

البوليمرات الوظيفية

Functional Polymers

(٦, ١) مقدمة

Introduction

تعود تطبيقات البوليمر بشكل عام على خواصه الفيزيائية والميكانيكية الناتجة عن كتلته المولية العالية (RMM). إن مبدأ تحسين بعض الخواص الأخرى للعديد من البوليمرات لم تُدرس بتوسّع، على الرغم من أن وجود المجموعات الوظيفية الكيميائية قد عُرف في العديد من أنظمة البوليمرات منذ زمن طويل. أتضح في الفصل الخامس أن وجود مجموعات الألكين الوظيفية الفعّالة في سلسلة البوليمر يسمح بتصليد (فلكنة) المطاط الطبيعي، تلك الإستراتيجية أتاحت مؤخرًا نظام بوليمر صناعي من البولي إسترات غير المشبعة الخطية (الألياف الزجاجية fiber glass)، مع إمكانية تغيير النظام المطبّق في التخصيف (المعالجة) لإنتاج أنواع معينة من الدهانات (راتنجات الألكيد) حيث يمكن للأكسجين الجوي أن يكوّن روابط متقاطعة بين مجموعات الألكين الوظيفية المتدلّية وذلك بواسطة الشقوق الحرة. عموماً، تتضمن كيمياء اللواصق وجود مجموعات يمكن أن تتفاعل مع بعضها بعضاً.

نتجت تطبيقات استخدام البوليمرات المحتوي على السليلوز عن إمكانية تفاعل مجموعات الهيدروكسي الموجودة على حلقات السكر (انظر الشكل رقم ١.٣)، كما أن خواص النايلونات يمكن التحكم بها، على سبيل المثال، بواسطة التفاعل مع الألدهيدات. ومع ذلك، فإن البحث النوعي في سلوك بوليمر لإضافة قيمة له أصبح ظاهرة حديثة نسبياً. والمثال الجيد على ذلك هو تطوّر البوليمرات الماصة للماء والمستخدمة في حفاضات الأطفال. تلك المواد مبنية على ذوبانية البوليمرات في الماء مثل مشتقات السليلوز، أو السكريات القليلة (الأوليغو سكاريد) oligosaccharides أو الأكريلاميدات والتي تأخذ شكلاً شبكياً يمنع ذوبانهم. وتزيد من قابليتهم للانتفاخ وامتصاص المزيد من الماء حتى مائة مرة من وزنهم الأصلي. لا تنبع تلك المقدرة فقط من الطبيعية الهيدروكسيلية الذائبة لسلسلة البوليمر، ولكن أيضاً من التحكم في المسامية والنفاذية لتلاءم تطبيق معين.

هذا الفصل يتناول مراجعة التطورات الحديثة في البوليمرات الوظيفية والمنتقاة لتوضيح العوامل الإستراتيجية الضرورية في كل حالة. بينما بعض المواد وُجد لها استخدامات عملية، ظلت المواد الأخرى تحت البحث في الوقت الحاضر.

(٦,٢) البوليمرات عالية الأداء

High Performance Polymers

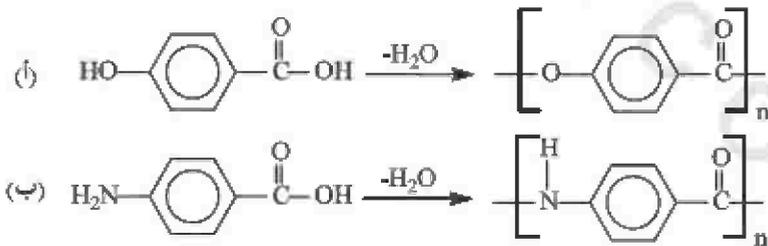
(٦,٢,١) المبادئ Principles

يشير ذلك إلى البوليمرات ذات القوة والمتانة الميكانيكية القصوى. فالإستراتيجية من أجل الوصول إلى ذلك تقييمية، حيث إن التعزيز يحدث على خاصية نوعية واحدة

على حساب الخواص الأخرى، وفي آخر الأمر يكون النظام العملي الأفضل هو التناوب بين السمات المرغوبة والسمات الأخرى التي يمكن الوصول إليها.

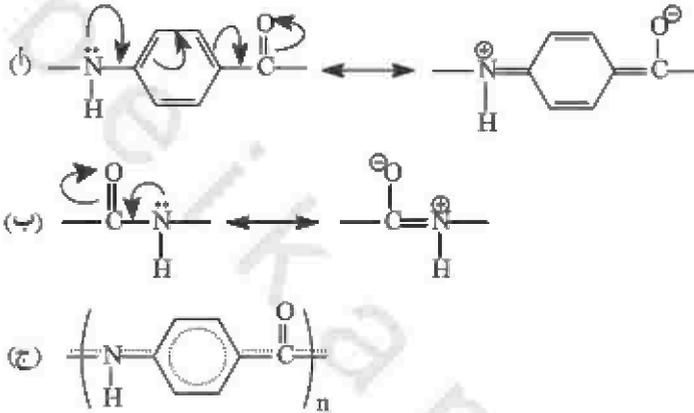
فالعديد من البوليمرات التجارية والتي تمتاز بالمتانة تحتوي على الحلقات الأروماتية (العطرية) في السلسلة الرئيسية، مختلطة مع وحدات كربون sp^3 (انظر الفصل الرابع). ويجمع ذلك بين متانة السطوح المستوية (على المستوى الميكروسكوبي)، لأنظمة الكربون sp^2 المربوطة بطريقة متناوبة أو بطريقة مضاعفة مع مرونة وحدات الكربون المربوطة منفردة sp^3 (مع التحرر الأساسي حول كربون الهرم الرباعي). والمثال الجيد على ذلك هو البولي (إيثلين تيريفثالات)، تريلين، بينما لنفس السبب تحتوي العديد من أنظمة النمو الخطوي على مشتقات البيس فينول A (انظر صفحة ١٨٨) والتي تحتوي على حلقات أروماتية (عطرية) مستوية يوجد بينها وحدة كربون sp^3 والتي لها أيضا مستبدلات من مجموعة ميثيل مألثة للفراغ.

ويمكن زيادة الطبيعة الأروماتية للسلسلة، على سبيل المثال، البولي (بارا هيدروكسي حمض البنزويك) أو بولي (بارا أمينو حمض البنزويك) (الشكل رقم ٦.١).



الشكل رقم (٦.١) أنظمة البوليمر الأروماتية التامة النموذجية (أ) بولي إستر، بولي (بارا-هيدروكسي حمض البنزويك)؛ (ب) بولي أميد، بولي (بارا-أمينو حمض البنزويك).

تلك المواد من المتوقع أن تكون قوية للغاية ؛ لأنها تحتوي على قدر من خاصية الرابطة الثنائية في السلسلة ، وكذلك الروابط الأحادية ، بسبب فرص حدوث أشكال الطين المختلفة والموضحة في الشكل رقم (٦،٢).



الشكل رقم (٦،٢). أشكال الطين المناسبة في بولي(بارا-أمينو حمض الهرويك) (أ) زوج منفرد للنيروجين داخل الحلقة ومجموعة كربونيل خارج الحلقة؛ (ب) طين داخلي لمجموعة أميد؛ (ج) توضيح تخطيطي مجتموع.

لا يمكن رسم الطين بواسطة مجموعة بسيطة من "أسهم كيرلي curly arrows". في الأساس ؛ بسبب تناوب زوج النيروجين المنفرد في اتجاهين منفصلين. ولكن في الحقيقة ، سوف يكون تداخل المدارات لنقل الكثافة الإلكترونية خليطاً متزامناً للأشكال البنائية المحتملة المختلفة وهكذا فإن مثل هذا "التناوب المتقاطع cross-conjugation" يمكن تصوره لتفسير قوة تلك المواد من هذا النوع. لاحظ أن الاستبدال بارا في حاجة إلى التناوب (الاستبدال أورثو مناسب أيضاً من حيث المبدأ ولكن السلسلة تكون عادة مُعاقبة فراغياً). موقف مشابه يتعلق بالبولي إسترات حيث تحمل O محل NH في وحدة الارتباط في السلسلة.

ولسوء الحظ فإن الصلابة تعوق التذابوب solvation، حيث إن تناسق جزئيات المذيب مع البوليمر المذاب يتطلب المرونة والحركة في السلسلة لجعل فائدة الطاقة الناتجة عن الذوبان أقصى ما يمكن. وتعوق الصلابة أيضا من الحركة الجزئية في المصهور حيث أن كلا من بولي (بارا-هيدروكسي حمض البنزويك) وبولي (بارا-أمينو حمض البنزويك) لا يذوبان ويعتبران مواد غير قابلة للتطريق (الترقيق)، ولهم نقاط انصهار عالية جدا. (زيادة عن 600°C) ولهذا تتحلل هذه المواد قبل الانصهار حتى في جو خامل. ولذلك فالفوائد المحتملة من المتانة والقوة فلا يمكن تحويلها إلى واقع.

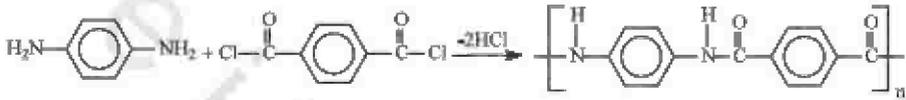
ومع ذلك، فإن هناك عددا من البوليمرات التجارية عالية الأداء لها أهمية كبيرة لما تضيفه من تطبيقات محددة لا تتوفر في نظيره من البوليمرات التقليدية المشتقة منها. توجد إستراتيجيات عديدة جميعها لإفساح المجال للسلسلة المتناوبة المتقاطعة التامة للتضحية بخاصية القوة في مقابل إمكانية تشكيله بسهولة.

(٦، ٢، ٢) محاذاة وحدات الارتباط Alignment of Linking Units

يوضح ذلك العلاقة بين البوليمرات المتماكبة التي أوضحها النايلون ٦ والنايلون ٦،٦ (الفصل الرابع). وهكذا، بينما تتكرر في البولي (أمينو حمض البنزويك) الارتباطات CONH...CONH... فإن السلسلة المكافئة لها والناتجة من تفاعل ثنائي الأمين مع ثنائي الحمض يمكن تصورها على شكل ارتباطات متبادلة متتالية CONH...NHCO...CONH... (انظر أيضا صفحة ١١).

توجد أشكال طنينية متشابهة لوصف احتمالات التناوب المتقاطع cross-conjugation، وبالمثل للبولي إستر المكافئ (استبدل NH مع O في وحدة الارتباط للسلسلة). في كلتا الحالتين تكون جميع وحدات الارتباط أكثر من واحدة، ولكن كل منها يبدل الحلقة الأروماتية ويكون "منفصلا" عن التالية حيث إن مجموعتي NH تحاولان أن تمنحا لنفس الحلقة، بينما مجموعتي CO تحاولان أن تسجبا من نفس الحلقة.

ويؤثر ذلك على نظام البولي أميد بدرجة تكفي لإنتاج أفضل مثال معروف للبوليمر التجاري عالي الأداء، كيفلر Kevlar، الذي أُنتج لأول مرة بواسطة ديوبونت Du Pont في عام ١٩٧٢م (الشكل رقم ٦.٣). (البولي أميدات الأروماتية معروفة عموماً على شكل "أراميدات" aramids في الصناعة).



الشكل رقم (٦،٣). تشبيد البولي أميد عالي الأداء.

لاحظ استخدام كلوريد ثنائي الأسيل لفعاليتيه الأكبر في حفز البلمرة، والتي تحتاج إلى مذيب عبارة عن مخلوط من N-ميثيل بيروليدون وسداسي ميثيل فسفور أميد السام. لا يعتبر كيفلر مصهور قابل للتشكيل؛ لأنه يتفكك عند درجة حرارة أدنى من نقطة انصهاره العالية، ولكن يمكن تشكيله من المحلول. أما مذيبات المعالجة فهي أيضاً غير عادية، على سبيل المثال، حمض الكبريت المركز. ويتطلب ذلك استخدام جهاز مقاوم للحمض والذي يُضاف إلى تكاليف البدء في العملية التجارية.

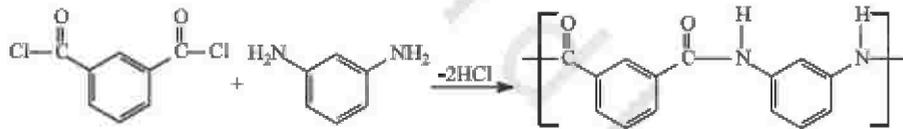
الأحاديّات (المونومرات) لهذا البوليمر غالية الثمن نسبياً والجدوى الاقتصادية من هذا البوليمر تدور حول طبيعة القيمة العالية المضافة لتطبيقاته. من المعروف جيداً أن هذا البوليمر استخدم في تصنيع دروع الصدر الواقية من الرصاص والتي توضح مدى مقاومته الهائلة للصدم. يُنسج الكيفلر غالباً من أليافه التي يتم الحصول عليها من محلوله واختلطت هذه الألياف مع ألياف من البوليمرات التقليدي المناسبة، فإنه بالإمكان تصنيع منتجات أقل تكلفة، على الرغم من أنه يوجد تناوب بين الخواص. تستخدم ألياف كيفلر لتقوية إطارات السيارات.

(٦,٢,٣) نموذج استبدال حلقة عطرية وتأثير العمود المرفقي (ذراع التدوير)

Aromatic Ring Substitution Pattern and the Crankshaft Effect

افتترضت جميع الاعتبارات أعلاه أن الارتباطات بارا بين الحلقات الأروماتية ووحدات الارتباط، والتي تظل متناوبة وتميل إلى الاحتفاظ بدرجة من الاستقامة في السلسلة، وبالتالي تؤثر على القابلية للبلورة والثانة. ومع ذلك، إذا وجدت أنظمة بسيطة مرتبطة في الوضع بارا ولا تذوب ولها نقطة انصهار عالية ويصعب عمليا تشكيلها، فإن الإستراتيجية هي استخدام الوحدات التي ترتبط في الوضع ميتا. لأن ذلك يحطّم التناوب في الحلقات الأروماتية "ويلوي" سلسلة البوليمر ليؤثر على الخواص الفيزيائية.

يعتبر البوليمر التجاري نومكس Nomex، أقدم من كيفلر، لكونه أنتج لأول مرة في أواخر الستينات من القرن العشرين بواسطة ديوبونت (الشكل رقم ٦.٤).



الشكل رقم (٦.٤). تشييد نومكس البولي أميد عالي الأداء (لاحظ أن الحلقات الأروماتية مرتبطة في الوضع ميتا).

ويوضح هذا البوليمر تأثير العمود المرفقي وكذلك المحاذاة المتبادلة لوحدات الارتباط. ومن البوليمرات غالية الثمن، حيث أن حلقاته الأروماتية موزعة على شكل ميتا، وعموماً، الموزعة على شكل ميتا أعلى ثمنا من مثيلاتها الموزعة على شكل بارا. نومكس له خواص مشابهة للبولي أميدات النايلون الأليفاتية عند درجة حرارة الغرفة ولكنها أفضل عند درجات الحرارة الأعلى (حتى 200°C). من الصعب تشكيله من المصهور إنما يُنتج على شكل ألياف أو على شكل شرائح رقيقة بواسطة البلعمة ما بين

السطوح وتشكيلها بالبنق بدون مذيب. مثال آخر لتأثير العمود المرفقي وهو استخدام مشتقات النفتالين بدلا من البنزين. ويلوي اندماج الحلقة الثانية سلسلة البوليمر. ولكن الأحاديات المطلوبة تكون غالية الثمن نسبيا.

إن التكلفة العالية نسبيا للمواد البادئة حثت على البحث عن خلط أنظمة مرتبطة في الوضعين بارا وميتا، حيث أن القليل عن تأثير العمود المرفقي يدل ضمنا على تعزيز القابلية للتشكيل. الإستراتيجية النموذجية للبولي إستر تكون في استخدام الكوينول كمركب بارا ثنائي هيدروكسي، حيث أن الميتا دايول أعلى ثمنًا من المشتق ميتا ثنائي الحمض، واستخدام مخلوط من أحاديات التيريفيثالات والأيزوفيثالات كمكونات حمضية. يمكن استخدام ثنائي الأسيل لتحسين الفعالية، ولكن الرغبة عليه أقل للبولي إستر عن البوليمرات لتسمح بتوليد كلوريد الهيدروجين كناتج ثانوي، ولهذا فإن الإستراتيجية البديلة تستغل تفاعل الأستر الترانس في الاتجاه العكسي لتلك التي صادفتنا في الفصل الرابع. وبدلا من الكحول المتطاير مثل الميثانول الذي يتصاعد لكي نتغلب على التوازن، فإن المكوّن الكحولي يستخدم كإستر للحمض المتطاير. يؤدي الكوينول ثنائي الخلات إلى تصاعد حمض الخل خلال البلمرة ليعطي الكتلة المولية المناسبة.

(٤, ٢, ٦) الأستر الترانس مع البوليمرات التجارية

Transesterification With Commercial Polymers

حيث أن البوليمر إيثيلين تيريفيثالات مادة رخيصة ومتوفرة بسهولة وأنها تحتوي على وحدات تيريفيثالات (انظر صفحة ١٧٢)، فهناك إستراتيجية أخرى تجاه صلابة السلسلة تتضمن الأستر الترانس لهذا البوليمر مع مشتق الكوينول الفعّال المناسب رغم أنه غالي الثمن أو مع البوليمر المحتوي على وحدات كوينول. ويتضمن ذلك تصاعد جلايكول الإيثيلين خلال التفاعل ويُنتج عن هذا التفاعل الأساسي بوليمر

مشترك عشوائي بدرجة عالية من الأروماتية في السلسلة، مؤكدة بارتباطات كربون sp^3 مرنة من حين لآخر من وحدات جلایکول الإيثيلين المتبقية.

(٦,٢,٥) الاستبدال على الحلقات الأروماتية **Substitution on the Aromatic Rings**

الإستراتيجية النهائية لتحطيم الاستقامة الدقيقة لسلسلة البوليمر عالية الأداء المرتبطة بالحلقة الأروماتية تكون بوضع المجموعات في الحلقات لكي تحث التداخلات الفراغية التي تُعرقل (تعوق) القابلية للبلورة. والمثال الواضح في استخدام مستبدل ميثيل على سبيل المثال (أي إحلال البروتون الأروماتي بمجموعة مستبدلة R في الشكلين رقمي (٦,٣) أو (٦,٤). ومع ذلك، سواء أكانت جزء من الحمض الثنائي أو على وحدة الدايل، فإن المواد البادئة غالية الثمن نسبياً، وحتى عندما يتكون بوليمر مشترك يحتوي على وحدات غير مستبدلة أرخص فإن المواد تكون أقل تأثيراً من ناحية التكلفة.

(٦,٢,٦) البوليمرات ذات السلسلة الرئيسية السائلة المتبلورة

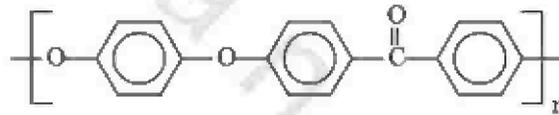
Main Chain Liquid Crystalline Polymers

البوليمرات عالية الأداء من الأنواع المذكورة يُطلق عليها أحياناً "البوليمرات ذات السلسلة الرئيسية السائلة المتبلورة main chain liquid crystal polymers" لأن المواد الصلبة يمكنها أن تُظهر خواصاً مشتركة معينة مرافقة مع المواد الصلبة عندما تكون إما في حالة المصهور أو أحياناً في المحلول. مثل هذه البوليمرات عالية الأداء التي يمكن صهرها تُظهر القابلية لبلورة السائل ذي الانتحاء الحراري thermotropic liquid crystallinity، بينما في المحلول فإن كيفلر (الذي لا يمكن معالجته كمصهور) يُظهر القابلية للبلورة في المحلول lyotropic liquid crystallinity.

تُوجد تأثيرات دقيقة لتلك الظاهرة، حيث أن السوائل تُظهر اعتماداً الصلابة المتجهة (التي تعتمد على الاتجاه) على اللزوجة. ويعني ذلك أنها تناسب أكثر في اتجاه الصلابة عن محاليل البوليمر العادية. ويتطلب ذلك جهاز معالجة خاص والشركة التي

ترغب في إنتاج أصناف مصنوعة من تلك المواد عليها أن تتحمل تكلفة بدء تشغيل إضافية. والأكثر من ذلك، فإن التبريد التفاضلي للمصهور بالقرب من حافة القالب ووجود المواد المضافة الضرورية مثل عوامل تحرير القالب والمزلقات (زيوت أو شحوم التزليق)، تُعتمد من عملية القولبة ويخفف من الاعتبارات الاقتصادية المبسطة عند الحديث عن التطبيقات التي لها ثقلها. ومع ذلك، تظل البوليمرات عالية الأداء مثالا مفيدا لعلاقات الشكل البنائي مع الخاصية المطبقة للمواد البوليمرية.

البوليمرات الوظيفية الأخرى متوفرة، اعتمادا على الخواص، ويعتبر البولي إيثر إيثر كيتون (PEEK) *polyether ether ketone*، الشكل رقم (٦.٥) بوليمر تجاري ناجح بخواص ميكانيكية عالية الأداء.



الشكل رقم (٦.٥). الشكل البنائي للبولي إيثر إيثر كيتون (PEEK).

(٦.٣) البوليمرات الموصلة للكهرباء

Electrically Conducting Polymers

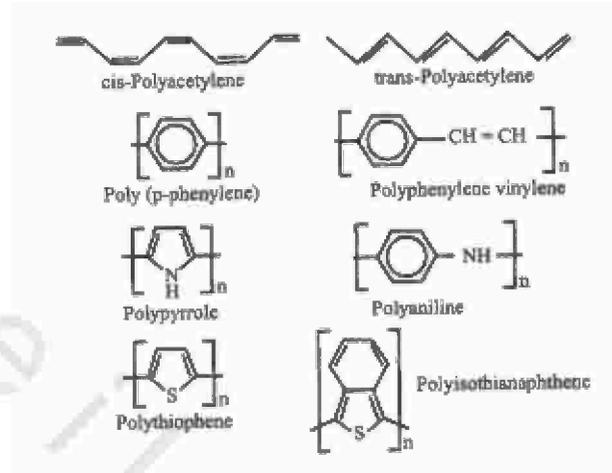
(٦.٣.١) المبادئ Principles

البوليمرات معروفة جيدا بفعاليتها كموازل كهربية، جميع الوصلات الكهربائية عبر العالم الآن مغلقة بالبلاستيك. ومع ذلك، فلقد تأكد منذ زمن قريب أن البوليمرات التي لها شكل بنائي ملائم قادرة على توصيل الكهرباء، ولكن هذه الخاصية يقابلها أيضا صعوبة تشكيل هذه المواد، ولهذا فإن علم البوليمرات الموصلة ظل حتى منتصف السبعينات من القرن العشرين يتعرض لهذه المشكلة إلى أن اكتشفت الطرق أعلاه لتشكيل هذه المواد. يوجد الآن العديد من البوليمرات لها توصيلية أساسية، كما يمكن مشاهدة مقارنة مع المواد غير العضوية في الشكل رقم (٦.٦).

الأشكال البنائية لمعظم البوليمرات الموصلة موضحة في الشكل رقم (٦.٧). (لاحظ أنها أنظمة مختلفة عن تلك الأنظمة البوليمرية المتحصّل عليها من البوليمرات التقليدية عندما يُضاف لها مالتات لها القدرة على التوصيل مثل أسود الكربون للبوليمرات التقليدية – انظر صفحة ٩٤).

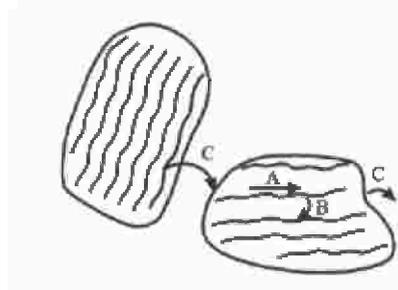


الشكل رقم (٦.٦). التوصيلية النموذجية بوحدة S/cm للبوليمرات المختلفة والمواد غير العضوية.



الشكل رقم (٦،٧). الأشكال البنائية التوضيحية للبوليمرات الموصلة (ظاهرة بأشكال غير مشحونة).

من أجل التوصيلية الكهربائية فإنه من الضروري أن تنتقل الشحنة عبر سلسلة متناوبة، بين السلاسل، وأيضاً عبر حدود الحبيبات أو بين الجزئيات كما هو موضح تخطيطياً في الشكل رقم (٦،٨). العملية الأكثر صعوبة من ناحية الطاقة سوف تكون التحكم في معدل انتقال الشحنة وسوف يختلف ذلك باختلاف طبيعة البوليمر، وشكله الفيزيائي ومتغيرات أخرى، ولكن في جميع الحالات فإن التناوب عبر السلسلة ضروري على الرغم من أنه غير كاف للبوليمرات الكربونية ببساطة أن تمتلك سلسلة متناوبة. يوضح الشكل رقم (٦،٨) بوليمر البولي أستيلين، والذي يمكن اعتباره كنظام من الطراز البدائي. تميل البوليمرات الموصلة أن تقع بين نوعين محددتين، الأنواع المشابهة للبولي أستيلين والأنواع المشابهة للبولي بيرول، على الرغم من أن اكتشافات المزيد من المواد يؤدي إلى أن يكون التمييز أقل وضوحاً.



الشكل رقم (٦,٨). رسم تخطيطي لمسار التوصيل في البوليمر الموصل (a) خارج السلسلة؛ (b) داخل السلسلة؛ (c) داخل الجزيء.

(ملاحظة: إن قياس التوصيلية ليست عملية سهلة. إن تأثيرات كل من التيار المتردد AC والتيار المستمر DC يمكن أن تكون مختلفة والرقائق (الأفلام) الرقيقة تظهر ظاهراً مختلفة مقارنة، على سبيل المثال، بالخيبيات المضغوطة أو المساحيق. تُؤخذ قيم التوصيلية عادة من القياس عند قيم أقل من التيار المستمر DC بطريقة تُجنب حدوث ظاهرة مقاومة التلامس).

(٦,٣,٢) البولي أستيلين والمواد المشابهة Polyacetylene and Related Materials

أبسط سلسلة بوليمر متبادلة هي سلسلة البولي أستيلين، والتي يمكن التعبير عنها باختصار في الشكل رقم (٦,٩).



الشكل رقم (٦,٩). الطين لسلسلة البولي أستيلين العادية.

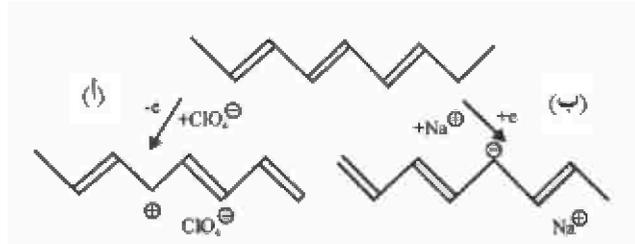
حركة الشحنة، الموضحة بأسهم كيرلي، تُنتج شكلاً ثنائي القطب. مثل هذا الفصل للشحنة يكون عكس القوى الكولومية وهذا يتطلب إدخال كمية ملموسة من الطاقة، وبالتالي، فإن البولي أستيلين "العادي" لا يوصل عند درجة حرارة الغرفة.

طريقة أخرى لوضع ذلك بملأ جميع مدارات الربط والفجوة بين أعلى مدار جزيئي مشغول (*HOMO*) وأقل مدار جزيئي غير مشغول (*LUMO*) لا يمكن عبورها عند درجة حرارة هذا النظام. ومع ذلك، إذا كان *HOMO* غير مكتمل الملاً فإن الموقف الناشئ يختلف. والآن، على سبيل المثال، فإن شحن موجبة (فاقدة لإلكترون) يمكن أن تتحرك عبر السلسلة دون حدوث مشكلة فصل الشحنة، كما يتضح في الشكل رقم (٦.١٠). لاحظ أن نموذج الترس اللولبي المزدوج *herringbone* للروابط الثنائية ينعكس عند الشحنة المقطوعة.



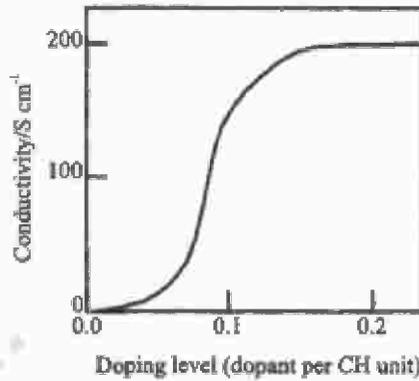
الشكل رقم (٦.١٠). الطنين لشحنة موجبة مفردة (*polaron*) عبر سلسلة بولي أستيلين.

إزالة إلكترون تاركاً وراءه شحنة موجبة يعتبر تفاعل أكسدة والذي يمكن إجراؤه بواسطة عامل مؤكسد كيميائي أو كهروكيميائي (الشكل رقم ٦.١١). في كلتا الحالتين تتطلب السلسلة الموجبة معادلة الشحنة بواسطة جسيمات أنيونية من النظام (تحتوي العوامل المؤكسدة الكيميائية على أنيونات مشاركة، بينما تحتوي الخلية الكهروكيميائية على ملح إلكتروني لحمل التيار). هذا الأنيون ينبغي عليه أن يخترق مصفوفة البوليمر الرئيسية، كما يؤثر الانتشار أيضاً على التوصيلية. الرسم في الشكل رقم (٦.١١) مبسط، حيث إنه سوف تتواجد أكثر من شحنة واحدة على أي سلسلة. خلافاً للبولي بيروكس فإنه من الممكن عمل سلسلة بولي أستيلين سالبة بالاختزال، كما هو موضح أيضاً في الشكل رقم (٦.١١).



الشكل رقم (٦,١١). أكسدة واختزال البولي أستيلين لإنتاج أشكال موصلة للكهرباء. يتأكسد الشكل العازل لينتج (أ) مادة معالجة بواسطة البيروكلورات مع سلسلة كاتيونية؛ أو مختزلة لينتج (ب) مادة معالجة بالصوديوم مع سلسلة أنيونية. الأشكال الموصلة لها قسم توصيلية معلومة تزيد عن 100 S/cm.

ولهذا فإن إنتاج البولي أستيلين الموصل للكهرباء (يتم بعملية ذات مرحلتين، الأولى بتحضير البوليمر في شكله المتعادل، الشكل غير الموصل للكهرباء يتبلر الأستيلين (الإيثاين) بسهولة بواسطة حفاز زيجلر-ناتا (الفصل الثالث) مثل $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ في التولوين. عند درجات الحرارة المنخفضة يكون هناك أفضلية لإنتاج المتماكب سيس *cis* بينما تفضل درجات الحرارة نحو 100°C المتماكب ترانس *trans*. على الرغم من أن البولي أستيلين له هذا التعقيد من المتماكب سيس/ترانس *cis/trans* في شكله المتعادل، إلا أن البوليمر يتحول أوتوماتيكياً إلى المتماكب ترانس *trans* في الشكل الموصل للكهرباء ويُظهر الشكل رقم (٦,١٢) تعزيز التوصيلية كلما تعرّض البولي أستيلين إلى عامل اليود المؤكسد. نلاحظ التغير الهائل حيث ازدادت قيمة التوصيلية 14 مرة. يُظهر عدد قليل جداً من المواد الكتلية الضخمة خاصية متشابهة، كما يُلاحظ أيضاً مدى واسع من الخواص الأخرى مثل الكثافة، المسامية، طاقة السطح، تخزين الشحنة، اللون والتشكل يغير أيضاً مستوى الأكسدة، وهذا يفسر أهمية العظمى دراسة التوصيل الكهربائي للبوليمرات.



الشكل رقم (١٢، ٦). التغير في التوصيلية مع مستوى معالجة البولي أستيلين.

غالبا ما يُصطلح في الأبحاث على تسمية الأشكال الموصلة للكهرباء والمشحونة من البوليمرات الموصلة للكهرباء بأنها "مطعمّة" *doped*، بالمقارنة مع أشباه الموصلات مثل السليكون، الذي يُصبح موصل عند "تطعيمه *doping*" بكميات صغيرة من جسيمات ذات تكافؤ مختلف مثل ذرات الفسفور، على الرغم من أن مستويات الشحنة مختلفة بين أشباه الموصلات والبوليمرات الموصلة.

عملية التطعيم عملية متزنة، لذا يتصاعد اليود كغاز من البوليمر المطعم؛ وهكذا فإن البولي أستيلين المعالج باليود غير مفيد في التطبيقات العملية. ومع ذلك، فإن هذا النظام التنظيف الخالي من المذيب والذي يُعالج فيه البوليمر بعامل مؤكسد غازي يظل مفيدا للدراسات الميكانيكية والنظرية.

البوليمر الأكثر توصيلية حتى يومنا هذا هو البولي أستيلين المحضّر بعناية شديدة لتجنب العيوب مثل الكربون sp^3 والارتباطات المتقاطعة أو النواتج الجانبية التي تتداخل مع التناوب. كما أن هناك عيوباً أخرى تنتج عن مجموعات الكربوكسيل أو مجموعات الهيدروكسيل كنتيجة لهجوم الأكسجين، لأن العيب الرئيسي للبولي أستيلين هو

حساسيته تجاه الهواء. التوصيلية الأعلى للبولي أستيلين المطعم تكون قريبة من قيمتها للنحاس، ولكن ذلك لا يعني أن تلك المواد سوف تحل محل النحاس في الأسلاك. إن قابلية النحاس للسحب والطرق والقابلية للانطواء، القوة والمقاومة للحرارة تعطيه دائما الميزة كحامل بسيط للتيار، ولكن فائدة البوليمر الموصل للكهرباء تتواجد عندما تكون هناك خواص أخرى مطلوبة إضافة إلى القدرة على توصيل الكهرباء.

يوضح هذا التطبيق مقدرة البولي أستيلين على أن يصبح موجب أو سالب الشحنة. ويسمح ذلك بإمكانية عمل البطارية البلاستيكية؛ كما هو موضح في الشكل رقم (٦،١٣). يُطرد بيركلورات الليثيوم بعيدا عن الأقطاب كلما تم تفريغ الشحنة من الخلية، ويعود مرة أخرى عند إعادة شحنها. يمكن أن يوظف كل نصف خلية مع قطب بطارية تقليدي أكثر والعديد من البوليمرات الموصلة للكهرباء كاتيونية السلسلة مثل البولبي بيروكس يمكن أن تستخدم كقطب. إلى الآن، تقف مشاكل مدة التخزين وعدد تكرار الشحن ودرجة الثبات مقابل الاستخدام حائلا دون التوسع في الإنتاج، على الرغم من أن هناك بعض التطبيقات التي تبدو ملائمة.



الشكل رقم (٦،١٣). البطاريات الممكنة "كلها بلاستيك"، تفاعلات الأقطاب ممثلة بالبولي أستيلين.

هناك بعض البوليمرات مشابهة للبولي أستيلين والتي يمكن تحضيرها بشكل متعادل قبل التحويل المنفصل إلى شكل مشحون موصل للكهرباء. ويتضمن ذلك بولي (بارا-فينيلين) (PPP) $\text{poly}(p\text{-phenylene})$ وبولي (فينيلين فاينيلين) $\text{poly}(\text{phenylene vinylene})$ (PPV)؛ كما هو موضح في الشكل رقم (٦،٧).

يتطلب PPP ظروفًا قسرية (مثلًا AsF_5 كعامل مؤكسد) لمعالجته في شكله الموصل للكهرباء. وبحول ذلك من الاستخدام الروتيني في تطبيقات التوصيل الكهربائي وهو في الواقع ذو قيمة حيوية تجارياً في شكله المتعادل كطلاء عازل.

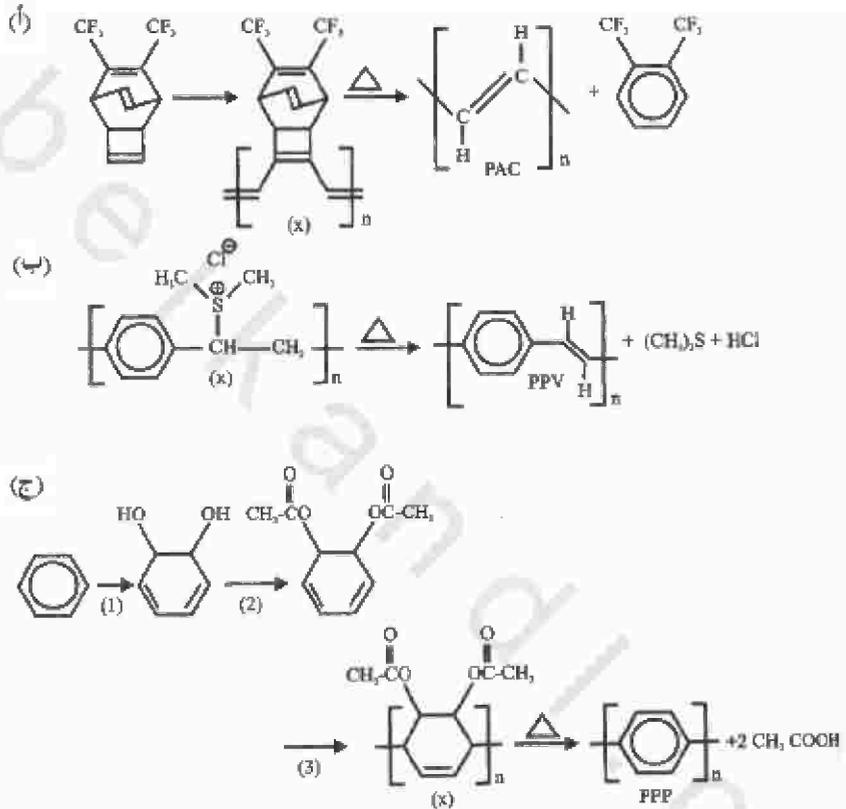
يمكن اعتبار PPV كبوليمر مشترك متبادل للبولي أستيلين والبولي (بارا-فينيلين). إنه ملفت للانتباه؛ بسبب خواصه الضوئية-الفيزيائية كأساس لبوليمر الصمام الثنائي الباعث للضوء (LED) *light-emitting diode* حيث يتحول الجهد الكهربائي إلى انبعاث للضوء. ويتطلب ذلك توافر حاملات الشحنة بفعالية مناسبة، ولكن ينبغي أن يكون البوليمر في شكله المتعادل غير المشحون حتى ينبعث الضوء. والتصاميم الثنائية العادية الباعثة للضوء تكون بلورات غير عضوية صغيرة المدى مثل زرنيخات الجاليوم، وتتضمن فوائده البوليمرات قابلية أكبر على التشكيل ومقدرة على توصيل الأطوال الموجية المنبعثة للضوء لتعطي مدى من الألوان بواسطة التحكم في الشكل البنائي.

يمكن استبدال PPV على الحلقة الأروماتية (مثلًا، أورثو-ميثوكسي) وعلى الوحدة الجسرية *bridging unit* (مثل، السيانو تحمل محل هيدروجين الألكين). ويمثل ذلك نوعاً من المعالجة الوظيفية الممكنة. يمكن استخدام الأحاديات (المونومرات) المستبدلة كبوليمرات متجانسة أو بوليمرات مشتركة مع وحدات PPV أخرى.

(٦,٣,٣) المسارات التمهيدية Precursor Routes

تُضفي السمة البنائية للروابط المضاعفة المتبادلة الممتدة بصفة الصلابة على البوليمر. لا تتميز البوليمرات الموصلة للكهرباء بمجموعات وظيفية الكربونيل أو الأميدو في السلسلة كما في البوليمرات عالية الأداء والبولي أميدات التي ناقشناها في العنوان رقم (٦.٢) حيث تكون الروابط الهيدروجينية أقل، على الرغم من وجود

تداخلات قطبية بين السلاسل والأيونات المشابهة في الأشكال المتماكبة الموصلة للكهرباء. والنتيجة أن تلك البوليمرات الموصلة للكهرباء ليست قوية مثل البوليمرات عالية الأداء ويمكن أن تكون أكثر مرونة. إلا إنها لا تذوب بسهولة ومحاولات صهرها تؤدي إلى تحللها. ولقد تم استخدام ثلاث استراتيجيات لتجنب مشكلة إمكانية المعالجة في الشكل الموصل للكهرباء. اثنان منهما يتضمنان إما استخدام الأحادي (المونومر) ذي المجموعة الوظيفية وإما مساهمة بعض المكونات الأخرى المعززة لإمكانية المعالجة في البوليمر النهائي، وكلتا الإستراتيجيتين تم استخدامهما مع فئة البولي بيروول للبوليمر والتي ناقشناها سابقا. أما الإستراتيجية الثالثة فقد استخدمت مع فئة البولي أستيلين والفكرة تكون بجعل البوليمر التمهيدي قابل للمعالجة. هذا البوليمر غير المتناوب، وبالتالي غير موصل، ويميل إلى خواص البوليمر الأكثر تقليدية وبالتالي يمكن معالجته إلى الشكل المرغوب وتحويله بعد ذلك إلى الشكل الموصل للكهرباء. وهذا بالضبط الإستراتيجية المستخدمة للشبكات ثلاثية الأبعاد (الفصل الخامس) والتي لها مشاكل في تشكيلها مشابهة، لذلك عندما تكون في الشكل النهائي ويتطلب تشكيلها وهي في أشكال وسطية وليس في شكلها النهائي. ابتكرت مسارات وسطية لتحضير مركبات رائعة للبولي أستيلين والبولي (بارا-فينيلين) والبولي (فينيلين فاينيلين). ويتضح ذلك في الشكل رقم (٦.١٤) والذي يوضح عمق الدقة في الكيمياء العضوية التي يمكن استخدامها في علم البوليمر.



الشكل رقم (١٤، ٦). المسارات التمهيدية في البوليمرات الموصلة للكهرباء (أ) بولي أستيلين (PAC)، (x) بوليمر تمهيدي قابل للمعالجة ذاتياً؛ (ب) بولي فينيلين فاينيلين (PPV)، (x) بوليمر تمهيدي ذاتياً؛ (ج) بولي (بارا-فينيلين) (PPV)، (1) أكسدة بكتيرية؛ (2) أسترة؛ (3) بلمرة لبغطي البوليمر التمهيدي (x).

ابتكر العلماء في جامعة ديورهام Durham University بالتعاون مع الشركة البريطانية للبترول طريقة تحضير البولي أستيلين ويتضمن تفاعل فتح حلقة بالتبادل المزدوج (ROMP) *ring-opening metathesis reaction* (انظر الفصل الثالث) لإنتاج مادة

تمهيدية لإنتاج البولي أستيلين مع خروج سداسي فلورو زايلين. وقد ابتكر العديد من التغييرات على هذا المسار للتحكم في الخطوة النهائية في الظروف الحرارية المختلفة مع خروج جزيئات مختلفة.

استغل الكثيرون طريقة تحضير PPV مثل جامعة كامبريدج وجامعة كاليفورنيا والمنظمات التجارية الأخرى واستعملوا مرة أخرى تفاعل انتزاع لإنتاج السلسلة المتبادلة. أدخلت تعديلات أخرى لإنتاج مشتقات من PPV، أو بوليمرات مشتركة أيضا. طور ICI طريقة لتحضير PPP ويتضمن الأكسدة البكتيرية كخطوة رئيسية.

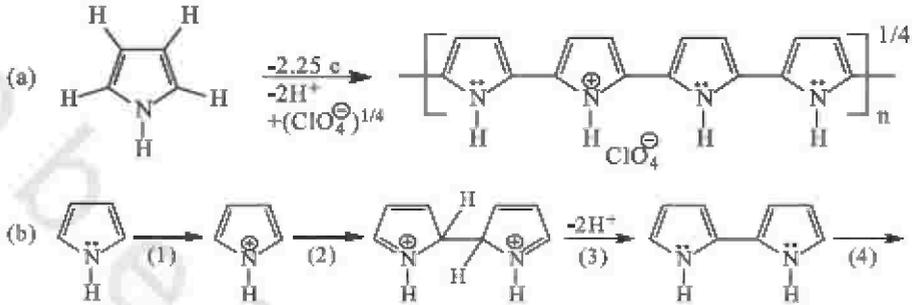
(٤, ٣, ٦) البولي بيرول والبوليمرات ذات العلاقة

Polypyrrole and Related Polymers

إنه الآن أكثر الأنواع المدروسة انتشارا من البوليمرات الموصلة للكهرباء. حيث يتأكسد البيروول (أو الأحادي المشابه) إما كيميائيا أو كهروكيميائيا ليعطي البوليبرول الموصّل للكهرباء مباشرة في شكله المشحون بشحنة موجبة، وتتبادل الشحنة بواسطة الأنيونات من الوسط المؤكسد. الميكانيكية المقبولة ظاهريا موضحة في الشكل رقم (٦.١٥). الأكسدة هي فقد إلكترونات، وهنا يُكوّن الأحادي كاتيون جذري والذي يزدوج مع فقد بروتون.

المركب الوسطي مزدوج الصيغة الجزيئية dimer له اقتران (تبادل) أطول من الأحادي وبالتالي يتأكسد متجها إلى الأمام في ظروف التفاعل لتعطي البوليبرول، والذي يرتبط في الغالب عند مواقع الحلقة التالية لذرة النيتروجين للمحافظة على التوصيلية. لوحظ أنه توجد شحنة واحدة لكل ثلاث أو أربع حلقات، خلال مدى ظروف التحضير. ومن الأكثر صعوبة أن تحصل على مركب وسطي مطعم في هذا البوليبرول عنه في اليود المعالج بالبولي أستيلين (الشكل رقم (٦.١٢)). في الشكل البنائي للبيروول فإن الأنيون يمكن أن يكون Cl^- و $FeCl_4^-$ من $FeCl_3$ أو أنيون من الإلكتروليت.

بوليمر مؤكسد موصل



الشكل رقم (٦،١٥). تكوين بوليمر أروماتي غير متجانس توضيحي، مبنيًا بالأمتلة بواسطة البولي بيروول.
 العملية الكلية؛ (a) الميكانيكية المقترحة، (1) أكسدة الأحادي؛ (2) ازدواجية الجزئين؛ (3) فقد البروتون؛ (4) التكرار.

يتطلب البولي بيروول خطوة أحادية لِيُنتج في شكله الموصل للكهرباء، وفي الاتجاه العكسي للبولي أستيلين يتطلب خطوة اختزال لتحويله إلى الشكل المتعادل. يُعطي الاختزال تغيرًا هائلًا في التوصيلية مصحوبًا بتغيرات في خواص أخرى عديدة متضمنة اللون. طبقة رقيقة جدًا من البولي بيروول لونها أخضر-أزرق غامق في الشكل الموصل للكهرباء وأصفر في الشكل المتعادل. بالنسبة للبولي ثيوفين فإن الألوان تكون على التوالي أزرق وبرتقالي، والتي تستخدم في شاشات العرض التي يتغير لونها بالكهرباء (تغير لون كهربي) كما يتضح من الشكل رقم (٦،١٦). هناك نقطة مهمة أن تلك البوليمرات تُعطي الفرصة لاستخدامها في عمل شاشات عرض كبيرة المساحة.

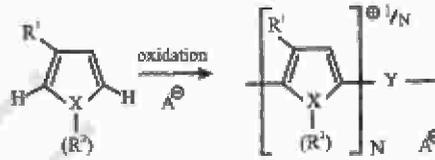


الشكل رقم (٦،١٦). سلوك الأكسدة والاختزال للبوليمرات الموصلة للكهرباء الأروماتية غير المتجانسة، ممثلة بالتلوين الكهربي للبولي ثيوفين.

التأثيرات الأخرى للأكسدة والاختزال مفيدة لأن تلك البوليمرات تبدو فعليا متوافقة حيويًا أكثر من المعادن. يمكن أن تعمل هذه البوليمرات كأغشية تبادل أيوني perm-selective يمكن تحوّلها كهربيا، وإذا استبدل الأنيون البسيط BF_4^- بأنيون نشط حيويًا مثل الساليسيلات (الأسبرين) أو الجلوتامات، فإن نظام تناول العقار كهربيا يكون ممكنا لإطلاق كميات معينة بالتحكم الخارجي في تيار الاختزال. يوجد أيضا تغيير في الحجم في حالة الانتفاخ بالمذيب خلال الأكسدة والاختزال وهكذا فإن تطبيق "العضلات الاصطناعية" artificial muscles يصبح ممكنا حيث يُستغل التحكم الكهربائي في إحداث التمدد والانكماش.

البولي بيروكسيت يتحمل بطريقة مذهلة ظروف التحضير، وخاصة التي تعطي الوسطية للأنواع الكاتيونية، والتي يمكن من حيث المبدأ مهاجمتها بواسطة العوامل النيوكليوفيلية. ويمكن تحضيره بسهولة في الماء ويكون ثابتا في كل من الهواء والماء في شكله الموصّل للكهرباء (بخلاف البولي أستيلين). ومع ذلك، فإنه أقل ثباتا تجاه الأكسجين في الشكل المتعادل غير المشحون على الرغم من أن البوليمرات الأخرى من نفس الفئة، مثل البولي ثيوفين، مشكلتها أبسط. ويعتبر البولي بيروكسيت أسهل بوليمر موصّل للكهرباء يمكن تحضيره. تؤدي ظروف أكسدة كيميائية كثيرة مختلفة إلى إنتاجه في شكل مسحوق، بينما تؤدي الأكسدة الكهروكيميائية إلى إنتاج طبقات رقيقة (أفلام) حرة (غير متصلة بأي شيء) حيث يمكن كشطها من القطب إذا رغبتنا. تتطلب الفروق الدقيقة بين العينات وصفا دقيقا لظروف التحضير من أجل المحافظة على إمكانية تكرارها. وهذا بسبب أن البوليمرات الموصلة للكهرباء في أشكالها المتماكية تكون مركبات غير محدودة الاتحاد العنصري non-stoichiometric وهكذا تكون مختلفة عن أنظمة البوليمر التقليدية حيث تكون الخواص والأشكال الثنائية أقل اعتمادا على ظروف التحضير الدقيقة.

فائدة أخرى لفئة البولي بيرول من البوليمر وهي مدى المعالجات البنائية التي يمكن إجراؤها (الشكل رقم ٦.١٧). يمكن تقليل التوصيلية لمدى محدود مقارنة بالنموذج الأصلي البسيط للبولي بيرول، ولكن في الغالب فإن الخواص المفيدة الأخرى يمكن تعزيزها.



الشكل رقم (٦، ١٧). المعالجات البنائية في البوليمرات غير المتجانسة الأروماتية الموصلة للكهرباء.

- ١- غير نظام الحلقة X = N للبيرول، S للثيوفين.
- ٢- غير المستبدلات، محتفظا بمواقع X حرة للبلمرة. (R₃ موجودة إذا كانت X نيتروجين).
- ٣- طبيعة الأنيون (A[⊖]).
- ٤- مستوى التطعيم (1/N).
- ٥- البلمرة المشتركة (Y وحدة مختلفة).
- ٦- المعالجة التالية لتبديل الشكل البنائي.

كل هذه المفاهيم يمكن أن تُنتج بوليمرات موصلة للكهرباء مقبولة. إذا كانت المجموعة المستبدلة R ألكيل أو الكوكسي فإن البوليمر يمكن ذوبانه في المذيبات العضوية، بينما إذا كانت R سلسلة ألكان حمض السلفونيك أو أحد أملاحه (مثلا، $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$)، فإن البوليمر يمكن ذوبانه في الماء بشكله المشحون لأن الأنيون المشابه مرتبط دائما بسلسلة البوليمر. وتُدعى هذه بالمواد "المطعمّة ذاتيا self-doped" لأن لها خواص تبادل أيوني أخرى.

المجموعات المعقدة كثيرة مثل جزيئات الأصباغ (الفعالة ضوئياً)، أنواع الأكسدة والاختزال (مثل مجموعات الفيروسينيل) مع تأثيرات انتقال إلكتروني آخر، الليجانندات المتناسقة (مثل وحدات بيريدين لتتحية (لعزل) الفلزات مثل الروثينيوم)، أو الأنواع المحفزة كهربياً جميعها يمكن ارتباطها بحلقة الأحادي. فإذا كانت ضخمة فإن الأحادي النقي لا يستطيع أن يتبلر ومن ثم فإن البلمرة المشتركة مع أحادي البيروك غير الوظيفي وغير المعاق فراغياً) تسمح بتكوين بوليمر مشترك حيث تكون الأنواع الوظيفية موجودة بشكل نسبي عبر السلسلة (أي تمثيل المبدأ الموضح بالرمز Y في الشكل رقم 6.17). يمكن افتراض العديد من أنظمة البوليمر المشترك الأخرى، حتى مع البوليمرات التقليدية، بطريقة كيميائية مناسبة. إن طبيعة الأنيون المطعم A^- dopant تؤثر أيضاً على البوليمرات أكثر مما هو متوقع. حتى التغيرات بين الأنيونات العضوية وغير العضوية البسيطة، مثل ClO_4^- و BF_4^- و $CH_3SO_3^-$ وثلاثي فلورو ميثان سلفونات، وبارا- تولوين سلفونات وأملاح السلفونات الأخرى يمكنها تغيير التوصيلية والمرونة والاستطالة والنفاذية والتشكل البلوري والخواص الفيزيائية والميكانيكية الأخرى. ومع ذلك، المزيد من الأنيونات المعقدة يمكنها أن تساهم، مثل المشتقات المسلفة لفيثالوسيانينات (الأنواع الفعالة ضوئياً والمحفزة)، البييريديينات (معقدات الفلز التناسقية)، البوليمرات التقليدية المسلفة التي تعمل كجولي أنيونات (مثل سلفونات البولي ستايرين) وأنواع الأنيونات الفعالة حيويًا مثل الهيبارين (يكمن الهدف في تغطية المعادن المزروعة داخل النسيج الحي في الأنظمة الطبية لتجنب رفضها حيث إن الهيبارين هو المضاد الطبيعي لتخثر الدم). ويمكن أن يساهم أكثر من أنيون، على سبيل المثال، كمية صغيرة من الأنيون المستخدم مدعوم بأنيون آخر.

نتيجة أخرى للتوافق الحيوي أن إعادة النمو للعصب يمكن تسهيله على النموذج المعايير للبوليمر الموصل للكهرباء. ما زالت تلك العناوين تمثل عقبات تقف أمام الطب. من الممكن أيضا الحصول على البروتونات والإنزيمات في طبقة رقيقة (فيلم) من البولي بيروكسول كلما تكونت. يستمر أكسيدوز الجلوكوز في العمل عندما تُشغل حركته في البولي بيروكسول وهناك مجال كبير لتعامل المجسات الحيوية مع هذه التقنية.

(٦,٣,٥) المتراكبات (المركبات المجمعّة) Composites

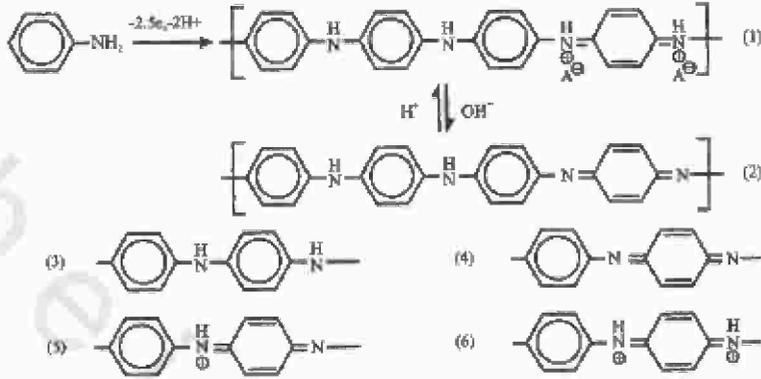
لدى بولي بيروكسول القدرة على المزج مع البوليمرات التقليدية معطيا خواص يمكن تبديلها بين نظامي البوليمر. يمكن استخدام بوليمر تقليدي مشحون (مثل بولي ستايرين سلفونات) كبولي أنيون معالج، والمفهوم الأبسط يكون بتشبع بوليمر تقليدي (سلسلة- أو نمو خطوي اعتمادا على التوافق) مع بخار البيروكسول على سبيل المثال، ومن ثم التعرض لعامل مؤكسد، أو تشبع البوليمر التقليدي أيضا مع عامل مؤكسد ومن ثم يُنقع مع الأحادي. يمكن الوصول إلى البلمرة الكهروكيميائية بتحريك شرائح البوليمرات التقليدية المنقوعة مع الأحادي فوق الأقطاب والتي يمكن تسويتها أسطوانيا في عملية إنتاج رقائق (أفلام). يمكن أيضا عمل الرقائق على شكل صفائح وأنظمة تشابكية ومستحلبات ومعلقات. التطبيقات مثل المواد المضادة للكهربية الساكنة (هام جدا لحماية شرائح الحاسب الآلي) أو الحجب من التداخل الكهرومغناطيسي (هام أيضا بسبب كثافة الرسائل والمستقبلات للاتصالات في حياتنا العصرية الحديثة) لا تتطلب توصيلية عظمى، ولهذا يمكن الوصول إلى توازن بين القابلية للمعالجة والتوصيلية. هناك مدى شاسع من الأنظمة يمكن أخذها بعين الاعتبار، كما درست وتتوسع المتراكبات للعديد من البوليمرات الأروماتية غير المتجانسة الموصلة للكهرباء.

(٦,٣,٦) البولي أنيلين Polyaniline

لا يعتبر البولي أنيلين (الشكل رقم ٦.٧) أحادي أروماتي غير متجانس بشكل دقيق ولكن هناك بعض التشابهات مع البولي بيروول (الأكسدة الكيميائية إلى "الأنيلين الأسود" معروفة منذ زمن بعيد مثل "البيروول الأسود").

أجريت دراسات متشابهة على الأكسدة الكهروكيميائية والكيميائية وسلوك الأكسدة والاختزال ووجود المجموعات الوظيفية الإضافية والقابلية للمعالجة ... إلخ، كما أجريت دراسات على البولي بيروول ومشتقاته والبولي أنيلين وأظهروا سمات لا نظير لها. يوجد توازن زائد في التحويل بين الأشكال الموصلة للكهرباء والعازلة، كما هو موضح في الشكل رقم (٦,١٨). يعطي الشكل أيضا وحدات سلسلة توضيحية في الأشكال المختلفة (٣-٦). (يوجد ثلاثة مستويات للأكسدة والاختزال، كل منها يمكن إضافة بروتون له أو انتزاع بروتون منه). ومنها، تحوّل الرقم الهيدروجيني المشتق بين ملح الإيميرالدين emeraldine وقاعدة الإيميرالدين الذي يجذب الانتباه (موضح بالشكلين البنائين (١) و (٢) في الشكل رقم ٦,١٨).

البولي أنيلين أقل قدرة على احتمال ظروف التحضير من البولي بيروول وقائمة الأيونات المشابهة المستخدمة في التحضير محدودة أكثر. ومع ذلك، فإن الإحلال التالي لتحضير الأيونات بسلفونات دوديسيل بنزين يجعل البولي أنيلين قابلا للذوبان في المذيبات مثل N-ميثيل بيروليدون (NMP) *N-methyl pyrrolidone*، أو ميتا-كروزول، ويمكن دهانه مغزليا أو معالجته من المحلول بطريقة أخرى. ويعتبر هذا التبادل الأنيوني مثالا للمعالجة المتأخرة، وهي بمثابة طريق آخر لتطوير خواص البوليمر الموصّل للكهرباء، على الرغم من أنها تستخدم بتوسع للبولي بيروول.



الشكل رقم (٦، ١٨). الأشكال المختلفة للبولي أنيلين، مترابطة مع بعضها البعض بعلاقات الأكسدة والاختزال والرقم الهيدروجيني).

يمكن أيضا بلمرة الأنيلينات الوظيفية، على الرغم من أن المشتقات المدروسة حتى الآن أقل تعقيدا من المشتقات للبولي بيرول.

تم أيضا تحضير أنسجة البولي أنيلين المتراكبة وتعتبر سمات معالجة البوليمر مفيدة. إضافة إلى ذلك، في الأزمنة الفيكتورية Victorian times (منسوب إلى أحد أبناء الملكة فيكتوريا الإنجليزية ١٨٣٧-١٩٠١م) عُرفت قدرات "الأنيلين الأسود" (أخضر غامق عندما يتشبت) على الحماية من التآكل؛ حيث تم طلاء المقاعد الحديدية في محطات القطار، والمعرضة دائما للهواء الجوي، بمحلول اللاكية المحتوي على البولي أنيلين.

إجمالاً، تمدنا البوليمرات الموصلة للكهرباء بمثال تقليدي يمتاز لعلاقات الشكل البنائي مع الخاصية حيث أن الطبيعة الملازمة لجزيئات البوليمر الضخمة تتحد مع مقدرة المركب على تشكيل ترابطات تساهمية لإنتاج صفات مميزة تؤدي إلى تطبيقات خارج المدى الطبيعي للبوليمرات التقليدية.

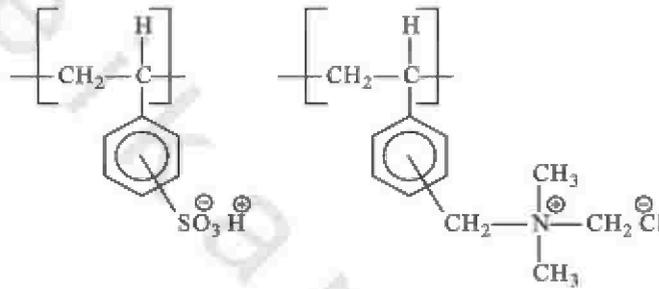
(٦،٤) البوليمرات ذات السلاسل الوظيفية الجانبية

Polymers With Functionalized Side Chains

(٦،٤،١) المبادئ Principles

يمدنا ذلك بفئة كبيرة من البوليمرات المفيدة، ومدنا الكواشف المدعومة بالبوليمر بمجال رحب ولكنه خارج نطاق هذا الكتاب التمهيدي *primer*. والفكرة هي استخدام الخواص الفيزيائية للسلاسل الرئيسية في البوليمرات التقليدية، بينما تُضاف إليها خواص خارجية من السلاسل الجانبية. وتعتبر راتنجات التبادل الأيوني مثالا بسيطا على ذلك. السمة الرئيسية لأي نظام تبادل كروماتوجرافي أن الطور الثابت الفعّال يستخدم يُفصل من المنقول *eluent* المحتوي على الجزيء المرغوب. يمكن عمل كريات البوليمر بدقة حسب الأبعاد المرغوبة، وإذا تشابكت بطريقة مناسبة فإنها لن تذوب في المذيب الناقل *eluting*. ويعتبر البولي ستايرين المتشابك مع ثنائي فينيل البنزين من الأنظمة الشائعة. إذا اشتقت الكريات بحيث تحتوي الأسطح على مجموعات حمضية مكشوفة (على سبيل المثال، حموض السلفونيك وحموض الفسفوريك والكربوكسيلات ... إلخ) أو المجموعات القاعدية (الأمينات المحتوية على مجموعات وظيفية مختلفة) (الشكل رقم ٦،١٩)، ومن ثم فإن مرور الأنواع الحساسة تجاه الرقم الهيدروجيني خلال الكريات سوف ينتج عنه توازنات تبادل أيوني. الأنواع الراسخة الفعّالة ضوئيا يمكنها أيضا أن تعزز الفصل الكيرالي (اليدوي). من الممكن أن تحتوي الكريات على مجموعات وظيفية أخرى لفصل المركبات الوسيطة للتفاعل أو النواتج. السمة الهامة هي سهولة فصل الكاشف المقيد بالبوليمر عن الأنواع المختلفة، والنتائج المرغوب إما أن يرتبط عمدا مع البوليمر، وبذلك يُزال مع البوليمر في وعاء منفصل ويمكن استعادته، وإما أن يُترك أيضا في المحلول الأصلي حتى يُزال البوليمر مع الأنواع غير المرغوبة التي ترتبط مع بعضها البعض.

ويتضمن هذا المثال المتطور مبدأ طلاء البوليمر به أكسيد الحديد المغناطيسي ليعطي "كريات مغناطيسية magnetic beads". فإذا تم تغطية هذه الكريات، على سبيل المثال، بجسم مضاد حيوي أو أنواع مشابهة، فإنها يمكن أن "تُمسك clamp on" بالجزيء الحيوي المستهدف من المخلوط. ومن ثم يمكن إزالة الكريات بواسطة مغناطيس لفصلها ومعالجتها.



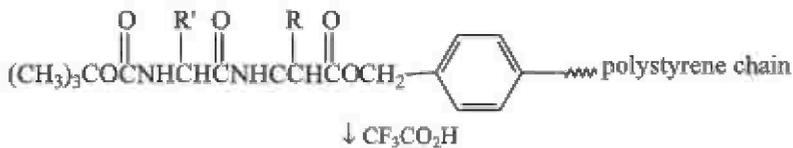
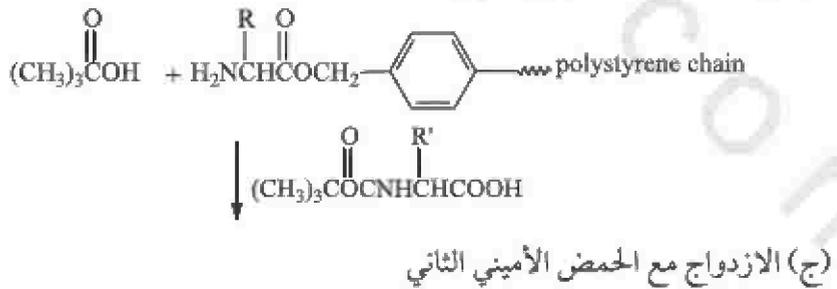
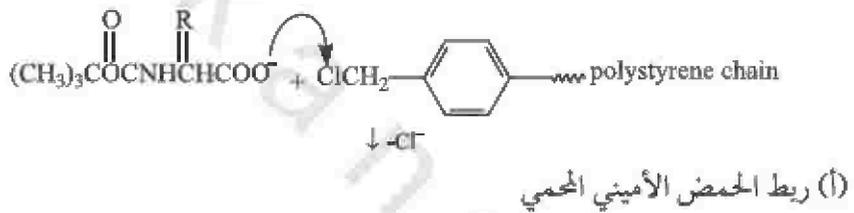
الشكل رقم (٦,١٩). أمثلة للمجموعات الوظيفية المستخدمة في تفاعلات التبادل الأيوني للبولي ستايرين.

إن قائمة الكواشف الكيميائية طويلة والتي يمكنها أن ترتبط مع البوليمرات باستراتيجيات مختلفة، وتوجد تطورات حديثة هامة مبنية على وجه الخصوص على سهولة إزالة البوليمر المنطلق من الكاشف من مخلوط التفاعل. كان أولها تشييد ميريفيلد Merrifield synthesis للحموض الأمينية، المرتبطة بطريقة صحيحة بواسطة روابط بيتيدية (أميد).

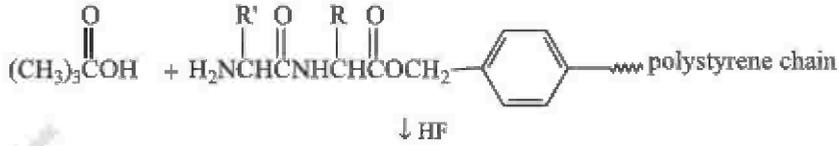
أولاً، تتحول كرية البولي ستايرين إلى مشتق كلوروميثيلي بهجوم إلكتروفيلي وبالتالي حماية الحمض الأميني المرغوب عند مجموعته الأمينية، وتحمل محل الكلور باستبدال نيوكليوفيلي مستخدمة مجموعة الكربوكسيلات. والآن تُزال المجموعة الحامية ثم يُضاف حمض أميني محمي آخر عبر عامل ازدواج (اقتزان). تسمح إزالة حماية أخرى والتفاعل مع حمض أميني محمي آخر بنمو الببتيد المرغوب بعيداً عن كرية

البولي ستايرين، يزيل الانتشاق الأخير فلوريد الهيدروجين البتيد من الكرية كما يتضح في الشكل رقم (٦.٢٠).

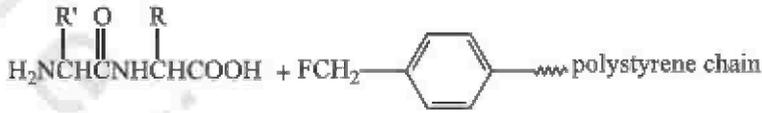
يمكن أن تتم العملية الإجمالية تلقائياً، حيث إن الكريات تنفصل بسرعة وسهولة للترشيح والغسيل بعد كل خطوة، بينما تظل النواتج الجانبية في المحلول للتخلص منها. التشبيد - الذي عُرف باسم مريفيلد بعد فوزه بجائزة نوبل عام ١٩٨٤م - سوف يكون صعباً جداً إذا حدثت جميع الخطوات في المحلول، مع فصل تقليدي واستخلاص للنواتج بعد كل خطوة.



(د) إزالة الحماية من الأمينو الطرفية



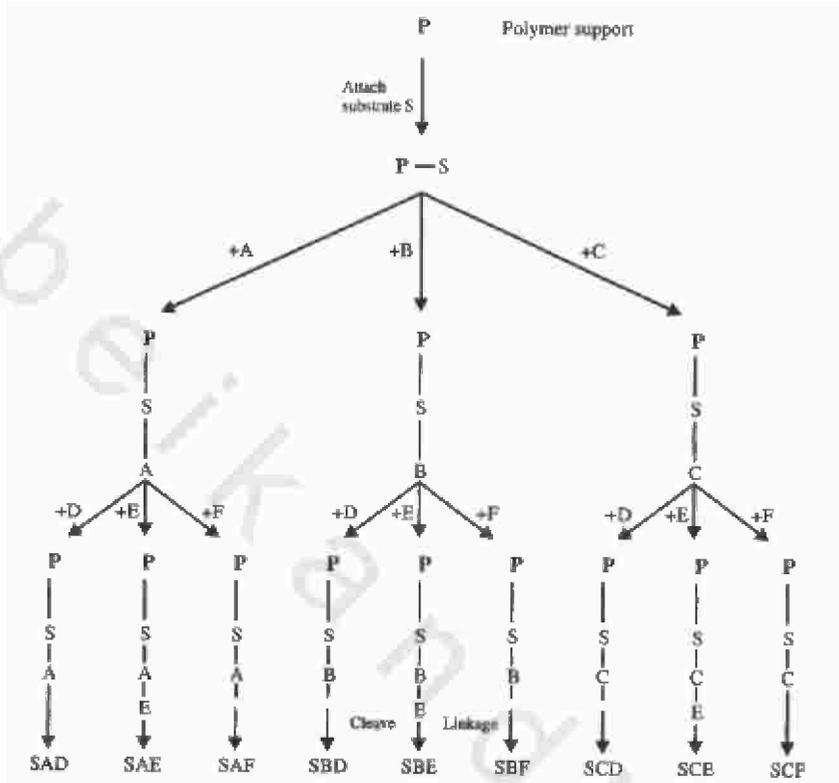
(هـ) فصل الببتيد الثنائي عن البوليمر



ببتيد ثنائي

الشكل رقم (٦،٢٠). تشيد ميريفيلد لببتيد ثنائي على كلوروميثيلي بولي ستايرين مدعوم.

والآن، امتد المبدأ في تطوير التشبيد الكيميائي الاتحادي combinational (أحيانا يسمى "المكتبات الكيميائية")، كما هو موضح في الشكل رقم (٦،٢١). وبمقدنا ذلك بنظام تصفية سريع، على سبيل المثال لتحضير عدد من فئة المركبات التي ينبغي أن تكون لها فعالية صيدلانية. يرتبط جزيء المادة الركيزة الابتدائية مع البوليمر قبل أن تنقسم العينة وتعرض للكواشف المختلفة A و B و C. كل ناتج ينقسم علاوة على ذلك يتعرض إلى الكواشف D و E و F. والفائدة مرة أخرى أن النواتج تظل مرتبطة مع البوليمر خلال المعالجة، حتى تنكسر الرابطة الابتدائية (التي يجب أن تكون متغيرة في الظروف الملائمة) ليتحرر كل من النواتج التسعة المحتملة (٣×٣) كما هو موضح. يمكن الحصول على عشرات الآلاف من النواتج بسرعة جدا بهذه الطريقة والتي لها تأثير ملموس على كيمياء التشبيد.



الشكل رقم (٦, ٢١). الإستراتيجية التخطيطية للتشيد الكيميائي الاتحادي للبوليمر المدعوم (المكبنة الكيميائية).

(٦, ٤, ٢) البوليمرات ذات السلسلة الجانبية السائلة المتبلورة (بوليمرات المشط)

Side chain liquid crystal polymers ("comb" polymers)

ترتبط بعض المجموعات الوظيفية كسلسلة جانبية للبوليمر ولكنها ليست في شكل الكرية الصلبة. المواد موجهة مثل الإستراتيجيات النموذجية المتوفرة للارتباط الدائم للسلاسل الجانبية بالسلاسل الرئيسية للبوليمر التقليدي.

تُظهر البلورات السائلة الحرارية thermotropic سلوكًا تعاونيًا في مدى أعلى من درجة الحرارة الذي تبدأ فيه بالانصهار. ولإبراز هذه الظاهرة بشكل أساسي،

يحتاج الجزيء إلى نسبة قُطرية عالية high aspect ratio، أي أن مقدار طوله أكبر عدة مرات من مساحة المقطع العرضي. الأمثلة معطاة في الشكل رقم (٦.٢٢). مثل هذه الجزيئات التي تشبه القضيب لا تستطيع أن تنقلب بسهولة وتلتصق مع بعضها البعض عندما تنكسر روابط الترابط البلوري عند بدء الانصهار. عوضاً عن عدد من الأشكال السائلة المرتبة يمكن أن تحدث كمستويات للجزيئات، تبدأ في الطفو بعيداً، محافظة على عدم التجزئة interplanar، مؤدية إلى طور وسطي متوازي التوجه smectic phase (شبيه للصابون). يبدو السائل مثل الحليب بسبب التشتت الناتج عن الحبيبات متشابهة الأبعاد مع الأطوال الموجية للضوء المرئي. يؤدي المزيد من التسخين إلى تحطيم القوى داخل المستوى، ولكن تظل الجزيئات غير قادرة على التدحرج بحرية وبالتالي يكون الطور الخطي المتوازي التوجه nematic phase (شبيه اللولب). وفي النهاية، يمدنا المزيد من التسخين بالطاقة الكافية للتعليب لتعطي السائل المتنامي isotropic العادي الشفاف ضوئياً مع الدوران العشوائي لكل جزيء. فإذا كان للجزيء شكلاً بنائياً ثنائي القطب فإن المتجه القطبي يظل في أشكال السائل المطلوب ليتداخل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي ويسمح للجزيئات أن تستجيب للمجال الكهربائي. على سبيل المثال، تسمح البلورة السائلة في ساعات اليد، باستخدام مرشح مستقطب ليمدنا بالإحساس الموجه تجاه الضوء المار خلال البلورة السائلة، والذي يمكن تشكيله بالمجال الكهربائي الناتج عن بطارية الساعة. يمكن أن تُظهر الجزيئات الفعالة ضوئياً أيضاً تأثيرات ضوئية غير خطية (مثلاً، مضاعفة التردد) مؤدية إلى تطوير تخزين البيانات الضوئية، "الحاسبات الآلية الضوئية" والمكافئات الضوئية الأخرى للأنظمة الإلكترونية.

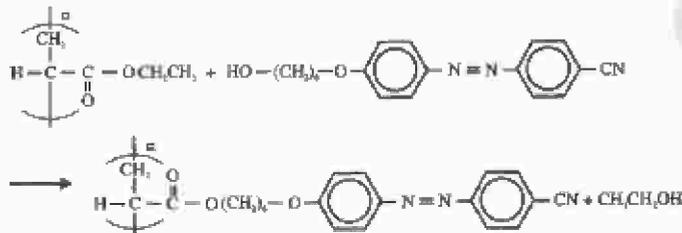


الشكل رقم (٦.٢٢). جزيئات توضيحية صغيرة لمركبات سائلة متبلورة.

تبدو أهمية البوليمرات عندما يتصل جزيء صغير لبلورة سائلة بالسلسلة الرئيسية لبوليمر مناسب بواسطة ارتباط فاصل spacer مرن، فإذا لم يكن هناك كثافة عالية لمثل هذه السلاسل الجانبية (أي ليست على كل وحدة أحادي). سوف تلاحظ سلوكا تعاونا للمركبات السائلة المتبلورة، ويُلاحظ أيضا ظاهرة المشاركة من السلاسل الجانبية. تعطي بوليمرات السلسلة الجانبية السائلة المتبلورة المرنة والمتانة لمشابهات الجزيء الصغير، وتعاني أنظمة العرض بدرجة أقل من تفريغ كهروكيميائي طفيلي (لا يتبعه انشطار) متدني parasitic degradative electrochemical discharge عند القطب (والموجود فقط لحث المجال الكهربائي وليس لبدء الكيمياء الكهربية).

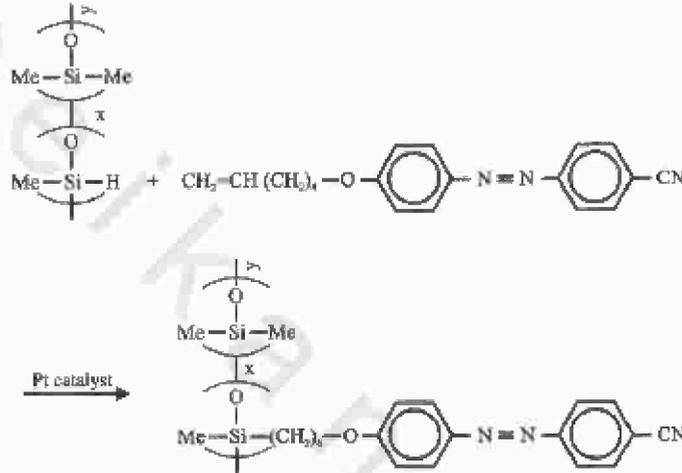
إن ارتباط السلاسل الجانبية للبلورات السائلة مناسباً لإستراتيجيات تطوير بوليمر السلسلة الجانبية ويمكن بسهولة تصور الامتداد إلى الكيمياء الأخرى لارتباط المجموعات الوظيفية الأخرى.

أشهر السلاسل الرئيسية المستخدمة هي البولي أكريلات والبولي سايكلوكسينات. كلاهما يتطلب مجموعة طرفية مختلفة على السلسلة الفاصلة للارتباط. يوضح الشكل رقم (٦.٢٣) وحدة منتهية بكحول يمكنها أن ترتبط، على سبيل المثال، مع بولي إيثيل أكريلات (بولي حمض البرويونيك إيثيل إستر) بتفاعل أسترة ترانس بسيط، مؤدياً إلى بوليمر متوازن يحتوي على وحدات أزواج جانبية ومجموعات إيثيل غير متفاعلة.



الشكل رقم (٦.٢٣). ارتباط السلسلة الجانبية لبلورة سائلة منتهية بميدروكسي إلى بولي (إيثيل أكريلات) بواسطة الأسترة الترانس.

يوضح الشكل رقم (٦.٢٤) كيمياء الارتباط مع البولي سيكلوكسان، ويمكن الاستفادة من فعالية الرابطة Si-H (انظر الفصل الخامس) والتي تُضاف إلى سلسلة جانبية منتهية بالكين في وجود القصدير أو الحفازات المحتوية على البلاتين.



الشكل رقم (٦.٢٤). ارتباط السلسلة الجانبية لبورة سائلة منتهية بالكين إلى البولي سايلوكسان.

(٦.٥) البوليمرات الحساسة للضوء

Polymeric Photoresists

عند إنتاج لوحات الدوائر المطبوعة للإلكترونيات الدقيقة، أو في تصنيع الأقراص المدججة، يحتمل وجود أكثر من عشرين طبقة مختلفة من المواد. غالباً ما يتضمن وضع تلك الطبقات مع حماية طبقة واحدة من السطح لتسمح للعملية الأخرى أن تحدث فقط على المناطق المرغوبة. ويمكن الوصول إلى ذلك إما بواسطة تشعيع بوليمرات تتشابك تقاطعياً عند تشعيعها، وإما تفكك أيضاً تحت التشعيع. يحمي الأول المنطقة المحددة من تفاعل يحدث في الخطوة التالية بينما يكسر الأخير طبقة البوليمر ليسمح للتفاعل التالي على المنطقة المغطاة السابقة أن يحدث.

إذا قمنا بتشجيع أكريلاميد ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$)، ثنائي فينيل مرتبط تشابكيا، الحساس للضوء عند الطول الموجي المناسب (غالبا في المنطقة فوق البنفسجية)، فإن المناطق المعرضة تُصبح غير قابلة للذوبان، بينما الغسيل بالماء يُزيل الأحاديات غير المتفاعلة من المناطق التي حُجبت عن الضوء. وبذلك، فإن البولي فاينيل سينا مات الذائب عضويا (مشابه للبولي خلات الفاينيل (الفصل الثالث) مع $\text{PhCH}=\text{CHCOO}$ محل CH_3COO في المجموعة المعلقة يمكن أن يُغطى به السطح، ثم يُشعع ليُصبح مرتبط تشابكيا بواسطة ازدواج الصيغة الجزئية الحلقي *cyclodimerization* وغير ذلك لا يمكن غسله. وبالمثل، فإن البولي أيزوبرين المعالج حراريا (والمتحلق مسبقا) يمكن أيضا أن يرتبط تشابكيا عند التشجيع في وجود الحفز المناسب.

تتحطم البولي سيلينات في الاتجاه العكسي (الذي يحتوي روابط Si-Si مباشرة وأكثر فعالية من السيلوكسينات) عند تعرضها للضوء حيث يُفقد البوليمر من المنطقة المعرضة، ولكن يظل سليما تماما تحت القناع. تتضمن الأنظمة الأخرى راتنجات نوفولاك الفينول- فورمالدهيد (الفصل الخامس) مع نقثالين دايازوكوينون سلفونات (*naphthalene diazoquinone sulphonate* (NDS) كمستثير للحفز الضوئي).

يؤدي التفكك الضوئي (التحلل بالضوء) إلى كيمياء معقدة مع تصاعد النيتروجين وإعادة الترتيب لتكوين بوليمر أكثر ذوبانا يُجرف من المناطق المعرضة. لقد بُذل جهد كبير في ضبط الظروف المثالية لأنظمة البوليمر المتخصصة.

(٦,٦) البوليمرات في البيئة

Polymers in the Environment

الدور الوظيفي في هذه الحالة هي دور البوليمر في النظام البيئي. إنه موضوع كبير وهذا الكتاب *primer* يتضمن تعليقات قليلة عن المواضيع الرئيسية. ويتضمن ذلك

الإنتاج الحيوي للبوليمرات التقنية المقيدة، المعالجة remediation والتكسير الحيوي ومعالجة النفايات وإعادة التدوير. كل ذلك له انعكاسات طويلة المدى على الغلاف البيئي (طبقة الجو الصالحة للكائنات الحية).

العديد من البوليمرات، وخاصة البولي ألكينات (بولي إيثين، بولي بروبين)، بولي هالو كربون (PVC, PTFE) وأنظمة النمو الخطوي المحتوية على الحلقات الأروماتية (PET و بولي كربونات وبعض البولي أميدات) مقاومة جدا للتكسير الميكروبي. تُوجد صعوبات في تكسير البوليمرات بالأشعة فوق البنفسجية وخاصة مع احتوائها على مضادات الأكسدة وبالتالي تظل في البيئة لفترة زمنية طويلة.

كما يمكن التخلص منها بواسطة الترميد (حرقها وتحويلها إلى رماد) والاستفادة ببعض من الطاقة المتبقية في التسخين، ولكن يمكن أن يسبب ذلك انبعاثا إلى الغلاف الحيوي من بقايا الحفاز وبعض المواد المضافة، والتي يحتمل أن تتضمن فلزات ثقيلة سامة ومواد أخرى مسيئة للمشاكل. ومن حيث المبدأ، يمكن حرق البوليمرات المحتوية على الكربون والأكسجين والنيتروجين بنظافة، ولكن البوليمرات المحتوية على الهالوجين تمثل صعوبة مع مصير ذرات الهالوجين. ينبغي ترميد (حرق) PVC عند درجات حرارة عالية وإلا سيؤدي الحرق الجزئي إلى تفاعلات تحلّق مع تكوين دايوكسينات سامة، بينما يتصاعد من PTFE أنواع فلورو.

من المهم جدا تصنيف البوليمرات المتواجدة في النفايات، حيث أن هذا التصنيف يجعل إعادة التدوير قابلة للتنفيذ.

يمكن إعادة استخدام PET مباشرة، على سبيل المثال، يمكن إعادة تركيبها كلوحات عزل لتحل محل البولي ستايرين، حيث تسمح نقطة انصهار PET الأعلى مقابل versus البولي ستايرين (260°C مقابل 100°C) باستخدامه كلاصق في إعداد اللوحات الكهربائية.

يمكن أن تتحلل بوليمرات النمو الخطوي مائيا وتعود مرة أخرى إلى مكوناتها الأصلية ويُعاد استخدامها، ولكن البوليمرات المتسلسلة تتطلب تكسييرا حراريا للحصول على الأحادي، وعادة في ظروف قسرية. في الوقت الحاضر فإنها مكلفة ولكن يمكن التغلب على ذلك من الناحية الاقتصادية إذا حسمت التشريعات البيئية القضية. ويُعد التخلص من إطارات السيارات هدفا واضحا لبوليمرات المتسلسلة تستحق الدراسة.

إستراتيجية أخرى هي تطوير البوليمرات التي يمكن أن تتحلل بسهولة في البيئة. ومع ذلك، ينبغي أن يكون هنا توازن بين فقد الخواص المرغوبة ومعدل التحلل. بالنسبة للتطبيقات الهندسية فإن الهجوم بواسطة المتجهات البيئية يمكن أن يكون خطيرا، ولكنه مقبول بالنسبة للإنتاج الكثير من مواد التعبئة منخفضة الدرجة.

عند تحضير البولي إيثين بتفاعل الجذر الحر في وجود أول أكسيد الكربون، يتكون عدد صغير من الوحدات المشتقة المحتوية على مجموعة الكربونيل في المتسلسلة. على الرغم من أن البولي إيثين مقاوم عادة للتحلل الضوئي، ولكن وجود هذه المشتقات يجعله عرضة للهجوم بواسطة ضوء الشمس عندما يُلقى في البيئة بطريقة غير مناسبة.

البوليمرات المتروكة في مواقع التخلص من النفايات الصلبة والتي يمكن أن تتحلل بواسطة البكتيريا والكائنات الحية الدقيقة مفيدة من الناحية البيئية، ولكن العديد من المواد مقاومة لذلك تماما؛ على سبيل المثال، PVC و PET والبولي بروبين والبولي ستايرين والتي تقاوم الهجوم الإنزيمي. وتعتبر البوليمرات الحيوية الطبيعية هي الحل المناسب للعلاج. ولكن تكمن الصعوبة في التطبيقات العملية في إيجاد مواد بالخواص الفيزيائية الصحيحة يمكن تشكيلها. أحد الحلول هو مزج الأنواع الفعالة

حيويا مع البوليمر التقليدي. وهكذا فإن الحقايب البلاستيكية يمكن صنعها من البولي إيثين مع النشاء عديد التسكر الرخيص (مشتق السكر). والفكرة في أن الهجوم على النشاء بالكائنات الحية الدقيقة في أماكن التخلص من النفايات الصلبة سوف يكسر الحفوية إلى جزيئات أصغر.

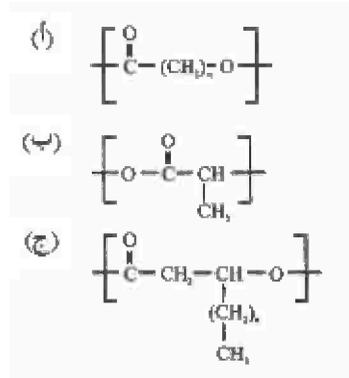
يمكن مهاجمة بعض البوليمرات الاصطناعية بسهولة عن غيرها بواسطة المتجهات الحيوية. وهكذا فإن البولي يورثينات، وخاصة البولي إيثر ويولي يورثينات، يمكن تكسيرها بمرور الزمن وسوف يسمح توافرها الحيوي العام بالاستخدام في خيوط الالتئام الاصطناعية المتوفرة، وفي التطبيقات الطبية الحيوية الأخرى حيث يتطلب الأمر التحطيم الذاتي.

يوجد العديد من الإستيريزات esterases (الإنزيمات التي تحلل الإسترات) في البيئة ولكنها لا تهاجم الإسترات الأروماتية مثل PET. الإسترات الأليفاتية عُرضة للهجوم الحيوي ولكن لها عموما خواص فيزيائية أقل طلبا عن الإسترات الأروماتية (انظر الفصل الرابع)، على الرغم من أنها مناسبة لبعض التطبيقات. البوليمر الاصطناعي بولي كابرولاكتون (الشكل رقم ٦.٢٤ أ) يكون قابلا للتحلل البيئي، مثله كمثل البوليمرات المحتوية على المجموعة الهيدروكسي الوظيفية مثل بولي كحول الفايثيل ومشتقاته الإسترية (مثلا، بولي فينيل خلات، انظر الفصل الثالث) ومشتقات السليلوز يفرض أن جميع مجموعات الهيدروكسي ليست وظيفية، أي أنه توجد OH- حرة متوفرة.

وفي النهاية، فإن الموقف المرغوب أكثر هو أن يكون هناك بوليمر قابل للتشكيل وبسيط نسبيا في تركيبه ويمكن إنتاجه طبيعيا على نطاق كافٍ للاستخدام العملي، وأيضا قابل للتكسير الحيوي. يناسب السليلوز هذا الوصف ولكنه يتطلب استراتيجيات

لتشكيله كالمعطاءة في الفصل الأول. فئة أخرى من المواد الطبيعية، أمكن التعرف عليها لأول مرة عام ١٩٢٥م ولكنها الآن أكثر قيمة، أنها البولي إسترات الأليفاتية، والمثلة بالبولي هيدروكسي بيوتيرات (الشكل رقم ٦,٢٥ ج). وهذا يتم تشييده كوسط تخزين للطاقة بواسطة *Alcaligenes eutrophus* البكتيري ويمكن الحصول عليه بكيمياء فراغية متوازنة التضغوط بنسبة ١٠٠٪ من الاستنابات البكتيري. بعض الخواص الميكانيكية مشابهة للبولي بروبين (معامل الاثناء وقوة الشد)، ولكن مع ضآلة الامتداد حتى الكسر. إنه مفيد كمادة للتعبئة ويتحطم تماما حيويا. يعتبر البولي هيدروكسي فاليرات (الشكل رقم ٦,٢٥ ج) متناظرا، ويُنتج أيضا بواسطة البكتيريا. ويعتبر البولي حمض اللاكتيك (PLA) مادة شبه اصطناعية أنتجت عن طريق بلمرة النمو الخطوي لحمض اللاكتيك، والذي يمكن الحصول عليه من التخمر. وفي هذه الحالة فإن ناتج تكسير البوليمر يمكن أن يحدث له أيض وبذلك فإن PLA يمكن استخدامه لتغليف الكبسولات للمستحضرات الصيدلانية وكماويات التربة الزراعية مثل الأسمدة والمبيدات الحشرية. يمكن استخدامه أيضا في خيوط الالتئام والأشياء الطبية الأخرى المغروسة المطلوب إذابتها.

تلخيصا، انتقلت البوليمرات انتقالا ملموسا من الأنظمة البسيطة المستخدمة فقط لخواصها الميكانيكية. حاولنا في هذا الفصل أن نغطي الاعتبارات الهامة في الأنظمة الوظيفية الحديثة.



الشكل رقم (٦, ٢٥). الوحدات المتكررة للبولي إستر الأليفاتية القابلة للتكسر الحيوي.

(أ) اصطناعية ($n = 5$ للبولي كابرولاكتون)؛ (ب) بولي حمض اللاكتيك شبه اصطناعي؛ (ج) طبيعي ($n = 0$ لبولي هيدروكسي بيوترات، $n = 1$ لبولي هيدروكسي فاليرات).