المحاضرة الخامسة

العوامل المحددة لصفات البوليمير

أ – الوزن الجزيئي للبوليمير Molecular Weight of Polymer

ان المركبات العضوية الاعتيادية لا تصلح ان تكون مادة بنائية لا نها لا تتحمل الضغط وهي عديمة التماسك او قليلة وهشة القوام ان الاجسام المصنوعة من المواد البوليميرية تمتاز بالمتانة والمقاومة والدوام والجزيئات البوليميرية تكون طويلة السلاسل وكبيرة الحجم وبعضها متفرع او متشابك الامر الذي يزيد من صلابتها ومقاومتها كما ان باستطاعة الجزيئات البوليميرية الامتداد واملاء الفراغ في اتجاه الاحداثيات الثلاثة وتكون مقاومة للذوبان في المذيبات بسبب اوزانها الجزيئية العالية.

ب – طبيعة السلسلة الجزيئية البوليميرية : Nature of polymer molecular chain

يقصد بطبيعة الجزيئية تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والاواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب حيث ان البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقية في وحداتها المتكررة صلبة تكون ذات درجات انصهار عالية والبوليمرات التي تحتوي على الآصرة الأيثرية تمنح المادة قابلية المرونة وسهولة اللوى دون ان تتقطع مثل الاقمشة والمطاط ، ان طبيعة الجزيئية ونوعية المجاميع المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة (Crystalline Structures)

ج – القوى الجزيئيةِ

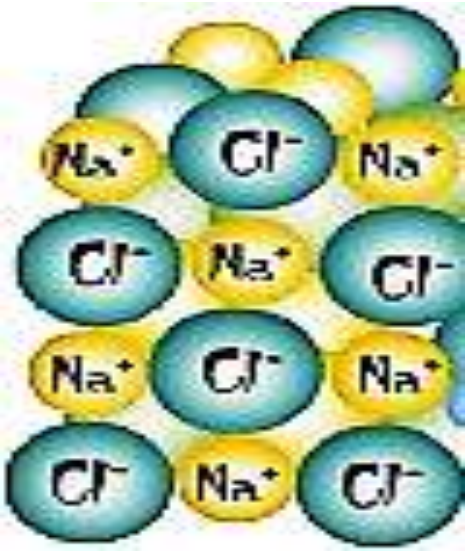
ان القوى الجزيئية تعمل من خلال الجزيئة الواحدة بمفردها او تؤثر على غيرها من الجزيئات ومجموع هذه القوى تكون عاملا مؤثر في اعطاء صفات فيزيائية معينة للمركب والقوى الجزيئية تصنف الى نوعين :

١) القوى الضمنية : اي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها وتسمى (Intermolecular

(forces

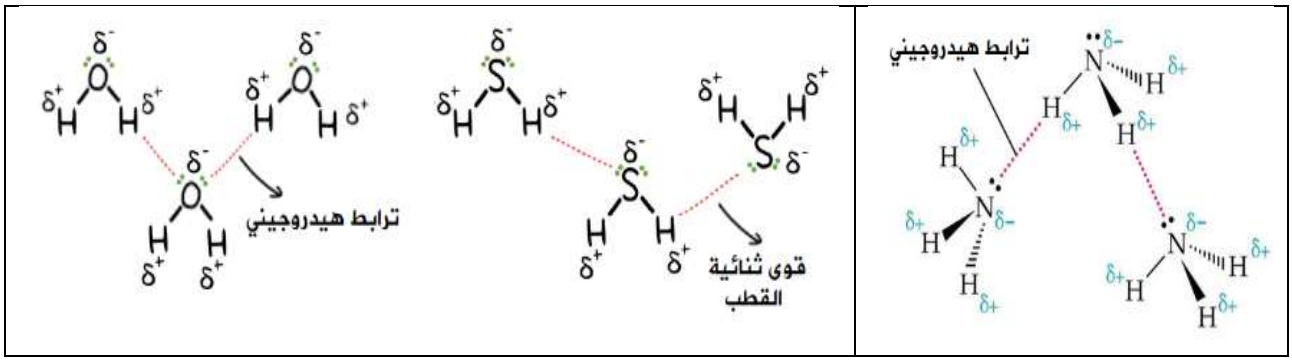
)٢القوى البينية (المؤثرة بين الجزيئات) : اي ان الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات اخرى وهي تؤثر بدورها عليها وهي انواع مختلفة

١-. **تأثير الاقطاب** : Dipole Effect يظهر هذا التأثير عند وجود جزيئات مستقطبة او مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر مثل بولي كلوريد الأثيل حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكون الشحنات الجزيئية الضعيفة والناتجة عن اختلاف ذرة الكلور والكاربون في قابلية جذب الالكترونات وترتيب الجزيئات حيث النهايات المختلفة في الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة وهذا الترتيب يقلل من الطاقة الكلية للجزيئات ويزيد من ثباتها وتكون درجة انصهارها ودرجة غليانها عاليتين وان بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة بسبب هذه القوى الايونية التي تماسك الجزيئات وعند التسخين تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب وازالة التنظيم الموجود لذا هذا النوع يعتمد على درجة الحرارة .



تأثير الاقطاب في ترتيب جزيئة كلوريد الصوديوم

٢- **لآصرة الهيدروجينية : Hydrogen Bonding** : تكون هذه الآصرة في المركبات التي تحتوي على مجاميع) (HF) (NH) (OH) بفضل السالبية الكهربائية لذرات (O , N , F) حيث تستقطب ذرة ال(H) جزئيا ولهذه الاصرة دور في تعيين الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب عالية نسبياً مثل درجة غليان الماء H2Oوهو غاز في درجات الحرارة الاعتيادية رغم ان H_2S له وزن جزيئي اكبر من الوزن الجزيئي للماء بفضل هذه الاواصر حيث تكون الجزيئات بشكل كتل مجتمعة وليست مفقودة وهذا يؤدي الى صعوبة تجزئتها وبالتالي ارتفاع درجة غليانها اما H_2S فتكون الجزيئات منعزلة وغير مرتبطة يجعل تفريقها سهلاً مما يؤدي الى انخفاض درجة الغليان ولهذه الاواصر تأثير على الشكل والهيئة الهندسية للجزيئة وكيفية توزيع الاجزاء في الفراغ



٣-. **الاستقطاب بواسطة الحث** : Induced Dipoleعندما تخلط مادتان احدهما قطبية والاخرى غير قطبية فان الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئة الغير قطبية بواسطة الحث وتقل ظاهرة الحث بزيادة المسافة بين الذرات مثل CH_3CL تقوم باستقطاب مادة اليود وبذلك يذوب اليود في الكلورفورم ولليود قابلية كبيره على الاستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير وهذا النوع لا يعتمد على درجة الحرارة

٤- قـوة فــان درفــال : Vander Waals Forcesوتنقسم هذه القوى الى نوعين

أ- **قـوة فـان درفالز للجذب** : Vander Waals Attraction Forcesويسمى احيانا بقوة لنـدن) (London Forcesوتنشا هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيمل بينهما بسبب تكون اقطاب كهربائية مؤقتة على الجزيئات وتنشا من دوران الالكترونات المستمر حول النواة والتي

تؤدي الى تكوين قطبين مختلفين بالشحنة بشكل مؤقت وهذه الاقطاب تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث

ب- قـوى فـان درفـالز للتـنـافر :

Vander Waals Repulsion Forcesان الذرات والجزيئات باعتبارها جسيمات صغيرة لها كتل لذلك فهي تخضع لقانون نيوتن الخاص بالجذب و يوجد بين الجزيئات والذرات قوى للتجاذب تزداد بزيادة التقارب بينهما في المسافات الا ان العالم فان درفالز بين ان الجزيئات والذرات تتقارب في حدود معينة بحيث تصل الى حد يصبح اي تقارب اضافي يؤدي الى تنافر بسبب تنافر القوى الموجبة للذرات ان نصف قطر الدائرة المحيطة بالذرة تدعى نصف قطر فان درفالز عندما تقارب الذرات بحيث تتعدى انصاف اقطار فان درفالز يحدث تنافر يدعى بقـوى فـان درفـالز للتـنـافر.

❖للقوى الجزيئية تأثير كبير على خواص البوليمرات الفيزيائية والكيميائية كدرجة الانصهار ودرجة الانتقال الزجاجي والتبلور واللزوجة ويعبر عن مقدار القوى الجزيئية في البوليمرات بدلالة طاقة التماسك.

5 – طاقة التماسك بين الجزيئات Cohesive energy :تعرف طاقة التماسك بانها مجموعة القوى التي تؤدي الى تماسك وتجاذب الجزيئات في مول واحد من المادة ولذلك تدعى بطاقة التماسك المولي ويرمز لها 'ECOH' Molar Cohesive energy

6 – كثافة طاقة التماسك Cohesive energy density (CED) : (وتعرف بانها الطاقة اللازمة لفصل جزيئات مكعب واحد منه في درجة حرارة الغرفة الاعتيادية (25 م= 98 ط)

$$CED = \frac{E\ coh\ (Cal)}{V\ (CM^3)}$$

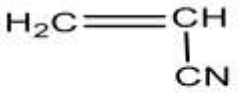
حجم المول الواحد ب Cm^3 لذا له وحدات هي السعرة \ سم^3 (Cal\ CM^3), وتكون هذه الطاقة مكافئة لحرارة التبخير بالنسبة للمواد السائلة ومكافئة لحرارة التسامي بالنسبة للمواد

الصلبة

دالة الذوبان للبوليمرات: هي مقياس لقابلية البوليمر للذوبان في مذيب معين. يمكن تشبيهها بـ"شخصية" البوليمر، حيث تحدد مدى تفاعله وتجانسه مع مواد أخرى. زهي عبارة عن الجذر التربيعي لطاقة التماسك

$$\delta = \sqrt{CED} = (CED)^{1/2} = (\frac{E}{V})^{\frac{1}{2}} = (CAL/CM^3)^{1/2}$$

الحجم الحر (الفراغ الحر) :- هو المجال الذي يتحرك فيه نهاية السلاسل البوليمرية في حيز من الفراغ او تتحرك فيه بعض المجاميع المتدلية مثل السيانيد في الاكريلونتريل



Polyacrylonitrile