كيمياء الصناعية

المرحلة الرابعة

كيمياء البوليمرات

(١)

أعداد

د.بشرى تركي مهدي

كيمياء البوليمرات

الانسان منذُ القدم كان يستخدم الكثير من المركبات البوليمرية الطبيعية كالقطن والنشأ والحريرالطبيعي وغيرها من المواد التي تصنعها لهُ وكان يجهل التركيب الحقيق لها.أول مرة استطاع الانسان تخليقها هي الالياف المحضرة من غمس السليلوز في محلول كلوريد الخارصين وأستخدمت هذه الالياف في صناعة الالواح والاحواض.وفي مطلع قرن العشرين شهدت بداية الحركة باتجاهتصنيع او تخليق اللدائن والمركبات البوليمرية من مواد اولية بسيطة مثل الفحم والزيت والغاز الطبيعي والماء والرمل.

تعرف جزيئة البوليمر بانها جزيئة كبيرة متكونة من ارتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة بهيئة وحدات متكررة وهي مرتبطة مع بعضها البعض باواصر تساهمية، وكلمة البوليمر (Polymer) هي كلمة لاتينية الاصل مكونة من مقطعين هما (Poly)اي متعدد و(mer) اي جزء، يعد المونومير(Monomer) أو الوحدة المتكررة(Repeat Unit) بمثابة وحدة بناء جزيئة البوليمر، وهو عبارة عن جزيئة بسيطة لها القابلية على الدخول في التفاعلات مع جزيئات اخرى متشابهة او غير متشابهة لتكوين البوليمرات.

لايمكن اعتبار اي جزيئة بسيطة مونومير هناك شروط معينة يجب ان تتوفر في الجزيئة البسيطة ،وهي أن تحتوي على موضعين او مجموعتين فعالتين للترابط في الاقل.

فمثلا الجزيئة(HO-RCOOH) تحتوي على موضعين هما(COOH)(OH) اي يمكن للجزيئة ان ترتبط من خلالهما، وفي الجزيئة(RCOOH) تحتوي على موضع واحد للارتباط او(مجموعة فعالة واحدة) وهي(COOH) لذا لايمكن اعتبارها مونومير . وتعد الاصرة المزدوجة من المركبات الاوليفية مكافئا لموضعين للترابط عندما تهاجم بجذر حر، وهذا لايعني ان كل جزيئة تحتوي على اصرة مزدوجة يمكن ان تكون مونومير ،اي يجب ان تتوفر امكانية دخول الجزيئة في تفاعلات متسلسلة Chain Reaction(تفاعل البلمرة) دون وجود عائق. لجزيئة المونومير يمكن ان تحتوي على اكثر من موضعين للاتباط عند ذلك نحصل على بوليمر متفرعBranched Polymer وان عملية الحصول على البوليمرتعرف بالبلمرة Polymerization

تصنيف البوليمرات

تصنف البوليمرات من حيث المصدرالى ثلاث أقسام وهي:-

١- **بوليمرات طبيعية (Natural Polymers):-** المركبات العضويةالتي تحتوي على جزيئات ضخمةهي اساس الطبيعة الحية، والبوليمرات الطبيعية اكثر تعقيدا من البوليمرات الصناعية. ويمكن الحصول عليها من مصدر نباتي(مثل القطن و الزيوت،...)ومصدر حيواني مثل (الصوف و الحريرو.....)

٢- **بوليمرات المصنعة (Synthetic Polymers):-** وهي البوليمرات التي تم تحضيرها من جزيئات صغيرة تعرف بالمونوميرات.وتشمل المواد البلاستيكية والمطاط الصناعيةو.....الخ التي يصنعها الانسان.

٣- **بوليمرات محورة (Modifying Polymers):-** وهي التي يحصل عليها من بوليمرات طبيعية جرت عليها بعض التغيرات في تركيبها الكيميائي نتيجة بعض التفاعلات الكيميائية مثل خلات السليلوز ونترات السليلوز.

تصنف البوليمرات من حيث الهيكل البنائي للجزيئة الى ثلاث أقسام وهي:-

١- **بوليمرات خطية أوالمستمرة (Linear Polymers):-** ترتبط الوحدات البنائية (Monomer)بعضها ببعض بصورة مستمرة بحيث لايؤدي الى تكوين فروع جانبية في السلسلة مثل (H.P.E) الذي يحضر باستخدام عوامل مساعدة من نوع زيكلر- ناتا(Ziegler-Natta Catalyst)

٢- **بوليمرات متفرعة(Branched Polymers):-** ترتبط الوحدات البنائية بعضها ببعض بحيث يؤدي الى تكوين فروع جانبية وسبب ذلك استخدام مونوميرات متعددة المجاميع الفعالة او بسبب حدوث التفاعلات الجانبية وفي هذا المجال يجب التمييز بي البوليمرات الخطية الحاوية على مجاميع معوضة (كحلقة البنزين او مجموعة المثيل او ذرة الكلور الموجودة في متعدد استايرين و متعدد بروبلين ومتعدد كلوريد الفاينيل) على التوالي لان المجاميع المعوضة تعتبر جزءاً من الوحدة التركيبية للبوليمر.والتفرع يتكون عادة من عدد الوحدات التركيبية مثل (L.P.E).

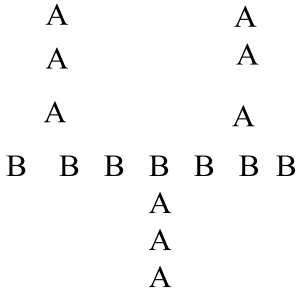
٣- **بوليمرات متشابكة(Cross-linked Polymers):-** ترتبط سلاسل البوليمر بعضها ببعض بسلاسل جانبية صغيرة مؤلفة من وحدات بنائية قدتكون من نوع البوليمر او تكون غريبة عليه(مرتبطة مع بعضها باكثر من موقع واحد) ،درجة التشابك لها تأثير كبير على صفات البوليمر الفيزياوية والميكانيكية، مثال راتنجات اليوريا-فورمالديهايد، فينول- فورمالديهايد.

وتصنف من حيث تركيب الجزيئة الى قسمين وهي:-

١- **بوليمرات متجانسة(Homo Polymers) :-** تتألف جزيئة البوليمر من وحدات بنائية متكاملة .كما في متعدد الاثلين.

٢- **بوليمرات متراكبة(Co Polymers):-** وتسمى ايضا بوليمرات مشتركة،وفي هذه الحالة قد تحتوي الجزئية الواحدة على وحدات بنائية مختلفة مثل المركب (Nylon 6.6) وتمتاز بخواص تطبيقية مهمة،كأن تحسين العديد من خواص البوليمرات وادخال خواص جديد في البوليمرالمشترك.وهناك عدة اشكال منه وهي:-

- بوليمرمشترك متناوب ناتج عن تبادل مونومرين مختلفين على طول السلسلة البوليمرية وبالتناوب ABABAB
- بوليمرمشترك عشوائي ناتج عن توزع مونومرين مختلفين على طول السلسلة البوليمرية بصورةعشوائيةABBAB
- بوليمرمشترك قالبي يتكون من ارتباط مجموعة او قالب من احد المونومرين مع مجموعة او قالب من المونومر الاخر AAABBBBAAABBB
- بوليمرمشترك مطعم ترتبط جزيئات احد المونومرين بالسلسة البوليمرية عندة نقاط مختلفة.



تصنف البوليمرات على الطبيعة الكيميائية الى ثلث اقسام وهي:-

١-البوليمرات العضوية Organic Polymer

تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية او مصدر عضوي وهي اكثر البوليمرات اهمية في الصناعة وسيكون هذا الفصل مخصصا لدراسة هذا النوع من البوليمرات.

٢-البوليمرات اللاعضوية Inorganic Polymers

زجاج سيليكات القاعدية Alkali Silicate الذي استعمل في مصر بالاف السنين قبل الميلاد طلاء او احجار بعض التعويذات ،وفي العراق تم العثور على لوحة طينية في مدينة بابل بتاريخ ١٦٠٠ق.م تحمل وصفاً تفصيلياً

لصناعة الطلاء والزجاج. وفي سنة ١٨٣٣م استطاع العالم Thomas نشر تفاصيل اكتشاف للحالة البلورية وغير البلورية لمركب بولي فوسفات الصوديوم .وفي عام ١٩٤٥ بولي سيليكون اصبح متوافر بشكل تجاري . واهم طفرة علمية في مجال تحضير البوليمرات اللاعضوية هو اكتشاف المسجل بأسم العالم Labes الذي يقضي بأن يكون المركب البوليمري Sulphur nitride موصلاً من نوع معدني metallic_type وفي عام ١٩٧٥ اصبح موصلاً ممتازاً عند درجات الحرارة الواطئة .

٣-البوليمرات المشتركة(عضوية و لاعضوية)Organic- Inorganic Polymers

ويشمل هذا النوع من البوليمرات على وحدات تركيبية تحتوي على بعض العناصرالمعدنية بالاضافة الى وجود بعض المجاميع العضوية،وتمتاز هذه بمقومتها الجيدة للحرارة.

الخصائص اللاساسية للبوليمرات اللاعضوية

عند المقارنة بين البوليمرات العضوية واللاعضوية نلاحظ البوليمرات اللاعضوية بصورة عامة اقوى واصلد واكثر قابلية على التفتت وغير قابلة على الذوبان وهذة الخاصية تمتاز بها البوليمرات ذات درجة عالية من التشابك ومن هذة الخصائص

١- معامل المطاطية

تختلف الخصائص الميكانيكية(معامل يونك) بالنسبة للبوليمرات،ان معامل يونك للبوليمرات العضوية يكون اقل بكثير من البوليمرات اللاعضوية، ويمكن تصور البوليمر الصلب على انه مجموعة من اجزاء البوليمرات ذات جزيئات كبيرة مرتبطة مع بعضها باواصر مختلفة منها ضعيفة مثل قوى فاندر فال والاواصر الهيدروجينية بين الجزيئات المجاورة وانتهاء بالاواصر التساهمية القوية بين الاجزاء المتشابهة وكذلك وكذلك التشابكات العرضية القوية. ولحساب معمل يونك بأهمال القوى الضعيفة وعدد الاواصر التساهمية في وحدة الحجم مضروبان في ثابت القوة لجهد الارتباطات.

٢- قوة الشد والتفتت

التفتت خاصية البوليمرات ذات الدرجة العالية من التشابك العرضي .مثلاً (P.E.) يحدد الى٢٠% او اكثر لا يجد له تشقق او تكسر بينما البوليمرات اللاعضوية لاتمتلك هذةالخاصية لعدم قابليتها على السحب او المط ،وهنالك نوعين من الشد هما الشد المطاطيElastic stress والشد اللدنPlastic stress اذا كان قوة الشد تتجاوز ٢٠%فانها تؤدي الى زعزعة هذة الاواصر وقد يؤدي الى حدوث تشققات

٣- الذوبانية

ان عملية ذوبان مادة صلبة في مذيب معين يعني ادخال جزيئات المذيب بين الجزيئات المتجاورة للمذاب مما يؤدي الى اضعاف قوة الترابط بين الجزيئات ويؤدي الى انفصال تلك الجزيئات عن الكتلة الاصلية وانتشارها بين جزيئات المذيب المستعمل وتمتاز البوليمرات اللاعضوية بأنها مؤلفة من وحدات بنائية ذات درجة عالية من الاستقطاب لذا امكن تفاعل المذيب القطبي اللازم لأذابتها كيميائياً. فمثلاً السليكات القاعدية تذوب في الماء ولكن الجزيئات المنتشرة في المحلول تختلف نوعاً وحجماً فهي اصغر من الجزيئات التي تؤلف المركب قبل الاذابة

٤- درجة التحول الزجاجي

دراسة تاثير الحرارة على السلوك الفيزيائي والكيميائي للبوليمر من الدراسات المهمة التي تفيد عن درجة الحرارة التي يمكن عنها تكيف البوليمر بحسب الاشكال المطلوبة ،وكذلك معرفة درجة الحرارة التي يتحطم البوليمرعندها،وتعرف هذه الدرجة بانها درجة الحرارة التي تصبح العلاقة بين الشد والاجهاد -stress strainذات اعتماد زمني .وهذة الدرجة الدرجة تكون ذات قيمة عالية بالنسبة للبوليمرات التي تمتلك تشابكاًعرضياً تساهمياً وتزداد قيمتها كلما كلما ازدادت كثافة هذا التشابك .

$$T_x / T_0 = 1 / (1 - K X)$$

K ثابت التقريب

X كثافة التشابك العرضي

T_0 درجة تحول زجاجي المطلق للبوليمر المتشابك العرضي

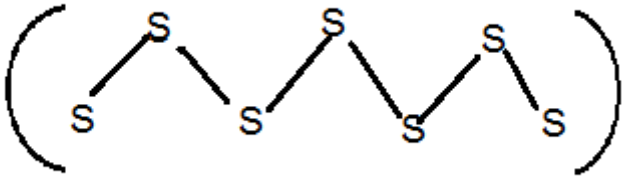
T_x درجة تحول زجاجي المطلق للبوليمر الخطي

البوليمرات العضوية ٥% التشابك العضوي يجعل (Tx) اكثر من تحلل البوليمر وبذلك سوف يتحطم البوليمر وبذلك سوف يتحطم قبل ان يتلين. البوليمرات اللاعضوية تقاوم الحرارة في درجات حرارة عالية تتعدى(Tx) فمثلاً اكاسيد الزجاجية (٢٠٠-٤٠٠)اعلى من (Tx). وذلك يعزى الى حالة التحول الداخلي لأصرة

٥- البلورية

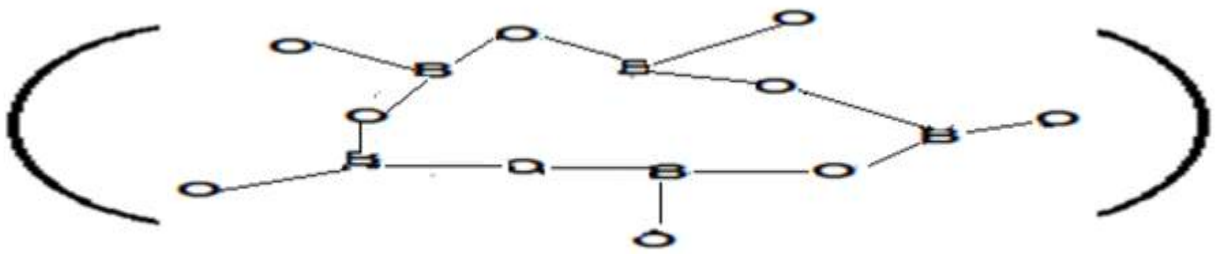
عدم وجود مركب بوليمر عضوي بلوري ١٠٠% اما المركبات اللاعضوية يوجد فيه مركبات ذات بلورية ١٠٠%مثل الكوارتز وتصنف البوليمرات اللاعضوية الى

١- بوليمرات خطية ثنائية الترابط ((ميتا فوسفات)) بوليمر كبريت .



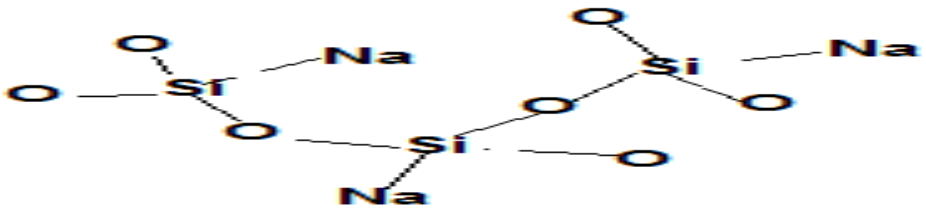
Sulphur

٢- بوليمرات خطية ثلاثية الترابط مثل أوكسيد البوريك ،زجاج الترافوسفات ،زجاج جاكلوجيناید.

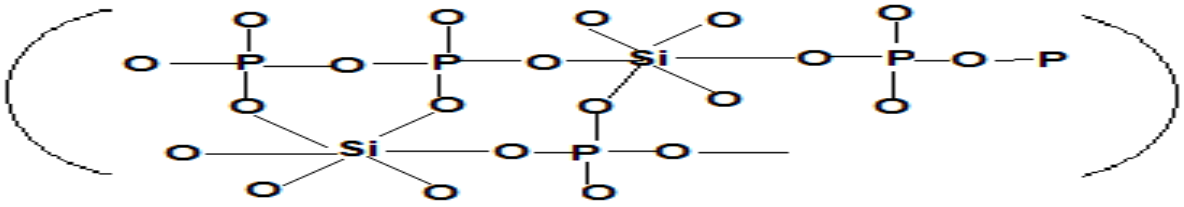


Boric Oxide

٣- بوليمرات رباعية الترابط مثل زجاج السليكا



٤- بوليمرات مختلف الترابط مثل فوسفات السليكون



تخليق البوليمرات Synthitic of Polymer

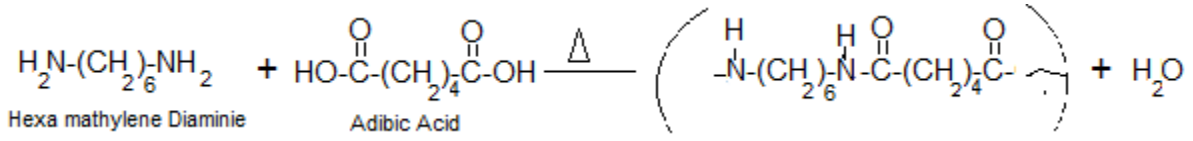
والمقصود بها تحويل الوحدات البنائية الصغيرة الى جزيئات عملاقة باوزان جزيئية عالية وبحسب المواصفات والخصائص التي تتطلبها صناعة البوليمر،والعالم (Flory) قسم عملية البلمرة الى مجموعتين وهي:-

١- بلمرة التكاثف(condensation Polymerization) وتسمى أيضا التفاعل الخطوي-(Step Reaction)

٢- بلمرة الاضافة (Addition Polymerization) وتسمى ايضا تفاعل السلسة (Chain-reaction) التي تكون اما على هيئةجذور حرة وعندها تسمى (Free-Radical Polymerization) او تكون على هيئة ايونات موجبة او سالبة وعندها تسمى (Ionic Polymerization) .

بلمرة التكاثف

يعتمد هذا النوع من البلمرة على عدد المجاميع الفعالة في الوحدة البنائية للمادتين المتفاعلتين ،ان عدد المجاميع الفعالة تحدد نوع البوليمرالمنتوج فقد يكون متفرعا او غير متفرعا .ويحضر بهذه الطريقة نايلون (٦.٦) وذلك من تفاعل سداسي المثلين ثنائي الامين مع حامض الادبيك



ويتم حركية التفاعل اما بغياب العامل المساعد الذي يكون احد الحوامض القوية ،وفي هذه الحالة تتناسب سرعة التفاعل تركيز المجموعة الامينية($-NH_2$)ومربع تركيز المجموعة الحامضية (COOH) وهو تفاعل من المرتبة الثالثة .

$$2kt = 1/C^2 - constant$$

C =التركيز t = الزمن k =ثابت

او بوجود العامل المساعد ،وفي هذه الحالة يدخل تركيز العامل المساعد(كمية ثابتة) عاملا جديدا تعتمد عليه سرعة التفاعل وهو تفاعل من المرتبة الثانية.

$$K^{-}t = 1/C - constant$$

بلمرة الاضافة

وتمر هذه البلمرة بثلاث مراحل رئيسة وهي مرحلة الابتدء، ومرحلة النمو أو الاطالة ومرحلة الانتهاء وهي على نوعين وهما بلمرة الجذور الحرة ومن اهم المركبات التي تخلق بهذ الطريقة .L.P.E , P.S , P.V.C ، والبلمرةالايونية والمركز الفعال في هذه البلمرة هو الايون او مزدوج ايوني (الموجب والسالب) اهم المركبات التي تخلق بهذ الطريقة هي متعدد بيوتاداين ومتعدد مثيل ميتاكرليت.

طرق ايجاد الوزن الجزيئي للبوليمر

هناك طرق عدة طرق لايجاد معدلات الوزن الجزيئي منها:

١- طريقة الضغط التنافذي ٢- طريقة استطارة الضوء ٣- طريقة قياس اللزوجة