

ثالثاً: التصنيف التكنولوجي للبوليمرات Technological Classification of Polymers

تصنيف البوليمرات وفقاً لخواص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين إلى

(أ) البلاستيك المطاوعة للحرارة Thermoplastic polymers

وهي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة وتتحول إلى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيّل (تسمى ببوليمرات الترموبلاستيك) وهي تكون معظم البوليمرات التي تستخدم في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود ثانياً لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البوليمرات أحياناً بالبلاستيك المطاوعة للحرارة. وهناك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها: البولي إيثيلين، البولي ستيرين، البولي كربونات، البولي (كلوريد الفينيل)، البولي بروبيلين 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 تتحول إلى منصهرات لزجة. وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية. وتستغل هذه الخاصية لتصنيع 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 حراريا غير المطاوعة للحرارة Thermosetting polymers

و يشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين و لكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (تتصلب بفعل الحرارة و الضغط أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في قالب خاصة) و تسمى ببوليمرات الثيرموست. تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية و تصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة و غير قابلة للانصهار رديئة التوصيل للحرارة و الكهرباء. تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة و الكهرباء و تدخل في العديد من الصناعات الكهربائية و المنزلية. و هي تشكل البوليمرات التي تدخل في الاستخدامات الصناعية الخاصة. و من الأمثلة على هذه البوليمرات: راتنجات الفينول فورمالدهيد، راتنجات اليوريا فورمالدهيد و الايبوكسي، و بعض البولى أسترات المتشابكة و غيرها.

ج)البوليمرات المرنة المطاطية Elastomers

تصنع البوليمرات المطاطية بواسطة بلمرة بالإضافة. تتألف جزيئات هذا النوع من البوليمرات من وحدات متكررة ذات بنيات هيدروكربونية غير مشبعة. وتتصف البوليمرات المطاطية بالمرونة، وقابلية الاستطالة (Extendibility) وتتميز أيضاً بخاصية التمدد والتقلص بالضغط، لذا تدعى صناعياً



الأستوميرات. وصفة المرونة نتجت عن أن السلاسل في جزيئات البوليمرات المطاطية، تتواجد في وضعيات ملتفة على بعضها البعض، أدت إلى نشوء ترابط شبكي مبسط (Simple Cross-Linking) مما ترتب عنه الطبيعة غير المتبلرة (Amorphous Nature) لهذه المواد. حيث تكون السلاسل البوليمرية حرة في الحركة الموضعية. من أمثلة الأستوميرات المطاط (Rubber) الصناعي والمطاط الطبيعي.

سلسلة في المطاط الطبيعي

(د) الألياف Fibers.

تتصف البوليمرات الليفية بقوى تماسك قوية بين جزيئاتها، حيث تتجاذب الجزيئات بفعل الروابط الهيدروجينية. بالتالي، تتميز هذه البوليمرات بخاصية مقاومة التشوه، وتحمل عملية إستطالة صغيرة جداً، بجانب قابلية جيدة للصبغة. ونظراً لقوة ترابط سلاسل هذه البوليمرات، فإنها تكون في الحالة المتبلرة، حيث تتميز بدرجة إنتقال زجاجي (Tg) عالية جداً. تستخدم البوليمرات الليفية في صناعة الخيوط، والمنسوجات عموماً. من أمثلة البوليمرات الليفية، بوليمر بولي أكريلونيتريل، بولي بروبيلين وبوليمرات بولي أميدات وبوليمرات بولي إسترات.

تستخدم نسبة كبيرة من البوليمرات كمواد لاصقة وكمواد طلائية . إن نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد طبيعة البوليمر المناسب لالتصاقها فإذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم أنواع البوليمرات المعروفة لان الالتصاق في هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائي لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين .

أما إذا كانت السطوح غير نفاذة كالمعادن والزجاج وغيرها ففي هذه الحالة يجب أن يكون البوليمر حاويا على مجاميع مستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة . ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كمواد لاصقة هي : البوليمرات الطبيعية مثل الصمغ العربي والصمغ الحيواني والمطاط والأبومين والديكسترين والنشأ والبولي أميدات وبولي فاينيلات وبولي سيليكونات وبولي أسترات والمطاط الصناعي (مطاط النتريل ومطاط النيوبرين) وغيرها .

الشكل والحجم للسلاسل البوليمرية:

ترتبط جزيئات المونيمر مع بعضها البعض بطرق مختلفة :

أ- الذنب – الذنب **Tail-to Tail**

ب- الرأس – الذيل **Head to Tail**

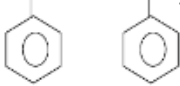
ج- الرأس – الرأس **Head to Head**

ويمكن توضيح هذه الارتباطات بالشكل التالي

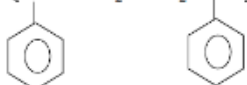
رأس heat $\{ \text{CH}_2 - \text{CH} \}$ ذنب Tail



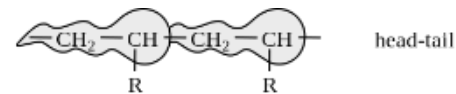
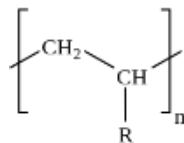
(رأس ذنب) (heat - tail) $\{ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \}$



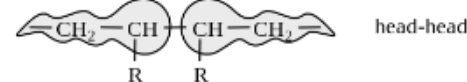
(ذنب - ذنب) (tail - tail) $\{ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \}$



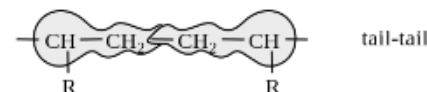
(رأس - رأس) (heat - heat) $\{ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \}$



head-tail



head-head



tail-tail



يعتمد نوع الارتباط على طبيعة المونيمر وظروف عملية البلمرة . ان الترتيب الفراغي في جزيئة ما سوف يتخذ اشكال معينة، وبما ان جزيئة البوليمر تحتوي على اعداد هائلة من الذرات وبالتالي تأخذ اشكالا مختلفة وخصوصا بوجود مجموعة معوضة ضمن السلسلة البوليمرية ويمكن ان تتأخذ الاشكال التالية :

1- اذا كانت المجموعة المعوضة (X) على جهة واحدة من السلسلة البوليمرية فانها تعرف

بالايزوتاكتيكي Isotactic polymers

2- اذا كانت المجموعة المعوضة (X) مرتبة فوق وتحت السلسلة البوليمرية فانها تعرف با

سندوتاكتيكي Syndiotactic polymers

3- اذا كانت المجموعة المعوضة (X) على السلسلة البوليمرية بصورة عشوائية فانها تعرف

بالاتاكتيكي Atactic polymers

وفي حالة بعض البوليمرات مثل البيوتادين فأنا نحصل على البوليمر بوضعية السز والترانس :



الحالة الفيزيائية للبوليمرات:

توجد البوليمرات في ثلاثة حالات فيزيائية:

❖ الحالة البلورية (المتبلورة). **Crystalline polymers**

❖ الحالة غير البلورية (غير متبلورة). **Amorphous polymers**

❖ الحالة شبه البلورية. **Semicrystalline polymers**

درجة الإنصهار البلورية T_m :

يطلق على درجة إنصهار البوليمرات البلورية درجة الإنصهار البلورية، ويرمز لها بالرمز (T_m) وهي درجة الحرارة التي تختفي عندها المناطق البلورية، في البوليمر. تمتاز البوليمرات البلورية بارتفاع درجات إنصهارها . و تمثل حالة تحول حراري من الدرجة الأولى transition order-First ، من الناحية الترموديناميكية يرافق هذا التحول تغير في خواص المادة مثل الحجم النوعي Specific Volume والحرارة الكامنة ΔH Enthalpy والخواص الديناميكية الحرارية الاولية الاخرى تعتمد درجة الإنصهار البلورية (T_m) على عدة عوامل منها:



درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع العوامل سابقة الذكر. مثلاً، درجة الإنصهار البلورية T_m للنايلون 6,6 تبلغ 265°C ودرجة انصهار بوليمر بولي أديبات الهسكا مثيلين فتبلغ 60°C ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول وعدمها في الثاني.

بينما ينصهر بوليمر بولي تيرفيثالات الإيثيلين في درجة حرارة 22°C تقريباً. وينصهر بوليمر بولي أديبات الإيثيلين في درجة حرارة 5°C . ويعود السبب في ذلك أن السلاسل البوليمرية للأول تحتوي على وحدات متكررة تتألف من مجموعات أروماتية.