

الباب العاشر

البلعمة المشتركة

الباب العاشر

البلمرة المشتركة Copolymerization

البلمرة المشتركة Copolymerization هي حالات البلمرة التي تتضمن وجود واشتراك أكثر من نوع واحد من المونومير في عملية البلمرة و نتيجة البلمرة تدخل في سلسلة البوليمر أكثر من نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit . لهذا يسمى البوليمر الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية بالبوليمر المتجانس Homopolymer .

بينما في حالة تعداد أنواع الوحدات التركيبية في السلسلة فيسمى البوليمر عندئذ بالبوليمر المشترك أو الكوبوليمر . إن الكيفية التي ترتبط بها هذه الوحدات التركيبية المختلفة هي التي تحدد نوع الكوبوليمر ويكون لها تأثيرا كبيرا على خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية . وتمتاز الكوبوليمرات الصناعية بميزات تطبيقية جيدة إذ بواسطة البلمرة المشتركة يمكن جمع العديد من المزايا والخصائص الجيدة في بوليمر واحد وبواسطة البلمرة المشتركة تتحسن الكثير من المساوئ الموجودة في بعض البوليمرات المتجانسة سواء كانت بوليمرات طبيعية أو صناعية .

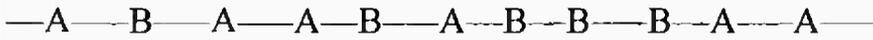
ويمكن تحضير عدد غير محدود من البوليمرات من نفس المونوميرات وذلك بتغيير نسبة المونوميرات المستخدمة . ولغرض توضيح أهمية البوليمرات المشتركة نأخذ مثلا صناعيا مهما وهو مطاط - Acrylonitrile - Butadiene - Styrene copolymer (ABS) المكون من ثلاث مونوميرات هي الستايرين والبيوتادايين والاكريلونايتريل .

فإذا لاحظنا صفات البولى العضوية المختلفة او الدهون والزيوت .
 صفات البولى ستايرين هذه تحدد من استخداماتها الصناعية . لكن البلمرة
 المشتركة للستايرين مع مونوميرات اخرى ، مثل البيوتادايين لتكوين مطاط
 (SBR) أو عند اشتراكه فى البلمرة مع البيوتادايين والاكريلونتريل لتكوين
 مطاط ABS ، فإنه يعطى كوبوليمرات عظيمة الأهمية صناعيا .

أنواع الكوبوليمرات Types of copolymers

أولا : الكوبوليمرات العشوائية Random copolymers

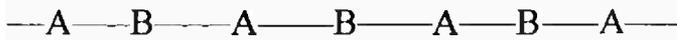
تكون الوحدات التركيبية المختلفة فى هذه الكوبوليمرات متوزعة بشكل
 اعتباطى أو عشوائى Randomly فى السلاسل البوليمرية . لو مثلنا الوحدات
 التركيبية المتكون منها الكوبوليمر ب -A- و -B- فيمكن تمثيل تركيب
 الكوبوليمر العشوائى بالشكل الآتى :



إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطا بين صفات
 البوليمرين المتجانسين المتكونين من بلمرة -A- وبلمرة -B- لوحدهما على
 التوالى .

ثانيا : الكوبوليمرات المتناوبة Alternative copolymers

تتناوب فى هذه الكوبوليمرات الوحدات التركيبية المختلفة فى الترتيب
 فى السلاسل البوليمرية وتختلف هذه الكوبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة
 المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور ولهذه
 الكوبوليمرات التركيب الآتى :



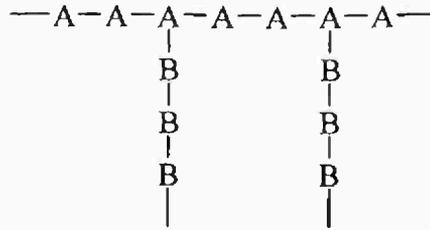
ثالثا : الكوبوليمر الكتلية Block copolymer

تكون الوحدات التركيبية في هذه الكوبوليمرات مترابطة في كتل (Blocks) والكتل مرتبطة بعضها البعض الآخر ويقصد بالكتل (Block) مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومير الثاني كما يلي :



رابعا: الكوبوليمرات المطعمة Graft copolymer :

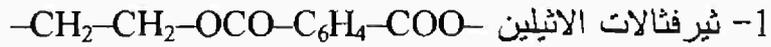
تتكون هذه الكوبوليمرات من سلسلة رئيسية مكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسية تفرعات جانبية مكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي :



الكوبوليمرات التكثفية : Condensation copolymers

تشبه الكوبوليمرات التكثفية البوليمرات التكثفية العادية في معظم الخصائص كالتركيب الكيميائي وميكانيكية البلورة وحركية البلورة وهنا لا بد من التمييز بين الكوبوليمرات التكثفية والبوليمرات التكثفية المتجانسة التي تحضر من مونوميرين ذي مجاميع فعالة فمثلا بولي (تيرفثالات الاثيلين) Polyethylene terphthalate التي تحضر من جلايكول الاثيلين وحامض الترفثاليك فالبوليمر الناتج لا يعتبر من الكوبوليمرات لأن السلسلة البوليمرية

تحتوى على نوع واحد من الوحدات التركيبية Structure unit وهى تيرفتالات الاثيلين $[CH_2-CH_2-OCO-C_6H_4-COO]$. أما الكوبوليمر فيتكون من نوعين أو أكثر من الوحدات التركيبية كما هو الحال مع الكوبوليمر الناتج من بلمرة جلايكول الاثيلين وجلايكول البروبلين وحامض التيرفتاليك ، حيث هنا توجد نوعان من الوحدات التركيبية وهى :



تحضير الكوبوليمرات التكثفية

Preparation of condensation copolymers

هناك طرق عدة لتحضير الكوبوليمرات التكثفية . من أهم

الكوبوليمرات التكثفية هى :

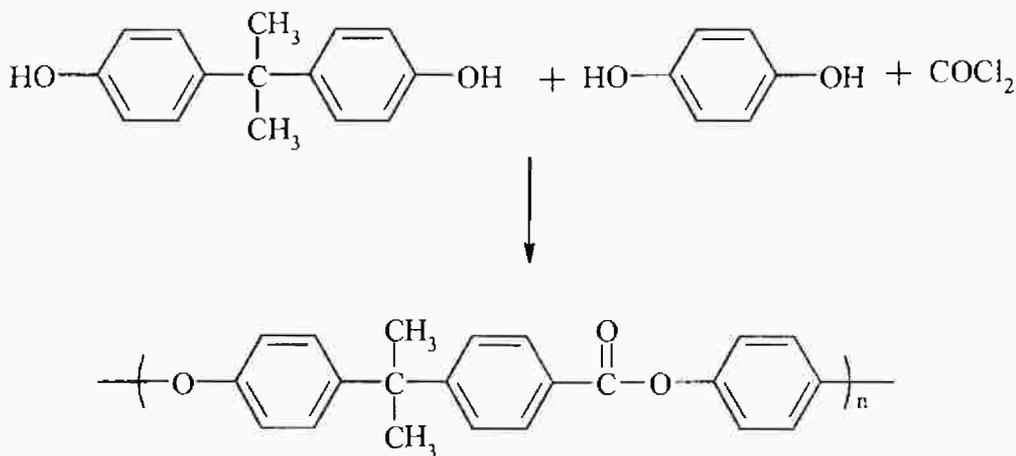
1- الكوبولى اميدات copolyamides

2- الكوبولى استرات copolyesters

3- الكوبولى كاربونات copolycarbonates

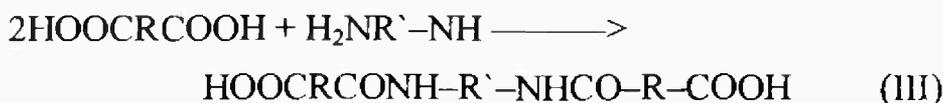
4- الكوبولى يوريثانات copolyurethanes .

ويتم تحضير الكوبوليمرات التكثفية العشوائية بان تمزج المونوميرات بعضها ببعض الآخر بنسب معينة أولا ، ثم تجرى عملية البلمرة على المزيج فمثلا عند تكثف البيس فينول -أ والهيدروكربون Hydroquinone مع الفوسجين يتكون كوبولى كاربونات عشوائية Random copolycarbonates كما يلى :

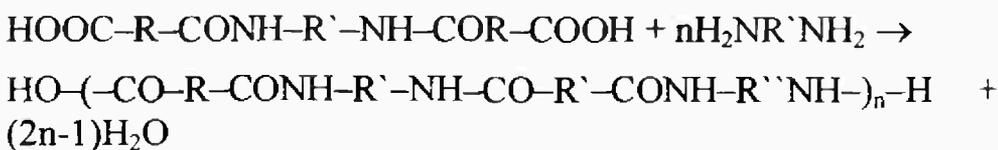


أما تحضير الكوبوليمرات التكثفية المتناوبة فيبدو صعبا من الناحية العملية فلغرض تحضير كوبوليمر متناوب Alternative copolymer مثل الكوبولي أميد copolyamide باستخدام حامض ثنائي الكربوكسيل مثل : (HOOC-R-COOH) ونوعين من الداى أمينات Diamine لهما التركيبان التاليان : الأول (I) NH₂-R'-NH₂ والثاني (II) H₂N-R''-NH₂ .

تجرى أولا بلمرة الحامض الثنائي الكربوكسيل مع الامين الأول (I) بنسبة 1:2 فيتكون مركب جديد ثلاثى الجزئ (ثلاثى مير Trimer) تركيبه كما يلى:



وفى الخطوة الثانية يلمر المركب (III) مع مكافئ واحد من الامين (II) حيث يتكون كوبوليمر يتناوب فيه الامينان I, II فى السلسلة البوليمرية كما يلى :



وبهذه الطريقة يمكن تحضير العديد من الكوبوليمرات التكثيفية المتناوبة .

أما الكوبوليمرات التكثيفية الكتلية Block copolymers فيمكن تحضيرها بتحضير كل كتلة Block على حدة ، ثم تربط الكتل المختلفة من خلال المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلاسل البوليمرية أو باستعمال مركبات أخرى قادرة على ربط هذه الكتل البوليمرية بعضها ببعض الآخر .

بعض استخدامات الكوبوليمرات التكثيفية

Applications of condensation copolymers

تستعمل البلمرة المشتركة لتغيير العديد من صفات البوليمرات مثل درجة الانصهار البلورية Crystalline melting point (T_m) ودرجة الانتقال الزجاجية (T_g) ، والمرونة Elasticity ، فبشكل عام تؤدي البلمرة المشتركة الى انخفاض قابلية البلورة وانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار (T_m) ولكنها تزيد من الخصائص المطاطية في البوليمر كزيادة قابلية الكوبوليمر على الاستطالة .

كوبوليمرات الاضافة Addition copolymers

تعد الكوبوليمرات ذات النمو المتسلسل (كوبوليمرات الاضافة) مهمة وخاصة في صناعة المطاط المحسن كالمطاط المقاوم للدهون والزيوت المعروف بمطاط (ABS) ، ومطاط SBR ومطاط الاثيلين بروبيلين (كوبوليمر الاثيلين بروبيلين).

تقسم كوبوليمرات الاضافة الى ثلاثة أقسام وذلك نسبة الى الاختلاف في طريقة تحضيرها وهي :

1- البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة Free radical copolymerization

2- البلمرة المشتركة الكاتيونية Cationic copolymerization

3- البلمرة المشتركة الانايونية Anionic copolymerization

تركيب كوبوليمرات الاضافة

Composition of addition copolymers

يعتمد تركيب الكوبوليمر على نسبة المونوميرات المختلفة المستخدمة في البلمرة وعلى مدى فعاليتها . ففي حالة وجود نوعان من المونوميرات او أكثر فإن كل مونومير في البلمرة المشتركة يسلك سلوكا يختلف عن بلمرته المتجانسة Homopolymerization فبعض المونوميرات تزداد فعاليتها في البلمرة المشتركة وبعضها تقل فعاليتها والأكثر من هذا فإن بعض المونوميرات لا تتبلر بوحدها إطلاقا غير انها في البلمرة المشتركة تتبلر بشدة ومن الأمثلة على ذلك :

1- حامض المالك اللامائي Maleic anhydride

2- الستيلبين Stilbene

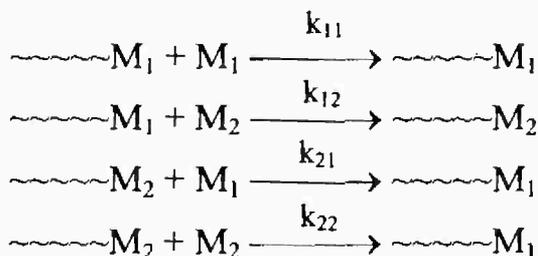
3- استرات حامض الفيوماريك Fumaric acid ester

وعلى هذا الأساس لا يمكن التنبؤ عن تركيب الكوبوليمر من سرعة البلمرة المتجانسة لكل مونومير وكميته المستخدمة . وقد وضعت العديد من

الدراسات حول كيفية تعيين وكميته الكوبوليمر ودراسة العوامل المختلفة التي تؤثر على تركيبه .

عند فحص البلمرة المشتركة لمونوميرين M_1 , M_2 وبغض النظر عما إذا كانت البلمرة أيونية أو بواسطة الجذور الحرة ، لأنها متشابهة في الهيكل العام ، فيتوقع وجود نوعين من المراكز الفعالة Active center في الكوبوليمر المتكون احدهما ينتهي بالمونومير M_1 وليكن $\sim\sim\sim M_1$ والآخر ينتهي بالمونومير M_2 وليكن $\sim\sim\sim M_2$.

وإذا اعتبرنا ان فعالية المراكز الفعالة هذه تعتمد فقط على الوحدة النهائية في السلسلة البوليمرية النامية فعلى هذا الأساس يتوقع وجود أربعة أنواع من التفاعلات التكاثرية وهي :



حيث أن k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} تمثل ثوابت سرعة التفاعلات السابقة . نجد من التفاعلات هذه أن المونومير M_1 يستهلك الأول والثالث أما المونومير M_2 فيستهلك في التفاعلين الثاني والرابع ، كما أن سرعة اختفاء المونومير تمثل سرعة دخوله في تركيب الكوبوليمر كما يلي :

$$\frac{-dM_1}{dt} = k_{11}[\sim\sim\sim M_1][M_1] + k_{21}[\sim\sim\sim M_2][M_1]$$

$$\frac{-dM_2}{dt} = k_{12}[\sim\sim\sim M_1][M_2] + k_{22}[\sim\sim\sim M_2][M_2]$$

وبقسمة هاتين المعادلتين نحصل على النسبة التي يدخل بها المونومير فى تركيب الكوبوليمر أى أنها تعبر عن تركيب الكوبوليمر :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[M_1][M_1] + k_{21}[M_2][M_1]}{k_{12}[M_1][M_2] + k_{22}[M_2][M_2]}$$

ويمكن اختصار تراكيز المراكز الفعالة $[M_1]$ ، $[M_2]$ التى لا يمكن تعيينها عمليا اذا اعتبرنا التفاعل عند نقطة الاتزان التى تحصل فى النظام فيصبح عندها تركيزى $[M_1]$ و $[M_2]$ متساويين أى كما يلى :

$$k_{21}[M_2][M_1] = k_{12}[M_1][M_2]$$

$$[M_1] = \frac{k_{11}[M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]}$$

وبالتعويض عن قيمة $[M_1]$ نحصل على :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2][M_1]}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2][M_1]}{k_{12}[M_1][M_2] + k_{22}[M_2][M_2]}$$

وبقسمة بسط ومقام المعادلة على $k_{21}[M_2][M_2]$ وبالتعويض عن

$$\text{قيمة: } r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ و } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

نحصل على :

تسمى هذه المعادلة المهمة بمعادلة البلمرة المشتركة Copolymerization equation او معادلة تعين تركيب الكوبوليمر و هى

تمثل العلاقة بين تركيزى المونوميرين المستخدمين فى البلمرة والنسب المولية لهما فى تركيب الكوبوليمر .

أما r_1, r_2 فيشار إليهما عادة بنسب فعالية المونوميرات Reactivity ratio حيث ان كلا منهما يمثل النسبة بين ثابت سرعة تفاعل المركز الفعال لاضافة مونومير من نفس نوعه الى ثابت سرعة التفاعل عند اضافة مونومير من النوع المخالف وتتراوح قيم r عادة بين الصفر والواحد الصحيح . فإذا كانت قيمة r_1 أكثر من الواحد الصحيح فهذا يعنى أن المركز الفعال M_1 يفضل إضافة مونومير من نفس نوعه M_1 أى أن المونومير الأول M_1 يفضل البلمرة المتجانسة .

أما اذا كانت r_1 اقل من الواحد فهذا يعنى بأن المركز الفعال يفضل اضافة المونومير الآخر M_2 ، أما اذا كانت $r_1 = 0$ ، فهذا يعنى بأن المونومير M_1 لا يمكن أن يتبلر بمفرده الى بوليمر متجانس Homopolymer . وتتخلص ما تقدم حول نسب الفعالية Reactivity ratio ، r_1, r_2 فيما يلى :

1. اذا كانت $r_1 = \frac{1}{r_2}$ أى أن $r_1 \times r_2 = 1$ فإن المزيج يعطى بلمرة

مشتركة مثالية ولكنها غالبا ما تعطى كوبوليمر عشوائى .

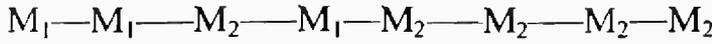
2. إذا كان $r_1 = 0$ صفرا أو $r_2 = 0$ صفرا فيعنى ذلك ان المونومير لا يقدر

على البلمرة المتجانسة ولكنه يقدر على البلمرة المشتركة ، مثال ذلك حامض المالىيك اللامائى اذ هو يكون كوبوليمر متبادل .

3. اذا كان r_1 و r_2 كلا منهما أصغر من الواحد الصحيح يميل النظام الى

البلمرة المشتركة المتبادلة .

4. اذا كان $r_1 = r_2 = 1$ عند ذلك تحصل البلمرة المشتركة ، ويكون الكوبوليمر عشوائى . وهنا تكون فعالية المونوميرين متساوية الواحدة تجاه الأخرى وكما يلى :



5. اذا كان r_1 وكذلك r_2 أكبر من الواحد الصحيح فذلك يؤدي اما الى مزيج من بوليمرات ذات سلاسل متجانسة ، أى أن كل مونومير يتبلر لوحده أو يؤدي الى تكوين كوبوليمر بلوكى .

6. اذا كان r_1 أكبر من الواحد الصحيح بينما r_2 أصغر من الواحد الصحيح :

ففى هذه الحالة يتكون الكوبوليمر من وحدات المونومير الأول M_1 بالدرجة الأولى من قليل جدا من المونومير الثانى M_2 أو أن الأخيرة معدومة أحيانا .

العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسب المواد المتفاعلة :

يمكن التعبير عن معادلة البلمرة المشتركة بدلالة الكسر المولى Mole fraction بدلا من التركيز ، فإذا افترضنا أن f_1 و f_2 تمثلان الكسر المولى للمونوميرين M_1 ، M_2 فى المواد الأولية وأن F_1 و F_2 تمثلان الكسور المولية ل M_1 و M_2 فى الكوبوليمر فعندئذ تكون :

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

وبربط المعادلتين مع المعادلة الأخيرة فى تركيب كوبوليمرات الاضافة نحصل على ما يلى :

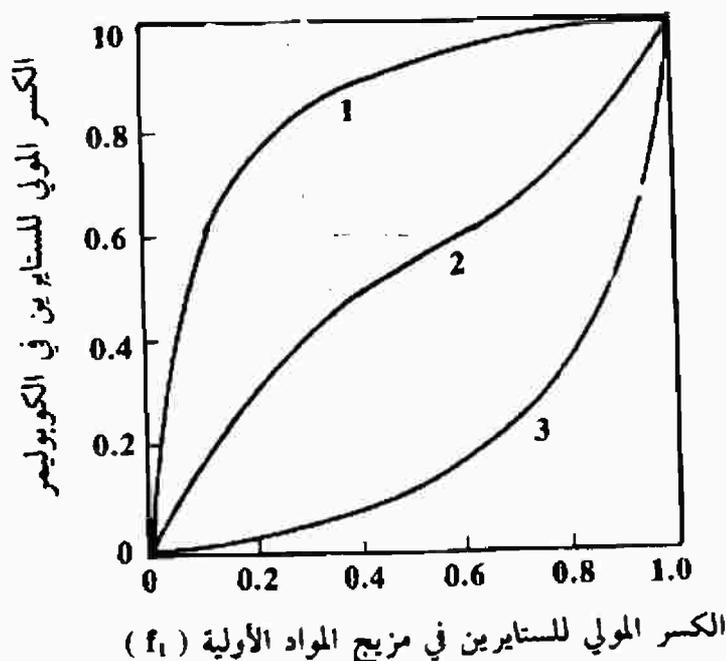
$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

وقد طبقت هذه المعادلة على عدد من أنظمة الكوبوليمرات الأيونية أو بواسطة الجذور الحرة . إن قيم r_1 و r_2 تختلف حسب نوع البلمرة المشتركة المستخدمة . فقد وجد أن لقيم r_1 و r_2 تأثير كبير على تراكيب الكوبوليمرات معتمدة على طبيعة البدء initiation ، فعند ما يكون M_1 الستايرين و M_2 مثيل ميثا اكريلات methyl methacrylate تكون قيمة r_1 و r_2 وكما يلي اعتمادا على نوع البلمرة كما يلي :

r_2	r_1	نوع البلمرة
0.46	0.52	البلمرة بواسطة الجذور الحرة
0.1	10	البلمرة الكاتايونية
6	0.1	البلمرة الانايونية

يلاحظ من الشكل التالي أن مثيل ميثا اكريلات يبدى زيادة فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الانايونية مع الستايرين ونقصان فى الفعالية عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ، بينما يلاحظ عكس السلوك مع الستايرين ، فعند استخدام مزيج متكافئ من الستايرين ومثيل ميثا اكريلات تكون نسبتها فى الكوبوليمر بحدود 1:1 عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ويكون معظم الكوبوليمر من الستايرين عند البلمرة المشتركة الكاتايونية ويكون معظمه من مثيل ميثا اكريلات عند البلمرة المشتركة الانايونية . لهذا يبدو أن فى البلمرة المشتركة الايونية شئ من التقيد لأن هنالك عددا قليلا من

المونوميرات التي يمكن ان تتبلر بالطريقة الايونية ومتكافئة في فعاليتها ، غير أن معظم المونوميرات غير المعاقة فراغيا يمكن بلمرتها بلمرة مشتركة بواسطة الجذور الحرة لذلك تحضر الكوبوليمرات بواسطة الجذور الحرة كطريقة عامة .



تأثير نوع البلمرة على التركيب . العلاقة بين F_2 و F_1 للستايرين -ميثا اكريلات 1- عند البلمرة الكاتيونية 2- البلمرة بواسطة الجذور الحرة 3- عند البلمرة الايونية ، باستخدام $SnCl_4$ وبيروكسيد البنزويل و $Na/الامونيا$ المسال على التوالي

والجدير بالذكر هو أن تركيب الكوبوليمر ومعادلة البلمرة المشتركة لا تعتمد على الكثير من العوامل المؤثرة على تفاعلات البلمرة المتجانسة ، فمثلا لا تتأثر باختلاف سرعة مرحلتى البدء والانتها ، وكذلك لا تتأثر بوجود أو غياب العوامل المانعة inhibitors للبلمرة ، أو العوامل الناقلة للسلسلة النامية chain transferring agents لا تعتمد ، في حالات كثيرة ، على درجة

الحرارة ، ولكن جميع هذه العوامل تؤثر على الوزن الجزيئي للكوبوليمر . كذلك لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على نوع البادئ initiator المستخدم طالما كان من نفس الصنف من البادئات . فمثلا نحصل على نفس تركيب الكوبوليمر عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة ، بغض النظر عن كيفية حصول خطوة البدء سواء كان ذلك بواسطة التهشم الحرارى للعوامل البادئة مثل (AIBN) او البيروكسيدات أو بواسطة التحلل الضوئى او التحلل الاشعاعى أو بواسطة تفاعلات الأكسدة والاختزال ، فهى تؤدي جميعها الى تحرير جذور حرة نبدء التفاعل .

تأثير نسبة فعالية المونومير على نوع الكوبوليمر :

لقد وجد أن لنسبة فعالية المونومير monomer reactivity ratio تأثير كبير على نوع الكوبوليمر الناتج . وعلى هذا الأساس تقسم الكوبوليمرات الى ثلاثة أصناف رئيسية اعتمادا على قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين (r_1r_2) وهذه القيمة قد تكون أقل من الواحد الصحيح ، أو أكبر من الواحد الصحيح او مساويا للواحد ويمكن تطبيق الاستنتاجات السابقة كما يلي :

(1) البلمرة المشتركة المثالية Ideal copolymerization

يطلق مصطلح الكوبوليمر المثالى عندما تكون قيمة $r_1r_2 = 1$ أى أن كلا النوعين من المراكز الفعالة تبدى نفس الأفضلية لإضافة أى من المونوميرات ، تحت هذه الظروف تكون كما يلي :

$$\frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

$$r_2 = \frac{1}{r_1}$$

أو أن :

ويربط المعادلات السابقة نحصل على ما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

إذن

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$$

إن السلوك المثالي ينطبق على الكوبوليمرات الأيونية أيضا ، فعندما تكون $r_1 = r_2 = 1$ أي أن للمونوميرين نفس الفعالية تجاه أى من المراكز الفعالة M_1 و M_2 ففي هذه الحالة يكون تركيب الكوبوليمر الناتج بنفس نسب المونوميرات المستخدمة في البلمرة المشتركة حيث تتوزع هذه المونوميرات بشكل عشوائي في السلسلة البوليمرية . أما عندما تكون نسبة فعالية المونوميرين مختلفة أى أن :

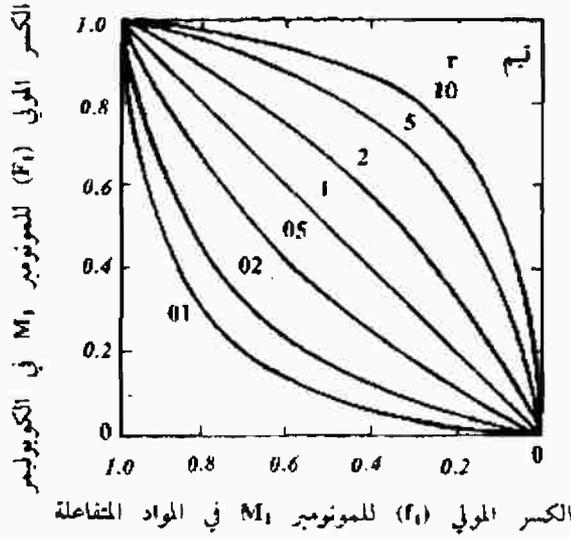
$$r_1 > 1, \quad r_2 < 1$$

$$r_1 < 1, \quad r_2 > 1$$

نتيجة لذلك يحتوى الكوبوليمر على نسبة أعلى من المونومير الأكثر فعالية موزعا بشكل اعتباطي في سلسلة البوليمر ويمثل الشكل العلاقة بين الكسر المولى F_1 للمونومير M_1 من الكوبوليمر الناتج والكسر المولى f_1 للمونومير في المواد المتفاعلة ، ويلاحظ من الشكل أن الكوبوليمر يحتوى على نسبة أعلى من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أكبر من 1 ونسبة أقل من المونومير M_1 عندما تكون r_1 أصغر من 1 ($r_1 < 1$)

تستنتج مما سبق ذكره أن البلمرة المشتركة المثالية لا تنتج كوبوليمر يحتوى على نسب معقولة من المونوميرين اذا كان الاختلاف بين فعاليتي

المونوميرين كبيراً ، فإذا كانت $r_1 = 10$ و $r_2 = 0.1$ فإن الكوبوليمر الناتج يحتوى على نسبة ضئيلة جداً من المونومير M_2 . وهذا يعنى أنه إذا استعمل المونومير M_2 بنسبة مئوية مولية قدرها 80 ($f_2 = 0.80$) فإن الكوبوليمر الناتج سيحتوى نسبة مئوية مولية قدرها 71% من المونومير M_2 ، إذ يصبح $(F_2 = 0.71)$.



العلاقة بين (الكسر المولى للمونومير M_1 فى الكوبوليمر) وبين f_1 (الكسر المولى للمونومير M_1 فى مزيج التفاعل عند بدء التفاعل) وذلك لقيم مختلفة لـ r_1 بحيث $1 = r_1 \times r_2$

(2) البلمرة المشتركة المتناوبة Alternative copolymerization

يتكون كوبوليمر متناوب Alternative عندما يكون $r_1 = r_2 = 1$ ، ففي هذه الحالة يدخل كلا من المونوميرين فى تركيب الكوبوليمر بنسب متكافئة أى $F_1 = 0.5$ أو $dM_1/dM_2 = 1$ وهذا يعنى بان المركز الفعال M_1 يستطيع أن يضيف المونومير M_2 فقط والمركز الفعال M_2 يضيف المونومير M_1 فقط ، وبهذا لا يعتمد تركيب الكوبوليمر على النسب المولية للمونوميرات المستخدمة فى البلمرة .

ويلاحظ مثل هذا السلوك في حالات كثيرة من البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة. في هذا النوع من الكوبوليمرات تصبح معادلة الكوبوليمرات كما يلي :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

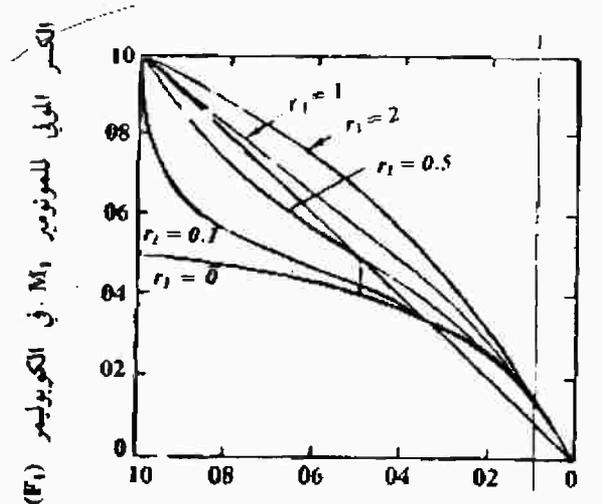
إن معظم حالات البلمرة المشتركة تقع بين البلمرة المشتركة المثالية والمتناوبة أي أنه :

$$0 < r_1 r_2 < 1$$

فكلما قل حاصل ضرب $(r_1 r_2)$ عن الواحد الصحيح يزداد الميل الى السلوك المتناوب ، وعندما تكون $r_2 = r_1 = 1$ = صفر فيحصل هناك تناوب تام في تركيب الكوبوليمر الناتج .

ويمكن ملاحظة هذه الأنواع المختلفة من الحالات اذا أخذنا نظاما تكون فيه r_2 مساوية للنصف وأن r_1 تتغير قيمها من الصفر الى الاثنين (0-2) وعند دراسة تركيب الكوبوليمر الناتج في هذه الحالات المختلفة . فعندما تكون $r_1 = 2$ يظهر السلوك المثالي وكلما قل r_1 عن الاثنين يزداد الميل تجاه السلوك المتناوب ويمكن الاستدلال على ذلك من اقتراب قيم $r_1 r_2$ من الصفر

بيان اعتماد تركيب الكوبوليمر الناتج (F_1) على مكونات مزيج المواد المتبلورة (f_1) عند قيم مختلفة ل r_1 واحتفاظ r_2 بقيمة 0.5.



الكسر المولي M_1 في مزيج المواد المتبلورة (f_1)

يلاحظ من الشكل الذى يمثل العلاقة بين F_1 و f_1 عن قيم مختلفة ل r_1 أن نقطة تقاطع هذه المنحنيات مع الخط البياني الذى يعبر عن تساوى قيم F_1 و f_1 تمثل البلمرة المشتركة الازوتروبية Azeotropic copolymerization . يمكن التوصل الى الظروف التى تحصل عندها البلمرة المشتركة الازوتروبية من ربط العلاقة التالية مع معادلة البلمرة المشتركة فى الظروف الازوتروبية حيث تكون :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

ويربط المعادلتين نحصل على :

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

ويمكن كتابة المعادلة بدلالة الكسر المولى كما يلى :

$$f_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

وقد تظهر أحيانا حالة خاصة عندما تكون نسبة فعاليتهى المونوميرين مختلفة اختلافا كبيرا أى أن $r_1 \gg 1$ ، $r_2 \ll 1$ فى هذه الحالة يميل المركز الفعال الى اضافة المونومير آخر من نوعه أى أنه يتكون بوليمر متجانس homopolymers لكلا المونوميرين وأبسط مثال على ذلك هو البلمرة المشتركة للستايرين مع خلات - الفاينيل Vinyl acetate بواسطة الجذور الحرة إذ أن فعالية الستايرين تبلغ 55 بينما فعالية خلات الفاينيل 0.01 .

(3) البلمرة المشتركة الكتلية: Block copolymerization:

عندما يكون كلا من r_1 و r_2 أكبر من الواحد ($1 < r_1, 1 < r_2$) أى أن $r_2 r_1 > 1$ يميل النظام فى اتجاه تكوين كوبوليمر بلوكى Block copolymer أى ان السلسلة البوليمرية تحتوى على كتلتى المونوميرين .

وقد درست عدة بوليمرات مشتركة من هذا النوع باستخدام العوامل المساعدة التناسقية ، يمكن الحصول على كوبوليمر بلوكى من إضافة المونوميرات على التوالى . ويفضل استعمال العوامل المساعدة غير المتجانسة لأن العمر الزمنى للسلاسل النامية فى البلمرة باستخدام العوامل المساعدة المتجانسة يكون قصيرا جدا . وهناك حالات شاذة تكون فيها r_1 و r_2 أكبر بكثير من الواحد الصحيح وهذا يؤدي الى البلمرة المتجانسة homopolymerization لكل مونومير لوحده .

تغير تركيب الكوبوليمر مع نسبة التحويل

Variation of copolymer composition with conversion

ثبت أنه عندما يتبلر أحد المونوميرات ويدخل فى تركيب الكوبوليمر يحدث هناك اختلاف فى نسبة المونوميرات المتبقية فى مزيج البلمرة ويميل محتوى المزيج الى وجود زيادة من المونومير الأقل فعالية كلما ازدادت نسبة التحويل ويمكن إيجاد التركيب الاتى للكوبوليمر بدلالة نسبة التحويل conversion ratio وذلك بواسطة تكامل معادلة البلمرة المشتركة .

فلو أخذنا نظاما يحتوى على M مول من المونوميرين اللذين يدخلان فى تركيب الكوبوليمر بشكل غير متجانس ، وفرضنا بان الكوبوليمر المتكون يحتوى على نسبة أعلى من المونومير M_1 نسبة الى كميته فى مزيج البلمرة

أى أنه $(f_1 < F_1)$ ، فعندما يتبلر (dM) مول من المونوميرات فسيحتوى الكوبوليمر عندئذ على $F_1 dM$ مول من المونومير M_1 وسيبقى فى مزيج التفاعل $(M-dM)(f_1-df_1)$ مول من المونومير M_1 ، أى أن كمية المونومير تمثل التغير فى عدد مولات M_1 قبل وبعد التفاعل كما يلى :

$$Mf_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM$$

وبترتيب هذه المعادلة وإهمال الحدود الحاوية على $df_1 dM$ لصغرها نحصل على المعادلة بالشكل الذى يمكن تكاملها كما يلى :

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \ln \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{(F_1 - f_1)}$$

حيث أن M_0 أو $(f_1)_0$ تمثل القيم الأولية لكل من m و f على التوالى . تعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين تركيب الكوبوليمر ونسبة التحويل التى تساوى $(1 - M/M_0)$ ويتكامل المعادلة السابقة والتعويض عن قيم F_1 بما يساويها يمكن الحصول على المعادلة النهائية وهى :

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0}{f_1 - \delta} \right]^\gamma$$

حيث أن :

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)}$$

Determination of monomer reactivity ratio copolymerization

توجد طرق عدة لتعيين نسبة فعالية المونومير في البلمرة المشتركة ، وتعتمد معظم هذه الطرق على تعيين تركيب الكوبوليمرات الناتجة عند استخدام نسب مختلفة من المونوميرات في مزيج البلمرة ، وتشتمل الطرق المستخدمة في تحليل الكوبوليمر على تحليل العناصر Elemental analysis والطرق الطيفية Spectroscopic methods مثل استخدام الأشعة فوق البنفسجية Ultraviolet والأشعة تحت الحمراء Infar-red وطيف الرنين المغناطيسي Nuclear magnetic resonance وكذلك الطرق المعتمدة على قياس النشاط الإشعاعي عند استخدام مركبات النظائر المشعة .

ويمكن تحضير كوبوليمرات مختلفة باستخدام نسب مختلفة من المونوميرات ثم تحلل مكونات الكوبوليمرات الناتجة وتعوض النتائج المستحصل عليها في المعادلة التالية :

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] r_1$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين الطرف الأيسر من المعادلة السابقة ومعامل r_1 نحصل على خط مستقيم له ميل يمثل r_1 ومقطعه عند المحور الصادي يمثل r_2 . كما بين الجدول قيما لنسب الفعالية Activity ratio لبعض المونوميرات المهمة صناعيا في البلمرة المشتركة كما يلي :

نسب الفعالية لبعض المونوميرات عند البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة

درجة الحرارة م°	r_2	r_1	المونومير M_2	المونومير M_1
40	0.3	0.02	1،3-بيوتاديين	اكريلونتريل
80	1.22	0.15	مثيل ميثا اكريلات	
60	0.40	0.04	ستايرين	
50	0.05	4.2	خلات الفاينيل	
60	0.04	2.7	كلوريد الفاينيل	
90	0.25	0.75	مثيل ميثا اكريلات	1،3-بيوتاديين
50	0.58	1.35	ستايرين	
50	0.035	8.8	كلوريد الفاينيل	
60	0.52	0.46	ستايرين	مثيل ميثا اكريلات
60	0.015	20	خلات الفاينيل	
68	0.1	10	كلوريد الفاينيل	
60	0.01	55	خلات الفاينيل	ستايرين
60	0.02	17	كلوريد الفاينيل	
60	1.68	0.23	كلوريد الفاينيل	خلات الفاينيل

العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة :

Factors affecting free radical copolymerization

لا تتأثر البلمرة المشتركة بطبيعة البادئات المستخدمة وطبيعة حدوث مرحلة الانتهاء ، كما ثبت علمياً أن نسب فعالية المونوميرات لا تعتمد على

طبيعة وسط التفاعل أى أن قيم r وتركيب الكوبوليمر الناتج لا يتغيران بتغير ظروف البلمرة فيما اذا تمت البلمرة المشتركة بواسطة تقنية بلمرة الكتلة أو فى المحاليل او فى العوالق .

ولقد أنه وجد فى حالات خاصة من البلمرة المشتركة فى الأوساط المستحلبة او العالقة بانها تعطى كوبوليمر يختلف تركيبه عن الكوبوليمر المحضر بطريقة الكتلة أو فى المحاليل ، ومن العوامل التى تؤثر على البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة كما يلى:

1- تأثير درجة الحرارة :

إن لدرجة الحرارة تأثير ضئيل على نسب فعالية المونوميرات ، فقد وجد بأن قيم r_1 و r_2 للستايرين ومثيل ميثا اكريلات هى 0.52 و 0.46 عندما تكون درجة حرارة التفاعل 60 م° ، وتبلغ قيمها 0.59 و 0.54 عندما تكون درجة الحرارة 131 م°.

2- تأثير الضغط Effect of pressure :

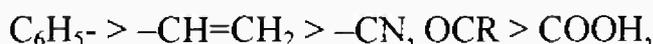
إن للضغط تأثير قليل نسبيا على نسب فعالية المونوميرات ، وبزيادة الضغط تصبح قيم نسب الفعالية r قريبة من السلوك المثالى للبلمرة المشتركة وعند دراسة تأثير الضغط على البلمرة المشتركة لمثيل ميثا اكريلات والكريلونتريل وجد أن قيمة حاصل ضرب نسبة الفعالية للمونوميرين r_2r_1 كانت 0.16 عندما أجريت البلمرة المشتركة تحت الضغط الجوى ، وبلغت 0.54 تحت ضغط 100 جو و 0.91 تحت ضغط قدرة 1000 جو

العوامل المؤثرة على فعالية المونوميرات فى البلمرة المشتركة بواسطة

الجزور الحرة :

أولا : ثبات الجزور الحرة من خلال التراكيب الرنينية :

إن وجود مجاميع معينة معوضة على الفايثيل تزيد من فعالية المونومير تجاه الجزور الحرة . وقد وجد أن نسبة فعالية المونومير تزداد بزيادة ثبات التراكيب الرنينية للجزر الحر المتكون . وينتج هذا الثبات بسبب المجاميع المعوضة الآتية تزيد من فعالية المونوميرات الفايثيلية حسب التسلسل التالى :



يلاحظ أن المجاميع غير المشبعة تساهم فى زيادة ثبات الجزور الحرة أكثر من غيرها وذلك بسبب وجود الكترونات \square التى تساهم فى تزويد المركب بأشكال رنينية جيدة .

ثانيا : تأثير الاعاقة الفراغية Effect of steric hindrance

تعتمد السرعة فى تفاعلات الجزور الحرة مع المونوميرات على عوامل الاعاقة الفراغية الى حد كبير ، ووجد ان السرعة فى تفاعلات الاثيلين الثنائى والثلاثى والرابعى التعويض مع الجزور الحرة تقل بزيادة الاعاقة الفراغية حول أصرة الفايثيل .

يبين الجدول سرعة تفاعلات هذه المونوميرات مع الجذر الحر للستايرين ، يلاحظ ان تتراكلورواثيلين قليل الفعالية جدا بسبب الاعاقة الفراغية للمجاميع المعوضة الأربعة . بينما كلوريد الفاينيلدين أكثرهم فعالية بسبب قلة الاعاقة الفراغية .

ثابت سرعة تفاعل بعض المونوميرات مع الجذر الحر للبولي ستايرين

المونومير	التركيب الكيميائي	ثابت سرعة تفاعل المونومير مع الجذر الحر للبولي ستايرين
كلوريد الفاينيلدين	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	78
سيز-1،2-ثنائي كلورواثيلين	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.6
ترانس-1،2-ثنائي كلورواثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3.9
رباعي كلورو اثيلين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	0.7

ويلاحظ أن تعويض الفاينيل بمجاميع الكيلية يزيد من فعالية المونومير عن طريق زيادة ثبات الفاينيل ولكنه في الوقت نفسه يقلل من الفعالية بسبب الاعاقة الفراغية . فعند اختيار المونومير المناسب يجب أن يؤخذ بنظر الاعتبار التأثيرين المتعاكسين على الثبوتية والناجتين عن تعويض بعض المجاميع الخاصة على الفاينيل .

البلمرة المشتركة الايونية Ionic copolymerization

تختلف البلمرة المشتركة الايونية (كاتايونية وانايونية) عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة في عدد من الاعتبارات منها :

1- إن عدد الكومونوميرات التي تتبلمر ايونيا محدود نسبيا لأن الكومونوميرات comonomer التي تتبلمر كاتايونيا يجب أن تحتوى على مجاميع واهبة للالكترونات فى المواقع المناسبة للجزيئة . بينما يجب ان تحتوى الكومونوميرات التي تتبلمر انايونيا على مجاميع ساحبة للالكترونات فى مواقع مناسبة من الجزيئة.

2- تميل البلمرة المشتركة الايونية بشكل عام باتجاه السلوك المثالى Ideal copolymerization أى أن $r_1 r_2$ تكون عادة قريبة من الواحد الصحيح وهذا يعنى أن فعالية المونوميرين تجاه المراكز الفعالة النامية تكون متقاربة نسبيا .

3- تعتمد نسبة فعالية المونوميرات (r) على نوع البادئات المستخدمة ووسط التفاعل ودرجة الحرارة ، وبذلك تختلف كليا عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة.

تعتمد فعالية المونومير فى البلمرة المشتركة الانانونية على طبيعة المجموعة المعوضة كما فى البلمرة المشتركة الكاتايونية فتزداد فعالية المونومير بازيداد قوة المجموعة المعوضة فى سحب الالكترونات والتي بدورها تزيد من ثبات التراكيب الرنينية لايون الكاربان أيون carbanion المتكون . وعلى ضوء ذلك يمكن ترتيب مثل هذه المجاميع المعوضة حسب فعاليتها كما يأتي :



أما المونوميرات الحاوية على مجاميع واهبة للالكترونات فلا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الانايونية . وتتأثر البلمرة المشتركة الانايونية بنفس العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية مثل درجة الحرارة والاعاقة الفراغية وقطبية المذيب وطبيعة العامل المساعد المستخدم والايون الموجب المرافق .

البلمرة المشتركة الكاتايونية Cationic copolymerization

تعتمد فاعلية المونوميرات في البلمرة الكاتايونية على طبيعة المجموعة المعوضة ومدى مساهمتها في زيادة الكثافة الالكترونية electron density عند الرابط المزدوجة ومدى قابليتها لزيادة ثبات أيون الكاربونيوم الناتج بواسطة الرنين . تعتمد فاعلية المونومير أيضا على ظروف التفاعل كنوع المذيب المستخدم ومدى قطبيته وطبيعة الايون المرافق ودرجة الحرارة ويمكن ترتيب أهم المونوميرات التجارية القادرة على البلمرة المشتركة الكاتايونية حسب فعاليتها على النحو التالي :

أثيرات الفاينيل

vinyl ethers < الايزوبوتلين < الستايرين = ايزوبرين

من ناحية اخرى وجد أن المونوميرات التي تحتوى على مجاميع ساحبة للالكترونات مثل الاكربونتريل وكلوريد الفاينيل لا تظهر أية فعالية تجاه البلمرة المشتركة الكاتايونية . أما بالنسبة للاعاقه الفراغية فإنها لا تختلف عن البلمرة المشتركة بواسطة الجذور الحرة إذ نقل فعالية المونوميرات بازدياد الاعاقه الفراغية للمونومير .

الأسئلة

1: عرف البلمرة المشتركة ثم بين أهم الفوائد التي يمكننا الحصول عليها من البلمرة المشتركة .

2: اشرح الكوبوليمرات من حيث :

أ- ترتيب تسلسل الوحدات المتكررة في السلسلة الجزيئية .

ب- الميكانيكية التي تتم بها البلمرة المشتركة .

3: اذا كان لديك مونومران M_1 و M_2 قابلان للبلمرة المشتركة فأستنتج

معادلة البلمرة المشتركة Copolymerization equation

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_2](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

4: ما هو استنتاجك فيما يخص البلمرة المشتركة بين مونومرين في الحالات الآتية :

أ- $1 = r_1 \times r_2$

ب- $r_1 = \text{صفر}$ و $r_2 = \text{صفر}$

ت- إذا كان $r_1 < 1$ و $r_2 > 1$.

5: اكتب ما تعرفه عن العوامل المؤثرة على البلمرة المشتركة التي تتم كما يأتي :

2- الأنايونية

1- بطريقة الجذور الحرة

3- الكاتيونية

6: هل يمكن قيام بلمرة مشتركة بين كل من المونومرات الآتية مع بيان الأسباب :

- أ- البلمرة المشتركة الأنايونية بين الستارين و خلاات الفاينيل .
- ب- البلمرة المشتركة الكاتايونية بين المالينيك انهايدرايد والستارين .
- ت- البلمرة المشتركة بالجذور الحرة بين الاثيلين والبروبيلين .

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Abstraction	تجريد
Absorption bands	حزم الامتصاص
Abrasion	خدش
Acetylation	أستلة
Acetic anhydride	حامض الخليك اللامائي
Acid chloride	كلوريد حامض
Active center	مركز فعال
Activators	منشطات
Activated monomer	مونومير منشط
Activation energy	طاقة التنشيط
Acyl halide	هاليد الاسيل
Addition	اضافة
Additives	المضافات
Addition copolymer	كوبوليمرات الاضافة
Adhesives	اصماغ

Adsorption	امتزاز
Aliphatic polyesters	بولى أسترات اليفاتية
Alkali metals	فلزات قلووية
Alkali metal halides	هاليدات الفلزات القلووية
Alkyde paints	اصباغ الالكاييد
Amino resin	راتنجات الأمين
Alternative copolymer	كوبوليمر متناوب
Acrylic polymer	بوليمرات الاكريليك
Amide linkage	ارتباط أميدى
Amino acids	أحماض امينية
Ammonium salt	ملح الأمونيوم
Amorphous	غير متبلور
Anhydride	لامائى
Anion	انايون
Antioxidants	مضادات للأكسدة
Aprotic solvent	مذيب غير بروتونى
Acetal resin	راتنجات الاسيتال

Arsines	الزرنيخات
Association structures	تراكيب متجمعة
Atactic configuration	توزيع غير منتظم
Autoclave	فرن معزول
Auto catalyst	عامل مساعد ذاتي
Azocompound	مركبات الأزو
Batch system	نظام الوجبات
Bicenter	ثنائي المركز
Bimetallic	ثنائي الفلز
Biphenyl	باي فنييل
Bischloroformate	بيس كلوروفورمات
Block copolymer	كوبوليمر بلوكي
Boiling point elevation	ارتفاع درجة الغليان
Branching	تفرع
Branched polymer	بوليمر متفرع
Brittle	هش
Bronsted acid	حامض برونستد

Brownian motion	الحركة البراونية
Butyl rubber	المطاط البيوتيلي
Butyrolactam	بيوتيرو لاكتام
Bulk polymerization	بلمرة الكتلة
Caprolactam	كابرو لاكتام
Carbanion	كاربانيون
Carbonium ion	ايون الكاربونيوم
Cation	كاتايون
Ceiling tiles	بلاط السقوف
Ceiling temperature	درجة حرارة التفكك
Cellulose	سليولوز
Chain transfer	انتقال السلسلة
Chain folded theory	نظرية السلاسل المطوية
Chain growth	نمو متسلسل
Chromatography	كروماتوجرافيا
Chemical equilibrium	إتزان كيميائي
Cis	سيسز

Coating	طلاء ، مادة طلائية
Coagulation	تخثر
Cocatalyst	عامل مساعد مشارك
Coefficient of expansion	معامل التمدد
Conversion ratios	نسب التحويل
Concentration gradient	منحدر التركيز
Condensation	تكثف
Condensation copolymers	كوبوليمرات تكثفية
Continuous systems	انظمة مستمرة
Cohesive energy	طاقة التماسك
Cohesive energy density	كثافة طاقة التماسك
Condensation	تكثف
Coordination bond	رابطة تناسقية
Colligative properties	الخواص الكمية
Copolymerization	بلمرة مشتركة
Copolymer	كوبوليمر
Counterion	ايون مرافق

Coupling	ازدواج
Coordination	تناسقى
Conversion ratio	نسبة التحويل
Compression strength	قوة الانضغاط
Cross linking	تشابك
Crosslinked polymer	بوليمر متشابك
Crystallization temperature	درجة حرارة التبلور
Crystallinity	بلورة
Crystalline	متبلور
Crosslinks	ارتباطات التشابك
Crystallizable	قابل للتبلور
Cyanamide	سياناميد
Cyclic ethers	ايثرات حلقيه
Cyclic monomers	مونوميرات حلقيه
Cyclic amide	اميدات حلقيه
Delocalization	تغير الموقع
Dispersion forces	قوى الانتشار

Degree of polymerization	درجة البلمرة
Depolymerization	التفكك التدريجي للبوليمر
Dehydrogenation	الازالة الهيدروجينية
Decomposition constant	ثابت التفكك
Degree of crystallinity	درجة البلورة
Dioxane	داى اوكسان
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائى
Dissociation constant	ثابت التفكك
Disubstituted	ثنائية التعويض
Dienes	دايينات
Dipole effect	تأثير الأقطاب
Distribution	انتشار أو توزيع
Diol	دايول
Dimethyl terphthalate	داى مثيل تيرفتالات
Disproportionation	اضمحلال
Diazocompounds	مركبات الداى أزو
Dynamic equilibrium	الاتزان الدايناميكى

Dyes	اصباغ
Diphenylcarbonate	كاربونات الداى فنيل
Dye additives	مضافات الاصباع
Effluent volume	الحجم المتدفق
Elasticity	المرونة
Elastomers	البوليمرات المرنة
Electron donating	واهبه للالكترونات
Electron withdrawing	ساحبة الالكترونات
Electrophilic	الباحث عن الالكترونات
Elongation	استطالة
Emulsifier	مستحلبات
Emulsifying agents	العوامل المستحلبة
Emulsion polymerization	البلمرة فى المستحلبات
End group analysis	تحليل المجاميع النهائية
Endothermic	ماص للحرارة
Engineering plastics	بلاستيكات هندسية
Entropy	الأنتروبى

Enthalpy	الانثالبي
Epoxy resins	راتنجات الايبوكسى
Ether linkage	ارتباط اثيرى
Ethylene oxide	أوكسيد الاثيلين
Ethylene glycol	جلايكول الاثيلين
Ethylene chlorohydride	كلورو هيدرين الاثيلين
Extensibility	قابلية الاستطالة
Extrusion	القذف
Extendable	قابل للتمدد
Exothermic	طارد للحرارة
Films	رقائق
Filler	حشو
Flexible foam	رغوة مرنة
Flexibility	قابلية اللوى
Foaming agents	عوامل نافخة
Foam	بلاستيك اسفنجى
Flods	طيات

Formaldehyde	فومالدهيد
Flow resistance	مقاومة الانسياب
Free radical mechanism	ميكانيكية الجذور الحرة
Free radical anion	الجذر الحر الانايوني
Freezing point depression	انخفاض درجة الانجماد
Free energy	الطاقة الحرة
Frozen liquid	سائل متجمد
Fractional extraction	الاستخلاص التجزيئي
Fractional precipitation	الترسيب التجزيئي
Fractional dissolution	الذوبان التجزيئي
Frictional coefficient	معامل الاحتكاك
Freon	فريون
Fumaric acid	حامض الفيوماريك
Functional group	المجموعة الدالة
Formaica	فورمايكا
Glassy polymers	بوليمرات زجاجية
Glassy state	الحالة الزجاجية

Glass transition temperature	درجة الانتقال الزجاجي
Geometrical isomers	أشباه هندسية
Grafted copolymer	كوبوليمر مطعم
Growing chain	السلسلة النامية
Hard	صلبة القوام
Head – head	رأس – رأس
Head – tail	رأس – ذيل
Heat transfere	نقل الحرارة
Heat of vaporization	حرارة التبخر
Heat of polymerization	حرارة البلمرة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heterogenous	غير متجانس
Heterogenous catalysts	عوامل مساعدة غير متجانسة
High impact polystyrene	البولي ستايرين العالى التصادم
Hindrance	اعاقه
Homopolymer	بوليمر متجانس أو ذاتى
Homogenous	متجانس

Hot precipitation	الترسيب فى المحاليل الساخنة
Hydrostatic pressure	الضغط الهيدروستاتيكي
Hydrogen bonding	الروابط الهيدروجينية
Hydroperoxides	الهيدروبيروكسيدات
Hot rubber	المطاط الساخن
Hydrophilic	المحب للماء
Hydrophobic	الكاره للماء
Hydride	هايدرايد
H.D.P.E.	بولى اثيلين عالى الكثافة
Intrinsic viscosity	اللزوجة الجوهرية
Inhibitors	مانعات
Initiator	بادئ
Initiation	البدء
Induction	حث
Infrared spectra	أطياف الأشعة تحت الحمراء
Insertion	الحشر
Interchange reaction	تفاعل متبادل

Interlinkage group	مجموعة رابطة
Interfacial	بين السطوح
Integration	تكامل
Intermolecular forces	القوى ما بين الجزيئات
Intramolecular forces	القوى الضمنية في الجزيئات
Induced dipole	الاستقطاب بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Induced dipole	التخفيف بواسطة الحث
Insertion reaction	تفاعل الحشر
Infinite dilution	التخفيف اللامحدود
Impact strength	قوة الرص
Impregnating	التشرب
Ion pair	مزدوج ايوني
Isocyanate	ايزوسيانات
Inorganic polymers	بوليمرات لا عضوية
Isotactic	آيزوتاكتيكي
Kinetics	حركية

Lacton	لاكتون
Lactam	لاكتام
Lewis acid	حامض لويس
Lechateleir principle	قاعدة لوشاتليه
Linear polymer	بوليمر خطي
Linear chain polymer	بوليمر ذو سلاسل خطية
Light scattering	تشتت الضوء
Liquid ammonia	الامونيا المسال
LDPE	بولي اثيلين منخفض الكثافة
Maleic acid anhydride	حامض المالنك اللامائي
Mass spectrometer	مطياف الكتلة
Methyl methacrylate	مثيل ميثا اكريلات
Metal amides	أميدات الفلزات
Metal alkyls	الكيلات الفلزات
Mechanism	ميكانيكية
Micelles	جسيمة غروية
Molecular forces	القوى الجزيئية

Molecular initiator	بادئات جزيئية
Molar cohesive energy	طاقة التماسك المولية
Most probable	الأكثر احتمالية
Monometallic	احادى الفلز
Monomer	مونومير
Molecular sieves	المناخل الجزيئية
Molecular weight distribution	انتشار الوزن الجزيئى
Monodispersed	احادية الانتشار
Narrow distribution	ضيق الانتشار
Natural polymers	بوليمرات طبيعية
Network polymer	بوليمر شبكى
Nitrile rubber	مطاط التنزيل
Nomenclature	تسمية
Novolac	نوفولاك
Number distribution	انتشار عددى
Nuclear magnetic resonance	الرنين النووى المغناطيسى
Number average	المعدل العددى

Nucleophilic	الباحث عن النواة
Nylon	نايلون
Oligomer	معدود الوحدات
Optical isomers	أشباه بصرية
Organometalic	عضوية معدنية
Order	ترتيب - رتبة
Ordered structures	تراكيب منتظمة
Organometalic compounds	مركبات عضوية معدنية
Osmometer	ازموميترات
Oxonium ion	أيون الأوكسونيوم
Para plex rubber	مطاط بارابلكس
Partial charges	شحنات جزئية
Penta coordinate	خماسي التناسق
Positional isomers	أشباه موضعية
Polyacetaldehyde	بولي أسيت الديهايد
Polyisoprene	بولي أيزوبرين
Polyester	بولي استر

Poly (ethylene succinate)	بولى (سكسينات الاثيلين)
Poly (ethylene terphthalate)	بولى (تيرفثالات الاثيلين)
Poly urethane	بولى يوريثان
Poly carbonate	بولى كاربونات
Poly sulphonate	بولى سلفونات
Poly phosphate	بولى فوسفات
Poly phosphonate	بولى فوسفونات
Poly amides	بولى أميدات
Poly urea	بولى يوريا
Poly styrene	بولى ستايرين
Poly sulphone	بولى سلفون
Poly siloxanes	بولى (سيلوكسانات)
Poly (ethylene oxide)	بولى (أوكسيد الاثيلين)
Polymer fractionation	فصل البوليمرات تجزئة البوليمرات
Poly carbamate	بولى كاربامات
Polystyrene foam	رغوة البولى ستايرين
Poly hydrazides	بولى هايدرازيدات

Polarising microscopes	المجاهر المستقطبة
Polydisperse	واسع الانتشار
Polymer	بوليمر (جزيئة كبيرة)
Polyvinyl chloride	بولي (كلوريد الفاينيل)
Polyvinyl acetate	بولي (خلات الفاينيل)
Porous glass beads	حبيبات زجاجية مسامية
Photo stabilizer	مثبتات ضوئية
Phosgene	فوسجين
Phenol formaldehyde resin	راتنجات الفينول فورمالديهايد
Physical interaction	تداخل فيزيائي
Photo initiators	بادئات ضوئية
Plasticizers	ملدنات
Pitch	قار
Protein	بروتين
Propagation	تكاثر او انتشار
Protonic acid	حامض بروتوني
Pyrolysis	التحلل الحرارى

Quaternary ammonium salts	أملاح الأمونيوم الرباعية
Quenching	تبريد مفاجئ
Radiation	تشعيع
Radio active	فعال اشعاعيا
Random copolymer	كوبوليمر عشوائي
Rate determining step	الخطوة المحددة لسرعة التفاعل
Resins	راتنجات
Repeating unit	الوحدة المتكررة
Resilience	التمدد والتقلص
Repulsion forces	قوى التنافر
Retardants	المعوقات
Reduced viscosity	اللزوجة المختزلة
Relative viscosity	اللزوجة النسبية
Reactivity ratio	نسب الفعالية
Redox	اكسدة و اختزال
Regid foam	رغوة صلبة
Refraction index	معامل الانكسار

Resol	الريسول
Ring opening	فتح الحلقات
Resonance	رنين
Rubber	مطاط
SBR	مطاط ستايرين بيوتادين
Sedimentation equilibrium	الإتزان الترسبي
Secondary transition	انتقال ثانوى
Self catalysed	تحفز ذاتى
Semi crystalline	شبه متبلور
Semi permable membrane	غشاء نصف ناضح
Single crystal	بللورة منفردة
Silicones	سليكونات
Siloxane	سايلوكسان
Slurry	مطينة
Secondary oxonium ion	ايون الاوكسونيوم الثانوى
Steady state	حالة الاستقرار
Specific viscosity	اللزوجة النوعية

Spectroscopic methods	الطرق الطيفية
Specific heat	الحرارة النوعية
Spinning	البرم
Spontaneous termination	الانتهاء الأني
Sodium alkenyl	الكينيل الصوديوم
Sodium alkoxide	الكوكسيد الصوديوم
Salvation	تذويب ، تذوب
Sodium naphthalene	نفتالين الصوديوم
Softening point	درجة حرارة التلين
Sodium poly acrylate	بولي اكريلات الصوديوم
Solution polymerization	البلمرة في المحاليل
Statistical consideration	اعتبارات احصائية
Standard polymers	بوليمرات قياسية
Static equilibrium	إتزان إستاتيكي
Steric hindrance	اعاقة فراغية
Starch	نشا
Stabilizers	مثبتات

Static charges	شحنات مستقرة
Step growth	نمو خطوى
Stereoregular	منتظم فراغيا
Stress-strain curve	منحنى الاجهاد والتوتر
Structural unit	الوحدة البنائية
Stretching rate	سرعة السحب
Supported	مستندة
Supporting agents	عوامل مساندة
Supercooling	التبريد المفرط
Substitution	تعويض
Suspension polymerization	البلمرة فى العوالق
Suspension stabilizers	مثبتات العوالق
Synthetic polymers	بوليمرات مخلقة
Synthetic fibers	الياف صناعية
Syndiotatic	سينديوناكتيكى
Tail – tail	ذنب – ذنب
Tacticity	التاكتيكية

Tartaric acid	حامض الطرطريك
Terphthalic acid anhydride	حامض التيرفثاليك اللامائي
Tertiary amines	امينات ثالثة
Tetrahydrofuran	الفيوران المهدرج
Termination	انتهاء
Terminating agents	عوامل منبهة
Tertiary oxonium	ايون الاوكسونيوم الثالثي
Thermosetting resins	راتنجات متصلبة حراريا
Tensile strength	قوة الشد
Thermal stability	الثبات الحراري
Thermal conductivity	التوصيل الحراري
Thermal analysis	التحليل الحراري
Thermo gravimetry	قياسات وزنية حرارية
Thermal initiators	بادئات حرارية
Tough	صلد ، متين
Transesterification	تبادل الاسترة
Trans	ترانس

Toughness	متانة
Turbidity	التعكر
Tubular reactors	مفاعلات انبوبية
Ultra centrifugation	الطرق المركزية الخارقة
Ultra violet spectra	أطياف فوق البنفسجية
Unsymmetrical	غير متناظرة
Uni center	احادى المركز
Vander Wadl's forces	قوى فاندرفال
Vacuum distillation	التقطير المخلخل
Vapour pressure	الضغط البخارى
Viscometer	مقياس اللزوجة
Viscosity average molecular weight	المعدل اللزوجى للوزن الجزيئى
Viscosity	لزوجة
Vinyl	فاينيل
Volatile	متطاير
Vulcanization	تقسية (فلكنة)
Weight average	المعدل الوزنى

Weight distribution

الانتشار الوزني

X-ray diffraction

تشتت الأشعة السينية

المراجع

المراجع

- 1- "مبادئ كيمياء البوليمرات" ستريبنجيف ، دير يفيتسكايا سلونيمسكى - دار مير للصباعة والنشر - روسيا 1975.
- 2- "كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوى الأساسى والبتروكيميائى" الجزء الأول - ن. ليبتديف - دار مير للطباعة والنشر - روسيا - 1997.
- 3- "كيمياء وتكنولوجيا التخليق العضوى الأساسى والبتروكيميائى" الجزء الثانى - ن. ليبتديف - دار مير للطباعة والنشر - روسيا - 1997.
- 4- "التحليل الكيمياءى فى الصناعة" ف. بوسيايكو ، ن. فلسينا - دار مير للطباعة والنشر - روسيا 1987.
- 5- "كيمياء الجزئيات الكبيرة" د. ذنون محمد عزيز ، د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة بغداد 1985.
- 6- "الكيمياء العضوية الصناعية" د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1980.
- 7- "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات" د. حسين كاشف ، د. كوركيس عبد آل آدم - جامعة البصرة 1980.
- 8- F. Bueche "Physical properties of polymers" J. Wiley, 1962.
- 9- Miller "The structure of polymers" Reinhold, 1966.

- 10-L.E. Nielsen "Mechanical properties of polymers, and composites" Vol. 1,2, Reinhold 1974.
- 11-A.V. Tobolsky "Properties and structures of polymerization" J. Wiley, 1952.
- 12-P. Mears "Polymers – structures and bulk properties" Van Nostrand, 1965
- 13-H. Morawetz "Physical chemistry of polymer solution" Interscience, Wiley, 1965.
- 14-R.N. Haward "The physics of glassy polymers" Applied science pub. London, 1973.
- 15-A. Ledwith "Molecular behavior and the development of polymeric materials" Champin and Hall, London, 1975.