

الكيمياء الصناعية

أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

Types of Polymers and their Classification

أولاً : التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification Based on Sources

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أصناف رئيسية :

أ) البوليمرات الطبيعية المصدر (Natural Polymers)

وتنقسم هذه البوليمرات الى :

١) بوليمرات من مصدر عضوي (Organic)

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك :

السليولوز، النشأ، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الحرير، البروتينات، الأحماض النيكولوية، الصوف، الشعر، الجلد، وغيرها. وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبياً.

٢) بوليمرات من مصادر غير عضوية (Inorganic)

مثل : الأسبستوس – الجرافيت – الزجاج.

ب) البوليمرات المحضرة صناعياً (البوليمرات الصناعية) Synthetic Polymers

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشمل على البلاستيكات المختلفة، المطاط الصناعي، والألياف الصناعية وغيرها.
وينقسم هذا النوع الى :

١) بوليمرات عضوية

مثل البولي أستر – البولي أميد – البولي إيثيلين – البولي أكريليك – البولي كربونات – البولي بروبيلين – وغيرها.

٢) بوليمرات غير عضوية

مثل بوليمرات البولي سيليكون.

ج) البوليمرات الطبيعية المحورة

Modified Natural Polymers

بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية

وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليه بعض التحويلات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس.

ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة : خلات السليلوز (cellulose acetate)، نترات السليلوز (cellulose nitrate)، سليلوز مرسب (فسكوز)، سلوفان، صوف صناعي، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها.

ويمكن توضيح أهمية هذه البوليمرات بأخذ خلات السليلوز كمثال. إن السليلوز بوليمر طبيعي صعب الذوبان في معظم المذيبات العضوية ولا ينصهر لذلك، فإن تصنيعه صعب جداً بشكله الطبيعي وذلك بسبب الأواصر الهيدروجينية القوية الموجودة فيه والتي تقلل من ذوبانه وانصهاره. ولكن عند تحويل عدد من مجاميع الهيدروكسيل في كل وحدة تركيبية من السليلوز إلى استر الخلات (بحدود ثلاثة مجاميع أو أقل) فإن خلات

السليولوز الناتجة تذوب في معظم المذيبات العضوية وبالنتيجة
يمكن تحويل محلول البوليمر إلى ألياف صناعية أو رقوق
بلاستيكية (Films) وغيرها من الإستخدامات الأخرى.

ثانياً : التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

تصنف البوليمرات على أساس كونها بوليمرات عضوية أو غير عضوية الى ثلاثة أصناف رئيسية :

أ) البوليمرات العضوية Organic Polymers

تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية (وحدات تركيبية عضوية متكررة) أو أنها ناتجة من مصدر عضوي. وهذه أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة في الوقت الحاضر.

ب) البوليمرات غير العضوية (لا عضوية بحتة)

Pure Inorganic Polymers

وهذه البوليمرات تتكون عادة من مركبات غير عضوية. وتتكون سلسلتها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون (-Si-) فقط أو النيتروجين (-N-) أو الفوسفور والنيتروجين معاً (-P-N-) أو البورون والنيتروجين (-B-N-).

وتتميز مثل هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة ولفعال المواد الكيميائية. هنالك عدد كبير من هذه البوليمرات المحضرة من مركبات الكبريت والفوسفور والسليكون والبورون. ويبين الجدول (١) تركيب بعض أنواع البوليمرات غير العضوية وبعض خواصها الفيزيائية والكيميائية.

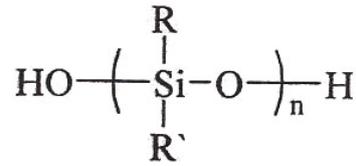
إلا أن الإستخدامات الصناعية لهذه البوليمرات محدودة في الوقت الحاضر عدا بـ بوليمرات السيليكون (silicon polymers) التي تستخدم في صناعة الألياف الزجاجية (glass fibers) والبولي سيليكات (poly silicates) وبولي أكسيد السيليكون (الزجاج) وغيرها.

جدول (١) تركيب بعض البوليمرات غير العضوية

الخواص	التركيب الكيميائي	البوليمر
	$\left(R - S_n \right)_y$	بولي كبريتيد polysulphide
	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ -S-O- \\ \\ O \end{array} \right)_n$	بولي (أكسيد الكبريت) poly (sulphure oxide)
	$\backslash S=N \quad S=N \quad S=N \quad S$	بولي نتريد الكبريت poly (sylphonitide)
ذو مقاومة جيدة للحرارة	$\left(\begin{array}{c} O \\ \\ -P-O- \\ \\ X \end{array} \right)$	بولي (أكسي هاليد الفوسفور) poly (oxyphosphohalide)
يتفكك فوق 350 °C	$\begin{array}{c} Cl \quad \quad Cl \\ \quad \quad \\ -P = N - P = N - \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad Cl \end{array}$	بولي (كلوريد الفوسفونتريليك) poly(phosphonitrilic chloride)
مقاوم جيد للحرارة ينصهر فوق 1000 °C	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad N- \\ \quad \quad \quad \\ Cl \quad Cl - P - Cl \\ \quad \quad \\ -P = N - P = N - \\ \quad \quad \\ Cl \quad \quad Cl \end{array}$	بولي فوسفازين polyphosphazene
	$\begin{array}{c} O \quad \quad O \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \quad \\ -P = N - P = N - P = N - \\ \quad \quad \quad \quad \\ O \quad \quad O \quad \quad O \\ \quad \quad \quad \quad \\ -P = N - P = N - P = N - \\ \quad \quad \quad \quad \end{array}$	بولي (أوكسونتريد الفوسفور) polyphospho-oxonitride
مقاوم جيد للحرارة، يتسامى عند تسخينه فوق (1200 °C)، يكون ألياف شبيهة بألياف الاسبست.	$\backslash Si \begin{array}{c} S \\ / \end{array} \quad \backslash Si \begin{array}{c} S \\ / \end{array} \quad \backslash Si \begin{array}{c} S \\ / \end{array}$	بولي (ثنائي كبريتيد السيليكون) poly (silicon disulphide)
بوليمر ينصهر فوق 300 °C لا يذوب في معظم المذيبات العضوية	$\begin{array}{c} NH_2 \\ \\ H N - B - N H \\ \quad \quad \\ H \quad \quad H \\ \left(N - B - N - B \right)_n \\ \quad \quad \\ H \quad \quad H \end{array}$	بولي (بورازول) poly borazole

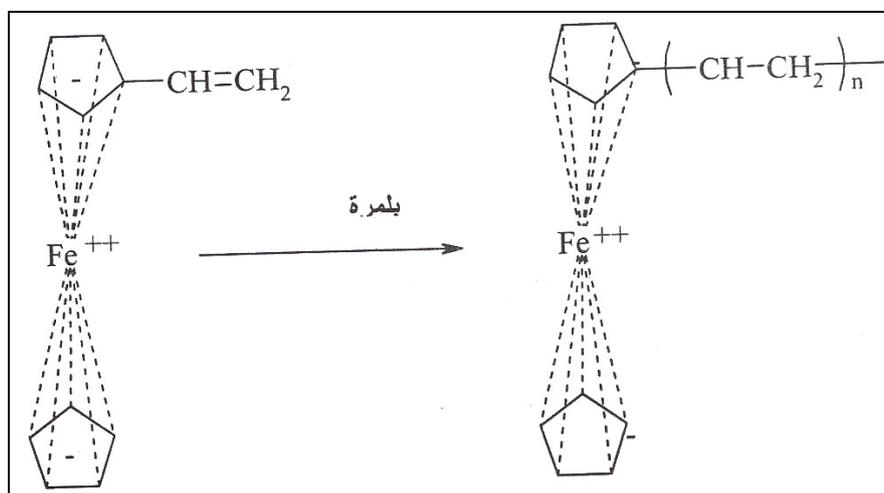
ج) البوليمرات العضوية – غير العضوية (Organic – Inorganic Polymers)

يشمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحوي على بعض العناصر المعدنية إضافة إلى وجود بعض المجاميع العضوية. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة. ومن الأمثلة على هذا الصنف بوليمرات السيليكون Silicon Polymers. وأدناه الصيغة الجزيئية للوحدة المتكررة في إحدى أنواع هذه البوليمرات :



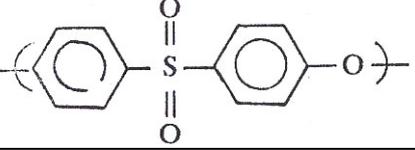
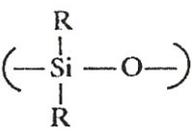
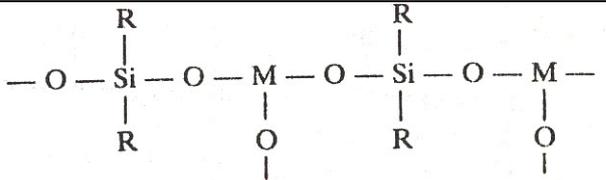
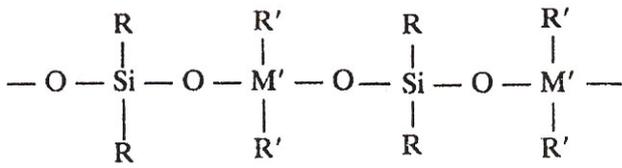
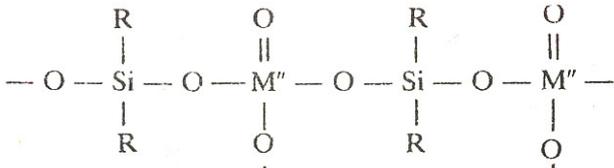
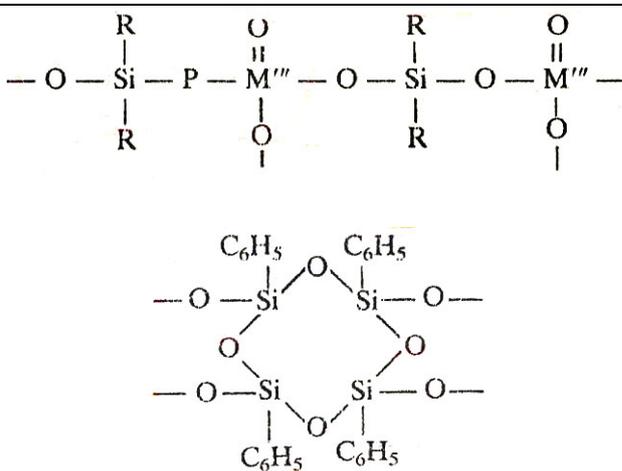
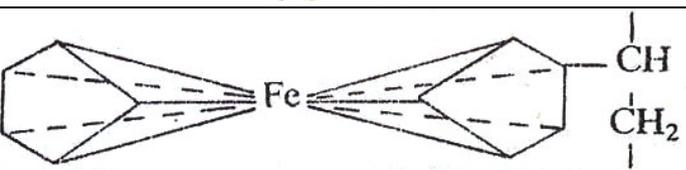
حيث (R, R') تمثل مجاميع عضوية مختلفة. ويمكن أن يصنف هذا النوع إلى بوليمرات متضمنة ارتباطات معدنية (co-ordination polymers) ويسمى في بعض المصادر بـ (metal chelate polymers) حيث يدخل أيون معدني (metal ion) ضمن السلسلة البوليمرية العضوية بحيث تكون الرابطة بين العنصر المعدني والجزء العضوي من الجزيئة هي رابطة تناسقية (co-ordination bond). ويمكن تحضير هذا النوع من البوليمرات من بلمرة مونومرات تحتوي

على الأيون المعدني، ومن الأمثلة على ذلك المونومرات الحاوية على الفيروسين (ferrocene) كما هو مبين أدناه :



ويبين الجدول (٢) بعض الأنواع الهامة من هذه البوليمرات.

جدول (٢) بعض أنواع البوليمرات العضوية - غير لعضوية

	<p>بولي سلفون Polysulphone</p>
	<p>بولي سيلوكسان Polysiloxane</p>
	<p>بولي (سيلوكسانات المعدنية) Poly (Metalosiloxane) (M = Al, B)</p>
	<p>M = Sn, Ge</p>
	<p>M'' = Ti</p>
	<p>M''' = P, AS</p>
	<p>بولي (فينيل فيروسين) Poly (Vinylferrocene)</p>

ثالثاً : التصنيف التكنولوجي للبولىمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

تصنيف البولىمرات وفقاً لخواص البولىمر

الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين

تصنف البولىمرات بالإعتماد على خواصها التكنولوجية واستخداماتها العملية الى الأصناف التالية :

أ) البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics

وهي مواد بولىمرية صلبة القوام (hard) عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة (soften) وتتحول الى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيل (تسمى ببولىمرات التيرمو بلاستيك (thermoplastic)، وهي تكون معظم البولىمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البولىمرات أحياناً بالبلاستيكات المطاوعة للحرارة (thermoplastics). وهناك العديد من البولىمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها : البولى إيثيلين

(polyethylene)، البولي ستيرين (polystyrene)، البولي كربونات (polycarbonates)، البولي (كلوريد الفينيل) (poly(vinylChloride))، البولي بروبيلين (polypropylene) وغيرها.

يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة، فبتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات. فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحوله إلى منصهرات لزجة. وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية. وتستغل هذه الخاصية في تصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات، ويعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعياً. ومن الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف: بولي إيثيلين، بولي بروبيلين، بولي ستيرين، بولي (كلوريد الفينيل) وغيرها.

ب) البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)

Thermosetting Polymers

ويشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين ولكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (تتصلب بفعل الحرارة والضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في

قوالب خاصة) وتسمى ببوليمرات التيرموست (thermosetting).

تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فنتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية. تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهربائية وتدخل في العديد من الصناعات الكهربائية والمنزلية. وهي تشكل البوليمرات التي تدخل في الإستخدامات الصناعية الخاصة ومن الأمثلة على هذه البوليمرات : راتنجات الفينول فورمالدهيد، راتنجات اليوريا فورمالدهيد والإيبوكسي، وبعض البولي أسترات المتشابكة وغيرها.

صفات البوليمرات المتصلبة حرارياً (غير المطاوعة للحرارة)

وتكون هذه البوليمرات :

- معقدة التركيب ومتشابكة (crosslinked) الجزيئات.
- وتمتاز بأنها صلبة القوام (hard) وعديمة الذوبان في المذيبات الشائعة.
- وذات مقاومة عالية تجاه الحرارة (غير قابلة للانصهار بفعل الحرارة).

■ وتكون غير موصلة للحرارة والكهرباء (رديئة التوصيل)،
ولذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة
للحرارة والكهرباء.

تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics)

إلى بوليمرات غير مطاوعة للحرارة

ويمكن تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة
(Thermoplastics) إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق
كيميائية أو فيزيائية.

من الطرق الكيميائية :

إضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة
(crosslinking agents) إلى البلاستيكات ثم تسخينها معاً
فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر
متشابك (crosslinked polymer).

من الطرق الفيزيائية

تعريض البلاستيك إلى أشعة ذات طاقة عالية
(high energy radiation) تؤدي إلى حدوث تفاعلات
التشابك بين سلاسل البوليمر.

ج) البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers

للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط بأنواعه صفات متميزة كالاستطالة (extensibility or elongation) بالضغط وقابليتها على التمدد والتقلص (resilience or resiliency).

إن قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البوليمرية ذات السلاسل الطويلة المرنة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث أن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. وبصورة عامة تكون درجة حرارة الانتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية.

وتتميز البوليمرات المرنة بانخفاض درجة انتقالها الزجاجية (T_g).

هناك أنواع مختلفة من البوليمرات مستعملة صناعياً بمثابة بوليمرات مرنة ويبين الجدول (٣) أهم هذه الأنواع من البوليمرات.

جدول (٣) أهم البوليمرات المرنة (أنواع المطاط الصناعي)

تاريخ إدخال صناعته	التركيب الكيميائي	المطاط
-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \left(\right)_n$	المطاط الطبيعي بولي (سس ١، ٤ - أيزوبرين).
1931	$\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	النيوبرين (بولي كلوربرين)
1937	كوبوليمرات البيوتاديين - أكريلونتريل	مطاط النتريل nitrile rubber
1937	كوبوليمرات الستيرين - بيوتاديين	مطاط س . ب (S. B. Rubber)
1934	كوبوليمرات الأيزوبيوتين - أزيوبرين (نسبة لايزوبرين 0.6 - 3.5 %)	مطاط البيوتيل butyl rubber
1961	بولي بيوتاديين (سس - ١، ٤ - ترانس - ١، ٤ و ١، ٢)	مطاط البيوتاديين (butadiene rubber)
1960	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \left(\right)_n$	البولي بيوتاديين المحتوي على نسبة عالية من الأيزومير سس
1961	سس ١، ٤ - بولي أيزوبرين الصناعي	بولي أيزوبرين
1962	كوبوليمرات الإيثيلين - بروبيلين	مطاط الإيثيلين بروبيلين
1963	كوبوليمرات الإيثيلين - بروبيلين والدايين.	مطاط الإيثيلين بروبيلين