الباب العاشر
البلاستيكـــــــات

البـــاب العاشـــر

البلاستيكـــــــات (Plastics)

اللدائن (البلاستيكات) عبارة عن راتنجات محضرة بطريقة البلمرة ومن خواصها إنها تتكيف بتأثير الضغط والحـــرارة إلـــى أشـــكال ثابتـــة . وخلال عملية البلمرة يتحـــد العديـــد مـــن الجزيئـــات الـــصغيرة لتكـــوين جزيئات كبيرة ومتشبعة . كما إن كلمة بولي تعنـــي العديـــد فمـــثلاً البـــولي ايثلين يعني متعدد الاثيلين ويتكـــون عـــن اتحـــاد العديـــد مـــن جزيئـــات غاز الاثيلين .

والاصطلاح " اللدائن " غالباً ما يعمم استعماله على المواد المختلفـــة مثل الأوعية البلاستيكية والمواد المطلاة بالورنيش (**Varnish**) ويوجد في الوقت الحاضر العديد من اللدائن المختلفة ومئات المجاميع من هذه اللـــدائن ذات الصفات المختلفة .

ويشترط في الوقت الحاضر على مجهزي المواد البلاســـتيكية بعـــدم إساءة استعمالها . كذلك يجب أن يكون المهندس على علم بنوعيات اللـــدائن المتوفرة وخواصها الكيميائية والفيزيائية بغية استخدامها وبالصورة الصحيحة في إنتاج المواد البلاستيكية المختلفة .

ويوجد نوعين رئيـــسين مـــن اللـــدائن : الراتنجـــات التـــي تلـــدن بالتـــسخين (**Thermoplastic**) والراتنجـــات التـــي تـــصلد بالتـــسخين (**Thermosetting**) . وتحافظ المجموعة الأولى على قابليتها على القولبـــة وتغير شكلها عند تعرضها للحرارة مرة ثانية .

والراتنجات التي تصلد بالتسخين على عكس ذلك لا يتغير شكلها عند تسخينها مرة ثانية فوق درجة الحرارة اللازمة لإعطاء الراتنج الحالة السائلة في المرة الأولى . وإن صلابة هذه اللدائن ينتج من الارتباط الكيميائي في المحاور الثلاثة في درجات الحرارة العالية .

ومن بين المواد التي تقع ضمن الراتنجات التي تلدن بالتسخين (**Thermoplastic**) هي المشتقات السللوزية ، البولي ستيرين ، راتنجات الفينيل ، البولي ايثلين ، النايلون ، والميثاكريلات (**Methacrylates**) .

وتشمل الراتنجات التي تصلد بالحرارة (**Thermosetting**) المركبات الفينولية أو باكليت ، لدائن الكازيين (**Plastic Casein**) راتنجات اليوريا والفورمالديهايد (**Urea Formaldehyde**) ، الميلاين (**Melamine**) ، البولي ، استر ، وراتنجات الالكيد (**Alkyd Resins**) .

وتتكون الراتنجات التي تلدن بالحرارة من سلاسل مستقيمة **Linear Polymer** بينما تتكون الراتنجات التي تصلد بالحرارة من جزيئات كبيرة متشبعة ومرتبطة مع بعضها البعض بكافة الاتجاهات المختلفة .

وتجهز اللدائن عادة إلى الشخص المصنع على شكل مسحوق ، أو على شكل حبيبات (**granules**) ويتم تصنيع الأدوات عادة إما بالقولبة باستعمال الضغط أو بضخ اللدائن المميعة خلال القوالب أو أي شكل آخر .

وبالإمكان كذلك استعمال اللدائن بحالتها السائلة لتشرب صحائف الورق ، القماش ، الخشب ، وتوليد الرقائق المشبعة (**Laminate**) . ومن ثم دمج هذه الصفائح المشبعة بعد تقطيعها إلى الأشكال المرغوب فيها .

ويتم ذلك باستعمال الضغط والحرارة ، فمن الممكن تصنيع القوارب الدائنية ، هياكل السيارات ، الحقائب ، أغطية المناضد ، الكراسي ، الألـــواح العازلة ، وقبعات الرياضة والسلامة من هذه الرقائق المشبعة .

وتصنع في الوقت الحاضر العديد من اللدائن المختلفة على شكل مادة صلبة رغاوية وتستعمل هذه المواد الخفيفة الوزن كمواد عازلـــة ، لـــصناعة المقاعد ، لأغراض التغليف ، والنقل ، أو لزيادة القـــوة الرافعـــة للأجـــسام المغمورة في الماء .

فمثلاً اثنا عشر باوند مـــن اللـــدائن المـــصنعة علـــى شـــكل مـــادة صلبة رغاوية تستطيع أن تحمل مائة وخمسون باوند فوق ســـطح المـــاء . وبعض أنواع اللدائن الصلبة الأسفنجية ذات مواصـــفات خفيفـــة ، قويـــة ، ثابتة ومرنة بحيث تصلح للاستعمال كمبطنات للملابـــس الخارجيـــة وحتـــى في الإطارات الصلبة .

المشتقات السللوزية (Cellulose Derivative) :

1- نترات السليلوز (Cellulose nitrate) :

لقد أنتجت اللدائن التجارية وللمرة الأولى من مادة السليلوز الموجودة في الطبيعة بعد إجراء بعض التغيرات الكيميائية عليها . ويتألف السليلوز من آلاف الحلقات الشبيهة بجزيئات الجلوكوز والتي تحتوي كل منها على ثلاث جذور كحولية OH^- .

وبعد تفاعل هذه الحلقات مع حامض النتريك تتكون نترات السليلوز . كما موضح في المعادلة التالية :

$$Cell\ OH + HNO_3 - Cell - O - NO_2 + H_2O$$

عند مزج السليلوز المتحول جزئياً من جراء التفاعل مع حامض النتريك إلى نترات السليلوز مع الكافور (**Camphor**) يعطي نوعاً من اللدائن الرخوة والسهلة التقولب .

ويسمى هذا النوع من اللدائن بالسليلويد (**Celluloid**) . حيث إن الغرض من إضافة الكافور (**Camphor**) هو العمل كمادة ملدنة مساعدة في عملية القولبة . وإضافة إلى الكافور يوجد العديد من المواد الأخرى التي تصلح لهذا الغرض .

وتستعمل نترات السليلوز التي تحتوي على ما يقارب 10.5 إلى 11.5 بالمائة من النتروجين لصنع الأوراق بالقولبة أو الانبثاق (**Extrusion**) . وإن نسبة النتروجين البالغة 11.15 بالمائة في نترات السليلوز تشير إلى تفاعل جذرين من جذور الهيدروكسيل الثلاثة (**OH**) .

وفي المحاليل التي تحتوي على 11.5 إلى 12.1 بالمائة نتروجين يتفاعل اثنان إلى ثلاثة من جذور الهيدروكسيل مع حامض النتريك . إن عملية التفاعل الكاملة تنتج ما يقارب 14.1 بالمائة نتروجين ويحتوي قطن المفرقعات من 12.1 إلى 13.8 بالمائة من النتروجين .

كما إن خواص نترات السليلوز تعتمد بصورة خاصة على درجة التفاعل مع النترات ، فمثلاً قابلية اللدائن على الذوبان في المذيبات العضوية تزيد وتصل على الحد الأقصى للمواد التي تحتوي على 11.5 بالمائة نتروجين .

وتكون اللدائن المصنعة من نترات السليلوز قوية ، شفافة ، ومن السهل قولبتها إلى الأشكال المختلفة . وتصنع من هذه المادة مقبوضات الأدوات ، أجهزة الرسم ، إطارات النظارات ، وأشياء عديدة أخرى .

كما قد صنع المطاط الصناعي للمرة الأولى بتشبيع القماش بنترات السليلوز الملون بصورة ملائمة . ولا يزال يستعمل هذا المطاط لأغراض تغليف الكتب ، النجادة ، والحقائب .

ومن بين المساوئ المصاحبة لاستعمال هذه المادة في بعض الحالات هو درجة اشتعالها المنخفضة إضافة إلى أن اللدائن الشفافة تميل إلى الاصفرار بمرور الوقت وتتحول إلى مادة قصفة (**Brittle**) في درجات الحرارة المنخفضة .

2- <u>خلات السليلوز (Cellulose Acetate) :</u>

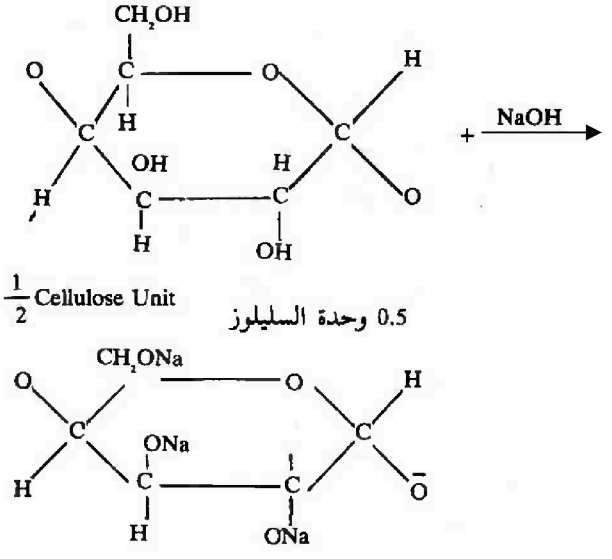
تتكون خلات السليلوز من تفاعل السليلوز مع حامض الخليك المركز أو اللامائي (**Acetic Anhydride**) ولم يقتصر استعمال هذه المادة لإنتاج الصفائح الشفافة وكل ما يمكن صنعه منها فقط وإنما تستخدم كذلك كمنسوجات سيلينس (**Celanesse Textile**) .

ونظراً لكون خلات السليلوز أقل تعرضاً للحرق من نترات السليلوز فقد حلت محل الأخير في صنعة الأفلام التصويرية . كما أن خلات وبيوترات السليلوز (**Cellulose-Acetate Butyrate**) عبارة عن راتنج مركب يقل مقدار امتصاصه للماء من الخلات وحدها .

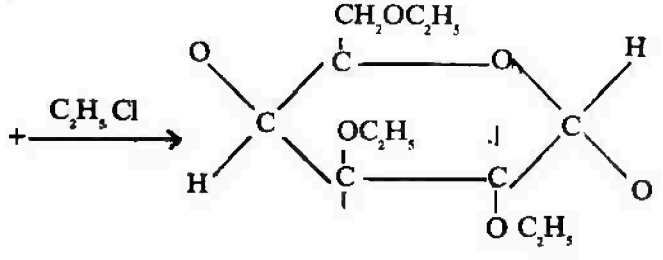
3- <u>إيثل سليلوز (Ethyl Cellulose) :</u>

ويعتبر الايثل سليلوز من أقوى أنواع لدائن السليلوز . فمثلاً تصنع من هذه المادة مقابض الكسارات والعديد من الأشياء الأخرى التي تتعرض للصدمات مثل نهايات أوعية التجهيز المنقولة بالبرشوت (**Parachute**) .

ويصنع اثيل سليلوز بمعاملة السليلوز مع الصودا الكاوية أولاً لإنتاج سليلوز الصوديوم ومن ثم إجراء التعامل بين هذا المنتوج وكلوريد الايثل لإعطاء معدل 2.5 بالمائة من جذور الايثوكسيل لكل 0.5 من الايثل سليلوز .



0.5 وحدة سليلوز الصوديوم



الراتنجات المحضرة بالإضافة : Synthetic Addition Polymer

البولي اثيلين (Polyethylene) :

تصنع اللدائن السليلوزية عادة من معالجة السليلوز وهو مادة بوليمرية طبيعية . غير أن معظم اللدائن والراتنجات تحضر صناعياً ببلمرة

الجزيئات الصغيرة ومن الأمثلة الشائعة إنتاج البولي اثيلين أو البولثين الـذي يصنع من غاز الاثلين ($CH_2 = CH_2$) والذي يحضر من التكسير الحراري للمشتقات النفطية .

تتنشط جزيئة الايثلين خلال عملية البلمرة بانكسار إحـدى الـروابط الثنائية ، تاركة إليكترون نشطاً على كل ذرة من ذرتي الكاربون وعند توفير الظروف الملائمة تتحد هذه الجزيئات النشطة مع بعـضها الـبعض مكونـة جزيئة هيدروكاربونية طويلة .

$$n(CH_2=CH_2) \longrightarrow n(-CH_2-CH_2-)^+ \xrightarrow{2H} H(CH_2-CH_2)_nH$$

ولقد أسفرت الطريقة الأصلية ذات الـضغط العـالي علـى إنتـاج راتنجات متشبعة وإن البولي ايثلين المتكون في الضغط المـنخفض يكـون عبارة عن راتنج طولي متبلور وذو نقطة انصهار ، وكثافة ، وقوة شد عالية.

كما أن المبيعات المتزايدة لمادة البـولي ايثلـين يعـود إلـى تعـدد خواصه المرغوبة . إذ أن مادة البولي ايثلين من اللدائن الخفيفـة والتـي لا تتفاعل كيميائياً ولذلك تستعمل لـصناعة أوعيـة حـامض الهيـدروفلوريك وحامض الكبريتيك .

وإن قابليتها على امتصاص الماء قليلة جداً وتعتبر من العوازل الجيدة وتتمتع بمرونة عالية حتى في درجات الحـرارة المنخفـضة . ومـن بـين الاستعمالات الكثيرة للبولي ايثلين صناعة الأنابيب الخفيفة المرنة ، حـواجز الأبخرة ، الأرضيات الصامدة للماء في أحواض خزن الماء .

وكذلك المأسورات لوقاية الأسلاك الكهربائية ، الأغطية المـستعملة للحفاظ على ساحات كرة القدم ولإنضاج الكونكريت ، الأغطية النصف شفافة

للأعمال الإنشائية ، العوازل للذبذبات العالية ، القناني المختبرية وأنواع عديدة أخرى من الأوعية .

البولي بروبلين (Polyproplene) :

يوجد الكثير من التشابه والتقارب بين العديد من خواص كل من لدائن البولي بروبلين والبولي ايثلين . فكلا الراتنجين ذو معدل امتصاص منخفض للماء ومقاوم للأحماض والقواعد وكلاهما يمتلك خواصاً كهربائية جيدة .

حيث تبين أن معامل العزل من 2.0 إلى 2.3 والمقاومة الحجمية من 10 إلى 10 أوم / سم . يعتبر البولي بروبلين من أخف أنواع المواد الراتنجية المستعملة إذ تبلغ كثافته النوعية 0.91 فقط ويطفو الحبل المصنع من هذا الراتنج فوق سطح الماء .

إن حبل الجنب الاعتيادي ذو محيط يبلغ 25.4 سم (ما يقارب 7.62 سك للقطر) وقوة قطع تساوي 34881 كجم يكون ذو وزن مساوي إلى 445 كجم / 100 م . بينما يبلغ محيط حبل البولي بروبلين ذو قوة القطع البالغة 35787 كجم 9.5 سم (6.35 انج طول القطر) ويبلغ وزنه 185/7 كجم / 100 م .

إضافة إلى ذلك ، عندما يتعرض حبل الجنب إلى الرطوبة يزداد كل من حجمه ووزنه ، ولا يتغير حجم ووزن البولي بروبلين عند تعرضه للماء نظراً لقلة معدل امتصاصه للماء .

إن مرونة رجوعية **Resilience** ، ومقاومة البولي بروبلين للتبقع تجعله صالحاً للاستعمال على شكل ألياف للسجاد . وإن عدم تميعه إلا في

درجات الحرارة العالية فقط تسمح باستعماله لصناعة أنابيب المـــاء الـــساخن وصفائح تغليف المنتجات اللازم تعميقها بالتسخين .

وتتقلص رقائق البولي بروبلين عند تعرضها للحرارة ، ويستفاد مـــن هذه الخاصية في عملية التغليف حيث بالإمكان الحصول على تغليف شـــفاف ومحكم الصنع . وتصنع كذلك من هذه المادة أكـــواب الـــشرب ، القنـــاني ، والأوعية بأشكالها المختلفة .

مشتقات البوليثين (Polythene Derivative) :

إن الراتنج المصنع من ربـــاعي فلوريـــد الايثلـــين $CF_2 = CF_2$ ، والمسمى بالتفلون **Teflon** ، يتمتع بمواصـــفات ممتـــازة . إذ يقـــل مقـــدار امتصاصه للماء عن الايثلين ويبلغ 0.00 بالمائة مقارنة بامتصاص البـــولي ايثلين البالغ 0.01 بالمائة .

وإن نقطة انصهاره عالية جداً وتحتم استعمال طرق تقنية مشابه لتلك المستعملة في صناعة المعادن بغية تصنيعه إلـــى رقـــائق خفيفـــة أو أدوات بأشكالها المختلفة . ويعتبر التفلون خاملاً كيميائياً ولا يتفاعل مع أيـــة مـــادة أخرى ما عدا المعادن القلوية المائعة .

فقد لوحظ أن عينة التفلون المحفوظة بدرجة حرارة 298.8 م ولمدة شهر واحد لم تفقد سوى 10% من قوة شدها (**Tensile Strength**) . كما يتمتع سطحان من التفلون بمعامل احتكاك مساو لذلك بين سطحين من الـــثلج ومعامل احتكاك صغير جداً مع السطوح الأخرى .

يستعمل هذا النوع من اللـــدائن كرقـــائق مزينـــة صـــلبة للـــذخيرة الحربية ، في أجـــزاء الأســـلحة المتحركـــة ، وكـــسطوح ارتكـــاز الأوزان

الخفيفة . لا يلتصق التفلون مع السطوح الأخرى ولذلك سمى بالغير لاصق **Ab hesive** .

وبسبب هذه الخاصية يستعمل التفلون لصناعة الصمامات غير اللاصقة في **Burettes** وكرقائق لتغطية الأنابيب المسننة ، إذ يساعد على سهولة فتحها ثانية رغم ربطها مع بعضها البعض بصورة محكمة . تبلغ الكثافة النوعية للتفلون 2.2 ومن الممكن صناعة الأشكال الملائمة من مادة التفلون بواسطة مكائن الخراطة .

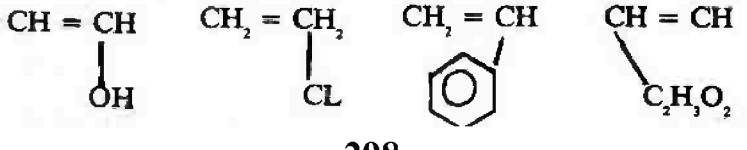
ومن بين مشتقات البوليثين الأخرى هي ، مادة المونوكلوروتراي فلورو ايثلين التي تتمتع بالعديد من مواصفات التفلون ولكن إلى درجة أقل . فمن السهل قولبته بالأشكال المختلفة إلا إنه يتجزأ بدرجة حرارة أقل (198.8° م مقارنة بدرجة حرارة فوق 398.8° م إلى التفلون) .

مشتقات الايثلين الأخرى (Other Ethylene Derivative) :

لدائن البولي فينيل (Polyvinyl Plastic) :

تستعمل مادة الايثلين كنواة لصناعة العديد من اللدائن المهمة . فالجذر غير المشبع والمتكون من فصل أحد ذرات الهيدروجين من جزيئة الايثلين يسمى بالفينيل **Vinyl** ($CH_2 = CH$) . وتتكون هذه المركبات من إحلال بعض الذرات أو مجموعة من الذرات محل ذرة الهيدروجين في جزيئة الايثلين .

ومن بين هذه المركبات كحول الفينيل ، كلوريد الفينيل ، بنزين الفينيل ، والذي يدعى بمادة الستيرين (**Styrene**) وخلات الفينيل .



وتعطى هذه الجزيئات راتنجات طويلة ذات سلاسل رئيسية متشابهة وتختلف باختلاف مجاميع الذرات المرتبطة جانبياً . وعند مزج نوعين من هذه الراتنجات يتكون راتنج ثنائي ذو مواصفات تعتمد على نسبة الراتنجات المستعملة .

وتصنع معظم الفينيلات عادة من الاستيلين . فمثلاً تتكون خلات الفينيل نتيجة تفاعل جزيئة غاز الاستيلين مع جزيئة حامض الخليك بوجود سلفات الزئبقيك كعامل مساعد .

$$CH = CH + CH_3COOH \longrightarrow CH_2 = CH(CH_3COO)$$

كذلك كلوريد الفينيل

$$CH = CH + H\,Cl \longrightarrow CH = CHCl$$

ويتم الحصول على البولي فينيلات الكحول من تحلل الخلات مائياً . ويمكن تصنيعها على شكل رقائق مطاطية وتمزج عادة مع راتنجات خلات الفينيل أو تتفاعل مع الالديهايد لإعطاء صفائح مرنة كتلك المستخدمة في صناعة زجاج الأمان .

خلات البولي فينيل : (Polyvinyl Acetate)

تعتبر هذه اللدائن ذات الوزن الجزيئي القليل نسبياً من المواد اللاصقة الجيدة . والبولمرات الكبيرة ذات الوزن الجزيئي الكبير تصنع إلى راتنجات شفافة تلدن بالحرارة وذات مواصفات قولبة جيدة إذ إنها تتوسع قليلاً عند التصلب وبذلك تملأ كافة أجواء القالب . كذلك تستعمل هذه اللدائن بشكل مستحلب في الأصباغ المائية .

كلوريد البولي فينيل (Polyvinyl Chloride)

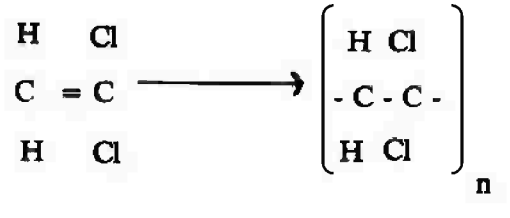
بالإمكان بلمرة كلوريد الفينيل إلى راتنج شبيه بالمطاط ويمزج عادة مع 5 إلى 20 بالمائة من خلات البولي فينيل لإعطاء سلسلة من اللدائن المدعاة فينيليت **Vinylite** .

ومن الصفات الجيدة التي يتمتع بها هذا النوع من اللدائن هو مقاومته العالية للبلي بالحك ، قلة امتصاصه للماء ، قلة تعرضه للاحتراق وبثابتية بدرجات الحرارة المنخفضة . ويضاف عادة إلى الراتنج مواد ملدنة قبل إجراء عملية القولبة أو البثق **Extrusion** .

ومن الاستعمالات الحديثة للفينيليت استخدامه لصنع الموصلات التمددية القابلة للتمدد **Expansion Joint** بين الكتل الكونكريتية كذلك قد تم استعماله لصناعة الخراطيم اللدائنية ، الرقائق ، المعاطف المطرية ، ستائر الحمامات ، طبقات الأرضيات ، الجلود الاصطناعية ، العوازل الكهربائية ، الاسطوانات الصوتية ، والعديد من المنتجات الأخرى .

كلوريد الفينيلدين (Vinylidene Chloride)

يحضر كلوريد الفينيلدين من إحلال الكلور محل ذرتي الهيدروجين المرتبطين إلى إحدى ذرات الكاربون في جزيئة الايثلين . وعند بلمرة هذه المادة ، تتكون مادة لدائنية خاملة جيدة وتسمى هذه المادة بالساران **Saran** .



كما يسمى الراتنج الثنائي المركب مع كلوريد الفينيل بالثايكون .

ونجد إن الأنابيب المصنوعة من الساران لا تتأثر بالأحماض القوية . ومن الممكن خراطة ولحم هذه الأنابيب بتسخين نهايات الأنبوب بالمكوى الساخن ومن ثم ضغطها سوية .

كما أن راتنجات كلوريد الفينيلدين عديمة التأثير بالماء وتستعمل الأنسجة المصنعة منها لحمل سطوح السقائف ، النجادات الخارجية **Outdoor Upholstery** ، الشبكات المخلية وغيرها .

وتتمتع أنابيب ورقائق الساران بمرونة عالية . فلم تظهر أي علامة من علامات التشقق على أنبوب الساران ذو سمك 0.108 سم ($\frac{1}{17}$ انج) والمعرض إلى لوي بمقدار 5° درجة ولمدة 2.5 مليون مرة بينما يفشل بالفحص أنبوب نحاسي بأبعاد متساوية بعد 500 دورة فقط .

البولي ستيرين (Polystyrene) :

تعتبر هذه المادة من أرخص أنواع اللدائن الشفافة ويصنع الستيرين أو فينيل البنزين بواسطة إزالة الهيدروجين من اثيل بنزين . ويشبه السيترين من حيث الرائحة واللون إلى حد كبير من الطولوين . وعند ترك قنينة غير مفتوحة من سائل الستيرين لمدة طويلة يتحول إلى مادة صلبة نتيجة عملية البلمرة .

وبوجود عامل مساعد تكتمل عملية البلمرة بصورة سريعة . ومن خصائص السيترين عدم قابليته على امتصاص الماء وغير قابل للإذابة في معظم الأحماض والقواعد والكحول والأسيتون أو الكازولين . لكنه يذوب في البنزين أو المواد الهيدروكاربونية العطرية وفي المذيبات المتعرضة للكلور والأسترات .

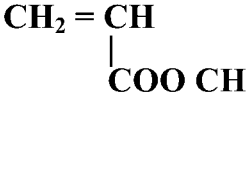
ونظراً لعدم تمدده أو انكماشه فإنه يستعمل لصنع المساطر . ويبلغ مقدار نفاذية الضوء في الرقائق ذات سمك 0.25 سم (0.1 انج) 92 بالمائة . كما إنه عازل كهربائي جيد ويتحمل فولتية بمقدار 550 إلى 700 فولت / مل .

ويعتبر الستيروفوم من بين اللدائن الأسفنجية المستعملة في التعبئة ، المساعدة على الطفو ، العزل والتزيين . ويعتبر الستيرين من الراتنجات المهمة التي تدخل في صناعة المطاط (**Buna rubber**) .

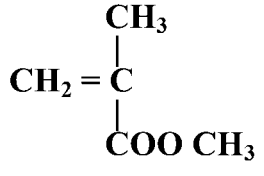
الاكريلات (Acrylates) :

إن من أحسن أنواع اللدائن التي تقع ضمن هذه المجموعة هي اللوسايت **Lucite** أو البولي مثيل ميثا آكريلات ، لما يتمتع به من خواص ضوئية جيدة .

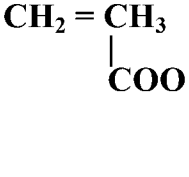
وبالإمكان ملاحظة العلاقة بين الاكريلات والفينيل أو الاثيلين من الصيغ التالية :



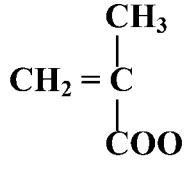
مثيل الاكريلات



مثيل اكريلات



حامض الكربليك



مثيل حامض الكرليك

وتؤدي عمليات البلمرة للمركبات أعلاه إلى إنتاج سلاسل مستقيمة . وتتمتع مثيل ميثا اكريلات بشفافية عالية وتسمح بمرور 98 بالمائة من أشعة الشمس ومن ضمنها الأشعة فوق البنفسجية .

ونظراً للانعكاس الداخلي ، يخرج الضوء الداخل إلى إحدى نهايات أنبوب ميثا اكريلات المنحني من النهاية الأخرى وبدون أي تغيير في شدة الضوء . ولهذا السبب تستعمل حزمة أنابيب الميثا اكريلات لنقل الضوء وراء الأجسام المعتمة وكذلك لنقل الصور بعد استعمال العدسات الملائمة .

نتريل الاكريليك (Acrylic Nitrile)

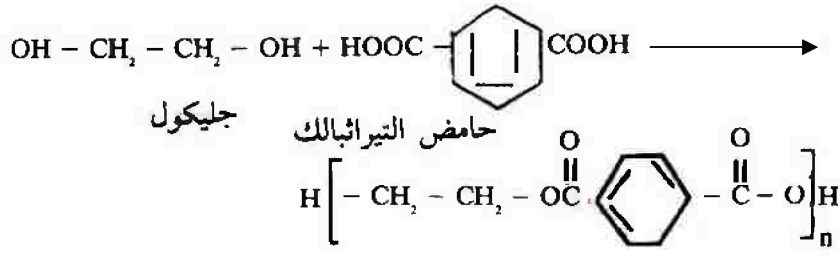
بالإمكان صنع هذه المادة بإضافة **HCN** إلى الاستيلين أو بطريقة أخرى من الايثلين . يستعمل هذا الراتنج بصورة رئيسية في صناعة أليياف النسيج مثل أرولون **Orlon** وكذلك تستخدم البلمرة المشتركة بين نترات الاكريلك مع البيوتادايين لصناعة المنتجات المطاطية مثل **Buna N** أو بيوبرنات **Buna N or Perbunan** .

البلمرات الخيطية (Liner Condensation Polymers)

الراتنجات التي تلدن بالحرارة والتي سبق ذكرها تتكون من سلاسل طويلة نتيجة اتحاد الجزيئات المتفاعلة مع بعضها البعض وبدون خسارة أي جزء من هذه الجزيئات . وبعض اللدائن الطويلة الأخرى التي تلدن بالحرارة تتكون ببلمرة التكثيف والتي يصاحبها تحرر جزيئة الماء أو بعض الجزيئات الأخرى .

فعندما يتفاعل الكحول مع حامض عضوي ، يتحرر الهيدروجين الحامضي ويتحد مع هيدروكسيل مكوناً ماء ، ويتكون الأستر من اتحاد

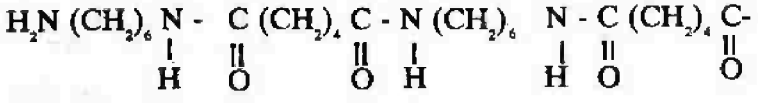
الجـذور الطليقـة . وعنـدما يحتـوي الكحـول علـى مجمـوعتين مـن الهيدروكسيل (OH^-) مثل الجلايكول والحامض ثنائي ، تكتمل بلمرة التكثيف في كل من نهايتي الجزيئات مكونة سلسلة طويلة من الراتنجات ، فمثلاً :



ويتحد الجليكول مع حامض التيرابثاليك لتكوين البولي أستر أو مـا يسمى بالترايلين أو الدايكون وتتكون من هذا الراتنج ألياف ذو قوة شد كبيرة ومواصفات جيدة أخرى . ويصنع كذلك من هذا الراتنج الميلار (**Mylar**) وهو من اللدائن الشفافة القوية والتي تتكون من بثق البولي أستر على شـكل ألواح رقائقية .

ومن الألياف المهمة الأخرى والتي تتكون نتيجة بلمرة التكثيف هـو النايلون . وتتألف المكونات الرئيسية من ثنائي الأمين $H_2N(CH_2)_6\ NH_2$, **Diamine** والـذي يـسمى هيكـسا مثيلـين داي أمـين **Hexamethlene diamine** ، وحامض الادمبيك $HOOC(CH_2)_4COOH$

ومرة أخرى يتحرر الماء وترتبط جذور المثيلـين (**-CH_2-**) سـوية خلال ذرات الكاربون والنتروجين في مجموعة الأميد (**-RNHCO**) .



ولم يقتصر استعمال النايلون لصناعة ألياف النسيج فقط ، إذ قد تم قولبة وبثق النايلون لصناعة اسطوانات التسوية **Rollers** ، الشعر الخشن **Bristle** وقوالب الصب . وبالإمكان استعمال الماء كعامل تزييت لسطوح ارتكاز النايلون .

الراتنجات التي تصلد بالحرارة (Thermosetting Resins) :

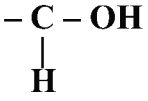
البلمرة في الأبعاد الثلاثة : (Three – Dimensional Polymerization)

إن أقدم أنواع الراتنجات التي تصلد بالحرارة يسمى البكلايت **Bakelite** . حيث تم تحضيره بواسطة تفاعل التكثيف بين الفينول والفورمالديهايد .

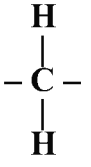
ويوجد في الوقت الحاضر العديد من راتنجات الفينول فورمالديهايد المختلفة والتي تجد استعمالات عديدة على شكل مواد لاصقة ذائبة في الماء ، كصفائح الاكساء اللدائنية ، مواد لصناعة الأصباغ ، مساحيق لأغراض القولبة المختلفة .

وتعتمد مواصفات المنتجات على عدة عوامل ، وتتمثل العوامل الرئيسية منها بنسبة المواد المتفاعلة وخواص العامل المساعد الحامضية والقاعدية . وعندما تكون نسبة الفينول إلى الفورمالديهايد أكثر من واحد ، أي عندما يوجد فائض الفينول ، يسير التفاعل بصورة طويلة .

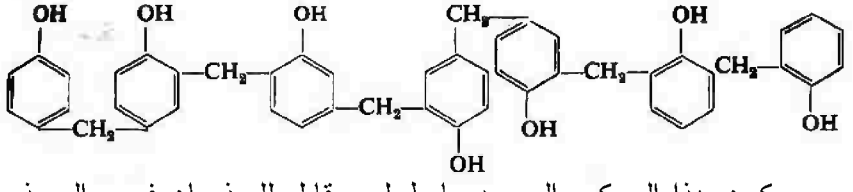
ويتولد من التفاعل الأول مركب بالإضافة . حيث يأخذ الفورمالديهايد ذرة هيدروجين من ذرة الكاربون في موقع الاورثو أو البارا في حلقة البنزين ، ويصبح :



ويحل هذا الجذر محل ذرة الهيدروجين المفقودة على حلقة البنزين ومن ثم يتفاعل هذا المركب الجديد مع جزيئة فينول أخرى وتتحرر جزيئة ماء من جراء التفاعل والذي يسفر عن اتحاد جزيئتين من الفينول بواسطة :

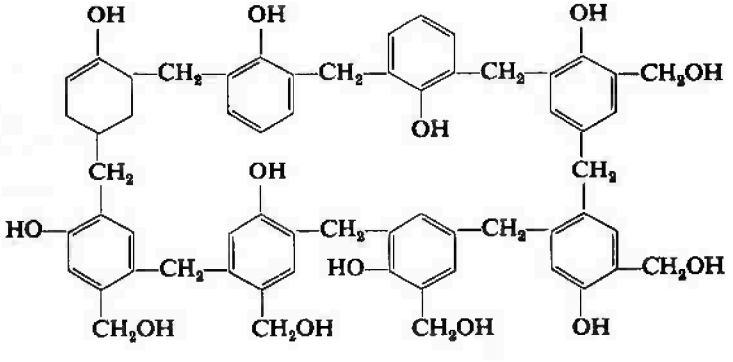


المسمى بجسر الميثلين . تتكرر هذه التفاعلات عدة مرات وكما موضح أدناه .



يكون هذا المركب إلى حد ما طولي وقابل للذوبان في المذيبات العضوية . ويسمى هذا المنتوج بالنوفولاك (**Novolac**) .

وعند إضافة المزيد من الفورمالديهايد إلى النوفولاك (**Novolac**) ، بحيث تصبح نسبة الفينول إلى الفارمالديهايد مساوية إلى واحد أو أقل ، يتكون المزيد من جذور الميثلول (**- H_2 OH Methylol**) والتي تؤدي إلى ترابط السلاسل المتجاورة عرضياً عند التسخين . وتمثل هذه راتنجات الصب .



وعندما تكون نسبة الفينول إلى الفورمالديهايد قليلة ، يعطي فائض الفورمالديهايد الكثير من مجاميع الميثيلول (**Methylol Group**) على المنتوج الأولي في كل من مواقع الاوثور (**Ortho**) والبارا (**Para**) .

وتتفاعل هذه بوجود العامل المساعد القلوي مع الفينول مكونة ترابط في الأبعاد الثلاثة . وقد يتفاعل قسم من هذه المركبات لتكوين حلقة وصل من نوع الايثر .

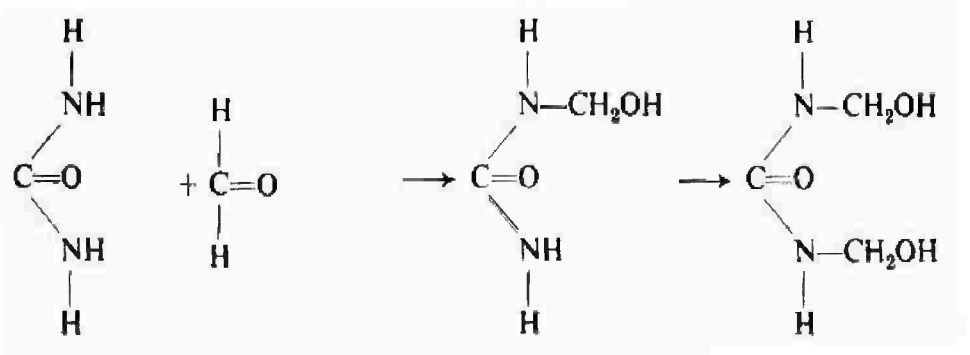
$$CH_2OH + HOCH_2 \longrightarrow CH_2 - O - CH_2-$$

وتصلح هذه الراتنجات لصناعة المواد اللاصقة الجيدة . ونظراً لكثرة المجاميع الكحولية ، بالإمكان مزج هذه المركبات مع الدهونات لتكوين الأصباغ المختلفة . ويتفاعل كذلك الفورمالديهايد مع مشتقات الفينول مثل الكيرزول **Gresols** مكوناً الراتنجات بالتكثيف .

لدائن اليوريا : (Urea Plastics) :

تتفاعل اليوريا مع الفورمالديهايد لإنتاج راتنجات التكثيف (**Condensation Poly – mer**) التي تتقولب للأشكال المختلفة والتي تستخدم لصنع الرقائق اللدائنية اللاصقة . كذلك تستعمل لتشرب الأخشاب والحد من تشققها .

وبالإمكان تكييف الألواح الخشبية المشربة براتنجات اليوريا بصورة دائمية بواسطة الضغط والحرارة . يتمثل تفاعل التكثيف (**Condensation Reaction**) بما يلي :



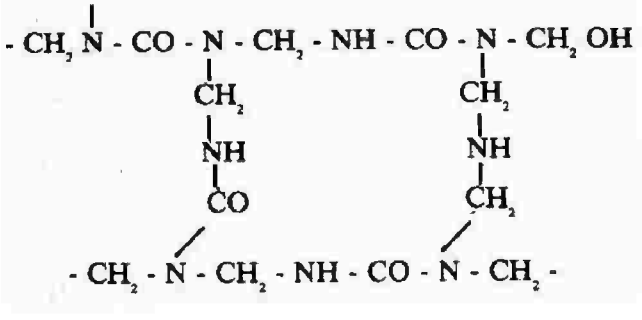
داي ميثلول اليوريا مونو ميثلول اليوريا الفورمالديهايد اليوريا

وقد تتفاعل هذه المركبات مع المزيد من اليوريا وتكـــون مـــصحوبة بتحرر الماء .

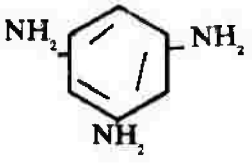
$$HOCH_2NHCONHCH_2OH + H_2NCONH_2 \longrightarrow HOCH_2NH\ CONHCH_2 - OH$$

داي ميثلول اليوريا	اليوريا	$KN\ CO\ NH_2$
Dimethylol	Urea	A tri – mer

وعند وجود فائض الفورمالديهايد ، يتفاعل كل من ذرتي الهيدروجين في مجموعة الأمين مكونة ارتباطات متشعبة والتي بدورها تعطي راتنج قابل للتصلب بالحرارة .



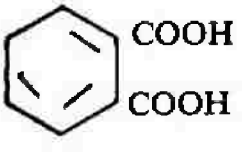
الميلامين : (Melamine)



الميلامين ، ذو الصيغة الكيميائية :

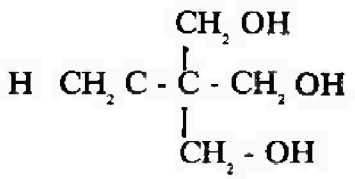
يتفاعل مع الفورمالديهايد ويكون شبكة مترابطة من حلقات الميلامين. وتستعمل اللدائن المعروفة بالميلاماك (**Melamac**) في مجالات عديدة منها صناعة الأواني ، زيادة قوة الورق المبلل ، والأصواف المقاومة للكرمشة ، وفي الأصباغ المختلفة .

ويكون كذلك الفورمالديهايد راتنجات مع المواد الأخرى الحاوية على مجموعة الأمين مثل البروتين . وراتنجات الكليبتال والألكيد (**Glyptal and Alkyd Resins**) : وراتنجات الكليبتال عبارة عن بولي أستر تتكون من تفاعل التكثيف أو أسترة الجليسترول ($OH_2OH - CH_2 - OH - CH_2OH$) مع حامض ثنائي ، مثل حامض البتاليك .

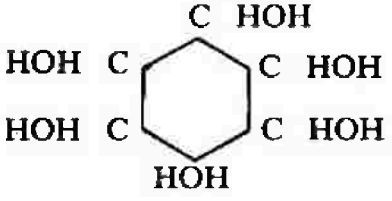


ونجد أن اسم المنتوج مشتقاً من أسماء المواد المتفاعلة . ونظراً لاحتواء الجليسرول على أكثر من مجموعتين للهيدروكسيل ، يتكون راتنج ذو جزيئة متشبعة . إن مثل هذه الراتنجات تكون في غاية الأهمية لصناعة

الورنيش والأطلية الواقية . ومـــن بـــين المركبـــات الأخـــرى ذات جـــذور الهيدروكسيل المتعددة بنتا أثريتول (**Pentaerythritol**)



الأنوسيتول



وتكون بعض الأحماض الثنائية والمتعددة القاعدية راتنجات مشابهة . وتسمى هذه المركبات براتنجات الالكيد . تلعب هذه الراتنجات دوراً كبيـــراً ومتزايداً في صناعة الأصباغ .

راتنجات الايبوكسي (Epoxy Resin) :

إن راتنجات الايبوكسي (**Epoxy Resin**) عبارة عن بولي أستر ذو مكونات ثلاث ويتصلب بدرجة حرارة الغرفة ويعطي مواداً لاصـــقة ثابتـــة وقوية وصامدة ضد عوامل التعرية وتستعمل في صناعة قـــوارب الألياـــف الزجاجية والهياكل الأخرى .

البولي يوريثان : (Poly Urethane) :

البولي يوريثان عبارة عن نوع آخر من أنواع البولي أستر ويتمثـــل تركيبه العام بالصيغة الكيميائية التالية .

O **O**

$$-\overset{\|}{C}-O-(CH_2)n-O-\overset{\|}{C}-NH-(CH_2)m-NH-$$

ويشكل اليوريثان أهمية كبيرة في صناعة اللدائن الرغوية والمواد اللاصقة .

راتنجات الكيومارون : (Cumarone Resins) :

تستخلص راتنجات الكيومارون (**Cumarone**) من قطران الفحم . وتستعمل هذه الراتنجات بكثرة في صناعة البلاط الإسفلتي **Asphalt tile** ، إن معظم البلاطات ذات الألوان الخفيفة تحتوي على هذه المادة .

وتستعمل هذه الراتنجات كذلك في الأصباغ الالمنيومية وسوائل البرونز **Bronzing Liquids** . كما أن المقاومة العالية التي تتمتع بها هذه المواد للماء والقواعد تحسن من مواصفات الورنيش والأطلية بصورة عامة.

السليكونات : (Siliconos) :

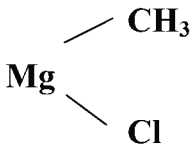
تتكون العديد من البوليمرات المهمة والمفيدة من تفاعل التكثيف لمركبات عنصر السليكون . ويقع هذا العنصر المتوفر بكثرة في الصخور مباشرة تحت الكاربون في المجموعة الرابعة من الجدول الدوري .

ونجد له أربعة تكافوءات تساهمية وخواص كيميائية ومشابه إلى عنصر الكاربون . حيث يتحرر غاز $SiCl_4$ عندما يتفاعل حامض الهيدروفلوريك مع الزجاج . كما يشبه تركيب تتراكلوريد السليكون من ذلك لتتراكلوريد الكاربون CCl_4 .

ولقد اكتشف العلماء إمكانية أحلال جذور الفينيل محل ثلاثة من ذرات الكلور في تتراكلوريد السليكون $SiCl_4$ عند معاملته مع كلوريد البنزين $C_6 H_5 Cl$ وبوجود معدن الصوديوم .

$$SiCl_4 + 6Na + 3C_6 H_5 Cl \longrightarrow (C_6 H_5)3\ SiCl + 6Na\ Cl$$

يتصف معدن المغنيسيوم بقابليته على الاتحاد بسهولة مع كل من جزئي هالوجين الكيل **Alkyl halide** مثل كلوريد الميثل ، لتكوين المركب .



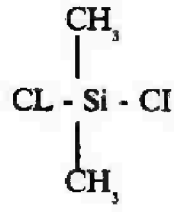
وتفضل ذرة المغنيسيوم الاتحاد بذرة أخرى من الكلورين بدلاً من الجذر العضوي لذلك فعندما يتفاعل هذا المحلول والمدعي " محلول كرينيارد " بوجود الايثر الجاف ، تكتمل عملية الاستبدال . وعند زيادة نسبة محلول الجرينيارد (**Grignard Reagent**) على تتراكلوريد السليكون تستبدل كل من ذرات الكلور الأربعة بجذور الالكيل .

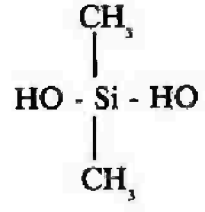
وبالإمكان استبدال الكلوريد في مركبات السليكون العضوية بواسطة التحلل المائي بجذور الهيدروكسيل .

$$(CH_3)_3\ SiCl + HOH \longrightarrow (CH_3)_3\ SiOH + HCl$$

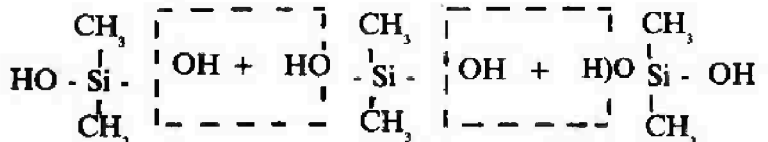
ويسمى هذا المركب بالمتراي مثل سيلانول **Trimethyl Silanel** .

وعند تحلل المركب $(CH_3)_2\ SiCl_2$ مائياً يتكون الداي مثيل سيلانول





ويعطي هذا المركب بتفاعلات التكثيف بوليمرات طويلة . حيث تتكون هذه السلاسل الطويلة من ذرات السليكون والأوكسجين على التناوب وترتبط المجاميع العضوية بذات السليكون .



ويشبه هيكل (Si - O -) التركيب الموجود في الاسبستوس والمايكا . ويبدو واضحاً من أن مقاومة هذه المواد للحرارة ناتجة عن وجود المركبات السليكونية . وتتراوح مواصفات البوليمرات الطويلة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة المرنة .

وتستخدم دهونات السليكون في صناعة المزيتات المقاومة للحرارة ومركبات مانعة الرغوة والأصباغ المقاومة للحرارة والحرائق والشحوم المستخدمة بدرجات الحرارة العالية والسوائل العازلة للكهربائية ، والعوامل الصامدة والطاردة للماء .

وتتحد جزيئتان فقط من مونوسبلانول R_3SiOH ، بتفاعل التكثيف .

$$R_3\,Si\,OH + HO\,Si\,R_3 \longrightarrow R_3\,Si\,O\,Si\,R_3$$

ونظراً لاحتمال اختلاف المجاميع العضوية تتكون العديد من مركبات السليكون المختلفة وتعطي هذه المركبات سوائل طاردة للماء وناقلة للحرارة .

يتفاعل مركب الترايسيدنول في الانجاهات الثلاثة المختلفة وتركيبه هو :

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ R - Si - OH \\ | \\ OH \end{array}$$

حيث يعطي هذا المركب لدائن صلبة ، كثيفة ، مقاومة للحرارة وصالحة للاستعمال في العوازل الكهربائية في القماش الزجاجي لتكوين الرقائق اللدائنية الحاجزة للحرارة .

ولقد وجد في إحدى التطبيقات العملية وعندما تعرض صفيحة معدنية مشربة بهذا الراتنج وذات سمك 0.159 سم إلى درجة حـــرارة 648.8 م ، تبلغ درجة الحرارة القصوى للوح المعاكس 254.4 م ، ودرجة حرارة الهواء على بعد 0.953 سم من الصفيحة 6 126 م .

وتصنع عادة المـــواد اللدائنيـــة للاســـتعمالات الخاصـــة باختيـــار المركب الصحيح ، أو بـــدمج المـــواد المختلفـــة وإدخـــال الهالوجينـــات أو البدائل الأخرى .

وتلعب المواد اللدائنية دوراً كبيراً ومتزايداً فـــي صـــناعة الأقمـــار الصناعية وأبحاث الفـــضاء ، فتـــصنع الـــدوائر الكهربائيـــة المطبوعـــة ، أغلفة الهوائيات ، علب الأجهزة الدقيقة الخفيفـــة ، الحـــواجز الحراريـــة ، مخروط الرجوع إلى جو الأرض للمركبات الفـــضائية ، وحتـــى محركـــات الصواريخ من المواد اللدائنية ، وإنه ليس من المستبعد تصنيع مركبة فضائية متكاملة من المواد اللدائنية بل إنه حقيقة واقعية .

" الأسئلـــــــة "

1- عرف للدائن تعريفاً علمياً واسعاً . مبيناً أنواعها وبعض صفاتها ؟

2- كيف يمكن تحضير نترات السلليوز ؟ ثم بين استعمالاتها وخواصها .

3- اكتب مذكرات علمية مختصرة عن :

أ- خلات السليلوز . ب- إثيل سليلوز .

جـ- البولي إثيلين . ء- البولي بروبلين .

هـ- مشتقات البوليثين .

4- اكتب ما تعرفه بالتفصيل عن كل مما يأتي :

أ- لدائن البولي فينيل . ب- خلات البولي فينيل .

جـ- كلوريد البولي فينيل . ء- كلوريد الفينيلدين .

هـ- البولي سترين .

5- تكلم بالتفصيل عن الآريلات ونتريل الاكراليك .

6- وضح بالتفصيل البلمرات الخيطية .

7- تكلم بإيضاح عن الراتنجات التي تصلد بالحرارة .

8- اكتب ما تعرفه عن لدائن اليوريـــا – الميلامـــين – البـــولي بوريثـــان السليكونات – راتنجات الكينومارون .