الجمهوريـــة الجزائـــرية الديمقراطيـــة الشعبيـــة

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليـــــم العالـــــي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشهيد حمه لخضر -الوادي

Université Echahid Hamma Lakhdar –EL OUED

كلية التكنولوجيا

Faculté de Technologie

قسم هندسة الطرائق والبتروكيمياء

Département de génie des procédés et pétrochimie

مذكرة تخرج لنيل شهادة مـــــاستر أكـــــاديمي

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة:

جبران خليل / عريبي هالة / عباضلي سارة / زبيلة شعيب / سعيدي محند العربي

عـــنوان المذكرة :

Les bio polymères et leur potentialité à remplacer les polymères synthétiques: Etude bibliographique

البوليمرات الحيوية وقدرتها على تعويض البوليمرات الاصطناعية

– دراسة بيبليوغرافية -

نوقشت يوم: 2023/06/04

تحت اشراف اللجنة:

قرام عبـد المجيـد	جامعة الوادي	رئيســـــا
همـــامي هاديـــة	جامعة الوادي	منـــاقشـــا
بوغزال عبد السلام	جامعة الوادي	مؤطـــــرا

الموسم الجامعي: 2023/2022

الإهـــــداء

نحمد الله عز وجل على توفيقه ومنه وفضله علينا لإتمام هذا البحث .

نهدي هذا العمل المتواضع إلى رمز العطاء والمحبة والقلب الحنون الذين لم يبخلوا

بدعمهم المادي و المعنوي .

آباءنا وأمهاتنا الكرام حفظهم الله و أطال في أعمارهم ورحم موتاهم .

إلى إخوتنا وأخواتنا الأعزاء كل باسمه الذين تقاسموا معنا حلو الحياة ومرها

وإلى كل الأهل والأقارب .

إلى زملاء الدراسة وأصدقاء الحياة .

إلى كل الأساتذة و إلى كل من علمنا حرفا في هذه الدنيا

شكر وعرفان

قال تعالى : " فاذكروني أذكركم و اشكروا لي
ولا تكفرون " [البقرة152].

سبحان الذي من و تفضل علينا بجميع نعمه التي لا تعد ولا تحصى له الحمد وله الشكر و هو على كل شيء قدير. الشكر الموصول إلى الله سبحانه تعالى أولا و أخيرا

الشكر للحبيب المصطفى خاتم الأنبياء و الرسل الذي بعث فينا ليخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم

نتقدم بأخلص عبارات الشكر و أسمى عبارات العرفان و الامتنان إلى الاستاذ الذي أظهر بسماحته تواضع العلماء **"بوغزال عبد السلام"** على قبوله و تحمله أعباء الإشراف على هذا العمل و تقديم كل التوجيهات و النصائح اللازمة لإتمام هذا العمل. كما نشكره على المعاملة الطيبة و صبره علينا طيلة هذه الفترة جزاه الله كل خير.

كما نتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم مناقشة وتقييم عملنا فردا فردا.

و نتقدم بخالص شكرنا إلى الأساتذة الذين اشرفوا على تكويننا خلال مشوارنا الدراسي .

و إلى كل من ساهم في مد يد العون و المساعدة أو تقديم الدعم لنا من قريب أو من بعيد و لو بكلمة طيبة أو دعاء

فجزاكم الله عنا أيما جزاء

عسى أن يكون هذا العمل شعلة نفع وفائدة

العنوان	الصفحة
الاهداء	
الشكر والعرفان	
فهرس المحتويات	أ-د
فهرس الاشكال والجداول	د-ز
فهرس الرموز والاختصارات	ح-ط
المقدمة العامة	1
الفصل الأول : عموميات حول البوليمرات	
I-1- نبذة تاريخية	03-02
I-2- مفاهيم أساسية	04
I-2- 1- البوليمر	04
I-2- 2- المونومر	04
I-2- 3- الوحدات التركيبية أو الوحدات المتكررة	05
I-2- 4- البوليمرات المتجانسة	05
I-2- 5 – البوليمرات المشتركة	05
I-2- 6 - البلمرة	06
I-3- عمليات البلمرة	06
I-3- 1- البلمرة الصلبة	06
I-3- 2- البلمرة في محلول	06
I-3- 3- البلمرة في وسط متشتت	06
I-3- 4- البلمرة في المعلق	06
I-3- 5- البلمرة بالاستحلاب	06
I-3-6- البلمرة في الحالة الغازية	07
I-4- تفاعلات البلمرة	07
I-4-1- البلمرة عن طريق الإضافة أو الاضافة المتعددة	07

I-4-2-البلمرة عن طريق التكثيف أو التكثيف المتعدد	07
I-5- مصادر البوليمرات	08
I-6- بنية البوليمر	08
I-7- أنواع البوليمرات	09
I-7-1- البوليمرات المطاوعة للحرارة	10
I-7-2- البوليمرات المتصلبة بالحرارة	10
I-7-3- البوليمرات المرنة المطاطية	11
I-8- خصائص البوليمرات	11
I-8-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية	11
I-8-2- الخصائص الحرارية	12
I-8-3- الخصائص الميكانيكية	12
I-9- الحاجة للبوليمرات الحيوية	12
الفصل الثاني: البوليمرات الحيوية (خصائصها و أنواعها)	
II-1- تعريف البوليمر الحيوي.	14
II-2- مصادر البوليمرات الحيوية.	14
II-2-1- البوليمرات الطبيعية.	14
II-2-1-1- السيليلوز ومشتقاته	15
II-2-1-2- النشاء ومشتقاته	15
II-2-1-3- اللجنين	15
II-2-1-4- هيميسيليلوز	15
II-2-1-5- المطاط	16
II-2-1-6- الكيتين والشيتوزان	16
II-2-1-7- البروتينات	17
II-2-2- بوليمرات من أصل بكتيري	17
II-2-2-1- السيليلوز الجرثومي	17
II-2-2-2- البوليمرات الميكروبية	18
II-3- عائلات البوليمرات الحيوية	19

II-4- خصائص البوليمرات الحيوية	19
II-4-1- قابلية التحلل البيولوجي	20
II-4-2- السماد	20
II-4-3- التوافق الحيوي والامتصاص البيولوجي	20
II-4-4- الخواص الكيميائية	20
II-5- مزايا وعيوب البوليمرات الحيوية	21
II-5-1- المزايا الرئيسية للبوليمرات الحيوية	21
II-5-2- عيوب البوليمرات الحيوية	22-21
الفصل الثالث: مجالات استعمال البوليمرات الاصطناعية والبوليمرات الحيوية	
III-1- مجالات استعمال البوليمرات الاصطناعية	23
III-1-1- أهم البوليمرات الاصطناعية المستخدمة في التطبيقات	23
III-1-2- أهم مجالات الاستعمال	23
III-1-2-1- في مجال الإلكترونيات	23
III-1-2-2- في مجال الصناعة	23
III-1-2-3- في مجال الطب	24
III-1-2-4- في مجال الزراعة	24
III-1-2-5- في مجال التطبيقات الهندسية	25
III-2- مجالات استعمال البوليمرات الحيوية	25
III-2-1- في مجال الطب والصيدلة	25
III-2-2- في مجال الزراعة	27
III-2-3- في مجال التعبئة والتغليف	28
III-2-4- في مجال الصناعات الميكانيكية	29
III-2-5- في مجال الإلكترونيات	29
III-2-6- في مجال البناء	30-29
الفصل الرابع: بعض الاعمال البحثية والافاق المستقبلية للبوليمرات الحيوية	
IV-1- بعض الاعمال البحثية	31
IV-1-1- العمل البحثي 1	31
IV-1-2- العمل البحثي 2	32
IV-1-3- العمل البحثي 3	33

IV-1-4- العمل البحثي 4	34
IV-1-5- العمل البحثي 5	35
IV-1-6- العمل البحثي 6	36
IV-1-7- العمل البحثي 7	37
IV-1-8- العمل البحثي 8	38
IV-1-9- العمل البحثي 9	39
IV-2- الدراسات الاحصائية	40
IV-2-1- الدراسة الإحصائية وفق نوع البوليمر الحيوي	40
IV-2-1-1- الشيتوزان (Chitosan)	40
IV-2-1-2- عديد حمض اللبنيك (PLA)	40
IV-2-1-3- الجيلاتين (Gelatin)	41
IV-2-1-4- النشاء (Starch)	41
IV-2-1-5- السيليلوز (Cellulose)	42
IV-2-2- الدراسة الاحصائية وفق الكلمات المفتاحية: - Biopolymers – Bioplastics - Biocomposites	43
IV-2-2-1- البوليمرات الحيوية (Biopolymers)	43
IV-2-2-2- البلاستيك الحيوي (Bioplastics)	43
IV-2-2-3- المركبات الحيوية (Biocomposites)	44
المراجع	49-45
خاتمة عامة	47
الملخص	

فهرس الأشكـــال

عنوان الشكل	الصفحة
الشكل (I-1): شكل تخطيطي يوضح أنواع مختلفة من السلاسل البوليمرية	04
الشكل (I-2): نموذج للبوليمر المتجانس بولي ثير فثالات الإثيلين	05
الشكل (I-3): الوحدات التركيبية لمطاط الستايرين بيوتادين	05
الشكل (I-4): التفاعل بين المونومرات لتشكيل منتج نهائي (بوليمر)	06
الشكل (I-5): مثال على الاضافة المتعددة "بلمرة البولي ايثيلين من مونومرات الايثيلين"	07
الشكل (I-6): مثال على التكثيف المتعدد "بلمرة بوليستر من مونومرات ايثيلين جلايكول $C_2H_4(OH)_2$ وحمض الاديبيك $C_6H_8(OOH)_2$ مع تكوين الماء"	07
الشكل (I-7): رسم تخطيطي لشكل السلاسل البوليميرية المتفرعة	09
الشكل (I-8): رسم تخطيطي لشكل السلاسل البوليميرية المترابطة	09
الشكل (I-9): لوح لدن بالحرارة وبعض المنتجات	10
الشكل (I-10): بعض الاجسام المتصلبة حراريا	11
الشكل (II-1): اهم مصادر الشيتوزان والكيتين	16
الشكل (II-2): التركيب الكيميائي للبروتينات	17
الشكل (II-3): التركيب الكيميائي للبوليمرات الميكروبية	18
الشكل (II-4): مخطط انسيابي لعائلات البوليمرات الحيوية المختلفة	19
الشكل (III-1): نماذج لبعض اشكال البوليمرات	25
الشكل (III-2): التطبيقات الزراعية للبوليمرات	25
الشكل (III-3): التطبيقات الهندسية للبوليمرات	25
الشكل (III-4): اجهزة التطبيقات الطبية	26
الشكل (IV -1): معدل التحلل الحيوي للأغشية الحيوية المختلفة	31
الشكل (IV -2): قوة الشد TS وقوة الشد E لأغشية حيوية مختلفة	31
الشكل (IV -3): ميكروغرافات SEM للاشرطة المركبة الجسيمات والميكروغرافاتSEM من جسيمات SI-CU .	32
الشكل (IV -4): توزيع حجم الجسيمات TPSالتي تحتوي على جزيئات SI-CU	32
الشكل (IV -5): اللمعان (L*) ومعلمات اللون (a* and b*) لأغشية TPS المركبة التي تحتوي على جزيئات Si-Cu	32
الشكل (IV -6): تحويل فوريه أطياف الأشعة تحت الحمراء (350/40) (PET / FTIR)	33

(PET /40/ 260)
الشكل (IV -7): تحويل فوريه أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) (350/15 لوح / PE) 33
الشكل (IV -8): النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات من يوديد الشيتوزان ويوديد الشيتوزان مع الفضة 34
الشكل (IV -9): تأثير PTSA على لزوجة المادة اللاصقة الحيوية . 35
الشكل (IV -10): تأثير PTSA على قوة شد المادة اللاصقة الحيوية 35
الشكل (IV -11): مقارنة أداء الترشيح للذوبان متعدد الطبقات PLA و PP المنفوخ بأقطار مماثلة 36
الشكل (IV -12): الناقلية الأيونية للغشاء المركب MC/CMC 37
الشكل (IV -13): الناقلية الأيونية للمركب MC/CMC بعد إضافة LiClO 4 37
الشكل (IV -14): صورة توضيحية لجل أو هلام النشاء 38
الشكل (IV -15): الموصيلية الأيونية لشوارد هلام النشاء وبعض شوارد الهلام المختلفة 38
الشكل (IV -16): مقارنة بين تراكيز العناصر في المحاليل قبل المعالجة وبعدها 39
الشكل (IV-17): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية الشيتوزان خلال السنوات (2002-2022) 40
الشكل (IV-18): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية PLA خلال السنوات (2002-2022) 40
الشكل (IV-19): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية الجيلاتين خلال السنوات (2002-2022) 41
الشكل (IV-20): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية النشاء خلال السنوات (2002-2022) 41
الشكل (IV-21): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية السيليلوز خلال السنوات (2002-2022) 42
الشكل (IV-22): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية البوليمرات الحيوية خلال السنوات (2002-2022) 43
الشكل (IV-23): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية البلاستيك الحيوي خلال السنوات (2002-2022) 43
الشكل (IV-24): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية المركبات الحيوية خلال السنوات (2002-2022) 44

فهرس الجداول

عنوان الجدول	الصفحة
الجدول (II-1): نسبة السيليلوز في بعض الالياف الطبيعية	15
الجدول (II-2): خصائص محددة لبعض البوليمرات الحيوية والتطبيقات المتوقعة	21
الجدول (III-1): خصائص بعض البوليمرات النموذجية للاستخدام الطبي	26
الجدول (III-2): التطبيقات الطبية للبوليمرات الحيوية	27
الجدول (III-3): تطبيقات البوليمرات الحيوية في التعبئة والتغليف	28
الجدول (IV-1): قوة الشد و التمدد عند التمزق للمركب MC/CMC	37

فهرس الرموز والاختصارات

الاختصارات والرموز	الاسم الكامل
Poly	البوليمر
PVC	البولي فينيل كلورايد
PSE	بولي ايثير سلفونات
$C_2H_4(OH)_2$	ايثيلين جلايكول
$C_6H_8(OOH)_2$	حمض الاديبيك
LDPE	بولي ايثيلين منخفض الكثافة
HDPE	بولي ايثيلين عالي الكثافة
PLA	بولي حمض اللاكتيك
PGA	بولي حمض الغلوكوليك
PCL	بولي كربولاكتون
C_5H_8	ايزوبرين
PHB	بولي هيدروكسي بوتيرات
PHA	بولي هيدروكسي الكانوات
PHV	بولي هيدروكسي فاليرات
Ts	قوة الشد
Tc	درجة حرارة التبلور
Tf	درجة حرارة الانصهار
Tg	درجة حرارة انتقال الزجاج
PE	بولي ايثيلين
PET	بولي ايثيلين تيرفثالات
PA	بولي أميد
PP	بولي بروبيلين
ABS	أكريلونتريل بوتادين ستارين
PC	بولي كربونات
Hcl	حمض الهيدروكلوريك
HL	حمض الهيدرويوديك

CHl	يوديد الشيتوزان
Ag	الفضة
MC	ميثيل السيليلوز
CMC	كربوكسي ميثيل السيليلوز
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
RH	الرطوبة النسبية

مقدمـــــة عامـــــة

مقدمة عامة: [1-3]

عرفت البوليمرات منذ القدم على شكل مطاط يتم استخراجه من الاشجار، وظهر استخدامها عند الانسان القديم قبل مئات القرون في صناعة ملابسه من القطن، الصوف، الحرير وكذا جلود الحيوانات وفي طعامه كالزيوت، الشحوم النباتية الحيوانية وكذا استخدمها كأصماغ ولواصق .

يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة، فالبوليمرات واحدة من أهم أنواع المواد الموجودة في الطبيعة بشكل طبيعي في كثير من الانواع والاشكال، كما انها توجد في شكل صناعي ايضا حيث أنه يتم تصنيع عدة انواع من البوليمرات التي تدخل في العديد من الاحتياجات والاستخدامات الصناعية المختلفة لما لها من مميزات وخواص.

تطورت تكنولوجيا البوليمرات بشكل سريع بسبب الخصائص الفيزيائية والميكانيكية المميزة لهذه المواد والحاجة الى وجود بدائل ذات خواص تكنولوجية مختلفة ، وتتنوع مجالات استخدام البوليمرات الحيوية منها والصناعية بدءا من مواد للتغليف الغذائي والصناعات الكيميائية والزراعية حتى المجالات الطبية.

اكتسحت البوليمرات القائمة على البترول أغلب مجالات الانتاج العالمي، اذ انها أحد أساسيات الحياة الحديثة، وهذه البوليمرات الاصطناعية غير قابلة للتحلل الحيوي وبسبب انخفاض المخزون النفطي وارتفاع ثمن النفط ومنتجاته التي تعتبر المصدر الرئيسي للبوليمرات الصناعية وكذا تفاقم آثارها يوم بعد الاخر في شكل تلوث بيئي ومائي يجعلنا في غنا عنها في حالة وجود بدائل أنظف.

نالت البوليمرات الحيوية القابلة للتحلل ذات المنشأ المتجدد اهتماما كبيرا في الآونة الاخيرة، مما ظهر في تكاثف الابحاث والدراسات العلمية على هذه المواد لكونها مواد متجددة، آمنة، وصديقة للبيئة بحيث يمكن اعادة انتاجها مجددا طبيعيا والتي يمكنها الحد من انبعاثات اكاسيد الكربون في البيئة وخفض كميات ثاني اكسيد الكربون في الغلاف الجوي بحيث يستهلك هذا الغاز المنبعث من تحلل هذه المواد من طرف النباتات التي تزرع لإنتاجها مجددا.

يندرج عملنا في هذا الاطار والذي هو دراسة بيبليوغرافية لإمكانية استبدال البوليمرات المصنعة بالبوليمرات الحيوية حيث قمنا بتقسيم المذكرة الى 4 فصول، يلخص الاول عمليات البلمرة وتفاعلاتها وكذا أنواع البوليمرات وخصائصها مع التأكيد على الحاجة للبوليمرات من خلال مصادرها. يعرض الفصل الثاني بالتفصيل معلومات البوليمرات الحيوية من خلال ابراز خصائصها الفريدة ويتطرق الفصل الثالث الى اهم استخدامات البوليمرات بنوعيها في مختلف المجالات، أما الفصل الرابع فنستعرض فيه بعض الاعمال البحثية مع دراسة احصائية حول مدى نمو وتطور الاعمال البحثية المنشورة في هذا المجال. وانهينا مذكرتنا هاته بخاتمة مقتضبة.

الفصل الاول :

عموميات حول البوليمرات

I-1-نبذة تاريخية عن أهم البوليمرات [4,5]:

1. **البولي ستيرين:** تم اكتشاف طريقة تحويل مركب الستيرين الى مركب معقد عام 1600 حيث بدأ استغلال هذا البوليمر صناعيا في ألمانيا والولايات المتحدة عامي 1930-1938.

2. **نترات السيليلوز:** تم اكتشاف طريقة لمعالجة السليلوز بحمض النتريك عام 1838 وإنتاج مركب نترات السليلوز، حيث أمكن إنتاج هذا الأخير في عام 1870 بطريقة صناعية وبعدها تم اكتشاف طريقة خلط نترات السليلوز بالكامفور لإعطاء مادة الباغة. أكتشف بعد ذلك أن نترات السليلوز يمكن استعمالها في صناعات أخرى عديدة كصناعة المتفجرات، الحرير الصناعي، عمل زجاج، تصنيع الدوكو الخاص بالسيارات.

3. **المطاط الطبيعي:** بدأ استخدام هذه المواد في تاريخ قديم عام 1838م، وهذا عند استخدام أجزاء من المطاط في تصنيع قطع الممحاة، وتم هذا من قبل اكتشاف العالم جودير لعملية فلكنة المطاط في 1839، وبعد اكتشاف الأخير بعشر سنوات بدا ظهور وانتشار صناعات عديدة تعتمد على استعمال المطاط المفلكن. واكتشف كذلك تكوين الابونيت أو المطاط القاسي عام 1851م.

4. **أسيتات السليلوز:** 1856 تم اكتشاف طريقة لإنتاج السليلوز نتيجة تفاعل السليلوز مع خليط يتكون من حمض الخليك المركز أو أنهيدريد حمض الخليك، ولكن لم يتم استخدامه الى غاية 1900 بعد اكتشاف التكنولوجيا الخاصة بتحويل أسيتات السليلوز ألى ألياف صناعية.

5. **السليلوز المرسب:** اكتشفت طريقة إذابة السليلوز في مذيبات خاصة عام 1859 تتكون من أملاح النحاس النشادرية، وقد أمكن ترسيب السليلوز المذاب وتم الحصول على نوع من الحرير الصناعي عرف بحرير الكوير أمونيوم. وقد تطورت العملية التكنولوجية عام 1891 لإنتاج حرير الفسكوز.

6. **السليلويد (الباغـــة):** طور جون ويسلي يات مزيج نترات السليلوز والكافور عام 1868م، وهذا لإيجاد بديل للعاج الذي كان يصنع منه البليارد والتحف الثمينة وهياكل النظارات وأيدي السكاكين. لكنها لم تكن المادة المثلى لأنها تلتهب بسرعة، لذلك تم البحث عن مادة أخرى بديلة أكثر أمانا وذات خواص مماثلة وهي مادة خلات السليلوز التي اكتشفها بروس وبيفان.

7. **الفينول فورمالدهيد:** اكتشف طريقة تصنيعه العالم باك لاند الامريكي وهو يعتبر من أقدم البوليمرات، حيث وجد أن تفاعل مركب الفينول مع الفورمالدهيد ينتج مركب معقد يسمى بـ(الباكليت). تم استغلاله صناعيا عام 1907 في إنتاج أجهزة التليفون القديمة السوداء.

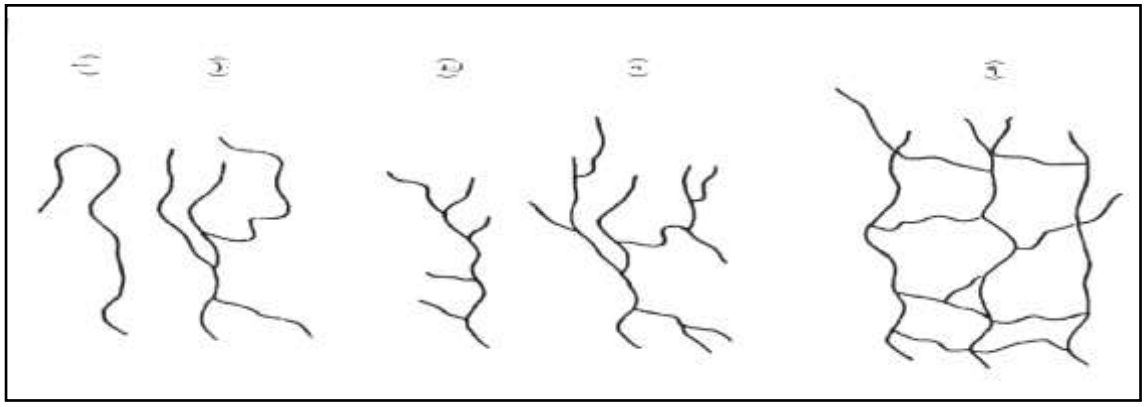
8. **البولي اثيلين:** درس العلماء عام 1933 تأثير الضغط المرتفع ودرجة الحراري على مواد مختلفة من بينها الاثيلين بإنكلترا بحيث أن قلة كمية هذه المادة أدى الى تأخر اكتشاف خواصها، ولم يتم توفيرها إلا أثناء ح ع II وقد استعملت في تجهيز الرادار.

9. التفلون: تمت صناعته عام 1938 وهو مادة بيضاء لا تذوب في الماء والمذيبات يتم استخدامه في إعداد أواني الطبخ لمنع التصاق الطعام وكذا في صناعة الملابس المقاومة للحرارة.

I-2- مفاهيم أساسية:

I-2-1- البوليمر (Polymer):

إن البوليمر أو ما يسمى في بعض الأحيان بالجزيء العملاق (macromolecule) كلمة لاتينية تتكون من مقطعين "بولي "poly وتعني متعدد، والمقطع "مير" mer وتعني الجزء، أي أنها تعني متعدد الأجزاء (تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها بأواصر كيميائية)، فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي فيدعى بوليمر خطي وأحيانا تكون الجزيئة البوليمرية متفرعة فيدعى البوليمر المتفرع [6].



الشكل (I-1): شكل تخطيطي يوضح أنواعا مختلفة من السلاسل البوليميرية

أ: بوليمر خطي ب: بوليمر متفرع ج: بوليمر متفرع د: بوليمر متشابك

I-2-2-المونومر(Monomer) :

الجزيئات الأساسية التي تتفاعل بما يسمى تفاعلات البلمرة. يمكن أن يكون المونومر مركبًا عضويًا مؤسسًا، وهو مركب عضوي يشتمل على وظيفة تفاعلية واحدة أو أكثر[7].

والمونومرات عبارة عن مواد كيميائية بسيطة ونشطة وذات قابلية مرتفعة لتفاعل الكيميائي، ونتيجة لهذا التفاعل تنشأ مادة جديدة تسمى بالبوليمر، بحيث تتحد جزيئات المونومر داخل جزيئات البوليمر بواسطة قوى الترابط الكيميائي مكونة أشكالاً متعددة للجزيئة الكبيرة قد تكون خطية في بعضها أو متفرعة أو متشابكة في بعضها الآخر[8،9].

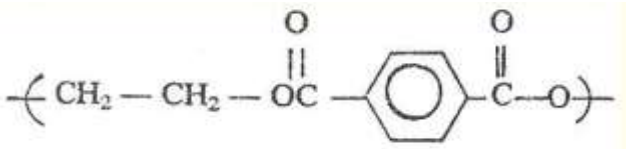
I-2-3-الوحدات التركيبية أو الوحدات المتكررة (Structural repeating Unit):

تتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركيبية والتي تدعى أحيانا بالوحدات المتكررة وهي عبارة عن جزيئات كيميائية صغيرة تنشأ من تكرارها البوليمر وتكون هذه الوحدات مكافئة لجزيئة المونومر أو تنقصها ذرة أو مجموعة من الذرات، وتوضع صيغتها بين قوسين.

وتتراوح الوحدات المتكررة من العشرات إلى عشرات الآلاف. أما إذا كان عدد الوحدات المتكررة قليلا يدعى المركب بمتعدد الجزيئات (وهي بوليمر ذات وزن جزيئي قليل). إلا ان البوليمرات المهمة صناعيا تتراوح أوزانها الجزيئية بين (10000-1000000) ابتداء من المواد الصمغية واللواصق وانتهاء بالبلاستيكيات القوية المتينة والمطاط والألياف[5] .

I-2-4- البوليمرات المتجانسة (Homopolymer):

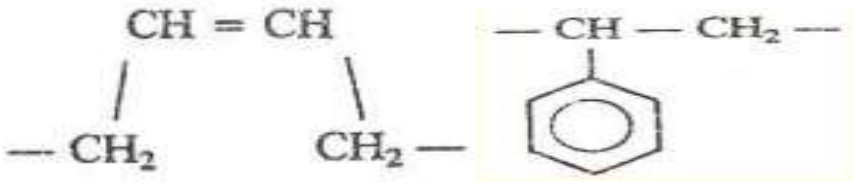
تتكون من نوع واحد من الوحدات المتكررة مثل البولي اثيلين وبولي تيرفثالات الاثيلين [5].



الشكل (I -2): نموذج للبوليمر المتجانس بولي تيرفثالات الاثيلين.

I-2-5- البوليمرات المشتركة (copolymers):

تتكون من أكثر من نوع واحد من الوحدات المتكررة مثل مطاط الستايرين بيوتاداين [5].



الشكل(I-3): الوحدات التركيبية لمطاط الستايرين بيوتاديين.

I-2-6-البلمرة:

البلمرة هي عملية يتم من خلالها تكوين البوليمرات عن طريق الإتحاد المتكرر للعديد من جزيئات المونومر مع بعضها البعض بروابط تساهمية لتشكيل جزيئات ذات كتلة جزيئية كبيرة تتفاعل مع بعضها. وهناك نوعان من تفاعلات البلمرة، البلمرة عن طريق الإضافة، والبلمرة عن طريق التكثيف [10].

الشكل (I- 4): التفاعل بين المونومرات لتشكيل منتج نهائي (بوليمر).

I-3-عمليات البلمرة [11]:

I-3-1-البلمرة الصلبة: تتم البلمرة من مونومرات نقية أو سائلة أو غازية. يتكون خليط التفاعل من جزيئات المونومر والجزيئات الكبيرة والبادئة. هذه العملية تؤدي لذلك البوليمرات النقية جدا (مثل كتلة PVC).

I-3-2-البلمرة في محلول: تتم إضافة جزيئات المونومر في مذيب خامل تتطابق درجة غليانه مع درجة حرارة البلمرة، يتبخر جزء من المذيب أثناء عملية البلمرة (إنتاج المواد اللاصقة والدهانات)

I-3-3-البلمرة في وسط متشتت: حالة خاصة من عملية البلمرة الصلبة والبلمرة في المحلول. المونومر قابل للذوبان في المذيب، بينما البوليمر غير قابل للذوبان في المذيب ولا في المونومر الخاص به.

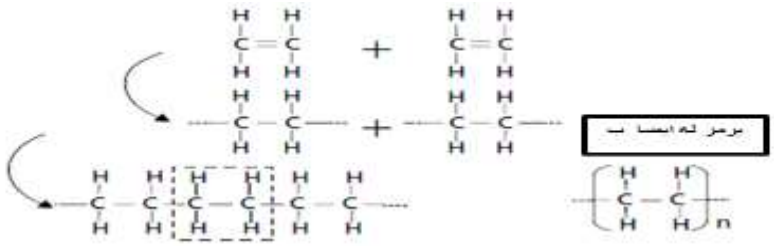
I-3-4-البلمرة في المعلق: يتشتت المونومر في ماء أو في محلول مائي، وسط يكون فيه غير قابل للذوبان. يتبلمر المونومر على شكل "حبة"، ويضاف عامل تعليق لمنع اندماج القطرات ويعزز التوزيع المنتظم لحجم جزيئات البوليمر (على سبيل المثال: PVC، PSE). نقاء أقل من البوليمرات التي تم الحصول عليها عن طريق بلمرة الصلبة.

I-3-5-البلمرة بالاستحلاب: يتشتت المونومر في الماء على شكل قطرات صغيرة جدًا. تتضمن هذه العملية جزيء خافض للتوتر السطحي (مثل الصابون) يتكون من جزء محب للماء والجزء الآخر كاره للماء. تشكل المجموعات المحبة للماء (تقارب الماء) الحد الخارجي في الطور المائي والمجموعات الكارهة للماء الحد الداخلي للمنطقة التي تشمل جزيئات المونومر، وبالتالي تتراكم في وسط المذيلات. يتم التخلص من مذيلات الصابون أثناء نمو الجزيئات الكبيرة، مما يمنع الجزيئات الأخرى من التخثر. تنمو جزيئات البوليمر (قطرها 0.05 -0.1 ميكروميتر) وتتكتل على شكل حبات صغيرة تشكل مستحلب بوليمر ثابت يسمى اللاتكس.

I-6-3-البلمرة في الحالة الغازية: يمكن ربط هذا النوع من التفاعل بعملية بلمرة الكتلة، في وسط غير متجانس. يتم إدخال المونومر هذه المرة في الطور الغازي على محفز صلب مقسم بدقة (بضعة ميكرومترات)، والتقنية هي تلك الخاصة بالطبقة المميعة حيث يسمح إدخال المونومر، داخل الكتلة المحفزة، (تعليق جسيمات المحفز في تيار الغاز)، وتنظيم إطلاق الحرارة بسبب البلمرة والتلامس الوثيق بين الغاز وجسيم البوليمر الصلب في النمو. يتطلب هذا النوع من البلمرة درجات حرارة معتدلة (80 إلى 100 درجة مئوية) وضغوط منخفضة (2 إلى 4 ميجا باسكال) وكميات منخفضة من المحفز.

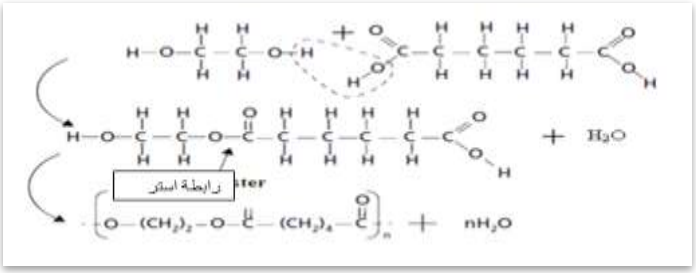
I-4-تفاعلات البلمرة:

I-4-1- البلمرة عن طريق الإضافة أو الإضافة المتعددة : هي تفاعلاتٌ يتم فيها إضافة عددٍ كبيرٍ من جزيئات مركبٍ واحدٍ بسيط وغير مشبعة، وتتجمع مع بعضها البعض لتكوين جزيء مركب كبير ومشبع، وله نفس الصيغة الأصلية للمركب الأصلي مثل البولي إيثلين [12]، قد يحدث التفاعل بين مونومرات ذات طبيعة مختلفة، ويؤدي إلى بلمرة مشتركة.



الشكل (I-5): مثال على الإضافة المتعددة "بلمرة البولي إيثيلين من مونومرات الإيثيلين".

I-4-2- البلمرة عن طريق التكثيف أو التكثيف المتعدد: هي تفاعلاتٌ يتم فيها ارتباط جزيئات المونومرات مع بعضها البعض مع فقد جزيء صغير أو جزيء الماء[12].



الشكل(I-6): مثال على التكثيف المتعدد "بلمرة بوليستر من مونومرات إيثيلين جلايكول$C_2H_4(OH)_2$ وحمض الأديبيك$C_6H_8(OOH)_2$ مع تكوين الماء".

- **مثال عن بلمرة الايثيلين:**

يستهلك 50 %من الإيثيلين في إنتاج البولي إيثيلين، حيث تم اكتشاف هذا البوليمر 1932 وسمي بالبولي إيثيلين منخفض الكثافة (PELD)، أو البولي إيثيلين عالي الضغط.

في عملية إنتاج البولي إيثيلين منخفض الكثافة، يدفع الإيثيلين إلى ضغط التفاعل، وذلك بواسطة عدة مكابس تتطلب فيما بينها عمليات التبريد، ثم يتم إدخال الإيثيلين المكبوس والحفاز إلى مفاعل أوتوكلاف Autoclave ترفع فيه درجة الحرارة والضغط لتتم عملية البلمرة، ثم يسحب البولي إيثيلين الناتج بانتظام ثم يبرد ويحول لحبيبات جافة، في الوقت الذي يتم فيه فصل باقي الإيثيلين، الذي لم يتبلمر، ويعاد تدويره في الكباسات.

I-5- مصادر البوليمرات:

تعتبر البوليمرات الطبيعية ذات المصدر العضوي منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك: السليلوز، النشاء، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الحرير، الأحماض النيكيولية، الصوف، الشعر، الجلد، وغيرها وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فإن استخداماتها محدودة نسبيا.

البلاستيك مادة اصطناعية مصنوعة من مجموعة واسعة من البوليمرات العضوية، مثل البولي إيثيلين، بولي كلوريد الفينيل، النايلون، وغيرها. يتم اشتقاق هذه البوليمرات من النفط الخام والغاز الطبيعي والفحم وأنواع الوقود الأحفوري الأخرى، ويتم تحويلها إلى أصمغة بلاستيكية من خلال عملية البلمرة.

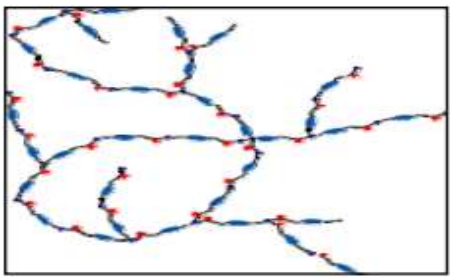
وهناك بوليمرات طبيعية محورة وتشتمل على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليه بعض التحويرات إما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة: خلات السليلوز (cellulose acetate) نترات السليلوز (cellulose nitrate)، سليلوز مرسب(فسكوز)، سلوفان، صوف صناعي، القطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها [13].

I-6-بنية البوليمر:

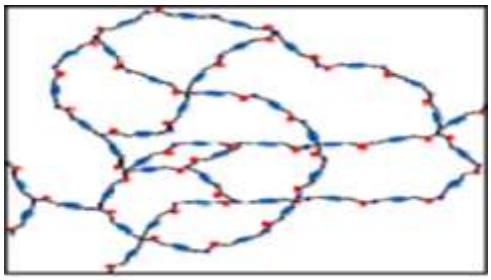
تعتمد البنية الهندسية للسلاسل البوليميرية على نوع الاواصر التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية ولعلى وجود الايزوميرات الفراغية، اي وجود تراكيب السيس والترانس، في السلاسل البوليمرية هو أبسط مثال على ذلك، ويمكن أن تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية مختلفة بسبب الدوران حول الآصرة المنفردة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر. إن إمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء

السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات الهندسية المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خواص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (الفلكة) لغرض زيادة صلادته وتقليل مرونته إلا مثالا لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية.

إن الحركة الموضعية للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتمادا كليا على درجة الحرارة فلو تصورنا مثلا منصهر لبوليمر معين، في المنصهر تكون السلاسل البوليمرية حرة الحركة، ولهذا السبب يكون المنصهر بهيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل، ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم ومن ثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. فعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة. وعند خفض درجة حرارة المنصهر تتقيد حرية الحركة الإنتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية. ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية والميكانيكية فيتحول البوليمر من منصهر لزج الى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة التي يحصل عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي فتتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلدة هشة إما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي فيمتاز بالمرونة[4].



الشكل(I-7): رسم تخطيطي لشكل السلاسل البوليميرية المتفرعة



الشكل(I-8): رسم تخطيطي لشكل السلاسل البوليميرية المترابطة.

I-7- أنواع البوليمرات:

هناك العديد من التصنيفات للبوليمرات، اعتمادا على طريقة الإنتاج (الإضافة المتعددة، التكثيف المتعدد أو البلمرة) أو اعتمادا على خصائصها (اللدائن الحرارية، التكوينات الحرارية، واللدائن المرنة).

كما يمكن تمييزها من خلال هياكلها: تسمح الاختصارات البلورية أو غير المتبلورة بسهولة التعرف عليها نظرا لأنها تستخدم سلسة من الرموز التي تشير إلى التركيب الكيميائي. تتيح الأحرف الإضافية إمكانية تأهيل الحشوات أو الخصائص الأساسية مثل الكثافة، على سبيل المثال PEHD تمثل البولي الاثيلين عالي الكثافة.

عند تصنيف البوليمرات وفقا لخصائصها، قمنا بتمييز 3 أنواع رئيسية من البوليمرات:

I-7-1- البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics):

هي مواد بوليميرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية ولكنها تلين بالحرارة وتتحول إلى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زيدت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيل، وتكون معظم البوليمرات التي تستخدم في صناعة البلاستيك والألياف الصناعية. وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجيا حتى تعود ثانية لتأخذ الحالة الصلبة ولهذا السبب تسمى هذه البوليمرات أحيانا بالبلاستكيات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics). وهناك العديد من البوليمرات التجارية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر منها: البولي إيثلين (polyethylene)، البولي ستيرين (polystyrene)، البولي كربونات (polycarbonates)، البولي بروبلين (polypropylene) وغيرها[14].

الشكل (I-9): لوح لدن بالحرارة وبعض المنتجات.

I-7-2- البوليمرات المتصلبة حرارياً (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)، تعاني هذه البوليمرات تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليميرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير ذائبة وغير قابلة للانصهار، رديئة التوصيل للحرارة والكهرباء. وهي تشكل البوليمرات التي تدخل في الاستخدامات الصناعية الخاصة ومن الأمثلة على هذه البوليمرات: راتنجات الفينول فورمالدهيد، الايبوكسي، وبعض البولي أسترات المتشابكة وغيرها [15].

الشكل (I-10): بعض الأجسام المتصلبة حراريا.

I-7-3- البوليمرات المرنة المطاطية (Elastomers) :

للبوليمرات المرنة المتمثلة بالمطاط بأنواعه صفات متميزة كالاستطالة بالضغط، وقابليتها على التمدد والتقلص.

إن قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على طبيعة الجزيئات البوليميرية 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 حرارة الانتقال الزجاجية للبوليمرات المرنة أقل من درجة الحرارة التي تستخدم فيها حيث تكون السلاسل البوليميرية حرة في الحركة الموضعية [15].

I-8- خصائص البوليمرات :

يمكن تصنيف المواد البوليميرية تبعا لطريقة تأثرها ببعض المؤثرات الخارجية مثل الحرارة الميكانيكية وغير ذلك.

I-8-1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية :

تشتمل هذه الخصائص على مميزات عديدة منها:

- عدم النفاذية للسوائل والغازات.
- المقاومة الكيميائية للمذيبات.
- المقاومة للأشعة فوق البنفسجية.

لذلك تستخدم البوليمرات في صناعة الألبسة الغير النفاذية وفي مجال التعبئة وفي المعلبات الحافظة وفي قوارير المختبرات وفي صناعة الكابلات وغير ذلك كثير[16].

I-8-2- الخصائص الحرارية :

نجد أن بعض البوليمرات (أغلب المواد البلاستيكية) تنصهر عند تعرضها للحرارة العالية مثل انصهار الثلج. ويطلق على تلك البوليمرات المتلينةً حراريا (Thermoplastics)وتعتبر مواد عديد الإيثلين وعديد الأستر أمثلة على هذه الأنواع من البوليمرات.

لكن بالمقابل، تشكل هذه الخاصية ميزة لهذه المواد حيث يمكن تشكيلها بعد صهرها باستخدام وسائل صناعية مختلفة مثل الحقن والبثق والضغط وغيرها على غرار المتبع في تصنيع المعادن، تكون درجات الحرارة المستخدمة لصهر المواد البلاستيكية أقل بكثير وتتراوح بين 80-300°م .

أما المواد المتصلبة حراريا فهي أقل استخداما من المواد المتميعة حراريا، وأن عمليات تصنيعها وتشكيلها مختلفة جدا يتم تشكيلها في حالتها الطرية قبل تصلبها تحت تأثير حرارة التسخين والمواد الكيميائية المضافة التي تحرض تفاعل البلمرة. وبمجرد تشكيل هذه المواد لا يمكن إعادة صهرها ثانية وبالتالي فإن تشكيلها يتم لمرة واحدة فقط. لو حاولنا تسخين هذه المواد فإنها ستحترق وتتفكك، يطلق على هذه المواد تسمية راتنجات لتمييزها عن باقي المواد البلاستيكية، وتصنع على هيئة مواد لاصقة أو طلاءات[16] .

I-8-3- الخصائص الميكانيكية :

تصف الخصائص الميكانيكية للبوليمرات سلوكياتها اتجاه التأثيرات الميكانيكية مثل الضغط، السحب، الفتل، الصدم. وبصورة أخرى معرفة ما إذا كان تركيب وشكل البوليمر سيبقى ثابتً مع مرور الزمن حتى لو تعرض إلى بعض المؤثرات.

تفضل بعض البوليمرات عن غيرها بسبب ثباتها البعدي (مثل مواد البولي استر العطرية)، ويفضل بعضها بسبب مرونته التي تضفي عليه قدرات عالية على امتصاص الصدمات كما هو حال مواد المطاط التي تستخدم في الإطارات وفي نعال الأحذية وفي الفرش والألياف اللدنة (البولي يوريثان).

تخضع بعض البوليمرات الى ظاهرة التحول الزجاجي، ويتميز كل بوليمر منها بدرجة تحول زجاجي خاصة به. تكون هذه البوليمرات عند درجات الحرارة الأقل من درجة حرارة تحولها الزجاجي قاسية قابلة للكسر مثل الزجاج بينما تصبح عند رفع درجة الحرارة إلى درجة أعلى من درجة تحولها الزجاجي لينة وأكثر لدونة[16] .

I-9- الحاجة للبوليمرات الحيوية :

البلاستيك ذو السلامة الميكانيكية الملائمة والمتانة الممتازة أحد عواقب التقدم السريع في تكنولوجيا علوم المواد. بعد أن أصبح البلاستيك القائم على البتر وكيماويات مفيدًا في قطاعات متنوعة وجزءًا أساسيًا من الحياة الحديثة. انما إنتاجه للسلع العالمية مائتي ضعف من 1.5 مليون طن في عام 1950 إلى 299 مليون طن بمعدل نمو سنوي قدره 9٪ في عام 2013.

وهذه البوليمرات القائمة على البترول غير قابلة للخسف الحيوي أي أنها لا تتحلل أو تتحلل بصعوبة و إذا انتقلت إلى البيئة تبقى فيها كصورة من صور التلوث تتفاقم آثارها يوما بعد يوم، و تدهور مثل هذه النفايات الصلبة أصبح مصدر قلق عالمي و على الرغم من صعوبة حظر استخدام المواد البلاستيكية تمامًا نظرًا لتعدد استخداماتها، تركز العلوم و الصناعة المتعلقة بالمواد البوليميرية في السنوات الأخيرة على دراسة البوليمرات الحيوية والعمل على تطويرها لتعويض العديد من المواد التقليدية في مختلف المجالات والتطبيقات، وذلك بسبب ميزاتها الفريدة والمفيدة مثل التوافر الوفير، والتجديد، و الصداقة للبيئة.

الفصل الثاني

البوليمرات الحيوية (خصائصها و أنواعها)

II-1-تعريف البوليمر الحيوي:

هو نوع من البوليمرات التي تنتجها الكائنات الحية مثل الألجينات والكاراجينان والتي تنتج بشكل طبيعي عديد السكاريد الأنيوني المعزول من الأعشاب البحرية والشيتوزان، يتم الحصول على البوليمرات الحيوية من البوليمرات الطبيعية (القابلة للتحلل الحيوي)، والبوليمرات الاصطناعية المعرضة للهجوم من قبل الكائنات الحية الدقيقة، أو خليط من العائلتين[18,17].

II-2-مصادر البوليمرات الحيوية:

يمكن أن يختلف أصل البوليمرات الحيوية وينتمي إلى إحدى الفئات التالية [18]:

- الخضار: النشا، السليلوز، اللجنين، البروتينات النباتية كالغلوتين.
- الحيوان: الكيتين، الشيتوزان، البروتينات الحيوانية (على سبيل المثال: الجيلاتين، الكازين).
- الميكروبية: ناتج عن إفراز المواد الخام الطبيعية (مثل الجلوكوز والأحماض الدهنية والسكروز) بواسطة الكائنات الحية الدقيقة (البكتيريا).
- الكيميائية (البلمرة أو الاصطناعية): بلمرة الكائنات البيولوجية من تخمر السكريات (البنجر، البطاطس) مثل حمض اللاكتيك لإعطاء بولي حمض اللاكتيك (PLA)؛ والتي يمكن أيضًا تصنيعها كيميائيًا. يمكن الإشارة إلى بوليمرات أخرى ناتجة عن البلمرة، على سبيل المثال بولي حمض الغلوكوليك (PGA) و(PCL).

II-2-1-البوليمرات الطبيعية:

تتكون هذه العائلة من البوليمرات من ثلاث عائلات فرعية:

- السكريات المتعددة (النشا، الشيتوزان، إلخ.).
- البروتينات (فول الصويا، الكافيين، إلخ).
- المطاط الهيدروكربوني.

السكريات المتعددة هي الأسرة الأكثر انتشارًا والأكثر استخدامًا في مواد البناء. وهي نوع متجدد، وتشمل السليلوز والنشا وما إلى ذلك.

II-2-1-1-السيليلوز ومشتقاته (Cellulose and its derivatives):

السليلوز بوليمر من عائلة السكريات المتعددة ويمثل الجزيء البيولوجي الأكثر وفرة على كوكبنا، اذ انه منتج عضوي ناتج عن تثبيت ثاني أكسيد الكربون بواسطة كائنات التمثيل الضوئي مثل الطحالب والنباتات وبعض البكتيريا، السليلوز عنصر هيكلي من الدرجة الأولى للغالبية العظمى من جدران النبات، وهو المكون الرئيسي للخشب وهو أيضًا المكون الرئيسي للقطن وألياف النسيج الأخرى مثل الكتان والقنب والجوت والرامي.

الجدول (1-II): نسبة السيليلوز في بعض الالياف الطبيعية

الليف	% سيليلوز
القطن	82.7
الجوت	64.4
الكتان	64.1
الرامي	68.6
السيزال	65.8

II-2-1-2- النشاء ومشتقاته (Starch and its derivatives) :

النشاء هو مركب عديد السكاريد الكربوهيدرات أقل وفرة من السليلوز والكيتين، لكن النشاء يظل مصدرا رئيسيا للطاقة في حياة الحيوان والإنسان.

II-2-1-3-اللجنين(Lignin):

اللجنين هو المادة الثانية الموجودة على الأرض بعد السليلوز، تتراوح نسبته في الخشب بين 15 و30٪. يعمل اللجنين كعامل معقد للمعادن ويساعد على الاحتفاظ بالرطوبة في النباتات. اللجنين مسؤول عن صلابة الأخشاب والنباتات. ليست حساسة للغاية للتدهور البيولوجي، فهي تخلق حاجزًا مورفولوجيًا لاختراق العوامل المسببة للأمراض وتطورها، وتساهم في الحماية الطبيعية للنباتات ضد بعض الهجمات الطفيلية.

II-2-1-4-هيميسيليلوز (Hemicellulose):

عبارة عن عديدات سكاريد معقدة ذات وزن جزيئي منخفض قابلة للذوبان في وسط قلوي، عديد السكاريد الموجود في جدار النبات ليس مادة السليلوز ولا البكتين لكن نجد من بينهم زيلان، مانان، عربينان، جالاكتان، جلوكان، وهي عبارة عن بوليمرات مختلطة من السكريات الأحادية المحايدة المرتبطة بالسكريات الأحادية الحمضية مثل حمض الجلوكورونيك أو ميثيل جلوكورونيك، تشكل هيميسيليلوز فئة من البوليمرات شديدة التنوع

(العديد من المونومرات) وبالتالي غير محددة. أفضل فئة تتوافق مع الزيلوغلوكان حيث تتكون من سلسلة رئيسية تتكون من وحدات الجلوكوز المرتبطة β-(1-4) وسلاسل جانبية قصيرة تتكون من الزيلوز والجالاكتوز والفوكوز. يوجد الهيميسليلوز في الخشب بنسبة تصل إلى 25٪. بفضل قدرتهم على إنشاء روابط هيدروجينية، يلعب عديد السكاريد هذا دورًا أساسيًا في الحفاظ على بنية جدارية منظمة من خلال ارتباط ألياف السليلوز فيما بينها.

II-2-1-5-المطاط (Rubber):

يوجد المطاط في شكلين: طبيعي وصناعي، يتميز بمرونته وعدم نفاذه ومقاومته الكهربائية اذ يتم الحصول على المطاط الطبيعي من منتج أبيض حليبي يسمى اللاتكس ويتم توفيره من قبل العديد من النباتات مثل أشجار عائلة الفربيون (على وجه الخصوص المطاط) وأنواع أخرى من نفس الجنس. المطاط الخام عبارة عن بوليمر طبيعي أبيض أو عديم اللون، أصغر وحدة منه أيزوبرين أو بوتادين من الصيغة C_5H_8، واسمها العلمي الأكثر شهرة هو بوليزوبرين، بحيث يتم الحصول عليها من مادة اللاتكس عن طريق التخثر باستخدام حمض متبوعًا بالتجفيف بالهواء أو بالدخان.

II-2-1-6- الكيتين والشيتوزان (Chitin and Chitosan):

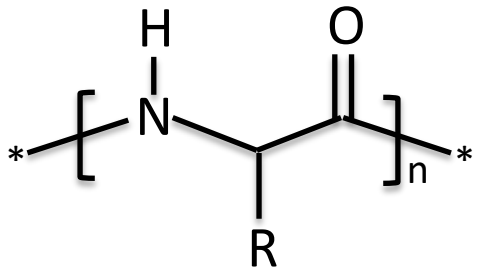
عند الحديث عن السكريات المستخدمة بكثرة، لا يمكننا حذف الأسرة المكونة من الكيتين والشيتوزان، وهم السكريات الأمينية.

يعتبر الكيتين، بعد السليلوز، أكثر عديد السكاريد شيوعًا في الطبيعة. تم اكتشافه في عام 1811. يمكن الحصول على الكيتين والشيتوزان من الفطر والاعشاب البحرية، الرخويات (الحبار مثلا)، اللافقاريات وبعض الحشرات.

الشكل (II-1): أهم مصادر الشيتوزان والكيتين

II-2-1-7-البروتينات (Proteins):

البروتين هو جزيء ضخم يتكون من واحد أو أكثر من سلاسل الأحماض الأمينية المرتبطة ببعضها البعض بواسطة روابط ببتيدية (رابطة تساهمية بين ذرة الأكسجين وذرة النيتروجين من اثنين من الأحماض الأمينية)، بشكل عام نتحدث عن البروتين عندما تحتوي السلسلة على أكثر من مائة حمض أميني. الهيكل العام المقبول للبروتينات هو كما يلي:



الشكل (II- 2): التركيب الكيميائي للبروتينات

تستخدم البروتينات مثل الكازين (بروتين الحليب) أو الغلوتين أيضًا كبوليمرات حيوية. الغلوتين هو بروتين غير متبلور موجود مع النشاء في السويداء لمعظم الحبوب. يشكل حوالي 80٪ من البروتين الموجود في القمح ويتكون من الجلياذين والجلوتينين. الغلوتين مسؤول عن مرونة العجين المعجن بالإضافة إلى تسهيل مضغ منتجات الحبوب المخبوزة. يوجد أيضًا في الشوفان، الشعير والجاودار ومن ناحية أخرى فهو غائب في الأرز البني والحنطة السوداء والكينوا.

الجيلاتين هو منتج بروتيني يتم الحصول عليه عن طريق التحلل المائي الجزئي للكولاجين المستخرج من الجلد والعظام والغضاريف والأربطة، وهو مادة صلبة شفافة أو صفراء قليلاً، تكاد تكون عديمة الطعم والرائحة. لديها الكثير من التطبيقات في مجال الغذاء أو الطب أو الصناعة.

II-2-2-بوليمرات من أصل بكتيري:

II-2-2-1-السيليلوز الجرثومي (Bacterial Cellulose):

تأتي هذه البوليمرات من التخمر البكتيري (التكنولوجيا الحيوية). يتضمن ذلك التصنيع في الموقع للبوليمرات التي تتراكم في السيتوبلازم لبكتيريا معينة موضوعة تحت ظروف التخمير. المواد الخام الرئيسية هي السكريات والنشاء، بعض هذه البكتيريا تجعل من الممكن الحصول على ما يسمى بالسليلوز الجرثومي.

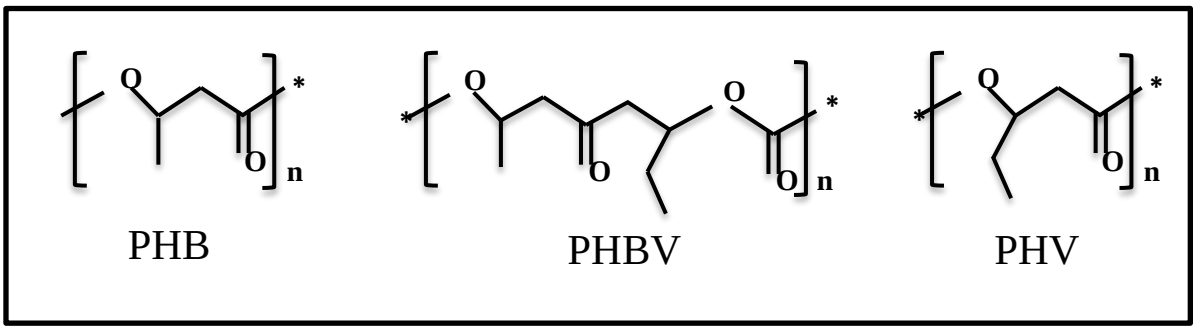
بكتيريا الأسيتوإكسيلينوم هي الأكثر دراسة حيث أنها تنتج سليلوز بلوري قريب جدًا من السليلوز الطبيعي (يتم الحصول عليه من النباتات والطحالب)، وقد تم تطوير عملية التخليق الحيوي الخاصة بها بشكل جيد في العديد من الاعمال.
البكتيريا الأكثر استخدامًا في تحضير السليلوز هي بكتيريا الأسيتو، والريزوبيوم، والبكتيريا الزراعية، والساراسين [19].

السليلوز من أصل بكتيري له مزايا كبيرة لأنه بلوري للغاية وله مساحات سطحية كبيرة جدًا مقارنة بالسليلوز الطبيعي.

II-2-2-2-البوليمرات الميكروبية (Microbial Polymers):

بولي هيدروكسي بوتيرات (PHB) هو بوليمر بكتيري معروف بأنه ينتمي إلى فئة البولي هيدروكسي الكانوات (PHA)، وهو بوليستر عالي التبلور ذو تقنية حيوية مع درجة حرارة انصهار (180 درجة مئوية) وتزجج (4 درجات مئوية) مماثلة للبوليمرات الشائعة مثل البولي بروبيلين. يتراوح معدل التبلور فيها بين 55 و80٪ [20].

PHB قابل للتحلل بشكل كامل وبالتالي قد يكون مرشحًا جيدًا لاستبدال المنتجات غير القابلة للتحلل والتي يطلق عليهم اسم البوليمرات شبه اصطناعية وعلى سبيل المثال (PHB-PHV-PHBV) [21، 22].



الشكل (II-3): التركيب الكيميائي للبوليمرات الميكروبية

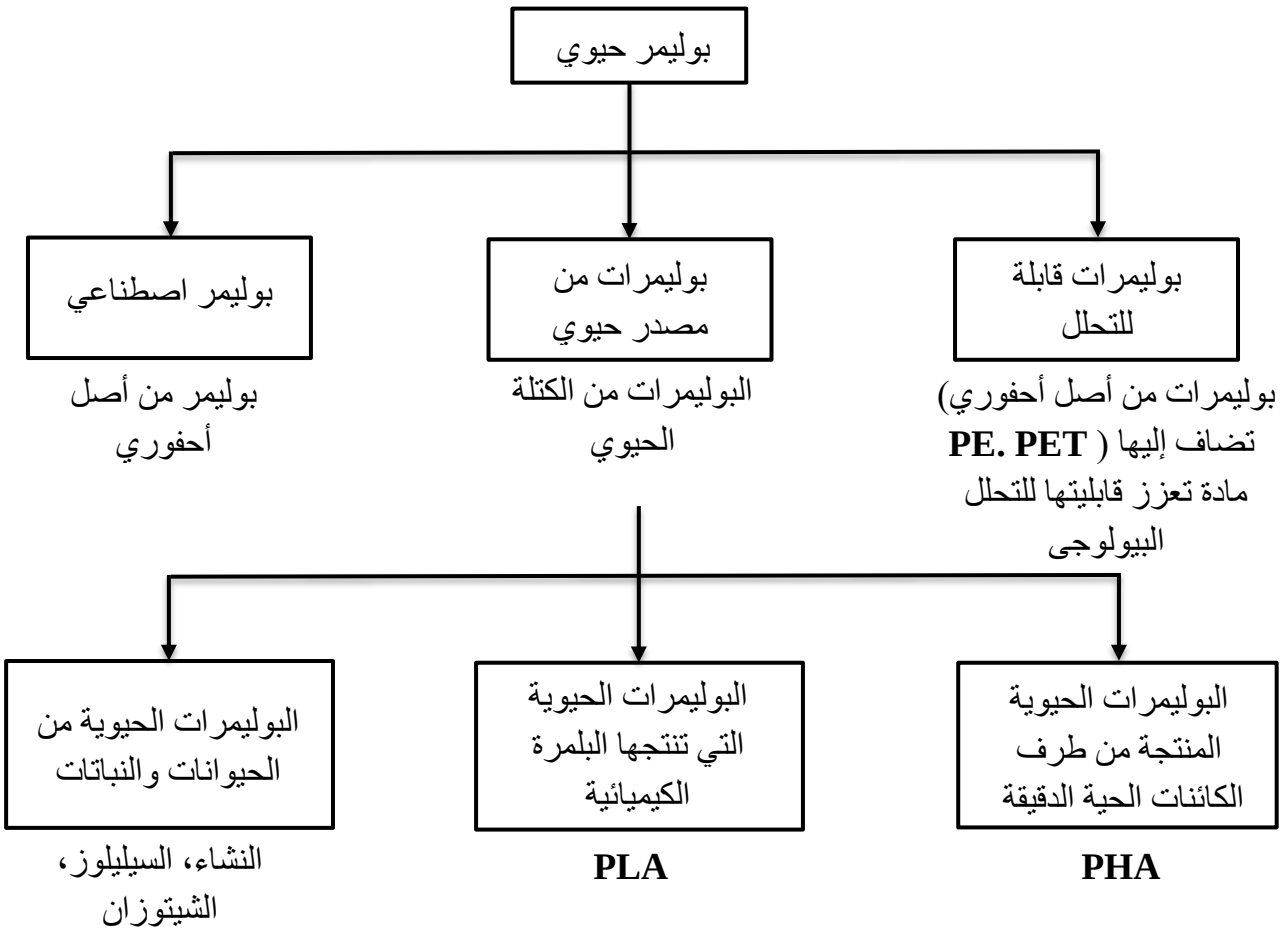
كما يمكن الحصول على توليف هذه البوليمرات الميكروبية (الشكل I-14) في النباتات من خلال التعديل الوراثي. ثم يطلق عليهم اسم المواد الاصطناعية الحيوية. اللدائن ضرورية لتحسين خصائص PHB. وهذا بإضافة مجموعة هيدروكسي فاليرات (0 -30٪) في PHB. اللدائن الحرارية (PHBV) التي تم الحصول عليها لها خصائص تختلف من اللدائن اللينة إلى اللدائن الصلبة الهشة. اتضح أنه مع زيادة مستوى وحدات هيدروكسي

فاليرات، يوجد انخفاض في معامل يونغ وتحسن في مقاومة التأثير. يؤدي وجود سلاسل جانبية طويلة (3-6 ذرات كربون) إلى انخفاض درجة حرارة التبلور(Tc) والذوبان(Tf) والتزجج (Tg) [23].

3.II.عائلات البوليمرات الحيوية :

يتم تصنيف البوليمرات الحيوية إلى ثلاث عائلات: [24].

1. البوليمرات الطبيعية ذات مصدر حيواني نباتي.
2. البوليمرات توليفها من علماء الأحياء.
3. البوليمرات الحيوية المركبة من الكائنات الدقيقة أحادية الخلية.



الشكل(II- 4): مخطط انسيابي لعائلات البوليمرات الحيوية المختلفة

4.II. خصائص البوليمرات الحيوية :

نظرًا لتركيبها الكيميائي، تتمتع البوليمرات الحيوية بخصائص محددة ومثيرة للاهتمام لتطبيقات محددة للغاية في معالجة البلاستيك. والتي تتكون من هذه الخصائص، نقتبس:

II-4-1- قابلية التحلل البيولوجي (Biodegradability) :

التحلل البيولوجي هو أهم سمة لوصف تأثير المنتج العضوي على البيئة. التحلل البيولوجي هو عملية طبيعية تحلل المواد العضوية، ويرجع ذلك إلى وجود روابط مشقوقة بسهولة، مثل روابط الأستر أو الأميد، مما يؤدي إلى تكوين جزيئات مفردة وشظايا أصغر[25]. تساهم أربعة عناصر في هذا: أولاً، الميكروبات، التي بدونها لن يكون هناك تحلل حيوي ممكن فقط مع الرطوبة والأكسجين ودرجة الحرارة. المدة المطلوبة للتحلل البيولوجي الكامل للمواد القابلة للامتصاص بيولوجيًا مع مراعاة المادة المستخدمة [26].

ومع ذلك، يمكن أن يكون التحلل البيولوجي مفيدًا جدًا في بعض الحالات دون أي سماد، وهذا هو الحال بالنسبة لبعض التطبيقات الزراعية، مثل التغطية.

II-4-2-السماد (Compost):

السماد هو التنفيذ المحكم والمحسن للعمليات الطبيعية القابلة للتحلل البيولوجي. أيضًا، المواد القابلة للتحلل الحيوي، تتميز الحلول القابلة للتسميد بالحرارة بتحكم أفضل في العملية من خلال تدخل حجم الهواء ونسبة الرطوبة ودرجة الحرارة[27]. يعمل النظام على تقليل وقت التسميد من 6 أشهر إلى 45 يومًا فقط. لذلك، وفقًا لمعايير ASTM، يجب أن تكون المواد القابلة للتحويل إلى سماد قادرة على مقاومة التحلل البيولوجي الذي يؤدي إلى تكوين السماد.

II-4-3-التوافق الحيوي والامتصاص البيولوجي (Biocompatibility and Bioabsorption):

المادة المتوافقة حيويًا هي مادة يمكن أن توفر الوظائف التالية على سبيل المثال ان تتفاعل بشكل مناسب ولا تؤثر سلبًا على بيئتها البيولوجية. بالإضافة إلى التوافق الحيوي، نحن نبحث أيضًا عن مواد قابلة للامتصاص الحيوي للتطبيقات الطبية الخاصة تحدث بشكل طبيعي في جسم الإنسان ثم يتم استبدالها بأنسجة حية. تتحلل البوليمرات الحيوية بشكل طبيعي في جسم الإنسان عن طريق التحلل المائي (إنزيمي) وتطلق جزيئات قابلة للامتصاص وغير سامة [27] .

II-4-4-الخواص الكيميائية (Chemical properties):

إن وجود وظائف كيميائية على الجزيئات يمنحها خصائص ومرافق خاصة للتفاعل مع الجزيئات الأخرى. تفاعلها يرجع إلى وجود وظائف الكحول والأمين أو الألدهيد التي تتفاعل بسهولة بسبب موقعها.

توجد مجموعات معينة غير مشبعة ومجموعات الهيدروكسيل على سلسلة الألكيل تسمح بتوظيفها وتؤدي إلى تكوين البولي يوريثان والبولي أميد أو البوليستر. لذلك، يمكن تغيير الخواص الفيزيائية والميكانيكية في البوليمرات وتطبيقاتها [28].

الجدول (II .2): خصائص محددة لبعض البوليمرات الحيوية والتطبيقات المتوقعة.

البوليمر الحيوي	خصائصه	تطبيقاته
البوليمرات القائمة على النشاء	مضاد للكهرباء الساكنة، ملمس طبيعي، الشفافية	التعبئة والتغليف، الحقائق، أغشية التغطية
البوليمرات القائمة على السيليلوز	مضادة للكهرباء الساكنة	ألياف
البوليمرات القائمة على البروتينات	صالحة للأكل، نفاذية الغاز الانتقالية	تغليف الطعام
البوليمرات البكتيرية (PHA)	مضادات الأكسدة، عدم الذوبان في الماء	طبي، المواد العظمية

II-5- مزايا وعيوب البوليمرات الحيوية [29] :

II-5-1-المزايا الرئيسية للبوليمرات الحيوية:

- محايد من حيث دورة ثاني أكسيد الكربون.
- يتم تسهيل إدارة نهاية العمر من خلال التسميد.
- لوحة متنوعة من البوليمرات الحيوية المتاحة.
- ذات مصدر متجددة بكثرة.
- قابل للتحويل بالعمليات التقليدية (البثق، البثق بالتضخم، الحقن، التشكيل الحراري).
- قيمة مضافة عالية.

II-5-2-عيوب البوليمرات الحيوية:

- سعر بيع مرتفع (تكلفة + إنتاج منخفض).
- خصائص فيزيائية محدودة في بعض الأحيان.

- الغموض المعياري والتشريعي فيما يتعلق بمفهوم التحلل البيولوجي
- لم يتم تطوير التسميد الصناعي للنفايات البوليميرية الحيوية.

الفصل الثالث :

مجالات استعمال البوليمرات الاصطناعية والبوليمرات الحيوية

III.1.مجالات استعمال البوليمرات الاصطناعية (Synthetic polymer applications):

بدأت أول بوليمرات تركيبية تم الحصول عليها من تعديل البوليمرات الطبيعية في الظهور في منتصف القرن التاسع عشر من أجل تحسين خواصها الفيزيائية لتكون قادرة على استخدامها.

III-1-1- أهم البوليمرات الاصطناعية المستخدمة في التطبيقات:

تم تطوير العديد من البوليمرات المصنعة من بينها ما يلي[30]:

- **النايلون(PA):** يعرف ايضا بالبولي أميد، تم انتاجه عام 1935.
- **البولي فينيل كلورايد (PVC): وهو** أحد أنواع البلاستيك، يستخدم لأغراض البناء حيث بقوته وقلة تكلفته مقارنة مع البدائل الاخرى مثل النحاس او الحديد، كما يستخدم ايضا في صناعة الملابس وعزل الكابلات الكهربائية.
- **بولي إيثيلين قليل الكثافة (LDPE):** تعد بوليمرات هذا النوع من أكثر أنواع البوليمرات الاصطناعية شيوعا، والتي تستعمل في المنازل على نطاق واسع.
- **بولي بروبلين (PP):** يطلق عليه ايضا اسم لبولي بروبين وهو نوع من البوليمرات الاصطناعية البلاستيكية الحرارية ويستخدم في تطبيقات التعبئة والتغليف والادوات المكتبية والمنسوجات وايضا في الحاويات القابلة لإعادة الاستخدام ومعدات المختبرات والعديد من التطبيقات المتنوعة.

الشكل (III-1): نماذج لبعض أشكال البوليمرات المصنعة

III-1-2-أهم مجالات الاستعمال:

III-1-2-2-في مجال الصناعة:

تُستخدم أنواع عدة من البوليمرات في الصناعة، وفيما يأتي توضيح لها [32]:

.البولي بروبين: يُستخدم في صناعة المنسوجات، وأدوات التعبئة والتغليف والقرطاسية والحبال والألعاب، أيضًا يستخدم في صناعة البلاستيك وهياكل الطائرات، وفي عملية البناء.

- **البوليسترين**: يُستخدم في صناعة أدوات التعبئة والتغليف، والعبوات الزجاجية، والألعاب، كما يدخل أيضًا في صناعة الحاويات، والنظارات، والخزائن، والأغطية، بالإضافة إلى الأدوات المنزلية التي تستخدم لمرة واحدة، كما أنّه يستخدم في عملية العزل.
- **الباكليت (راتنجات الفينول فورمالدهيد):** يُستخدم في صناعة المفاتيح الكهربائية، والمواد العازلة، والأسلحة النارية، وأدوات المطبخ مثل الأكواب ودلال القهوة، كما يستخدم أيضًا في تصنيع الألعاب، والمجوهرات، وأقراص الكمبيوتر.
- **كلوريد البوليفينيل**: يُستخدم في صناعة الملابس والأثاث، ويدخل أيضًا في صناعة أرضيات الفينيل، وفي صناعة الأبواب والنوافذ ويَدخل في صناعة الأنابيب المستخدمة في شبكات الصرف الصحي، كما يعد عازلًا كهربائيًا، إذ إنّه يستخدم في صنع الكابلات الكهربائية.
- **راتنجات اليوريا فورمالدهيد**: يدخل في صناعة القوالب، والحاويات غير القابلة للكسر، والمواد اللاصقة، والألواح المصفحة، والقوالب.
- **جليبتال** يُستخدم في صناعة أنواع مختلفة من الدهانات.

III-1-2-3-في مجال الطب:

يُوجد عدة استخدامات للبوليمرات في المجال الطبي، وهي كما يأتي[33]:

- تُستخدم في أجهزة توصيل الأدوية (نظام تقديم الدواء)، والدعامات الوعائية، والخيوط الجراحية، والأجهزة المساعدة في التخلص من الجلطات.
- تدخل في علاج تمدد الأوعية الدموية، وانسداد القناة الشريانية، وتقويم الأسنان.
- تُستخدم في غسيل الكلى.
- تُستخدم في تثبيت العظام وإصلاح الأربطة والأوتار.
- تُساعد على تحفيز صناعة الدواء وتجريبه؛ بسبب استجابتها للمثيرات الخارجية للجسم مثل؛ الإجهاد الميكانيكي، الكهرباء، التغير في درجة الحرارة.
- تُستخدم في الجراحة التجميلية مثل؛ تكبير محيط الجمجمة والوجه.
- تُستعمل كبديل للنواة اللّبية.
- صناعة خيوط الجراحة، والزراعات. [34]

III-1-2-4-في مجال الزراعة:

تُستخدم البوليمرات في الزراعة كما يأتي[35]:

- إنتاج المياه بدون ترك أثر سلبي على الموارد الطبيعة.

- زيادة جودة المبيدات الحشرية، وتحسين كفاءة المبيدات العشبية.
- توفير التهوية والتغطية عند إضافتها للتربة، وتحسين نموّ النباتات وصحّتها.
- إزالة الأيونات المعدنية من التربة والماء.

الشكل (III-2): التطبيقات الزراعية للبوليمرات

III-1-2-5-في مجال التطبيقات الهندسية:

تُستخدم البوليمرات في عدة تطبيقات هندسية مثل:

- البناء والنقل والإلكترونيات.
- المعالجة الكيميائية، فتعد البوليمرات مواد بديلة عن المعادن المختلفة والسبائك. هندسة الإلكترونيات والآلات الصناعية.

الشكل (III-3): التطبيقات الهندسية للبوليمرات

III.2.مجالات استعمال البوليمرات الحيوية (Biopolymer applications) [31]:

III-1-2-في مجال الطب والصيدلة:

التطبيقات الأولى للبوليمرات الحيوية هي تطبيقات طبية، خاصة وأن تكاليفها الأولية المرتفعة لها ما يبررها في هذه التطبيقات ذات القيمة المضافة العالية.

الشكل (III-4): أجهزة التطبيقات الطبية

يعد توافقها الحيوي وخصائصها الامتصاصية المرتبطة بمقاومتها الميكانيكية مهمة جدًا لضمان الوظائف المتوقعة في هذا المجال، يتم إعطاء خصائص بعض البوليمرات الحيوية النموذجية المستخدمة في التطبيقات الطبية في الجدول الموافق:

جدول (III-1): خصائص بعض البوليمرات النموذجية للاستخدام الطبي

البوليمر	درجة حرارة الانصهار T_f (°C)	درجة حرارة انتقال الزجاج T_g (°C)	معامل الشد Tensile modulus (MPa)	وقت التحلل Degradation time(شهر)
PGA	230-225	40-35	7.0	12-6
LPLA	178-173	65-60	2.7	>24
PLA-DL	غير متبلور	66-55	1.9	16-12

يتم استخدام عدة أنواع من البوليمرات الحيوية حاليًا في المجال الطبي. تُعرف البوليسترات الاصطناعية مثل البولي لاكتيدات (PLA) والبولي جليكوليدات (PGA) بالإضافة إلى البوليمرات المشتركة (PLGA) الخاصة بها وتستخدم لخيوط الخياطة والغرسات الطبية. هذه البوليمرات الحيوية جيدة التحمل ولا تسبب أي سمية للجسم. البوليمرات الحيوية الأخرى مثل PHA (بولي هيدروكسي الألكانات) أو السليلوز أو أحماض البولي أمين مناسبة أيضًا للتطبيقات الطبية. يلخص الجدول (III-2) التطبيقات الرئيسية للبوليمرات الحيوية في المجال الطبي.

جدول(III-2): التطبيقات الطبية للبوليمرات الحيوية

البوليمر	تطبيقاته
PHA	خيوط الخياطة، زرع الاوعية الدموية، الملابس والإكسسوارات الطبية، تغليف العظام
PGA	خياطة، مشابك، عمليات التدبيس واللصق
PLA	تثبيت العظام، تثبيت المسمار، الدبوس، الاوتار والاربطة الاصطناعية، مصفوفة تجديد الانسجة
السليلوز	تغليف الادوية، غشاء غسيل الكلى
الجينات	تغليف الادوية، زرع الخلايا
بولي سبارتاتي	تغليف الادوية، خياطة الجلد الصناعي
بولي ليسين	تغليف الادوية، جهاز الاستشعار الحيوي، مبيدات الجراثيم

III-2-2- في مجال الزراعة :

في هذا المجال، أصبحت أغشية التغطية القائمة على البوليمرات الحيوية تدريجيًا بديلاً عن فرش البوليمر التقليدية. وتتمثل مهمتها الرئيسية في تقليل تبخر المياه وزيادة درجة حرارة التربة لتعزيز نمو النباتات الصغيرة في الربيع. وبالتالي فإن العمل اللاحق لإزالة النفايات البلاستيكية وتنظيفها ومعالجتها أمر ضروري. وبالتالي فإن أغطية البوليمر القابلة للتحلل تتجنب جمع ومعالجة النفايات لأنها تتحلل في الموقع. بالإضافة إلى ذلك، فإن تحللها الحيوي السريع يتجنب الحرق المعتاد لأغشية التغطية التقليدية، مما ينتج عنه عناصر سامة في البيئة وتكلفة العمالة.

تطبيق آخر مثير للاهتمام يكمن في إنتاج شرائح البذور. هذه شرائط تحتوي على البذور الموزعة بالتساوي بالإضافة إلى العناصر الغذائية. تتحلل حيويا في التربة حيث تنبت البذور وتتجذر.

إن مواد التكسية الأرضية المستخدمة للتحكم في التعرية وتحسين السلوك الميكانيكي والهيدروليكي للتربة تمثل أيضًا تطبيقًا للبوليمرات الحيوية.

في البستنة، تم الاستشهاد بتطبيقات البوليمرات الحيوية في الأواني المزروعة، والخيوط، والمشابك، والدبابيس، والبذور التي يتم إطلاقها، والأسمدة، والفيرومون لصد الحشرات ومبيدات الآفات، وأكياس الأسمدة، ولفائف السياج، وصواني البذور.

في الزراعة البحرية، تستخدم البوليمرات الحيوية لصنع الحبال وشبكات الصيد. كما أنها تستخدم كدعم للثقافات البحرية.

البوليمرات القائمة على النشا هي الأكثر استخدامًا في الزراعة. يجب أن تستوفي المادة معايير التحلل البيولوجي وعمرًا كافيًا من أجل أداء وظيفتها. في الواقع، يمكن أن يؤدي التحلل السريع للغاية لفيلم المهاد، على سبيل المثال، إلى نمو الأعشاب الضارة وإلحاق الضرر بالمحاصيل.

III-2-3-في مجال التعبئة والتغليف:

في مجال الحياة اليومية، يعد قطاع التغليف مكانًا مهمًا آخر لسوق البوليمرات القابلة للتحلل، يوفر الأخير حلاً لمشاكل النفايات ولكنه مع ذلك يتطلب إنشاء نظام إدارة نفايات مناسب لهذا النوع من المنتجات. وبالتالي فإن تنظيم قطاع التسميد ضروري لضمان الاسترداد الأمثل لهذه العبوات القابلة للتحلل.

بالإضافة إلى قابليتها للتحلل البيولوجي، تتمتع البوليمرات الحيوية بخصائص أخرى مثيرة للاهتمام للتطبيقات في مجال التعبئة والتغليف. تقدم البوليمرات الحيوية وظائف التعبئة والتغليف الأخرى بفضل خصائصها الجوهرية.

يمكننا أن نذكر، على سبيل المثال، نفاذية بخار الماء المثيرة للاهتمام لتعبئة المنتجات الطازجة مثل الفواكه والخضروات.

جدول(III-3): تطبيقات البوليمرات الحيوية في التعبئة والتغليف

بوليمر	تطبيقاته
النشاء	منتجات النظافة، تغليف الاغشية الغذائية، أكياس البطاطا، ادوات المائدة التي يمكن التخلص منها، صواني الخضر والشبكة
السيليلوز	تغليف اغشية الطعام
PLA	الصواني والاواني، زجاجات الماء والحليب، تغليف الاغذية المتنوعة، الأكواب التي تستخدم مرة واحدة
PHA	تغليف مستحضرات التجميل

III-2-4-في مجال الصناعات الميكانيكية:

نشهد تطور مواد مركبة بيولوجية بخصائص محسنة. على سبيل المثال، يمكننا الاستشهاد بالمواد المركبة، استنادًا إلى PLA الممزوج بألياف التيلف ، لاستبدال ألواح أبواب السيارات ولوحات العدادات في أكريلونتريل بوتادين ستايرين (ABS). تتمتع المادة بميزة على البوليمرات التقليدية من حيث أنها أخف وزنا وأقوى وأكثر عازلة للصوت.

تستخدم البوليمرات القائمة على النشا كمادة مضافة في صناعة الإطارات. تؤدي إضافة حشوات البوليمر القائمة على النشا إلى مواد الإطارات إلى تقليل مقاومة التدحرج واستهلاك الوقود وانبعاثات غازات الاحتباس الحراري في نهاية المطاف.

III-2-5-في مجال الإلكترونيات:

تخطط شركة NEC لاستخدام نفس المركب من PLA لاستبدال الأجزاء الإلكترونية المصنوعة عادةً من ABS / PC. وبالمثل، أطلقت FUJITSU أول نموذج أولي لحالة الكمبيوتر المحمول. وذلك لتجنب تكاليف معالجة النفايات الإلكترونية والآثار البيئية.
عادةً ما تكون المشتقات المهجنة أو الفوسفورية التي تولد غازات ضارة أثناء حرقها وتطلق عناصر سامة للبيئة عندما يتم طمرها.

توجد أقراص مدمجة من نوع PLA في السوق، وتقترح شركة FUJITSU إطلاق بكرات غشاء PLA لتحل محل البوليسترين. ميزة المادة هي قوتها وقدرتها على الحفاظ على البعد الدقيق. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يوفر الحماية ضد الشحنات الكهروستاتيكية.

III-2-6-في مجال البناء:

يتم استخدام ألياف PLA للتنجيد وبلاط السجاد. توفر قابلية الاشتعال المنخفضة مقارنة بالألياف الاصطناعية التقليدية مزيدًا من الأمان للمباني والأشخاص في حالة نشوب حريق. خصائصه المضادة للبكتيريا والفطريات تمنع مشاكل الحساسية. الألياف مقاومة أيضًا للأشعة فوق البنفسجية، مما يمنع أيضًا الشيخوخة واصفرار أقمشة التنجيد مثل الستائر. تستخدم المركبات الحيوية أيضًا كعزل في البناء.

لنفس الخصائص، بالإضافة إلى لمعانها وخصائص التهوية، فإن ألياف PLA تحظى بتقدير خاص من قبل مصممي الأزياء ومصنعي الملابس الرياضية. يتمتع براحة الألياف الطبيعية وخصائص الألياف الاصطناعية. بالإضافة إلى ذلك، فهو مقاوم للرائحة.

ويمكن الاستشهاد بالبوليمرات الحيوية للتطبيقات "قصيرة العمر والتي يمكن التخلص منها" مثل الحفاضات وماسحات القطن ومنتجات النظافة النسائية.

الفصل الرابع :

بعض الاعمال البحثية والآفاق المستقبلية للبوليمرات الحيوية

IV-1- بعض الاعمال البحثية:

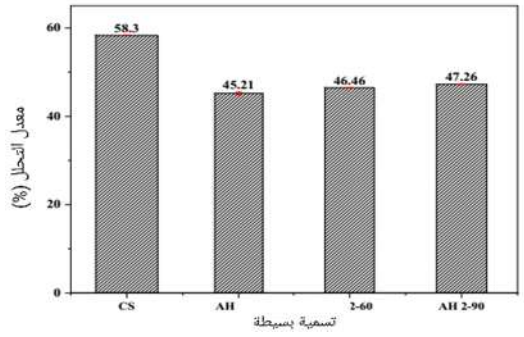
- **في مجال التغليف**

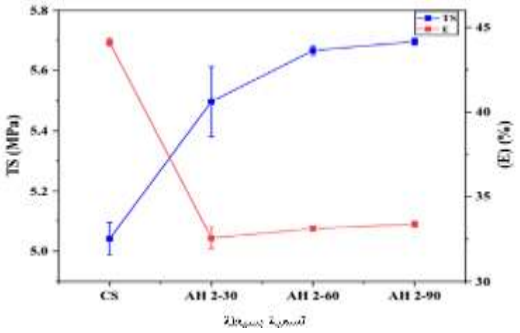
شهدت البوليمرات والمركبات الحيوية في السنوات الأخيرة زيادة قوية في مجال تغليف الأغذية. إن التعديلات المختلفة التي أدخلت على البوليمرات الأساسية المزودة بمصادر بيولوجية (البلاستيك، والترابط، والتعزيز، وما إلى ذلك) تجعل تنفيذها في شكل أشرطة سهلة وبسيطة. الادبيات العلمية غنية جدًا بالأعمال البحثية حول هذا المحور، و على سبيل المثال يمكننا ذكر بعض الاعمال المنشورة:

IV-1-1- العمل البحثي 1 لـ : S. M. Amaraweera et al. [36]

ترتكز هذه الدراسة على تحضير شريط حيوي من نشاء الكسافا (*Cassava*) من أجل استغلاله المحتمل كمنتج قابل للتحلل لتغليف الأغذية. يتكون البروتوكول التجريبي من استخراج نشا الكسافا (المنيهوت)، والتجفيف والغربلة، والمردود المتحصل عليه من النشاء هو 20٪. عرض النشاء لمحلول المائي من حمض الهيدروكلوريك (HCl) وتم تعديله باضافة محلول الصودا وغسله عدة مرات في النهاية بواسطة الماء المقطر. الخطوة الثانية هي تحضير أشرطة البوليمر الحيوي باستخدام طريقة الاذابة. يتم توزيع كمية (5٪ من الوزن) من النشاء الذي تم إعداده سابقًا على شكل مسحوق جاف في محلول مائي يحتوي على 30٪ جليسيرول في درجة حرارة الوسط مع الخلط لمدة 10 دقائق. يتعرض المحلول للخلط ثانية عند 80 درجة مئوية حتى تشكل المعلق الهلامي. يتم نزع الأشرطة من العلب الخاصة بعد التبخر لمدة 06 ساعات في درجة حرارة الوسط قبل وضعها في الفرن عند 65 درجة مئوية لمدة 5 ساعات.

وقد تحصل الباحثون على تحسينات في الخصائص الميكانيكية (الشكلIV-1) والقابلية للتحلل البيولوجي (الشكل IV-2) لأشرطة النشاء المعالجة بحمض الهيدروكلوريك (AH) مقارنة بأشرطة النشاء الخام (CS).





/

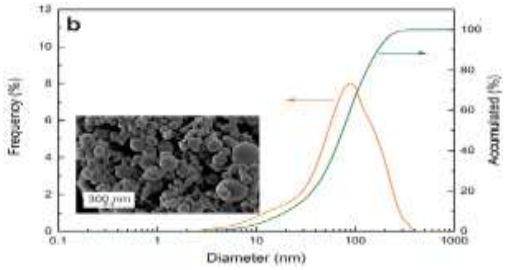
الشكل (IV-1): معدل التحلل الحيوي للأغشية الحيوية المختلفة **الشكل (IV-2):** قوة الشد Ts وقوة الشد E لأغشية حيوية مختلفة

IV-1-2- العمل البحثي 2: عمل لـ: O. V. López et al. [37]

تهدف هذه الدراسة للحصول على أشرطة نشطة قائمة على نشاء الذرة البلاستيكية الحرارية (TPS) وجزيئات النحاس المطلية بالسيليكا لتغليف المنتجات الغذائية. يتم إعداد الشريط من مخاليط من نشاء الذرة الأصلي الغليسيرول (35%) وجسيمات النحاس (0، 0.25، 0.5، 0.75، 1، 5%) أعدت. تم عرض الجسيمات لأول مرة بالنشاء لتحقيقها تشتت جيد بين كلا المساحيق. ثم الجليسيرول وتمت معالجة العينات في خلاط صغير. بعد تحسين شروط المعالجة للحصول على مادة بلاستيكية حرارية تتم معالجتها و إزالة المخاليط وتقليدها وتكييفها من الرطوبة النسبية (RH) من أجل تحسين إمكانية التصرف فيها. تم الحصول على RH من المحيط المكيف باستخدام الجليسيرين المائي تم الحصول على الأشرطة المركبة باستخدام مكبس هيدروليكي بتسمية TPS، TPS/CU حيث يتوافق مع تركيز جزيئات النحاس في المركب (الشكل IV-3).

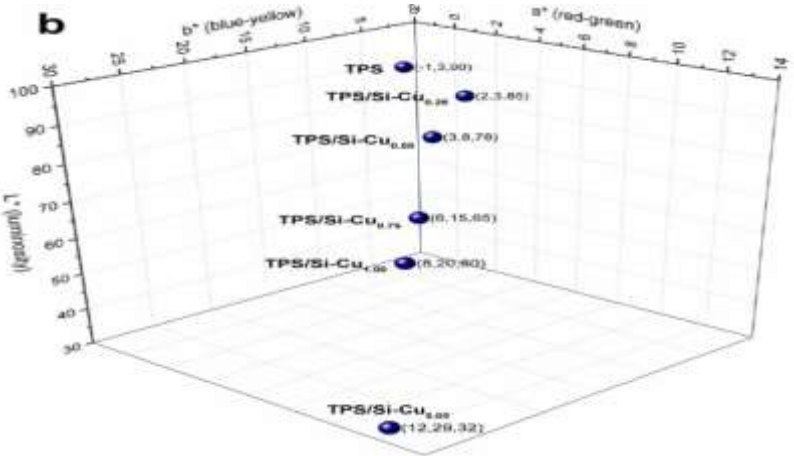
أظهرت النتائج توزيع السيليكا بشكل متجانس حول جزيئات النحاس المكونة لطلاء رقيق (الشكل IV-4).

وفي الأخير تم الحصول على المادة البلاستيكية الحرارية (TPS) في شكل جسيمات مطلية بالسيليكا.



الشكل(IV-3):ميكروغرافات SEM للاشرطة المركبة والميكروغرافاتSEM من جسيمات SI-CU .

الشكل(IV-4): توزيع حجم الجسيمات TPSالتي تحتوي على جزيئات SI-CU.



الشكل (IV-5): اللمعان (L*) ومعلمات الالوان (a* and b*)
لأغشية TPS المركبة التي تحتوي على جزيئات Si-Cu

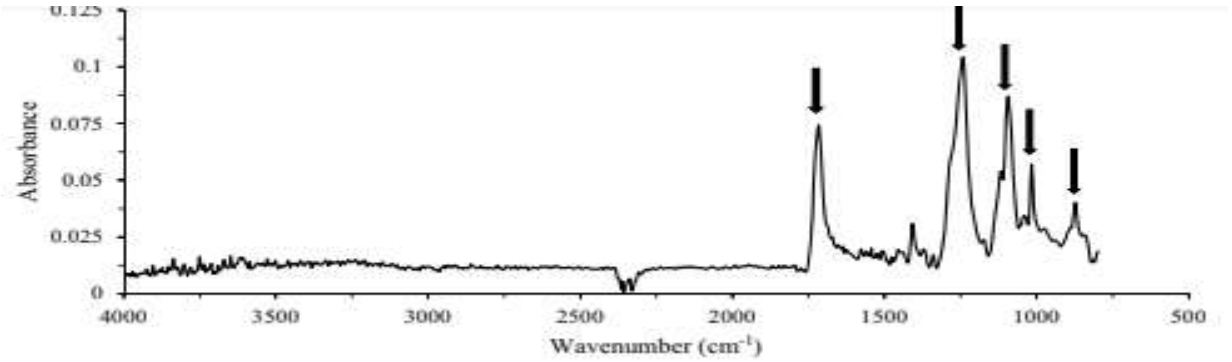
IV-1-3- العمل البحثي 3 لـ: C. Mc. Curdy et al. [38]

يتمثل هذا البحث العلمي في محاولة تقليل استخدام البوليمرات غير المتجددة وكان هناك زيادة في استخدام الألواح المغلفة حيوياً كبديل للألواح المطلية بالبوليمرات البترولية مثل PE و PET.

تم إجراء مسارات الختم باستخدام 45 ميكرومتر PE / PP flm مع طبقة مانعة للتسرب PE ، ختم PET 28 ميكرومتر flm و 55 flm ميكرومتر PLA مانع للتسرب.

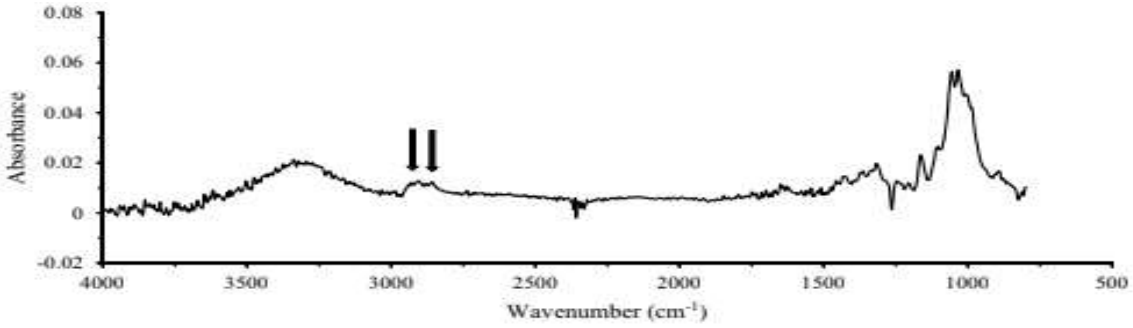
تم قياس المسعر التفاضلي (DSC) وتجارب FTIR. تم إجراء DSC باستخدام DSC Q100 (أدوات TA). تم كشف ما يقرب من 5 مجم من العينة من اللوح باستخدام مشرط وتم تسخينها من - 70 إلى 250 درجة مئوية بمعدل 10 درجات مئوية / دقيقة في النيتروجين. تم تصحيح جميع الأطياف الأساسية باستخدام برنامج Orig-inPro 7. لمسح المجهر الإلكتروني (SEM) .

كما أظهرت النتائج أن الألواح المطلية بـ PLA ختم جيدا و تحديد الطلاء بشكل إيجابي على الألواح المختلفة كما موضح في الشكلين (6-IV) و (7-IV).



الشكل (6-IV) : تحويل فوريه أطياف الأشعة تحت الحمراء (PET / FTIR: 350/40) و

(PET / 40/260)



الشكل (7-IV) : تحويل فوريه أطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR: 350/15 لوح / PE)

- **في المجال الطبي:**

شهدت البوليمرات والمركبات الحيوية نموا قويا في مجال الطب خلال السنوات الاخيرة، نذكر في ذلك أمثلة عن بعض الأعمال البحثية:

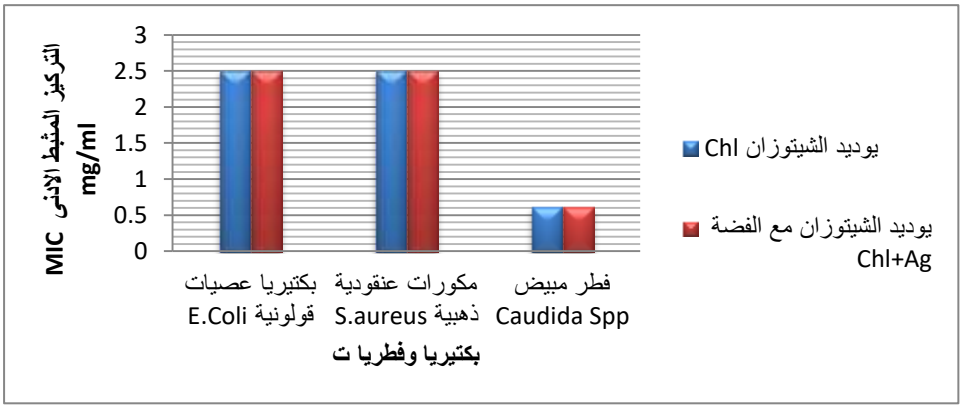
IV-4-1- العمل البحثي لـ: M. S. Anatoly et al. [39]

تم اقتراح فرضية امكانية الحصول على مستحضرات اليود لها قدة على اطلاق اليود بمعدلات بطيئة آمنة لاستخدامها كعوامل مضادة للبكتيريا، وقد كان الهدف من هذه الدراسة هو تطوير مركب اليود دون خسارة فعاليته حيث يصف هذا العمل طريقة بسيطة لتحضير مركب من اليود و الشيتوزان مناسب للاستخدام الطبي.

يتم الحصول على يوديد الشيتوزان باستخدام 300 كغ من الكيتوزان وحمض الهيدرويوديك $(Hl)_{aq}$ المركز، نتيجة هذا التفاعل هي محلول مصفر لزج (هلام).

تمت اضافة حمض الهيدرويوديك المركز الى عينة من 3 غ شيتوزان و 80 مل من الماء، كما يضاف الناتج السابق الى محلول يوديد الشيتوزان، ينتج عنه يوديد الفضة وتتم معالجته حتى الحصول على مواد مسامية شبيهة بالإسفنج، علما ان يوديد الفضة غير قابل للذوبان ويعطي محلول عكر.

بعد تقييم الفعالية المضادة للبكتيريا والفطريات لكل من يوديد الشيتوزان و يوديد الشيتوزان مع الفضة ، أظهرت النتائج أن جميع الانواع المختبرة حساسة لكل من المادتين المختبرتين (يوديد الشيتوزان Chl ويوديد الشيتوزان مع الفضة Chl+Ag) انهما أكثر فعالية ضد الفطريات ولا توجد فروق بينهما في النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات .



الشكل (IV-8) : النشاط المضاد للبكتيريا والفطريات من يوديد الشيتوزان ويوديد الشيتوزان مع الفضة

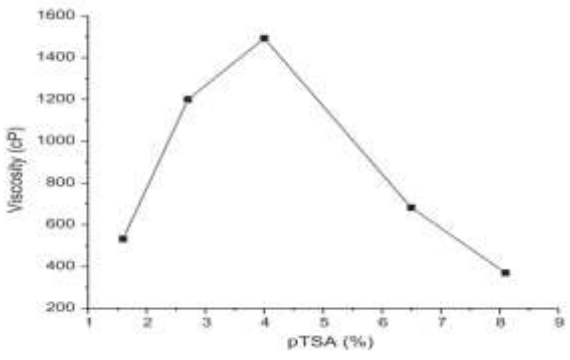
IV-1-5- العمل البحثي 5 لـ: S. Rizky et al. [40]

يتمثل العمل في محاولة استبدال المواد اللاصقة الاصطناعية (خيوط جراحة ، ضمدات جروح ،...) بمادة لاصقة مصنوعة من بوليمرين متوافقين حيويا و قابلان للتحلل (الجينات و الجيلاتين).

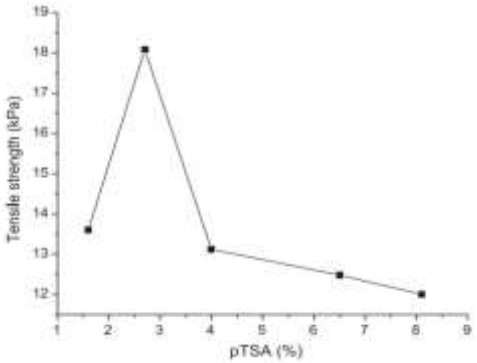
في المرحلة الأولى تم تحضير الجينات المتشابكة (AG-CL) و ذلك بإذابة 2 جم من ألجينات الصوديوم في 100 مل من الماءعند 50 درجة مئوية ثم تسخينها إلى 80 درجة مئوية ، بعد ذلك حضر محلول كبريتات الكالسيوم Calcium Sulfate Dihydrate(0.1 N) و ذلك بإذابة 0.86 جم من كبريتات الكالسيوم في 100 مل من الماء المقطر . تمت إضافة محلول كبريتات الكالسيوم إلى محلول الألجينات الذي وصل إلى 80 درجة مئوية . بعد الخلط و التسخين في درجة 80 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة ، بعد ذلك تم إضافة 50 مل من الإيثانول البارد 70 % إلى المحلول بحيث يتم ترسيب ألجينات المتشابكة (AG-CL) .

في المرحلة الثانية تم تصنيع المادة اللاصقة عن طريق إذابة 17 جم من الألجينات المتشابكة (AG-CL) في 80 مل من الماء المقطر عند 50 درجة مئوية . علاوة على ذلك تم إذابة 2.4 جم من حامض الستريك و 0.8 جم من محفز محلول ألجينات متشابك أثناء تسخينه ، ثم يضاف الجيلاتين بقدر 30 جم إلى الخليط بعد أن تصل درجته 80 درجة مئوية ، بعد مرور ساعة واحدة و في نفس درجة الحرارة (80 درجة مئوية) تم الحصول على المادة اللاصقة .

حسب الباحثين فإن النتائج المتحصل عليها تثبت تأثير ألجينات المتشابكة (AG-CL) على قوة التصاق المواد اللاصقة الحيوية حيث كانت المعلمات التي تم تقيمها هي اللزوجة و قوة الشد للمادة اللاصقة (الشكل IV-9) و (الشكلIV-10) .



الشكل (IV-9) : تأثير PTSA على لزوجة المادة اللاصقة الحيوية .



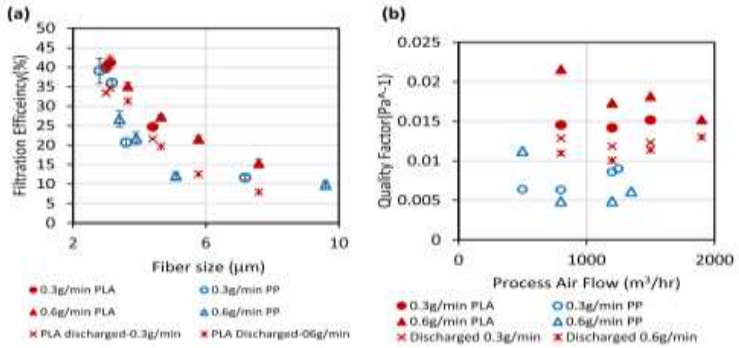
الشكل (IV-10) : تأثير PTSA على قوة شد المادة اللاصقة الحيوية

IV-1-6- العمل البحثي 6 لـ: M. Jafari et al. [41]

يتمثل هذا البحث العلمي في تحديد كيفية تأثير خصائص بوليمر PLA على عملية النفخ بالذوبان ، وأداء الترشيح . حيث بحثنا في قابلية المعالجة وتأثيرات معلمات المعالجة على هياكل PLA المنفوخة بالذوبان وأداء الترشيح في بيئة ذات صلة صناعية عن طريق استخدام راتينج PLA منخفض الوزن الجزيئي لنفخ الذوبان . حيث تمكنا من تصنيع وسائط النفخ الذائبة PLA بحيث زيادة معدل تدفق الهواء وتقليل الإنتاجية يقلل قطر الألياف من ذوبان PLA وايضا الترشيح لمنفخ الذوبان PLA أعلى من تلك الخاصة بصهر PP المنفوخ بمقاييس ليفية مماثلة. صلابة ذوبان PLA أقل من صلابة PP المنصهر. تحسين أداء الترشيح من خلال تحسين نفاذية الهواء.

تمت إنتاج كتلة البوليمر لكل فتحة فتحة القالب (0.3–0.6 جم دقيقة -1) وتدفق هواء المعالجة (800-1900 م 3 ساعة -1) بينما تم ضبط درجة حرارة القالب ودرجة حرارة المعالجة عند 270 ◦ C و 275 درجة مئوية على التوالي. درجات حرارة هواء المعالجة إلى 250 درجة مئوية و 255 درجة مئوية لتحقيق تكوين مستقر للألياف الذائبة وتجنب تكوين اللقطة المفرط وانكسار الألياف . قمنا بتجميع PP المصهور المنفوخ بأعلى معدل تدفق هواء ممكن . تم إنتاج المجموعة الأولى من الوسائط المنفوخة بالذوبان PP و PLA عند 15 سم DCD . تم الحفاظ على الوزن الأساسي لنبات الذوبان ثابتًا عند 40 جم م 2. لتحقيق هذا الوزن ، تم ضبط سرعات الحزام عند 10 م دقيقة لكل 0.3 جم في الدقيقة و 20 م دقيقة مقابل 0.6 جم دقيقة.

وجدنا صلابة ذوبان PLA أقل من تلك الناتجة عن ذوبان PP لأن صلابته العالية ودرجة حرارة انتقال الزجاج العالية تمنع الترابط المفرط بالألياف والألياف وانهيار الهياكل. تحسين أداء الترشيح بشكل فعال، وتعرض فتحات الذوبان PP و PLA سلوكًا مشابهًا في الشحن واستقرار الشحن.



الشكل (IV-11): مقارنة أداء الترشيح للذوبان متعدد الطبقات PLA و PP المنفوخ بأقطار مماثلة

(a) اختراق الجسيمات مقابل انخفاض الضغط ، (b) عامل الجودة

- **في المجال الإلكتروني:**

لوحظ في السنوات الاخيرة تطور كبير للبوليمرات والمركبات الحيوية في مجال الاكترونيات وبالاخص في تخزين الطاقة. ان التعديلات المختلفة التي تم إجرائها على البوليمرات الحيوية الأساسية (النشاء ، السيليلوز ...) تجعل تطبيقها سهلا و بسيطا ، نذكر في ذلك أمثلة عن بعض الأعمال البحثية .

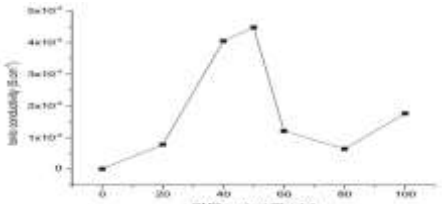
IV-1-7- العمل البحثي 7 لـ : L.NDRURU et al [42]

يتمثل هذا العمل البحثي في محاولة استبدال المحلول الإلكترو ليتي في البطاريات التجارية المصنوعة من الليثيوم بالبوليمر الحيوي المصنع من الجمع بين ميثيل سيليلوز التجاري Methylcellulose (MC) مع كربوكسي ميتيل سيليلوز Car- boxymethyl cellulose (CMC) كغشاء صلب .

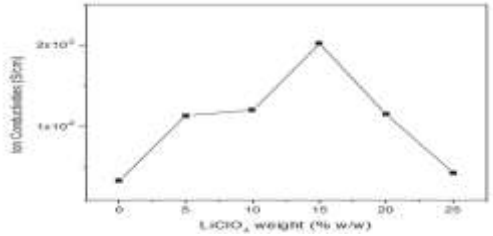
تتمثل المرحلة الأولى في صناعة هذه الأغشية بوضع 1 غ من MC في محلول 50) NaOH %) ليلة كاملة في درجة حرارة الوسط ، ثم تتم بعد ذلك إضافة 2 غ من MC إلى 10 مل من إيزوبروبانول (isopropanol) ، يوضع الخليط بعدها في ميكروويف في درجة 60 درجة مئوية و 100 واط في أزمنة مختلفة (10 ، 20 ، 30 ، 40 ، 50 ، 60 دقيقة) ، ثم تعدل و تغسل ثم تصفى و تجفف المادة المتحصل عليها بعد التفاعل، تتمثل المرحلة الثانية في تحضير المركب MC/CMC (غشاء عن طريق الإذابة في المحلول) ، حيث تم إضافة ملح الليثيوم ($LiClO_4$) للحصول على الخليط المثالي من MC/CMC، بعد التبخير في درجة الوسط لمدة 3 أو 4 أيام يتحصل على الخليط MC/CMC كناقل أيوني مع نسبة الوزن 50/50. حسب الباحثين فإن النتائج المتحصل عليها تثبت أن الغشاء المحضر MC/CMC له ناقلية أيونية ممتازة ، و مقاومة للشد و التمدد عن التمزق ، كما يبينه (الجدول IV-1) و (الشكل IV-12)، كما أثبتوا أن إضافة $LiCLO_4$ للغشاء يمكن من تحسين الناقلية الأيونية (الشكل IV-13) .

Comparison MC/CMC (50/50): $LiClO_4$ (% w/w)	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
100:0	41.29	10.92
95:5	14.57	13.62
90:10	11.02	17.33
85:15	10.45	12.78
80:20	9.39	12.51
75:25	6.07	12.12

الجدول (IV-1) : قوة الشد و التمدد عند التمزق



الشكل (IV-12) : الناقلية الأيونية للغشاء المركب



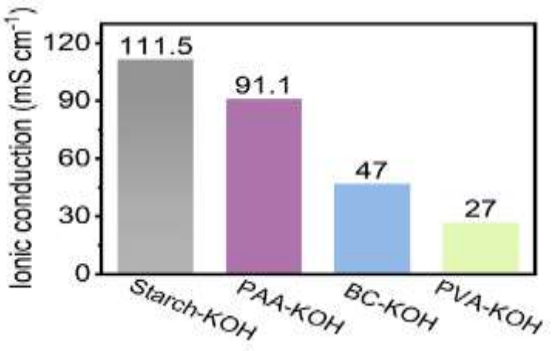
الشكل (IV-13) : الناقلية الأيونية للمركب MC/CMC بعد إضافة

IV-1-8- العمل البحثي 8 لـ : Y.Zuo et al. [43]

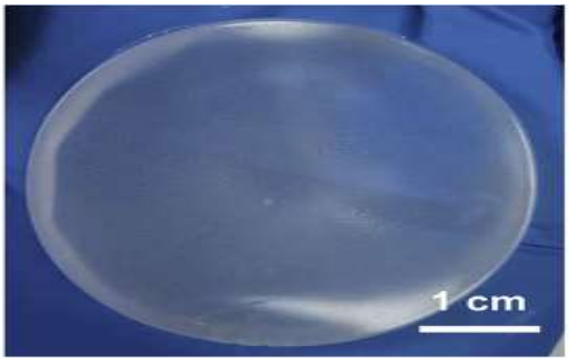
ارتكزت هذه الدراسة على تحضير المواد الهلامية من النشا من أجل استغلال استخدامه المحتمل كمنتج لبطاريات الزنك المرنة ذات الكثافة العالية للطاقة الهوائية و السلامة الجيدة و التكلفة المنخفضة .

يتكون البروتوكول التجريبي في المقام الأول من تحضير جل النشا من مسحوق القمح بطرق الطهي الشائعة ، حيث تمت إضافة 26 جم من الماء منزوع الأيونات تدريجيا إلى 50 جم من الدقيق ، و تم الحفاظ على التقليب عند درجة حرارة الغرفة ، ثم يعجن الخليط في عجينة و يترك ليرتاح لمدة 30 دقيقة . بعد ذلك تغمس العجينة في الماء الذي يغطي العجينة و تغسل ، تم شطف العجين بشكل متكرر حتى أصبح الماء صافيا ، بعد ذلك يرشح المحلول المحتوي على دقيق لإزالة الحبيبات و يترك لمدة 3 ساعات . بعد ذلك يتم ترسيب ملاط الدقيق و يتم سكب السائل الصافي العلوي للحصول على محلول نشا لزج . بعد تبخر محلول النشا لمدة 3 دقائق يتم الحصول على هلام النشا عند 100 درجة مئوية (الشكل IV-14).

لاحظ المؤلفون من النتائج التي تم الحصول عليها ، أن هلام النشا يظهر قدرة عالية في الاحتفاظ بالكهرباء و هذا ما أكده إجراء التوصيل الأيوني لمحلول إلكروليت جل النشا (الشكل IV-15) ، مما يلبي متطلبات الأجهزة الإلكترونية المرنة حيث يعرض جل النشا ملامح جهد تفريغ شحن غير معاقة بالإضافة للحفاظ على جهد الدائرة المفتوحة .



الشكل (IV-15) : الموصيلية الأيونية لشوارد هلام النشا و بعض شوارد الهلام المختلفة



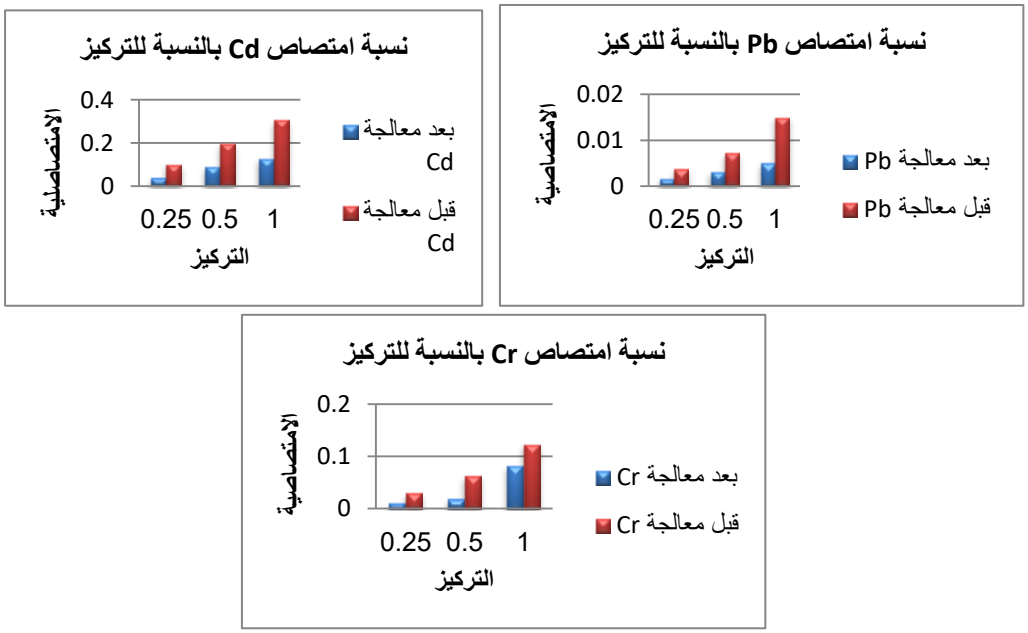
الشكل (IV-14) : صورة توضيحية لجل أو هلام النشا

- **في مجال معالجة المياه:**

IV-1-9- العمل البحثي لـ: حميد كاظم عباس وآخرون [44]

تم تحضير واستخدام بوليمر حيوي "حمض الالجينيك" نتيجة لقابليته على الارتباط بالأيونات الموجبة ولسهولة التخلص منه بعد الارتباط. يتم تحضير حمض الالجينيك من الجينات الصوديوم (10غ) مع 100 مل من خليط (30%ايثانول + 70% ماء) و5 مل من حمض الهيدروليك المركز (35%)، وينتج عن هذا التفاعل مادة صلبة ذات لون اصفر باهت وهو بوليمر حمض الالجينيك، وتحضير ثلاث تراكيز لكل عنصر (0.25PPM، 0.5PPM, 1PPM) وتعديل المحاليل على PH=5، وكذا تحضير عدة محاليل بتراكيز موحدة من أيونات العناصر الثقيلة المدروسة بحيث ثبت التركيز وتم تغيير الدالة الحمضية (PH).

أظهرت نتائج الباحثين فعالية البوليمر المحضر المعالج المستخدم من خلال سحبه لايونات العناصر الثلاث بدون استثناء .



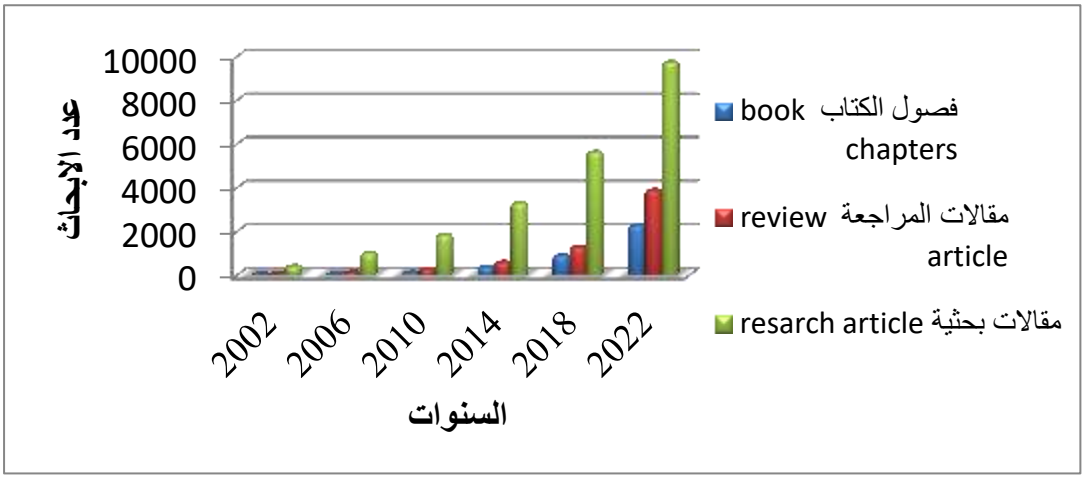
الشكل (IV-16): مقارنة بين تراكيز العناصر في المحاليل قبل المعالجة وبعدها

IV-2- الدراسة الإحصائية :

تم انجاز هذه الدراسة من خلال قاعدة البيانات "Science Direct" وفقا لبعض الكلمات المفتاحية ذات العلاقة مع دراستنا البيبليوغرافية المنجزة.

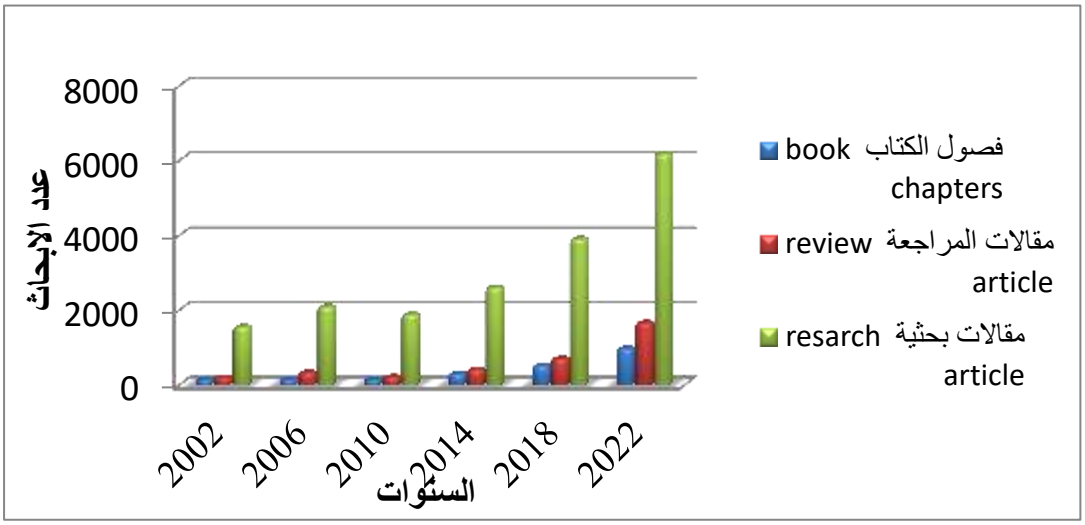
IV-2-1- الدراسة الإحصائية وفق نوع البوليمر الحيوي :

IV-2-1-1- الشيتوزان (Chitosan) :



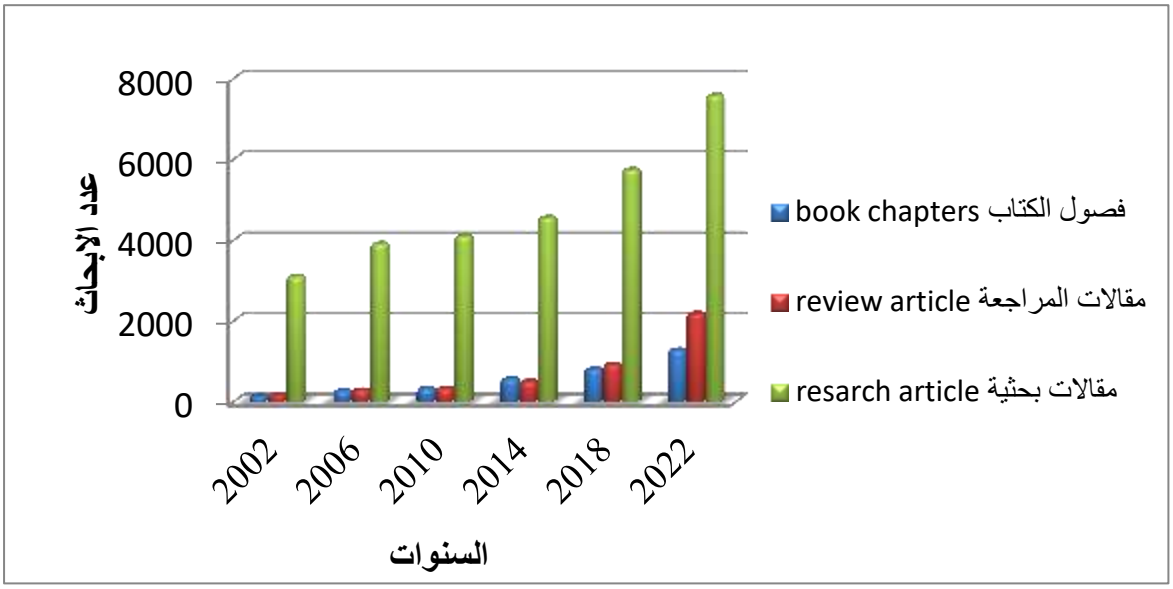
الشكل (IV-17): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية الشيتوزان خلال السنوات (2002-2022)

IV-2-1-2- عديد حمض اللبنيك (PLA) :



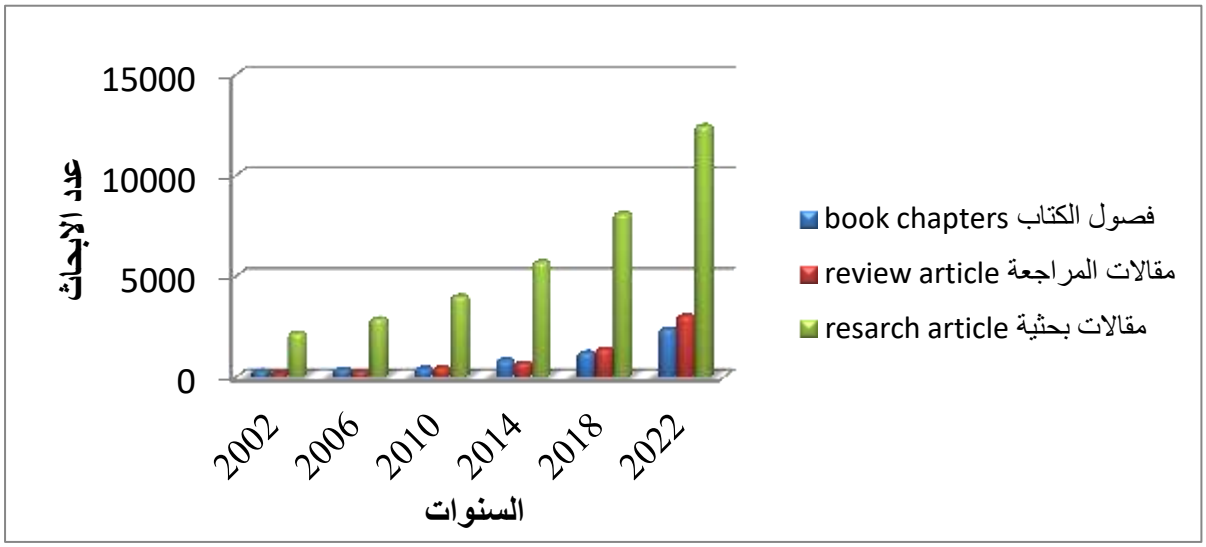
الشكل (IV-18): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية PLA خلال السنوات (2002-2022)

IV-2-1-3- الجيلاتين (Gelatin) :



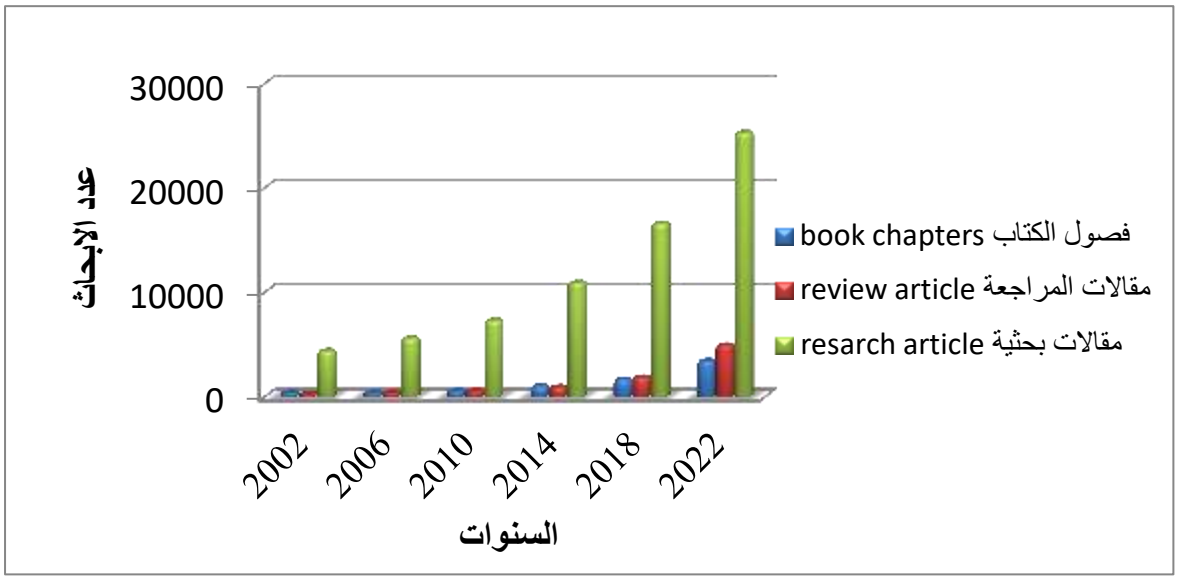
الشكل (IV-19): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية الجيلاتين خلال السنوات (2002-2022)

IV-2-1-4- النشاء (Starch) :



الشكل (IV-20): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية النشاء خلال السنوات (2002-2022)

IV-2-1-5- السيليلوز (Cellulose) :



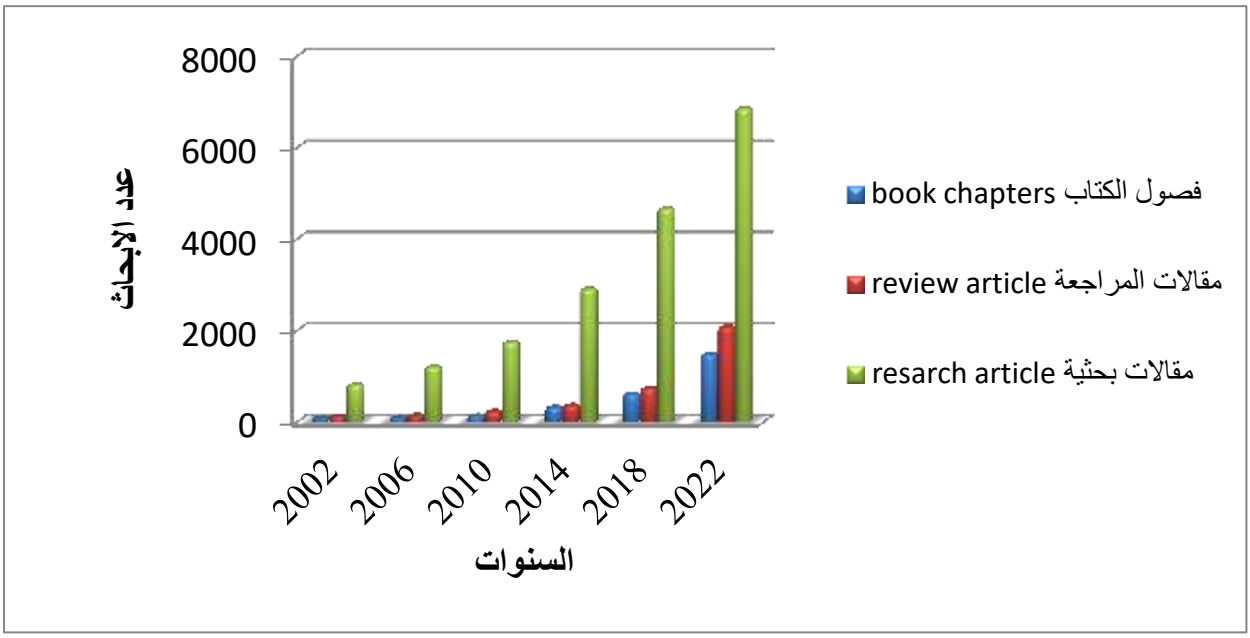
الشكل (IV-21): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية السيليلوز خلال السنوات (2002-2022)

وفقًا للأشكال البيانية المقدمة، تشهد البوليمرات الحيوية مستوى متزايدًا من الاهتمام والبحث في السنوات الأخيرة (الفترة الزمنية من 2002 إلى 2022) ، حيث يمكن ملاحظة زيادة متصاعدة في عدد المنشورات والأبحاث في مجال البوليمرات الحيوية (الشيتوزان، النشا، الجيلاتين، السيليلوز، و PLA) خلال السنوات الأخيرة خاصةً مع بداية سنة 2014 ،كما يلاحظ أن الأبحاث الخاصة بالسيليلوز هي الاكثر نشراً (أكثر من 15 ألف بحث سنة 2018) و هذا لعدة اعتبارات من بينها وفرة مصدر المادة الطبيعية و الخصائص المميزة لسيليلوز التي تمكنه من تنويع مجالات استخدامه كمدعم في مصفوفة البوليمرات الاصطناعية ومساعد لعملية التحلل الطبيعي، كما يُلاحظ أن هناك تنوعًا واسعًا في استخدامات البوليمرات الحيوية في شتى المجالات مثل الطب والصيدلة والزراعة والغذاء والبيئة.

تُعزى هذه الزيادة في عدد المنشورات إلى الخصائص المميزة للبوليمرات الحيوية وقدرتها على التحلل الحيوي والبيولوجي، بالإضافة إلى سلامتها وصداقتها للإنسان والبيئة. بالمقارنة مع البوليمرات الصناعية التقليدية المسببة للتلوث البيئي نظرا لصعوبة التخلص التام منها بعد الاستعمال .

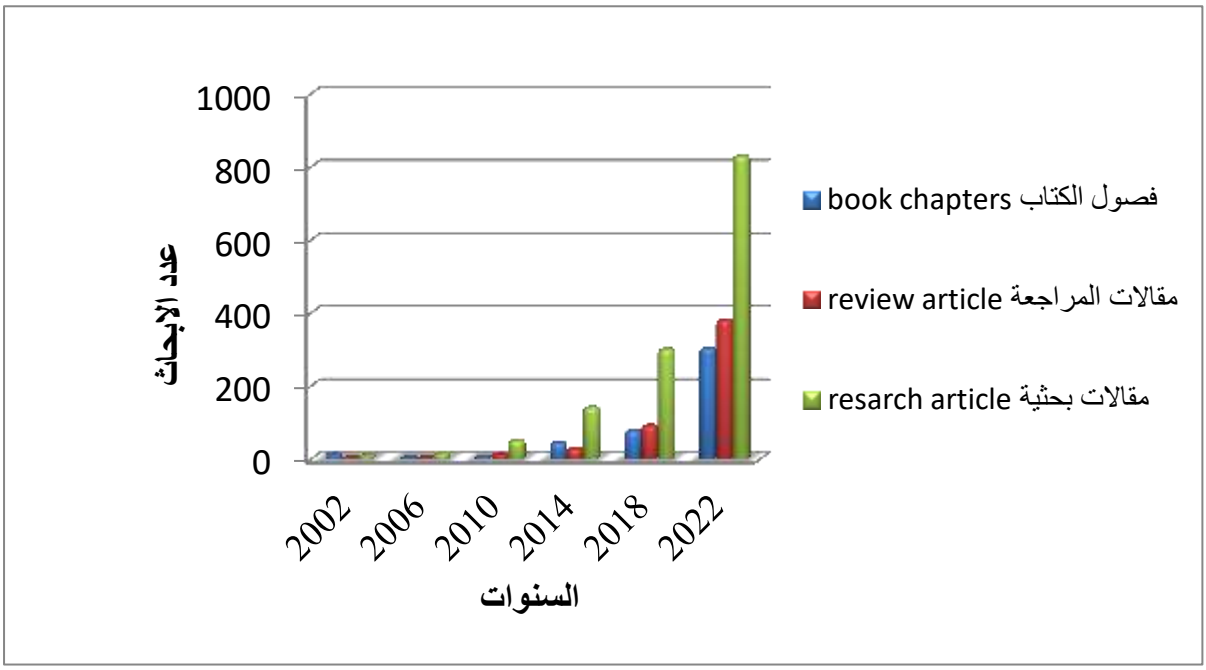
IV-2-2- الدراسة الاحصائية وفق الكلمات المفتاحية: Biopolymers – Bioplastics - Biocomposites

IV-2-2-1- البوليمرات الحيوية (Biopolymers) :



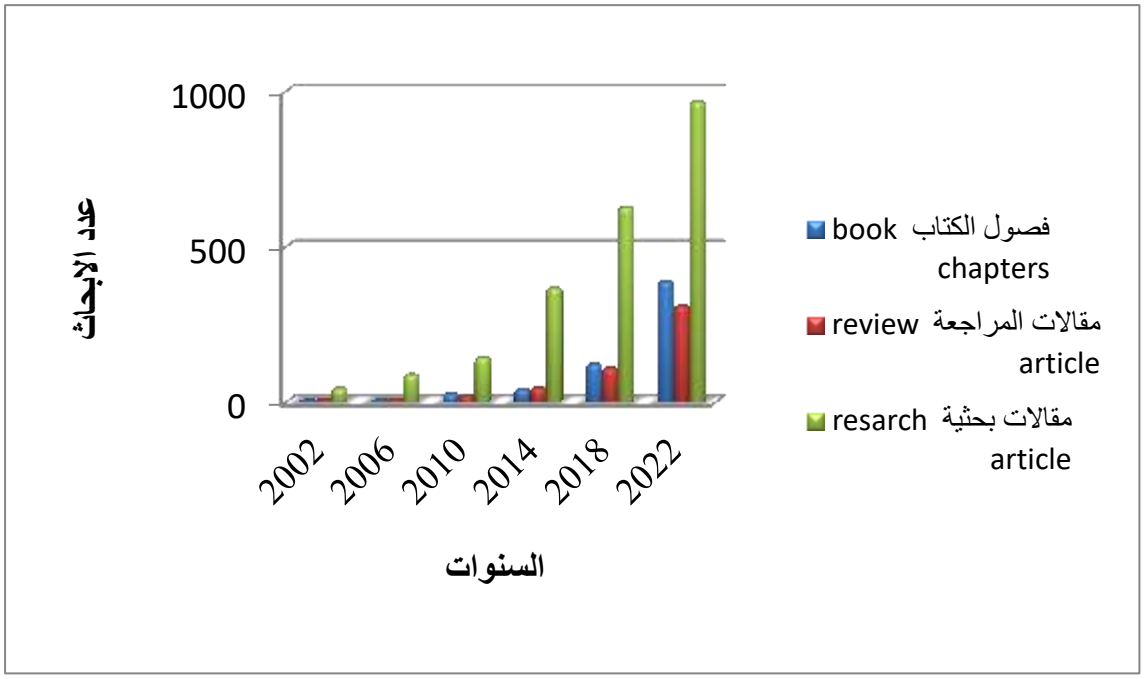
الشكل (IV-22): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية البوليمرات الحيوية خلال السنوات (2002-2022)

IV-2-2-2- البلاستيك الحيوي (Bioplastics) :



الشكل (IV-23): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية البلاستيك الحيوي خلال السنوات (2002-2022)

IV-2-2-3- المركبات الحيوية (Biocomposites) :



الشكل (IV-24): تطور عدد الابحاث وفق الكلمة المفتاحية المركبات الحيوية خلال السنوات (2002-2022)

يلاحظ وفقًا للأشكال البيانية المقدمة أن البحث و التطوير في مجال البوليمرات الحيوية و البلاستيك الحيوي و المركبات الحيوية قد أثمرت نتائج ملموسة في الفترة من عام 2002 إلى عام 2022 ، خاصة التقدم الواضح الذي طرأ في عام 2018 . حيث تطورت التقنيات و العمليات المستخدمة في إنتاج و تصنيع هذه المواد ، مما ساهم في زيادة استخدامها في مجموعة معينة من التطبيقات الصناعية ، بما في ذلك الصناعات الطبية ، التعبئة و التغليف ، البناء ....

علاوة على ذلك ، شهدت الدراسات البحثية في هذا المجال توسعا في فهم تأثيرات المواد الحيوية على البيئة و الاستدامة ، و تم التركيز على تحليل تأثيرات الاستخدام المستدام للبوليمرات الحيوية و البلاستيك الحيوي و المركبات الحيوية و تقييم فوائدها الاقتصادية و الاجتماعية .

المراجع:

[3] مالكوم .ب -ستيفنسن" -كيمياء البلمرة"، ترجمة د .قيس عبد الكريم، د .كاظم غياض اللامي، جامعة البصرة (1984).

[4] عمر بن عبدالله الهزازي – البوليميرات (د.ن) online: .https://drive.google.com/file/d/18AWilpGr6sgMsj2w6YhN6XxqNB6nUBN7/view

[5] م.بشرى حسني موسى، محاضرة كيمياء البوليمرات، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية1975.

[8] د.كوركيس عبد آدم ود.حسين عمي كاشف الغطاء" تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، كلية العلوم، جامعة البصرة1983 .

[9]ستريبيجيزوف، ديريفيتكايا، سلوتيمكس" مبادئ كيمياء البوليمرات" ، دار مير للنشر والطباعة، موسكو1972 .

[12] وائل غالب محمد و وليد محمد السعيطي .(2008). أسس الكيمياء العضوية Foundations of Organic Chemistry. بنغاري ليبيا: دار الكتب الوطنية

[14] رياض عبد الكريم- الكيمياء الصناعية-قسم علم الكيمياء 2018

[16] جمال الرفاعي و فارس السويلم – البوليميرات مطابع مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنيات 2011 ص 5.

[44] حميد كاظم عباس ، عقيل ابو طالب محمد منتهى نعمة ثويني. (2011). استخدام احد البوليمرات الحيوية لازالة بعض العناصر الثقيلة من الماء. *كلية التربية الاساسية ، المجلد 19 ، العدد 78* ، الصفحات 1-12.

[1] Billmeyer, F.W.Jr., “Text Book of polymer Science”, 2nd Edition, John Wiley and Sons Interscience, New York, (1971).

[2] Oikawa, M., Iga, K., Sanada, T., “Japanes J. Appl. Phys. “, 20(1), L51, (1981).

[6] :P.Combette, I.Ernoult, phisique des polyméres yome I : STRUCTURE, FABRICATION ET EMPLOI. Hermann (2005)

[7] *A. Boudet ; voyage au coeur des matières plastiques ; CNRS Edition 2003*

[10] La chimie des polymers, Support de Cours (Version PDF) Université Médicale Virtuelle Francophone 2009 -2010.

[11] G. W. Ehrenstein, F. Montagne, *Matériaux polymères, structure, propriétés et application*s, gherms, 2000.

[13] Niaouna Kis, M.(2019), Biopolymers: biocessing and products, Wiliam Andrew Publishing.

[15]: S.Ithri, L.Teklal, « caractérisation d'une géomembrane soudée utiliser pour l'etanchéité d'une station d'epuration des eaux usées», mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De TiziOuzou, Algérie (2016)

[17] Ghada E. A. A., Hala R. W., Abeer A. A., Mohamed E. H. A novel alginate–CMC gel beads for efficient covalent inulinase immobilization. Colloid Polym Sci, 295, 495–506 (2017)

[18] El Hadji Boubacar Ly. Thèse de doctorat «Nouveaux matériaux composites thermoformables a base de fibre de cellulose ». INP Grenoble. 2008.

[19] Haigler, C.H. and Weimer, P.J., "*Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose"*. 1991, New York. 704 p.

[20] Bastioli, C., "*Handbook of Biodegradable Polymers"*. 2005. 534 p.

[21] Avella M. , E.M.E., Immirzi B. , Malinconico M. , Faleigno L. , Paoliho L., "*Preparation of poly(ß-hydroxybutyrate)/poly(methyl methacrylate) blends by reactive blending and their characterization."* Macromolecules, chemical physics, 1998(199): p. 1901- 1907.

[22] Bewa, H., "*Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de synthèse II*, in *ADEME*". 2006.

[23] Smith, R. and Editor, "*Biodegradable Polymers for Industrial Applications"*. 2005. 531 p.

[24] Biopolymers : Applications and trends 2015 , مايكل نياوناكيس, Elsevier Inc .

[25] Aimesther Ojito Betancourt «Analyse, extraction et récupération de Poly-3-Hydroxybutyrate présent dans la biomasse », Université de Québec, Montréal. 2008.

[26] Club Bio-Plastique «Les bioplastiques d'origine végétale des produits renouvelables et biodégradables ». 2007.

[27] Nina Quelenis «Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation » Fiche Technique. 2008.

[28] Holy Rabetalika ; Michel Paquot ; Philippe Du Bois «Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », Service des matériaux polymères et composites, Université De Mons Hainant Belgique. 2006.

[29] S.Kalia, L. Avérous, Biopolymers: Biomedical and Environmental Application, Weiley-Scrivener, 2011.

[30] "The Basics: Polymer Definition and Properties "plastics. American chemistry.com, Retrieved 13-7-2018

[31] Holy Nadia Rabetafika, Michel Paquot& Philippe Dubois « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » Biotechnol. Agron. Soc. Environ.2006 10 (3), 185 – 196

[32] Polymers - Types, Classification, Properties, and Uses of Polymers", byjus, Retrieved 6/12/2021

[33] M.F.Maitz, "Applications of synthetic polymers in clinical medicine", sciencedirect, Retrieved 7/12/2021

[34] J Polym Sci B Polym Phys, "Biomedical Applications of Biodegradable Polymers", ncbi.nlm.nih, Retrieved 6/12/2021

[35] Polymer Applications in Agriculture ", bioline.org, Retrieved 7/12/2021

[36] S.M.Amaraweera et al, Preparation and characterization of biodegradable cassava starch thin films for potential food packaging applications, Original Research, 2021.

[37] Olivia V. Lopoz et al, Flexible thermoplastic starch films functionalized with copper particles for packaging of food products, Functional Composite Materials, 2020.

[38] Conor McCurdy et al, A Comparison of the Sealing, Forming and Moisture Vapour transmission properties of polylactic Acid (PLA), polyethene (PE) and polyethene terephalate (PET) Coated Boated for packaging Applications, 2022.

[39] M. S. Anatoly et al, EASILY OBTAINED IODINE AND SILVER-IODINE DOPED CHITOSAN FOR MEDICAL AND OTHER APPLICATIONS, Joural Pre-proof,2023.

[40] S.Rizky et al, Modification of bioadhesive based on crosslinked alginate and gelatin, Materials Today: Proccedings, 2023.

[41] Mehran Jafari et al, Fabrication of Poly(lactic acid) filter media via the meltblowing process and their filtration performances: A comparative study with polypropylene meltblown, Separation and purification Technology, 2021.

[42] L.NDRURU et al, Preparation and characterization of biopolymer blend electrolyte membranes based on derived cellulose for lithium-ion batteries separator, Indian Academy of Sciences, 2020.

[43] Yayo Zuo et al, Starch gel for flexible rechargeable zinc-air batteries, cell reborts physical science, 2022.

خاتمـــــة عامـــــة

خاتمة عامة :

من خلال الدراسة التي قمنا بها والتي هي عبارة عن بحث بيبلوغرافي حول مدى إمكانية استبدال البوليمرات الاصطناعية بالبوليمرات الحيوية في مختلف المجالات يمكننا استخلاص النقاط المدرجة التالية :

- رغم محدودية الخصائص الميكانيكية والحرارية والكيميائية للبوليمرات الحيوية الا انها أثبتت إمكانيات معتبرة في مختلف استعمالات الحياة اليومية.

- يمكن للبوليمرات الحيوية تعويض البوليمرات الاصطناعية في الكثير من المجالات كتغليف المواد الغذائية ، استعمالات طبية و معالجة المياه إضافة الى بعض الاستعمالات الصناعية الأخرى (تخزين الطاقة ، صناعة السيارات ..... الخ).

- من محاسن البوليمرات الحيوية انها ذات مصدر طبيعي و متجدد مما يجعلها مواد صديقة للبيئة عكس المواد المصنعة من المصادر الأحفورية.

- بناء على الدراسة الإحصائية التي قمنا بها في منصة النشر العلمي لاحظنا ان هناك تطور (تزايد متسارع) للأبحاث المنشورة في مجال البوليمرات الحيوية خاصة (النشاء ، السليلوز ، PLA.....).

الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى إظهار مختلف الخصائص والمزايا للبوليمرات الحيوية التي تجعل لها القدرة على أن تحل محل البوليمرات الاصطناعية، مع مراعاة التأثيرات البيئية وامكانية الاستخدام في العديد من المجالات .

أظهرت النتائج المتحصل عليها من خلال البحوث العلمية المكثفة فعالية البوليمرات الحيوية نتيجة قابليتها للتحلل الحيوي والمنشأ المتجدد. وقد لوحظ من خلال الدراسة الاحصائية أن هناك تزايد جد متسارع في السنوات الاخيرة (ابتداءا من 2014)في عدد المنشورات العلمية في هذا المجال.

الكلمات المفتاحية: بوليمرات حيوية – بوليمرات اصطناعية – تحلل حيوي – مواد مستدامة**.**

Abstract

This study aims to show the various properties and advantages of biopolymers that make them able to replace synthetic polymers, taking into account the environmental effects and the possibility of use in many fields.

The results obtained through extensive scientific research showed the effectiveness of biopolymers due to their biodegradability and renewable origin. It has been observed through the statistical study that there has been a very rapid increase in recent years (starting from 2014) in the number of scientific publications in this field.

Keywords: bio polymers, synthetic polymers, biodegradation, sustainable materials