوحدة الأولية للبوليمير الناتج مطابقاً للتركيب الكيميائي العنصري لجزيئة المونومير. ومن المركبات التي تتم عليها عملية البلمرة المونوميرات الأوليفينية التي تتبلمر بفتح الرابطة المضاعفة وتمتاز هذه العملية بالحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مرتفع خلال زمن قصير جداً ولا يوجد في وسط التفاعل سوى جزيئات المونومير وجزيئات البوليمير وتتم عملية البلمرة المتسلسلة على ثلاث مراحل

1- مرحلة تشكل المركز النشيط

2- مرحلة نمو السلسلة

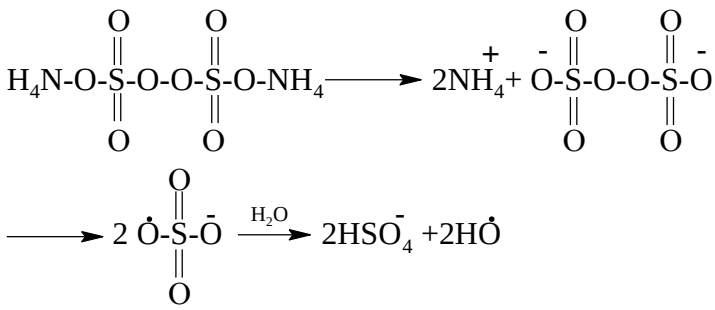
3- مرحلة انقطاع السلسلة وتوقفها عن النمو ويوجد عدة طرائق للبلمرة المتسلسلة.

أ- البلمرة الراديكالية.

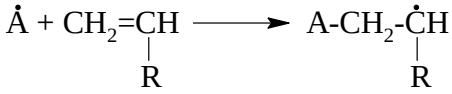
ينتج الجذر الحر $\dot{A}$ بطرائق عديدة منها تفكك فوق اوكسيد البنزوئيك أو فوق سلفات الأمونيوم حيث يتفكك فوق اوكسيد البنزوئيك حرارياً على النحو التالي.

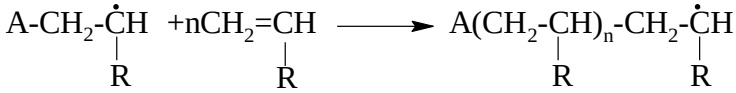
$$C_6H_5C(=O)\text{-}O\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}C_6H_5 \xrightarrow[\Delta]{80} 2C_6H_5C(=O)\text{-}O\cdot \longrightarrow 2C_6H_5\cdot + 2CO_2$$

أما فوق سلفات الأمونيوم فتتفكك كما يلي



يتكون المركز النشيط نتيجة انضمام الجذر الحر (راديكال) إلى الرابطة المضاعفة ويتشكل راديكال جديد على ذرة الكربون المجاورة وهكذا تستمر العملية.

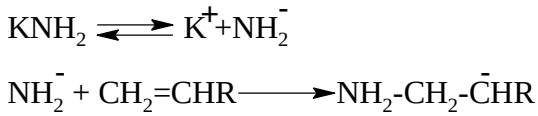




ب- البلمرة الشاردية والتساندية

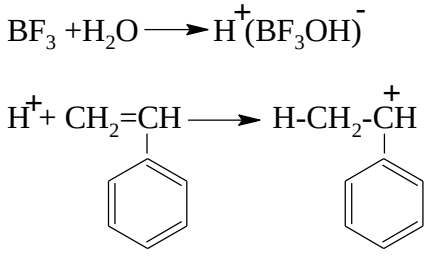
1- البلمرة الأنيونية Anionic polymerization

يكون فيها المركز النشيط ذا شحنة سالبة وكمثال على ذلك استخدام أميد البوتاسيوم في وسط من الأمونيا.



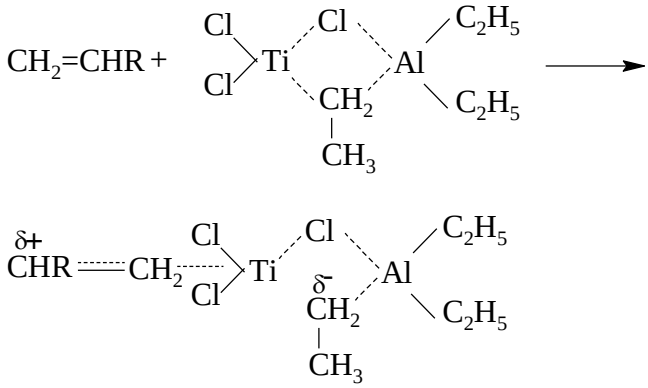
2- البلمرة الكاتيونية Cationic polymerization

يكون المركز النشيط ذا شحنة موجبة، وكمثال على ذلك يمكن إيراد استخدام ثالث فلور البور أو كلوريد القصدير $SnCl_4$ أو وسط حمضي.



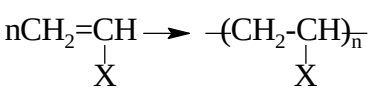
3- البلمرة الشاردية التساندية Coordination ionic polymerization

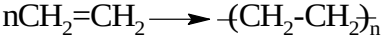
يتكون المركز النشيط نتيجة انضمام جزيئات المونومير إلى المعقد التساندي الناتج من المركبات الوسيطية العضوية المعدنية.



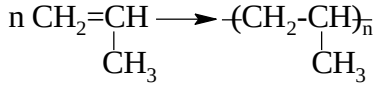
لنعرض بعض الأمثلة عن أهم المونوميرات والبوليميرات.

مونومير بوليمير

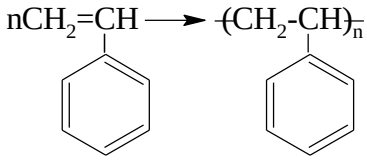




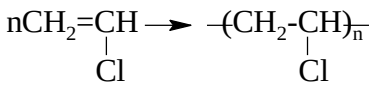
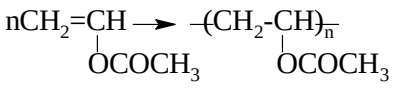
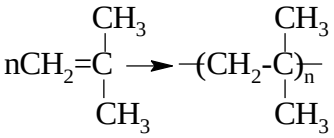
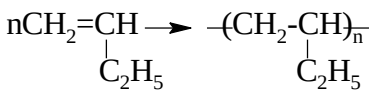
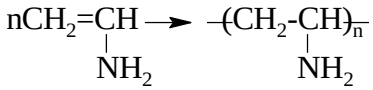
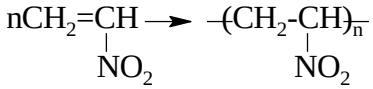
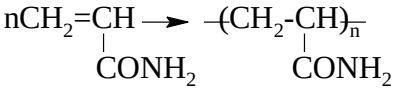
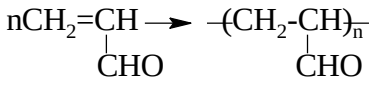
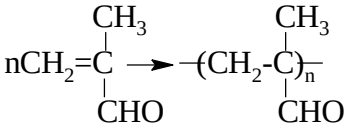
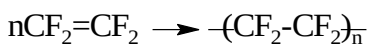
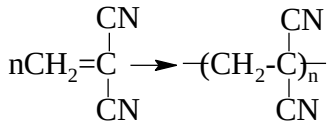
Poly ethylene بولي اتيلين

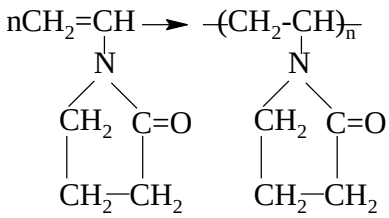


Poly propylene بولي بروبلين



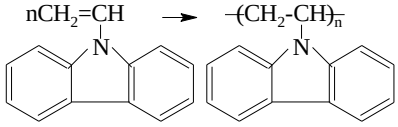
Poly styrene بولي ستايرن

	Poly vinyl chloride P.V.C	بولي ڤنيل كلوريد
	Poly vinyl acetate	بولي ڤنيل استات
	Poly iso butylene	بولي ايزو بوتلين
	Poly butelene	بولي بوتلين
	Poly vinyl amine	بولي ڤنيل امين
	Poly nitro ethylene	بولي نترو اتيلين
	Poly acryl amide	بولي اكريل أميد
	Poly acrolein	بولي اكرولين
	Poly α metha acrolein	بولي α ميتا أكرولين
	Polytetrafluoro ethylene	بولي نترا فلورو اتيلين
	Poly vinyliedene cyanide	بولي ڤينيليدن سيانيد



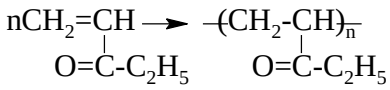
Poly-N-vinyl pyrolidone

بولي N فنيل بيروليدون



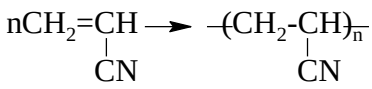
Poly vinyl carbazole

بولي فنيل كاربازول



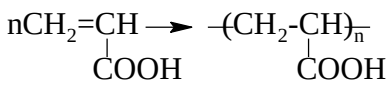
Poly vinyl ethyl ketone

بولي فنيل ايتيل كيتون



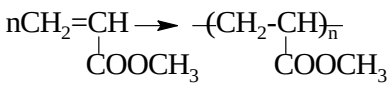
Poly acrylonutrile

بولي اكريل نتريل



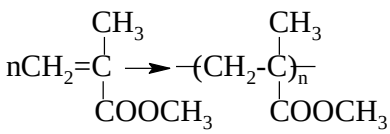
Poly acrylic acid

بولي حمض الاكريليك



Poly methacrylate

بولي ميتا كريلات

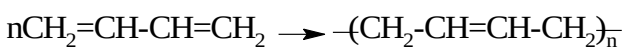


Poly methyl methacrylate

بولي متيل ميتا كريلات

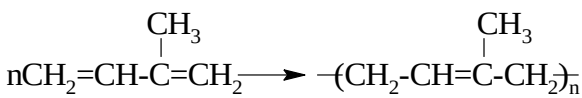
Poly butadiene

بولي بوتاديئن



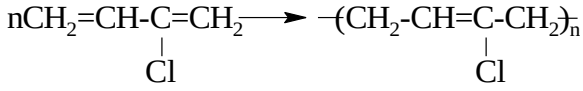
Poly iso prene

بولي ايزوبرين

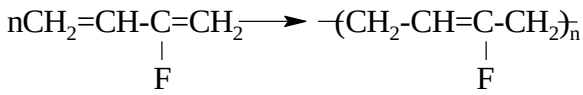


Polychloroprene

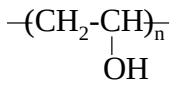
بولي كلوروبرين



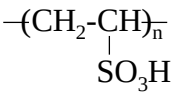
بولي فلوروبرين Poly fluoro prene



بولي الكحول القثيلي Poly vinyl alcohol

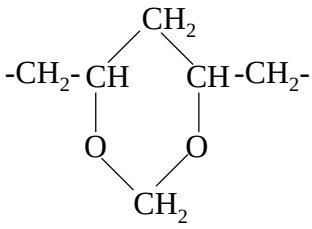


بولي قثيل حمض السلفونيك Poly vinyl sulphonic acid

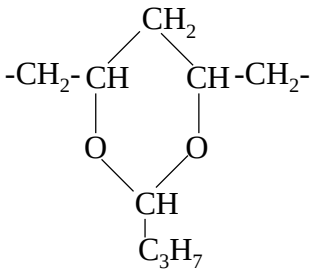


بولي باراكسيلين Poly (P-xylene)

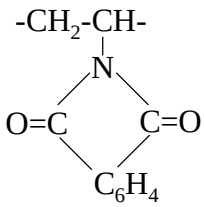
بولي قثيل فورمال Poly vinyl formal



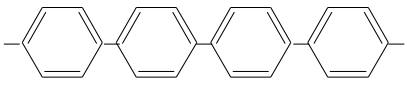
بولي قثيل بوتيرال Poly vinyl butyral



بولي قثيل فتال أميد Poly vinyl phthal amide



بولي الفينلينات Poly (P-phenylene)



وإليك الجدول التالي للمقارنة بين الصفات المميزة لكل من عمليتي التكاثف المتعدد والبلمرة بالضم:

التكاثف المتعدد	البلمرة بالضم
1- المونومير يحتوي على مجموعات وظيفية قادرة على التفاعل مباشرة.	1- المونومير يحتوي على مجموعات وظيفية تتطلب التنشيط، مثل الروابط المضاعفة والحلقات غير الثابتة.
2- عمليات التنشيط الأولية غير ضرورية.	2- عملية التنشيط الأولية ضرورية.
3- يوجد نواتج ثانوية.	3- لا توجد نواتج ثانوية.
4- للبوليمير تركيب كيميائي يختلف عن التركيب الكيميائي للمونومير.	4- للبوليمير والمونومير نفس التركيب الكيميائي العنصري.
5- العملية عادة عكوسة.	5- العملية عادة غير عكوسة.
6- يتم التفاعل بين أي جزيئتين موجودتين في وسط التفاعل.	6- يتم التفاعل بضم جزيئات المونومير إلى سلسلة البوليمير الواحدة تلو الأخرى.
7- تختفي جزيئات المونوميرات الأولية بصورة مبكرة، وعندما تكون درجة البلمرة مساوية 10 تقريباً فإن وسط التفاعل يحتوي على أقل من 1% من كمية المونومير الابتدائية.	7- يتناقص تركيز المونومير بصورة تدريجية.
8- يزداد الوزن الجزيئي للبوليمير بصورة تدريجية خلال التفاعل.	8- يتم الحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مرتفع خلال فترة زمنية صغيرة (بضع ثوان) على حساب جزء من المونومير وأثناء التفاعل يتغير الوزن الجزيئي بصورة طفيفة.
9- زيادة مدة التفاعل تُعد شرطاً أساسياً للحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مرتفع.	9- زيادة زمن التفاعل تؤدي إلى ارتفاع مردود البوليمير، بينما لا يتأثر الوزن الجزيئي من جراء ذلك إلا قليلاً.
10- في كل مرحلة من مراحل التفاعل، يوجد في وسط التفاعل مجموعة من السلاسل البوليميرية ذات أوزان جزيئية مختلفة.	10- وسط التفاعل يحتوي على المونومير والجزيئات البوليميرية ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة وقليل من السلاسل البوليميرية النامية.

1-4- تصنيف البوليميرات:

1) التصنيف حسب التركيب الكيميائي للسلاسل البوليميرية.
2) التصنيف حسب الشكل البنيوي للسلاسل البوليميرية.

3) التصنيف حسب الحالة الفيزيائية للبوليميرات.

1-4-1- التصنيف حسب التركيب الكيميائي للسلاسل البوليميرية:

1- البوليميرات ذات السلاسل الكربونية Carbon-Chain polymers

تتألف السلسلة البوليميرية الرئيسية في هذا النوع من البوليميرات من ذرات الكربون فقط ويمكن أن ترتبط ذرات الكربون بذرات هيدروجين أو أي متبادلات أخرى ويدخل تحت هذه الطائفة المجموعات التالية:

1). بوليميرات الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية:

أ- الفحوم الهيدروجينية المشبعة مثل:

- بولي اتيلين Poly ethylene

$$-CH_2-CH_2-$$

- بولي ايزوبوتلين Poly isobutylene

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$$

- بولي بروبيلين Poly propylene

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-$$

- بولي بوتيلين Poly butelene

$$-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{CH}}-$$

ب - الفحوم الهيدروجينية غير المشبعة مثل:

- بولي بوتاديئين Poly butadiene

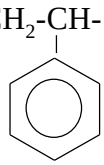
$$-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

- بولي ايزوبرين Poly isoprene

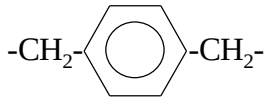
$$-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-$$

2). بوليميرات الفحوم الهيدروجينية العطرية:

أ- الحلقة العطرية متفرعة عن السلسلة الرئيسة مثل بولي ستايرن Poly styrene

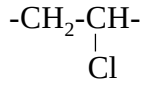


ب- الحلقة العطرية موجودة في السلسلة الرئيسة مثل بولي باراكسيلين Poly (P-xylelene):



3). بوليميرات حاوية على هالوجينات مثال:

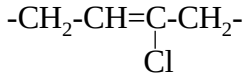
بولي ڤنيل كلوريد P.V.C Poly vinyl chloride:



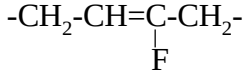
بولي تترافلور ايتلين Poly tetrafluoro ethylene:

ويمكن أن ينتمي إلى هذه المجموعة كل من:

بولي كلور برين Poly chloroprene

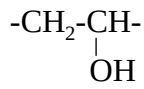


بولي فلور برين Poly fluoro prene

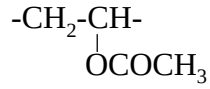


4). البوليميرات الكحولية ومشتقاتها مثل:

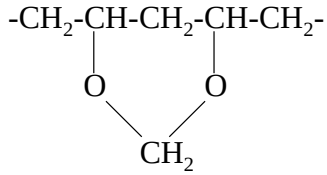
بولي الكحول الڤنيلي Poly vinyl alcohol



بولي ڤنيل أستات Poly vinyl acetate

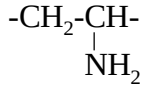


بولي ڤنيل فورمال Poly vinyl formal

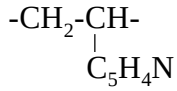


5). البوليميرات الحاوية على عنصر الآزوت مثل:

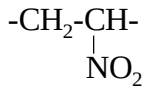
بولي ڤنيل أمين Poly vinyl amine



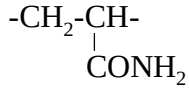
بولي ڤنيل بيريدين Poly vinyl pyridine



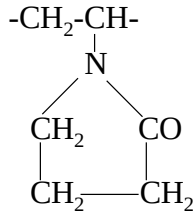
بولي نترو إتيلين Poly nitro ethylene



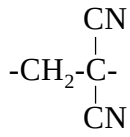
بولي اكريل أميد Poly acrylamide



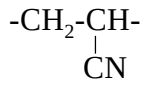
بولي N ڤنيل بيروليدون Poly (N-vinyl pyrolidone)



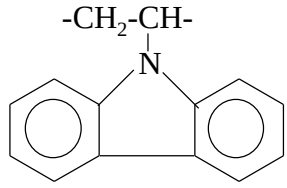
بولي ڤنيليدن السيانيد Poly vinyliedene cyanide



بولي اكريل نتريل Poly acrylonitrile

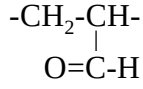


بولي ڤنيل الكاربازول Poly vinyl carbazole

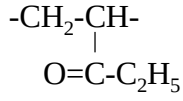


6). البوليميرات الحاوية على مجموعات الدهيدية–كيتونية–حمضية مثل:

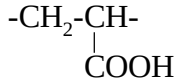
بولي اكرولين Poly acrolein



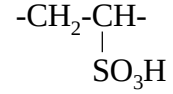
بولي ڤنيل ايتيل كيتون Poly vinyl ethyl ketone



بولي حمض الأكريليك Poly acrylic acid



بولي ڤنيل حمض السلفونيك Poly vinyl sulphonic acid



2- البوليميرات ذات السلاسل غير المتجانسة Hetero generous-Chain polymers

تحتوي سلاسل هذه البوليميرات، بالإضافة إلى ذرات الكربون، على ذرات الأكسجين، الآزوت، الكبريت، الفوسفور، أي ذرات العناصر التي تدخل عادة في تركيب المركبات العضوية.

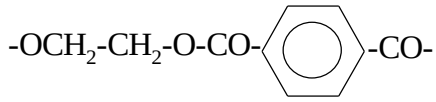
وتنتمي إلى هذه الطائفة الفئات التالية:

1–البوليميرات الحاوية في سلاسلها على الأكسجين مثل:

بولي أكسيد الأتيلين Poly ethylene oxide: $-CH_2-CH_2-O-$

بولي فورم الدهيد Poly formaldehyde: $-CH_2-O-$

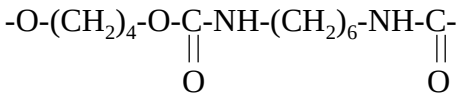
بولي استر Poly ester:



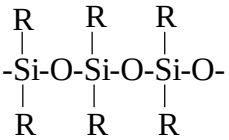
2–البوليميرات الحاوية في سلاسلها على آزوت مثل:

بولي ω كابرولاكتام Poly ω caprolactam: $-NH-(CH_2)_5-CO-$

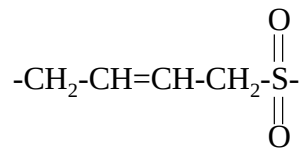
بولي اوريتان Poly urethane:



بولي سيليكون Poly silicone:



بولي بوتاديئن سولفون Poly butadiene sulfone:



بولي ايترات Poly ethers: -R-O-R-O-R-O-

1-4-2- التصنيف حسب الشكل البنيوي للسلاسل البوليميرية:

تقسم السلاسل البوليميرية حسب الشكل البنيوي للسلاسل البوليميرية إلى ثلاثة أنواع:

1- بوليميرات ذات سلاسل خطية،

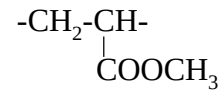
2- بوليميرات ذات سلاسل متفرعة،

3- بوليميرات ذات سلاسل شبكية.

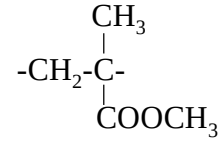
1) البوليميرات ذات السلاسل الخطية Linear-chain polymers:

ترتبط جزيئات المونوميرات مع بعضها البعض في سلاسل خطية متعرجة غير متفرعة ويمكن لهذه السلاسل أن ترتبط ذراتها الكربونية بالهيدروجين فقط كما هو في البولي اتيلين أو ترتبط بمتبادلات أخرى مثل:

بولي ميتاكريلات Poly methacrylate



بولي متيل ميتاكريلات Poly methyl methacrylate



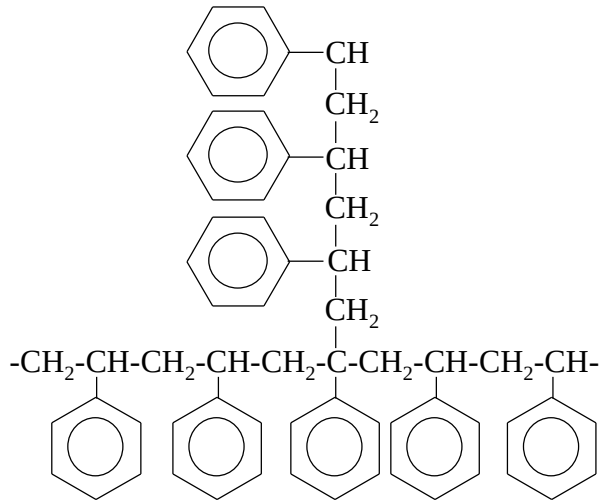
2) البوليميرات ذات السلاسل المتفرعة Branched polymers:

تتألف جزيئات هذه البوليميرات من سلاسل ذات تفرعات جانبية بحيث يكون عدد هذه الفروع متبايناً، ويؤثر تفرع سلاسل جزيئات البوليمير على خواصه الفيزيائية فيؤدي وجود عددٍ من السلاسل الجانبية القصيرة في جزيئة البوليمير إلى زيادة انحلاله في

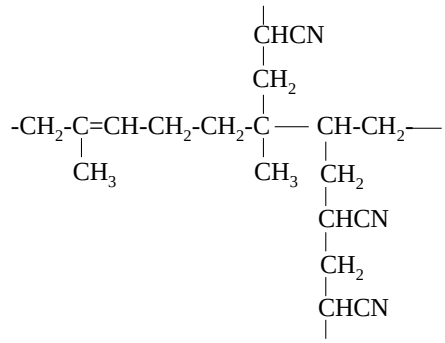
المحلات المختلفة، ونقصان لزوجة محلوله بالمقارنة مع محلول بوليمير خطي له نفس التركيب الكيميائي.

أما في الحالة الصلبة فتكون البوليميرات المتفرعة لا شكلية (غير متبلورة)، وتتصف بضعف قوى التأثير المتبادل بين جزيئاتها ونتيجة لذلك تنخفض درجة تزججها Tg ودرجة سيولتها Tm ومتانتها في الحالة الزجاجية بينما تزداد مقاومتها للصدم ومرونتها في درجات الحرارة المنخفضة.

يمكن أن تكون السلاسل المتفرعة من نفس نوع السلسلة الأصلية مثل بولي ستايرن المتفرع:



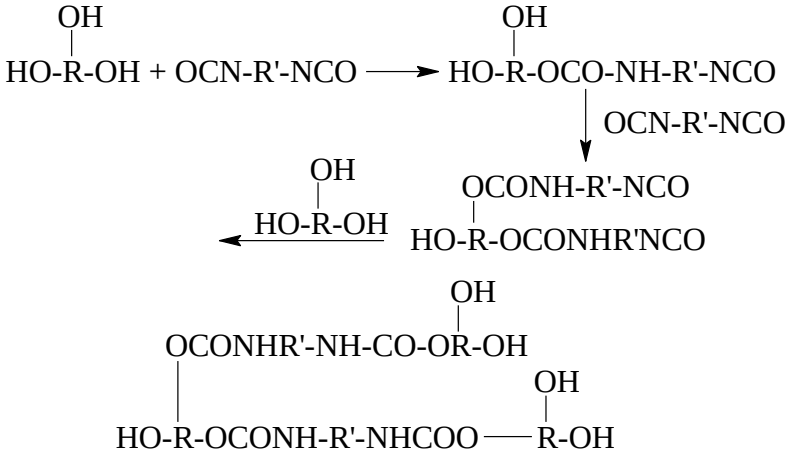
وقد تكون السلاسل المتفرعة مختلفة بالنوع عن السلسلة الأصلية، ونحصل عندها على بوليمير مشترك مطعم مثل البوليمير المشترك المطعم الناتج عن تفاعل المطاط الطبيعي مع اكريل نتريل.



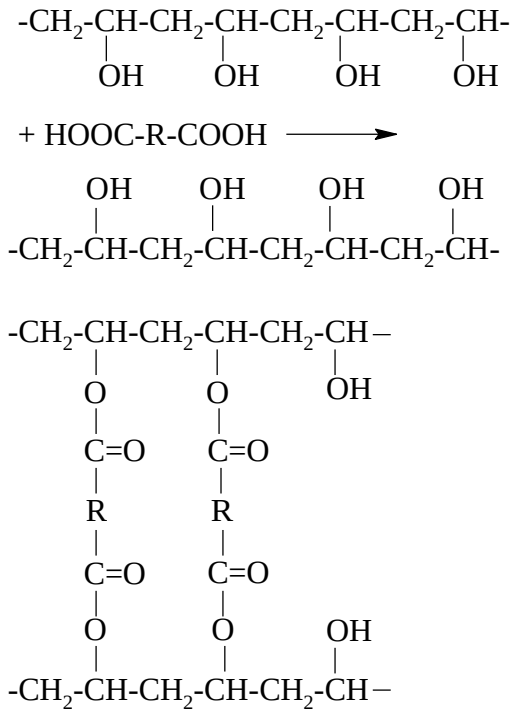
3) البوليميرات الشبكية Gross linked polymers:

تتألف البوليميرات الشبكية من سلاسل جزيئية ضخمة مرتبطة بعضها ببعض بروابط كيميائية اعتراضية وهي نوعان: الأول بوليميرات شبكية ثنائية الأبعاد وتسمى بالبوليميرات الصفائحية والثاني بوليميرات شبكية ثلاثية الأبعاد وتدعى بالبوليميرات ذات البنية الفراغية. وتكون السلاسل الرابطة في البوليميرات الصناعية الفراغية أقصر بعدة مرات من السلاسل الأساسية حيث تظهر وكأنها عبارة عن جسور بين السلاسل الطويلة، وغالباً ما تكون ذات بنية غير منتظمة. وقد تبين أن البوليميرات الشبكية تختلف عن البوليميرات الخطية والمتفرعة فهي غير قابلة للذوبان في المحلات المختلفة وغير قابلة للانصهار عند تسخينها إذ تتحطم وتتفحم والسبب في ذلك وجود روابط تكافئية بين سلاسلها خلافاً لقوى التأثير المتبادل بين الجزيئات Intermedeculer forces الضعيفة نسبياً التي توجد عادة في البوليميرات الخطية والمتفرعة. وتحضر البوليميرات الشبكية بطريقتين:

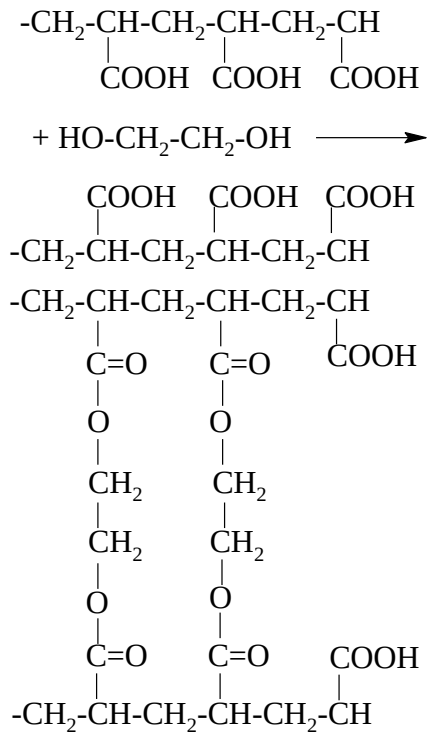
1) **الطريقة المباشرة:** ويتم ذلك من تفاعل مونوميرين أحدهما يحتوي على أكثر من مجموعتين وظيفيتين، ومثال ذلك تفاعل الأغوال ثلاثية الوظيفة الهيدروكسيلية كالغليسيرين مع الدي ايزوسيانات لاستحصال البولي أوريتان الشبكي.



2) **الطريقة غير المباشرة:** تتم العملية بالمعالجة الكيميائية للبوليميرات ذات السلاسل الخطية والأمثلة على ذلك عديدة منها تفاعل بولي الكحول الفنيلي مع حمض ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية للحصول على البولي استر الشبكي أو بتفاعل بولي حمض الأكريليك مع الاتلين غليكول أو بتفاعل بولي الكحول الفنيلي مع الدي ايزوسيانات للحصول على بولي اوريتان شبكي غير قابل للذوبان وغير قابل للانصهار.



وذلك بالنسبة لتفاعل بولي الكحول الفنيلي مع حمض ثنائي الوظيفة أما بالنسبة لتفاعل بولي حمض الاكريليك مع غول ثنائي الوظيفة (اتلين غليكول) فيكون:

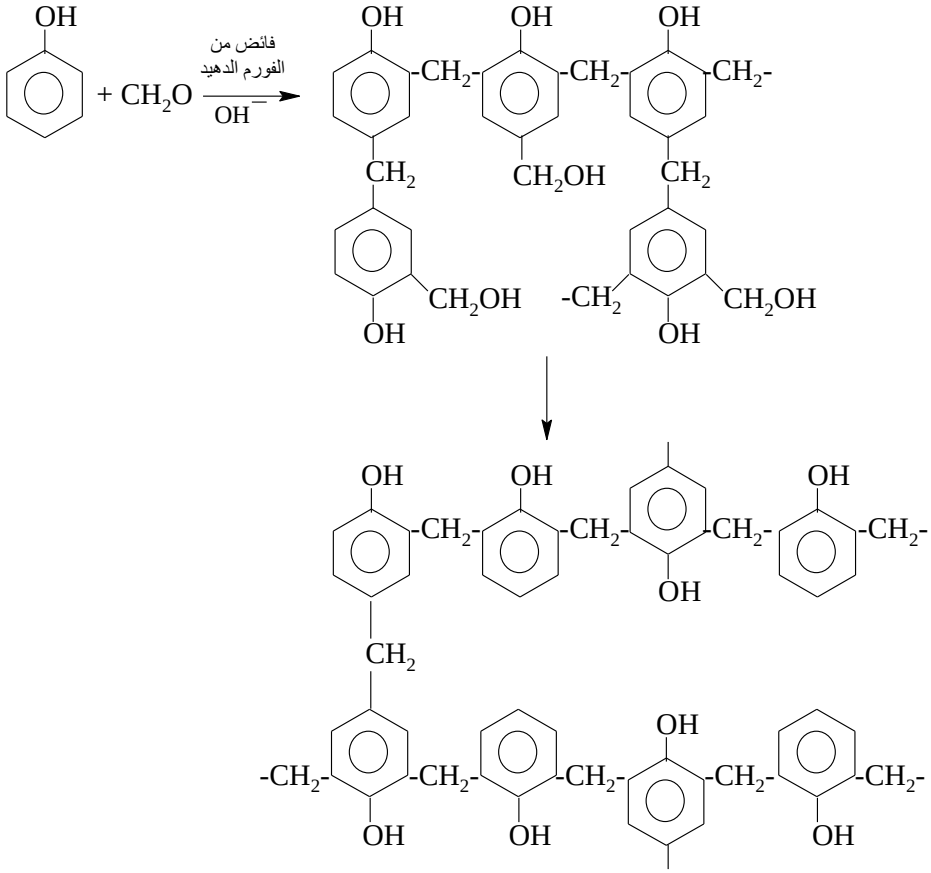


1-4-3- تصنيف البوليميرات حسب حالتها الفيزيائية:

تقسم البوليميرات حسب حالتها الفيزيائية إلى ثلاث فئات: بوليميرات حرارية التصالب وبوليميرات حرارية التلدن وبوليميرات مرنة.

1) بوليميرات حرارية التصالب Thermosetting:

عبارة عن بوليميرات ذات بنية خطية ووزن جزيئي منخفض نسبياً تحتوي على زمر وظيفية حرة تتفاعل مع بعضها البعض نتيجة تسخينها فيتشكل روابط اعتراضية وتتحول إلى لدائن لا تذوب في المحلات العضوية ولا تنصهر لدى تسخينها بل تتفحم (تتحطم) ومثال على ذلك تحول الريزول إلى ريزيت.



2) بوليميرات حرارية التلدن Thermoplastique:

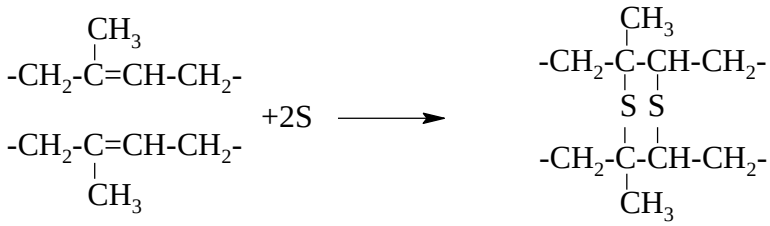
تشبه هذه الطائفة من البوليميرات بخواصها وصفاتها الفيزيائية البوليميرات المرنة، وتمتاز بالسيولة البلاستيكية (سهولة التشكيل) ومثال على ذلك بولي فنيل كلوريد، والبولي اتيلين والبولي بروبلين.

$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \qquad -CH_2-CH_2- \qquad -CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-$$

3) البوليميرات المرنة Elastomers:

تمتاز هذه البوليميرات بسلاسلها البوليميرية الطويلة وبعدم وجود روابط كيميائية اعتراضية بين سلاسلها وتتمتع بمرونة عالية في الدرجات العالية من الحرارة وتنحل في

المذيبات العضوية الشائعة وتتليّن وتصبح أكثر سيولة عند تسخينها ومنها المطاط الذي بفلكنته يتحول إلى منتجات مطاطية ذات استعمالات واسعة وهامة.



1-5- تسمية البوليميرات:

1-5-1- التسمية التي تعتمد على أسماء المواد الأولية (المونوميرات):

تشتق اسم البوليميرات ذات السلاسل الكربونية من اسم المونومير الأصلي (الوحدة الأولية) الذي يدخل في تركيب جزيء البوليمير الضخم مضافاً إليها المقطع بولي وتُعد هذه الطريقة من أبسط الطرائقالمستخدمة لتسمية البوليميرات. ونورد فيما يلي بعض الأمثلة:

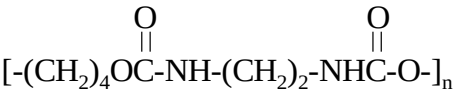
إسم البوليمير	إسم المونومير
$-CH_2-CHCl-$	$CH_2=CHCl$
بولي ڤنيل كلوريد	كلور الڤنيل
$-CH_2-CH_2-$	$CH_2=CH_2$
بولي اتيلين	اتلين
$-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-$	$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$
بولي كلوربرن	كلوربرن

1-5-2- التسمية التي تعتمد على التركيب الكيميائي لجزيئات البوليمير:

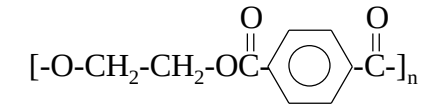
تتشكل البوليميرات الناتجة بعملية التكاثف المتعدد من تفاعل مونوميرين أو أكثر، لذلك تسمى هذه البوليميرات حسب البنية الكيميائية لجزيئاتها إذ أن التركيب الكيميائي للوحدة الأولية في سلسلة البوليمير تختلف عن التركيب الكيميائي لكل من المونوميرات الداخلة في تشكيل البوليمير ونورد فيما يلي بعض الأمثلة:

$[-NH-(CH_2)_6-NHCO(CH_2)_4-CO-]_n$

بولي هكسامتليين أديب أميد



بولي تترااميتلين اتيلين أوريتان



بولي اتيلين ثري فتالات

1-5-3- التسمية التجارية:

تستعمل الشركات العالمية الأسماء التجارية فمثلاً النايلون Nylon هو الاسم التجاري لجميع المركبات البولي أميدية لذلك يضاف للبولي أميد رقمين يدل الرقم الأول إلى عدد ذرات الكربون الموجودة في الأمين ثنائي الوظيفة الأمينية المستخدم ويدل الرقم الثاني على عدد ذرات الكربون الموجودة في الحمض ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية المستخدم لذلك يطلق اسم نايلون 6.6 على بولي هكسامتيلين أديب أميد أي البولي أميد الناتج عن تفاعل هكسامتلين دي أمين (ست ذرات كربون) مع حمض الأدييبك (ست ذرات كربون). أما البولي أميدات الناتجة عن مونومير واحد فتسمى نايلون مضافاً إليه عدد ذرات الكربون التي توجد في جزيء المونومير مثال ذلك نايلون 6 هو بولي غابرولاكتام 6 أي نايلون يحتوي على ستة ذرات كربون (في الوحدة الأولية).

وهناك بعض التسميات التجارية التي لا يمكن بوساطتها التعرف على المجموعات الرئيسية في البوليمير أمثلة:

- الايبونيت Ebonite المطاط الطبيعي المقسى بنسبة عالية جداً من الكبريت.
- باكيليت Bakelite بوليمير الفينول مع الفورم الدهيد الحاوي على نسبة عالية من الروابط الاعتراضية.
- تفلون Teflon بولي (رابع فلور الاتيلين).
- بلكسي غلاس Plexiglas بولي ميتيل ميتاكريلات.
- تيريلين Terylene بولي (ايتلين تري فتالات).