كيمياء البوليميرات

(الجزء العملي)

السنة: الثالثة

القسم: هندسة الغزل والنسيج

الاختصاص: هندسة الغزل والنسيج

منشورات جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية



كيمياء البوليميرات

((الجزء العملي))

الدكتور
حبيب ضومط
مدرّس في قسم العلوم الأساسية

المهندس
سعادة أسعد سعد
مدير أعمال في قسم العلوم الأساسية

جامعة دمشق
١٤٢٨-١٤٢٩هـ
٢٠٠٦-٢٠٠٧م

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفهرس

الموضوع	الصفحة
المقدّمة.....	13
ملاحظات حول العمل المخبري.....	17
الفصل الأول: المفاهيم الأساسية في كيمياء البوليميرات.....	23
1- 1- مُقدّمة عامّة.....	25
1-2- تعريف البوليميرات	26
1-3- تصنيف البوليميرات.....	27
1-3-1- تصنيف البوليميرات اعتماداً على مصادرها.....	27
1-3-2- تصنيف البوليميرات اعتمادً على الطبيعة الكيميائية للبوليمير	28
1-3-3- تصنيف البوليميرات من الناحية التكنولوجية.....	29
1-3-4- التصنيف الكيميائي وفق ميكانيكيّة تفاعل البلمرة	30
1-4- أنواع البلمرة.....	31
الفصل الثاني: البلمرة الجذرية.....	35
2-1- مُقدّمة.....	37
2-2- المراحل الأساسية للبلمرة الجذرية.....	37
2-2-1- مرحلة التحريض.....	37
2-2-2- مرحلة نموّ السلسلة.....	39
2-2-3- مرحلة انقطاع السلسلة.....	40
2-2-4- مرحلة انتقال المركز النشيط.....	41

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

تجربة (3-2): بلمرة الستايرين وفق آلية البلمرة بالشوارد السالبة باستخدام نفتالين الصوديوم في وسط من تيتراهيدروفوران عند درجة حرارة مُنخفضة.....	76
الفصل الرابع: التكاثف المتعدّد.....	81
4-1- مُقدّمة عامّة.....	83
4-2- تصنيف تفاعلات التكاثف المتعدّد.....	83
4-3- آلية التكاثف المتعدّد.....	85
4-4- العوامل المؤثّرة في عملية إجراء التكاثف المتعدّد.....	89
4-5- العوامل المؤثّرة في الكتلة الجزيئية للبوليمير.....	90
4-6-5- حركية التكاثف المتعدّد.....	91
4-7- تفاعلات تحضير المركّبات البولي استرية.....	93
4-7-1- البولي استرات الخطية.....	93
4-7-2- البولي استرات الفراغية (الشبكية).....	93
4-8- تفاعلات الحصول على الأوليغوميرات الفينول – فورم ألدهيدية	95
4-9- تفاعلات الحصول عل المركّبات البولي أميدية.....	97
4-10- تفاعلات الحصول على مُركّبات الأوليغوميرات كاربامايد– فورم ألدهيدية.....	98
4-11- طرائق إجراء تفاعلات التكاثف المتعدّد.....	99
4-11-1- التكاثف المتعدّد في الطور الصلب.....	100
4-11-2- التكاثف المتعدّد في المصهور.....	100
4-11-3- التكاثف المتعدّد في المحلول.....	101

4-11-4- التكاثف المتعدّد في المستحلب.....	102
4-11-5- التكاثف المتعدّد على السطح الفاصل بين طورين غير مُتمازجين	103
تجربة (4-1): تحضير النوفولاك بتكاثف الفينول مع الفورم ألدهيد في وسط حمضي.....	105
تجربة (4-2): تحضير الريزول من الفينول والفورم ألدهيد بوجود هيدروكسيد الأمونيوم.....	108
تجربة (4-3): تحديد الخواص الانحلالية للنواتج المستحصلة في التجربة (4-1) والتجربة (4-2)	109
تجربة (4-4): تحضير النايلون 6,6 بتفاعلات التكاثف المتعدّد لحمض الأديبيك وهكساميتيلين ثنائي الأميد.....	111
تجربة (4-5): تحضير مادة لاصقة على أساس متماثر الكربواميد فورم ألدهيد.....	115
تجربة (4-6): تحضير مُتعدّد إستر من بلاماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليكول.....	117
تجربة (4-7): تحضير البولي استرات الخطيّة بطريقة التكاثف المتعدّد لحمض الأديبيك وثنائي إيتيلن غليكول.....	120
الفصل الخامس: بنية البوليميرات والحالات الفيزيائية لها.....	125
5-1- البنية فوق الجزيئية للبوليميرات.....	127
5-2- الحالات الفيزيائية والطورية للبوليميرت.....	130
5-3- تأثير الوزن الجزيئي للبوليمير على درجة الجريان (السيولة)....	133

تجربة (5-1): تقييم تأثير الملدّن في درجات حرارة التحوُّلات لبولي كلور الفينيل	136
تجربة (5-2): تحديد درجة التزجُّج والجريان للبوليمير.....	136
الفصل السادس: التحوُّلات الكيميائية للبوليميرت.....	139
6-1- مُقدّمة.....	141
6-2- التفاعلات البوليميرية المتشابهة.....	143
6-3- تفاعلات الجزيئات الضخمة.....	146
6-4- تفاعلات تحطيم البوليميرات.....	148
تجربة (6-1): أسترة بولي الفول الفينيلي بوساطة بلا ماء حمض الخلّ...	151
تجربة (6-2): تحضير بولي فينيل الفورمال بوساطة التفاعل ما بين بولي والفورم ألدهيد.....	157
تجربة (6-3): تطعيم بولي ميتيل ميتا كريلات بخلات الفينيل.....	164
الفصل السابع: تعيين الأوزان الجزيئية للبوليميرات.....	167
7-1- مُقدّمة.....	169
7-2- الوزن الجزيئي الوسطي العددي.....	170
7-3- الوزن الجزيئي الوسطي الوزني.....	170
7-4- تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة قياس اللزوجة.....	170
7-5- تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة انخفاض درجة التجمُّد.	177
7-6- تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة الضغط الحلولي.....	179
تجربة (7-1): تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة قياس اللزوجة	183
الفصل الثامن: دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكية التشوُّهية للبوليميرات.....	189

8-1- مُقدّمة.....	191
8-2- الخواص التشوُّهية للبوليميرات غير الشكلية (اللاشكلية).....	192
8-3- الخواص التشوُّهية للبوليميرات البلورية.....	194
تجربة (8-1): تعيين الخواص التشوُّهية للبوليميرالت في عملية الشدّ....	194
تجربة (8-2): دراسة تأثير سرعة تشويه البوليمير في الخواص التشوُّهية في عملية الشدّ.....	196
تجربة (8-3): دراسة تأثير درجة الحرارة في الخواص التشوُّهية للبوليميرات.....	197
الفصل التاسع: التحليل الكيفي والكمي لبعض البوليميرات.....	199
9-1- تعيين نسبة الشوائب في المونوميرات.....	201
تجربة (9-1): تعيين نسبة البولي ستايرين في الستايرين بالطريقة الطيفية	201
تجربة (9-2): تعيين نسبة الهيدروكينون في الستايرين بطريقة البولاروغرافيا	202
9-2- تحليل بعض أنواع البوليميرات والمواد البلاستيكية.....	204
تجربة (9-3): تعيين نسبة المجموعات الأسيتاتية في بولي فينيل الأسيتات	204
تجربة (9-4): تعيين نسبة المجموعات الهيدروكسيلية في الغول البولي فينيلي	206
تجربة (9-5): تعيين نسبة الفينول الحرّ والفورم ألدهيد في الراتنجات أو البوليميرات الفينول فورم ألدهيدية.....	208
تجربة (9-6): تعيين نسبة الكرباميد في البوليميرات الكربوميدفورم ألدهيدية.....	214
تجربة (9-7): تعيين أحادي الحدّ المتبقي من خلات الفينيل.....	216
تجربة (9-8): تعيين المواد الطيّارة.....	217

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

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المقدّمة

هذه هي الطبعة الأولى من كتاب كيمياء البوليميرات(الجزء العملي)، تُقدّمه لطلاب السنة الثالثة في قسم الغزل والنسيج، حيث اعتمدنا عند تأليفه عرض مُقدّمات نظرية حول مختلف المواضيع المطروحة والتجارب المتعلّقة بهذا المقرّر.

يتألّف الكتاب من تسعة فصول رئيسية تُغطي مفردات المنهاج الذي يُدرّس في الفصل الأول من العام الدراسي بمعدّل ساعتين اسبوعيتين، إضافةً إلى المقدّمة وبعض الملاحظات والتوجيهات العامّة حول العمل المخبري والمصطلحات العلمية، العربيّة منها والأجنبيّة، وكذلك الفهرس.

يتناول الفصل الأول المفاهيم الأساسيّة في كيمياء البوليميرات، وأهميّة المركّبات الضخمة وأنواعها، إضافةً إلى أنواع البلمرة.

ويتناول الفصل الثاني بحث البلمرة الجذريّة، والمراحل الأساسيّة للبلمرة الجذريّة، والطرائق المعتمدة في إجراء البلمرة الجذريّة. كما يتناول هذا الفصل بعض التجارب العمليّة الخاصّة بهذا النوع من البلمرة، وكيفيّة إجرائها.

أما الفصل الثالث فيعالج بحث البلمرة الشارديّة، حيث تمّ عرض مُقدّمة نظريّة عن هذه البلمرة وتعريفها، كما تمّ التطرّق إلى البلمرة بالشوارد الموجبة، وإلى البلمرة بالشوارد السالبة، وكذلك البلمرة التساندية، إضافةً إلى إجراء بعض التجارب المتعلّقة بالبلمرة الشارديّة.

أما الفصل الرابع فإنه يتناول بحث التكاثف المتعدّد، حيث تمّت دراسة آليّة التكاثف المتعدّد، مع تصنيف تفاعلاته، والعوامل المؤثّرة في عمليّة إجراء

التكاثف المتعدّد، وحركيته، إضافةً إلى طرائق إجراء تفاعلات التكاثف المتعدّد، والتجارب التي تمّ إجراؤها في هذا المجال.

أما الفصل الخامس فيدرس بنية البوليميرات، والحالات الفيزيائيّة والطوريّة لها. كما يتطرّق هذا الفصل إلى إجراء بعض التجارب الخاصة بذلك.

وأما الفصل السادس فيبحث في التحوُّلات الكيميائية للبوليميرات، حيث تمّ تناول التفاعلات البوليميريّة المتشابهة، والتفاعلات المتعلّقة بالجزيئات الضخمة، إضافةً إلى تفاعلات تحطيم البوليميرات، مع إجراء بعض التجارب الخاصّة بذلك وكيفيّة إجرائها.

وأما الفصل السابع فيتناول مسألة تعيين الأوزان الجزيئيّة للبوليميرات، والطرائق المتّبعة بذلك، حيث تمّ التطرُّق إلى تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة قياس اللزوجة، وطريقة انخفاض درجة التجمُّد، وطريقة الضغط الحلولي، إضافةً إلى بعض التجارب العمليّة الخاصّة بذلك.

أما الفصل الثامن فيتناول دراسة الخواص الفيزيائيّة والميكانيكية التشوُّهيّة للبوليميرات، حيث تمّ بحث الخواص التشوُّهيّة للبوليميرات اللاشكليّة، والخواص التشوُّهيّة للبوليميرات البلوريّة، مع إجراء بعض التجارب حول ذلك.

أما الفصل التاسع والأخير فيتطرّق إلى التحليل الكيفي و التحليل الكمي لبعض البوليميرات، حيث تمّ تعيين نسبة الشوائب في المونومرات، وتحليل بعض أنواع البوليميرات والمواد البلاستيكيّة.

نأمل أن نكون قد وفقنا في عمليَّة إنجاز هذا الكتاب، وسـاهمنا في إعطـاء وتقديم بعض المعلومات العلميَّة الهامَّة في مجال كيمياء البـوليميرات لطلابنـا الأعزاء في قسم الغزل والنسيج، لما فيه كلُّ الخير لهم ولوطننا الحبيب.

والله ولي التوفيق

المؤلّفان

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

ملاحظات حول العمل المخبري

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

1- ينبغي على كلّ طالب أن يعمل في المكان المخصَّص له من قبل الأستاذ المشرف على الجلسة، بحيث لا يُسمح له التجوُّل أو الانتقال من مكانٍ إلى آخر دون موافقة المشرف على جلسة العملي.

2- يجب المحافظة على نظافة وترتيب مكان العمل بصورة دائمة؛ وذلك من خلال ترتيب المواد الكيميائية ومختلف الأدوات المخبرية. كما يجب تنظيف مكان العمل بعد الانتهاء من إجراء التجربة المطلوبة من قبل الطالب.

3- يجب التزام الهدوء والنظام من قبل الطلاب في أثناء العمل في المخبر، مع تجنُّب العجلة والتسرُّع والفوضى، فقد ينعكس ذلك على دقّة العمل، وبالتالي يمكن الحصول من جرَّاء ذلك على نتائج غير صحيحة للتجربة المجراة من قبل الطالب. كما يمكن أن يؤدي ذلك إلى حصول بعض الحوادث المؤسفة ذات الآثار السلبيَّة والضارَّة.

4- ينبغي على كلّ طالب أن يرتدي في المخبر الرداء الخاص بمخابر الكيمياء، وأن يوجد في المخبر بصورة دائمة قطعة من الصابون ومِنشفة مع قطعة من الاسفنج من أجل مسح وتنظيف طاولة العمل.

5- يُمنع منعاً باتاً دخول مخبر الكيمياء لغير طلاب الجلسة العملية، كما تُمنع الزيارات الشخصيَّة في المخبر وتلهِّي الطلاب أنفسهم بأية أحاديث أو أية أعمال جانبية لا تمتُّ للتجربة المطلوبة بصلة.

6- يُحظَّر على الطالب القيام بالتجربة لوحده دون وجود الأستاذ المشرف على الجلسة، ولا يُسمح بالعمل خارج أوقات الجلسة العمليَّة المعنيَّة 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 العملي، واعتباره غائباً عن هذه الجلسة غياباً غير مُبرَّر.

10- يُسمح بصبِّ الماء والمحاليل الشفّافة للمواد غير العضوية فقط في المجاري، ويُحظَّر رمي أيِّ سائل عضوي في مجاري المياه، كما يُمنع رمي المحاليل المركّزة للحموض والأسس، والمواد ذات الرائحة الشديدة والمواد القابلة للاشتعال، والمواد السامَّة، علماً أنَّ مثل هذه المواد يجب جمعها في الأماكن المخصَّصة لها.

11- في حال اكتشاف أيِّ عطل في تمديد الغاز أو الماء أو في التيار الكهربائي أو في الأجهزة المخبرية، يجب إبلاغ الأستاذ المشرف على الجلسة فوراً، ودون أية محاولة إصلاح هذه الأعطال.

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

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

14- عند استعمال المبرِّدات الزجاجية المائيَّة، يجب أن تكون سرعة جريان الماء فيها بطيئة، كما يجب ألا تفيض الأنابيب المطاطيَّة الموصلة للماء خارج المغسلة.

15- يجب عند الانتهاء من العمل المخبري التأكُّد من إغلاق صنبور الماء والغاز والتيار الكهربائي، ثمَّ جمع الأدوات الزجاجيَّة في خزانة الطالب.

16- يجب حفظ المواد الناتجة عن التجربة، وجميع المواد الكيميائية الفائضة في الأماكن المخصَّصة لها، وإذا اضُطرَّ الطالب إلى حفظ بعض المواد الكيميائية بعد أخذ رأي وموافقة الأستاذ المشرف على الجلسة، فيجب عليه في هذه الحالة أن يكتب عليها اسمها وتاريخ تحضيرها.

17- يُمنع منعاً باتاً تسخين كلٍ من الأغوال، الإيتر الإيتيلي، الإيتر البترولي، البنزن، الليغروئين، كبريت الكربون، البنزين، الأسيتون، وغيرها من المواد القابلة للاحتراق، على النار، مباشرةً أو على شبكة أو بجانب اللهب المفتوح أو في الأوعية المفتوحة. يتمُّ تسخين هذه المواد أو تقطيرها على حمَّام مائي أو هوائي باستخدام موقد كهربائي مُغطًّى الحلزون، ويتمُّ تسخين الإيتر على حمَّام مائي مُسخَّن بصورة مُسبقة بعيداً عن مكان وجود الإيتر.

يُمنع منعاً باتاً وضع الموقد مباشرةً تحت الوعاء الحاوي على الإيتر، كما يُمنع تقريب الإيتر من اللهب مباشرةً.

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

19- يُمنع رمي الإيتر أو أية مادة قابلة للاشتعال أو للتطاير في سلّة المهملات أو في مجاري المياه. وللتخلُّص من مثل هذه المواد، فإنه يتمُّ جمعها في زجاجات خاصَّة تُحفظ تحت ساحبة الهواء.

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

21- في الحالات التي يتعرَّض فيها الطالب للاحتراق بالحرارة، يجب غسل مكان الحرق بسرعة بالغول الإيتيلي أو بمحلول مُمدَّد من فوق منغنات البوتاسيوم. أما في حالة الحروق الكبيرة ، فإنه يجب أن يُدهن مكان الاحتراق بعد الغسل بالغول بمرهم خاص، ويُنصح بألا تُدهن المنطقة المحروقة مباشرةً حتى لا يتضرَّر الجلد المحروق، وتُربط المنطقة المحروقة برباط غير مُحكم.

22- عند الاحتراق بالحموض الكثيفة يجب غسل مكان الاحتراق مباشرةً بكميَّة كبيرة من ماء الصنبور، وبعد ذلك بمحلول ثنائي كربونات الصوديوم ذي التركيز (3%). وإذا تناثرت الحموض في العين، فيجب غسلها مباشرةً بكمية كبيرة من الماء النظيف، ثمَّ غسلها بمحلول ثنائي كربونات الصوديوم ذي التركيز (3%) أيضاً.

23- إنّ وقوع القلويات الكثيفة في العين يُلحق ضرراً بالغاً وكبيراً لقرنية العين؛ ولذلك يجب في هذه الحالة غسل العين بكميَّة كبيرة من الماء النظيف، وبعد ذلك بمحلول مُشبع من حمض البوريك، ثمّ 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 بكميَّة كبيرة من الغول الإيتيلي. وفي حال التنفُّس 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 الغولي ذي التركيز (3%)، ثمّ يجب أن يُصار بعد ذلك إلى ربط الجرح.

26- يجب على الطالب التعوُّد على سكب الحمض على الماء، ولا يجوز العكس لأنه إذا فعل ذلك يمكن أن يُعرِّض نفسه لخطر تناثر الحمض وإلحاق الأذى به.

27- تجنُّباً للحوادث المؤسفة، فإنه لا يجوز النظر إلى الأنابيب والحوجلات من خلال فوهاتها المفتوحة في أثناء العمل. كما يجب توجيه الأنابيب باتجاهٍ آمن، وذلك حفاظاً على سلامة الطلاب وعدم تعرُّضهم لأيِّ أذىً ممكن.


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الأول
المفاهيم الأساسيَّة في كيمياء البوليميرات
وأهميَّة المركَّبات الضخمة وأنواعها

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المفاهيم الأساسية في كيمياء البوليميرات
وأهمّيّة المركّبات الضخمة وأنواعها

1-1- مُقدّمة عامّة Introduction

سُميت مُركّبات الجزيئات الضخمة أو البوليميرات بهذا الاسم، نظراً لكون وزنها الجزيئي كبيراً جداً، وهذا ما يُميّزها عن الجزيئات الصغيرة التي لا يتجاوز وزنها بضع مئات، علماً أنّ العلماء قد عدُّوا المركّبات ذات الجزيئات الضخمة macromolecules، بأنها تلك الجزيئات التي يتراوح وزنها الجزيئي ما بين 5000 إلى عدّة ملايين. ولهذه المركّبات أهمية كبيرة في الصناعة، فهي تُشكّل القسم الرئيسيّ لعدد كبير من مواد البناء، والتي يجب أن تتصف بالمتانة العالية والمرونة والصلابة، ولا يضاهيها في هذه الخواص والصفات سوى الفلزّات. مع تقدُّم العلوم والتكنولوجيا، وحاجة المجتمع البشري تطوَّر علم الجزيئات الضخمة (البوليميرات) كثيراً، فانتشر على نطاق واسع إنتاج البوليميرات الصناعية الناتجة عن بلمرة الجزيئات. يمكن أن نذكر من هذه البوليميرات الألياف الصناعية والمطّاط الصناعي والمواد البلاستيكية، والتي تدخل في صناعة الطلاء والأصماغ والمواد العازلة للكهرباء، إضافةً إلى صناعات مُتعدّدة أخرى.

إنّ أغلب البوليميرات تمتلك خاصيّة العزل الكهربائي، كما لا بدّ من الإشارة إلى أنّ البوليميرات العضوية تكون منخفضة الكثافة وعازلة حرارياً؛ والكثير

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

يمكن للبوليميرات أن تتفاعل مع العديد من المركّبات الكيميائية، علماً أنّ التغيُّرات الكيميائية الحاصلة تعطي إمكانية تغيُّر الوزن الجزيئي والبنية الجزيئية؛ وهذا بدوره يؤدي إلى تغيُّرات في خواص البوليمير.

1-2- تعريف البوليميرات Definition of polymers

لقد تمّ اشتقاق كلمة بوليمير **polymer** من الأصل اليوناني، حيث إنّ كلمة **poly** تعني (مُتعدِّد)، أما كلمة **mer** فتعني الجزيء، وبذلك فإنّ البوليمير يعني مُتعدِّد الجزيئات، أو مُتعدِّد الحلقات الأساسية.

نُسمّي الجزيء المؤلّف من وحدتين أوليتين ديمير **Dimer**، والمؤلّف من ثلاث وحدات تريمير **Trimer**، ومن أربع وحدات اسم تترامير**Tetramer**، ومن خمس وحدات بنتامير **Pentamer** إلخ.

يُطلق على عملية تحضير البوليميرات اسم البلمرة **polymerization**، وهي عبارة عن عملية ربط الجزيئات الصغيرة مع بعضها بعضاً لتشكيل البوليمير.

أي إنّ جزيئة البوليمير هي جزيئة كبيرة تتكوّن من جزيئات كيميائية صغيرة ترتبط مع بعضها بروابط كيميائية، فقد تكون هذه الجزيئات مُرتبطة مع بعضها بصورة خطية، فيُدعى البوليمير عندها البوليمير الخطي، وأحياناً أخرى تكون الجزيئة البوليميرية مُتفرِّعة، و يُدعى هذا البوليميرعندئذ، البوليمير المتفرِّع، وقد تكون الفروع في سلسلة البوليمير ذات تركيب مشطي، أو ذات تركيب سُلّمي أو مُتصالب، وقد تكون هذه التفرُّعات مُتشابكة مع بعضها،

فيُدعى البوليمير المتشابك، ويُطلق على الجزيئة الصغيرة أو الحلقة الأساسية التي تُبنى منها جزيئة البوليمير، اسم المونومير monomer (أحادي الجزيئة).

تتعلّق خواص البوليمير بنوعيَّة المونوميرات الداخلة في تركيبه، وكيفيَّة ارتباطها ودرجة البلمرة degree of polmerization، التي تُعرَّف بأنها عدد الوحدات الأولية في سلسلة البوليمير، وبهذا يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمير من خلال ضرب درجة البلمرة بالوزن الجزيئي للوحدة الأولية، ومنه العلاقة الرياضية الآتية:

$$M = n \times m$$

حيث إنَّ:

M: الوزن الجزيئي للبوليمير

n: درجة البلمرة

m: الوزن الجزيئي للوحدة الأولية

3-1- تصنيف البوليميرات Classification of polymers

يُوجد طرائق مُتعدِّدة تُعتمد عند تصنيف البوليميرات، يمكن إيراد بعضها:

1-3-1- تصنيف البوليميرات اعتماداً على مصادرها

يمكن تصنيف البوليميرات تبعاً لمصادرها إلى ثلاثة أصناف أساسية، هي:

أ- البوليميرات الطبيعية Natural polymers:

نذكر منها الحرير والنشاء والشعير والقطن، والبروتينات،؛ وهي عبارة عن مُنتجات طبيعية نباتية أو حيوانية، علماً أنَّ هذه البوليميرات هي بوليميرات غالية الثمن، وذلك بسبب صعوبة الحصول عليها.

ب- البوليميرات الاصطناعية Artificial polymers:

وهي البوليميرات التي جرى تحضيرها من مُركّبات كيميائية بسيطة، مثل المطّاط والألياف الصناعية، وهي تُمثّل الغالبية العظمى من البوليميرات.

جـ- البوليميرات الطبيعية المعدّلة:

تضمُّ بعض البوليميرات الطبيعية التي يتمُّ إجراء بعض التعديلات عليها، وذلك إما بتغيير تركيبها الكيميائي من خلال إدخال مجموعات جديدة في البوليمير، أو تغيير بعض المجموعات الفعّالة الموجودة فيه، وذلك بتطعيم البوليمير الطبيعي على بوليمير صناعي أو بالعكس.

1-3-2- تصنيف البوليميرات اعتماداً على الطبيعة الكيميائية للبوليمير

تُصنَّف البوليميرات تبعاً لكونها بوليميرات عضوية أو لاعضوية إلى ثلاثة أنواع رئيسية، هي:

أ- البوليميرات العضوية:

وهي البوليميرات التي يجري تحضيرها من مُركّبات عضوية ناتجة عن مصادر عضوية؛ وهذا النوع من البوليميرات هو الأكثر أهميةً في الصناعة.

ب- البوليميرات اللاعضوية:

وهي التي تتكوّن عادةً من مُركّبات لا عضوية، وتتميّز هذه البوليميرات بمقاومتها العالية للحرارة، وكذلك بمقاومتها لتأثير المواد الكيميائية.

جـ- البوليميرات المختلطة (العضوية واللاعضوية): وهي البوليميرات التي تتكوّن من وحدات تركيبية تحتوي على عناصر معدنية، إضافةً إلى وجود مجموعات عضوية أخرى.

1-3-3- تصنيف البوليميرات من الناحية التكنولوجية

يشتمل هذا التصنيف على المجموعات الآتية، وهي:

أ- اللدائن الناتجة عن التلدُّن الحراري:

يضمُّ هذا النوع من البوليميرات تلك البوليميرات التي تتغيَّر خواصها نتيجةً لتأثير درجة الحرارة، حيث تلين مع ارتفاع درجة الحرارة، وتتصلّب بانخفاضها. نذكر في هذا المجال الأنواع الآتية:

1- بولي الستايرين **Polystyrene**

2- بولي الإيتيلين **polyethylene**

3- بولي البروبلين **polypropylene**

ب- اللدائن الناتجة عن التصلُّب الحراري:

يطرأ على هذه البوليميرات تغيُّرات كيميائية عند تسخينها، فيحصل فيها تشابك السلاسل البوليميرية، وتصبح بعد معاملتها حرارياً غير ذائبة وغير قابلة للانصهار، كما تصبح رديئة التوصيل الكهربائي والحراري.

تُستخدم هذه البوليميرات في أجهزة العزل الحراري والكهربائي. نذكر من هذه البوليميرات، راتنجات الفينول- الفورم ألدهيد، ويوريا الفورم ألدهيد، الميلامين - الفورم ألدهيد، إضافةً إلى بعض بولي الاسترات المتشابكة.

جـ- البوليميرات المرنة المطاطية:

تتميَّز هذه البوليميرات بخاصيَّة الاستطالة، وقابليتها للتمدُّد والتقلُّص، وتعتمد هاتان الظاهرتان على مرونة الجزيئات الطويلة الموجودة في وضعيات مُلتفّة

على بعضها بصورة عشوائية، حيث إنّ مُعدّل المسافة بين نهايتي البوليمير أقلُّ بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدّة.

من الأمثلة على هذه البوليميرات يمكن أن نذكر المطّاط الطبيعي.

د- الألياف:

تتصف هذه المنتجات بالقوة والمتانة وبالسلاسل غير المتفرّعة، لكي يُمكّنها ذلك من التراصّ باتجاه محور الليف، ويجب أن تكون القوى الجزيئية فيما بينها عالية وقادرة على تقبُّل الأصباغ، وذات قابلية لامتصاص الرطوبة الناتجة عن التعرُّق، وذلك من أجل تبريد الشحنات المستقرّة 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، ونذكر كأمثلة على ذلك الصمغ العربي والصمغ الحيواني والمطّاط الطبيعي وغيرها.

1-3-4- التصنيف الكيميائي وفق ميكانيكية تفاعل البلمرة

يمكننا تبعاً لهذا التصنيف أن نعرض الأنواع الآتية:

أ- البوليميرات ذات النموّ المتسلسل:

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

ب- البوليميرات ذات النموّ الخطي:

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

كما أنّ هناك تصنيفات أخرى للبوليميرات تعتمد في معظمها على الشكل البنائي لجزيئات البوليميرات، ونوع البوليميرات وتجانسها.

وهكذا يمكن القول إنّ البوليميرات هي عبارة عن جزيئات كبيرة تتألف من وحدات مُتكرِّرة **repeating units**.

يعرض الجدول (1-1) بعض الأمثلة على المونوميرات مع الوحدات المتكرِّرة الناتجة عنها، حيث نلاحظ في الأمثلة المعروضة في هذا الجدول أنّ الستّة الأولى منها تكون وحداتها المتكرِّرة مُحتويةً على العدد نفسه من الذرات الموجودة في مونوميراتها، بينما نلاحظ في المثالين الأخيرين أنّ ذرات الوحدات المتكرِّرة تكون أقلّ مما هي عليه في مونوميراتها، وذلك بسبب الناتج الثانوي لعمليّة البلمرة؛ ولذلك تُصنَّف الأمثلة الستة الأولى ضمن ما يُسمَّى بوليميرات الإضافة، أما المثالان الأخيران فيُصنَّفان ضمن بوليميرات التكاثف.

يعتمد تركيب البوليميرات على نوع المونومير المستعمل، علماً أنّ جميع البوليميرات الصناعية مُحضَّرة أساساً من المونوميرات، وهذا يعني أنّ هناك وحدة كيميائية مُعيَّنة تتكرَّر عدّة مرات في تركيب البوليمير، ويُشار إلى هذه الوحدة بالوحدة المتكرِّرة أو الوحدة التركيبية للبوليمير.

1-4- أنواع البلمرة

للبلمرة أنواع، وهي الآتية:

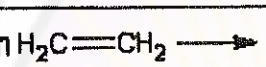
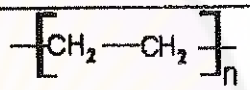
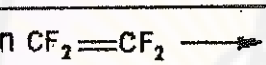
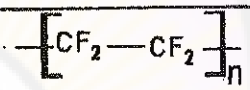
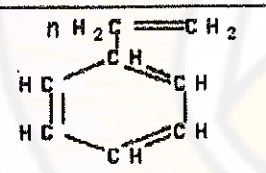
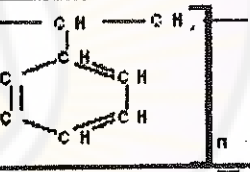
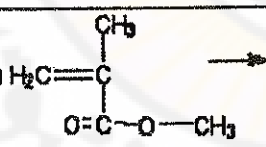
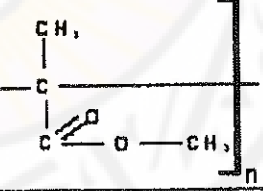
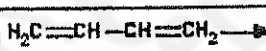
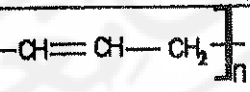
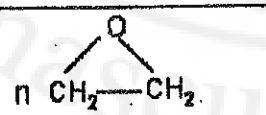
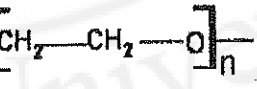
أ- البلمرة الجذرية **Radical polymerization**

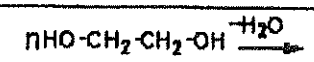
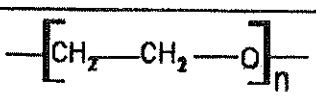
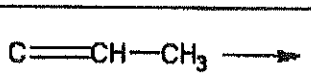
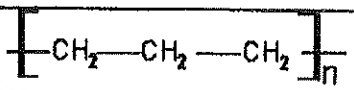
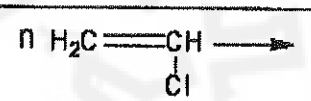
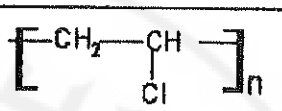
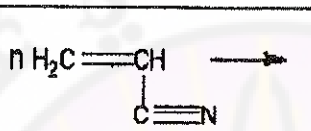
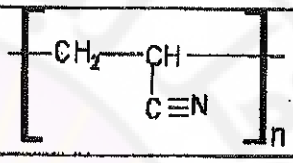
ب- البلمرة الشاردية **Ionic polymerization**

جـ- التكاثف المتعدّد **poly- condensation**

سنقوم بدراسة كلٍ من هذه الأنواع في الفصول اللاحقة.

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

المونومير	الوحدات التركيبية	البوليمير الناتج
الإتيلين		
تترافلور الايتيلين		
ستايرين		
ميتيل ميتا اكريلات		
بوتادين		
أوكسيد الايتيلين		

إيتيلين الغليكول		
البروبيلين		
كلور الفينيل		
أكريل نتريل		

****


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثاني

البلمرة الجذرية

Radical polymerization

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

البلمرة الجذرية

Radical polymerization

2-1- مُقدّمة

تجري عملية البلمرة الجذرية وفق آلية مُتسلسلة chain mechanism، حيث يحصل في أثناء هذه العملية لكلّ هجوم ابتدائي initial attack، تشكُّل جذر حر جديد، تنضمُّ إليه جزيئة مُعتدلة جديدة، أي إنّ السلسلة الحركيّة تتحوّل إلى سلسلة مادية

2-2- المراحل الأساسية للبلمرة الجذرية

تتألف آلية البلمرة الجذرية من المراحل الأساسية الآتية، وهي:

2-2-1- مرحلة التحريض Initiation reaction

2-2-2- تفاعل نموّ السلسلة Chain propogation reaction

2-2-3- انقطاع السلسلة Termination reaction

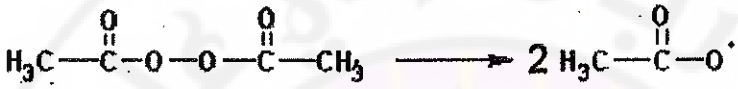
2-2-4- انتقال المركز النشيط Active center transfer

2-2-1- مرحلة التحريض

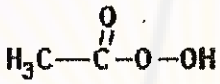
تتلخّص مرحلة التحريض بتشكُّل الجذور الحرّة في الجملة المتفاعلة، التي يمكن أن تتولّد، إما بتأثير الحرارة (التحريض الحراري)، أو بتأثير الضوء (التحريض الضوئي)، أو تحت تأثير الإشعاعات المحرِّضة (التحريض الإشعاعي)، إضافةً إلى التحريض عن طريق المواد المحرِّضة الكيميائية، وهذا ما يُطلق عليه اسم التحريض بالمواد الكيميائية.

تُعدُّ عملية التحريض بالمواد الكيميائية من أفضل الطرائق وأكثرها استخداماً، كما أنها أقلُّ كلفةً. أما أهمُّ المواد المحرِّضة وأكثرها استخداماً، فهي فوق الأكاسيد، وهيدروفوق الأكاسيد، ومُركَّبات الآزو والديازو وأسيتيلات فوق الأكاسيد. نذكر هنا بعض الأمثلة على ذلك:

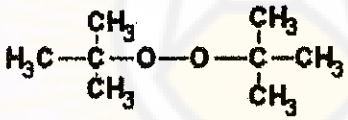
1- فوق أوكسيد الأسيتيل:



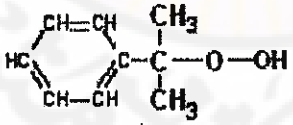
2- هيدرو فوق أوكسيد الأسيتيل:



3- فوق أوكسيد البوتيل الثالثي:



4- هيدرو فوق أوكسيد الكومول :



يتوقَّف اختيار المادة المحرِّضة، وقبل كلّ شيء على انحلاليتها (ذوبانيتها) في المونومير أو في المحلّ المستخدَم، وعلى درجة الحرارة التي يمكن عندها بلوغ سرعة مُعيَّنة، للحصول على الجذور الحرّة. تتراوح قيمة طاقة التنشيط

(التفعيل) لعملية البلمرة ما بين 110 و 165 كيلو جول/مول، أي: (– 110 Kj/mole 165). ينضمُّ الجذر الحرُّ المتشكّل نتيجة تفكُّك جزيئة المادة المحرِّضة إلى الرابطة المزدوجة (المضاعفة) في الجزيئة المونوميرية، ويتشكّل مركزٌ نشيطٌ نتيجةً لارتباط الجذر الحرّ الناجم عن تفكُّك المادة المحرِّضة بالجزيئة المونوميرية، ثمّ يبدأ بعد ذلك التفاعل التسلسلي الآتي:

$$R^{\cdot} + CH_2 = \xrightarrow{K_i} CHX\ R - CH_2 - CHX$$ مركز نشيط

أو :

$$R^{\cdot} + M \longrightarrow R - M^{\cdot}$$

ولتسهيل عملية تفكُّك المادة المحرِّضة وتخفيض طاقة تنشيط مرحلة التحريض، يتمُّ استخدام جمل الأكسدة والإرجاع. نعرض فيما يلي مثالاً على عملية التحريض باستخدام جملة (أكسدة – إرجاع) تفاعل الماء الأوكسيجيني H_2O_2 مع ملح الحديد ثنائي التكافؤ (Fe II)، وفق ما يلي:

$$HO\text{-}OH + Fe^{2+} \longrightarrow HO^{-} + HO^{\cdot} + Fe^{3+}$$

$$HO\text{-}OH + HO^{\cdot} \longrightarrow HOO^{\cdot} + H_2O$$

$$HO^{\cdot} + Fe^{2+} \longrightarrow HO^{-} + Fe^{3+}$$

$$Fe^{3+} + HOO^{\cdot} \longrightarrow Fe^{2+} + O{=}O + H^{+}$$

تُستخدم معظم جمل الأكسدة والإرجاع من أجل تحريض البلمرة في الجمل المائية والمستحلبة، وتجري عملية التحريض في الأوساط العضوية بفوق أوكسيد أسيتيل، واستخدام المركّبات الأمينية كمواد مُرجِعة.

2-2-2- مرحلة نموّ السلسلة

تتلخّص مرحلة نموّ السلسلة بعملية الانضمام المتتالي للجزيئات المونوميرية إلى المركز النشيط الذي تمّ تشكُّله في مرحلة التحريض، مع انتقال للمركز

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

$$R\text{-}M^{\cdot} + M \xrightarrow{K_g} R\text{-}MM^{\cdot}$$

$$R\text{-}MM^{\cdot} + \xrightarrow{K_g} R\text{-}MMM^{\cdot}$$

$$R\text{-}\left[\text{-}M\text{-}\right]_{n-2}\text{-}M^{\cdot} + M \xrightarrow{K_g} R\text{-}\left[\text{-}M\text{-}\right]_{n-1}\text{-}M^{\cdot}$$

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

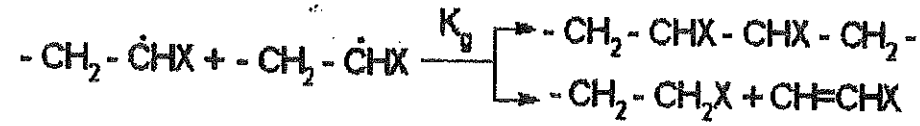
حيث إنّ:

Kg: هو ثابت سرعة التفاعل

2-2-3- مرحلة انقطاع السلسلة

أما انقطاع السلسلة فيحدث نتيجةً لاختفاء المراكز النشيطة، وتتراوح طاقة تفعيل تفاعل انقطاع السلسلة ما بين 17 و 18 كيلوجول لكلّ مول (17 – 18 Kj/mole).

يمكن حصول انقطاع السلسلة عند أيٍّ طول للجذر الحرّ؛ وهذا يؤدي من حيثُ النتيجة إلى الحصول على سلاسل بوليميرية مختلفة الطول، ويتمُّ ذلك نتيجةً للتأثير المتبادل بين جذرين بوليميريين، وذلك عن طريق التزاوج أو التنسيق فيما بينهما، وفق المعادلة الآتية:



كما يمكن أن يحصل الانقطاع أيضا نتيجةً للتأثير المتبادل بين الجذور الحرّة والمواد ذات الكتلة الجزيئية المنخفضة، التي يمكن أن تكون موجودة في الجملة (مواد مُحرِّضة، مواد مُخمِّلة، وغيرها)، والتي يمكن أن تشترك 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 أنّ هذا الزمن يزداد مع انخفاض درجة الحرارة وزيادة لزوجة الوسط، وذلك نتيجةً لتناقص حركيّة الجذور البوليميرية الحرّة، وانخفاض سرعة انقطاع السلسلة.

2-2-4- مرحلة انتقال المركز النشيط

يحصل انتقال المركز النشيط عن طريق اقتلاع ذرّة أو مجموعة من الذرات من أية جزيئة بوساطة الجذر البوليميري الحرّ الذي يتحوّل بدوره إلى جزيئة مُشبعة التكافؤ، ويتشكّل جذر حر جديد يقوم بتنمية السلسلة النشيطة.

تحدث عملية انتقال المركز النشيط بإحدى الآليات الآتية، وهي:

1- إما على حساب الجزيئة المونوميرية، أي:



جزيئة المونومير جذر البوليمير الحر

((فينيل اسيتات))

2- أو على حساب جزيئة المحلّ (المذيب) المستخدَم، فمثلاً عند استخدام التولوين، كمادة مُذيبة نجد ما يلي:

$$-CH_2-CHX^{\cdot}+C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{K_S} -CH_2-CH_2X+C_6H_5-CH_2^{\cdot}$$

$$C_6H_5-CH_2^{\cdot}+CH_2=CHX \longrightarrow C_6H_5-CH_2-CH_2-CHX^{\cdot}$$

بداية سلسلة جديدة

3- أو على حساب جزيئات لمواد خاصة تمّت إضافتها إلى الوسط (مواد مُنظّمة)، مثل المركبتانات:

$$-CH_2-CHX^{\cdot}+RSH \xrightarrow{K_S} -CH_2-CH_2X+RS^{\cdot}$$

$$RS^{\cdot}+CH_2=CHX \longrightarrow RSCH_2-CHX^{\cdot}$$

يتوقّف نموُّ السلسلة المادية عند التأثير المتبادل ما بين الجذر البوليميري النامي والجزيئة المسبِّبة لانتقال المركز النشيط، أي إنّ الكتلة الجزيئية للبوليمير المتشكّل تتناقص؛ وفي أثناء ذلك تبقى السلسلة الحركية موجودة.

2-3- الطرائق المعتمدَة 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 المعلّق، وكذلك في الطور الغازي، وبالتالي فإنّ البلمرة يمكننا إجراؤها في الجمل المتجانسة **homogeneous systems**، و في الجمل غير المتجانسة أيضاً **heterogeneous systems**.

2-3-1- البلمرة في وسط المونومير

تجري هذه العملية دون استخدام مُذيب مع جملة المواد الداخلة في عملية البلمرة، وهذا يؤدي إلى عدم اتساخ البوليمير الناتج، إلا أنّ العملية ككل يصعب ضبطها والتحكُّم 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 تُسبِّب بدورها ارتفاع درجة الحرارة في بعض الوسط، أي إنّ البلمرة تجري في جميع نقاط الجملة تحت درجات حرارة مختلفة، وهذا يؤدي إلى تحطيم البوليمير الناتج في بعض نقاط الوسط. كما أنّ هناك احتمال حدوث تفاعلات انتقال المركز النشيط، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين بوليمير غير مُتجانس من حيث الكتلة الجزيئية. يمكن معالجة ذلك بإجراء عملية البلمرة بسرعة بطيئة وفي حجم غير كبير نسبياً.

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

2-3-2- البلمرة في المحلول

تتصف هذه الطريقة بعدم ارتفاع درجة حرارة بعض النقاط في وسط التفاعل، إذ إنّ المحلّ (المذيب) المستخدَم لإذابة المونوميرات يقوم بامتصاص الحرارة الناتجة عن تفاعل البلمرة، كما أنّ وجود المحلّ يُسهِّل عملية خلط المواد المتفاعلة، وبذلك يُعدِّل من لزوجة الوسط. إلا أنّ وجود المحلّ في وسط التفاعل يؤدي في معظم الأحيان إلى تلوُّث البوليمير الناتج ببقايا المحلّ، التي

يصعب تخليصه منها. كما أنّ معظم المحلات تؤدي دوراً مُهمّـاً في تفـاعلات المركز النشيط، وهذا يُسبّب انخفاضاً في الكتلة الجزيئية للبوليمير.

تجري عملية البلمرة في المحلول عبر طريقتين، الأولى يدخل فيها مع المونـومير مُحلٌ يذوب فيه المونومير والبوليمير معاً، أما محلول البوليمير الناتج في المذيب فيُستخدم على حاله (الطلاء والورنيش)، أو يُفصل بالترسيب أو بتبخير المحلّ. أما الطريقة الثانية فيُستخدم فيها مُحلٌ يذوب فيه المونومير، من دون البوليمير الناتج، الذي يترسّب بعد تشكّله مباشرةً.

2-3-3- البلمرة في المعلّق

تُستخدم البلمرة في المعلّق لتحضير البوليميرات المختلفة، مثل بولي كلـور الفينيل و بولي الستايرين و بولي ميتيل ميتاكريلات و بولي خلات الفينيل.

تُسمّى هذه الطريقة أيضاً البلمرة الحبيبية. تحصل في هـذه الطريقـة بعثـرة المونومير في الماء إلى قُطيرات صغيرة يتراوح قطرهـا مـا بـين 0.01 و 0.5 سنتيمتر (0.01-0.5 cm)، ويتمُّ تثبيت المعلّق إما بالخطّ الميكانيكي أو بإضافة مواد تمنع تكتُّل وتكدُّس هذه القطيرات، مثل الجيلاتين وميتيل السيللوز وبولي الغول الفينيلي، وبعض الكهروليتات والمركّبات اللاعضوية التي لا تذوب في الماء (كالكاؤولين)؛ و هو عبارة عن سيليكات المغنـزيوم و هيدروكـسيد الألمنيوم، و البيلون.

من أهمّ محاسن هذه الطريقة وميزاتها سهولة التخلُّص من الحرارة المنتشرة من التفاعل، إلا أنّ البوليمير الناتج يكون مشوباً ببقايا المواد المثبّتة، لذلك يجـب غسله ثمّ تجفيفه.

2-3-4- البلمرة في المستحلب

تُعدُّ البلمرة الاستحلابية من أهمِّ الطرائق المتَّبعة للحصول على البوليميرات. 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 مُحرِّضات ذوَّابة في الماء، إضافةً إلى جمل الأكسدة والإرجاع. تكمن أهميَّة استخدام عوامل الاستحلاب في خفض التوتُّر السطحي على حدود الفصل الطورية. تُضاف أحيانا مُنظِّمات **regulators** لعمليَّة البلمرة، وتُضاف أيضاً محاليل موقية **buffer** (مثل ثنائي الكربونات والخلات والفوسفات)؛ وذلك من أجل المحافظة على قيمة **pH** الوسط في أثناء عملية البلمرة، لأنها تؤثِّر على كلٍ من ثبات المستحلب وحركيَّة البلمرة.

تتميَّز البلمرة في المستحلب عن غيرها من الطرائق بأنها تجري بسرعة كبيرة جداً وتحت درجات حرارة منخفضة، كما تُمكِّننا من الحصول على بوليميرات ذات كتل جزيئية كبيرة، وتوزُّع غير واسع من حيثُ الكتل الجزيئية.

إلا أنَّ لهذه الطريقة بعض المساوئ، نذكر منها ضرورة إزالة بقايا عوامل الاستحلاب وكميَّات كبيرة من مياه الصرف، أي إنَّ عملية تنقية البوليمير هي عمليَّة صعبة.

ملاحظة:

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

السلفونية، مثل المحلّ الصوديومي لثنائي إيزوبوتيل نفتالين أحادي حمض السلفونيك.

2-3-5- البلمرة في الطور الغازي

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

تجربة (2-1): البلمرة الجذرية لميتيل 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 اللازمة:

ميتيل ميتاكريلات، فوق أوكسيد البنزوئيل، تولوين، إيتر بترول أو هكسان، غاز خامل، ثمانية أنابيب ذات فتحات مُصنفرة سعة 25 ميلي ليتر، أربعة مُنظِّمات حرارية (ترموستات)، مُنظِّم عند درجات الحرارة: 60، 65، 70، 75 درجة مئوية، ثمانية بياشر سعة 100 ميلي ليتر، قمع بوخنر، قضبان تحريك زجاجية، فرن تجفيف.

جـ- خطوات العمل الأساسية

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

2- حساب مردود البوليمير بالطريقة الوزنية.

3- تقدير طاقة التنشيط الإجمالية لعملية البلمرة.

د- الإجراء التجريبي:

تعتمد الطريقة الوزنية في حساب مردود البوليمير على فصله من الوسط التفاعلي عن طريق ترسيبه بوساطة إيتر البترول أو الهكسان أو الهبتان، حيث إنّ هذه المذيبات تستطيع إذابة المونومير دون البوليمير. يُجمَع البوليمير على شكل راسب، ويُغسل بالمادة المرسِّبة نفسها، ثمّ يُجفّف بعد ذلك عند درجة الحرارة 50°C- 60° C في فرن التجفيف حتى ثبات الوزن، الذي يتمُّ تحديده بدقة على ميزان حسّاس. يتمُّ تقدير سرعة تفاعل البلمرة عن طريق تحديد درجة تحوُّل المونومير حتى اللحظة المحدَّدة 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 المحرِّضة في المونومير، فإننا نأخذ في وعاء زجاجي 3 غرامات من ميتيل ميتاكريلات و 0.09 غرام من فوق أوكسيد البنزوئيل. تُوزَّع الكميَّة المحضَّرة بالتساوي في كلّ الأنابيب ذات الفتحة المصنفرة (3 ميلي ليتر تقريباً في كلّ أنبوب). يُضاف إلى كلّ أنبوب 3 ميلي ليتر من التولوين، ويُقرقر فيها غاز الآزوت لمدَّة خمس دقائق. يُغمس في كلّ مُنظِّم حراري (ترموستات) أنبوبا اختبار، ويتمُّ الشروع بمراقبة عملية البلمرة بالعين المجرَّدة عن طريق زيادة لزوجة وسماكة وسط التفاعل،

وعندما يصبح الوسط التفاعلي شبيهاً بالسائل اللزِج تُسحب الأنابيب من داخل المنظّمات الحرارية، ويُسجَّل زمن انتهاء عملية البلمرة في كلّ أنبوب. تُسكب بعد ذلك محتويات كلّ أنبوب في وعاء زجاجي (بيشر) مليء بإيتر البترول (40- 50) ميلي ليتر، وذلك من أجل ترسيب البوليمير. يتمُّ غسل الراسب البوليميري بوساطة 20 ميلي ليتر من إيتر البترول فوق قمع بوخنر. يُنقل البوليمير بعد ذلك إلى زجاجة ساعة موزونة بصورة مُسبقة، ويُجفَّف في فرن التجفيف حتى ثبات الوزن.

تُسجَّل نتائج التجربة في الجدول الآتي:

كتلة المونومير	درجة حرارة البلمرة	زمن البلمرة τ	مردود البوليمير	
g	℃	min.	g	%

هـ- تقويم النتائج و الحسابات:

تُحسب سرعة تفاعلات البلمرة v، مُقدَّرةً بـ: mole/l.sec

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

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

حيث إنَّ:

χ : مردود البوليمير خلال الفترة τ، مُقدَّراً بالنسبة المئوية.

ρ_M: الكتلة النوعية للمونومير، مُقدَّراً بـــ: g/ml

M_M: كتلة مول واحد من المونومير، مُقدَّرةً بـــ: g/mole

τ : زمن عملية البلمرة، مُقدَّراً بالدقيقة.

يتمُّ حساب قيم ثوابت سرعة تفاعلات البلمرة عند كلِّ درجة حـــرارة مـــن العلاقة الآتية:

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

يُحسب تركيز المادة المحرِّضة [I] والمونومير [M]، مُقـــدَّراً بـــــ: mole/l، استناداً إلى العلاقتين الآتيتين:

$$[I] = G_I \times 1000/VM_I$$

$$[M]= G_M \times 1000/VM_M$$

حيث إنَّ:

G_I، G_M: هما كتلة المادة المحرِّضة وكتلة المونومير على الترتيـــب، مُقـــدَّرتين بالغرام.

M_I، M_M: هما على الترتيب كتلة مول واحد من المادة المحرِّضة، مُقدَّرةً بـــ: g/mole، وكتلة مول واحد من المونومير مُقدَّرةً بـــ: g/mole.

V- الحجم الإجمالي للمزيج التفاعلي، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

تُحدَّد بعد ذلك قيم لوغاريتم ثوابت سرعة التفاعلات lnk من أجل ثلاث قيم لدرجة الحرارة، ثمَّ يُرسم الخطُّ البياني الذي يُعبِّر عن العلاقة الآتية:

$$Ln\ K=-1/T \times 10^3\ (K^{-1})$$

فيكون ظلُّ الزاوية α التي يصنعها المستقيم الناتج مع محور الفواصل مُساوياً E/R أو: $E = tg\ \alpha \times R$ ، حيث إنَّ R تساوي: $R = 8.314\ j/mole.k$

تجربة (2-2): بلمرة ميتيل ميتا كريلات وفق الآلية الجذرية بطريقة البلمرة في المعلّق

أ- الغاية من التجربة:

تهدف التجربة إلى بلمرة ميتيل ميتاكريلات في المعلّق بوجود فوق أوكسيد البنزوئيل، وتحديد محتوى بقايا المونومير في البوليمير.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

ميتيل ميتاكريلات، فوق أوكسيد البنزوئيل، بولي الغول الفينيلي، رباعي كلور الكربون (أو الكلوروفورم)، ماء مُقطَّر، $KBrO_3$، KBr، محلول KI تركيزه 10%، حمض كلور الماء كثافته ($d = 1.19g/cm^3$)، محلول $Na_2S_2O_3$، حوجلة مُتطاولة ذات فوهتين سعة 250 ميلي ليتر، خلاط ميكانيكي، مُبرِّد عكوس ذو انتفاخات، بيشر سعة 100 ميلي ليتر، بيشر سعة 1000 ميلي ليتر، سخَّانة كهربائية، فرن تجفيف، قمع بوخنر، ثلاث حوجلات مخروطية الشكل ذات فتحات مُصنفرة سعة 500 ميلي ليتر، زجاجة ساعة.

جـ- خطوات العمل الأساسية: تجري التجربة تبعاً للخطوات الرئيسية الآتية:

1- إجراء بلمرة ميتيل ميتاكريلات في المعلّق.

2- تعيين محتوى بقايا المونومير في البوليمير بالطريقة اليودومترية.

د- الإجراء التجريبي:

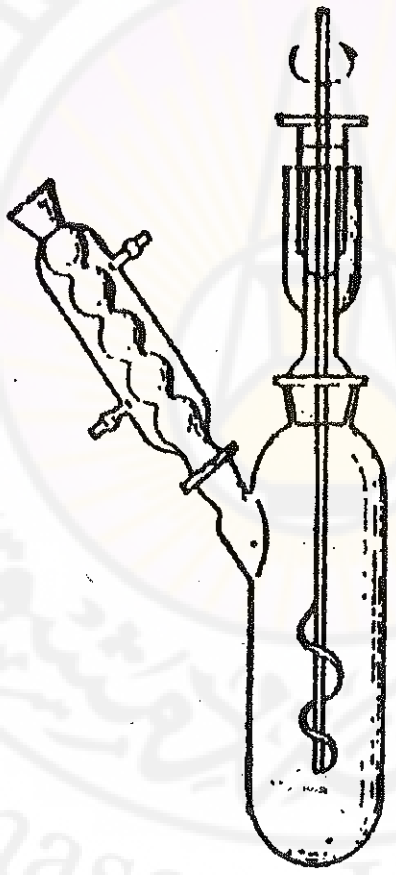
يُركّب الجهاز الموضّح في الشكل (2-1)، ويُوضع في الحوجلة المتطاولة 0.4 غرام من بولي الغول الفينيلي و 60 ميلي ليتر من الماء المقطّر. نغمس الحوجلة في حمّام مائي عند درجة الحرارة 70 درجة مئوية، مع التحريك المستمرّ حتى ذوبان بولي الغول الفينيلي بصورة عامة.

بعد ذلك يتمُّ وضع 10 غرامات من ميتيل ميتاكريلات و0.15 غرام من المادة المحرِّضة في بيشر سعته 100 ميلي ليتر، ثمّ يُحرّك بعد ذلك حتى ذوبان المادة المحرِّضة في كتلة المونومير. يُضاف بعد ذلك محلول المادة المحرِّضة في المونومير إلى محتويات الحوجلة المتطاولة. يُشغّل الخلاط الميكانيكي، بحيث تكون سرعته مُعتدلة وتسمح بتوزُّع قُطيرات المونومير بصورة مُنتظمة في داخل كتلة الجملة المتفاعلة. تُرفع بعد ذلك درجة حرارة الحمّام المائي حتى درجة الحرارة: 80±3 C ، وتتمُّ متابعة عمليَّة البلمرة لمدَّة ساعتين ونصف.

بعد انتهاء عمليَّة البلمرة تُبرَّد الحوجلة مع محتوياتها، مع الاستمرار بالتحريك حتى درجة حرارة الغرفة، يُوقف بعدها المحرّك ويتمُّ الشروع بعزل البوليمير عن المحلول؛ وذلك من خلال ترشيحه على قمع بوخنر. يُغسل البوليمير عدَّة مرات بالماء المقطّر، ويُجفّف عند درجة الحرارة: (50 -60°C).

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

تؤخذ ثلاث حوجلات مخروطية الشكل ذات فوهات مُصنفرة، وتُوضع في اثنتين من هذه الحوجلات كميَّة من البوليمير، موزونة بدقة (1-2 غرام)، ثمَّ يُضاف إليها 20 ميلي ليتر من رباعي كلور الكربون أو الكلوروفورم. أما في الحوجلة الثالثة فيتمُّ وضع 20 ميلي ليتر من رباعي كلور الكربون فقط، دون أن تُوضع عيِّنة بوليميرية، وذلك بهدف إجراء التجربة الخالية (التجربة الشاهدة) blank sample.



الشكل (2-1): جهاز إجراء البلمرة الجذرية في المحلول المعلّق

بعد الانتهاء من ذوبان العيّنات البوليميرية يُوضع في كلّ حوجلة 50 ميلي ليتر من محلول برومات وبروميد البوتاسيوم، الذي يحتوي على 1.666 غرام من $KBrO_3$، و 5.939 من KBr في 1000 ميلي ليتر من الماء المقطّر، ثمّ يُضاف إلى ذلك 10 ميلي ليتر من حمض كلور الماء المركّز. تُسدُّ الحوجلات الثلاث بوساطة سدادات مُصنفرة وتُرجُّ بحذر، ثمّ تُترك لمدّة 20 دقيقة تحت ضوء ساطع. يُوضع بعد ذلك في كلّ حوجلة وبصورة سريعة 10 ميلي ليتر من محلول يود البوتاسيوم KI تركيزه (10%). يُحرّك جيداً، ثمّ يُوضع في كلّ حوجلة 150 ميلي ليتر من الماء المقطّر. تُعاير محتويات الحوجلات الثلاث (أي اليود المنطلق) بوساطة محلول تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ حتى زوال اللون؛ مع التنبيه إلى ضرورة إضافة بضع قطرات من مطبوخ النشاء المحضَّر حديثاً. يتمُّ حساب النسبة المتبقية من ميتيل ميتاكريلات من البوليمير كنسبة مئوية من خلال استخدام العلاقة الآتية:

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

حيث إنَّ:

a: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ذي العيار (0.1N)، المستهلَك لمعايرة التجربة الشاهدة، مُقدَّراً بالميلي ليتر (ml).

b: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ذي العيار (0.1N) المستهلَك لمعايرة العيّنة البوليميرية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

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

0.0079: كميَّة البروم المكافئة لميلي ليتر واحد من محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي العيار (o.1N)، مُقدَّراً بالغرام.

159.9: القيمة النظرية للعدد (الرقم) البرومي لميتيل ميتاكريلات.

g: كتلة العيِّنة البوليميرية المدروسة، مُقدَّرةً بالغرام.

ملاحظة: إنَّ الرقم البرومي هو كميَّة البروم (مُقدَّرةً بالغرام) التي ترتبط بـــ: 100 غرام من المادة العضوية.

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

أ- الغاية من التجربة:

إجراء البلمرة الاستحلابية للستايرين بوجود فوق كبريتات الأمونيوم وتحديد تغيُّر مردود البوليمير مع مرور الزمن.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

ستايرين، فوق كبريتات الأمونيوم، ماء مُقطَّر، حمض كلور الماء ذو الكثافة: ($d=119g/cm^3$)، كاشف كاوفمان، تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$، حوجلة كروية القاعدة وثلاثية الفوهات وذات سعة 250 ميلي ليتر، خلاط ميكانيكي، مُبرِّد عكوس ذو انتفاخات، حوجلة مخروطية الشكل وذات فوهة مُصنفرَة سعتها 500 ميلي ليتر، ماصَّة بحجم 5 ميلي ليتر، مُنظِّم حراري، قمع بوخنر، فرن تجفيف، مقياس مُدرَّج سعته 25 ميلي ليتر، سحاحة.

جـ- خطوات العمل:

عند القيام بالتجربة نقوم بالخطوات الأساسيَّة الآتية:

1- إجراء عمليَّة البلمرة الاستحلابية.

2- تحديد كميَّة المونومير الحرّ في عيِّنات مختلفة من المزيج التفاضلي بطريقة كاوفمان.

د- الإجراء التجريبي:

يوضع في حوجلة ثلاثية العنق (الشكل 2-2)، 100 ميلي ليتر من الماء المقطَّر، ويذاب فيها 0.7 غرام من فوق كبريتات الأمونيوم، ثمَّ يُضاف إليها 30 غراماً من الستايرين. يُشغَّل الخلاط الميكانيكي بعد أن يُمرَّر ماء التبريد عبر المبرِّد العكوس. تُسخَّن الحوجلة على حمَّام مائي عند درجة الحرارة (70 c)، بحيث تؤخذ بعد كلّ ساعة من لحظة بدء التفاعل بوساطة الماصَّة، عيِّنة حجمها 2 ميلي ليتر من المزيج المتفاعل؛ وذلك من أجل تحديد مستوى الستايرين.

يتمُّ بعد ذلك رفع درجة حرارة الحمَّام المائي حتى الدرجة (80c)، مع الاستمرار على أخذ العيِّنات. يستمرُّ تفاعل البلمرة لفترة زمنية تتراوح بين 5 ساعات إلى 6 ساعات، وعند انتهاء التفاعل يُضاف إلى الحوجلة 10 ميلي ليتر من حمض كلور الماء، حيث يحصل تكتُّل البوليمير مع متابعة التسخين والتحريك. يُرشَّح البوليمير المتشكِّل (بولي الستايرين) على قمع بوخنر، ويُغسل بالماء عدَّة مرات، ويُجفَّف عند درجة الحرارة c°65- c° 60.

يُحدَّد محتوى الستايرين في العيِّنات البوليميرية المأخوذة باستخدام كاشف كاوفمان.

• تحضير كاشف كاوفمان:

يُحضَّر هذا الكاشف بإذابة 130 غراماً من بروميد البوتاسيوم في 1000 ميلي ليتر من الغول الميتيلي. يُرشَّح المحلول ويضاف إليه 5.1 ميلي ليتر من البروم،

ويُترك لمدَّة 15 يوماً. تؤخذ حوجلتان مخروطيتا الشكل، وتُوضع في كلٍ منهما عيِّنة حجمها 2 ميلي ليتر من المستحلب، ويُصبُّ فوقها 50 ميلي ليتر من كاشف كاوفمان. تُرجُّ وتُمزج جيداً، ثمَّ تُترك جانباً لمدَّة 10 -15 دقيقة.

يُضاف بعد ذلك بوساطة مقياس مُدرَّج 20 ميلي ليتر من محلول يود البوتاسيوم ذي التركيز 10%، ثمَّ يُمدَّد المزيج إلى ضعفي حجمه بالماء المقطَّر، ويُخلط جيداً. بعد مرور 15 دقيقة يُعاير اليود المتحرِّر بوساطة محلول تيوكبريتات الصوديوم؛ عياره o.1N.

يتمُّ في الوقت نفسه؛ وباتباع الخطوات نفسها، إجراء التجربة الخالية (أي دون أخذ عيِّنة من المستحلب).

هـ- النتائج والحسابات:

يتمُّ حساب محتوى الستايرين (كنسبة مئوية) استناداً إلى العلاقة الآتية:

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

حيث إنَّ:

a: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) المستهلَك في معايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

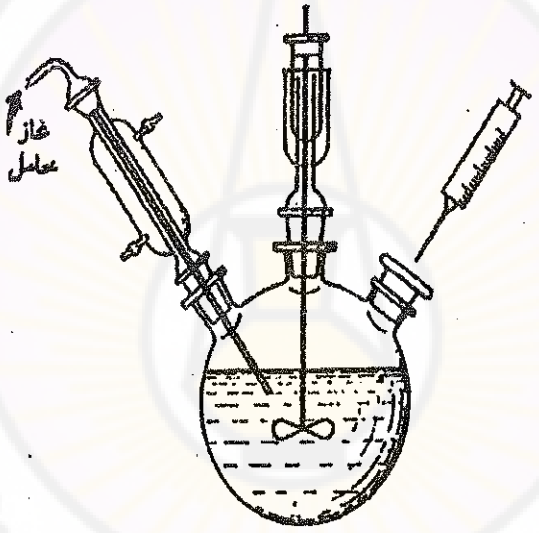
b: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) المستهلَك في معايرة العيِّنة البوليميرية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

k: عامل تصحيحي على عيار المحلول المعاير من تيوكبريتات الصوديوم (0.1N).

g: كتلة الستايرين الموجودة في الحجم المأخوذ من العيّنة المستحلبة، مُقدَّرةً بالغرام.

0.0052: قيمة تُعبِّر عن كتلة الستايرين المكافئة لميلي ليتر واحد من محلول تيوكبريتات الصوديوم (O.1N).

استناداً إلى النتائج التي يتمُّ الحصول عليها نقوم برسم المنحنيات الحركيَّة لتغيُّر محتوى الستايرين مع زمن سير التفاعل، ويُحدَّد مردود البوليمير خلال الأزمنة التي تمَّ قياسها.

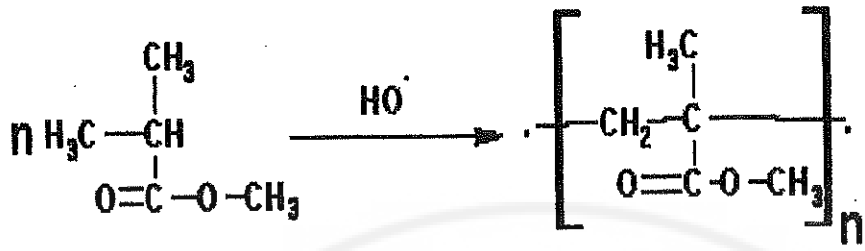


الشكل (2-2): الجهاز المستخدم في بلمرة الستايرين وفق الطريقة الاستحلابية

تجربة (2-4): تحضير بولي ميتيل ميتاكريلات من تفاعل الفينول مع فوق كبريتات الأمونيوم

أ- معادلة التفاعل:

يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



ب- المواد والأدوات اللازمة: ميتيل ميتاكريلات، ماء مُقطَّر، فوق كبريتات الأمونيوم، حوجلة ذات ثلاث فوهات كروية القعر مُجهَّزة بخلاط وسدادة لإحكام الإغلاق، ومُبرِّد عكوس وميزان حرارة وحمَّام مائي، قمع بوخنر، حوجلة سطحية القعر سعتها 200 ميلي ليتر، مُنظِّم حراري (ترموستات).

جـ- الإجراء التجريبي:

يتمُّ تركيب جهاز البلمرة مع المبرِّد الراجع، كما في التجارب السابقة. يُحلُّ 0.5 غرام من فوق كبريتات الأمونيوم في 100 ميلي ليتر من الماء المقطَّر، ويُصبُّ المحلول في الجهاز، ثمَّ يُضاف إليها 30 غراماً من ميتيل ميتاكريلات، ويُشغَّل المحرِّك ويُمرَّر الماء البارد عبر المبرِّد العكوس. تُسخَّن الحوجلة على حمَّام مائي حتى درجة الحرارة 80c، وبعد مرور 15 دقيقة يصبح لون المحلول حليبياً. يُتابع التسخين عند درجة الحرارة 80c لمدَّة ساعة ونصف الساعة، ثمَّ يُضاف إلى المعلَّق كميَّة من حمض كلور الماء المركَّز مقدارها 12 ميلي ليتر. ماذا تلاحظ؟ سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي، وفي التقرير الخاص بالتجربة. يُرشَّح بعد ذلك المتماثر الراسب على قمع بوخنر، ويغسَل بـ 20 ميلي ليتر من الإيتانول، ثمَّ يُجفَّف في خزانة التجفيف عند درجة الحرارة من 60 إلى 70 درجة مئوية. يُوزن بعد ذلك ويُحسب 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 تمّ الحصول في التجربة السابقة

1- تؤخذ عيّنة صغيرة على طرف معلقة مخبرية وتُعرَّض للّهب. ماذا تلاحظ؟

2- تجربة حلّ بولي ميتيل ميتاكريلات: تؤخذ ست عيّنات صغيرة من البوليميرات، وتوضع في ستة أنابيب اختبار، ثمّ يُضاف إلى كلّ أنبوب المواد الآتية على التوالي: ماء، غول إيتلي، أسيتون، رابع كلور الكربون- بنزن- إيتر. ماذا تلاحظ؟ اكتب النتائج في دفتر العملي.

3- يُؤخذ (2g) من البوليمر ويُحلُّ بالأسيتون في حوجلة مُجهَّزة بمبرِّد عكوس مع التسخين، ثمّ يُرشَّح. تُؤخذ الرشاحة ويُضاف إليها 50 ميلي لتراً من محلول هيدروكسيد الوتاسيوم KOH ذي العيار(1N) في الغول الإيتلي، ثمّ يغلي باستخدام الحوجلة مع المبرِّد العكوس والتحريك المستمرّ لمدَّة 30 دقيقة، فيترسَّب بولي ميتيل أكريلات البوتاسيوم على شكل كتلة بيضاء. يُبان الراسب ويُرشَّح ويُغسل بالأسيتون مرَّةً واحدة أو مرتين، ويُجفَّف في جفنة خزفية على حمَّام مائي، ويغلي مع الماء حتى ينحلّ، ثمّ يُرشَّح المحلول، ويُبرَّد وتجري عليه التجارب الآتية:

1- يؤخذ في أنبوب اختبار قليلاً من المحلول المحضَّر سابقاً وأضف إليها حمض كلور الماء الممدَّد، وضع في أنبوب ثانٍ حمض الكبريت الممدَّد. ماذا يحصل؟

أضِف إلى كلٍ من الأنبوبين قليلاً من هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH المركّز وحرّك المزيج بعد الإضافة. ماذا تلاحظ؟

2- خذ المحلول السابق في أنبوب اختبار وأضِف إليه كميّة من هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$. ماذا تلاحظ؟

3- خذ سبعة أنابيب وأضِف إلى كلّ أنبوب قليلاً من المحلول المحضّر مُسبقاً، ثمّ أضِف 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؟ سجّل ملاحظاتك واستنتاجاتك في دفتر العملي.

****

Damascus University

الفصل الثالث

البلمرة الشاردية

Ionic polymerization

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

البلمرة الشاردية
Ionic polymerization

3-1- مُقدّمة نظرية

تجري البلمرة الشاردية بوجود المواد المحفّزة التي لا تُستهلَك في أثناء عملية البلمرة، كما أنها لا تدخل في تركيب البوليمير المتشكّل. تحصل البلمرة الشاردية إما بتشكيل شاردة الكربونيوم الموجبة carbonium cation، أو بتشكيل شاردة الكربونيوم السالبة Carbonium anion، وهذا ما يميّز البلمرة الشاردية عن البلمرة الجذرية. تختلف البلمرة الكاتيونية والبلمرة الأنيونية باختلاف طبيعة الوسط وشحنة الشاردة المتشكّلة.

تجري البلمرة بالشوارد الموجبة (البلمرة الكاتيونية) بوجود الحموض (وسيط فريديل – كرافتس) $AlCl_3$، BF_3، $TiCl_4$، $SnCl_4$ وغيرها التي تُعدُّ مواد مُستقبلة للإلكترونات electron acceptors، والتي تُشكّل بضمّها للمونومير شاردة الكربونيوم، حيث يمكن تمثيل ذلك وفق المعادلة الآتية:

$$2H_2C{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + HX \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH^+} + X^-$$

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

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

أما وسطاء البلمرة بالشوارد السالبة، فهي العناصر القلوية والمركّبات العضوية ذات العناصر وأكاسيد العناصر مُتعدّدة التكافؤ، أي المركّبات التي تُقدّم الإلكترونات بسهولة، فتتشكّل شاردة الكربونيوم السالبة نتيجةً لتفاعل الوسيط مع المونومير، ويُظهِر تفاعل المونومير مع المركّبات العضوية العنصرية النموذج المبيَّن في المعادلة الآتية:

$$H_2C=\underset{R}{CH} + MeR' \longrightarrow R'-CH_2-\underset{R}{CH^-} + Me^+$$

لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنه يحدث انتقال الشحنة السالبة على طول السلسلة في أثناء نموّ السلسلة. أما قطع السلسلة فيتمُّ بانضمام البروتون.

تتّصف البلمرة الشاردية بسرعتها الكبيرة عند درجات الحرارة المنخفضة، ويعود سبب ذلك إلى انخفاض طاقة التنشيط في تشكيل المراكز الفعّالة. كما أنّ هذه البلمرة تجري في المحلول أحياناً حتى في درجات الحرارة ما بين 50 و130 درجة مئوية. تسمح طرائق البلمرة الشاردية الحديثة بالتحكُّم بأبعاد وبنية الجزيئات الضخمة المتشكّلة، وكذلك بالحصول على بوليميرات تتميَّز ببنية هيكلية مُحدَّدة.

3-2- البلمرة بالشوارد الموجبة Cationic polymerization

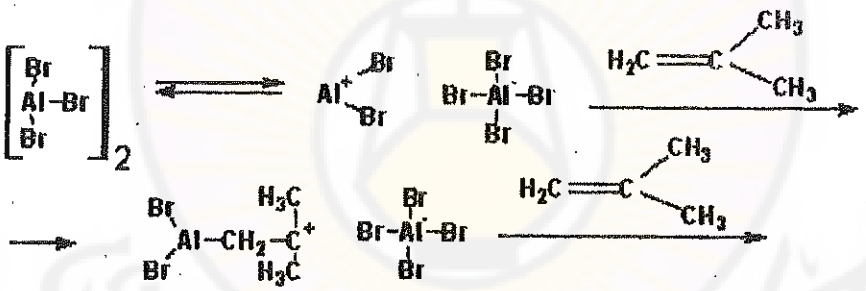
يحدث تحريض هذا النوع من البلمرة بوساطة الشوارد الموجبة المتشكّلة نتيجةً للتأثير المتبادل ما بين الحموض البروتونية (H_2SO_4، HCl، CH_3COOH

وغيرها) أو حموض لويس ($AlBr_3$ ،$TiCl_4$،$SnCl_4$ ،BF_3)، من جهة وبين الماء والأغوال أو هاليدات الألكيل وغيرها من جهة أخرى.

تتعلّق قابليّة المونوميرات الفينيليّة لتفاعلات نموّ السلسلة وفق آليـة البلمـرة الكاتيونيّة، بدرجة نيوكليوفيليّة الرابطة المزدوجـة في المونـومير، وبقـدرة المجموعات النيوكليوفيلية على تشكيل مُركّبات مُعقّدة تـساندية ثابتـة مـع العناصر الإلكتروفيلية.

لندرس الآن آلية البلمرة الكاتيونيّة للإيزوبوتيلين:

تجري عملية تحريض البلمرة ونموّ السلسلة بوجود وسطاء فريـدل كـرافتس $AlBr_3$، نتيجةً للتشرُّد الذاتي لجزيئات بروميد الألمنيوم الثنائية وفق التفاعـل الآتي:

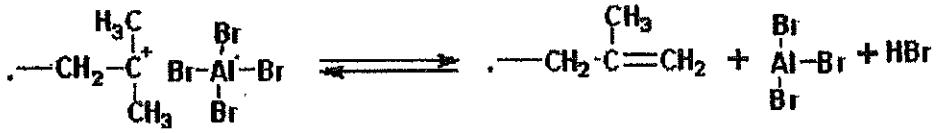


نموُّ السلسلة

يمكن أن يحدث تفاعل انقطاع السلسلة نتيجةً للانتقال داخل الجزيئة للبروتون تبعاً للآلية الآتية:



أو وفق الآلية الآتية:



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



تُستخدم تفاعلات البلمرة الكاتيونيّة في الصناعة للحصول على الكثير من المركّبات البوليميرية، مثل بولي إيزو بوتيلين المطّاط البوتيلي، بولي إيزو بوتيرات الفينيل والبوليميرات المشتركة لأوكسيد الإيتيلين، وكذلك الحصول على عدد كبير من المنتجات الأوليغوميرية المختلفة.

3-3- البلمرة بالشوارد السالبة Anionic polymerization

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

يجري نموُّ السلسلة على حساب فتح الروابط: C = C، C = O، C = N وغيرها.

تُستخدم في عملية البلمرة بالشوارد السالبة كعوامل (agents) مُحرِّضة المعادن القلوية ومُشتقّات المعادن القلوية الترابية، وخصوصاً ألكيلات المعادن.

تدخل في تفاعلات البلمرة بالشوارد السالبة المونوميرات القطبية واللاقطبية على حدٍ سواء، مثل مونوميرات أكريل النتريل واسترات الحموض الأكريلية والميتاكريلية والستايرين وأوكسيد الإيتيلين والألدهيدات المختلفة.

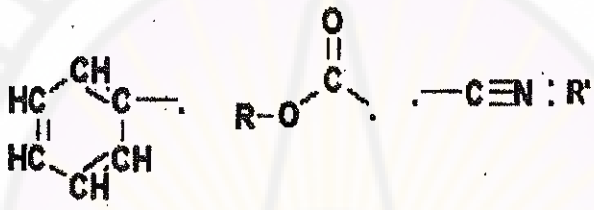
تجري عملية البلمرة بالشوارد السالبة على ثلاث مراحل رئيسية.

سندرس الآن آلية البلمرة الأنيونية بوجود الكيلات المعادن:

$$R^-Me^+ + CH_2=CHR \rightleftharpoons R-CH_2-C^-HR'Me^+ \xrightarrow{CH_2=CHR'} R-CH_2-CHR'-CH_2-C^-HR'Me^+ \xrightarrow{CH_2=CHR'}$$

نموُّ السلسلة

حيث إن:



يتشكّل في حال استخدام المعادن القلوية كمادة مُحرِّضة، المركز النشيط (شاردة سالبة، جذر حر) على حساب انتقال إلكترون من المعدن إلى الجزيئة المونوميرية وفق المعادلة الآتية:

$$Me + CH_2=CHR' \longrightarrow Me^+ \left[CH_2\dot{C}HR' \longleftrightarrow \dot{C}H_2-CHR' \right]$$

شاردة سالبة – جذر حر

يتشكّل في المرحلة اللاحقة شاردة سالبة ثنائية نتيجةً لتزاوج جزيئتين من: الشاردة السالبة – الجذر الحر، أي:

$$2(CH_2^{\bullet}-\bar{C}HR)Me^+ \rightleftharpoons Me^+[\bar{C}HR'-CH_2-\bar{C}HR]\ Me^+$$

شاردة سالبة ثنائية

أو:

$$2(\dot{C}H_2\text{-}\dot{C}HR)Me^+ \rightleftharpoons Me^+[\dot{C}H_2\text{-}\dot{C}HR\text{-}\dot{C}HR\text{-}\dot{C}H_2]\,Me^+$$

وهذا أقل احتمالاً نتيجة الإعاقة الفراغية لـ R

تُعطى سرعة تفاعل السلسلة بالعلاقة الآتية:

$$Vg=Kg[I]^{\alpha}.[M]^{\beta} \qquad (3\text{-}1)$$

حيث إنَّ:

Kg: هو ثابت سرعة تفاعل نموّ السلسلة.

[I]: تركيز المادة المحرِّضة.

[M]:تركيز المونومير.

α : مرتبة التفاعل فيما يخصُّ المادة المحرِّضة.

β: مرتبة التفاعل فيما يخصُّ المونومير.

3-4- البلمرة الشاردية التساندية (تشكُّل المعقَّدات التساندية)

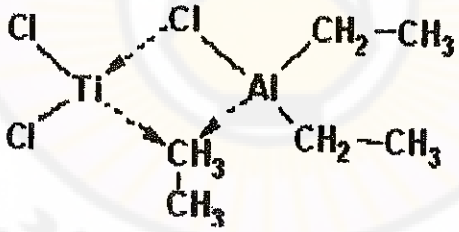
Coordinaton ionic polymeration

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

تُستخدم في الوقت الحاضر كمحرِّضات مواد وسيطية غير مُتجانسة تُدعى وسائط زيغلر – ناتا Ziegler-Natta، وتعطي هذه المواد بوليميرات مُنتظمة

فراغياً من خلال تشكيل مُعقّد تساندي بين المونومير والمركّبات العضوية المعدنية المختلفة.

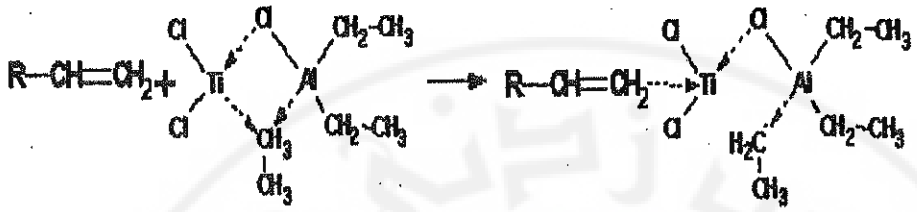
تدخل في تركيب وسائط زيغلر– ناتا ألكيلات معادن المجموعات I، II، III، من الجدول الدوري، وهالوجينات عناصر المجموعة IV، V، VI، VII، VIII مُتعدّدة التكافؤ، ومن أشهر هذه الوسائط هي مُركّبات الألمنيوم العضوية وكلورات التيتانيوم، حيث إنّ المشتقّات الألكيلية للألمنيوم تمتلك صفات آخذة للإلكترونات، ذلك أنّ ذرة الألمنيوم تمتلك ثلاثة إلكترونات في مدارها الخارجي. كذلك فإنّ معادن المجموعات ذات التكافؤ الانتقالي هي عناصر مانحة للإلكترونات electron donors، لأنها تحتوي على إلكترونات غير متزاوجة في المدار d، وهذا يؤدي إلى تشكّل روابط تساندية، لذلك فمن المتوقّع أن تكون وسائط زيغلر – ناتا، المكوّنة من $Al(C_2H_5)_3$ و $TiCl_3$، التي تُستخدم في الصناعة لإنتاج البولي بروبيلين، على النحو الآتي:



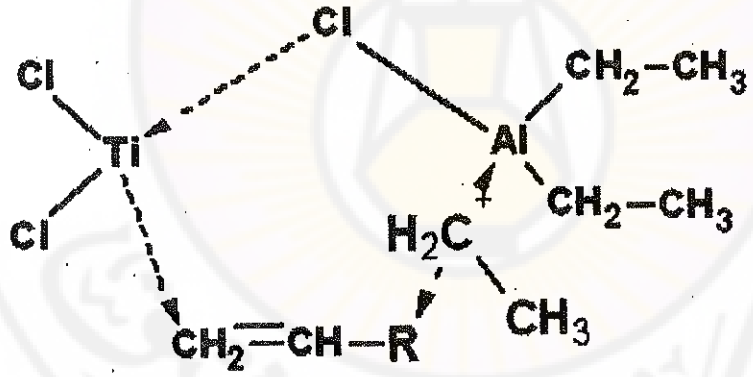
ومن المتوقّع أن يتشكّل المركز الفعّال عن طريق دخول المونومير بين التيتانيوم والكربون على النحوِ الآتي:

تتحطّم الرابطة ما بين التيتانيوم وكربون المجموعة الإيتيلية في أثناء تفاعل إلكترونات الرابطة π العائدة إلى المونومير مع الإلكترون 3d، العائد إلى

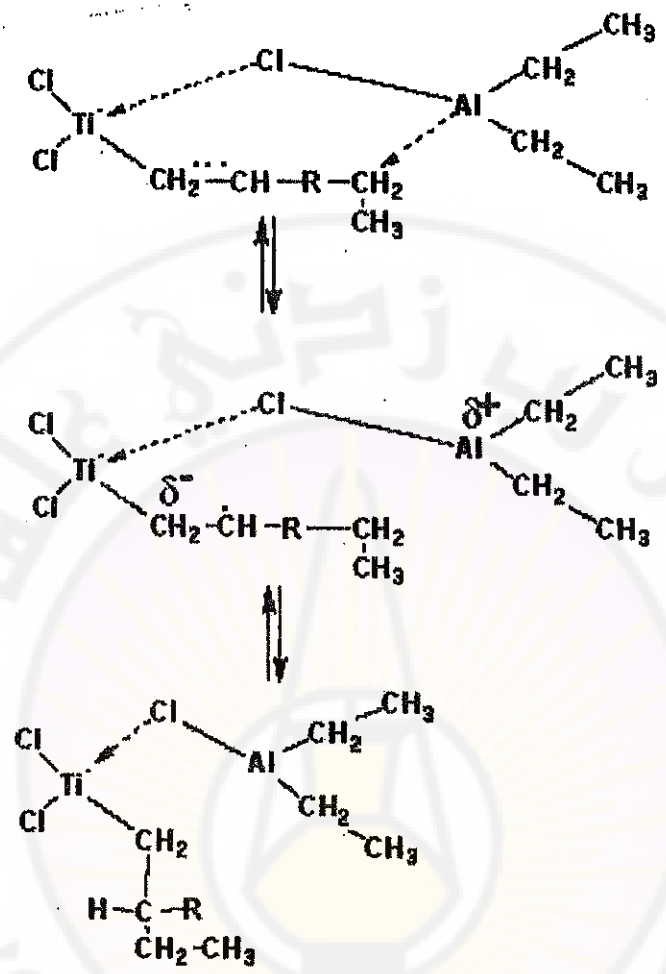
التيتانيوم، وتتشكّل الرابطة التساندية بين التيتانيوم وكربون المونومير، وفق الآتي:



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

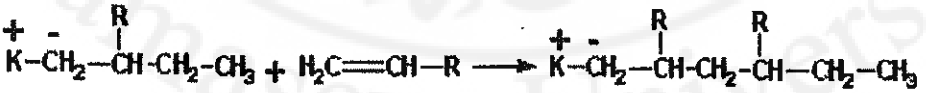


ثمّ تتحطّم الرابطة التساندية الموجودة بين الألمنيوم وكربون المجموعة الإيتيلية، وذلك في أثناء فتح الرابطة π في المونومير؛ وتشكّل الرابطة σ بين المونومير والمجموعة الإيتيلية، وفي النهاية يتمُّ تشكّل رابطة بين الألمنيوم وكربون المونومير، وذلك على النحوِ الآتي:



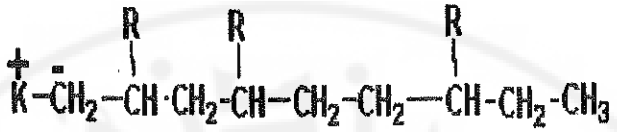
جزيئة المونومير

يُعدُّ هذا المعقّد الناتج المركز الفعّال في عملية البلمرة. أما فيما يتعلّق بمرحلة نموّ السلاسل، فإنّ دخول جزيئة المونومير بين التيتانيوم والكربون، فيتمُّ وفق مـا يلي:



ومع استمرار نموّ السلسلة:





أما فيما يتعلّق بالانقطاع، أي إيقاف السلاسل عن النموّ فيحصل بعدّة طرائق، 1- نقل الهيدريد [H⁻] إلى المونومير، 2- نقل الهيدريد [H⁻] إلى المعقّد الوساطي، 3- تفاعل السلسة البوليميرية النامية مع ألكيل الألمنيوم $Al(C_2H_5)_3$. وقد تبيَّن أنّ 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).

تُعطى سرعة تفاعل نموّ السلسلة التي تُحدّد سرعة تفاعل البلمرة بالعلاقة الآتية:

$$Vg=Kg[I]^{\alpha}.[M]^{\beta} \qquad (3\text{-}2)$$

حيث إنّ:

Kg: هو ثابت سرعة تفاعل نموّ السلسلة.

[I]: تركيز المادة المحرِّضة.

[M]: تركيز المونومير.

α : مرتبة التفاعل الخاصّة بالمادة المحرِّضة.

β: مرتبة التفاعل الخاصّة بالمونومير.

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

$$1/P_n = V_o/V_g + 1/K_g[M]t \qquad (3\text{-}3)$$

حيث إنّ:

P_n: القيمة المتوسّطة العددية لدرجة البلمرة.

V_o/V_g: نسبة سرعة تفاعل انقطاع السلسلة إلى سرعة نموّها.

t: زمن التفاعل.

تجربة (3-1): البلمرة الكاتيونيةلـ α ميتيل ستايرين باستخدام حمض الكبريت

أ- الغاية من التجربة:

تهدف هذه التجربة إلى الحصول على بولي ميتيل ستايرين بطريقة البلمرة في في المحلول بوجود كلور الميتيلين، واستخدام حمض الكبريت، مع تحديد مردود البوليمير وكتلته الجزيئية.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

α ميتيل ستايرين، حمض الكبريت، كلور الميتيلين، بنزن، غول إيتيلي، ثلج جاف (ثنائي أوكسيد الكربون الصلب)، ماء مُقطّر، غاز خامل، حوجلة ثلاثية الفوهات سعة 100 ميلي ليتر، خلاط ميكانيكي، حمّام مائي، بيشر سعة 200 ميلي ليتر، بيشر سعة 500 ميلي ليتر، سحاحة سعة 50 ميلي ليتر، ماصّة مُدرّجة، قمع بوخنر، مجرفة معدنية، زجاجة ساعة.

جـ- الخطوات الأساسيّة للتجربة:

1- إجراء البلمرة الكاتيونيةلـ α ميتيل ستايرين باستخدام حمض الكبريت.

2- تحديد مردود البوليمير بالطريقة الوزنية.

3- تحديد الكتلة الجزيئية للبوليمير بطريقة قياس اللزوجة.

د- الإجراء التجريبي:

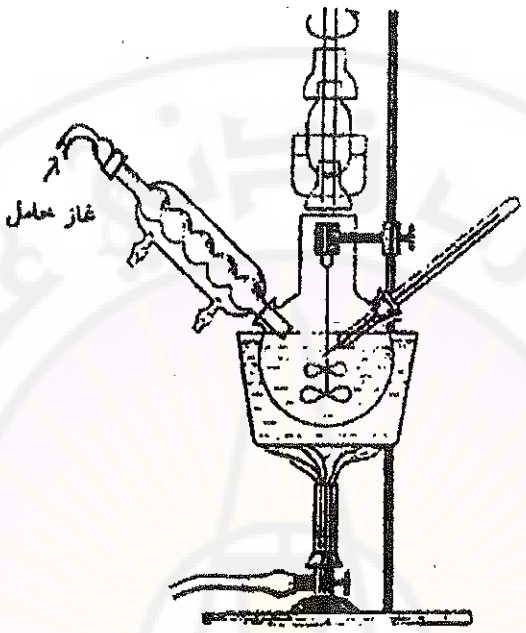
يُضخُّ إلى حوجلة ثلاثية الفوهات نظيفة وجافة ذات سعة 100 ميلي ليتر؛ مُزوَّدة بخلاط ميكانيكي، ومقياس حرارة مع مدخل ومخرج للغاز الخامل لمدَّة ثلاثين دقيقة غاز الآزوت؛ مع التبريد حتى درجة الحرارة c° 70 درجة مئوية، وذلك من خلال غمر الحوجلة في مزيج مُكوَّن من الجليد الجاف والغول أو الأسيتون (الشكل 3-1). يُوضع في الحوجلة 10 ميلي ليتر من α- ميتيل ستايرين الجاف والنقي و 50 ميلي ليتر من كلور الميتيلين. يُضاف بعد ذلك مع التحريك بوساطة ماصَّة مُدرَّجة 0.4 ميلي ليتر من حمض الكبريت المركَّز. يشير الارتفاع البسيط في درجة حرارة الوسط إلى بدء تفاعل البلمرة.

بعد مضي ثلاث ساعات من بداية التفاعل، يُصبُّ المحلول البوليميري اللزج المتشكِّل بحذر في بيشر ذي سعة 500 ميلي ليتر يحتوي على 400 ميلي ليتر من الغول الإيتيلي، حيث يترسَّب البوليمير بسرعة كبيرة. يُرشَّح على قمع بوخنر، ويُغسل بوساطة الغول الإيتيلي، ثمَّ يُحضَّر محلول منه في البنزن بتركيز (2%)، ويُعاد ترسيبه بوساطة الغول الإيتيلي. يُفصل البوليمير، ويُجفَّف في فرن التجفيف عند درجة الحرارة c° 50 درجة مئوية.

يتمُّ إجراء قياسات اللزوجة للمحاليل البوليميرية في التولوين عند درجة الحرارة c°25 بتراكيز مُحدَّدة للمحاليل البوليميرية، وذلك وفق ما يلي: 0.5%، 0.25%، 0.1875%، 0.125%، 0.1%.

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

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



الشكل (3-1): جهاز بلمرة α- ميتيل الستايرين الكاتيونية

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

تركيز المحلول البوليميري (g/lc)	0.5	0.25	0.1875	0.125	0.1
زمن انسياب المحلول t					
اللزوجة النسبية η_r					
اللزوجة النوعية η_{sp}					
لزوجة المحلول η_{sp}/c					

t_o: زمن انسياب المذيب النقي

تُحدَّد الكتلة الجزيئية للبوليمير من العلاقة الآتية:

$$\eta = 7.8\times10^{-5} \times M^{0.73}$$

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

أ- الغاية من التجربة:

إجراء البلمرة الأنيونية للستايرين باستخدام نفتالين الصوديوم في وسط من تيتراهدروفوران عند درجات حرارة مُنخفضة، وتحديد مردود البوليمير.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

ستايرين، تيتراهدروفوران، معدن الصوديوم، نفتالين، ميتانول، أسيتون، غاز الآزوت، حوجلة مُقعَّرة ذات سعة 100 ميلي ليتر، مُبرِّد، صنبور، سدادة، أنبوب مطاطي، محقن ذو سعة 2 ميلي ليتر، محقن ذو سعة 10 ميلي ليتر، حمَّام ثلجي، خلاط ميكانيكي.

جـ- الخطوات الأساسيَّة للتجربة:

1- إجراء عملية بلمرة الستايرين وفق تفاعلات البلمرة الشاردية.

2- تحديد النسبة المتبقية من المونومير الحرّ في البوليمير بالطريقة اليودومترية.

د- الإجراء التجريبي:

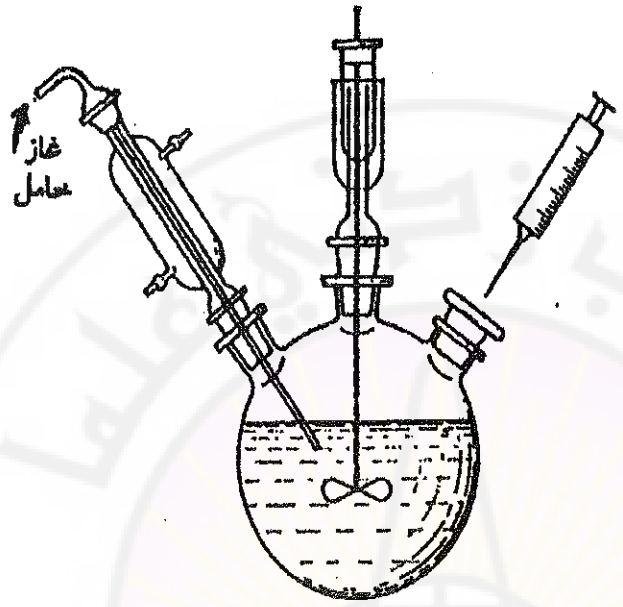
لا بدَّ في البداية من الإشارة إلى أنَّ بلمرة الستايرين الأنيونية باستخدام معدن الصوديوم والنفتالين حسَّاسة جداً تجاه الهواء والرطوبة، لذلك يجب تجفيف الأدوات المستخدَمة قبل البدء بإجراء التجربة.

يُوضع في حوجلة مُقعَّرة وذات سعة 100 ميلي ليتر ، 50 ميلي ليتر من تيتراهيدروفوران. يُوصل المبرِّد إلى الحوجلة، ويُوضع في أعلاه صنبور يُوصل بوساطة أنبوب مطاطي إلى اسطوانة غاز الآزوت، ثمَّ يتمُّ الشروع بضخِّ الغاز بصورة مُنتظمة إلى داخل الجهاز. يُضاف بوساطة المحقن 5 ميلي ليتر من الستايرين، وتُغمر الحوجلة مع المزيج المتفاعل في حمَّام ثلجي يحتوي على الجليد الجاف (ثنائي أوكسيد الكربون الصلب) والأسيتون. تُحرَّك محتويات الحوجلة لمدَّة 15 دقيقة أو أكثر بقليل، وذلك حتى الوصول إلى درجة حرارة الجملة التي تساوي $-70^{\circ}c$.

بعد ذلك يُضاف بوساطة المحقن 1 ميلي ليتر من محلول نفتالين الصوديوم في تيتراهيدرفوران. يتمُّ تحضير محلول من نفتالين الصوديوم في تيتراهيدروفوران وذلك بوضع 50 مل من تيتراهيدروفوران في حوجلة، ثمَّ يُضاف إليها 1.5 غرام من النفتالين، و 1.5 غرام من معدن الصوديوم. يُحرَّك المزيج ضمن جو خامل (يُستخدم لذلك غاز الآزوت) لمدَّة ساعتين من الزمن؛ وذلك حتى الحصول على محلول ذي لون بني غامق.

يتغيَّر لون المزيج المتفاعل من اللون البني إلى اللون الأحمر البرتقالي، يبدأ بعدها تشكُّل البوليمير، وبعد بضع دقائق تنتهي عملية البلمرة. يُضاف عن طريق المحقن 2 ميلي ليتر من الميتانول؛ وذلك بهدف تحريض تفاعل انقطاع السلسلة وإيقاف التفاعل. يوقف بعد ذلك ضخُّ غاز الآزوت، ويتمُّ البدء برفع درجات الحرارة حتى درجة حرارة الغرفة. يُعزل البوليمير ويُفصل عن الحوجلة ويُغسل بالميتانول، ثمَّ يُجفَّف عند درجة الحرارة $80^{\circ}c$.

يُبيِّن الشكل (الشكل 3-2) جهاز إجراء البلمرة الأنيونيَّة للستايرين.



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

ملاحظات مُهمَّة حول التجربة:

1- إنَّ جميع المواد الكيميائية التي تمَّ استخدامها في هذا التفاعل، أي الستايرين والميتانول وتيتراهيدروفوران، هي مواد سامَّة وقابلة للالتهاب، ولهذا لا بدَّ 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، فإنَّ ذلك يشير بوضوح إلى أنَّ المزيج المتفاعل قد تخرَّب بسبب الرطوبة أو الهواء، ولذلك فإنه من الضرورة بمكان الانتباه والحذر منذ بدء التفاعل، والتحكُّم المستمرُّ بتأمين الجو الخامل، ومراقبة الأدوات والتجهيزات وتجفيفها بصورة جيِّدة.

3- يجب تجفيف تيتراهيدروفوران لعدَّة ساعات من الـزمن بوسـاطة كلـور الكالسيوم $CaCl_2$.

يتمُّ تحديد النسبة المتبقيَّة من الستايرين في البوليمير بطريقة مماثلة لما هو مشروح في التجربة رقم (2-2) من الفصل الثاني، أي تجربة بلمرة ميتيل ميتـاكريلات وفق الآلية الجذرية بطريقة البلمرة في المعلَّق، مع فارق وحيد هـو اسـتخدام التولوين أو الأسيتون كمذيب، بدلاً من رباعي كلور الكربون أو الكلورفورم.

****


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الرابع

التكاثف المتعدِّد

Poly- condensation

Damascus University


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

التكاثف المتعدّد

Poly- condensation

4-1- مُقدّمة عامة:

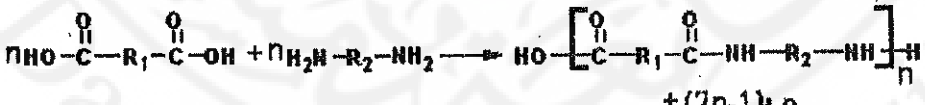
يُعرّف التكاثف المتعدّد في كيمياء البوليميرات بأنه العملية التي يجري فيها تحضير البوليميرات من خلال تفاعل المجموعات الوظيفية الموجودة في المونوميرات مع بعضها بعضاً، ويترافق كلُّ تفاعل أساسي في عملية التكاثف مع تناقص تركيز المجموعات الوظيفية، وغالباً ما تتشكّل مواد صغيرة الوزن الجزيئي، علماً أنه يجب أن تحتوي جزيئات المونوميرات على مجموعتين وظيفيتين على الأقلّ، وذلك من أجل استمرار التفاعل.

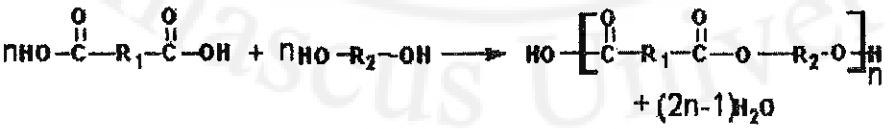
4-2- تصنيف تفاعلات التكاثف المتعدّد

تُقسم تفاعلات التكاثف المتعدّد إلى ثلاث مجموعات رئيسية، وهي:

أولاً- بحسب طبيعة تفاعلات التكاثف المتعدّد:

1- تفاعلات التكاثف المتعدّد العكوسة، وأهمُّها تفاعلات استحصال البولي أميدات والبولي استيرات:





2- تفاعلات التكاثف المتعدّد غير العكوسة، وأهمُّها تفاعلات استحصال البولي يوريتانات من تفاعل الغليكولات مع كلورات الحمـــوض ثنائيـــة الوظيفـــة الكربوكسيلية:

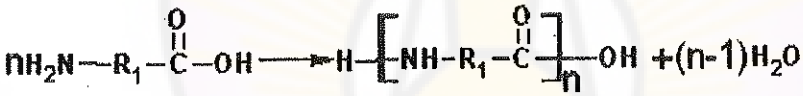


$$+ (2n-1)H_2O$$

ثانياً- بحسب نوعية المونوميرات الداخلة في تفاعلات التكاثف المتعدّد:

1- التكاثف المتعدّد المتجانس **Homo poly condensation**:

يتمُّ الحصول في هذا النوع من التكاثف على بوليمير من مونـــومير واحـــد، يحتوي على مجموعتين وظيفيتين مختلفتين، وكمثال على ذلك نـــذكر تفاعـــل استحصال البولي أميدات والبولي استرات:



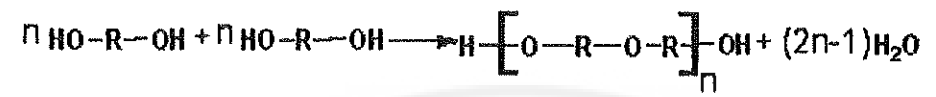


2- التكاثف المتعدّد غير المتجانس **Hetero Poly Condensation**:

وهي تفاعلات التكاثف التي يُستخدم فيها مونوميران اثنان مختلفان، يحتـــوي كلٌّ منهما على أكثر من مجموعة وظيفية واحدة، ومن نوع واحد؛ وكمثـــال على ذلك نورد تفاعل الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية مع الغليكولات أو المركّبات ثنائية الوظيفة الأمينية.

ثالثاً- بحسب المجموعات الوظيفية التي تُسهِم في التفاعل:

1- تفاعلات تجري بين مجموعات وظيفية من نوع واحد؛ ومنها استحصال البولي إيترات من الغليكولات.



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

3-4- آلية التكاثف المتعدِّد Mechanism of Poly Condensation

تتألف آلية التكاثف المتعدِّد من ثلاث مراحل، هي:

أولاً- تشكُّل المراكز النشيطة للتفاعل:

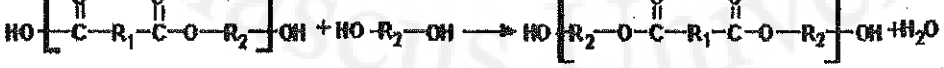
توجد المراكز النشيطة في أغلب تفاعلات التكاثف المتعدِّد بصورة مُسبقة، فهي المجموعات الوظيفية (الهيدروكسيلية، الكربوكسيلية، الأمينية) الموجودة أصلاً في جزيئات المونومير.

ثانياً- نموُّ السلاسل البوليميرية:

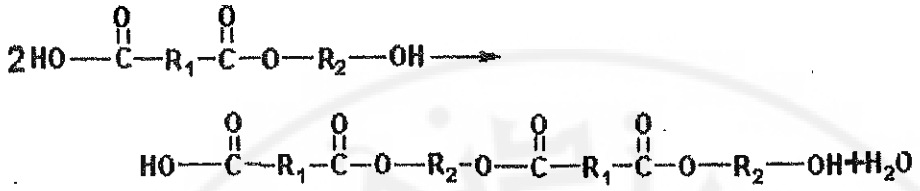
يحدث في أثناء عمليات التكاثف المتعدِّد نموُّ السلاسل البوليميرية بصورة تدريجية، ففي المرحلة الأولى تتفاعل المونوميرات مع بعضها بعضاً لتشكِّل ديميرات، أي:



وهنا يمكن أن تنضمَّ جزيئة ثالثة من أحد المونوميرين، لتشكِّل تريمير trimer،



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



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

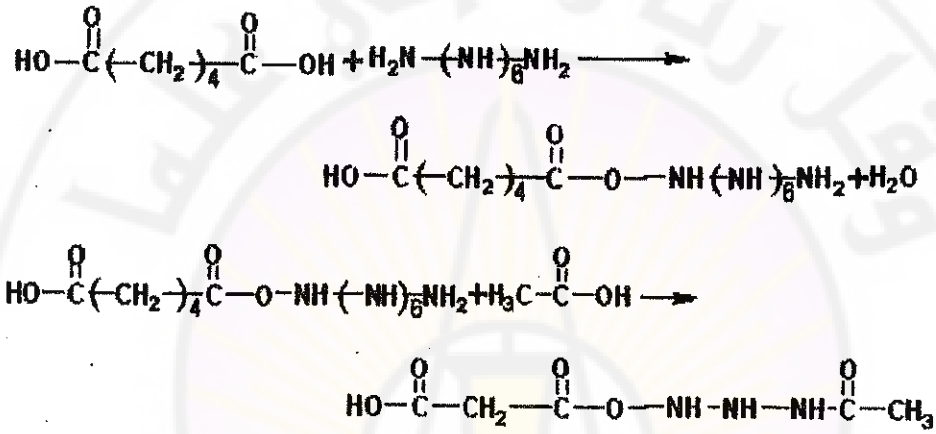
إنّ جميع هذه التفاعلات مُتشابهة، حيث إنّ الفعل الرئيسي فيها هو تفاعل مجموعتين وظيفيتين معاً، وفي كلّ تفاعل ينتج مُركّب ثانوي ذو وزن جزيئي مُنخفض (الماء مثلاً)، وتختفي جزيئات المونومير بصورة مُبكرة، ولا بدَّ من إطالة زمن التفاعل للحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مرتفع.

ثالثاً- انقطاع السلاسل وتوقّفها عن النموّ:

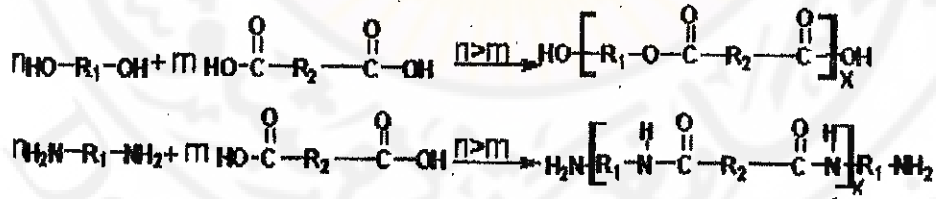
يجب أن يستمرَّ تفاعل التكاثف المتعدّد من الناحية النظرية، حتى يتمَّ استهلاك جميع المجموعات الوظيفية بصورة كاملة، وذلك للحصول على جزيئات بوليميرية ذات وزن جزيئي مرتفع، إلا أنه من الناحية العملية نادراً ما نحصل على بوليميرات وزنها الجزيئي يفوق **100000**، إذ تتوقّف السلاسل البوليميرية عن النموّ أو تنقطع؛ وذلك لعدّة 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 المركّب غير قادر على الاستمرار في تفاعلات النموّ.

تُستخدم هذه الطريقة للتحكُّم في الوزن الجزيئي للبوليميرات، فمثلاً عند تفاعل حمض الأدبيك مع هكساميتيلين ثنائي أمين للحصول على البولي أميد 6-6، يمكن إيقاف هذا التفاعل بإضافة حمض الخلّ إلى وسط التفاعل الذي يرتبط بالمجموعة الوظيفية الأمينية، وينتج مُركّب خامل غير حاوٍ على مجموعتين وظيفيتين عند طرفي السلسلة:



2- عدم تساوي تراكيز المواد الأولية، بحيث يتمُّ استهلاك المونومير ذي الكميَّة الأقلّ أولاً، وبذلك نحصل على سلاسل بوليميرية تنتهي أطرافها بمجموعات وظيفية مُتماثلة من المونومير ذي الكميَّة الأكبر:



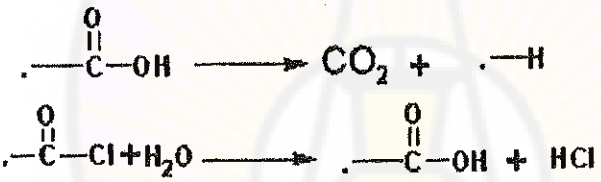
حيث إنَّ x هي أصغر من m.

3- وصول التفاعلات العكوسة إلى حالة التوازن بسبب تشكُّل مواد ثانوية ذات وزن جزيئي منخفض (كالماء مثلاً)، وعدم إمكانية فصلها من وسط

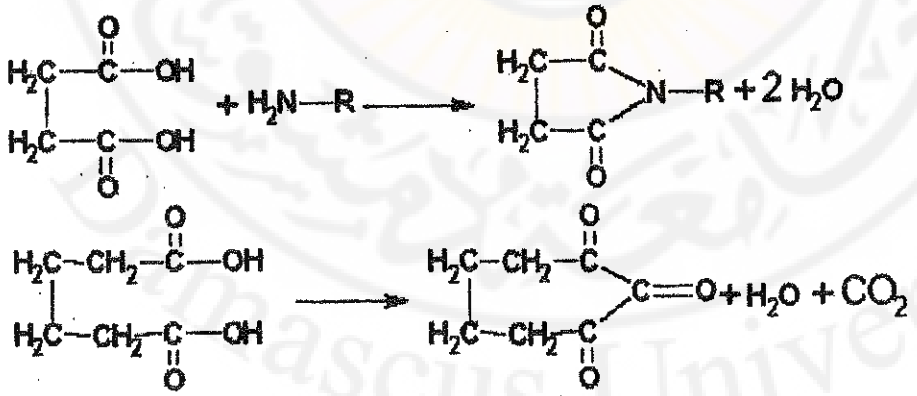
التفاعل، ولذلك تجري هذه التفاعلات تحت شروط خاصّة (درجة حرارة مرتفعة، ضغط منخفض)، بهدف التخلُّص من المواد الثانوية المتشكّلة وانزياح التفاعل وتجنُّب حالة التوازن.

4- زيادة لزوجة وسط التفاعل، حيث إنّ زيادة لزوجة وسط التفاعل تؤدي إلى إيقاف السلاسل عن النمو بسبب نقصان نفوذية البوليميرات، بعضها إلى بعض وقلّة التصادمات، وهذا يُسهِم في إنقاص الوزن الجزيئي للبوليمير الناتج.

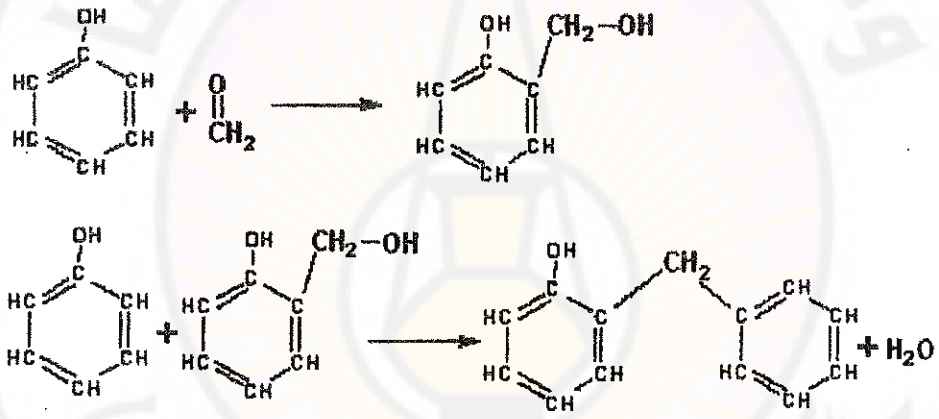
5- فقدان المجموعات الوظيفية لنشاطها الكيميائي نتيجةً لتفكُّكها، ومثال ذلك تفكُّك المجموعات الكربوكسيلية، أو مجموعات كلور بلا ماء الحمض، كما يلي:



6- مساهمة المجموعات الوظيفية في تشكيل حلقات خاملة، الأمر الذي يُفقدها فعاليتها:



لقد بيّنا في إطار شرحنا لآلية التكاثف المتعدّد بصورة عامة أنّ المراكز النشيطة موجودة مُسبقاً في جزيئات المونومير (المجموعات الوظيفية)، إلا أنّ هناك بعض الحالات الخاصّة التي تتشكّل فيها المراكز النشيطة عند تشكّل جزيئات الأوليغومير؛ ومثال ذلك اللدائن الفينول- فورم ألدهيدية، حيث تظهر المراكز النشيطة فقط عند تفاعل الفينول مع الفورم ألدهيد، والمراكز النشيطة هنا هي المجموعات الميتولولية $-CH_2-OH$.



4-4- العوامل المؤثّرة في عملية إجراء التكاثف المتعدّد

يوجد بعض العوامل التي تؤثّر في عملية إجراء التكاثف المتعدّد، هي:

1- تأثير تركيز المونومير:

تجري عمليّة التكاثف المتعدّد وفق الآلية المتدرّجة، حيث تتشكّل في بداية التفاعل جزيئات ثنائية وثلاثية ورباعية، ثمّ تتشكّل بعد ذلك الجزيئات

الأوليغوميرية، ويزداد الوزن الجزيئي بالتدريج نتيجة الترابط المتتالي للجزيئات، وتتحدَّد سرعة تفاعل التكاثف المتعدِّد بسرعة استهلاك الزمر الوظيفية؛ وبذلك فإنَّ الوزن الجزيئي يتعلَّق بصورة كبيرة بدرجة استهلاك الزمر الوظيفية وتكافؤ هذه الزمر.

2- تأثير درجة الحرارة:

تتحدَّد علاقة ثابت سرعة تفاعل التكاثف المتعدِّد بدرجة الحرارة بوساطة علاقة أريبوس التي تُكتب بالشكل الآتي:

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

$$LogK = logA-(E/RT) \qquad (4\text{-}2)$$

يتَّضح من هذه العلاقة أنَّ ثابت سرعة التفاعل يتناسب عكساً مع طاقة التنشيط، وطرداً مع درجة الحرارة، ولهذا السبب فإنَّ اتجاه التفاعل يتوقَّف عليهما. فإذا كانت طاقة تنشيط تفاعلات التحلُّق وطاقة تنشيط التكاثف المتعدِّد متساوية، أي إنَّ:

$$Ec = Ep$$

فإنَّ تغيُّر درجة الحرارة يؤثِّر على ثابتي سرعة التفاعلين بالمقدار نفسه، وبالتالي لا يؤثِّر على اتجاه التفاعل التكاثفي.

4-5- العوامل المؤثرة في الكتلة الجزيئية للبوليمير

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

2- إنَّ تساوي تراكيز المواد المونوميرية الأولية في المزيج التفاعلي، يـؤدي إلى الحصول على بوليميرات ذات وزن جزيئي ضخم. أما وجود فائض من أحـد الأنواع من الجزيئات المونوميرية، فيؤدي إلى انخفاض الوزن الجزيئي؛ وذلـك نتيجةً للمساهمة في التفاعلات الثانوية.

3- إنَّ إضافة مادة تحتوي في بنيتها الكيميائية على زمرة وظيفية واحدة، تؤدي إلى اختفاء الزمر الوظيفية على أطراف السلسلة البوليميرية النامية؛ الأمر الذي يؤدي إلى إيقاف تفاعل النموّ للسلسلة؛ وهذا بدوره يؤدي إلى النقـصان في الوزن الجزيئي.

4- إنَّ وصول التفاعلات العكوسة إلى حالة التوازن بسبب تشكُّل مواد ثانوية لا يمكن عزلها من وسط التفاعل.

5- إنَّ ازدياد سماكة ولزوجة وسط التفاعل بشكل كبير يُوقِف نمـوَّ الجزيئـة البوليميرية، ويؤدي إلى انعدام احتمال تصادم الجزيئات عملياً، وهذا يقود إلى عدم ازدياد الوزن الجزيئي.

6- إضافةً إلى العوامل السابقة، فإنه لا بدَّ من الإشـارة إلى مـساهمة الزمـر الوظيفية في عمليات تشكيل مُركَّبات حلقية.

4-6- حركيَّة التكاثف المتعدِّد

إنَّ سرعة التكاثف المتعدِّد الخطي هي سرعة تغيُّر تركيـز إحـدى الزمـرتين الوظيفيتين المتفاعلتين C_A أو C_B، وتتناسب مع جداء هذين التركيزين، أي إنَّ السرعة تُعطى بالعلاقة الآتية:

$$-dC_A/dt = -dC_B/dt = KC_A.C_B \qquad (4-3)$$

حيث إن:

K: ثابت سرعة التفاعل.

في حال تساوي تركيزي الزمرتين، أي إذا كان:

$C_a = C_b = C$، فإنّ المعادلة السابقة تأخذ الشكل الآتي:

$$-dC_A/dt = KC^2 \qquad (4\text{-}4)$$

إذا أجرينا عملية فصل للمتغيّرين، وعمليّة تكامل من اللحظة: $t = 0$، والتركيز الموافق C_o إلى اللحظة t والتركيز الموافق C، فإننا نحصل على:

$$1/C\text{-}1/C_o = Kt$$

ومنه نجد:

$$1/C = Kt+1/Co$$

وبضرب الطرفين بـ C_o نحصل على:

$$C_o/C = C_oKt+1 \qquad (4\text{-}5)$$

يُعبَّر عن درجة إنجاز التفاعل P بالعلاقة الآتية:

$$P = \Delta C/ Co = (Co\text{-}C)\ Co \qquad (4\text{-}6)$$

أي إنّ:

$$Co/C = 1(1\text{-}P) \qquad (4\text{-}7)$$

تُسمَّى النسبة Co/C الدرجة المتوسّطة للتكاثف المتعدِّد، ويُرمز لها بالرمز $\overline{Pn}$، أي إنّ:

$$\overline{Pn} = Co/C = 1/1\text{-}P \qquad (4\text{-}8)$$

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

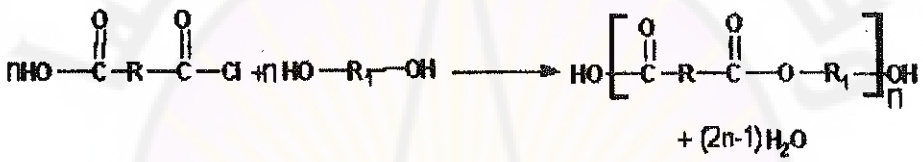
$$1/1\text{-}P = CoKt+1 \qquad (4\text{-}9)$$

تُستخدم هذه العلاقة من أجل تحديد قيمة ثابت السرعة K، حيث يتمُّ إنشاء الخطّ البياني الذي يُعبِّر عن علاقة 1/(1-P) بالزمن t، والذي يكـــون ميلـــه مساوياً: CoK.

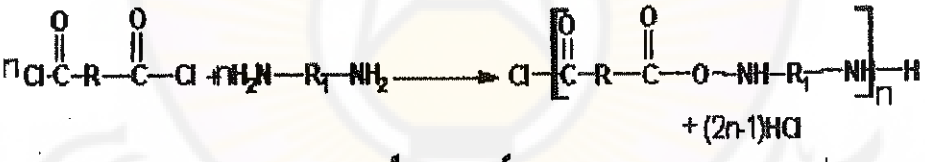
4-7- تفاعلات تحضير المركّبات البولي استرية

4-7-1- البولي استرات الخطيَّة

يمكننا الحصول على البولي استرات الخطيَّة من خلال التـــأثير المتبـــادل بـــين الحموض الكربوكسيلية والمركّبات ثنائية الوظيفة الغولية (الغليكولات)، أي:



أو من خلال تأثير الغليكولات أو الفينولات الثنائية على المركّبات ثنائية كلور بلا ماءات الحموض، أي:

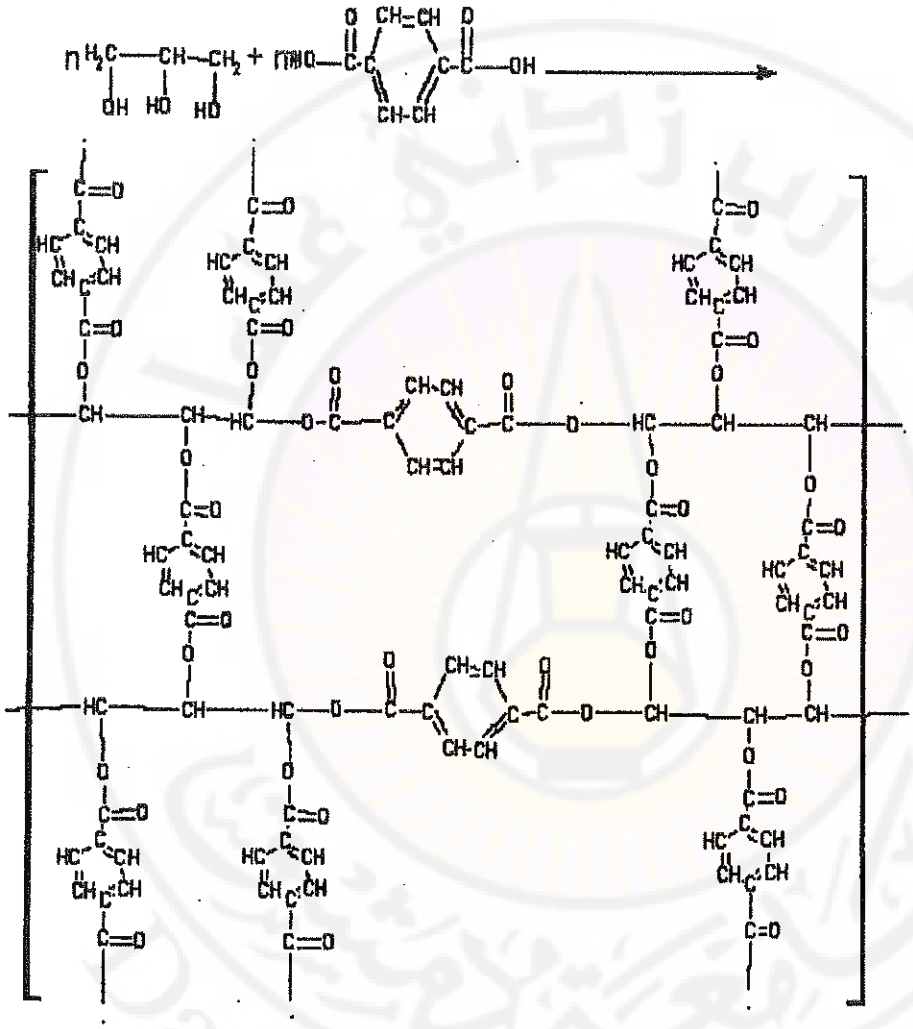


يجري تصنيع البولي استرات، ابتداءً من المركّبات الحمضية ثنائية الكربوكسيل والغليكولات بصورة رئيسية بطريقة البلمرة في المصهور للمواد الأوليَّة عنـــد درجات حرارة عالية (ما بين 170c و 250c).

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

تتحدَّد إمكانية تشكُّل البوليميرات الشبكيَّة بعدد الزمر الوظيفية في المركّبات المونوميرية الأولية، علماً أنَّ العدد الكلي للزمر الوظيفية يجب أن لا يكون أقلّ

من ثلاث زمر في المونومير الواحد. نأخذ كمثال على ذلك تفاعل تكاثف الغليسيرين مع المركّبات ثنائية الكربوكسيل:



ملاحظة مهمة:

يتّضح من مُخطّط التفاعل أنه خلال نموّ السلاسل، تتشكّل فروع جانبية تحتوي على زمر هيدروكسيلية وكربوكسيلية، حيث إنّ ارتباط هذه الفروع

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

4-8- تفاعلات الحصول على الأوليغوميرات الفينول – فورم ألدهيدية

يتفاعل الفينول مع الألدهيدات في الأوساط الحمضيَّة والقلوية، مُشكِّلاً مُركَّبات خطيَّة ومُتفرِّعة قادرة في العمليات اللاحقة على التحوُّل إلى بوليميرات ذات بنية فراغية.

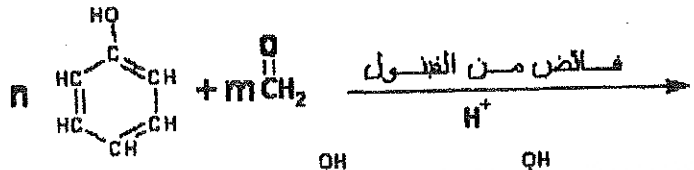
لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنَّ نسبة المواد الأولية تؤثِّر تأثيراً كبيراً في خواص ومواصفات البوليميرات المتشكِّلة. فإذا كانت كمية الفورم ألدهيد لا تتخطَّى التكافؤ المولي مع الفينول، فإنَّ الأوليغومير الخطي المتشكِّل يُسمَّى نوفولاك **Novolack**. أما في حال وجود كميَّة فائضة من الفورم ألدهيد،فإنه يتشكَّل عندها ناتج تكاثفي ذو بنية مُتفرِّعة يُدعى الريزول **Resol**.

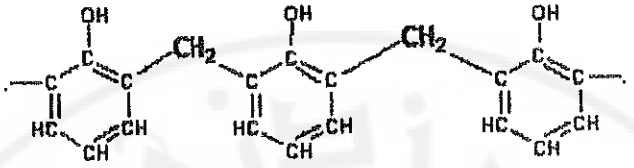
تكون الريزولات قابلة للانصهار، وذوَّابة في المذيبات العضوية، إلا أنها وخلافاً للنوفولاك يمكن أن تتحوَّل بالتسخين إلى الحالة غير المنصهِرة وغير الذوَّابة.

إنَّ هذا التحوُّل يتحقَّق من خلال تشكُّل ناتج وسطي يُسمَّى الريزيتول **Resitol**، علماً أنَّ الريزيتول هو ناتج غير قابل للانصهار والذوبان، إلا أنه قادرٌ على الانتفاخ في المذيبات؛ كما أنه يتلدَّن بسهولة عند التسخين.

يتكوَّن في المراحل الأخيرة من التقسية ناتج تكاثفي غير ذوَّاب وغير قابل للانصهار والانتفاخ، يُسمَّى الريزيت **Resit**.

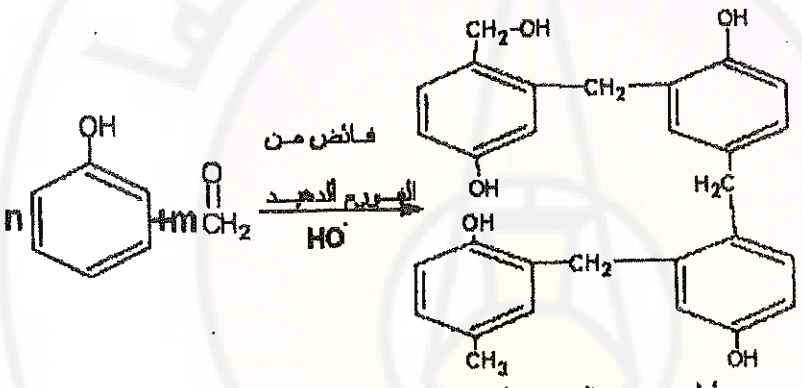
يمكننا التعبير عن تفاعل التكاثف المتعدِّد للفينول مع الفورم ألدهيد من خلال المخطَّط الآتي:





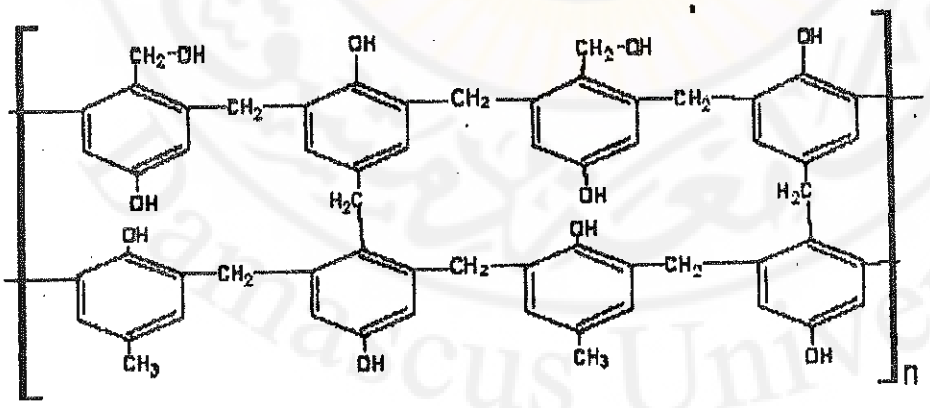
أولبيومير النفولاك

أو وفق الآلية الآتية:



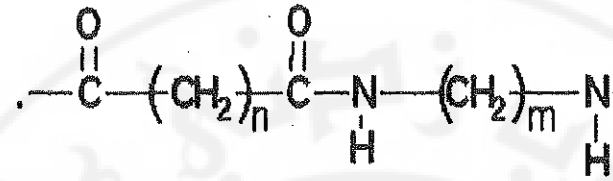
أولبيومير الريزول

أو بتشكيل الريزيت الذي له البنية الآتية :



4-9- تفاعلات الحصول على المركّبات البولي أميدية

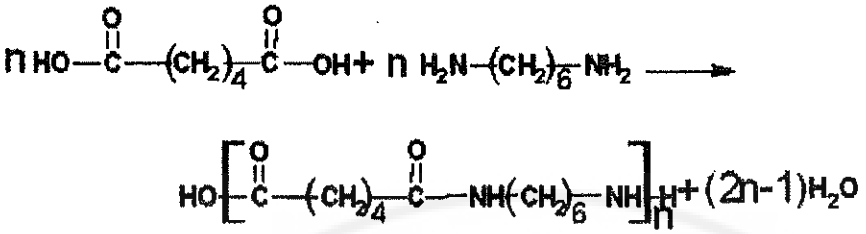
تُعدُّ البولي أميدات من الجزيئات الضخمة التي تحتوي في بنيتها على زمر أميدية مُتكرِّرة على طول السلسلة البوليميرية:



تُصنَّف البولي أميدات عادةً تبعاً لعدد ذرات الكربون في الأمين الثنائي (العدد الأول)، وفي الحمض ثنائي الوظيفة الكربونيلية (العدد الثاني). فمثلاً إنَّ ناتج التكاثف المتعدِّد للمركّب هكساميتيلين ثنائي الأمين مع حمض الأديبيك، يُسمى بولي أميد 6,6 (النايلون 6,6). أما بولي الأميدات التي تنتج من جرَّاء تفاعل التكاثف المتعدِّد للحموض الأمينية، أو من جرَّاء بلمرة اللا كتامات بفتح الحلقة، فتتمُّ الدلالة عليها بعدد واحد، أي بولي أميد 6 (النايلون 6).

يمكننا الحصول على البولي أميدات من خلال تفاعل التكاثف المتعدِّد للمركّبات ثنائية الوظيفة الأمينية مع كلوريدات بلاماءات الحموض ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية، وكذلك من خلال التكاثف المتعدِّد لـ: ω- الحموض الأمينية، وبلمرة اللاكتامات. يجري التكاثف المتعدِّد لمركّبات ثنائية الأمين مع كلوريدات بلاماءات الحموض في وسط من المحلول، أو على السطح الفاصل بين طورين غير مُتمازجين.

أما التكاثف المتعدِّد للحموض الأميني، وبلمرة اللاكتامات فتحصل في المصهور، وفق الآتي:

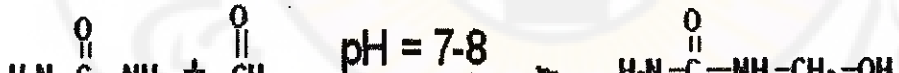


بولي الأميد 6،6 (النايلون 6،6)

$$NClOC\text{-}RCOCl+NH_2N\text{-}R'\text{-}NH_2\rightarrow$$
$$Cl\text{-}[OC\text{-}R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R'\text{-}NH]n\text{-}H+(2n\text{-}1)HCl$$

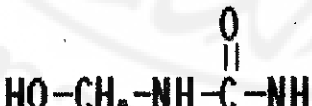
4-10- تفاعلات الحصول على مُركّبات الأوليغوميرات كاربامید- فورم ألدهيدية

تتشكّل نتيجةً للتكاثف المتعدّد للكاربامید مع الفورم ألدهيد نواتج مختلفة البنية الكيميائية، وذلك بحسب شروط إجراء التفاعل من حيث pH الوسط، درجة الحرارة، زمن التفاعل، والنسب المولية للمواد الأولية. فإذا كان الوسط مُعتدلاً أو قلوياً ضعيفاً، فإنه تتشكّل في عملية التكاثف نواتج أحادية وثنائية هيدروكسي ميتيل البولة، أي:



أحادي هيدروكسي ميتيل البولة

أو:



ثنائي هيدروكسي ميتي البولة

تتحوّل هذه النواتج من خلال متابعة عملية التكاثف المتعدّد، ومن خلال حذف الماء (elimination of water) إلى مُركّبات ذات وزن جزيئي ضخم، وسهلة الذوبان، ثمّ تتحوّل هذه المركّبات بعد ذلك بالتشابك إلى نواتج غير مُنحلّة (غير ذوابة). أما إذا تمّ تسخين الكارباميد مع الفورم ألدهيد في وسط مُعتدل أو حمضي ضعيف، فإنه تتشكّل نواتج هيدروفيلية hydrophilic، راتنجية القوام؛ تتحوّل بعد حذف الماء إلى نواتج غير مُنحلّة وغير قابلة للانصهار. يمكننا القول اختصاراً إنه عند تفاعل الكارباميد مع الفورم ألدهيد، نحصل على مزيج من بولي هيدروكسي ميتيل البولة، وبولي ميتيلين البولة ذي بنية خطية أو حلقية أو فراغية.

4-11- طرائق إجراء تفاعلات التكاثف المتعدّد

تجري تفاعلات التكاثف المتعدّد بعدّة طرائق مختلفة، هي:

1- التكاثف في الطور الصلب.

2- التكاثف في المصهور.

3- التكاثف في المحلول.

4- التكاثف في المستحلب

5- التكاثف على السطح الفاصل بين طورين غير مُتمازجين.

لا بدّ من التأكيد هنا على أنه إذا أردنا الحصول على وزن جزيئي مُرتفع، فمن الضرورة بمكان الحفاظ على النسب التكافؤية للمواد المتفاعلة، وتجنُّب حدوث تفاعلات ثانوية للزمر الوظيفية، وكذلك منع التفكُّك الحراري للبوليمير، وإخراج المنتجات البسيطة من وسط التفاعل.

4-11-1- التكاثف المتعدّد في الطور الصلب

يحصل التكاثف في الطور الصلب في الحالات التي تكون فيها درجة حرارة انصهار المونومير أو البوليمير أعلى من درجة حرارة التفكُّك لهما، أو عندما يكون من الصعوبة بمكان اختيار مُحلٍ (مُذيب) نستطيع إجراء التكاثف فيه. إذا كانت درجة حرارة انصهار المونومير أعلى من درجة حرارة تفكُّكه، فإنّ المرحلة الأولى من التفاعل تجري في جو من الغاز الخامل وعند درجة حرارة أخفض بـ: (10 إلى 20) درجة مئوية من درجة انصهار المونومير، ثمّ يجري التفاعل بعد ذلك عند درجة حرارة أخفض بـ: (20 إلى 50) درجة مئوية من درجة حرارة انصهار البوليمير.

ونظراً لأنّ انصهار وانحلال البوليمير يكون غالباً أصعب من انصهار وانحلال المونومير، فإنّ التفاعل يجري في المرحلة الأولى في مصهور المونومير، والمنتجات الأولى من تكاثفه التي تُسمَّى فوربولمير، تُبرَّد وتُطحن على شكل مسحوق ناعم يستمرُّ عليها التكاثف في درجة حرارة أقلّ من درجة حرارة انصهارها بـ: (10إلى 80).

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

4-11-2- التكاثف المتعدّد في المصهور

تُستخدم هذه الطريقة للحصول على عدد كبير من البوليميرات، مثل البولي أميدات والبولي استرات والبولي يوريتانات وغيرها. ولا بدّ لاستخدام هذه الطريقة من توافر عدّة شروط، أهمُّها:

1- ثبات كلٍ من المونومير والبوليمير حرارياً، لأنَّ عمليَّة التكاثف تجري تحت درجات حرارة مُرتفعة تتراوح ما بين 200 و 300 درجة مئوية. كما يجب أن يكون التسخين مُنتظماً في مزيج التفاعل.

2- يجب أن يجري العمل في جو خامل، مثل الآزوت، وذلك لمنع تأكسد البوليمير بأوكسجين الهواء عند تسخينه لدرجات حرارة مُرتفعة.

3- تحتاج عملية التكاثف زمناً طويلاً يصل إلى بضع ساعات.

4- يجب فصل الناتج الثانوي المنطلق في أثناء التكاثف المتعدِّد تحت ضغط مُنخفض؛ وذلك لتجنُّب التفاعل العكوس، والحصول على بوليمير ذي وزن جزيئي مُرتفع.

بعد انتهاء التكاثف المتعدِّد وتبريد الإناء، يتجمَّد البوليمير على شكل كتلة تأخذ شكل الإناء، ومن الصعوبة بمكان معالجة مثل هذه الكتل فيما بعد.

لذلك يجري سحب الكتلة على شكل شرائط، وطحنها بعد تبريدها، ويُستعمل المسحوق الناتج في صنع أشكال مختلفة من المواد البلاستيكية.

من مميِّزات هذه الطريقة ومحاسنها أنه لا توجد ضرورة لفصل المذيب عن البوليمير.

4-11-3- التكاثف المتعدِّد في المحلول

تُستخدم هذه الطريقة في أغلب الأحيان في الأبحاث العلميَّة، وخصوصاً عندما تكون المكوِّنات الأصلية والبوليمير غير ثابتة عند درجة حرارة الانصهار، كذلك عندما يتعذَّر إجراء التكاثف المتعدِّد في المصهور، وأهمُّ مُميِّزات هذه الطريقة هي الآتية:

1- يكون التسخين مُنتظماً، وذلك لأنّ المذيب يسمح بالتبادل الحراري بصورة جيّدة. 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 تنقية البوليمير؛ وذلك بتبخير المحلّ، وغسل البوليمير ثمّ تجفيفه، ولذلك تُعدُّ هذه الطريقة مُكلفةً، مُقارنةً بطريقة التكاثف المتعدّد في المصهور.

تؤدي طبيعة المحلّ دوراً وتأثيراً كبيرين على الوزن الجزيئي للبوليمير، حيث إنّ الوزن الجزيئي يرتفع إذا كان البوليمير ينحلُّ جيداً في المحلّ، والمواد البسيطة الناتجة عن التفاعل لا تنحلُّ فيه. يجب أن تكون درجة حرارة الغليان للمحلّ أقلّ من درجة حرارة المواد البسيطة الناتجة عن التفاعل. إضافةً إلى ذلك يجب أن يكون المحلُّ على درجة كبيرة من النظافة، بحيث لا يحتوي على أيّة مواد يمكن أن تتفاعل مع المونومير أو مع البوليمير. هذا وإنّ استخدام وسطاء يُمكّن من تخفيف درجة حرارة التفاعل، وكذلك الحيلولة دون حدوث العديد من التفاعلات الثانوية.

4-11-4- التكاثف المتعدّد في المستحلب

يجري التكاثف المتعدّد في المستحلب عادةً عندما يكون أحد المونوميرات قابلاً للانحلال في الماء، والآخر ينحلُّ في مُحلٍ عضوي يمتزج كلياً أو جزئياً في الماء، مثل حلقي الهكسان وتيتراهيدروفوران.

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

$$\alpha = [M_o]/[M] >> 1$$

حيث إنَّ:

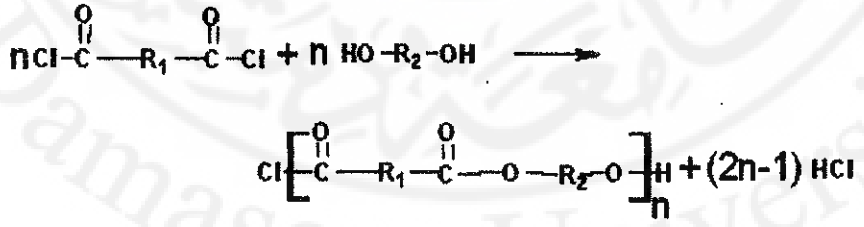
$[M_o]$: تركيز المونومير المنحلّ في المحِل العضوي (المذيب العضوي).

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

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

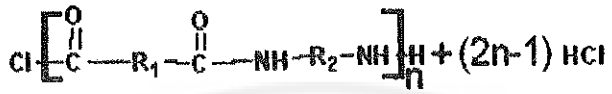
4-11-5- التكاثف المتعدِّد على السطح الفاصل بين طورين غير مُتمازجين

استُخدِمت هذه الطريقة على نطاق واسع في الآونة الأخيرة، للحصول على البوليميرات في المخبر وفي الصناعة. من أجل الحصول على البولي استرات والبولي أميدات يتمُّ في هذه الطريقة استبدال مُركَّبات الحموض الثنائية بمركَّبات كلور بلاماءات هذه الحموض، التي تتميَّز بقدرتها التفاعلية العالية، مُقارنةً بالقدرة التفاعلية للحموض الثنائية:



بولي الأستر

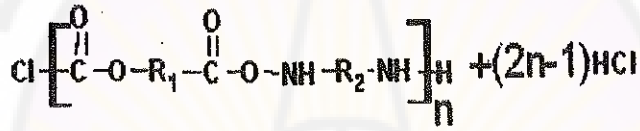




بولي الأميد

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





تجري عمليَّة البلمرة على السطح الفاصل بين السائلين غير المتمازجين؛ وبذلك فإنّ هذه الطريقة تُعدُّ غير مُتجانسة وغير عكوسة، وتتحدَّد سرعتها بسرعة انتشار المواد المتفاعلة إلى السطح الفاصل.

تتميَّز هذه الطريقة بالخصائص والمواصفات الآتية:

1- لا تحتاج إلى استعمال مواد نقيَّة.

2- تجري عمليَّة التكاثف بسرعة كبيرة في درجة حرارة الغرفة.

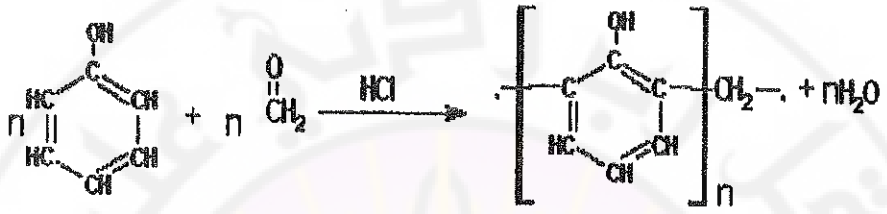
3- يمكن الحصول بهذه الطريقة على بوليميرات ذات أوزان جزيئية مُرتفعة، يصعب الوصول إليها بطرائق التكاثف الأخرى.

سنعرض فيما يلي بعض التجارب التي ستتوضَّح من خلالها عمليَّة البلمرة بالتكاثف المتعدِّد:

تجربة (4-1): تحضير النوفولاك بتكاثف الفينول مع الفورم ألدهيد في وسط حمضي

أ- مُقدّمة نظرية:

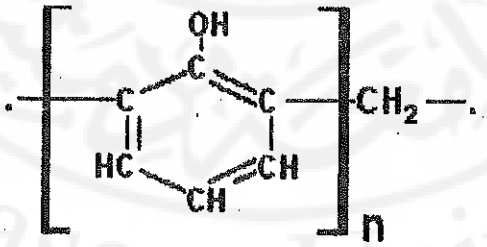
يجري هذا التفاعل وفق المعادلة الآتية:



الفورم ألدهيد الفينول

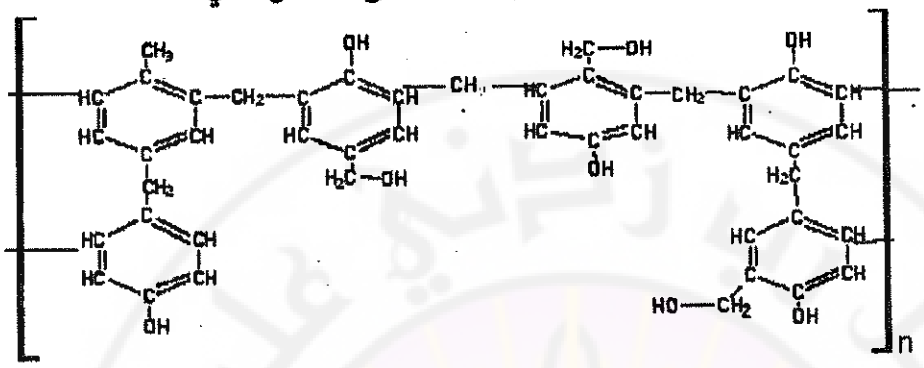
تتمُّ عمليَّة التكاثف المتعدِّد في هذا التفاعل بين الوظيفة الألدهيدية وإحدى هيدروجينات الحلقة العطرية ليعطي نوفولاك Novolac، إضافةً إلى ناتج ثانوي هو الماء.

يحدث هذا التفاعل وفق نسب مُختلفة، وذلك بحسب كميَّة المواد الأولية ونسبها في التفاعل. فإذا كانت نسبة عدد مولات الفينول إلى الفورم ألدهيد تساوي 0.64، فإننا نحصل على ناتج النوفلاك



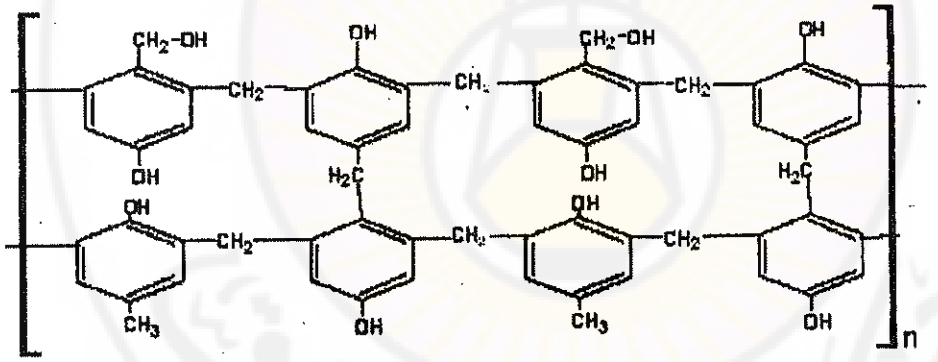
Novolac

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



Resitol

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



Resite

ب- المواد والأدوات اللازمة:

فينول (63,8g)، فورمالين ذو التركيز 40% (40g)، أي إنّ النسبة المولية للفينول إلى الفورمالين تساوي 6:7، حمض كلور الماء ذو الكثافة $1.19g/cm^3$، 1% كتلة الفينول، حوجلة كروية القعر ذات سعة 300

ميلي ليتر، مُزوَّدة بميزان حرارة ومُبرِّد عكوس وخلاط ميكانيكي، حمَّام مائي، جفنة خزفية، ورقة مُقوَّاة قياس 100×100mm، حمَّام زيتي.

جـ- الإجراء التجريبي:

يُحلُّ الفينول في الفورمالين في حوجلة التفاعل، ويُضاف حمض كلور الماء. يُشغَّل الخلاط، ثمَّ يُوضع الجهاز تحت ساحبة الغازات على الحمَّام المائي، ويُسخَّن 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 يستمرُّ بالحدوث دون الحاجة إلى التسخين. عندما ينتهي التفاعل الناشر للحرارة تُسخَّن حوجلة التفاعل ثانيةً على الحمَّام المائي الساخن، حتى يصبح المزيج طبقتين، هما الطبقة المائية العليا، وطبقة المتماثر السفلى.

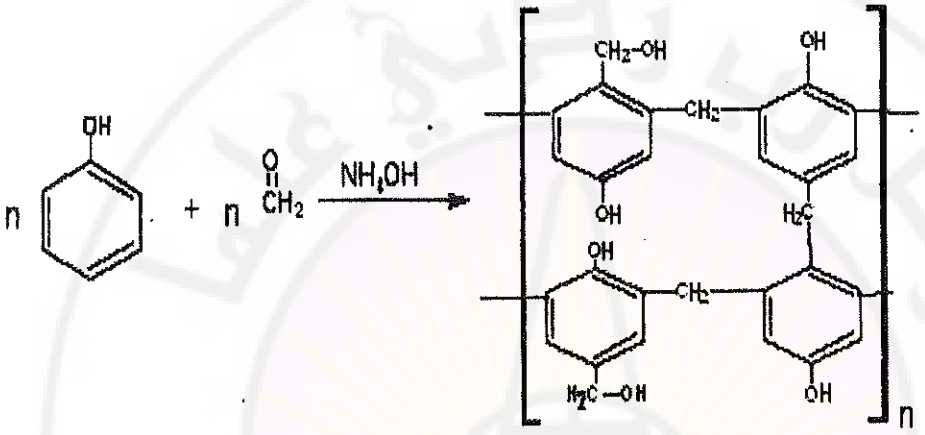
يُصبُّ محتوى حوجلة التفاعل في الجفنة الخزفية، وعندما تبرد الجفنة تُبان (تُرشَّح) الطبقة المائية، وتُسخَّن الطبقة السفلى على حمَّام زيتي أو حمَّام هوائي، وتُرفع درجة الحرارة حتى 200c. عند تشكيل مُنتج التكاثف تتشكَّل رغوة في البداية بسبب تبخُّر الماء الموجود في كتلة المتماثر. وعندما تبلغ درجة الحرارة 200c، يُصبُّ المنتج صمغي.القوام على الورقة المقوَّاة وتُترك لتبرد، فيتصلَّب المتماثر جزئياً، ويكون قابلاً للانحلال (الذوبان) في الغول الإيتيلي، ومزيج من الغول الإيتيلي والبنزن.

يتمُّ تحديد المردود الذي يساوي عادةً 95% من المردود المحسوب على أساس كميَّة الفينول المأخوذة للتفاعل، ويُحدَّد محتوى الفينول الحرِّ في النوفولاك المحضَّر.

تجربة (4-2): تحضير الريزول من الفينول والفورم ألدهيد بوجود هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH

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 و300 ميلي ليتر، مع مُبرِّد عكوس وخلاط ميكانيكي، حمَّام مائي، جفنة خزفية سعتها 250 ميلي ليتر، خزانة تجفيف.

جـ- الإجراء التجريبي:

1- يُحلُّ 26 غراماً من الفينول مع 25 غراماً، وذلك في المفاعل الموضَّح في الشكل (4-1)، ثمَّ يُضاف هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH ذو التركيز (25%) بنسبة (5%) من وزن الفينول المستخدم.

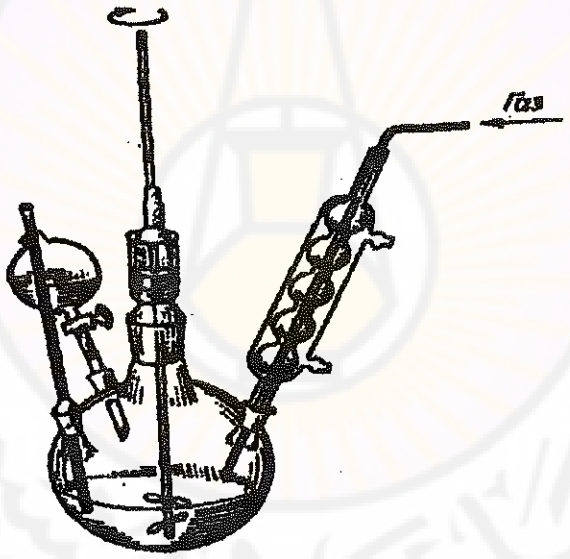
2- يُسخَّن المفاعل في حمَّام مائي مع وصل جهاز التبريد الراجع إلى درجة الحرارة ما بين $90^{\circ}c$ و $95^{\circ}c$، فيحصل تفاعل شديد ثمَّ يخمد.

3- يتمُّ الاستمرار في التسخين لمدَّة ساعتين على الأقلّ، حتى ينفصل المحلول إلى طبقتين؛ طبقة عليا مائية وطبقة سفلى مُؤلَّفة من مُنتج التكاثف الذي يتزايد حجمه بسرعة.

4- تُصبُّ محتويات المفاعل في جفنة خزفية، وتُبان الطبقة المائية (تُرشَّح بالإبانة)، ثمّ تُجفَّف عند درجة حرارة حوالى $100^{\circ}c$.

5- يُوزن الناتج ويُحسب المردود وتُوضع النتائج التي حصلنا عليها في جدول خاص بذلك.

6- تُسجَّل الملاحظات في دفتر العملي، وفي تقرير خاص بالتجربة أيضاً.



الشكل (4-1): جهاز تحضير الريزول من الفورم ألدهيد والفينول

تجربة (4-3): تحديد الخواص الانحلاليَّة للنواتج التي حصلنا عليها في التجربتين (4-1)و (4-2)

■ الإجراء التجريبي: يتمُّ إجراء التجربة كما يلي:

تُؤخذ عشر كؤوس صغيرة، سعة كلٍ منها 100 ميلي ليتر، وتُوضع في كـــلّ كأس قطعة صغيرة من البوليمير المدروس، ثمّ تُضاف إليها المحلات الآتية علـــى الترتيب:

1- ماء نقي مُقطّر H_2O

2- حمض كلور الماء HCl.

3- هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$.

4- الأسيتون CH_3COCH_3.

5- ثنائي إيتيل الإيتير $C_2H_5OC_2H_5$

6- رباعي كلور الكربون CCl_4

7- البنـــزن C_6C_6

8- الكلوروفورم $CHCl_3$

9- الغول الإيتيلي C_2H_5OH

يُذكر الانحلال ومدّته وتُنظّم النتائج التي يتمُّ الحصول عليها في جدول كالآتي:

الرقم	المحلّ / العيّنة	الماء	حمض كلـــور الماء	الإيتر	الأسيتون...الخ
-1					
-2					
-3					
-4					
-5					
.					
.					
.					

تجربة (4-4): تحضير النايلون 6،6 بتفاعلات التكـــاثف المتعـــدِّد لحمـــض الأدِيبيك وهكساميتيلين ثنائي الأميد.

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

ب- المواد والأدوات اللازمة:

حمض الأديبيك، هكساميتيلين ثنائي الأمين، غول إيتيلي، ماء مُقطَّـــر، غـــاز خامل، وعاء زجاجي (عدد ثلاثة)، قمع بوخنر، قمع تنقيط، حوجلة ثلاثيـــة الفوهات وذات سعة 100 ميلي ليتر مُزوَّدة بمحرِّك ميكانيكي، حوجلة ثلاثية الفوهات ذات سعة 250 ميلي ليتر، ميزان حرارة مُدرَّج حتى الدرجة 300c°، سخَّانة كهربائية (أو حـــمَّام زيتي)، زجاجة ساعة.

جـ- الخطوات الأساسية للتجربة:

1- الحصول على بولي هكساميتيلين ثنائي الأميد.

2- إجراء التكاثف المتعدِّد.

3- تحديد محتوى الزمر الأمينية والوزن الجزيئي للبوليمير.

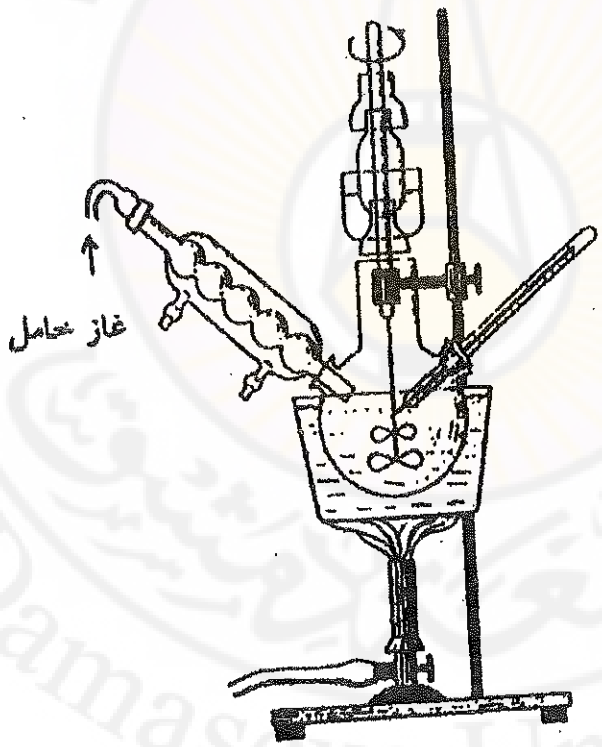
ب- الإجراء التجريبي:

1- تحضير النايلون 6،6:

يُذاب في وعاء زجاجي 21.9 غرام من حمض الأديبيك في 170 ميلي ليتر من الغول الإيتيلي. يُرشَّح المحلول على قمع بوخنر، ثمَّ يُصبُّ بعد ذلك في حوجلة ثلاثية الفوهات، سعتها 250 ميلي ليتر ومُزوَّدة بخلاط ميكانيكي. يُـــذاب في

الوقت نفسه 17.4 غرام من هكسامیتیلین ثنائي الأمين في مزيج مُكوَّن من 45 ميلي ليتر من الغول الإيتيلي و 16.5 ميلي ليتر من الماء المقطَّر.

يُرشَّح محلول ثنائي الأمين، ويُضاف بعدها بصورة تدريجية إلى محتويات الحوجلة خلال 15 دقيقة مع التحريك الشديد. يستمرُّ التحريك لمدَّة ساعتين عند درجة حرارة الغرفة، فيتشكَّل راسب يتمُّ عزله عن طريق الإبانة، ثمَّ الترشيح على قمع بوخنر، ويُغسل مرتين بالغول الإيتيلي، ويُترك لكي يجفَّ في الهواء (انظر الشكل 4-2).



الشكل (4-2): الجهاز المستخدم في تحضير النايلون 6،6 بطريقة التكاثف المتعدّد

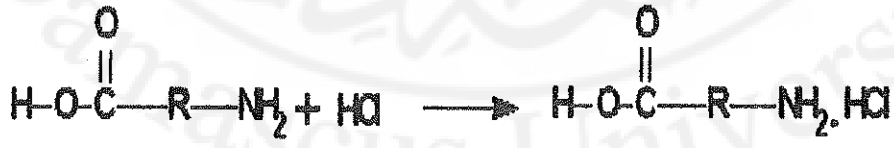
ملاحظة: إنّ المركّب الناتج الذي هو بولي هكساميتيلين ثنائي الأميد، عبارة عن مادة بلورية عديمة اللون، وذات درجة انصهار 183c°، ويُعرف بملح AH.

2- دراسة الخواص:

توضع في حوجلة ثلاثية الفوهات ومُستديرة القعر، سعتها 100 ميلي ليتر، 33 غراماً من ملح AH و 5 ميلي ليتر من الماء و 0.75 غرام من حمض الأديبيك الذي يقوم بدور المنظّم لطول السلسلة، ثمّ يُمرَّر غاز الآزوت عبر المحلول ويُسخَّن على حمّام زيتي حتى درجة الحرارة ما بين 250c° و 270c° درجة مئوية، مع التحريك المستمرّ ومتابعة إمرار غاز الآزوت عبر محتويات الحوجلة. يستمرُّ تفاعل التكاثف عند هذه الدرجة من الحرارة لمدّة أربع ساعات. بعد الانتهاء من عملية التكاثف المتعدّد يُصبُّ المصهور البوليميري في جفنة خزفية، ويؤخذ منه عيّنات من أجل تحديد كميّة الزمر الأمينية والوزن الجزيئي.

يجري تحديد كميّة الزمر الأمينية من خلال حساب العدد الأميني Ana، الذي يُعرَّف بأنه عدد الميلي غرامات من حمض كلور الماء HCl اللازمة للارتباط بالزمر الأمينية الموجودة في غرام واحد من البوليمير.

تعتمد طريقة تعيين العدد الأميني على إجراء التأثير المتبادل بين الحمض والزمر الأمينية الموجودة في البوليمير، ثمّ معايرة الحمض الفائض بوساطة القلوي:



غالباً ما تكون البولي أميدات غير مُنحلّة في المحلات (المذيبات) العضوية العادية؛ ولحدوث التفاعل السابق بصورة فعّالة يُصار إلى طحن البوليمير جيّداً إلى درجة نعومة عالية، لكي يصبح سهل التبلُّل.

من أجل تحقيق ذلك يُعاد ترسيب البوليمير قبل البدء بتحليله، من محلوله في الفينول أو الكريزول.

• طريقة التعيين:

يتمُّ طحن البوليمير ويُذاب في كميَّة من الكريزول تعادل 4-5 أمثال كميَّته، وذلك بالتسخين على حمَّام مائي. يُضاف إلى المحلول الساخن مع التحريك جرعات غير كبيرة من الغول الإيتيلي. ومن أجل ترسيب البوليمير بشكلٍ كامل، فإنه تُستخدم كميَّة من الغول تعادل ثلاثة أضعاف كمية الكريزول المستخدمة. تُبرَّد بعد ذلك محتويات الحوجلة، ويُرشَّح البولي أميد ثمَّ يُغسل بالغول الإيتيلي عدَّة مرات، وذلك من أجل طرد بقايا الكريزول، يُجفَّف بعدها في الفرن الكهربائي تحت ضغط مُنخفض، وعند درجة الحرارة من 30 إلى 40 درجة مئوية، ويُطحن جيّداً ثمَّ يُنخل.

يؤخذ في حوجلة مخروطية الشكل 0.2-0.5 غرام من البولي أميد، موزونة بدقَّة على ميزان حسَّاس، ويُضاف إليها 10-25 ميلي ليتر من محلول قلوي عياره 0.01N. بعد مرور ساعتين تُفصل المادة الصلبة بالترشيح على قمع بوخنر، وتجمع الرشاحة في أنبوب اختبار، ويُغسل البولي أميد وهو على قمع الترشيح بكميَّات غير كبيرة من الماء المقطَّر. تُنقل الرشاحة بعد ذلك مع ماء الغسل إلى

حوجلة (يبلغ حجم السائل حوالي 60 ميلي ليتر)، وتُضاف إليها قطرتان من برتقالي الميتيل، وتُعاير بوساطة محلول HCl عياره 0.01N.

يتمُّ بالمقابل إجراء التجربة الخالية، أي تتمُّ مُعايرة حوجلة أخرى لا تحتوي على البوليمير.

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)، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: حجم محلول حمض كلور الماء (0.01N) المستهلك لمعايرة عيِّنة البوليمير، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

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

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

g: وزن العيِّنة المدروسة من البولي أميد، مُقدَّراً بالغرام.

تجربة (4-5): تحضير مادة لاصقة على أساس مُتماثر الكرباميد فورم ألدهيد

أ- مُقدَّمة نظرية:

تُستخدم المتماثرات والأوليغوميرات على نطاق واسع لتحضير المواد اللاصقة على شكل محاليل مائية أو معاجين أو مساحيق، تُستخدم للصق الخشب على الساخن أو على البارد. يُضاف وسيط تقسية إلى المتماثر المستخدم للّصق،

وذلك بهدف تخفيض حرارة تقسية المادة اللاصقة، حيث يتمُّ نتيجةً لذلك الحصول على مادة لاصقة يمكن استعمالها باللصق على البارد.

كما تساعد إضافة بعض المواد، مثل كلور الأمونيوم وثلاثي كلور حمض الخلّ والحموض النفطية السلفونية (أي التي تحتوي على $-SO_3H$)،على تقسية المادّة اللاصقة على البارد.

تتفاعل هذه الأملاح في المحاليل المائية مع الفورم ألدهيد الحرّ (أي الذي لم يُساهم في عملية التماثر)، فتتحرَّر الحموض القوية، وهذا يؤدي إلى انخفاض قيمة الـ pH للمادة اللاصقة ويُسرِّع تقسيتها. فيما يلي معادلة التفاعل الذي يوضح ذلك:

$$4NH_4Cl + 6CH_2O \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 4HCl + 6H_2O$$

ب- المواد والأدوات اللازمة:

كرباميد، فورمالين (40%)، محلول هيدروكسيد الصوديوم (40%)، حوجلة كروية القعر وذات ثلاث فوهات وسعة 250 ميلي ليتراً؛ مُجهَّزة بمبرِّد عكوس وخلاط ميكانيكي وميزان حرارة، ومقياس pH، قمع لإدخال الكرباميد، أرلينة سعتها 250 ميلي ليتراً.

جـ- الإجراء التجريبي:

يُصبُّ 50 ميلي ليتراً من الفورمالين ذي التركيز (40%)، ويُضاف ميلي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي التركيز (40%).

يُشغَّل الخلاط ثمَّ يُضاف 25 غراماً من الكرباميد $H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ ، وذلك

بوساطة القمع إلى المزيج، ويُسخَّن مزيج التفاعل لمدَّة ساعتين عند درجة الحرارة ما بين 85 و 95c°.

تنخفض في أثناء العملية قيمة الـ pH حتى القيمة ما بين 6 و 7.

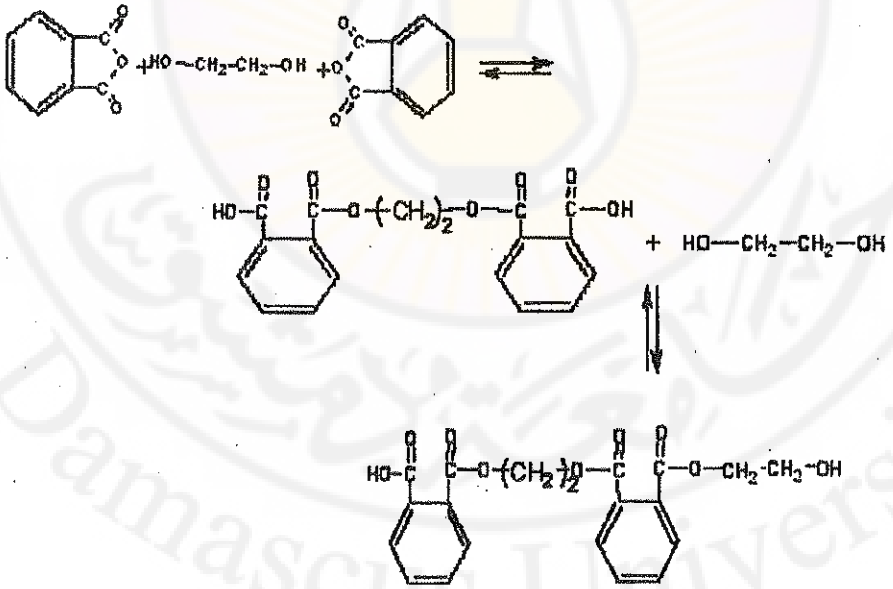
يُبرَّد المحلول الناتج ويوزن على ميزان عادي، ثمَّ يُمزج مع كلور الأمونيوم الجاف المأخوذ بمقدار (1%) وزناً من وزن محلول المادة اللاصقة.

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

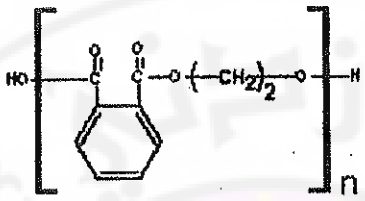
تجربة (4-6): تحضير مُتعدِّد إستر من بلاماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليكول

أ- معادلة التفاعل:

يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



وهكذا فإنّ الصيغة العامة لمتعدّد الإستر هي كالآتي:



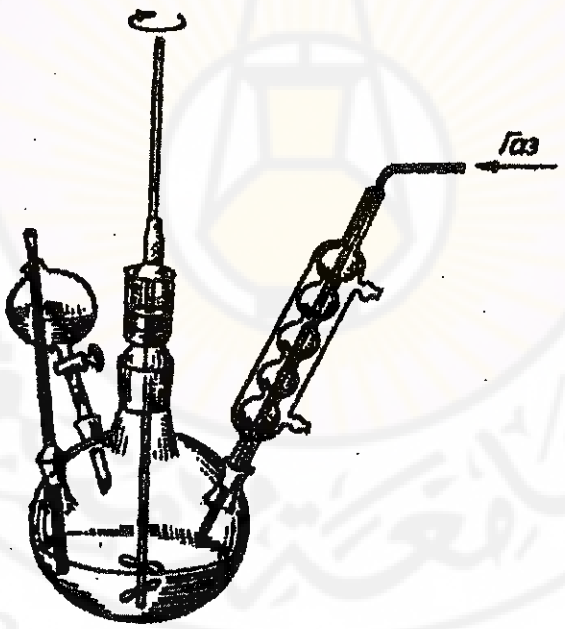
ب- المواد والأدوات اللازمة: بلاماء حمض الفتاليك، إيتيلين غليكول، حوجلة إجاصية الشكل وذات ثلاث فوهات، سعتها 250 ميلي ليتر؛ مُجهّزة بخلاط ميكانيكي وميزان حرارة ومُبرّد عكوس مُركّب على قمع بابو.

جـ- الإجراء التجريبي:

يوضع 37 غراماً من حمض الفتاليك و 15 غراماً من الإيتيلين غليكول في الحوجلة، ويُسخّن المزيج مع تشغيل المبرّد العكوس حتى درجة الحرارة 135c، ويُشغّل الخلاط على فترات مُتقطّعة وقصيرة، وتتوضّع صفائح التخليط على محورها ضمن كامل ارتفاع الحوجلة، وتعيد الصفائح العليا للخلاط الجزء المتصاعد من المواد المتفاعلة إلى مزيج التفاعل. بعد مضي ساعة أو ساعة ونصف على بداية التسخين يتحوّل مزيج التفاعل إلى سائل صمغي مُتجانس غير قابل للتبلور. بعد ذلك تُرفع درجة حرارة التسخين تدريجياً حتى 180c، وتُثبّت عند هذا المستوى حتى نهاية التفاعل الذي يستغرق حوالى أربع ساعات تقريباً، ويتحوّل السائل الصمغي المتجانس مع التسخين تدريجياً إلى صمغ لزج يتصلّب عند التبريد.

تؤخذ قبل ساعة تقريباً من نهاية التفاعل، وعلى فترات مُتقطّعة غير كبيرة، عيِّنات من المزيج بوساطة قضيب زجاجي وتوضع على ورقة مُقوّاة (كرتون مُقوّى). فإذا تصلّبت بعد تبريدها، فإنّ التفاعل يُعدُّ عندئذ مُنتهياً. يوقف التسخين ويُفرَّغ المصهور الساخن من الحوجلة على ورقة مُقوّاة ويُترك ليبرد. إنّ المنتج هو كتلة صمغية صلبة تذوب جيداً في المذيبات العضوية، وهي عبارة عن مزيج من الأوليغوميرات (والتي هي مُتماثرات ذات درجة بلمرة مُنخفضة) منخفضة الوزن الجزيئي.

يُبيِّن الشكل (4-3) الجهاز المستخدم في تحضير مُتعدِّد إستر من بلا ماء حمض الفتاليك والإيتيلن غليكول.



الشكل (4-3): الجهاز المستخدم في تحضير مُتعدِّد إستر من بلاء ماء حمض الفتاليك والإيتيلين غليكول

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

أ- الغاية من التجربة:

إجراء عملية التكاثف المتعدّد ودراسة تأثير درجات الحرارة في سرعة التكاثف المتعدّد، وتعيين طاقة تنشيط عملية التكاثف المتعدّد.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

حمض الأديبيك، ثنائي إيتيلين غليكول، بارا - تولوين حمض السلفونيك، كلوروفورم، غول إيتيلي، محلول البوتاس الغولي (عياره 0.1N)، فينول فتاليئين، حوجلة رباعية الأعناق ذات سعة 100 ميلي ليتر مُزوَّدة بمحرّك ميكانيكي، مقياس حرارة مُدرَّج حتى 200c، مُبرِّد عكوس، أنبوب إدخال الغاز الخامل، أوعية زجاجية، دورق إيرلنماير سعته 100 ميلي ليتر، إجاصة مطاطية مُزوَّدة بأنبوب شعري بطول 20 سنتمتراً.

جـ- الخطوات الرئيسية للتجربة:

1- إجراء عملية التكاثف المتعدّد لحمض الأديبيك وثنائي إيتيلين غليكول عند درجات حرارة مختلفة.

2- تعيين تركيز المواد المتفاعلة في عيّنات المزيج المتفاعل.

3- رسم المنحنيات الحركية لعملية التكاثف المتعدّد.

4- تعيين طاقة تنشيط التكاثف المتعدّد.

د- الإجراء التجريبي:

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

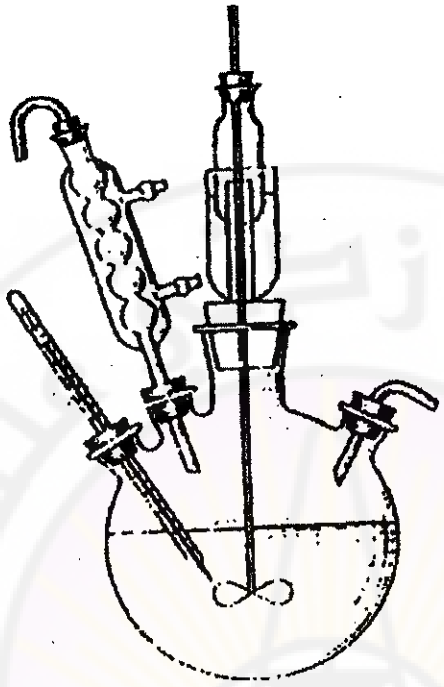
يوضع في حوجلة التفاعل المبيَّنة في 9.5 ميلي ليتر من ثنائي إيتيلين غليكول، 14.6 غرام من حمض الأديبيك و 0.152 غرام من بارا- تولولين، حمض السلفونيك. توضع الحوجلة على حمَّام زيتي مُسخَّن مُسبقاً عند درجة الحرارة 150c°، ثمَّ يُمرَّر غاز الآزوت من إحدى فتحات الحوجلة.

أما الفتحة التي يخترقها ميزان الحرارة فيتمُّ عن طريقها أخذ العيِّنات البوليميرية. تؤخذ خلال فترات زمنية مُعيَّنة وطيلة فترة إجراء التفاعل عيِّنات من المزيج المتفاعل من أجل المعايرة وتعيين كميَّة القلوي اللازمة لذلك.

تؤخذ العيِّنة الأولى بعد 45 دقيقة من بدء التفاعل، ثمَّ تؤخذ بعد ذلك العيِّنات كلّ 15 دقيقة، وذلك طيلة فترة استمرار التفاعل الذي يستغرق ساعتين ونصف الساعة. يتمُّ إجراء تفاعل التكاثف بالأسلوب السابق عند درجات الحرارة: 160c°، 170c°، 180c°.

يوقف التحريك في كلّ مرَّة في أثناء أخذ العيِّنة بوساطة الأنبوب الشعري الزجاجي، وفي كلّ مرَّة يتمُّ أخذ حوالى ميلي ليتر واحد (1ml) من العيِّنة البوليميرية وتوضع في دورق إيرلنماير موزون بدقّة. تُبرَّد العيِّنة بالهواء الطلق وتُوزن مرَّةً أخرى من أجل معرفة وزن العيِّنة، ثمَّ يُضاف إليها 10 ميلي ليتر من الكلوروفورم و 10 ميلي ليتر من الغول الإيتيلي، ثمَّ يُصار إلى رجِّ دورق الإيرلنماير حتى ذوبان العيِّنة البوليميرية. يُعاير المزيج بوساطة محلول من البوتاس الغولي ذي العيار (0.1N)، بوجود الفينول فتاليئين.

يُبيِّن الشكل (4-4) جهاز إجراء التكاثف المتعدِّد



الشكل (4-4): جهاز إجراء التكاثف المتعدّد

2- النتائج والحسابات:

تُستخدم في عمليَّة التكاثف المتعدّد لحمض الأديبيك وثنائي إيتيلين غليكـــول المعادلة الآتية من أجل حساب الكميَّة،1/1-P وهي:

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

حيث إنَّ:

W- هي كتلة العيِّنة، مُقدَّرةً بالغرام.

b- عدد مولات الأساس اللازمة لمعايرة هذه العيِّنة.

يمكننا من خلال تعيين قيم b خلال أزمنة مختلفة من بدء التفاعل ومعرفة قـــيم W، حساب قيم 1/1-P وفقاً للمعادلة السابقة (4-10)، كما يمكننا بعد ذلك

دراسة تغيُّر الدرجة المتوسِّطة للتكاثف المتعدِّد $\bar{P}n$ مع الزمن، وفقاً للمعادلة (4-8). إضافةً إلى ذلك يمكننا من خلال إنشاء الخطِّ البياني المعبِّر عن العلاقة بين 1/1-P والزمن، تعيين قيمة ثابت سرعة التفاعل وفقاً لمعادلة (4-9)، وذلك من ميل الخط المستقيم الناتج والذي يساوي C_oK، حيث إنَّ C_o هو التركيز الابتدائي للزمر المتفاعلة، مُقدَّراً بالمول في الليتر (mole/l).

يتمُّ تعيين أربع قيم لثابت السرعة، توافق أربع درجات حرارة، كما يتمُّ إنشاء الخطِّ البياني المعبِّر عن العلاقة ما بين Log k و1/T ، فيكون وفقاً للمعادلة (4-2) ميل المستقيم الناتج مُساوياً E/R ، حيث إنَّ E هي طاقة تنشيط عملية التكاثف المتعدِّد.

****

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الخامس

بنية البوليميرات والحالات الفيزيائية لها

Stucture of polymers and physical states

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

بنية البوليميرات والحالات الفيزيائية لها
Stucture of polymers and physical states

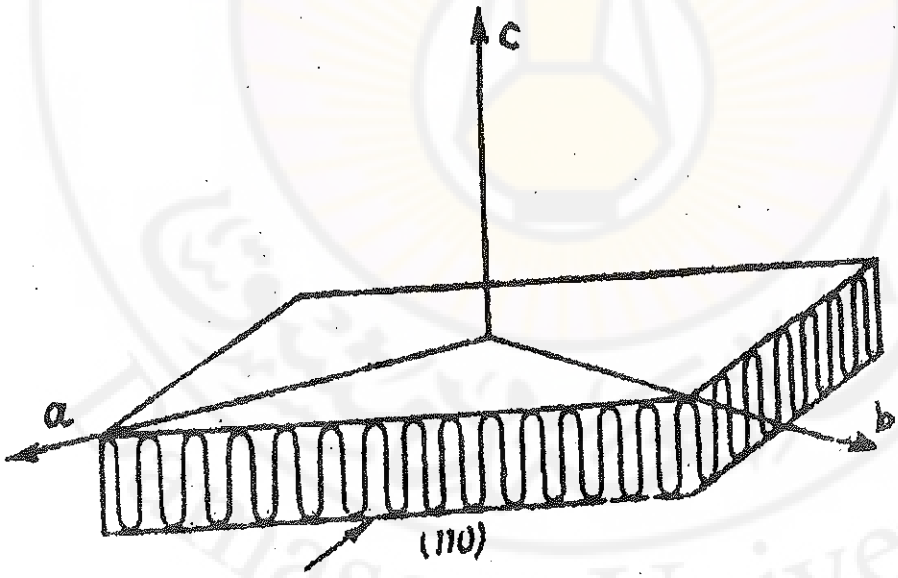
5-1- البنية فوق الجزيئية للبوليميرات

إنّ التركيب الكيميائي والشكل الهندسي والفراغي، إضافةً إلى التوضُّع العياني للجزيئات البوليميرية وعناصرها، أي النظام فوق الجزيئي، تحدِّد الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليميرات. يجري في هذا المجال استعمال مُصطلح أو عبارة فوق الجزيئية للبوليميرات، ونعني بذلك طريقة أو كيفية توضُّع الجزيئات البوليميرية في عناصر أو تجمُّعات (aggregates) أكبر قياساً من حلقات البوليمير بعدَّة مرات. توجد البوليميرات تبعاً لدرجة انتظام توضُّع جزيئاتها البوليميرية في حالتين، هما الحالة البلورية Crystalline، و الحالة عديمة الشكل amorphous. يعتمد الشكل البلوري للبنى البوليميرية على شروط عملية البلورة، وهي درجة حرارة التبلور، المعالجة الحرارية المسبقة، وجود شوائب وغيرها. تتَّصف البلورات البوليميرية بكونها مبنيةً من سلاسل مطويَّة، وعند التبلور بآلية الانطواء تتشكَّل الوحدة البنيوية التي تُسمَّى الصفيحة، وهي مبنية من أجزاء من الجزيئات البوليميرية مُتوضِّعة، بحيث تتوازى مع بعضها وتنثني بزاوية مقدارها درجة 180 عدَّة مرات (انظر الشكل 5-1).

تتشكَّل البلورات الصفيحية عند التبلور البطيء من المحاليل الممدَّدة للبوليميرات، ويؤدي التوضُّع المتنوِّع للصفائح إلى أشكال بنيوية مُتعدِّدة للبوليميرات البلورية.

يوجد شكل بلوري مُتولّد من البلورات الصفيحية؛ يُسمَّى البلورات الليفية. تتميَّز هذه البلورات بالفرق الكبير ما بين طولها ومقطعها، وتنشأ في شروط مناسبة لنموٍّ أحد أوجه البلورة، كسرعة تبخُّر المذيب مثلاً.

عند تبلور البوليميرات من محاليلها المركّزة أو مصهوراتها فوق المبرِّد، تتشكّل البلورات المتعدِّدة الكروية **spherolites**، وهي الشكل الأكثر انتشاراً من البنى فوق الجزيئية للبوليميرات. تتراوح قياسات البلورات المتعدِّدة الكروية بين عدَّة ميكرونات وعدَّة ميليمترات، وهي مبنيةٌ من العديد من البلورات الصفيحية العادية أو الليفية، التي تنمو من مركز واحد هو مركز التبلور، وتفصل البلورات الصفيحية عن بعضها طبقاتٌ من البوليمير عديم الشكل أو (اللاشكلي)، وترتبط مع بعضها بجزيئات بوليميرية انتقالية.



الشكل (5-1): مُخطّط للبنية الأولية الصفيحية

تختلف البنى عديمة الشكل بصورة كبيرة عن البنى البلورية، فالنوع الأبسط من البنى في البوليميرات غير الشكلية ذات السلاسل اللّينة، هي البنى المسمَّاة بنىً كبيبة **globular**، المكوَّنة من جزيئة أو عدَّة جزيئات بوليميرية مُلتفّة مع نفسها، لتشكّل جُسيمات كروية.

تتعلّق إمكانية التفاف الجزيئات البوليميرية على نفسها لتشكيل الكبة، بليونة هذه السلاسل، وبهيمنة قوى الفعل المتبادل ما بين الجزيئات **intermolecular**، وعلى الفعل المتبادل داخل الجزيئي.

تلتحم الكبب مع بعضها في المخاليل المركّزة، مُشكّلةً كبباً مُتعدِّدة، أو تنفتح عند درجة حرارة وليونة مناسبتين، لتشكّل بنىً خطية.

لا بدَّ في هذا السياق من الحديث عن نظرية البنية الحزمية حول البنية فوق الجزيئية للبوليميرات غير الشكلية التي ترى أنَّ الجزيئات البوليميرية السلسلية، حتى في البنى غير البلورية، تتراصف بانتظام مُعيَّن على شكل حزم **packets**، حيث إنَّ الأجزاء المتجاورة من الجزيئات البوليميرية تتوضّع بصورة متناسقة بقدر الإمكان، لكي تصبح متوازية مع بعضها. ولا بدَّ هنا من التأكيد على أنَّ حزمة الجزيئات البوليميرية في البوليميرات غير البلورية ليست جُسيماً مُستقلاً، وإنما تتشكّل نتيجةً للحركة الحرارية العشوائية للجزيئات السلسلية، التي تتبادل الفعل فيما بينها، لذلك تكون الحزمة ذات طبيعة تجميعية **fluctuational**، تظهر وتتلاشى وفقاً لقوانين الصدفة. غير أنَّ مدَّة الحياة المتوسِّطة للحزمة البوليميرية، يمكن أن تكون كبيرة جداً، وذلك بسبب طول هذه الجزيئات وضعف حركتها. عند انخفاض درجة الحرارة، فإنَّ مدَّة

الحياة المتوسِّطة للحزم البوليميرية تزداد، فإذا كانت جزيئات البوليمير ذات تكوين مُنتظم، فإنه من الممكن انتظام البنية بصورة أكبر، حيث تنتظم هذه الحزم لتشكّل صفائح تُعدُّ الوحدة الأساسية في البوليميرات البلورية.

2-5- الحالات الفيزيائية والطورية للبوليميرات

تتّصف البوليميرات عموماً بحالتين طوريتين، هما الحالة البلورية والحالة عديمة الشكل (اللاشكلية). تتميَّز الحالة البلورية للبوليميرات بوجود أماكن (مناطق) zones ذات نظام ثلاثي الأبعاد بعيد المدى في توضُّع الذرات والجزيئات.

إنّ أبعاد هذه المناطق، التي هي عبارة عن البلورات الأولية تكون أكبر من أبعاد الحلقات البوليميرية بمئات المرّات، وأصغر من طول الجزيئة البوليميرية المفتوحة، إذ إنّ السلسلة البوليميرية نفسها يمكن أن تمرَّ من خلال عدَّة مناطق بلورية، ولا يشمل الطور البلوري في البوليميرات الحجم كلّه، إذ تتراوح درجة البلورة عادةً ما بين 20% و 80%.

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

أما الحالة اللاشكلية فتتميَّز بوجود مناطق ذات نظام قصير المدى في توضُّع الحلقات. يمكن للبوليميرات اللاشكلية، تبعاً لدرجة الحرارة أن توجد في ثلاث حالات فيزيائية، هي:

1- الحالة الزجاجية.

2- حالة المرونة العالية.

3- الحالة اللزجة السيَّالة.

تحدث في الحالة الزجاجية حركة اهتزازية للذرات ومجموعات الذرات المشكّلة للجزيئة البوليميرية حول أوضاع توازنها، وهي حالة لا شكلية صلبة وقليلة المرونة والليونة. تتميَّز حالة المرونة العالية بتحرُّك قطاعات من السلاسل البوليميرية، إلا أنَّ حركة الجزيئات البوليميرية كوحدات حركية مُستقلَّة غير ممكنة في هذه الحالة.

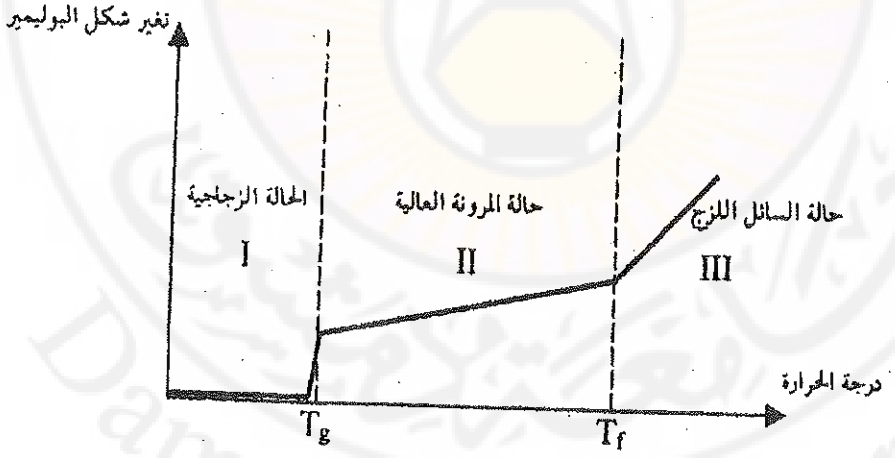
عند تأثير قوى على البوليمير الكائن في حالة المرونة العالية، فإنه من الممكن أن تتطوَّر فيه تشوُّهات عالية المرونة، وكبيرة جداً قد تصل إلى 600%، ولا تتَّصف بخاصيَّة المرونة العالية سوى البوليميرات.

أما في الحالة اللزجة السيَّالة فتحصل حركة حرارية عنيفة للحلقات والقطاعات، وللسلسلة كلِّها كوحدة مُتكاملة، ويكون البوليمير في هذه الحالة قادراً على الجريان تحت تأثير الإجهادات المطبَّقة عليه.

يمكن للبوليمير اللاشكلي عندما يتمُّ تسخينه أو تبريده، الانتقال من حالة فيزيائية مُعيَّنة إلى حالة فيزيائية أخرى. فمثلاً يمكن للبولي إيزوبوتيلين الذي يوجد عند درجة حرارة الغرفة في حالة المرونة، التحوُّل عند تسخينه إلى الحالة اللزجة السيَّالة، أما عندما يبرد فإنه يتحوَّل إلى الحالة الزجاجية.

تُستخدم معايير بنيوية وترموديناميكية من أجل تعيين الحالات الطورية، وانتقال البوليمير من حالة مُعيَّنة إلى حالة أخرى. تعتمد المعايير البنيوية على تقويم تغيُّر بنية البوليمير على المستوى الجزيئي، باستخدام طرائق تدرس انعراج الأشعَّة السينية أو الإلكترونات في البنية. أما المعايير الترموديناميكية، فتعتمد على تقويم التغيُّرات في الصفات الترموديناميكية من خلال استخدام طريقة قياس

الحجم النوعي، وطريقة قياس الحرارة، والتحليل التفاضلي الحراري، وغيرها من الطرائق. أما من أجل تعيين الحالات الفيزيائية للبوليميرات، فإنه غالباً ما يجري استخدام الطريقة الميكانيكية- الحرارية، حيث تُعنى هذه الطريقة بدراسة علاقة الخواص الميكانيكية للبوليميرات بدرجة الحرارة، وربط المتغيِّرات الأساسية للمنحني الميكانيكي- الحراري ببنية البوليمير. وبهذه الطريقة نستطيع تعيين درجة حرارة التبلور والانصهار ودرجة حرارة بداية التفكُّك الكيميائي. كما يمكننا تعيين مجال وجود الحالة الزجاجية، وحالة المرونة العالية، والحالة اللزجة السيَّالة، إضافةً إلى تفسير وتوضيح قدرة البوليمير على الدخول في التحوُّلات الكيميائية المختلفة، وتأثير المواد الملدِّنة والمالئة على خواص التقنية. يُوضِّح الشكل (5-2) الحالات الثلاث، أي الحالة الزجاجيَّة و حالة المرونة المرونة العالية وحالة السائل اللزِج.



الشكل (5-2): المنحني الميكانيكي الحراري للبوليميرات الخطية ذات البنية الزجاجية

يتألف هذا المنحني البياني من ثلاثة أقسام توافق الحالات الفيزيائية للبوليمير، ففي القسم الأول يكون البوليمير في الحالة الزجاجية، ويمتاز هذا القسم بعدم تغيُّر شكل البوليمير تقريباً. أما في القسم الثاني فيكون البوليمير في حالة المرونة العالية التي تتميَّز بقابليَّة البوليمير لتغيير شكله بصورة كبيرة، واستعادة الشكل الأول بعد زوال القوة المؤثِّرة. عند رفع درجة الحرارة كثيراً تسهل حركة السلاسل الجزيئية ككل، ويتحوَّل البوليمير من حالة المرونة العالية إلى الحالة اللزجة السيَّالة التي توافق القسم الثالث من المنحني. نلاحظ في الخطِّ البياني أنَّ انتقال البوليمير من حالة إلى أخرى لا يتمُّ في درجة حرارة مُعيَّنة، وإنما في مجال من درجات الحرارة، وتُعدُّ درجة الحرارة الوسطى في هذا المجال درجة التحوُّل، ومنه فإنَّ:

- درجة التزجُّج Tg: هي درجة الحرارة التي يتحوَّل عندها البوليمير من الحالة الزجاجية إلى حالة المرونة العالية أو العكس.
- درجة السيولة Tf: هي درجة الحرارة التي يتحوَّل عندها البوليمير من حالة المرونة العالية إلى الحالة اللزجة السيَّالة أو العكس.

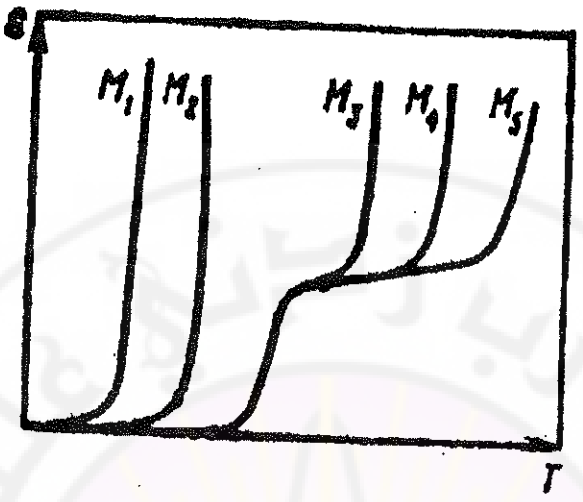
5-3- تأثير الوزن الجزيئي للبوليمير على درجة الجريان (السيولة)

يمكن لأعضاء الفصيلة البوليميرية للبوليميرات اللاشكلية ذات الوزن الجزيئي الصغير أن توجد في حالتين فيزيائيتين فقط، هما الحالة الزجاجية والحالة السائلة، وتتطابق بالنسبة لها درجة التزجُّج ودرجة الجريان، وتزداد عند انتقالها من الحالة الزجاجية إلى الحالة السائلة، قابلية التشوُّه بصورة حادَّة. يحدث انتقال المنحني الميكانيكي – الحراري عند زيادة الوزن الجزيئي للبوليمير باتجاه

درجات الحرارة الأعلى، وترتفع بذلك درجة التزجُّج. وابتداءً من وزن جزيئي مُعيَّن تتمايز درجتا التزجُّج والجريان عن بعضهما وتظهر على المنحني ثلاثة أجزاء. مع زيادة الوزن الجزيئي تبقى درجة التزجُّج ثابتة، أما درجة الجريان فتستمرُّ بالتزايد (الشكل 5-3).

إنَّ ثبات درجة التزجُّج بازدياد الوزن الجزيئي يرجع إلى كون الانتقال إلى حالة المرونة العالية مُرتبطاً بانفتاح الجزيئات البوليميرية الملتفَّة، أي بحركة القطاعات. ولما كان الطول المتوسِّط للقطاع ثابتاً من أجل البوليمير، فإنَّ انفتاح الجزيئات لا يتعلَّق بالوزن الجزيئي للبوليمير ما دام الوزن الجزيئي للبوليمير أكبر من الوزن الجزيئي المتوسِّط للقطاع. أما ازدياد درجة الجريان مع ازدياد الوزن الجزيئي فيرجع إلى كون الانتقال إلى الحالة اللزجة السيَّالة مُرتبطاً بحركة الجزيئات البوليميرية كوحدة كاملة بالنسبة لبعضها بعضاً، علماً أنَّ حركتها بهذا الشكل تعتمد على الوزن الجزيئي.

مع التزايد المستمرِّ للوزن الجزيئي للبوليمير يزداد الفرق ما بين درجة الجريان ودرجة التزجُّج، والذي يُعبِّر عن المجال الحراري للمرونة العالية. يعتمد طول القطاع -كما أسلفنا- على ليونة السلاسل البوليميرية، لذلك يعتمد الوزن الجزيئي الذي يبدأ عنده تمايز درجة التزجُّج ودرجة الجريان، على ليونة السلاسل، حيث إنه كلَّما كانت السلاسل أكثر صلابةً كان الوزن الجزيئي الموافق أكبر. فمثلاً في حالة البولي إيزوبوتيلين (الليِّن) 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 بوليميرية واحدة تبعاً لازدياد الوزن الجزيئي

تتميَّز البوليميرات ذات البنية اللدِّنة بقيم مُنخفضة فيما يتعلّق بدرجة التزجُّج، وبقيم عالية لدرجة الجريان، أي إنَّ المجال الحراري للمرونة العالية يكون واسعاً، حيث يتراوح ما بين 70 و 200 درجة مئوية. أما البوليميرات الأكثر صلابةً، فتتميَّز بقيم عالية لدرجة التزجج، وبمجال غير كبير للمرونة العالية (من 100 حتى 160 درجة مئوية). أما البوليميرات الصلبة جداً، فتكون درجة التزجُّج فيها عالية جداً، والفرق ما بين درجة الجريان ودرجة التزجُّج يكون صغيراً، بحيث يمكن القول إنها لا تُبدي خواص المرونة العالية حتى في درجات الحرارة العالية، وفي هذه الحالة يتمُّ الحديث عن تليُّن خواص البوليمير، أي تحوُّل البوليمير من الحالة الزجاجية إلى الحالة اللزجة السيَّالة بصورة مباشرة.

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

• طريقة العمل:

لإجراء التجربة يُصار إلى تحضير عيِّنات من صفائح البوليمير الملدّن، ثمَّ اختبار هذه العيِّنات بهدف الحصول على المنحنيات الميكانيكية- الحرارية، وذلك باستخدام آلة قاطعة بالضغط، كالتي تُستخدم في ثقب السدادات المطاطيَّة، من أجل اقتطاع صفائح اسطوانية يتراوح قطرها ما بين 5 mm و 6 mm.

يتمُّ استخدام عيِّنات مُلدّنة بإحدى المادتين التاليتين:

1- ثنائي بوتيل فتالات DBP

2- ثنائي أوكتيل فتالات DOP

بحيث تكون كميَّة المادة الملدّنة في العيِّنات على النحوِ الآتي: 5، 10، 20، 30، 40، 50، 60، 80 وحدة وزنية لكلّ 100 وحدة وزنية من بولي كلور الفينيل.

يتمُّ إنشاء المخطَّطات البيانية التي تُعبِّر عن علاقة درجة التزجُّج ودرجة الجريان بكميَّة الملدّن. واستناداً إلى النتائج المستحصلة من التجربة يتمُّ توضيح تأثير المادة الملدّنة على درجات حرارة التحوُّلات الفيزيائية للبوليمير المدروس.

تجربة (5-2): تحديد درجة التزجُّج والجريان للبوليمير

• طريقة العمل:

يتمُّ أخذ صفائح من البوليمير المدروس، تتراوح سماكتها ما بين 2mm و 3mm، ويُحضَّر منها بضع عيِّنات من أجل دراستها واختبارها، وذلك

باستخدام قاطعة بالضغط، من أجل اقتطاع صفائح اسطوانية الشكل، يتراوح قطرها ما بين 5mm و 6mm.

تُثبَّت العيِّنة المدروسة في اللاقط الموجود في الجهاز المستخدم، وذلك للحصول على المنحنيات الميكانيكية- الحرارية. يُستخدم هذا الجهاز لاختبار تشوُّه العيِّنة المدروسة بالشدِّ، وهو مُزوَّد بمسخِّن وراسم ذاتي. يُصار إلى رفع درجة الحرارة خلال التجربة بمعدَّل 3c° درجة مئوية في الدقيقة الواحدة، حتى الوصول إلى درجة حرارة ما بين 200c° و 220c° درجة مئوية في حالة اللدائن المتصلِّبة حرارياً، وإلى درجة الحرارة ما بين 200 و 300c° درجة مئوية في حالة اللدائن المتليِّنة حرارياً. يُقفل الجهاز ويُبرَّد المسخِّن عند بلوغ درجة الحرارة النهائية.

تُعيَّن على المنحني الميكانيكي الحراري المرسوم على ورقة الراسم درجات حرارة التحوُّلات الفيزيائية للبوليمير، التي هي عبارة عن درجة التزجُّج Tg، ودرجة الجريان (السيولة) Tf، ودرجة الانصهار Tm.

تُحدَّد درجتا التزجُّج Tg والجريان Tf كنقطتي تقاطع المماسين لفرعي المنحني الموافقين.

****

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل السادس

التحوُّلات الكيميائية للبوليميرات

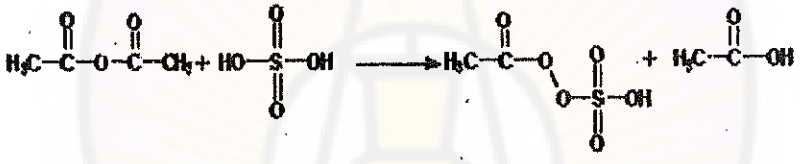
Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

التحوُّلات الكيميائية للبوليميرات

6-1- مُقدَّمة

تُعدَّ كيمياء تعديل البوليميرات في الوقت الحاضر من أهمِّ الفروع الخاصة بالبوليميرات، فهي تسمح بتغيير خواص البوليميرات ومجال استخدامها، حيث إنه من خلال تعديل البوليميرات أصبح عددها كبيراً جداً، فمنذ القديم عُرِفت البوليميرات الطبيعية، كالسيللوز والنشاء والبروتينات. لذلك تركَّزت الدراسة في البداية على التحوُّلات الكيميائية لهذه البوليميرات، فبوساطة تحوُّلات السيللوز تمَّ الحصول على أسيتات السيللوز، ونترات السيللوز، وإيتيرات السيللوز، التي لها استخدامات واسعة في الصناعة:

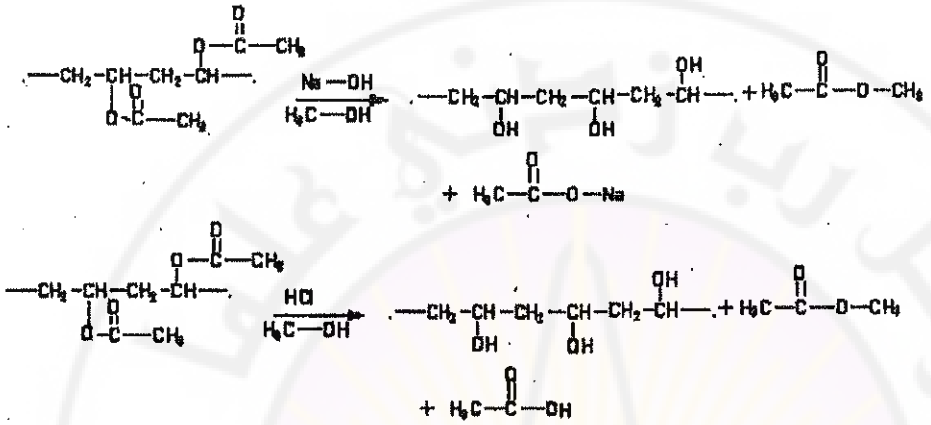


$$[C_6H_7O_2(CH_3)_3]_n + 3nCH_3COOSO_3H \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nH_2SO_4$$

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{HNO_3} [C_6H_8O_3(ONO_2)_2]_n + H_2O$$

ثمَّ ظهرت البوليميرات الصناعية **Plastics**، حيث وجِد أنَّ بعضها لا يمكن الحصول عليه مباشرةً من المونوميرات الموافقة بسبب عدم ثباتها، وكمثالٍ على ذلك نذكر بولي الفول الفينيلي ذا الأهمية الكبيرة، والذي يُستخدم في صناعة الخيوط الصناعية، وكمادة مُساعِدة على الاستحلاب، وكذلك في الصناعات الغذائية. لقد وجِد أنَّ هذا البوليمير يُحضَّر من بولي فينيل أسيتات في وسط من هيدروكسيد الصوديوم عند درجة الحرارة ما بين **50** و **70c** درجة مئوية،

وبوجود مُذيب من الميتانول. يترسَّب هذا البوليمير عندما يتحوَّل 60% من المجموعات الوظيفيَّة إلى زمر هيدروكسيلية. كما يمكن تحضيره في الوسط الحمضي، وفق المعادلة الآتية:

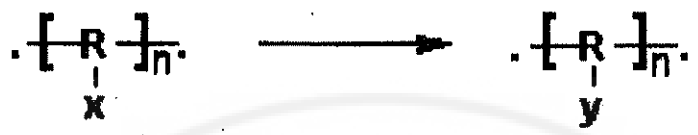


كذلك يمكننا أن نذكر من الموضوعات الهامة في كيمياء تعديل البوليميرات، تفاعل فلكنة المطّاط الطبيعي بالكبريت، التي أعطت أنواعاً مختلفة من المطّاط، وذات استخدامات واسعة في حياتنا اليومية، وكذلك كيمياء تحطيم البوليميرات التي أدَّت إلى تنظيم الوزن الجزيئي، الأمر الذي جعلها تُستخدم في مجالات صناعية كبيرة.

تُقسم التفاعلات الكيميائية للبوليميرات إلى نوعين، هما:

1- النوع الأول: هو تفاعلات حلقات السلسلة البوليميرية، التي تُسمَّى التفاعلات البوليميرية المتشابهة، وتؤدي هذه التفاعلات إلى تغيُّر التركيب الكيميائي للبوليمير، ولا تؤدي إلى تغيُّر درجة البلمرة، فهي إذاً تحوُّلات كيميائية تحدث داخل جزيئات البوليمير، أو هي تفاعل المجموعات الوظيفية للبوليمير مع مُركَّبات ذات أوزان جزيئية صغيرة.

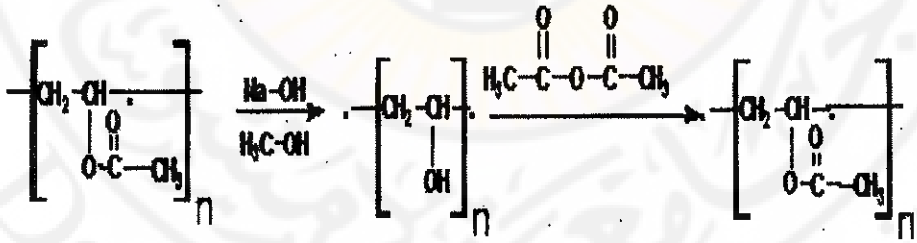
تُمثّل هذه التفاعلات بالمعادلة الآتية:



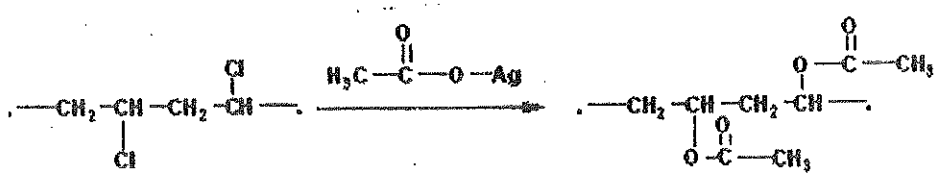
2- النوع الثاني: هو تفاعلات الجزيئات الضخمة التي تؤدي إلى تغيير في درجة البلمرة، وإلى تغيير في بنية السلسلة الأساسيَّة للبوليمير، وتنتمي إليها تفاعلات تحطيم البوليميرات التي يرافقها انخفاض في الوزن الجزيئي، كما تنتمي إليها تفاعلات الجزيئات البوليميرية مع بعضها، والتي تؤدي إلى تشابكها، وبالتالي إلى زيادة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

2-6- التفاعلات البوليميرية المتشابهة

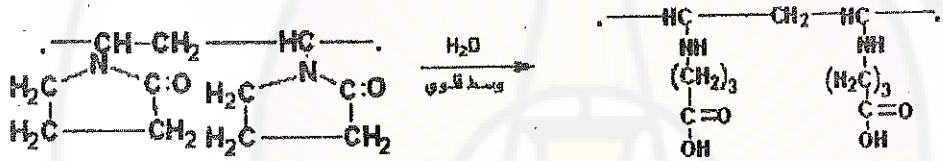
تُعدُّ تفاعلات تحوُّل البولي فينيل أسيتات إلى بولي الغول الفينيلي، وكذلك تفاعلات تحوُّل بولي الغول الفينيلي إلى البولي فينيل أسيتات، من الأمثلة الواضحة على هذه التفاعلات؛ فقد وجد أنَّ درجة البلمرة لنواتج التحوُّل في كلتا الحالتين لا تتغيَّر، وتبقى ثابتة، أي:



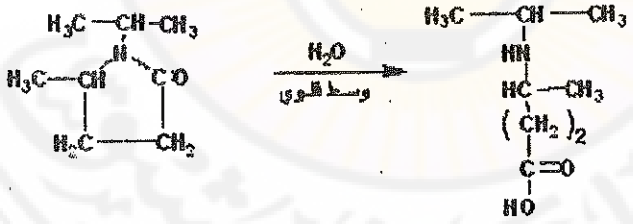
كذلك فإنَّ تفاعل تحوُّل البولي فينيل كلور PVC إلى البولي فينيل أسيتات، تحت تأثير خلات الفضة $AgNO_3$، ثمَّ تحوُّل البولي فينيل أسيتات إلى بولي الغول الفينيلي، يتمُّ عند درجة بلمرة ثابتة، ولا تتغيَّر:



عند تفاعل حلمهة (**hydrolysis**) البولي فينيل بيروليدون، وكذلك حلمهة N إيزو بروبيل فاليرولاكتام، وجد أنّ سرعة الحلمهة هي نفسها، أي إنّ القدرة التفاعليّة للمجموعات الوظيفيّة وللذرات في أثناء التفاعلات البوليميرية المتشابهة، لا تتعلّق بالوزن الجزيئي للبوليمير، فحلمهة البولي فينيل البيروليدون:



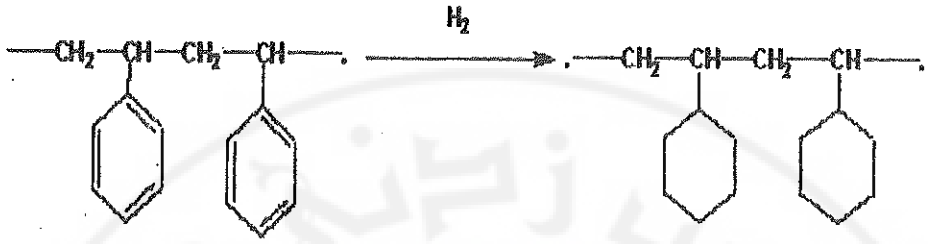
وحلمهة N إيزو بروبيل فاليرولاكتام:



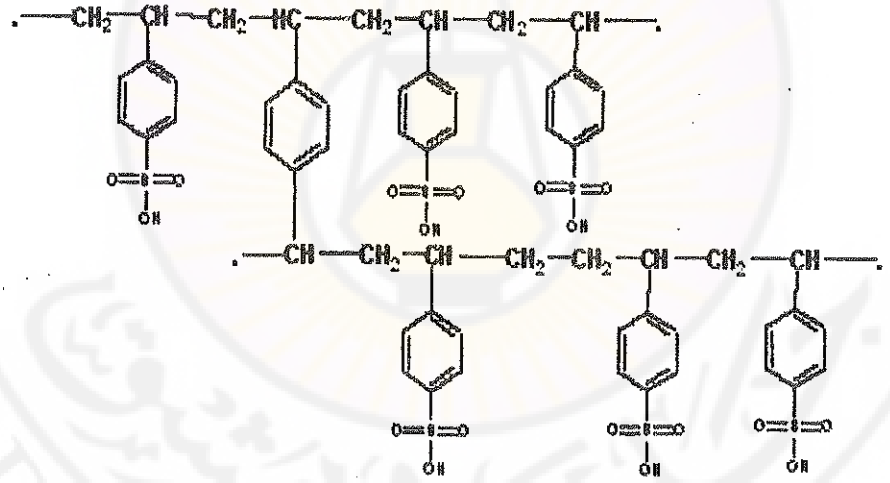
تحصلان بالسرعة نفسها.

من التفاعلات البوليميرية المتشابهة يمكن أن نذكر تفاعل هدرجة البولي ستايرين، الذي يحصل في وسط من النيكل عند درجة الحرارة 200c درجة مئوية وتحت الضغط (100-140atm)، ويتشكّل بولي هيدروستايرين الذي

تبلغ درجة تليُّنه 150–200 درجة مئوية، ويجري هذا التفاعل دون أيِّ تغيير في درجة البلمرة:



كما تجري عملية سلفنة (sulphonation) البوليميرات المشتركة المؤلفّة من الستايرين وثنائي فينيل بنـزن، بوساطة حمض الكبريت وبوجـود كبريتـات الفضة Ag_2SO_4 كمادة مُحرِّضة، مُعطيةً نواتج سلفنة ذات بنية فراغية غـير قابلة للانحلال (الذوبان):

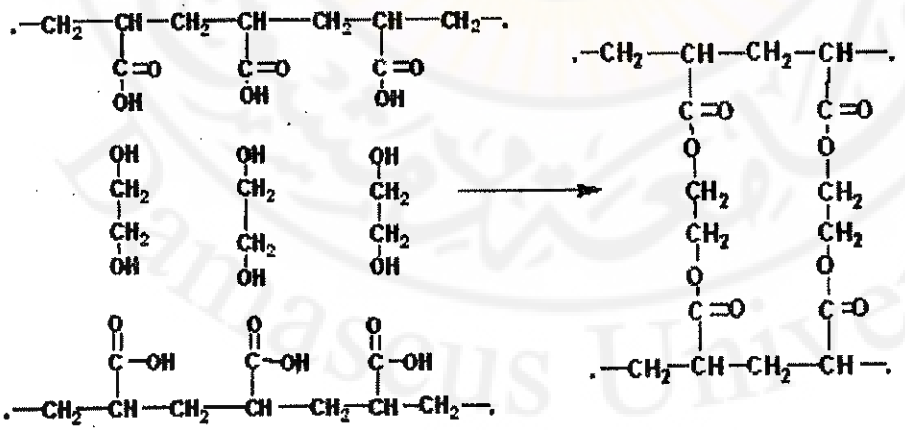


وهي عبارة عن الريزينات resins المبادلة للـشوارد، وتُـدعى اختـصاراً المبادلات الشاردية، وهي هنا عبارة عن مُبادلات للشوارد الموجبـة cation exchanges، وذات حموضة قوية، لأنها تحتوي على ذرة هيدروجين سـهلة الحركة، وقادرة على التبادل مع الشوارد الموجبة الأخرى.

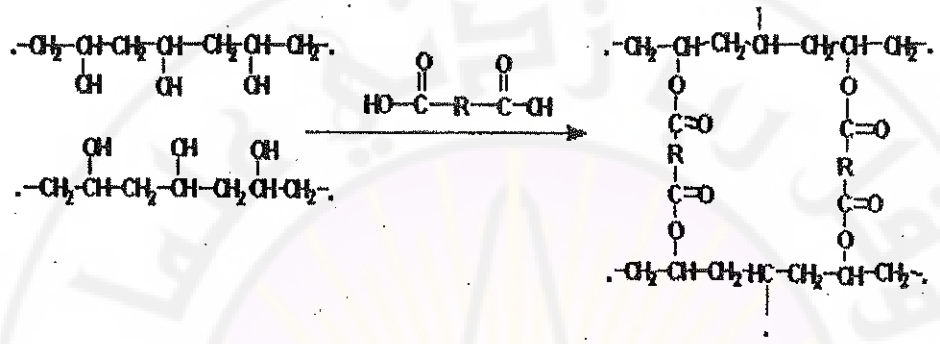
3-6- تفاعلات الجزيئات الضخمة

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

تؤدي هذه التفاعلات –كما أسلفنا– إلى تغيير في درجة البلمرة، وإلى تغيير في بنية السلسلة الأساسية للبوليمير. في أثناء تفاعل مُركّب ثنائي الوظيفة مع جزيئين ضخمين، تتشكّل روابط كيميائية بين الجزيئات، ويتحوّل البوليمير الخطي إلى بوليمير فراغي ثلاثي الأبعاد. وكمثالٍ على ذلك نذكر تفاعل بولي حمض الأكريليك مع الإيتيلين غليكول، حيث تتشكّل روابط استرية، فيتحوّل نتيجةً لذلك، البوليمير الخطي إلى بوليمير فراغي ضخم، ويزداد الوزن الجزيئي للبوليمير الناتج، وتنخفض قابليته للانحلال (الذوبان)، وقدرته على الانصهار، كما تزداد الكثافة الشبكية التي تؤدي إلى زيادة الصلابة ودرجة حرارة التليُّن والمقاومة الحرارية:



وكذلك عند إجراء تفاعل الأسترة لبولي الغول الفينيلي، نحصل بنتيجته على بولي استرات ذات بنية فراغية تتّصف بمقاومة جيّدة للماء، ويُستخدم لهذا التفاعل حمض الحمّاض oxalic acid أو حمض الماليك maleic acid، والمخطّط الآتي يوضّح ذلك:



يمكن تشكيل البوليميرات الفراغية في أثناء التأثير المتبادل ما بين المجموعات الوظيفية العائدة للحلقات الأولية للسلاسل البوليميرية. فإذا احتوت جزيئات البوليمير الضخمة على مجموعات وظيفية قادرة على التفاعل فيما بينها، فإنه يمكن عندئذ أن يجري التفاعل في اتجاهين أساسيين، الاتجاه الأول في داخل الجزيئات، أما الاتجاه الثاني فهو بين الجزيئات، علماً أنّ ذلك يتوقّف على ظروف (شروط) التفاعل والثبات النوعي للمجموعات المترابطة التي تتشكّل داخل الجزئيات، وبين بعضها.

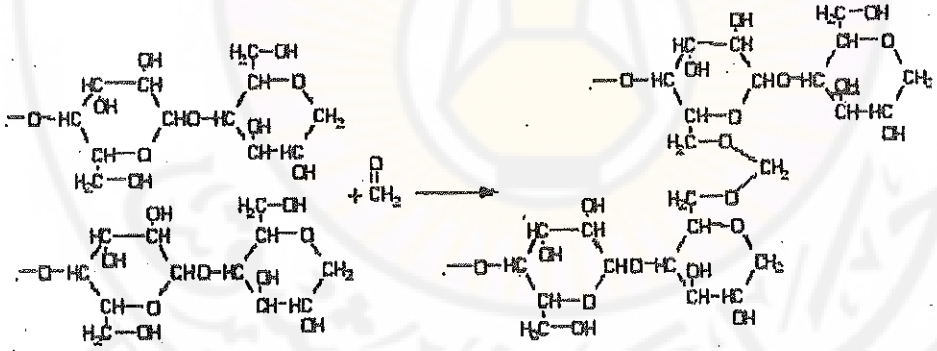
نذكر من تفاعلات الجزئيات الضخمة أيضاً تفاعل فلكنة المطّاط بالكبريت؛ وهو تفاعل تتشكّل بنتيجته روابط كيميائية بين الجزيئات الضخمة، إذ يصبح المطّاط غير قابل للذوبان، وتزداد قساوته ومتانته، كما يزداد مُعامِل المرونة. تجري عملية فلكنة الكاوتشوك بالكبريت عند درجة حرارة عالية بوجود

المنشّطات، مثل أكاسيد المعادن مُتعدّدة التكافؤ، والمسرّعات accelators، مثل المركبتانات.

إنّ العملية الأساسية في تفاعل الكبريت مع المطّاط هي ربط جزيئات المطّاط الخطيّة بروابط سولفيدية أو غيرها، بحيث تتشكّل من جرّاء ذلك بنية فراغية.

يمكن الحصول على البوليميرات الشبكية من خلال تفاعل البوليميرات ذات السلاسل غير المتجانسة heterogeneous chains، مع المركّبات ثنائية الوظيفة، حيث تتشكّل مُشتقّات السيللوز عند تفاعل السيللوز مع الفورم ألدهيد، وتتشكّل روابط أسيتالية بين الجزيئات، وهذا ما يُحسّن من صفات السيللوز، ويجعله مُقاوماً للرطوبة.

والتفاعل الآتي يوضّح ذلك:



6-4- تفاعلات تحطيم البوليميرات

إنّ تفاعلات تحطيم البوليميرات هي التفاعلات التي يحدث فيها تقطّع بعض روابط السلسلة الجزيئية الأساسية، الأمر الذي يُسبّب انخفاضاً في الوزن

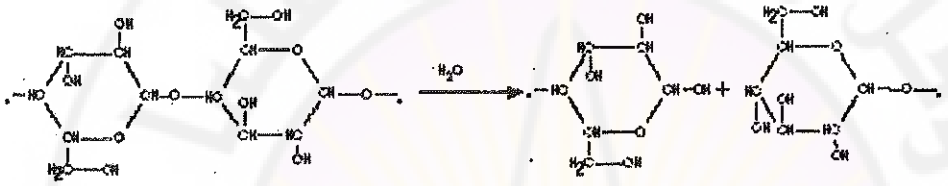
الجزيئي للبوليمير، دون أن يطرأ أيُّ تغيُّر في تركيبه الكيميائي (مع إهمال المجموعات النهائية في الجزيئة الضخمة).

تُعدُّ تفاعلات تحطيم البوليميرات من التفاعلات الهامة جداً في كيمياء مُركّبات الجزيئات الضخمة، فهي تفيدنا في تحديد بنية هذه المركّبات، 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 يُسهِّل 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 السلاسل اللامتجانسة heterogeneous chains، حيث يحدث التحطيم عن طريق قطع الرابطة الواقعة بين الكربون والذرة اللامتجانسة، بحيث يكون المونومير هو الناتج النهائي. يكون التحطيم الكيميائي في البوليميرات ذات السلاسل الكربونية أكثر صعوبةً، إذ إنه يحدث في شروط قاسية. يُعدُّ تفاعل الحلمهة من أكثر أنواع التحطيم الكيميائي انتشاراً في البوليميرات، وهي عبارة عن تفكُّك الرابطة الكيميائية نتيجةً لانضمام جزيئة ماء، وتكون شوارد الهيدروجين H^+ والهيدروكسيل OH^-، هي المواد المحرِّضة لهذه العملية.

تزداد هذه العملية بوجود مُحرِّضات طبيعية كالأنزيمات، التي تؤثّر بصورة اختيارية (انتقائية) selectively. ترتبط القدرة على الحلمهة بطبيعة المجموعات الوظيفية والروابط الداخلة في تركيب البوليمير. يتغيَّر التركيب

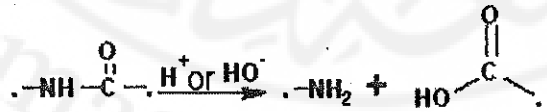
الكيميائي للبوليمير خلال الحلمهة **hydrolysis**، إذ تزداد نسبة المجموعات النهائية مع ارتفاع درجة التحطيم، ويصبح تأثيرها واضحاً على خواص البوليمير. أما عندما تكون درجة التحطيم صغيرة، فإنّ خواص البوليمير لا تتأثّر كثيراً. تتحلمه بولي الأستالات وبولي الاسترات وبولي الأميدات بسهولة أكثر من بقيّة البوليميرات الأخرى ذات السلاسل اللامتجانسة. فالسكريات المعقّدة، كالسيللوز مثلاً تتحلمه وفقاً للمعادلة الآتية:



تعطي حلمهة النشاء الغلوكوز، ويتمُّ ذلك بوجود شوارد الهيدروجين، علماً أنّ شوارد الهيدروكسيل لا تزيد من سرعة التفاعل، الأمر الذي يجعل السكريات البوليميرية ثابتة في الوسط القلوي، وغير ثابتة في الوسط الحمضي. واعتماداً على ذلك يتمُّ تحضير الإيتانول من النشاء بوساطة التخمُّر.

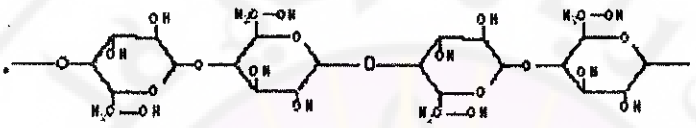
$$(C_6H_{10}O_5) \longrightarrow n/2C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow nC_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2nC_2H_5OH + 2nCO_2$$

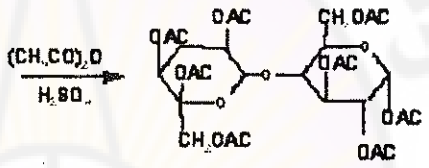
أما تفاعلات حلمهة البوليميرات الحاوية على رابطة أميدية، فيمكن تحريضها بوساطة الحموض أو القلويات، وتتشكّل مجموعة أمينية، ومجموعة أخرى كربوكسيلية نتيجةً لهذا التحطيم، وفق ما توضّحه المعادلة الآتية:



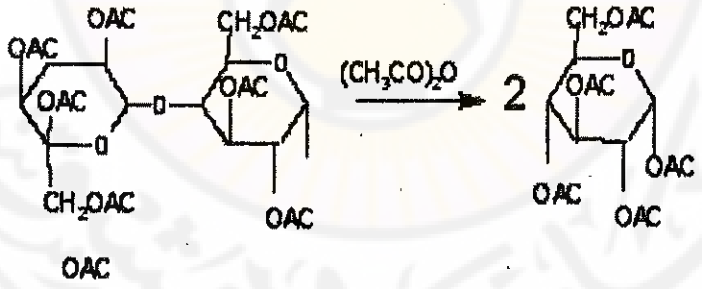
كذلك فإنّ البولي استرات تتحلمه بوجود الحموض acids أو بوجود الأسس bases كمواد مُحرِّضة، إلا أنّ الأسس هي أكثر فاعليةً من الحموض.

كما أنّ مُعالجة السيللوز بوساطة بلاماء حمض الخلّ، وبوجود كميَّة كبيرة من حمض الكبريت المركّز عند درجات الحرارة العالية تؤدي إلى تشكُّل ناتج رئيسي لهذه العملية هو ثماني أسيتات السيلوبيوز، وفقاً للمعادلة الآتية:





مع استمرار العمليَّة نحصل على ناتج نهائي للتحلُّل الحمضي، وهو خماسي أسيتات الغلوكوز، تبعاً للمعادة الكيميائية الآتية:



تجربة (6-1): أسترة بولي الفول الفينيلي بوساطة بلاماء حمض الخلّ

أ- الغاية من التجربة:

تهدف هذه التجربة إلى الحصول على بولي خلات الفينيل من خلال أسترة بولي الفول الفينيلي بوساطة بلاماء حمض الخلّ.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

بولي الغول الفينيلي، بلاماء حمض الخلّ، خلات الصوديوم اللامائية، هيدروكسيد الصوديوم (0.5N)، فينول فتاليئين، محلول حمض كلور الماء (0.5N)، حوجلة كروية القاعدة ذات سعة 100 ميلي ليتر، مُبرِّد عكوس، بيشر سعة 200 ميلي ليتر، قضيب زجاجي، قمع بوخنر، طبق بتري، بيشر سعة 100 ميلي ليتر، حمَّام مائي، زجاجة ساعة، سخَّانة كهربائية.

جـ- الخطوات الأساسيَّة للتجربة:

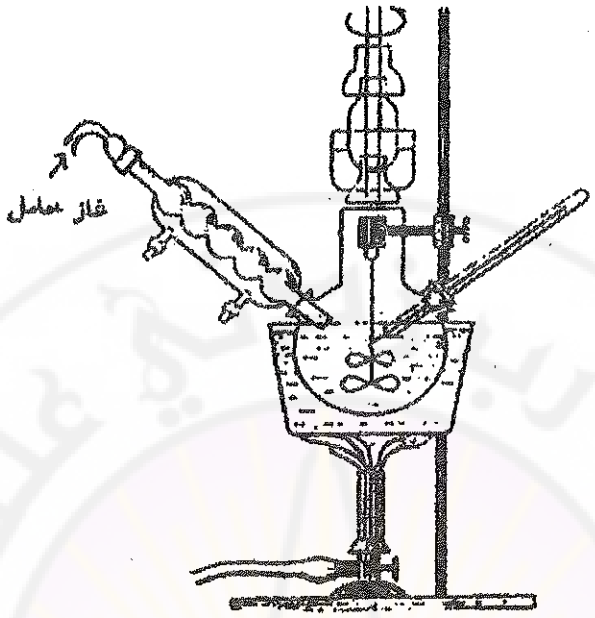
1- إجراء تفاعل أسترة بولي الغول الفينيلي بوساطة بلاماء حمض الخلّ.

2- تحديد تركيب البوليمير الناتج عن طريق تحديد كميَّة زمر الخلات.

3- إجراء مقارنة انحلالية (ذوبانيَّة) بولي الغول الفنيلي والبوليمير الناتج.

د- الإجراء التجريبي:

يُوضع في حوجلة كروية القاعدة مُزوَّدة بمبرِّد عكوس، 4.5 غرام من بولي الغول الفينيلي و 60 غراماً من بلاماء حمض الخلّ، مع 4.5 غرام من خلات الصوديوم، ثمّ تُسخَّن محتويات الحوجلة على حمَّام مائي لمدَّة ساعة ونصف إلى ساعتين. تُتابع عملية التسخين بوساطة السخَّانة الكهربائية حتى تمام انحلال البوليمير (انظر الشكل 6-1). يُسكب بعد ذلك المحلول الناتج على دفعات من 5 ميلي ليتر إلى 10 ميلي ليترات، مع التحريك المستمرّ في بيشر سعة 2000 ميلي ليتر مملوء حتى ثلاثة أرباع حجمه بالماء الساخن، فيترسَّب البوليمير الناتج، ويُنقل إلى طبق. يُبدَّل الماء الساخن بعد ذلك في البيشر، ويتمُّ الشروع بفصل أو عزل الجرعة التالية من البوليمير كما في السابق.



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

يُصار بعد ذلك إلى جمع البوليمير المترسّب، ثمّ غسله على قمع بوخنر بالمـــاء بصورة جيدة (يتمُّ اختبار ماء الغسل بوساطة برتقالي الميتيل).

من أجل إزالة بقايا حمض الخلّ عن البوليمير، يُذاب هذا الأخير في كميّة كبيرة من الأسيتون، ويُرسَّب من جديد بالماء الساخن وفق الطريقة المتّبعة سابقاً.

يُسحق البوليمير ويُجفَّف عند درجة الحرارة ما بين 50c و 60c درجة مئوية.

هـ- النتائج والحسابات:

أولاً- دراسة المحلاليّة بولي الفول الفينيلي والبوليمير الناتج:

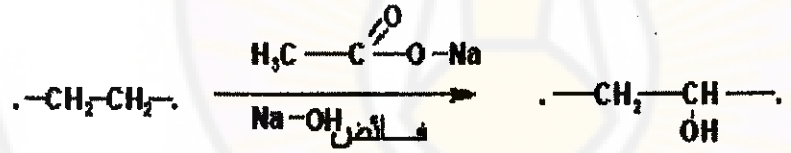
يؤخذ في ثلاثة أنابيب اختبار ما بين 0.1 و 0.2 غرام من أحد البـــوليميرين، وفي ثلاثة أنابيب أخرى كميّة مماثلة من البوليمير الثاني، وتُحدَّد المحلالية كلٍ من البوليميرين في كميّة من المحلّ تتراوح ما بين 3- 5 ميلي ليترات.

يجري اختبار الانحلاليّة في الماء والأسيتون ورابع كلور الكربون، حيث تُـــرجُّ الأنابيب كلُّها بصورة جيِّدة لمدَّة مُعيَّنة من الزمن وتُراقب التغيُّرات الطارئـــة على كلٍ من البوليميرين في الأنابيب كلّها، ثمّ تُسجَّل النتائج في الجدول الآتي:

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

ثانياً– تحديد كميَّة زمر الخلات في البوليمير الناتج:

يعتمد مبدأ الطريقة على تصبُّن زمر الخلات الموجودة في البـــوليمير بوســـاطة المحلول القلوي، ثمّ إجراء معايرة الفائض من المحلول القلوي بوســـاطة حمـــض كلور الماء.



لإجراء العملية يوضع في حوجلة كروية القاعدة كميَّة مُحدَّدة تتراوح ما بين 0.3 و 2 غرام؛ وذلك تبعاً لكميَّة زمر الخلات الموجودة من بـــولي خـــلات الفينيل، على أن تكون مطحونة وجافة وموزونة بدقَّة على ميـــزان حـــساس. يُضاف بوساطة سحاحة 50 ميلي ليتراً من محلول هيدروكـــسيد الـــصوديوم (0.5N). يُوصل بالحوجلة مُبرِّد موصول من أعلاه بأنبوبة كلور الكالـــسيوم $CaCl_2$. تُسخَّن الحوجلة مع محتوياتها على حمَّام رملي أو مـــائي لمـــدَّة 4–5 ساعات. بعد تبريد محتويات الحوجلة، تُعاير بمحلول حمض كلـــور (0.5N)،

بوجود مُشعِر الفينول فتالئين، وذلك حتى اختفاء اللون الزهري، وفي الوقت نفسه يتمُّ إجراء التجربة الخالية (التجربة الشاهدة).

يتمُّ حساب كميَّة زمر الخلات X (مُقدَّرةً كنسبة مئوية وزنية) من خلال استخدام العلاقة الآتية:

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

حيث إنَّ:

V_1: هو حجم محلول كلور الماء (0.5N) المستهلَك لمعايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالميلي لتر.

V_2: هو حجم محلول كلور (0.5N) المستهلَك لمعايرة العيِّنة البوليميريَّة، مُقدَّراً بالميلي لتر.

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

0.0295: هو عدد يُعبِّر عن وزن زمر الخلات، مُقدَّراً بالغرام الموافق لميلي لتر واحد من محلول حمض كلور الماء (0.5N).

g: هو وزن العيِّنة البوليميرية، مُقدَّراً بالغرام.

استناداً إلى نتائج التحليل يتمُّ حساب كميَّة حلقات خلات الفينيل في البوليمير المشترك X_1، مُقدَّرةً كنسبة مئوية وزنية باستخدام العلاقة الآتية:

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

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

أما كميَّة حلقات الفول الفينيلي في البوليمير المشترك X_2، مُقدَّرةً كنسبة مئوية وزنية، فيتمُّ حسابها باستخدام العلاقة الآتية:

$$X_2=100-X_1$$

من أجل حساب النسبة المئوية المولية لكلٍ من حلقات خلات الفينيـــل m_1، وحلقات الغول الفينيلي m_2، يجري استخدام العلاقتين الآتيتين:

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

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

حيث إنّ:

M_1: الوزن الجزيئي لخلات الفينيل.

M_2 : الوزن الجزيئي للغول الفينيلي.

يُبيِّن الشكل (6-2) جهاز إجراء تفاعل تصبُّن زمر الخلات في البوليمير.



الشكل (6-2): جهاز تفاعل تصبُّن زمر الخلات في البوليمير.

تجربة (6-2): تحضير بولي فينيل الفورمال بوساطة التفاعل بين بولي الفـــول الفينيلي مع الفورم ألدهيد

أ- الغاية من التجربة:

تهدف هذه التجربة إلى الحصول على بولي فينيل الفورمال من خلال معالجة بولي الغول الفينيلي، وبوساطة الفورم ألدهيد في وسط غولي.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

بولي الغول الفنيلي، غول إيتيلي، فورمالين ذو التركيز 37%، حمض الكبريت ذو الكثافة ($d = 1.84g/cm^3$)، محلول كلور الباريوم ذو التركيـــز 10%، محلول هيدروكسيد أمين هيدروكلور ذو العيار (1N)، محلول هيدروكـــسيد الصوديوم ذو العيار (0.5N)، مُشعِر بررم فينولي الأزرق، حوجلـــة ثلاثيـــة الفوهات ذات سعة 250 ميلي ليتر، مُبرِّد عكوس، ميزان حرارة مُدرَّج حتى 100 c°، قمع، طبق، بيشر سعة 50 ميلي ليتر، حـــمَّام مائي، زجاجة ساعة، حوجلة كروية القاعدة ذات سعة 500 ميلي ليتر، أنابيب اختبار.

جـ- المراحل الأساسية للتجربة:

1- إجراء تفاعل تحويل بولي الغول الفينيلي بوساطة الفورم ألدهيد إلى بـــولي فينيل الفورمال.

2- تقدير كميَّة الزمر الأسيتالية والهيدروكسيلية.

3- تحديد ذوبانيَّة بولي الغول الفينيلي وبولي فينيل الفورمال.

د- الإجراء التجريبي:

يتمُّ إجراء التجربة على النحوِ الآتي:

يوضع في حوجلة التفاعل 45 غراماً من الفول الإيتيلي، وكميَّة مُعيَّنة من الفورمالين (37%)، بحيث تحتوي كميَّة الفورمالين المأخوذة على 4.1 غرام من الفورم ألدهيد، 0.159 غرام من الوسيط، حمض الكبريت الذي كثافته: ($d=1.83g/cm^3$). يُضاف إلى المزيج السابق (مع التحريك) 10 غرامات من بولي الفول الفينيلي، ويُحرَّك المزيج المعلّق المتشكّل عدَّة دقائق. يُسخَّن بعد ذلك بصورة تدريجية على حمَّام مائي حتى درجة الحرارة ما بين 70 و75c، حيث يجري التفاعل عند هذه الدرجة من الحرارة، ثمَّ يُتابع التسخين حتى تشكُّل محلول شفَّاف.

بعد تبريد البوليمير الناتج، أي بولي فينيل الفورمال يتمُّ ترسيبه في الماء مع التحريك. يُفصل البوليمير عبر الترشيح ويُغسل عدَّة مرات بالماء؛ وذلك للتخلُّص من شوارد الكبريتات SO_4^{--} (يُختبر ماء الغسل بوساطة $BaCl_2$). يُجفَّف البوليمير الناتج عند درجة الحرارة ما بين 40 و 50c في فرن تجفيف خاص، ويُحدَّد وزنه بدقَّة. يُصار بعد ذلك إلى دراسة انحلالية (ذوبانية) بولي الفول الفينيلي والبوليمير الناتج، في الماء والأسيتون والفول الإيتيلي ورابع كلور الكربون.

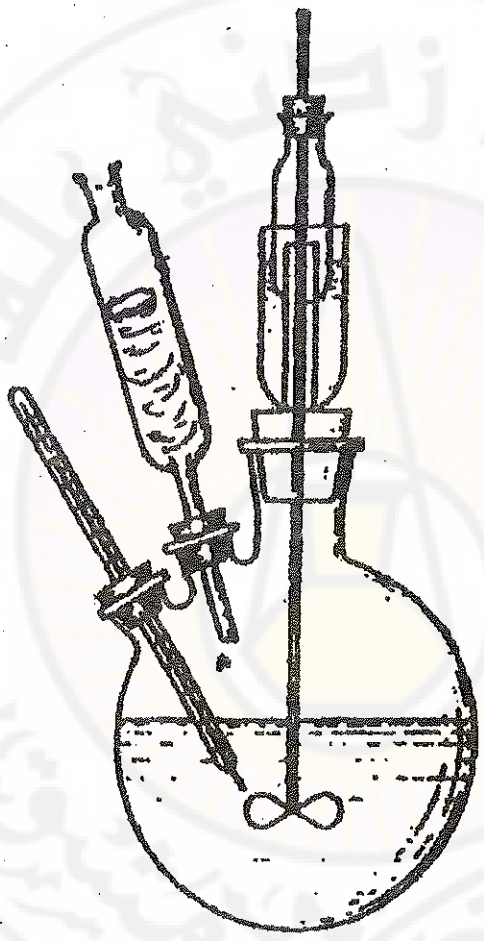
بعد ذلك يتمُّ تحديد كميَّة الزمر الأسيتالية في البوليمير الناتج. تعتمد طريقة التحديد على معالجة البوليمير الناتج بهيدروكسيل أمين هيدروكلور، ثمَّ إجراء معايرة حمض كلور الماء المتحرِّر بوساطة المحلول القلوي.

يُبيِّن الشكل (6-3) الجهاز المستخدَم لتحويل بولي الفول الفينيلي إلى بولي فينيل فورمال بوساطة الفورم ألدهيد.

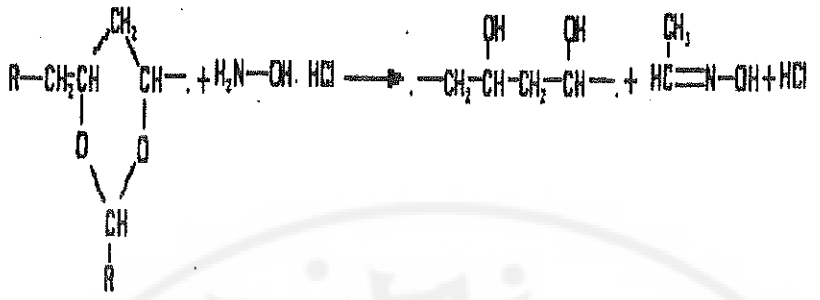
تُسجَّل نتائج الدراسة في الجدول الآتي:

البوليمير	الماء	الأسيتون	الغول	رابع كلور الكربون
بولي الغول الفينيلي				

يتمُّ حساب كميَّة الزمر الأسيتالية، أو كميَّة الحلقات الفينيل أسيتالية من خلال تحديد الكميَّة المستهلكة من المحلول القلوي في المعايرة.



الشكل (6-3): الجهاز المستخدَم لتحويل بولي الفول الفينيلي إلى بولي فينيل فورمال بوساطة الفورم ألدهيد



1- كيفية التحديد:

توضع كميَّة مقدارها ما بين 1.5 و 2 غرام من بولي فينيل الفورمال النـــاتج، بعد تجفيفه وطحنه في حوجلة كروية القاعدة؛ ويُضاف إليها 50 ميلي ليتر من الغول الإيتيلي، ويُسخَّن على حـــمَّام مائي، بوجود مُبرِّد عكوس حتى تمـــام انحلال البوليمير، أو على الأقلِّ انتفاخه لدرجة كبيرة. إذا كان بـــولي فينيـــل الأسيتال غير ذوَّاب في الغول، يُستخدم مزيج من الماء والغول (حيث يجـــري تعيين نسبة الماء إلى الغول تجريبياً). يُضاف بعد ذلك 25 ميلي ليتر من محلول مائي أو غولي لهيدروكسيل أمين هيدروكلور. يُسخَّن المزيج، بحيث يغلي ببطء لمدَّة ما بين الساعة والساعة والنصف. يُضاف الآن عن طريق فوهـــة المـــبرِّد العكوس 100 ميلي ليتر من الماء المقطَّر، وذلك من أجل إذابة بـــولي الغـــول الفينيلي. تُخلط محتويات الحوجلة جيداً، ويُسخَّن من جديد حتى تمام ذوبـــان البوليمير (10- 15 دقيقة). يُبرَّد المحلول الناتج بعد ذلك ويُعاير بوساطة محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N)، بوجود المشعر بروم فينولي الأزرق، حـــتى لحظة تحوُّل اللون الأصفر إلى اللون الرمادي.

تجري في الوقت نفسه التجربة الخالية (الشاهدة).

يُحدَّد عامل التصحيح على حموضة الأسيتال V_3، بمعايرة محلول لبولي فينيل الفورمال الناتج، يحتوي على الوزن نفسه من البوليمير، وذلك قبل إضافة هيدروكسيل أمين هيدروكلور، وبذلك يكون عامل التصحيح V_3 مُساوياً حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي العيار (0.5N)، اللازم للمعايرة، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

2- كيفية إجراء الحسابات:

تُحسب كميَّة الزمر الأسيتالية [-O- CHR- O-] –، X مُقدَّرةً بالنسبة الوزنية المئوية، من خلال استخدام نتائج التحليل والعلاقة الآتية:

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

حيث إنَّ:

V_1: هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N) المستهلَك لمعايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N) المستهلَك لمعايرة العيِّنة البوليميرية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_3: هو عامل التصحيح على حموضة الأسيتال، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

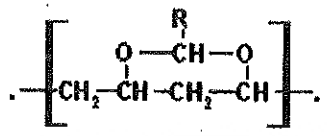
F: هو معامل تصحيحي على عيارية هيدروكسيد الصوديوم (0.5N).

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

K: هو الوزن الجزيئي للزمر الأسيتالية.

g: هو وزن العيِّنة البوليميرية، مُقدَّراً بالغرام.

يُقدَّر محتوى حلقات الفينيل أسيتالية:



في البوليمير 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 لميلي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.5N)، مُقدَّراً بالغرام، أي $K_1=0.5M/100$، حيث إنّ M هو الوزن الجزيئي للحلقة الفينيل الأسيتالية.

3- كيفية حساب تركيز البوليمير بولي فينيل الأسيتال:

تحتوي الجزيئات البوليميرية لبولي فينيل أسيتال، إضافةً إلى الحلقات الفنيل الأسيتالية حلقات الغول الفينيلي، وكميَّة غير كبيرة من حلقات خلات الفينيل. من أجل حساب تركيب البوليمير، يُكتفى بتحديد نوعين من الحلقات الأولية، أما محتوى النوع الثالث فيمكن إيجاده بالفرق الحسابي.

لابدَّ من الإشارة هنا إلى أنّ الحلقة الأولية الأسيتالية، تربط حلقتين أوليتين من السلسلة، ولذلك فإنه عند حساب عدد مولات الزمر الأسيتالية يجب تقسيم الكميَّة الوزنيَّة للحلقات الأسيتالية على نصف مقدار الوزن الجزيئي للأسيتال.

تُحدَّد كميَّة حلقات خلات الفينيل في البوليمير المشترك X_2، مُقدَّرةً كنسبة مئوية وزنية، بطريقة مماثلة للطريقة التي جرى تطبيقها في التجربة (6-1)، ويتمُّ حسابها من العلاقة الآتية:

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

أما كميَّة حلقات الغول الفينيلي في البوليمير المشترك، مُقدَّرةً كنسبة مئويـــة وزنية، فإنها تُحسب من الفرق، أي:

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

ولحساب النسبة المئوية المولية لكلٍ من الحلقات الأولية المتحوِّلة إلى حلقـــات فينيل أسيتال m_1، والمتبقية على شكل خلات الفينيل m_2، والغول الفينيلـــي m_3، فإننا نستخدم العلاقة الآتية:

$$m_1=(2X_1/M_1)\times100/(2X_1/M_1)+(X_2/M_2)+(X_3/M_3)$$

$$m_2=(X_2/M_2)\times100/(2X_1/M_1)+(X_2/M_2))+(X_3/M_3)$$

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

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): تطعيم بولي ميتيل ميتاكريلات بخلات الفينيل

أ- الغاية من التجربة:

تهدف هذه التجربة إلى الحصول على بوليمير مشترك، يدخل في تركيبه بـــولي ميتيل ميتاكريلات وخلات الفينيل.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

بولي ميتيل ميتاكريلات، خلات الفينيل، فوق أكسيد البنـــزوئيل، أســـيتون، غول إيتيلي، أنابيب زجاجية (أو أمبولات) عدد ثلاثة، بيشر زجـــاجي عـــدد

أربعة، قمع بوخنر، حوجلة، اسطوانة آزوت، مُنظّم حراري عدد ثلاثة، زجاجة ساعة. تتمُّ التجربة وفق الخطوات الرئيسية الآتية:

1- إجراء عملية تطعيم بولي ميتيل ميتاكريلات بخلات الفينيل.

2- تعيين مقدار تغيُّر وزن العيِّنة نتيجةً للتطعيم.

جـ – الإجراء التجريبي:

يُذاب 0.25 غرام من بولي ميتيل ميتاكريلات في 10 غرامات من خلات الفينيل في بيشر ذي سعة 100 ميلي ليتر، ثمّ يُضاف بعد ذوبان البوليمير 0.05 غرام من فوق أوكسيد البنزوئيل، ويُحرَّك المزيج جيداً. يُنقل المحلول الناتج إلى أنابيب زجاجية، ويُقرقر داخل المحلول غاز الآزوت لمدّة خمس دقائق. تُلحم فوهة الأنابيب وتُغمس جميعاً في مُنظّم حراري عند درجة الحرارة المطلوبة. يوضع الأنبوب الأول عند درجة الحرارة 70c°، والأنبوب الثاني عند درجة الحرارة 80c°، والأنبوب الثالث عند درجة الحرارة 90c°.

بعد انتهاء التفاعل تُسحب الأنابيب من المنظّمات الحرارية، وتُبرَّد بالماء حتى درجة حرارة الغرفة. تُفتح فوهات الأنابيب بحذر وتُذاب محتويات كلّ أمبولة في 5 ميلي ليتر من الأسيتون، ثمّ يُرسَّب البوليمير بكميَّة فائضة من الغول الإيتيلي (أي ما يعادل 5 أضعاف محتوى الأنبوب)؛ وذلك مع التحريك المستمرّ. يُفصل البوليمير الناتج، ويُغسل بكميَّة من الغول، ثمّ يُرشَّح على قمع بوخنر ويُجفَّف في فرن تحت ضغط مُخفَّف وعند درجة حرارة تتراوح ما بين 20 و 30 درجة مئوية. يُفصل بوليمير بولي خلات الفينيل المتجانس المتبقي في

المحلول عن طريق ترسيبه، وذلك باستخدام الماء. يتمُّ تقـــدير التغيُّـــر في وزن العيِّنة بنتيجة عملية التطعيم X، مُقدَّراً كنسبة مئوية وفق العلاقة الآتية:

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

حيث إن:

Δm_t: التغيُّر الذي طرأ على وزن العيِّنة بعد عمليَّة التطعيم.

m_o: وزن العيِّنة الأصلية قبل عمليَّة التطعيم.

تُسجَّل نتائج التجربة في الجدول الآتي:

الوزن (g)			الزمن	درجة الحرارة	المردود (g)		X (%)
البوليمير	المونومير	المادة المحرِّضة	دقيقة	°c	البوليمير المشترك	البوليمير المتجانس	

يتمُّ بعد ذلك إجراء دراسة لانحلالية(ذوبانية) ميتيل ميتاكريلات، والبـــوليمير المشترك المطعَّم في الأسيتون والغول، وخلات الإيتيل، ورابع كلور الكربون، وثنائي ميتيل فورم أميد. تُسجل نتائج الدراسة في الجدول الآتي:

البوليمير	أسيتون	غول	خلات الإيتيل	رابع كلور الكربون	ثنائي ميتيل فورم أميد
بولي ميتيـــل ميتاكريلات					
البـــــوليمير المشترك					

****

الفصل السابع

تعيين الأوزان الجزيئية

للبوليميرات

Determination of molecular weights of polymers

Damascus University

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

تعيين الأوزان الجزيئية للبوليميرات

Determination of molecular weights of polymers

7-1- مُقدّمة

يُعدُّ الوزن الجزيئي من أهمِّ الصفات المميِّزة للبوليمير التي ترتبط به معظم خواصه. ولما كان ناتج البلمرة خليطاً من جزيئات مُتباينة الأوزان الجزيئية، وحتى الآن لا توجد طريقة لفصلها إلى مواد مُستقلّة، وإنما يمكن فصل ناتج البلمرة إلى عيِّنات، بحيث تكون كلُّ عيِّنة حاويةً على مجموعة من الجزيئات مُتقاربة بالأوزان الجزيئية، لذلك فإنَّ الوزن الجزيئي يُعدُّ مقداراً إحصائياً وسطياً، وليس مقداراً ثابتاً، كما هو الحال عند المركّبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة؛ ويُطلق عليه اسم الوزن الجزيئي الوسطي.

ولهذا السبب، فإننا عندما نتكلّم عن الوزن الجزيئي للبوليمير، نعني بذلك الوزن الجزيئي الوسطي، ذلك أنه مهما كانت البوليميرات نقيّة، فهي عبارة عن خليط من الجزيئات ذات الأوزان الجزيئية المختلفة، كما أسلفنا. وللتعرُّف على خواص بوليمير ما، فإنه من الضرورة بمكان التعرُّف على وزنه الجزيئي الوسطي، وكيفية توزُّع جزيئاته تبعاً لأوزانها الجزيئية، ثمَّ معرفة الطريقة التي تمَّ بها تعيين هذا الوزن الجزيئي.

يوجد طرائق مُتعدِّدة لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمير، فمنها ما يعتمد على قياس اللزوجة، أو على قياس القوة النابذة، أو قياس انخفاض درجة تجمُّد

المحلول، أو ارتفاع درجة غليانه. علماً أنه لو تمَّ قياس الوزن الجزيئي للبوليمير بطريقتين مختلفتين، فإنَّ كلاً منهما ستعطي قيمةً مختلفةً عن القيمة التي تعطيها الطريقة الأخرى، وذلك لأنَّ إحدى الطريقتين تكون حسَّاسة تجاه الجزيئات ذات الوزن الجزيئي المتوسِّط، بينما تكون الطريقة الثانية حسَّاسة تجاه الجزيئات الكبيرة فقط. فيما يلي سنتعرَّف على أهمِّ أنواع الأوزان الجزيئية وطرائق تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات.

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

يتمُّ تعيين الوزن الجزيئي الوسطي العددي $\overline{M}_n$ من خلال معرفة مقدار تغيُّر بعض خواص محاليل البوليمير، مثل انخفاض درجة التجمُّد وارتفاع درجة الغليان والضغط الحلولي وانخفاض ضغط البخار.

7-3- الوزن الجزيئي الوسطي الوزني

يتمُّ تعيين الوزن الجزيئي الوسطي الوزني من خلال دراسة تبدُّد (تبعثر) الضوء **Scattering of the light**، عند مروره في محلول البوليمير.

7-4- تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة قياس اللزوجة:

بيَّنت التجارب العمليَّة أنَّ اللزوجة النوعية **specific viscosity** لمحاليل البوليميرات لا تعتمد على تركيز المادة المنحلَّة فقط، وإنما تعتمد أيضاً على الوزن الجزيئي للبوليمير. وقد وضع العالم شتاودنغر استناداً إلى التجارب العديدة التي أجراها، المعادلة الآتية:

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

حيث إنَّ:

C: هو تركيز محلول البوليمير، مُقدَّراً بوزن البوليمير بالغرام في 100 ميلـي ليتر من المحلول (g/100ml).

M: هو الوزن الجزيئي للبوليمير.

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

η_{sp}: هو اللزوجة النوعية، التي تُعطى بالعلاقة:

$$\eta_{sp} = (n-n_o)/\eta_o = \eta_{rel}^{-1} \qquad (7\text{-}2)$$

حيث إنّ:

η: لزوجة محلول البوليمير.

η_o: لزوجة المحلّ.

$\eta_{rel} = \eta/\eta_o$:هي اللزوجة النسبية

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

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

وقد تبيَّن تجريبياً أنّ المعادلة (7-1) ليست دقيقة، كما أُثبت أنه يمكن استنتاجها نظرياً في الحالة الحديَّة الموافقة للشرطين الآتيين:

1- عدم وجود تأثير أو فعل مُتبادل بين جزيئات البوليمير.

2- الاستقامة التامَّة للسلسلة البوليميرية في المحلول.

يمكن تحقيق الشرط الأول من خلال جعل تركيز البوليمير لامتناهياً في الصغر، حيث تُستخدم طريقة تمديد الخطّ البياني، حيث ينشأ الخطُّ البياني المعبِّر عن العلاقة ما بين اللزوجة المختزلة والتركيز، أي بين $\eta_{sp/c}$ و C، ويُمدَّد حتى

التركيز: $C = 0$، فيكون طول القطعة المستقيمة المحصورة ما بين نقطة تقاطع هذا الخطّ مع محور التراتيب ومبدأ الإحداثيات مساوياً:

$$\eta = \lim_{C \to 0}(\eta_{sp}/c) \qquad (7\text{-}4)$$

تُسمَّى هذه الكميَّة، اللزوجة المميِّزة.

ومن خلال استخدامنا $[\eta]$ بدلاً من η_{sp}/c، فإننا نكون قد حقّقنا الشرط الأول لتطبيق العلاقة (7-3). إلا أنّ الشرط الثاني لا يمكن تحقيقه؛ ولهذا السبب يصبح من الضروري تعديل معادلة شتاودنغر.

وقد أصبحت المعادلة بعد التعديل على الشكل الآتي:

$$[\eta] = KM^{\alpha} \qquad (7\text{-}5)$$

حيث إنّ:

α و K: هما ثابتان من أجل محاليل أعضاء الفصيلة أو الزمرة الواحدة في المحلِّ نفسه. تتراوح قيمة α ما بين 0.5 و 0.8، وذلك تبعاً لدرجة التفاف السلسلة البوليميرية في المحلول.

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

$$\text{Log}[\eta] = \log K + \alpha \log M \qquad (7\text{-}6)$$

ولتعيين قيمتي و K من أجل فصيلة بوليميرية في مُحلٍ مُعيَّن، يتمُّ أخذ محاليل لعدَّة أعضاء من هذه الفصيلة، صغيرة الوزن الجزيئي، ويُعيَّن وزنها الجزيئي بطرائق أخرى، وتُحدَّد من أجلها أيضاً قيم $[\eta]$، ثمّ يتمُّ إنشاء الخطّ البياني الذي يُعبِّر عن العلاقة ما بين $\log [\eta]$ و $\log M$، فيكون ميل هذا الخطّ مُساوياً α، وطول القطعة المستقيمة المحصورة بين نقطة تقاطعه مع محور التراتيب ومبدأ الإحداثيات مُساوياً: $\log K$.

لقد تمَّ بهذه الطريقة تعيين قيم كلٍ من α و K للفصائل البوليميرية المختلفة في مُحلات (مُذيبات) مُعيَّنة، وذلك باستخدام واحدة التركيز g/100ml، ووضِعت في جداول مماثلة للجدول (7-1).

تعتمد الطرائق الشعرية لقياس اللزوجة على قياس السرعة الحجمية لجريان السائل عبر أنبوب شعري. في حالة الجريان الصفيحي laminar flow في الأنابيب الشعرية الاسطوانية، فإنه تتحقَّق معادلة بوازيل الآتية:

$$v/t = V = \pi r^4 \Delta p/8 \eta l \qquad (7\text{-}7)$$

حيث إنَّ:

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

v: هو حجم السائل.

t: هو زمن جريانه (سيلانه).

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

r: هو نصف قطر الأنبوب الشعري.

l: هو طول الأنبوب الشعري.

η: هي لزوجة السائل.

إذا كان السائل يسيل تحت تأثير وزنه يكون:

$$\Delta p = h\, d\, g$$

حيث إنَّ:

h: هو الارتفاع المتوسِّط لعمود السائل الذي يُسبِّب فرق الضغط Δp.

d: هو الوزن النوعي للسائل.

g: تسارع الجاذبية الأرضية.

فإننا من خلال التعويض في معادلة بوازيل وحلّها بالنسبة لـ η، نحصل على العلاقة الأتية:

$$\eta = \pi r^4 h d g t/8V \qquad (7\text{-}8)$$

ملاحظة: إنّ الكميّات الواردة في الطرف الأيمن من المعادلة (7-8) هي كميّات ثابتة من أجل مِلزاج مُعيَّن، باستثناء القيمة d و t.

بناءً على ذلك يمكننا أن نكتب:

$$\eta = A d t$$

حيث إنّ A هو ثابت المِلزاج.

إذا افترضنا أنّ η لزوجة محلول البوليمير، فإنه بالإمكان بصورة مُشابهة أن نكتب من أجل المحِل (المذيب):

$$\eta_o = A d_o t_o$$

حيث إنّ:

t_o: هو زمن انسياب المحِلّ.

d_o: الوزن النوعي للمحِلّ.

t: زمن انسياب المحلول.

d: الوزن النوعي للمحلول.

إذا عوّضنا عن η و η_o بقيمتهما في المعادلة (7-2) نحصل على:

$$\eta_{sp} = \eta - \eta_o / \eta_o = \eta / \eta_o - 1 = A \times d \times t / A \times d_o t_o - 1 \qquad (7\text{-}9)$$

ولما كانت المحاليل مُمدَّدة، فإنه يمكن اعتبار: $d = d_o$، و بالتالي فإنّ:

$$\eta_{sp} = t/t_o - 1 = t - t_o/t_o \qquad (7\text{-}10)$$

$$\eta_{rel} = t/t_o \qquad (7\text{-}11)$$

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

البوليمير	المحلّ	t (°C)	K 10	a	M 10
بولي ستايرين	بنزن	20 25	1.23 2.70	0.72 0.66	1.2-540 1.0-2000
	تولوين	25	1.70	0.69	3,0-1700
بولي اتيلين	ديكالين	70 135	6.80 4.60	0.68 0.73	حتى 200 25.0-640
	كسيلول	105	1.76	0.83	11.2-180
بولي بروبيلين	ديكالين	135	1.58	0.77	20.0-400
بولي كلوريد الفنيل	سيكلوهكسانون	20 25	0.14 1.11	1.00 1.00	30.0-125 16.6-138
بولي متيل ميتا كريلات	بنزن	30	0.45	0.78	70.0-1600
	تولوين	30	3.11	0.58	51.5-473
	كلوروفورم	30	3.22	0.68	51.5-473
	خلات الإيتيل	30	3.68	0.62	38.1-455
بولي متيل أكريلات	بنزن	25	0.47	0.77	70.0-6300
	كلوروفورم	20	0.60	0.79	20.0-8000

بولي بوتيل اكريلات	أسيتون	25	0.72	0.75	50.0-300
بولي ميتيل ميتا اكريلات	متيل ايل كيتون	23	0.16	0.81	300-2600
بولي أميد الأكريل	ماء	25	0.63	0.80	10.0-5000
بولي أكريلونتريك	دي متيل فورم أميد	25	3.92	0.75	28.0-1000
بولي خلات الفنيل	أسيتون	20	0.99	0.75	45.0-420
	بنـــزن	30	5.63	0.62	26.0-860
بولي الفول الفينيلي	ماء	25	3.00	0.50	8.5-1700
بولي فورم ألدهيد	دي ميتيل فورم أميد	150	4.40	0.66	89.0-285
بولي أوكسيد الإتيلين	ماء	30	1.25	0.78	100-1000
بولي كابو أميد	كريزول	25	32.00	0.62	0.5-5.0
خلات السيللوز	أستون	25	o.19	1.03	11.130

7-5- تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة انخفاض درجة حرارة التجمُّد

عند إذابة مادة قليلة التطاير في مُحلٍ ما، تنخفض درجة تجمُّده. يُعطى انخفاض درجة تجمُّد المحلِّ في حالة المحاليل المُمدَّدة جداً بالعلاقة الآتية:

$$\Delta T_k = K_k\, m \qquad (7\text{-}12)$$

حيث إنَّ:

m: هو التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) **molality**.

K_k: هو الثابت الكريوسكوبي للمحلِّ، ويُعطى بالعلاقة الآتية:

$$K_k = RT_o^{\,2}/(L_{1,mel} \times 1000) \qquad (7\text{-}13)$$

حيث إنَّ:

T_o: درجة حرارة تجمُّد المحلِّ النقي.

$L_{1\ mel}$: درجة حرارة الانصهار النوعية للمحلِّ النقي

ولما كان: $m = g^*/M$

حيث إنَّ:

g^*: وزن المادة المنحلَّة في 1000 غرام من المحلِّ.

M: الوزن الجزيئي للمادة المنحلة.

فإنَّ: $m = C/(Md)$

حيث إنَّ:

C: هو وزن المادة المنحلَّة في ليتر واحد من المحلِّ (أو في ليتر واحد من المحلول، نظراً لأنَّ المحلول مُمدَّد)

d: الوزن النوعي للمحلِّ.

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

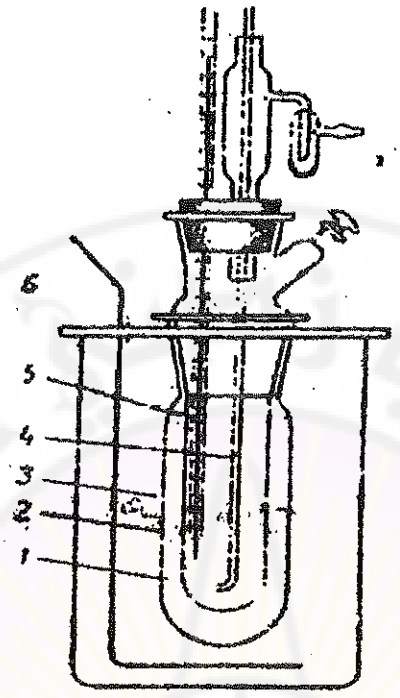
$$M = Kk/d/ (\Delta Tk/C) \qquad (7\text{-}14)$$

وباستخدام الطريقة الكريوسكوبية لتعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات، نحصل على المتوسّط العددي للوزن الجزيئي. وإذا استخدمنا المعادلة (14-7)، فيجب عندئذ أن يكون المحلول مُمدَّداً بصورة لامتناهية، أي:

$$\overline{M}_n = K_k/d/\lim_{C\to 0}(\Delta T_k/C) \qquad (7\text{-}15)$$

ومن أجل تحديد الكميَّة: $\lim_{C\to 0}(\Delta T_k/C)$، يتمُّ إنشاء الخطّ البياني الذي يُعبِّر عن العلاقة ما بين و C، ويُمدَّد حتى التركيز: $C = o$، أي إننا نستخدم هنا ما يُسمَّى طريقة الاستقراء الخارجي **extrapolation**، فيكون طول القطعة المستقيمة المحصورة ما بين نقطة تقاطع هذا الخطّ مع محور التراتيب، ومبدأ الإحداثيات، مساوياً: $\lim_{C\to 0}(\Delta Tk/C)$.

تتعلّق دقّة تعيين $\overline{M}_n$ بدقّة قياس ΔK_k ، وتكون دقّة القياس مقبولة من أجل البوليميرات صغيرة الوزن الجزيئي (حتى 2.5×10^5) عند استخدام ميزان حرارة بيكمان. يعرض الشكل (1-7) الجهاز المستخدم لتعيين ΔT_k ، والذي يتألف من بيشر يوضع فيه المزيج المبرِّد، ويُغمر فيه أنبوب يقوم بدور القميص الهوائي. يحتوي القميص الهوائي على حجرة التبريد، التي يوضع فيها محلول البوليمير المراد دراسته، والمزوَّدة بميزان حرارة بيكمان وخلاط.



الشكل (7-1): الجهاز المستخدم لتعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة انخفاض درجة التجمُّد: 1- حجرة التبريد، 2- أنبوب، 3- بيشر، 4- خلاط، 5- ميزان حرارة بيكمان.

7-6- تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات بطريقة الضغط الحلولي

عندما يُفصل المحلول عن المحلّ بغشاء نصف نفوذ، مثل ورق السلوفان ونتروسيللوز والسيللوز، بحيث يُمرِّر هذا الغشاء جزيئات المحِلّ فقط، فإننا نلاحظ مرور المحِلّ عبر الحاجز من المحِلّ إلى المحلول. يُطلق على هذه الظاهرة اسم الحلول **osmosis**. كما يُدعى الضغط الذي يدفع المحِلّ كي يمرَّ عبر الحاجز نصف النفوذ، عندما يكون الضغط فوق المحِلّ والمحلول متساوياً، الضغطَ الحلولي **osmotic pressure**.

إنّ طريقة الضغط الحلولي هي طريقة واسعة الانتشار في تعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات، وتكون دقيقة بصورة خاصّة في حالة المحاليل الحقيقية التي تتشكّل تلقائياً، وعندما يتراوح الوزن الجزيئي ما بين $10^4 \times 3$ و $10^6 \times 2$.

يُعيَّن الضغط الحلولي في المحاليل المثالية (أو في المحاليل الممدَّدة جداً للمواد غير الكهرليتية)، بمعادلة فانت هوف Vant Hoff الآتية:

$$\pi v = nRT \qquad (7\text{-}16)$$

حيث إنّ:

π: هو الضغط الحلولي.

V: هو حجم المحلول.

n: هو عدد مولات المادة المنحلّة فيه.

R: هو الثابت العام للغازات.

T: هي درجة الحرارة المطلقة.

يمكن كتابة هذه المعادلة على الشكل الآتي:

$$\pi = n/v\ R\ T = C_M\ R\ T = C\ R\ T/M \qquad (7\text{-}17)$$

حيث إنّ:

C_M: هو التركيز الجزيئي الحجمي (المولارية) Molarity.

C: هو التركيز الوزني المئوي.

أو:

$$\pi /C = R\ T/M \qquad (7\text{-}18)$$

عند استخدم طريقة الضغط الحلولي لتعيين الوزن الجزيئي للبوليميرات، فإننا نحصل على المتوسّط العددي للوزن الجزيئي، وينبغي عندئذ لاستخدام المعادلة

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

$$\lim_{c\to 0} (\pi /C)= RT/\bar{M}_n \qquad (7\text{-}19)$$

إذا كانت المحاليل غير مُمدَّدة بصورة لامتناهية، أي من أجل المحاليل الممدَّدة التي يمكننا دراستها فعلياً، تُستخدم المعادلة الآتية:

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

حيث إنَّ:

B- هي كميَّة مُتناسبة مع شدَّة التأثير المتبادل ما بين الجزيئات البوليميرية.

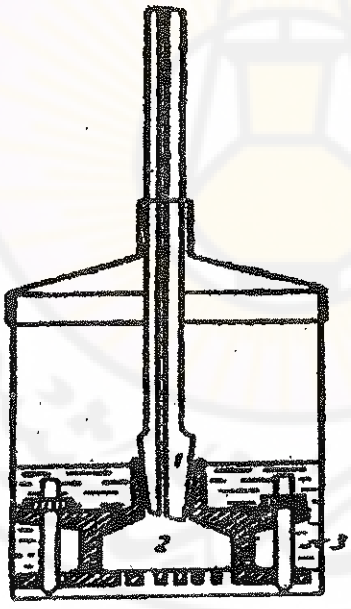
لتعيين $\bar{M}_n$ يتمُّ إنشاء الخطّ البياني الذي يُعبِّر عن العلاقة ما بين π /C و C ، ويُمدَّد حتى التركيز: C = 0، فيكون طول القطعة المستقيمة المحصورة بين نقطة تقاطع هذا الخطّ مع محور التراتيب، ومبدأ الإحداثيات، مُساوياً: $RT/\bar{M}_n$ (انظر الشكل 7-2).



الشكل (7-2): مُخطَّط بياني لتعيين الوزن الجزيئي بطريقة الضغط الحلولي

يوجد طريقتان تُستخدمان من أجل تعيين الضغط الحلولي، هما الطريقة الساكنة stationary method والطريقة الحركية dynamic method.

تعتمد الطريقة الساكنة لتعيين الضغط الحلولي على الحقيقة المتمثّلة بأنّ الضغط الحلولي يتوقّف عندما يصبح ضغط عمود السائل الناتج من مرور المحلّ إلى المحلول، مُساوياً للضغط الحلولي. تتميَّز هذه الطريقة ببساطتها وعدم تأثُّر قيمة الضغط الحلولي المقاسة بوجود شوائب صغيرة الوزن الجزيئي في المحلول، ذلك أنّ هذه الشوائب تمرُّ بحرية عبر الغشاء نصف النفوذ. يُعدُّ مقياس الضغط الحلولي osmometer المعروض في الشكل (7-3)، الذي اقترحه العالم شولتز Shultz هو الأكثر انتشاراً في قياس الضغط الحلولي بالطريقة الساكنة



الشكل (7-3): مقياس الضغط الحلولي الذي اقترحه شولتز

1- أنبوب شعري مُصنفر، 2- حُجيرة، 3- وعاء يُملأ بالمحلول

يتألف مقياس الضغط الحلولي من حُجيرة من الزجاج أو من الحديد المطلي بالكروم، تُربط بأسفلها صفيحة ذات ثقوب قطرها ميلي متر واحد، بوساطة لوالب، وذلك بعد وضع الغشاء نصف النفوذ بينهما. يُصبُّ المحلول في الحجيرة من خلال فتحتها (فوهتها) العليا، التي يُثبَّت فيها بعد ذلك أنبوب شعري مُصنفر ومُدرَّج، قطره ميلي متر واحد وطوله 50 سنتمتراً.

توضع الحجيرة في وعاء مملوء بالمحلّ، ويوضع مقياس المحلول في مُنظّم حراري تجري مراقبة حركة مستوى السائل في الأنبوب الشعري، وعند توقُّفه بعد ساعات (أو أيام أحياناً)، تُقاس المسافة Δh ، وهي فرق الارتفاع بين مستوى السائل في الأنبوب الشعري ومستوى السائل في الوعاء.

أما الطريقة الحركية لتعيين الضغط الحلولي، فتعتمد على تطبيق ضغط إضافي على المحلول، يُعاكس الضغط الحلولي، وذلك لتثبيت مستويَيْ السائل في الوعاء والأنبوب الشعري بسرعة، وعندها يكون الضغط الحلولي مُساوياً لضغط عمود السائل Δh، مُضافاً إليه الضغط المطبَّق. تتميَّز هذه الطريقة عن الطريقة الساكنة بسرعة إجراء القياس، إلا أنَّ الشوائب صغيرة الوزن الجزيئي الموجودة في المحلول لا تجد الوقت الكافي للتوزُّع بين طرفي الغشاء، الأمر الذي يجعل نتيجة القياس غير دقيقة.

تجربة (7-1): تعيين الوزن الجزيئي للبوليمير بطريقة قياس اللزوجة

يوجد طريقتان سنستخدمهما في تجاربنا لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمير، اعتماداً على قياس اللزوجة، هما: 1- الطريقة الأولى، وهي استخدام مِلزاج

أوستولد، أي مقياس اللزوجة Ostwald viscosimeter ، 2- والطريقة الثانية، وهي استخدام مِلزاج أوبيلودي Ubbelohde viscosimeter.

1- قياس اللزوجة بوساطة مِلزاج أوستولد

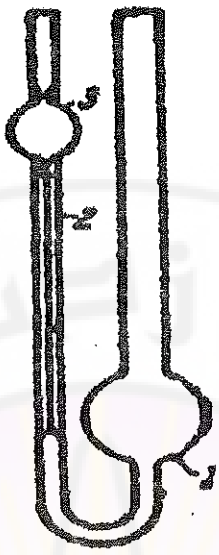
أ- الغاية من التجربة:

تعيين الوزن الجزيئي لأحد البوليميرات عن طريق قياس اللزوجة

ب- الإجراء التجريبي:

يتمُّ تحضير خمسة محاليل ذات تراكيز مختلفة عن بعضها، للبوليمير الذي نريد دراسته، وذلك في مُحل مُناسب، بحيث يحتوي كلُّ 25 ميلي ليتر من المحلول الكميَّات التالية من البوليمير على الترتيب، أي: 0.05g، 0.10g، 0.15g، 0.20g، 0.25g .

يُغسل المِلزاج جيِّداً، ويُصبُّ فيه حجم مُعيَّن من المحلِّ، وذلك حتى الإشارة الموجودة فوق الانتفاخ (1) من المِلزاج (الشكل 7-4). يوضع المِلزاج في مُنظِّم حراري، بحيث يكون مغموراً في الماء حتى الإشارة الموجودة فوق الانتفاخ (3). بعد التنظيم الحراري لمدَّة لا تقلُّ عن عشر دقائق، يتمُّ الشروع بالقياس من خلال سحب المحلِّ بوساطة إجاصة مطاطيَّة حتى يصل المستوى إلى ما فوق الإشارة التي تعلو الانتفاخ (3). يُعيَّن زمن الانسياب من اللحظة التي يعبر فيها مستوى السائل الإشارة العليا للانتفاخ إلى اللحظة التي يعبر فيها الإشارة السفلى. تُكرَّر التجربة ثلاث مرَّات من أجل الدقَّة، ويؤخذ المتوسِّط الحسابي. تُكرَّر عمليَّة القياس من أجل المحاليل، بدءاً بالمحلول الأقلِّ تركيزاً وانتهاءً بالمحلول الأكثر تركيزاً.



الشكل (7-4) ملزاج أوستولد

2- قياس اللزوجة بوساطة ملزاج أوبيلودي:

يُحضَّر المحلول الأكثر تركيزاً فقط (1%)، ويوضع ملزاج أوبيلودي في المنظِّم الحراري(يجب أن يكون نظيفاً وجافاً)، بحيث يكون مغموراً في ماء المنظِّم حتى الإشارة العليا للانتفاخ (4). يُغلق الفرع (2) بأنبوب مطاطي مُزوَّد بملقط، ويُصبُّ في الفرع (6) بوساطة ماصَّة 5 ميلي ليتر من المحلول الأكبر تركيزاً، ويُنظَّم المحلول حرارياً لمدَّة لا تقلُّ عن عشر دقائق، ثمَّ يُسحب إلى الانتفاخ (4) بوساطة إجاصة مطاطيَّة. يوصل أنبوبا المطاطي بالفرع 5،بحيث يصبح المحلول أعلى من الإشارة العلويَّة، ويُفتح الملقط المغلق للفرع 2، ويُقاس الزمن اللازم ليقطع مستوى السائل في الأنبوب الشعري المسافة من الإشارة العليا للانتفاخ (4)، حتى الإشارة السفلى. يتمُّ تكرار التجربة ثلاث مرَّات، ويؤخذ الزمن كمتوسِّط حسابي للأزمنة الثلاثة. يُمدَّد المحلول المركَّز بعد ذلك

في المِلزاج مباشرةً بإضافة 5 ميلي ليتر من المحلِّ كلَّ مـــرَّة، ويُكـــرَّر القيـــاس بالطريقة نفسها. بعد الانتهاء من عملية قياس زمن انسياب خمـــسة محاليـــل، يُغسل المِلزاج بالمحلِّ عدَّة مرَّات؛ وذلك من خلال سحبه بالإجاصة المطاطيَّـــة، ورميه خارجاً، ثمَّ يُعيَّن بعد ذلك الزمن اللازم لانسياب المحلِّ عـــدَّة مـــرَّات، ويؤخذ الزمن المتوسِّط.

يتمُّ حساب تراكيز المحاليل C باستخدام العلاقة الآتية:

$$C = C \times V_{Vtotal}/V_1$$

حيث إن:

C_1: تركيز المحلول المركّز الأصلي.

V_1: حجم المحلول المركّز الأصلي.

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

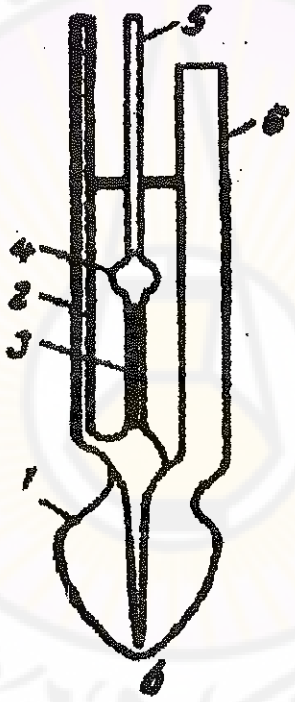
يتمُّ تعيين اللزوجة النسبية η_{rel} للمحاليل المختلفة، وفق العلاقة (11-7)، أي:

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

كذلك يتمُّ تعيين اللزوجة النوعية η_{sp} ، وفق العلاقة (10-7). وتُحسب قـــيم اللزوجة المختزلة $\eta_{sp/C}$ من أجل المحاليل المختلفة. تُنظَّم النتائج في الجـــدول الآتي:

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

يُصار بعد ذلك إلى إنشاء الخطّ البياني الذي يُعبّر عن العلاقة بين $\eta_{sp/C}$ و C، وكذلك العلاقة ما بين $Ln\eta_{rel}/C$ و C. يقطع هذان الخطّان محور التراتيب في النقطة نفسها، ويُمثّل طول القطعة المستقيمة المحصورة بين نقطة التقاطع ومبدأ الإحداثيات اللزوجة المميزة (η). وباستخدام هذه القيمة، وقيمة كلٍ من الثابتين K و α المأخوذتين من الجدول (7-1)، يتمُّ حساب الوزن الجزيئي وفق العلاقة (7-5).



الشكل (7-5): مِلزاج أوبيلودي

****


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل الثامن

دراسة الخواص الفيزيائية والميكانيكيَّة التشوهية للبوليميرات

Damascus University


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

دراسة الخواص الفيزيائية
والميكانيكيَّة التشوهية للبوليميرات

8-1-مُقدَّمة

إنَّ الصفة المميِّزة الأساسية للبوليميرات هي قدرتها الكبيرة على التشوُّه deformation، حيث تميِّز هذه الصفة ردَّ الفعل من قبل البوليمير reaction of polymer تجاه الفعل الخارجي الذي يتجلَّى بالتشوُّه الذي يُسبِّب تغيُّراً في شكل البوليمير.

يمكننا أن نميِّز تبعاً لأشكال الأفعال التي نُطبِّقها على العيِّنة البوليميرية المدروسة، المسائل الآتية:

تشوُّه الشدّ Extention deformation

الضغط أو الانضغاط Compression

الإنشاء Bending

القصُّ Shear

الفتل Torsion

تُعدُّ العلاقة بين التشوُّه النسبي ε والإجهاد المطبَّق σ ، أي مُخطَّط الإجهاد-التشوُّه، من أهمِّ الخواص التشوُّهيَّة للبوليميرات.

يتمُّ الحصول على هذه المخطَّطات البيانية من خلال استخدام آلات اختبار المتانة tensile، ومقاييس التحريك dynamometers.

8-2- الخواص التشوُّهية للبوليميرات غير الشكلية (اللاشكلية)

توجد البوليميرات غير الشكلية- وتبعاً لدرجة الحرارة- في ثلاث حالات فيزيائية، هي كما ورد سابقاً:

1- الحالة الزجاجية.

2- حالة المرونة العالية.

3- حالة اللزوجة السيَّالة.

يعرض الشكل (8-1) مُخطَّطاً بيانياً نموذجياً $\varepsilon = f(\sigma)$ للبوليميرات غير الشكلية. تحدث في البوليمير الموجود في الحالة الزجاجيَّة تشوُّهات غير كبيرة، إذا أثِّرت فيه إجهادات غير كبيرة؛ وهذا ما يشير إليه المنحني رقم 1 والمنحني رقم 2 من الشكل (8-1)، ويكون الجزء الابتدائي للعلاقة $\varepsilon = f(\sigma)$ من أجل جميع البوليميرات خطياً، وهذا يوافق التشوُّه المرن، وهو غير كبير بقيمته وينطبق عليه قانون هوك الذي يُعبَّر عنه بالعلاقة الآتية:

$$\sigma = E\varepsilon$$

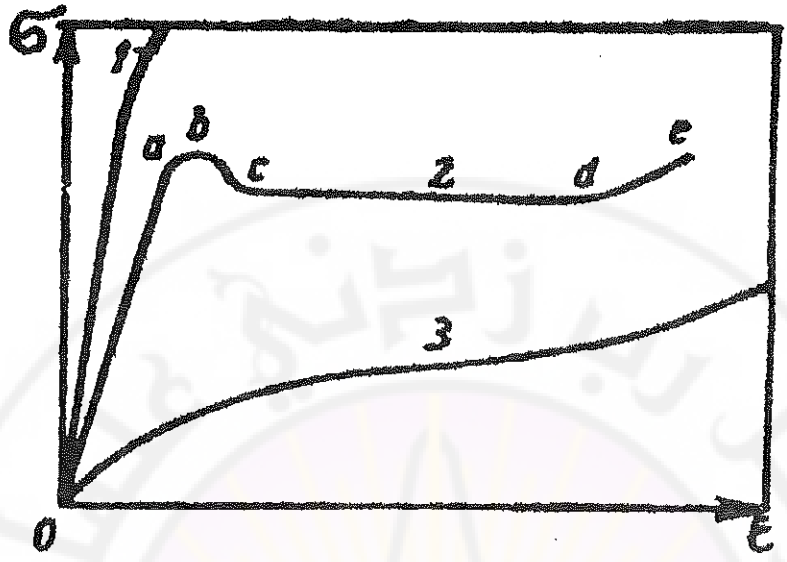
حيث إنَّ:

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

ε: التشوُّه النسبي؛ وهو التشوُّه الحاصل لواحدة الأطوال.

E: مُعامِل المرونة.

يكون التشوُّه المرن عادةً غير كبير، وعكوساً، ويعود ذلك إلى تغيُّر المسافات بين ذرات المادة والزوايا التكافؤية، ويستهلك عمل القوى الخارجية المشوِّهة في التغلُّب على قوى الفعل المتبادل الداخليَّة.



الشكل (8-1): مُنحنيات شدّ البوليميرات غير الشكليّة

1- بوليميرات هشّة وقاسية، درجات حرارة أخفض من درجة التهشُّش

2- بوليميرات قاسية لدنة في المجال بين درجة التهشُّش ودرجة التزجُّج

3- بوليميرات ذات مرونة عالية (في حالة المرونة العالية)

تكون ليونة سلاسل البوليمير في حالته الزجاجية، وتحت درجة التهشُّش منخفضة جداً، وبذلك لا يمكن أن تحدث فيها إلا تشوُّهات مرنة، و يتخرَّب عند تشويهه كثيراً من خلال تطبيق إجهادات كبيرة عليه.

تحصل في البوليمير الموجود في حالة المرونة العالية تشوُّهات عكوسة كبيرة جداً تحت تأثير إجهادات خارجية غير كبيرة. يُسمَّى البوليمير الموجود عند درجة الحرارة العادية في حالة المرونة العالية مطّاطاً **rubber**. أو مرناً **elastomer**. تتميَّز المرونة العالية بانفتاح السلاسل الليِّنة الملتفة تحت تأثير الإجهادات الخارجية وعودتها إلى شكلها الابتدائي بعد نزعها.

يمثّل المنحني 3 من الشكل (8-1) الشكل النموذجي لتشوُّه البوليمير المـــرن. يتألف التشوُّه الكلي للبوليمير من التشوُّه المرن ε_e، والتشوُّه عالي المرونة ε_h، وتشوُّه السيولة ε_f. إنَّ القسم الأكبر في تشوُّه البوليميرات الموجودة في الحالة اللزجة السيَّالة يرجع إلى تشوُّه الجريان، إلا أنَّ البوليمير يبقى قادراً في هـــذه الحالة على التشوُّه عالي المرونة، ذلك أنَّ المصهور البوليميري كما هو معروف المرغَم أو (المجبَر) على عبور فتحة ما ينتفخ بعد العبور ليصبح مقطعه أكبر من الفتحة بصورة ملحوظة. أما فيما يخصُّ التشوُّه المرن بالنسبة إلى التشوُّه الكلي عند الجريان، فإنه يمكن إهماله.

8-3- الخواص التشوُّهية للبوليميرات البلورية

يمكن أن تحدث للبوليميرات البلورية تحت تأثير الإجهادات الخارجيَّة الكـــبيرة تشوُّهات كبيرة، وذلك نتيجةً للتشوُّه المرن المحرَّض. إلا أنه إضافةً إلى انفتاح السلاسل الملتفّة يحصل عند تطبيق الإجهاد توجُّه للبوليميرات الأولية وإعـــادة تبلور جزئية. تتعلّق هذه العملية بطبيعة البوليمير البلوري، وغالباً ما تتحـــوَّل البلورات الأولية إلى بنىً ما فوق جزيئية ليفية.

تجربة (8-1): تعيين الخواص التشوُّهية للبوليميرات في عملية الشدّ

يتمُّ عند إجراء التجربة استخدام صفائح من البولي إيتيلين والبولي ســـتايرين، والبولي إيتيلين تيري فتالات والبولي إيزوبوتيلين على شكل مُربَّعـــات، طـــول ضلعها 100 ميلي متر، وسماكتها نحو 1 ميلي متر، حيث يُحضَّر منها بوساطة مِكبس ميكانيكي وآلة قاطعة بالضغط، خمس عيِّنات من كلّ بـــوليمير علـــى شكل مجرفة، وتُقاس سماكتها بدقّة، وكذلك عرض الجزء العامل فيها.

كما يتمُّ حساب مساحة المقطع العرضي S. يُرسم على الجزء العامل من المجرفة بوساطة قلم رصاص خطّافان واقعان على مسافة 20 ميلي متر عن بعضهما (lo). تُثبَّت كلُّ عيِّنة بملقطيْ آلة اختبار المتانة وتُفحص بها. يتمُّ إجراء التجربة، بحيث تكون سرعة اللاقط المتحرّك مُساويةً 50 ميلي متر في الدقيقة (50mm/min.)، ويتمُّ بذلك تسجيل تغيُّرات تشوُّه العيِّنة، تبعاً لتغيُّر الحمل الموافق المطبَّق بوساطة الراسم الآلي. تُحدَّد على محور قياس الحمل المطبَّق قيمة الحمل الموافق للتشوُّه المرن المحرَّض P_{fe}، وقيمته الموافقة لمتانة العيِّنة عند انقطاعها P_s، كما تُحدَّد المسافة بين الإشارتين في الجزء العامل من المجرفة لحظة انقطاع العيِّنة ls. بناءً على النتائج التي نحصل عليها يتمُّ حساب القيم الآتية لكلِّ عيِّنة من العيِّنات:

1- الإجهاد الموافق لمتانة العيِّنة بالشدِّ: $\sigma_s = P_s/S$

2- حدُّ المرونة المحرَّضة: $\sigma_{fe} = P_{fe}/S$

3- الاستطالة النسبية عند الانقطاع : $\varepsilon_s = l_s - l_o / l_o \times 100$

يُعاد رسم المنحنيات الناتجة على صفيحة الراسم، بحيث يتمُّ الأخذ بالإحداثيات $\sigma - \varepsilon$. بناءً على هذه المنحنيات يتمُّ حساب مُعامل المرونة الابتدائي:

$$E = \sigma_2 - \sigma_1 / \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \times 100$$

حيث إن:

σ_1: الإجهاد المشكِّل (3%) من متانة العيِّنة σ_s .

σ_2: الإجهاد المشكِّل (10%) من متانة العيِّنة σ_s .

ε_1: التشوُّه النسبي الموافق لـ σ_1

ε_2 : التشوُّه النسبي الموافق لـ σ_2

يُؤخذ المتوسِّط الحسابي للقيم: (E_s ,σ_{fe}, σ_s, ε_s) الناتجة لخمسة قياسات، وتُوضع النتائج في جدول كالآتي:

رقم العيِّنة	العيِّنة	S ($m.m^2$)	l_s (Cm)	P_s (Kg)	P_{fe} (Kg)	σ_{fe} M.P_a	σ_s M.P_a	ε_s %	E M.P_a

تجربة (8-2): دراسة تأثير سرعة تشوُّه البوليمير في الخواص التشوُّهيَّة في عمليَّة الشدِّ

تتمُّ دراسة البولي إيتيلين البلوري مُنخفض الضغط، والبولي ستايرين اللاشكلي من خلال تحضير عشرين عيِّنة من كلِّ بوليمير على شكل مِجرفة، وذلك من صفائح مُربَّعة، كما في التجربة (8-1) السابقة. يتمُّ اختبار خمس عيِّنات عند كلِّ قيمة لسرعة التشوُّه، على أن تكون السرعات لحركة اللاقط المتحرِّك على النحو التالي: 1، 10، 100، 500 ميلي متر في الدقيقة.

توضع النتائج المستحصلة في جدول، كالجدول الآتي:

رقم العيِّنة	العيِّنة	S ($m.m^2$)	l_s (Cm)	P_s (Kg)	P_{fe} (Kg)	σ_{fe} $M.P_a$	σ_s $M.P_a$	ε_s %	E $M.P_a$

تجربة (8-3): دراسة تأثير درجة الحرارة في الخواص التشوُّهية للبوليميرات

تتمُّ دراسة البولي إيتيلي البلوري مُنخفض الضغط، والبولي ستايرين اللاشكلي من خلال تحضير ثلاثين عيِّنة من كلِّ بوليمير على شكل مِجرفة، من صـــفائح مُربَّعة، ويتمُّ اختبار خمس عيِّنات عند كلِّ درجة حرارة من الدرجات الآتية: 20C، 40c، 80c، 100c، 120c، 160c. توضع نتائج الدراسة في جدول مُشابه للجدولين المعروضين في التجربتين السابقتين، أي (8-1) و (8-2).

****

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفصل التاسع
التحليل الكيفي والكمي
لبعض البوليميرات

وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

التحليل الكيفي والكمي لبعض البوليميرات

9-1- تعيين نسبة الشوائب في المونوميرات

يمكن أن توجد في المونوميرات شوائب مختلفة من المركّبات الكربونيليّة، والمركّبات البيروكسيدية (فوق الأكاسيد)، والبوليميرات والهيدروكينون والماء. كما يمكن أن تحتوي أيضاً على شوائب أخرى ناتجة عن طريقة تحضير المونومير نفسه. إنّ وجود هذه الشوائب في المونومير يؤثّر على عمليّة البلمرة، وعلى خواص الجزيئات الناتجة، فمثلاً قد يؤدي ذلك إلى تشابك هذه الجزيئات مع بعضها. سنتطرّق في هذا الفصل إلى تجربتين بهذا الخصوص، الأولى هي إجراء عمليّة تحديد نسبة بولي الستايرين في الستايرين عن طريق استخدام الطريقة الطيفيّة spectorophotometric، والثانية هي إجراء عمليّة تحديد نسبة الهيدروكينون في الستايرين بالطريقة البولاروغرافيّة Polargraphy .

تجربة (9-1): تعيين نسبة البولي ستايرين في الستايرين وفق الطريقة الطيفية

أ- مُقدّمة نظرية:

إنّ الستايرين هو سائل شفّاف عديم اللون ذو رائحة مميّزة، يُستعمل من أجل الحصول على البولي ستايرين، والبوليميرات المشتركة للستايرين. يذوب الستايرين في مُعظم المذيبات العضوية، ولا يذوب في الماء عملياً، ويجب ألا تقلّ نفوذيّة الضوء diffusion عند الستايرين النقي عن 85%. تعتمد طريقة التعيين هذه على قياس الكثافة الضوئية optical density لمحلول مولي من الستايرين في المجال المرئي visual من الطيف، وعند طول الموجة 400

نانومتر ($\lambda = 400$ nm). عند إضافة الإيتانول إلى الستايرين الحاوي على البوليمير، يظهر تعكُّر في المحلول. وكلَّما ازداد تركيز البوليمير اشتدَّ هذا التعكُّر، وهذا يؤدي إلى زيادة في الكثافة الضوئية للمحلول.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

إيتانول مُكرَّر التقطير، ستايرين، محلول غولي للستايرين، ماصَّة، مقياس مُدرَّج.

جـ- الإجراء التجريبي:

يؤخذ بالماصَّة 5 ميلي ليتر من الستايرين، ويُضاف إليها 25 ميلي ليتر من الإيتانول، يُصار بعد ذلك إلى تحضير المحاليل القياسيَّة، وذلك بإضافة كميَّة من البولي ستايرين إلى الستايرين المقطَّر مرتين تحت التفريغ، بحيث يتمُّ الحصول على محلول تركيزه (0.5%)، ثمَّ يُمدَّد هذا المحلول تباعاً: خمس مرَّات، عشر مرَّات، عشرين مرَّة وخمسين مرَّة، فنحصل بذلك على محاليل تحتوي على بولي الستايرين وفق النسب الآتية: 0.1، 0.05، 0.025، 0.01. تُمزج المحاليل القياسيَّة مع الإيتانول بنسبة 1: 5، ثمَّ تُقاس الكثافة الضوئيَّة لهذه المحاليل من خلال مقارنتها مع محلول غولي للستايرين لا يحتوي على البوليمير، أي (التجربة الخالية)، وذلك عند طول الموجة 400 نانومتر.

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

أ- مُقدَّمة نظرية:

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

ب- المواد والأدوات اللازمة:

محلول CH_3COONa في الميتانول، ستايرين، هيدروكينون، ماصَّة

جـ- الإجراء التجريبي:

يُصبُّ بوساطة الماصَّة في كأس زجاجي 5 ميلي ليتر من الستايرين، و 5 ميلي ليتراً من محلول أسيتات الصوديوم، و 15 ميلي ليتر من الميتانول. يُخلط المزيج جيِّداً بوساطة قضيب زجاجي، ثمَّ يُعمد إلى تصوير منحني البولاروغراف عند درجة الحرارة $20^{\circ}c$ وتحت جهد يتراوح بين الصفر و 0.2 فولط. ومن أجل إيجاد نسبة الهيدروكينون، يتمُّ قياس ارتفاع الموجة (بالميلي متر) على منحني البولاروغراف، ثمَّ تُحسب على منحني التدريج كميَّة الهيدروكينون؛ مُقدَّرةً بالميلي غرامات.

يتمُّ حساب النسبة المئوية للهيدروكينون في المونومير من العلاقة الآتية:

$$\chi = 100 \times a / 5\rho \times 1000$$

حيث إنَّ:

a: كميَّة الهيدروكينون المكتشفَة على منحني التدريج مُقدَّرةً بالميلي غرام.

ρ: كثافة المونومير، مُقدَّرةً بالغرام لكلِّ ميلي ليتر (g/ml).

ولرسم منحني التدريج تؤخذ عدَّة كؤوس زجاجية، وتُسكب بالماصَّة في كلٍّ منها 5 ميلي ليتر من الستايرين المخضَّر حديثاً، والخالي من الهيدروكينون، ثمَّ تُصبُّ عليها من السحاحة حجوم مختلفة، ثمَّ المحلول القياسي للهيدروكينون، تحتوي المقادير التالية : الهيدروكينون: 0.2، 0.4، 0.6، 0.8، 1 ميلي غرام، ثمَّ يضاف 5 ميلي غرام من محلول أسيتات الصوديوم ذي العيار 0.1N،

ويُكمَّل حجم الميتانول إلى 15 ميلي ليتر؛ بعد الأخذ طبعاً بالحسبان حجم الغول المضاف مع الهيدروكينون. يجري التحليل البولاروغرافي على هذه المحاليل في المجال ما بين الصفر و +0.2 فولط كما أسلفنا. يُقاس ارتفاع الموجة على منحنيات البولاروغراف **polarograph**، ثم يُرسم منحني التدريج للعلاقة ما بين ارتفاع الموجة ونسبة الهيدروكينون.

9-2- تحليل بعض أنواع البوليميرات والمواد البلاستيكية

يتضمَّن التحليل الكمي لمختلف أنواع المركَّبات البوليميرية تعيين نسبة المادَّة الأساسية أولاً، ثمَّ نسبة الملدِّن **plastificator**، ومادَّة الحشو والمثبِّت، والخواص. ولهذا الغرض تتمُّ تهيئة البوليمير أو البلاستيك تهيئةً خاصَّة، إذ يُفصل منه الملدِّن عن طريق الاستخلاص، كما تُفصل مادَّة الحشو من خلال معالجته بمذيب يذوب في البوليمير؛ ولا تذوب فيه هذه المادة.

بعد ذلك يتمُّ سكب أو انصباب محلول البوليمير في كأس يحتوي على المرسِّب، الأمر الذي يؤدي إلى ترسيب البوليمير.

نورد في نهاية الفصل الجدول (9-1) حول المذيبات والمرسِّبات الخاصَّة ببعض أنواع المواد البلاستيكية .

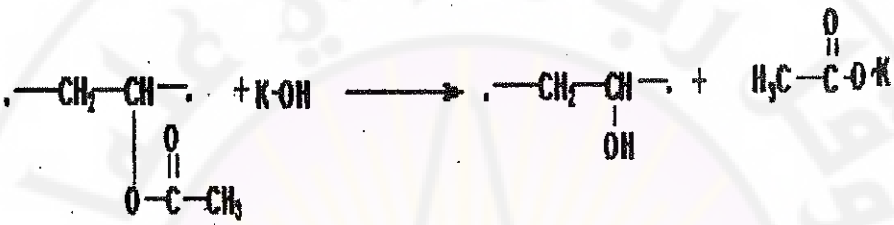
تجربة (9-3): تعيين نسبة المجموعات الأسيتاتية في بولي فينيل الأسيتات

أ- مُقدَّمة نظرية:

ينتج بولي فينيل الأسيتات من تفاعل بلمرة فينيل الأسيتات بوجود مُبادرات البلمرة، وهي فوق أوكسيد الهيدروجين وفوق أوكسيد البنزويل وغيرها.

يتضمَّن الاختبار الخاص بمراحل إنتاج بولي فينيل الأسيتات تعيين المونومير

المتبقّي، أي فينيل الأسيتات في الوسط البوليميري والمحلول الأم بعد بلمرة المعلّق، وفي مياه الغسل. كذلك يتمُّ تعيين كميَّة مُبادر البلمرة وتركيب المزُج mixtures الناتجة من التقطير الاستخلاصي للقطّارة بعد بلمرة فينيل الأسيتات. يتمُّ تعيين المجموعات الأسيتاتية في بولي فينيل الأسيتات من خلال تصبينه بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH وفق التفاعل الآتي:



ثمّ تجري معايرة الفائض من هيدروكسيد البوتاسيوم بحمض كلور الماء.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

بولي فينيل الأسيتات، محلول غولي من هيدروكسيد البوتاسيوم، محلول حمض كلور الماء، ماصّة، سحاحة، فينول فتالئين.

جـ- الإجراء التجريبي:

يوزن في زجاجة على ميزان تحليلي 0.2 غرام من عيِّنة البوليمير. تُوضع الوزنة في دورق كروي ذي سعة 250 ميلي ليتر، مُزوَّد بمبرِّد، ثمّ يُضاف 25 ميلي ليتر من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH. يُسخَّن المزيج في حمّام من الماء الذي يغلي لمدّة ثلاث ساعات مع التحريك بين الحين والأخرى، ثمّ يُترك ليبرد. بعد ذلك تجرى عمليَّة المعايرة بمحلول حمض كلور الماء ذي التركيز (0.5N)، بوجود مُشعِر الفينول فتالئين ذي التركيزه 1% (يؤخذ منه ثلاث نقاط).

تستمرُّ المعايرة حتى يزول اللون الوردي، ثمَّ تجري عملية المعايرة على التجربة الشاهدة (الخالية).

د- إجراء الحسابات:

يتمُّ حساب النسبة المئوية للمجموعات الأسيتاتية باستخدام العلاقة الآتية:

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

حيث إنَّ:

V_1: هو الحجم المستهلَك من محلول حمض كلور الماء HCl، لمعايرة التجربة الخالية.

V_2: هو الحجم المستهلَك من محلول حمض كلور الماء HCl، لمعايرة العيِّنة المدروسة.

K: معامل تصحيحي لعيار حمض كلور الماء.

0.0295: هي الكميَّة الوزنية من المجموعات الأسيتاتية الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول حمض كلور الماء الذي عياره 0.5N.

m: هو وزن العيِّنة المدروسة من بولي فينيل الأسيتات، مُقدَّراً بالغرام.

تجربة (9-4): تعيين نسبة المجموعات الهيدروكسيلية في الغول البولي فينيلي

أ- مُقدَّمة نظرية:

ينتج الغول البولي فينيلي من تصبين بولي فينيل الأسيتات بمادة قلوية أو بحمض. في حال التصبُّن الكامل، فإنَّ نسبة المجموعات الهيدروكسيليَّة في هذا الغول تصل إلى 38.64%. وقد توجد فيه كميَّات مختلفة من المجموعات الإيتريَّة المتبقيَّة. يتمُّ تعيين نسبة كلٍ من حمض الخل والميتيل أسيتات والميتانول وخلات (أسيتات)

الصوديوم والأسيت ألدهيد والماء في المحلول الأم؛ وذلك بعد فصل الغول البولي فينيلي المحضَّر بطريقة التصبُّن القلوي لبولي فينيل الأسيتات في وسط الميتانول.

إنَّ الطريقة الأكثر انتشاراً في تعيين نسبة المجموعات الهيدروكسيلية **OH**، هـي الأسترة بأنهيدريد الفتاليك وبوجود البيريدين:



ب– المواد والأدوات اللازمة:

غول بولي فينيلي، محلول **NaOH**، الفينول فتالئين، محلول أنهيدريد الفتاليك في البيريدين ماصَّة، سحاحة، مصباح غازي، دورق كروي (حوجلة) مُزوَّد بمبرِّد.

جـ– الإجراءالتجريبي:

تُوزن كميَّة تتراوح ما بين **0.1-0.2** غرام على ميزان تحليلي من الغول البـولي فينيلي. تُوضع الوزنة في دورق كروي سعته **250** ميلي ليتر، ومُزوَّد بمُبـرِّد، ثمَّ يُضاف إلى الدورق (بعد رفع المبرِّد) **25** ميلي ليتر من أنهيدريد الفتاليـك مـع إعادة المبرِّد إلى مكانه بعد هذه الإضافة. يُسخَّن المزيج على مصباح غازي لمـدَّة ثلاث ساعات. عند انتهاء التفاعل يُصبُّ عبر المبرِّد، وبدون تبريد الـدورق **50** ميلي ليتر من الماء. يستمرُّالتسخين لمدَّة خمس دقائق أخرى، ثمَّ يُبرَّد المحلول بعـد

ذلك، و يُعاير هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي العيار (0.5N)، مع إضافة ثلاث قطرات من محلول غولي من الفينول فتاليئين ذي التركيز (1%). تجري في الوقت نفسه التجربة الخالية باتباع الخطوات السابقة.

د- إجراء الحسابات:

يتمُّ حساب النسبة المئوية للمجموعات الهيدروكسيليَّة من العلاقة الآتية:

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

حيث إنَّ:

V_1: هو الحجم المستهلَك من محلول هيدروكسيد الصوديوم لمعايرة التجربة الخالية، مقدراً بالميلي ليتر.

V_2: هو الحجم المستهلَك من محلول هيدروسيد الصوديوم لمعايرة العيِّنة المدروسة، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

K: هو معامل تصحيحي لعيار NaOH.

0.0085: الكميَّة الوزنيَّة من المجموعات الهيدروكسيليَّة الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي العيار 0.5N.

m: وزن عيِّنة الغول البولي فينيلي المدروسة، مُقدَّراً بالغرام.

تجربة (9-5): تعيين نسبة الفينول الحرِّ والفورم ألدهيد في الراتنجات أو البوليميرات الفينول فورم ألدهيدية

أ- مُقدِّمة نظرية:

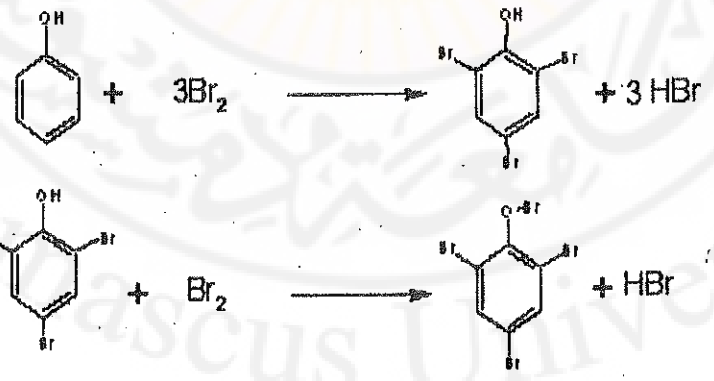
تُحضَّر البوليميرات الفينول فورم ألدهيدية بتفاعل التكاثف لمختلف الفينولات مع الألدهيدات في وسط حمضي أو في وسط قلوي، حيثُ يتكوَّن نوعان من هذه

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

يتلخّص تحليل البوليميرات الفينول فورم ألدهيدية في تعيين نسبة كلٍ من الفينول الحرّ والفورم ألدهيد. ولما كانت خواص السلع المصنوعة منها تتوقّف على نسبة هذه المكوّنات الحرّة، لذلك فإنّ تعيين هذه النسبة مسألة هامة جداً.

تعتمد طريقة التعيين على فصل الفينول الحرّ، والفورم ألدهيد من البوليمير بالتقطير مع بخار الماء. يتمُّ تعيين الفينول في المحلول المقطّر (القطّارة) عن طريق البَرْوَمة، حيث يُعالج بمحلول من البروميد والبرومات في وسط حمضي، فيتكوّن عندئذ ثلاثي بروم الفينول. يستمرُّ التفاعل إلى أبعد من ذلك في حال وجود فائض من البروم. عند انتهاء تفاعل البرومة يُضاف إلى المزيج المتفاعل محلول يود البوتاسيوم، وفائض من البروم. وعندئذٍ يقوم البروم الذي يحلُّ محلّ الهيدروجين في مجموعة الهيدروكسيل بتحرير كميّة مُكافئة من اليود الذي تجري مُعايرته بمحلول تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$، والتفاعلات الآتية توضّح ذلك:

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \longrightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$



$$KI + HCl \longrightarrow KCl + HI$$



$$Br_2 + 2HI \longrightarrow 2HBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

يُعيَّن الفورم ألدهيد الحرُّ في القطّارة السابقة نفسها، حيث تتمُّ أكسدته بكاشف نسلر، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$CH_2O + K_2HgI_4 + 3KOH \longrightarrow HCOOK + Hg + 2H_2O + 4KI$$

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

$$Hg + I_2 + 2KI \longrightarrow K_2HgI_4$$

$$5KBr + KBrO_3 + 6HCl \longrightarrow 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

ب- المواد والأدوات اللازمة:

بوليمير فينول فورم ألدهيدي، إيتانول، ماء مُقطَّر، ماء البروم، محلول البروميد والبرومات(0.1N)، محلول من حمض كلور الماء كثافته (1.19g/cm)، محلول KI تركيزه 10%، محلول من تيوكبريتات الصوديوم (0.1N)، محلول مائي من النشاء ذو التركيز 1%، كاشف نسلر، محلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (50%)، محلول من اليود عياره 0.1N، ماصَّة، سحاحة، دورق مخروطي ذو زجاجة مُصنفرة سعته 250 ميلي ليتر .

جـ- الإجراء التجريبي:

يوزن على زجاجة ساعة 2 غرام من مسحوق البوليمير المدروس؛ وذلك بوساطة ميزان تحليلي، ثمَّ توضع الوزنة في دورق مخروطي سعته ليتر واحد، ويُضاف إليها 20 ميلي ليتر من الإيتانول و 200 ميلي ليتر من الماء.

يُقطَّر المزيج مع بخار الماء في جهاز التقطير، وتُجمع القطَّارة في دورق مخروطي حجمي سعته 500 ميلي ليتر. يستمرُّ التقطير حتى يتوقَّف ظهور العكر بعد إضافة ماء البروم إلى القطارة. بعد انتهاء التقطير يُضاف الماء إلى المحلول في الدورق الحجمي حتى علامة التدريج، ويُخلط المزيج جيداً. يؤخذ بعد ذلك بوساطة الماصَّة 25 ميلي ليتر من القطارة، وتُنقل إلى دورق مخروطي ذي سدادة مُصنفرة وذي سعة 250 ميلي ليتر.

يُضاف بوساطة الماصَّة 5 ميلي ليتر من محلول البورميد والبورمات، وكذلك 5 ميلي ليتر من حمض كلور الماء، ثمَّ يُغلق الدورق بشكل سريع ويُخلط المزيج جيداً، ويُترك لمدَّة 15- 20 دقيقة. يُضاف بعد ذلك 15ميلي ليتر من محلول يود

البوتاسيوم KI، ويُحرَّك المحلول، ثمَّ يُترك لمدَّة 15- 20 دقيقة، يُصار بعد ذلك إلى إجراء المعايرة بمحلول تيوكبريتات الصوديوم حتى ظهور لون أصفر فاتح، ثمَّ يُضاف محلول النشاء وتستمرُّ المعايرة حتى زوال اللون. وبطبيعة الحال يتمُّ إجراء التجربة الخالية، حيث يؤخذ بوساطة الماصَّة 25 ميلي ليتر من الماء وتجري عمليَّة المعايرة كما في السابق. بهذه الإجراءات نكون قد أجرينا عمليَّة تعيين الفينول. أما فيما يتعلق بتعيين الفورم ألدهيد، فإنه يؤخذ بوساطة الماصَّة 25 ميلي ليتر من القطّارة الناتجة في الخطوات السابقة، ويوضع في دورق مخروطي سعته 250 ميلي ليتر، وذي سدادة مصنفرة. يُضاف 10 ميلي ليتر من كاشف نسلر وكذلك 25 ميلي ليتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH. يُغلق الدورق بالسدادة ويُرجُّ المزيج لمدَّة خمس دقائق. بعد انفصال الزئبق (حتى يتلوَّن السائل بلون رمادي غامق) يُضاف 30-35 ميلي ليتر من حمض كلور الماء حتى يصبح التفاعل حمضياً ضعيفاً، ثمَّ يُضاف بعد ذلك مباشرةً ودون إعطاء المزيج فرصة كي يبرد 20 ميلي ليتر من محلول اليود، ويُخلط المزيج حتى الذوبان الكامل. بعد ذلك تتمُّ المعايرة بمحلول تيوكبريتات الصوديوم حتى يظهر لون أصفر فاتح، ثمَّ يُضاف النشاء وتُتابَع المعايرة حتى زوال اللون. بعد ذلك يتمُّ إجراء التجربة الخالية كما في التجارب السابقة.

د- إجراء الحسابات:

1- حساب النسبة المئوية للفينول في البوليمير:

يتمُّ حساب النسبة المئوية للفينول في البوليمير من خلال تطبيق العلاقة الآتية:

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

حيث إنّ:

V_1: هو الحجم المستهلَك من محلول تيوكبريتات الصوديوم في معايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: هو الحجم المستهلَك من محلول تيوكبريتات الصوديوم في معايرة القطارة، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

K: معامل تصحيحي لعيار محلول تيوكبريتات الصوديوم.

0.001567: كميَّة الفينول الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي العيار 0.1N تماماً.

m: وزن عينة البوليمير، مُقدَّراً بالغرام.

2- حساب النسبة المئوية للفورم ألدهيد في البوليمير:

يتمُّ حساب النسبة المئوية للفورم ألدهيد في البوليمير من العلاقة التالية:

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

حيث إنّ:

V_1: هو الحجم المستهلَك من محلول تيوكبريتات الصوديوم في معايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: هو الحجم المستهلَك من محلول كبريتات الصوديوم في معايرة العيِّنة المدروسة، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

K: معامل تصحيحي لعيار محلول تيوكبريتات الصوديوم.

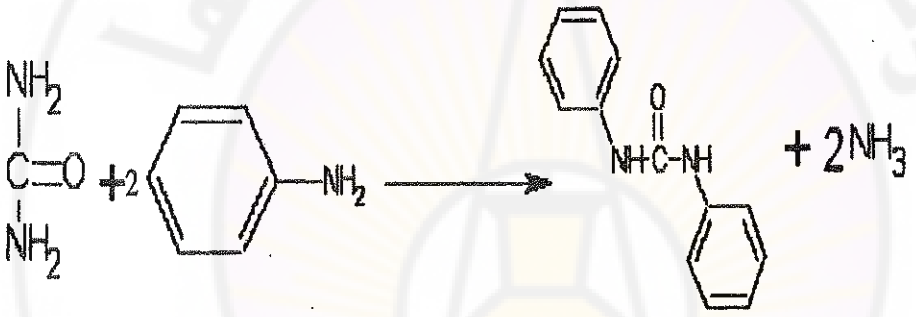
0.0015: كمية الفورم ألدهيد الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي العيار 0.1N تماماً.

m: وزنة البوليمير، مُقدَّراً بالغرام

تجربة (9-6): تعيين نسبة الكرباميد في البوليميرات الكربوميدوفورم ألدهيدية

أ- مُقدِّمة نظرية:

تُحضَّر هذه البوليميرات بتفاعل تكاثف الكرباميد مع الفورم ألدهيد في وسط معتدل أو ضعيف القلوية. يقوم تحليلها على تعيين نسبة الكرباميد والفورم ألدهيد الحرّ والمجموعات الميتيلولية. تتلخَّص هذه الطريقة في معالجة البوليمير بالأنيلين، حيث يتكوَّن نتيجةً لذلك ثنائي فينيل الكرباميد وفق المعادلة الآتية:



يُفصل ثنائي فينيل الكرباميد من الكتلة المتفاعلة، ثم يوزن.

ب- المواد والأدوات اللازمة:

بوليمير كربوميدوفورم ألدهيدي، أنيلين، ورقة عباد الشمس الأحمر، إيتانول، ثلج، دورق كروي، حمَّام رملي، مُرشِّح زجاجي ذو قعر مسامي.

جـ- الإجراء التجريبي:

يوزن على ميزان تحليلي 3 غرام من البوليمير. توضع هذه الوزنة في دورق كروي سعته 25 ميلي ليتر، ومُزوَّد بمبرِّد. يُضاف حوالي 30 غراماً من الأنيلين إلى الوزنة، ويسخن المزيج في حمام رملي خلال ساعتين. ينطلق النشادر بشدَّة

في بداية التفاعل، ويمكن التأكُّد من ذلك بوضع ورقة عباد الشمس الأحمر في عنق المبرِّد، حيث يتحوَّل لونها إلى أزرق. يتمُّ تبريد محتويات الدورق، وتُرشَّح بلورات ثنائي فينيل الكروباميد من خلال مُرشِّح زجاجي ذي قعر مسامي، ثمَّ تُغسل3-4 مرَّات بدفعات صغيرة تصل حتى 10 ميلي ليتر من الإيتانول. تُجفَّف في درجة الحرارة 100c حتى ثبات الوزن وتُبرَّد في المجفِّف وتوزن على ميزان تحليلي.

د- إجراء الحساب:

يتمُّ حساب النسبة المئوية للكروباميد من العلاقة التالية:

$$X = 60.05 \times m_1 \times 100 / 212.25 \times m$$

حيث إنَّ:

m_1: وزن الراسب من ثنائي فينيل الكروباميد، مُقدَّراً بالغرام.

m: وزنة البوليمير، مُقدَّراً بالغرام.

60.05: الوزن الجزيئي للكروباميد، مُقدَّراً بالغرام.

212.25: الوزن الجزيئي لثنائي فينيل الكروباميد، مُقدَّراً بالغرام.

▪ تحليل مُتعدِّد خلات الفينيل:

أ- التحليل الكيفي:

إنَّ مُتعدِّد خلات الفينيل هو مُتماثر شفَّاف عديم اللون، ذو كثافة ($1.91g/cm^3$). يمكن الكشف عنه من خلال التفاعلات التالية:

1- يعطي مع أحادي كلور حمض الخلّ صبغاً أحمر بنفسجياً، كما يعطي مع ثنائي كلور حمض الخل صبغاً أحمر بنفسجياً.

2- إذا مزجنا محلول مُتعدِّد خلات الفينيل في رباعي هيدروفوران مع محلول غولي لفينيل الليثيوم في المذيب نفسه، فإنه يتشكّل راسب بني.

3- عند معالجة المحلول الغولي لمتعدِّد خلات الفينيل بمحلول غولي للقلوي، يتشكّل راسب أبيض.

ب- التحليل الكمي:

عند تحليل مُتعدِّد خلات الفينيل المعلّق أحادي الحدِّ المتبقي الذي لم يدخل في التفاعل، والمواد الطيَّارة واللزوجة واللدانة الحرارية، إضافةً إلى الوزن الجزيئي. أما في حالة متعدد الفينيل الاستحلابي، فإنه يتم تعيين خلات الفينيل المتبقية التي لم تدخل في التفاعل، والمتبقي الجاف وحجم جسيمات المتماثر.

تجربة (9-7): تعيين أحادي الحدِّ المتبقي من خلات الفينيل

يتمُّ تعيين كميَّة خلات الفينيل التي لم تدخل في التفاعل والمتبقية مع المتماثر، سواء تمَّ تحضير المتماثر في المحلول أو في المستحلب بالمعايرة العادية، حيث تؤخذ حوجلة سعتها 250 ميلي ليتر تحتوي على 20 ميلي ليتر من حمض الخلّ، ويُضاف 0.6-0.8 غرام من المتماثر 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)، ويُضاف إليها 100ميلي ليتر من الماء. بعد التبريد حتى درجة الحرارة 5-7 درجة مئوية، تُعاير بمحلول من البروم المحلول بحمض الخل 0.1N (تُجرى التجربة الخالية أيضاً).

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

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

حيث إنّ:

V_1: كميّة محلول البروم ذي العيار 0.1N المستهلَك لمعايرة العيِّنة الخالية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: كمية محلول البروم ذي العيار 0.1N المستهلَك لمعايرة عيِّنة المتماثر المدروسة، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

K: معامل تصحيحي لعيار محلول البررم عشر النظامي 0.1N.

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

g: وزن العيِّنة المدروسة.

تجربة (9-8): تعيين المواد الطيَّارة

يتمُّ تعيين المواد الطيَّارة في مُتعدِّد خلات الفينيل بتجفيف عيِّنة من المتماثر بالأشعَّة تحت الحمراء، حيث تؤخذ عيِّنة من المتماثر وزنها غرام واحد، وتُجفَّف من خلال وضعها تحت مصباح الأشعَّة تحت الحمراء لمدَّة دقيقتين، ثمَّ توزن وتُجفَّف مرتين أخريين تحت المصباح لمدَّة دقيقة واحدة وحتى ثبات الوزن. يمكن إجراء التجفيف في خزانة التجفيف عند درجة الحرارة 150°C لمدَّة ساعتين ثمَّ تُحسب النسبة المئوية للوزن المفقود (%) إلى وزن العيِّنة المدروسة.

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

يُعيَّن الوزن الجزيئي للمتماثر باللزوجة المميزة عند درجة الحرارة 20°C لمحلول المتماثر في الأسيتون النقي كيميائياً. أما بخصوص تعيين حجم دقائق أو جُسيمات المتماثر في المستحلب (مُقدَّراً بالميكرون) بعد تمديده بالماء المقطَّر

ليصبح تركيزه أقلّ بخمس وعشرين مرّة، ثمّ يُصار إلى إجراء التحديد بوساطة مجاهر ضوئية للتكبير بمقدار أربعمائة مرّة.

تجربة (9-10): تعيين لزوجة المتماثر

تؤخذ عيّنة من المتماثر، وتوضع في بوتقة زجاجية ذات غطاء مُصنفر، وتُذاب في 15 ميلي ليتر من خلات الإيتيل. توضع البوتقة الزجاجية مع المحلول في ترموستات موصول بمفرّغة، ويُجفّف حتى ثبات وزنه ويبدأ التجفيف عند درجة حرارة الغرفة، ثمّ يُرفع التفريغ تدريجياً، وفي نهاية التجفيف تُسخّن البوتقة الزجاجية حتى درجة الحرارة 100C.

بعد تجفيف المتماثر تؤخذ عيّنة منه، وزنها 0.925 غرام، وتوضع في أرلينة سعتها 30 ميلي ليتر ويُضاف إليها 10 ميلي ليتر من البنزن. تُغلق الأرلينة وتوزن بدقة حتى 0.001 غرام، وتُسخّن الأرلينة مع مُبرّد عكوس على حمّام حتى الذوبان الكامل للمتماثر، ثمّ توزن الأرلينة بمحتوياتها مرّة ثانية، ويُضاف البنزن حتى بلوغها وزنها الأصلي قبل الإذابة (إذا كان قد ضاع شيء من البنزن في أثناء الإذابة). قبل تعيين اللزوجة يتمُّ تعيين كثافة المحلول بوساطة مقياس الكثافة.

لتعيين اللزوجة يُصبُّ المحلول في مقياس اللزوجة (مقياس أوستولد) المغمور في وعاء يحتوي على ماء، حيث تُثبّت درجة الحرارة عند درجة الحرارة (1+20) درجة مئوية. بعد عشرين دقيقة من بداية وضع مقياس اللزوجة في الوعاء، يُعيَّن زمن جريان المحلول. تُعاد العمليّة ثلاث مرّات، ويؤخذ مُتوسّط زمن الجريان. يُحدَّد ثابت مقياس اللزوجة (المِلزاج) مُسبقاً باستخدام محلول السكر

في الماء ذي التركيز 60% وزناً، أي يُحلُّ من السكر 60 غراما في 40 غراماً من الماء، وكثافة محلول السكر هي:

1.286 غرام/ميلي ليتر.

يُعيَّن ثابت المزاج بالعلاقة الآتية:

$$K = 56.5/1.286t = 43,94/t$$

حيث إنَّ:

56.5: هو اللزوجة المطلقة لمحلول السكر ذي التركيز 60%.

t: زمن جريان محلول السكر، مُقدَّراً بالثانية.

يتمُّ حساب كثافة المتماثر n ،مُقدَّراً بالسنتي بواز، من العلاقة الآتية:

$$n = Kt_1 P$$

حيث إنَّ:

t_1: زمن جريان المحلول المدروس، مُقدَّراً بالثانية.

P: كثافة المحلول المدروس.

■ تحليل المتماثرات مُتعدِّدة الإستر:

سنقتصر هنا على إجراء التحليل الكيفي للمتماثرات الناتجة من تكاثف بـــلاء ماء حمض الفتاليك مع الأغوال الثنائية ومُتعدِّدة الوظيفة الغولية المختلفة.

تجربة (9-11): التفاعلات الكيفيَّة لكشف بلاماء حمض الفتاليك

1- تؤخذ عيِّنة وزنها 0.2 غرام من بلاماء حمض الفتاليك أو من مُتعدِّد الإستر الحاوي عليه، وتُمزج بمثليْ وزنها من الريزورسينول، ويُضاف إلى المزيج ميلي ليتر واحد من حمض الكبريت الكثيف، ويُسخَّن المزيج حتى الغليان.

يُصبُّ المحلول الناتج في محلول قلوي مائي. فيتشكّل (في حال وجود بلاماء حمض الفتاليك في العيِّنة المدروسة) الفلوروسين الذي يمكن كشفه بالفَلْوَرة الصفراء المخضرَّة الناتجة عنه.

2- تؤخذ عيِّنة من بلاماء حمض الفتاليك أو مُتعدِّد الإستر الذي يحتوي عليه، يتراوح وزنها ما بين 0.1 غرام و 0.2 غرام، وتُمزج مع غرامين من الفينول وميلي ليتر واحد من حمض الكبريت الكثيف، ويُسخَّن المزيج حتى الحصول على مصهور بني. يُبرَّد المصهور، ويُمدَّد بالماء المقطَّر ويُعدَّل بالقلوي حتى التفاعل القلوي الضعيف. يؤدي تشكُّل الفينول فتالئين إلى تلوُّن المحلول باللون الوردي.

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

تجربة (9-12): التحليل الكمي لمتعدِّدات الإستر

1- حساب الزمر الكربوكسيلية والرقم الحمضي:

أ- حساب الزمر الكربوكسيليَّة: يوضع في أرلينة كميَّة من المتماثر المدروس تتراوح ما بين 0.3 و 1 غرام، موزونة بدقة تصل إلى 0.0002 غرام، ويُضاف إليها 15-30 ميلي ليتر من مُذيب مُناسب، مثل الغول أو الأسيتون.

بعد ذوبان العيِّنة بالكامل يُعاير المحلول بالقلوي (محلول هيدروكسيد البوتاسيوم في الغول 0.1N) بوجود الفينول فتالئين. تُجرى المعايرة مرتين ويؤخذ المتوسِّط الحسابي، كما تُجرى التجربةالخالية أيضاً.

تُحسب النسبة المئوية للزمر الكربوكسيلية COOH من العلاقة التالية:

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

حيث إنّ:

X: النسبة المئوية للزمر الوظيفية الكربوكسيلية.

V_1: حجم محلول القلوي ذي العيار 0.1N، المستهلَك في معايرة محلول المتماثر، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: حجم محلول القلوي ذي العيار 0.1N ، المستهلَك لمعايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

F: معامل تصحيحي لعيار المحلول القلوي ذي العيار 0.1N.

0.0045: كميَّة الزمر الكربوكسيلية COOH الموافقة لميلي ليتر واحد من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم.

ب- الرقم الحمضي Acid Value: الرقم الحمضي هو كميَّة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH، مُقدَّرةً بالميلي ليتر، اللازمة لتعديل الوظائف الكربوكسيليَّة 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 إنّ:

X: هو الرقم الحمضي أو قرينة الحموضة.

56.11: هو قيمة الميلي مكافئ لمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي العيار 0.1N، مُقدَّرةً بالميلي غرام.

2- تعيين رقم التصبُّن ورقم الأكسدة: تُعرَّف قرينة (أو رقم) التصبُّن soponification value، بأنها كميَّة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH؛

مُقدَّرةً بالميلي غرام اللازمة لربط الزمر الكربوكسيليَّة الحرَّة، وتصبُّن الاسترات الموجودة في غرام واحد من المادة المدروسة (المادة المدروسة هنا هي المتماثر). أما رقم الأسترة estrification value، فيعرَّف بأنه كميَّة هيدروكسيد البوتاسيوم، مُقدَّرةً بالميلي غرام اللازمة لتصبُّن الاستر الموجودة في غرام واحد من المادة المدروسة، أي المتماثر.

لتعيين هذين الرقمين يتمُّ أخذ عيِّنة من المتماثرات تتراوح ما بين 0.5 و1 غرام، موزونة بدقة، وتوضع في حوجلة، ثمَّ يُضاف إليها 25 ميلي ليتر من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي العيار 0.1N في الغول، وتُسخَّن على حمَّام مائي لمدَّة ثلاث ساعات. بعد التبريد يُعاير المزيج بمحلول نصف نظامي (0.5N) من حمض كلور الماء بوجود مُشعِر الفينول فتالئين حتى زوال اللون الوردي. يمكننا أخذ عينتين على التوازي، ومعالجتهما كما سبق .

كذلك يُعاير المذيب المأخوذ بالكميَّة، ويُحسب رقم التصبُّن بتطبيق العلاقة الآتية:

$$Z=(V_1-V_2)\times 28.05/g$$

حيث إن:

Z: هو قرينة أو رقم التصبُّن.

V_1: هو حجم حمض كلور الماء الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة عيِّنة المذيب، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

V_2: هو حجم حمض كلور الماء الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة المحلول، مُقدَّراً بالميلي ليتر.

g: هو وزن العيِّنة المدروسة.

أما رقم الأسترة فيتمُّ حسابه من خلال طرح قرينة أو رقم الحموضة من رقم التصبُّن، أي:

$$Z' = Z - X$$

****

Damascus University

الجدول (9-1): بعض المذيبات والمرسّبات ونسبها الكميّة

البوليمير	المذيب	المرسّب	B:A
بولي بوتيل ميتاكريلات	الأسيتون	الإيتانول + الهيكسان	6:1
بولي فينيل أسيتات	الميتانول، الإيتانول	الماء، الإيتر ثنائي الإيتيلي	6:1
الفول البولي فينيلي	الماء، ثنائي ميتيل الفورماميد	الميتانول، الإيتانول	5:1
بولي كلور الفينيل	ثنائي كلور الإيتان	الميتانول، الإيتانول	5:1
بولي الإيزوبوتيلين	البنزول، ثنائي كلور الإيتان	الميتانو، الإيتانول	6:1
بولي ميتيل ميتاكريلات	البنـــزول، ثنائي كلور الإيتان	الميتانول، الإيتانول، البنـــزين	من 10:1 حتى 15:1
بولي الستايرين	البنـــزول، ثنائي كلورالإيتان	الميتانول، الإيتانول	من 5:1 حتى 6:1

المصطلحات العلميَّة

Addition	إضافة
Acetal	أسيتال
Acetate	أسيتات
Acetic Acid	حمض الخل
Acetylation	الأسترة
Acid anhydride	بلا ماء الحمض
Acrylic acid	حمض الأكريليك
Acrylonitrile	أكريل النتريل
Addition polymerization	البلمرة بالضمّ
Adhesion	التصاق
Adipic acid	حمض الأديبيك
Alcoholysis	التحلُّل الغولي
Amino acids	الحموض الأمينية
Amophoous	عديم الشكل
Aniline	الأنيلين
Anion	شاردة موجبة
Anionic polymerization	البلمرة الأنيونية
Base	أساس
Bending	الإنشاء
Blank (sample blank)	العيِّنة أو التجربة الخالية (الشاهدة)
Boiling point	نقطة الغليان
Buffer	موقٍ أو مُنظِّم
Bulk polymerization	البلمرة في وسط المونومير

Butadien	بوتاديئين
Butyl rubber	المطّاط البوتيلي
Caouchouc	الكاوتشوك
Catalyst	الوسيط أو الحفّاز
Cation	شاردة موجبة
Cationic polymerization	البلمرة الكاتيونية
Cellulose	السيللوز
Chain	سلسلة
Chemical properties	الخواص الكيميائية
Chlorination	الكلورَة
Combination	تزاوج
Complex	مُعقّد
Compression	ضغط، انضغاط
Condensation	التكاثف
Cracking	تحطيم
Cross linked polymers	بوليميرات شبكية
Crystaline polymers	بوليميرات مُتبلورة
Defferential thermoanalysis	التحليل التفاضلي الحراري
Deformation	تشوّه
Degree of crystalinity	درجة التبلور
Dehydration	نزع الماء
Dehydrogenation	نزع الهيدروجين
Density	الكثافة
Destrution	تخريب، تحطيم
Determination	تحديد أو تقدير

Dilution of solutions	تمديد أو تخفيف المحاليل
Double bond	رابطة مُزدوجة، رابطة مُضاعفة
Dynamic metod	الطريقة الديناميكيّة
Ebonite	إيبونيت، مطّاط مُقسّى بالكبريت
Effect	تأثير
Elasticity	قابلية المطّ أو المطواعية أو اللدونة
Elastomer	مطّاط، مادة لدنة
Electron acceptor	آخذ أو مُستقبل الإلكترون
Electron donor	مانح الإلكترون
Emulsion	استحلاب (مُستحلب)
Emulsion polymerization	البلمرة بالاستحلاب
Emulssifier	عامل استحلاب
Energy of activation	طاقة التنشيط
Estrification	الأسترة
Extension	الشدّ
Extension deformation	تشوّه الشدّ
Fatty acids	حموض دسمة
Filler	مادة مالئة
Flexibility	المرونة
Foam	رغوة
Form aldehyde	فورم الدهيد
Formation	تشكّل
Functional group	زمرة أو مجموعة وظيفية
Gel	هلام
Glass transition	التحوّل إلى الحالة الزجاجية

Glassy state	الحالة الزجاجية
Glue	غراء
Glyciryne	غليسرين
Group	زمرة أو مجموعة
Halogenation	هلجنة
Hard	قاسٍ
Hardening	تقسية
Hetero chain polymers	بوليميرات ذات سلاسل لا مُتجانسة
Heterogeneous	غير مُتجانس
High elastic state	حالة المرونة العالية
Homo chain polymers	بوليميرات ذات سلاسل مُتجانسة
Homogeneous	متجانس
Hydration	إماهة
Hydrolysis	حلمهة
Hydrophobic	مُحب للماء
Hydrophylic	دافع أو غير مُحب (راهب) للماء
Inactive	غير فعَّال
Industrial	صناعي
Inert	خامل
Initiation	مبادرة أو تحريض
Initiator	مُبادر أو مُحرِّض (مادة مُبادرة)
Insoluble	غير قابل للانحلال
Ion	شاردة
Ionic polymerization	بلمرة شارديَّة
Irrevissible	غير عكوس

Isobutelyne	إيزوبوتيلين، بوتيلين نظامي
Isolation	عزل
Isoprene	إيزوبرين
Kaolin	الكاؤلين (طحين خزفي)
Kaolinite($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$)	الكاؤلينيت
Label	لاصق، مادة لاصقة
Lactam	لاكتام
Linear polymer	بوليمير خطي
Macromolecule	جزيئات ضخمة
Main group	زمرة رئيسية
Mass	الكتلة
Melamine	ميلامين
Melting	انصهـــار
Melting point	درجة حرارة الانصهار
Metha acrylic acid	حمض ميتا الأكريليك
Minor	ثانوي
Mixture	مزيج– خليط
Modification	تعديل، تغيير
Molality	المولاليّة، التركيز الجزيئي الوزني
Molarity	المولاريّة، التركيز الجزيئي الحجمي
Molecular average weight	الوزن الجزيئي الوسطي
Molecular weight	الوزن الجزيئي
Mono	أحادي
Monomer	مونومير؛ أحادي الجزيئة
Natural	طبيعي

Network polymers	بوليميرات شبكية
Neutralization	تعديـــــل
Normality	العيار أو النظاميَّة
Nylon	نايلون
Oligomer	أوليغومير
Osmometer	مقياس الضغط الحلولي
Oxidation	الأكسدة
Palstic	لدن (بلاستيك)
Paste	معجون
Peroxide	فوق الأوكسيد
Poly acetal	بولي أسيتال (مُتعدِّد الأسيتال)
Poly acrylate	بولي أكريلات(مُتعدِّد الأكريلات)
Poly acryliamide	بولي أكريل أميد(مُتعدِّد أكريل أميد)
Poly acrylic acid	حمض بولي الأكريليك
Poly chloride, PVC	بولي كلوريد (مُتعدِّد الكلوريد)
Poly- condensation	التكاثف المتعدِّد
Poly esters	بولي استرات
Poly formaldehyde	بولي فورم ألدهيد
Poly glycol	بولي غليكول
Poly isoprene	بولي إيزوبرين
Poly metha crylate	بولي ميتاكريلات
Poly styrene	بولي ستارين
Poly urithane	بولي اليوريتان
Poly vinyl acetate	بولي فينيل الأسيتات
Poly vinyl alcohol	بولي فينيل الكحول

Polymerization	بلمرة
Powder	مسحوق
Propagation of chain	نموّ السلسلة
Qualitative analysis	تحليل كيفي
Quantitative analysis	تحليل كمي
Quantity	كميّة
Radical	جذري
Radical polymerization	بلمرة جذريّة
Rate	سرعة
Reaction	تفاعل
Reavrivity	القدرة التفاعليّة
Reduction	إرجاع
Repeat chemical unit	وحدة أوليّة
Resin	مادة راتنجيّة
Resonance	طنين، تجاوب
Reversible	عكوس
Ring opening	
Rubber	مطّاط
Scattering of light	تبعثر الضوء
Sedimentation	ترسيب
Shear	القصّ
Silicone polymes	بوليميرات سيليكونيّة
Solid phase polymerization	البلمرة في الطور الصلب
Soluble	قابل للانحلال
solublity	الانحلالية

Solute	المادة المنحلّة
Solution	محلول
State	حالة
Stationary method	الطريقة الساكنة (السكونية)
Structure	بنية
Supemolecular structure	البنية فوق الجزيئيّة
Suspended matter	مُعلّق، مادة مُعلّقة
Suspension polymerization	البلمرة في المعلّق
Synthetic	اصطناعي
Synthetic fibbers	ألياف اصطناعية
Temperature	درجة الحرارة
Termination of chain	انقطاع السلسلة
Thermal initiation	تحريض حراري
Torsion	الفتل
Transfer	انتقال
Type	نوع، شكل
Urea	اليوريا، البولة
Vinyl acetate	أسيتات الفينيل
Vinyl monomers	مونوميرا فينيليّة
Viscofluid state	الحالة اللزجة السيّالة
Viscomer	مقياس اللزوجة
Viscosity	اللزوجة
Viscous fluid stae	الحالة السائلة اللزجة
Vulcanization	تقسية
Yield (output)	مردود