كلية الفنون التطبيقية
جامعة بنها

BENHA UNIVERSITY

اختبار نهاية الفصل الدراسي الأول للعام الجامعي ٢٠١٧/٢٠١٨

اسم المقرر: كيمياء (بوليمرات) | الفرقة: الثانية | قسم:طباعة المنسوجات
كود المقرر: ٢٥٠١ | الزمن:ساعتان | درجةالإمتحان: ٤٥

أجب عن الأسئلة الاتية :

السؤال الاول : (١٠ درجات)

ضع علامه (√) أمام العبارة الصحيحة وعلامة (X) أمام العبارة الخاطئة مع تصحيح الخطأ.

1. البوليمر هو مركب معقد التركيب ذو وزن جزيئي صغير. (X)
   البوليمر هو مركب معقد التركيب ذو وزن جزيئي عالي
2. يمكن للمونمر التفاعل مع جزئ اخر من نفس نوعه أو من نوع اخر تحت الظروف المناسبه لتكوين سلسلة البوليمر. (√)
3. كلما زادت درجة البلمرة زاد الوزن الجزيئي للبوليمر . (√)
4. عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقالة الزجاجي فإنه يتحول الى مادة صلدة هشه. (X)
   عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقالة الزجاجي فإنه بيمتاز بالمرونه.
   عندما يكون البوليمر تحت درجة انتقالة الزجاجي فإنه يتحول الى مادة صلدة هشه.
5. تتميز البوليمرات المتشابكة بأن المونمر يحمل مجموعة فعالة واحدة فقط. (X)
   تتميز البوليمرات المتشابكة بأن المونمر يحمل أكثر من مجموعتين فعالتين.
6. اللدائن هي بوليمرات صلبة عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة ويمكن تغيير هيئتها. (√)
7. تكون الألياف عادة من البوليمرات من النوع المتبلر وذات قوى تماسك كبيرة بين جزيئاتها. (√)
8. تعرف درجة الحرارة التي يتحول فيها البوليمر إلى منصهر بدرجة الانتقال الزجاجي . (X)
   تعرف درجة الحرارة التي يتحول فيها البوليمر إلى منصهر بدرجة الانصهار الزجاجي.
9. تمتاز المركبات التي تحتوي على نسبة أكبر من روابط السيس (Cis) بالمرونه والمطاطية بسبب قابلية سلاسلها للضغط. (√)
10. يجب أن تكون الألياف من بوليمرات قادرة على امتصاص الرطوبة وتقبل الاصباغ. (√)

السؤال الثاني : بما تفسر: (٥ درجات)

1. يؤثر تركيب الوحدات التكرارية ونوع المجموعات والروابط الكيميائية على الخواص الفيزيائية والكيميائية للبوليمر.

نجد أن البوليمرات التى تحتوى على مركبات حلقية فى وحداتها التكرارية تكون عادةً ذات درجة إنصهار عالية، كذلك البوليمرات التى تحتوى على الرابطة الإيثيرية (ether linkage C-O-C) نجدها أكثر مرونة elasticity وسهلة الإلتواء flexible مثل خيوط الأقمشة.

2. تأثير درجة الحرارة على حركة سلاسل البوليمر

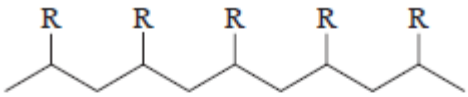
إن الحركة الموضعية لسلاسل البوليمر تعتمد اعتماداً كلياً على درجة الحرارة، حيث أن منصهر أى بوليمر تكون سلاسله حرة الحركة, ولهذا السبب يكون المنصهر فى صورة سائل لزج قابل للحركة. و يستفاد من هذه الخاصية فى تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم ومن ثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة، فعند تبريد وخفض درجة حرارة منصهر البوليمر تتقيد حرية الحركة الإنتقالية لسلاسل البوليمر ويأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بعملية القولبة molding

السؤال الثالث : قارن بين: (٢ فقط) **(١٠ درجات)**

1. **البوليمرات المنتظمه و البوليمرات غير المنتظمه.**

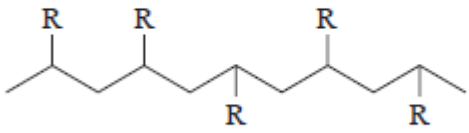
- **البوليمرات المنتظمه**

حيث تكون كل المجموعات المستبدلة على جانب واحد من سلسلة البوليمر وتكون هذه البوليمرات غالباً عالية التبلر.



- **البوليمرات غير المنتظمه**

حيث توجد المجموعات المستبدلة بشكل عشوائى على جانبى سلسلة البوليمر وتكون هذه البوليمرات غير متبلرة.



2. **الروابط الأولية والروابط الثانوية**

- **الروابط الأولية:**

هى المسئولة عن ربط الذرات المكونة لسلاسل البوليمر ببعضها البعض وتمثل الروابط التساهمية الغالبية المطلقة فى معظم البوليمرات وهذه الروابط هى التى تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

- **الروابط الثانوية**

وتكون هذه القوى عادةً بين سلاسل البوليمر أو بين أجزاء السلسلة الواحدة، ولهذه القوى تأثير بالغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية, ومن أمثلتها قوى فاندرفالز والروابط الهيدروجينية.

3. البوليمرات الخطية والبوليمرات المتفرعة.

- **البوليمرات الخطية**

فى هذه البوليمرات تكون الوحدة التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطى متواصل, وتحضر هذه البوليمرات من مونومرات معينة حيث تتكون نتيجة تفاعل المونومرات التى تحمل مجموعتين فعالتين على طرفى الجزئ، وتكون هذه البوليمرات ذات قدرة على التبلر أعلى من الأنواع الأخرى كما تمتاز بخواصها الميكانيكية المرغوبة. ومن أمثلتها: الأميلوز والبولى إيثيلين عالى الكثافة وهذه البوليمرات تكون على هيئة سلاسل خطية غير متفرعة. ونظراً لامتداد سلاسل البوليمر طولياً فقط, فإن السلاسل المجاورة ترتبط مع بعضها البعض بقوى الجذب الثانوية الطبيعية وليس بروابط تساهمية ولذلك فإنه عند تسخين هذه البوليمرات تتغلب الطاقة الحرارية على قوى الجذب الطبيعية ويتم صهر وإسالة هذه البوليمرات، لذلك تصنف هذه البوليمرات بأنها تلين بالحرارة thermoplastic polymers.

- **البوليمرات المتفرعة**

تتكون البوليمرات المتفرعة (المتشعبة) إما بسبب مونومرات متعددة المجموعات الفعالة أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، وتأخذ جزيئات البوليمر شكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبى وموقعه على سلسلة البوليمر من مركب لآخر.

ولهذه التفرعات تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزيائية كقابليته للتبلر ودرجة انصهاره Tm ودرجة انتقاله الزجاجى Tg وكذلك على صفاته الميكانيكية المختلفة. ومن أهم أمثلة هذه البوليمرات: الأميلوبكتين والبولى إيثيلين المنخفض الكثافة Low-density polyethylene.

4. البوليمرات المتجانسة والبوليمرات المشتركه.

- **البوليمرات المتجانسة**

تدعى البوليمرات التى تتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية "البوليمرات المتجانسة"، فالبولى إيثيلين مثلاً يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية وهى وحدات الإيثيلين (CH2=CH2).

- **البوليمرات المشتركة**

تتكون سلاسل البوليمر فى هذا النوع من البوليمرات من أكثر من نوع من الوحدات التركيبية (أكثر من مونومر), حيث أن تركيب هذه الوحدات التركيبية المختلفة هو الذى يحدد طبيعة وخواص الكوبوليمر الناتج، وتمتاز البوليمرات المشتركة بخواص تطبيقية يمكن بواسطتها تحسين العديد من خواص البوليمرات وإدخال العديد من الخواص الجديدة فى البوليمر المشترك.

السؤال الرابع: **(٢٠ درجة)**

1. **عرف كلا مما يلي:(٢ فقط)** (١٠ درجات)

- **درجة البلمرة Dgree of polymerization**

ويرمز لها بالرمز DP وهى تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة فى سلسلة البوليمر ويعبر عنها بالرمز (n) والذى يوضع أسفل نهاية القوس الذى يحتوى على الوحدة التركيبية التكرارية، وكلما ازدادت درجة البلمرة لأى بوليمر دل ذلك على أن وزنه الجزيئى كبير.

$$n\ CH_2{=}CH_2 \longrightarrow -[-CH_2\text{-}CH_2-]_n-$$

Ethylene (monomer) — polyethylene (polymer)

ويتباين عدد الوحدات المتكررة فى سلسلة البوليمر إلا أن البوليمرات الهامة صناعياً تتراوح أوزانها الجزيئية بين4^{10} و 6^{10} ابتداءً من المواد الصمغية واللواصق وانتهاءً بالبلاستيكات القوية والمطاط والألياف. وتبين الجداول التالية بعض البوليمرات المهمة صناعياً ووحداتها التركيبية والمونومرات المتكونة منها.

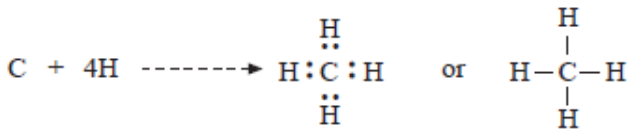
- **اللدائن Thermoplastcis**

هى بوليمرات صلبة hard عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة soften بحيث يمكن تغيير هيئتها, وإذا ارتفعت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة المرنة تنصهر, وعند خفض درجة حرارة هذا المنصهر يعود إلى حالته الصلبة مرة أخرى.

وهذا النوع يشمل معظم البوليمرات التى تستخدم فى صناعات البلاستيك وتسمى" البلاستيكات المطاوعة للحرارة " بسبب تأثرها الواضح بالحرارة وإمكانية صهرها وتبريدها باستمرار.

- **الرابطة التساهمية Covalent bond**

وهى رابطة تنشأ من التشارك الإلكترونى electronsharing بزوج أو أكثر من الإلكترونات بين الذرات، فمثلاً فى تكوين الميثان من الكربون والهيدروجين نجد أن ذرة الكربون تحتوى على 4 إلكترونات بينما ذرة الهيدروجين تحتوى على إلكترون واحد فتنشأ بالمشاركة الإلكترونية (إلكترون من كل ذرة للرابطة الواحدة) روابط تكون مركب الميثان.



هذا النوع من الروابط سائد فى البوليمرات، والروابط التساهمية يمكن أن تكون آحادية أو ثنائية أو ثلاثية مما يؤثر بشكل كبير على خواص البوليمر. نجد أن الذرات تكون حرة الحركة فى اللف والدوران فى

الفراغ فى حالة الرابطة الآحادية (بوليمرات مرنة flexible) بينما نجدها غير قادرة على الحركة نوعاً ما فى حالة الروابط الثنائية والثلاثية (بوليمرات صلبة rigid).

2) ضح ميكانيكة البلمرة الكاتيونية لمركبات الفينيل (١٠ درجات)

يمكن توضيح ميكانيكية بلمرة مونومرات الفينيل باستعمال مونومر ذو تركيب كيميائى $CH_2=CHX$ وذلك عندما تكون X مجموعة مانحة للإلكترونات electron donating group مثل OH, $-CH_3$, $-C_2H_5$, -OR أو غيرها، وتتضمن هذه الميكانيكية ثلاث مراحل أساسية مشابهة لما ذكر سابقاً بالجذور الحرة, كما يلى:

1 مرحلة البدء Initiation step

وتتضمن هذه المرحلة ارتباط جزئ البادئ بالمونومر وتكوين مركز فعال على هيئة أيون موجب cation لذلك فإن البادئ نحصل عليه من بروتون الأحماض المعدنية مثل حامض الهيدروكلوريك أو من أحماض لويس Lewis acids مثل ثلاثى كلوريد الألومنيوم Aluminium trichloride $AlCl_3$ وثلاثى فلوريد البورون Boron trifluoride BF_3 .

$$HCl \longrightarrow H+ + Cl-$$

$$BF_3 + H_2O \longrightarrow [BF_3OH]- H+$$

ولو فرضنا أن البادئ هو أيون الهيدروجين الآتى من حامض بروتونى مثل HCl أو H_2SO_4 فإن مرحلة البدء تكون كما يلى:

$$CH_2=CHX + R+ \longrightarrow R- CH2+CHX$$

active center

حيث R أيون موجب

2 مرحلة التكاثر أو الإنتشار Propagation step

وتتلخص هذه المرحلة فى إضافة المزيد من المونومر إلى المراكز الفعالة, وتكون هذه الخطوة سريعة جداً:

$$R- CH2__+CHX + n\ CH2=CHX \longrightarrow$$

$$R__(__CH2__CHX)n__CH2__+CHX$$

3 مرحلة الإنتهاء Termination step

تحدث تفاعلات الإنتهاء بفقدان بروتون وتكوين سلسلة بوليمر منتهية برابطة مزدوجة.

R__(__CH2__CHX)n__CH2__+CHX -H+ ⟶

R__(__CH2__CHX)n__CH=CHX

أو بانتقال بروتون من السلسلة النامية إلى جزئ المونومر حيث تنتهى السلسلة بإضافة أيون سالب قابل للإتحاد بالأيون الموجب.

R__(__CH2__CHX)n__CH2__+CHX + CH2=CHX ⟶

R__(__CH2__CHX)n__CH=CHX + HCH2__+CHX

انتهت الاسئلة

مع تمنياتي بالنجاح