

## تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

تُعد تسمية البوليمرات خطوة أساسية لفهم بنيتها الكيميائية، وتميز أنواعها وتطبيقاتها المختلفة. وهناك نظامان رئيسيان لتسمية البوليمرات (IUPAC) أحدهما بسيط وشائع في الاستخدام الصناعي والتجاري، والآخر علمي معتمد من الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية.

### أولاً: التسمية حسب مصدر البوليمر

التسمية حسب مصدر البوليمر (Source-Based Nomenclature) هي من أسهل وأكثر الطرق شيوعاً، خصوصاً في الاستخدام الصناعي والتجاري، حيث يُشتق اسم البوليمر من اسم المونومر (أو المونومرات) الذي صُنع منه، مضافاً إليه البادئة "poly".

أمثلة:

بولي إيثيلين - من مونومر الإيثيلين

بولي بروبيلين - من مونومر البروبين

من أكسيد الإيثيلين - Polyethylene oxide



الاسم حسب المصدر	الاسم التجاري أو الشائع	المونومر الأساسي
Poly(ethylene)	Polyethylene (PE)	Ethylene
Poly(propylene)	Polypropylene (PP)	Propylene
Poly(vinyl chloride)	PVC	Vinyl chloride
Poly(styrene)	PS	Styrene
Poly(acrylonitrile)	PAN	Acrylonitrile
Poly(methyl methacrylate)	PMMA	Methyl methacrylate
Poly(tetrafluoroethylene)	PTFE (Teflon)	Tetrafluoroethylene
Poly(vinyl acetate)	PVA	Vinyl acetate
Poly(lactic acid)	PLA	Lactide
Poly(caprolactam)	Nylon-6	Caprolactam

### ثانياً: التسمية التجارية أو المألوفة

تُستخدم التسمية التجارية أو الاسم التجاري للبوليمرات بشكل واسع في الصناعة والأسواق، وهي لا تتبع دائماً قواعد IUPAC العلمية بل تُصمم لتكون سهلة التذكر والتسويق. وغالباً ما تُعتمد هذه الأسماء من قبل الشركات المنتجة أو المؤسسات الصناعية.

📌 قاعدة التسمية التجارية للبوليمرات:

1. الاسم التجاري لا يعكس بالضرورة التركيب الكيميائي الكامل.
2. غالبًا ما يكون الاسم مسجلاً كعلامة تجارية. (Trademark)
3. يُستخدم الاسم التجاري لتمييز منتج معين حتى لو كان مشابهًا لبوليمرات أخرى من شركات مختلفة.

📦 أمثلة على الأسماء التجارية مقابل التسميات النظامية:

الاسم التجاري	الاسم العلمي
Teflon تفلون	poly(tetrafluoroethylene)
نايلون 6,6	poly(hexamethylene ebasamide)
PVC	poly(vinyl chloride)

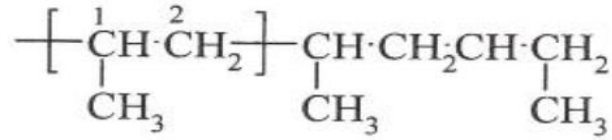
### ثالثًا: التسمية وفق النظام العالمي IUPAC

عام 1973-1974 نظامًا دقيقًا لتسمية البوليمرات، يعتمد على اختيار الوحدة (IUPAC) وضعت اللجنة الدولية للكيمياء البحتة والتطبيقية المتكررة وتسميتها وفقًا لقواعد محددة

من هذه القواعد

1. يتم ترقيم الذرات بحيث تحتل المجاميع المعوضة أصغر الأرقام الممكنة .
2. تُعطى الأولوية لذرات غير الكربون مثل الأكسجين والكبريت والنيروجين .
3. O, S, Se, Te, N, P, As, B, Bi : في حال وجود أكثر من نوع، يتبع الترتيب .

مثال على التسمية : بولي (ميثيل إيثيلين-1) poly(1-methylethylene)



بولي ( ١ - ميثيل - إيثيلين )  
poly(1-methylethylene)

**ملاحظات:** الأقواس لا تعني تركيب البوليمر بالكامل، بل تشير إلى الوحدة المتكررة فقط. لا يُفضل استخدام الرموز المختصرة مثل PS أو PVC في الأبحاث العلمية لأنها قد تكون مضللة. ينصح باستخدام الاسم الكامل للبوليمر لتجنب الالتباس في الأبحاث الأكاديمية.

الفرق بين التسميات:

النوع	الهدف	المثال
علمي (IUPAC)	يصف التركيب الكيميائي بدقة	Poly(vinyl chloride)
حسب المصدر	يوضح المونومر المستخدم	Poly(styrene)
تجاري	يُستخدم لأغراض التسويق أو العلامة التجارية	Teflon (بدلاً من PTFE)

## العوامل المحددة لصفات البوليمر

تُعد البوليمرات من المواد ذات البنية المعقدة والتنوع الكبير في الخصائص، وهذا التنوع لا يأتي من نوع المونومر فقط، بل يعتمد بشكل أساسي على عدة عوامل داخلية تؤثر في سلوك البوليمر في التطبيقات الفيزيائية، الكيميائية، والميكانيكية.

في هذه المحاضرة نستعرض أهم العوامل التي تحدد صفات البوليمر:

**أولاً: الوزن الجزيئي للبوليمر (Molecular Weight of Polymer)**

الوزن الجزيئي هو أحد أهم المؤشرات التي تحدد خصائص البوليمر مثل القوة الميكانيكية، درجة الانصهار، درجة الانتقال الزجاجي، واللزوجة. كلما زاد الوزن الجزيئي زادت قوة البوليمر، ومثاقته ومقاومته للحرارة والمذيبات.

أنواع الوزن الجزيئي:

المعدل العددي ( $M_n$ ): يعتمد على عدد الجزيئات فقط.

المعدل الوزني ( $M_w$ ): يعطي وزناً أكبر للجزيئات الأكبر.

المعدل الزوجي ( $M_v$ ): يعتمد على قياسات اللزوجة.

### طرق قياس الوزن الجزيئي:

مطياف الكتلة (Mass Spectrometry)

الإيزوميترات (Osmometers)

تشتت الضوء (Light Scattering)

قياس اللزوجة (Viscometry)

الطرد المركزي الفائق (Ultracentrifugation)

### ● المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر $M_n$

تعتمد على حساب عدد السلاسل البوليمرية وهي النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر الى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$N_i$  هو العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

### ● المعدل الوزني للوزن الجزيئي $M_w$

يُحسب عند استخدام الطرق المعتمدة على تشتت الضوء light scattering وقوة الطرد ultracentrifuge

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

$w_i$  يمثل الكسر الوزني للجزيئات weight fraction ويمكن التي لها وزن جزيئي

$M_i$  نسبة الى الوزن الجزيئي الكلي للجزيئات

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

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

## (Đ) مؤشر التشتت

التشتت (Đ) هو نسبة Mw إلى Mn. يعطي فكرة عن توزيع الأوزان الجزيئية في عينة البوليمر

$$\mathbf{\bar{D} = M_w / M_n}$$

- If Đ = 1 → perfectly uniform (monodisperse) sample
- If Đ > 1 → sample has distribution (polydisperse)

Commercial polymers often have Đ between 1.5 and 3.

## المعدل اللزجي للوزن الجزيئي (Mv)

يعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويُعبّر عنه رياضياً كما يلي:

$$M\bar{v} = (\sum W_i \times N_i^a)^{(1/a)}$$

حيث أن:

Wi : يمثل الكسر الوزني.

a : ثابت يتراوح قيمته بين (0.5 – 0.9)

العلاقة العامة للمعدل اللزجي:

نظراً لأن:

$$W_i = (N_i \times M_i) / \sum (N_i \times M_i)$$

فإن العلاقة الرياضية للمعدل اللزجي تصبح:

$$M\bar{v} = [ (\sum N_i \times M_i^{(1+a)}) / (\sum N_i \times M_i) ]^{(1/a)}$$

بشكل عام، تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر كما يلي:

$$M\bar{n} < M\bar{v} < M\bar{w}$$

### . Example Calculation

Given:

Type	Mi (g/mol)	Ni
1	10,000	3
2	20,000	2
3	50,000	1

Step 1 – Calculate Mn:

$$M_n = (3 \times 10,000 + 2 \times 20,000 + 1 \times 50,000) / 6 = 120,000 / 6 = 20,000 \text{ g/mol}$$

Step 2 – Calculate Mw:

$$\begin{aligned} M_w &= (3 \times 10,000^2 + 2 \times 20,000^2 + 1 \times 50,000^2) / (3 \times 10,000 + 2 \times 20,000 + 1 \times 50,000) \\ &= (3 \times 10^8 + 8 \times 10^8 + 2.5 \times 10^9) / 120,000 \\ &= 3.6 \times 10^9 / 120,000 = 30,000 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Step 3 – Calculate Dispersity:

$$D = M_w / M_n = 30,000 / 20,000 = 1.5$$

Conclusion:

$$M_n = 20,000 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 30,000 \text{ g/mol}$$

$$D = 1.5$$

ثانيًا: طبيعة السلسلة الجزيئية (Nature of the Polymer Chain)

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 الإثيرية linkage C-O-C ether المادة قابلة 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.

## أ. تأثير الأقطاب بين الجزيئات (Dipole Effect)

يظهر هذا التأثير في الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الإيثيل ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\delta^+\text{C1}\delta^-$ ) حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزئية الضعيفة (partial charges) والنتيجة عن اختلاف ذرة الكلور والكربون في قابلية جذب الإلكترونات. ولذا فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة. ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عالىتين إذا ما قورنت بالمركبات غير العضوية المقاربة لها بالوزن الجزيئي والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الاعتيادية بسبب هذه القوى القطبية التي تماسك الجزيئات بعضها البعض الآخر. وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى، يلاحظ إنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب القطبية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود.

## ب. الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bonding)

تتكون الرابطة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوي جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو (NH) أو (HF). وتكون هذه المجاميع قوية الاستقطاب بفضل السالبية الكهربية العالية لذرات الأكسجين والنيتروجين والفلور حيث يستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً. تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة. ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية. ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالي (5) كيلو سعر للمول الواحد وهي طاقة الرابطة الهيدروجينية

تأثير الروابط الهيدروجينية على خصائص البوليمرات:

التأثير الناتج عن الرابطة الهيدروجينية	الخاصية
تزداد بسبب القوى الجاذبية العالية	درجة الانصهار (Tm)
تقل في المذيبات غير القطبية	الذوبانية
تزداد بسبب التجاذب بين السلاسل	القوة الميكانيكية
تزداد عندما تكون الروابط منتظمة ومنظمة	التبلور (crystallinity)
تقل بسبب تثبيت السلاسل ببعضها	الاستطالة والمرونة

## ت. الاستقطاب بواسطة الحث Induced Dipole

عندما تُخلط مادتان، إحداها قطبية والأخرى غير قطبية، فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية المحيطة بها بطريقة الحث. إن هذه الظاهرة هي المسؤولة عن ذوبان اليود في الكلوروفورم، على سبيل المثال، حيث يُعد الكلوروفورم مادة قطبية إلى حدٍ ما، ويقوم باستقطاب جزيئات اليود المحيطة به، وبهذا يذوب اليود في الكلوروفورم. ويُعتبر اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة الحجم، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيرة على الاستقطاب بالحث نتيجة سحابة الإلكترونات الواسعة، بينما الذرات الصغيرة الحجم تكون صعبة الاستقطاب بالحث.

تتكون هذه الأقطاب المشحونة والوقية بسبب دوران الإلكترونات المستمر حول النواة، والذي يؤدي إلى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة (موجب وسالب) بشكل مؤقت، لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزيئة. الأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث، مما يؤدي إلى قوى تجاذب ضعيفة لكنها فعالة في العديد من المواد.

## مقارنة:

### نوع السلسلة

### القطبية العالية تؤدي إلى...

خطية

زيادة التبلور والصلابة، قوة ميكانيكية أعلى

متفرعة

تأثير محدود بسبب التداخل، مرونة أعلى، ذوبان أسهل

متشابكة

تأثير ضعيف، لأن التشابك هو المسيطر

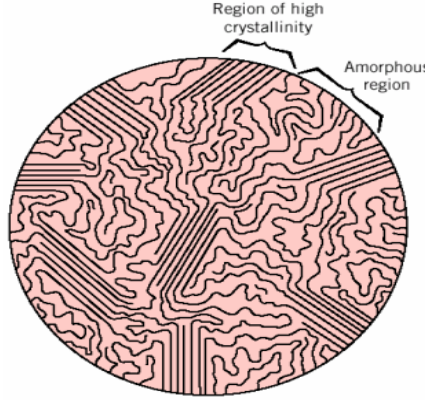
## Physical Properties of Polymers الخواص الفيزيائية للبوليمرات

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى:

- 1- بوليمرات متبلورة (crystalline polymers) تكون صلبة وغير شفافة مثال: البوليمرات ذات ترتيب جزيئي منتظم، مثل PET : و HDPE
- 2- بوليمرات غير متبلورة (amorphous polymers) تكون شفافة كالزجاج وتتمتع بمرونة عالية مثل PMMA و PS
- 3- بوليمرات شبه متبلورة (semicrystalline polymers) تحتوي على مناطق متبلورة وأخرى غير متبلورة يطلق عليها أحيانا اسم Polycrystalline وهي أكثر أنواع البوليمرات شيوعا



◆ الصورة المرفقة توضح توزيع المناطق المتبلورة (Region of high crystallinity) والمناطق غير المتبلورة (Amorphous region).



### ◆ درجة التبلور (Degree of Crystallinity)

هي النسبة المئوية التي تعبر عن كمية الجزء المتبلور من البوليمر مقارنة بالمجموع الكلي. يمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها:

- بواسطة تشتيت الأشعة السينية (X-ray diffraction)
- من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر نتيجة تكوين التراكيب البلورية.
- طرق أخرى حرارية تعتمد على قياسات الإنثالبي (Enthalpy measurements).

### ◇ درجة التبلور في البوليمرات

#### أولاً: تعريف درجة التبلور

هي النسبة المئوية للمناطق المتبلورة في البوليمر مقارنةً بالمناطق غير المتبلورة. تؤثر هذه (Degree of Crystallinity) درجة التبلور النسبة بشكل كبير على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات، مثل: الكثافة، الصلابة، درجة الانصهار، الشفافية، مقاومة المذيبات.

#### ثانياً: طرق تعيين درجة التبلور

1. حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction): تعطي معلومات مباشرة عن المناطق المتبلورة.

2. القياسات المعتمدة على الكثافة: بمقارنة الكثافة الفعلية مع القيم المرجعية.

3. القياسات الحرارية (DSC): من خلال مقارنة حرارة الانصهار مع المرجع

ثالثًا: المعادلات الرياضية لحساب درجة التبلور

البلورية الحجمية

$$x_v = \frac{v_c}{(v_a + v_c)}$$

إذا كان  $v_c$  هو حجم المادة البلورية و  $v_a$  هو حجم المادة غير البلورية (غير متبلور) داخل العينة ، فإن

البلورية الكتلية

$$x_m = \frac{M_c}{(M_a + M_c)}$$

$M_c$  و  $M_a$  هي كتل المادة البلورية وغير البلورية داخل المواد

**H.W: Prove that**

$$x_m = \frac{\rho_c}{\rho_s} x_v$$

رابعًا: العوامل المؤثرة في درجة التبلور

1. طبيعة المجاميع الجانبية : تشير إلى نوعية وطبيعة الذرات أو المجموعات الكيميائية المرتبطة بالسلسلة الرئيسية للبوليمر (السلسلة الكربونية غالبًا). المجاميع الجانبية الصغيرة والبسيطة (مثل  $H^-$  أو  $CH_3^-$ ) تسهل تراص السلاسل البوليمرية بشكل منتظم، مما يعزز التبلور. المجاميع الجانبية الضخمة أو المعقدة (مثل  $C_6H_5^-$  أو  $Cl^-$ ) تعيق انتظام السلاسل وتقلل من درجة التبلور لأنها تمنع السلاسل من الاقتراب بشكل متناسق.

2. حجم المجاميع: الحجم الفراغي للمجاميع الجانبية له تأثير مباشر على قابلية السلاسل للترتيب. للمجاميع الصغيرة تسمح للسلاسل بالتربط بشكل وثيق ومنتظم. أما المجاميع الكبيرة فتؤدي إلى إعاقات فراغية (Steric hindrance) تعيق الاصطفاف المنتظم، مما يقلل من احتمالية التبلور.

3. القطبية (Polarity): تعني قدرة المجموعة أو الجزيء على تكوين روابط ثنائية القطب (Dipole-Dipole interactions). البوليمرات ذات المجاميع القطبية (مثل -OH، -Cl، -CN) قادرة على تكوين روابط بين الجزيئات، مما يدعم تنظيم السلاسل وبالتالي زيادة درجة التبلور. أما البوليمرات غير القطبية فتكون قوى التجاذب بينها ضعيفة (مثل فان ديرفالز)، مما يجعل التبلور أقل احتمالاً.

4. درجة التفرع في السلاسل البوليمرية: تشير إلى وجود سلاسل جانبية على السلسلة الرئيسية:

السلاسل الخطية (Linear chains): تسمح بتراس منتظم وتبلور أعلى. السلاسل المتفرعة: تعيق انتظام الترتيب لأنها تخلق تشابكاً وفوضى في الاصطفاف، مما يقلل من درجة التبلور.

5. الانتظام الفراغي (Stereoregularity): هو انتظام الترتيب الفراغي للمجاميع الجانبية في السلسلة البوليمرية.

6. سرعة التبريد بعد الانصهار (Quenching): تشير إلى مدى سرعة التبريد بعد إذابة البوليمر: التبريد السريع (مثل التبريد المفاجئ): لا يسمح للسلاسل بإعادة التنظيم → درجة تبلور منخفضة. التبريد البطيء: يمنح وقتاً كافياً للسلاسل للترتيب → يزيد من درجة التبلور.

### سادساً: طرق زيادة التبلور

1. اختيار المذيب المناسب
2. التحكم في درجة الحرارة
3. استخدام الترسيب من المحاليل الساخنة (Hot Precipitation)

## درجة الانصهار ( $T_m$ )

درجة الانصهار  $T_m$  هي درجة الحرارة التي تبدأ عندها التراكيب البلورية داخل البوليمر بالاختفاء تماماً، أي تتحول المناطق البلورية إلى حالة غير مرتبة (غير متبلورة). وهي خاصية حرارية مهمة ترتبط بالبوليمرات ذات البنية البلورية الجزئية (Semi-crystalline polymers).

◆ البوليمرات غير المتبلورة لا تمتلك  $T_m$  بل يكون لديها درجة انتقال زجاجي ( $T_g$ ).

### ◆ أهمية درجة الانصهار:

تحدد درجة التشغيل الحراري للبوليمر.

تؤثر على عملية التشكيل والتصنيع (القولبة، السحب، البثق...).

تعطي مؤشراً على نوع التبلور ودرجة انتظام السلاسل.

### ◆ العوامل المؤثرة على درجة الانصهار:

درجة التبلور: كلما زادت التبلور زادت  $T_m$ .

الوزن الجزيئي:  $T_m$  تزداد بازدياد الوزن الجزيئي حتى حد معين.

القوى بين الجزيئات: وجود روابط هيدروجينية أو قطبية يرفع  $T_m$ .

نوع السلاسل الجانبية والتفرعات: المجموع الجانبية الكبيرة أو غير المنتظمة تقلل من  $T_m$ .

### ◆ طرق قياس درجة الانصهار ( $T_m$ ):

1. المجهر المستقطب (Polarizing Microscope)

2. التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

3. الفحص التفاضلي الكالوري متري (Differential Scanning Calorimetry - DSC)

حساب درجة الأنصار من قانون فلوري FLORY

$$T_m = T_m^0 - \frac{k}{Mn}$$

حيث:

•  $T_m$  درجة الانصهار الفعلية

- $T_m^\circ$  درجة الانصهار للبوليمر المتبلور المثالي (عالي الوزن الجزيئي)
- $K$  ثابت يعتمد على نوع البوليمر
- $M_n$ : الوزن الجزيئي العددي (Number average molecular weight)