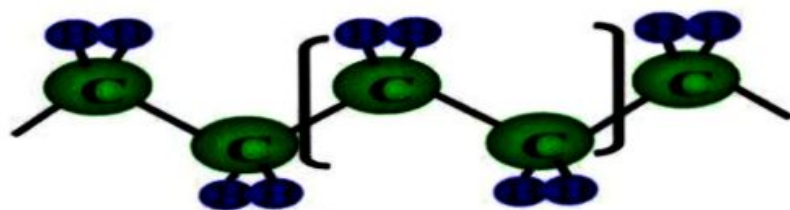


كيمياء البوليمرات

Chemistry of Polymers



مقدمة عن البوليمرات Introduction to Polymers

بدأت قصة اللدائن الاصطناعية (البلاستيكات Plastics) قبل قرن تقريبا ، و لا شك أن الانتشار الواسع في استخدام اللدائن أو ما يسمى بالبوليمرات أحدث نقلة نوعية في عصرنا الحاضر وجعله يتميز عن العصور الأخرى التي مر بها الإنسان منذ نشأته الأولى ، و يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات (Polymers) لم يعرف بالتحديد إلا بعد عام 1920 م. وقد عُرفت البوليمرات منذ القدم على هيئة مطاط يُستخرج من الأشجار التي سميت آنذاك بالأشجار الباكية (Crying Trees) كما في الشكل .



المطاط الطبيعي

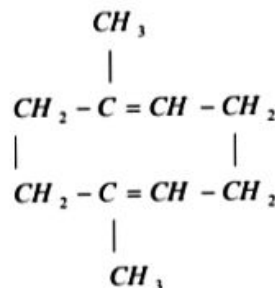
وقد استخدم الإنسان القديم البوليمرات الطبيعية (Natural Polymers) والمستخرجة من النباتات والحيوانات قبل مئات القرون، فقد صنع ملابسه من القطن والصوف والحريير وجلود الحيوانات ، واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتية (Oils) والشحوم الحيوانية (Fats) واستعمل الراتنج الطبيعي (Natural Resins) كأصماغ و لواصلق منذ آلاف السنين كالصمغ العربي (Arabic Gum) والأصماغ الحيوانية والإسفلت الذي استخدم في طلاء القوارب.

لقد صنفت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloides) لأن الحالة الغروية في ذلك الوقت كانت معروفة بمثابة حالة مستقلة من حالات المادة إضافة إلى الحالة السائلة والصلبة، وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطيء أن معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة، وبقي هذا المفهوم سائداً حتى عام 1880 م عندما اكتشف راولت Raoult وفانت هوف Vant Hoff طرقاً لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطريقة الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي و النشأ و نترات السليلوز و وجد بأنها تتراوح بين (10000 – 40000). تعتبر هذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الاعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة (Macromolecules). إلا إن هذه الفكرة لم تكن مقبولة عند كيميائي ذلك العصر لسببين :-

- 1- لم يكن بالإمكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيرة والمواد الغروية لذلك فاعتقد البعض بان المواد البوليمرية التي دعيت بالجزيئات الكبيرة هي مواد غروية لا ينطبق على محاليلها قانون راولت .
- 2- فسر كبر وزنها الجزيئي على أساس تجمع فيزيائي للجزيئات الصغيرة ، فقد فسر مثلا الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي الذي عرف صيغته الوضعية منذ عام 1826 (C₅H₈) ، بأنه ناتج من تجمع جزيئات



الأيزوبرين Isoprene التي أمكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعي ، أما بهيئة تراكيب مستقيمة أو على هيئة تراكيب حلقية لتكوين المادة الغروية ذات التركيب الآتي:



نبذة تاريخية عن استخدام البوليمرات في الصناعة History of Polymer Science

تمثلت اهم الامور لبداية المواد اللدائنية بالاحداث التي حدثت عام 1820 م عندما بدأت نظرية النشوء والارتقاء بالكيمياء العضوية .

- المطاط الطبيعي (Natural rubber)

لقد عرف المطاط الطبيعي منذ فترة طويلة واستخدم في إنتاج الأنسجة المعاملة بالمطاط وفي صناعة قطع الممحاة عام 1838 م ، إلا إن القفزة النوعية في استخدامه حدثت بعد اكتشاف العالم كوديير Goodyear في عام 1839 م عملية (الفلكنة Vulcanization of rubber) طريقة معالجة للتصليد وذلك من اجل تصليد المطاط بالكبريت ، حيث أصبح المطاط المفلكن المادة الأساسية في صناعة الإطارات والعجلات وتعد اول محاوله ناجحة في مجال التقدم الصناعي .

- المطاط الصلب او القاسي (الايبوناييت Ebonite)

في عام 1851 م سجلت براءة اختراع للمطاط الصلب الذي أصبح يستخدم تجاريا في العديد من الأجهزة والأدوات وخاصة الكهربائية منها إلى فترات زمنية قريبة حيث حلت محل لدائن اقل وزنا وثمانا وأكثر جمالا وجودة .

- أسيتات السليلوز

في عام 1856 م اكتشفت طريقة إنتاج السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط من حامض الخليك المركز وأنهيدريد حامض الخليك (Acetic anhydride) ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعيًا حتى عام 1900 م بعد أن اكتشفت التكنولوجيا الخاصة بتحويله إلى ألياف صناعية.

- السليلوز المرسب

في عام 1859 م اكتشفت طريقة لإذابة السليلوز في مذيبات خاصة تتكون من أملاح النحاس النشادرية وقد أمكن ترسيب السليلوز المذاب وحصل بذلك على نوع من الحرير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بحرير الكوبر أمونيوم (Cuprammonium) كما تطورت العملية التكنولوجية عام 1891 م لإنتاج الفسكوز (Viscose).

- عام 1860 م حضر الكيميائيين البولوي (كلايكل الإيثيلين) .

- نترات السليلوز

في عام 1862 م عرض الكسندر باركس Alexander Barx في لندن مادة مصنوعة من نترات السليلوز (Cellulose) والتي تحضر من معالجة السليلوز بحامض النتريك والتي اسمها الباركزين . وقد استعملت هذه المادة في صنع أشياء عديده كالأوسمة والأزرار وصناعة المتفجرات (قطن البارود) والحرير الصناعي وصناعة زجاج الأمان وفي تصنيع بويات السيارات (الدوكو) ... وغيرها .

- السليلويد (Celluloid) (البأغة)

لقد رصدت أمريكا جائزة لمن يجد بديلا للعاج الذي كان الطلب عليه كثيرا لصنع كرات البليارد والتحف الثمينة وياقات القميص وهياكل النظارات وايدي السكاكين . وحاول جون ويسلي يات John Websly Hyatt عام 1868 م ربح هذه الجائزة فطور مزيجا من نترات السليلوز (Nitrated Cellulose) والكافور (Camphor) الكثير الشبه بالباركزين واطلق عليه اسم السليلويد (البأغة) (Celluloid) . لكنها لم تكن المادة المثلى فهي تلتهب بسرعة وسهولة ، لذلك تم البحث عن مادة جديدة أكثر أماناً وذات خواص مماثلة وكانت خلاص السليلوز التي اكتشفها بروس Bross و بيغان Bevan ذات مزايا مشجعة .

- 1879 م تم تحضير مطاط الأيزوبرين .

- في عام 1897 قام هيلاري دي شارونيه ببدء أول مصنع لتصنيع الخيوط بناءا على السليلوز كمادة لإستبدال الحرير.

- الفينول فورمالدهيد

يعتبر هذا البوليمر من أقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعية، حيث منح العالم ليوبيكلانند Leo Bakland براءة اختراع عام 1907 في أمريكا عن اختراعه الذي أطلق عليه فيما بعد (البيكاليت (Bakelite) وقد أدى هذا الاكتشاف الى صنع مواد راتنجية بتفاعل كيميائي بين الفينول (Phenol) والفورمالديهايد (Formaldehyde). وكانت هذه الراتنجات هي الصنف الأول من عائلة اللدائن الحديثة التي عرفت باسم الراتنجات المتصلدة بالحرارة والذي استخدم في إنتاج أجهزة التلفاز السوداء القديمة والمذياع والهاتف .

- في عام 1920 قام العالم ستوندينجر Herman Staudinger باقتراح حول تركيب الجزيئات الضخمة التي تشبه المطاط الطبيعي، إذ وجد في البوليمرات العالية ان الكثير من الجزيئات المنفردة تحمل معا بواسطة الاواصر التكافؤية الطبيعية. وبفضل جهوده نالت فرضية الجزيئات الكبيرة تأييد الكثير من العلماء.

- نايلون 66 (Nylon 66) .

في عام 1929 م ساهم في دعم وإثبات فرضية الجزيئات الكبيرة العالم الأمريكي كاروثر Carothers الذي يعتبر رائدًا في مجال تصنيع البوليمرات الصناعية حيث قام بتحضير النايلون الشهير والمعروف باسم نايلون 66 .

- البولي ستايرين

في عام 1600 م اكتشفت طريقة لتحويل مركب الستايرين Styrene إلى مركب معقد. وقد بدأ في استغلال هذا البوليمر صناعيًا في ألمانيا عام 1930 م وفي الولايات المتحدة عام 1937 م .

- لقد اخترع كاروثرز أول مطاط تصنيعي نيوبرين عام 1931 م والنايلون عام 1935 م.

- البولي أثيلين

وقد اكتشفت بعض اللدائن الأخرى بطريقة الصدفة ، ففي انكلترا عام 1933 كان العلماء يدرسون تأثير الضغط المرتفع ودرجة الحرارة على مواد مختلفة كان احدها الاثيلين وقد تأخر اكتشاف خواص هذه المادة سنوات عديدة لقلّة الكمية المصنوعة منها . ولم تتوفر هذه المادة بكميات تجارية إلا في أثناء الحرب الثانية حيث استعملت بكثرة في تجهيز الرادار.

- عام 1938 تم صناعة التفلون (بولي (رباعي فلورواثيلين)) وهو مادة بيضاء لاتذوب في الماء والمذيبات يستخدم في صناعة اواني الطبخ لمنع التصاق الطعام مثل مقلاة التيفال وصناعه الملابس المقاومة للحرارة

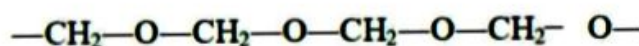
- وفي الخمسينيات اكتشف بوليمر البولي كلوريد الفاينيل (PVC) ويعتبر من أهم البوليمرات الصناعية نظرا لاستخدامه في إنتاج بدائل الجلد الطبيعي منه.

إن أهم حدثين ساهما في إعطاء دفعة كبيرة لهذا الفرع الجديد من العلم هما:

الحدث الأول : تعديل المفهوم الخاطئ عن ماهية وطبيعة اللدائن (وتسمى أيضا البوليمرات أو الجزيئات الكبيرة) من قبل العالم هيرمان ستودنجر Herman Staudinger. فقد كان الاعتقاد السائد إن الجزيئات الكبيرة هي عبارة عن تجمع لجزيئات صغيرة تربطها روابط فيزيائية . وقد غير ستودنجر هذه الفكرة الخاطئة عام 1922 واقترح إن :

- " إن هذه الجزيئات الكبيرة هي عبارة عن جزيئات كبيرة مستقلة تربط وحداتها روابط كيميائية حقيقية ولها أوزان جزيئية كبيرة "

- وكان أول من اقترح الصيغة الكيميائية للجزيئات الكبيرة مثل البولي ستايرين والمطاط الطبيعي وبولي أوكسي مثيلين بشكل سلاسل طويلة من وحدات الايزوبرين



وفي البداية قوبل اقتراح ستودنجر لفكرة الجزيئات العملاقة باعتراضات شديدة ولكن بعد التقدم الذي تم في تطوير استخدام أشعة السينية في الكشف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة وكذلك في ابتكار طرق جديدة لتعيين الأوزان الجزيئية تأكد صحة اقتراح ستودنجر ومنح هذا العالم جائزة نوبل في الكيمياء عام 1953 م تقديراً له عن الكشف عن هذه الجزيئات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات.

ومنذ زمن ستودنجر انتشرت وتطورت الأبحاث الخاصة لدراسة البوليمرات من المصادر الطبيعية وكذلك تصنيع البوليمرات الصناعية من كل نوع وحجم.

من الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيرة هو كيفية تفسير تكون المجاميع الفعالة في نهاية السلاسل وطبيعتها، لأن تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعالة صعب لقلّة تركيزها من ناحية، ولعدم وجود طرق كيميائية أو فيزيائية دقيقة وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعالة. وقد اقترح ستودنجر عام 1925 م بأنه لا يستوجب وجود مجاميع فعالة في نهاية السلاسل لغرض إشباع تكافؤات الذرة الأخيرة من السلسلة البوليمرية واعتبر هذه المجاميع حتى في حالة وجودها غير فعالة بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطة بها، وقد اعتقد أيضاً بفكرة وجود التراكييب الحلقي Cyclic structure الكبيرة حلاً لمشكلة المجاميع النهائية. وبقيت هذه الفكرة مقبولة لفترة من الزمن حتى عام 1937 م عندما وضع فلوري Flory ميكانيكية التفاعلات المتسلسلة Chain Reaction .

أما الحدث الثاني: فقد كانت الحرب العالمية الثانية حيث قامت الأمم المشتركة فيها بأبحاث مستفيضة لتطوير مواد جديدة بدل المواد الأولية مثل المطاط التي انقطع إمدادها عن الدول التجارية نتيجة للحصار البحري المفروض على طرق التجارة. فقد باتت ألمانيا بحاجة ماسة لمواد تحل محل المطاط الذي لم يعد متوفراً لديها. وقاد ذلك إلى تطوير أنواع من المطاط الصناعي معتمداً في إنتاجه على الهيدروكربونات .