كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : غرويات وجزيئات ضخمة

المحاضرة : السادسة/نظري/ د.سمر

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٦

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

د. عمر أشقر

المحاضرة الأولى

مدخل إلى كيمياء البوليمرات

مفهوم البوليمير : تشتق كلمة البوليمر Polymer من أصل يوناني، حيث تعني كلمة poly بوي متعدد وتعني كلمة mer جزئ. وبالتالي تعني متعدد الجزيئات وتسمى أحياناً الجزيئات العملاقة وتتراوح أوزانها الجزيئية من 5000 إلى عدة ملايين.

تسمى عملية تحضير البوليمرات بـ البلمرة وهي عملية ربط جزيئات المونومير مع بعضها لتشكيل البوليمر.

وتسمى جزيئات المونومير داخل السلسلة البوليمرية العوالق بـ الوحدة الأولية.

يعلق على عدد الوحدات الأولية في السلسلة البوليمرية بـ درجة البلمرة ويرمز لها بالرمز Dp.

وبالتالي فإن الوزن الجزيئي للبوليمر هو عبارة عن درجة البلمرة مضروب بالوزن الجزيئي للوحدة الأولية. أي:

$$M = Pp \cdot m$$

حيث Pp: درجة البلمرة ، m: الوزن الجزيئي للوحدة الأولية

مثال: بوي فينيل كلوريد PVC يتألف من وحدات أولية من مونومير فينيل كلوريد

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

فينيل كلوريد $CH_2=\underset{Cl}{CH}$

أي أن سلسلة البوليمر عبارة عن وحدات أولية متكررة من CH_2-CH (Cl).

فإذا احتوت سلسلة البوليمر على 1000 وحدة أولية (درجة البلمرة) وبما أن الوزن الجزيئي للوحدة الأولية هو $M=63$. فإن الوزن الجزيئي للبوليمر:

$$M = Dp \cdot m$$
$$M = 1000 \times 63 = 63000$$

* يسمى الجزيء المؤلف من وحدتين أوليتين بـ دميد Dimer، ومن ثلاث وحدات أولية بـ ترميد Trimer أي:

أصغر وحدة أولية: مونوميد

مونوميد + مونوميد ← دميد Dimer

مونوميد + دميد ← ترميد Trimer

مونوميد + ترميد ← تتاميد Tetramer

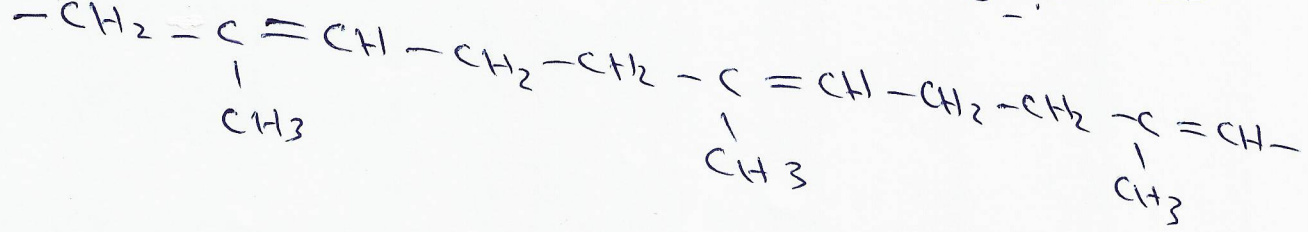
⋮

وهكذا

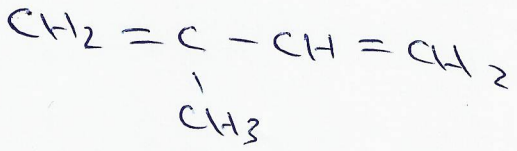
- يطلق مصطلح أوليغوميد oligomer على المركبات التي أوزانها الجزيئية أكثر من 500 وأقل من 5000 (أي أنها تختلف وصفياً عن البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية العالية).

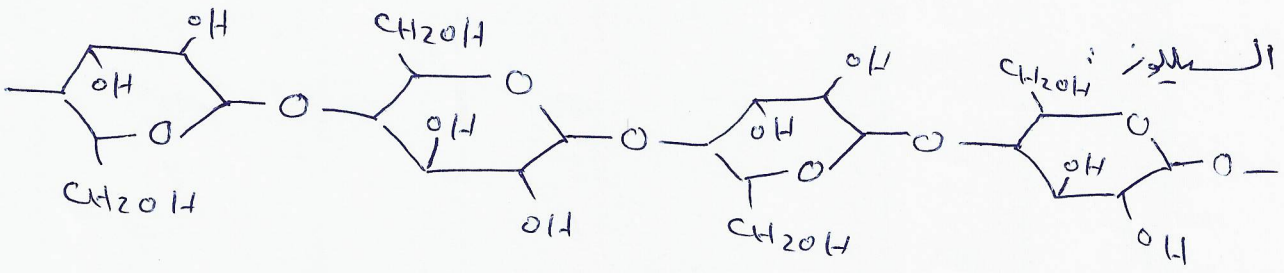
وفيما يلي بعض الأمثلة عن البوليمرات والوحدات الأولية المكونة لها.

المطاط الطبيعي :



إن الوحدة البنائية (المونومير) لبوليمر المطاط هي الإيزوبرين :





الصيغة العامة للسليلوز هي $(C_6H_{10}O_5)_n$ وبالتالي فإن الوحدة البنائية للسليلوز هي : $C_6H_{10}O_5$

تصنيف عمليات تحضير البوليمرات :

توجد طريقتان لتحضير البوليمرات وهما التفاعل المتعدد والبكرة بالنمو.

1- التفاعل المتعدد :

في هذه الطريقة تتفاعل المجموعات الوظيفية الموجودة في المونومرات مع بعضها البعض، ويرافق كل تفاعل أساسي في عملية التفاعل نقص في تركيز المجموعات الوظيفية التي يجب أن يكون عددها اثنين أو أكثر من أجل استمرار عملية التفاعل. وينتج عن عملية التفاعل مواد ثانوية ذات وزن جزيئي صغير مثل الماء أو غاز كلور الهيدروجين HCl.

مثال: تحضير بولي استرات من تفاعل الحوض ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات.

$$n\,HO-R-OH + n\,HOOC-\acute{R}-COOH \longrightarrow$$

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

نلاحظ أن الوحدة الأولية في البوليمر الناتج تختلف بصيغتها الكيميائية عن كل من المونومرين الداخلين في التفاعل.

ب- البلمرة بالضم (البلمرة المستمرة):

تتم عملية البلمرة بالضم بالانضمام المتتالي لجزيئات المونومر، ولا ينتج عن هذه العملية مواد ثانوية ذات وزن جزيئي صغير. ونتيجة لهذه العملية يكون تركيب الوحدة الأولية للبوليمر الناتج مطابقاً للتركيب الكيميائي لجزيئة المونومر.

من أهم المركبات التي تتم عليها عملية البلمرة بالضم المونومرات الأوليفينية التي تتبلمر بفتح الرابطة المضاعفة. وتمتاز هذه العملية بالحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي مرتفع خلال زمن قصير جداً، ولا يوجد في وسط التفاعل سوى جزيئات المونومر والبوليمر.

وتتم عملية البلمرة المستمرة وفق ثلاث مراحل:

١- مرحلة تشكل المركز النشيط.

٢- مرحلة نمو السلسلة

٣- مرحلة انقطاع السلسلة وتوقف النمو

يوجد عدة طرق للبلمرة المستعملة وهي :

أ- البلمرة الراديكالية : يكون المركز النشيط عبارة عن جذر حر (راديكال) يقوم إي الرابطة المضاعفة ويتشكل راديكال جديد من ذرة الكربون المجاورة وهكذا تستمر العملية.

$$A^{\cdot} + CH_2 = CHR \longrightarrow A\,CH_2 - \dot{C}HR$$

$$A\,CH_2 - \dot{C}HR + n(CH_2 = CHR) \longrightarrow A(CH_2 - CHR)_n - CH_2 - \dot{C}HR$$

وينتهي الجذر الحر بطرق عديدة سوف نأتي لاحقا بالتفصيل.

ب- البلمرة الشاردية : وتقسم إلى :

* البلمرة الأنيونية : يكون فيها المركز النشيط ذو شحنة سالبة.

مثال : أميد البوتاسيوم في وسط من الأمونيا

$$KNH_2 \rightleftharpoons K^+ + NH_2^-$$

$$NH_2^- + CH_2 = CHR \longrightarrow NH_2 - CH_2 - \bar{C}HR$$

* البلمرة القاتيونية : يكون فيها المركز النشيط ذو شحنة معينة.

مثال كلوريد القصدير $SnCl_4$

$$SnCl_4 + 2CH_2 = CH \longrightarrow [SnCl_4] - CH_2 - CH - CH_2 - \overset{+}{C}H$$

(مع حلقة بنزين عند كل CH)

وفيما يلي جدول للمقارنة بين صفائح التفاعل المتعدد والبلمرة بالضم

التفاعل المتعدد	البلمرة بالنمو
1- المونومير يحتوي على مجموعات وظيفية قادرة على التفاعل مباشرة.	1- المونومير يحتوي على مجموعات وظيفية تتطلب التنشيط قبل ارتباط المتفاعلة.
2- عمليات التنشيط الأولية غير ضرورية.	2- عملية التنشيط الأولية ضرورية.
3- يوجد نواتج ثانوية.	3- لا يوجد نواتج ثانوية.
4- للبوليمر تركيب كيميائي يختلف عن التركيب الكيميائي للمونومير.	4- للبوليمر والمونومير نفس التركيب الكيميائي.
5- العملية عادة عكوسة.	5- العملية عادة عكوسة.
6- يزداد الوزن الجزيئي للبوليمر بصورة تدريجية خلال التفاعل.	6- يتم الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي مرتفع خلال فترة قصيرة (بضع ثوان).
7- زيادة مدة التفاعل تعتبر شرطاً أساسياً للحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي مرتفع.	7- زيادة مدة التفاعل تؤدي إلى ارتفاع مردود البوليمر، بينما لا يتأثر الوزن الجزيئي من جراء ذلك إلا قليلاً.

تصنيف البوليمرات:

توجد ثلاث طرق لتصنيف البوليمرات:

1- التصنيف حسب التركيب الكيميائي للسلاسل البوليمرية.

2- التصنيف حسب الشكل البنيوي للسلاسل البوليمرية.

3- التصنيف حسب الحالة الفيزيائية للبوليمرات.

سوف نكتفي فقط بشرح التصنيف الأهم وهو حسب التركيب الكيميائي

تصنيف البوليمرات حسب التركيب الكيميائي للسلاسل البوليمرية:

٣- البوليمرات ذات السلاسل الكربونية :

تتألف السلسلة البوليمرية الرئيسية من ذرات الكربون فقط ويمكن أن ترتبط ذرات الكربون بذرات هيدروجين أو أي متبادلات أخرى . وتقسم إلى :

١- بوليمرات الفوم الهيدروجينية الأليفاتية :

أ- الفوم الهيدروجينية المشبعة مثل :

بولي ايثيلين $-CH_2-CH_2-$

بولي بروبيلين $-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-$

ب- الفوم الهيدروجينية غير المشبعة مثل :

بولي بوتادين $-CH_2-CH=CH-CH_2-$

بولي ايزوبرين $-CH_2-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-$

٢- بوليمرات الفوم الهيدروجينية العطرية مثل :

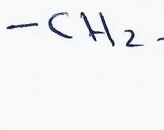
بولي ستايرين $-CH_2-\underset{\underset{\bigcirc}{|}}{CH}-$

٢- بوليمرات حاوية على هالوجينات مثل :

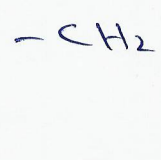
بولي فينيل كلوريد P.V.C $-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-$

٤- البوليمرات الكحولية ومشتقاتها مثل :

بولي فينيل الكحول

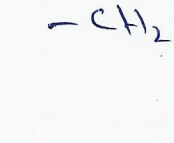


بولي فينيل أسيتات

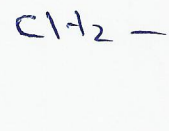


٥- البوليمرات الحاوية على عنصر الآزوت مثل :

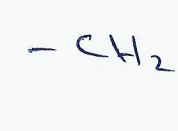
بولي فينيل أمين



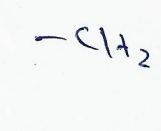
بولي فينيل بيريدين



بولي أكريل أميد

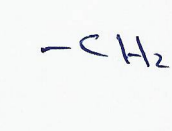


بولي أكريل نتريل

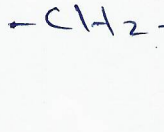


٦- البوليمرات الحاوية على مجموعات ألدهيدية - كيتونية - حمضية مثل :

بولي أكرولين



بولي حمض الأكريليك



ب- البوليمرات ذات السلاسل غير المتجانسة :

تحتوي سلاسل هذه البوليمرات ، بالإضافة إلى ذرات الكربون ، على ذرات الأكسجين ، الآزوت ، الكبريت ، الفوسفور . مثل :

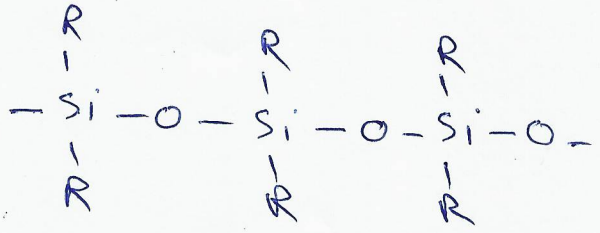
بولي أوكسيد الإيتيلين $-CH_2-CH_2-O-$

بولي فورم ألدهيد $-CH_2-O-$

بولي استر $OCH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-$

بولي أوريتان $-O-(CH_2)_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

بولي سيليكون



بولي إيتران $R-O-R-O-R-O-$

تسمية البوليمرات :

ا- التسمية التي تعتمد على أسماء المواد الأولية (المونومرات) :

تشتق اسم البوليمرات ذات السلاسل الكربونية من اسم المونومر الأصلي (الوحدة الأولية) الذي يدخل في تركيب جزيء البوليمر القائم مضافاً إليه المقطع بولي . أمثلة :

اسم البوليمر	اسم المونومر
$-CH_2-CHCl-$	$CH_2=CHCl$
بولي فينيل كلوريد	كلورو الفينيل
$-CH_2-CH_2-$	$CH=CH_2$
بولي ايثلين	ايثلين

٥- السمة التي تعتمد على التركيب الكيميائي لجزيئات البوليمر:

تتشكل البوليمرات الناتجة بعملية التفاعل المتعدد من تفاعل مونومرين أو أكثر، لذلك تسمى هذه البوليمرات حسب البنية الكيميائية لجزيئاتها، حيث أن التركيب الكيميائي للوحدة الأولية في سلسلة البوليمر تختلف عن التركيب الكيميائي للمونومرات الداخلة في تشكيل البوليمر. وفيما يلي بعض الأمثلة:

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

بولي هكسا ميثلين أديب أميد

$$[-(CH_2)_4O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_2-NH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-]_n$$

بولي تترا ميثلين ايثلين أوريثان

$$[-O-CH_2-CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-]_n$$

بولي ايثلين تري فتالات

٢- التسمية التجارية :

تستعمل الشركات العالمية الأسماء التجارية فمثلاً النايلون Nylon هو الاسم التجاري لجميع مركبات بولي أميد ، لذلك يضاف للبولي أميد رقمين بدل الرقم الأول إلى عدد ذرات الكربون الموجودة في الأمين ثنائي الوظيفة الأمينية المستخدم وبدل الرقم الثاني على عدد ذرات الكربون الموجودة في الحمض ثنائي الوظيفة الكربوكسيلية المستخدم .

لذلك يطلق اسم نايلون 6.6 على بولي هكسا ميثلين أديب أميد ، أي البولي أميد الناتج من تفاعل هكسا ميثلين دي امين (ست ذرات كربون) مع حمض الأديبيك (ست ذرات كربون)

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

نايلون 6.6

وهناك بعض التسميات التجارية التي لا يمكن بوساطتها التعرف على المجموعات الرئيسية في البوليمر . مثل :

باكليت Bakelite : بوليمر الفينول مع الفورم الدهيد

تفلون Teflon : بولي رابع فلور الايثيلين