

المبادئ العامة والمفاهيم التاريخية

General Principles and Historical Aspects

(١,١) مقدمة

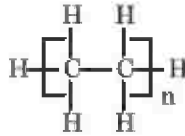
Introduction

يعتبر هذا التمهيد مقدمة لطرق إنتاج البوليمرات الاصطناعية ويوضح كيف أن تركيب هذه المواد يعطي خواصاً هامة في حياتنا اليومية. فهذا الكتاب صمم لكي يعطي فكرة عامة، ابتداءً من شرح المبادئ العامة البسيطة وحتى مستوى متقدم في تكنولوجيا البوليمرات. وعليه، فإن الفصلين الأول والثاني يستعرضان المبادئ العامة للبوليمرات، بينما يتناول الفصلان الثالث والرابع نوعين أساسيين من البوليمرات وتطبيقاتهم العملية والصناعية على الترتيب، يتناول الفصل الخامس الأنظمة المهجنة، بينما يتناول الفصل السادس البوليمرات المتقدمة التي تحتوي على مجموعات وظيفية والتي لها خواص غير عادية.

(١,٢) المبادئ والمصطلحات

Principles and Terminology

تتكون البوليمرات بارتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة معاً. ومصطلح البوليمر مشتق من كلمة يونانية تتكون من مقطعين (عديد Poly) و (وحدة Mer) بمعنى عديد الوحدات. وأبسط أنواع البوليمرات هو البولي إيثين (الشكل رقم ١.١) والذي يمكن النظر إليه على أنه ناتج عن ارتباط عدد من جزيئات الإيثان بروابط تساهمية. ويمثل الرمز n عدد الوحدات (CH_2-CH_2) المتكررة على طول سلسلة البوليمر.



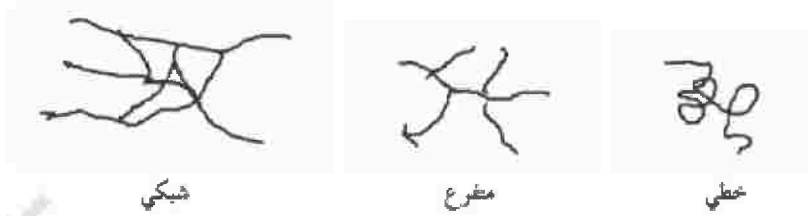
الشكل رقم (١.١). البولي إيثين.

تعبّر قيمة n عن درجة البلمرة degree of polymerization ويرمز لها بالرمز $\overline{X}_n$. حيث $\overline{X}_n$ يمثل رقم يمكن أن يصل إلى عشرة آلاف، ففي حالة البوليمر الخطي الذي يحتوي على وحدة متكررة ذات وزن جزيئي 28 (مثل الإيثين) فهذا يعطى كتلة مولية نسبية (RMM) relative molar mass لموليمر مقدارها 280 000. وبطريقة أخرى فإن:

الكتلة المولية للسلسلة = الكتلة المولية لوحدات السلسلة المتكررة مضروباً في ٧.

وهناك أيضاً بعض المصطلحات المرتبطة بالبوليمر ومنها "الأوليجومرات" Oligomers وهي جزيء يحتوي على عدد محدود من الوحدات المتكررة (بوليمر صغير جداً)، (فالثلاثي " trimer يتكون من ثلاث وحدات $n = 3$)، والثنائي " دايمر dimmer " (يتكون من وحدتين $n = 2$)، وبذلك فالمونمر يمثل الوحدة الأساسية التي يبنى عليه تركيب البوليمر.

وعليه فالجزيئات العملاقة تعتبر ببساطة ارتباطاً بين جزيئات صغيرة ترتبط فيها الذرات معاً بروابط تساهمية. فالروابط الكيميائية على امتداد السلاسل قوية جداً وموجهة في اتجاه السلاسل وعلى الرغم من أن السلاسل الخطية هي الأكثر شيوعاً والأسهل في إنتاجها، إلا أنه عن طريق استخدام بعض الطرق الكيميائية يمكن الحصول على أنواع أخرى من البوليمرات منها المتفرعة branching أو ذات التركيب الشبكي network polymers كما في الشكل رقم (١.٢).



الشكل رقم (١،٢). الشكل البنائي للبوليمرات.

ويمكن القول إننا نعيش الآن عصر البوليمرات ، حيث إنها البديل الأمثل لبعض المواد مثل الأخشاب والحجارة أو الألياف المستخدمة في تصنيع الملابس مثل الحرير ، والقطن ، والصوف (الجدول رقم ١،١). وترجع الزيادة في استخدام البوليمرات إلى اعتمادها على عدة عوامل اقتصادية منها اكتشاف البترول ، وفرة المواد الطبيعية والتي تعتبر باهظة الثمن نسبياً.

على سبيل المثال ، أغذية البالوعات المصنوعة من الحديد الزهر وأيضاً الدلو تم استبدالها بالبولي (بروبين) والبولي فينيل كلوريد ، أما الغراء المصنع من عظام الحيوانات فتم استبداله بمخلات البولي فينيل ، وتم أيضاً استبدال المطاط الطبيعي بالبولي أيزوبرين (المطاط الصناعي). يوضح الجدول رقم (١،١) أمثلة لمواد طبيعية تم استبدالها ببوليمرات صناعية مماثلة لها.

الجدول رقم (١،١). مقارنة بين المواد الطبيعية والبوليمرات الاصطناعية.

البوليمرات الاصطناعية	المواد الطبيعية
عمرسنة	حجارة
بولي ستايرين ، بكاالايت	خشب
نايلون	حرير
تيريلين	قطن
مطاط ستايرين - بوتادايين ، بولي يوريثان	جلد اصطناعي
بولي أيزوبرين ، نيوبرين	المطاط الطبيعي
بولي فينيل كلورات ، راتنجات الإيبوكسي	غراء
بولي يوريثان ، راتنج البولي إستر	ورنيش

ولا تستخدم البوليمرات فقط على نطاق واسع في مجال صناعة الأقمشة، ولكن وجد أن لها تطبيقات واسعة أيضاً في مجال الطب: فعلى سبيل المثال يستخدم البولي إيثين كرابط لمفصل أعلى الفخذ (الورك)، كما تستخدم مادة البرسبكس Prespex في تصنيع بدائل لقرنية العين، ويستخدم النايلون كبديل للأوردة والشرابين، وأخيراً يستخدم المطاط المصنوع من السيلكون في إنتاج بديل صناعي للقلب.

وللبوليمرات الصناعية أثر كبير في كثير من الصناعات مثل صناعة الألياف، والبلاستيك، والمواد المطاطية (elastomers)، وأيضاً في مجالات صناعية متعددة أخرى كما هو موضح في الجدول رقم (١،٢).

وبينما معظم البوليمرات الموضحة في الجدول رقم (١،٢) تمثل بوليمرات مخلفة (صناعية)، يوجد أيضاً بوليمرات طبيعية مثل البروتين، والمطاط الطبيعي، والسليولوز وكلا منها يمكن أن يصنف بطريقة مشابهة.

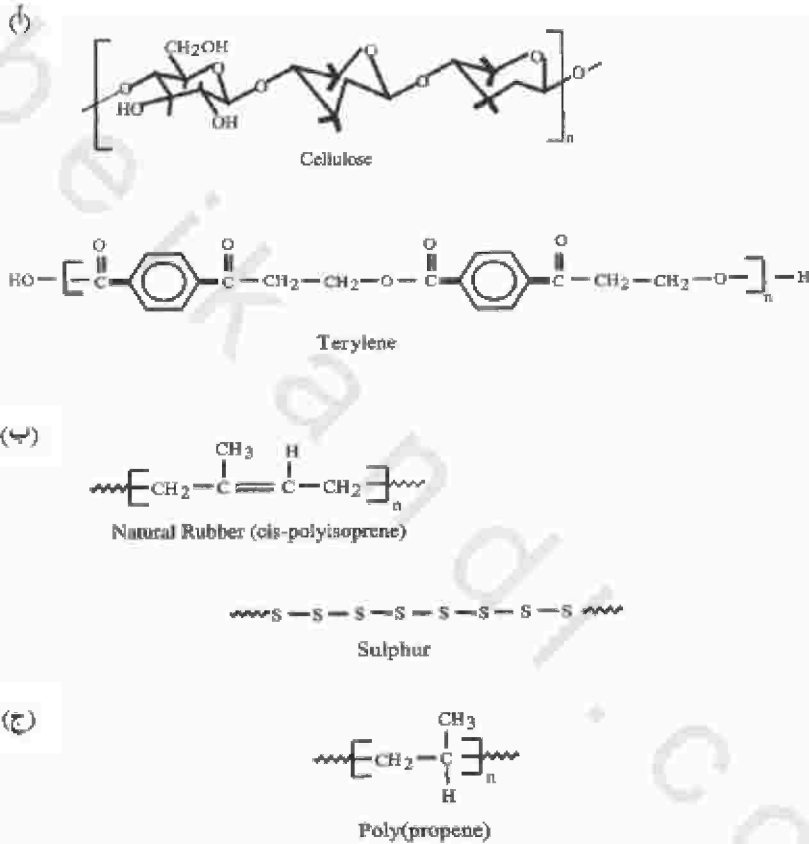
ومن بين التصنيفات الموضحة في الجدول رقم (١،٢) التي لها أهمية تكنولوجية عظيمة: الألياف، البلاستيك، والمطاط، فالألياف يمكن اعتبارها مواد قوية جداً ذات مرونة جيدة، ومقاومة للبرى أو الخدش كما أن لديها القدرة على الاحتفاظ بشكلها، بينما المواد المطاطية تمتاز بالمرونة، والقدرة على استعادة شكلها الأصلي ولا يمكن حدوث تشوه لها تلقائياً، أما المواد البلاستيكية فتعتبر وسط بين الألياف والمواد المطاطية حيث تمتاز بالصلابة والمتانة وبعض المرونة والقدرة على الاحتفاظ بشكلها. ويرجع الاختلاف بين هذه الأنواع الثلاثة إلى الاختلاف في تركيب كل منهما كما في الشكل رقم (١،٣).

الجدول رقم (١،٢). تصنيف البوليمرات الاصطناعية.

طبيعة المادة	مثال	أهم التطبيقات الاصطناعية
ألياف	كورتل courtelle تيرلين	المنسوجات
مطاط	مطاط طبيعي مطاط اصطناعي	إطارات السيارات منع الحمل
البلاستيك	بولي رباعي فلورو إيثين (PTFE) بولي فاينيل كلوريد (PVC) سيليلويد celluloid	أوعية منزلية، غزل عزل كهربائي أفلام
	سيليلوز	مستحضرات تجميل، أقمشة، تغليف
	سيلوفان	تعبئة
	برسيكس perspex	إضاءة
راتنجات	أرالديت Araldite بكاليت أيزوبون	صمغ، ألياف زجاجية عزل كهربائي ألياف زجاجية
دهانات	بولي يوريثان	بويات
الأسطح	الكيد بولي إستر	بويات
رغويات	بولي يوريثان (مرن) بولي ستايرين (جامد)	تعبئة، قطع غيار السيارات المباني، تغليف الأطعمة

على سبيل المثال، بينما تحتوي الألياف السليلوزية والتيرلين على التركيب الحلقي التي يضيفي خاصية الصلابة نجد أن المواد المطاطية مثل البولي (أيزوبرين) تحتوي على رابطة مزدوجة يمكن أن تدخل في تفاعلات تؤدي إلى ارتباط بين السلاسل وبعضها (كما سنرى لاحقاً) وتكون شكل شبكي مسئول عن خاصية الصلابة

المطاطية. أما المواد البلاستيكية فتحتوى على روابط تساهمية في السلاسل ولا تحتوى على مجموعات وظيفية للربط بين السلاسل وبعضها.



الشكل رقم (١،٣). الشكل البنائي لكل من: (أ) الألياف، (ب) المواد المطاطية، (ج) المواد البلاستيكية.

كما هو واضح من الجدولين السابقين رقمي (١،١) و (١،٢) على الرغم من أن مصطلح "بلاستيك" يستخدم عادة لوصف البوليمر، إلا أن كلمتي "بوليمر" و "بلاستيك" غير مترادفتين وعليه فالمصطلح "بلاستيك" يستخدم فقط عندما يوصف سلوك الإجهاد والانفعال Stress-strain behaviour. على سبيل المثال الكبريت

البلاستيكي - والذي يتكون كما هو معروف عن طريق التبريد المفاجئ لمصهور الكبريت في الماء ، يعتبر أول مادة بلاستيكية حقيقية قبل اكتشاف المطاط الطبيعي. وعليه فإن الاكتشافات التالية للمواد البلاستيكية سببت ثورة في علوم المواد وهي القاعدة التي بُني عليها الاستخدامات النافعة للبولىمرات.

ومن أهم المميزات التي تمتاز بها البولىمرات عن المواد الأخرى التقليدية هي خفة الوزن وسهولة نقلها ، وسهولة إصلاحها ومقاومتها العالية للتآكل ، ولتأثير المذيبات والرطوبة. ومع ذلك فإن لها بعض العيوب منها ضعف الخواص الميكانيكية ، وكذلك قصر العمر الافتراضي لها وعدم قدرتها على تحمل الحرارة. وهناك صفات فيزيائية للبولىمرات أخرى تعتمد على عنصر الزمن عند دراسة خواصها الميكانيكية. وهذه الخاصية تعرف باسم المرونة الزجة. ويمكن توضيح هذه الظاهرة على سبيل المثال باستخدام لعبة الأطفال المعروفة بـ "Silly Putty" والتي عند شدّها بقوة فإنها تنقطع ولكن عندما يتم شدّها ببطء فإنها تأخذ في الاستطالة بسهولة (انظر الفصل الرابع). وقد ساهمت ارتباط الخواص الميكانيكية والفيزيائية للبولىمرات بشكل كبير في تقدم العلوم.

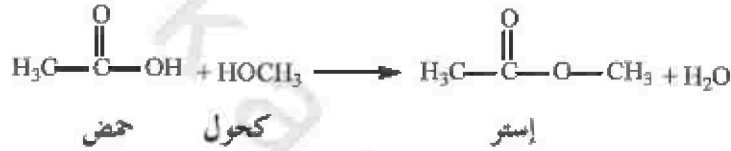
وتمتاز البولىمرات أيضا بخاصية أخرى وهي سهولة التشغيل أو التشكيل. فالمعادن والزجاج مثلا يمكن تشكيلهما عن طريق التسخين لدرجة حرارة مرتفعة ، بينما المواد الطبيعية الأخرى مثل الأحجار والخشب والجلود لا يمكن تشكيلها إلا عن طريق قطع ولصق الأجزاء باستخدام الغراء لكي تعطى الشكل النهائي للمنتج. ومن أحد التطبيقات المتعددة والرئيسية للبولىمرات استخدامها في العزل الكهربى للأسلاك والكابلات الكهربائية بدلا من تلك الطرق المكلفة الأخرى كلف الأسلاك بالورق المغمور في الزيت أو غيرها من الطرق الأخرى وهذا مجرد مثال لمميزات معالجة البولىمرات في حياتنا اليومية .

(١,٣) المبادئ العامة للبلورة

General Principles of Polymerization

(١,٣,١) بلمرة النمو الخطوي Step-Growth Polymerization

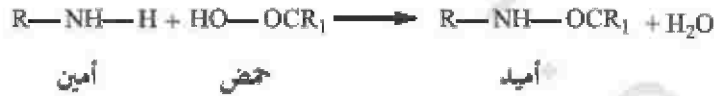
تعتمد البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة على ميكانيكية تشابه في الأساس تفاعلات التكايف المعهودة في الكيمياء العضوية ، حيث يتم نتيجة ارتباط المتفاعلات خروج مركبات بسيطة مثل الماء H_2O أو غاز كلوريد الهيدروجين HCl . على سبيل المثال :



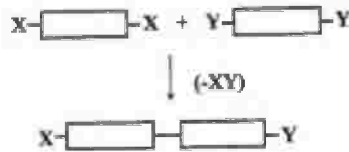
أو



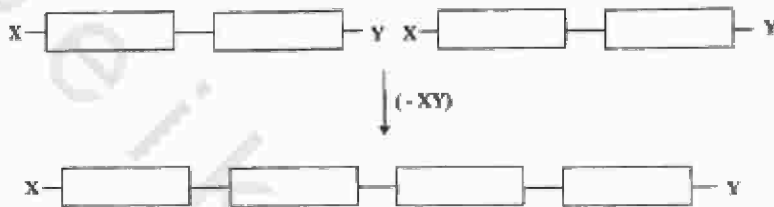
أيضاً



ويتخيل بسيط لمثل هذا التفاعل من المؤثرات نجد أنه من الضروري احتواء الأحاديات (المؤثرات) التي تدخل في التفاعل على زوج من المجموعات الوظيفية bifunctional. على سبيل المثال ، إذا كانت $X = \text{OH}$ (كحول) وكانت $Y = \text{COOH}$ (حمض كربوكسيلي) فإن الناتج يكون إستر وقادر على التفاعل مرة أخرى مع وحدة أخرى كما في الشكلين رقمي (١,٤) و (١,٥).

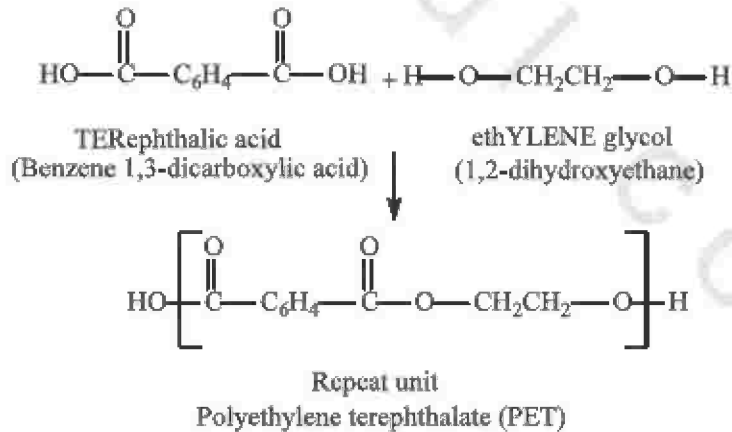


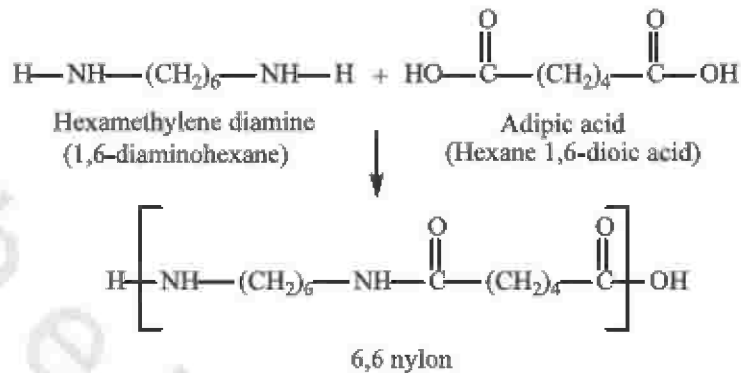
الشكل رقم (١,٤). تفاعل التكاثف بين أحاديين.



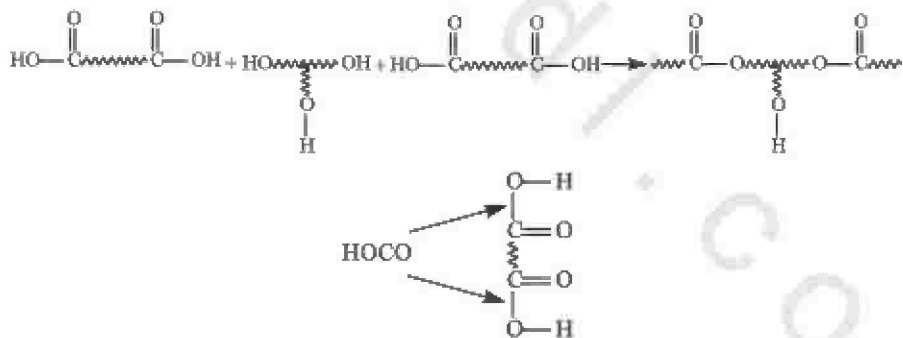
الشكل رقم (١,٥). تفاعل التكاثف بين مركبين ثنائي الصيغة.

ومن أكثر البوليمرات شيوعاً والتي تعتمد في تشييدها على بلمرة النمو الخطوي البولي إستر تيرلين وكذلك بولي أميد نايلون، كما يتضح من الأمثلة التالية:



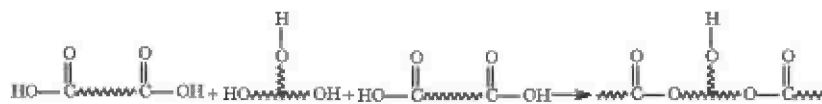


(عند تشييد البولي أميد نايلون، يشير (٦,٦) إلى عدد ذرات الكربون في كل من الأحاديين). أما في حالة استخدام أحاديات (مونومرات) عديدة المجموعات الوظيفية فذلك يؤدي إلى تكوين بوليمر شبكي. يعطي الشكل رقم (١,٦) مثلاً على تكوين بوليمر شبكي عن طريق تفاعل كحول يحتوي على ثلاث مجموعات (OH) مع حمض كربوكسيلي يحتوي على مجموعتي كربوكسيل.



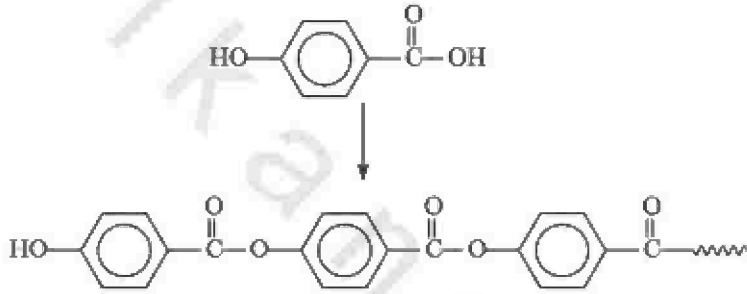
يمكن أن تتكاثف الآن المجموعات الحمضية مع مجموعات الكحول (OH) في

السلسلة الرئيسية.

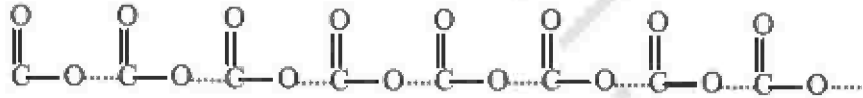


الشكل رقم (٦، ٦). تفاعل تكوين بوليمر شبكي.

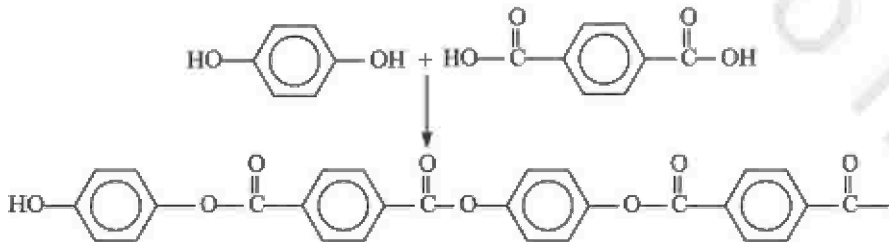
وكما تم توضيحه سابقاً من أن إنتاج بوليمر التيرلين هو نتيجة لتفاعل تكاثف بين أحاديين (مونمرين) يحتوي أحدهما على مجموعتي كحول (دايول diol) ويحتوي الآخر على مجموعتي حمض كربوكسيلي diacid. ولقد وجد أن الأحادي (المونمر) الذي يحتوي على مجموعة الهيدروكسيل (X) ومجموعة الحمض (Y) معاً يمكن أن يؤدي أيضاً إلى تفاعل تكاثف وتكوين بوليمر. ومع ذلك فهناك العديد من الأشكال البنائية يمكن تصورهم عن طريق رسم عدة وحدات بنائية متكررة.



وهنا، جميع وحدات الارتباط للإستر لها نفس الاتجاه، أي:



ومع ذلك، يمكن إنتاج متماكب isomer لنفس البوليمر بالتفاعل الآتي:



[illegible]

وهناك طرق أخرى للتأثير على الخواص الطبيعية للبوليمرات (مثل درجة التبلور، درجة الانصهار... إلخ) داخل الفئة الواحدة من البوليمر وذلك عن طريق تغيير نسب المجموعات القطبية في سلسلة البوليمر. على سبيل المثال، نجد أن تأثير تغيير طول الرابطة الهيدروكربونية بين المجموعات القطبية NH/CO في النايلون يمكن أن يؤدي إلى تغيير في الخواص الفيزيائية.

مثلا، يمكن تحضير النايلون ٦,١٠ من الأمين $\text{H}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHH}$ والحمض الكربوكسيلي $\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$ أو $\text{Cl}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{Cl}$ (كلوريد الحمض)، بينما النايلون ٨,٦ يمكن تحضيره عن طريق تفاعل $\text{H}-\text{HN}-(\text{CH}_2)_8-\text{NHH}$ مع $\text{HO}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$ وأخيرا يمكن تحضير النايلون ٦ بطريقة التكاثف الذاتي لمركب أمينو حمض كربوكسيلي $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$. ومن ذلك يتضح أن التشكيل الفراغي والانتظام بين مجموعات NH و CO في النايلون ٦,٦ تختلف عنه في النايلون ٦,١٠. لذلك من المتوقع أن تكون المجموعات $\text{CO}-\text{NH}$ أكثر عدداً في النايلون ٦,٦ عنه في النايلون ٦,١٠ وأن تساوت الكتلة المولية النسبية لهم مع الأخذ في الاعتبار أن هذه المجموعات يمكن أن تشارك في تكوين الرابطة الهيدروجينية بين سلسلة وأخرى وبالتالي يكون عدد هذه الروابط الهيدروجينية في النايلون ٦,٦ أكثر منها في النايلون ٦,١٠ ولهذا فإن الطاقة الحرارية اللازمة لفصل سلاسل البوليمر عن بعضها في النايلون ٦,٦ أعلى منها في حالة

النايلون ٦,١٠ ، وكذلك درجة انصهار النايلون ٦,٦ أعلى من درجة انصهار النايلون ٦,١٠ ، كما يمكن أيضاً أن يؤثر طول الجزء الهيدروكربوني $(CH_2)_n$ على درجة المرونة ، وكذلك على الخواص الميكانيكية وحسب البوليمر للماء أو كرهه وكذلك على درجة الذوبانية.

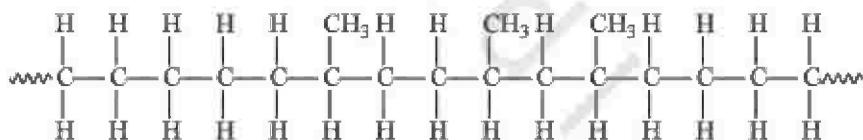
وبينما يكون الهدف الأكبر من عملية تحضير البوليمرات هو الحصول على كتلة مولية نسبية معينة RMM ومن ثم على خواص فيزيائية وميكانيكية محددة ، إلا أن هناك عمليات أخرى يمكن من خلالها الحصول على خواص بينية معينة. فمثلاً يمكن إلى حد ما انتزاع الوحدات الحمضية أثناء عملية البلمرة (على سبيل المثال : باستخدام درجة حرارة عالية) ، وهذا بدوره سيجعل $Y=H$ في نهاية سلسلة البوليمر كما في حالة إنتاج البولي إستر ، مما يؤدي على عدم قدرة السلسلة على استمرارية التفاعل مع الكحول ، وعليه ستنتهي عملية البلمرة تلقائياً. ثانياً من الأفضل أحياناً إيقاف التفاعل عند الوصول إلى قيمة معينة من الكتلة مولية النسبية RMM (أي عندما نحصل على قيمة معينة من n). ففي حالة إنتاج البولي إستر مثلاً فإن إضافة كحول أحادي الهيدروكسيل $R'-OH$ أو حمض أحادي الكربوكسيل $R''-COOH$ يمكن أن يؤدي إلى إيقاف نمو سلسلة البوليمر الناتج.

(١,٣,٢) بلمرة السلسلة Chain polymerization

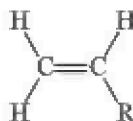
تعتبر بلمرة النمو المتسلسل النوع الثاني من طرق تحضير البوليمرات. وتشير كلمة "Chain" إلى ميكانيكية عملية البلمرة ، وفي بعض الأحيان يطلق على هذا النوع تفاعل بلمرة الإضافة. ويعتمد تفاعل بلمرة الإضافة في الأساس على وجود رابطة مزدوجة في المونمر كما في حالة الإيثين (الإيثيلين) $(CH_2=CH_2)$ ، وعندما تنكسر الرابطة الثنائية (π) (انظر الفصل الثالث) ينتج عن ذلك تكون رابطتين من النوع سيجما (σ) ونحصل على ما يسمى بالبوليمر المتجانس homopolymer من البولي إيثيلين (البولي إيثين) (الشكل رقم ١,٧). لاحظ أن السلسلة الرئيسية backbone للبوليمر ناتجة عن ارتباط ذرات الكربون مع بعضها بروابط أحادية (σ) عكس تفاعل التكاثف السابق ،

أحادي بوليمر

أما في حالة تفاعل زوج مختلف من الأحاديات معا، مثلا الإيثين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ مع البروبين $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$ ، فهناك احتمال لتكوين ما يسمى بالبوليمر الثنائي المشترك أو Copolymer. يوضح الشكل رقم (١،٨) البوليمر المشترك الناتج من تفاعل الإيثين مع البروبين. ويعتمد تركيب البوليمر المشترك الناتج على ظروف التفاعل وسوف نتعرض لذلك بالتفصيل في الفصل الثالث.



التمثيل العام لمعظم الأحاديث البسيطة سوف يكون:



قبل البدء في التسمية النظامية يجب أن نشير أولاً إلى أن مجموعة $\text{CH}_2=\text{CH}$ تسمى أحياناً مجموعة فاينيل vinyl، فمثلاً لو كانت $\text{R} = \text{Cl}$ (كلوريد) أو OCOCH_3 (خلات) فإن الأحادي (المونومر) الناتج يكون كلوريد فاينيل وخلات فاينيل على التوالي.

وهناك ثلاثة أنواع معروفة من الأحاديات (المونومات) عندما تكون مجموعة الألكيل R = H, Cl, OCOCH₃ موضحة في الجدول رقم (١,٣) موضحة طريقة تسمية الأحادي والبوليمر الناتج.

الجدول رقم (١,٣). تسمية الأحاديات والبوليمرات.

R	الاسم الشائع	الاسم النظامي	اسم البوليمر
H	إيثيلين	إيثين	بولي إيثيلين (PE)
Cl	كلوريد فاينيل	كلورو إيثين	بولي كلوريد فاينيل (PVC)
OCOCH ₃	خلات فاينيل	إيثينيل إيثانوات	بولي خللات فاينيل (PVAc)

(١,٤) الطبيعة الإحصائية لسلاسل البوليمر

The Statistical Nature of Polymer Chains

هناك فارق واضح عند المقارنة بين جزيئات البوليمرات وجزيئات المركبات البسيطة يمكن ملاحظتها عند تتبع مجموعة متماثلة من الألكانات (إيثان، بروبان، بيوتان، بنتان، هكسان). على سبيل المثال:



إيثان



بروبان



بيوتان

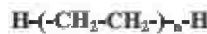


هكسان



بنتان

يمكن رسم الإيثان والبيوتان والهكسان كما هو موضح في الشكل رقم (١,٩)، فعندما تكون قيمة $n = 1$ فإن المركب الناتج يكون إيثان، وعندما تكون قيمة $n = 2$ فإن المركب الناتج يكون بيوتان، وعندما تكون قيمة $n = 3$ فإن المركب الناتج يكون هكسان.



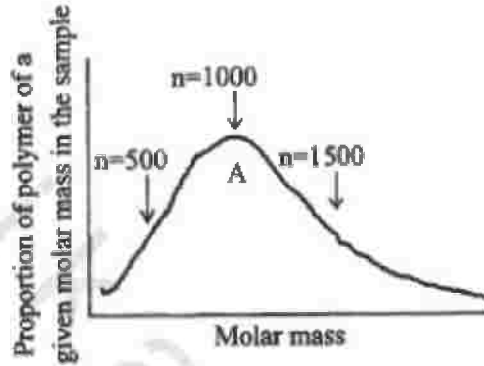
الشكل رقم (١,٩). الشكل البتاني للألكان.

وتتميز المركبات البسيطة مثل الألكانات بأن لديها صفات معروفة ومحددة ودائماً ما تعامل على أنها مركبات منفصلة. على سبيل المثال، الإيثان يكون في الحالة الغازية، بينما الهكسان يتواجد في الحالة السائلة، أما الأوكتانديكان $H-(CH_2-CH_2)_8-H$ فيكون في الحالة الصلبة في درجة حرارة الغرفة. ومع ذلك، كلما زادت قيمة n كان من الصعب التفرقة بين هذه المركبات وبعضها. مثلاً، عندما تكون $n = 50$ فإن المركب الناتج عبارة عن سلاسل قصيرة من البولي إيثين، بينما عندما تكون $n = 1000$ يتكون بوليمر عبارة عن مجموعة طويلة من السلاسل من البولي إيثين كتلتها المولية 28000. وبالتأكيد فإن سلاسل البوليمر في الحالتين تكون متشابهة في الخواص الكيميائية ولكنها مختلفة في الخواص الفيزيائية والميكانيكية اعتماداً على طول الوحدات (CH_2CH_2) . نفس المثال ينطبق على متشابهات البولي أميدات طويلة السلسلة. فكلما زاد طول السلسلة، يمكن اعتبارهم متماثلين من الناحية الكيميائية، ولكن الاختلاف في خواصهم يرجع إلى الاختلافات في طول السلسلة.

وعملياً، عند فحص عينة بوليمر نجد أنها تتكون من مجموعة من السلاسل ذات أطوال مختلفة بصرف النظر عن حاجة الكيميائيين العاملين في البوليمر وإنتاج بوليمر متجانس له أطوال سلاسل مثلاً $n = 1000$.

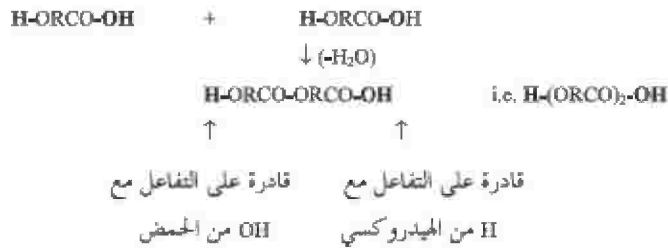
وعلى الرغم من جميع الاحتياطات المصاحبة لعملية التحضير فإن توزيع الكتل المولية النسبية RMMs الناتجة يكون متنوع كما يتضح في الشكل رقم (١.١٠) والذي يلاحظ فيه أن توزيع الكتل المولية النسبية تختلف مع ملاحظة أن بعض جزيئات البوليمر لديها قيمة n أكبر من 1000 وجزيئات أخرى أقل من 1000 ومن هذا المنظور، يعتبر علم البوليمر أقل مقدرة من الطبيعة التي خلقها الله على إنتاج بروتين له قيمة

واحدة من n . لاحظ أن جميع جزيئات الإيثين ستظهر ببساطة كنقطة على توزيع المنحنى في الشكل رقم (١,١٠) عندما تكون $RMM = 28$.



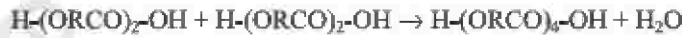
الشكل رقم (١,١٠). توزيع الكتلة المولية النسبية لبوليمر نموذجي .

لو اعتبرنا على سبيل المثال بلمرة التكاثف الذاتي self condensation لحمض هيدروكسي هكسانويك $HO-RCO_2-H$ حيث $R = (CH_2)_n$ ، فعندما تكون $n = 5$ يكون من السهل تفسير توزيع الكتلة المولية النسبية للبوليمر الناتج ، حيث يحدث التفاعل الأول بين المجموعتين الطرفيتين لزوج من الأحاديات ويخرج جزيء ماء (الشكل رقم ١,١١) لينتج مركب مزدوج الصيغة الجزيئية (دائمر).

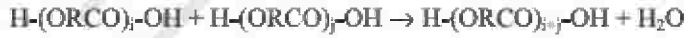


الشكل رقم (١,١١). تكاثف ذاتي لحمض هيدروكسي.

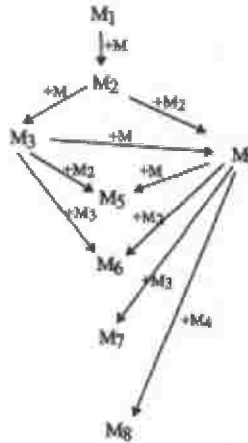
وحيث إن المجموعات الطرفية ما زالت نشطة كيميائياً فإن التفاعل التالي للشثاني (للدائمر) $\text{HO-RCO}_2\text{-H}$ يكون إما عن طريق التفاعل مع أحادي آخر (M_1) وإما التفاعل مع ثنائي (دائمر) آخر (M_2) لتكوين الثلاثي (الترايمر) (M_3) والرابعي (التترامر) (M_4) على التوالي. مثلاً:



وبشكل عام، يمكن تمثيل هذا النوع من التفاعلات كما يلي:

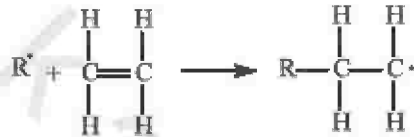


من الواضح انه من هذه المجموعات العشوائية من التفاعلات في الشكل رقم (١,١٢) ضرورة حدوث توزيع للكتل المولية ومنها يمكن ملاحظة توزيع RMM. أما في حالة تفاعلات الإضافة فإنه من الضروري تنشيط المونمر (على سبيل المثال، الإيثين $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) وذلك قبل حدوث عملية البلمرة. سوف يتم مناقشة تفاصيل ميكانيكية البلمرة في الفصل الثالث لاحقاً، أما هنا فسوف تكون عملية البلمرة مقتصرة على استخدام الجذور الحرة.

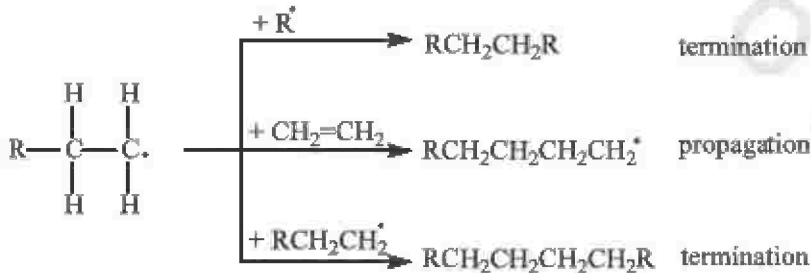


الشكل رقم (١,١٢). تفاعلات الأحادي (المونومر) والثاني (الدائمر) والأوليغومر.

فالشقوق الحرة هي عبارة عن جزيئات غير مشحونة تحتوي على إلكترونات مفردة، ونتيجة لذلك فإنها مركبات نشطة كيميائياً، وتدخل في تفاعلات لاستخلاص إلكترون من مادة أخرى، وتكوين مركب جديد يحتوي على العدد التام من الإلكترونات. فمثلاً عند تكوين بوليمر البولي إيثين تحت تأثير الجذور الحرة كعامل بدء التفاعل، فخطوة بدء البلمرة initiation تبدأ بمهاجمة الجذر الحر والذي يُرمز له بالرمز (R.) لجزيء الإيثين، كما هو موضح بالمعادلة التالية:

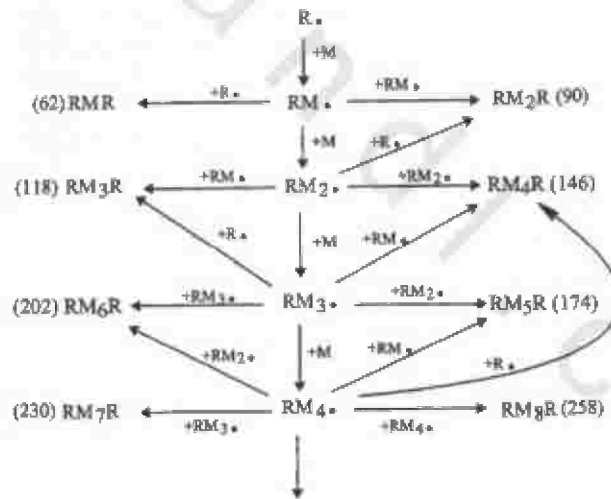


ولأن المركب الناتج ما زال يحتوي على إلكترون منفرد على طرف جزيء الإيثين (أي ما زال نشطاً جداً) فلذلك يمكنه أن يتفاعل مع جزيء إيثين آخر وهكذا، وتسمى هذه الخطوة بخطوة استمرار البلمرة propagation، وتستمر هذه الخطوة إلى أن يتوقف نمو سلسلة البلمرة النامية وتفقد مركز نشاطها وتتحول إلى سلسلة بوليمر عادية أما بالتفاعل مع جزيء آخر يحتوي على جذر حر وتكون بينها رابطة تساهمية، وتسمى هذه الخطوة بإنهاء البلمرة termination الشكل رقم (١، ١٣).



الشكل رقم (١، ١٣). تفاعلات الجذور الحرة.

وبناء على مخطط التفاعل الموضح في الشكل رقم (١.١٣) فإن خطوة إنهاء البلمرة للثنائي النشط ($RCH_2CH_2CH_2$) مع الشق الحر ($R\cdot$) تعطى بالضبط نفس الجزئي ($RCH_2CH_2CH_2CH_2R$) كما في حالة إنهاء البلمرة بين اثنين من المونمرات النشطة (RCH_2CH_2) وهذه الطبيعة العشوائية لتفاعلات بدء التفاعل وإنهاء البلمرة ينتج عنها خليط من سلاسل ذات أطوال مختلفة وكمثال للتنوع الممكن في أطوال السلاسل وإلى يمكن تواجدها في تفاعل إضافة لبوليمر افتراضي ما يوضحه الشكل رقم (١.١٤) حيث يتفاعل الشق الحر (OH) ($R\cdot$) والذي ينتج من الكسر المتجانس لجزئي H_2O_2 مثلاً مع أربعة جزيئات من مونمر الإيثيلين، وللتبسيط سنرمز للأحادي بالرمز (M) والثنائي (الدايمر) (M_2) والثلاثي (الترايمر) (M_3) وهكذا. يتضمن الشكل أيضاً الكتلة المولية النسبية RMM .



الشكل رقم (١.١٤). تفاعل إضافة لإنتاج البولي إيثين من أربع أحاديات.

ويتضمن الشكل أيضاً الكتلة المولية النسبية RMM لكل نوع. لذلك فإن كلاً من ميكانيكيتي تفاعلات النمو الخطوي وبلمرة النمو السلسلي تعطى في النهاية سلاسل ذات أطوال واسعة المدى، وعلى الرغم من أنه من الممكن الحصول على كيفية التوزيع

لهذه الكتل المولية لبوليمر على شكل منحني وهذا ما تم استعراضه سابقاً في الشكل رقم (١.١٠) الموضح به توزيع الكتل المولية النسبية إلا أن هذه الطريقة تعتبر صعبة ومملة وتحتاج إلى وقت طويل، في العادة فإن متوسط الكتلة المولية هو ما يتم تسجيله، ولكن لعمل ذلك لابد من قياس بعض الخواص للحصول على هذا المتوسط، ويعتبر قياس المتوسط العددي للكتلة المولية $\overline{M}_n$ number average molar mass أسهل هذه الطرق لقياس الوزن الجزيئي للبوليمر، والمثال التالي يوضح كيفية الحصول على $\overline{M}_n$ للبوليمر. على سبيل المثال، إذا كان لدينا عينة بوليمر تحتوي على 300 جزيء، منها 150 جزيء لها RMM مقدارها 100000 وهناك 150 جزيء أخرى لها RMM مقدارها 300000 فإن المتوسط المحسوب سيكون 200000. وبالمثل، إذا كان لدينا عينة بوليمر تحتوي على 300 جزيء، منها 100 جزيء لها RMM مقدارها 100000 وهناك 100 جزيء أخرى لها RMM مقدارها 200000 وهناك 100 جزيء أخيرة لها RMM مقدارها 300000 فإن المتوسط المحسوب سيكون 200000. رياضياً، يمكن اشتقاق القيمة من المعادلة رقم (١.١):

$$(١.١) \quad \overline{M}_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i}$$

حيث $\overline{M}_n$ المتوسط العددي للكتلة المولية، N_i عدد السلاسل (الجزيئات) ذات RMM مقدارها M_i . وبتطبيق المعادلة على المثال السابق نحصل على:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum (100 \times 100000) + (100 \times 200000) + (100 \times 300000)}{\sum (100 + 100 + 100)} = 200000$$

عملياً فإن المتوسط العددي للكتلة المولية $\overline{M}_n$ يمكن الحصول عليها باستخدام الطرق العملية ومنها تحليل خواص المحاليل المترابطة أو ما يُطلق عليه الخواص المترابطة colligative properties مثل الانخفاض في الضغط البخاري والانخفاض في درجة التجمد والارتفاع في نقطة الغليان أو قياس الضغط الأسموزي لمحاليل البوليمر (انظر الفصل

الثاني). ويمكن استخدام هذه الطرق في حالة جزيئات المركبات الصغيرة حيث يصعب تكسيدها أو تجمعها أو احتوائها على شوائب يمكن أن تؤدي إلى تغيير عدد الجزيئات وبالتالي إلى عدم دقة قياس الكتلة المولية RMM. ويمكن تطبيق طرق الخواص المجمعة السابقة على عينات البوليمرات، ولكن نظراً لكبر حجم جزيئاته فإن العدد الحقيقي لجزيئات البوليمر يختلف عنه في حالة المركبات الصغيرة micromolecules وبذلك يلاحظ اختلاف بسيط عند قياس الانخفاض في درجة التجمد أو الارتفاع في درجة الغليان أو الارتفاع في الضغط الأسموزي... إلخ. وفي الواقع، ساهم بشده عدم الإحساس بهذا الاختلاف البسيط في القياس في عدم اكتشاف وجود الجزيئات العملاقة أو ما يعرف بالبوليمرات من القرن التاسع عشر وحتى بداية القرن العشرين.

بوضوح يوجد طرق عديدة للحصول على المتوسطات. ففي حالة مجموعة من البشر من الممكن أن يكون المتوسط يشمل لون العيون، لون الشعر، أطوالهم، أو العدد، أو الوزن، أو الكتلة mass في مجموعة ما. وعليه يمكن أيضاً قياس متوسط الكتلة المولية اعتماداً على حجم الجزيئات (أي الكتلة). ومن الطرق الشائعة الاستخدام لقياس متوسط الكتلة طريقة التحليل الكروماتوجرامى (وخاصة كروماتوجرافيا النفاذية الهلامية عالية الأداء High Performance Gel Permeation Chromatography, HPGPC) وأيضاً قياس التشتت الضوئي light scattering (العكارة turbidity) من محلول البوليمر وأخيراً باستخدام الطرد المركزي الفائق ultracentrifugation أو الترسيب sedimentation (انظر الفصل الثاني).

وبطريقة مشابهة لتعريف $\overline{M}_n$ (المعادلة رقم ١.١) يمكن اشتقاق متوسط الوزن للكتلة المولية mass average molar mass، $\overline{M}_w$ (المعادلة رقم ١.٢) كالآتي:

$$(١.٢) \quad \overline{M}_w = \frac{\sum W_i \times M_i}{\sum W_i}$$

حيث W_i يمثل الكتلة (الوزن) للسلاسل (الجزئيات) والتي لها RMM مقدارها M_i . وبالتعويض عن الكتل المختلفة للمادة لطول السلسلة المعطاة (أي الكتلة المولية M_i) في المعادلة رقم (١.٢) يمكن اشتقاق $\overline{M}_n$. وبمعلومية كلا من الكتلة (W_i) وعدد الجزئيات (N_i) المرتبطان بعدد المولات (N_i) لكل الأنواع الموجودة خلال الكتلة المولية M_i وعدد أفوجادرو N_A ، يمكن إعادة كتابة المعادلة رقم (١.٢) بمصطلحات عدد الجزئيات بدلاً من كتلة الجزئيات:

$$(١.٣) \quad \overline{M}_w = \frac{\sum W_i \times M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \times M_i^2}{\sum N_i \times M_i}$$

وبطريقة مشابهة يمكن إعادة كتابة المعادلة رقم (١.١) لتعطي المعادلة رقم (١.٤):

$$(١.٤) \quad \overline{M}_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / M_i}$$

هناك مثال توضيحي بالأرقام لتوضيح العلاقة بين $\overline{M}_w$ و $\overline{M}_n$. إذا كان لدينا عينة من البوليستر تحتوي على نوعين فقط من الجزئيات، قيمة RMM لأحدهما تساوي 10000 وللآخر تساوي 100000.

١- بافتراض أعداد متساوية equal numbers (N) من الجزئيات.

فإنه باستخدام المعادلتين رقمي (١.١) و (١.٣) يمكن الحصول على:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i} = \frac{(N \times 1000) + (N \times 100000)}{(N + N)} = \frac{110000N}{2N} = 55000$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i \times M_i^2}{\sum N_i \times M_i} = \frac{(N \times 1000 \times 1000) + (N \times 100000 \times 100000)}{(N \times 1000 + N \times 100000)} = 92000$$

٢- بافتراض كتل متساوية equal masses (W) من الجزئيات.

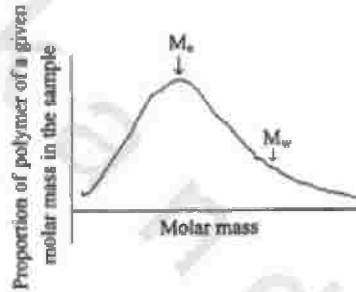
باستخدام المعادلتين رقمي (١.٢) و (١.٤) نحصل على :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / M_i} = \frac{W + W}{(W/10000 + W/100000)} \approx 18000$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i \times M_i}{\sum W_i} = \frac{(W \times 10000) + (W \times 100000)}{(W + W)} = 55000$$

ومن خلال القيم الناتجة نجد أنه دائماً ما يكون $\overline{M}_w$ أكبر من $\overline{M}_n$ (الشكل رقم

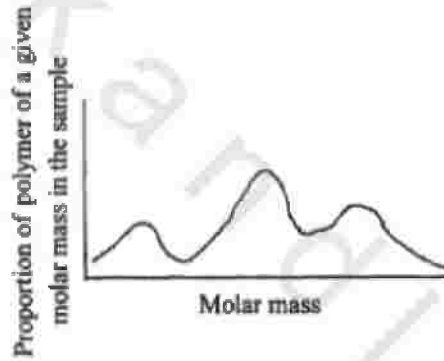
(١.١٥).



الشكل رقم (١.١٥). توزيع الكتلة المولية النسبية RMM موضعاً على M_n و M_w .

ويُطلق على النسبة $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ معامل عدم التجانس *heterogeneity index* (HI) أو معامل التشتية المتعددة *polydispersity index*. فعندما تكون الصلابة مطلب أساسي فلا بد أن تكون $\overline{M}_w$ كبيرة، يكون المطلوب منتج يتم تشكيله بطريقة الحقن *injection moulding* أو بطريقة البثق *extrusion* أي يسهل سريان مصهوره فإن قيمة منخفضة من $\overline{M}_n$ تكون مطلوبة ، لذلك كان من الضروري إيجاد قيمة واضحة ودقيقة لهذه العلاقة $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ حيث يؤدي انخفاض هذه القيمة إلى زيادة قوة مقاومة البوليمر للصدمات *impact strength* وكذلك زيادة قوة الشد *tensile strength* وزيادة المتانة *toughness* وكذلك ارتفاع درجات انصهار البوليمر ومقاومته للإجهادات البيئية والتشققات.

تستخدم النسبة $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ في قياس التشتتية المتعددة *polydispersity* للنظام، فعندما تكون هذه القيمة منخفضة فإننا نحصل على مدى انتشار ضيق للكتل المولية النسبية *narrow spread of RMMs* (أي تقارب الأوزان الجزيئية لسلاسل البوليمر) وبذلك يمكن التحكم في الخواص الطبيعية والميكانيكية للبوليمرات، كما يتضح في الشكل رقم (١,١٦) الذي يمثل نظام التشتتية المتعددة لعينة بوليمر حيث نجد هناك ثلاثة منحنيات تمثل ثلاث كتل مولية مختلفة، وعن طريق تغير ظروف عملية البلمرة يمكن التحكم في قيمة $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ أو التشتتية المتعددة.



الشكل رقم (١,١٦). قنيل لنظام التشتتية المتعددة.

(١,٥) نبذه تاريخية عن البوليمرات

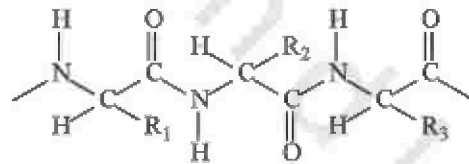
History of Polymers

تعتبر البوليمرات التي تمت مناقشتها حتى الآن كلها بوليمرات صناعية يتم إنتاجها إما بطريقة النمو الخطوي *Step-growth* وإما بطريقة النمو السلسلي *Chain-reaction* لجزيئات صغيرة إلا أنه يوجد أيضاً عدد من البوليمرات الطبيعية المختلفة. وقد كانت المحاولات الأولية التي أجريت لتحويل هذه البوليمرات الطبيعية نتائج لفهم سلوك هذه البوليمرات.

(١,٥,١) البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

(١,٥,١,١) البروتينات Proteins

يعتمد تركيب البروتينات على وجود حمض ألفا-أمينو كما في الشكل رقم (١,١٧) وقد اعتبر هذا النموذج الأولي للبوليمرات الطبيعية والتي يمكن اشتقاق العديد من المواد البيولوجية. فالبروتينات عبارة عن جزيئات معقدة التركيب على اعتبار أن الوحدات المكررة على طول السلسلة تحتوي على ما يزيد عن ٢٤ نوعاً مختلفاً من مجموعات الألكيل R كما في الجدول رقم (١,٤). وتمتاز أيضاً البروتينات بأن أوزانها الجزيئية تقع في مدى واسع جداً، فكل بروتين يمتاز بأن له الحمض الأميني الصحيح الخاص به في المكان الصحيح والذي يميزه على طول السلسلة وإلى الوقت الحالي تعجز الأنظمة الصناعية عن إنتاج بوليمرات لها وحدات مختلفة وكل منهم في موقعه المحدد على طول السلسلة كما يتم في الطبيعة.



الشكل رقم (١,١٧). تفصيل الشكل البنائي لجزء من البروتين. الأشكال البنائية لمجموعات الألكيل R معطاة في الجدول رقم (١,٤).

فالعصوف مثلاً يعتبر أحد أنواع البروتينات (كيراتين keratin) والموجودة أيضاً في شعر الماعز والإبل والأغنام، لذلك يستعمل كخيوط قوية في إنتاج الملابس. ويعتبر السليلوز أيضاً أحد أنواع الألياف التي تمتاز بالقوة، وهو عبارة عن سلسلة من البولي إثير مرتبطة بمحلفات سكر جلوكوز، (انظر الشكل رقم ١,٣). ويعتبر القطن من أنقى أنواع السليلوز لذلك كان يستخدم في صورة ألياف في صناعة الأقمشة. ويمتاز السليلوز الموجود في القطن بالمتانة وصعوبة ذوبانه وأيضاً بإرتفاع درجة انصهاره ويمكن فقط قطعه، كما يمكن غزله يدوياً أو ميكانيكياً، وتركيب السليلوز يتيح فرصة تكوين رابطة

هيدروجينية بين حلقات الجلوكوز والسلاسل الأخرى عن طريق مجموعات الهيدوكسيل، وأيضاً عن طريق أكسجين مجموعة الإيثر ويرجع ارتفاع درجة انصهار السليلوز (أعلى من درجة حرارة تحلله) وكذلك صعوبة ذوبانه إلى أن القوى الموجودة في التركيب البلوري أكبر من الطاقة المتولدة عند الانصهار أو طاقة المحلول التي نحصل عليها عند عملية الذوبان. ويمثل السليلوز حوالي ٥٠٪ من الخشب بجانب اللجنين ومواد أخرى. ومن المؤكد أن الخشب يستخدم منذ فترة طويلة كمادة إنشائية.

وتمتاز البوليمرات الطبيعية بالمرونة، ولكن لا يمكن تشكيلها في المحاليل أو في الحالة المنصهرة. المطاط الطبيعي هو الحالة الوحيدة من البوليمرات الطبيعية التي يمكن تشكيلها صناعياً وكان ذلك في أوائل القرن الثامن عشر.

(٢، ١، ٥) الحمض النووي الريبي منقوص الأكسجين (د ن أ)

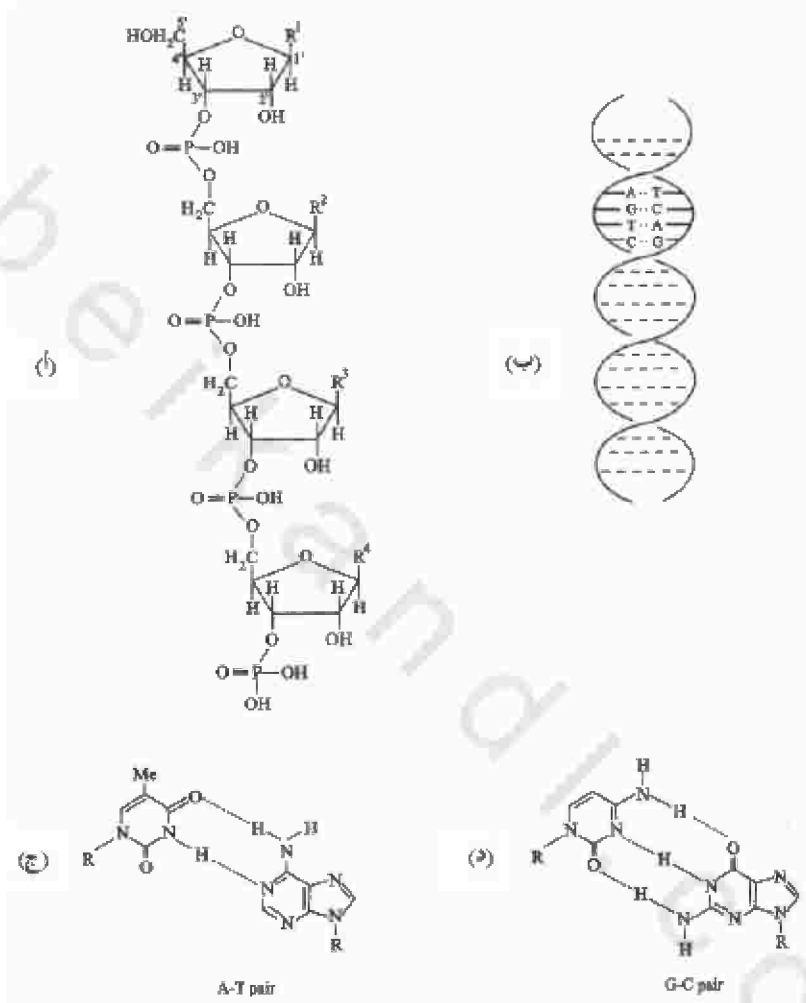
Deoxyribonucleic Acid (DNA)

يعتبر DNA أحد أنواع البوليمرات الطبيعية ذات الأهمية البالغة في حياتنا حيث يعتبر الحمض النووي المستول عن نقل المعلومات الوراثية في خلايا المخلوقات، وأيضاً في البكتريا. ويمثل الشكل رقم (١، ١٨) تركيب الوحدة الأساسية للبوليمر حيث يتكون من سلاسل طويلة من النيوكليوتيدات القلوية المتصلة بحلقات من الجلوكوز عن طريق مجموعة ثنائي الإستر الفوسفورية Phosphodiester.

ويمتاز DNA بارتفاع الوزن الجزيئي له، وتدخل أنويته في تركيب خلية الإنسان والتي لا يزيد قطرها عن عشرين ميكرومتر $20 \mu m$. وعلى الرغم من الشكل الحلزوني للحمض النووي DNA وتركيبه المعقد إلا أن لديه القدرة على اللي والطي كما هو الحال في معظم البوليمرات ذات السلاسل الطويلة، فطول DNA في خلية واحدة من الإنسان يمكن أن يصل طولها إلى حوالي متراً قبل طيها (في شظايا الكروموسومات يصل إلى أطوال حتى ٢٠ سم) وهذا مثال مذهل لأبعاد البوليمر. وبالطبع فمساحة مقطع عرضي منه تعتبر صغيرة جداً.

الجدول رقم (١,٤). الحموض الأمينية الطبيعية.

$\text{Structure of R in } \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{COOH}$		
Nonpolar R-Group	-H	Glycine
	-CH ₃	Alanine
	-CH ₂ -CH ₃ CH ₃	Valine
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CH ₃	Leucine
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CH ₃	Isoleucine
	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	Methionine
	-CH ₂ - 	Phenylalanine
	-CH ₂ - 	Tyrosine
	-CH ₂ - 	Tryptophan
	-O-C(=O)-CH ₂ -CH ₂ -  complete structure	Proline
Polar R-Group	-CH ₂ -OH	Serine
	-CH ₂ -OH CH ₃	Threonine
	-CH ₂ -SH	Cysteine
	-CH ₂ -C(=O)-NH ₂	Asparagine
	-CH ₂ -CH ₂ -C(=O)-NH ₂	Glutamine
Acidic R-Group	-CH ₂ -C(=O)-OH	Aspartic acid
	-CH ₂ -CH ₂ -C(=O)-OH	Glutamic acid
Basic R-Group	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	Lysine
	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(=NH ₂)-NH ₂	Arginine
	-CH ₂ -C(=NH)-NH ₂ H	Histidine



الشكل رقم (١٨، ١). البوليمر الطبيعي للحموض النووية.

(أ) نيوكليوتيد رباعي - ٤ وحدات من حمض النووي الريبسي (RNA).

(ب) الشكل البنائي مزدوج اللولب للحمض النووي الريبسي منقوص الأكسجين (DNA).

(ج) ازدواج قاعدي ، أدينين-ثيمين.

(د) ازدواج قاعدي ، جوانين-سيتوسين.

(١,٥,١,٣) المطاط الطبيعي Natural Rubber

يتم الحصول عليه في صورة لاتكس Latex (مستحلب مائي غير متجانس من جزيئات دقيقة كروية الشكل) وذلك من عصارة الأشجار (الاسم مشتق من الاستخدام الأولي للممحاة Eraser) فبعد معالجة بعض الصعوبات الخاصة بعملية تشكيلية (فمادة اللاتكس تحتاج إلى طحنها أولاً لتحسين الانسيابية لكي يكون سهل التصنيع). وتمكنت شركة ماكتوش من استغلال خواصه المرنة في صنع ملابس ضد المطر وذلك في أوائل القرن الثامن عشر.

ومع ذلك، كانت هناك صعوبات لقبول إمكانية استخدامه على نطاق تجاري، ومنها تأثير درجة الحرارة المرتفعة على المطاط وأيضاً تحوله إلى كتل لينه في الأجواء الدافئة والتي حتمت استخدامها ببطانة داخلية وخارجية للمعاطف مصنوعة من الأقمشة. وقد ساهم ذلك في مضاعفة الجهود المبذولة في تصنيعه مما انعكس على اقتصاديات إنتاج تلك المعاطف.

توصل العالم الأمريكي تشارلز جوديير Charles Goodyear، في عام ١٨٣٦م إلى حل لمشكلة اللزوجة للمطاط وذلك بتسخينه في وجود عنصر الكبريت. وقد حصل على زيادة معقولة في قوته وخواصه الميكانيكية، ولقد أطلق على هذه المعالجة فيما بعد مصطلح الفلكنة "Vulcanization"، والتي كان لها أكبر الأثر في وضع أساس صناعة إطارات الشاحنات، والتي أعطت قوة دافعة في تطوير صناعة وسائل النقل من بين الصناعات الأخرى. تزداد قوة المطاط عن طريق ربط سلاسل البوليمر معاً عبر كباري من ذرات الكبريت لينتج جزيء عملاق. وتعتبر كيمياء المطاط معقدة إلى حد ما وسيتم التعرض لها في الفصل الخامس.

Cellulose Esters (١, ٥, ١, ٤) إسترات السليلوز

يحتوي السليلوز ثلاثي الهيدروكسيل (الشكل رقم ١.١٨) على مجموعة هيدروكسيل أولية ومجموعتي هيدروكسيل ثانويتين. وباعتبار السليلوز من الكحولات، فقد توصل الباحثون في منتصف ونهاية القرن الثامن عشر إلى عدة طرق لتحضير سليلوز قابل للتشكيل، وما زال بعضها يستخدم حتى اليوم على نطاق مقبول.

واعتمدت الإستراتيجية الأساسية في ذلك على تقليل عدد الروابط الهيدروجينية عن طريق تحويل المجموعات الكحولية إلى مجموعات من الإسترات من مختلف الأنواع. وعلى الرغم من أن الإسترات الناتجة من تفاعل الكحولات العضوية مع الحموض المعدنية (مثل حمض النيتريك HNO_3) ليست شائعة في الكيمياء العضوية إلا أنها تعتبر أكثر نشاطاً من الإسترات الناتجة من تفاعل الكحولات مع الأحماض الكربوكسيلية. ففي عام ١٩٤٨م أوضح العالم شونبين Schonbein أن معالجة السليلوز بحمض النيتريك في وجود حمض الكبريتيك ينتج عنها تكون نترات إستر، كما في الشكل رقم (١.١٩). وأحياناً يطلق عليها "نترات السليلوز" حيث تحتوي على رابطة C-N-O بدلاً من الرابطة C-N الموجودة أصلاً في مركبات النيترو.



الشكل رقم (١.١٩). تكون نترات السليلوز.

ومن أهم الصفات التي تميز تفاعلات النيترة (النترته) هو إمكانية التحكم فيها. ففي حالة إتمام التفاعل نحصل على مادة صلبة من ثلاثي نترات السليلوز تسمى قطن

البارود "gun-cotton" والتي تدخل في صناعة المفرقات. وهناك طريقة أخرى للمعالجة بغرض تقليل عملية النيترة وهي زيادة كمية الماء في خليط التفاعل. ومن الممكن أيضاً تقليل الوزن الجزيئي للمركب الناتج عمداً عن طريق زيادة درجة حرارة التفاعل لإحداث قطع في السلاسل والحصول على وزن جزيئي أقل مما يؤدي إلى سهولة الذوبان في مذيب من الإيثر/الإيثانول ويسمى هذا المنتج كوللوديون *Collodion*، ويمكن استخدامه طيباً في معالجة الجروح، وذلك بدهنه بها وتركها لفترة حتى يتبخر المذيب ويترك طبقة رقيقة من الجلد الصناعي "Artificial skin". كما تم استخدامها قديماً في التصوير عن طريق تغطية السطوح الزجاجية بها. وقد أثارت مادة نترات السليلوز كثيراً من الجدل كأحد البوليمرات في بداية عصر البوليمرات عندما عرض باركينز Parkes نموذجاً صلباً منها عبارة عن خليط منها مع الزيت وذلك في أحد المعارض الدولية الضخمة في لندن عام ١٨٦٢ م.

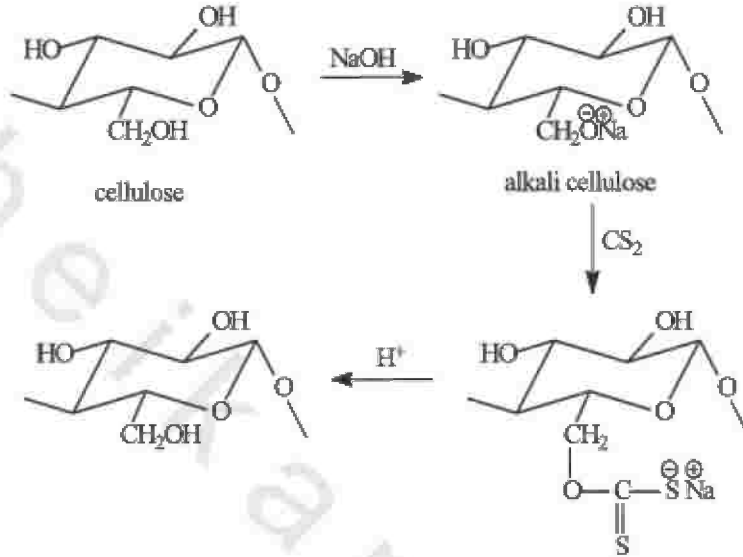
في عام ١٨٨٤م كشف العالم لو شاردونيه Le Chardonnet طريقة أخرى للحصول على السليلوز عن طريق طريقة تسمى السليلوز (المسترجع) وقد فتح الطريق من خلالها إلى مجال علم استرجاع السليلوز وهي إستراتيجية يمكن من خلالها تحويل البوليمر الطبيعي لمركب وسطي يمكن تشكيله، وهي هنا نترات الإستر، والتي يمكن تحويلها إلى سليلوز مرة أخرى عن طريق اختزالها بكبريتيد الأمونيوم الهيدروجيني $(\text{NH}_4^+\text{HS}^-)$. فالألياف التي يتم الحصول عليها لديها فروق مختلفة عن ألياف السليلوز الأصلية وبالأخص من ناحية النعومة والبريق. وقد سميت هذه المادة الجديدة "حرير شاردونيه" Chardonnet silk وقد أضافت قيمة عند استخدامها في مجال صناعة الأزياء واستمر استخدامها كبديل عن الحرير الصناعي غالي الثمن واستمر ذلك في الثلاثينات من القرن العشرين حتى تم اكتشاف النايلون (البولي أميد) ومن بعده التريلين (البولي

استر) اللذان يستخدمان حالياً على نطاق واسع في إنتاج الأقمشة والمصنعة كلية من البوليمرات الصناعية.

ومن الاكتشافات المثيرة للجدل وعلى الأقل من ناحية تأثيرها على تطوير حياتنا الحديثة، هو اكتشاف أن خليط من مادة ثنائي نترات السليلوز الصلبة مع الكامفور "camphor" تعطى مادة يمكن تشكيلها بالصهر. فالتشكيل بالصهر *melt-processing* طريقة مفيدة تكنولوجياً وتسمح بإنتاج أفلام شفافة للضوء في صورة شريط متصل. وقد عرفت هذه المادة باسم السليلويد "Celluloid" وأحدثت ثورة في مجال التصوير الفوتوغرافي والذي كان يعتمد حين ذلك على استخدام ألواح زجاجية صلبة وغير مرنة وقابلة للكسر عند وضع المادة الكيميائية الحساسة للضوء عليها. ويرجع الفضل لاستخدام هذه المادة الصلبة/المرنة، القابلة للطّي، والشفافة والتي يمكن نقلها عن طريق عجلة مسننة أو ملف للخياط إلى المساهمة في تطوير صناعة الأفلام وما لها من تأثير هائل على حياتنا في القرن العشرين. ومع ذلك ونظراً لأنها تتكون من نترات الإستر وقابليتها الكبيرة للاشتعال، فقد مثلت خطراً حقيقياً يهدد دور العرض السينمائي في ذلك الوقت. وعلى الرغم من عدم إنتاجها حالياً إلا أن لها مكان مرموقة في تاريخ صناعة البوليمرات لكونها أحد أوائل البوليمرات التي تم تشكيلها.

(١,٥,١,٥) رايون الفسكوز Viscose Rayon

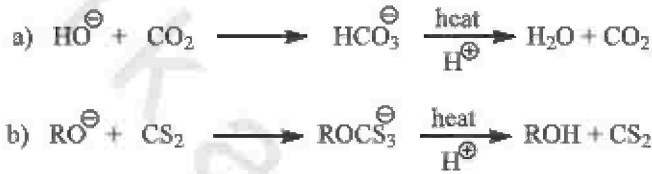
لقد دفع نجاح الحصول على حرير شاردونيه Cardonnet silk العديد من الاتجاهات للحصول على السليلوز المسترجع. على سبيل المثال، تم تصنيع رايون الفسكوز عن طريق العالمين كروس (Cross) وبيفان (Bevan) عام ١٨٩٢م، وكخطوة أولى تم معالجة السليلوز (الذي يسلك سلوك الكحول) مع قلوي لتكوين ملح يذوب في الماء يسمى ألكوكسيد *alkoxide*، وهي خطوة يتم استخدامها حتى الآن لتحضير عدد كبير من مشتقات السليلوز المعدل كما في الشكل رقم (١,٢٠).



الشكل رقم (١,٢٠). عملية رايون الفسكوز.

قام العالمان كروس وبيفان بتفاعل مادة alkoxide (سيلوز قلوئى) مع ثاني كبريتيد الكربون للحصول على محلول مزج من زانسات السليلوز (الشكل رقم ١,٢٠) يتم تحميضها بواسطة حامض ويتم بثقة من خلال مغزال (أو أي معدة تشكيل أخرى) حيث يفقد خلال ذلك المرحلة ثنائي كبريتيد الكربون وينتج السليلوز المسترجع وذلك أما على شكل ألياف، رايون، أو أشرطة شفافة من السلوفان cellophane (أي السليلوز الشفاف)، وهذا التطور في عملية التشكيل أمر جوهري حيث يمكن الحصول على المادة دون حدوث تغير ملموس في الكتلة المولية RMM. ومن مزايا تشكيل مادة Royn أنه في الإمكان التحكم في سمك الألياف وأبعادها، بينما ألياف القطن لديها أبعاد ثابتة وتتوقف على نوع التربة التي يزرع فيها.

وحيث أن ثاني كبريتيد الكربون يعتبر سام وسريع الاشتعال فإن اختياره في العملية السابقة ربما يبدو غير مبرر. لكن اختيار مادة اليكربونات ربما يبدو أكثر وضوحاً حيث تتشابه خواصها مع ثاني كبريتيد الكربون كما في الشكل رقم (١,٢١). ومع ذلك فاليكربونات غير ثابتة حتى يمكن استخدامها في هذا التطبيق. فاختيار نظام كيميائي معين لإنتاج منتجات كيميائية على المستوى التجاري يتطلب دراسات دقيقة وحتمية عند دخول الفكرة حيز التطبيق.

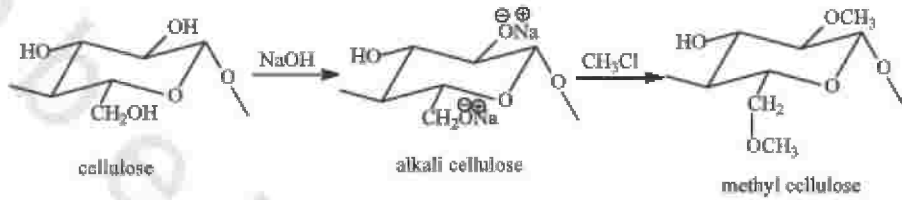


الشكل رقم (١,٢١). مقارنة بين (a) كيمياء اليكربونات، (b) كيمياء الزانسات.

أيضاً في حالة السلوفان، فعملية التشكيل الأساسية تحتوي على عدد من الخطوات تم صياغتها لتصل إلى الظروف المثلى وذلك بعد مجهودات معقولة. ويعتبر ذلك سمة كل العمليات الصناعية. وبناءً عليه، بالرغم من أن العمليات الكيميائية تبدو سهلة من حيث المبدأ إلا أن تطبيقها عملياً ربما يكون أكثر تعقيداً مما هو متوقع.

ولقد تم حتى الآن الحصول على كل بوليمرات السيليلوز باستخدام نفس الطريقة الأساسية المستخدمة في إنتاج الزانسات. على سبيل المثال، إذا استبدلنا ثاني كبريتيد الكربون بالمركب ٢-كلوروايثانول ينتج هيدروكسي إيثيل السيليلوز، وهذا البوليمر سهل الذوبان في الماء ويستخدم كمادة مألثة Filler في صناعة الأيس كريم، بينما استخدم كلوروميثان ينتج عنه إنتاج ميثيل سيليلوز (الشكل رقم ١,٢٢). وأحياناً

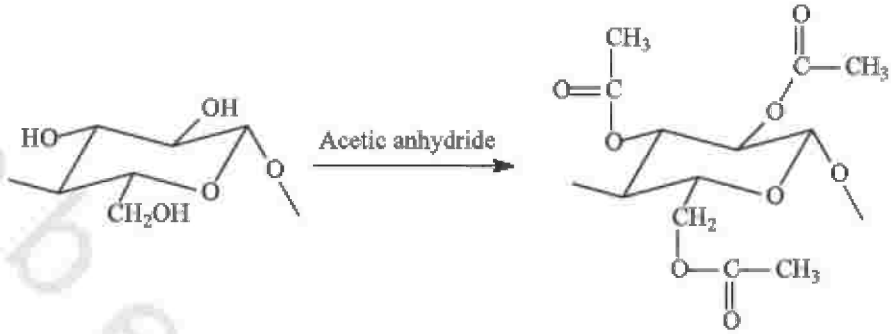
يُطلق عليها سليلوز الإيثرات cellulose ethers ، وعلى الرغم من أن السليلوز نفسه يعتبر بولي إيثر إلا أنه يحتوي على مجموعة إيثر إضافية.



الشكل رقم (١.٢٢). تشبيد الميثيل سليلوز (مشتق قابل للذوبان في الماء) إذا حل $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ محل CH_3Cl يمكن الحصول على هيدروكسي إيثيل السليلوز، بينما محل $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ محل OCH_3 في الناتج.

(١.٥، ١.٦) خللات السليلوز Cellulose acetate

في عام ١٨٦٥م قام العالم شوتزنبرج Schutzenberger بمحاولته الأولى لاسترة السليلوز، ولكن نظراً لصعوبة التحكم في التفاعل فقد باءت المحاولة بالفشل. فمعالجة السليلوز بمحضر الخليك وخللات الإنهيدريد أدى إلى الحصول على ثلاثي خللات السليلوز، كما الشكل رقم (١.٢٣) في صورة تميزت بضعف الخواص الميكانيكية وذوبانية محدودة في قليل من المذيبات الهالوجينية مثل كلوريد الميثيلين (ثنائي كلوروميثان). وفي أواخر القرن الماضي كان إنتاج تلك المذيبات باهظ التكلفة مما لم يشجع على إنتاجها على نطاق واسع، ولكنها الآن أصبحت رخيصة الثمن ويسهل الحصول عليها مما ساعد على إنتاج اقتصادي معقول من السليلوز الثلاثي والذي يستخدم في صناعة مرشحات السجائر.



الشكل رقم (١,٢٣). تكوين ثلاثي خلات السليلوز.

ومع ذلك، تعتبر مادة ثنائي خلات السليلوز من المواد المقيدة، حيث يتم استبدال مجموعة هيدروكسيل بمجموعتين خلات في كل حلقة، وهذا بدوره يبقى مجموعة هيدروكسيل واحدة يمكن أن تدخل في تكوين رابطة هيدروجينية. وقد تم اكتشاف هذه المادة في أوائل القرن الماضي ويتم إنتاجها على خطوتين، وذلك بتفاعل السليلوز مع حمض الخليك المنزوع الماء في وجود حمض الكبريتيك المخفف كعامل حفاز حيث تنتج ثلاثي خلات السليلوز في صورة ذائبة على هيئة محلول لزج، وعند تخفيف المحلول بالماء تتماثل ثلاثي الخلات جزئياً وتتحول إلى ثنائي الخلات وبهذه الطريقة الثنائية يمكن ثلاثي التحكم في عملية الأستلة والتحكم بدلاً منها في عملية التميؤ. وتذوب ثنائي خلات السليلوز في أسيتون وهو أحد أرخص المذيبات. ومن أهم الأسباب التي أدت إلى سرعة إنتاج مادة مثل ثنائي خلات السليلوز هو إمكانية استخدامها في صناعة قماش القنب (أو الكتان) المستخدم في أشعة السفن والخيام لامتيازته بالمتانة. وعندما تم دهن أقمشة أجنحة الطائرات التي تم اختراعها في ذلك الوقت بمحلول منها في الأسيتون وترك الأسيتون ليتبخر ازدادت متانة الأجنحة وكان ذلك على سبيل المثال أول دليل على متانة المواد المتراكبة وخاصة بعد استخدامها في الحرب العالمية الأولى مما شجع على قبولها كمادة جديدة.

ولقد أصبحت أيضاً مادة ثنائي خلاات السليلوز من أشهر مواد اللدائن الحرارية والتي تم إنتاجها في أوائل القرن العشرين بطريقة القولبة (التشكيل في قوالب) والتي ما زالت تستخدم حتى الآن ولكن على نطاق ضيق في صناعة أمشاط الشعر البلاستيكية، وفرش الأسنان، وعلى الرغم من استبدالها حالياً بمركبات البولي إيثين والبولي ستيرين إلا أن المواد السليلوزية ما زالت ذات أهمية كبيرة في حياتنا حتى الآن. ففي منتصف التسعينات من القرن العشرين أنتج العالم كورتولدس Courtoulds مادة الرايون Rayon وغراء خلاات السليلوز اللتان تم استخدامهما على نطاق تجارى. كما اكتشف أيضاً بوليمر آخر جديد يدخل السليلوز في تركيبه يسمى التنسل Tencel له القدرة على الذوبان في المذيبات المختلفة. ومن أهم فوائد السليلوز أنه قابل للتحلل الحيوي وصديق للبيئة، ولكنه يعتمد في إنتاجه على مصادر نباتية، ومن المؤكد أنه سيستمر الاعتماد عليه، وذلك في حالة ندرة مصادر الفحم والمنتجات البترولية.

(١,٥,٢) البوليمرات الاصطناعية Artificial Polymers

يهتم الجزء الباقي من هذا الكتاب بالبوليمرات الصناعية والتي تعتمد في تحضيرها كما ذكرنا من قبل على طريقتين هما بلمرة النمو الخطوي، وبلمرة الإضافة. ويعتبر التفريق بين طريقة بلمرة النمو الخطوي وبلمرة الإضافة مهماً للتحضير التجاري لهذه المواد. وعن طريق التحكم في ظروف التفاعلات المختلفة يمكن الحصول على الكتلة المولية النسبية RMM المرغوبة وخواص البوليمرات المطلوبة.

ولقد تم دراسة طرق تحضير البوليمرات الصناعية المختلفة كما في الجدولين رقمي (١.٥ و ١.٦) والتي تم إنتاجها بالطريقتين السابقتين بالإضافة إلى التحولات الكيميائية الناتجة من البوليمرات الطبيعية. في عامي ١٨٣٨م و ١٨٣٩م وعن طريق المصادفة تم اكتشاف طريقة لإنتاج بوليمر البولي فينيل كلوريد *Polyvinyl chloride*

(PVC) وكذلك البولي ستيرين *Polystyrene* (PS) على التوالي بواسطة البلمرة الضوئية-الكيميائية، حينما كان العالمان ماكلنتوش Mackintosh وجودير Goodyear يقومان بأبحاثهما على تطوير خواص المطاط الطبيعي. ومع ذلك لم يتوصل أحد لفهم طبيعة هذه البوليمرات الجديدة، لذلك تأخر إنتاج البولي فينيل كلوريد على المستوى التجاري مائة عام أخرى، أي حتى عام ١٩٢٧م وكذلك البولي ستيرين حتى عام ١٩٣٧م. كما لم يتم إنتاج النايلون ٦.٦ على المستوى التجاري إلا في عام ١٩٣٨م، ثم تبعه إنتاج البولي إستر.

ومنذ ذلك الحين أصبح استخدام البوليمرات يتم على نطاق واسع. ولقد أدى استثمار تنوع الخواص الطبيعية والكيميائية وتطوير عمليات التصنيع إلى فتح المجال أمام تطبيقات أخرى عديدة. وساعدت التطورات الحديثة في استخدام البوليمرات ذات المجموعات الوظيفية في اكتشاف خواص أخرى جديدة للبوليمرات لا تعتمد على طول سلسلة البوليمر منها توصيلها للكهرباء واستخدامها في المجالات الطبية الحيوية وما شابه ذلك وسوف يتم مناقشة ذلك في نهاية هذا الكتاب.

وعلى الرغم من الاعتقاد السائد بأن البوليمرات تعتبر من المواد الحديثة، إلا أن الصناعة تعتمد في تسمية البوليمرات على الطريقة السابقة لطريقة IUPAC النظامية. وطبقاً لذلك فإن الجدول رقم (١.٥) يشير إلى مسميات بعض البوليمرات القديمة والحديثة، فبعضها يعتمد في تسميته على المقطع الأول والذي يضم معظم البوليمرات التي تنتج بطريقة الإضافة، كما يشير الجدول رقم (١.٦) إلى مسميات بعض البوليمرات التي تم إنتاجها بطريقة النمو الخطوي.

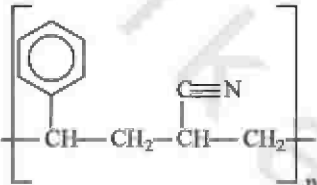
الاسم حسب IUPAC	البوليمر
$-(CH_2-CH_2)-$	إيثين (PE)
$-(CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}})-$	بروبين (PP)
$-(CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}})-$	كلورو إيثين (PVC)
$-(CH_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{CH}})-$	لا يمكن تكوينه من الأحادي (PVA)
$-(CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{CH}})-$	فينيل إيثين (PS)
$-(CH_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\underset{ }{CH}})-$	سيانو إيثين (PAN)
$-(CH_2-\underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\underset{ }{CH}})-$	إيثينيل إيثانوات (PVA)
$-(CH_2-\underset{\text{C}(=\text{O})-\text{OH}}{\underset{ }{CH}})-$	حمض البروبينويك (PA)
$-(CH_2-\underset{\text{N}-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2}{\underset{ }{CH}})-$	N-فاينيل بيروليدون (PVP)
$-(CH_2-\underset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\underset{ }{CH}})-$	ميثيل (2-ميثيل (PMMA)

الوحدة المتكررة	الأحادي (المونومر) IUPAC الاسم حسب	اللفظة الأوتالية للبوليمر	الأسماء الاصطناعية
$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)\text{---}$	إيثين	(PE)	بولي إيثيلين
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{CH}_3\end{array}$	بروبين	(PP)	بولي بروبيلين
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{Cl}\end{array}$	كلورو إيثين	(PVC)	بولي (كلوريد الفايثيل)
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{OH}\end{array}$	لا يمكن تكوينه من الأحادي	(PVA)	بولي (كحول الفايثيل)
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\end{array}$	فينيل إيثين	(PS)	بولي ستايرين
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N}\end{array}$	سيانو إيثين	(PAN)	بولي أكريلو نيتريل
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\end{array}$	إيثينيل إيثانوات	(PVA)	بولي (علائق الفايثيل)
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{OH}\end{array}$	حمض البروبيونيك	(PA)	بولي (حمض الأكربليك)
$\begin{array}{c}\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\end{array}$	N-فايثيل بيروليدينون	(PVP)	بولي فايثيل بايروليدينون
$\begin{array}{c}\text{CH}_3 \\ \\ \text{---}(\text{CH}_2\text{---C})\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\end{array}$	ميثيل ل(٢-ميثيل بروبيونات)	(PMMA)	بولي (ميثيل ميثا أكريلات)

تابع الجدول رقم (١,٥).

الاسماء الاصطناعية	اللفظة الأوائلية للبوليمر	الأحادي (المونومر) الاسم حسب IUPAC	الوحدة المتكررة
بولي (كلوريد الفاينيلدين)	(PVC)	١,١-ثنائي كلورو إيثين	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
بولي أستيلين	(PAC)	إيثاين	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -(\text{C}=\text{C})- \\ \\ \text{H} \end{array}$
بولي أيزو بيوثيلين	(PIB)	٢-ميثيل بروبين	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
بولي فلوريد الفاينيلدين	(PVDF)	١,١-ثنائي فلورو إيثين	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -(\text{CH}_2-\text{C})- \\ \\ \text{F} \end{array}$
بولي رباعي فلورو إيثين	(PTFE)	١,١,٢,٢-تتراهالوجين فلورو إيثين	$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -(\text{C} & -\text{C})- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$
بولي بيوتا دايسين (الموضح متماكب ترانس)	(BR)	بيوتا-١,٣-داين	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{H} \end{array}$
بولي أيزوبرين (الموضح الشكل سيس، المطاط الطبيعي)	(NR)	٢-ميثيل بيوتا-١,٣-داين	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_3 \end{array}$
بولي كلورو برين (الموضح متماكب سيس)	(CR)	٢-كلورو بيوتا-١,٣-داين	$\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_3 \end{array}$

تابع الجدول رقم (١,٥).

الاسماء الاصطناعية	اللفظة الأوانلية للبوليمر	الأحادي (المونومر) الاسم حسب IUPAC	الوحدة المتكررة
بولي فايثيل كربازول	(PVK)	N-فايثايل كربازول	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})\text{---}$ 
بوليمرات السلسلة المشتركة أكريلونيتريل-ستايرين (مثال)			
			

وتتضمن أمثلة أخرى عديدة:

- أكريلونيتريل - بيوتاديين - ستايرين (ABS)

- ستايرين - بيوتاديين (SBR)

- إيثيلين - برويلين (EPM/EPDM)

- كلوريد الفاينيل - محلات الفاينيل ... إلخ

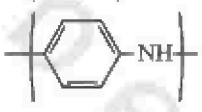
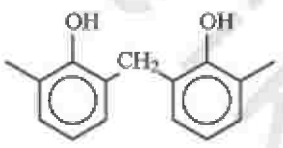
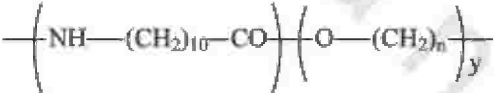
الجدول رقم (١,٦): تمثيل بوليمرات النمو الخطوي الاصطناعية.

الطائفة	الوحدة المتكررة
بولي إسترات	$\left(\text{O---R---O---C(=O)---R'---C(=O)} \right)_n$ أو $\left(\text{O---R---C(=O)} \right)_n$
بولي أميدات	$\left(\text{C(=O)---R---C(=O)---N---R'---N} \right)_n$ أو $\left(\text{N---R---C(=O)} \right)_n$

تابع الجدول رقم (١, ٦).

الوحدة المتكررة	الطائفة
$\left(\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right)_n$	بولي كربونات
$\left(\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'-\text{N}(\text{H}) \right)_n$	بولي يوريثات
$\left(\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n$	بولي سلفونات
$\left(\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$	بولي أسيكلات
$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_n$	بولي (أكسيد الفينيلين)
$\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n$	بولي (أكسيد الإيثيلين)
$\left(\text{N}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N} \right)_n$	بولي إيميدات
$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-\text{R} \right)_n$	بولي بزو أوكسازولات
$\left(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_2-\text{R} \right)_n$	بولي بتر إيميدازولات
$\left(\text{R}-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O} \right)_n$	بولي سيلوكسينات
$\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4 \right)_n$	بولي إثير إثير كيتون

تابع الجدول رقم (١,٦).

الطائفة	الوحدة المتكررة
بولي -بيرول (الموضح الشكل غير المشحون)	
بولي أنيلين (الموضح الشكل غير المشحون) الشبكة ثلاثية الأبعاد	
فينول-فورمالدهيد (يتفاعل عند الموقعين أورثو وبارا)	
البوليمر المشترك	
بولي إثير-بولي أميد عديدة أخرى: على سبيل المثال بولي إثير-بولي يوريثان	

(١,٦) المبادئ العامة لتشبيد البوليمرات الاصطناعية

General Principles of Industrial Polymer Synthesis

ترجع أهمية البوليمرات في مجتمعاتنا الحديثة إلى أنها تشكل جزءاً هاماً من الأساس الذي تبنى عليه كثير من العمليات التجارية والصناعية وتختلف التحضيرات في الصناعة للبوليمرات اختلافاً جذرياً عن تلك التي يتم تحضيرها في المعامل البحثية. وسوف نتعرض في هذا الكتاب إلى العديد من عمليات البلمرة المختلفة بمزيد من التفصيل، وكذلك العوامل التي يجب أن تؤخذ في الحسبان عند تطوير طرق تصنيع مجدية. وبذلك، سوف نتعرض أولاً إلى بعض منها:

(١,٦,١) العامل الاقتصادي Economics

من الصعب جداً التنبؤ به حيث تعتبر كل عملية قائمة على ظروف اقتصادية خاصة بها. فالاقتصاديات إنتاج حجم كبير ورخيص الثمن من منتج ما (مثل البولي

إيثين) تختلف عن إنتاج منتج آخر (مثل كيفلر Kevlar™) حيث ينتج بكمية أقل وقيمة مضافة عالية يمكن أن تعوض تكاليف إنتاجه العالية.

وهناك عوامل أخرى تدخل في تحديد سعر المنتج النهائي منها سعر المواد الخام الأولية التي تدخل في تركيبه مثل المذيبات والكواشف، فالأكسجين في الهواء الجوي أرخص عامل مؤكسد، والماء أرخص المذيبات وكذلك الحموض المعدنية والكحولات رخيصة الثمن نسبياً بينما يعتبر استخدام حمض الإيثانويك ومشتقاته من أرخص الأحماض العضوية.

تتطلب العمليات الاقتصادية المثالية تسويق كل المنتجات الثانوية التي تنتج مع البوليمر الأصلي حيث تعتبر فكرة جيدة بغرض الحصول على أكبر عائد اقتصادي لتغطية التكاليف ؛ وذلك لأن بعض من المنتجات الثانوية عديمة القيمة تستهلك الكثير من الجهد والمال للتخلص منها بعمليات خاصة مثل الإذابة أو الترشيع أو عن طريق سحبها من خطوط الإنتاج لذلك لا بد من جهد كبير لتطوير عمليات الإنتاج، وذلك لا يعنى تغير إستراتيجية التحضير حيث إن استبدال ذلك بإستراتيجية أخرى عملية مكلفة للغاية ولكن تعديل الإستراتيجية هو الأمثل.

وأحد الاعتبارات الأخرى العامة في وقتنا الحالي هي ما يتعلق بالمفاهيم البيئية عند إنتاج البوليمرات ومنها مثلاً سمية الكواشف، والمنتجات الثانوية، وظروف النقل، والانبعاثات، ومدى تأثيره على الصحة العامة واحتياطات الأمان المتعلقة به. فإذا وضعنا في الاعتبار كل هذه العوامل فسوف يدفع ذلك إلى التخفيف من استخدام الطرق القديمة المستخدمة في التصنيع لتدفعها في اتجاه جديد. كما أن تشريع القوانين المتعلقة بالبيئة أصبح الآن من أهم العوامل المرتبطة باختيار عملية الإنتاج لأي منتج.

(١,٦,٢) الحفازات Catalysts

تستخدم الحفازات بشكل عام لتغيير معدل التفاعلات الكيميائية بدون الإخلال بشروط توازن الحصول على المنتج النهائي. ولقد وجد أن زيادة نسبة المردود (الإنتاجية) Yield % ولو بنسبة قليلة يعطى عائداً اقتصادياً كبيراً من الممكن أنه يغير اقتصاديات التفاعل، وتبذل الصناعة جهداً كبيراً لتطوير نظام حفزي محسن، فغالباً ما تكون الحفازات العملية عبارة عن مخاليط معقدة التركيب مع وجود مسرعات للتفاعل Accelerators ومعززات للمادة الحفازة Promoters ومواد أخرى من الصعب معرفة أسرار تركيبها. ويعتبر من الشائع جداً استخدام حفازات من فلزات انتقالية غير متجانسة، حيث يمتاز الفلز الانتقالي بتعدد الكترونات مستوى التكافؤ مما يسمح بانتقال الإلكترونات، ويصاحب ذلك تغير في الشكل الهندسي للمواد. والحفازات عبارة عن مواد صلبة يمكن استخدامها إما في وسط سائل أو وسط غازي حيث يعتبر سطح الحفاز هو مركز نشاطه والعامل المسيطر ويعتبر تناول موضوع الحفازات من المواضيع المهمة ولكنها خارج نطاق هذا الكتاب. وتتضمن معظم التفاعلات الكيميائية في الصناعة استخدام حفازات، ومن هنا تبرز أهمية استخدامها بشكل جيد في تصنيع البوليمرات ابتداءً من المواد الخام الأولية وحتى المنتج النهائي. وهناك عدد من التفاعلات المحفزة والتي لا يمكن إجراؤها على مستوى المختبرات المعملية ومنها على سبيل المثال تفاعلات الأكسدة الخاصة بتحويل البنزين إلى حمض المالك و ذلك في الحالة الغازية وفي وجود خامس أكسيد الفاناديوم كعامل حفاز.

وعلى الرغم من ارتفاع أسعار بعض الحفازات الخاصة إلا أن هذه التكلفة يمكن التغاضي عنها ، نظراً لإمكانية استخدام الحفاز لأكثر من مرة بكميات بسيطة.

(١,٦,٢,١) النقاوة Purity

من أهم العوامل التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عند تناول موضوع الحفازات ما يعرف بالتسمم Poisoning حيث ينشأ نتيجة لوجود كميات صغيرة من الشوائب

على سطح الحفاز وبخاصة المركبات التي تحتوى على الكبريت بإعتبارها ضارة بشكل كبير على كفاءة العامل الحفاز. ومن المرغوب دائماً في حالة استخدام الحفازات تجنب وجود الشوائب في التفاعلات وبخاصة تفاعلات البلمرة حيث يؤثر وجودها بشكل فعال على قيم الكتلة المولية للمنتج النهائي للبوليمر حيث تؤثر الشوائب على فاعلية المجموعات في نهاية سلسلة البوليمر النامية وخاصة في خطوة الاستمرار، في تفاعلات بلمرة الإضافة، وبذلك يؤثر بشكل كبير على توزيع الكتل المولية النسبية RMM، كما أن اختلاف نسبة الشوائب من عينة لأخرى يؤثر في تقدير تركيز بادئ التفاعل *Initiator*، كما سوف تلاحظ في تفاعلات النمو الخطوي حيث توجد علاقة بين الكتلة المولية النسبية ودرجة البلمرة كما ذكرنا سابقاً لدرجة أن ربط ١٠,٠٠٠ وحدة في سلسلة يتطلب الوصول إلى مدى للتفاعل يصل إلى ٩٩.٩٩٪، (انظر الفصل الثاني). ولعلك تتخيل أنه مطلوب منك معملياً الحصول على إنتاجية ٩٩.٩٩٪، من البوليمر فمن الواضح أن هذه النسبة تمثل درجة نقاوة عالية جداً، وبالمثل فإن هناك عوامل أخرى تدفع باتجاه الحصول على هذه النسبة العالية ولكن في الصناعة، وهذه العوامل تختلف أحياناً عن تلك الظروف المستخدمة على نطاق المعامل البحثية.

(١,٦,٣) الظروف العامة للتفاعلات General Reaction Conditions

عندما نتحدث عن تفاعلات تُجرى داخل المعامل البحثية؛ أي على نطاق محدود فإننا نعني في الأساس استخدام التكثيف الراجع (reflux) كتقنية أساسية وبخاصة في العمليات الكيميائية التي تعتمد على الحرارة في تنشيطها. فعند تناول الديناميكا الحرارية لهذه التفاعلات التي تُجرى عند ثبات الضغط الجوي وأنظمة مختلفة الأحجام حيث يعتمد ثابت الاتزان على طاقة جيبس الحرة. ولكن يجب أن نسترجع أن هناك أنظمة ديناميكا حرارية تتم عند حجم ثابت وضغط متغير وهذه الظروف صعب تحقيقها في

المعامل، أما في الصناعة حيث يكون الحجم وذلك باستخدام مفاعلات من الفولاذ (الصلب) *stainless steel* قادرة على التأقلم مع الضغوط العالية والمنخفضة وبالتالي فالتفاعلات التي يصعب تحقيقها في المعمل من الناحية الثرموديناميكية يمكن تحقيقها في الصناعة بالتحكم في هذه المتغيرات. وكمثال جيد على ذلك هو عملية الهدرجة بغاز الهيدروجين التي تتم تحت ضغوط عالية جداً تبلغ عدة مئات من الضغط الجوي وتمثل خطورة عالية إذا تمت على المستوى المعمل.

(٤, ٦, ١) تحسين ظروف التشغيل Process Enhancements

يمكن تحسين الظروف الاقتصادية والتشغيلية عن طريق بذل الجهد على كل المستويات السابقة. وحتى في تصنيع البوليمرات المعروفة جيداً فإن محاولة إيجاد وسيلة جديدة للتخصير أو حتى تحسين الحفازات المستخدمة أو حتى التخلص من النواتج الثانوية غير المرغوبة من البديهي أنه يساهم بصورة فعالة في زيادة الربحية، حتى عمليتي التبريد والتسخين مثلاً تعتبر مكلفة مادياً. لذا فإن أي عملية تطوير ينتج عنها خفض درجة الحرارة يعتبر خطوة مهمة جداً. وأيضاً العمليات التي ينتج عنها التحكم في توزيع الكتلة المولية النسبية للبوليمر الناتج وبالتالي التحكم في الخواص الطبيعية له تعتبر خطوة مهمة أيضاً. وعلى الرغم من أهمية تلك المواضيع إلا أنها تقع خارج نطاق هذا الكتاب.