



درجة حرارة الانتقال الزجاجي T_g (Glass transition temperature)

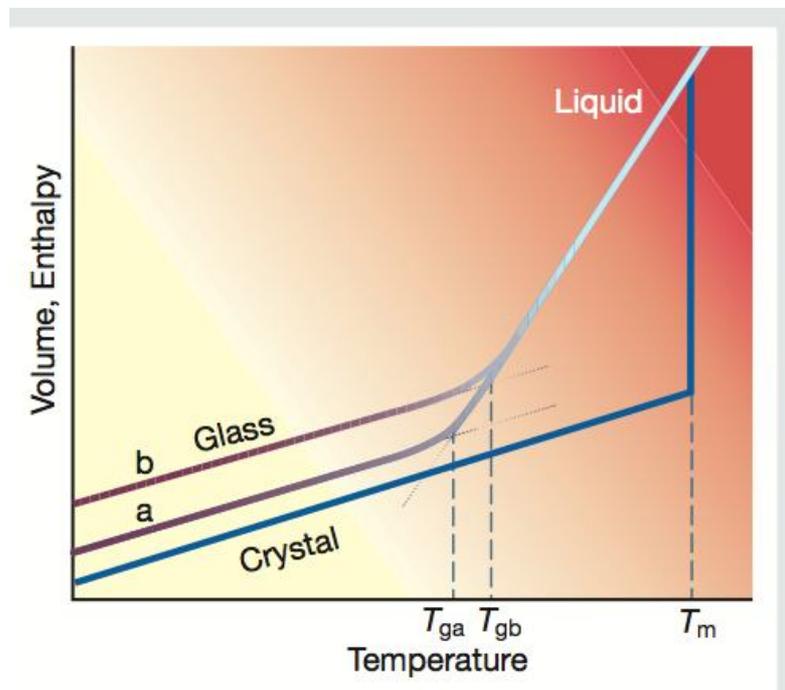
تعرف على انها الدرجة التي تتغير عندها الخواص الميكانيكية للبوليمر من الحالة الصلبة او الهشة Brittle ثم الى مادة لينة Soft او مرنة Flexible ثم تتحول مطاطية Rubbery ثم الى لزجة Viscose مع زيادة درجة الحرارة. بصورة عامة البوليمرات غير البلورية Amorphous polymers تمتلك درجة انتقال زجاج T_g واضحة وضمن مدى محدد من درجات الحرارة في حين لا تمتلك تلك البوليمرات درجة انصهار Melting point واضحة على عكس البوليمرات البلورية crystalline polymers حيث تمتلك درجة انصهار واضحة ومحددة. من الناحية الثرموديناميكية تعتبر درجة انتقال الزجاج T_g تحول حراري من الدرجة الثانية Second-order transition . ان الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية كحركة بعض المجاميع المعوضة او حركة نهايات السلاسل البوليمرية والحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية تعتمد كلياً على درجة الحرارة. فعندما يكون البوليمر على هيئة محلول او منصهر فان البوليمر يكون عنده حرية بالحركة ويكون على هيئة سائل لزج ولكن عند انخفاض درجة الحرارة فان الحركة الانتقالية تنقيد وتبقى مفتقرة على حركة بعض المجاميع ويتحول المنصهر اللزج الى منصهر صلب وهذا التغير يدعى بالانتقال الزجاجي Glass transition و هي الانتقال الزجاجي فان الحركة الموضعية تنقيد ايضا ويتحول من منصهر صلب قوي الى مادة صلبة ويصبح البوليمر هشاً Brittle بينما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي مرناً.

تخضع البوليمرات عموماً للعديد من التحولات الحرارية الرئيسية. في درجات الحرارة المنخفضة ، تكون معظم البوليمرات هشة وزجاجية نظراً لعدم وجود طاقة كافية لتشجيع حركة السلسلة المحلية أو القطعية. مع زيادة درجة الحرارة ، تتوفر طاقة كافية عند بعض درجات الحرارة للسماح ببعض تنقل السلسلة. بالنسبة للبوليمر الذي يحتوي على أجزاء متبلورة وغير متبلورة أو غير متبلور فقط ، يُطلق على بداية تنقل هذه السلسلة غير المتبلورة "درجة حرارة التحول الزجاجي" T_g . نظراً لوجود حجم غير مشغول في بنية البوليمر غير المتبلور ، تحدث بعض حركة للسلسلة . أحياناً ما تُشبه حركة السلسلة هذه بحركة الثعبان . تؤدي حركة السلسلة الموضعية إلى زيادة أخرى في الحجم غير المشغول ويمكن لأجزاء أكبر أن تتحرك في النهاية مما يسمح بمزيد من الحركة ضمن البوليمر. مع زيادة درجة الحرارة ، توجد درجة حرارة كافية للتغلب على القوى الموجودة في الجزء البلوري من البوليمر مما يسمح بتفتيت الجزء البلوري . تنخفض مرونة البوليمرات غير المتبلورة بشكل كبير عندما يتم تبريدها إلى ما دون "درجة حرارة التزجج" (T_g).



البوليمرات البلورية بصورة عامة لا يكون فيها التبلور بدرجة 100 % وانما تحتوي على نسبة عالية من التبلور والمناطق البلورية وهذا يتطلب شروطا معينة مثل بساطة النظام التركيبي الجزيئي ووجود قوى ثانوية تؤدي للتجاذب القطبي وحرية الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية. هناك الكثير من العوامل التي تؤثر على درجة الانتقال الزجاجي منها التراكيب الكيميائية وصلادة السلاسل ومرونتها وقطبية المونيمر وتناظر السلاسل البوليمرية والوزن الجزيئي والتشابك ودرجة التفرع .

تكون صلابة سلاسل البوليمر عالية بشكل خاص عندما تكون هناك تراكيب حلقية في سلاسل البوليمر الرئيسية. تحتوي البوليمرات مثل السليلوز على قيم T_g و T_m عالية. من ناحية أخرى ، تؤدي سلسلة البولي سيلوكسان عالية المرونة (نتيجة الحجم الكبير للسيليكون) إلى قيم منخفضة جدًا لـ T_m و T_g .



تتصرف البوليمرات المطاطية أو المرنة (Elastomers) بأن درجة انتقالها الزجاجية (T_g) تقع تحت درجة الحرارة الطبيعية ودرجة حرارة الغرفة ولهذا السبب تتصرف بالمرونة بينما تكون درجة الانتقال الزجاجي للبوليمرات الهشة (Brittle) والصلدة (Regid) فوق درجة حرارة الغرفة.



العوامل المحددة لصفات البوليمر :

هناك ثلاثة عوامل مهمة تتوقف عليها صفات البوليمرات وهي:

1- الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular Weight of Polymer

يعتبر من الخصائص المهمة جداً للبوليمرات وتعتمد عليه معظم خواص البوليمر الفيزيائية والخواص الميكانيكية ، إضافة إلى الاستخدامات التكنولوجية للبوليمر .

وان قوة البوليمرات ومطانتها ومرورتها تعود إلى تداخل وتشابك السلاسل البوليمرية الطويلة مع بعضها ، عليه يلاحظ إن البوليمرات التي تكون أوزانها الجزيئية أقل من 10.000 لا تتسم بخصائص القوة أو المتانة ، لذلك فإن البوليمرات المهمة صناعياً يجب أن تكون لها أوزان جزيئية أعلى من هذا الحد وتتراوح عادة بين (25.000 و 80.000) ويعتمد ذلك على نوع البوليمر واستخداماته. فنجد مثلاً إن البوليمرات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية جداً ، بينما تحتاج استخدامات اللواصق (Adhesive) إلى بوليمرات ذات أوزان جزيئية أوطأ نسبياً لذلك تعتبر عمليات السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات أثناء إنتاجها مهمة جداً. والبوليمرات المتشابكة بصورة عامة لها أوزان جزيئية عالية نتيجة لزيادة تركيز المونومرات في السلسلة الرئيسية.

إن الوزن الجزيئي العالي للبوليمر يجعله غير قابلاً للذوبان في المذيبات وذات قوة ومواصفات عالية والعكس صحيح حيث إن الأوزان الجزيئية الواطئة تكون سهلة الكسر وهشة ولها القابلية للذوبان في المذيبات ويمكن أن تكون سائلة. يكون الوزن الجزيئي للبوليمرات عادة غير متجانس ، وإن السلاسل البوليمرية تختلف في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها ، وبالتالي لا تمتلك نفس الوزن الجزيئي وإن طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة واطئة الوزن الجزيئي . وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى . لهذا السبب يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بأخذ معدل للأوزان الجزيئية Average molecular weight لجميع السلاسل . وهناك ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات وهي : المعدل العددي للوزن الجزيئي Number Average molecular weight (\bar{M}_n) و المعدل الوزني للوزن الجزيئي Weight Average molecular weight (\bar{M}_w) و المعدل اللزجي للوزن الجزيئي Viscosity Average molecular weight (\bar{M}_v) .

2- طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية Nature of polymeric molecular chain

إن تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام.

وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقيّة في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية، أو أن البوليمرات التي تحتوي على الرابطة الإيثيرية ether linkage (C-O-C) تمنح المادة قابلية المرونة elasticity وسهولة اللوي flexibility دون أن تنقطع ، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط.

إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة Crystalline Structures .

3- القوى الجزيئية في البوليمرات Molecular Forces



إن القوى الضمنية أي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها تسمى (Intermolecular forces) ، أما القوى المؤثرة بين الجزيئات تسمى (Intramolecular forces) وتؤثر بين الجزيئات المتجمعة للمادة الواحدة أو للمواد المختلفة ، أي إن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها ، وتوجد على أنواع كما يأتي:-

النوع الأول :

القوى أو الأواصر الأولية : وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية **Covalent Bonds** الغالبية المطلقة في معظم البوليمرات وهذه الأواصر هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها .

النوع الثاني :

القوى الثانوية **Secondary Forces** : وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة . وتختلف عن القوى الأولية بكونها أقل طاقة وتأثيراً منها . ولهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية .
هناك نوع آخر من الارتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي **Entanglement** للسلاسل البوليمرية الطويلة .

وتوجد في بعض البوليمرات غير العضوية **Inorganic Polymers** والشبه عضوية **Semi Organic Polymers** نوع من الأواصر التناسقية **Coordination Bonds** والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى .

أما الأواصر الأيونية **Ionic Bonds** فإنها غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الايونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات أي تشابك سلاسلها مع بعضها وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية **Natural Resins** لغرض تكوين بوليمرات متشابكة **Crosslinked Polymers** وقد ادخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات **Ionomers** ، إذ تمتاز هذه المواد بصفات ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها للتلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية و كلواصق طبية **Plasters** وفي صناعة الأحذية .

أما الأواصر الفلزية (فلز- فلز) **Metallic Bonds** فإنها غير مألوفة لحد الآن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضوية المعدنية **Organic metallic** (فلز- مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين **Metalocene Polymers** ، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فتالوسيانين **Polyphthalocyanene** .



الوزن الجزيئي للبوليمرات **Molecular weight of polymers**

إن حجم الجزيئات الكبيرة هو الذي يمنحها خصائصها الفريدة والمفيدة. يسمح الحجم للبوليمرات بالعمل كمجموعة أكثر بحيث عندما تتحرك سلسلة بوليمر واحدة ، تتأثر السلاسل المحيطة بهذه الحركة. يسمح الحجم أيضًا للبوليمرات بأن تكون غير متطايرة نظراً لأن قوى الجذب الثانوية تراكمية ، والطاقة اللازمة لتطايرها كافية لتحلل البوليمر. بشكل عام ، كلما زاد حجم البوليمر ، زاد الوزن الجزيئي. الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن مفهوم الوزن الجزيئي المركبات العضوية اللاعضوية، وذلك لان السلاسل البوليمرية تتباين في اطوالها اي انها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الاوزان الجزيئية **Average molecular weights** وليس وزن جزيئي مطلق. تعتمد الخواص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية في البوليمرات على ما يعرف بتوزيع الوزن الجزيئي **molecular weight distribution** وهو تعبير عن نسبة كل نوع من السلاسل البوليمرية ذات وزن جزيئي معين في البوليمر. بصورة عامة زيادة الوزن الجزيئي تزيد من قوة ومثانة البوليمر.

يستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل

1- الأزموميترات **Osmometers**

2- طرق معتمدة على تشتت الضوء **scattering Light**.

3- قياس اللزوجة **Viscometry**

4- طرق معتمدة على قوة الطرد المركزي **Ultracentrifugation**

يعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر.

• توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

- أبسطها وأكثرها تداولاً هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر **Number average molecular weight** ويرمز له (M_n) ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها.



- أما النوع الثاني من الأوزان الجزيئية للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليميرية وليس عددها ويدعى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي

weight average molecular weight M_w

- والنوع الثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر ولذلك يسمى أحيانا بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي وهو أكثر دلالة على الوزن الجزيئي من (M_n) ويرمز له (M_v) .

viscosity average molecular weight

ان قيم الاوزان الجزيئية للبوليمرات تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها, فالطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب colligative properties مثل انخفاض درجة الانجماد وارتفاع درجة الغليان والضغط الاوزموزي تستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي M_n لأن هذه الطرق تعتمد اساسا على حساب عدد السلاسل البوليميرية من فئة كل وزن جزيئي اي ان M_n هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر الى العدد الكلي للجزيئات البوليميرية

$$M_n = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن N_i هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i

أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء أو على قوة الطرد المركزية في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي (M_w) وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها.

ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزيئي بالتعبير الرياضي التالي:

$$M_w = \sum W_i M_i$$

حيث أن:

W_i : يمثل الكسر الوزني للجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات.



ويمكن التعبير عن M_w بالتعويض عن قيمة W_i التي تساوي:

$$W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

اما المعدل اللزوي للوزن الجزيئي M_v فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضيا كما

يلي:

$$M_v = \left[\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

حيث ان α ثابت تتراوح قيمته بين 0.5-0.9 وعندما تصبح تساوي 1 فيصبح عندئذ المعدل اللزوي مساويا للمعدل الوزني لذلك المعدل اللزوي يكون دائما اقل من المعدل الوزني .

فلنفترض ان لدينا جزيئة واحدة وزنها 100 وجزيئة ثانية وزنها 1000 فالمعدل العددي يساوي

$$M_n = \frac{1 \cdot 100 + 1 \cdot 1000}{1 + 1} \approx 550$$

$$M_w = \frac{(1 \cdot 100^2) + (1 \cdot 1000^2)}{1 \cdot 100 + 1 \cdot 1000} \approx 918$$



$$M_v = \left[\frac{(1 \cdot 100^{1+0.5}) + (1 \cdot 1000^{1+0.5})}{1 \cdot 100 + 1 \cdot 1000} \right]^{1/0.5} \approx 879$$

1.1 تحضير البوليمرات

البلمرة : هي عملية تحويل الجزيئات الصغيرة ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونمرات) الى مواد ذات اوزان جزيئية عالية . يمكن ان تتحقق البلمرة من الناحية الكيميائية اذا توفر مركزين فعالين للتفاعل واذا تواجد هناك تحفيز للجزيئات بصورة مباشرة وسريعة ويجب ان تكون عملية النمو اسرع من عملية انتهاء المراكز الفعالة المتكونة.

1.2 البلمرة ذات النمو الخطوي (التكتيفية) (condensation polymerization)

تحضر بوليمرات التكتيف من بلمرة مونومير واحد أو أكثر على شرط أن يحتوي كل مونومير على مجموعتين فعاليتين في حالة تحضير البوليمرات الخطية أما في حالة تحضير البوليمرات المتشابكة يجب أن يحتوي على أكثر من مجموعتين و في حالة البلمرة التكتيفية ترتبط جزيئات المونومير مع بعضها لتكوين الدايمير أو التريمير أو التترا مير ، إن المونومير يخضع منذ مراحل التفاعل الأولى مؤلفاً جزيئات من وحدات تركيبية متعددة ثم ترتبط هذه الجزيئات الوسيطة فيتضاعف طول السلسلة البوليميرية و ذلك في المراحل الأخيرة من التفاعل مكونة بذلك جزيئات بوليميرية ذات اوزان جزيئية عالية. تمتاز هذه البوليمرات التكتيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة بين الوحدات التركيبية كما ان تفاعل التكتيف يرافقه حذف جزيئات صغيرة مثل الماء والامونيا وHCl. ,ان جزيئات البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة، وفي مراحل متأخرة من عملية البلمرة يحدث تفاعل بين هذه الجزيئات المتوسطة الوزن الجزيئي (oligomer) مما يؤدي الى زيادة بالوزن الجزيئي وتستمر الزيادة كلما طال وقت البلمرة لذلك في هذه البلمرة يجب ان تكون عدد المجاميع الفعالة Functional groups متكافئة وهذا يعكس مدى اهمية استخدام كميات موزونة زونا دقيقا من المونومرات الحاملة لنوعية من المجاميع الفعالة، اضافة الى ذلك يجب ان تكون المونومرات نقية وذلك لضمان وجود النسب المضبوطة Stoichiometry للمونومرات .ان وجود الشوائب ربما يؤدي الى تفاعلات ثانوية غير مرغوب بها تؤدي الى تحديد الوزن الجزيئي.



لنفترض اننا اجرينا تفاعل بين المونيمر الاول ($H_2N-R-NH_2$) مع المونيمر الثاني ($HOOC-R-$)
(COOH) فاننا سوف نحصل على الدايمر Dimer كما في التفاعل التالي :



وتستمر عملية التفاعل لنحصل الترايمر والتترامير والبنتامير الى تتكون سلسلة بوليمرية طويلة ذات وزن جزيئي عالي. ويمكن صياغة معادلة عامة لتوضيح عملية بلمرة النمو الخطوي :



ومن اهم الروابط في البوليمر هي اليوريثان والامايد والاستر



امثلة عن بوليمرات التكتيف

1- بولي أستر

وتنقسم البولي استرات الى ثلاثة مجاميع مختلفه وهي :-

1- راتنجات البولي أستر المشبعة Saturated Polyester : وتعد من البلاستيكات المطاوعة للحرارة وتنتج من تفاعل حوامض كاربوكسيلية ثنائية القاعدة مشبعة مثل حامض الاديبيك والكلايكولات وتستخدم للصق والطلاء

2- راتنجات البولي أستر غير المشبعة Unsaturated Polyester : وهي بوليمرات متصلده بالحرارة وخطية وتمتاز بسهولة الاستخدام وسرعة التفسية بدون تحرر مواد متطايرة وتتمتع بخواص كهربائية وفيزيائية عالية الا ان خصائص العزل الكهربائي للراتنج المسلح بالالياف واطنة نسبياً وتمتاز بثباتية الأبعاد واتجاه الظروف البيئية وتتأثر بالحوامض المؤكسدة والقواعد وتستخدم الراتنجات المسلحه بالليف في صناعة القوالب ومعدات النقل والادوات الصحية والاجهزة الكهربائية وطلاء الاثاث وغيرها . وتنتج عن طريق أسترة حامض ثنائي القاعدة غير المشبع وكلايكول مثل بروبيلين كلايكول وحوامض ثنائية مشبعة مثل حامض المالك وحوامض الفثاليك .

3- راتنجات الالكيد Alkyd Resins : وهي من أنواع البولي أسترات المتشابكة ومن البلاستيكات المتصلبه بالحراره وتستخدم بنسبة 90% على شكل سوائل لطلاء الاطباق وتمتاز بالصلابة وثبات ابعادها حتى في درجات الحرارة المرتفعة وسهولة التلوين وتمتاز بالشفافية وقوة اللصق ومقاومة للحرارة وتتأثر بالحوامض والقواعد القويه وانخفاض مقاومتها للرطوبة ومقاومة للصدمة عند تقويتها بالالياف الزجاجية وتستخدم كأصباغ للطلاء paints والطلاء وصناعة حبر الطباعة وفي بعض قطع السيارات والراديو التلفزيون .





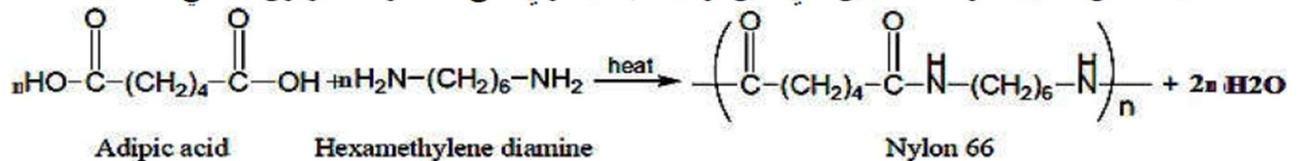
2- بولي كاربونات

3- بولي امايد

تتميز **النايلونات** بالصلابة ومقاومته جيدة للانعطاف و المقاومة العالية للتآكل ومقاومته عالية للكيمياءويات الهيدروكاربونات والزيوت لكنها تتأثر بالحوامض القوية ، مقاومته عالية لامتصاص الرطوبة ومقاومة ممتازة للماء ، معامل احتكاك قليل ، مواصفات كهربائية معتدلة، مقاومة عالية للحرارة .
ويستخدم النايلون غالبا في تصنيع الأدوات الكهربائية والمنزلية وأغطية الآلات التشغيل ويستفاد من نصف شفافيته لقولبة أغطية الأضواء ويستخدم مسحوقة لقولبة المسننات والمحامل والبكرات وخوذات الإنقاذ.
وخيوط النايلون تستخدم في صناعات متنوعة مثل صناعة الأنسجة والحبال وفي صناعة الإطارات المطاطية وتدخل في صناعة الأغشية films وفي صناعة الأنابيب وغيرها من المواد الأخرى .

• **النايلون -66 :**

هو الاسم التجاري للبولي هكسا ميثيلين اديب أميد Poly(hexamethylene adipamide) والذي يحضر من تفاعل حامض الأديبيك وهكسا ميثيلين داي أمين وكل منهما يحتوي على ست ذرات كاربون كما في التفاعل أدناه



ويعد النايلون 66 من أكثر البوليمرات المصنعة استخداماً وأجود أنواع البولي أميدات لإنتاج الألياف الصناعية و تبلغ درجه انصهاره (265°C) حيث يلف على ساق زجاجية ويلف على شكل خيوط ويتميز النايلون بقلّة قابليته لامتصاص الماء مما يجعل استخدامه في صناعة الأقمشة الملامسة للجسم محدودة إلا انه يستخدم في صناعة الأقمشة المقاومة للبلل مثل المعاطف والمظلات ويستخدم في الأثاث المنزلي وألياف السجاد وشباك صيد الأسماك .



• **النابلون -106 :**

هو الاسم التجاري للبولي هكسا مثيلين سباساميد (Poly(hexamethylene esebasamide) والذي يحضر من تفاعل حامض السباسيك مع هكسا مثيلين داي أمين و تبلغ درجه انصهاره (228 °C) كما فى التفاعل أدناه:

* **النابلون -6 :** يحضر من الكابرولاكتام أكثر مما يحضر من المونومرات الاخرى البديلة مثل حامض الامينوكابرويك (Amino caproic acid) لان الكابرولاكتام ايسط تحضيراً من الحامض الاميني .وتجري عملية البلمرة بوجود كميات قليلة من الماء الذي يسلك كعامل مساعد ويقوم ببدا التفاعل وذلك بتحلله الى حامض الامينوكابرويك ، وان هذه البلمرة ليست من النوع الخطي فحسب ولكنها تتضمن كلا من تفاعلات ذات النمو الخطي والمتسلسل لانها تتضمن انفتاح التراكيب الحلقية .

4- بوليمرات الفينول – الفورمالديهايد



5- البوليمر يورثان

فعالية المجاميع الفعالة: وضع العالم فلوري Flory بعض الفرضيات لأجل توضيح حركية البلمرة التكتيفية فلقد افترض ان تكون فعالية المجموعتين الفعاليتين في جزيئة متساوية في الفعالية وبذلك يمكن ان تتفاعل مع جزيئة مونيمر اخرى او سلسلة بوليمرية نامية بسهولة وبالكفاءة نفسها وان فعالية المجموعة الفعالة في جزيئة المونيمر لا تعتمد على فعالية المجاميع الاخرى سواء كانت متفاعلة او لا وكذلك لا تعتمد على الوزن الجزيئي والسبب هو ان سرعة انتشار المجاميع الفعالة الموجودة في الجزيئات الكبيرة قريبة جدا الى سرعة انتشار المجاميع الفعالة في الجزيئات الصغيرة لذلك ان سرعة تفاعل التكتيف قيمة ثابتة لا تعتمد على الوزن الجزيئي للبوليمر او زمن التفاعل.

حركية البلمرة التكتيفية :

لتوضيح حركية بلمرة النمو الخطوي سوف نأخذ المثال التقليدي التالي :

تفاعل حامض الاديبيك مع كلايكول الاثيلين بوجود عامل مساعد مثل حامض بارا تولوين سلفونيك



تجري عملية التكتيف المتعاقبة داخل وعاء الذي يمرر فيه النتروجين بصورة مستمرة عند درجة حرارة معينة ويتم بين الحين والخر سحب كمية من المحلول توزن وتسح لأيجاد تراكيز مجاميع الكاربوكسيل الغير متفاعلة ويمكن التعبير عن سرعة التكتيف عندي فترة زمنية بدلالة سرعة اختفاء مجموعة الكاربوكسيل

COOH

$$-d[\text{COOH}] / dt = k * [\text{COOH}]^2 * [\text{OH}] \dots\dots\dots 1$$

حيث يمثل K ثابت السرعة و إذا اخترنا تراكيزا متساوية من مجموعات الهيدروكسيل والكاربوكسيل ، فيمكن إعادة كتابة المعادلة أعلاه

$$-dc / dt = k \cdot C^3 \dots\dots\dots 2$$

بتكامل المعادلة 2 عندما تكون $C=C_0$ في زمن $t=0$

$$2kt = 1 / c^2 - 1 / c_0^2 \dots\dots\dots 3$$



$$p = (c_0 - c) / c_0 \quad \dots\dots\dots 4 \quad \text{وبما ان}$$

والذي يمثل مدى التفاعل The extent of reaction ويمكن صياغة معادلة 4 بصورة اخرى :

$$c = c_0 \cdot (1 - p) \quad \dots\dots\dots 5$$

وبتعويض المعادلة 5 بالمعادلة 3 نحصل على المعادلة النهائية :

$$2c_0^2 \cdot kt = 1 / (1 - p)^2 - 1$$

أما في حالة عدم وجود عامل مساعد فالمعادلة 1 كالتالي

$$- d[\text{COOH}]/dt = k'[\text{COOH}][\text{OH}],$$

والمعادلة النهائية تصبح كالتالي

$$c_0 k' t = [1/(1 - p)] - 1$$

السيطرة على الوزن الجزيئي :

كما ذكر سابقا فان الوزن الجزيئي يؤثر على الصفات الكيميائية والميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات لذلك فان السيطرة عليه خلال عملية البلمرة مهمة جدا للحصول على صفات مرغوبة للبوليمر. ويعتمد الوزن الجزيئي للبوليمر في البلمرة الخطوية على زمن البلمرة. ويمكن السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمر عن طريق التبريد المفاجيء لمزيج التفاعل ويمكن استخدام طريقة تغيير نسب المونيمرات المتفاعلة او يمكن استخدام وازضافة مركبات تحتوي مجموعة فعالة واحدة تتفاعل مع السلاسل البوليمرية وتمنعها من النمو مثل حامض الخليك وحامض البنزويك.

خصائص البلمرة ذات النمو الخطوي:

1- ان المونيمرات المستخدمة في عملية البلمرة تحتوي على الاقل مجموعتين فعاليتين متشابهتين او مختلفتين للحصول على بوليمر خطي وثلاث مجاميع للحصول على بوليمر متشابك.



2- تفاعلات البلمرة ذات النمو الخطوي هي تفاعلات عكسية. فقد تحصل حالة توازن اذا لم تتم ازالة النواتج الثانوية.

3- تجري عملية البلمرة عن طريق سلسلة متعاقبة من التفاعلات

4- يستهلك معظم المونيمر في المراحل الاولى من التفاعل .

5- سرعة البلمرة تكون بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد بازدياد الحرارة.

6- طاقة التنشيط تكون عالية نوعا ما ولكن التفاعلات لا تكون مصحوبة بحرارة عالية .