



Chemical engineering department

# polymers technology

Lecture-1

# مقدمه في علم البوليمرات

## تاريخ علم البوليمرات

### History of polymer Science

يعتبر علم البوليمرات احد العلوم الكيميائيه الحديثه حيث ان تركيب الجزيئات العملاقه والتي سميت بالبوليمرات ( Polymers ) لم يعرف بالتحديد الا بعد عام 1920 م .

لقد استخدم الانسان القديم البوليمرات الطبيعيه (Natural polymers) قبل مئات القرون فقد صنع ملابس من القطن والصوف والحريير وجلود الحيونات . واستخدم البوليمرات في طعامه كالزيوت النباتيه ( oils ) والشحوم الحيوانيه (Fats) واستعمل الراتنجات الطبيعيه (Natural Resins) كاصماغ ولواصق منذ الالف السنين كالصمغ العرب (Arabic Gum)

لقد صنفت البوليمرات في القرن الثامن عشر ضمن الغرويات (Colloids) لان حاله الغرويه في ذلك الوقت كانت معروفه بمثابه حالة مستقلة من حالات ماده اضافة الى الحالة السائله والصلبه . وكان سبب هذا الاعتقاد الخاطئ ان معظم المواد الغرويه تمتاز باوزانها الجزيئيه العاليه مقارنة بالمواد الاخرى البسيطة وبقي هذا المفهوم سائدا حتى عام (1880 م) . وعندما اكتشف رؤولت ( Raoult ) وفانت هوف ( Vant Hoff ) طرقا لتعيين الوزن الجزيئي فقد عين بهذه الطرق الوزن الجزيئي للمطاط الطبيعي والنشا ونترات السليلوز ووجد بانها تتراوح بين (10000\_40000). تعتبر هذه الخطوط اولى الدوافع التي ادت الى الاعتقاد بفكر وجود الجزيئات الكبيره (Macromolecules) . ولم يتقبل العلماء في ذلك العصر امكانية وجود مثل هذه الاوزان الجزيئيه الكبيره واعتبرها انها اوزان غير صحيحه وفسروا ان السبب في ذلك هو ان قانون رؤولت لا ينطبق على حالات المحاليل الغرويه .

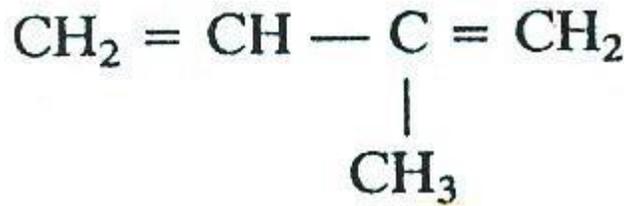
وبالتالي يمكن القول بان من الاسباب التي دعت كيميائي ذلك العصر الى رفض فكره الجزيئات ذات الاوزان الكبيرة :

أ- لم يكن بالامكان وضع حد فاصل بين الجزيئات الكبيره والمواد الغرويه لذلك اعتقد البعض ان المواد البوليمريه التي سميت بالجزيئات الكبيره هي مواد غرويه لاينطبق على محاليها قانون راؤولت .

ب- كبر وزنها الجزيئي على اساس تجمع فيزيائي للجزيئات الصغير .اي ان هذه المواد المعقده تتركب من تجمع عدد كبير من جزيئات بسيطه في صوره مركبات متجمعه ترتبط فيها الجزيئات البسيطه بروابط الجذب الثانويه واقترح ان حجم هذه المركبات المتجمعه تصل الى حجم الجسيمات الغرويه .

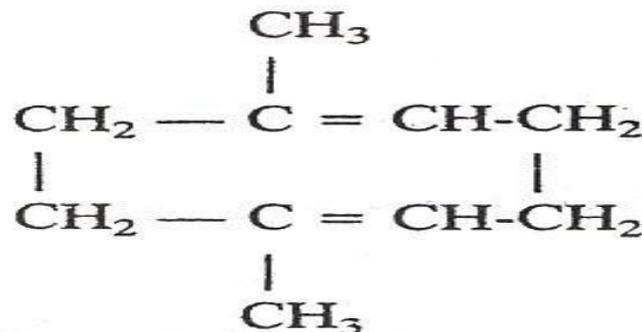
فقد فسر المطاط الطبيعي مثلا الذي صيغته الوضعيه عام 1826 م  $(C_5H_8)$  بانه ناتج تجمعات

جزيئات الايزوبرين Isoprene



ايزوبرين ( Isoprene )

التي امكن عزلها من تقطير المطاط الطبيعي . اما بهيئه تراكيب مستقيمه (وحدات مفتوحه ) او على هيئه تراكيب حلقيه لتكوين ماده الغرويه ذات التركيب الاتي .



وبعد ان نجح بعض الكيميائيين في تحضير البوليمرات مثل بولي ستيرين (Polystyrene 1839م)  
وبولي (جلايكول الايثيلين) (Poly (ethylene Glycol) (1860 م) ومطاط الايزوبرين (1879)  
( Isoprene Rubber ) .وبفضل جهود العالم ستودنجر ( Herman Staudinger ) .نالت فرضية  
الجزئيات الكبيره (الجزئيات العملاقة ) (Macromolecules) تاييد الكثير من العلماء.

## ولقد اقترح ستودنجر

\_ ان هذه الجزئيات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة ترابط العديد من الجزئيات الصغيره بروابط  
تساهميه.

\_ وكان ستودنجر اول من اقترح صيغة بنائيه للمطاط الطبيعي على شكل سلسله طويله متشابهه من وحدات  
المركب البسيط الايزوبرين .

وفي البدايه قوبل اقتراح ستودنجر لفكرة الجزئيات العملاقة باعتراضات شديده ولكن بعد التقدم الذي تم في  
تطوير استخدام اشعه اكس في الكشف عن تركيب جزئيات تلك المواد المعقده وكذلك في ابتكار طرق جديده  
لتعيين الاوزان الجزئيه تاكد صحه ستودنجر ومنح هذا العالم جائزه نوبل في الكيمياء عام 1953 م.

تقديرا له عن الكشف عن هذه الجزئيات العملاقه والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات .ومنذ زمن ستودنجر  
انتشرت وتطورت الابحاث الخاصه لدراسة البوليمرات من المصادر الطبيعيه وكذلك تصنيع البوليمرات  
الصناعيه من كل نو وحجم .

وقد ساهم في دعم واثبات فرضية الجزئيات الكبيره كلا من العالم الامريكي كاروثرز عام 1929 م الذي  
يعتبر رائدا في مجال تصنيع البوليمرات الصناعيه حيث قام في عام (1929م) بتحضير النايلون الشهير

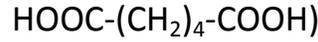
والمعروف باسم نايلون 66 ( Nylon66 ) وهو بوليمر :

البولي (البولي هكسا ميثيلين اديب اميد )

Poly(hexamethylene adipamide)

متكون من : حامض الاديبيك

(Adipic acid)



وهكسا ميثيلين داي امين

(Hexamethylene diamine)



وكذلك العالم فلوري دعم فرضيه الجزيئات الكبيره عام 1937 م .

وادی التطوير في ابحاث البوليمرات الى تطوير التكنولوجيا في استخدامها في التطبيقات الصناعيه وانتشرت منذ الحرب العالميه الثانيه الصناعات العديده التي تعتمد على استخدام البوليمرات مثل صناعات البلاستيك والالياف الصناعيه والمطاط والبويات واللواصق والخشب الصناعي وغيرها .

**الصعوبات التي واجهتها فرضية الجزيئات الكبيره :** هو كيفية تفسير تكوين المجاميع الفعاله في نهاية السلاسل وطبيعتها لان تعيين نسب ونوع هذه المجاميع الفعاله صعب لقله تركيزها من ناحية . ولعدم وجود طرق كيميائيه او فيزيائيه دقيقه وقتئذ لتعيين وتشخيص هذه المجاميع الفعاله .

وقد اقترح سودنجر عام 1925م بانه لايستوجب وجود مجاميع فعاله في نهاية السلاسل لغرض اشباع تكافؤ الذره الاخير من السلسلة البوليمرية واعتبر هذه المجاميع حتى في حالة وجودها غير فعاله بسبب كبر حجم الجزيئات المرتبطه بها , وقد اعتقد ايضا بفكره وجود التراكيب الحلقية الكبيره حلا لمشكلة المجمع النهائيه .

وبقيت هذه الفكره مقبوله لفترة من الزمن حتى عام 1937م عندما وضع فلوري ميكانيكيه للبلمره على اساس ميكانيكيه التفاعلات المتسلسله .

## نبذة تاريخيه عن استخدامات البوليمرات في الصناعة

### 1- المطاط الطبيعي :

يرجع استخدام المطاط قديما في عام(1838م)عندما استخدمت قطع من المطاط الطبيعي في تصنيع قطع الممحاة . وقد استمر هذا حتى اكشف العالم جودير علميه فلكنة المطاط عام (1839م) وبعد

اكتشاف علميه الفلكنة بعشر سنوات بدأت تظهر وتنتشر صناعات عديده تعتمد على استخدام المطاط المفلكن وكذلك اكتشاف المطاط القاسي او الابونيت.

## 2- نترات السليلوز :

في عام (1838 م) اكتشفت طريقة لمعالجة السليلوز بحامض النتريك وانتاج مركب نترات السليلوز وفي عام (1870 م ) يمكن انتاج هذا المركب بطريقه صناعيه وبعدها اكتشفت طريقة خلط نترات السليلوز بمركب الكامفور لاعطاء ماده التي عرفت تحت اسم الباغه .وبعدها اكتشف ان بوليمر نترات السليلوز يمكن ان استخدامه في العديد من الصناعات الاخرى مثل صناعه الحرير الصناعي وصناعه زجاج الامان وغيرها من الصناعات الاخرى.

## 3- اسيتات السليلوز :

في عام (1856 م ) اكتشفت طريقة انتاج اسيتات السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط من حامض الخليك وانهيدريد حامض الخليك ولكن هذا البوليمر لم يستخدم صناعيا حتى عام (1900م) بعد ان اكتشفت التكنولوجيا الخاصة بتحويله الى الياف صناعيه.

## 4-السليلوز المرسب :

في عام (1859م) اكتشفت طريقة لاذابة السليلوز في مذيبيات خاصة تتكون من املاح النحاس النشاردية وقد امكن ترسيب السليلوز المذاب وحصل بذلك على نوع من الحرير الصناعي والذي عرف في ذلك الوقت بالحرير الكوبر امونيوم كما تطورت العلميه التكنولوجيه بعدها لانتاج حرير الفسكوز.

## 5-الفينول فورمالدهيد :

يعتبر هذا البوليمر من اقدم البوليمرات التي تم تصنيعها من مصادر غير طبيعيه .وقد اكتشف طريقة تصنيعه العالم الامريكي باك لاند حيث وجد ان تفاعل مركب الفينول مع مركب الفورمالدهيد يعطي مركبا معقدا سمي بالبكاليت وقد استغل بوليمر البكاليت صناعيا (1907 م)في انتاج اجهزة التليفون السوداء القديمه.

## 6-البولي ستيرين :

في عام (1600م)اكتشفت طريقة لتحويل مركب الستيرين الى مركب معقد .وقد بدا استغلال هذا البوليمر صناعيا في المانيا عام (1930م) وفي الولايات المتحدة عام (1937م).

## تاريخ انتاج البوليمرات القديمة والبوليمرات الصناعيه الهامة .

البوليمرات	تاريخ الانتاج
مطاط طبيعي	1777-1838
نترات السليلوز - سليولويد (باغه)	1838- 1868
نترات السليلوز -سليولويد (باغه) (استخدامه غب زجاج الامان )	1920
اسيتات السليلوز	1856-1914
فينول فورمالدهيد (باكليت)	1907
بولي ستيرين	1922-1937
بولي فينيل كلوريد	1927-1942
بولي اميد (نايلون 66)	1929-1938
يوريا فورمالدهيد	1929
بولي اكريلات (ميثيل ميثا اكريلات )	1931
بولي فينيل اسيتات وبولي فينيل الكحول	1936
بولي يوريثان	1937
بولي ايثلين منخفض الكثافة	1939-1954
ميلامين فورمالدهيد	1939

1941	بولى استر
1947	راتجات الايبوكسي
1957	بولى كربونات
1957	بولى ايثيلين خطي (عالي الكثافه )
1957	بولى بروبيلين
1962	بولى اميد عطري
1965	بولى اميدات (Polyimides)