



كيمياء البوليمرات
(الجزء العملي)

السنة: الثالثة

القسم: هندسة الغزل والنسيج

الاختصاص: هندسة الغزل والنسيج



منشورات جامعة دمشق

كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية

كيمياء البوليمرات

((الجزء العملي))

المهندس

سعادة أسعد سعد

مدير أعمال في قسم العلوم الأساسية

الدكتور

حبيب ضومط

مدرس في قسم العلوم الأساسية

١٤٢٩-١٤٢٨
٢٠٠٦-٢٠٠٧

جامعة دمشق



الفهرس

الصفحة	الموضوع
13	المقدمة
17	ملاحظات حول العمل المخبري.....
23	الفصل الأول: المفاهيم الأساسية في كيمياء البوليمرات
25	1-1- مقدمة عامة.....
26	2-1- تعريف البوليمرات
27	3-1- تصنیف البوليمرات
27	1-3-1- تصنیف البوليمرات اعتماداً على مصادرها.....
28	2-3-1- تصنیف البوليمرات اعتماداً على الطبيعة الكيميائية للبوليمر
29	3-3-1- تصنیف البوليمرات من الناحية التكنولوجية.....
30	4-3-1- التصنیف الكيميائي وفق ميكانيكية تفاعل البلمرة
31	4-1- أنواع البلمرة.....
35	الفصل الثاني: البلمرة الجذرية.....
37	1-2- مقدمة.....
37	2-2- المراحل الأساسية للبلمرة الجذرية.....
37	1-2-2- مرحلة التحريرض
39	2-2-2- مرحلة نمو السلسلة.....
40	3-2-2- مرحلة القطاع السلسلة.....
41	4-2-2- مرحلة انتقال المركز الشيط.....

42-3-3- الطرائق المعتمدة في إجراء البلمرة الجذرية
43-1-3-1- البلمرة في وسط المونومير.....
43-2-3-2- البلمرة في الخلول.....
44-3-3-2- البلمرة في المعلق.....
45-4-3-2- البلمرة في المستحلب.....
46-5-3-2- البلمرة في الطور الغازي.....
46	تجربة (1-2): البلمرة الجذرية لميتييل ميتا كريلات في وسط من المونومير عند درجات حرارة مختلفة.....
50	تجربة (2-2): بلمرة ميتييل ميتا كريلات وفق الآلية الجذرية بطريقة البلمرة في المعلق.....
54	تجربة (3-2): البلمرة الجذرية للستايرين وفق الآلية الاستحلالية.....
57	تجربة (4-2): تحضير ميتييل ميتا كريلات من تفاعل الفينول مع فوق كبريات الأمونيوم.....
59	تجربة (5-2): تحليل المنتج بولي ميتييل ميتا كريلات الذي حصلنا عليه في التجربة السابقة.....
61	الفصل الثالث: البلمرة الشاردية.....
63-1-3- مقدمة نظرية.....
64-2-3- البلمرة بالشوارد الموجبة.....
66-3-3- البلمرة بالشوارد السالبة.....
68-4-3- البلمرة الشاردية التساندية.....
73	تجربة (1-3): البلمرة الكاتيونية لـ: α -ميتييل ستايرين باستخدام حمض

76	تجربة (3-2): بلمرة الستايرين وفق آلية البلمرة بالشوارد السالبة باستخدام نفاثين الصوديوم في وسط من تيتر اهيدروفوران عند درجة حرارة مُنخفضة.....
81	الفصل الرابع: التكافل المتعدد.....
83- 1-4 مقدمة عامة.....
83- 2-4 تصنیف تفاعلات التكافل المتعدد.....
85- 3-4 آلية التكافل المتعدد.....
89- 4-4 العوامل المؤثرة في عملية إجراء التكافل المتعدد.....
90- 5-4 العوامل المؤثرة في الكتلة الجزيئية للبوليمر.....
91- 6-5 حركة التكافل المتعدد.....
93- 7-4 تفاعلات تحضير المركبات البولي استرية.....
93- 1-7-4 البولي استرات الخطية.....
93- 2-7-4 البولي استرات الفراغية (الشبكية).....
95- 8-4 تفاعلات الحصول على الأوليغوميرات الفينول - فورم الدهيدية.....
97- 9-4 تفاعلات الحصول على المركبات البولي أميدية.....
98- 10-4 تفاعلات الحصول على مركبات الأوليغوميرات كارباميد - فورم الدهيدية.....
99- 11-4 طرائق إجراء تفاعلات التكافل المتعدد.....
100- 1-11-4 التكافل المتعدد في الطور الصلب.....
100- 2-11-4 التكافل المتعدد في المصهور.....
101- 3-11-4 التكافل المتعدد في محلول.....

102 4-11-4- التكافل المتعدد في المستحلب
103 5-11-4- التكافل المتعدد على السطح الفاصل بين طورين غير متمازجين
105 تجربة (1-4): تحضير التوفولاك بتكافل الفينول مع الفورم الدهيد في وسط حمضي
108 تجربة (2-4): تحضير الزيزول من الفينول والفورم الدهيد بوجود هيدروكسيد الأمونيوم
109 تجربة (3-4): تحديد الخواص الانحلالية للنواتج المستحصلة في التجربة (2-4) (1-4)
111 تجربة (4-4): تحضير النايلون 6,6 بتفاعلات التكافل المتعدد لحمض الأدبيك وهكساميتيلين ثانوي الأميد
115 تجربة (5-4): تحضير مادة لاصقة على أساس متماثل الكرباميد فورم الدهيد
117 تجربة (6-4): تحضير متعدد إستر من بلاماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليكول
120 تجربة (7-4): تحضير البولي استرات الخطية بطريقة التكافل المتعدد لحمض الأدبيك وثنائي إيتيلين غليكول
125 الفصل الخامس: بنية البوليميرات والحالات الفيزيائية لها
127 1-5- البنية فوق المجزئية للبوليميرات
130 2-5- الحالات الفيزيائية والطورية للبوليمير
133 3-5- تأثير الوزن الجزيئي للبوليمير على درجة الجريان (السيولة)

136	تجربة (1-5): تقييم تأثير المللدن في درجات حرارة التحوّلات لبولي كلور الفينيل
136	تجربة (2-5): تحديد درجة التزجج والحريران للبوليمر.....
139	الفصل السادس: التحوّلات الكيميائية للبوليمرات.....
141 1-6- مقدمة.....
143 6-2- التفاعلات البوليمرية المشابهة.....
146 6-3- تفاعلات الجزيئات الضخمة.....
148 6-4- تفاعلات تحطيم البوليمرات.....
151	تجربة (6-1): أسترة بولي الغول الفينيلي بوساطة بلا ماء حمض الخل.....
157	تجربة (6-2): تحضير بولي فينيل الفورمال بوساطة التفاعل ما بين بولي الفورم الدهيد.....
164	تجربة (6-3): تعليم بولي ميثيل ميتا كربيلات بخلات الفينيل.....
167	الفصل السابع: تعين الأوزان الجزيئية للبوليمرات.....
169 1-7- مقدمة.....
170 7-2- الوزن الجزيئي الوسطي العددي.....
170 7-3- الوزن الجزيئي الوسطي الوزني.....
170 7-4- تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة قياس المزوجة.....
177 7-5- تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة انخفاض درجة التجمد.....
179 7-6- تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة الضغط الخلوي.....
183	تجربة (7-1): تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة قياس المزوجة
189	الفصل الثامن: دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية التشوّهية للبوليمرات.....

191	١-٨ مقدمة
192	٢-٨ الخواص التشوّهية للبوليمرات غير الشكلية (اللاشكليّة)
194	٣-٨ الخواص التشوّهية للبوليمرات البلورية.....
194	تجربة (١-٨): تعين الخواص التشوّهية للبوليمرات في عملية الشدّ....
196	تجربة (٢-٨): دراسة تأثير سرعة تشوّه البوليمر في الخواص التشوّهية في عملية الشدّ.....
197	تجربة (٣-٨): دراسة تأثير درجة الحرارة في الخواص التشوّهية للبوليمرات.....
199	الفصل التاسع: التحليل الكيفي والكمي لبعض البوليمرات.....
201	١-٩ تعين نسبة الشوائب في المونوميرات.....
201	تجربة (١-٩): تعين نسبة البولي ستايرين في الستايرين بالطريقة الطيفية
202	تجربة (٢-٩): تعين نسبة الهيدروكينون في الستايرين بطريقة المولاروغرافيا
204	٢-٩ تحليل بعض أنواع البوليمرات والمواد البلاستيكية.....
204	تجربة (٣-٩): تعين نسبة الجموعات الأسيتاتية في بولي فينيل الأسيتات
206	تجربة (٤-٩): تعين نسبة الجموعات الهيدروكسيلية في الغول البولي فينيلي
208	تجربة (٥-٩): تعين نسبة الفينول الحرّ والفورم الدهيد في الراتنجات أو البوليمرات الفينول فورم الدهيدية.....
214	تجربة (٦-٩): تعين نسبة الكرباميد في البوليمرات الكربوميدفورم الدهيدية.....
216	تجربة (٧-٩): تعين أحادي الحدّ المتبقّي من حلّات الفينيل.....
217	تجربة (٨-٩): تعين المواد الطيارة.....

217 تجربة (9-9): تعين الوزن الجزيئي وحجم الجسيمات
218 تجربة (10-9): تعين لزوجة المتماثل
219 تجربة (11-9): التفاعلات الكيفية لكشف بلا ماء حمض الفتاليك
220 تجربة (12-9): التحليل الكمي لمتعددات الإستر
225 المصطلحات العلمية
233 المراجع ..



المقدمة

هذه هي الطبعة الأولى من كتاب كيمياء البوليمرات (الجزء العملي)، تقدّمه طلاب السنة الثالثة في قسم الغزل والنسيج، حيث اعتمدنا عند تأليفه عرض مقدّمات نظرية حول مختلف الماضيع المطروحة والتجارب المتعلقة بهذا المقرر. يتّألف الكتاب من تسعه فصول رئيسية تغطي مفردات المناهج الذي يُدرّس في الفصل الأول من العام الدراسي بمعدل ساعتين أسبوعيتين، إضافة إلى المقدمة وبعض الملاحظات والتوجيهات العامة حول العمل المخبري والمصطلحات العلمية، العربية منها والأجنبية، وكذلك الفهرس.

يتناول الفصل الأول المفاهيم الأساسية في كيمياء البوليمرات، وأهمية المركبات الضخمة وأنواعها، إضافة إلى أنواع البلمرة.

ويتناول الفصل الثاني بحث البلمرة الجذرية، والمراحل الأساسية للبلمرة الجذرية، والطرائق المعتمدة في إجراء البلمرة الجذرية. كما يتناول هذا الفصل بعض التجارب العملية الخاصة بهذا النوع من البلمرة، وكيفية إجرائها.

أما الفصل الثالث فيعالج بحث البلمرة الشاردية، حيث تم عرض مقدّمة نظرية عن هذه البلمرة وتعريفها، كما تم التطرق إلى البلمرة بالشوارد الموجبة، وإلى البلمرة بالشوارد السالبة، وكذلك البلمرة التساندية، إضافة إلى إجراء بعض التجارب المتعلقة بالبلمرة الشاردية.

أما الفصل الرابع فإنه يتناول بحث التكاليف المتعدّد، حيث تمت دراسة آلية التكاليف المتعدّد، مع تصنّيف تفاعلاتها، والعوامل المؤثرة في عملية إجراء

التكلاف المتعدد، وحركته، إضافةً إلى طرائق إجراء تفاعلات التكاليف المتعدد، والتجارب التي تم إجراؤها في هذا المجال.

أما الفصل الخامس فيدرس بنية البوليميرات، والحالات الفيزيائية والطورية لها. كما يتطرق هذا الفصل إلى إجراء بعض التجارب الخاصة بذلك.

وأما الفصل السادس فيبحث في التحولات الكيميائية للبوليميرات، حيث تم تناول الشعاعات البوليمرية المتشائمة، والتفاعلات المتعلقة بالجزيئات الضخمة، إضافةً إلى تفاعلات تحطيم البوليميرات، مع إجراء بعض التجارب الخاصة بذلك وكيفية إجرائها.

وأما الفصل السابع فيتناول مسألة تعين الأوزان الجزيئية للبوليميرات، والطرائق المتبعة بذلك، حيث تم التطرق إلى تعين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة قياس النزوجة، وطريقة الخفاض درجة التجمُّد، وطريقة الضغط الحلوبي، إضافةً إلى بعض التجارب العملية الخاصة بذلك.

أما الفصل الثامن فيتناول دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية التشوّهية للبوليميرات، حيث تم بحث الخواص التشوّهية للبوليميرات الالاستكليّة، والخواص التشوّهية للبوليميرات البلوريّة، مع إجراء بعض التجارب حول ذلك.

أما الفصل التاسع والأخير فيتطرق إلى التحليل الكيفي والتحليل الكمي لبعض البوليميرات، حيث تم تعين نسبة الشوالب في المونوميرات، وتحليل بعض أنواع البوليميرات والمواد البلاستيكية.

نأمل أن تكون قد وفقنا في عملية إنجاز هذا الكتاب، وسأهمنا في إعطاء
وتقديم بعض المعلومات العلمية الهامة في مجال كيمياء البوليمرات لطلابنا
الأعزاء في قسم الفزل والنسيج، لما فيه كلُّ الخير لهم ولوطننا الحبيب.

والله ولي التوفيق

المؤلفان



ملاحظات حول العمل المخبري

يمكننا العمل بصورة صحيحة وآمنة في مخابر الكيمياء على اختلاف أنواعها، إذا تم التقييد التام والدقيق من قبل الطلاب بقواعد الأمن المخبري؛ وذلك من خلال اتباع القواعد العامة الآتية:

- 1- ينبع على كل طالب أن يعمل في المكان المخصص له من قبل الأستاذ المشرف على الجلسة، بحيث لا يسمح له التجول أو الانتقال من مكان إلى آخر دون موافقة المشرف على جلسة العمل.
- 2- يجب الحافظة على نظافة وترتيب مكان العمل بصورة دائمة؛ وذلك من خلال ترتيب المواد الكيميائية و مختلف الأدوات المخبرية. كما يجب تنظيف مكان العمل بعد الانتهاء من إجراء التجربة المطلوبة من قبل الطالب.
- 3- يجب التزام المدوء والنظام من قبل الطالب في أثناء العمل في المخبر، مع تجنب العجلة والتسرع والفووضى، فقد يعكس ذلك على دقة العمل، وبالتالي يمكن الحصول من جراء ذلك على نتائج غير صحيحة للتجربة الجراة من قبل الطالب. كما يمكن أن يؤدي ذلك إلى حصول بعض الحوادث المؤسفة ذات الآثار السلبية والضارة.
- 4- ينبع على كل طالب أن يرتدى في المخبر الرداء الخاص بمخابر الكيمياء، وأن يوجد في المخبر بصورة دائمة قطعة من الصابون ومنشفة مع قطعة من الاسفننج من أجل مسح وتنظيف طاولة العمل.

- 5- يُمنع منعاً باتاً دخول مخبر الكيمياء لغير طلاب الجلسات العلمية، كما تُمنع الزيارات الشخصية في المخبر وتلهي الطلاب أنفسهم بأية أحاديث أو آية أعمال جانبية لا تقتضي التجربة المطلوبة بصلة.
- 6- يُحظر على الطالب القيام بالتجربة لوحده دون وجود الأستاذ المشرف على الجلسة، ولا يُسمح بالعمل خارج أوقات الجلسة العلمية المعنية دون موافقة الأستاذ المشرف على ذلك.
- 7- يُمنع منعاً باتاً شرب الماء بأدوات المخبر، مهما كانت نظيفة، وذلك حفاظاً على صحة الطالب وسلامته.
- 8- يُمنع التدخين بصورة مُطلقة، مهما كانت الأوضاع والأسباب.
- 9- يُمنع رمي الأوراق وأوراق الترشيح والرواسب الصلبة في مجاري المياه تحت طائلة إخراج الطالب المخالف من جلسة العلمي، واعتباره غائباً عن هذه الجلسة غياباً غير مُبرر.
- 10- يُسمح بصبّ الماء والمخاليل الشفافة للمواد غير العضوية فقط في المجاري، ويُحظر رمي أي سائل عضوي في مجاري المياه، كما يُمنع رمي المخاليل المركزة للحموض والأسنس، والمواد ذات الرائحة الشديدة والمواد القابلة للاشتعال، والمواد السامة، علماً أنَّ مثل هذه المواد يجب جمعها في الأماكن المخصصة لها.
- 11- في حال اكتشاف أي عطل في تبريد الغاز أو الماء أو في التيار الكهربائي أو في الأجهزة المخبرية، يجب إبلاغ الأستاذ المشرف على الجلسة فوراً، دون آية محاولة إصلاح هذه الأعطال.

12- على الطالب التعامل مع الأجهزة والأدوات الزجاجية بحذر وبدقة متناهية، وعند اكتشاف أي خلل في الأجهزة الكيميائية يجب الاستعانة بالأستاذ المشرف على الجلسة مباشرةً.

13- يُمنع نقل الأدوات والمواد الكيميائية من مخبر إلى مخبر آخر دون موافقة المخبر الموجود في الجلسة، كما يُمنع إجراء أية تجربة غير مقرّرة من قبل الأستاذ المشرف على جلسة العملي.

14- عند استعمال المبرّدات الزجاجية المائية، يجب أن تكون سرعة جريان الماء فيها بطيئة، كما يجب ألا تفيض الأنابيب المطاطة الموصولة للماء خارج المغسلة.

15- يجب عند الانتهاء من العمل المخبري التأكّد من إغلاق صنبور الماء والغاز والتيار الكهربائي، ثم جمع الأدوات الزجاجية في خزانة الطالب.

16- يجب حفظ المواد الناتجة عن التجربة، وتخزين المواد الكيميائية الفائضة في الأماكن المخصصة لها، وإذا اضطُرَّ الطالب إلى حفظ بعض المواد الكيميائية بعدأخذ رأي وموافقة الأستاذ المشرف على الجلسة، فيجب عليه في هذه الحالة أن يكتب عليها اسمها وتاريخ تحضيرها.

17- يُمنع مثعاً باتاً تسخين كلٍ من الأغوال، الإيترو الإيتيلي، الإيترو البترولي، البنزن، الليغروين، كبريت الكربون، البنزين، الأسيتون، وغيرها من المواد القابلة للاحترق، على النار، مباشرةً أو على شبكة أو بجانب اللهب المفتوح أو في الأوعية المفتوحة. يتم تسخين هذه المواد أو تقطيرها على حمّام مائي أو هوائي باستخدام موقد كهربائي مُغطى بالخلazon، ويتم تسخين الإيترو على حمّام مائي مُسخن بصورة مُسبقة بعيداً عن مكان وجود الإيترو.

يُمنع مُنعاً باتاً وضع المُوقد مباشراً تحت الوعاء الحاوي على الإيتير، كما يُمنع تقريب الإيتير من اللهب مباشراً.

18- يُمنع حفظ أية مواد قابلة للاشتعال أو للتطاير في مكان ساخن، مثل أجهزة التدفئة أو المحفّف الكهربائي.

19- يُمنع رمي الإيتير أو أية مادة قابلة للاشتعال أو للتطاير في سلة المهملات أو في مجاري المياه. وللتخلص من مثل هذه المواد، فإنه يتم جمعها في زجاجات خاصة لحفظ تحت ساحة الهواء.

20- لا يجوز حفظ المواد القابلة للاشتعال أو للتطاير في أوعية زجاجية زقيقة الجدران، ومسوددة بصورة كاملة، وإنما يجب حفظها في زجاجات وقوارير ذات جدران سميكة.

21- في الحالات التي يتعرّض فيها الطالب للاحتراق بالحرارة، يجب غسل مكان الحرق بسرعة بالغول الإيتيلي أو بمحلول مُمدد من فوق منفات البوتاسيوم. أما في حالة الحروق الكبيرة، فإنه يجب أن يُدهن مكان الاحتراق بعد الغسل بالغول بمِرْهَم خاص، وينصح بـالـأـنـدـهـنـةـ الـحـرـوـقـ الـمـبـاـشـرـةـ حتى لا يتضرّر الجلد المحروق، وترتبط المنطقة المحروقة برباط غير محكم.

22- عند الاحتراق بالحموض الكثيف يجب غسل مكان الاحتراق مباشراً بكمية كبيرة من ماء الصنبور، وبعد ذلك بمحلول ثانوي كربونات الصوديوم ذي التركيز (3%). وإذا تناولت الحموض في العين، فيجب غسلها مباشراً بكمية كبيرة من الماء النظيف، ثم غسلها بمحلول ثانوي كربونات الصوديوم ذي التركيز (3%) أيضاً.

- 23- إنَّ وقوع القلوبيات الكثيفة في العين يُلحق ضرراً بالغاً وكثيراً للقرنية العين؛ ولذلك يجب في هذه الحالة غسل العين بكمية كبيرة من الماء النظيف، وبعد ذلك بمحلول مُشعَّب من حمض البوريك، ثم تُقطر في العين قطرة من زيت الخروع، على أن يُنقل المصاب بعد ذلك مباشرةً إلى الطبيب الاختصاصي.
- 24- في حال احتراق البشرة بالبروم، فإنه يجب إزالة البروم عن البشرة بكمية كبيرة من الغول الإيتيلي. وفي حال التنفس ببخار البروم أو الكلور، فإنه يجب استنشاق الغول الإيتيلي، والخروج بعد ذلك إلى الهواء الطلق.
- 25- عند حدوث الجروح بسبب الزجاج، يجب أولاً إخراج قطع الزجاج من الجرح، وغسل مكان الجرح بمحلول اليود الفسولي ذي التركيز (3%)، ثم يجب أن يُصار بعد ذلك إلى ربط الجرح.
- 26- يجب على الطالب التعود على سكب الحمض على الماء، ولا يجوز العكس لأنه إذا فعل ذلك يمكن أن يُعرِّض نفسه خطراً تناول الحمض وإلهاق الأذى به.
- 27- تجُبَّاً للحوادث المؤسفة، فإنه لا يجوز النظر إلى الأنابيب والحوجلات من خلال فوهة المفتوحة في أثناء العمل. كما يجب توجيه الأنابيب بالتجاهِ آمن، وذلك حفاظاً على سلامة الطلاب وعدم تعرُّضهم لأيْ أذى ممكِن.



الفصل الأول

المفاهيم الأساسية في كيمياء البوليمرات
وأهمية المركبات الضخمة وأنواعها



المفاهيم الأساسية في كيمياء البوليمرات

وأهمية المركبات الضخمة وأنواعها

١-١- مقدمة عامة Introduction

سميت مركبات الجزيئات الضخمة أو البوليمرات بهذا الاسم، نظراً لكون وزنها الجزيئي كبيراً جداً، وهذا ما يميّزها عن الجزيئات الصغيرة التي لا يتجاوز وزنها بضع مئات، علمًا أنَّ العلماء قد عدُوا المركبات ذات الجزيئات الضخمة macromolecules، بأنها تلك الجزيئات التي يتراوح وزنها الجزيئي ما بين 5000 إلى عدة ملايين. وهذه المركبات أهمية كبيرة في الصناعة، فهي تشكّل القسم الرئيسي لعدد كبير من مواد البناء، والتي يجب أن تتصف بالمتانة العالية والمرنة والصلابة، ولا يضاهيها في هذه الخواص والصفات سوى الفلزات. مع تقدُّم العلوم والتكنولوجيا، وحاجة المجتمع البشري تطوير علم الجزيئات الضخمة (بوليمرات) كثيراً، فانتشر على نطاق واسع إنتاج البوليمرات الصناعية الناتجة عن بلمرة الجزيئات. يمكن أن نذكر من هذه البوليمرات الألياف الصناعية والمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية، والتي تدخل في صناعة الطلاء والأصباغ والمواد العازلة للكهرباء، إضافة إلى صناعات متعددة أخرى.

إنَّ أغلب البوليمرات تمتلك خاصيَّة العزل الكهربائي، كما لا بد من الإشارة إلى أنَّ البوليمرات العضوية تكون منخفضة الكثافة وعازلة حراريَّاً، والكثير

منها يكون شفافاً، إضافةً إلى اتصافها بالمتانة العالية، الأمر الذي يجعلها ذات أهمية كبيرة جداً في مجال الصناعة.

يمكن للبوليمرات أن تتفاعل مع العديد من المركبات الكيميائية، علمًا أن التغيرات الكيميائية الحاصلة تعطي إمكانية تغيير الوزن الجزيئي والبنية الجزيئية، وهذا بدوره يؤدي إلى تغيرات في خواص البوليمر.

2-1-تعريف البوليمرات Definition of polymers

لقد تم اشتقاق الكلمة بوليمر **polymer** من الأصل اليوناني، حيث إن الكلمة **poly** تعني (مُتعدد)، أما الكلمة **mer** فتعني الجزيء، وبذلك فإن البوليمر يعني متعدد الجزيئات، أو متعدد الحلقات الأساسية.

تسمى الجزيء المؤلف من وحدتين أوليتين ديمير Dimer، والمؤلف من ثلاثة وحدات تريمير Trimer، ومن أربع وحدات اسم تترامير Tetramer، ومن خمس وحدات بنتامير Pentamer إلخ.

يُطلق على عملية تحضير البوليمرات اسم البلمرة **polymerization**، وهي عبارة عن عملية ربط الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض لتشكيل البوليمر. أي إن جزيئة البوليمر هي جزيئة كبيرة تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة ترتبط مع بعضها بروابط كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مُرتبطة مع بعضها بصورة خطية، فيدعى البوليمر عندها البوليمر الخطى، وأحياناً أخرى تكون الجزيئية البوليمرية متفرعة، ويدعى هذا البوليمر عندئذ، البوليمر المتفرع، وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمر ذات تركيب مشطي، أو ذات تركيب سلّمي أو متصالب، وقد تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها.

فيُدعى البوليمر المتشابك، ويُطلق على الجزيئه الصغيرة أو الحلقة الأساسية التي تُبنى منها جزيئه البوليمر، اسم المونومير monomer (أحادي الجزيئه). تتعلق خواص البوليمر بنوعية المونوميرات الداخلة في تركيبه، وكيفية ارتباطها ودرجة البلمرة degree of polymerization، التي تُعرف بأنما عدد الوحدات الأولية في سلسلة البوليمر، وهذا يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من خلال ضرب درجة البلمرة بالوزن الجزيئي للوحدة الأولية، ومنه العلاقة الرياضية الآتية:

$$M = n \times m$$

حيث إنَّ:

M : الوزن الجزيئي للبوليمر

n : درجة البلمرة

m : الوزن الجزيئي للوحدة الأولية

3-3-1- تصنیف البولیمرات Classification of polymers

يُوجد طرائق متعددة لتصنيف البوليميرات، يمكن إيراد بعضها:

3-3-1-1- تصنیف البولیمرات اعتماداً على مصادرهها

يمكن تصنیف البوليميرات بعما لمصادرها إلى ثلاثة أصناف أساسية، هي:

أ- البوليميرات الطبيعية :Natural polymers

لذكر منها الحرير والشاء والشعر والقطن، والبروتينات،؛ وهي عبارة عن منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية، علماً أنَّ هذه البوليميرات هي بوليميرات غالبية الثمن، وذلك بسبب صعوبة الحصول عليها.

بــ الـبـولـيمـيرـاتـ الـاصـطـنـاعـيـةـ :Artificial polymers

وهي البوليميرات التي جرى تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة، مثل المطاط والألياف الصناعية، وهي تمثل الغالبية العظمى من البوليميرات.

جــ الـبـولـيمـيرـاتـ الطـبـيعـيـةـ المـعـدـلـةـ :

تضم بعض البوليميرات الطبيعية التي يتم إجراء بعض التعديلات عليها، وذلك إما بتغيير تركيبها الكيميائي من خلال إدخالمجموعات جديدة في البوليمير، أو تغيير بعض المجموعات الفعالة الموجودة فيه، وذلك بتطعيم البوليمير الطبيعي على بوليمر صناعي أو بالعكس.

١-٣-٣-١ـ تـصـنـيفـ الـبـولـيمـيرـاتـ اـعـتـمـادـاـ عـلـىـ الطـبـيعـيـةـ الـكـيـمـيـائـيـةـ لـلـبـولـيمـيرـ
تـصـنـفـ الـبـولـيمـيرـاتـ تـبـعـاـ لـكـوـنـهـاـ بـولـيمـيرـاتـ عـضـوـيـةـ أوـ لـأـعـضـوـيـةـ إـلـىـ ثـلـاثـةـ أـنـوـاعـ
رـئـيـسـيـةـ،ـ هـيـ:

أــ الـبـولـيمـيرـاتـ الـعـضـوـيـةـ :

وهي البوليميرات التي يجري تحضيرها من مركبات عضوية ناجمة عن مصادر عضوية؛ وهذا النوع من البوليميرات هو الأكثر أهمية في الصناعة.

بــ الـبـولـيمـيرـاتـ الـلـاـعـضـوـيـةـ :

وهي التي تتكون عادةً من مركبات لا عضوية، وتشمل هذه البوليميرات مقاومتها العالية للحرارة، وكذلك مقاومتها لتأثير المواد الكيميائية.

جــ الـبـولـيمـيرـاتـ الـمـخـتـلـطـةـ (ـالـعـضـوـيـةـ وـالـلـاـعـضـوـيـةـ)ـ : وهي البوليميرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحتوي على عناصر معدنية، إضافةً إلى وجود مجموعات عضوية أخرى.

٣-٣-٣- تصنیف البولیمیرات من الناحیة التکنولوجیة

يشتمل هذا التصنیف على المجموعات الآتیة، وهي:

أ- اللدائن الناتجة عن التلدن الحراري:

يضمُ هذا النوع من البولیمیرات تلك البولیمیرات التي تتغیر خواصها نتیجة لتأثير درجة الحرارة، حيث تلين مع ارتفاع درجة الحرارة، وتصلب بالانخفاضها. نذكر في هذا المجال الأنواع الآتیة:

١- بولي ستایرین **Polystyrene**

٢- بولي إثيلين **Polyethylene**

٣- بولي بروپيلين **Polypropylene**

ب- اللدائن الناتجة عن التصلب الحراري:

يطرأ على هذه البولیمیرات تغيرات كيميائية عند تسخينها، فيحصل فيها تشابك السلاسل البولیمیرية، وتصبح بعد معاملتها حرارياً غير ذابلة وغير قابلة للانصهار، كما تصبح رديئة التوصيل الكهربائي والحراري.

تُستخدم هذه البولیمیرات في أجهزة العزل الحراري والكهربائي. نذكر من هذه البولیمیرات، راتجات الفینول - الفورم الدهید، وبوريا الفورم الدهید، المیلامین - الفورم الدهید، إضافةً إلى بعض بولي الاسترات المشابكة.

ج- البولیمیرات المرنة المطاطية:

تتميز هذه البولیمیرات بخاصیة الاستطالله، وقابلیتها للتمدد والتقلص، وتعتمد هاتان الظاهرتان على مرولة الجزيئات الطویلة الموجودة في وضعيّات مُلتفة

على بعضها بصورة عشوائية، حيث إن مُعَدَّل المسافة بين نهائِي البوليمير أقلُّ بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئية في الوضعيَّة الممتدة.

من الأمثلة على هذه البوليميرات يمكن أن نذكر المطاط الطبيعي.

د- الألياف:

تصف هذه المنتجات بالقوَّة والمثانة وبالسلسل غير المفُرعة، لكي يُمكّنها ذلك من التراصُّ باتجاه محور الليف، ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيما بينها عالَّية وقدرة على تقبُّل الأصاباغ، ذات قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن التعرُّق، وذلك من أجل تبريد الشحنات المستقرة الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم، ومن هذه البوليميرات يمكننا أن نذكر ما يلي: النايلون، بولي أكريل نتريل والألياف الأكريلية.

هـ- اللاصقات والمواد الطلائية:

تُستخدم هذه المنتجات في طلي السطوح ولصقها، ولذلك كأمثلة على ذلك الصمغ العربي والصمغ الحيواني والمطاط الطبيعي وغيرها.

٤-٣-٤- التصنيف الكيميائي ونق ميكانيكية تفاعل البلمرة
يمكننا تبعًا لهذا التصنيف أن نعرض الأنواع الآتية:

أ- البوليميرات ذات النمو المتسلسل:

وهي البوليميرات التي يتمُّ فيها الارتباط بين جزيئات المونومير؛ وذلك نتيجة لانفتاح الروابط المزدوجة الموجودة فيها، إما على شكل جذور حرّة، أو على شكل شوارد Ions، حيث تُسمى البوليميرات التي يتمُّ تحضيرها بهذه الطريقة بوليميرات الضم أو الإضافة *Addition polymers*.

بـ- البوليميرات ذات النمو الخطي:

يُعرف هذا النوع من البلمرة ببلمرة التكافُف، أما البوليميرات الناتجة عن هذه البلمرة تُعرف ببوليميرات التكافُف.

كما أنَّ هناك تصنیفات أخرى للبوليميرات تعتمد في معظمها على الشكل البنائي لجزئيات البوليميرات، ونوع البوليميرات وتجانسها.

وهكذا يمكن القول إنَّ البوليميرات هي عبارة عن جزيئات كبيرة تتالف من وحدات متكررة *repeating units*.

يعرض الجدول (1-1) بعض الأمثلة على المونوميرات مع الوحدات المتكررة الناتجة عنها، حيث نلاحظ في الأمثلة المعروضة في هذا الجدول أنَّ السُّتَّة الأولى منها تكون وحداتها المتكررة مُحتوية على العدد نفسه من الذرات الموجودة في مونوميراتها، بينما نلاحظ في المثالين الآخرين أنَّ ذرات الوحدات المتكررة تكون أقلَّ مما هي عليه في مونوميراتها، وذلك بسبب الناتج الشانوي لعملية البلمرة؛ ولذلك تُصنَّف الأمثلة السُّتَّة الأولى ضمن ما يُسمَّى بـ بوليميرات الإضافة، أما المثالان الآخرين فيُصنَّفان ضمن بوليميرات التكافُف.

يعتمد تركيب البوليميرات على نوع المونومير المستعمل، علمًا أنَّ جميع البوليميرات الصناعية مُحضرَة أساساً من المونوميرات، وهذا يعني أنَّ هناك وحدة كيميائية معينة تتكرر عدَّة مرات في تركيب البوليمير، ويُشار إلى هذه الوحدة بالوحدة المتكررة أو الوحدة التركيبية للبوليمير.

٤-١- أنواع البلمرة للبلمرة أنواع، وهي الآتية:

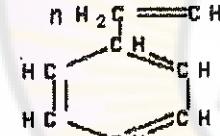
أ- البلمرة الجذرية Radical polymerization

ب- البلمرة الشاردية Ionic polymerization

جـ- الكائف المتعدد poly-condensation

ستقوم بدراسة كلٍ من هذه الأنواع في الفصول اللاحقة.

الجدول (1-1): بعض الأمثلة على المونوميرات مع الوحدات المتكررة الناتجة عنها

المونومير	الوحدات التركيبية	البوليمير الناتج
الإيتيلين	$n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
تترالور الإيتيلين	$n \text{CF}_2=\text{CF}_2 \longrightarrow$	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$
ستايرين	$n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \right]_n$
بيغيل مينا أكريلات	$n \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}} \longrightarrow$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \right]_n$
بوتادين	$n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$
أوكسيد الإيتيلين	$n \text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$

لتحليل الغليوكول	$n \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$
البروبيلين	$\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \longrightarrow$	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_n$
كلور الفينيل	$n \text{ H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl} \longrightarrow$	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})- \right]_n$
اكرييل نتريل	$n \text{ H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \longrightarrow$	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N})- \right]_n$



الفصل الثاني

البلمرة الجذرية

Radical polymerization



البلمرة الجذرية

Radical polymerization

١-٢- مقدمة

تجري عملية البلمرة الجذرية وفق آلية مُتسلسلة chain mechanism، حيث يحصل في أثناء هذه العملية لكل هجوم ابتدائي initial attack تشكّل جدر حرّ جديد، تنضمُ إليه جزيئات مُعدّلة جديدة، أي إنَّ السلسلة الحركيّة تحوّل إلى سلسلة ماديّة

٢- المراحل الأساسية للبلمرة الجذرية

تتألف آلية البلمرة الجذرية من المراحل الأساسية الآتية، وهي:

١-٢-٢ مرحلة التحريرض Initiation reaction

٢-٢-٢ تفاعل غُلوُّ السلسلة Chain propagation reaction

٣-٢-٢ انقطاع السلسلة Termination reaction

٤-٢-٢ انتقال المركز التنشيط Active center transfer

١-٢-١ مرحلة التحريرض

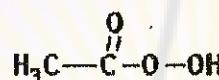
تلخص مرحلة التحريرض بتشكلِ الجذور الحرّة في الجملة المتفاعلة، التي يمكن أن تولد، إما بتأثير الحرارة (التحريرض الحراري)، أو بتأثير الضوء (التحريرض الضوئي)، أو تحت تأثير الإشعاعات الحرّضة (التحريرض الإشعاعي)، إضافةً إلى التحريرض عن طريق المواد المحرّضة الكيميائية، وهذا ما يطلق عليه اسم التحريرض بالمواد الكيميائية.

تُعد عملية التحرير بالمواد الكيميائية من أفضل الطرائق وأكثرها استخداماً، كما أنها أقل كلفة. أما أهم المواد المحرّضة وأكثرها استخداماً، فهي فوق الأكاسيد، وهيدرو فوق الأكاسيد، ومركبات الأزو والديازو وأسيتيلات فوق الأكاسيد. نذكر هنا بعض الأمثلة على ذلك:

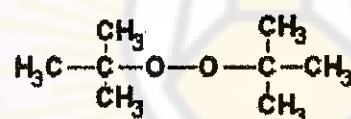
1- فوق أوكسيد الأسيتيل:



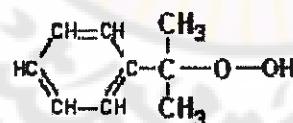
2- هيدرو فوق أوكسيد الأسيتيل:



3- فوق أوكسيد البوتيل الثالثي:



4- هيدرو فوق أوكسيد الكومول :

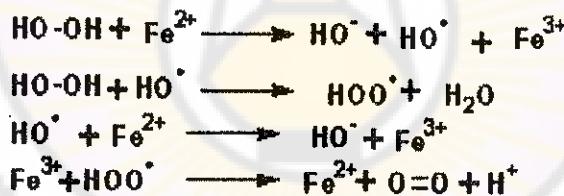


يتوقف اختيار المادة المحرّضة، وقبل كل شيء على انحلاليتها (ذوبانيتها) في المونومير أو في محلل المستخدم، وعلى درجة الحرارة التي يمكن عندها بلوغ سرعة معينة، للحصول على الجذور الحرّة. تترواح قيمة طاقة التشطيط

(التفعيل) لعملية البلمرة ما بين 110 و 165 كيلو جول/مول، أي: (- 110 Kj/mole 165). ينضمُ الجدر الحرُّ المتشكّل نتيجة تفكُّك جزيئه المادة الخرّضة إلى الرابطة المزدوجة (المضاعفة) في الجزيئه المونوميرية، ويتشكّل مركز نشيط نتيجة لارتباط الجدر الحرُّ الناجم عن تفكُّك المادة الخرّضة بالجزيئه المونوميرية، ثم يبدأ بعد ذلك التفاعل التسلسلي الآتي:



ولتسهيل عملية تفكُّك المادة الخرّضة وتخفيف طاقة تنشيط مرحلة التحريرض، يتمُ استخدام جل الأكسدة والإرجاع. نعرض فيما يلي مثلاً على عملية التحريرض باستخدام جلة (أكسدة - إرجاع) تفاعل الماء الأوكسيجيني H_2O_2 مع ملح الحديد ثانوي التكافؤ (Fe II)، وفق ما يلي:

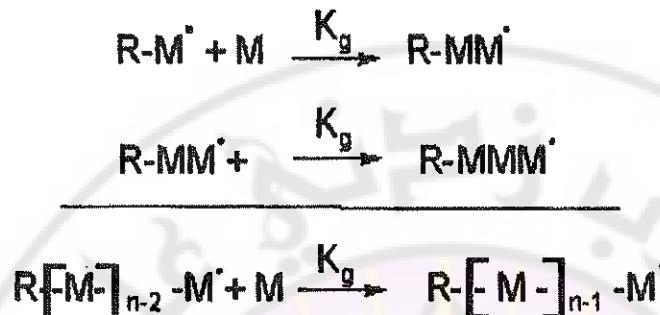


تُستخدم معظم جل الأكسدة والإرجاع من أجل تحريرض البلمرة في الجمل المائية والمستحلبة، وتجري عملية التحريرض في الأوساط العضوية بفوق أوكسيد أسيتيل، واستخدام المركبات الأمينية كمواد مُرجعة.

2-2-2- مرحلة غُوّ السلسلة

تلخص مرحلة غُوّ السلسلة بعملية الانضمام المتنالي للجزيئات المونوميرية إلى المركز النشيط الذي تم تشكُّله في مرحلة التحريرض، مع انتقال للمركز

الذي تشكّل في مرحلة التحرير؛ مع انتقال للمركز النشيط (الفُعال) إلى نهاية السلسلة، تبعاً للمعادلة الآتية:



تتميز هذه المرحلة بطاقة نشيط أصغرية تتراوح ما بين 20 و 40 كيلو جول لكل مول (20- 40 kJ/mole)، وسرعة تفاعل كبيرة، وذلك من أجل معظم المونومرات، أي: $kg=10^2-10^4 \text{ l/mole/sec}$

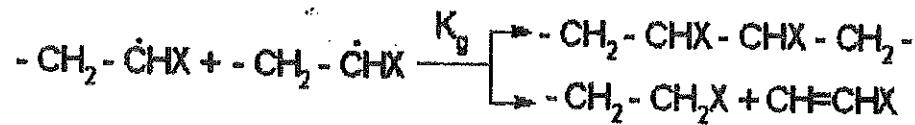
حيث إنَّ:

Kg : هو ثابت سرعة التفاعل

3-2-2- مرحلة انقطاع السلسلة

أما القطاع السلسلة فيحدث نتيجة لاختفاء المراكز النشطة، وتتراوح طاقة تفعيل تفاعل انقطاع السلسلة ما بين 17 و 18 كيلوجول لكل مول (17 – 18 Kj/mole).

يمكن حصول انقطاع السلسلة عند أي طول للجذر الحر؛ وهذا يؤدي من حيث النتيجة إلى الحصول على سلاسل بوليميرية مختلفة الطول، ويتم ذلك نتيجة للتآثير المتبادل بين جذري بوليميريين، وذلك عن طريق التزاوج أو التنسيق فيما بينهما، وفق المعادلة الآتية:



كما يمكن أن يحصل الانقطاع أيضاً نتيجة للتآثر المتبادل بين الجذور الحرّة والمواد ذات الكثافة الجزيئية المنخفضة، التي يمكن أن تكون موجودة في الجملة (مواد مُحرّضة، مواد مُخملة، وغيرها)، والتي يمكن أن تشتراك مع الجذور البوليميرية الحرّة، إما بتفاعلات التزاوج أو بالتنسيق فيما بينها.

يكون عادةً زمن بقاء (عمر) أو حياة الجذور البوليميرية الحرّة صغيراً جداً، ويتراوح ما بين 10^{-9} و 10^{-6} جزء من الثانية، علماً أنَّ هذا الزمن يزداد مع انخفاض درجة الحرارة وزيادة لزوجة الوسط، وذلك نتيجةً لتناقص حرّكيّة الجذور البوليميرية الحرّة، والانخفاض سرعة انقطاع السلسلة.

2-2-4- مرحلة النقال المركز النشيط

يحصل النقال المركز النشيط عن طريق اقتلاع ذرة أو مجموعة من الذرات من أية جزيئة بواسطة الجذر البوليميري الحرّ الذي يتحول بدوره إلى جزيئة مُشبعة التكافؤ، ويتشكل جذر حرّ جديد يقوم بتنمية السلسلة النشطة. تحدث عملية النقال المركز النشيط بإحدى الآليات الآتية، وهي:

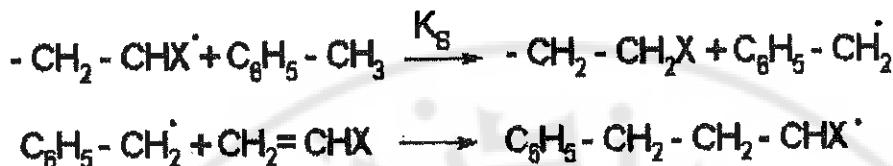
1- إما على حساب الجزيئة المونوميرية، أي:



جزيءة المولومير جذر البوليمير الحرّ

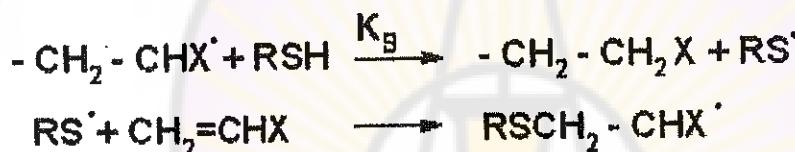
((فينيل إسيتات))

2- أو على حساب جزيئه المخل (المذيب) المستخدم، فمثلاً عند استخدام التولوين، كمادة مذيبة نجد ما يلي:



بداية سلسلة جديدة

3- أو على حساب جزيئات لمواد خاصة تمت إضافتها إلى الوسيط (مواد منظمة)، مثل المركبات،



يتوقف غلو السلسلة المادية عند التأثير المتبادل ما بين الجذر البوليمرى النامي والجزئية المسئولة لانتقال المركز الشيطة، أي إن الكتلة الجزئية للبوليمر المشكّل تتناقص؛ وفي أثناء ذلك تبقى السلسلة الحركية موجودة.

3-2- الطرائق المعتمدة في إجراء البلمرة الجذرية

تجري البلمرة الجذرية بصورة رئيسية باستخدام طريقة البلمرة في وسط من المونومير (أي البلمرة في الكتلة)، وفي وسط من المذيب، كما تجري يمكن أن في المستحلب وفي المعلق، وكذلك في الطور الغازي، وبالتالي فإن البلمرة يمكننا إجراؤها في الجمل التجانسة homogeneous systems، وفي الجمل غير التجانسة أيضا heterogeneous systems.

2-3-1- البلمرة في وسط المونومير

تُجري هذه العملية دون استخدام مُذيب مع جملة المواد الداخلة في عملية البلمرة، وهذا يؤدي إلى عدم اتساخ البوليمر الناتج، إلا أنَّ العملية ككل يصعب ضبطها والتَّحكُّم بها، وذلك بسبب ارتفاع درجة حرارة الوسط في أثناء البلمرة. إضافةً إلى ذلك تزداد لزوجة الوسط في أثناء عملية البلمرة، الأمر الذي يؤدي إلى صعوبة تصريف الحرارة المنطلقة، والتي تسبِّب بدورها ارتفاع درجة الحرارة في بعض الوسط، أي إنَّ البلمرة تُجري في جميع نقاط الجملة تحت درجات حرارة مختلفة، وهذا يؤدي إلى تحطيم البوليمر الناتج في بعض نقاط الوسط. كما أنَّ هناك احتمال حدوث تفاعلات التقال المركز النشيط، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين بوليمر غير مُتجانس من حيث الكثافة الجزيئية. يمكن معالجة ذلك بإجراء عملية البلمرة بسرعة بطيئة وفي حجم غير كبير نسبياً.

تمتاز هذه الطريقة بأنه من الممكن الحصول على البوليمر بشكل الوعاء نفسه، الذي تُجري فيه عملية البلمرة، دون الحاجة إلى أية معالجة إضافية.

2-3-2- البلمرة في المخلول

تصف هذه الطريقة بعدم ارتفاع درجة حرارة بعض النقاط في وسط التفاعل، إذ إنَّ المخلَّ (المذيب) المستخدم لإذابة المونوميرات يقوم بامتصاص الحرارة الناتجة عن تفاعل البلمرة، كما أنَّ وجود المخلَّ يُسهل عملية خلط المواد المتفاعلة، وبذلك يُعدُّ من لزوجة الوسط. إلا أنَّ وجود المخلَّ في وسط التفاعل يؤدي في معظم الأحيان إلى تلوُّث البوليمر الناتج ببقايا المخلَّ، التي

يصعب تخلصه منها. كما أنَّ معظم المخلات تؤدي دوراً مُهماً في تفاعلات المركز النشيط، وهذا يُسبِّب انخفاضاً في الكتلة الجزيئية للبوليمير.

تجري عملية البلمرة في المحلول عبر طريقين، الأولى يدخل فيها مع المونومير مُحلٌ يذوب فيه المونومير والبوليمير معاً، أما محلول البوليمير الناتج في الذيب فُيستخدم على حاله (الطلاء والورنيش)، أو يُفصل بالترسيب أو بتبخير المخل. أما الطريقة الثانية فُيستخدم فيها مُحلٌ يذوب فيه المونومير، من دون البوليمير الناتج، الذي يتربَّس بعد تشكُّله مباشرةً.

3-3-2 البلمرة في المعلق

تُستخدم البلمرة في المعلق لتحضير البوليميرات المختلفة، مثل بولي كلور الفينيل و بولي الستايرين و بولي ميتيل ميتاكريلات و بولي خلات الفينيل. تُسمى هذه الطريقة أيضاً البلمرة الحبيبية. تحصل في هذه الطريقة بعثرة المونومير في الماء إلى قطرات صغيرة يتراوح قطرها ما بين 0.01 و 0.5 سنتيمتر ($0.01-0.5\text{ cm}$)، ويتم تثبيت المعلق إما باختلط الميكانيكي أو بإضافة مواد تمنع تكثُّل وتكتُّس هذه قطرات، مثل الجيلاتين وميتيل السيلولوز وبولي الغول الفينيلي، وبعض الكهروليبيات والمركبات اللاعضوية التي لا تذوب في الماء (كالكاژولين)؛ وهو عبارة عن سيليكات المغنيزيوم و هيدروكسيد الألミニوم، و البيلون.

من أهمّ مُحاسن هذه الطريقة و ميزة أنها سهولة التخلُّص من الحرارة المنتشرة من التفاعل، إلا أنَّ البوليمير الناتج يكون مشوباً ببقايا المواد المثبتة، لذلك يجب غسله ثم تجفيفه.

٤-٣-٤- البلمرة في المستحلب

تُعدُّ البلمرة الاستحلابية من أهمُّ الطرق المتبعة للحصول على البوليمرات. يُستخدم في هذه الطريقة عادةً الماء كوسط بعثرة للجملة وأنواع مختلفة من الصابون كعوامل استحلاب، كما تُستخدم من أجل تحريض عملية البلمرة في أغلب الأحيان مُحرّضات ذُوابة في الماء، إضافةً إلى جمل الأكسدة والارجاع. تكمن أهميّة استخدام عوامل الاستحلاب في خفض التأثير السطحي على حدود الفصل الطوري. يضاف أحياناً منظمات regulators على عمليّة البلمرة، ويتضاف أيضاً محاليل موقبة buffer (مثل ثاني الكربونات والخلات والفوسفات)؛ وذلك من أجل الحافظة على قيمة pH الوسط في أثناء عملية البلمرة، لأنّها تؤثّر على كلِّ من ثبات المستحلب وحركيّة البلمرة. تميّز البلمرة في المستحلب عن غيرها من الطرق بأنّها تجري بسرعة كبيرة جداً وتحت درجات حرارة منخفضة، كما تُمكّنا من الحصول على بوليمرات ذات كتل جزيئية كبيرة، وتوزّع غير واسع من حيث الكتل الجزيئية. إلا أنَّ هذه الطريقة بعض المساوى، لذّكر منها ضرورة إزالة بقايا عوامل الاستحلاب وكميّات كبيرة من مياه الصرف، أي إنَّ عملية تنقية البوليمر هي عملية صعبة.

ملاحظة:

من أجل زيادة ثبات المستحلبات يتضاف أحد عوامل الاستحلاب، مثل أملاح حمض الزيت وحمض النخيل، أو صمغ الصنوبر أو أملاح الصوديوم للحموض

السلفونية، مثل الخل الصوديومي لثاني إيزوبوتيل نفتالين أحادي حمض السلفونيك.

2-3-5- البلمرة في الطور الغازي

تُستخدم المونوميرات في أثناء البلمرة في الطور الغازي في حالتها الغازية (كالإيتيلين مثلاً). تجري عملية البلمرة بهذه الطريقة تحت ضغط عال، ويُستخدم الأوكسجين أو أحد المركبات فوق الأوكسيدية كمواد محضّرة.

تجربة (1-2): البلمرة الجذرية لميثيل ميتاكريلات في وسط من المونومير عند درجات حرارة مختلفة

أ- الغاية من التجربة:

تحديد تأثير درجة الحرارة في سرعة عملية البلمرة وتقدير طاقة التنشيط الإجمالية للعملية.

ب- المواد والأدوات الالزمة:

ميثيل ميتاكريلات، فوق أوكسيد البنزوئيل، تولوين، إيتر بترول أو هكسان، غاز خامل، ثنائية أنايبس ذات فتحات مصنفة سعة 25 ملي ليتر، أربعة منظمات حرارية (ترموستات)، منظم عند درجات الحرارة: 60، 65، 70، 75 درجة مئوية، ثنائية بياشر سعة 100 ملي ليتر، قمع بوختر، قضبان تحريك زجاجية، فرن تجفيف.

ج- خطوات العمل الأساسية

1- إجراء عملية البلمرة الجذرية لميثيل ميتاكريلات عند درجات حرارة مختلفة.

2- حساب مردود البوليمر بالطريقة الوزنية.

3- تقدير طاقة التنشيط الإجمالية لعملية البلمرة.

د- الإجراء التجريبي:

تعتمد الطريقة الوزنية في حساب مردود البوليمر على فصله من الوسط التفاعلي عن طريق تروسيبه بوساطة إيتر البنزول أو الهكسان أو الهبتان، حيث إن هذه المذيبات تستطيع إذابة المونومير دون البوليمر. يُجمع البوليمر على شكل راسب، ويفصل بالمادة المرسبة نفسها، ثم يجفف بعد ذلك عند درجة الحرارة 50°C - 60°C في فرن التجفيف حتى ثبات الوزن، الذي يتم تحديده بدقة على ميزان حساس. يتم تقدير سرعة تفاعل البلمرة عن طريق تحديد درجة تحول المونومير حتى اللحظة المحددة من الزمن. تُحسب ثوابت سرعة تفاعلات البلمرة عن طريق قيم سرعة تفاعلات البلمرة عند درجات حرارة مختلفة. يجري تقدير طاقة التنشيط الإجمالية لعملية البلمرة من خلال رسم منحنيات العلاقة ما بين ثوابت السرعة ودرجات الحرارة.

من أجل تحضير محلول ذي التركيز 0.3% من المادة المحرّضة في المونومير، فإننا نأخذ في وعاء زجاجي 3 غرامات من ميتاكربيلات و 0.09 غرام من فور أو كسيد البنزوتييل. توزّع الكمية المحضرّة بالتساوي في كل الأنابيب ذات الفتحة المصنفة (3 ملي ليتر تقربياً في كلّ أنبوب). يضاف إلى كلّ أنبوب 3 ملي ليتر من التولوين، ويُقرقر فيها غاز الآزوت لمدة خمس دقائق. يُغمس في كلّ منظم حراري (ترموستات) أنبوباً اختبار، ويتم الشروع بمرحلة عملية البلمرة بالعين المجردة عن طريق زيادة لزوجة وسماكة وسط التفاعل،

وعندما يصبح الوسط التفاعلي شبيهاً بالسائل النرجي تُسحب الأنابيب من داخل المنظمات الحرارية، ويُسجل زمن انتهاء عملية البلمرة في كلّ أنبوب. تُسكب بعد ذلك محتويات كلّ أنبوب في وعاء زجاجي (بيشر) مليء بـإيترو البترول (40-50) ميلي ليتر، وذلك من أجل توسیب البوليمر. يتم غسل الراسب البوليمر بـإيترو البترول فوق قمع بوخنر. يُنقل البوليمر بعد ذلك إلى زجاجة ساعة موزونة بصورة مُسبقة، ويُجفف في فرن التجفيف حتى ثبات الوزن.

تُسجل نتائج التجربة في الجدول الآتي:

مودود البوليمر		زمن البلمرة τ	درجة حرارة البلمرة C	كتلة المونومير g
%	g	min.		

٥- تقويم النتائج و الحسابات:

تُحسب سرعة تفاعلات البلمرة τ ، مقدّرة بـ:

اعتماداً على النتائج المسجّلة في الجدول السابق عند درجات الحرارة المختلفة من العلاقة الآتية:

$$V = \frac{\chi_{pM} \times 1000}{\tau M_M \times 60 \times 100}$$

حيث إن:

χ : مردود البوليمر خلال الفترة τ , مقدراً بالنسبة المئوية.

p_M : الكتلة النوعية للمونومير, مقدراً بـ: g/ml

M_M : كتلة مول واحد من المونومير, مقدراً بـ: g/mole

τ : زمن عملية البلمرة, مقدراً بالدقيقة.

يتُم حساب قيم ثوابت سرعة تفاعلات البلمرة عند كل درجة حرارة من العلاقة الآتية:

$$\text{Log } K = \log V - [0.5 \log [I] + \log [M]] \quad \text{أو } K = V / [I]^{0.5} [M]$$

يُحسب تركيز المادة الحرّضة $[I]$ والمونومير $[M]$, مقدراً بـ: mole/l، استناداً إلى العلاقة الآتية:

$$[I] = G_I \times 1000 / V M_I$$

$$[M] = G_M \times 1000 / V M_M$$

حيث إن:

G_I , G_M : هما كتلة المادة الحرّضة وكتلة المونومير على الترتيب, مقدارين بالغرام.

M_I , M_M : هما على الترتيب كتلة مول واحد من المادة الحرّضة, مقدراً بـ: g/mole، وكتلة مول واحد من المونومير مقدراً بـ: g/mole

V- الحجم الإجمالي للمزيج التفاعلي، مقداراً بالميلي ليتر.
 تُحدَّد بعد ذلك قيم لوغاريتم ثوابت سرعة التفاعلات $\ln k$ من أجل ثلاثة
 قيم لدرجة الحرارة، ثم يُرسم الخطُّ البياني الذي يُعبِّر عن العلاقة الآتية:

$$\ln K = \frac{1}{T} \times 10^3 (K^{-1})$$

فيكون ظُلُّ الزاوية α التي يصنعها المستقيم الناتج مع محور الفواصل مُساوياً
 R أو: $E = \text{tg } \alpha \times R$ ، حيث إنّ $R = 8.314 \text{ J/mole.K}$
 تجربة (2-2): بلمرة ميتيل ميتا كريلات وفق الآلية الجذرية بطريقة البلمرة في
 المعلق

أ- الغاية من التجربة:

هدف التجربة إلى بلمرة ميتا كريلات في المعلق بوجود فوق أوكسيد
 البنزوئيل، وتحديد محتوى بقايا المونومير في البوليمر.

ب- المواد والأدوات الالزمة:

ميتيل ميتا كريلات، فوق أوكسيد البنزوئيل، بولي الفولفينيلي، رباعي
 كلور الكربون (أو الكلورفورم)، ماء مُقطّر، $KBrO_3$ ، محلول KI
 تركيزه 10%， حمض كلور الماء كثافته ($d = 1.19 \text{ g/cm}^3$)، محلول
 $Na_2S_2O_3$ ، حوجلة مُتطاولة ذات فوهتين سعة 250 ميلي ليتر، خلاط
 ميكانيكي، مُبرد عكوس ذو انتفاخات، بيسور سعة 100 ميلي ليتر، بيسور سعة
 1000 ميلي ليتر، سخانة كهربائية، فرن تجفيف، قمع بوخر، ثلاث حوجلات
 مخروطية الشكل ذات فتحات مُصنفة سعة 500 ميلي ليتر، زجاجة ساعة.

ج- خطوات العمل الأساسية: تجربة تبعاً للخطوات الرئيسية الآتية:

1- إجراء بلمرة ميتاكريلات في المغلق.

2- تعين محتوى بقايا المونومير في البوليمير بالطريقة اليودومترية.

د- الإجراء التجاري:

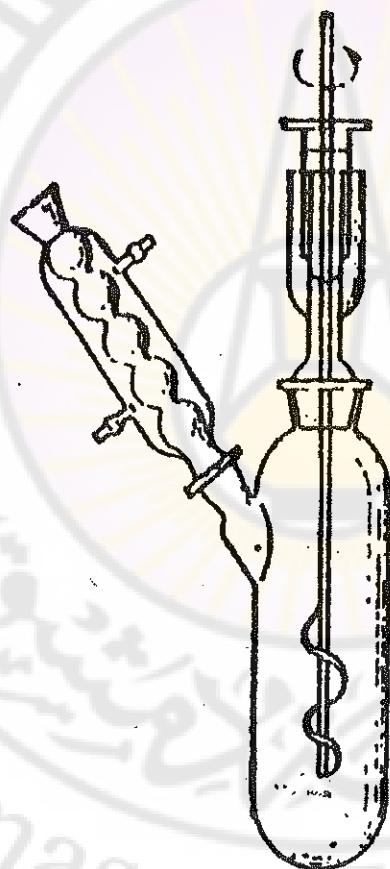
يُركب الجهاز الموضح في الشكل (1-2)، ويوضع في الحوجلة المطاولة 0.4 غرام من بولي الغول الفينيلي و 60 ملي ليتر من الماء المقطّر. تغمس الحوجلة في حمام مائي عند درجة الحرارة 70 درجة مئوية، مع التحريك المستمر حتى ذوبان بولي الغول الفينيلي بصورة عامة.

بعد ذلك يتم وضع 10 غرامات من ميتاكريلات و 0.15 غرام من المادة المحرّضة في بيسير سعته 100 ملي ليتر، ثم يُحرك بعد ذلك حتى ذوبان المادة المحرّضة في كتلة المونومير. يضاف بعد ذلك محلول المادة المحرّضة في المونومير إلى محتويات الحوجلة المطاولة. يُشغّل الخلط الميكانيكي، بحيث تكون سرعته معتدلة وتسمح بتوسيع قطرات المونومير بصورة متناظمة في داخل كتلة الجملة المتفاعلة. ترفع بعد ذلك درجة حرارة الحمام المائي حتى درجة الحرارة: $C = 80 \pm 3$ ، وتنمّي متابعة عملية البلمرة لمدة ساعتين ونصف.

بعد انتهاء عملية البلمرة تُبرد الحوجلة مع محتواها، مع الاستمرار بالتحريك حتى درجة حرارة الغرفة، يُوقف بعدها الحراك ويتم الشروع بعزل البوليمير عن محلول؛ وذلك من خلال ترشيحه على قمع بوخر. يُغسل البوليمير عدّة مرات بالماء المقطّر، ويُجفف عند درجة الحرارة: ($50 - 60^{\circ}C$).

يجري تحديد النسبة المتبقية من المونومير في البوليمير وفقاً للطريقة الآتية:

تُؤخذ ثلاثة حوجلات مخروطية الشكل ذات فوهات مصنففة، ونُوضع في
التيين من هذه الحوجلات كمية من البوليمر، موزونة بدقة (1-2 غرام)، ثم
يضاف إليها 20 ملي ليتر من رباعي كلور الكربون أو الكلوروفورم. أما في
الحوجلة الثالثة فيتم وضع 20 ملي ليتر من رباعي كلور الكربون فقط، دون
أن نُوضع عينة بوليمرية، وذلك بهدف إجراء التجربة الخالية (التجربة
الشاهدية) .blank sample



الشكل (1-2) : جهاز إجراء البلمرة الجذرية في المخلول المعلق

بعد الانتهاء من ذوبان العينات البوليميرية يوضع في كل حوجلة 50 ملي لتر من محلول برومات وبروميد البوتاسيوم، الذي يحتوي على 1.666 غرام من KBrO_3 ، و 5.939 من KBr في 1000 ملي لتر من الماء المقطر، ثم يضاف إلى ذلك 10 ملي لتر من حمض كلور الماء المرکز. تُسْدَى الحوجلات الثلاث بواسطة سدادات مصنفة وثرج بحدار، ثم تترك لمدة 20 دقيقة تحت ضوء ساطع. يوضع بعد ذلك في كل حوجلة وبصورة سريعة 10 ملي لتر من محلول يود البوتاسيوم KI تركيزه (10%). يحرّك جيداً، ثم يوضع في كل حوجلة 150 ملي لتر من الماء المقطر. تغيير محتويات الحوجلات الثلاث (أي اليود المنطلق) بواسطة محلول تيوکبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ حتى زوال اللون؛ مع التبيه إلى ضرورة إضافة بعض قطرات من مطبوخ النشاء الخضر حديثاً. يتم حساب النسبة المتبقية من ميتابكريلات من البوليمير كنسبة مئوية من خلال استخدام العلاقة الآتية:

$$X = (a-b) \times k \times 0.0079 \times 100 / 159.9 \times g$$

حيث إنَّ

a: حجم محلول تيوکبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ذي العيار (0.1N)، المستهلك لمعيرة التجربة الشاهدة، مقدراً بالملي لتر (ml).

b: حجم محلول تيوکبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ذي العيار (0.1N) المستهلك لمعيرة العينة البوليميرية، مقدراً بالملي لتر.

k: عامل تصحيحي على عيار محلول المعاير من تيوکبريتات الصوديوم ذي العيار (0.1N).

0.0079: كمية البروم المكافئة لميلي ليتر واحد من محلول تيوکبريتات الصوديوم ذي العيار (0.1N)، مقدراً بالغرام.

159.9: القيمة النظرية للعدد (الرقم) البرومي لتيتيل ميتاكربيلات.
g: كتلة العينة البوليمرية المدروسة، مقدراً بالغرام.

ملاحظة: إنَّ الرقم البرومي هو كمية البروم (مقدراً بالغرام) التي ترتبط بـ 100 غرام من المادة العضوية.

تجربة (3-2): البلمرة الجذرية للستايرين وفق الطريقة الاستخلالية

أ- الغاية من التجربة:

إجراء البلمرة الاستخلالية للستايرين بوجود فوق كبريتات الأمونيوم وتحديد تغير مردود البوليمر مع مرور الزمن.

ب- المواد والأدوات الازمة:

ستايرين، فوق كبريتات الأمونيوم، ماء مُقطر، حمض كلور الماء ذو الكثافة: (d=119g/cm³)، كاشف كاوفمان، تيوکبريتات الصوديوم Na₂S₂O₃، حوجلة كروية القاعدة وتلالية الفوهات ذات سعة 250 ملي ليتر، خلاط ميكانيكي، مبرد عكوس ذو التفاخات، حوجلة مخروطية الشكل ذات فوهة مصنفة سعتها 500 ملي ليتر، ماصة بحجم 5 ملي ليتر، مُنظم حراري، قمع بوختر، فرن تجفيف، مقاييس مُدرج سعته 25 ملي ليتر، سحاحة.

ج- خطوات العمل:

عند القيام بالتجربة تقوم بالخطوات الأساسية الآتية:

1- إجراء عملية البلمرة الاستخلالية.

2- تحديد كمية المونومير الحرّ في عينات مختلفة من المزيج التفاضلي بطريقة كاوفمان.

د- الإجراء التجاري:

يوضع في حوجلة ثلاثية العنق (الشكل 2-2)، 100 ميلي ليتر من الماء المقطر، ويداب فيها 0.7 غرام من فوق كبريات الأمونيوم، ثم يضاف إليها 30 غراماً من الستايرين. يُشغّل الخلط الميكانيكي بعد أن يمرّ ماء التبريد عبر المبرد العكوس. تُسخّن الحوجلة على حمّام مائي عند درجة الحرارة (70°C)، بحيث تؤخذ بعد كلّ ساعة من لحظة بدء التفاعل ب بواسطة الماصة، عينة حجمها 2 ميلي ليتر من المزيج التفاضلي؛ وذلك من أجل تحديد مستوى الستايرين.

يتمُّ بعد ذلك رفع درجة حرارة الحمّام المائي حتى الدرجة (80°C)، مع الاستمرار على أخذ العينات. يستمرُّ تفاعل البلمرة لفترة زمنية تتراوح بين 5 ساعات إلى 6 ساعات، وعند انتهاء التفاعل يضاف إلى الحوجلة 10 ميلي ليتر من حمض كلور الماء، حيث يحصل تكثيل البوليمر مع متابعة التسخين والتحريك. يُوشّح البوليمر المتشكل (بولي الستايرين) على قمع بوعن، ويُغسل بالماء عدة مرات، ويُجفّف عند درجة الحرارة (60°C-65°C).
يُحدّد محتوى الستايرين في العينات البوليمرية الماخوذة باستخدام كاشف كاوفمان.

هـ تحضير كاشف كاوفمان:

يحضر هذا الكاشف بإذابة 130 غراماً من بروميد البوتاسيوم في 1000 ميلي ليتر من الغول الميتيلى. يُوشّح الخلول ويضاف إليه 5.1 ميلي ليتر من البروم،

ويترك لمدة 15 يوماً. تؤخذ حوجاتان مخروطيتان الشكل، ونوضع في كلٍ منها عينة حجمها 2 ميلي ليتر من المستحلب، ويُصبُّ فوقها 50 ميلي ليتر من كاشف كاففمان. تُرتجُّ وتُمزج جيداً، ثم تُترك جانبياً لمدة 10 - 15 دقيقة. يضاف بعد ذلك بوساطة مقاييس مدرج 20 ميلي ليتر من محلول يود البوتاسيوم ذي التركيز 10%， ثم يمدد المزيج إلى ضعفي حجمه بالماء المقطر، ويُخلط جيداً. بعد مرور 15 دقيقة يُعاير اليود المتحرر بوساطة محلول تيوکبريتات الصوديوم؛ عياره 0.1N.

يتم في الوقت نفسه؛ وباتباع الخطوات نفسها، إجراء التجربة الحالية (أي دونأخذ عينة من المستحلب).

هـ- النتائج والحسابات:

يتم حساب محتوى المستاييرين (كتسبة متولدة) استناداً إلى العلاقة الآتية:

$$X = (a-b) \times k \times 0.0052/g$$

حيث إنَّ:

a: حجم محلول تيوکبريتات الصوديوم (0.1N) المستهلك في معايرة التجربة الحالية، مقدراً بالميلي ليتر.

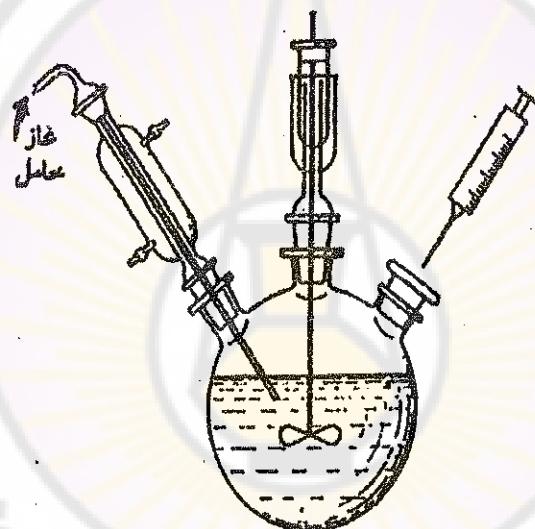
b: حجم محلول تيوکبريتات الصوديوم (0.1N) المستهلك في معايرة العينة البوليمرية، مقدراً بالميلي ليتر.

k: عامل تصحيحي على عيار محلول المعاير من تيوکبريتات الصوديوم (0.1N).

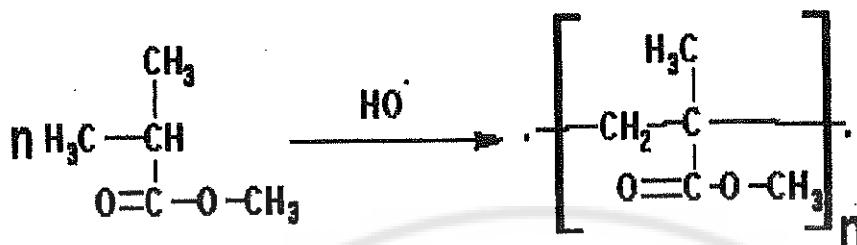
g: كتلة المستاييرين الموجودة في الحجم المأخذ من العينة المستحلبة، مقداره بالغرام.

0.0052: قيمة تُعبر عن كتلة المستاييرين المكافئة ليلي ليتر واحد من محلول تيو كبريتات الصوديوم ($0.1N$).

استناداً إلى النتائج التي يتم الحصول عليها تقوم برسم المحننات الحركية لتأثير محتوى المستاييرين مع زمن سير التفاعل، ويُحدّد مردود البوليمر خلال الأزمة التي تم قياسها.



الشكل (2-2): الجهاز المستخدم في بلمرة المستاييرين وفق الطريقة الاستحلابية
تجربة (4-2): تحضير بولي ميتاكربيلات من تفاعل الفينول مع فوق
كبريتات الأمونيوم
أ- معادلة التفاعل:
يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



بـــ المواد والأدوات الالازمة: ميتيل ميتاكريلات، ماء مقطّر، فوق كبريتات الأمونيوم، حوجلة ذات ثلاث فوهات كروية الفعر مجهزة بخلاط وسدادة لاحكام الإغلاق، ومبرد عكوس وميزان حرارة وحمام مائي، قمع بوخر، حوجلة سطحية الفعر سعتها 200 ملي ليتر، منظم حراري (ترموستات).

جـــ الإجراء التجريبي:

يتم تركيب جهاز البلمرة مع المبرد الراجل، كما في التجارب السابقة. يحل 0.5 غرام من فوق كبريتات الأمونيوم في 100 ملي ليتر من الماء المقطّر، ويُصبُّ المخلول في الجهاز، ثم يضاف إليها 30 غراماً من ميتيل ميتاكريلات، ويُشغَّل المحرك ويُمْرَّر الماء البارد عبر المبرد العكوس. تُسخَّن الحوجلة على حمام مائي حتى درجة الحرارة 80°C، وبعد مرور 15 دقيقة يصبح لون المخلول حليبياً. يتبع التسخين عند درجة الحرارة 80°C لمدة ساعة ونصف الساعة، ثم يضاف إلى المعلق كمية من حمض كلور الماء المركّز مقدارها 12 ملي ليتر. ماذا تلاحظ؟ سجّل ملاحظاتك في دفتر العملي، وفي التقرير الخاص بالتجربة. يُرشح بعد ذلك التمثال الراسب على قمع بوخر، ويُشغَّل بـــ 20 ملي ليتر من الإيثانول، ثم يجفف في خزانة التجفيف عند درجة الحرارة من 60 إلى 70 درجة مئوية. يُوزن بعد ذلك ويحسب المردود.

• المطلوب حساب المردود وكتابة آلية التفاعل، وتسجيل الملاحظات ونوع البلمرة في الدفتر الخاص بالعملي.

تجربة(2-5): تحليل المنتج بولي ميتيل ميتا كريلات الذي تم الحصول في التجربة السابقة

- 1- تؤخذ عينة صغيرة على طرف معلقة مخبرية وتعرض للهب. ماذا تلاحظ؟
- 2- تجربة حل بولي ميتيل ميتا كريلات: تؤخذ سنت عينات صغيرة من البوليمرات، وتوضع في سنتة أنابيب اختبار، ثم يضاف إلى كل أنبوب المواد الآتية على التوالي: ماء، غول إيتلي، أسيتون، رابع كلور الكربون- بنزن- إيتور. ماذا تلاحظ؟ اكتب النتائج في دفتر العملي.

3- يؤخذ (2g) من البوليمر ويحل بالأسیتون في حوجلة مجهزة بمبرد عكوس مع التسخين، ثم يرشح. تؤخذ الرشاحة ويضاف إليها 50 ملي لترًا من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH ذي العيار (1N) في الفول الإيتلي، ثم يغلى باستخدام الحوجلة مع المبرد العكوس والتحريك المستمر لمدة 30 دقيقة، فيترسب بولي ميتيل أكريلات البوتاسيوم على شكل كتلة بيضاء. يُان الراسب ويُرشح ويُغسل بالأسیتون مرّة واحدة أو مرتين، ويُجفف في جفنة خزفية على حمامٍ مائي، ويغلي مع الماء حتى ينحل، ثم يُرشح المحلول، ويُبرد وتجري عليه التجارب الآتية:

- 1- يؤخذ في أنبوب اختبار قليلاً من المحلول المحضر سابقاً وأضيف إليها حمض كلور الماء المذدد، وضع في أنبوب ثان حمض الكبريت المذدد. ماذا يحصل؟

أضف إلى كلِّ من الأنبوين قليلاً من هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH المركّز وحرّك المزيج بعد الإضافة. ماذا تلاحظ؟

2- خذ المحلول السابق في أنبوب اختبار وأضف إليه كمية من هيدروكسيد الباريوم $\text{Ba}(\text{OH})_2$. ماذا تلاحظ؟

3- خذ سبعة أنابيب وأضف إلى كلّ أنبوب قليلاً من المحلول المحضر مسبقاً، ثم أضف ما يلي:

- كبريتات الألمنيوم Al_2SO_4 إلى الأنبوب الأول.
- نترات الفضة AgNO_3 إلى الأنبوب الثاني.
- كلور الحديد FeCl_3 إلى الأنبوب الثالث.
- كلور النحاس CuCl_2 وكلور الأمونيوم NH_4Cl إلى الأنبوب الرابع.
- كلور الكوبالت CoCl_2 ، وكلور الأمونيوم NH_4Cl إلى الأنبوب الخامس.
- كبريتات النيكل NiSO_4 وكلور الأمونيوم NH_4Cl إلى الأنبوب السادس. ماذا تلاحظ؟ سجل ملاحظاتك واستنتاجاتك في دفتر العملي.

الفصل الثالث

البلمرة الشاردية

Ionic polymerization



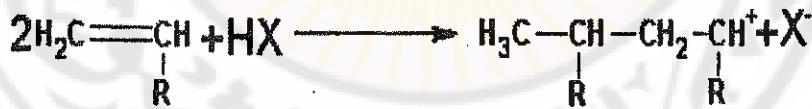
البلمرة الشاردية

Ionic polymerization

١-٣ مقدمة نظرية

تحري البلمرة الشاردية بوجود المواد المحفزة التي لا تستهلك في أثناء عملية البلمرة، كما أنها لا تدخل في تركيب البوليمير المتشكل. تحصل البلمرة الشاردية إما بتشكيل شاردة الكربونيوم الموجبة carbonium cation، أو بتشكيل شاردة الكربونيوم السالبة Carbonium anion، وهذا ما يميز البلمرة الشاردية عن البلمرة الجذرية. تختلف البلمرة الكاتيونية والبلمرة الأنيونية باختلاف طبيعة الوسط وشحنة الشاردة المتشكلة.

تحري البلمرة بالشوارد الموجبة (البلمرة الكاتيونية) بوجود الحمض (وسيل فريديل - كرافتس) BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 وغيرها التي تعدّ مواد مستقبلة للإلكترونات electron acceptors، والتي تشكّل بضمها للمonomer شاردة الكربونيوم، حيث يمكن تثليل ذلك وفق المعادلة الآتية:



أما التفاعل الذي يحصل فيما بعد بين شاردة الكربونيوم المتشكل وجزيء المونومير، فيمثل ثورة السلسلة، حيث تكون السلسلة النامية نفسها عبارة عن شاردة موجبة Cation، يزداد وزنه الجزيئي في أثناء عملية البلمرة، ويجري

تفاعل نحو السلسلة من خلال انتقال الشحنة الموجبة على طول السلسلة، كما يحدث قطع السلسلة بانفصال البروتون.

أما وسطاء البلمرة بالشوارد السالبة، فهي العناصر القلوية والمركبات العضوية ذات العناصر وأكسيد العناصر متعددة التكافؤ، أي المركبات التي تقدم الإلكترونات بسهولة، فتشكل شاردة الكربونيوم السالبة نتيجة لتفاعل الوسيط مع المونومير، ويظهر تفاعل المونومير مع المركبات العضوية العنصرية النموذج المبين في المعادلة الآتية:



لا بد من الإشارة هنا إلى أنه يحدث انتقال الشحنة السالبة على طول السلسلة في أثناء نحو السلسلة. أما قطع السلسلة فيتم بانضمام البروتون.

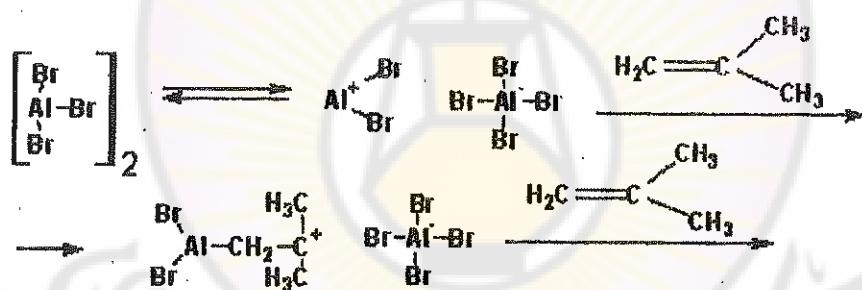
تصف البلمرة الشاردية بسرعتها الكبيرة عند درجات الحرارة المخفضة، ويعود سبب ذلك إلى انخفاض طاقة التشتيت في تشكيل المراكز الفعالة. كما أن هذه البلمرة تجري في محلول أحياناً حتى في درجات الحرارة ما بين 50 و 130 درجة مئوية. تسمح طرائق البلمرة الشاردية الحديثة بالتحكم بأبعاد وبنية الجزيئات الضخمة المتشكلة، وكذلك بالحصول على بوليمرات تتميز بنية هيكلية محددة.

3-2- البلمرة بالشوارد الموجة Cationic polymerization
يحدث تحريض هذا النوع من البلمرة بواسطة الشوارد الموجة المنشورة نتيجة للتأثير المتبادل ما بين الحموض البروتونية (CH_3COOH , HCl , H_2SO_4)

وغيرها) أو حوض لويس (AlBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3), من جهة وبين الماء والأغوال أو هاليدات الألكيل وغيرها من جهة أخرى.

تعمل قابلية المونوميرات الفينيلية لتفاعلاتها نحو السلسلة وفق آلية البلمرة الكاتيونية، بدرجة نيوكليفيلية الرابطة المزدوجة في المونومير، وبقدرة الجموعات النيوكليفيلية على تشكيل مركبات مفقودة تساندية ثابتة مع العناصر الإلكتروفильية.

لدرس الآن آلية البلمرة الكاتيونية للأيزوبوتيلين:
تجري عملية تحرير خصائص البلمرة نحو السلسلة بوجود وسطاء فريندل كرافتس، نتيجة للتشرُّد الذاتي لجزيئات بروميد الألミニوم الشائنة وفق التفاعل الآتي:



نحو السلسلة

يمكن أن يحدث تفاعل انقطاع السلسلة نتيجة للانتقال داخل الجزيئية للبروتون تبعاً للأآلية الآتية:



أو وفق الآآلية الآتية:



كما يمكن أن تحصل إعادة اتحاد الأزواج الشاردية وفق الآلة الآتية:



تُستخدم تفاعلات البلمرة الكاتيونية في الصناعة للحصول على الكثير من المركبات البوليميرية، مثل بولي إيزو بوتيلين المطاط البوتيلى، بولي إيزو بوتيرات الفينيل والبوليميرات المشتركة لأوكسيد الإيتيلين، وكذلك الحصول على عدد كبير من المنتجات الأوليفوميرية المختلفة.

3-3- البلمرة بالشوارد السالبة Anionic polymerization

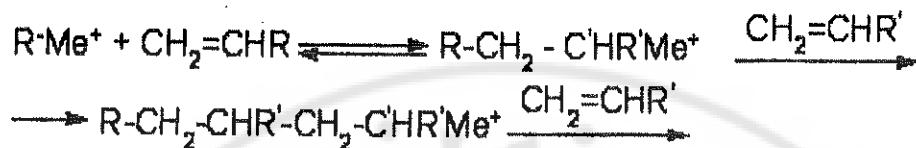
يتم تشكُّل الجزيئات البوليميرية الضخمة بطريقة البلمرة بالشوارد السالبة نتيجةً لتأثير الشوارد السالبة في الجزيئات المونوميرية، وتشكُّل المركز النشيط على هيئة شاردة سالبة.

يجري غُلوُّ السلسلة على حساب فتح السروابط: $\text{C} = \text{N}$, $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{C}$ ، وغيرها.

تُستخدم في عملية البلمرة بالشوارد السالبة كعوامل (agents) مُحرّضة المعادن القلوية ومشتقات المعادن القلوية التراوية، وخصوصاً الكيلات المعادن. تدخل في تفاعلات البلمرة بالشوارد السالبة المونوميرات القطبية واللاقطبية على حد سواء، مثل مونوميرات أكريل التتريل واسترات الحمض الأكريلية والميتاكريليلية والستايرين وأوكسيد الإيتيلين والألدھيدات المختلفة.

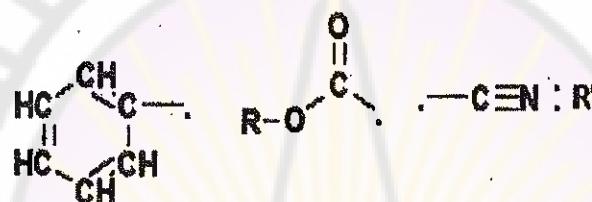
تجري عملية البلمرة بالشوارد السالبة على ثلاث مراحل رئيسية.

سندرس الآن آلية البلمرة الأنيونية بوجود الكيالات المعادن:

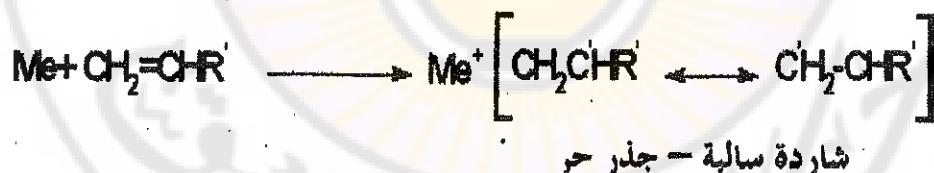


نمو السلسلة

حيث إن:



يتشكل في حال استخدام المعادن القلوية كمادة محضّة، المركز النشط (شاردة سالبة، جذر حر) على حساب النقال إلكترون من المعادن إلى الجزيئة المونوميرية وفق المعادلة الآتية:



يتشكل في المرحلة اللاحقة شاردة سالبة ثنائية نتيجة لتزوج جزيئتين من الشاردة السالبة - الجذر الحر، أي:



شاردة سالبة ثنائية

أو:



وهذا أقل احتمالاً نتيجة الإعارة الفراغية لـ R'

تعطي سرعة تفاعل السلسلة بالعلاقة الآتية:

$$Vg = Kg[I]^\alpha \cdot [M]^\beta \quad (3-1)$$

حيث إن:

Kg : هو ثابت سرعة تفاعل ثبوّب السلسلة.

$[I]$: تركيز المادة المحرّضة.

$[M]$: تركيز المونومير.

α : مرتبة التفاعل فيما يخصّ المادة المحرّضة.

β : مرتبة التفاعل فيما يخصّ المونومير.

٤-٤- البلمرة الشاردية التساندية (تشكل المعقدات التساندية)

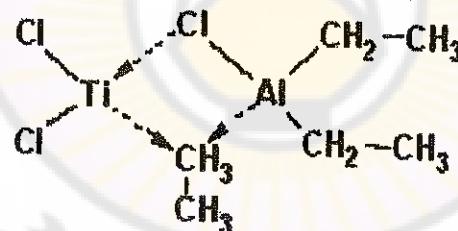
Coordinaton ionic polymeration

تسمى عملية البلمرة التي يحدث خلالها انضمام الجزيئات المونوميرية إلى السلسلة البوليميرية النامية عن طريق تأثير المعقد التساندي المتشكل من تفاعل المونومير مع المركبات الوسيطية العضوية المعدنية، البلمرة الشاردية التساندية، حيث يقوم المعقد التساندي بتنظيم بنية البوليمير من خلال التساند.

تستخدم في الوقت الحاضر كمحضرات مواد وسيطية غير متجانسة تدعى وسانط زيفلر - ناتا Ziegler-Natta، وتعطي هذه المواد بوليمرات منتظمة

فراغياً من خلال تشكيل معقد تساندي بين المونومير والمركبات العضوية المعدنية المختلفة.

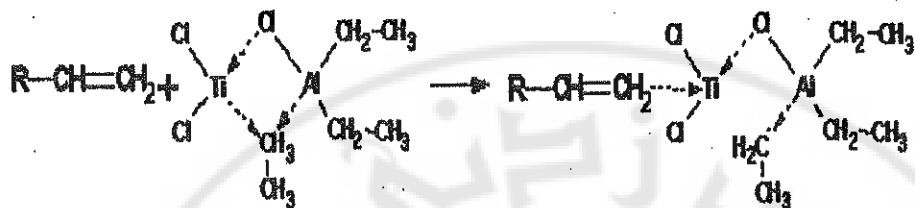
تدخل في تركيب وسائط زيفلر - ناتا ألكيلات معادن الجموعات I، II، III، IV، V، VI، VII، VIII من الجدول الدوري، وهالوجينات عناصر الجموعة VIII مُتعددة التكافؤ، ومن أشهر هذه الوسائط هي مركبات الألミニوم العضوية وكلورات التيتانيوم، حيث إن المشتقّات الألكيلية للألミニوم تمتلك صفات آخِذة للإلكترونات، ذلك أن ذرة الألミニوم تمتلك ثلاثة إلكترونات في مدارها الخارجي. كذلك فإن معادن الجموعات ذات التكافؤ الانتقالية هي عناصر مانحة للإلكترونات electron donors، لأنّها تحتوي على إلكترونات غير متزاوجة في المدار d، وهذا يؤدي إلى تشكّل روابط تساندية، لذلك فمن المتوقّع أن تكون وسائط زيفلر - ناتا، المكوّنة من $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ و TiCl_3 ، التي تُستخدم في الصناعة لانتاج البولي بروبيلين، على النحو الآتي:



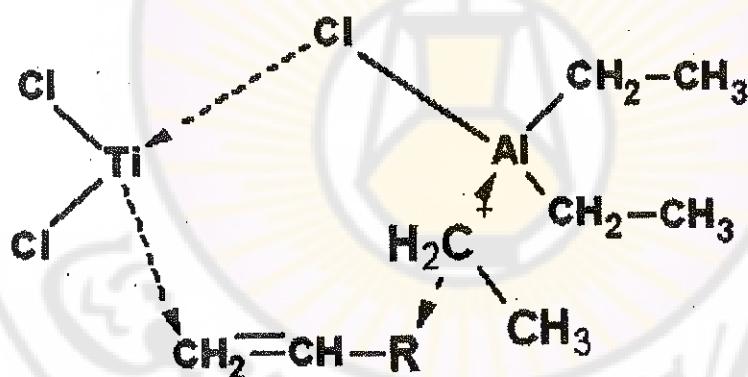
ومن المتوقّع أن يتشكل المركز الفعال عن طريق دخول المونومير بين التيتانيوم والكربون على النحو الآتي:

تحطم الرابطة ما بين التيتانيوم وكربون الجموعة الإيتيلية في أثناء تفاعل الكترونات الرابطة π العائد إلى المونومير مع الإلكترون 3d، العائد إلى

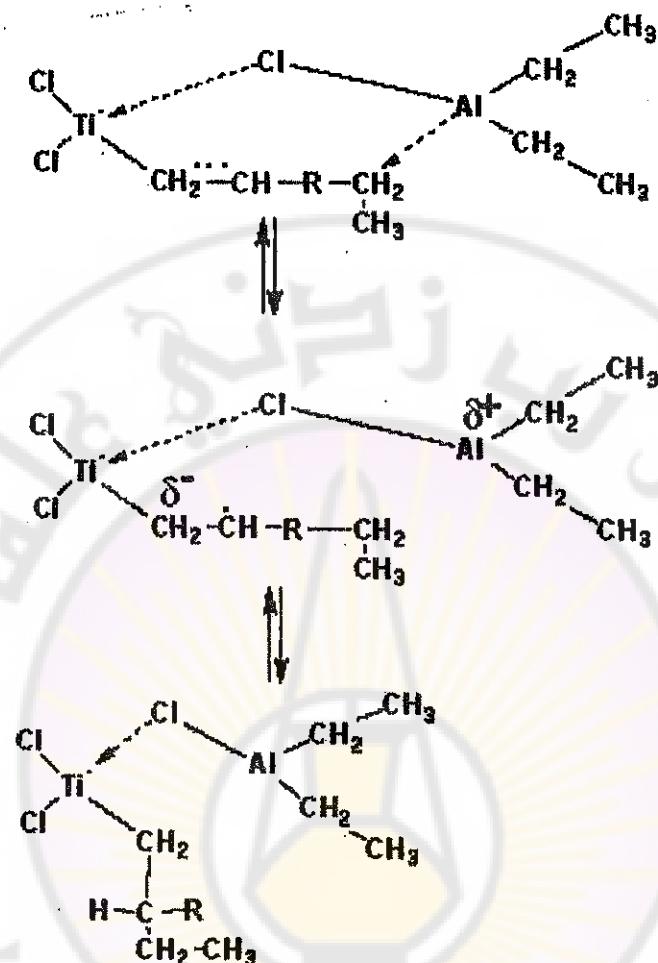
التيتانيوم، وتشكل الرابطة التساندية بين التيتانيوم وكربون المونومير، وفق الآتي:



يعود الارتباط الحلقي من جديد بعد إدراج أو بالأحرى زج الجزيئة المونوميرية بين ذرة التيتانيوم وذرة كربون المجموعة الإيتيلية، أي:

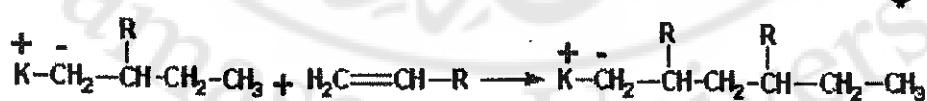


ثم تتحطم الرابطة التساندية الموجودة بين الألミニوم وكربون المجموعة الإيتيلية، وذلك في أثناء فتح الرابطة π في المونومير؛ وتشكل الرابطة σ بين المونومير والمجموعة الإيتيلية، وفي النهاية يتم تشكيل رابطة بين الألミニوم وكربون المونومير، وذلك على النحو الآتي:

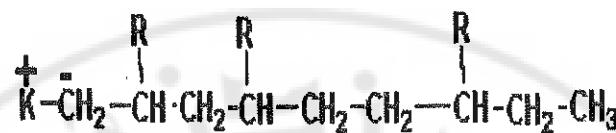
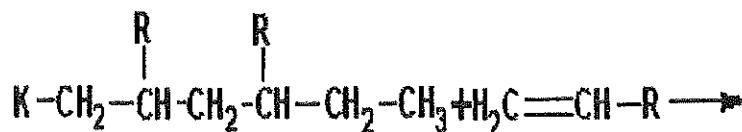


جزيئة المولومير

يُعدُّ هذا المعقّد الناتج المركّز الفعّال في عملية البلمرة. أما فيما يتعلّق بمرحلة غزو السلاسل، فإنَّ دخول جزيئه المونومير بين التيتانيوم والكربون، فيتمُّ وفق ما يلي:



وَمَعَ اسْتِمرَارِ غزوِ السلاسلة:



أما فيما يتعلق بالانقطاع، أي إيقاف السلسلة عن النمو فيحصل بعدة طرائق،
 1- نقل الهيدريد [H] إلى المونومير، 2- نقل الهيدريد [H] إلى المُقدّم الوسطي، 3- تفاعل السلسة البوليميرية النامية مع الكيل الألミニوم $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. وقد تبيّن أن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز كلٍ من الوسيط والمونومير، أما وسط التفاعل فيمكن أن يكون مُتجانساً (الوسيط قابل للانحلال) أو غير مُتجانس (الوسيط غير قابل للانحلال).

تعطى سرعة تفاعل نحو السلسلة التي تحدّد سرعة تفاعل البلمرة بالعلاقة الآتية:

$$V_g = K_g [I]^{\alpha} \cdot [M]^{\beta} \quad (3-2)$$

حيث إنْ:

K_g : هو ثابت سرعة تفاعل نحو السلسلة.

$[I]$: تركيز المادة المحرّضة.

$[M]$: تركيز المونومير.

α : مرتبة التفاعل الخاصة بالمادة المحرّضة.

β : مرتبة التفاعل الخاصة بالمونومير.

يمكن حساب ثابت سرعة التفاعل لنمو السلسلة من خلال تطبيق العلاقة الآتية:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{V_0}{V_g} + \frac{1}{K_g[M]}t \quad (3-3)$$

حيث إنَّ

P_n : القيمة المتوسطة العددية لدرجة البصرة.

V_0/V_g : نسبة سرعة تفاعل القطاع السلسلة إلى سرعة نموها.

t : زمن التفاعل.

تجربة (1-3): البصرة الكاتيونية (I) ميتييل ستاييرين باستخدام حمض الكبريت
أ— الغاية من التجربة:

هدف هذه التجربة إلى الحصول على بولي ميتييل ستاييرين بطريقة البصرة في المحلول بوجود كلور الميتيلين، واستخدام حمض الكبريت، مع تحديد مردود البوليمر وكتلته الجزيئية.

ب— المواد والأدوات الالزمة:

0 ميتييل ستاييرين، حمض الكبريت، كلور الميتيلين، بنزن، غول إيتيلي، للج جاف (ثنائي أوكسيد الكربون الصلب)، ماء مقطّر، غاز خامل، حوجلة ثلاثية الفوهات سعة 100 ملي ليتر، خلاط ميكانيكي، حمام مائي، ببشر سعة 200 ملي ليتر، ببشر سعة 500 ملي ليتر، سحاحة سعة 50 ملي ليتر، ماصة مُدرجة، قمع بوختر، مجرفة معدنية، زجاجة ساعة.

ج— الخطوات الأساسية للتجربة:

1- إجراء البصرة الكاتيونية (I) ميتييل ستاييرين باستخدام حمض الكبريت.

2- تحديد مردود البوليمر بالطريقة الوزنية.
3- تحديد الكتلة الجزيئية للبوليمر بطريقة قياس المزوجة.
د- الإجراء التجريبي:

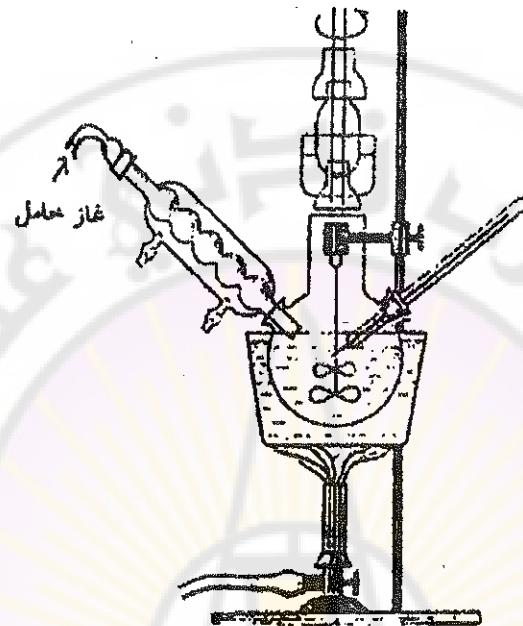
يُضخ إلى حوجلة ثلاثة الفوهات نظيفة وجافة ذات سعة 100 ميلي ليتر؛ مُروّدة بخلاط ميكانيكي، ومقاييس حرارة مع مدخل وخروج للغاز الخامل لمدة ثلاثة دقائق غاز الأزوت؛ مع التبريد حتى درجة الحرارة 70°C درجة مئوية، وذلك من خلال غمر الحوجلة في مزيج مُكون من الجليد الجاف والغسول أو الأسيتون (الشكل 1-3). يُوضع في الحوجلة 10 ملي ليتر من α -ميتيل ستايرين الجاف والنقي و 50 ملي ليتر من كلور الميتيلين. يضاف بعد ذلك مع التحريك بواسطة ماصّة مُدرجة 0.4 ملي ليتر من حمض الكبريت المركّز.

يشير الارتفاع البسيط في درجة حرارة الوسط إلى بدء تفاعل البلمرة. بعد مضي ثلات ساعات من بداية التفاعل، يُصب المحلول البوليمرى اللزج المشكّل بحدٍ في بישر ذي سعة 500 ملي ليتر يحتوي على 400 ملي ليتر من الغول الإيتيلي، حيث يتربّس البوليمر بسرعة كبيرة. يُوشّح على قمع بوخر، ويُغسل بواسطة الغول الإيتيلي، ثم يُحضر محلول منه في البنزن بتركيز (2%)، ويُعاد ترسيبه بواسطة الغول الإيتيلي. يُفصل البوليمر، ويُجفّف في فرن التجفيف عند درجة الحرارة 50°C 50 درجة مئوية. يتم إجراء قياسات المزوجة للمحاليل البوليمرية في التولsoin عند درجة الحرارة 25°C بتركيز مُحددة للمحاليل البوليمرية، وذلك وفق ما يلى:

0.1%， 0.125%， 0.1875%， 0.25%， 0.5%

تُحدَّد اللزوجة المميزة للمحاليل بيانياً استناداً إلى العلاقة ما بين C و η_{sp}/C

يتم ترتيب النتائج التي حصلنا عليها في الجدول (1-3)



الشكل (1-3): جهاز بلمرة - α - ميتييل ستاييرين الكاتيونية

الجدول (1-3): نتائج القياسات التي تم إجراؤها في التجربة (1-3)

تركيز الخلول البوليمرى (g/lc)	0.5	0.25	0.1875	0.125	0.1
زمن السیاب المخلول t					
اللزوجة النسبية η_r					
اللزوجة النوعية η_{sp}					
لزوجة الخلول η_{sp}/C					

t: زمن انساب المذيب النقي

لتحدد الكتلة الجزيئية للبوليمر من العلاقة الآتية:

$$\eta = 7.8 \times 10^{-5} \times M^{0.73}$$

تجربة (2-3): بلمرة الستارين وفق آلية البلمرة بالشوارد السالبة باستخدام نفتالين الصوديوم في وسط من تيتراهيدروفوران عند درجة حرارة مُنخفضة.

أ- الغاية من التجربة:

إجراء البلمرة الأنوية للستايرين باستخدام نفتالين الصوديوم في وسط من تيتراهيدروفوران عند درجات حرارة مُنخفضة، وتحديد مردود البوليمر.

ب- المواد والأدوات الازمة:

ستايرين، تيتراهيدروفوران، معدن الصوديوم، نفتالين، ميتانول، أسيتون، غاز الأزوت، حوجلة مُقعرة ذات سعة 100 ملي ليتر، مُبرد، صنبور، سداد، أنبوب مطاطي، محقن ذو سعة 2 ملي ليتر، محقن ذو سعة 10 ملي ليتر، حمام ثلجي، خلاط ميكانيكي.

ج- الخطوات الأساسية للتجربة:

- 1- إجراء عملية بلمرة الستايرين وفق تفاعلات البلمرة الشاردية.
- 2- تحديد النسبة المتبقية من المونومير الحرّ في البوليمر بالطريقة اليودومترية.

د- الإجراء التجريبي:

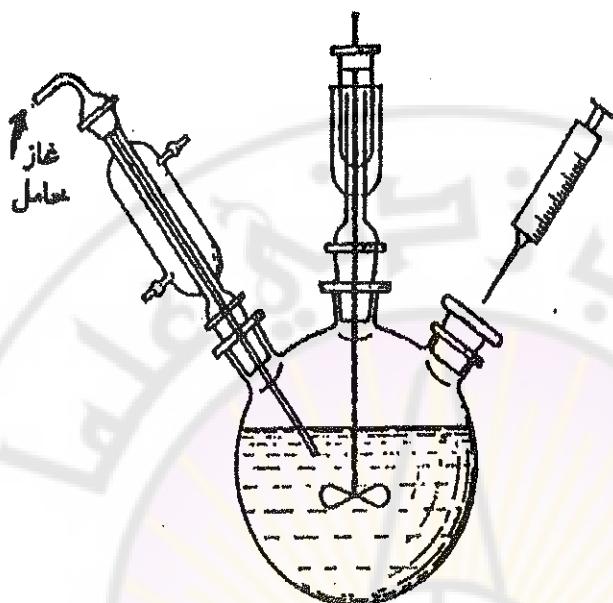
لا بد في البداية من الإشارة إلى أنّ بلمرة الستايرين الأنوية باستخدام معدن الصوديوم والنفتالين حساسة جداً تجاه الهواء والرطوبة، لذلك يجب تجفيف الأدوات المستخدمة قبل البدء بإجراء التجربة.

يُوضع في حوجلة مُقْعَرَة ذات سعة 100 ملي ليتر ، 50 ملي ليتر من تيراهيدروفوران. يُوصل المبرد إلى الحوجلة، ويُوضع في أعلى صنبور يُوصل بوساطة أنبوب مطاطي إلى اسطوانة غاز الأزوت، ثم يتم الشروع بضخ الغاز بصورة مُنْتَظِمَة إلى داخل الجهاز. يُضاف بوساطة الحقن 5 ملي ليتر من الستايرين، وتحمر الحوجلة مع المزيج المتفاعل في حمام ثلجي يحتوي على الجليد الجاف (ثنائي أوكسيد الكربون الصلب) والأسيتون. تحرّك محتويات الحوجلة لمدة 15 دقيقة أو أكثر بقليل، وذلك حتى الوصول إلى درجة حرارة الجملة التي تساوي 70°C .

بعد ذلك يُضاف بوساطة الحقن 1 ملي ليتر من محلول نفتالين الصوديوم في تيراهيدروفوران. يتم تحضير محلول من نفتالين الصوديوم في تيراهيدروفوران وذلك بوضع 50 مل من تيراهيدروفوران في حوجلة، ثم يُضاف إليها 1.5 غرام من النفتالين، و 1.5 غرام من معدن الصوديوم. يحرّك المزيج ضمن جو خامل (يُستخدم لذلك غاز الأزوت) لمدة ساعتين من الزمن؛ وذلك حتى الحصول على محلول ذي لون بني خامق.

يتغيّر لون المزيج المتفاعل من اللون البني إلى اللون الأحمر البرتقالي، يبدأ بعدها تشكّل البوليمر، وبعد بضع دقائق تنتهي عملية البلمرة. يُضاف عن طريق الحقن 2 ملي ليتر من الميتانول؛ وذلك بهدف تخريض تفاعل انقطاع السلسلة وإيقاف التفاعل. يوقف بعد ذلك ضخ غاز الأزوت، ويتم البدء برفع درجات الحرارة حتى درجة حرارة الغرفة. يُعزل البوليمر ويفصل عن الحوجلة وينسّل بالميتانول، ثم يجفّف عند درجة الحرارة 80°C .

يُبيّن الشكل (الشكل 3-2) جهاز إجراء البلمرة الأنوية للستايرين.



الشكل(3-2): جهاز إجراء البلمرة الأنوية للستايرين

ملاحظات مهمة حول التجربة:

- 1- إن جميع المواد الكيميائية التي تم استخدامها في هذا التفاعل، أي الستايرين والميتانول وتيتراهيدروفوران، هي مواد سامة وقابلة للالتهاب، وهذا لا بدّ من الحذر والانتباه إلى عدم ملامستها للجلد واليدين.
- 2- في حال حدوث اختفاء اللون الأحمر البرتقالي بسرعة عند إضافة محلول نفتالين الصوديوم إلى المزيج المتفاعل، فإن ذلك يشير بوضوح إلى أن المزيج المتفاعل قد تخرب بسبب الرطوبة أو الهواء، ولذلك فإنه من الضرورة يمكن الانتباه والحذر منذ بدء التفاعل، والتحكم المستمر بتتأمين الجو الخامل، ومراقبة الأدوات والتجهيزات وتجفيفها بصورة جيدة.

3- يجب تجفيف تيترا هيدروفوران لعدة ساعات من الزمن بواسطة كلور الكالسيوم CaCl_2 .

يتم تحديد النسبة المئوية من الستايرين في البوليمر بطريقة مماثلة لما هو مسروح في التجربة رقم (2-2) من الفصل الثاني، أي تجربة بلمرة ميتاكريلات وفق الآلية الجذرية بطريقة البلمرة في المعلق، مع فارق وحيد هو استخدام التولوين أو الأسيتون كمدبلب، بدلاً من رباعي كلور الكربون أو الكلورفورم.



٨٠

الفصل الرابع
الشكاشف المتعدّد

Poly-condensation



التكاثف المتعدد

Poly-condensation

٤-١- مقدمة عامة:

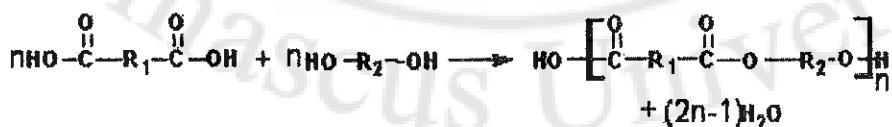
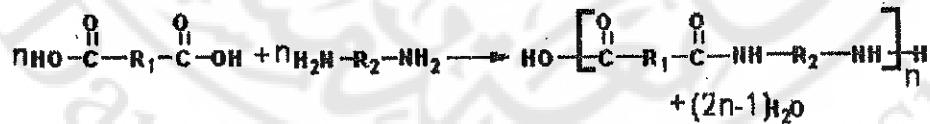
يُعرف التكاثف المتعدد في كيمياء البوليميرات بأنه العملية التي يجري فيها تحضير البوليميرات من خلال تفاعل المجموعات الوظيفية الموجودة في المونوميرات مع بعضها بعضاً، ويتراافق كل تفاعل أساسياً في عملية التكاثف مع تناقص تركيز المجموعات الوظيفية، وغالباً ما تتشكل مواد صغيرة الوزن الجزيئي، علماً أنه يجب أن تحتوي جزيئات المونوميرات على مجموعتين وظيفيتين على الأقل، وذلك من أجل استمرار التفاعل.

٤-٢- تصنیف تفاعلات التكاثف المتعدد

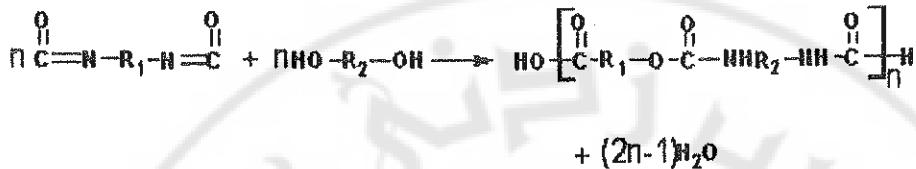
تُقسم تفاعلات التكاثف المتعدد إلى ثلاث مجموعات رئيسية، وهي:

أولاً - بحسب طبيعة تفاعلات التكاثف المتعدد:

١- تفاعلات التكاثف المتعدد العكوسية، وأهمها تفاعلات استحصال البولي أميدات والبولي إستيرات:



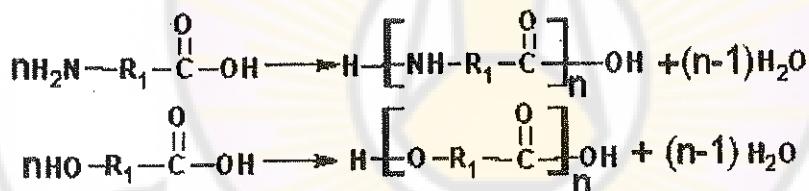
2- تفاعلات التكافل المتعدد غير العكوسية، وأهمها تفاعلات استحصلال البولي بوريتات من تفاعل الغليكولات مع كلورات الحمض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية:



ثانياً- بحسب نوعية المونوميرات الداخلة في تفاعلات التكافل المتعدد:

1- التكافل المتعدد المتجانس : **Homo poly condensation**

يتم الحصول في هذا النوع من التكافل على بوليمير من مونومير واحد، يحتوي على مجموعتين وظيفيتين مختلفتين، وكمثال على ذلك نذكر تفاعل استحصلال البولي أميدات والبولي استرات:



2- التكافل المتعدد غير المتجانس : **Hetero Poly Condensation**

وهي تفاعلات التكافل التي يستخدم فيها مونوميران اللذان مختلفان، يحتوي كلٌ منها على أكثر من مجموعة وظيفية واحدة، ومن نوع واحد؛ وكمثال على ذلك نورد تفاعل الحمض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات أو المركبات ثنائية الوظيفة الأمينية.

ثالثاً- بحسب المجموعات الوظيفية التي تُساهم في التفاعل:

١- تفاعلات تجاري بين مجموعات وظيفية من نوع واحد؛ ومنها استحصال البولي إيترات من الغليكولات.



٢- تفاعلات تجاري بين مجموعات وظيفية مختلفة؛ ونذكر كمثال على ذلك تفاعل استحصال البولي أفيادات والبولي استيرات، سواء كانت من مونومير واحد، يحتوي على مجموعتين وظيفيتين مختلفتين أو من مونوميرين مختلفين.

٣-٤ آلية التكافل المتعدد Mechanism of Poly Condensation

تتألف آلية التكافل المتعدد من ثلاث مراحل، هي:

أولاً- تشكّل المراكز النشطة للتفاعل:

توجد المراكز النشطة في أغلب تفاعلات التكافل المتعدد بصورة مُسبقة، فهي المجموعات الوظيفية (الميدروكسيلية، الكربوكسيلية، الأمينية) الموجودة أصلًا في جزيئات المونومير.

ثانياً- نمو السلسل البوليميرية:

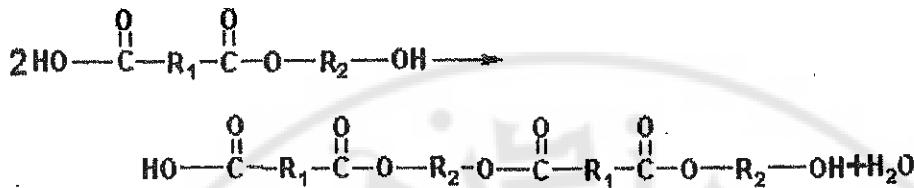
يحدث في أثناء عمليات التكافل المتعدد نمو السلسل البوليميرية بصورة تدريجية، ففي المرحلة الأولى تتفاعل المونوميرات مع بعضها بعضًا لتشكل دимерات، أي:



وهنا يمكن أن تتضمن جزيئة ثلاثة من أحد المونوميرين، لتشكل تريمير trimer



كما يمكن أن تتفاعل جزيئتان من الديمير مع بعضهما من أجل تشكيل جزيئة من التيترامير .tetramer



وهكذا تفاعل جزيئات التيترامير مع جزيئات التريمير أو الديمير أو المونومير ليتنتج في النهاية بوليمير ذو وزن جزيئي مرتفع .

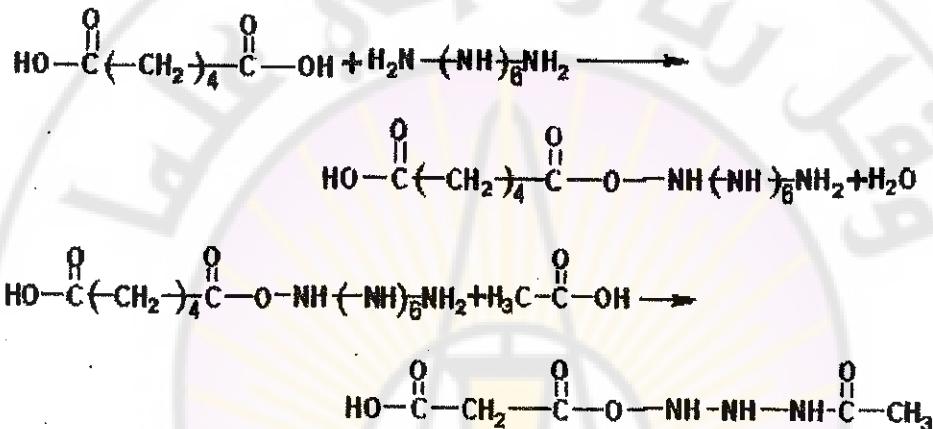
إن جميع هذه التفاعلات متشابهة، حيث إن الفعل الرئيسي فيها هو تفاعل مجموعتين وظيفتين معاً، وفي كل تفاعل ينتج مركب ثانوي ذو وزن جزيئي منخفض (الماء مثلاً)، وتختفي جزيئات المونومير بصورة مبكرة، ولا بد من إطالة زمن التفاعل للحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مرتفع .

ثالثاً - انقطاع السلسل وتوقيتها عن النمو :

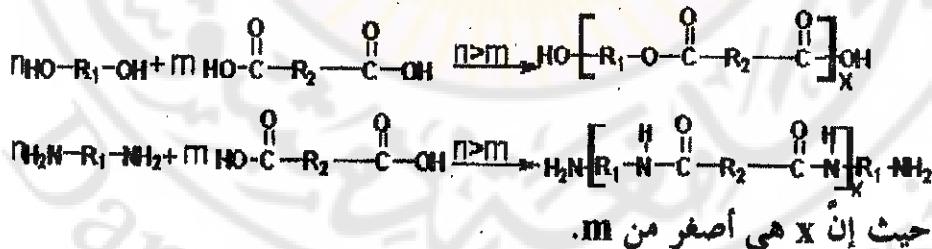
يجب أن يستمر تفاعل التكافل المتعدد من الناحية النظرية، حتى يتم استهلاك جميع المجموعات الوظيفية بصورة كاملة، وذلك للحصول على جزيئات بوليميرية ذات وزن جزيئي مرتفع، إلا أنه من الناحية العملية نادرًا ما تحصل على بوليميرات وزنها الجزيئي يفوق 100000، إذ توقف السلسل البوليمرية عن النمو أو تقطع؛ وذلك لعدة أسباب، هي :

1- تؤدي إضافة مادة تحتوي على مجموعة وظيفية واحدة إلى وسط التفاعل، إلى استهلاكها في التفاعل، وحرمان نهاية السلسلة من المجموعات الوظيفية، وبالتالي جعل المركب غير قادر على الاستمرار في تفاعلات النمو.

تُستخدم هذه الطريقة للتحكم في الوزن الجزيئي للبوليميرات، فمثلاً عند تفاعل حمض الأدبيك مع هكساميدين ثانوي أمين للحصول على البولي أميد 6-6، يمكن إيقاف هذا التفاعل بإضافة حمض الخل إلى وسط التفاعل السذلي يرتبط بـ مجموعة الوظيفية الأمينية، وينتج مركب خامل غير حاوٍ على مجموعتين وظيفيتين عند طرف السلسلة:



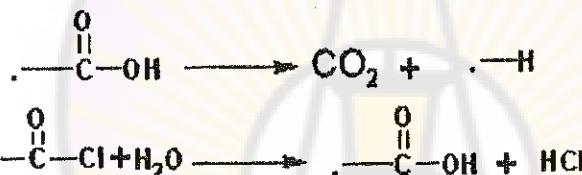
2- عدم تساوي تراكيز المواد الأولية، بحيث يتم استهلاك المونومير ذي الكمية الأقل أولاً، وبذلك تحصل على سلسل بوليميرية تنتهي أطرافها بمجموعات وظيفية متماثلة من المونومير ذي الكمية الأكبر:



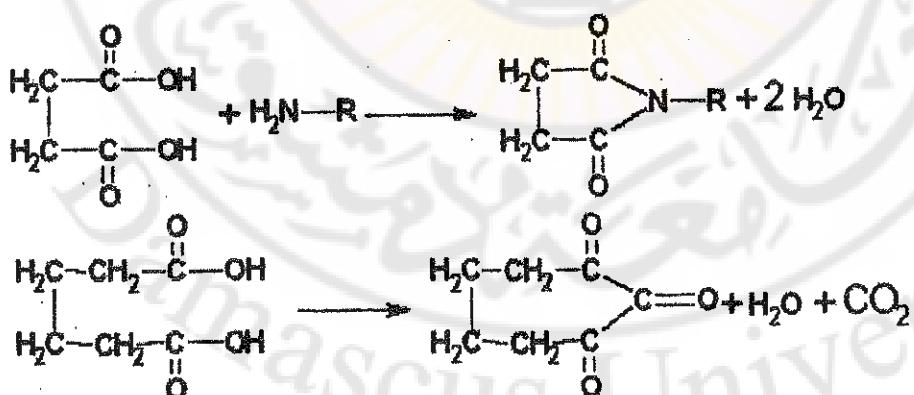
3- وصول التفاعلات العكوسية إلى حالة التوازن بسبب تشكيل مواد ثانوية ذات وزن جزيئي منخفض (كماء مثلاً)، وعدم إمكانية فصلها من وسط

التفاعل، ولذلك تجري هذه التفاعلات تحت شروط خاصة (درجة حرارة مرتفعة، ضغط منخفض)، مهدٍ للتخلص من المواد الثانوية المتشكلة وازياح التفاعل وتحبب حالة التوازن.

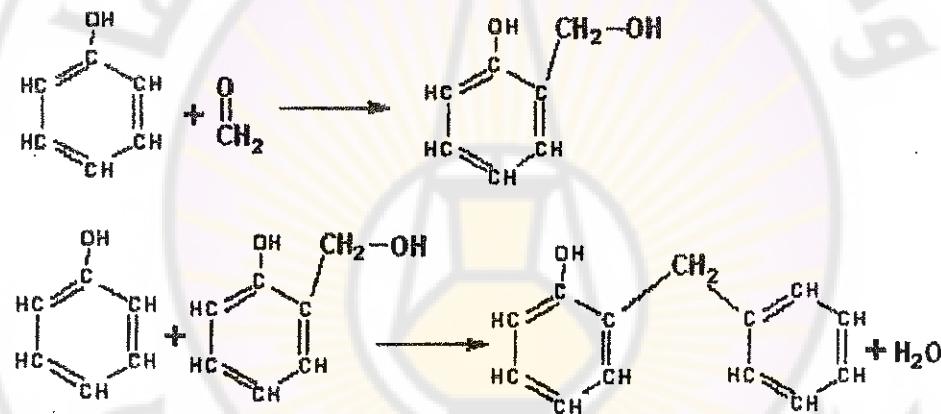
- 4- زيادة لزوجة وسط التفاعل، حيث إن زيادة لزوجة وسط التفاعل تؤدي إلى إيقاف السلسل عن النمو بسبب نقصان نفوذية البولимерات، بعضها إلى بعض وقلة التصادمات، وهذا يُسهم في إنقاص الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.
- 5- فقدان الجموعات الوظيفية لنشاطها الكيميائي نتيجة لتفكّكها، ومثال ذلك تفكّك الجموعات الكربوكسيلية، أو جموعات كلور بلا ماء الحمض، كما يلي:



- 6- مساعدة الجموعات الوظيفية في تشكيل حلقات خاملة، الأمر الذي يفقدها فعاليتها:



لقد بینا في إطار شرحنا لآلية التكافل المتعدد بصورة عامة أن المراكز النشطة موجودة مسبقاً في جزيئات المونومير (المجموعات الوظيفية)، إلا أن هناك بعض الحالات الخاصة التي تشكل فيها المراكز النشطة عند تشكيل جزيئات الأوليomer؛ ومثال ذلك اللدائن الفينول - فورم الدهيدية، حيث تظهر المراكز النشطة فقط عند تفاعل الفينول مع الفورم الدهيد، والمراكز النشطة هنا هي المجموعات الميتولولية $\text{---CH}_2\text{---OH}$.



4-4- العوامل المؤثرة في عملية إجراء التكافل المتعدد
يوجد بعض العوامل التي تؤثر في عملية إجراء التكافل المتعدد، هي:

- 1- تأثير تركيز المونومير:
تجري عملية التكافل المتعدد وفق الآلية المتدرجة، حيث تتشكل في بداية التفاعل جزيئات ثنائية وتلالية ورباعية، ثم تتشكل بعد ذلك الجزيئات

الأوليغوميرية، ويزداد الوزن الجزيئي بالتدرج نتيجة الترابط المتمالي للجزيئات، وتحدد سرعة تفاعل التكافل المتعدد بسرعة استهلاك الزمر الوظيفية؛ وبذلك فإنَّ الوزن الجزيئي يتعلَّق بصورة كبيرة بدرجة استهلاك الزمر الوظيفية وتكافل هذه الزمر.

2- تأثير درجة الحرارة:

تحدد علاقة ثابت سرعة تفاعل التكافل المتعدد بدرجة الحرارة بوساطة علاقة أريبيوس التي تكتب بالشكل الآتي:

$$K = A e^{-E/RT} \quad (4-1)$$

$$\text{Log } K = \log A - (E/RT) \quad (4-2)$$

يتضح من هذه العلاقة أنَّ ثابت سرعة التفاعل يتاسب عكساً مع طاقة التنشيط، وطرداً مع درجة الحرارة، وهذا السبب فإنَّ اتجاه التفاعل يتوقف عليهم. فإذا كانت طاقة تنشيط تفاعلات التحلُّق وطاقة تنشيط التكافل المتعدد متساوية، أي إنَّ

$$E_c = E_p$$

فإنَّ تغيير درجة الحرارة يؤثُّ على ثابتي سرعة التفاعلين بالمقدار نفسه، وبالتالي لا يؤثُّ على اتجاه التفاعل التكافلي.

4-5- العوامل المؤثرة في الكتلة الجزيئية للبوليمير

1- زمن التفاعل: تزداد القيمة المتوسطة لدرجة البلمرة في تفاعل التكافل المتعدد مع مرور الزمن، حيث يزداد طول السلسلة البوليميرية، وبذلك تزداد الكتلة الجزيئية.

2- إن تساوي تراكيز المواد المونوميرية الأولية في المزيج التفاعلي، يؤدي إلى الحصول على بوليمرات ذات وزن جزيئي ضخم. أما وجود فائض من أحد الأنواع من الجزيئات المونوميرية، فيؤدي إلى انخفاض الوزن الجزيئي؛ وذلك نتيجةً للمساهمة في التفاعلات الثانوية.

3- إن إضافة مادة تحتوي في بنيتها الكيميائية على زمرة وظيفية واحدة، تؤدي إلى اختفاء الزمرة الوظيفية على أطراف السلسلة البوليمرية النامية؛ الأمر الذي يؤدي إلى إيقاف تفاعل النمو للسلسلة؛ وهذا بدوره يؤدي إلى التقلص في الوزن الجزيئي.

4- إن وصول التفاعلات العكوسية إلى حالة التوازن بسبب تشكُّل مواد ثانوية لا يمكن عرضاً من وسط التفاعل.

5- إن ازدياد سماكة ولزوجة وسط التفاعل بشكل كبير يُوقف نموًّا الجزيئية البوليمرية، ويؤدي إلى انعدام احتمال تصدام الجزيئات عملياً، وهذا يقود إلى عدم ازدياد الوزن الجزيئي.

6- إضافةً إلى العوامل السابقة، فإنه لا بد من الإشارة إلى مساحة الزمرة الوظيفية في عمليات تشكيل مركبات حلقية.

إن سرعة التكافُل المتعدد الخططي هي سرعة تغيير تركيز إحدى الزمرتين الوظيفيتين المتفاعلتين C_A أو C_B ، وتناسب مع جداء هذين التركيزين، أي إن السرعة تُعطى بالعلاقة الآتية:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = KC_A \cdot C_B \quad (4-3)$$

حيث إن:

K : ثابت سرعة التفاعل.

في حال تساوي تركيز الزمرتين، أي إذا كان:

$C_a = C_b = C$

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC^2 \quad (4-4)$$

إذا أجرينا عملية فصل للمتغيرين، وعملية تكامل من اللحظة $t = 0$:

والتركيز المُواافق C_0 إلى اللحظة t والتركيز المُواافق C ، فإننا نحصل على:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = Kt$$

ومنه نجد:

$$\frac{1}{C} = Kt + \frac{1}{C_0}$$

وبضرب الطرفين بـ C_0 نحصل على:

$$\frac{C_0}{C} = C_0 Kt + 1 \quad (4-5)$$

يُعبر عن درجة إنجاز التفاعل P بالعلاقة الآتية:

$$P = \Delta C / C_0 = (C_0 - C) / C_0 \quad (4-6)$$

أي إن:

$$\frac{C_0}{C} = 1(1-P) \quad (4-7)$$

تُسمى النسبة C_0/C الدرجة المتوسطة للتكافل المُعَدّ، ويُرمز لها بالرمز

\bar{P}_n ، أي إن:

$$\bar{P}_n = C_0/C = 1/(1-P) \quad (4-8)$$

وإذا عَوْضنا C_0/C بقيمتها في المعادلة (4-5)، فإننا نحصل على العلاقة الآتية:

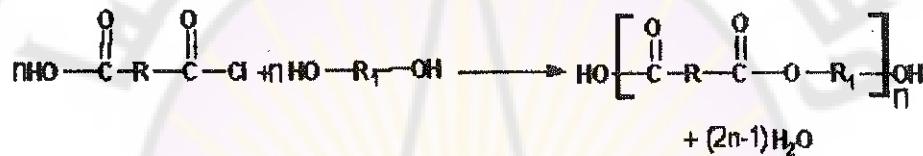
$$1/(1-P) = C_0 Kt + 1 \quad (4-9)$$

تُستخدم هذه العلاقة من أجل تحديد قيمة ثابت السرعة K ، حيث يتم إنشاء الخط البياني الذي يعبر عن علاقة $(P-1)/t$ بالزمن t ، والذي يكون ميله مساوياً: CoK .

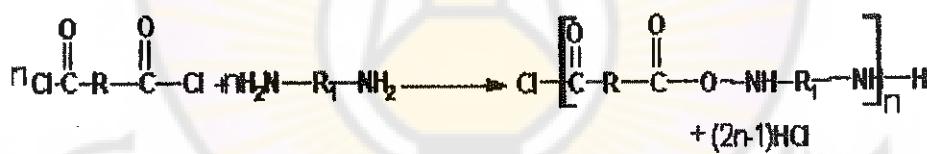
7-4- تفاعلات تحضير المركبات البولي استرية

7-4-1- البولي استرات الخططية

يمكننا الحصول على البولي استرات الخططية من خلال التأثير المتبادل بين الحمض الكربوكسيلي والمركبات ثنائية الوظيفة الفولية (الغليوكولات)، أي:



أو من خلال تأثير الغليوكولات أو الفينولات الثنائية على المركبات ثنائية كلور بلا ماءات الحمض، أي:

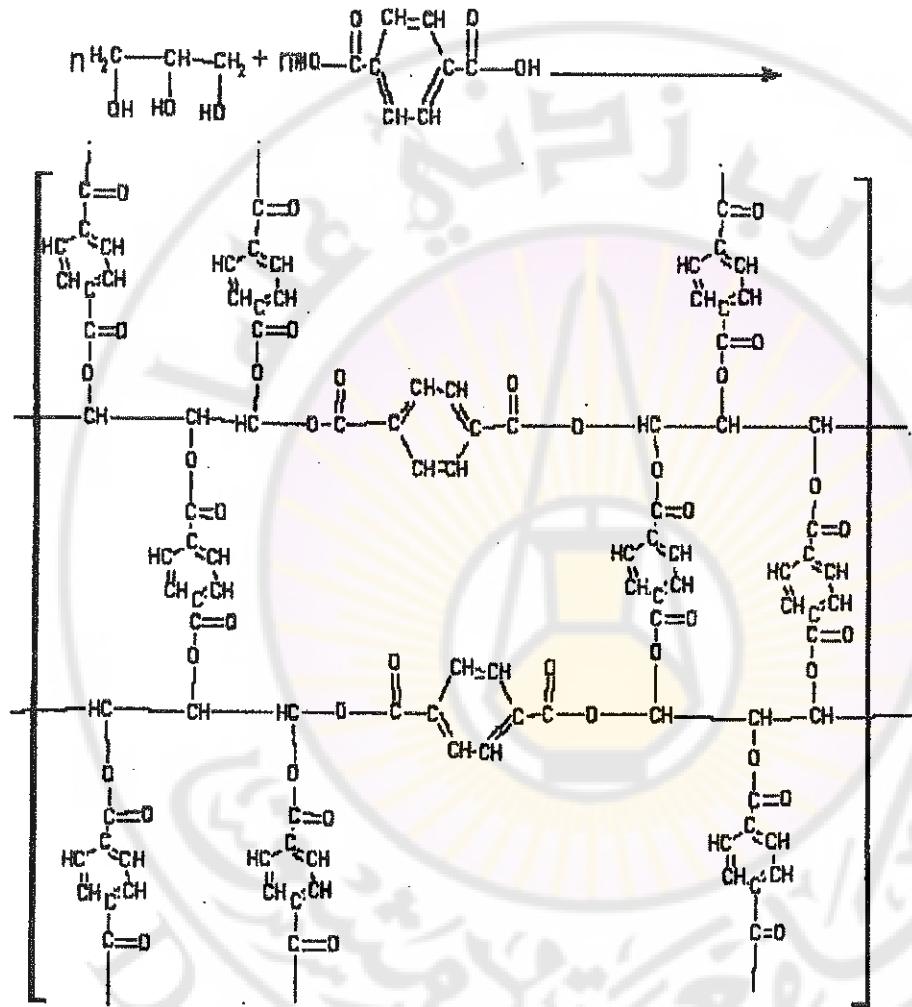


يجري تضييق البولي استرات، ابتعاداً من المركبات الحمضية ثنائية الكربوكسيل والغليوكولات بصورة رئيسية بطريقة البلمرة في الم فهو للمواد الأولية عند درجات حرارة عالية (ما بين 170°C و 250°C).

7-4-2- البولي استرات الفراغية (الشبكية)

تحدد إمكانية تشكيل البوليمرات الشبكية بعدد الزمر الوظيفية في المركبات المونوميرية الأولية، علماً أن العدد الكلي للزمر الوظيفية يجب أن لا يكون أقل

من ثلاث زمر في المونومير الواحد. نأخذ كمثال على ذلك تفاعل تكافل
الهليسيرين مع المركبات ثنائية الكربوكسيل:



ملاحظة مهمة:

يتضح من مخطط التفاعل أنه خلال نمو السلسل، تتشكل فروع جانبية تحتوي على زمر هييدروكسيلية وكربوكسيلية، حيث إن ارتباط هذه الفروع

مع بعضها بعضاً يؤدي إلى تشكُّل روابط اعتراضية، ثم تشكُّل بنية فراغية بعد ذلك.

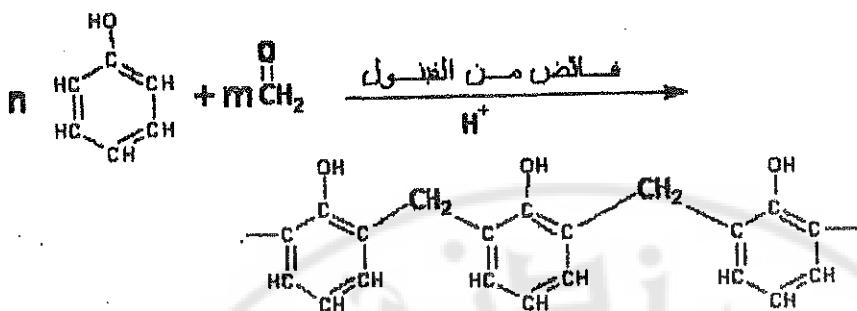
4-8- تفاعلات الحصول على الأوليغوميرات الفينول - فورم الدهيدية يتفاعل الفينول مع الألدهيدات في الأوساط الحمضية والقلوية، مشكلة مركبات خطية ومترفرعة قادرة في العمليات اللاحقة على التحول إلى بوليمرات ذات بنية فراغية.

لا بد من الإشارة هنا إلى أن نسبة المواد الأولية تؤثِّر تأثيراً كبيراً في خواص ومواصفات البوليمرات المتشكلة. فإذا كانت كمية الفورم الدهيد لا تتطابق التكافؤ المولى مع الفينول، فإن الأوليغومير الخطى المتشكل يسمى نوفولاك Novolack. أما في حال وجود كمية فائضة من الفورم الدهيد، فإنه يتشكُّل عندها ناتج تكاففي ذو بنية متفرعة يُدعى الريزول Resol.

تكون الريزولات قابلة للانصهار، وذوابة في المذيبات العضوية، إلا أنها وخلافاً للنوفولاك يمكن أن تتحوَّل بالتسخين إلى الحالة غير المنصهرة وغير الذوابة. إن هذا التحوُّل يتحقق من خلال تشكُّل ناتج وسيطي يُسمى الريزيتول Resitol، علمًا أن الريزيتول هو ناتج غير قابل للانصهار والذوبان، إلا أنه قادر على الانتفاخ في المذيبات؛ كما أنه يتلذُّذ بسهولة عند التسخين.

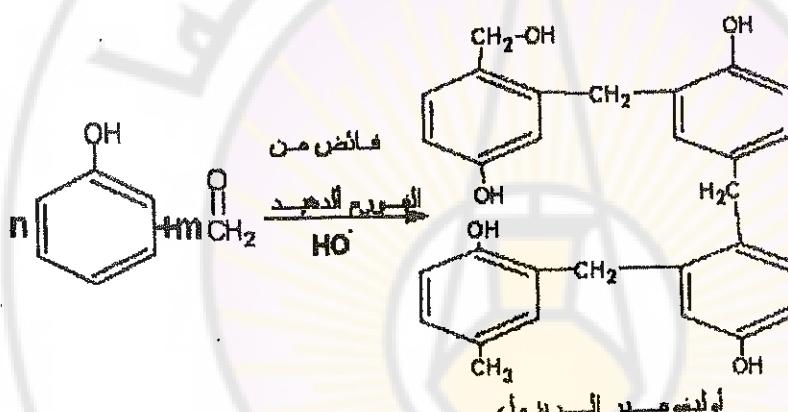
يتكون في المراحل الأخيرة من التقسيمة ناتج تكاففي غير ذائب وغير قابل للانصهار والانتفاخ، يُسمى الريزيت Resit.

يمكنا التعبير عن تفاعل التكافف المتعدد للفينول مع الفورم الدهيد من خلال المخطط الآتي:



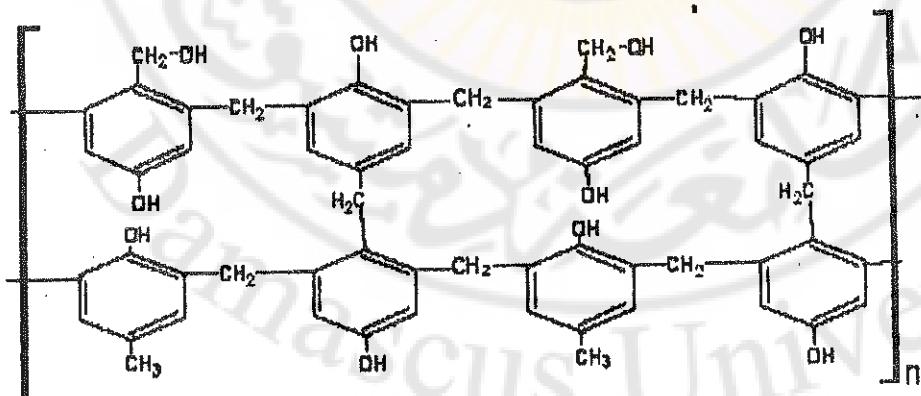
أوليغومير التلقوا لاك

أو وفق الآلية الآتية:

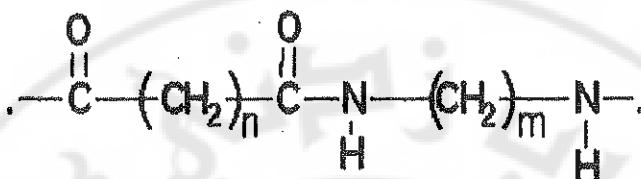


أوليغومير الريزول

أو بتشكيل الريزيت الذي له البنية الآتية :



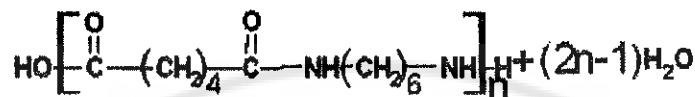
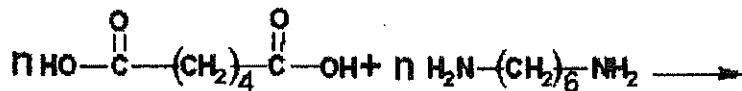
٤-٩- تفاعلات الحصول على المركبات البولي أميدية
تعدُّ البولي أميدات من الجزيئات الضخمة التي تحتوي في بنيتها على زمرة
أميدية متكررة على طول السلسلة البوليميرية:



تصنَّف البولي أميدات عادةً بِعَدَّ لعدد ذرات الكربون في الأمين الثنائي (العدد الأول)، وفي الحمض ثالثي الوظيفة الكربونيلية (العدد الثاني). فمثلاً إنَّ ساتج التكافُف المتعدد للمركب هكساميتيلين ثانوي الأمين مع حمض الأديبيك، يُسمى بولي أميد ٦,٦ (النایلون ٦,٦). أما بولي الأميدات التي تنتج من جرأة تفاعل التكافُف المتعدد للحموض الأمينية، أو من جرأة بلمرة اللاكتامات بفتح الحلقة، فتشتم الدلالة عليها بعده واحد، أي بولي أميد ٦ (النایلون ٦).

يمكِّنا الحصول على البولي أميدات من خلال تفاعل التكافُف المتعدد للمركبات ثنائية الوظيفة الأمينية مع كلوريدات بلاماءات الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية، وكذلك من خلال التكافُف المتعدد لـ:-
الحموض الأمينية، وببلمرة اللاكتامات. يجري التكافُف المتعدد لمركبات ثنائية الأمين مع كلوريدات بلاماءات الحموض في وسط من المخلول، أو على السطح الفاصل بين طورين غير متمازجين.

أما التكافُف المتعدد للحموض الأميني، وببلمرة اللاكتامات فتحصل في المصهور، وفق الآتي:



بولي الأميد 6،6 (النایلون 6،6)

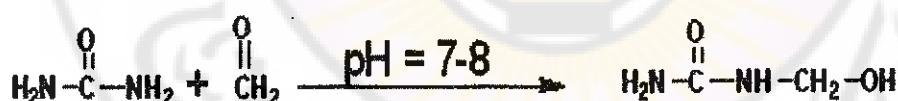


10-4- تفاعلات الحصول على مركبات الأوليغوميرات كارباميد - فورم

الدهيدية

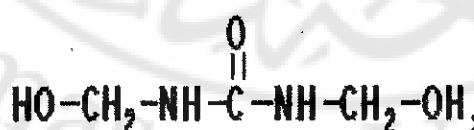
تشكل نتيجة للتكافل المتعدد للكارباميد مع الفورم الدهيد نواتج مختلفة البنية الكيميائية، وذلك بحسب شروط إجراء التفاعل من حيث pH الوسط، درجة الحرارة، زمن التفاعل، والنسبة المولية للمواد الأولية. فإذا كان الوسط معتدلاً أو قليلاً ضعيفاً، فإنه تشكل في عملية التكافل نواتج أحادية وثنائية

هيدروكسى ميتيل البولة، أي:



أحادي هيدروكسى ميتيل البولة

أو:



ثاني هيدروكسى ميتي البولة

تحوّل هذه النواتج من خلال متابعة عملية التكافف المتعدد، ومن خلال حذف الماء (elimination of water) إلى مركبات ذات وزن جزيئي ضخم، وسهلة الذوبان، ثم تحوّل هذه المركبات بعد ذلك بالتشابك إلى نواتج غير مُحللة (غير ذوابة). أما إذا تم تسخين الكارباميد مع الفورم الدهيد في وسط معتدل أو حمضي ضعيف، فإنه تشكّل نواتج هييدروفييلية hydrophilic، راتنجية القوام؛ تحوّل بعد حذف الماء إلى نواتج غير مُحللة وغير قابلة للانصهار. يمكننا القول اختصاراً إنه عند تفاعل الكارباميد مع الفورم الدهيد، نحصل على مزيج من بولي هييدروكسى ميتيل البولة، وبولي ميتيلين البولة ذي بنية خطية أو حلقة أو فراغية.

11-4 طرائق إجراء تفاعلات التكافف المتعدد

تجرى تفاعلات التكافف المتعدد بعدة طرائق مختلفة، هي:

- 1- التكافف في الطور الصلب.
- 2- التكافف في المصهور.
- 3- التكافف في المخلول.
- 4- التكافف في المستحلب

5- التكافف على السطح الفاصل بين طورين غير متمازجين.

لا بد من التأكيد هنا على أنه إذا أردنا الحصول على وزن جزيئي مرتفع، فمن الضرورة يمكن الحفاظ على النسب التكافافية للمواد المتفاعلة، وتجنب حدوث تفاعلات ثانوية للزمرة الوظيفية، وكذلك منع التفكك الحراري للبوليمر، وإخراج المنتجات البسيطة من وسط التفاعل.

4-11-1- التكاثف المتعدد في الطور الصلب

يحصل التكاثف في الطور الصلب في الحالات التي تكون فيها درجة حرارة انصهار المونومير أو البوليمر أعلى من درجة حرارة التفكك طها، أو عندما يكون من الصعوبة بمكان اختيار محل (مذيب) لستطيع إجراء التكاثف فيه. إذا كانت درجة حرارة انصهار المونومير أعلى من درجة حرارة تفككه، فإن المرحلة الأولى من التفاعل يجري في جو من الغاز الخامل وعند درجة حرارة أخفض بـ: (10 إلى 20) درجة مئوية من درجة انصهار المونومير، ثم يجري التفاعل بعد ذلك عند درجة حرارة أخفض بـ: (20 إلى 50) درجة مئوية من درجة حرارة انصهار البوليمر.

ونظراً لأنَّ الصهار والخلال البوليمر يكون غالباً أصعب من الصهار والخلال المونومير، فإنَّ التفاعل يجري في المرحلة الأولى في مصهور المونومير، والمنتجات الأولى من تكاثفه التي تسمى فوربوليمر، تبرد وتطعن على شكل مسحوق ناعم يستمرُّ عليها التكاثف في درجة حرارة أقلَّ من درجة حرارة الصهارها بـ: (10 إلى 80).

يجري هذا التفاعل في تيارٍ من الغاز الخامل الذي يحافظ على المسحوق في الحالة المعلقة، كما أنه يفصل المواد البسيطة الناتجة عن التفاعل.

4-11-2- التكاثف المتعدد في المصهور

تُستخدم هذه الطريقة للحصول على عدد كبير من البوليمرات، مثل البولي أميدات والبولي استرات والبولي يوريثانات وغيرها. ولا بدَّ لاستخدام هذه الطريقة من توافر عدَّة شروط، أهمُّها:

- 1- ثبات كلٍ من المونومير والبوليمر حرارياً، لأنَّ عملية التكافُل تجري تحت درجات حرارة مُرتفعة تتراوح ما بين 200 و 300 درجة مئوية. كما يجب أن يكون التسخين مُنظمًا في مزيج التفاعل.
- 2- يجب أن يجري العمل في جو خامل، مثل الأزوت، وذلك لمنع تأكُّد البوليمر بأوكسجين الهواء عند تسخينه للدرجات حرارة مُرتفعة.
- 3- تحتاج عملية التكافُل زمناً طويلاً يصل إلى بضع ساعات.
- 4- يجب فصل الناتج الثانوي المنطلق في أثناء التكافُل المتعدّد تحت ضغط مُنخفض؛ وذلك لتجنب التفاعل العكُوس، والحصول على بوليمر ذي وزن جزيئي مُرتفع.

بعد انتهاء التكافُل المتعدّد وتبريد الإناء، يتجمَّد البوليمر على شكل كتلة تأخذ شكل الإناء، ومن الصعوبة بمكان معالجة مثل هذه الكتل فيما بعد. لذلك يجري سحب الكتلة على شكل شرائط، وطحنهما بعد تبريدها، ويُستعمل المسحوق الناتج في صنع أشكال مختلفة من المواد البلاستيكية. من مُميَّزات هذه الطريقة ومحاسنها أنه لا توجُّد ضرورة لفصل المذيب عن البوليمر.

- 3-11-4- التكافُل المتعدّد في المحلول
- تُستخدم هذه الطريقة في أغلب الأحيان في الأبحاث العلمية، وخصوصاً عندما تكون المكوّنات الأصلية والبوليمر غير ثابتة عند درجة حرارة الانصهار، كذلك عندما يتعذر إجراء التكافُل المتعدّد في الم فهو، وأهم مُميَّزات هذه الطريقة هي الآتية:

- 1- يكون التسخين مُنظاماً، وذلك لأنَّ المذيب يسمح بالتبادل الحراري بصورة جيدة. يمكننا استخدام هذه الطريقة عندما لا يحتاج التفاعل إلى درجات حرارة عالية.
- 2- لا تحتاج هذه الطريقة إلى ضغط مُنخفض، كما لا تحتاج إلى استعمال غازات خاملة.
- 3- تحتاج هذه الطريقة إلى تقطير البوليمر؛ وذلك بتبيخِرِ المخل، وغسل البوليمر ثم تجفيفه، ولذلك تُعد هذه الطريقة مكلفة، مقارنة بطريقة التكافُل المتعدد في المصهور.
- تؤدي طبيعة المخل دوراً وتأثيراً كبيرين على الوزن الجزيئي للبوليمر، حيث إنَّ الوزن الجزيئي يرتفع إذا كان البوليمر يتحلل جيداً في المخل، والمواد البسيطة الناتجة عن التفاعل لا تحللُ فيه. يجب أن تكون درجة حرارة الغليان للمخل أقلَّ من درجة حرارة المواد البسيطة الناتجة عن التفاعل. إضافة إلى ذلك يجب أن يكون المخل على درجة كبيرة من النظافة، بحيث لا يحتوي على أيَّة مواد يمكن أن تتفاعل مع المونومير أو مع البوليمر. هذا وإنَّ استخدام وسطاء يُمكِّن من تخفيف درجة حرارة التفاعل، وكذلك الحيلولة دون حدوث العديد من التفاعلات الثانوية.

4- التكافُل المتعدد في المستحلب يجري التكافُل المتعدد في المستحلب عادةً عندما يكون أحد المونوميرات قابلاً للانحلال في الماء، والأخر يتحلل في محلِّ عضوي يمتزج كلياً أو جزئياً في الماء، مثل حلقي الهكسان وتيتراهيدروفوران.

يجري التكافُف بسرعة كبيرة عندما يكون عامل التوزُّع للمونومير في الماء بين الطور المائي والطور العضوي كبيراً كفاية ($\alpha > 1$)، أي:

$$\alpha = [M_0]/[M] \gg 1$$

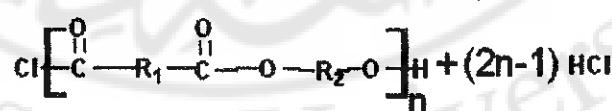
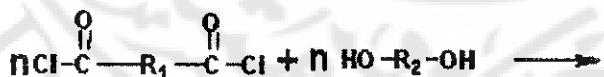
حيث إن:

$[M_0]$: تركيز المونومير المنحل في محلل العضوي (المذيب العضوي).

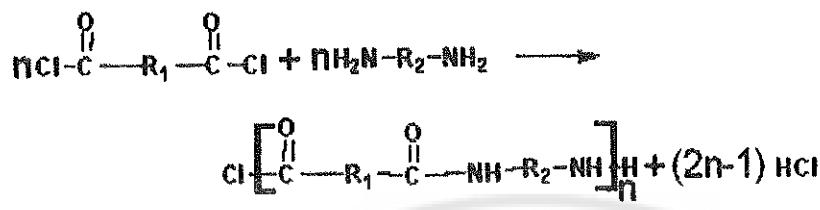
$[M]$: تركيز المونومير المنحل في الماء.

في هذه الحالة يحصل التفاعل في الطور العضوي، وفي الوقت نفسه فإن المواد البسيطة الناتجة تتحلل بسهولة في الماء، ويكون الوزن الجزيئي للبوليمير أكبر كلما كانت المحلولية في الطور العضوي أكبر.

5-11-5- التكافُف المتعدد على السطح الفاصل بين طورين غير متمازجين استُخدمت هذه الطريقة على نطاق واسع في الآونة الأخيرة، للحصول على البوليميرات في المخبر وفي الصناعة. من أجل الحصول على البولي استرات والبولي أميدات يتم في هذه الطريقة استبدال مركبات الحموض الثانية بمركبات كلور بلاماءات هذه الحموض، التي تتميز بقدرها التفاعلية العالية، مقارنة بالقدرة التفاعلية للحموض الثانية:

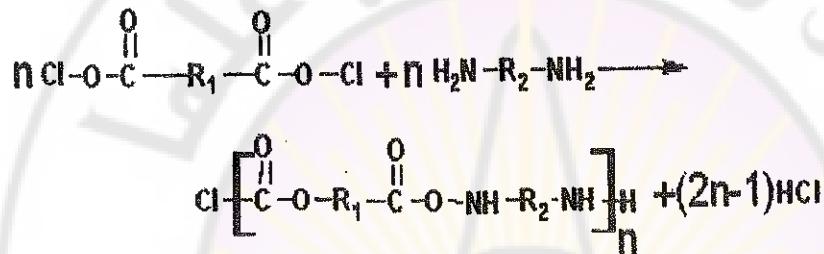


بولي الأستر



بولي الأميد

أما البولي يوريتانات، فيمكن الحصول عليها من تفاعل المركبات ثنائية الأمين مع المركبات ثنائية كلور الفورمات:



تحوري عملية البلمرة على السطح الفاصل بين السائلين غير الشمازجين؛ وبذلك فإن هذه الطريقة تعد غير متجانسة وغير عكوسية، وتتعدد سرعتها بسرعة انتشار المواد المتفاعلة إلى السطح الفاصل.

تتميز هذه الطريقة بالخصائص والمواصفات الآتية:

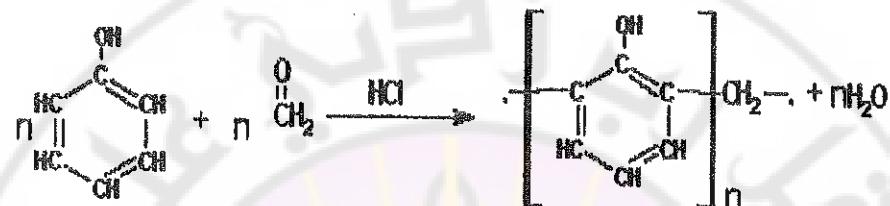
- 1- لا تحتاج إلى استعمال مواد نقيّة.
 - 2- تحوري عملية التكافل بسرعة كبيرة في درجة حرارة الغرفة.
 - 3- يمكن الحصول بهذه الطريقة على بوليمرات ذات أوزان جزيئية مرتفعة، يصعب الوصول إليها بطرق التكافل الأخرى.
- سنعرض فيما يلي بعض التجارب التي ستتوضح من خلالها عملية البلمرة بال SKF المتعدد:

تجربة (1-4): تحضير التوفولاك بتكاليف الفينول مع الفورم الدهيد في وسط

حمضي

أ- مقدمة نظرية:

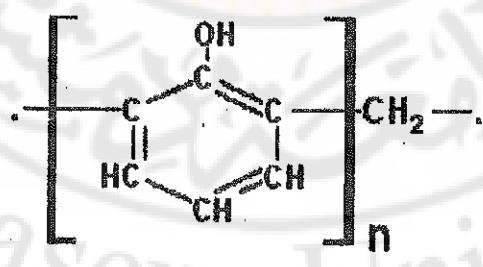
يجري هذا التفاعل وفق المعادلة الآتية:



الفورم الدهيد الفينول

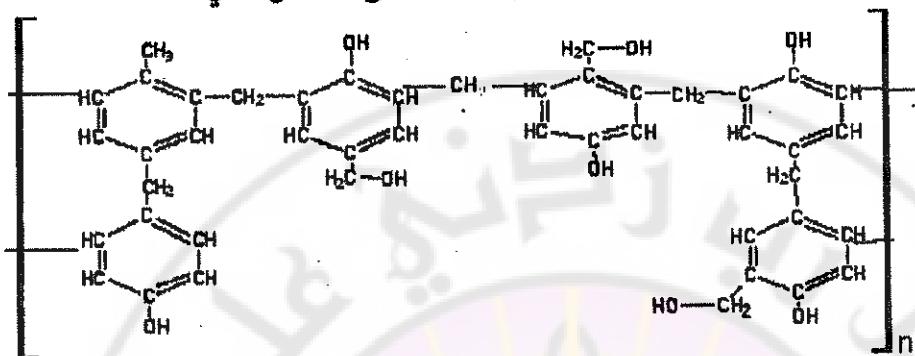
تم عملية التكاليف المتعدد في هذا التفاعل بين الوظيفة الألdehyدية وإحدى هيدروجينات الحلقة العطرية ليعطيNovolac، إضافةً إلى ناتج ثانوي هو الماء.

يحدث هذا التفاعل وفق نسب مختلفة، وذلك بحسب كمية المواد الأولية ونسبةها في التفاعل. فإذا كانت نسبة عدد مولات الفينول إلى الفورم الدهيد تساوي 0.64، فإننا نحصل على ناتج التوفولاك



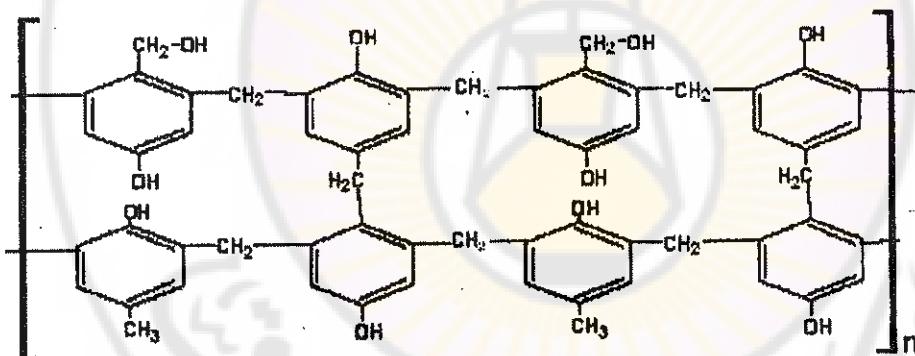
Novolac

أما إذا كانت النسبة حوالي 0.52، فإننا نحصل على ناتج آخر يُدعى ريزيتول (تحدد خواصه من التجربة)، الذي صيغته على الشكل الآتي:



Resitol

أما إذا كانت نسبة عدد مولات الفينول إلى عدد مولات الفورم الدهيد 0.4، فإن الناتج هو الريزيت (تحدد خواصه من التجربة)، الذي له الصيغة الآتية:



Resite

بـ- المواد والأدوات الالزامـة:

فيـنـول (63.8g)، فورـماـلين ذـو التـرـكـيز 40% (40g)، أي إن النـسـبة المـوـلـيـة لـلـفـيـنـول إـلـىـ الـفـورـماـلين تـساـوي 7:6، حـضـرـ كـلـورـ المـاء ذـوـ الـكـثـافـة 300 1%، كـتـلـةـ الفـيـنـول، خـوـجـلـةـ كـرـوـيـةـ القـعـر ذات سـعـة 1.19g/cm³

ملي ليتر، مزوّدة بميزان حرارة ومبرد عكوس وخلاط ميكانيكي، حمّام مائي، جفنة خزفية، ورقة مقوّاة قياس 100×100 mm، حمّام زيني.

جـ- الإجراء التجاري:

يُحلّ الفينول في الفورمالين في حوجلة التفاعل، ويُضاف حمض كلور الماء. يُشغّل الخلط، ثم يُوضع الجهاز تحت ساحة الغازات على الحمام المائي، ويُسخّن ببطء حتى درجة الحرارة ما بين 60 و 70 درجة مئوية.

ولما كان التفاعل ناشراً للحرارة، فإنه عندما يبدأ التفاعل يجب إيقاف التسخين لأنَّ التفاعل يستمرُ بالحدوث دون الحاجة إلى التسخين. عندما يتّهي التفاعل الناشر للحرارة تُسخّن حوجلة التفاعل ثانية على الحمام المائي الساخن، حتى يصبح المزيج طبقتين، هما الطبقة المائية العليا، وطبقة المتماثر السفلية.

يُصبُّ محتوى حوجلة التفاعل في الجفنة الخزفية، وعندما تبرد الجفنة تُبَلَّان (فرشح) الطبقة المائية، وتسخّن الطبقة السفلية على حمّام زيني أو حمّام هوائي، وتُرفع درجة الحرارة حتى 200°C . عند تشكيل منتج التكافل تتشكل رغوة في البداية بسبب تبخر الماء الموجود في كتلة المتماثر. وعندما تبلغ درجة الحرارة 200°C ، يُصبُّ المنتج صافي. القوام على الورقة المقوّاة ويترك لتبرد، فيتصلّب المتماثر جزئياً، ويكون قابلاً للانحلال (الذوبان) في الغول الإيتيلي، ويزير من الغول الإيتيلي والبنزن.

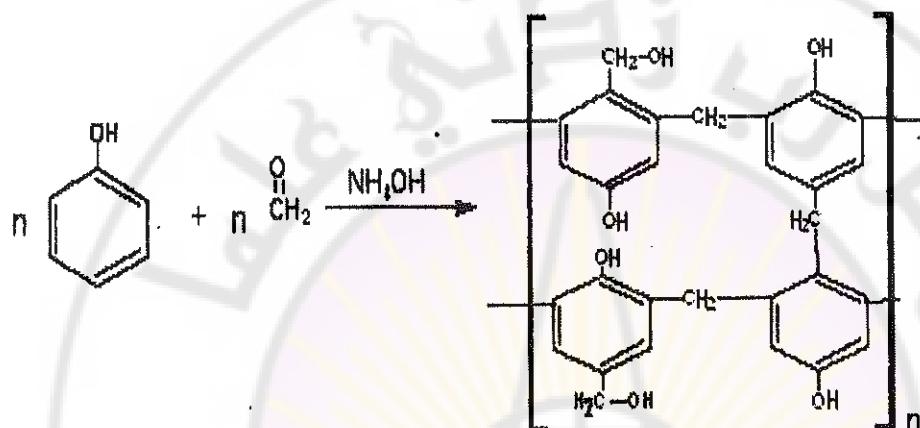
يتمُ تحديد المردود الذي يساوي عادةً 95% من المردود المحسوب على أساس كمية الفينول المأخوذة للتفاعل، ويُحدّد محتوى الفينول الحرّ في التوفولاك المحضر.

تجربة (4-2): تحضير الريزول من الفينول والفورم الدهيد بوجود هيدروكسيد



أ- معادلة التفاعل:

يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



ب- المواد والأدوات اللازمة:

فينول، فورمالين (40%)، محلول هيدروكسيد الأمونيوم (25%)، حوجلة كروية القعر سعتها ما بين 250 و 300 ملي ليتر، مع مبرد عكوس و خلاط ميكانيكي، حمام مائي، جفنة خزفية سعتها 250 ملي ليتر، خزانة تجفيف.

ج- الإجراء التجاربي:

1- يُحلل 26 غراماً من الفينول مع 25 غراماً، وذلك في المفاعل الموضح في الشكل (1-4)، ثم يضاف هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ذو التركيز (25%) بنسبة (5%) من وزن الفينول المستخدم.

2- يُسخّن المفاعل في حمام مائي مع وصل جهاز التبريد الرا�ع إلى درجة الحرارة ما بين 90°C و 95°C ، فيحصل تفاعل شديد ثم يهدى.

- 3- يتم الاستمرار في التسخين لمدة ساعتين على الأقل، حتى ينفصل المخلول إلى طبقتين؛ طبقة عليا مائية وطبقة سفلية مُؤلفة من منتج التكافل الذي يتزايد حجمه بسرعة.
- 4- تصب محتويات المفاعل في جفنة خزفية، وتبان الطبقة المائية (أوشح بالإبانة)، ثم تجفف عند درجة حرارة حوالي 100°C .
- 5- يوزن الناتج ويحسب المردود وتوضع النتائج التي حصلنا عليها في جدول خاص بذلك.
- 6- تُسجل الملاحظات في دفتر العملي، وفي تقرير خاص بالتجربة أيضاً.



الشكل (1-4): جهاز تحضير الريزول من الفورم الدهيد والفينول
 تجربة (3-4): تحديد الخواص الانحلالية للنواتج التي حصلنا عليها في التجربتين (2-4) و (1-4)
 ■ الإجراء التجريبي: يتم إجراء التجربة كما يلي:

نُؤخذ عشر كنوزس صغيرة، سعة كل منها 100 ملي لیتر، ونوضع في كل كأس قطعة صغيرة من البوليمر المدروس، ثم نضاف إليها المخلات الآتية على الترتيب:

1- ماء نقى مُقطر H_2O

2- حمض كلور الماء HCl .

3- هيدروكسيد الصوديوم NaOH

4- الأسيتون CH_3COCH_3

5- ثنائي إيتيل الإيتر $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

6- رباعي كلور الكربون CCl_4

7- البنزن C_6C_6

8- الكلوروفورم CHCl_3

9- الغول الإيتيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

يُذكر الانحلال ومدىه وتنظم النتائج التي يتم الحصول عليها في جدول كالتالي:

الرقم	العينة	الانحلال				
		الماء	الماء	حمض كلور	الإيتر	الأسيتون... الخ
-1						
-2						
-3						
-4						
-5						
.						

تجربة (4-4): تحضير النايلون 6، بتفاعل التكافل المتعدد لحمض الأديبيك وهكساميتيلين ثانوي الأميد.

أ- الغاية من التجربة: تهدف هذه التجربة إلى تحضير بولي هكساميتيلين أديب أميد (النايلون 6،6) وتحديد خواصه.

ب- المواد والأدوات الالزام:

حمض الأديبيك، هكساميتيلين ثانوي الأمين، غول إيتيلي، ماء مقطّر، غاز خامل، وعاء زجاجي (عدد ثلاثة)، قمع بوختن، قمع تقطيط، حوجلة ثلاثة الفوهات ذات سعة 100 ملي ليتر مزوّدة بمحرك ميكانيكي، حوجلة ثلاثة الفوهات ذات سعة 250 ملي ليتر، ميزان حرارة مدرج حتى الدرجة 300°C، سخانة كهربائية (أو حمام زيق)، زجاجة ساعة.

ج- الخطوات الأساسية للتجربة:

1- الحصول على بولي هكساميتيلين ثانوي الأميد.

2- إجراء التكافل المتعدد.

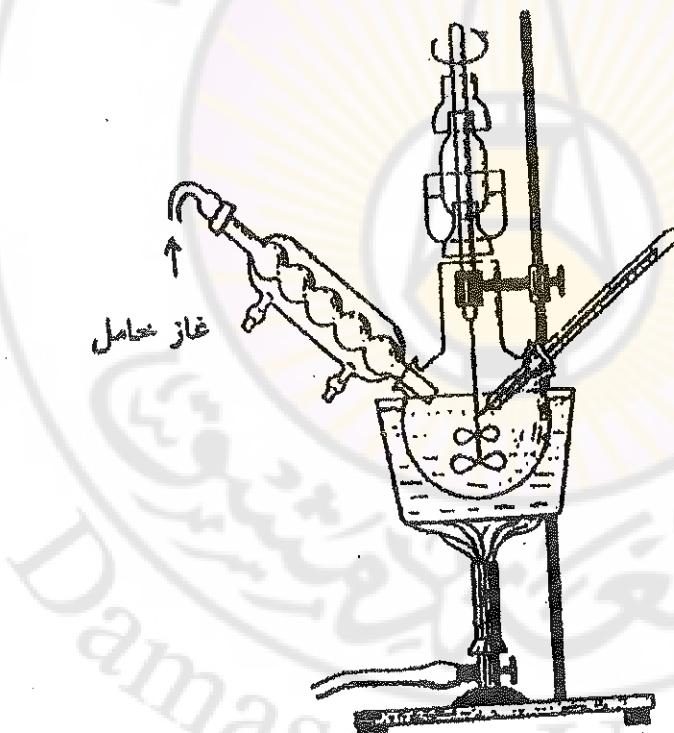
3- تحديد محتوى الزهر الأمينية والوزن الجزيئي للبوليمر.

ب- الإجراء التجريبي:

1- تحضير النايلون 6،6:

يُذاب في وعاء زجاجي 21.9 غرام من حمض الأديبيك في 170 ملي ليتر من الغول الإيتيلي. يُرشح المخلول على قمع بوختن، ثم يُصب بعد ذلك في حوجلة ثلاثة الفوهات، سعتها 250 ملي ليتر ومزوّدة بخلاط ميكانيكي. يُذاب في

الوقت نفسه 17.4 غرام من هكساميتيلين ثانوي الأمين في مزيج مكون من 45 ميلي لتر من الغول الإيثيلي و 16.5 ميلي لتر من الماء المقطر. يُوشح محلول ثانوي الأمين، ويُضاف بعدها بصورة تدريجية إلى محتويات الحوجلة خلال 15 دقيقة مع التحريك الشديد. يستمر التحريك لمدة ساعتين عند درجة حرارة الغرفة، فيتشكل راسب يتم عزله عن طريق الإبانة، ثم الترشيح على قمع بوختن، وينحل مرتين بالغول الإيثيلي، ويترك لكي يجف في الهواء (النظر الشكل 4-2).



الشكل (4-2): الجهاز المستخدم في تحضير النايلون 6,6 بطريقة التكافل المتعدد

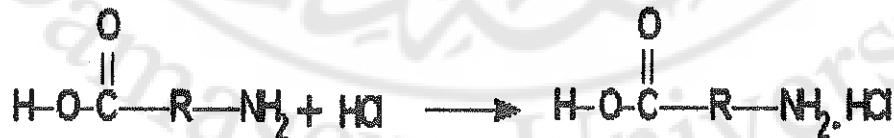
ملاحظة: إن المركب الناتج الذي هو بولي هكساميتيلين ثانوي الأميد، عبارة عن مادة بلورية عديمة اللون، وذات درجة الصهار 183°C، ويُعرف بملح AH.

2- دراسة الخواص:

توضع في حوجلة ثلاثة الفوهات ومستديرة القعر، سعتها 100 ملي لتر، 33 غراماً من ملح AH و 5 ملي لتر من الماء و 0.75 غرام من حمض الأديبيك الذي يقوم بدور المنظم لطول السلسلة، ثم يمرّر غاز الأزوت عبر المخلول ويسخن على حمام زيني حتى درجة الحرارة ما بين 250°C و 270°C درجة مئوية، مع التحريك المستمر ومتابعة إمداد غاز الأزوت عبر محتويات الحوجلة. يستمر تفاعل التكافل عند هذه الدرجة من الحرارة لمدة أربع ساعات. بعد الانتهاء من عملية التكافل المتعدد يصب الم فهو البوليمر في جفنة خزفية، ويؤخذ منه عينات من أجل تحديد كمية الزمر الأمينية والوزن الجزيئي.

يجري تحديد كمية الزمر الأمينية من خلال حساب العدد الأميفي An_a ، الذي يُعرف بأنه عدد المليغرامات من حمض كلور الماء HCl اللازمة للارتباط بالزمر الأمينية الموجودة في غرام واحد من البوليمر.

تعتمد طريقة تعين العدد الأميفي على إجراء التأثير المتبادل بين الحمض والزمر الأمينية الموجودة في البوليمر، ثم معايرة الحمض الفالض بوساطة القلوبي:



غالباً ما تكون البولي أميدات غير متحلة في الحالات (المذيلات) العضوية العادبة؛ ولخدوث التفاعل السابق بصورة فعالة يُصار إلى طحن البوليمر جيداً إلى درجة نعومة عالية، لكي يصبح سهل التبلل. من أجل تحقيق ذلك يُعاد ترسيب البوليمر قبل البدء بتحليله، من محلوله في الفينول أو الكريزول.

• طريقة التعبيين:

يتم طحن البوليمر ويداب في كمية من الكريزول تعادل 4-5 أمثال كميته، وذلك بالتسخين على حمّام مائي. يضاف إلى المخلول الساخن مع التحريك جرعات غير كبيرة من الغول الإيتيلي. ومن أجل ترسيب البوليمر بشكلٍ كامل، فإنه تُستخدم كمية من الغول تعادل ثلاثة أضعاف كمية الكريزول المستخدمة. تُبرد بعد ذلك محتويات الحوجلة، ويرشح البولي أميد ثم يغسل بالغول الإيتيلي عدة مرات، وذلك من أجل طرد بقايا الكريزول، يجفف بعدها في الفرن الكهربائي تحت ضغط منخفض، وعند درجة الحرارة من 30 إلى 40 درجة مئوية، ويطعن جيداً ثم يُتخّل.

يؤخذ في حوجلة مخروطية الشكل 0.5-0.2 غرام من البولي أميد، موزونة بدقة على ميزان حساس، ويُضاف إليها 10-25 ملي لتر من محلول قلوي عياره $0.01N$. بعد مرور ساعتين تفصل المادة الصلبة بالترشيح على قمع بوخر، وتجمع الرشاشة في أنبوب اختبار، ويغسل البولي أميد وهو على قمع الترشيح بكميات غير كبيرة من الماء المقطر. تُنقل الرشاشة بعد ذلك مع ماء الغسل إلى

حوجلة (يبلغ حجم السائل حوالي 60 ميلي لتر)، ونضاف إليها قطرتان من برتقالي الميغيل، وتُعاير بوساطة محلول HCl عياره 0.01N. يتمُّ بالمقابل إجراء التجربة الخالية، أي تتمُّ معايرة حوجلة أخرى لا تحتوي على البوليمر.

يُحسب العدد الأميني من العلاقة الآتية:

$$AN_a = (V_1 - V_2)F \times 0.000365 \times 10^3 / g$$

حيث إنَّ:

V_1 : حجم محلول حمض كلور الماء (0.01N) المستهلك لمعايرة التجربة الشاهدة (الخالية)، مقداراً بالميلي لتر.

V_2 : حجم محلول حمض كلور الماء (0.01N) المستهلك لمعايرة عينة البوليمر، مقداراً بالميلي لتر.

F : عامل تصحيحي لعيار حمض كلور الماء (0.01N).

إنَّ القيمة 0.000365 هي تركيز محلول حمض كلور الماء (0.01N)، مقداراً بـ: g/ml.

g : وزن العينة المدروسة من البولي أميد، مقداراً بالغرام.

تجربة (4-5): تحضير مادة لاصقة على أساس متماثر الكرباميد فورم الدهيد أ- مقدمة نظرية:

تُستخدم المتماثرات والأوليقوميرات على نطاق واسع لتحضير المواد الاصقة على شكل محليل مائية أو معاجين أو مساحيق، تُستخدم للصلق الخشب على الساخن أو على البارد. يُضاف وسيط تقسية إلى المتماثر المستخدم للصلق،

وذلك بهدف تخفيض حرارة تكسية المادة اللاصقة، حيث يتم نتيجة لذلك الحصول على مادة لاصقة يمكن استعمالها باللصق على البارد.

كما تساعد إضافة بعض المواد، مثل كلور الأمونيوم وثلاثي كلور حمض الخل والحموض النفعية السلفونية (أي التي تحتوي على $\text{H}-\text{SO}_3\text{H}$)، على تكسية المادة اللاصقة على البارد.

تفاعل هذه الأملاح في الخليط المائي مع الفورم الدهيد الحر (أي الذي لم يساهم في عملية التمايز)، فتحرر الحموض القوية، وهذا يؤدي إلى اخفاض قيمة pH للمادة اللاصقة ويسرع تكسيتها. فيما يلي معادلة التفاعل الذي يوضح ذلك:



بـ- المواد والأدوات اللازمة:

كربياميد، فورمالين (40%)، محلول هيدروكسيد الصوديوم (40%)، حوجلة كروية القعر ذات ثلاث فوهات وسعة 250 ملي ليترًا، مجهزة بميرّد عكوس وخلاط ميكانيكي وميزان حرارة، ومقاييس pH ، قمع لدخول الكرباميد، أرلينة سعتها 250 ملي ليترًا.

جـ- الإجراء التجاري:

يصب 50 ملي ليترًا من الفورمالين ذي التركيز (40%)، ويضاف ملي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي التركيز (40%).

يشغل الخليط ثم يضاف 25 غراماً من الكرباميد $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ ، وذلك

بوساطة القمع إلى المزيج، ويُستَّحن مزيج التفاعل لمدة ساعتين عند درجة الحرارة ما بين 85 و 95°C.

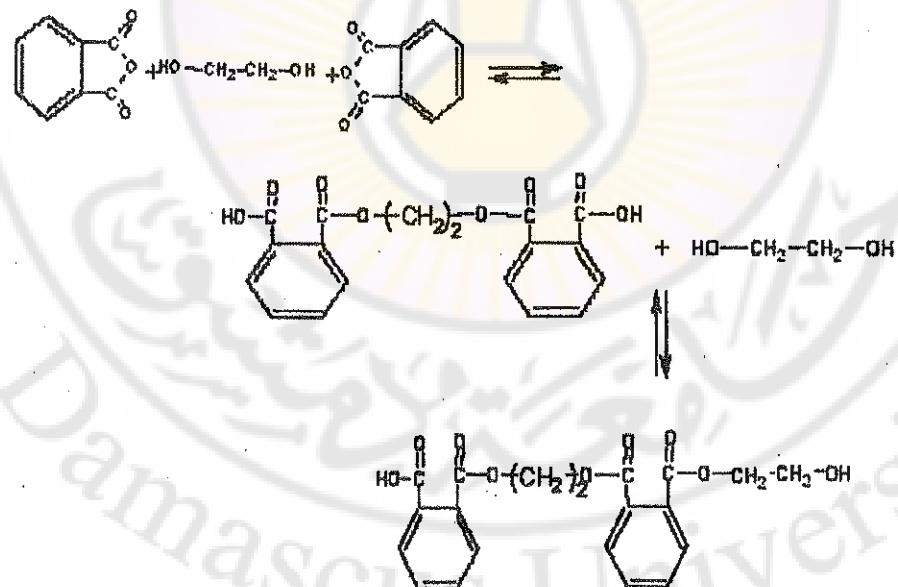
تتحفظ في أثناء العملية قيمة pH حق القيمة ما بين 6 و 7. يبرد الخلول الناتج ويوزن على ميزان عادي، ثم يمزج مع كلور الأمونيوم الجاف المأخوذ بمقدار (1%) وزناً من وزن محلول المادة اللاصقة.

ملاحظة: يتم وزن الخلول الناتج بعد وضعه في جفنة خزفية موزونة مسبقاً، حيث نطرح وزن الجفنة الخزفية من الوزن القائم (أي وزن الجفنة + وزن الخلول)، فنحصل على الوزن الصافي للمادة اللاصقة المطلوب تحضيرها.

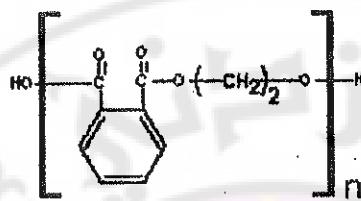
تجربة (4-6): تحضير متعدد إستر من بلاماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليكول

أ- معادلة التفاعل:

يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



وهكذا فإن الصيغة العامة لمتعدد الإستر هي كالتالي:



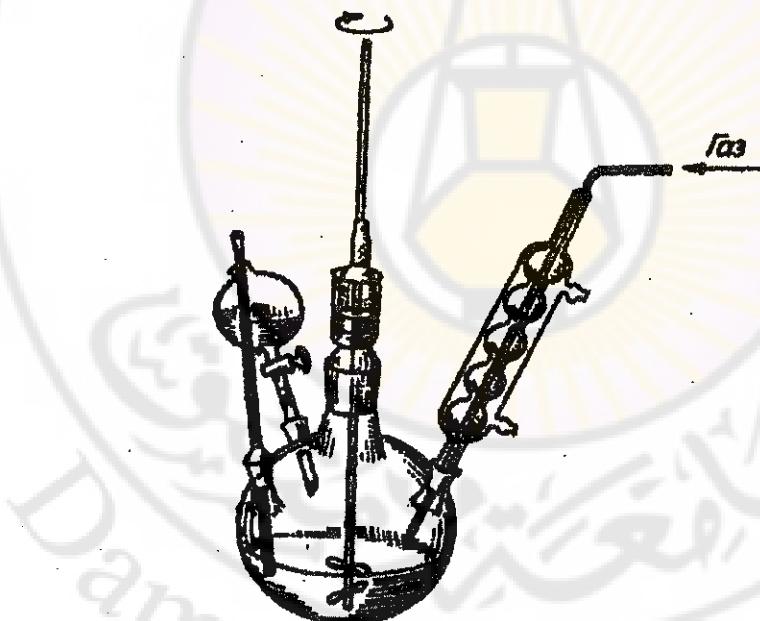
بـــ المواد والأدوات الالزمة: بلاماء حمض الفتاليك، إيتيلين غليكول، حوجلة إيجاصية الشكل ذات ثلات فوهات، سعتها 250 ملي لیتر؛ مجهزة بخلاط ميكانيكي وميزان حرارة ومبرد عكوس مركب على قمع بابو.

جـــ الإجراء التجريبي:

يوضع 37 غراماً من حمض الفتاليك و 15 غراماً من الإيتيلين غليكول في الحوجلة، ويُسخن المزيج مع تشغيل المبرد العكوس حتى درجة الحرارة 135°C، ويُشغّل الخلط على فترات متقطعة وقصيرة، وتتوسط صفائح التخليط على محورها ضمن كامل ارتفاع الحوجلة، وتعيد الصفائح العليا للخلط الجزء المتضاد من المواد المتفاعلة إلى مزيج التفاعل. بعد مضي ساعة أو ساعة ونصف على بداية التسخين يتحول مزيج التفاعل إلى سائل صمفي متجانس غير قابل للتبلور. بعد ذلك ترفع درجة حرارة التسخين تدريجياً حتى 180°C، وثبتت عند هذا المستوى حتى نهاية التفاعل الذي يستغرق حوالي أربع ساعات تقريباً، ويتحول السائل الصمفي المتجانس مع التسخين تدريجياً إلى صمغ لزج يتصلب عند التبريد.

تؤخذ قبل ساعة تقريباً من نهاية التفاعل، وعلى فترات متقطعة غير كبيرة، عينات من المزيج بواسطة قضيب زجاجي وتوضع على ورقة مقوأة (كرتون مقوأ). فإذا تصلبت بعد تبريدها، فإن التفاعل يُعدَّ عندئذ مُنتهيًّا. يوقف التسخين ويُفرغ الم فهو الساخن من الحوجلة على ورقة مقوأة ويُترك ليبرد. إنَّ المنتج هو كتلة صمغية صلبة تذوب جيداً في المذيبات العضوية، وهي عبارة عن مزيج من الأوليفوميرات (والتي هي متماثرات ذات درجة بلمرة مُنخفضة) منخفضة الوزن الجزيئي.

يُبيَّن الشكل (3-4) الجهاز المستخدم في تحضير متعدد إستر من بلا ماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليوكول.



الشكل (3-4): الجهاز المستخدم في تحضير متعدد إستر من بلا ماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليوكول

تجربة (4-7): تحضير البولي استرات الخطية بطريقة التكافل المتعدد لحمض الأديبيك وثنائي إيتيلين غليكول

أ- الغاية من التجربة:

إجراء عملية التكافل المتعدد ودراسة تأثير درجات الحرارة في سرعة التكافل المتعدد، وتعيين طاقة تنشيط عملية التكافل المتعدد.

ب- المواد والأدوات الازمة:

حمض الأديبيك، ثنائي إيتيلين غليكول، بارا - تولوين حمض السلفونيك، كلوروفورم، غول إيتيلي، محلول البوたس الغولي (عياره 0.1N)، فينول فتاليين، حوجلة رباعية الأعنق ذات سعة 100 ميلي ليتر مزودة بمحرك ميكانيكي، مقاييس حرارة مدرج حتى 200°C، مبرد عكوس، أنبوب إدخال الغاز الخامل، أوعية زجاجية، دورق إيرلنهاير سعية 100 ميلي ليتر، إجاصة مطاطية مزودة بأنبوب شعري بطول 20 سنتيمتراً.

ج- الخطوات الرئيسية للتجربة:

1- إجراء عملية التكافل المتعدد لحمض الأديبيك وثنائي إيتيلين غليكول عند درجات حرارة مختلفة.

2- تعيين تركيز المواد المتفاعلة في عينات المزيج المتفاعل.

3- رسم المنحنيات الحرارية لعملية التكافل المتعدد.

4- تعيين طاقة تنشيط التكافل المتعدد.

د- الإجراء التجاري:

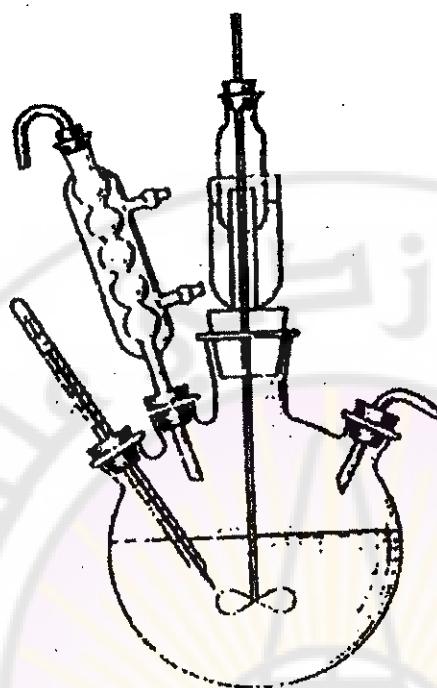
1- طريقة العمل: يتم إجراء التجربة وفق الطريقة الآتية:

يوضع في حوجلة التفاعل المبینة في 9.5 ميلي لیتر من ثنائي ایتیلین غلیکول، 14.6 غرام من حمض الأدیبیک و 0.152 غرام من بارا- تولولین، حمض السلفونیک. توضع الحوجلة على حمام زیق مُسخن مُسبقاً عند درجة الحرارة 150°C، ثم يُمرر غاز الآزوت من إحدى فتحات الحوجلة.

اما الفتحة التي يمخرقها ميزان الحرارة فيتم عن طريقهاأخذ العینات البولیمیریة. تؤخذ خلال فترات زمنية مُعینة وطيلة فترة إجراء التفاعل عینات من المزیج المشاعل من أجل المعايرة وتعيين كمية القلوی اللازمة لذلك. تؤخذ العینة الأولى بعد 45 دقيقة من بدء التفاعل، ثم تؤخذ بعد ذلك العینات كل 15 دقيقة، وذلك طيلة فترة استمرار التفاعل الذي يستغرق ساعتين ونصف الساعة. يتم إجراء تفاعل التکائف بالأسلوب السابق عند درجات الحرارة: 160°C، 170°C، 180°C.

يوقف التحریک في كلّ مرّة في أثناء أخذ العینة بوساطة الأنبوب الشعري الزجاجی، وفي كلّ مرّة يتم أخذ حوالي ميلي لیتر واحد (1ml) من العینة البولیمیریة وتوضع في دورق إیرلنمایر موزون بدقة. تُبرد العینة بالهواء الطلق وتنوزن مرّة أخرى من أجل معرفة وزن العینة، ثم يضاف إليها 10 ميلي لیتر من الكلوزوفورم و 10 ميلي لیتر من الغول الإیتیلی، ثم يصار إلى رج دورق الإیرلنمایر حتى ذوبان العینة البولیمیریة. يُعاير المزیج بوساطة محلول من البوتاس الغولی ذي العیار (0.1N)، بوجود الفینول فتالیئن.

يُبيّن الشکل (4-4) جهاز إجراء التکائف المتعدد



الشكل (4-4): جهاز إجراء التكافل المتعدد

2- النتائج والحسابات:

تستخدم في عملية التكافل المتعدد حمض الأديبيك وثنائي إيتيلين غليكول المعادلة الآتية من أجل حساب الكمية، $P_{1/1}$ وهي:

$$\frac{1}{1-P} = \frac{(W/b)}{18/108.76 - 0.004(W/b)} \quad (4-10)$$

حيث إن:

W - هي كتلة العينة، مقدّرة بالغرام.

b - عدد مولات الأساس اللازمة لمعاييرة هذه العينة.
يمكننا من خلال تعين قيم b خلال أزمنة مختلفة من بدء التفاعل ومعرفة قيم W ، حساب قيمة $P_{1/1}$ وفقاً للمعادلة السابقة (4-10)، كما يمكننا بعد ذلك

دراسة تغير الدرجة المتوسطة للتكتائف المعدّد \bar{P}_n مع الزمن، وفقاً للمعادلة (4-8). إضافةً إلى ذلك يمكننا من خلال إنشاء الخطّ البياني المعّبر عن العلاقة بين P^{-1} والزمن، تعين قيمة ثابت سرعة التفاعل وفقاً لمعادلة (4-9)، وذلك من ميل الخط المستقيم الناتج والذي يساوي $C_0 K$ ، حيث إنَّ C_0 هو التركيز الابتدائي للنّزمر المتفاعلة، مقدّراً بالمول في الليتر (mole/l).

يتمُّ تعين أربع قيم ثابت السرعة، توافق أربع درجات حرارة، كما يتمُّ إنشاء الخطّ البياني المعّبر عن العلاقة ما بين k و $\log \frac{1}{T}$ ، فيكون وفقاً للمعادلة (4-2) ميل المستقيم الناتج مُساوياً E/R ، حيث إنَّ E هي طاقة تشغيل عملية التكتائف المعدّد.



الفصل الخامس

بنية البوليميرات والحالات الفيزيائية لها

**Stucture of polymers
and physical states**



بنية البوليميرات والحالات الفيزيائية لها

Structure of polymers and physical states

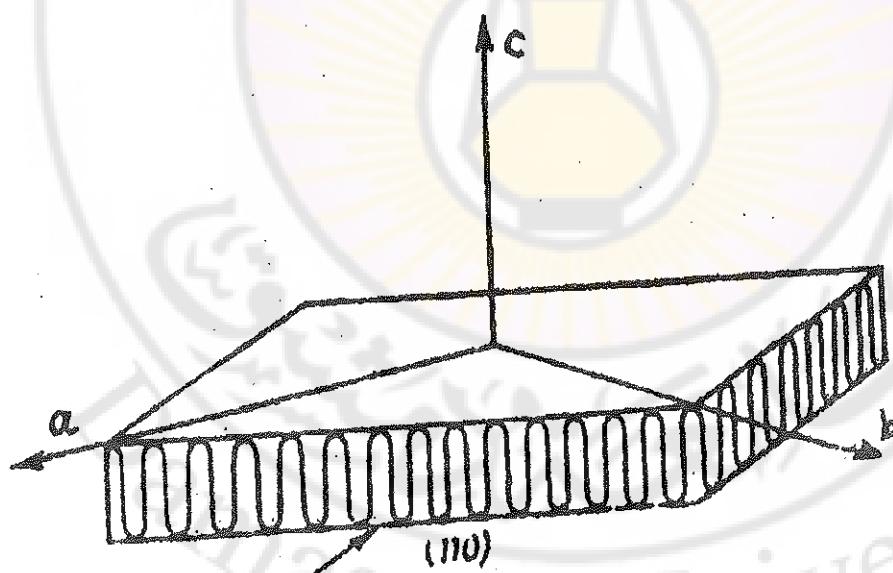
٥-١- البنية فوق الجزيئية للبوليميرات

إن التركيب الكيميائي والشكل الهندسي والفراغي، إضافةً إلى التوضع العياني للجزيئات البوليميرية وعناصرها، أي النظام فوق الجزيئي، تحدد الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليميرات. يجري في هذا المجال استعمال مصطلح أو عبارة فوق الجزيئية للبوليميرات، ونعني بذلك طريقة أو كيفية توضع الجزيئات البوليميرية في عناصر أو تجمعات (aggregates) أكبر قياساً من حلقات البوليمير بعدة مرات. توجد البوليميرات بعدها لدرجة انتظام توضع جزيئاتها البوليميرية في حالتين، هما الحالة البلورية Crystalline، و الحالة عديمة الشكل amorphous. يعتمد الشكل البلوري للبوليمر على شروط عملية البلورة، وهي درجة حرارة التبلور، المعالجة الحرارية المسبقة، وجود شوائب وغيرها. تتصف البلورات البوليميرية بكونها مبنية من سلاسل مطوية، وعند التبلور بآلية الانطواء تتشكل الوحدة البنوية التي تسمى الصفيحة، وهي مبنية من أجزاء من الجزيئات البوليميرية متوضعة، بحيث تتواءز مع بعضها وتتشق بزاوية مقدارها درجة 180 عدّة مرات (انظر الشكل ١-٥).

تشكل البلورات الصفيحية عند التبلور الطبيعي من المحاليل الممددة للبوليميرات، ويؤدي التوضع المتّوّع للصفائح إلى أشكال بنوية متعددة للبوليميرات البلورية.

يوجد شكل بلوري متولّد من البلورات الصفيحة، يُسمى البلورات الليفية.
تشيّر هذه البلورات بالفرق الكبير ما بين طولها وعرضها، وتنشأ في شروط
مناسبة لنمو أحد أوجه البلورة، كسرعة تبخر المذيب مثلاً.

عند تبلور البوليمرات من محليلها المركبة أو مصهوراتها فوق المبرد، تشكّل
البلورات المتعددة الكروية spherolites، وهي الشكل الأكثر الشواراً من
البعض فوق الجزيئية للبوليمرات. تتراوح قياسات البلورات المتعددة الكروية
بين عدّة ميكرونات وعدّة مليمترات، وهي مبنية من العديد من البلورات
الصفيحة العاديّة أو الليفية، التي تنمو من مركز واحد هو مركز التبلور،
وتفصل البلورات الصفيحة عن بعضها طبقاتٍ من البوليمر عدم الشكل أو
(اللاشكلي)، وترتبط مع بعضها بجزيئات بوليمرية انتقالية.



الشكل (1-5): مخطط للبنية الأولية الصفيحة

تختلف البني عديمة الشكل بصورة كبيرة عن البني البلورية، فالنوع الأبسط من البني في البوليميرات غير الشكلية ذات السلسلة اللينة، هي البني المسمى ببني كوبية globular، المكونة من جزيئات أو عدّة جزيئات بوليميرية مُلتفة مع نفسها، لتشكّل جسيمات كروية.

تعلق إمكانية التفاف الجزيئات البوليميرية على نفسها لتشكيل الكبة، بليونة هذه السلسلة، وهيمنة قوى الفعل التبادل ما بين الجزيئات intermolecular، وعلى الفعل التبادل داخل الجزيئي.

تلتحم الكتب مع بعضها في الحالات المركزية، مشكلة كبات متعددة، أو تفتح عند درجة حرارة وليةونة مناسبتين، لتشكّل بني خطية.

لا بدّ في هذا السياق من الحديث عن نظرية البنية الخزمية حول البنية فوق الجزيئية للبوليميرات غير الشكلية التي ترى أنَّ الجزيئات البوليميرية السلسلية، حتى في البني غير البلوري، تتراصف بانتظام معين على شكل حزم packets، حيث إنَّ الأجزاء المجاورة من الجزيئات البوليميرية تتوضع بصورة متناسقة بقدر الإمكان، لكي تصبح متوازية مع بعضها. ولا بدّ هنا من التأكيد على أنَّ حزمة الجزيئات البوليميرية في البوليميرات غير البلورية ليست جسيماً مستقلاً، وإنما تشكّل نتيجة للحركة الحرارية العشوائية للجزيئات السلسلية، التي تتبادل الفعل فيما بينها، لذلك تكون الحزمة ذات طبيعة تجميعية fluctuational، تظهر وتختلاش وفقاً لقوانين الصدفة. غير أنَّ مدة الحياة المتوسطة للحزمة البوليميرية، يمكن أن تكون كبيرة جداً، وذلك بسبب طول هذه الجزيئات وضعف حركتها. عند انخفاض درجة الحرارة، فإنَّ مدة

الحياة المتوسطة للحزم البوليمرية تزداد، فإذا كانت جزيئات البوليمر ذات تكوين منتظم، فإله من الممكن انتظام البنية بصورة أكبر، حيث تنتظم هذه الحزم لتشكل صفاتٍ تُعدُّ الوحدة الأساسية في البوليمرات البلورية.

5-2- الحالات الفيزيائية والطورية للبوليمرات

تُصنف البوليمرات عموماً بمحالتين طوريتين، هما الحالة البلورية والحالة عديمة الشكل (اللاشكالية). تتميز الحالة البلورية للبوليمرات بوجود أماكن (مناطق) zones ذات نظام ثلاثي الأبعاد بعيد المدى في توضع الذرات والجزيئات. إنَّ أبعاد هذه المناطق، التي هي عبارة عن البلورات الأولية تكون أكبر من أبعاد الحلقات البوليمرية بمئات المرات، وأصغر من طول الجزيئة البوليمرية المفتوحة، إذ إنَّ السلسلة البوليمرية نفسها يمكن أن تمرُّ من خلال عدَّة مناطق بلورية، ولا يشمل الطور البلوري في البوليمرات الحجم كُلُّه، إذ تراوح درجة البلورة عادةً ما بين 20% و 80%.

تفتقر الحركة الحرارية في المناطق البلورية على اهتزاز الذرات والجزيئات حول أوضاع توازنها.

أما الحالة اللاشكالية فتتميز بوجود مناطق ذات نظام قصير المدى في توضع الحلقات. يمكن للبوليمرات اللاشكالية، تبعاً لدرجة الحرارة أن توجد في ثلاث حالات فيزيائية، هي:

- 1- الحالة الزجاجية.
- 2- حالة المرونة العالية.
- 3- الحالة اللزجة السائلة.

تحدث في الحالة الزجاجية حركة اهتزازية للذرات وجموعات الذرات المشكّلة للجزيئية البوليميرية حول أوضاع توازها، وهي حالة لا شكلية صلبة وقليلة المرونة والليونة. تتميز حالة المرونة العالية بتحول قطاعات من السلسل البوليميرية، إلا أنَّ حركة الجزيئات البوليميرية كوحدات حركية مستقلة غير ممكنة في هذه الحالة.

عند تأثير قوى على البوليمير الكائن في حالة المرونة العالية، فإنه من الممكن أن تتطور فيه تشوهات عالية المرونة، وكبيرة جداً قد تصل إلى 600%， ولا تتصف بخاصية المرونة العالية سوى البوليميرات.

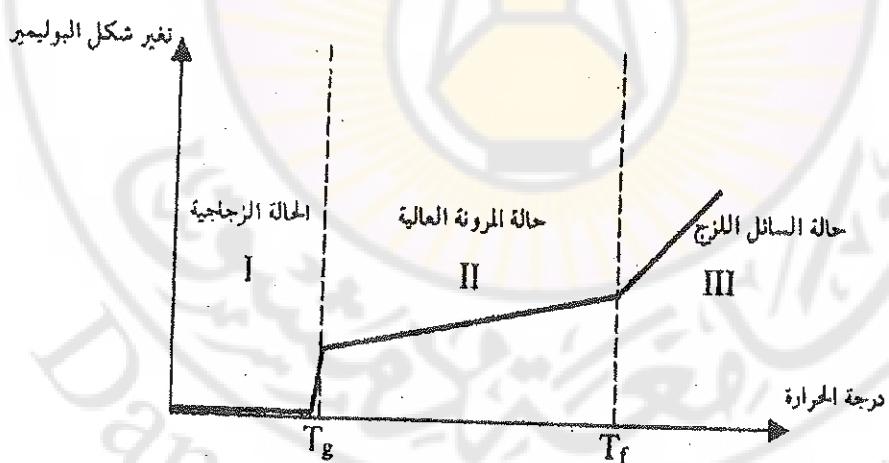
أما في الحالة المزجة السائلة فتحصل حركة حرارية عنيفة للحلقات والقطاعات، ولسلسلة كلها كوحدة متكاملة، ويكون البوليمير في هذه الحالة قادرًا على الحりان تحت تأثير الإجهادات المطبقة عليه.

يمكن للبوليمير اللاشكلي عندما يتم تسخينه أو تبريد، الانتقال من حالة فيزيائية معينة إلى حالة فيزيائية أخرى. فمثلاً يمكن للبولي إيزوبوتيلين الذي يوجد عند درجة حرارة الغرفة في حالة المرونة، التحول عند تسخينه إلى الحالة المزجة السائلة، أما عندما يبرد فإنه يتحول إلى الحالة الزجاجية.

تُستخدم معايير بنوية وترموديناميكية من أجل تعين الحالات الطورية، وانتقال البوليمير من حالة معينة إلى حالة أخرى. تعتمد المعايير البنوية على تقويم تغير بنية البوليمير على المستوى الجزيئي، باستخدام طرائق تدرس العراج الأشعة السينية أو الإلكترونات في البنية. أما المعايير الترموديناميكية، فتعتمد على تقويم التغيرات في الصفات الترموديناميكية من خلال استخدام طريقة قياس

الحجم النوعي، وطريقة قياس الحرارة، والتحليل التفاضلي الحراري، وغيرها من الطرائق. أما من أجل تعين الحالات الفيزيائية للبوليمرات، فإنه غالباً ما يجري استخدام الطريقة الميكانيكية - الحرارية، حيث تُعنى هذه الطريقة بدراسة علاقة الخواص الميكانيكية للبوليمرات بدرجة الحرارة، وربط المتغيرات الأساسية للمنحنى الميكانيكي - الحراري ببنية البوليمر. وهذه الطريقة تستطيع تعين درجة حرارة التبلور والانصهار ودرجة حرارة بداية التفكك الكيميائي. كما يمكننا تعين مجال وجود الحالة الزجاجية، وحالة المرونة العالية، والحالة اللموجة السائلة، إضافة إلى تفسير وتوضيح قدرة البوليمر على الدخول في التحولات الكيميائية المختلفة، وتأثير المواد المددنة والمائنة على خواص التقنية.

يُوضح الشكل (5-2) الحالات الثلاث، أي الحالة الزجاجية وحالة المرونة العالية وحالة السائل المزج.



الشكل (5-2): المنحنى الميكانيكي الحراري للبوليمرات الخطية ذات البنية الزجاجية

يتألف هذا المحنـي الـبيـانـي من ثلاثة أـقـسـامـ توافقـ الحالـاتـ الفـيـزـيـائـيـةـ للـبـولـيمـيرـ،ـ فـيـ القـسـمـ الأولـ يـكـونـ البـولـيمـيرـ فيـ الحـالـةـ الزـجاـجـيـةـ،ـ وـيـتـازـ هـذـاـ القـسـمـ بـعـدـ تـغـيـرـ شـكـلـ البـولـيمـيرـ تقـريـباـ.ـ أـمـاـ فيـ القـسـمـ الثـانـيـ فـيـكـونـ البـولـيمـيرـ فيـ حـالـةـ المـروـنةـ العـالـيـةـ الـتيـ تـتـمـيـزـ بـقـابـلـيـةـ البـولـيمـيرـ لـتـغـيـرـ شـكـلـهـ بـصـورـةـ كـبـيرـةـ،ـ وـاستـعادـةـ الشـكـلـ الأولـ بـعـدـ زـوـالـ القـوـةـ المـؤـثـرـةـ.ـ عـنـدـ رـفـعـ درـجـةـ الـحرـارـةـ كـثـيرـاـ تـسـهـلـ حـرـكـةـ السـلاـسـلـ الجـزـيـئـيـةـ كـكـلـ،ـ وـيـتـحـوـلـ البـولـيمـيرـ مـنـ حـالـةـ المـروـنةـ العـالـيـةـ إـلـىـ حـالـةـ الـلـزـجـةـ السـيـالـةـ الـتيـ توـافـقـ القـسـمـ الثـالـثـ مـنـ المـحـنـيـ.ـ نـلـاحـظـ فيـ الـخطـ الـبـيـانـيـ أـنـ اـنـتـقـالـ البـولـيمـيرـ مـنـ حـالـةـ إـلـىـ أـخـرـىـ لـاـ يـتـمـ فـيـ درـجـةـ حـرـارـةـ مـعـيـنةـ،ـ إـنـماـ فـيـ مـجـالـ منـ درـجـاتـ الـحرـارـةـ،ـ وـتـعـدـ درـجـةـ الـحرـارـةـ الوـسـطـيـ فـيـ هـذـاـ مـجـالـ درـجـةـ التـحـوـلـ،ـ وـمـنـهـ فـيـانـ:ـ

- درجة الترجمج T_g : هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر من الحالة الزجاجية إلى حالة المرونة العالية أو العكس.
- درجة السيولة T_f : هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر من حالة المرونة العالية إلى الحالة الزيجة السائلة أو العكس.

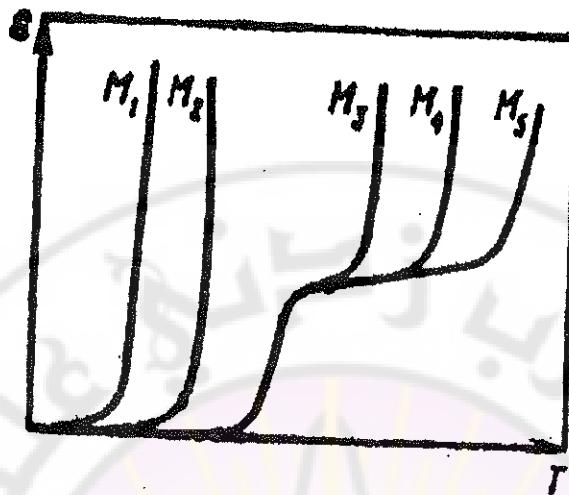
5-3- تأثير الوزن الجزيئي للبوليمر على درجة الجريان (السيولة)

يمكن لأعضاء الفصيلة البوليمرية للبوليمرات اللاشكيلية ذات الوزن الجزيئي الصغير أن توجد في حالتين فيزيائيتين فقط، هما الحالة الزجاجية والهـالـةـ السـائـلـةـ،ـ وـتـطـابـقـ بـالـنـسـبـةـ لـهـاـ درـجـةـ التـرـجـجـ وـدـرـجـةـ الـجـرـيـانـ،ـ وـتـزـادـ عـنـدـ اـنـتـقـالـهاـ مـنـ الـحـالـةـ الزـجاـجـيـةـ إـلـىـ الـحـالـةـ السـائـلـةـ،ـ قـابـلـيـةـ التـشـوـهـ بـصـورـةـ حـادـةـ.ـ يـحـدـثـ اـنـتـقـالـ المـحـنـيـ الـمـيكـانـيـ -ـ الـحرـارـيـ عـنـدـ زـيـادـةـ الـوزـنـ الجـزـيـئـيـ للـبـولـيمـيرـ بـاتـجـاهـ

درجات الحرارة الأعلى، وترتفع بذلك درجة الترجمج. وابتداءً من وزن جزيئي معين تتساير درجتا الترجمج والجريان عن بعضهما وتظهر على المنحني ثلاثة أجزاء. مع زيادة الوزن الجزيئي تبقى درجة الترجمج ثابتة، أما درجة الجريان فتستمر بالتزاييد (الشكل 5-3).

إن ثبات درجة الترجمج بازدياد الوزن الجزيئي يرجع إلى كون الانتقال إلى حالة المرونة العالية مرتبطا بالفتح الجزيئات البوليميرية المتشقة، أي بحركة القطاعات. ولما كان الطول المتوسط للقطاع ثابتاً من أجل البوليمير، فإن الفتح الجزيئات لا يتعلّق بالوزن الجزيئي للبوليمير ما دام الوزن الجزيئي للبوليمير أكبر من الوزن الجزيئي المتوسط للقطاع. أما ازدياد درجة الجريان مع ازدياد الوزن الجزيئي فيرجع إلى كون الانتقال إلى الحالة الملزجة السائلة مرتبطا بحركة الجزيئات البوليميرية كوحدة كاملة بالنسبة لبعضها بعضاً، علماً أن حركة هذا الشكل تعتمد على الوزن الجزيئي.

مع التزايد المستمر للوزن الجزيئي للبوليمير يزداد الفرق ما بين درجة الجريان ودرجة الترجمج، والذي يعبر عن المجال الحراري للمرونة العالية. يعتمد طول القطاع -كما أسلفنا- على ليونة السلسل البوليميرية، لذلك يعتمد الوزن الجزيئي الذي يبدأ عنده تغاير درجة الترجمج ودرجة الجريان، على ليونة السلسل، حيث إنه كلما كانت السلسل أكثر صلابةً كان الوزن الجزيئي الموافق أكبر. فمثلاً في حالة البولي إيزوبوتيلين (الليين) يظهر الجزء الموافق للمرونة العالية ابتداءً من الوزن الجزيئي 1000، بينما لا يظهر في حالة البولي ستايرين (الصلب) إلا ابتداءً من الوزن الجزيئي 40000.



(الشكل 5-3): المنحنيات الميكانيكية - الحرارية لفصيلة بوليمرية واحدة تبعاً لازدياد الوزن الجزيئي

تتميز البوليمرات ذات البنية اللينة بقيم منخفضة فيما يتعلق بدرجة التزوج، وبقيم عالية لدرجة الجريان، أي إن المجال الحراري للمرنة العالية يكون واسعاً، حيث يتراوح ما بين 70 و 200 درجة مئوية. أما البوليمرات الأكثر صلابة، فتتميز بقيم عالية لدرجة التزوج، ومجال غير كبير للمرنة العالية (من 100 حتى 160 درجة مئوية). أما البوليمرات الصلبة جداً، فتكون درجة التزوج فيها عالية جداً، والفرق ما بين درجة الجريان ودرجة التزوج يكون صغيراً، بحيث يمكن القول إنها لا تُبدي خواص المرنة العالية حتى في درجات الحرارة العالية، وفي هذه الحالة يتم الحديث عن تلين خواص البوليمر، أي تحول البوليمر من الحالة الزجاجية إلى الحالة النرجة السائلة بصورة مباشرة.

تجربة (1-5): تقييم تأثير المللن على درجات حرارة التحوّلات الفيزيائية لبولي كلور الفينيل

• طريقة العمل:

لإجراء التجربة يُصار إلى تحضير عينات من صفائح البوليمر المللن، ثم اختبار هذه العينات بهدف الحصول على المنحنيات الميكانيكية- الحرارية، وذلك باستخدام آلة قاطعة بالضغط، كالمستخدمة في ثقب السدادات المطاطية، من أجل اقتطاع صفائح اسطوانية يتراوح قطرها ما بين 5 mm و 6 mm.

يتم استخدام عينات مملونة بإحدى المادتين التاليتين:

1- ثنائي بوتيل فثالات DBP

2- ثنائي أوكتيل فثالات DOP

حيث تكون كمية المادة المللنة في العينات على النحو الآتي: 5، 10، 20، 30، 40، 50، 60، 80 وحدة وزنية لكل 100 وحدة وزنية من بولي كلور الفينيل.

يتم إنشاء المخططات البيانية التي تُعبر عن علاقة درجة التزوج ودرجة الجريان بكمية المللن. واستناداً إلى النتائج المستحصلة من التجربة يتم توضيح تأثير المادة المللنة على درجات حرارة التحوّلات الفيزيائية للبوليمر المدروس.

تجربة (2-5): تحديد درجة التزوج والجريان للبوليمر

• طريقة العمل:

يتم أخذ صفائح من البوليمر المدروس، تتراوح سمكها ما بين 2mm و 3mm، ويحضر منها بعض عينات من أجل دراستها واختبارها، وذلك

باستخدام قاطعة بالضفط، من أجل اقطاع صفات اسطوانية الشكل، يترواح قطرها ما بين 5mm و 6mm.

ثبتت العينة المدروسة في الاقط الموجود في الجهاز المستخدم، وذلك للحصول على النتائج الميكانيكية - الحرارية. يستخدم هذا الجهاز لاختبار تشوّه العينة المدروسة بالشدّ، وهو مزود بمسخن وراسم ذاتي. يُصار إلى رفع درجة الحرارة خلال التجربة بمعدل 3°C درجة مئوية في الدقيقة الواحدة، حتى الوصول إلى درجة حرارة ما بين 200°C و 220°C درجة مئوية في حالة اللدائن المتصلبة حرارياً، وإلى درجة الحرارة ما بين 200 و 300°C درجة مئوية في حالة اللدائن المتلينة حرارياً. يُغلق الجهاز ويُبرد المسخن عند بلوغ درجة الحرارة النهائية.

ثُئِّن على المنحني الميكانيكي الحراري المرسوم على ورقة الراسم درجات حرارة التحوّلات الفيزيائية للبوليمر، التي هي عبارة عن درجة الترجمج T_g ودرجة الجريان (السيولة) T_f ، ودرجة الانصهار T_m .

ثُحدَّد درجتا الترجمج T_g والجريان T_f كنقطي تقاطع الماسين لفرعي المنحني المواقفين.



الفصل السادس

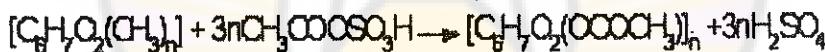
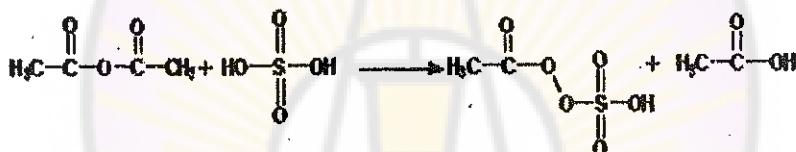
التحولات الكيميائية للبوليمرات



التحولات الكيميائية للبوليميرات

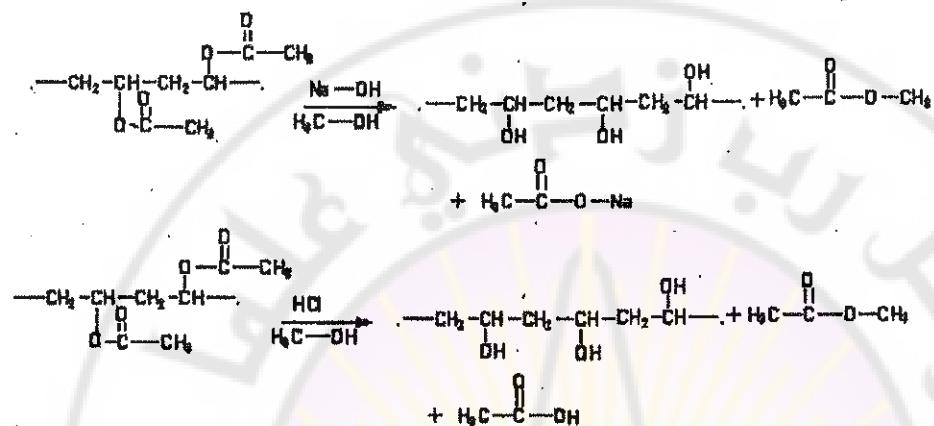
١-٦ مقدمة

تعدّ كيمياء تعديل البوليميرات في الوقت الحاضر من أهم الفروع الخاصة بالبوليميرات، فهي تسمح بتعديل خواص البوليميرات و المجال استخدامها، حيث إنه من خلال تعديل البوليميرات أصبح عددها كبيراً جداً، فمنذ القديم عرفت البوليميرات الطبيعية، كالسيللوز والنشاء والبروتينات. لذلك تركّزت الدراسة في البداية على التحولات الكيميائية لهذه البوليميرات، فهو سطوة تحولات السيللوز ثم الحصول على أسيتات السيللوز، ونترات السيللوز، وإيثرات السيللوز، التي لها استخدامات واسعة في الصناعة:



ثم ظهرت البوليميرات الصناعية Plastics، حيث وجد أن بعضها لا يمكن الحصول عليه مباشرةً من المونوميرات المواتقة بسبب عدم تباينها، وكمثال على ذلك نذكر بولي الفولفينيلي ذو الأهمية الكبيرة، والذي يستخدم في صناعة الخيوط الصناعية، وكمادة مُساعدة على الاستحلاب، وكذلك في الصناعات الغذائية. لقد وجد أن هذا البوليمير يحضر من بولي فينيل أسيتات في وسط من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة الحرارة ما بين 50 و 70°C درجة مئوية،

وبوجود مذيب من الميتانول. يترسب هذا البوليمر عندما يتحول 60% من الجموعات الوظيفية إلى زمر هيدروكسيلية. كما يمكن تحضيره في الوسط الحمضي، وفق المعادلة الآتية:



كذلك يمكننا أن نذكر من الموضوعات الهامة في كيمياء تعديل البوليمرات، تفاعل فلكنة المطاط الطبيعي بالكربونات، التي أعطت أنواعاً مختلفة من المطاط، وذات استخدامات واسعة في حياتنا اليومية، وكذلك كيمياء تحطيم البوليمرات التي أدت إلى تنظيم الوزن الجزيئي، الأمر الذي جعلها تُستخدم في مجالات صناعية كبيرة.

نُقسم التفاعلات الكيميائية للبوليمرات إلى نوعين، هما:

١- النوع الأول: هو تفاعلات حلقات السلسلة البوليمرية، التي تسمى التفاعلات البوليمرية المشابهة، وتؤدي هذه التفاعلات إلى تغيير التركيب الكيميائي للبوليمر، ولا تؤدي إلى تغيير درجة البلمرة، فهي إذا تحولات كيميائية تحدث داخل جزيئات البوليمر، أو هي تفاعل الجموعات الوظيفية للبوليمر مع مركبات ذات أوزان جزيئية صغيرة.

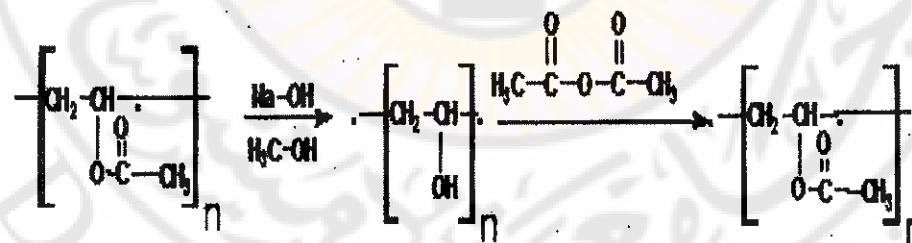
تمثل هذه التفاعلات بالمعادلة الآتية:



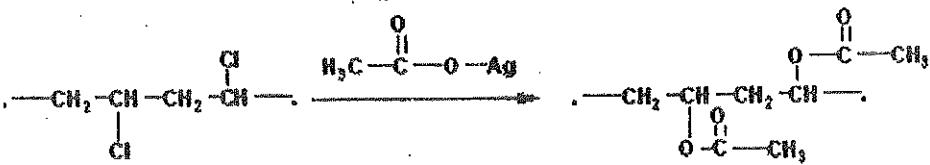
2- النوع الثاني: هو تفاعلات الجزيئات الضخمة التي تؤدي إلى تغيير في درجة البلمرة، وإلى تغيير في بنية السلسلة الأساسية للبوليمر، وتنتمي إليها تفاعلات تحطيم البوليمرات التي يرافقها انخفاض في الوزن الجزيئي، كما تنتمي إليها تفاعلات الجزيئات البوليمرية مع بعضها، والتي تؤدي إلى تشابكها، وبالتالي إلى زيادة في الوزن الجزيئي.

2-2- التفاعلات البوليمرية المشابهة

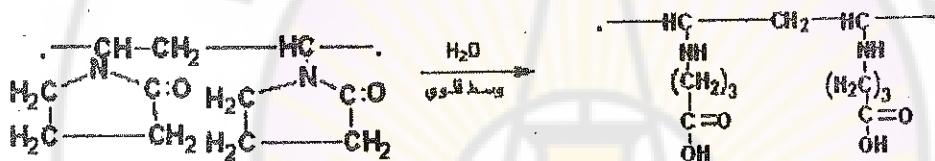
تعد تفاعلات تحول البولي فينيل أسيتات إلى بولي الغول الفينيلي، وكذلك تفاعلات تحول بولي الغول الفينيلي إلى البولي فينيل أسيتات، من الأمثلة الواضحة على هذه التفاعلات؛ فقد وجد أن درجة البلمرة لنوافذ التحول في كلتا الحالتين لا تتغير، وتبقى ثابتة، أي:



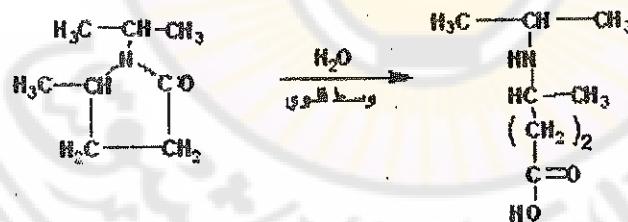
كذلك فإن تفاعل تحول البولي فينيل كلور PVC إلى البولي فينيل أسيتات، تحت تأثير حلقات الفضة AgNO_3 ، ثم تحول البولي فينيل أسيتات إلى بولي الغول الفينيلي، يتم عند درجة بلمرة ثابتة، ولا تتغير:



عند تفاعل حلمهة (hydrolysis) البولي فينيل بروبيلون، وكذلك حلمة N إيزو بروبيل فاليرولاكتام، وجد أن سرعة الحلمة هي نفسها، أي إن القدرة التفاعلية للمجموعات الوظيفية وللذرات في أثناء التفاعلات البوليميرية المشابهة، لا تتعلق بالوزن الجزيئي للبوليمير، فحلمة البولي فينيل بروبيلون:



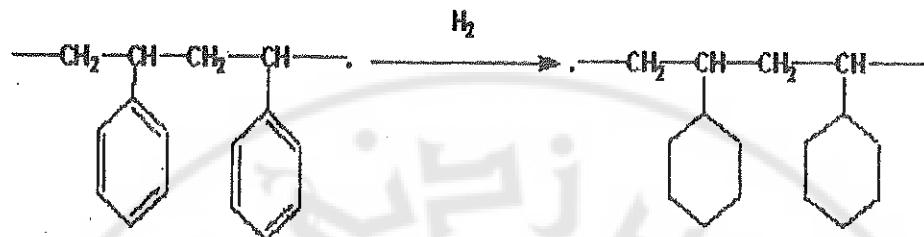
وحلمة N إيزو بروبيل فاليرولاكتام:



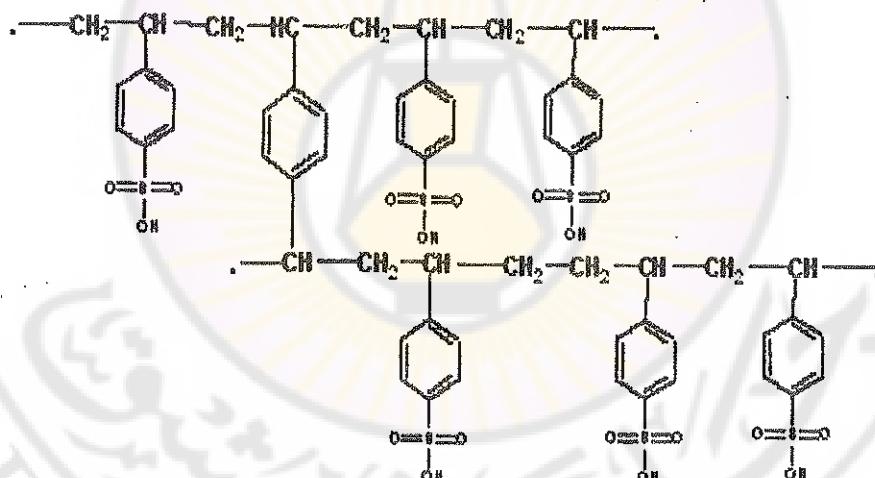
تحصلان بالسرعة نفسها.

من التفاعلات البوليميرية المشابهة يمكن أن نذكر تفاعل هدرجة البولي ستايرين، الذي يحصل في وسط من البيكل عند درجة الحرارة 200°C 200 درجة مئوية وتحت الضغط (100-140 atm)، ويتشكل بولي هيدروستايرين الذي

تبلغ درجة تلألئه 150-200 درجة مئوية، ويجري هذا التفاعل دون أي تغير في درجة البلازما:



كما تجري عملية سلفنة (sulphonation) البوليمرات المشتركة المولففة من الستايرين وثنائي فينيل بنزن، بواسطة حمض الكبريت وبوجود كبريتات الفضة Ag_2SO_4 كمادة محضّرة، مُعطية نواتج سلفنة ذات بنية فراغية غير قابلة للانحلال (الذوبان):

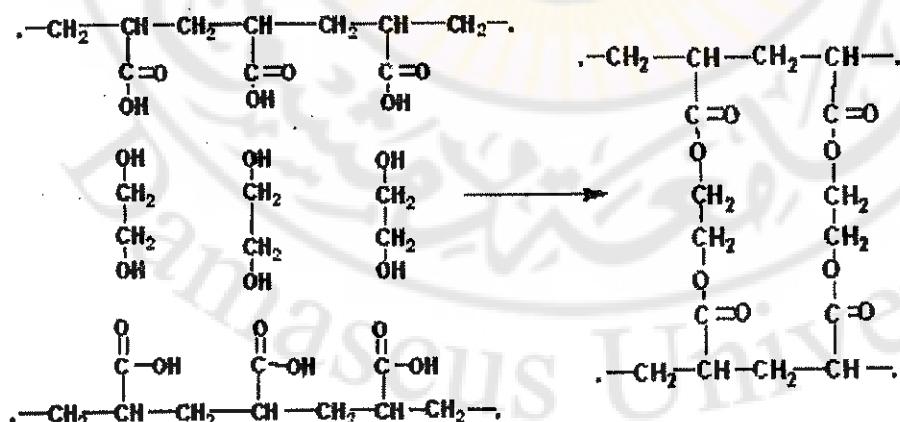


وهي عبارة عن الريزينات resins المبادلة للشوارد، وتُدعى اختصاراً المبادلات الشاردية، وهي هنا عبارة عن مبادلات للشوارد الموجة cation exchange، وذات حوضة قوية، لأنها تحتوي على ذرة هيدروجين سهلة الحركة، وقدرة على التبادل مع الشوارد الموجة الأخرى.

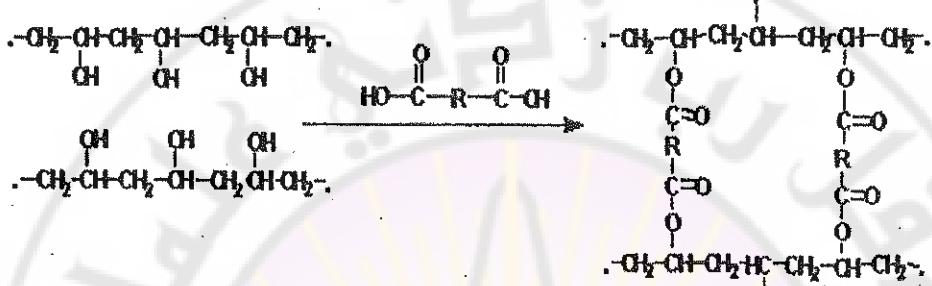
٦-٣- تفاعلات الجزيئات الضخمة

تنتمي إلى تفاعلات الجزيئات الضخمة كلًّ من تفاعلات تحطيم البوليميرات التي يرافقها انخفاض في الوزن الجزيئي للبوليمر، كما تنتمي إليها تفاعلات الجزيئات البوليميرية مع بعضها بعضاً، والتي تؤدي إلى تشابكها، وإلى زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.

تؤدي هذه التفاعلات - كما أسلفنا - إلى تغيير في درجة البلمرة، وإلى تغيير في بنية السلسلة الأساسية للبوليمر. في أثناء تفاعل مركب ثانوي الوظيفة مع جزيئين ضخمين، تتشكل روابط كيميائية بين الجزيئات، ويتحول البوليمر الخطى إلى بوليمر فراغي ثلاثي الأبعاد. وكمثال على ذلك نذكر تفاعل بولي حمض الأكريليك مع الإيتيلين غليكول، حيث تتشكل روابط استرية، فيتحول نتيجة لذلك، البوليمر الخطى إلى بوليمر فراغي ضخم، ويزداد الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج، وتتحفظ قابليته للانحلال (الذوبان)، وقدرته على الانصهار، كما تزداد الكثافة الشبكية التي تؤدي إلى زيادة الصلاية ودرجة حرارة التلدين والمقاومة الحرارية:



وكذلك عند إجراء تفاعل الأسترة لبولي الغول الفينيلي، يحصل بنتيجته على بولي استرات ذات بنية فراغية تتصف بمقاومة جيدة للماء، ويُستخدم لهذا التفاعل حمض الحمّاص maleic acid أو حمض الماليك acid والمنظف الآتي يوضح ذلك:



يمكن تشكيل البوليميرات الفراغية في أثناء التأثير المتبادل ما بين الجمومات الوظيفية العائدة للحلقات الأولية للسلسل البوليميرية. فإذا احتوت جزيئات البوليمير الضخمة على جمومات وظيفية قادرة على التفاعل فيما بينها، فإنه يمكن عدندز أن يجري التفاعل في اتجاهين أساسين، الاتجاه الأول في داخل الجزيئات، أما الاتجاه الثاني فهو بين الجزيئات، علمًا أن ذلك يتوقف على ظروف (شروط) التفاعل والثبات النوعي للمجمومات المتراطة التي تتشكل داخل الجزيئات، وبين بعضها.

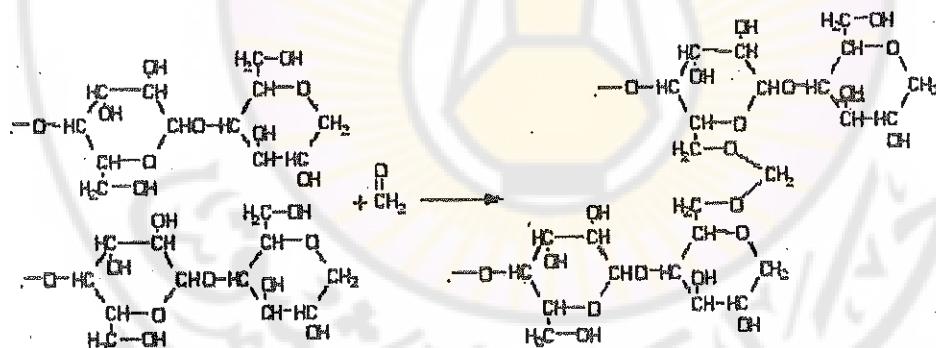
لذكر من تفاعلات الجزيئات الضخمة أيضًا تفاعل للكنة المطاط بالكيريت؛ وهو تفاعل تتشكل بنتيجته روابط كيميائية بين الجزيئات الضخمة، إذ يصبح المطاط غير قابل للذوبان، وتزداد قساوته ومتانته، كما يزداد معامل المرونة. تجري عملية فلكتة الكاوشوك بالكيريت عند درجة حرارة عالية بوجود

النشّطات، مثل أكسيد المعادن متعددة الكاففو، والمسّرعات accelerators، مثل المركبات.

إن العمليّة الأساسيّة في تفاعل الكبريت مع المطاط هي ربط جزيئات المطاط الخطّيّة بروابط سولفيديّة أو غيرها، بحيث تشكّل من جراء ذلك بنية فراغية.

يمكن الحصول على البوليمرات الشبكيّة من خلال تفاعل البوليمرات ذات السلسلة غير المتّجاهنة heterogeneous chains، مع المركبات ثانويّة الوظيفيّة، حيث تشكّل مشتقّات السيللوز عند تفاعل السيللوز مع الفورم الألديدي، وتتشكّل روابط أسيتاليّة بين الجزيئات، وهذا ما يُحسّن من صفات السيللوز، ويجعله مقاوماً للرطوبة.

والتّفاعل الآتي يوضح ذلك:



٤-٤- تفاعلات تحطيم البوليمرات

إن تفاعلات تحطيم البوليمرات هي التفاعلات التي يحدث فيها تقطّع بعض روابط السلسلة الجزيئيّة الأساسيّة، الأمر الذي يُسبّب انخفاضاً في الوزن

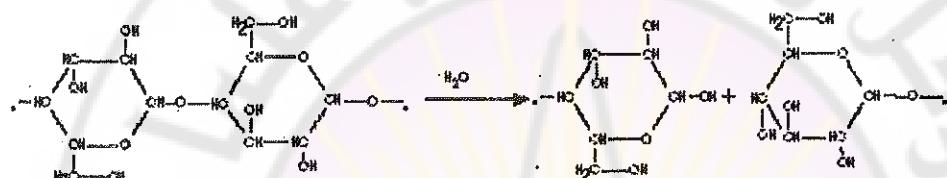
الجزيئي للبوليمير، دون أن يطرأ أي تغير في تركيبه الكيميائي (مع إهمال المجموعات النهاية في الجزيئية الضخمة).

يعدُّ تفاعلات تحطيم البوليميرات من التفاعلات الهامة جداً في كيميات مركبات الجزيئات الضخمة، فهي تفيدنا في تحديد بنية هذه المركبات، والحصول أيضاً من البوليميرات الطبيعية على مواد هامة ذات أوزان جزيئية صغيرة، كالحصول على الغليكوز من السيللوز والنشاء. تُستخدم تفاعلات التحطيم لتخفيض الوزن الجزيئي، وهذا الأمر يُسهل عملية المعالجة لاحقاً.

يمكن أن يحدث تحطيم البوليميرات تحت تأثير المواد الكيميائية القطبية polar agents، مثل الماء والحموض والأغوال والأوكسجين وغيرها. ويكون هذا الأمر واضحاً في البوليميرات ذات السلسل اللامتحانسة heterogeneous chains، حيث يحدث التحطيم عن طريق قطع الرابطة الواقعة بين الكربون والذرة اللامتحانسة، بحيث يكون المونومير هو الناتج النهائي. يكون التحطيم الكيميائي في البوليميرات ذات السلسل الكربونية أكثر صعوبةً، إذ إنه يحدث في شروط قاسية. يُعدُّ تفاعل الحلمهة من أكثر أنواع التحطيم الكيميائي انتشاراً في البوليميرات، وهي عبارة عن تفكك الرابطة الكيميائية نتيجة لانضمام جزيئة ماء، وتكون شوارد الهيدروجين H^+ والهيدروكسيل OH^- ، هي المواد المخرضة لهذه العملية.

تزداد هذه العملية بوجود مُحرّضات طبيعية كالأنزيمات، التي تؤثّر بصورة اختيارية (انتقائية) selectively. تربط القدرة على الحلمهة بطبيعة المجموعات الوظيفية والروابط الداخلية في تركيب البوليمير. يتغيّر التركيب

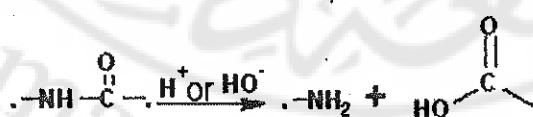
الكيميائي للبوليمر خلال الحلمة hydrolysis، إذ تزداد نسبة المجموعات النهائية مع ارتفاع درجة التحطيم، ويصبح تأثيرها واضحاً على خواص البوليمر. أما عندما تكون درجة التحطيم صغيرة، فإن خواص البوليمر لا تتأثر كثيراً. تحلمة بولي الأستالات وبولي الإسترات وبولي الأميدات بسهولة أكثر من بقية البوليمرات الأخرى ذات السلسلة الامتحانسة. فالسكريات المعقدة، كالسيلولوز مثلاً تحلمه وفقاً للمعادلة الآتية:



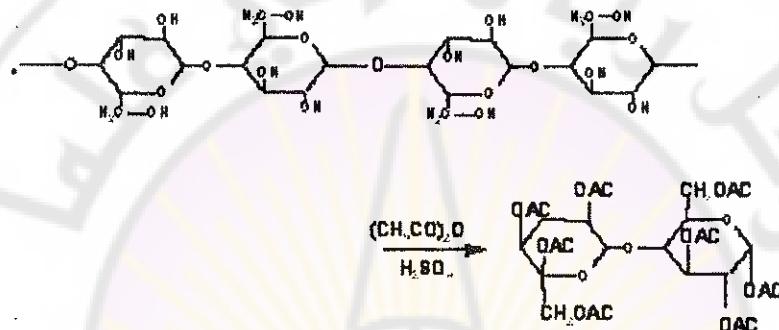
تعطي حلمة النشاء الفلو كوز، ويتم ذلك بوجود شوارد الهيدروجين، علماً أن شوارد الهيدروكسيل لا تزيد من سرعة التفاعل، الأمر الذي يجعل السكريات البوليمرية ثابتة في الوسط القلوي، وغير ثابتة في الوسط الحمضي. واعتماداً على ذلك يتم تحضير الإيثanol من النشاء بواسطة التخمر.



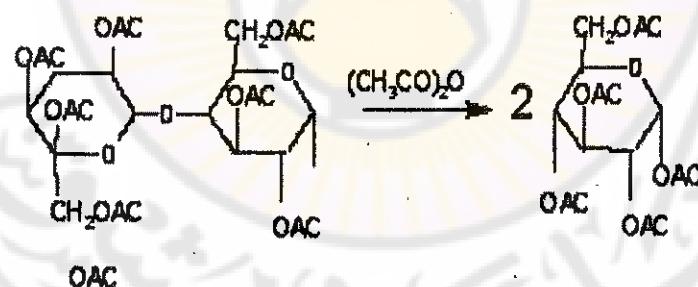
أما تفاعلات حلمة البوليمرات الحاوية على رابطة أميدية، فيمكن تحريضها بواسطة الحمض أو القلوبيات، وتشكل مجموعة أمينية، وومجموعة أخرى كربوكسيلية نتيجة لهذا التحطيم، وفق ما توضحه المعادلة الآتية:



كذلك فإن البولي استرات تتحلله بوجود الحمض acids أو بوجود الأسنس bases كمواد محرّضة، إلا أن الأسس هي أكثر فاعليةً من الحمض. كما أن معالجة السيليلوز بواسطة بلاماء حمض الخلّ، وبوجود كمية كبيرة من حمض الكبريت المركّز عند درجات الحرارة العالية تؤدي إلى تشكّل ناتج رئيسي لهذه العملية هو غلاني أسيتات السيلوببيوز، وفقاً للمعادلة الآتية:



مع استمرار العملية نحصل على ناتج ثانوي للتحلل الحمضي، وهو خماسي أسيتات الغلوکوز، تبعاً للمعادلة الكيميائية الآتية:



تجربة (1-6): أسترة بولي الغول الفينيلي بواسطة بلاماء حمض الخلّ
أ- الغاية من التجربة:

هدف هذه التجربة إلى الحصول على بولي خلات الفينيل من خلال أسترة بولي الغول الفينيلي بواسطة بلاماء حمض الخلّ.

بـ- المواد والأدوات الالزمة:

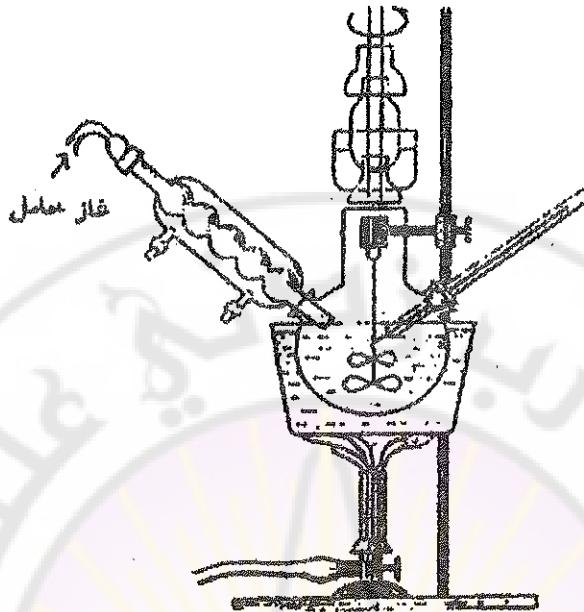
بولي الغول الفينيلي، بلاماء حمض الخلّ، خلات الصوديوم اللامائة، هيدروكسيد الصوديوم ($0.5N$)، فينول فتاليين، محلول حمض كلور الماء ($0.5N$)، حوجلة كروية القاعدة ذات سعة 100 ملي لتر، مُبرّد عكوس، بيشر سعة 200 ملي لتر، قضيب زجاجي، قمع بوخر، طبق بترى، بيشر سعة 100 ملي لتر، حمام مائي، زجاجة ساعة، سخانة كهربائية.

جـ- الخطوات الأساسية للتجربة:

- 1- إجراء تفاعل أسترة بولي الغول الفينيلي بوساطة بلاماء حمض الخلّ.
- 2- تحديد تركيب البوليمر الناتج عن طريق تحديد كمية زمر الخلات.
- 3- إجراء مقارنة المخلالية (ذوبانة) بولي الغول الفينيلي والبوليمر الناتج.

دـ- الإجراء التجاربي:

يُوضع في حوجلة كروية القاعدة مُزودة بمُبرّد عكوس، 4.5 غرام من بولي الغول الفينيلي و 60 غراماً من بلاماء حمض الخلّ، مع 4.5 غرام من خلات الصوديوم، ثم تُسخن محتويات الحوجلة على حمام مائي لمدة ساعة ونصف إلى ساعتين. ثبّاع عملية التسخين بوساطة السخانة الكهربائية حتى تمام المخلال البوليمر (النظر الشكل 1-6). يُسكب بعد ذلك المحلول الناتج على دفعات من 5 ملي لتر إلى 10 ملي لترات، مع التحريك المستمر في بيشر سعة 2000 ملي لتر مملوء حتى ثلاثة أرباع حجمه بالماء الساخن، فيترسب البوليمر الناتج، وينقل إلى طبق. يُبدل الماء الساخن بعد ذلك في البيشر، ويتم الشروع بفصل أو عزل الجرعة التالية من البوليمر كما في السابق.



الشكل (6-1): جهاز أسترة بولي الفول الفينيلي

يُصار بعد ذلك إلى جمع البوليمر الترسب، ثم غسله على قمع بوخر بالماء بصورة جيدة (يتم اختبار ماء الغسل بواسطة برتقالي الميتيول).

من أجل إزالة بقايا حمض الخل عن البوليمر، يذاب هذا الأخير في كمية كبيرة من الأسيتون، ويرسّب من جديد بالماء الساخن وفق الطريقة المتبعة سابقاً.

يسحق البوليمر ويُجفّف عند درجة الحرارة ما بين 50°C و 60°C درجة مئوية.

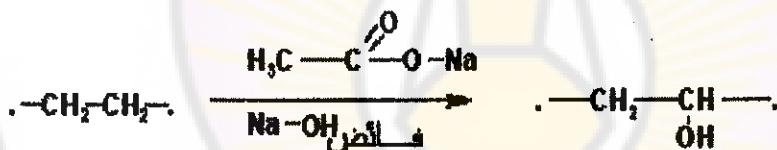
٥- الناتج والحسابات:

أولاً- دراسة المخلالية بولي الفول الفينيلي والبوليمر الناتج:
يُؤخذ في ثلاثة أنابيب اختبار ما بين 0.1 و 0.2 غرام من أحد البوليمررين،
وفي ثلاثة أنابيب أخرى كمية مماثلة من البوليمر الثاني، وتحدد المخلالية كل من
البوليمررين في كمية من الخل تترواح ما بين 3- 5 ملي لترات.

يجرى اختبار الانحلالية في الماء والأسيتون ورابع كلور الكربون، حيث تُرجَّح الأنابيب كلُّها بصورة جيدة لمدة مُعينة من الزمن وترافق التغيرات الطارئة على كلِّ من البوليميرين في الأنابيب كلُّها، ثم تُسجَّل النتائج في الجدول الآتي:

البوليمير	الماء	الأسيتون	رابع كلور الكربون
بولي الغول الفينيلي			
بولي خلات الفينيل			

ثانياً - تحديد كمية زمر الخلات في البوليمير الناتج:
يعتمد مبدأ الطريقة على تصْبِّن زمر الخلات الموجودة في البوليمير بوساطة اخلول القلوي، ثم إجراء معايرة الفالص من المحلول القلوي بوساطة حمض كلور الماء.



لإجراء العملية يوضع في حوجلة كروية القاعدة كمية محددة تتراوح ما بين 0.3 و 2 غرام؛ وذلك تبعاً لكمية زمر الخلات الموجودة من بولي خلات الفينيل، على أن تكون مطحونة وجافة وموزونة بدقة على ميزان حساس.
يضاف بوساطة سحاحة 50 ملي ليترًا من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N). يُوصل بالحجولة مُبرد موصول من أعلاه بأنبوبة كلور الكالسيوم CaCl_2 . تُسخَّن الحوجلة مع محتواها على حَمَّام رملي أو مائي لمدة 4-5 ساعات. بعد تبريد محتويات الحوجلة، تُغَارِّ بمحلول حمض كلور (0.5N)،

بوجود مشعر الفينول فتالين، وذلك حتى اختفاء اللون الذهري، وفي الوقت نفسه يتم إجراء التجربة الحالية (التجربة الشاهدة).

يتم حساب كمية زمر الحالات X (مقدار كنسية مئوية وزنية) من خلال استخدام العلاقة الآتية:

$$X = (V_1 - V_2) \times F \times 0.0295 \times 100/g$$

حيث إن:

V_1 : هو حجم محلول كلور الماء ($0.5N$) المستهلك لمعايير التجربة الحالية، مقدراً بالميلي لتر.

V_2 : هو حجم محلول كلور ($0.5N$) المستهلك لمعايير العينة البوليمرية، مقدراً بالميلي لتر.

F : هو عامل تصحيحي لعيار محلول حمض كلور الماء ($0.5N$).

0.0295 : هو عدد يعبر عن وزن زمر الحالات، مقدراً بالغرام المكافئ لميلي لتر واحد من محلول حمض كلور الماء ($0.5N$).

g : هو وزن العينة البوليمرية، مقدراً بالغرام.

استناداً إلى نتائج التحليل يتم حساب كمية حلقات خلات الفينيل في البوليمر المشترك X_1 ، مقدار كنسية مئوية وزنية باستخدام العلاقة الآتية:

$$X_1 = (V_1 - V_2) \times F \times 0.043 \times 100/g$$

حيث إن القيمة 0.043 هي عبارة عن وزن حلقات خلات الفينيل المكافئة لميلي لتر واحد من محلول حمض كلور الماء ذي العيار ($0.5N$)، مقدراً بالغرام.

أما كمية حلقات الفولفينيلي في البوليمر المشترك X_2 ، مقدار كنسية مئوية وزنية، فيتم حسابها باستخدام العلاقة الآتية:

$$X_2=100-X_1$$

من أجل حساب النسبة المئوية المولية لكلٍ من حلقات خلات الفينيل m_1

وحلقات الغول الفينيلي m_2 ، يجري استخدام العلاقتين الآتىتين:

$$m_1=(X_2/M_2) \times 100/(X_1/M_1)+(X_2/M_2)$$

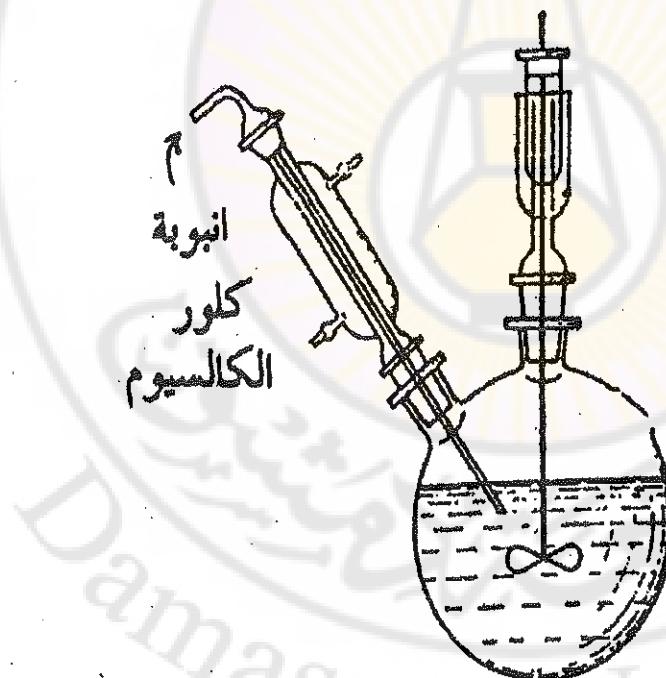
$$m_2=(X_1/M_1) \times 100/(X_1/M_1)+(X_2/M_2)$$

حيث إنَّ:

M_1 : الوزن الجزيئي لحلقات الفينيل.

M_2 : الوزن الجزيئي للغول الفينيلي.

يُبيِّنُ الشكل (6-2) جهاز إجراء تفاعل تصفُّن زمر الحلقات في البوليمر.



الشكل (6-2): جهاز تفاعل تصفُّن زمر الحلقات في البوليمر.

تجربة (6-2): تحضير بولي فينيل الفورمال بوساطة التفاعل بين بولي الفولفينيلي مع الفورم الدهيد

أ- الغاية من التجربة:

هدف هذه التجربة إلى الحصول على بولي فينيل الفورمال من خلال معالجة بولي الفولفينيلي، وبوساطة الفورم الدهيد في وسط غولي.

ب- المواد والأدوات الازمة:

بولي الفولفينيلي، غول إيتيلي، فورمالين ذو التركيز 37%， حمض الكبريت ذو الكثافة ($d = 1.84\text{g/cm}^3$)، محلول كلور الباريوم ذو التركيز 10%， محلول هيدروكسيد أمين هيدروكلور ذو العيار (1N)، محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو العيار (0.5N)، مُشعّر برم فينولي الأزرق، حوجلة ثلاثة الفوهات ذات سعة 250 ملي لیتر، مُبرّد عکوس، میزان حرارة مدرج حتى 100 °C، قمع، طبق، بیشر سعة 50 ملي لیتر، حمام مائي، زجاجة ساعة، حوجلة كروية القاعدة ذات سعة 500 ملي لیتر، أنابيب اختبار.

ج- المراحل الأساسية للتجربة:

1- اجراء تفاعل تحويل بولي الفولفينيلي بوساطة الفورم الدهيد إلى بولي فينيل الفورمال.

2- تقدير كمية الزمر الأسيتالية والميدروكسيلية.

3- تحديد ذوبانية بولي الفولفينيلي وبولي فينيل الفورمال.

د- الإجراء التجريبي:

يتم إجراء التجربة على النحو الآتي:

يوضع في حوجلة التفاعل 45 غراماً من الغول الإيتيلي، وكمية مُعَيَّنة من الفورمالين (37%)، بحيث تحتوي كمية الفورمالين المأخوذة على 4.1 غرام من الفورم الدهيد، 0.159 غرام من الوسيط، حمض الكبريت الذي كافته: ($d=1.83\text{g/cm}^3$). يضاف إلى المزيج السابق (مع التحريك) 10 غرامات من بولي الغول الفينيلي، ويُحرِّك المزيج المعلق التشكّل عدّة دقائق. يُسخّن بعد ذلك بصورة تدريجية على حمّام مائي حتى درجة الحرارة ما بين 70 و 75°C ، حيث يجري التفاعل عند هذه الدرجة من الحرارة، ثم يُتابع التسخين حتى تشكّل محلول شفاف.

بعد تبريد البوليمر الناتج، أي بولي فينيل الفورمال يتم ترسيبه في الماء مع التحريك. يُفصل البوليمر عبر الترشيح ويُغسل عدّة مرات بالماء، وذلك للتخلص من شوارد الكبريتات SO_4^{--} (يختبر ماء الغسل بوساطة BaCl_2). يُجفَّف البوليمر الناتج عند درجة الحرارة ما بين 40 و 50°C في فرن تجفيف خاص، ويُحدَّد وزنه بدقة. يُصار بعد ذلك إلى دراسة المحلول (ذوبانية) بولي الغول الفينيلي والبوليمر الناتج، في الماء والأسيتون والغول الإيتيلي ورابع كلور الكربون.

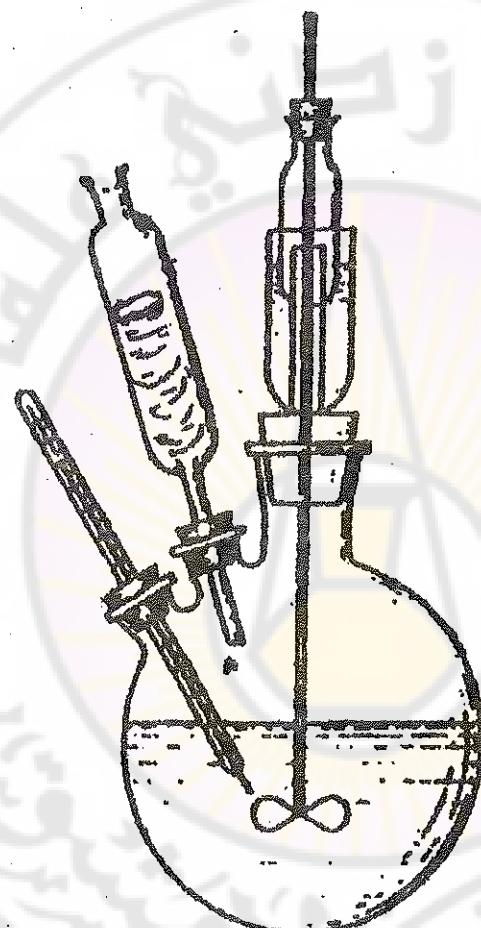
بعد ذلك يتم تحديد كمية الزمر الأسيتالية في البوليمر الناتج. تعتمد طريقة التحديد على معالجة البوليمر الناتج بـهيدروكسيل أمين هيدروكلور، ثم إجراء معايرة حمض كلور الماء المتحرّر بوساطة المحلول القلوبي.

يُبيّن الشكل (6-3) الجهاز المستخدم لتحويل بولي الغول الفينيلي إلى بولي فينيل فورمال بوساطة الفورم الدهيد.

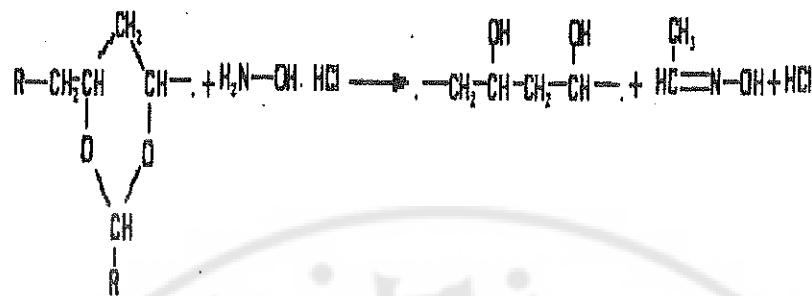
لُسجَّل نتائج الدراسة في الجدول الآتي:

رابع كلور الكربون	الفول	الأسيتون	الماء	البوليمر
				بولي الفول الفينيلي

يتم حساب كمية الزمر الأستيتالية، أو كمية الحلقات الفينيل أستيتالية من خلال تحديد الكمية المستهلكة من محلول القلوي في المعايرة.



الشكل (6-3): الجهاز المستخدم لتحويل بولي الفول الفينيلي إلى بولي فينيل فورمال بواسطة الفورم الدهيد



١- كيفية التحديد:

توضع كمية مقدارها ما بين 1.5 و 2 غرام من بولي فينيل الفورمال الناتج، بعد تجفيفه وطحنه في حوجلة كروية القاعدة؛ ويضاف إليها 50 ملي لتر من الغول الإيتيلي، ويُسخّن على حمّام مائي، بوجود مبرد عكوس حق تمام اللحال البوليمر، أو على الأقل انتفاخه لدرجة كبيرة. إذا كان بولي فينيل الأسيتال غير ذوّاب في الغول، يُستخدم مزيج من الماء والغول (حيث يجري تعين نسبة الماء إلى الغول تجريبياً). يضاف بعد ذلك 25 ملي لتر من محلول مائي أو غولي هيدروكسيل أمين هيدرو كلور. يُسخّن المزيج، بحيث يغلي ببطء لمدة ما بين الساعة والنصف. يضاف الآن عن طريق فوهة المبرد العكوس 100 ملي لتر من الماء القطر، وذلك من أجل إذابة بولي الغول الفينيلي. تخلط محتويات الحوجلة جيداً، ويُسخّن من جديد حق تمام ذوبان البوليمر (10-15 دقيقة). يُردد الخلول الناتج بعد ذلك ويعاير بوساطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N)، يوجد المشعر بروم فينولي الأزرق، حتى لحظة تحول اللون الأصفر إلى اللون الرمادي.

تجري في الوقت نفسه التجربة الخالية (الشاهد).

يُحدّد عامل التصحّح على حوضة الأسيتال V_3 ، بمعايرة محلول لبولي فينيل الفورمال الناتج، يحتوي على الوزن نفسه من البوليمر، وذلك قبل إضافة هيدروكسيل أمين هيدروكلور، وبذلك يكون عامل التصحّح V_3 مُساوياً حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي العيار ($0.5N$)، اللازم للمعايرة، مقدّراً بالميلي ليتر.

2- كيفية إجراء الحسابات:

تحسب كمية الزمر الأسيتالية $-O-CHR-O-$ [] X مقدّرةً بالنسبة الوزنية المثوية، من خلال استخدام نتائج التحليل والعلاقة الآتية:

$$X = [V_1 - (V_2 + V_3)] \times F \times K \times 100/g$$

حيث إنّ:

V_1 : هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم ($0.5N$) المستهلك لمعايرة التجربة الخالية، مقدّراً بالميلي ليتر.

V_2 : هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم ($0.5N$) المستهلك لمعايرة العينة البوليمرية، مقدّراً بالميلي ليتر.

V_3 : هو عامل التصحّح على حوضة الأسيتال، مقدّراً بالميلي ليتر.

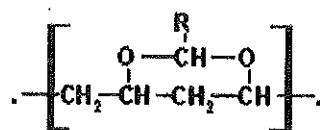
F : هو معامل تصحيحي على عيارية هيدروكسيد الصوديوم ($0.5N$).

K : وزن الزمر الأسيتالية المكافئة لميلي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم ($0.5N$), مقدّراً بالغرام، أي: $K = 0.5M/100$, حيث إنّ:

K : هو الوزن الجزيئي للزمر الأسيتالية.

g : هو وزن العينة البوليمرية، مقدّراً بالغرام.

يُقدر محتوى حلقات الفينيل أسيتالية:



في البوليمر الناتج عن طريق العلاقة الآتية:

$$X_1 = [V_1 - V_2 - V_3] \times F \times K_1 \times 100$$

حيث إنّ:

K_1 : هو وزن الزمر الفينيل أسيتالية المكافئة مليلي لتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N)، مقداراً بالغرام، أي $K_1 = 0.5M/100$ ، حيث إنّ M هو الوزن الجزيئي للحلقة الفينيل الأسيتالية.

3- كيفية حساب تركيز البوليمر بولي فينيل الأسيتال:

تحتوي الجزيئات البوليمرية لبولي فينيل أسيتال، إضافةً إلى الحلقات الفينيل الأسيتالية حلقات الغول الفينيلي، وكمية غير كبيرة من حلقات خلات الفينيل. من أجل حساب تركيب البوليمر، يكتفى بتحديد نوعين من الحلقات الأولية، أما محتوى النوع الثالث فيمكن إيجاده بالفرق الحسابي.

لابدّ من الإشارة هنا إلى أنّ الحلقة الأولية الأسيتالية، تربط حلقتين أوليتين من السلسلة، ولذلك فإنه عند حساب عدد مولات الزمر الأسيتالية يجب تقسيم الكمية الوزنية للحلقات الأسيتالية على نصف مقدار الوزن الجزيئي للأسيتال. تُحدّد كمية حلقات خلات الفينيل في البوليمر المشترك X_2 ، مقدارها كنسبة مئوية وزنية، بطريقة مماثلة للطريقة التي جرى تطبيقها في التجربة (1-6)، ويتم حسابها من العلاقة الآتية:

$$X_2 = (V_1 - V_2) \times F \times 0.043 \times 100/g$$

أما كمية حلقات الغول الفينيلي في البوليمر المشترك، مقداره كنسبة مئوية وزنية، فإنها تحسب من الفرق، أي:

$$X_3 = 100 - (X_1 + X_2)$$

وحساب النسبة المئوية المولية لكلٍ من الحلقات الأولية المتحولة إلى حلقات فينيل أسيتال m_1 ، والمتبعة على شكل خلات الفينيل m_2 ، والغول الفينيلي m_3 ، فإننا نستخدم العلاقة الآتية:

$$m_1 = \left(\frac{2X_1}{M_1} \right) \times 100 / \left(\frac{2X_1}{M_1} + \frac{X_2}{M_2} + \frac{X_3}{M_3} \right)$$

$$m_2 = \left(\frac{X_2}{M_2} \right) \times 100 / \left(\frac{2X_1}{M_1} + \frac{X_2}{M_2} + \frac{X_3}{M_3} \right)$$

$$m_3 = 100 - (m_1 + m_2)$$

حيث إنَّ:

M_1 : الوزن الجزيئي لحلقة الفينيل أسيتال.

M_2 : الوزن الجزيئي لحلقة الفينيل أسيتات (خلات الفينيل)

M_3 : الوزن الجزيئي للغول الفينيلي.

تجربة (6-3): تعليم بولي ميتيل ميتاكريلات بخلات الفينيل

أ- الغاية من التجربة:

هدف هذه التجربة إلى الحصول على بوليمر مشترك، يدخل في تركيبه بولي ميتيل ميتاكريلات وخلات الفينيل.

ب- المواد والأدوات الالزمة:

بولي ميتيل ميتاكريلات، خلات الفينيل، فوق أكسيد البنزوزين، أسيتون، غول إيتيلي، أنابيب زجاجية (أو أمبولات) عدد ثلاثة، بيشر زجاجي عدد

أربعة، قمع بوختر، حوجلة، اسطوانة آزوت، منظم حراري عدد ثلاثة، زجاجة ساعة. تتم التجربة وفق الخطوات الرئيسية الآتية:

- 1- إجراء عملية تعليم بولي ميتيل ميتاكريلات بخلات الفينيل.
- 2- تعين مقدار تغير وزن العينة نتيجة للتعليم.

ج - الإجراء التجريبي:

يُذاب 0.25 غرام من بولي ميتيل ميتاكريلات في 10 غرامات من خلات الفينيل في بيشر ذي سعة 100 ميلي ليتر، ثم يضاف بعد ذوبان البوليمير 0.05 غرام من فوق أو كسيد البنزروئيل، ويُحرك المزيج جيداً. يُنقل المحلول الناتج إلى أنابيب زجاجية، ويُقرقر داخل المحلول غاز الآزوت لمدة خمس دقائق. تُلحم فوهة الأنابيب وتُغمس جميعاً في منظم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يوضع الأنبوب الأول عند درجة الحرارة 70°C ، والأنبوب الثاني عند درجة الحرارة 80°C ، والأنبوب الثالث عند درجة الحرارة 90°C .

بعد انتهاء الشاعل تُسحب الأنابيب من المنظمات الحرارية، ومبرد بالماء حتى درجة حرارة الغرفة. تُفتح فوهات الأنابيب بحدار وذاب محتويات كلّ أنبوبة في 5 ميلي ليتر من الأسيتون، ثم يُوسّب البوليمير بكمية فائضة من الفول الإيتيلي (أي ما يعادل 5 أضعاف محتوى الأنبوب)؛ وذلك مع التحريك المستمر. يُفصل البوليمير الناتج، ويفصل بكمية من الغول، ثم يُوشّح على قمع بوختر ويُجفّ في فرن تحت ضغط مخفف وعند درجة حرارة تتراوح ما بين 20 و 30 درجة مئوية. يُفصل بوليمير بولي خلات الفينيل المتجلس المتبقى في

الخلول عن طريق ترسبيه، وذلك باستخدام الماء. يتم تقدیر التغییر في وزن العینة بنتیجة عملية التطعیم X ، مقدراً كنسبة منوية وفق العلاقة الآتیة:

$$X = (\Delta m_t / m_0) \times 100$$

حيث إن:

Δm_t : التغییر الذي طرأ على وزن العینة بعد عملية التطعیم.

m_0 : وزن العینة الأصلیة قبل عملية التطعیم.

تسجّل نتائج التجربة في الجدول الآتی:

X (%)	المردود (g)		درجة الحرارة	الزمن	الوزن (g)		
	البوليمر المتجانس	البوليمر المشترک	°	دقيقة	المادة الطرية	المونومر	البوليمر

يتم بعد ذلك إجراء دراسة لانحلالية (ذوبانیة) میتیل میتاکریلات، والبوليمر المشترک المطعم في الأستیون والھول، وخلات الإیتیل، ورابع کلور کربون، وثنائي میتیل فورم آمید. تسجّل نتائج الدراسة في الجدول الآتی:

ثنائي میتیل فورم آمید	رابع کلور کربون	خلات الإیتیل	ھول	أستیون	البوليمر
					بولي میتیل میتاکریلات
					المولیمر المشترک

الفصل السابع
تعين الأوزان الجزيئية
للبوليميرات

Determination of
molecular weights of polymers



تعين الأوزان الجزيئية للبوليميرات

Determination of molecular weights of polymers

١-٧- مقدمة

يعد الوزن الجزيئي من أهم الصفات المميزة للبوليمير التي ترتبط به معظم خواصه. ولما كان ناتج البلمرة خليطاً من جزيئات متباعدة الأوزان الجزيئية، وحتى الآن لا توجد طريقة لفصلها إلى مواد مستقلة، وإنما يمكن فصل ناتج البلمرة إلى عينات، بحيث تكون كل عينة حاوية على مجموعة من الجزيئات متقاربة بالأوزان الجزيئية، لذلك فإن الوزن الجزيئي يعاد مقداراً إحصائياً وسطياً، وليس مقداراً ثابتاً، كما هو الحال عند المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة؛ ويطلق عليه اسم الوزن الجزيئي الوسطي.

وهذا السبب، فإننا عندما نتكلّم عن الوزن الجزيئي للبوليمير، نعني بذلك الوزن الجزيئي الوسطي، ذلك أنه مهما كانت البوليميرات لقبيّة، فهي عبارة عن خليط من الجزيئات ذات الأوزان الجزيئية المختلفة، كما أسلفنا. وللتعرّف على خواص بوليمر ما، فإنه من الضرورة بمكان التعرّف على وزنه الجزيئي الوسطي، وكيفية توزُّع جزيئاته تبعاً لأوزانها الجزيئية، ثم معرفة الطريقة التي تم بها تعين هذا الوزن الجزيئي.

يوجد طرائق متعددة لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمير، فمنها ما يعتمد على قياس التزوجة، أو على قياس القوة النابذة، أو قياس المخاض درجة تجمُّد

المحلول، أو ارتفاع درجة غليانه. علماً أنه لو تم قياس الوزن الجزيئي للبوليمر بطريقتين مختلفتين، فإن كلاً منها سيعطي قيمةً مختلفةً عن القيمة التي تعطيهما الطريقة الأخرى، وذلك لأن إحدى الطريقتين تكون حساسة تجاه الجزيئات ذات الوزن الجزيئي المتوسط، بينما تكون الطريقة الثانية حساسة تجاه الجزيئات الكبيرة فقط. فيما يلي سنتعرف على أهم أنواع الأوزان الجزيئية وطرق تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات.

7-2- الوزن الجزيئي الوسطي العددي \overline{M}_n

يتم تعين الوزن الجزيئي الوسطي العددي \overline{M}_n من خلال معرفة مقدار تغير بعض خواص محليل البوليمر، مثل الخفاض درجة التجمد وارتفاع درجة الغليان والضغط الخلوي والخفاض ضغط البخار.

7-3- الوزن الجزيئي الوسطي الوزني

يتم تعين الوزن الجزيئي الوسطي الوزني من خلال دراسة تبدُّد (تبعد) الضوء Scattering of the light، عند مروره في محلول البوليمر.

7-4- تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة قياس المزوجة: يبيّن التجارب العملية أن المزوجة النوعية specific viscosity η_{sp} محليل البوليمرات لا تعتمد على تركيز المادة المدخلة فقط، وإنما تعتمد أيضاً على الوزن الجزيئي للبوليمر. وقد وضع العالم شتاودنفر استناداً إلى التجارب العديدة التي أجراها، المعادلة الآتية:

$$\eta_{sp} = KMC \quad (7-1)$$

حيث إن:

C: هو تركيز محلول البوليمر، مقدراً بوزن البوليمر بالغرام في 100 مللي لتر من المحلول (g/100ml).

M: هو الوزن الجزيئي للبوليمر.

K: هو عبارة عن ثابت من أجل أعضاء الفصيلة أو الزمرة الواحدة.

η_{sp} : هو المزوجة النوعية، التي تعطى بالعلاقة:

$$\eta_{sp} = (n - n_0) / \eta_0 = \eta_{rel}^{-1} \quad (7-2)$$

حيث إنَّ:

n: لمزوجة محلول البوليمر.

η_0 : لمزوجة الخل.

$\eta_{rel} = \eta / \eta_0$: هي المزوجة النسبية

يمكنا كتابة المعادلة (7-1) على النحو التالي:

$$\eta_{sp/c} = KM \quad (7-3)$$

وقد تبيَّن تجربياً أنَّ المعادلة (7-1) ليست دقيقة، كما أثبت أله يك

استنتاجها نظرياً في الحالة الحدية الموافقة للشروطين الآتيين:

1- عدم وجود تأثير أو فعل متبادل بين جزيئات البوليمر.

2- الاستقامة التامة للسلسلة البوليمرية في المحلول.

يمكن تحقيق الشرط الأول من خلال جعل تركيز البوليمر لامتناهياً في الصفر،

حيث تُستخدم طريقة تدديد الخطأ البياني، حيث ينشأ الخطأ البياني المعيَّر عن

العلاقة ما بين المزوجة المختزلة والتركيز، أي بين $\eta_{sp/c}$ و C، ويمتد حتى

التركيز: $C = 0$, فيكون طول القطعة المستقيمة المقصورة ما بين نقطة تقاطع هذا الخط مع محور التراتيب ومبدأ الإحداثيات متساوياً:

$$\eta = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp/C}) \quad (7-4)$$

تسمى هذه الكمية، الزوجة المميزة.

ومن خلال استخدامها $[\eta]$ بدلاً من $\eta_{sp/C}$, فإننا نكون قد حققنا الشرط الأول لتطبيق العلاقة (7-3). إلا أن الشرط الثاني لا يمكن تحقيقه؛ وهذا السبب يصبح من الضروري تعديل معادلة شتاودنغر.

وقد أصبحت المعادلة بعد التعديل على الشكل الآتي:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (7-5)$$

حيث إنَّ:

K و α : هما ثابتان من أجل محاليل أعضاء الفصيلة أو الزمرة الواحدة في الخل نفسه. تترواح قيمة α ما بين 0.5 و 0.8، وذلك تبعاً لدرجة التفاف السلسلة البوليمرية في الخلول.

إذا أخذنا لوغاريتم الطرفين في المعادلة (7-5) نحصل على ما يلي:

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log M \quad (7-6)$$

ولتعيين قيمتي K و α من أجل فصيلة بوليمرية في محلٍ معين، يتمُّ أخذ محاليل لعدة أعضاء من هذه الفصيلة، صفيحة الوزن الجزيئي، ويعين وزنها الجزيئي بطرائق أخرى، ويُحدَّد من أجلها أيضاً قيم $[\eta]$, ثم يتم إنشاء الخط البياني الذي يُعبر عن العلاقة ما بين $[\eta]$ و $\log M$, فيكون ميل هذا الخط متساوياً α , وطول القطعة المستقيمة المقصورة بين نقطة تقاطعه مع محور التراثيب ومبدأ الإحداثيات متساوياً $\log K$.

لقد تم بهذه الطريقة تعين قيم كلٍ من α و K للفصائل البوليميرية المختلفة في محلات (مذيبات) معينة، وذلك باستخدام واحدة التركيز $g/100ml$ ، ووضعت في جداول مماثلة للجدول (1-7).

تعتمد الطرائق الشعرية لقياس المزروحة على قياس السرعة الحجمية لجريان السائل عبر أنبوب شعري. في حالة الجريان **الصفحي** laminar flow في الأنابيب الشعرية الاسطوانية، فإنه تتحقق معادلة بواسيل الآتية:

$$v/t = V = \pi r^4 \Delta p / 8 \eta t \quad (7-7)$$

حيث إنَّ:

V : هي السرعة الحجمية لجريان السائل، أي حجم السائل الذي يُسْبِل (مجربي) خلال واحدة الزمن.

v : هو حجم السائل.

t : هو زمن جريانه (سِيَالَة).

Δp : هو الفرق في الضغط ما بين طرف الأنبوب الشعري.

r : هو نصف قطر الأنبوب الشعري.

l : هو طول الأنبوب الشعري.

η : هي لزوجة السائل.

إذا كان السائل يُسْبِل تحت تأثير وزنه يكون:

$$\Delta p = h d g$$

حيث إنَّ:

h : هو الارتفاع المتوسط لعمود السائل الذي يُسْبِب فرق الضغط Δp .

d : هو الوزن النوعي للسائل.

g : تسارع الجاذبية الأرضية.

فإذا من خلال التعويض في معادلة بوازيل وحلّها بالنسبة لـ η , نحصل على العلاقة الآتية:

$$\eta = \pi r^4 h d g t / 8V \quad (7-8)$$

ملاحظة: إنَّ القيمَات الواردة في الطرف الأيمن من المعادلة (7-8) هي كميات ثابتة من أجل ملزاج مُعيَنٍ، باستثناء القيمة d و t .
بناءً على ذلك يمكننا أن نكتب:

$$\eta = A d t$$

حيث إنَّ A هو ثابت المِلزاج.

إذا افترضنا أنَّ η لزوجة محلول البوليمر، فإنه بالإمكان بصورة مُشابهة أن نكتب من أجل المخل (المذيب):

$$\eta_0 = A d_0 t_0$$

حيث إنَّ:

t_0 : هو زمن انسياب المخل.

d_0 : الوزن النوعي للمحلول.

t : زمن انسياب المخلول.

d : الوزن النوعي للمحلول.

إذا عوضنا عن η و η_0 بقيمتهم في المعادلة (7-2) نحصل على:

$$\eta_{sp} = \eta - \eta_0 / \eta_0 = \eta / \eta_0 - 1 = A \times d \times t / A \times d_0 t_0 - 1 \quad (7-9)$$

ولما كانت الحالات مُمددة، فإنه يمكن اعتبار: $d_0 = d$, و بالتالي فإنَّ

$$\eta_{sp} = t / t_0 - 1 = t - t_0 / t_0 \quad (7-10)$$

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

(7-11)

الجدول (1-7): قيم الثابعين و K المستخدمين لتعيين الأوزان الجزيئية لبعض

البوليمرات

M 10	a	K 10	t (C)	الخلل	البوليمر
1.2-540	0.72	1.23	20	بنزن	بولي ستايرين
1.0-2000	0.66	2.70	25		
3.0-1700	0.69	1.70	25	تولوين	
حق 200	0.68	6.80	70	ديكالين	بولي ايلين
25.0-640	0.73	4.60	135		
11.2-180	0.83	1.76	105	كسيلو	
20.0-400	0.77	1.58	135	ديكالين	بولي بروبيلين
30.0-125	1.00	0.14	20	سيكلوهكسانون	بولي كلوريد الفنيل
16.6-138	1.00	1.11	25		
70.0-1600	0.78	0.45	30	بنزن	بولي متيل ميتا كريلات
51.5-473	0.58	3.11	30	تولوين	
51.5-473	0.68	3.22	30	كلوروفورم	
38.1-455	0.62	3.68	30	خلات الإيثل	
70.0-6300	0.77	0.47	25	بنزن	بولي متيل أكريلات
20.0-8000	0.79	0.60	20	كلوروفورم	

50.0-300	0.75	0.72	25	استون	بولي بروبل اكريلات
300-2600	0.81	0.16	23	متيل ايل كيون	بولي ميتيل مها اكريلات
10.0-5000	0.80	0.63	25	ماء	بولي أميد الاكريل
28.0-1000	0.75	3.92	25	دي ميتيل فورم أميد	بولي اكريلونتريلك
45.0-420	0.75	0.99	20	استون	بولي خلات الفيل
26.0-860	0.62	5.63	30	بنزن	
8.5-1700	0.50	3.00	25	ماء	بولي الفول الفينيلي
89.0-285	0.66	4.40	150	دي ميتيل فورم أميد	بولي فورم الدهيد
100-1000	0.78	1.25	30	ماء	بولي اوكسيد الاريلين
0.5-5.0	0.62	32.00	25	كريزول	بولي كابو أميد
11.130	1.03	0.19	25	استون	خلات السيلولوز

7-5- تعين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة المخاض درجة حرارة التجمد عند إذابة مادة قليلة التطاير في محلل ما، تتحفظ درجة تجمده. يعطي المخاض درجة تجمد الخل في حالة الماليل المذابة جداً بالعلاقة الآتية:

$$\Delta T_k = K_k m \quad (7-12)$$

حيث إنْ:

m : هو التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) .molality

K_k : هو الثابت الكريوسكوفي للمحلل، ويعطى بالعلاقة الآتية:

$$K_k = R T_0^2 / (L_{1,mel} \times 1000) \quad (7-13)$$

حيث إنْ:

T_0 : درجة حرارة تجمد الخل النقى.

$L_{1,mel}$: درجة حرارة الانصهار النوعية للمحلل النقى

واما كان: $m = g^*/M$

حيث إنْ:

g^* : وزن المادة المذكورة في 1000 غرام من الخل.

M : الوزن الجزيئي للمادة المذكورة.

فإنْ: $m = C/(Md)$

حيث إنْ:

C : هو وزن المادة المذكورة في لتر واحد من الخل (أو في لتر واحد من الخلول،

نظراً لأنَّ الخلول ممدد)

d : الوزن النوعي للمحلل.

وإذا عُوضنا m بقيمتها في المعادلة (7-12)، فإننا بعد الترتيب نحصل على العلاقة الآتية:

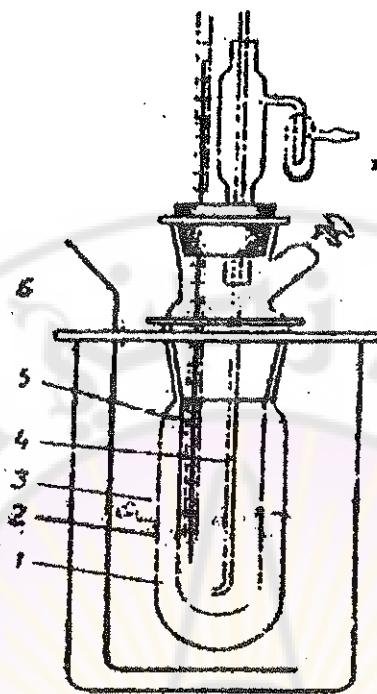
$$M = K_k/d / (\Delta T_k/C) \quad (7-14)$$

وباستخدام الطريقة الكريوسكوبية لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات، نحصل على المتوسط العددي للوزن الجزيئي. وإذا استخدمنا المعادلة (7-14)، فيجب عدّل أن يكون المحلول ممددًا بصورة لامتناهية، أي:

$$\bar{M}_n = K_k/d / \lim_{C \rightarrow 0} (\Delta T_k/C) \quad (7-15)$$

ومن أجل تحديد الكمية: $(\Delta T_k/C) \cdot \lim_{C \rightarrow 0}$ يتم إنشاء الخط البياني الذي يعبر عن العلاقة ما بين C و ΔT_k ، ويُمدد حتى التركيز: $C = 0$ ، أي إننا نستخدم هنا ما يُسمى طريقة الاستقراء الخارجي **extrapolation**، فيكون طول القطعة المستقيمة المخصوصة ما بين نقطة تقاطع هذا الخط مع محور التراثيب، ومبدأ الإحداثيات، مساوياً: $\lim_{C \rightarrow 0} (\Delta T_k/C)$.

تتعلق دقة تعيين \bar{M}_n بدقة قياس K_k ، وتكون دقة القياس مقبولة من أجل البوليمرات صغيرة الوزن الجزيئي (2.5×10^5 حقيقة) عند استخدام ميزان حرارة بيكمان. يعرض الشكل (7-1) الجهاز المستخدم لتعيين K_k ، والذي يتالف من بيسهير يوضع فيه المزيع المبرد، ويفصل فيه أنبوب يقوم بدور القميص الهوائي. يحتوي القميص الهوائي على حجرة التبريد، التي يوضع فيها محلول البوليمر المراد دراسته، والمزودة بميزان حرارة بيكمان وخلط.



الشكل (1-7): الجهاز المستخدم لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة انخفاض درجة التجمد: 1- حجرة التبريد، 2- أبوب، 3- بيش، 4- خلاط، 5- ميزان حرارة ييكمان.

7-6- تعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات بطريقة الضغط الخلوي عندما يفصل الخلول عن المخل عن الشاء نصف نفوذ، مثل ورق السلفان وتتروسيللوز والسيللوز، بحيث يمرر هذا القشاء جزيئات المخل فقط، فإننا للاحظ مرور المخل عبر الحاجز من المخل إلى الخلول. يطلق على هذه الظاهرة اسم الخلول osmosis. كما يُدعى الضغط الذي يدفع المخل كي يمرّ عبر الحاجز نصف النفوذ، عندما يكون الضغط فوق المخل والخلول متساوياً، الضغط الخلوي osmotic pressure.

إن طريقة الضغط الخلوي هي طريقة واسعة الانتشار في تعين الوزن الجزيئي للبوليميرات، وتكون دقيقة بصورة خاصة في حالة المخليل الحقيقية التي تتشكل تلقائياً، وعندما يتراوح الوزن الجزيئي ما بين $10^4 \times 3$ و $10^6 \times 2$. يُعين الضغط الخلوي في المخليل المثالية (أو في المخليل المدورة جداً للمواد غير الكهربائية)، بمعادلة فانت هوف Vant Hoff الآتية:

$$\pi v = nRT \quad (7-16)$$

حيث إن:

π : هو الضغط الخلوي.

V : هو حجم المخلول.

n : هو عدد مولات المادة المسحولة فيه.

R : هو الثابت العام للغازات.

T : هي درجة الحرارة المطلقة.

يمكن كتابة هذه المعادلة على الشكل الآتي:

$$\pi = n/v R T = C_M R T = C R T/M \quad (7-17)$$

حيث إن:

C_M : هو التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) Molarity.

C : هو التركيز الوزني المثوي.

أو:

$$\pi / C = R T/M \quad (7-18)$$

عند استخدام طريقة الضغط الخلوي لتعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات، فإننا نحصل على المتوسط العددي للوزن الجزيئي، وينبغي عندئذ لاستخدام المعادلة

(7-18) أن يكون المخلول ممددًا بصورة لامتناهية، وذلك بسبب التأثير المتبادل القوي بين الجزيئات البوليميرية، أي:

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\pi / C) = RT / \bar{M}_n \quad (7-19)$$

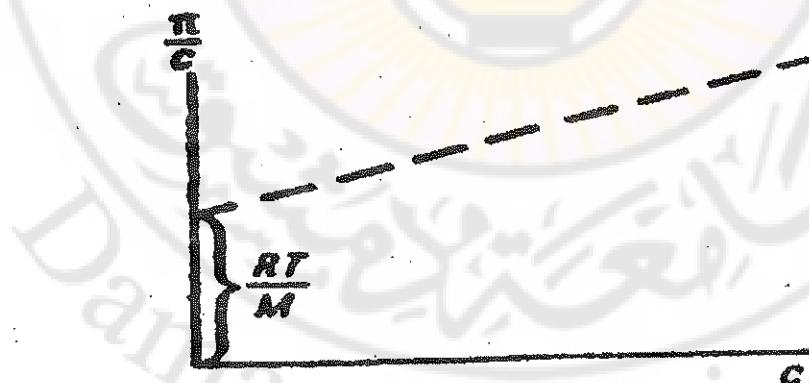
إذا كانت الحاليل غير ممددّة بصورة لامتناهية، أي من أجل الحاليل الممددّة التي يمكننا دراستها فعلياً، تُستخدم المعادلة الآتية:

$$\pi / C = (R T / \bar{M}_n) + B C \quad (7-20)$$

حيث إنْ:

B - هي كمية متناسبة مع شدة التأثير المتبادل ما بين الجزيئات البوليميرية.

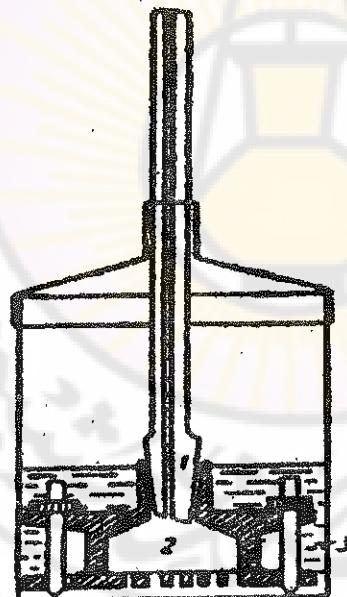
لتعيين \bar{M}_n يتم إنشاء الخط البياني الذي يعبر عن العلاقة ما بين C / π و C ، ويُمددّ حتى التركيز: 0 = C ، فيكون طول القطعة المستقيمة المخصوصة بين نقطة تقاطع هذا الخط مع محور التراييبي، ومبدأ الإحداثيات، متساوياً: RT / \bar{M}_n (انظر الشكل 7-2).



الشكل (7-2): مخطط بياني لتعيين الوزن الجزيئي بطريقة الضغط الخلوي

يوجد طريقتان لاستخدام من أجل تعين الضغط الخلوي، هما الطريقة الساكنة **stationary method** والطريقة الحركية **dynamic method**.

تعتمد الطريقة الساكنة لتعيين الضغط الخلوي على الحقيقة المتمثلة بأن الضغط الخلوي يتوقف عندما يصبح ضغط عمود السائل الناتج من مرور الخل إلى الخلول، مساوياً للضغط الخلوي. تميّز هذه الطريقة بساطتها وعدم تأثير قيمة الضغط الخلوي المقاسة بوجود شوائب صغيرة الوزن الجزيئي في الخلول، ذلك أنّ هذه الشوائب تُخْرِج بحرية عبر الغشاء نصف التفود. يُعدّ مقياس الضغط الخلوي **osmometer** المعروض في الشكل (3-7)، الذي اقترحه العالم شولتز Shultz هو الأكثر انتشاراً في قياس الضغط الخلوي بالطريقة الساكنة.



الشكل (3-7): مقياس الضغط الخلوي الذي اقترحه شولتز
1- أنبوب شعري مصنفر، 2- حجيرة، 3- وعاء يملأ بالخلول

يتالف مقياس الضغط الخلوي من حجيرة من الزجاج أو من الحديد المطلبي بالكروم، تربط بأسفلها صفيحة ذات ثقوب قطرها ميلي متر واحد، بواسطة لوالب، وذلك بعد وضع الغشاء نصف النفوذ بينهما. يصبُّ الخلول في الحجيرة من خلال فتحتها (فوهتها) العليا، التي يثبت لها بعد ذلك أنبوب شعري مصنفر ومدرج، قطره ميلي متر واحد وطوله 50 سنتمراً.

توضع الحجيرة في وعاء مملوء بالخلل، ويوضع مقياس الخلول في منظم حراري تجري مرآبة حركة مستوى السائل في الأنابيب الشعري، وعند توقفه بعد ساعات (أو أيام أحياناً)، تفاص المسافة Δh ، وهي فرق الارتفاع بين مستوى السائل في الأنابيب الشعري ومستوى السائل في الوعاء.

أما الطريقة الحر كية لتعيين الضغط الخلوي، فتعتمد على تطبيق ضغط إضافي على الخلول، يعاكس الضغط الخلوي، وذلك لثبيت مستوى السائل في الوعاء والأنبوب الشعري بسرعة، وعندما يكون الضغط الخلوي مساواً لضغط عمود السائل Δh ، مضافاً إليه الضغط المطبق. تميّز هذه الطريقة عن الطريقة الساكنة بسرعة إجراء القياس، إلا أن الشوائب صغيرة الوزن الجزيئي الموجودة في الخلول لا تجد الوقت الكافي للتوزُّع بين طرفي الغشاء، الأمر الذي يجعل نتيجة القياس غير دقيقة.

تجربة (1-7): تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر بطريقة قياس التزوجة يوجد طريقتان سنتستخدمهما في تجاربنا لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمر، اعتماداً على قياس التزوجة، هما: 1- الطريقة الأولى، وهي استخدام ملزاج

أوستولد، أي مقياس النزوجة Ostwald viscosimeter ، 2- والطريقة الثانية، وهي استخدام ملزاج أوبيلوودي Ubbelohde viscosimeter .

1- قياس النزوجة بوساطة ملزاج أوستولد

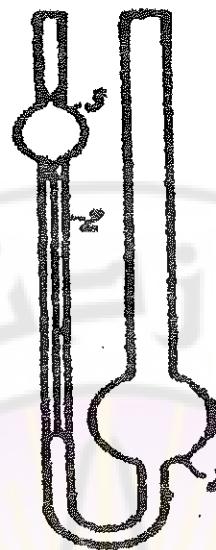
أ- الغاية من التجربة:

تعين الوزن الجزيئي لأحد البوليمرات عن طريق قياس النزوجة

ب- الإجراء التجاري:

يتم تحضير خمسة محليلات ذات تركيزات مختلفة عن بعضها، للبوليمر الذي تزيد دراسته، وذلك في محل مناسب، بحيث يحتوي كل 25 مللي لتر من محلول الكمية التالية من البوليمر على الترتيب، أي: 0.10g، 0.05g، 0.15g، 0.20g، 0.25g.

يُغسل المِلزاج جيداً، ويُصب في حجم معين من المِخل، وذلك حتى الإشارة الموجودة فوق الانفاسخ (1) من المِلزاج (الشكل 4-7). يوضع المِلزاج في منظم حراري، بحيث يكون مغموراً في الماء حتى الإشارة الموجودة فوق الانفاسخ (3). بعد التنظيم الحراري لمدة لا تقل عن عشر دقائق، يتم الشروع بالقياس من خلال سحب المِخل بوساطة إيجاصة مطاطية حتى يصل المستوى إلى ما فوق الإشارة التي تعلو الانفاسخ (3). يُعيّن زمن الانسياق من اللحظة التي يعبر فيها مستوى السائل الإشارة العليا للانفاسخ إلى اللحظة التي يعبر فيها الإشارة السفلية. تكرر التجربة ثلاثة مرات من أجل الدقة، ويؤخذ المتوسط الحسابي. تكرر عملية القياس من أجل المحلول، بدءاً بالمحلول الأقل تركيزاً وانتهاءً بالمحلول الأكثر تركيزاً.



الشكل (7-4) ملزاج أوستولد

2- قياس النزوجة بواسطة ملزاج أوستولد:

يُحضر المخلول الأكبر تركيزاً فقط (1%)، ويوضع ملزاج أوستولد في النظم الحراري (يجب أن يكون نظيفاً وجافاً)، بحيث يكون مغموراً في ماء النظم حتى الإشارة العليا للانفاسخ (4). يُغلق الفرع (2) بأنبوب مطاطي مزود بملقط، ويُصبُّ في الفرع (6) بواسطة ماصة 5 ملي لتر من المخلول الأكبر تركيزاً، وينظم المخلول حرارياً لمدة لا تقلُّ عن عشر دقائق، ثم يُسحب إلى الانفاسخ (4) بواسطة إجاصة مطاطية. يوصل أنبوبها المطاطي بالفرع 5، بحيث يصبح المخلول أعلى من الإشارة العلوية، ويُفتح الملقط المغلق للفرع 2، وينقاض الزمن اللازم ليقطع مستوى السائل في الأنابيب الشعري المسافة من الإشارة العليا للانفاسخ (4)، حتى الإشارة السفلية. يتم تكرار التجربة ثلاثة مرات، ويؤخذ الزمن كمتوسط حسابي للأذمنة الثلاثة. يُمدد المخلول المركيز بعد ذلك

في المِزاج مباشِرَةً بإضافة 5 ملي لتر من المُخلّ كلّ مرّة، ويُكرَر القياس بالطريقة نفسها. بعد الانتهاء من عملية قياس زمن انسِياب خمسة محاليل، يُفْسَل المِزاج بِالمُخلّ عدّة مرات؛ وذلك من خلال سجّه بالإجاصة المطاوئَة، ورميه خارجاً، ثم يُعيّن بعد ذلك الزمِن اللازم لانسياب المُخلّ عدّة مرات، ويؤخذ الزمِن المُتوسّط.

يتم حساب تراكيز المحاليل C باستخدام العلاقة الآتية:

$$C = C \times V_{\text{total}} / V_1$$

حيث إن:

C_1 : تركيز المخلول المركّز الأصلي.

V_1 : حجم المخلول المركّز الأصلي.

V_{total} : الحجم الكلي للمحلول بعد إضافة المُخلّ.

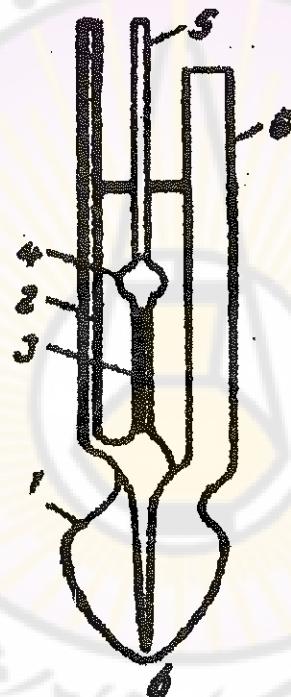
يتم تعين النزوجة النسبية η_{rel} للمحاليل المختلفة، وفق العلاقة (11-7)، أي:

$$\eta_{\text{rel}} = t/t_0$$

كذلك يتم تعين النزوجة النوعية η_{sp} ، وفق العلاقة (10-7). وتحسب قيم النزوجة المختزلة C من أجل المحاليل المختلفة. تنظم النتائج في الجدول الآتي:

$\ln \eta_{\text{rel}}/C$	η_{sp}/C	η_{sp}	η_{rel}	زمن الجريان t/sec	تركيز محلول البوليمر $\text{C}, \text{g}/100 \text{ml}$

يُصار بعد ذلك إلى إنشاء الخط البياني الذي يُعبر عن العلاقة بين $\eta_{sp/C}$ و C ، وكذلك العلاقة ما بين C و $L \ln \eta_{rel}/C$. يقطع هذان الخطان محور التراتيب في النقطة نفسها، ويمثّل طول القطعة المستقيمة المخصوصة بين نقطتي التقاطع ومبدأ الإحداثيات للزوجة المميزة (η). وباستخدام هذه القيمة، وقيمة كلٍ من الثابتين K و α المأمورتين من الجدول (7-1)، يتم حساب الوزن الجزيئي وفق العلاقة (7-5).



الشكل (7-5): ملزاج أوبيلوسي



الفصل الثامن

دراسة الخواص الفيزيائية

والميكانيكية التشوهية للبوليمرات



دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية التشوهية للبوليمرات

١- مقدمة

إنَّ الصفة المميزة الأساسية للبوليمرات هي قدرها الكبيرة على التشوه deformation، حيث تميّز هذه الصفة رد الفعل من قبل البوليمر reaction of polymer تجاه الفعل الخارجي الذي يتجلّى بالتشوه الذي يُسبّب تغييرًا في شكل البوليمر.

يمكّنا أن نميّز بعًا لأشكال الأفعال التي تُطبقها على العينة البوليمرية المدروسة، المسائل الآتية:

تشوه الشد Extention deformation

الضغط أو الانضغاط Compression

الإنشاء Bending

القص Shear

الفعل Torsion

تُعدُّ العلاقة بين التشوه النسبي ϵ والإجهاد المطبق σ ، أي مخطط الإجهاد- التشوه، من أهمَّ الخواص التشوهية للبوليمرات.

يتُم الحصول على هذه المخططات البيانية من خلال استخدام آلات اختبار المتانة tensile，ومقاييس التحرير dynamometers.

٨-٢- الخواص التشوّهية للبوليمرات غير الشكلية (اللاشكليّة)
توجد البوليمرات غير الشكلية - وتبعاً لدرجة الحرارة - في ثلاث حالات

فيزيائية، هي كما ورد سابقاً:

١- الحالة الزجاجية.

٢- حالة المرونة العالية.

٣- حالة الزوجة السائلة.

يعرض الشكل (١-٨) مخططاً بيانياً ثوذاً جياً ($\sigma = f(\epsilon)$) للبوليمرات غير الشكلية. تحدث في البوليمر الموجود في الحالة الزجاجية تشوهات غير كبيرة، إذا أثّرت فيه إجهادات غير كبيرة؛ وهذا ما يشير إليه المنحني رقم ١ والمنحني رقم ٢ من الشكل (١-٨)، ويكون الجزء الابتدائي للعلاقة ($\sigma = f(\epsilon)$) من أجل جميع البوليمرات خطياً، وهذا يوافق التشوه المرن، وهو غير كبير بقيمة وينطبق عليه قانون هوك الذي يُعتبر عنه بالعلاقة الآتية:

$$\sigma = E\epsilon$$

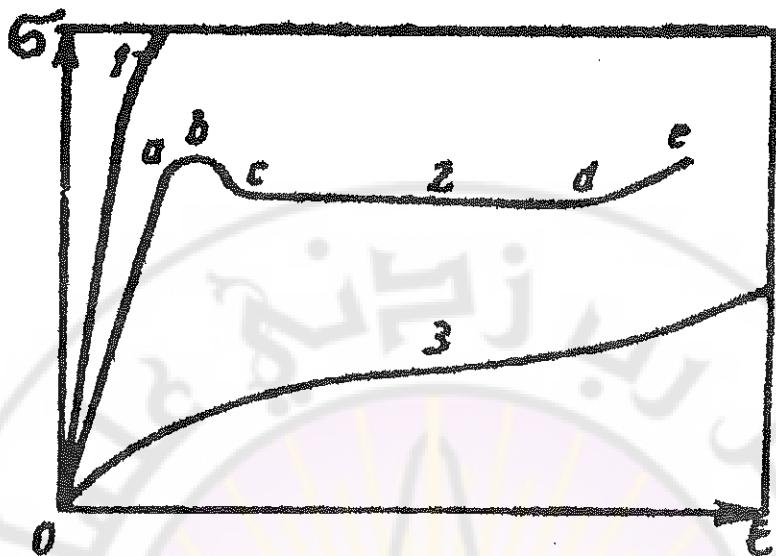
حيث إنَّ:

σ : هو الإجهاد، أي القوة المؤثرة في واحدة السطوح.

ϵ : التشوه النسبي؛ وهو التشوه الحاصل لواحدة الأطوال.

E : معامل المرونة.

يكون التشوه المرن عادةً غير كبير، وعكساً، ويعود ذلك إلى تغيير المسافات بين ذرات المادة والزروابا التكافؤية، ويستهلك عمل القوى الخارجية المشوّهة في التغلب على قوى الفعل المتبادل الداخلية.



الشكل (1-8): منحنيات شدّ البوليمرات غير الشكلية

- 1- بوليمرات هشة وقاسية، درجات حرارة أخفض من درجة التهشّش
- 2- بوليمرات قاسية لدنة في المجال بين درجة التهشّش ودرجة التزّيج
- 3- بوليمرات ذات مرونة عالية (في حالة المرونة العالية)

تكون ليونة سلاسل البوليمر في حالته الزجاجية، وتحت درجة التهشّش منخفضة جداً، وبذلك لا يمكن أن تحدث فيها إلا تشوهات مرنّة، ويتخرّب عند تشويهه كثيراً من خلال تطبيق إجهادات كبيرة عليه.

تحصل في البوليمر الموجود في حالة المرونة العالية تشوهات عكوسية كبيرة جداً تحت تأثير إجهادات خارجية غير كبيرة. يُسمى البوليمر الموجود عند درجة الحرارة العاديّة في حالة المرونة العالية مطاطاً rubber. أو مرنّاً elastomer. تتميز المرونة العالية بانفتاح السلاسل اللينة الملتقة تحت تأثير الإجهادات الخارجية وعودتها إلى شكلها الابتدائي بعد نزعها.

يُعَلَّل المُنْعِنِي 3 من الشكل (1-8) الشكل النموذجي لتشوٌه البوليمر المرن. يتَّسَلُّف التشوٌه الكلي للبوليمر من التشوٌه المرن \rightarrow ، والتشوٌه عالي المرونة \rightarrow ، وتشوٌه السيولة \rightarrow . إنَّ القسم الأكْبَر في تشوٌه البوليمرات المُوجَودة في الحالة الـلزجة السِّيَالَة يرجع إلى تشوٌه الجريان، إلا أنَّ البوليمر يَبْقَى قادرًا في هذه الحالة على التشوٌه عالي المرونة، ذلك أنَّ المُصْهُور البوليمرِي كما هو مُعْرُوف المرَغَم أو (الجَبَر) على عبور فتحة ما يَنْتَفِخ بعد العبور ليُصْبِح مقطَعَه أَكْبَر من الفتحة بـصُورَة ملحوظة. أما فيما يَنْصُصُ التشوٌه المرن بالـنِّسْبَة إلى التشوٌه الكلي عند الجريان، فإنه يَمْكُن إهماله.

8-3- الخواص التشوٌهية للبوليمرات البلورية

يمكن أن تحدث للبوليمرات البلورية تحت تأثير الإجهادات الخارجِيَّة الكبيرة تشوٌهات كبيرة، وذلك نتْيَجَة لـتشوٌه المرن المُخْرَض. إلا أنه إضافة إلى الفتح السلاسل المُلْتَفَة يحصل عند تطبيق الإجهاد توجُّه للبوليمرات الأولية وإعادة تبلور جزئية. تتعلَّق هذه العملية بـطبيعة البوليمر البلوري، وغالباً ما تتحول البوليمرات الأولية إلى بقَى ما فوق جزئية ليفية.

تجربة (8-1): تعين الخواص التشوٌهية للبوليمرات في عملية الشد يَشْتمُعُ عند إجراء التجربة استخدام صفائح من البولي إيتيلين والبولي ستايرين، والبولي إيتيلين تيري فحالتا والبولي إيزوبوتيلين على شكل مُربعات، طول ضلعها 100 ميلي متر، وسماكتها نحو 1 ميلي متر، حيث يُحضر منها بـوساطة مكبس ميكانيكي وآلَة قاطعة بالضغط، حُسْن عينات من كُلّ بوليمر على شكل معرفة، وتُقاس سماكتها بدقة، وكذلك عرض الجزء العامل فيها.

كما يتم حساب مساحة المقطع العرضي S . يُرسم على الجزء العامل من الجرفه بوساطة قلم رصاص خطافان واقعان على مسافة 20 ملي متر عن بعضهما (10). تثبت كل عينة بملقطي آلة اختبار المثانه وتفحص بها. يتم إجراء التجربة، بحيث تكون سرعة اللاقط المتحرك متساوية 50 ملي متر في الدقيقة (50mm/min). ويتم بذلك تسجيل تغيرات تشوه العينة، تبعاً لتغيير الحمل المطلق المطبق بوساطة الرأس المائي. تحدد على محور قياس الحمل المطبق قيمة الحمل المطلق للتشوه المرن المحرض P_{fe} ، وقيمة الملاطفة لثانية العينة عند انقطاعها P_s ، كما تحدد المسافة بين الإشارتين في الجزء العامل من الجرفه لحظة انقطاع العينة l_s . بناءً على النتائج التي تحصل عليها يتم حساب القيم الآتية لكل عينة من العينات:

$$1 - \text{الاجهاد المطلق لثانية العينة بالشل}: S = P_s / l_s$$

$$2 - \text{حد المرونة المحرضة}: \sigma_{fe} = P_{fe} / S$$

$$3 - \text{الاستطالة النسبية عند الانقطاع}: \epsilon_s = l_s - l_0 / l_0 \times 100$$

يُعاد رسم المعينيات الناتجة على صفيحة الرأس، بحيث يتم الأخذ بالإحداثيات σ . بناءً على هذه المعينيات يتم حساب معامل المرونة الابتدائي:

$$E = \sigma_2 / \epsilon_2 - \sigma_1 / \epsilon_1 \times 100$$

حيث إن:

σ_1 : الاجهاد المشكل (3%) من مثالية العينة σ .

σ_2 : الاجهاد المشكل (10%) من مثالية العينة σ .

ϵ_1 : التشوه النسبي المطلق لـ σ_1

σ_2 : التشوه النسبي الموافق لـ ϵ_2
 يؤخذ المتوسط الحسابي للقيم: (E , σ_{fe} , σ_s , ϵ_s) الناتجة لخمسة قياسات،
 وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

E M.Pa	ϵ_s %	σ_s M.Pa	σ_{fe} M.Pa	P _{fe} (Kg)	P _s (Kg)	I _s (Cm)	S (m.m ²)	العينة	رقم العينة

تجربة (2-8): دراسة تأثير سرعة تشوه البوليمر في الخواص التشوهية في عملية الشد

تم دراسة البولي إيتيلين البلاوري منخفض الضغط، والبولي ستايرين اللاشكلي من خلال تحضير عشرين عينة من كل بوليمر على شكل مجوفة، وذلك من صفات مربعة، كما في التجربة (1-8) السابقة. يتم اختبار نفس عينات عند كل قيمة لسرعة التشوه، على أن تكون السرعات لحركة اللاقط المتحرك على النحو التالي: 1، 10، 100، 500 ملي متر في الدقيقة.

توضع النتائج المستحصلة في جدول، كالمدول الآتي:

E M. P _a	ε_s %	σ_s M.P _a	σ_{fe} M.P _a	P _{fe} (Kg)	P _s (Kg)	I _s (Cm)	S (m.m ²)	العينة	رقم العينة

تجربة (3-8): دراسة تأثير درجة الحرارة في الخواص التشوّهية للبوليمرات
 تتم دراسة البولي إيثيلي البلاوري منخفض الضغط، والبولي ستايرين اللاشكلي
 من خلال تحضير ثلاثة عينة من كل بوليمر على شكل مجوفة، من صفات
 مُربعة، ويتم اختبار حس عينات عند كل درجة حرارة من الدرجات الآتية:
 20°C، 40°C، 80°C، 100°C، 120°C، 160°C. توضع نتائج الدراسة في جدول
 مشابه للجدولين المعروضين في التجاريتين السابقتين، أي (1-8) و (2-8).



الفصل التاسع

التحليل الكيفي والكمي

لبعض البوليمرات

١٩٩



التحليل الكيفي والكمي لبعض البوليميرات

٩-١- تعين نسبة الشوائب في المونوميرات

يمكن أن توجد في المونوميرات شوائب مختلفة من المركبات الكربونيلية، والمركبات البيروكسيدية (لوق الأكسيد)، والبوليميرات والهيدروكينون والماء. كما يمكن أن تحتوي أيضاً على شوائب أخرى ناتجة عن طريقة تحضير المونومير نفسه. إن وجود هذه الشوائب في المونومير يؤثر على عملية البلمرة، وعلى خواص الجزيئات الناتجة، فمثلاً قد يؤدي ذلك إلى تشابك هذه الجزيئات مع بعضها. ستطرّق في هذا الفصل إلى تجربتين لهذا الخصوص، الأولى هي إجراء عملية تحديد نسبة بولي ستايرين في ستايرين عن طريق استخدام الطريقة الطيفية spectrophotometric . Polargraphy . نسبة الهيدروكينون في ستايرين بالطريقة البولاروغرافية .

تجربة (٩-١): تعين نسبة البولي ستايرين في ستايرين وفق الطريقة الطيفية

أ- مقدمة نظرية:

إن ستايرين هو سائل شفاف عديم اللون ذو رائحة مميزة، يستعمل من أجل الحصول على البولي ستايرين، والبوليميرات المشتركة للستايرين. يذوب ستايرين في معظم المذيبات العضوية، ولا يذوب في الماء عملياً، ويجب ألا تقل نفوذية الضوء diffusion عند ستايرين النقي عن 85%. تعتمد طريقة التعين هذه على قياس الكثافة الضوئية optical density مخلول غولي من ستايرين في المجال المرئي visual من الطيف، عند طول الموجة 400

نانومتر ($\text{nm} = \lambda$). عند إضافة الإيتانول إلى الستايرين الحاوي على البوليمر، يظهر تعكُّر في المحلول. وكلما ازداد تركيز البوليمر اشتدَّ هذا التعكُّر، وهذا يؤدي إلى زيادة في الكثافة الضوئية للمحلول.

بــ المواد والأدوات الالازمة:

إيتانول مكرر التقطير، ستايرين، محلول غولي للستايرين، ماصة، مقاييس مدرج.

جــ الإجراء التجاربي:

يؤخذ بالماصة 5 ملي لتر من الستايرين، ويضاف إليها 25 ملي لتر من الإيتانول، يُصار بعد ذلك إلى تحضير المحلول القياسية، وذلك بإضافة كمية من البولي ستايرين إلى الستايرين المقطر مرتين تحت التفريغ، بحيث يتم الحصول على محلول تركيزه (0.5%), ثم يُمدَّد هذا المحلول تباعاً: هنَّ مرات، عشر مرات، عشرين مرَّة وخمسين مرَّة، فتحصل بذلك على محليل تحتوي على بولي ستايرين وفق النسب الآتية: 0.1، 0.05، 0.025، 0.01. ثمزج المحلول القياسية مع الإيتانول بنسبة 1:5، ثم تفاص الكثافة الضوئية لهذه المحلول من خلال مقارتها مع محلول غولي للستايرين لا يحتوي على البوليمر، أي (التجربة الحالية)، وذلك عند طول الموجة 400 نانومتر.

تجربة (9-2): تعيين نسبة الهيدروكينون في الستايرين بالطريقة البولاروغرافية.

أــ مقدمة نظرية:

تعتمد الطريقة البولاروغرافية على أكسدة الهيدروكينون إلى كينون على المصعد (anode) الزربياني النقطي، حيث يقوم بدور الخلفيَّة هنا محلول من أسيتات الصوديوم CH_3COONa في الميتانول.

بــ المواد والأدوات الالزمة:

محلول CH_3COONa في الميتابول، ستايرين، هيدروكينون، ماصة

جــ الإجراء التجربى:

يُصب بوساطة الماصة في كأس زجاجي 5 ملي لتر من ستايرين، و 5 ملي لترًا من محلول أسيتات الصوديوم، و 15 ملي لتر من الميتابول. يُخلط المزيج جيدًا بوساطة قضيب زجاجي، ثم يُعد إلى تصوير منحني البولاروغراف عند درجة الحرارة 20°C وتحت جهد يتراوح بين الصفر و 0.2 فولط. ومن أجل إيجاد نسبة الهيدروكينون، يتم قياس ارتفاع الموجة (بالملي متر) على منحني البولاروغراف، ثم تُحسب على منحني التدريج كمية الهيدروكينون؛ مقداره بميلي غرامات.

يتم حساب النسبة المئوية للهيدروكينون في المونومير من العلاقة الآتية:

$$\chi = \frac{100 \times a}{5\rho \times 1000}$$

حيث إن:

a: كمية الهيدروكينون المكتشفة على منحني التدريج مقدرةً بميلي غرام.

ρ: كافية المونومير، مقدرةً بالغرام لكل ملي لتر (g/ml).

ولرسم منحني التدريج تؤخذ عدّة كؤوس زجاجية، وتسكب بالماصة في كل منها 5 ملي لتر من ستايرين المحضر حديثاً، والباقي من الهيدروكينون، ثم تُصب عليها من السحاقة حجوم مختلفة، ثم المحلول القياسي للهيدروكينون، تحتوي المقادير التالية : الهيدروكينون: 0.2، 0.4، 0.6، 0.8، 1 ملي غرام، ثم يضاف 5 ملي غرام من محلول أسيتات الصوديوم ذي العيار N، 0.1N.

ويكمل حجم الميتانول إلى 15 ميلي لتر؛ بعد الأخذ طبعاً بالحسان حجم الغول المضاف مع الهيدروكيتون. يجري التحليل البولاروغرافي على هذه الحاليل في المجال ما بين الصفر و $0.2+$ فولط كما أسلفنا. يُقاس ارتفاع الموجة على منحنيات البولاروغراف polarograph، ثم يُرسم منحني التدرج للعلاقة ما بين ارتفاع الموجة ونسبة الهيدروكيتون.

٩-٢- تحليل بعض أنواع البوليمرات والمواد البلاستيكية يتضمن التحليل الكمي لمختلف أنواع المركبات البوليمرية تعين نسبة المادة الأساسية أولاً، ثم نسبة المللدن plastifier، ومادة الحشو والمثبت، والخواص. وهذا الغرض تتم تهيئة البوليمر أو البلاستيك تهيئة خاصة، إذ يفصل منه المللدن عن طريق الاستخلاص، كما تفصل مادة الحشو من خلال معالجته بمذيب يذوب في البوليمر؛ ولا تذوب فيه هذه المادة.

بعد ذلك يتم سكب أو انصباب محلول البوليمر في كأس يحتوي على المرسب، الأمر الذي يؤدي إلى ترسيب البوليمر.

نورد في نهاية الفصل الجدول (٩-١) حول المذيبات والمرسبات الخاصة ببعض أنواع المواد البلاستيكية.

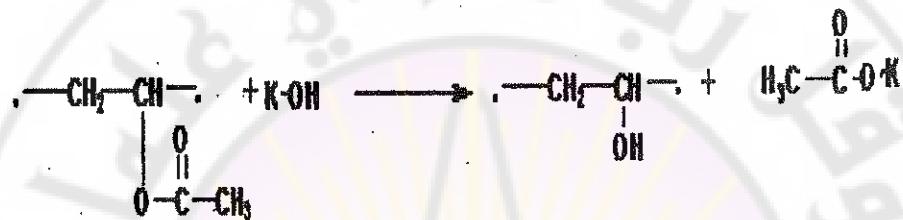
تجربة (٩-٣): تعين نسبة الجموعات الأسيتالية في بولي فينيل الأسيتات

أ- مقدمة نظرية:

ينتاج بولي فينيل الأسيتات من تفاعل بلمرة فينيل الأسيتات بوجود مبادرات البلمرة، وهي فرق أو كسيد الهيدروجين وفرق أو كسيد البنزويل وغيرها.

يتضمن الاختبار الخاص بمراحل إنتاج بولي فينيل الأسيتات تعين المونومير

المتبقي، أي فينيل الأسيتات في الوسط البوليمرى والخلول الأم بعد بلمرة المعلق، وفي مياه الفسل. كذلك يتم تعين كمية مبادر البلمرة وتركيب المزج mixtures الناتجة من التقطر الاستخلاصي للقطارة بعد بلمرة فينيل الأسيتات. يتم تعين المجموعات الأسيتاتية في بولي فينيل الأسيتات من خلال تصبغه بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH وفق التفاعل الآتى:



ثم تجرى معایرة الفائض من هيدروكسيد البوتاسيوم بحمض كلور الماء.

ب- المواد والأدوات الالزمة:

بولي فينيل الأسيتات، محلول غولي من هيدروكسيد البوتاسيوم، محلول حمض كلور الماء، ماصة، سحاحة، فينول فتاليين.

ج- الإجراء التجاربي:

يوزن في زجاجة على ميزان تحليلى 0.2 غرام من عينة البوليمر. توضع الوزنة في دورق كروي ذي سعة 250 ملي لیتر، مزود بمبرد، ثم يضاف 25 ملي لیتر من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH. يسخن المزيج في حمام من الماء الذي يغلي لمدة ثلاثة ساعات مع التحريك بين الحين والأخرى، ثم يترك ليبرد. بعد ذلك تجرى عملية المعایرة بمحلول حمض كلور الماء ذي التركيز (0.5N)، بوجود مشعر الفينول فتاليين ذي التركيز 1% (يؤخذ منه ثلاثة نقاط).

تستمر المعايرة حتى يزول اللون الوردي، ثم تجري عملية المعايرة على التجربة الشاهدة (الخالية).

د- إجراء الحسابات:

يتم حساب النسبة المئوية للمجموعات الأسيتاتية باستخدام العلاقة الآتية:

$$X = (V_1 - V_2) K \times 0.0295 \times 100/m$$

حيث إن:

V_1 : هو الحجم المستهلك من محلول حمض كلور الماء HCl، معايرة التجربة الخالية.

V_2 : هو الحجم المستهلك من محلول حمض كلور الماء HCl، معايرة العينة المدرسة.

K : معامل تصحيحى لعيار حمض كلور الماء.

0.0295: هي الكمية الوزنية من المجموعات الأسيتاتية المكافقة لمليلي ليتر واحد من محلول حمض كلور الماء الذي عياره 0.5N.

m : هو وزن العينة المدرسة من بولي فينيل الأسيتات، مقدراً بالغرام.

تجربة (4-9): تعين نسبة المجموعات الهيدروكسيلية في الغول البولي فينيلي
أ- مقدمة نظرية:

ينتج الغول البولي فينيلي من تصفين بولي فينيل الأسيتات بمادة قلوية أو بحمض. في حال التصفين الكامل، فإن نسبة المجموعات الهيدروكسيلية في هذا الغول تصل إلى 38.64%. وقد توجد فيه كميات مختلفة من المجموعات الإيتيرية المتبقية. يتم تعين نسبة كل من حمض الخل والميثيل أسيتات والميتانول وخلات (أسيتات)

الصوديوم والأسيت ألهيد والماء في الخلول الأم؛ وذلك بعد فصل الغول البولي فينيلي المحضر بطريقة التصبن القلوي لبولي فينيل الأسيتات في وسط الميتانول. إن الطريقة الأكثر انتشاراً في تعين نسبة الجموعات الهيدروكسيلية OH، هي الأسترة بأهيدريد الفتاليك وبوجود البييريدين:



بـــ المواد والأدوات الالزمة:

غول بولي فينيلي، محلول NaOH، فينول فتالين، محلول أهيدريد الفتاليك في البييريدين ماصة، سحاحة، مصباح غازي، دورق كروي (حوصلة) مزود بمبرد.

جـــ الإجراء التجريبي:

ثوزن كمية تتراوح ما بين 0.1-0.2 غرام على ميزان تحليلي من الغول البولي فينيلي. ثوضع الوزنة في دورق كروي سعته 250 ملي ليتر، ومزود بمبرد، ثم يضاف إلى الدورق (بعد رفع المبرد) 25 ملي ليتر من أهيدريد الفتاليك مع إعادة المبرد إلى مكانه بعد هذه الإضافة. يُسخّن المزيج على مصباح غازي لمدة ثلاثة ساعات. عند انتهاء التفاعل يُصبُّ عبر المبرد، ويبدون تبريد الدورق 50 ملي ليتر من الماء. يستمرُّ التسخين لمدة حس دقائق أخرى، ثم يُبرد الخلول بعد

ذلك، ويعاير هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي العيار (0.5N)، مع إضافة ثلاثة قطرات من محلول غولي من الفينول فتاليين ذي التركيز (1%). تجري في الوقت نفسه التجربة الحالية باتباع الخطوات السابقة.

د- إجراء الحسابات:

يتم حساب النسبة المئوية للمجموعات الهيدروكسيلية من العلاقة الآتية:

$$X = (V_1 - V_2) K \times 0.0085 \times 100/m$$

حيث إن:

V_1 : هو الحجم المستهلك من محلول هيدروكسيد الصوديوم لعايرة التجربة الحالية، مقدراً بالمليلي ليتر.

V_2 : هو الحجم المستهلك من محلول هيدروكسيد الصوديوم لعايرة العينة المدرسة، مقدراً بالمليلي ليتر.

K : هو معامل تصحيحي لعيار NaOH .

0.0085: الكمية الوزنية من المجموعات الهيدروكسيلية المكافقة لملي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي العيار N. 0.5N.

m : وزن عينة الغول البولي فيتيلي المدرسة، مقدراً بالغرام.

تجربة (5-9): تعيين نسبة الفينول الحرّ والفورم الدهيد في الراتنجات أو البوليمرات الفينول فورم الدهيدية

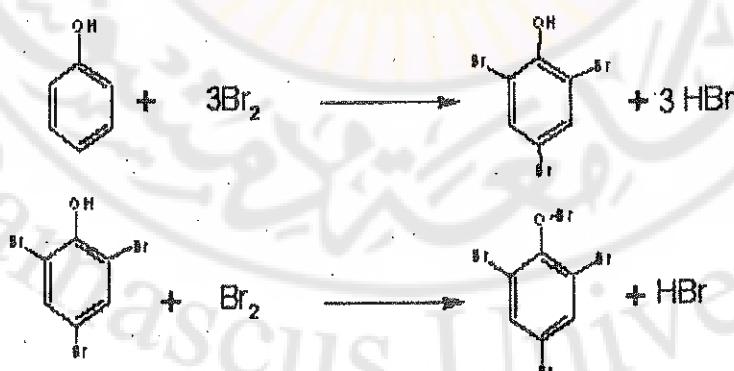
أ- مقدمة نظرية:

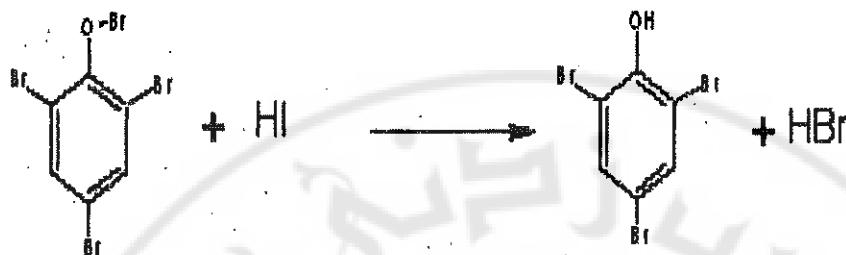
لتحضير البوليمرات الفينول فورم الدهيدية بتفاعل التكافل لمحالف الفينولات مع الألدهيدات في وسط حمضي أو في وسط قلوي، حيث يتكون نوعان من هذه

البوليميرات هما: البوليميرات النوفولاكية أو الريزوئية، وذلك تبعاً لنسبة الفينول والألدهيد، كما أسلفنا في تجارب سابقة، وكذلك تبعاً لقيمة PH الوسط.

يتلخص تحلييل البوليميرات الفينول فورم الألدهيدية في تعين نسبة كلٍ من الفينول والحرّ والفورم الألدهيد. ولما كانت خواص السلع المصنوعة منها تتوقف على نسبة هذه المكونات الحرّة، لذلك فإنَّ تعين هذه النسبة مسألة هامة جداً.

تعتمد طريقة التعين على فصل الفينول الحرّ، والفورم الألدهيد من البوليمير بالتقطر مع بخار الماء. يتمُّ تعين الفينول في محلول المقطّر (القطار) عن طريق البروْمة، حيث يُعالج محلول من البروميد والبرومات في وسط حمضي، ليتَكون عندئذ ثلاثي بروم الفينول. يستمرُّ التفاعل إلى أبعد من ذلك في حال وجود فائض من البروم. عند التهاء تفاعل البروْمة يُضاف إلى المزيج المتفاعله محلول يود البوتاسيوم، وفائض من البروم. وعندئذ يقوم البروم الذي يحمل محلل الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل بتحرير كمية مُكافئة من اليود الذي تجري معايرته بمحلول توكيريات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، والفاعلات الآتية توضح ذلك:





يعين الفورم الدهيد الحر في القطرة السابقة نفسها، حيث تتم أكسدته بكافش نسلر، تبعاً للمعادلة الآتية:



يُذاب الزئبق المنفصل بعد عملية الأكسدة في محلول اليود الذي يعاير الفائض منه بيوكبريتات الصوديوم، وفق المعادلة الآتية:



بـ- المواد والأدوات اللازمة:

بوليمير فينول فورم الدهيدى، إيتانول، ماء مُقطر، ماء البروم، محلول البروميد والبرومات ($0.1N$)، محلول من حمض كلور الماء كثافة ($1.19g/cm^3$)، محلول KI تركيزه 10%， محلول من تيوكربونات الصوديوم ($0.1N$)، محلول مائي من الشاء ذو التركيز 1%， كاشف نسلر، محلول من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ (50%)، محلول من اليود عياره $0.1N$ ، ماصة، سحاحة، دورق مخروطي ذو زجاجة مصنفة سعته 250 ملي لتر.

جـ- الإجراء التجاربي:

يوزن على زجاجة ساعة 2 غرام من مسحوق البوليمير المدروس؛ وذلك ب بواسطة ميزان تحليلى، ثم توضع الوزنة في دورق مخروطي سعته ليتر واحد، ويضاف إليها 20 ملي لتر من الإيتانول و 200 ملي لتر من الماء.

يُقطر المزيج مع بخار الماء في جهاز التقطير، وتجمع القطارة في دورق مخروطي حجمي سعة 500 ملي لتر. يستمر التقطير حتى يتوقف ظهور العكر بعد إضافة ماء البروم إلى القطارة. بعد انتهاء التقطير يضاف الماء إلى الخلول في الدورق الحجمي حتى علامة التدريج، ويُخلط المزيج جيداً. يؤخذ بعد ذلك بوساطة الماصة 25 ملي لتر من القطارة، وينقل إلى دورق مخروطي ذي سادة مصنفة وذي سعة 250 ملي لتر.

يضاف بوساطة الماصة 5 ملي لتر من محلول البروميد والبرومات، وكذلك 5 ملي لتر من حمض كلور الماء، ثم يغلق الدورق بشكل سريع ويُخلط المزيج جيداً، وينترك لمدة 15-20 دقيقة. يضاف بعد ذلك 15 ملي لتر من محلول يود

البوتاسيوم KI، ويُحرّك المحلول، ثم يُترك لمدة 15-20 دقيقة، يُصار بعد ذلك إلى إجراء المعايرة بمحول تيو كبريتات الصوديوم حتى ظهور لون أصفر فاتح، ثم يُضاف محلول النشاء وتستمر المعايرة حتى زوال اللون. وبطبيعة الحال يتم إجراء التجربة الحالية، حيث يؤخذ بوساطة الماصة 25 ميلي ليتر من الماء وتجري عملية المعايرة كما في السابق. هذه الإجراءات تكون قد أجريناها عملية تعين الفينول. أما فيما يتعلق بتعيين الفورم الدهيد، فإنه يؤخذ بوساطة الماصة 25 ميلي ليتر من القطرة الناتجة في الخطوات السابقة، ويوضع في دورق مخروطي سعته 250 ميلي ليتر، وذي سدادة مصنفة. يُضاف 10 ميلي ليتر من كاشف نسلر وكذلك 25 ميلي ليتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH. يُغلق الدورق بالسدادة ويُرجّز المزيج لمدة خمس دقائق. بعد الفصل الزئبق (حتى يتلوّن السائل بلون رمادي غامق) يُضاف 30-35 ميلي ليتر من حمض كلور الماء حتى يصبح التفاعل حضيًّا ضعيفًا، ثم يُضاف بعد ذلك مباشرةً دون إعطاء المزيج فرصة كي يبرد 20 ميلي ليتر من محلول اليود، ويُخلط المزيج حتى الدوبان الكامل. بعد ذلك تتم المعايرة بمحول تيو كبريتات الصوديوم حتى يظهر لون أصفر فاتح، ثم يُضاف النشاء وتنتهي المعايرة حتى زوال اللون. بعد ذلك يتم إجراء التجربة الحالية كما في التجارب السابقة.

د- إجراء الحسابات:

1- حساب النسبة المئوية للفينول في البوليمر:

يتم حساب النسبة المئوية للفينول في البوليمر من خلال تطبيق العلاقة الآتية:

$$X = (V_1 - V_2) \times 0.001567 \times K \times 500 \times 100 / 25m$$

حيث إنَّ:

V_1 : هو الحجم المستهلك من محلول تيو كبريتات الصوديوم في معايرة التجربة
الخالية، مُقدَّراً بـالميلي ليتر.

V_2 : هو الحجم المستهلك من محلول تيو كبريتات الصوديوم في معايرة القطرارة،
مُقدَّراً بـالميلي ليتر.

K : معامل تصحيحي لعيار محلول تيو كبريتات الصوديوم.

0.001567: كمية الفينول الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول تيو كبريتات
الصوديوم ذي العيار $0.1N$ تماماً.

m : وزن عينة البوليمر، مُقدَّراً بالغرام.

2- حساب النسبة المئوية للفورم الدهيد في البوليمر:

يتم حساب النسبة المئوية للفورم الدهيد في البوليمر من العلاقة التالية:

$$X = (V_1 - V_2) \times 0.0015 \times K \times 500 \times 100 / 25m$$

حيث إنَّ:

V_1 : هو الحجم المستهلك من محلول تيو كبريتات الصوديوم في معايرة التجربة
الخالية، مُقدَّراً بـالميلي ليتر.

V_2 : هو الحجم المستهلك من محلول كبريتات الصوديوم في معايرة العينة
المدرسة، مُقدَّراً بـالميلي ليتر.

K : معامل تصحيحي لعيار محلول تيو كبريتات الصوديوم.

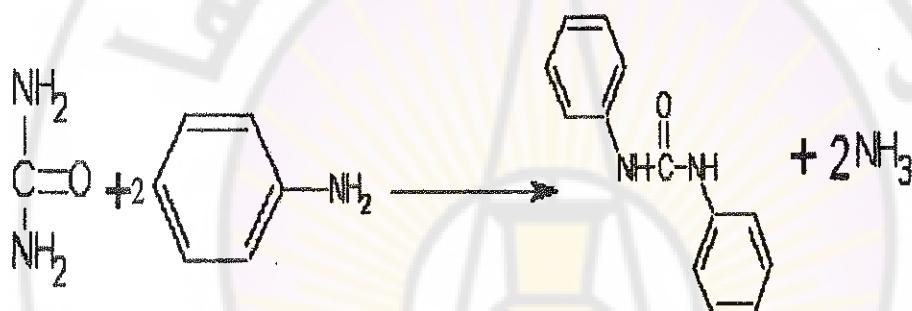
0.0015: كمية الفورم الدهيد الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول تيو كبريتات
الصوديوم ذي العيار $0.1N$ تماماً.

m: وزنة البوليمير، مقداراً بالغرام

تجربة (9-6): تعيين نسبة الكرباميد في البوليمرات الكربوميدوفورم الدهيدية

أ- مقدمة نظرية:

تحضر هذه البوليمرات بتفاعل تكافف الكرباميد مع الفورم الدهيد في وسط معندي أو ضعيف القلوية. يقوم تحليلها على تعيين نسبة الكرباميد والفورم الدهيد الحرّ والجموعات الميتيولية. تتلخص هذه الطريقة في معالجة البوليمر بالأنيلين، حيث يتكون نتيجةً لذلك ثانوي فينيل الكرباميد وفق المعادلة الآتية:



يُفصل ثانوي فينيل الكرباميد من الكتلة المتفاعلة، ثم يوزن.

ب- المواد والأدوات الازمة:

بوليمير كربوميدوفورم الدهيدي، أنيلين، ورقة عباد الشمس الأحمر، إيتانول، ثلج، دورق كروي، حمام رملي، مرشح زجاجي ذو قعر مسامي.

ج- الإجراء التجريبي:

يوزن على ميزان تحليلي 3 غرام من البوليمر. توضع هذه الوزنة في دورق كروي سعته 25 ميلي ليتر، ومزود بمبرد. يضاف حوالي 30 غراماً من الأنيلين إلى الوزنة، ويُسخن المزيج في حمام رملي خلال ساعتين. ينطلق النشادر بشدة

في بداية التفاعل، ويمكن التأكيد من ذلك بوضع ورقة عباد الشمس الأحمر في عنق المبرد، حيث يتحول لونها إلى أزرق. يتم تبريد محتويات الدورق، وترشح بلورات ثانوي فينيل الكرباميد من خلال مرشح زجاجي ذي قعر مسامي، ثم تُغسل 3-4 مرات بدفعات صغيرة تصل حتى 10 ميلي ليتر من الإيتانول. تجفف في درجة الحرارة 100°C حتى ثبات الوزن وتُبرد في الجفف وتوزن على ميزان تحليلي.

د- إجراء الحساب:

يتم حساب النسبة المئوية للكرباميد من العلاقة التالية:

$$X = \frac{60.05}{212.25} \times m_1 \times 100$$

حيث إن:

m_1 : وزن الراسب من ثانوي فينيل الكرباميد، مقدراً بالغرام.

m : وزنة البوليمر، مقدراً بالغرام.

60.05: الوزن الجزيئي للكرباميد، مقدراً بالغرام.

212.25: الوزن الجزيئي لثانوي فينيل الكرباميد، مقدراً بالغرام.

■ تحليل متعدد خلات الفينيل:

أ- التحليل الكيفي:

إن متعدد خلات الفينيل هو متماثل شفاف عديم اللون، ذو كثافة (1.91g/cm³). يمكن الكشف عنه من خلال التفاعلات التالية:

1- يعطي مع أحداً كلور حمض الخل صبغة أحمر بنفسجي، كما يعطي مع ثانوي كلور حمض الخل صبغة أحمر بنفسجي.

2- إذا مزجنا محلول متعدد خلات الفينيل في رباعي هيدروفوران مع محلول غولي لفينيل الليتيوم في المذيب نفسه، فإنه يتشكل راسب بي.

3- عند معاجلة محلول الغولي المتعدد خلات الفينيل بمحلول غولي للقلسيوي، يتشكل راسب أبيض.

بـ- التحليل الكمي:

عند تحليل متعدد خلات الفينيل المعلق أحادي الحد المتبقي الذي لم يدخل في التفاعل، والمواد الطيارة والنزوقة واللدانة الحرارية، إضافة إلى الوزن الجزيئي.

أما في حالة متعدد الفينيل الاستحلابي، فإنه يتم تعين خلات الفينيل المتبقية التي لم تدخل في التفاعل، والمتبقي الجاف وحجم جسيمات التمايز.

تجربة (9-7): تعين أحادي الحد المتبقي من خلات الفينيل

يتم تعين كمية خلات الفينيل التي لم تدخل في التفاعل والمتبقي مع التمايز، سواء تم تحضير التمايز في محلول أو في المستحلب بالمعايرة العادمة، حيث

تؤخذ حوجلة سعتها 250 ملي ليتر تحتوي على 20 ملي ليتر من حمض الخل، ويضاف 0.6-0.8 غرام من التمايز الموزون بدقة 0.0002 غرام، أي من 5

إلى 10 غرامات من الورنيش أو المستحلب موزون بدقة حتى 0.01 غرام. توضع الحوجلة في مزيج تبريد (ماء + ملح)، ويضاف إليها 100 ملي ليتر من الماء. بعد التبريد حتى درجة الحرارة 5-7 درجة مئوية، تعاير بمحلول من البروم

المحلول بحمض الخل 0.1N (تجري التجربة اخالية أيضاً).

يحسب محتوى خلات الفينيل كسبة مئوية (%) من العلاقة الآتية:

$$X = (V_1 - V_2) \times K \times 0.0043 \times 100/g$$

حيث إن:

V_1 : كمية محلول البروم ذي العيار $0.1N$ المستهلك لعايرة العينة الحالية، مقدراً بالميلي ليتر.

V_2 : كمية محلول البروم ذي العيار $0.1N$ المستهلك لعايرة عينة التماير المدرسة، مقدراً بالميلي ليتر.

K : معامل تصحيحي لعيار محلول البروم عشر النظامي $0.1N$.

0.0043 : كمية خلات الفينيل المقابلة لميلي ليتر واحد من محلول البروم ذي العيار $0.1N$.

g: وزن العينة المدرسة.

تجربة (9-8): تعين المواد الطيارة

يتم تعين المواد الطيارة في متعدد خلات الفينيل بتجفيف عينة من التماير بالأشعة تحت الحمراء، حيث تؤخذ عينة من التماير وزنها غرام واحد، وتُجفف من خلال وضعها تحت مصباح الأشعة تحت الحمراء لمدة دقيقتين، ثم توزن وتُجفف مرتين آخرين تحت المصباح لمدة دقيقة واحدة وحق لبات الوزن. يمكن إجراء التجفيف في غرفة التجفيف عند درجة الحرارة 150°C لمدة ساعتين ثم تحسب النسبة المئوية للوزن المفقود (%) إلى وزن العينة المدرسة.

تجربة (9-9): تعين الوزن الجزيئي، وحجم الجسيمات

يُعين الوزن الجزيئي للتماير باللزوجة المميزة عند درجة الحرارة 20°C محلول التماير في الأسيتون النقى كيميائياً. أما بخصوص تعين حجم دقاتق أو جسيمات التماير في المستحلب (مقدراً بالميكرون) بعد تقطيده بالماء المقطر

ليصبح تركيزه أقلًّ بخمس وعشرين مرّة، ثم يُصار إلى إجراء التحديد بواسطة مجاهر ضوئية للتكتير بقدر أربعين مرّة.

تجربة (10-9) : تعين لزوجة المتماثل

تؤخذ عينة من المتماثل، وتوضع في بوتقة زجاجية ذات غطاء مصنفر، ويذاب في 15 ملي لتر من خلات الإيتيل. توضع البوتقة الزجاجية مع المخلول في ترموستات موصول بمفرغة، ويُجفف حتى ثبات وزنه ويبدأ التجفيف عند درجة حرارة الغرفة، ثم يُرفع التفريغ تدريجياً، وفي نهاية التجفيف تُسخن البوتقة الزجاجية حتى درجة الحرارة 100°C .

بعد تجفيف المتماثل تؤخذ عينة منه، وزنها 0.925 غرام، وتوضع في أرلينة سعتها 30 ملي لتر ويضاف إليها 10 ملي لتر من البنزن. تغلق الأرلينة وتوزن بدقة حتى 0.001 غرام، وتُسخن الأرلينة مع مبرد عكوس على حمام حتى الذوبان الكامل للمتماثل، ثم توزن الأرلينة بمحتوياها مرّة ثانية، ويضاف البنزن حتى بلوغها وزنها الأصلي قبل الإذابة (إذا كان قد ضاع شيء من البنزن في أثناء الإذابة). قبل تعين الزوجة يتم تعين كثافة المخلول بواسطة مقياس الكثافة.

لتتعين الزوجة يُصب المخلول في مقياس الزوجة (مقياس أوستولد) المغمور في وعاء يحتوي على ماء، حيث ثبّت درجة الحرارة عند درجة الحرارة ($20+1$) درجة مئوية. بعد عشرين دقيقة من بداية وضع مقياس الزوجة في الوعاء، يُعين زمن جريان المخلول. تعداد العملية ثلاثة ثلاث مرات، ويؤخذ متوسط زمن الجريان. يُحدّد ثابت مقياس الزوجة (المِزاج) مُسبقاً باستخدام محلول السكر

في الماء ذي التركيز 60% وزناً، أي يُحَلِّ من السكر 60 غراماً في 40 غراماً من الماء، وكتافة محلول السكر هي:
1.286 غرام/ملي ليتر.

يُعين ثابت المزاج بالعلاقة الآتية:

$$K = 56.5 / 1.286t = 43.94/t$$

حيث إنّ:

.60.5: هو الزوجة المطلقة محلول السكر ذي التركيز 60%.
t: زمن جريان محلول السكر، مقدراً بالثانية.
يتُحسب كثافة التماير n، مقدراً بالستي بواز، من العلاقة الآتية:

$$n = Kt_1 P$$

حيث إنّ:

t₁: زمن جريان المحلول المدروس، مقدراً بالثانية.
P: كثافة المحلول المدروس.

■ تحليل التمايرات متعددة الإستر:

سنقتصر هنا على إجراء التحليل الكيفي للتمايرات الناتجة من تكافف بلاء ماء حمض الفتاليك مع الأغوال الثانية ومتعددة الوظيفة الغولية المختلفة.

تجربة (9-11): التفاعلات الكيفية لكشف بلاء ماء حمض الفتاليك
1- تؤخذ عينة وزنها 0.2 غرام من بلاء ماء حمض الفتاليك أو من متعدد الإستر الحاوي عليه، وتمزج بهبلي وزنها من الرينزور بستون، ويضاف إلى المزيج ميلي ليتر واحد من حمض الكبريت الكثيف، ويُسخن المزيج حتى الغليان.

يُصبُّ الخلول الناتج في محلول قلوي مائي. فيتشكّل (في حال وجود بلاماء حمض الفتاليك في العينة المدرّوسة) الفلوروسين الذي يمكن كشفه بالفلورة الصفراء المخضرّة الناتجة عنه.

2- تؤخذ عينة من بلاماء حمض الفتاليك أو متعدد الإستر الذي يحتوي عليه، يتراوح وزنها ما بين 0.1 غرام و 0.2 غرام، ويُمزج مع غرامين من الفينول وميلي ليتر واحد من حمض الكبريت الكثيف، ويسخن المزيج حتى الحصول على مصهور بني. يُبرد المصهور، ويُمدد بالماء المقطر ويُعدّ بالقلوي حتى التفاعل القلوي الضعيف. يؤدي تشكّل الفينول فتالين إلى تلوّن الخلول باللون الوردي.

ملاحظة: إنَّ اللون الوردي لا يظهر في حالة القلوية الشديدة.

تجربة (12-9): التحليل الكمي لمتعددات الإستر

1- حساب الزمر الكربوكسيلية والرقم الحمضي:

أ- حساب الزمر الكربوكسيلية: يوضع في أرلينة كمية من المتماثر المدرّوس تتراوح ما بين 0.3 و 1 غرام، موزونة بدقة تصل إلى 0.0002 غرام، ويضاف إليها 15-30 ملي ليتر من مذيب مناسب، مثل الغول أو الأسيتون.

بعد ذوبان العينة بالكامل يُعاير الخلول بالقلوي (محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في الغول 0.1N) بوجود الفينول فتالين. تُجرى المعايرة مرتين ويُؤخذ المتوسط الحسابي، كما تُجرى التجربة الحالية أيضاً.

تحسب النسبة المئوية للزمر الكربوكسيلية COOH من العلاقة التالية:

$$X = (V_1 - V_2) \times F \times 0.0045 \times 100/g$$

حيث إن:

X: النسبة المئوية للزمر الوظيفية الكربوكسيلية.

V₁: حجم محلول الكلوي ذي العيار 0.1N، المستهلك في معايرة محلول المتماثر، مقداراً بالملي ليتر.

V₂: حجم محلول الكلوي ذي العيار 0.1N ، المستهلك لمعايرة التجربة الخالية، مقداراً بالملي ليتر.

F: معامل تصحيحي لعيار محلول الكلوي ذي العيار 0.1N

0.0045: كمية الزمر الكربوكسيلية COOH المكافئة ملي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.

بـ- الرقم الحمضي Acid Value: الرقم الحمضي هو كمية هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، مقداراً بالملي ليتر، اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيلية الحرة الموجودة في غرام واحد من المادة المدروسة.

يُحسب الرقم الحمضي من العلاقة الآتية:

$$X = (V_1 - V_2) \times F \times 56.11/g$$

حيث إن:

X: هو الرقم الحمضي أو قرينة الحموضة.

56.11: هو قيمة الميلي مكافى محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي العيار 0.1N، مقداراً بالملي ليتر.

-2- تعيين رقم التصين ورقم الأكسدة: تُعرف قرينة (أو رقم) التصين saponification value، بأنها كمية هيدروكسيد البوتاسيوم KOH

مقدّرةً بالميلى غرام الالازمة لربط الزمر الكربوكسيليّة الحرّة، وتصبّن الاسترات الموجودة في غرام واحد من المادة المدرّوسة (المادة المدرّوسة هنا هي التماّث). أما رقم الأسترة **value** **estrification**، فيعرّف بأنه كمية هيدروكسيد البوتاسيوم، مقدّرةً بالميلى غرام الالازمة لتصبّن الاستر الموجودة في غرام واحد من المادة المدرّوسة، أي التماّث.

لتبيّن هذين الرقمين يتمُّ أخذ عيّنة من التماّثات تتراوح ما بين 0.5 و 1 غرام، موزونة بدقة، وتوضع في حوجلة، ثم يضاف إليها 25 ملي ليتر من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي العيار 0.1N في الغول، ويسخّن على حمام مائي لمدة ثلاثة ساعات. بعد التبريد يُعاير المزيج بمحلول نصف نظامي (0.5N) من حمض كلور الماء بوجود مشعّر الفينول فتاليين حتى زوال اللون الوردي. يمكننا أخذ عيّنتين على التوازي، ومعالجتهما كما سبق.

كذلك يُعاير المذيب المأخوذ بالكميّة، ويُحسب رقم التصبّن بتطبيّق العلاقة

$$Z = (V_1 - V_2) \times 28.05 / g \quad \text{الآتية:}$$

حيث إن:

Z: هو قرينة أو رقم التصبّن.

V₁: هو حجم حمض كلور الماء الذي تم استهلاكه لمعاييره عيّنة المذيب، مقدّراً بالميلى ليتر.

V₂: هو حجم حمض كلور الماء الذي تم استهلاكه لمعاييره المخلّول، مقدّراً بالميلى ليتر.

g: هو وزن العيّنة المدرّوسة.

أما رقم الأسترة فيتم حسابه من خلال طرح قرينة أو رقم الحموضة من رقم التصبن، أي:

$$Z' = Z - X$$

الجدول (9-1): بعض المذيبات والمرسّبات ولنسبها الكمية

B:A	المرسّب	المذيب	البوليمير
6:1	الإيتانول + الهيكسان	الاسيتون	بولي بوتيل ميتاكربيلات
6:1	الماء، الإيتر ثالثي الإيتيلي	الميتانول، الإيتانول	بولي فينيل أسيتات
5:1	الميتانول، الإيتانول	الماء، ثالثي ميثيل الفورماهد	الفول البولي فينيلي
5:1	الميتانول، الإيتانول	ثالثي كلور الإيتان	بولي كلور الفينيل
6:1	الميتانو، الإيتانول	البرول، ثالثي كلور الإيتان	بولي الإيزوبوتيلين
من 15:1 حق	الميتانول، الإيتانول، البنزين	البىزرول، ثالثي كلور الإيتان	بولي مethyl ميتاكربيلات
من 6:1 حق	الميتانول، الإيتانول	البىزرول، ثالثي كلور الإيتان	بولي الستايرين

المصطلحات العلمية

Addition	إضافة
Acetal	أسيتال
Acetate	أسيتات
Acetic Acid	حمض الخل
Acetylation	الأستلة
Acid anhydride	بلا ماء الحمض
Acrylic acid	حمض الأكريليك
Acrylonitrile	اكربيل التريل
Addition polymerization	البلمرة بالضم
Adhesion	التصاق
Adipic acid	حمض الأديبيك
Alcoholysis	التحلل الفولي
Amino acids	الحمو حمض الأمينية
Amorphous	عدم الشكل
Aniline	الألينين
Anion	شاردة موجبة
Anionic polymerization	البلمرة الأنوية
Base	أساس
Bending	الإنشاء
Blank (sample blank)	العينة أو التجربة الخالية (الشاهدية)
Boiling point	نقطة الغليان
Buffer	موق أو منظم
Bulk polymerization	البلمرة في وسط المونومير

Butadien	بوتاين
Butyl rubber	المطاط البوتيلي
Cauchouc	الكاوتشوك
Catalyst	الوسيط أو المحفز
Cation	شاردة موجبة
Cationic polymerization	البلمرة الكاينونية
Cellulose	السيلولوز
Chain	سلسلة
Chemical properties	الخواص الكيميائية
Chlorination	الكلوررة
Combination	نزاوج
Complex	معقد
Compression	ضغط، انضغاط
Condensation	التكاليف
Cracking	تحطيم
Cross linked polymers	بوليمرات شبكتية
Crystalline polymers	بوليمرات متبلورة
Differential thermoanalysis	التحليل التفاضلي الحراري
Deformation	تشوه
Degree of crystallinity	درجة الشبلور
Dehydration	نزع الماء
Dehydrogenation	نزع الهيدروجين
Density	الكتافة
Destruition	تجريب، تحطيم
Determination	تحديد أو تقدير

Dilution of solutions	تمثيل أو تخفيف المحلول
Double bond	رابطة مزدوجة، رابطة مضاعفة
Dynamic method	الطريقة الديناميكية
Ebonite	إيونيت، مطاط مقسّى بالكريبت
Effect	تأثير
Elasticity	قابلية المطاط أو المطروعية أو اللبرنة
Elastomer	مطاط، مادة لينة
Electron acceptor	آخذ أو مستقبل الإلكترون
Electron donor	مانح الإلكترون
Emulsion	استحلاب (مستحلب)
Emulsion polymerization	البلمرة بالاستحلاب
Emulsifier	عامل استحلاب
Energy of activation	طاقة النشاط
Esterification	الأسترة
Extension	الشد
Extension deformation	تشوه الشد
Fatty acids	هوض دسمة
Filler	مادة ملائمة
Flexibility	المرونة
Foam	رغوة
Form aldehyde	فورم الدهيد
Formation	تشكل
Functional group	زميرة أو مجموعة وظيفية
Gel	هلام
Glass transition	التحول إلى الحالة الزجاجية

Glassy state	الحالة الزجاجية
Glue	غراء
Glyciryne	غلسيرين
Group	زمرة أو مجموعة
Halogenation	هالجنة
Hard	قاسٍ
Hardening	تقسيبة
Hetero chain polymers	بوليميرات ذات سلاسل لا متجانسة
Heterogeneous	غير متجانس
High elastic state	حالة المرونة العالية
Homo chain polymers	بوليميرات ذات سلاسل متجانسة
Homogeneous	متجانس
Hydration	إمامهة
Hydrolysis	حلمةة
Hydrophobic	مُحب للماء
Hydrophylic	دافع أو غير محب (رافب) للماء
Inactive	غير فعال
Industrial	صناعي
Inert	خامل
Initiation	مبادرة أو تحريض
Initiator	مبادر أو محضر (مادة مبادرة)
Insoluble	غير قابل للละائل
Ion	شاردة
Ionic polymerization	بلمرة شاردية
Irrevissible	غير عكوس

Isobutelyne	إيزوبوتيلين، بوتيلين نظامي
Isolation	عزل
Isoprene	إيزوبرين
Kaolin	الكاولين (طحين خزفي)
Kaolinite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	الكاولينيت
Label	لاصق، مادة لاصقة
Lactam	لاكتام
Linear polymer	بوليمير خططي
Macromolecule	جزيئات ضخمة
Main group	زمرة رئيسية
Mass	الكتلة
Melamine	ميلامين
Melting	الصهار
Melting point	درجة حرارة الانصهار
Metha acrylic acid	حمض ميتأ الأكريليك
Minor	ثانوي
Mixture	مزيج - خليط
Modification	تعديل، تغيير
Molality	المولالية، التركيز الجزيئي الوزني
Molarity	المolarية، التركيز الجزيئي المolarي
Molecular average weight	الوزن الجزيئي الوسطي
Molecular weight	الوزن الجزيئي
Mono	أحادي
Monomer	مونومير؛ أحادي الجزيئية
Natural	طبيعي

Network polymers	بوليميرات شبكة
Neutralization	تعديل
Normality	العيار أو النظامية
Nylon	نایلون
Oligomer	أوليغومير
Osmometer	مقياس الضغط الخلوي
Oxidation	الأكسدة
Palstic	لدن (بلاستيك)
Paste	معجون
Peroxide	فوق الأوكسيد
Poly acetal	بولي أسيتال (متعدد الأسيتال)
Poly acrylate	بولي أكريلات (متعدد الأكريلات)
Poly acrylamide	بولي أكريل أميد (متعدد أكريل أميد)
Poly acrylic acid	حمض بولي الأكريليك
Poly chloride, PVC	بولي كلوريد (متعدد الكلوريد)
Poly- condensation	التكاثف المتعدد
Poly esters	بولي استرات
Poly formaldehyde	بولي فورم الدهايد
Poly glycol	بولي غليكول
Poly isoprene	بولي إيزوبرين
Poly metha crylate	بولي ميتابكريلات
Poly styrene	بولي ستارين
Poly urithane	بولي اليووريثان
Poly vinyl acetate	بولي فينيل الأسيتات
Poly vinyl alcohol	بولي فينيل الكحول

Polymerization	بلمرة
Powder	مسحوق
Propagation of chain	نحو السلسلة
Qualitative analysis	تحليل كيفي
Quantitative analysis	تحليل كمي
Quantity	كمية
Radical	جذر
Radical polymerization	بلمرة جذرية
Rate	سرعة
Reaction	تفاعل
Reactivity	القدرة التفاعلية
Reduction	ارجاع
Repeat chemical unit	وحدة أولية
Resin	مادة راتنجية
Resonance	طين، تجاذب
Reversible	عكوس
Ring opening	
Rubber	طاط
Scattering of light	تعثر الضوء
Sedimentation	ترسيب
Shear	القص
Silicone polymers	بوليمرات سيليكونية
Solid phase polymerization	البلمرة في الطور الصلب
Soluble	قابل للانحلال
solubility	الانحلالية

Solute	المادة المحللة
Solution	محلول
State	حالة
Stationary method	الطريقة الساكة (السكنوية)
Structure	بنية
Supemolecular structure	البنية فوق الجزيئية
Suspended matter	معلق، مادة معلقة
Suspension polymerization	البلمرة في المعلق
Synthetic	اصطناعي
Synthetic fibbers	ألياف اصطناعية
Temperature	درجة الحرارة
Termination of chain	انقطاع السلسلة
Thermal initiation	تحفيض حراري
Torsion	الفتل
Transfer	الانتقال
Type	نوع، شكل
Urea	اليوريا، البولة
Vinyl acetate	أسيتات الفينيل
Vinyl monomers	مونوميرا فينيلية
Viscofluid state	الحالة الزلوجة السائلة
Viscomer	مقاييس الزلوجة
Viscosity	الزلوجة
Viscous fluid stae	الحالة السائلة الزلوجة
Vulcanization	تقسية
Yield (output)	مردود