

## كيمياء البوليمرات Polymer Chemistry

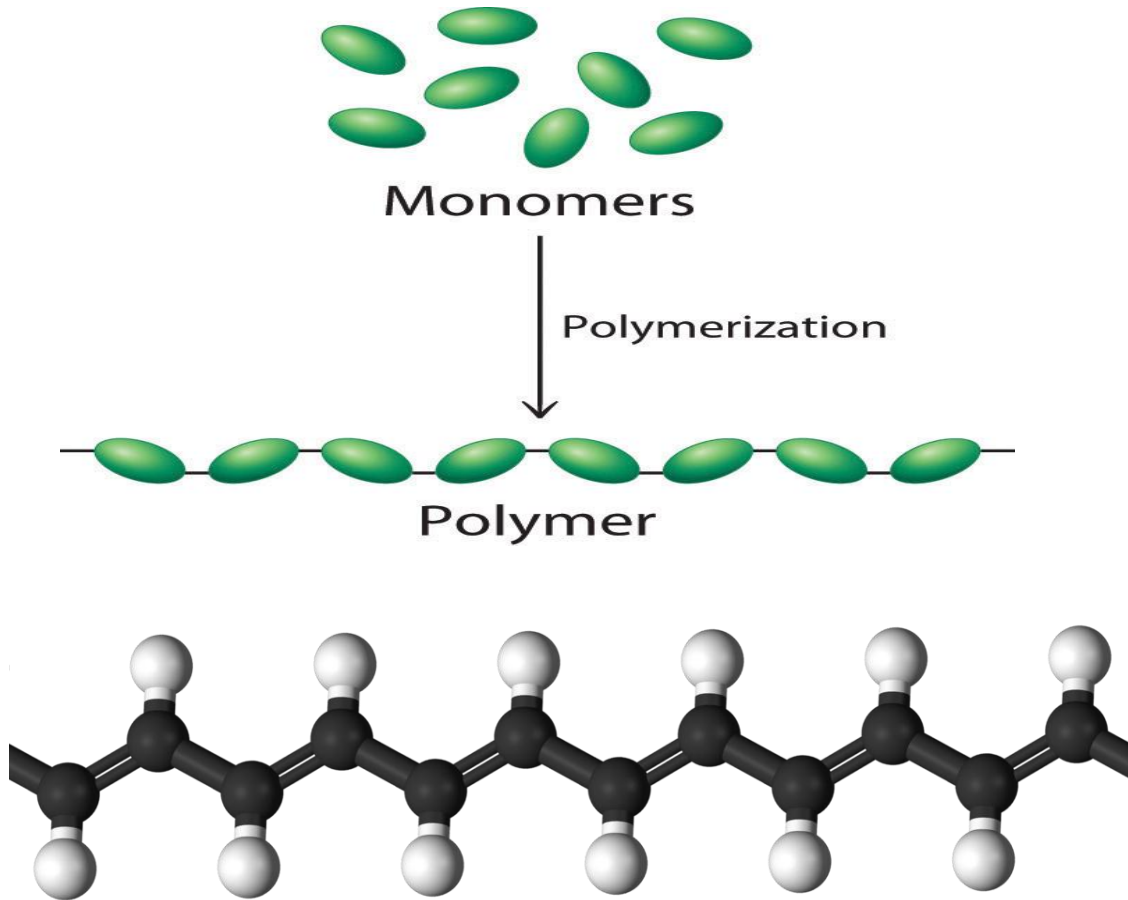
Lessons	Content	المحتويات
1	Introduction, Definitions, polymer classification and Nomenclature, Types of polymer.	تعريف ونبذة تاريخية , تصنيف و تسمية البوليمرات
2	Free radical polymerization, mechanism and kinetics	عمليات البلمرة بالجذور الحرة (الميكانيكية , الحركية)
3	Ionic Polymerization	البلمرة الايونية
4	Condensation polymerization	البلمرة التكثيفية
5	Coordination polymerization	البلمرة التناسقية وظروف البلمرة
6	Co-polymerization	البلمرة المشتركة
7	Polymerizations	عمليات البلمرة
8	Chemical Reaction of Polymers	التفاعلا الكيميائية للبوليمرات
9	Molecular weight of polymers	الوزن الجزيئي للبوليمرات
10	Methods for determination of polymer molecular weight	طرق تعيين الوزن الجزيئي
11	Thermal Analysis of polymers	التحليل الحرارية للبوليمرات

### المصادر References

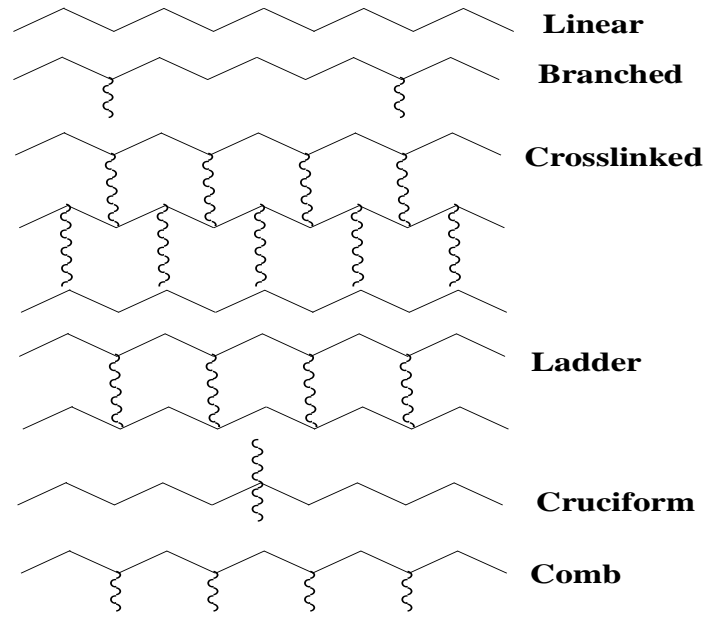
- ١- كيمياء الجزيئات الكبيرة . كوركيس عبد الادم و ذنون عبد العزيز بيرياي / جامعة بغداد ١٩٨٧ .
- ٢- كيمياء وتكنولوجيا البوليمرات / د.كوركيس عبد الادم و د.حسين كاشف الغطاء. جامعة البصرة ١٩٨٣ .
- ٣- Polymer Science and Technology. Robert O. Ebewele, 2000. ISBN 0-8493-8939-9

The word “Polymer” is derived from two Greek words, ‘Poly’ that means many (numerous) and ‘Mer’ which means units. In basic terms, a polymer is a long-chain molecule that is composed of a large number of *repeating units* of identical structure. These identical structures, we understand as a unit made up of two or more molecules, join together to form a long chain.

ان كلمة بوليمر (polymer) هي كلمة لاتينية مؤلفة من مقطعين هما (Poly) ومعناها متعدد و (mer)معناها الجزء او الوحدة . فالكلمة معناها الوحدات المتعددة او متعددة الاجزاء.



البوليمر: هي جزيئة كبيرة تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة تدعى المونومرات (monomers) مرتبطة مع بعضها باواصر تساهمية (في معظم الاحوال) يكون هذا الارتباط اما على شكل خيطي ويسمى ب البوليمر الخطي المستقيم (linear polymer) او متفرع (Branched polymer) او سلملي (ladder) او مشابك (شبكي) (crosslinked) او مشطي (Comb) او صليبي (Cruciform) .



تدعى العملية التي ترتبط بها المونومرات مكونة جزيئة البوليمر ب عملية البلمرة Polymerization. وعند بلمرة نوعين من المونومر تسمى عندئذ ب copolymer (البوليمر المشترك).

يرجع تاريخ استخدام البوليمرات الى عدة الاف من السنين حين استخدم الانسان القطن و الصوف في الملابس او البروتينات في الغذاء او جلود الحيوانات... الخ. حيث ان جميع هذه المواد هي بوليمرات طبيعية . كذلك استخدم الانسان الاصماغ الطبيعية كالصمغ العربي والمطاط في حياته اليومية.

الا ان التاريخ العلمي للبوليمر ابتداءً بجهود العالم Strudinger في القرن العشرين وبالتحديد عام ١٩٢٥ حيث وضع فرضية الجزيئات الكبير Macromolecules . ايده في ذلك عدد كبير من العلماء وقد حصل على جائزة نوبل عام ١٩٥٣ ثم تبعه العالم كارثروس Carothors وفلوري Folory.

التاريخ الحديث للبوليمرات ابتداءً عام ١٩٣٧ عندما وضع العالم فلوري Flory الاسس الاولى لميكانيكية البلمرة على اساس التفاعلات المتسلسلة Chain reaction ولجهوده المتميزة في ذلك فقد حصل على جائزة نوبل للكيمياء عام ١٩٧١.



## تصنيف البوليمرات :Classification of polymers

### A- Classification Based on Source تصنف البوليمرات نسبة الى مصادرها

#### (i) Natural polymers

The easiest way to classify polymers is their source of origin. Natural polymers are polymers which occur in nature and are existing in natural sources like plants and animals. Some common examples are Proteins (which are found in humans and animals alike), Cellulose and Starch (which are found in plants) or Rubber (which we harvest from the latex of a tropical plant ) :

وهي البوليمرات التي مصادرها اما نباتية او حيوانية مثال ذلك الخشب والقطن والمطاط الطبيعي والاصماغ النباتية والصوف والجلود والشعر والحريير الطبيعي وجميعها مركبات بوليمرية طبيعية ضرورية لحياتنا اليومية ويمكن الحصول عليها من مصادر نباتية او حيوانية. ومن المواد الغذائية التي تعد بوليمرات طبيعية هي النشاء Starch والبروتين Protein و السليلوز Cellulose.

#### (ii) Synthetic polymers

Synthetic polymers are polymers which humans can artificially create/synthesize in a lab. These are commercially produced by industries for human necessities. Some commonly produced polymers which we use day to day are Polyethylene (a mass-produced plastic which we use in packaging) or Nylon Fibers (commonly used in our clothes, fishing nets etc.)

البوليمرات المصنعة عبارة عن بوليمرات يمكن للإنسان أن يصنعها / يصنعها في المختبر. يتم إنتاجها تجارياً بواسطة الصناعات لتلبية الاحتياجات البشرية. بعض البوليمرات التي يتم إنتاجها بشكل شائع والتي نستخدمها يوماً بعد يوم هي البولي إيثيلين (بلاستيك) يتم إنتاجه بكميات كبيرة نستخدمه في التعبئة) أو ألياف النايلون (يشيع استخدامها في ملابسنا وشبكات الصيد وما إلى ذلك)

### (iii) Semi-Synthetic polymers

Semi-Synthetic polymers are polymers obtained by making modification in natural polymers artificially in a lab. These polymers formed by chemical reaction (in a controlled environment) and are of commercial importance. Example: Vulcanized Rubber ( Sulphur is used in cross bonding the polymer chains found in natural rubber) Cellulose acetate (rayon) etc.

البوليمرات شبه المصنعة عبارة عن بوليمرات يتم الحصول عليها عن طريق إجراء تعديل في البوليمرات الطبيعية بشكل عملي في المختبر. تتكون هذه البوليمرات من تفاعل كيميائي (في بيئة خاضعة للرقابة) ولها أهمية تجارية. مثال: المطاط المفلكن (يستخدم الكبريت في الربط المتقاطع لسلاسل البوليمر الموجودة في المطاط الطبيعي) و في أسيتات السليلوز (رايون) إلخ.

### B- Classification Based on Structure of Polymers التصنيف على أساس هيكل البوليمرات

#### (i) Linear polymers: بوليمرات خطية

These polymers are similar in structure to a long straight chain which identical links connected to each other. The monomers in these are linked together to form a long chain. These polymers have high melting points and are of higher density. A common example of this is PVC (Poly-vinyl chloride). This polymer is largely used for making electric cables and pipes.

تتشابه هذه البوليمرات في هيكلها مع سلسلة طويلة مستقيمة ترتبط ببعضها البعض. ترتبط المونومرات في هذه معًا لتشكيل سلسلة طويلة. هذه البوليمرات لها نقاط انصهار عالية وذات كثافة أعلى. مثال شائع على ذلك هو (PVC كلوريد البولي فينيل). يستخدم هذا البوليمر بشكل كبير في صناعة الكابلات والأنابيب الكهربائية.

#### (ii) Branch chain polymers: بوليمرات متفرعة السلسلة

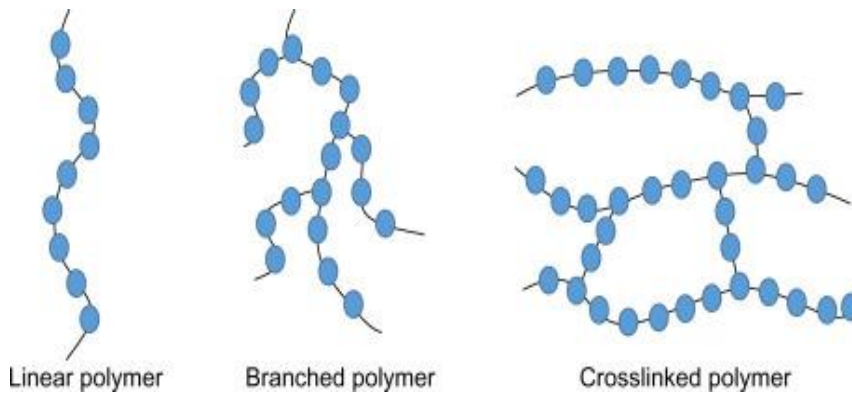
As the title describes, the structure of these polymers is like branches originating at random points from a single linear chain. Monomers join together to form a long straight chain with some branched chains of different lengths. As a result of these branches, the polymers are not closely packed together. They are of low density having low melting points. Low-density polyethene (LDPE) used in plastic bags and general purpose containers is a common example.

فإن بنية هذه البوليمرات تشبه الفروع التي تنشأ في نقاط عشوائية من سلسلة خطية واحدة. تتحد المونومرات معًا لتشكيل سلسلة طويلة مستقيمة مع بعض السلاسل المتفرعة ذات الأطوال المختلفة. نتيجة لهذه الفروع ، لا يتم تجميع البوليمرات معًا بشكل وثيق. وهي في (LDPE) ذات كثافة منخفضة ولها نقاط انصهار منخفضة. ومن الأمثلة الشائعة على استخدام البولي إيثيلين منخفض الكثافة الأكياس البلاستيكية وحاويات الأغراض العامة.

### (iii) Crosslinked or Network polymers: بوليمرات مستشبكة

In this type of polymers, monomers are linked together to form a three-dimensional network. The monomers contain strong covalent bonds as they are composed of bi-functional and tri-functional in nature. These polymers are brittle and hard. Ex:- Bakelite (used in electrical insulators), Melamine etc.

في هذا النوع من البوليمرات ، ترتبط المونومرات معًا لتشكل شبكة ثلاثية الأبعاد. تحتوي المونومرات على روابط تساهمية قوية لأنها تتكون من طبيعة ثنائية وظيفية وثلاثية الوظائف. هذه البوليمرات هشة وصلبة. مثال: - الباكليت (المستخدم في العوازل الكهربائية) ، الميلامين ، إلخ.



### C- Based on Mode of Polymerisation تصنف نسبة الى طريقة تحضيرها او بلمرتها

Polymerization is the process by which monomer molecules are reacted together in a chemical reaction to form a polymer chain (or three-dimensional networks). Based on the type of polymerization, polymers can be classified as:

#### i) Addition polymers: بلمرة الاضافة

These type of polymers are formed by the repeated addition of monomer molecules. The polymer is formed by polymerization of monomers with double or triple bonds (unsaturated compounds). Note, in this process, there is no elimination of small molecules like water or alcohol etc (no by-product of the process). Addition polymers always have their empirical formulas same as their monomers.

Example: ethane  $n(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$  to polyethene  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ .

يتكون هذا النوع من البوليمرات عن طريق الإضافة المتكررة لجزيئات المونومر. يتكون البوليمر عن طريق بلمرة المونومرات ذات الروابط المزدوجة أو الثلاثية (مركبات غير مشبعة). لاحظ أنه في هذه العملية ، لا يوجد التخلص من الجزيئات الصغيرة مثل الماء أو الكحول وما إلى ذلك (لا يوجد منتج ثانوي للعملية). تحتوي بوليمرات الإضافة دائمًا على صيغها التجريبية مثل المونومرات الخاصة بها. مثال  $n(\text{CH}_2 = \text{CH}_2)$  ethene الى  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  Polyethylene

## ii) Condensation polymers: بوليمرات التكاثف

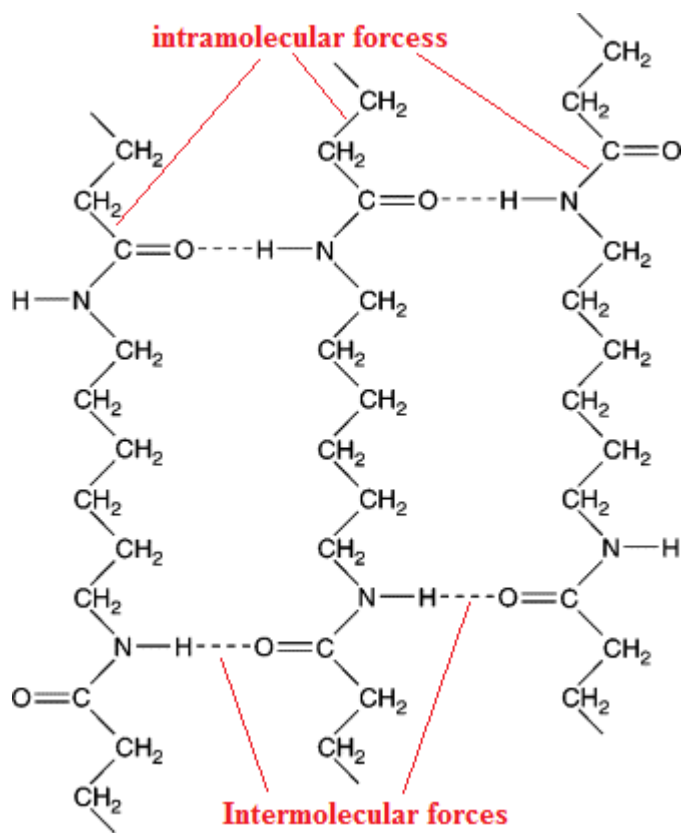
These polymers are formed by the combination of monomers, with the elimination of small molecules like water, alcohol etc. The monomers in these types of condensation reactions are bi-functional or tri-functional in nature. A common example is the polymerization of Hexamethylenediamine and adipic acid. to give Nylon – 66, where molecules of water are eliminated in the process.

## D- Classification Based on Molecular Forces تصنف نسبة الى قوى الترابط بين السلاسل البوليمرية

Intramolecular forces (القوى الضمنية ضمن الجزيئة او السلسلة البوليمرية) are the forces that hold atoms together within a molecule. In Polymers, strong covalent bonds join atoms to each other in individual polymer molecules. Intermolecular forces (بين السلاسل البوليمرية) attract polymer molecules towards each other. Note that the properties exhibited by solid materials like polymers depend largely on the strength of the forces between these molecules. Using this, Polymers can be classified into 4 types:

التصنيف على أساس القوى الجزيئية :

القوى الضمنية هي القوى التي تربط الذرات ببعضها البعض داخل الجزيء. في البوليمرات ، تربط الروابط التساهمية القوية الذرات ببعضها البعض في جزيئات البوليمر الفردية. تجذب القوى بين الجزيئات (بين الجزيئات) جزيئات البوليمر تجاه بعضها البعض لاحظ أن الخصائص التي تظهرها المواد الصلبة مثل البوليمرات تعتمد إلى حد كبير على قوة القوى بين هذه الجزيئات. باستخدام هذا ، يمكن تصنيف البوليمرات إلى 4 أنواع:



**i) Elastomers:** البوليمرات المطاطية

Elastomers are rubber-like solid polymers that are elastic in nature. When we say elastic, we basically mean that the polymer can be easily stretched by applying a little force. The most common example of this can be seen in rubber bands (or hair bands). Applying a little stress elongates the band. The polymer chains are held by the weakest intermolecular forces, hence allowing the polymer to be stretched. But as you notice removing that stress also results in the rubber band taking up its original form. This happens as we introduce crosslinks between the polymer chains which help it in retracting to its original position, and taking its original form. Our car tires are made of Vulcanized rubber. This is when we introduce sulphur to cross bond the polymer chains.

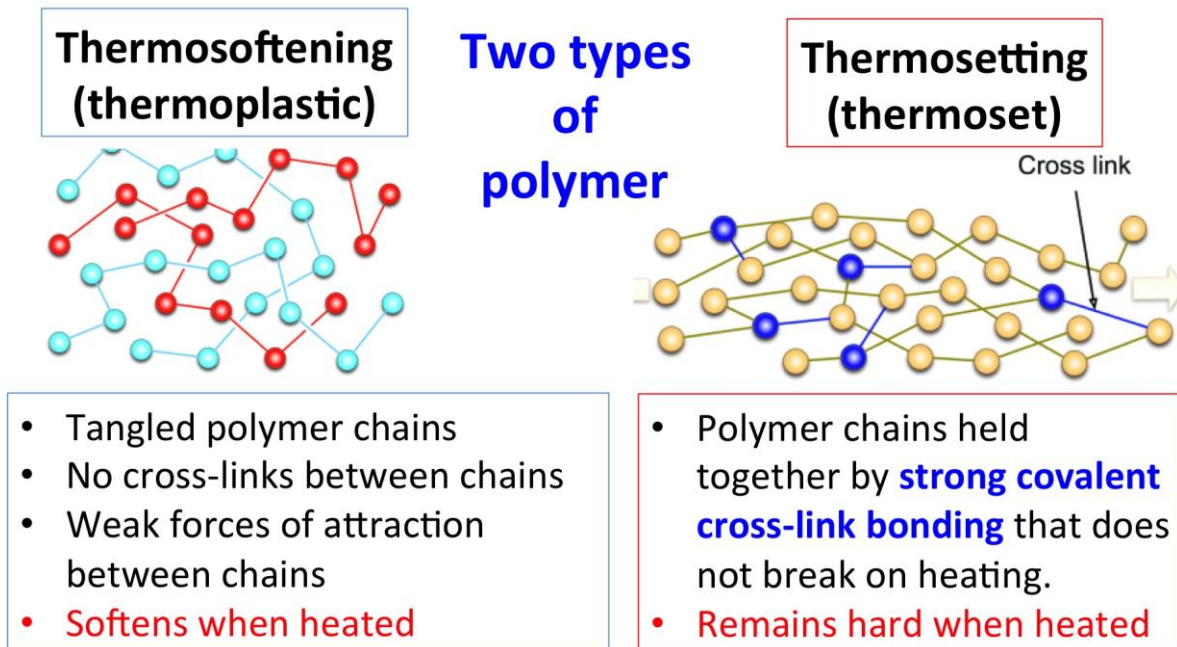


## ii) Thermoplastics: البوليمرات المطاوعة للحرارة

Thermoplastic polymers are long-chain polymers in which inter-molecules forces (Van der Waal's forces) hold the polymer chains together. These polymers when heated are softened (thick fluid like) and hardened when they are allowed to cool down, forming a hard mass. They do not contain any cross bond and can easily be shaped by heating and using moulds. A common example is Polystyrene or PVC (which is used in making pipes).

## iii) Thermosetting: البوليمرات غير المطاوعة للحرارة

Thermosetting plastics are polymers which are semi-fluid in nature with low molecular masses. When heated, they start cross-linking between polymer chains, hence becoming hard and infusible. They form a three-dimensional structure on the application of heat. This reaction is irreversible in nature. The most common example of a thermosetting polymer is that of Bakelite, which is used in making electrical insulation.



#### iv) Fibers: الألياف

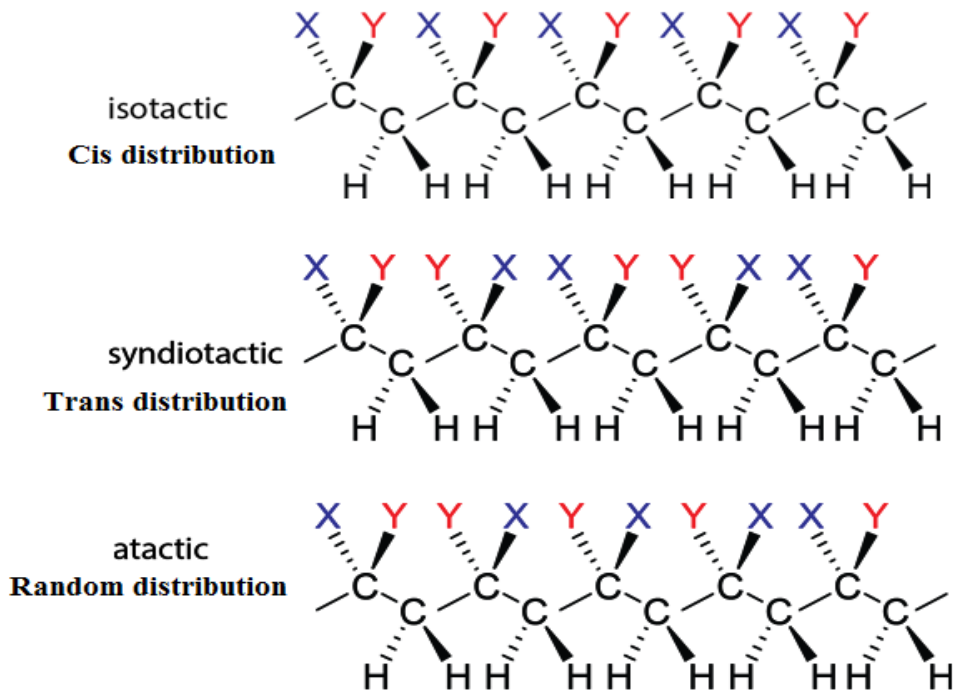
In the classification of polymers, these are a class of polymers which are a thread like in nature, and can easily be woven. They have strong inter-molecules forces between the chains giving them less elasticity and high tensile strength. The intermolecular (بين الجزيئات او السلاسل البوليمرية) forces may be hydrogen bonds or dipole-dipole interaction. Fibers have sharp and high melting points. A common example is that of Nylon-66, which is used in carpets and apparels.

في تصنيف البوليمرات ، هذه الفئة من البوليمرات التي تشبه الخيط في الطبيعة ، ويمكن نسجها بسهولة. لديها قوى قوية بين الجزيئات بين السلاسل مما يمنحهم مرونة أقل وقوة شد عالية. قد تكون القوى بين الجزيئات اما روابط هيدروجينية أو تفاعل ثنائي القطب. الألياف لها نقاط انصهار حادة وعالية ومن الأمثلة الشائعة على ذلك Nylon-66 الذي يستخدم في السجاد والملابس.

#### E- Based on molecular distribution (Tacticity) حسب التوزيع الفراغي للجزيئات

Tacticity is the relative stereochemistry of adjacent chiral centers within a macromolecule. The practical significance of tacticity rests on the effects on the physical properties of the polymer. The regularity of the macromolecular structure influences the degree to which it has rigid, crystalline long range order or flexible, amorphous long range disorder.

التكتيك هو الكيمياء الفراغية النسبية للمراكز الفعالة المجاورة داخل جزيء البوليمر. تكمن الأهمية العملية للانتظام الفراغي في التأثيرات على الخصائص الفيزيائية للبوليمر. يؤثر انتظام التركيب الجزيئي على الدرجة التي يكون فيها لديه ترتيباً صلباً ومنتظماً او غير منتظم.



**F- Copolymers** حسب ماتحتويه السلسلة البوليمرية من مونومرات



**Different types of polymers:** 1) Homopolymer متجانس; 2) Alternating copolymer متناوب ; 3) Random copolymer عشوائي ; 4) Block copolymer بلوك; 5) Graft copolymer مطعم.

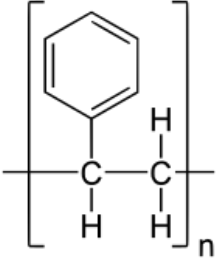
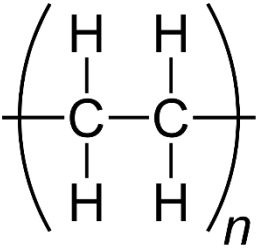
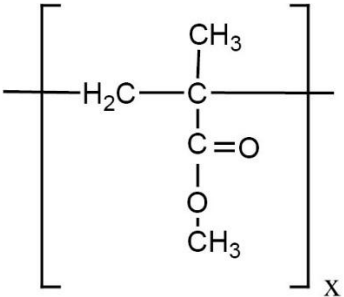
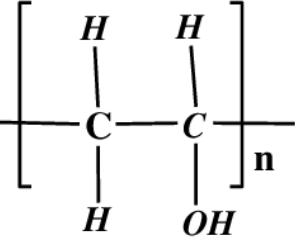
## تسمية البوليمرات Polymer Nomenclature

لحد الان لا توجد طريقة موحدة ومنتظمة متفق عليها في تسمية البوليمرات , لكنها جميعا تسميات مقبولة ومدأولة. افضلها وهي التي تعتمد على تسمية المنظمة الامريكية للكيمياء ACS و CAS اضافة الى منظمة IUPAC

IUPAC Polymer Nomenclature are standardized naming conventions for polymers set by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and described in their publication "Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature", which is also known as the "Purple Book". Both the IUPAC and Chemical Abstracts Service (CAS) make similar naming recommendations for the naming of polymers.

١- تتلخص طريقة التسمية بذكر كلمة (Poly) قبل الاسم العلمي للمونومير مع وضع الاسم العلمي للمونومير اذا كان البوليمر مكون من مونومر واحد مثل (PE), Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Polystyrene (PS).

٢- اذا كان المونومير المكون للبوليمر مؤلف من مقطعين او تسبقه ارقام تضاف كلمة Poly الى اسم المونومير ويحصر هذا الاسم بين قوسين مثل (Poly(vinyl chloride) , Poly(1-butelen), Poly(methyl methacrylate)).

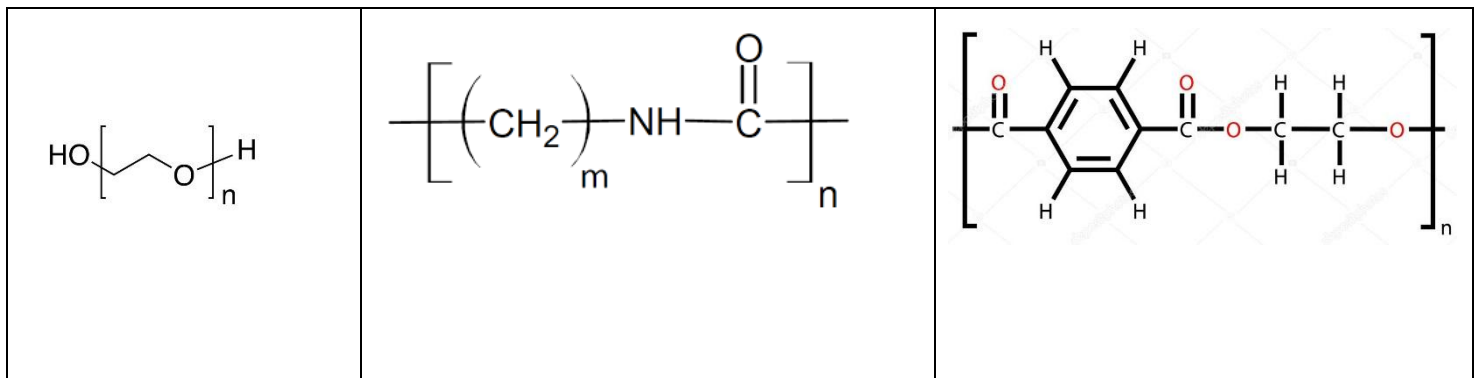
			
Polystyrene (PS)	Polyethylene (PE)	Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	Poly(vinyl alcohol) (PVA)

إذا كان البوليمر مكون من أكثر من مونومر في السلسلة (بوليمر مشترك Copolymer) فعندئذ تضاف Poly قبل اسم المونومرين الذي يفصل بينهما حرفي (CO-) وتحصر أسماء المونومرات بين قوسين مثل Poly(styrene-co-methylmethacrylate)

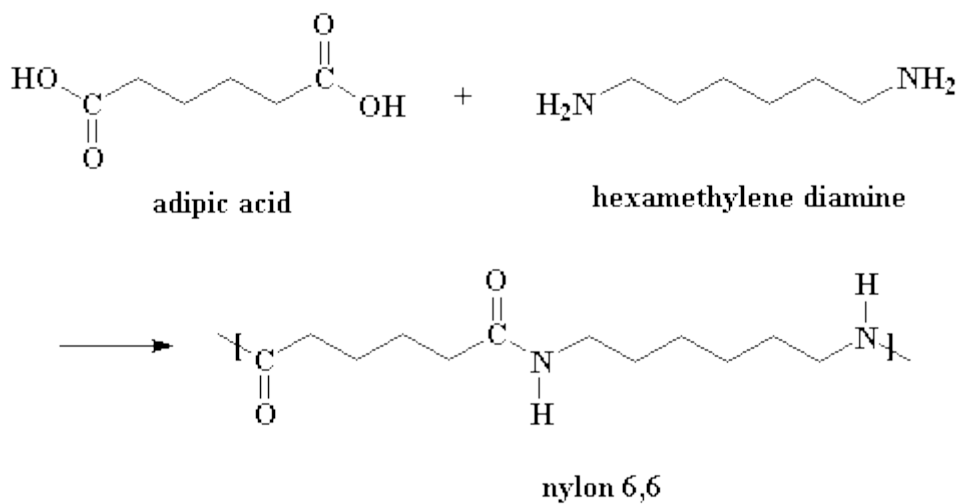
Copolymers are composed of two or more monomer units. Source-based names are conveniently used to describe copolymers by using an appropriate term between the names of the monomers. In the general format poly(A-co-B), where A and B are the names of the two monomers. An unspecified copolymer of styrene and methyl methacrylate would be called poly[styrene-co-(methyl methacrylate)].

<p><b>Poly(styrene-co-methylmethacrylate)</b></p>	<p><b>Poly(styrene-co-butadiene)</b></p>	<p><b>Poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (ABS)</b></p>

٣- هناك تسمية اخرى للبوليمرات (غير الفايينيلة) بشكل عام : في هذه الطريقة اما ان تسمى حسب الوحدة المتكررة بأضافة كلمة Poly كما اشير اليها سابقا او حسب المجاميع الوظيفية مثل بولي اثلين اوكسايد Poly(ethylene oxide) او حسب الوحدات المتكررة **(Repeating Unites)** كما في البولي امايد (نايلون) و البولي استر . تسمى البولي امايدات تجاريا بالنايلون (Nylon) وهو الاسم المتعارف عليه مؤلف من Ny مختصر لكلمة نيويورك (New York) و Ion اول ثلاث حروف من كلمة London وبعد كلمة نايلون Nylon يضاف رقم يشير الى عدد ذرات الكربون في الوحدة الامايدية المتكررة.



Poly(ethylene oxide) PEO	Nylon 3    m=3 Nylon 6    m=6	polyethylene terephthalate (PET) (polyester)
--------------------------	----------------------------------	----------------------------------------------



<p>Poly vinyl acetate    عديدة فاينيل الخلوات</p> $\begin{array}{c} \text{+ CH}_2 - \text{CH} \text{+}_n \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Vinylacetate    فاينيل الخلوات</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>Poly methyl acrylate    عديدة ميثيل أكريلات</p> $\begin{array}{c} \text{+ CH}_2 - \text{CH} \text{+}_n \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	<p>Methyl acrylate    ميثيل أكريلات</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
<p>Poly butadiene    عديدة البوتاديين</p> $\text{-+ CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \text{-+}_n$	<p>Butadiene    بوتاديين</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

البوليمرات	الجزيئات الاحادية
<p>Poly propylene    عديدة البروبلين</p> $\begin{array}{c} \text{+ CH}_2 - \text{CH} \text{+}_n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>Propylene    بروبلين</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<p>Poly styrene    عديدة الستيرين</p> $\begin{array}{c} \text{+ CH}_2 - \text{CH} \text{+}_n \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>Styrene    ستيرين</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
<p>Poly vinyl chloride    عديدة فاينيل كلوريد</p> $\begin{array}{c} \text{+ CH}_2 - \text{CH} \text{+}_n \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	<p>Vinyl chloride    فاينيل كلوريد</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
<p>Poly acrylonitrile    عديدة أكريلونتريل</p> $\begin{array}{c} \text{+ CH}_2 - \text{CH} \text{+}_n \\   \\ \text{CN} \end{array}$	<p>Acrylonitrile    أكريلونتريل</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array}$

جدول ١ : اهم البوليمرات الفايينيلة ذات الاهمية الكبيرة من الناحية الصناعية وتسميتها حسب الصيغة الكيميائية للمونومر