

الكيمياء الصناعية

المرحلة الرابعة / قسم الكيمياء

اساتذة المادة :

د.مها عبد الوهاب يونس د.بسمة جعفر احمد

د.رويدة سمير سعيد د.مائدة حميد سليم

2024-2025

الكيمياء الصناعية المقدمة

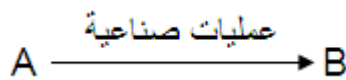
الكيمياء الصناعية :

هو فرع الكيمياء الذي يهتم باستخدام الطرق الصناعية المختلفة لإنتاج المواد المفيدة من خلال اجراء التفاعلات الكيماوية على المواد الخام لتحويلها الى مواد ذات استخدامات مختلفة ويسمى في بعض الاحيان بالصناعات الكيماوية حيث يتم تحويل المواد الأولية الخام مثل النفط والغاز الطبيعي والهواء والماء والمعادن والعناصر الاخرى بخاماتها الى مواد ذات استخدامات مفيدة قد يصل عددها اكثر من ٧٠ الف من المنتجات المختلفة.

استعمل الانسان على مر العصور المواد الكيماوية بصيغ متعددة وبطرق بدائية بسيطة الا ان البداية الحقيقية للصناعات الكيماوية بمختلف انواعها بدأت مع بداية الثورة الصناعية حيث تم انتاج حامض الكبريتيك بكميات تجارية عام ١٧٣٦ من قبل احد الصيادلة واستمر تطور الصناعات الكيماوية بعد ذلك ليصل الى مستويات متقدمة جدا لتشمل معظم الاحتياجات المدنية والعسكرية في حياة الانسان.

ومن اهم الدول التي كان لها دور اساسي في تطور الصناعات الكيماوية بعد المملكة المتحدة هما الولايات المتحدة والمانيا.

ان مادة الكيمياء الصناعية تختلف عن غيرها من المواد التي تدرس في فرع الكيمياء حيث تحتاج هذه المادة ومن اجل فهمها او دراستها الى معرفة واسعة في مجال الكيمياء اولا ثم الهندسة الكيماوية ومعلومات اقتصادية ضرورية بالاضافة لمعلومات احصائية وبيانات بيئية. وكمثال لتوضيح احد مفاهيم الكيمياء الصناعية وهو الصناعة التحويلية حيث نحتاج الى ماده اولية لتحويلها الى منتج جديد لاستخدامه في مجال معين ولو فرضنا ان المادة الأولية هي (A) ومن خلال اجراء عمليات صناعية مختلفة على هذه المادة نحصل على المنتج (B) تكون المعادلة كالاتي :



ان العمليات الصناعية قد تكون بخطوة واحدة او العديد من الخطوات ولمعرفة الجدوى الاقتصادية لهذه الصناعة يجب معرفة قيم كل من المادة الأولية وكلفة الانتاج وقيمة المادة المنتجة , يجب ان تكون قيمة المادة المنتجة اعلى من كل من المادة الأولية وكلفة الانتاج بغية معرفة ربحية الصناعة والمعادلة الاتية توضح ذلك:

$$R = B - (A + C)$$

حيث R هي الربحية و B هي قيمة المنتج (المادة المصنعة) و A (كلفة المادة الأولية و C كلفة الانتاج ولكي تكون هذه الصناعة مربحة وذات جدوى اقتصادية يجب ان تكون قيمة B اعلى من قيمة مجموع (A+C) وتعتمد الصناعات المختلفة على توفر المواد الأولية وسهولة الحصول عليها واسعارها الزهيدة.

تتوفر في العراق والوطن العربي الكثير من المواد الأولية الرخيصة لقيام الكثير من الصناعات التحويلية المهمة ومن اهم هذه المواد هو النفط والغاز الطبيعي والكبريت والفوسفات والسليكا

بالإضافة الى المحاصيل الزراعية التي يمكن استعمالها في الصناعات المختلفة مثل التمور، النباتات الزيتية، الزيتون، القطن، الكتان، زهرة الشمس، الذرة والحبوبالخ) وتعتبر الصناعات البتروكيمياوية من الصناعات المهمة في الوطن العربي حيث تعتبر المملكة العربية السعودية و بعض دول الخليج العربي وقطر والامارات من البلدان المنتجة للكثير من المواد التي تعتمد على النفط والغاز في انتاجها. تتوفر في العراق الكثير من المواد الاولية الرخيصة والتي اعتمدت لانتاج الكثير من المواد المفيدة فبالإضافة الى النفط وصناعاته المختلفة هناك السليكا لانتاج الزجاج والياق الزجاج وكذلك الفوسفات لانتاج الازمدة الكبريت لانتاج حامض الكبريتيك والتمور لانتاج الكحول وقد ازدهرت بعض الصناعات المذكورة اعلاه في النصف الثاني من القرن العشرين.

العمليات الصناعية الكيماوية:

ان عمليات التصنيع تشمل تغيير طبيعة المادة الاولية وتحويلها الى مادة يمكن استخدامها بطرق سهلة وبسيطة للحصول على الفائدة المطلوبة وقد تكون هذه العمليات فيزيائية او كيميائية ولكنها بصورة عامة تسمى العمليات الصناعية الكيماوية لان اغلبها يحتاج الى تغييرات كيميائية وفيما يلي بعض العمليات المعتادة في الصناعات الكيماوية :

١- الاستخلاص Extraction

هي عملية فصل مادة معينة من مزيج من المواد وتحويلها الى هيئتها النقية لاستعمالها في الصناعات المختلفة مثال ذلك استخلاص السكر من البنجر السكري (الشوندر).

٢- التقطير Distillation

وهي عملية تحويل المادة السائلة الى هيئة بخار يمرر على سطح بارد ليتكثف ثم يعود مكونا سائلا نقيا لاستخدامه في مختلف الاستخدامات الحياتية وتعتمد عملية التقطير على الفرق في درجة غليان المادة عن درجة غليان مذيبيها او المزيج الذي تكون احدي مكوناته. وهناك عدة انواع من عمليات التقطير منها:

(أ) التقطير البسيط Simple Distillation

وهي عملية التقطير تحت الضغط الجوي الاعتيادي حيث يوضع المزيج في دورق التقطير والذي يرتبط به مكثف يعمل على تحويل بخار السائل الى حالته السائلة ويجمع الناتج بعد ثبوت درجة غليان المادة ثم يستمر التسخين لحين ثبوت درجة الحرارة مرة ثانية فيتم جمع المادة الثانية وهكذا الى نهاية عملية التقطير.

(ب) التقطير تحت ضغط مخلخل Distillation Vacuumed

تجري عملية التقطير بهذا النوع تحت ضغط واطئ لفصل السوائل ذات درجات غليان عالية من خلال تقليل الضغط سوف تنخفض درجة غليان السائل فيتم تقطيرها وجمعها لاستعمالها لاجراض مختلفة وهناك تقنيات مختلفة لتقليل الضغط داخل منظومة التقطير.

(ج) التقطير البسيط لفصل مركب بسيط عن مكونات سائلة

حيث تستخدم هذه الطريقة لفصل مادة صلبة من مزيج مختلط معها من مكونات سائلة حيث تجري عملية التقطير البسيط للمواد السائلة تاركة المادة الصلبة التي يمكن جمعها بعد ذلك للاستفادة منها في الصناعات المختلفة.

(د) التقطير التجزيئي Fractionation Distillation

هو عملية فصل مخلوط إلى مكوناته (أجزائه) الأصلية باستخدام التجزئة، مثل فصل المركبات الكيميائية عند درجة غليانها عن طريق تسخينها إلى درجة حرارة تتبخر عندها المكونات. تستخدم هذه الطريقة لفصل مكونات النفط الخام بالاعتماد على الفرق في درجات غليانها وباستخدام عمود التجزئة (سيتم توضيحها في موضوع الصناعات النفطية لاحقا) .

(هـ) التقطير الاتلافي Distractive Distillation

وهي عملية كيميائية لتحليل المواد تحت ضغط عالي ودرجة حرارة عالية وبغياب الهواء وبوجود القليل من الاوكسجين او بعض العوامل المساعدة حيث يعمل كل من الحرارة العالية والضغط العالي على تفكيك مكونات المادة والحصول على مواد متطايرة تستخدم استخداما صناعيا مفيدا ومن الامثلة على هذا النوع من التقطير هو التقطير الاتلافي للفحم الحجري للحصول على الغاز الطبيعي والمستخدم كمصدر من مصادر الطاقة في بعض البلدان التي لا تمتلك مخزونا نفطيا مناسب .

مصطلحات صناعية كيميائية: Industrial chemical terms

١- درجة الحرارة Temperature

درجة حرارة وسط التفاعل هي مؤشر على كمية الطاقة الحرارية التي يخترنها ذلك الوسط وهناك العديد من الوحدات لقياس درجة الحرارة مثل الكلفن (K) و السيلزيوس (C).

٢- الضغط Pressure

تحتاج كثير من الصناعات الكيميائية الى ان تكون تحت ضغط معين للتحكم في سرعة التفاعل الكيميائي وابطس تعريف له هو الثقل المسلط على وحدة المساحة وله وحدتان رئيسيتان لقياسه هما وحدة بساي PSI وهي الباوند/انج مربع، الضغط الجوي Atmosphere حيث ان ضغط جوي واحد يعادل مقدار وزن ٧٦ سم زئبق على السنتيمتر المربع الواحد.

٣- سرعة التفاعل Rate of reaction

وهو الزمن اللازم لتحول جميع المواد الداخلة في التفاعل الى مواد منتوجة، ويقاس بوحدات قياس الزمن المعروفة.

٤- التوازن Equilibrium

تقل سرعة التفاعل وبشكل واضح في التفاعلات الرجوعية reversible وقد يتوقف فيها التفاعل تماما ولغرض زيادة سرعة التفاعل يتم استعمال بعض العوامل المؤثرة مثل درجة الحرارة والضغط والعامل المساعد .

٥- العوامل المساعدة Catalysis

تستعمل العوامل المساعدة لتسريع التفاعل الكيميائي وبتركيز محددة دون ان تدخل في عملية التفاعل مثل استخدام خامس اوكسيد الفناديوم عند انتاج حامض الكبريتيك بطريقة التماس .

٦- انتقال الحرارة Heat transfer

عندما يحدث انبعاث او امتصاص حراري اثناء العمليات الكيميائية يتطلب الحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة بتسهيل عملية انتقال الحرارة عبر الموائع او المواد الممزوجة في وسط التفاعل .

٧- السيطرة الكيميائية الموقعية Field chemical control

يتم اجراء الفحوصات والتحليلات اللازمة لكل مرحلة من مراحل التصنيع لغرض التأكد من سلامة اتمام تلك المراحل بالشكل المخطط له .

٨- طريقة الوجبة Batch process

تستعمل طريقة الوجبة في المصانع الصغيرة حيث يجري الانتاج بوجبة واحدة محددة او في التفاعلات التي تجري بصورة بطيئة او في التفاعلات التي تتطلب ظروف السلامة تصنيع كميات صغيرة محدودة في كل وجبة .

٩- الطريقة المستمرة Continuous process

تستعمل في قياسات طرق الانتاج الكبيرة وتخضع للسيطرة الآلية وتتميز هذه الطرائق عادة بانخفاض كلفة الإنتاج وثبات نوعية الإنتاج .

١٠- السحق Crushing

هي عملية تكسير المواد الأولية الداخلية في التفاعل لغرض الحصول على حجوم اقل وذلك لسهولة دخولها في التفاعل.

١١- الطحن Grinding

عملية تحطيم المواد المتفاعلة الصلبة وتحولها الى اجسام تقل اقطارها عن سنتيمتر واحد وتجري هذه العملية بعدة تقنيات منها الطواحين المطرقية والساحقات الدوارة والبكرات الساحقة .

الفصل الاول

البوليمرات Polymers

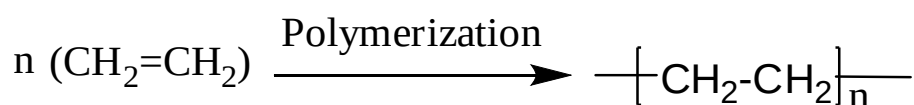
البوليمر: Polymer

ويسمى بالعربية (متعدد الاجزاء) اما كلمة Polymer فهي كلمة لاتينية تتكون من مقطعين الاول (Poly -) ويعني المتعدد والثاني (mer) ويعني الجزء وترجمتها الحرفية تكون متعدد الاجزاء الا انها تعني الاتي:

البوليمر هي المادة التي تتكون من اجزاء عديده قد تكون متشابهه او غير متشابهة تتكون بارتباطها بالواصر الكيميائية سلاسل من الجزيئات ليرتفع وزنها الجزيئي الى عدة الاف او ملايين لذلك قد يطلق مصطلح الجزيئة العملاقة macromolecule على البوليمرايضا.
اما المونيمر monomer فتعني الوحدة البنائية الصغيرة المتكررة في تركيب السلسلة البوليمرية.

عملية البلمرة Polymerization

هي عملية تحويل الوحدات البنائية monomers الى البوليمر من خلال تفاعلات كيميائية متنوعة تعتمد على طبيعة الوحدة البنائية للبوليمر: مثال : يتحول الاثلين ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) بتفاعل البلمرة الى البولي اثلين حيث n تمثل عدد جزيئات الاثلين في البوليمر:



درجة البلمرة Degree of polymerization ($\overline{DP}$) او ($\overline{X}_n$)

وهي عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليميرية وتعتمد على طول السلسلة البوليميرية ولكون اطوال هذه السلاسل غير متساوية لذلك فان درجة البلمرة تمثل معدل اعداد الوحدات البنائية المتكررة في السلسلة البوليميرية وعليه يجب تسميتها (معدل درجة البلمرة) لذلك تكتب

بهذه الطريقة ($\overline{DP}$) او ($\overline{X}_n$) يعتمد حساب الوزن الجزيئي للبوليمر على معدل درجة البلمرة

والوزن الجزيئي للوحدة البنائية المتكررة (المونمر) ويمكن التعبير عن الوزن الجزيئي كالاتي:
الوزن الجزيئي = معدل درجة البلمرة $\times$ الوزن الجزيئي للمونيمر

$$\overline{DP} = \frac{\text{Total of M.Wt. of the polymer}}{\text{M.Wt. of monomer}} = \overline{X}_n = \frac{M_n}{M_o}$$

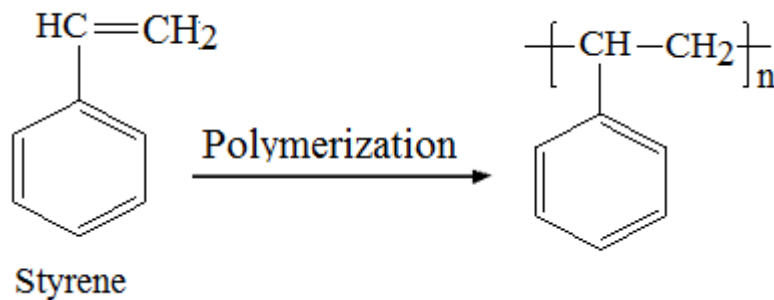
(M_n = M.Wt. of polymer , M_o = M.Wt. of monomer)

(يحسب الوزن الجزيئي للبوليمر عند زمن معين من التفاعل)

تتراوح قيم درجة البلمرة من وحدات قليلة الى درجات كبيرة تقترب من عشرة الاف او اكثر في بعض الحالات... مثال :

س/ماالوزن الجزيئي التقريبي للبولي ستايرين اذا كانت درجة البلمرة له تساوي (١٠٠ وحدة)؟
الحل:

تتحول جزيئة الستايرين الى البولي ستايرين وفق المعادلة:



$$\text{M.w. of } C_8H_8 = (12 \times 8) + (1 \times 8) = 104 \quad \longleftrightarrow \quad 104 = \text{الوزن الجزيئي للستايرين}$$

اذن الوزن الجزيئي للبولي ستايريرين يساوي : $100 \times 104 = 10400$

(سؤال) : اذا كان الوزن الجزيئي للبولي ستايرين عند زمن معين للتفاعل يساوي 20800 احسب معدل درجة البلمره لهذا البوليمر ؟؟

الجواب:

$$20800 = 104 \times X$$

$$X = 20800/104 = 200$$

تصنيف البوليمرات Classifications of polymers

هناك العديد من طرق تصنيف البوليمرات وذلك لكثرتها ويعتمد تصنيف البوليمرات على عدة اعتبارات يمكن تقسيم البوليمرات على اساسها لتكون على الاقسام التالية:

1- تصنيف البوليمرات حسب مصادرها :

وفيها تقسم البوليمرات الى الانواع الاتية:

(أ) البوليمرات الطبيعية (ب) البوليمرات المصنعة (ج) البوليمرات شبه المصنعة

(أ) البوليمرات الطبيعية: Natural Polymers

وهي المواد البوليمرية الموجودة في الطبيعة كمنتجات نباتية او حيوانية وفي بعض الاحيان تقسم الى :

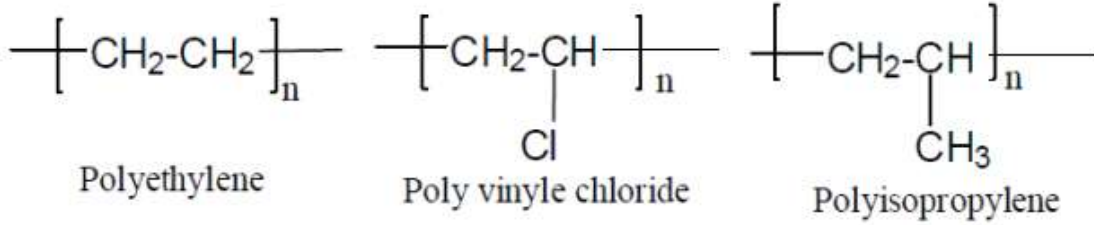
(١) البوليمرات النباتية المصدر و (٢) البوليمرات حيوانية المصدر

من الامثلة على النوع الاول : السليلوز, النشا, الصمغ العربي, القطن, المطاط الطبيعي والحريير الطبيعي

اما النوع الثاني فيشمل الصوف, الشعر, الجلد, والبروتينات.

(ب) البوليمرات المصنعة Synthetic polymers

وهي البوليمرات التي يتم تحضيرها او تصنيعها من مصادر طبيعية اخرى غير الحيوان او النبات او من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الجزء الاكبر من البوليمرات ومن الامثلة عليها البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي , والالياف الصناعية والبولي اثلين وبعض الراتنجات المصنعه والاصباغ... الخ



(ج) البوليمرات شبه المصنعة Semisynthetic Polymers

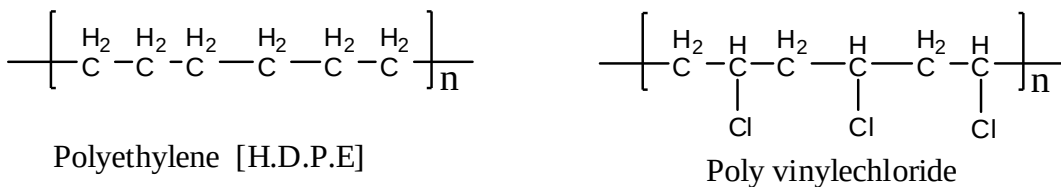
وهي البوليمرات التي تصنع من مصادرها النباتية ومن امثلتها هي الرايون والحريير الصناعي والورق.

2- تصنيف البوليمرات حسب شكل السلاسل البوليمرية:

ان ارتباط الوحدات البنائية في البوليمرات يعتمد على طبيعة هذه الوحدات وعلى طريقة ارتباطها وكذلك وجود او عدم وجود مجاميع فعالة في التركيب الكيميائي لهذه الوحدات وكما بينا سابقا ان البوليمرات تكون بشكل سلاسل تختلف عن الجزيئات واطئة الوزن مثل البنزين والتولوين او الهكسان او اي مركب عضوي اخر. وعليه تصنف البوليمرات بحسب هذه الصفة الى:

(أ) البوليمرات الخطية Liner Polymers

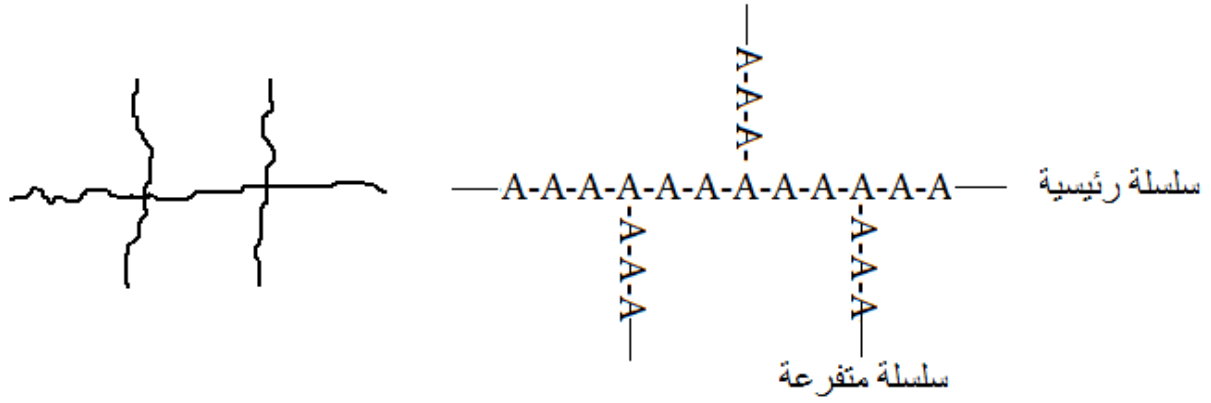
حيث ترتبط كل وحده بنائية مع الاخرى بشكل خط مستقيم مثال ذلك بولي اثلين عالي الكثافة وبولي كلوريد الفاينيل (PVC).



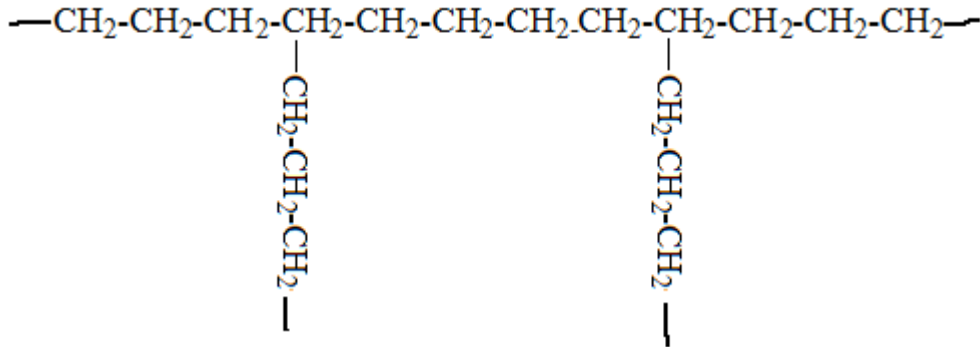
ويمكن تمثيلها بالشكل: -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

(ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

وهي البوليمرات التي تكون سلسلتها الرئيسية بشكل مستقيم تتفرع منه سلاسل أخرى باطوال مختلفة وتسمى السلسلة بالعمود الفقري للبوليمر Back bone والشكل التالي يمثل ذلك

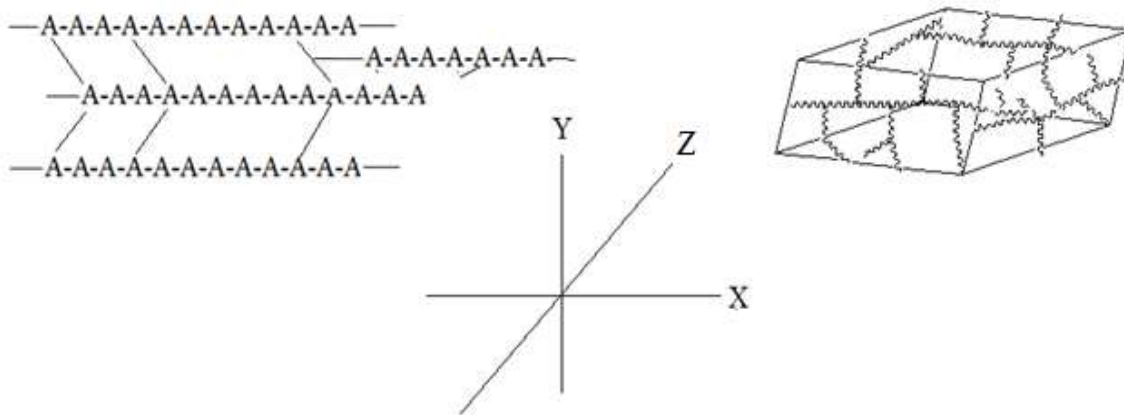


ومثال ذلك بولي اثيلين واطيء الكثافة:



(ج) البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers

وهي البوليمرات ذات ابعاد ثلاثية في السلاسل الطويلة تتصل مع بعض باواصر كيميائية لتشكل هيئة فراغية بشكل شبكة ويمكن تمثيلها بالشكل الاتي:



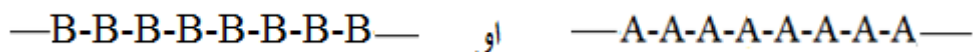
ومثال ذلك ما يحدث في راتنج الفينول فورمالديهايد.

3- تصنيف البوليمرات حسب نوع المونيمرات في السلسلة البوليمرية :

يعتمد هذا التصنيف على نوعية الوحدات البنائية المكونة للبوليمر اذا كانت متشابهة او مختلفة ويكون التقسيم كالآتي :

(أ) البوليمرات المتجانسة HomoPolymers

حيث تتكون هذه البوليمرات من وحدات بنائية متشابهة كالبولي اثيلين او البولي ستايرين ويمكن تمثيلها بالترتيب :

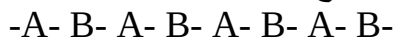


(ب) البوليمرات غير المتجانسة Hetropolymers

وفيها تتألف السلاسل البوليمرية من وحدات بنائية غير متشابهة اي من نوعين او اكثر من المونيمرات وتسمى ايضا بالبوليمرات المشتركة Copolymers وهي انواع:

(١)- بوليمر مشترك متناوب Alternated copolymer

حيث تترتب المونيمرات بالتناوب مع بعضها البعض :



(٢)- بوليمر مشترك عشوائي Random copolymers

حيث لا يوجد ترتيب معين لارتباط المونيمرات مع بعضها اي يكون الترتيب عشوائيا كما في ماياتي :



(٣)- بوليمر مشترك قالبى Block copolymer

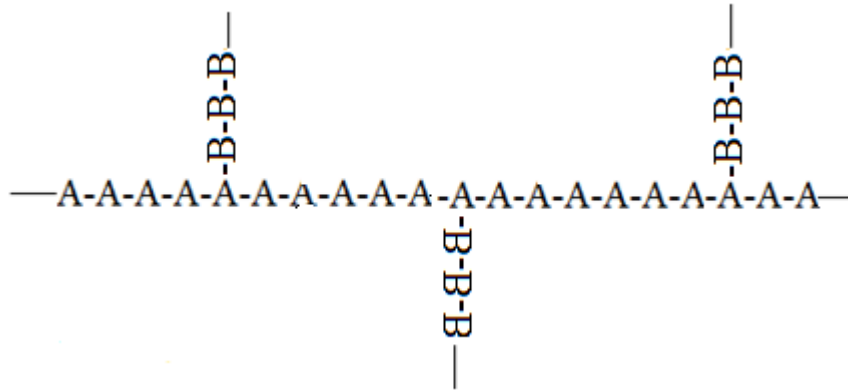
حيث تشكل الوحدات البنائية المتشابهة مجموعات مرتبة تشبه القالب وكما موضح فيما يلي:

منتظم -A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-

غير منتظم -A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-B-B-A-A-

(٤) بوليمر مشترك مطعم Graft copolymers

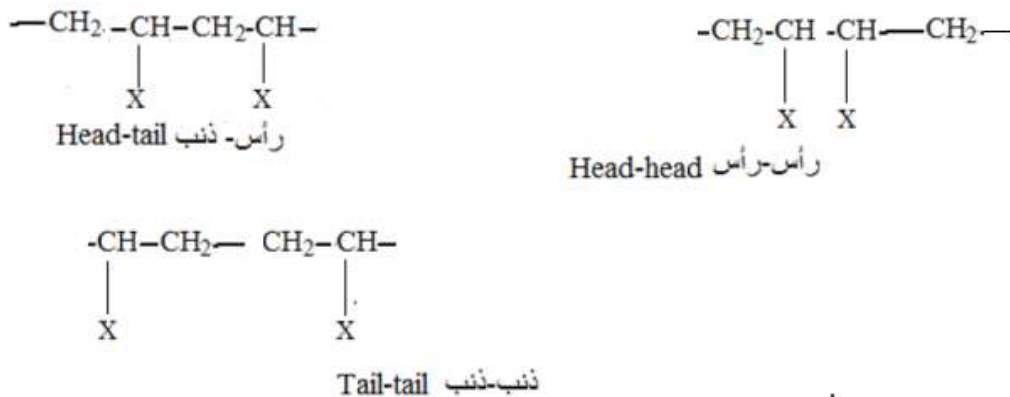
حيث يتكون هذا البوليمر من سلسلة رئيسية متجانسة لمونيمر متشابه اما السلاسل الفرعية فتكون من مونمرات مختلفة وكما في ادناه:



4- تصنيف البوليمرات حسب الترتيب الفراغى للوحدات البنائية

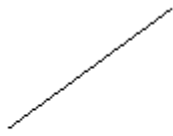
تتشكل السلاسل البوليمرية فراغيا بهيئات واشكال مختلفة متأثرة بعوامل عديدة اهمها المجاميع الفعالة الموجودة ضمن التركيب الكيماوي للوحدات البنائية ويمكن تقسيمها كما ياتي :-

أ- حسب طريقة ارتباط الوحدات البنائية مع بعضها في السلسلة البوليمرية حيث ترتبط الوحدات البنائية مع بعضها فراغيا بطرق مختلفة وتسمى بموجبها التسميات الاتية:



ب- حسب الشكل الفراغى للسلسلة البوليمرية

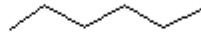
تأخذ السلاسل البوليمرية اشكال مختلفة بسبب قوى التجاذب والتنافر الموجودة في التركيب الكيماوي للوحدات البنائية والاشكال التي قد تأخذها السلاسل البوليمرية وهي (خطية وحلزونية ومتعرجة وملققة)



خطية liner



حلزونية Helical



متعرجة Zigzag



ملتفة Coiled

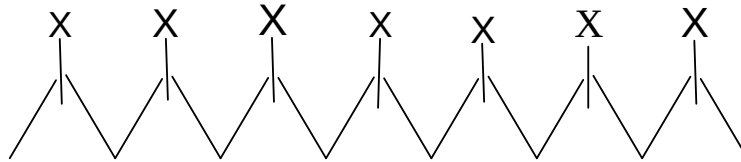
ج- حسب التوزيع الفراغي للمجاميع الفعالة

تتوزع المجاميع الفعالة على السلسلة البوليمرية بثلاث هيئات فراغية وتسمى هذه العملية (tacticity)

والهيئات الثلاث هي :

(١) Isotactic

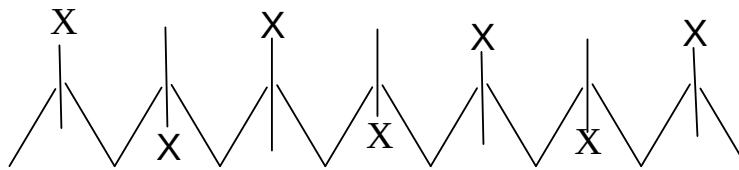
عندما تتوزع المجاميع الفعالة بشكل متناظر على سلسلة البوليمر



Isotactic

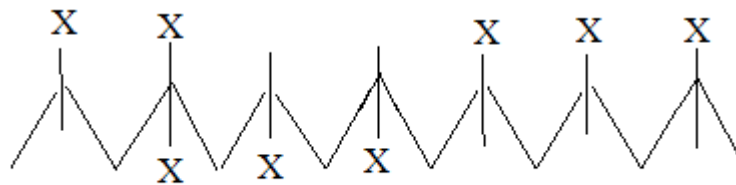
(٢) Syndiotactic

وفيه يكون التوزيع بطريقة متناوبة :



Syndiotactic

(٣) A tactic : عندما يكون التوزيع الفراغي للمجاميع الفعالة عشوائيا على سلسلة البوليمر :



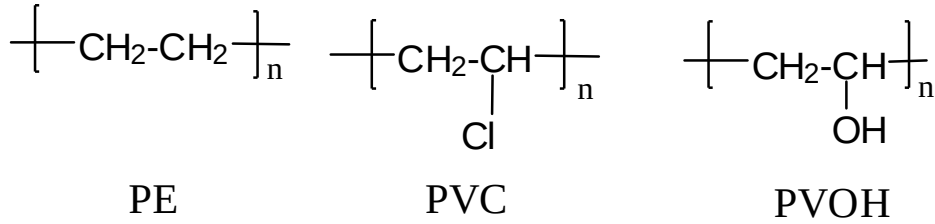
Atactic

5- حسب التركيب الكيميائي للوحدات البنائية:

حيث تقسم البوليمرات حسب التركيب الكيميائي لسلاسل البوليمر الرئيسية من حيث كونها ذات تركيب عضوي او غير عضوي كما يلي:

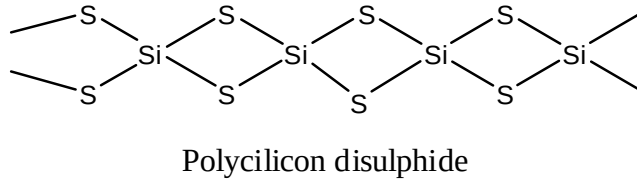
أ- بوليمرات عضوية

حيث تتكون السلاسل البوليمرية من وحدات بنائية ذات تركيب عضوي (تحتوي اساسا على الكربون والهيدروجين) مثال ذلك البولي اثلين، بولي بروبيلين، بولي كلوريد الفينيل (PVC) وبولي فاينيل الكحول (PVOH) الخ



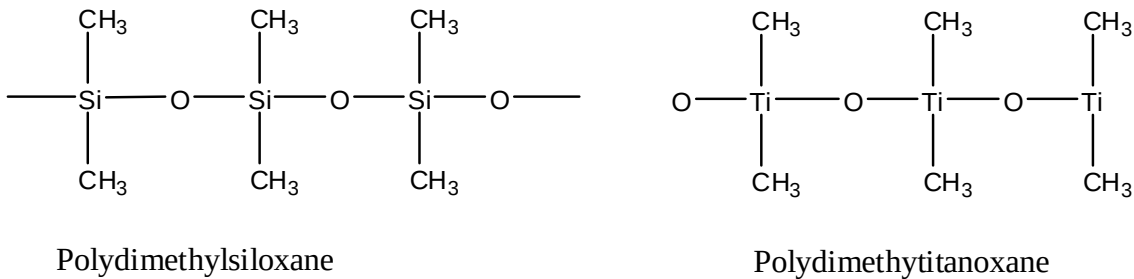
ب- بوليمرات غير عضوية:

وفيها يكون التركيب الكيميائي للوحدات البنائية لسلاسل البوليمر غير محتوي على عناصر الكربون والهيدروجين ومثال ذلك البولي سليكون ثنائي الكبريت:



ج- بوليمرات عضوية - غير عضوية:

وتتكون وحداتها البنائية من جزيئات عضوية واخرى غير عضوية كما في المثال التالي :



6- التصنيف التكنولوجي للبوليمرات:

تصنف البوليمرات حسب تأثيرها بدرجات الحرارة والتي تعتبر مقياسا مهما لاستخدام البوليمرات المختلفة وخاصة التكنولوجية منها حيث تقسم الى قسمين رئيسيين هما:

أ- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplast

تتميز هذه البوليمرات بقابليتها المطاوعة للحرارة حيث يمكن السيطرة على تشكيلها بهيئات مختلفة عند تعرضها لمدى معين من درجات الحرارة اي تتمدد عند تسخينها ثم تعود الى هيئتها الاصلية عند التبريد وقد يعود السبب في ذلك الى كونها خطية او قليلة التفرع ومثال ذلك البولي اثيلين.

ب- البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermoset

وهي البوليمرات التي لاتتأثر بالحرارة بنفس الطريقة للنوع الاول بل تتصلب بالحرارة وعند تبريدها تبقى على حالتها المتصلبة بسبب تشابك سلاسلها البوليمرية مما يجعلها غير ذائبة وغير قابلة للانصهار وريئة التوصيل للحرارة لذلك تستخدم كمواد عازلة للحرارة والكهربائية ومن امثلتها الرتنجات الفينولية والامينية والبولي استرات.

ج- البوليمرات المطاطية Elastomers

تمتاز هذه البوليمرات بقابليتها على الاستطالة والتمدد والتقلص وتمتاز بليونتها العالية والمرونة المميزة وذلك بسبب احتوائها على سلاسل بوليمرية طويلة تتكون من جزيئات مرنة (وحدات بنائية مرنة) من امثلتها المطاط الطبيعي والصناعي.

د- الالياف Fibers

تمتاز باحتوائها على سلاسل خطية عالية الترتيب وتحتوي على مجاميع قطبية مقاومة للحرارة وذات صفات ميكانيكية جيدة من امثلتها الياف السليلوز والنايلون والياف الاكريليك .

تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

توجد أنواع مختلفة من التسمية للبوليمرات مستخدمة في الوقت الحاضر، أنواع منها مألوفة على النطاق التجاري والأخرى في مجال العلوم الصرفة. وسنتكلم فيما يلي عن الطرق المختلفة لتسمية البوليمرات:

أولاً: التسمية المبنية على مصادر البوليمرات: Nomenclature Based on Sources

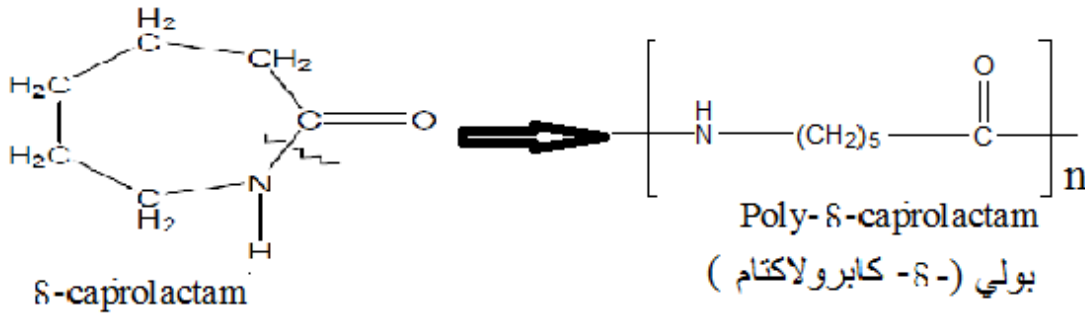
تعتبر تسمية البوليمرات نسبة إلى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد. تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي (Poly -) قبل الاسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر. فالبوليمرات المحضرة من الإيثيلين وبروبيلين وستيرين وبيوتاديين، تسمى بالبولي إيثيلين وبولي بروبيلين وبولي ستيرين وبولي بيوتاديين على التوالي.

مع ملاحظة وضع اسم المونومر بين قوسين إذا كان اسماً مركباً (مكون من أكثر من مقطع واحد) أو معقداً لتفادي الارتباك الذي قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات

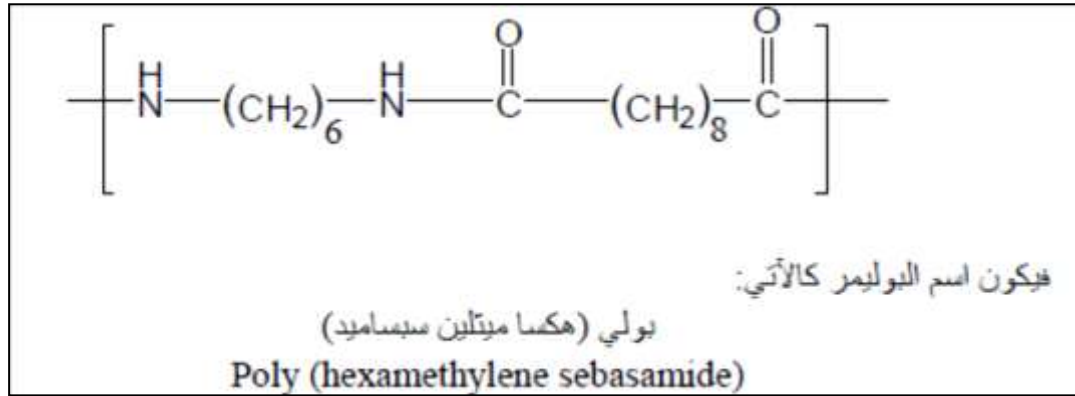
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	بولي (ستايرين) Poly styrene
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	بولي (ألفا ميثيل ستايرين) Poly (alpha -methylstyrene)
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n$	بولي (كحول الفينيل) Poly (Vinyl alcohol)

امثلة :

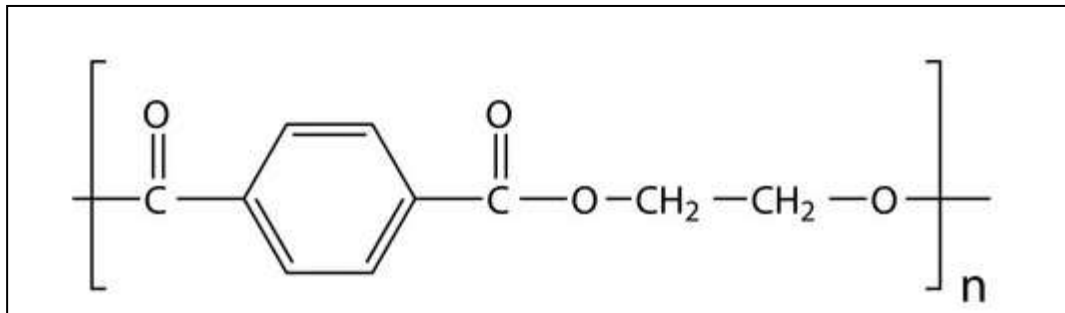
البوليمر المحضر من مونيمر واحد وهو الكابرولاكتام



البوليمر المحضر من هكسا ميثيلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine) وحامض السباسيك (Sebacic acid)



البوليمر المحضر من إيثيلين الكلايكول وحامض التيرفثاليك



بولي (تيرفثالات الاثيلين)

تسمية الكوبوليمرات: Nomenclature of Copolymers

١- تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً: Nomenclature of Random Copolymer
تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع (Co) فمثلاً يسمى الكوبوليمر المتكون من الستيرين والبيوتاديين كما يأتي:

بولي ستايرين - مشترك - بيوتاديين Poly (styrene - co - butadiene)

ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين كما يأتي:
بولي (ميثيل ميثا أكريلات) – مشترك – ستيرين
Poly (methyl Methacrylate) – co – styrene

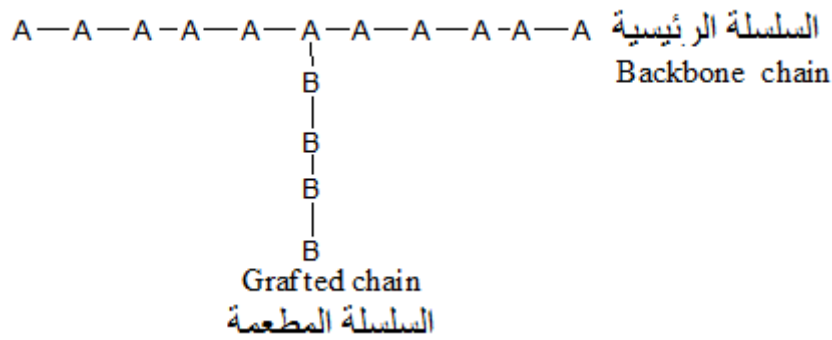
ويمكن تسمية البوليمر المتكون من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة، فمثلاً عند تسمية الكوبوليمر المتكون من الستايرين والبيوتاديين والأكريلونتريل المعروف تجارياً بمطاط ABS، كما يأتي:

بولي (ستايرين – مشترك – بيوتاديين – مشترك – اكريلونتريل)
Poly (styrene – co – butadiene – co – acrylonitrile)

٢- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة: Nomenclature of Alternating Copolymer
تسمية الكوبوليمرات المتناوبة التي تتناوب فيها المونومرات في السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع الكوبوليمرات العشوائية عدا استبدال المقطع (-co-) بالمقطع (alt) من المصطلح (alternative) والذي يعني (متناوب) وتسمى هذه الطريقة بطريقة (كريسا cerasa) فمثلاً يمكن تسمية الكوبوليمر المتكون من الإيثيلين وأول أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية كما يأتي :

بولي (إيثيلين – متناوب – أول أكسيد الكربون)
Poly (ethylene – alt – carbonmonoxide)

٣- تسمية الكوبوليمرات المطعمة: Nomenclature of Grafted Copolymers
في الكوبوليمر المطعم الذي يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والأخرون يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه:

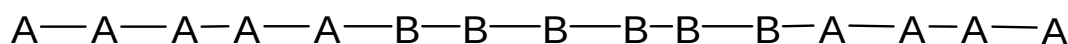


عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (co) بالحرف (g) وهو أول حرف من الكلمة (graft) التي تعني (مطعم) كما في المثال الآتي:

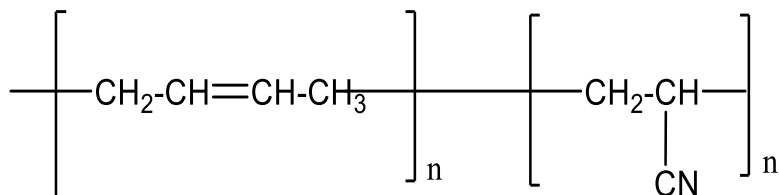
بولي (ستايرين – مطعم – أكريلونتريل) Poly (styrene–g–acrylonitrile)

٤- تسمية الكوبوليمرات القالبية Block Copolymers

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها ببعض الآخر بروابط كيميائية كما هو مبين في المخطط الآتي:



عند تسمية هذه الكوبوليمرات يستبدل المقطع (CO-) بالحرف (b) الذي مصدره المصطلح (block) فيمكن تسمية كوبوليمر مكون من بلوكات من مونومرين مثل الأكريلونتريل والبيوتاديين ذو التركيب:



كما يلي:

بولي (بيوتاديين - ب - أكريلونتريل)

Poly (butadiene - b - acrylonitrile)

ثانياً: التسميات التجارية أو التسميات المألوفة Trade and Known Names

لقد أصبحت التسميات التجارية أكثر ألفة وشيوعاً في الإستعمال حتى من التسميات العلمية بالرغم من أن بعض التسميات التجارية ليست لها أية علاقة بالتركيب الكيميائي للبوليمر.

مثال توضيحي:

تدعى البوليمرات المشتقة من الحوامض الثنائية الكربوكسيل والداي أمينات (diamines)، والمعروفة علمياً تحت اسم البولي أميدات، بالنایلون (nylon) نسبة إلى التسمية التي أطلقها مكتشفها الأول كاروثرز (Carothers) الذي يشير فيها إلى عدد ذرات الكربون في الـداي أمين والـحامض بأرقام تلي كلمة نایلون على التوالي (الأرقام الدالة على عدد ذرات الكربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات).

فمثلاً:

* نایلون - ٦: تعني أن البوليمر مكون من الكابرو ولاكتام.

* نایلون - ٦٦: بولي (هكسا ميثيلين اديباميد) مكون من:

١- حامض الأديبيك (adipic acid): $(\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH})$

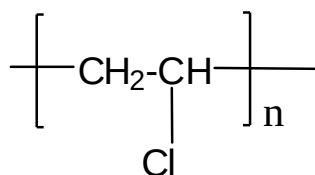
٢- هكسا ميثيلين داي أمين (hexamethylene diamine) $(\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2)$

* نایلون - ١٠٦ بولي (هكسا ميثيلين سباساميد) Poly (hexamethylene sebasamide)

* تيفلون Teflon : بولي (رباعي - فلوروايثيلين) $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$

Poly (Tetra fluoro ethylene)

*** PVC:** بولي (كلوريد الفينيل) Poly (vinyl chloride)



ثالثاً : التسميات المبنية على النظام العالمي IUPAC Nomenclature Based on

نظراً لتعدد التسميات المستعملة للبولىميرات ولتزايد عدد البولىميرات المحضرة صناعياً فقد أصبح من الضروري إيجاد نظام عام لتسمية البولىميرات أسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية. وقد ارتأت اللجنة العالمية لتسمية البولىميرات (IUPAC Macromolecular Nomenclature Commission) في عام ١٩٧٣ - ١٩٧٤ م وضع أسس وقواعد عامة لتسمية البولىميرات كما هو الحال في تسمية المركبات العضوية.

في هذه التسمية يجب اتباع القواعد التالية :

1- يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين بالمونومر الذي حضر منه البولىمر. فيسمى البولى إيثيلين وبولى (أوكسيد الإيثيلين) حسب هذه التسمية بالبولى ميثيلين وبولى (أوكسي إيثيلين) على التوالي:

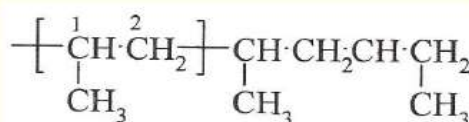


ان اختيار الوحدة المتكررة (Repeating unit) في سلسلة البولىمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها :

١- ان تحتل المجاميع المعوضة (ان وجدت) اصغر المواقع ترقيماً.
٢- اذا كانت في السلسلة البولىمرية ذرات غير الكاربون مثل الاوكسجين والنترجين والكبريت وغيرها فيجب ان تعطى هذه الذرات الاولوية في ترقيم ذرات الوحدات المتكررة , ولكي يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفي حالة وجود اكثر من نوع من هذه الذرات في السلسلة الرئيسية فتكون الافضلية في الترقيم كما يأتي:

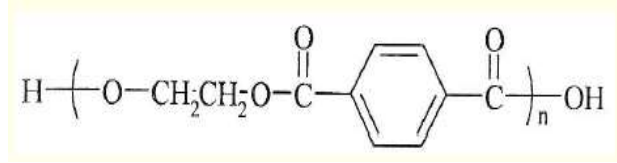
O,S,Se,Te,N,P,As,B,Bi...etc

٣- ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعا نفس الاسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية , فعلى هذا الاساس تتم تسمية البولىمر الاتي:



Poly(1-methylethylene) , بولي (١ - ميثيل - اثلين)

ويمكن تسميته بولي (تيرفتالات الايثيلين) poly (ethylene terphthalate) حسب هذه الطريقة كما يلي:



بولي (اوكسي ايثلين-اوكسي-تيرفتالويل)
Poly(oxy-ethylene-oxy-terphthaloyl)

الوزن الجزيئي للبوليمرات

مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي، ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية (Average molecular weights) وليس وزن جزيئي مطلق.

إن استخدام أجهزة مطياف الكتلة (Mass – spectrometry) تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً، وإن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة (Volatile) في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن استعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة.

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات:

وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل:

* الأزموميترات (Osmometers).

* الطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (Light scattering).

* قياس اللزوجة (Viscometry).

* الطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية (Ultracentrifugation).

ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر.

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

* **المعدل العددي للوزن الجزيئي : (Number average molecular weight) ($\bar{M}_n$)**

وهو أبسطها وأكثرها تداولاً ويرمز له بـ ($\bar{M}_n$) ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها. ويسمى المعدل العددي للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن

N_i : هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب:

١ - انخفاض درجة التجمد

٢- ارتفاع درجة الغليان

٣- الضغط الأزموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي ($\overline{M}_n$) لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية فئة كل وزن جزيئي أي أن ($\overline{M}_n$) هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

*** المعدل الوزني للوزن الجزيئي: Weight average molecular weight ($\overline{M}_w$)**

ويستند هذا النوع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها . أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء أو على قوة الطرد المركزية في تعيين

الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي $\overline{M}_w$ وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها

$$(\overline{M}_w) = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

*** المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي: (Viscosity average molecular weight) ($\overline{M}_v$)**

وهو يعتمد أحيانا على لزوجة محاليل البوليمر لذلك سمي بهذه التسمية وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقي من ($\overline{M}_n$) ويرمز له بالرمز ($\overline{M}_v$) .

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ($\overline{M}_v$) ، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي:

$$(\overline{M}_v) = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

(a) ثابت يتراوح قيمته بين: 0.5– 0.9

أو عندما تصبح ($a = 1$) يصبح عندئذ المعدل اللزوجي ($\overline{M}_v$) مساوياً للمعدل الوزني ($\overline{M}_w$) .
لذا فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي ($\overline{M}_v$) يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي ($\overline{M}_w$) .

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي:

$$(\bar{M}_n) < (\bar{M}_v) < (\bar{M}_w)$$

أوتسمى النسبة $\frac{(\bar{M}_w)}{(\bar{M}_n)}$ بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular weight distribution ratio (MWDR)

فإذا كانت مساوية الى واحد فأن البوليمر متجانس الوزن الجزيئي
وإذا كان اكبر من واحد فالبوليمر يكون ذات جزيئات كبيرة الوزن الجزيئي قليلة العدد
وإذا كان اصغر من واحد فالبوليمر يكون ذات جزيئات صغيرة الوزن الجزيئي وكثيرة العدد

حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات

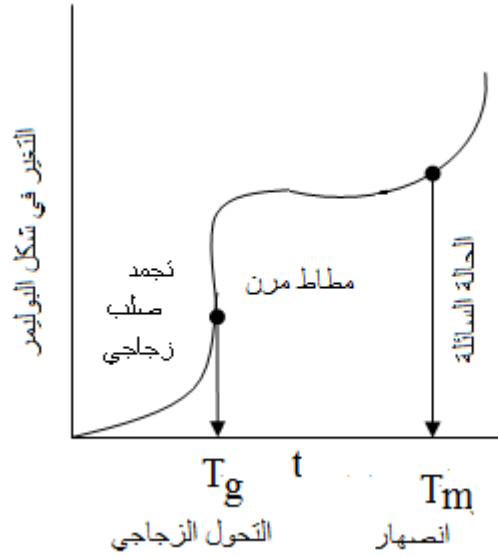
تختلف البوليمرات عن جزيئات المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير في أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة (١٠٠%) في أن جزيئات البوليمرات تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة وليس هناك أي بوليمرات تصل فيها درجة التبلور الى (١٠٠%). لهذا السبب فإن البوليمرات شبه المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الإنصهار لا يكون لها قوام صلب ولكن يكون لها قوام جلدي أو مطاطي. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحولها الى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة الإنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تظل عند تسخينها في الحالة الصلبة المتبلورة إلى أن تصل إلى درجة حرارة الإنصهار وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأي حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الإنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة في البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هي، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك في الإنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

التحول الحراري عند خفض درجة الحرارة

وجد أنه إذا خفضت درجة الحرارة التي يتعرض لها بوليمر صلب (جلدي) (بالتبريد التدريجي لعينة البوليمر) فإنه يحدث عند الوصول الى درجة حرارة معينة تجمد المناطق غير المتبلورة في البوليمر وتتسبب في أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة (ولكنها غير متبلورة وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التي يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الزجاج T_g).

وبذلك، فإن البوليمر:

- * عبارة عن مادة صلبة قاسية (زجاج) عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الزجاج (T_g):
- * يكون للبوليمر قوام جلدي أو مطاطي عند درجة حرارة أعلى من درجة الزجاج وأقل من درجة الإنصهار.



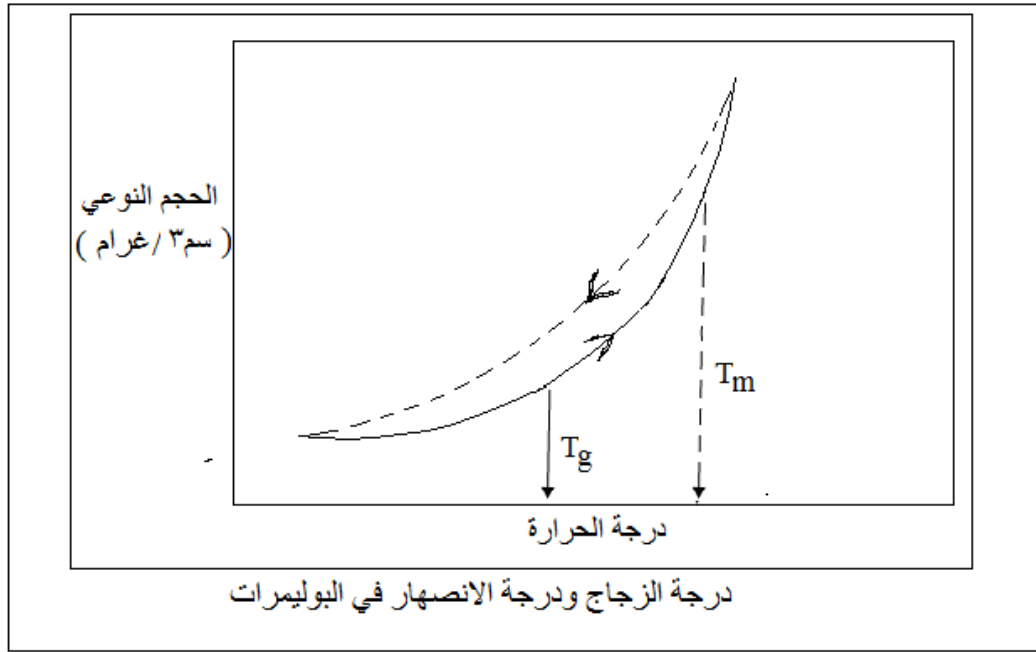
* يكون البوليمر في صورة سائل كثيف (مرتفع اللزوجة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الانصهار (T_m). وبطريقة أخرى يمكن التعبير عن حالات الانتقال بالحرارة في البوليمرات بأن للبوليمرات حالتين انتقال بالحرارة:

الأولى: حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه هي درجة الزجاج (T_g).

الثانية: حالة انتقال من الدرجة الأولى، وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق المتبلورة في البوليمر ودرجة الحرارة التي يتم فيها أو عندها الانتقال هي درجة الانصهار (T_m).

الاختلاف بين حالة الانصهار في البوليمرات وحالة الانصهار في المركبات العادية:

- ١- انصهار البوليمر لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولكن تتم عملية الانصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.
- ٢- مسار الزيادة في الحجم النوعي للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يختلف عن مسار النقص في الحجم النوعي بخفض درجة الحرارة (التبريد) والانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة. وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين (Hysteresis) كما يتضح في الشكل ادناه:



درجة حرارة الزجاج: Glass Transition

تعرف درجة حرارة الزجاج بأنها درجة الحرارة (مدى درجات الحرارة) التي عندها ينتقل البوليمر بالتبريد من مادة قوامها جلدي إلى مادة زجاجية قاسية. وهذه الحالة كما سبق أن ذكرنا حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي ميزة تميز البوليمرات عن المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير. ويرجع هذا كما ذكر سابقاً لاحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة.

وعند درجة الزجاج يتم تحول فجائي في معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة (Density) أو الحجم النوعي (Specific volume). ولذلك فهي تمثل نقطة التغيير المفاجيء في علاقة الحجم النوعي أو الكثافة مع التغيير في درجة الحرارة). وتستخدم طريقة قياس التغيير في الحجم النوعي مع خفض درجة الحرارة لتعيين درجات الزجاج للبوليمرات المختلفة.

الخواص الفيزيائية للبولىميرات: Physical properties of polymers

يمكن تصنيف البولىميرات حسب حالتها الفيزيائية إلى:

- ١- بولىميرات متبلورة (Crystalline polymers).
- ٢- بولىميرات غير متبلورة (Amorphous polymers).
- ٣- البولىميرات شبه المتبلورة (Semicrystalline polymers).

أما البولىميرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون فيها سلاسل جزيئات البولىمر منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) (Frozen liquids) كما هو الحال في الزجاج العادي. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة، والبولىميرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج، وذات مرونة أكثر نسبياً من البولىميرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة.

التبلور ودرجة الانصهار: Crystallinity and Crystalline Melting Point

إن التبلور الكامل في البولىميرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بولىمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البولىمر يملك درجة عالية جداً من البلورة. ففي أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البولىمرية، وتكون مناطق منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة (غير المنتظمة) تسمى بدرجة التبلور (degree of crystallinity).

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها:

- * بواسطة تشتت الأشعة السينية (X – ray diffraction).
- * أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البولىمر بسبب تكوين التراكيب البلورية.
- * وهناك طرق أخرى تعتمد على القياسات الحرارية (Enthalpy Measurements).

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان (نظريتان) للتبلور في البولىميرات:

المفهوم الأول: (نظرية الأجواء الوهاجة)

وفيه تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البولىمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية (Microscopy) فوجد أنها تكون عادة شكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمى هذه النظرية (Fringed micelle theory).

المفهوم الثاني: (نظرية السلاسل المطوية)

وضع هذا المفهوم بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بولىميرات منفردة (Single crystal) من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تكون نتيجة للطيات (Folds) المختلفة التي تحصل للسلاسل البولىمرية فقد تنطوي السلاسل البولىمرية على نفسها

بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية (Folded chain theory).

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور:

تعتمد درجة التبلور (Degree of crystallinity) على عدة عوامل أهمها:

- ١- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية.
- ٢- حجم هذه المجاميع.
- ٣- مدى قطبيتها.
- ٤- درجة تفرع السلاسل البوليمرية.
- ٥- الانتظام الفراغي (Stereoregularity) للسلاسل البوليمرية.
- ٦- سرعة تبريد منصهر البوليمر، فإذا كان التبريد مفاجئاً (Quenching) تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

طرق زيادة درجة التبلور

من الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي:

- ١- اختيار المذيب المناسب.
- ٢- درجة الحرارة المناسبة.
- ٣- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة (Hot precipitation).

وتمتاز البوليمرات المتبلورة (Crystalline polymers).

* بمتانتها.

* ارتفاع درجات انصهارها.

* خواصها الميكانيكية الجيدة.

* مقاومتها العالية للمذيبات.

* لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية.

* وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية (Crystalline melting point) ويرمز لها عادة بالرمز T_m ، وهي درجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية.

طرق قياس درجة الإنصهار البلورية (T_m) في البوليمرات:

تقاس درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها:

* باستخدام المجاهر المستقطبة (polarizing microscope).

* بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي (Enthalpy) مثل:

جهاز مقباس المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimetry (DSC)

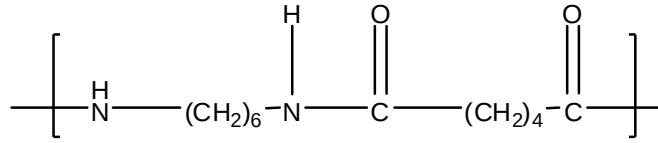
وجهاز التحليل الحراري التفاضلي (Differential thermal analysis (DTA) ولقد وجد أن درجة الإنصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور، فالبولي ستيرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة حرارة (100°C) وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية.

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية:

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها:

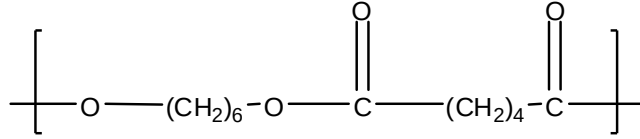
- ١- الوزن الجزيئي للبوليمر.
- ٢- وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر.
- ٣- القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).
- ٤- درجة الانتظام الفراغي.

ويقال بصورة عامة ان درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن:
*للنايلون 66 درجة انصهار تبلغ $(T_m = 265^\circ\text{C})$.



$T_m = 265^\circ\text{C}$
Nylone - 66

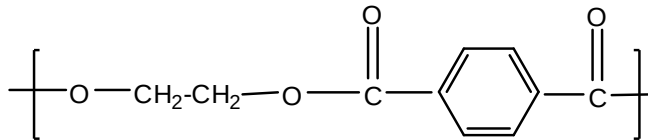
*أما درجة أنصهار البولي (أديبات الهكسا ميثيلين) فتبلغ $(T_m = 60^\circ\text{C})$.



$T_m = 60^\circ\text{C}$
Poly (hexamethylene adipate)

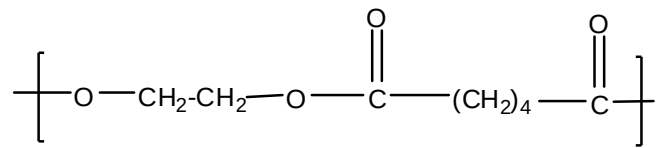
ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول (نايلون - 66)

* ينصهر البولي (تيرفتالات الإيثيلين) في درجة حرارة تقرب من $(T_m = 220^\circ\text{C})$.



Poly(ethylene terphthalate)
 $T_m = 220^\circ\text{C}$

وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الإنصهار للبولي (تيرفتالات الإيثيلين) إلى وجود التراكيب الأروماتية في السلاسل البوليمرية.
 *ينصهر البولي (أديبات الإيثيلين) عند $(T_m = 50^\circ \text{C})$.



Poly(ethylene adipate)

$T_m = 50^\circ \text{C}$

عمليات البلمرة

تحضر البوليمرات من مواردها الطبيعية، ويطلق مصطلح البلمرة Polymerization على عملية تحويل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونمرات) إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية. وتكون عمليات البلمرة ممكنة من الناحية الكيميائية إذا كانت المونمرات تحتوي على مركزين وظيفيين ، ومن الناحية الثرموديناميكية يجب ان تكون طاقة جيبس الحرة لعملية البلمرة سالبة حتى يمكن حصول تفاعل كيميائي ومن الناحية الحركية يجب توفر شرطين أساسيين:

- ١- قابلية تحفيز الجزيئات المهيئة للتفاعل بصورة مباشرة وسريعة نسبياً.
- ٢- تكون سرعة اتحاد الجزيئات (مرحلة النمو) أكبر من سرعة انتهاء المراكز الفعالة.

أنظمة البلمرة وظروفها

تحضر البوليمرات مختبرياً وصناعياً بطرق مختلفة تعتمد على طبيعة نظام البلمرة ويشمل نظام البلمرة المتكامل جميع المكونات الداخلة في تفاعل البلمرة مثل المونمو، المحفز، المذيب، البوليمر الناتج والمضافات الأخرى، ويمكن تقسيم أنظمة البلمرة إلى ما يلي:

أولاً: البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization:

وتتم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس واحدة كالمحال أو الصلب أو الغاز والطور السائل هو المستخدم على نطاق صناعي. وتشمل البلمرة متجانسة على نوعين من التقنيات هي:

١- بلمرة الكتلة Mass Polymerization:

من أكثر الطرق شيوعاً وأبسطها وتستخدم لإنتاج العديد من البوليمرات الصناعية خصوصاً البوليمرات التكتيفية. تتم العملية عن طريق وضع خليط المونمر وبادئ البلمرة في تفاعل ومن ثم تعريضها لدرجة الحرارة التي تحدث عندها البلمرة. أهم ما يميز هذه الطريقة هو الازدياد المفاجئ لطول السلاسل البوليمرية عند نهاية عملية البلمرة، مما يؤدي إلى زيادة لزوجة المحلول في المراحل الأخيرة من التفاعل مما يؤدي إلى تقييد حركة السلاسل، ولذا تصبح تفاعلات الازدواج صعبة وتبقى السلاسل البوليمرية تنمو دون عائق.

من المشاكل الرئيسية التي تواجه هذه الطريقة هي:

- * اللزوجة العالية التي تؤدي إلى صعوبة تحريك مزيج التفاعل.
 - * ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي إلى تفاعلات جانبية تؤدي إلى زيادة سرعة تفاعل مرحلة الانتهاء والذي يؤدي بدوره الى نقصان الوزن الجزيئي للبوليمر.
- فنتيجة بلمرة الكتلة ملائمة لإنتاج البوليمرات التكتيفية أكثر من البوليمرات الفانيلية وذلك لأن تفاعلات المونمرات الفانيلية بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكتيف التي يصاحبها انبعاث قابل للحرارة، بالإضافة الى أن في المونمرات التكتيفية فإن معظم التفاعل يحدث عندما تكون لزوجة النظام قليلة مما يؤدي الى سهولة التحريك وتوزيع الحرارة بصورة متساوية والسيطرة على التفاعل تكون أسهل مما في البوليمرات الفانيلية.

ومن البوليمرات التي يتم تصنيعها بهذه الطريقة هي بولي ستايرين وبولي كلوريد الفاينيل وبولي مثيل أكريلات.

٢- بلمرة المحلول Solution Polymerization:

تجري عملية بلمرة المحلول في المحاليل بإذابة المونمر أو خليط المونومرات في مذيب مناسب عند بداية التفاعل، ثم بعد ذلك يضاف باديء البلمرة. عند استخدام المذيب يجب ملاحظة ما يلي:

* يجب أن يكون المذيب مناسب ويعمل على إذابة المونومرات الداخلة في التفاعل وكذلك باديء البلمرة.

* عند استخدام مذيب يدخل بما يسمى تفاعلات انتقال السلسلة وهي تفاعلات ثانوية تؤثر على التفاعل وعلى سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي وتؤدي الى توقف البلمرة.

* يستفاد من المذيب في تقليل لزوجة المزيج.

* يستفاد من المذيب في السيطرة على درجة الحرارة.

* تفضل المذيبات التي تستخدم مع البوليمر مباشرةً بعد تحضيره بدون الحاجة الى فصله مثل استخدام البوليمرات المحضرة والمذابة في المذيب الداخل بالبلمرة كالطلاء والواصق والأصباغ.

من مساوئ هذه الطريقة هي:

* أنها تعتبر طريقة غير اقتصادية، وذلك بسبب استخدام المذيب وما يتبع ذلك من صعوبة في عمليات فصله وتنقية الناتج.

* بالإضافة الى بطء سرعة التفاعل.

من الأمثلة على البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة هي البوليمرات الفانيلية، البولي أثلين، بولي أكريلوتترايل، بولي خلات الفاينيل.

ثانياً: البلمرة الغير متجانسة Heterogeneous Polymerization:

تتضمن هذه البلمرة أكثر من طور واحد في وسط البلمرة فقد يكون المونو في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر الناتج في الحالة الصلبة، ويشمل هذا النوع من البلمرة على عدة أنواع من التقنيات منها:

١- البلمرة المعلقة Suspension polymerization:

يقصد بالبلمرة المعلقة هي البلمرة التي تجري في الوسط المائي ويكون فيها المونمر منتشراً على هيئة قطيرات صغيرة، وبذلك يكون فيها المحلول المتكون عالقاً وليس محلولاً حقيقياً، ويكون الباديء مذاباً في المونمر داخل القطيرات، أما البوليمر الناتج يكون على شكل حبيبات صلبة معلقة في المحيط.

ومن أجل منع إلتصاق القطيرات ببعضها البعض والحفاظ على استقرارية المحلول المعلق تضاف مواد مثبته ذائبة في الماء تعرف بـ (مثبته العوالق) مثل هيدروكسيد الألمنيوم، فوسفات الكالسيوم.

عند استخدام هذه الطريقة يمكن السيطرة على درجة الحرارة والتخلص من تفاعلات انتقال السلسلة وترسب البوليمر بشكل حبيبات حيث يتم ترشيحه وقد يستخدم بشكل معلق.

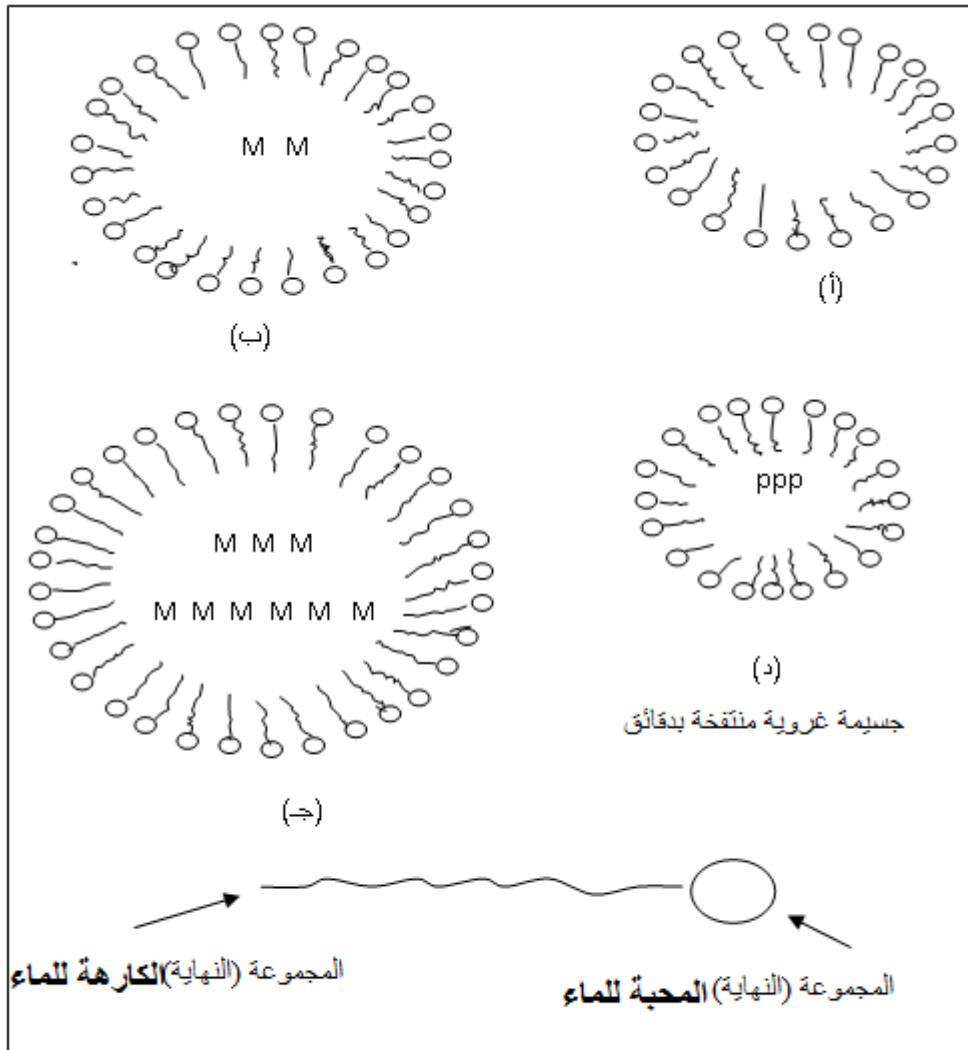
ومن أمثلة البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة هي بولي كلوريد الفاينيل وبوليمراته المشتركة، وبولي مثيل أكريلات.

٢- البلمرة المستحلبة Emulsion Polymerization

يتكون نظام هذه البلمرة من طورين سائلين منفصلين، طور مائي مستمر يحتوي على البادئ بداخله، وطور لامائي منفصل يتكون من المونيمر الموجود ضمن المادة المستحلبة. والمواد المستحلبة المستخدمة هي مثل الصابون، إيثيل السليلوز، كيريتات الألكيل.

ويتيح هذا النوع من البلمرة تكون بوليمرات بأوزان جزيئية عالية، في البداية تكون المادة المستحلبة على شكل مذيلات Micelles أحد طرفيها محب للماء Hydrophilic والآخر كارهاً للماء Hydrophobic كما في الشكل - ١ - أ.

وعند وضع المونيمر تحيط به هذه المذيلات بأطرافها العضوية الكارهة للماء بشكل كريات صغيرة عائمة في المحيط المائي الشكل - ١ - ب. وعند إحتكاك المونيمر بالجذور الحرة تبدأ عملية البلمرة التي تستمر بدون توقف نتيجةً لإنعزالها داخل المذيلات الشكل - ١ - ج، د.



شكل - ١ - اشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب

يمكن استخدام بادئات البلمرة والتي تكون ذائبة في الوسط المائي حيث تتولد الجذور الحرة في طور السائل ثم تنفذ الى داخل المذيلات وتجري عملية البلمرة داخل المذيلات، من البادئات المستخدمة نظام الحديدوز – بيروكسيد الهيدروجين:



وتستمر عملية البلمرة الى أن يدخل جذر حر آخر الى الجسيمة الغروية لتحصل عملية انتهاء البلمرة. من محاسن طريقة البلمرة المستحلبة هي بلمرة سريعة، نحصل من خلالها على بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية، كما يمكن السيطرة بسهولة على حرارة التفاعل. ومن مساوئها هي تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة.

٣- البلمرة البينية:

يتكون هذا النوع من البلمرة من طورين سائلين أحدهما مائي والآخر عضوي، ويحتوي كل طور على نوع معين المونيمرات وتجري عملية البلمرة على السطح الفاصل بين المحلولين. تستخدم هذه الطريقة في تحضير البوليمرات التكتيفية والاستريية والبولي أميدات وخصوصاً النايلون. وتجري هذه الطريقة عند درجات حرارة إعتيادية، إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض مع الكحولات الثنائية أو الأمين الثنائي لتكوين البولي استرات أو البولي اميدات على التوالي.

٤-البلمرة الترسيبية:

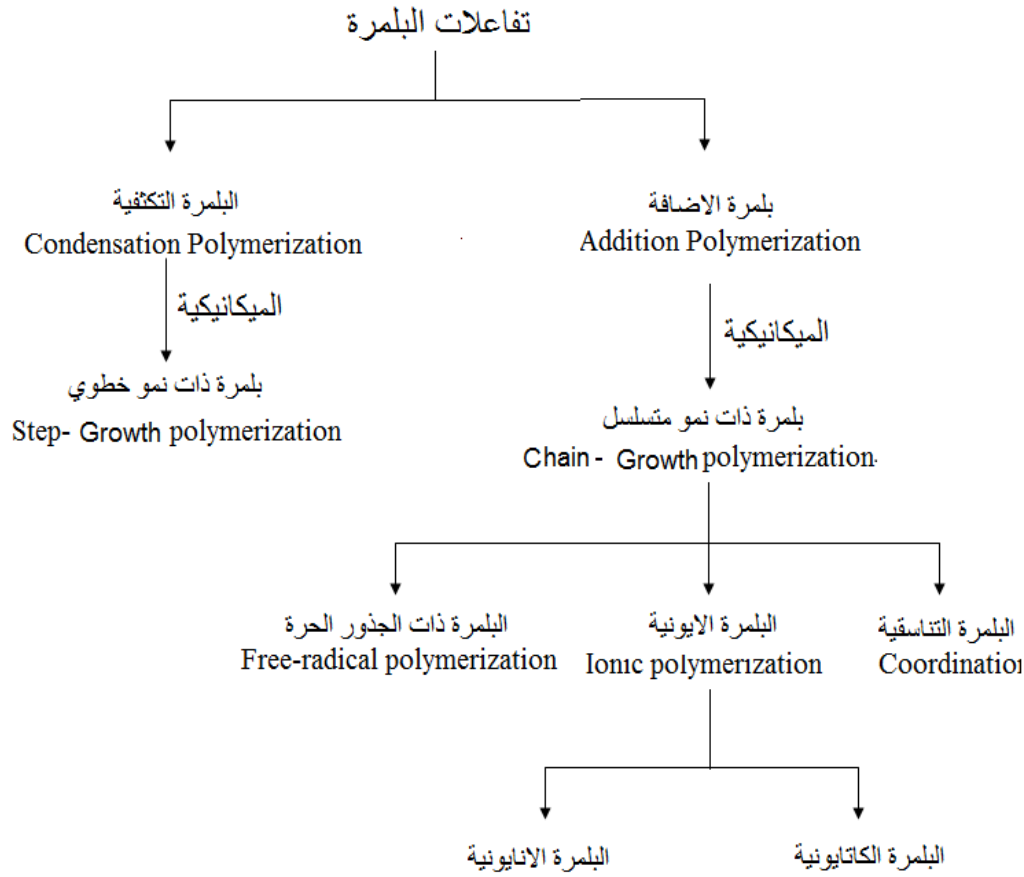
هي نوع من أنواع بلمرة الكتلة أو المحلول مع فرق واحد هو ان البوليمر المتكون يكون غير ذائب في المونيمر أو المذيب المستخدم حيث يترسب البوليمر بشكل صلب حال تكونه مثل بلمرة الستايرين في الكحولات وبلمرة ميثا اكريلات المثيل في الماء.

٥- البلمرة في الطور الغازي:

نلخص بإمرار المونيمر الغازي الى غرفة التفاعل، وتتم البلمرة تحت ضغط عالي مثل إستخدام تحويل المونيمر كغاز الأثلين في مسحوق البولي أثلين.

تصنيف تفاعلات البلمرة

حسب تصنيف الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرف IUPAC يمكن ان تصنف تفاعلات البلمرات كما يلي:



بلمرة الإضافة

هي عبارة عن إضافة متكررة لوحدات مونيمرية متشابهة الى بعضها البعض بصورة متعاقبة بدون تكوين نواتج عرضية. تمر عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل بثلاث مراحل مختلفة هي:

المرحلة الأولى: مرحلة البدء: Initiation

في هذه المرحلة يتولد المركز الفعال نتيجة لمهاجمة الجذر الحر أو البادلة الأيونية المتكونة جزيئة المونيمر، ثم ينتقل المركز الفعّال الى مقدمة الجزيئة المونيمرية.

المرحلة الثانية: مرحلة النمو أو التكاثر: Propagation

في هذه المرحلة ينمو المركز الفعّال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة حيث يُضاف الى السلسلة البوليمرية جزيئات مونيمرية جديدة وتعرف السلسلة المتكونة البوليمرية بالسلسلة النامية.

المرحلة الثالثة: مرحلة الإنتهاء: Termination

يتم في هذه المرحلة توقف السلسلة البوليميرية عن النمو ويتم ذلك اما بإزدواج سلسلتين ناميتين فتتكون سلسلة بوليميرية واحدة خاملة لا تحتوي على مراكز فعّالة، أو عن طريق نقل المركز الفعّال.

تكون هذه الخطوات الثلاثة مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية بصورة عامة، وتكون سرعة خطوة التكاثر أكبر من سرعة الخطوات الأخرى الأمر الذي يؤدي الى تكوين سلسلة بوليميرية طويلة في وقت قصير من بدء التفاعل إذا كانت السرعة التي تنتهي بها فعالية السلسلة البوليميرية أكبر من سرعة التكاثر فعند ذلك لا يكون هنالك مجال لنمو السلسلة البوليميرية ولا تتكون جزيئات كبيرة، أي أن البوليمر الناتج يكون ذو وزن جزيئي صغير.

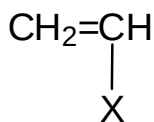
خصائص أو مميزات بلمرة الإضافة:

- ١- لا يرافق هذه التفاعلات تكوين أية نواتج عرضية.
- ٢- يتناقص تركيز المونيمر مع تزايد زمن التفاعل.
- ٣- نحصل على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي عند فترة قصيرة من بداية تفاعل البلمرة.
- ٤- تجري عملية ذات النمو المتسلسل للمونيمرات التي تحتوي على أصرة مزدوجة لها القابلية مع الجذور الحرة أو البادئ أيوني لتكوين مركز فعّال.
- ٥- عند رفع درجة الحرارة فإن سرعة التفاعل تزداد ولكن يتناقص الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج.
- ٦- لا يؤثر زمن التفاعل على الوزن الجزيئي للبوليمر وإنما على حصيلته البوليمر الناتج النهائية.
- ٧- تُضاف وحدة بنائية مونيميرية واحدة في كل تفاعل متسلسل الى السلسلة البوليميرية النامية. أنواع البلمرة ذات النمو المتسلسل:

أولاً-البلمرة المتسلسلة بالجذور الحرة:

Free radical chain growth polymerization

يعد هذا النوع من البلمرة من التفاعلات المتسلسلة التي تستخدم فيها الجذور الحرة Free radical لإيجاد المركز الفعّال ثم تبدأ بعد ذلك إضافة جزيئات المونيمر اليه. وتحضر البوليمرات في هذا النوع في الغالب من مونيمرات حاوية على أصرة مزدوجة تدعى الفابينيل.



حيث:

X= -Cl: (vinyl chloride)، -H: (ethylene)، -C₆H₅: (Styrene)، -OH: (Vinyl alcohol)

وتتكون مراحل البلمرة بواسطة الجذور الحرة من ثلاث مراحل هي البدء، التكاثر أو الإنتشار ثم الإنتهاء وكما يلي:

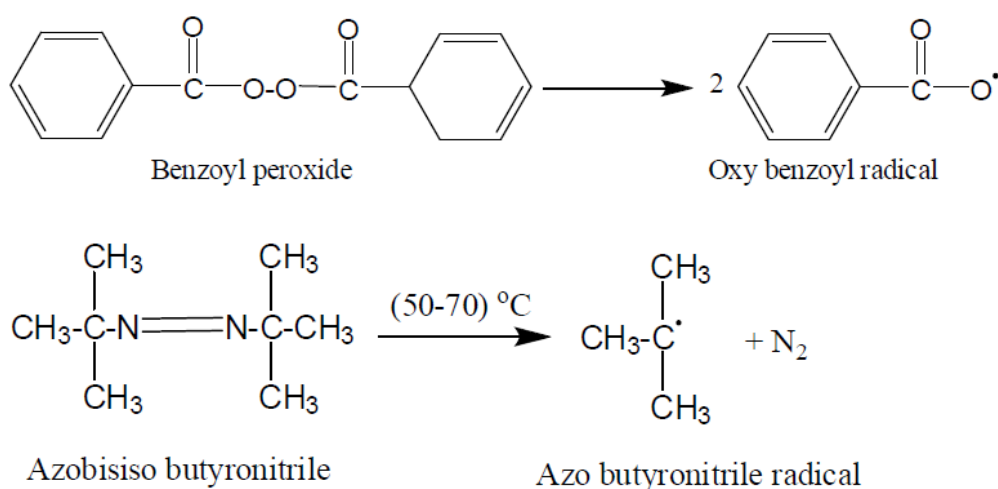
١- مرحلة البدء Initiation:

تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد البادئة للتفاعل وتدعى البادئات Initiation، إذن البادئات هي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعّالة عند تعرضها

للحرارة أو الأشعة الكهرومغناطيسية أو نتيجة لتفاعل كيميائي وتكون قادرة على أن تبدأ تفاعلات متسلسلة عن طريق الارتباط بجزيئات المونيمر لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها إضافة مزيد من جزيئات المونيمر وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في وقت قصير. وهناك عدة أنواع من البادئات المستخدمة في حالة البلمرة المتسلسلة بواسطة الجذور الحرة منها:

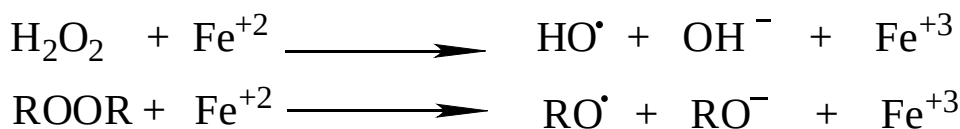
أ- البادئات الحرارية Thermal initiators:

هي بادئات أو مركبات قلقة حرارياً تتفكك بتأثير الحرارة مكونة جذور حرة قادرة على البدء بتفاعل البلمرة، وتحتوي في كثير من الأحيان على أواصر سهلة التفكك مثل مركبات البيروكسيدات، ومركبات الهيدروبيروكسيدات، ومركبات الأوزو..... الخ. كما يلي:



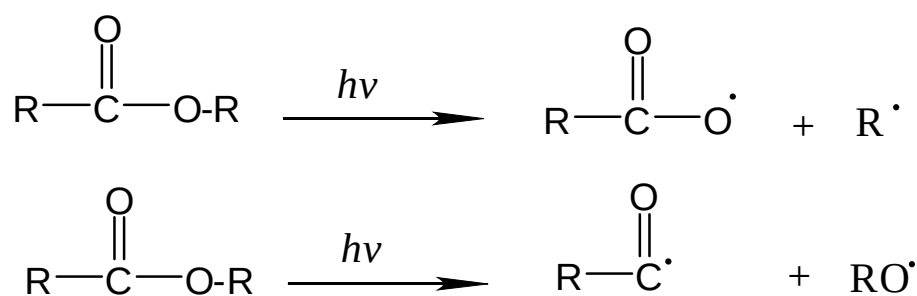
ب- بادئات الأكسدة والإختزال Redox initiators:

تعمل بادئات التأكسد والإختزال على توليد الجذور الحرة من خلال تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مختزل. وتتم هذه التفاعلات في درجات حرارية واطئة نسبياً ومنها نظام الحديدوز - بيروكسيد الهيدروجين لتوليد جذر الهيدروكسيل:

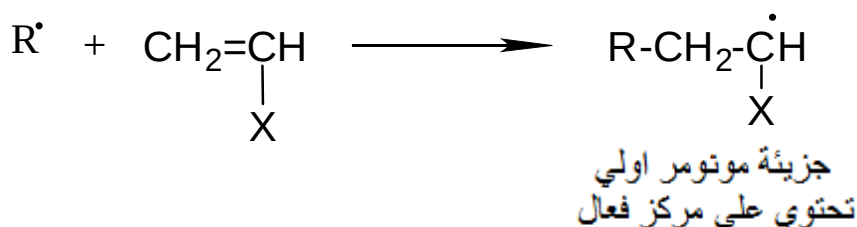
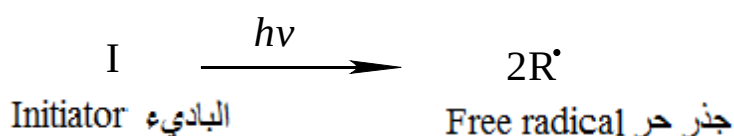


ج- بادئات ضوئية Photo initiators:

يمكن توليد الجذور الحرة عن طريق بعض العمليات الضووكيميائية ويتم هذا عن طريق تفكك بعض البادئات بتأثير الضوء عند طول موجي معين وتكوين جذور حرة:

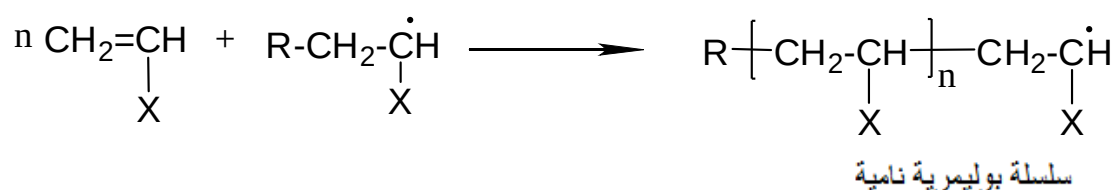


إذن تتضمن خطوة البدء في تفاعلات البلمرة إضافة الجذر الحر المتكون من البادئ الى جزيئة المونيمر الأولى مباشرة لتكوين ما يعرف بالجذر الأولي وكما يلي:



٢- مرحلة التكاثر أو النمو Propagation:

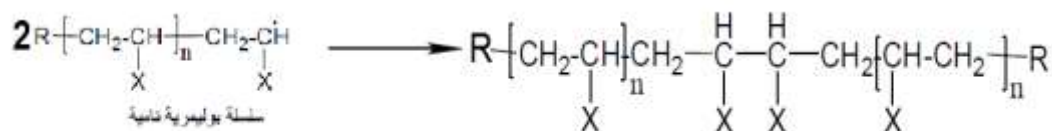
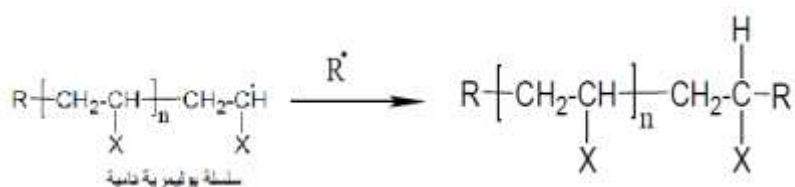
تتضمن هذه المرحلة إضافة جزيئة المونيمر الى المركز الفعّال المتكون في مرحلة البدء، وهكذا تبدأ السلسلة البوليمرية بالنمو لتكوين ما يعرف بالسلسلة البوليمرية النامية:



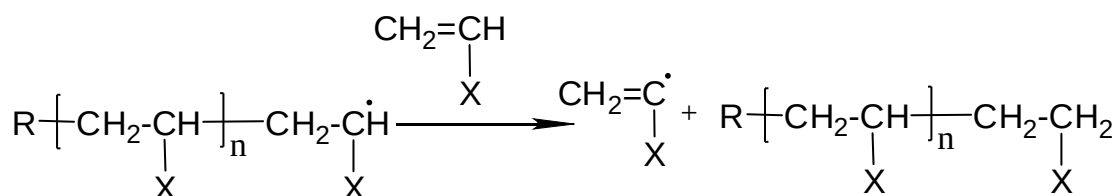
٣- مرحلة الإنتهاء Termination:

تتضمن هذه المرحلة إختفاء المراكز الفعّالة على السلسلة البوليمرية النامية وإنتهاؤها. وتتم ميكانيكية الإنتهاء بواسطة تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الإنتهاء وأهمها:

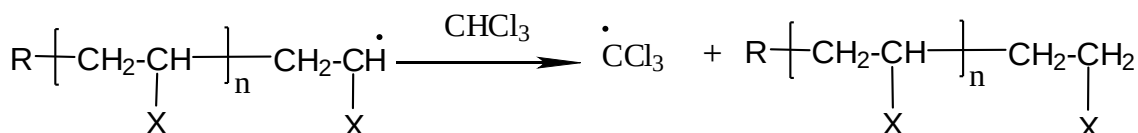
أ- تفاعلات الإنتهاء عن طريق إتحاد الجذور الحرة مع بعضها البعض وتسمى العملية بالإزدواج Coupling وكما يلي:



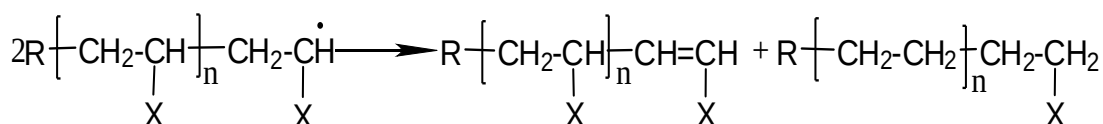
ب- تفاعلات الإنتهاء التي تحدث نتيجة انتقال السلسلة النامية:
قد يتم ذلك بانتقال السلسلة البوليمرية النامية الى المونيمر كما يلي:



أو قد يتم ذلك بانتقال السلسلة البوليمرية النامية الى المذيب:



ج- تفاعلات الإنتهاء بواسطة تفاعلات الإضمحلال Disproportion:
يمكن ان تنتهي فعالية الجذور الكبيرة عن طريق الإنتقال بين ذرات الجزيئية لذرة، وهنا تشترك سلسلتان ناميتان فتتحول احدهما الى سلسلة منتهية بأصرة مزدوجة، الأخرى تتحول الى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو:



د- إضافة مواد معينة الى السلاسل البوليمرية النامية لإبطائها أو إيقافها وهي نوعين:

* إضافة المعوقات Retardants:

وهي عبارة عن مواد تعمل على إبطاء سرعة نمو السلاسل البوليمرية أثناء التفاعل، عن طريق توليد جذور حرة ذات فعالية قليلة يمكنها أن تؤثر في سرعة البلمرة وتزيد من سرعة تفاعل الإنتهاء عن طريق تفاعل الإزدواج. من الأمثلة على هذا النوع هو مركب النتروبنزين.

* إضافة المانعات Inhibitors:

هي مركبات تضاف الى السلاسل البوليمرية النامية لإيقاف التفاعل الكيميائي وإيقاف التكاثر أو الإنتشار توقف تام. وهي تستخدم للحصول على وزن جزيئي معين مثل مركب الباراكينون وهو مركب له القابلية على تكوين جذر حر مستقر بالرنين، وكذلك مركب الدايفينيل بركريل هيدرازين .DPPH

ثانيا- بلمرة الاضافة الأيونية Ionic addition polymerization:

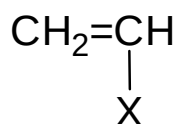
يقصد ببلمرة الاضافة الأيونية هي بلمرة مونمر أو خليط مونمرات عن طريق اضافة مواد تحتوي على أيونات تقوم هذه الأيونات بعمل كبادئات بلمرة ، ويكون المركز الفعال في بلمرة الإضافة الأيونية أيوناً موجباً وأيوناً سالباً. تعد ميكانيكية البلمرة الأيونية أكثر تعقيداً من البلمرة الجذرية لأسباب عديدة منها:

* عدم تجانس محيط البلمرة حيث يحتوي في أغلب الأحيان على مونمرات عضوية ومحفزات لاعضوية.

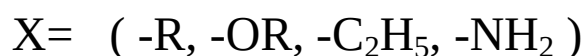
* تعد تفاعلات البلمرة الأيونية من التفاعلات السريعة التي تتم في درجات حرارية واطئة نسبياً وتؤدي الى بلمرة عالية في مدة قصيرة مما يزيد في صعوبة متابعتها ودراسة حركيتها. وهناك نوعين من هذه البلمرة الأيونية هما إما البلمرة الأيونية الموجبة أو البلمرة الأيونية السالبة.

١-البلمرة الأيونية الموجبة Cationic polymerization:

تحدث عملية بلمرة الاضافة الكاتيونية الموجبة للمونمرات التي تحتوي على مجاميع معوضة مانحة للألكترونات (مجاميع دافعة) ويكون المركز الفعال عبارة عن أيون موجب يعرف بالكاربونيوم، ويكون على شكل مزدوج أيوني:



حيث:



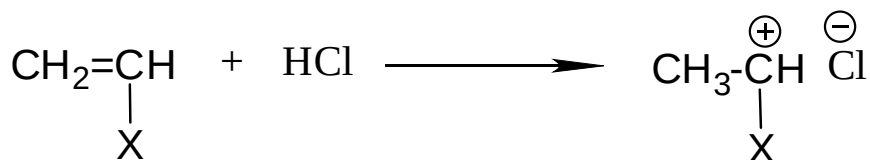
وتتضمن ميكانيكية البلمرة الموجبة ثلاث مراحل هي:

أ- مرحلة البدء:

نستخدم هذا النوع من البلمرة بادئات لها القابلية على تكوين أيونات موجبة، وهناك نوعين من البادئات المستخدمة هي:

* الحوامض البروتونية Protonic acids:

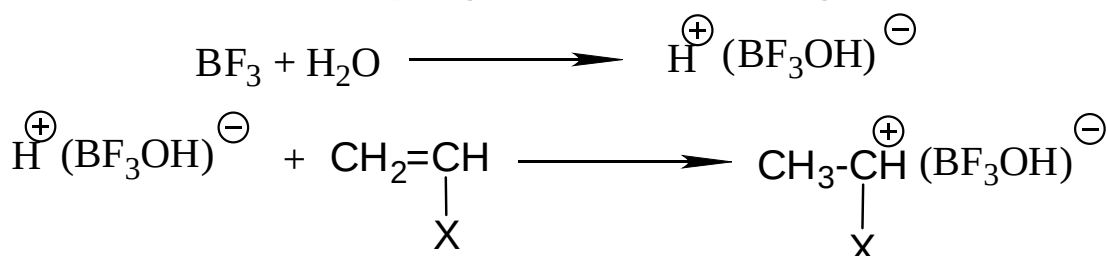
يتفاعل الحامض مع جزيئة المونمر لتكوين مزدوج أيوني:



ومن أمثلة هذه الحوامض حامض الهيدروكلوريك، وحامض الكبريتيك وغيرها.

* حوامض لويس Lewis acids:

تتفاعل حوامض لويس مع جزيئة المونمر لتكوين مزدوج أيوني:



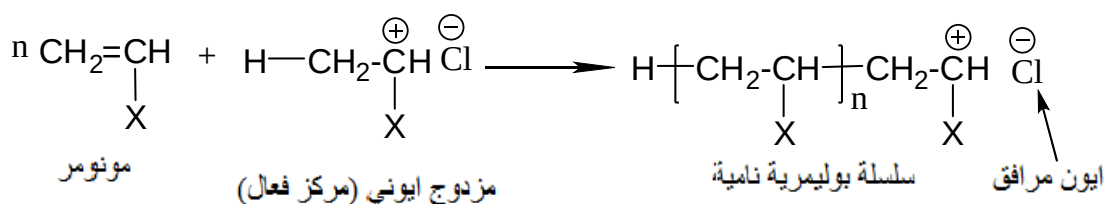
حوامض لويس مثل AlCl_3 ، BF_3 ، ZnCl_4 ، SnCl_4 الخ.

لا تعمل هذه الحوامض في تحضير البلمرة مباشرة بل يجب تأيئها أولاً، لذلك تحتاج الى عوامل مرافقة مثل الماء والكحولات والإثيرات.

وتضاف الأيونات الموجبة المتكونة بهذه الطريقة الى المونيمر مباشرة مع بقاء الجزء السالب من المزدوج بجوار المركز الموجب طيلة فترة البلمرة.

ب- مرحلة الانتشار:

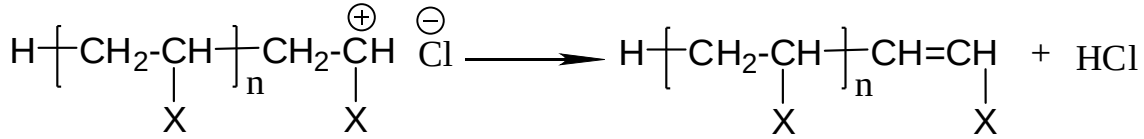
في هذه المرحلة يتم إضافة جزيئات المونيمر الى المركز الفعال، وبذلك تنمو السلاسل البوليمرية. إن سرعة إضافة جزيئات المونيمر الى المراكز الفعالة تعتمد على عدة عوامل منها تركيب المونيمر ونوع المذيب المستخدم وطبيعة الأيون السالب المرافق:



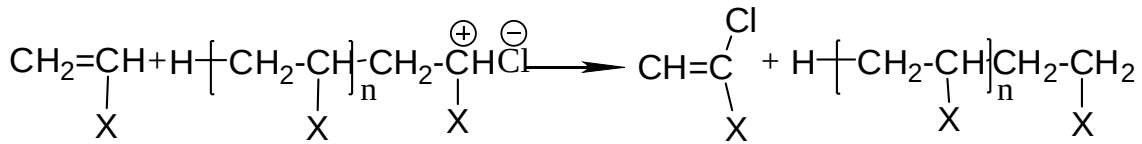
ج- مرحلة الإنتهاء:

في هذه المرحلة تتوقف السلاسل البوليمرية النامية عن النمو. وتقتصر تفاعلات الإنتهاء في البلمرة الكاتيونية الموجبة على تفاعلات انتقال السلسلة لأن التفاعلات الأخرى غير ممكنة الحدوث في البلمرة الكاتيونية ويتم ذلك بالطرق التالية:

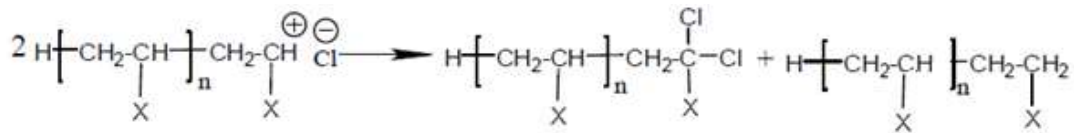
١- انتقال السلسلة النامية الى الأيون المرافق:



٢- انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهايدريد من المونيمر الى المركز الموجب الفعال:



٣- انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهايدريد من سلسلة بوليمرية أخرى الى المركز الموجب الفعال:

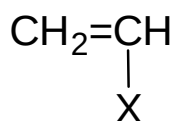


٤- انتقال السلسلة الذي يتم عن طريق انتقال الأيون المرافق الى المذيب مثل الكلورفورم:

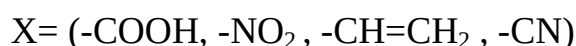


٢- البلمرة الأنيونية (السالبة) **Anionic polymerization**:

تحدث عملية بلمرة بالإضافة الأنيونية السالبة للمونيمرات التي تحتوي على مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات:



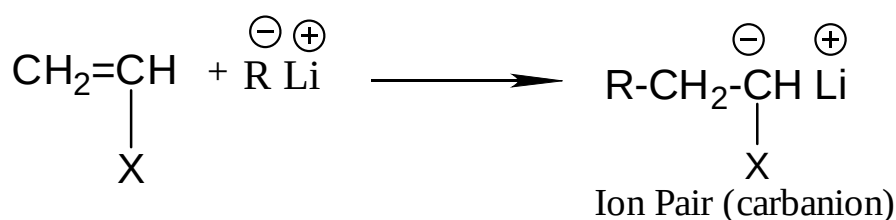
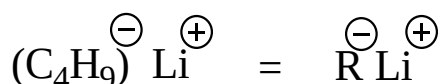
حيث:



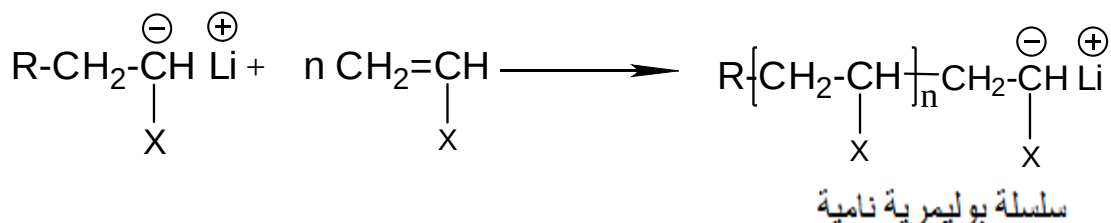
يكون المركز الفعال عبارة عن أيون سالب يعرف بالكاربانيون Carbanion يكون على شكل مزدوج أيوني Ion pair. وتتضمن ميكانيكية البلمرة السالبة ثلاث مراحل هي:

أ- مرحلة البدء:

تستخدم في حال البلمرة الأنيونية السالبة بادئات قاعدية حيث يتم إضافة أيون سالب الى جزيئة المونيمر ومن الأمثلة بيوتيل الليثيوم أو اميد البوتاسيوم بوجود الأمونيوم وغيرها كما يلي:



ب- مرحلة الانتشار:

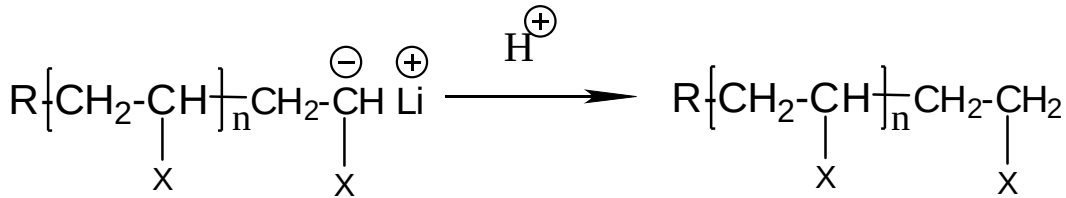


ج- مرحلة الإنتهاء:

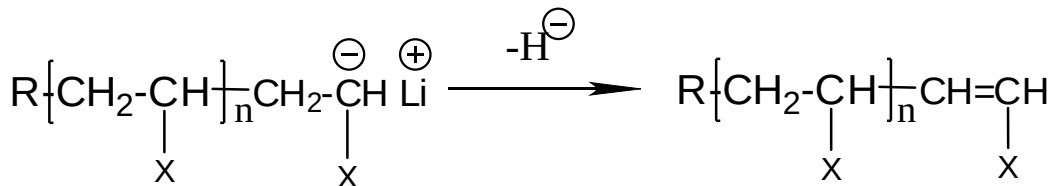
يعد العديد من أنظمة البلمرة الأنيونية السالبة من أنواع البلمرة الحية، والبلمرة الحية Living polymerization هي البلمرة التي لا تتضمن عملية إنتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطاً حتى بعد نفاذ المونيمر وعند إستعمال مواد بدرجة عالية من النقاوة في البلمرة الأنيونية السالبة فإن

البوليمرات الناتجة لا تفقد مراكزها الفعالة نتيجة لعدم وجود الوسط الناقل للشحنة وبالتالي يبقى البوليمر مشحوناً ويسمى بالبوليمر الحي. وفي البلمرة السالبة الحية تتم تفاعلات الإنهاء للسلسلة النامية عن طريق المذيب فقط. تتم مرحلة الإنهاء في هذا النوع من البلمرة:

١- بانتقال بروتون من وسط التفاعل أو المذيب إلى السلسلة البوليمرية النامية:

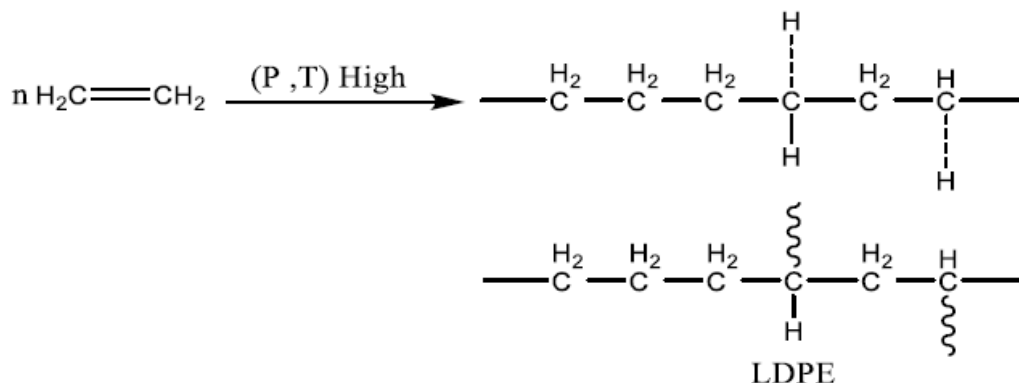
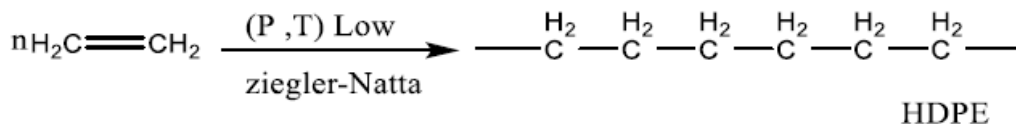


٢- أو قد يحدث أحياناً أن تفقد السلسلة النامية أيون هيدريد (H-) مكونة رابطة مزدوجة كما في المعادلة الآتية:

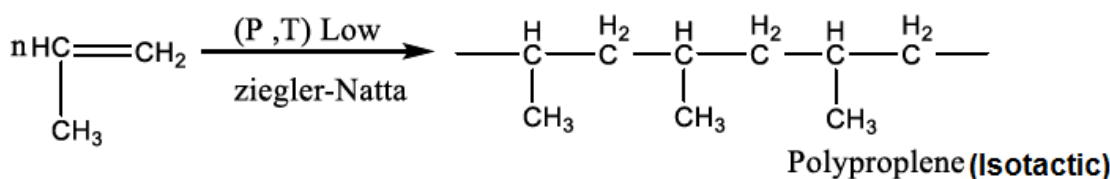
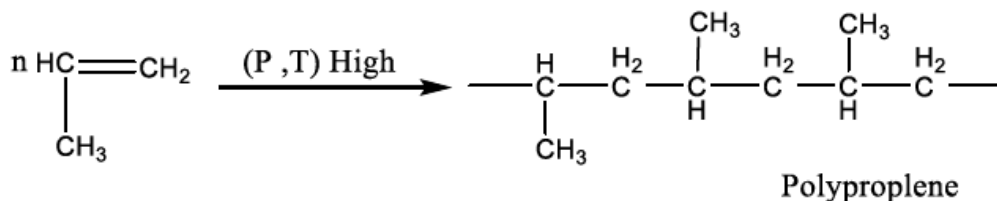


٣- البلمرة التناسقية (البلمرة المنتظمة فراغياً) :

تسمى بالبلمرة التناسقية Coordination Polymerization وذلك لأن المونمرات تكون معقداً تناسقياً مع المحفز قبل تحولها إلى جزيئات كبيرة. وتسمى أيضاً بالبلمرة المنتظمة فراغياً Stereoregular Polymerization وذلك لأن البوليمرات الناتجة عنها تكون ذات ترتيب فراغي معين وليست عشوائية الترتيب وتسمى أيضاً ببلمرة زيكلر-ناتا Ziegler – Natta نسبة إلى العالمان اللذان اكتشفا المحفزات التناسقية الداخلة في هذا النوع من البلمرة. يطلق تعبير البلمرة التناسقية على عملية البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد في درجات حرارية واطئة نسبياً باستخدام عوامل مساعدة تناسقية. بواسطة البلمرة التناسقية يمكن تحضير البولي أثلين مثلاً عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي وبوجود عامل مساعد وتحصل على بوليمر خطي منتظم فراغياً يحوي على تفرعات قليلة جداً وعلى درجة عالية من البلورية. في حين أن البولي أثلين المنتج بطريقة الضغوط العالية يحوي على تفرعات قصيرة وطويلة كثيرة ودرجة تبلور واطئة.



ان البولي بروبلين المحضر بطريقة الجذور الحرة يتمتع بصفات بلاستيكية غير جيدة بسبب ان مجاميع المثل في السلسلة البوليمرية تكون موزعة بصورة عشوائية غير منتظمة ولكن بواسطة البلمرة التناسقية وباستخدام عوامل مساعدة حصلوا على مادة بلاستيكية ذات مواصفات ميكانيكية جيدة بسبب الانتظام الفراغي الذي يتم الحصول عليه في هذا النوع من البلمرة.



تؤثر ظروف البلمرة مثل درجة الحرارة , طبيعة المذيب , نقاوة المواد المتفاعلة , نوعية العامل المساعد المستخدم على تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج.

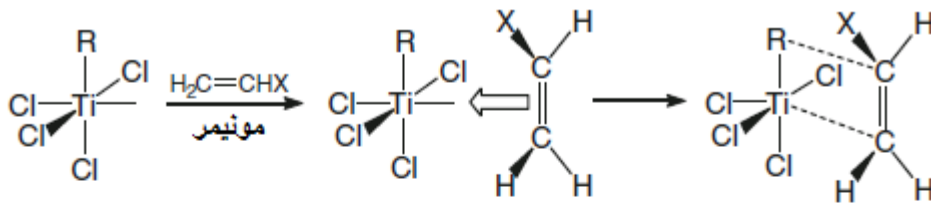
العامل المساعد في بلمرة زيكلر-ناتا يكون غير متجانس يتكون من جزئين :
الجزء الاول : يتكون من مركبات العناصر الانتقالية مثل هاليدات التيتانيوم او هاليدات الفناديوم
او هاليدات الكروميوم وتسمى بالعوامل المساعدة

اما الجزء الثاني: فيتكون من بعض هيدريدات او اريلات او الكيلات الفلزات العائدة للزمرة الاولى والثانية والثالثة من الجدول الدوري وتسمى بالعوامل المساعدة المشاركة. ومن اكثر العوامل المساعدة المستخدمة هي المركب المعقد الناتج من ارتباط رابع كلوريد التيتانيوم مع ثالث الكيل الالمنيوم

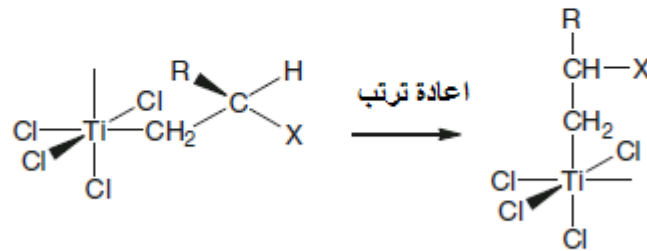
نتيجة للدراسات العديدة فقد اقترحت ميكانيكيتين لتفسير عملية البلمرة التناسقية :

الميكانيكية الأولى:

يطلق عليها الميكانيكية أحادية الفلز أو الأحادية المركز حيث يشارك العنصر الانتقالي بمفرده في خطوة الانتشار وتفترض هذه الميكانيكية اقتراب المونمر من خلال الاصرة باي π إلى الاوربيتال الفارغ في العنصر الانتقالي وتكوين معقد معه.



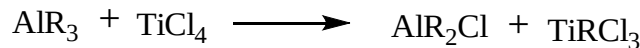
العامل المساعد في بلمرة
زيكلر ناتا - احادية الفلز



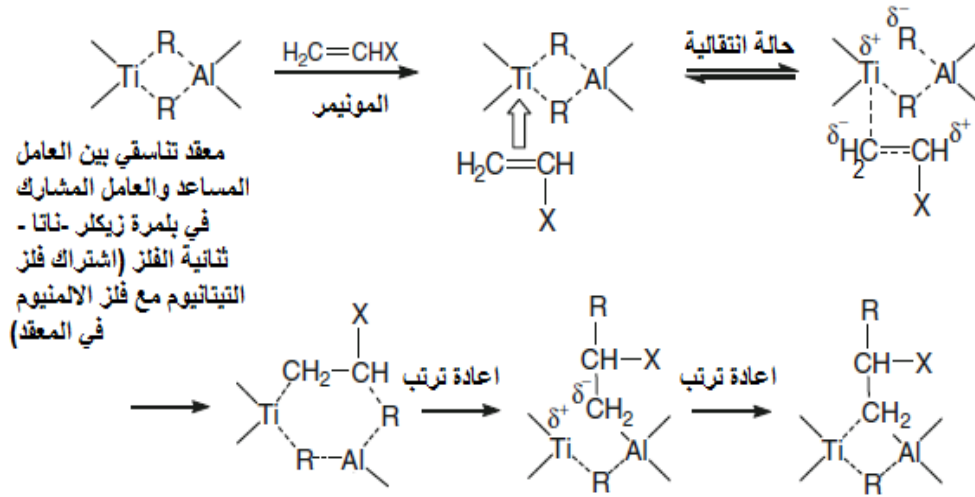
البلمرة التناسقية- احادية الفلز

الميكانيكية الثانية:

ويطلق عليها الميكانيكية الثنائية الفلز أو ثنائية المركز فيشارك فيها كلا الفلزين (العامل المساعد والعامل المشارك) في عملية الانتشار من خلال معقدتهما المشترك مع المونمر.



العامل المساعد العامل المساعد المشارك

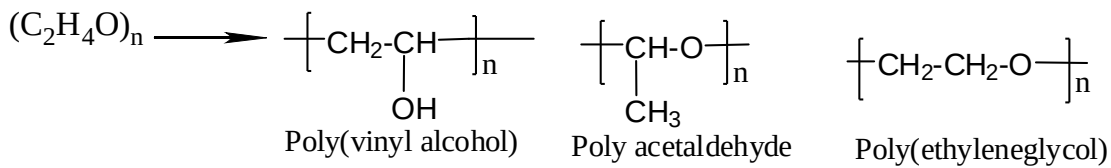


البلمرة التناسقية- ميكانيكية -ثنائية الفلز

اما عملية الانتهاء في البلمرة التناسقية فهناك تفاعلات عديدة تؤدي الى إنهاء البلمرة التناسقية فقد وجد ان رفع درجة حرارة التفاعل يؤدي الى ايقاف البلمرة وأيضاً يمكن إنهاء التفاعل عن طريق إضافة بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل اثيل الزنك لإنهاء البلمرة من خلال تبادل المجاميع وعموماً فان البلمرة التناسقية من انواع البلمرة الحساسة جداً للملوثات التي تؤثر في سرعة البلمرة او توقفها كلياً لذا تجري تفاعلاتها في جو خامل او مفرغ وباستخدام مذيبات لا قطبية مجففة تماماً.

الإيزومرات البوليمرية:

مركبات لها نفس الصيغة الكيميائية ولكنها تختلف في الصيغة البنائية، أي كيفية ارتباط الذرات أو تركيب مجموعة من الذرات على السلسلة البوليمرية.



ومن المعروف أن:

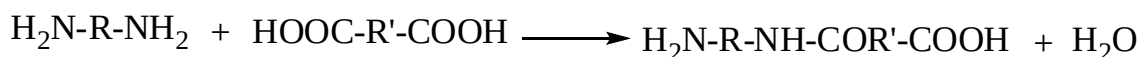
$$\text{عدد الأشكال الفراغية} = \text{عدد ذرات الكربون} + 1$$

هناك أشباه تنشأ من مونمر واحد بحيث تختلف البوليمرات الناتجة في كيفية اتصال الوحدات التركيبية مع بعضها هناك ثلاث أنواع من الاتصال هي ((رأس - رأس)) أو ((رأس - ذيل)) أو ((ذيل - ذيل)) حيث يعتمد الارتباط على طبيعة البوليمر وعلى ظروف البلمرة .

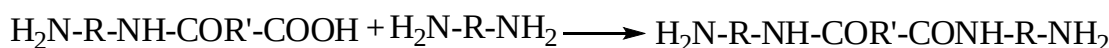
ثانياً: البلمرة التكثيفية (البلمرة ذات النمو الخطوي):

هي عملية الحصول على بوليمرات عن طريق تفاعل مونمر واحد أو أكثر ويحتوي كل مونمر على مجموعتين فعاليتين Functional groups على الأقل ، ويجري التفاعل عن طريق تفاعلات متعاقبة تكون مصحوبة بتكوين جزيئات صغيرة مثل الماء أو الامونيا أو كلوريد الهيدروجين... وغيرها كنواتج عرضية.

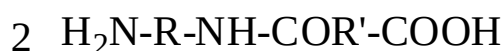
ترتبط المونمرات في حالة البلمرة التكثيفية لتكوين ما يعرف بالدايمر Dimer، حيث تتكون جزيئة ماء نتيجة لتفاعل التكثيف وكما يلي:



يمكن للدايمر المتكون أن يتفاعل مع جزيئة مونمر أخرى ليعطي ما يعرف بالترايمر Trimer وكما يلي:



وقد يتفاعل الدايمر مع دايمر آخر ليعطي ما يعرف بالتترايمر Tetramer وكما يلي:



وتستمر عملية التفاعل فنحصل على البنتامير والهكسامير... الخ الى أن تتكون سلسلة بوليمرية طويلة ذات وزن جزيئي عالي.

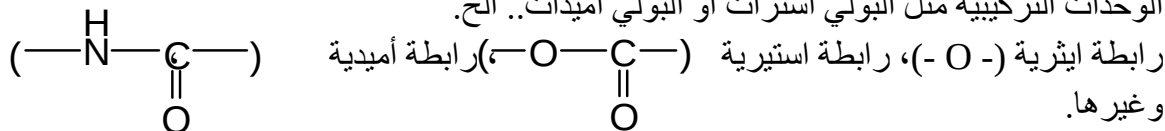
خصائص البلمرة التكثيفية:

- ١- إن المونمرات المستخدمة في عملية البلمرة تحتوي على الأقل مجموعتين فعاليتين متشابهتين أو مختلفتين، حيث نحصل على بوليمر خطي عند بلمرة مونمر يحتوي على مجموعتين فعاليتين، ونحصل على بوليمر متشابك عند بلمرة مونمرات تحتوي على أكثر من مجموعتين فعاليتين.
- ٢- تفاعلات البلمرة التكثيفية هي تفاعلات عكسية Reversible reaction حيث يحصل توازن كيميائي بعد فترة من بدء التفاعل، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يجب الإخلال بالتوازن عن طريق التخلص من النواتج الثانوية ويتم ذلك بطرق مختلفة إما عن طرق فيزيائية كإجراء التفاعل تحت ضغط مخلخل، أو بطرق كيميائية عن طريق إضافة مواد كيميائية تتفاعل مع النواتج الثانوية.
- ٣- يرافق معظم التفاعلات التكثيفية البوليميرية تكوين جزيئات صغيرة كنواتج عرضية ثانوية مما يؤثر على سير عملية البلمرة.

٤- الوحدات التركيبية للبوليمرات التكثيفية تختلف عن المونمرات في الصيغة الجزيئية، حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونمر أكثر من صيغة الوحدات المتكررة في البوليمر.

٥- يستهلك معظم المونمر في المراحل الأولى من التفاعل، وتكون سرعة البلمرة بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة.

٦- تمتاز البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة Interlinkage groups بين الوحدات التركيبية مثل البولي استرات أو البولي أميدات.. الخ.



٧- في البلمرة ذات النمو المتسلسل فإن الحركية Kinetics تتم بأن تنشأ كل جزيئة بوليمرية من مركز فعال، وتفاعل متسلسل واحد في وقت قصير جداً وعندما ينتهي التفاعل المتسلسل فإن الجزيء البوليمرية لا تعاني أية تفاعلات أخرى ولذلك لا يحصل أي تغيير في الوزن الجزيئي بعد تكوين البوليمر.....، أما في البلمرة التكثيفية فإن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة وفي المراحل الأخيرة فقط تحصل معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسطة الوزن الجزيئي، ولذلك فإن الوزن الجزيئي يزداد كلما استمرت عملية البلمرة.

٨- ضرورة استخدام مونمرات نقية وذلك بضمان وجود النسب الصحيحة للمونمرات المستخدمة في تفاعل ، إضافة إلى أن الشوائب تؤدي إلى تفاعلات جانبية غير مرغوبة وبالتالي تؤثر على الوزن الجزيئي وتغير شكل الجزيئة البوليمرية.

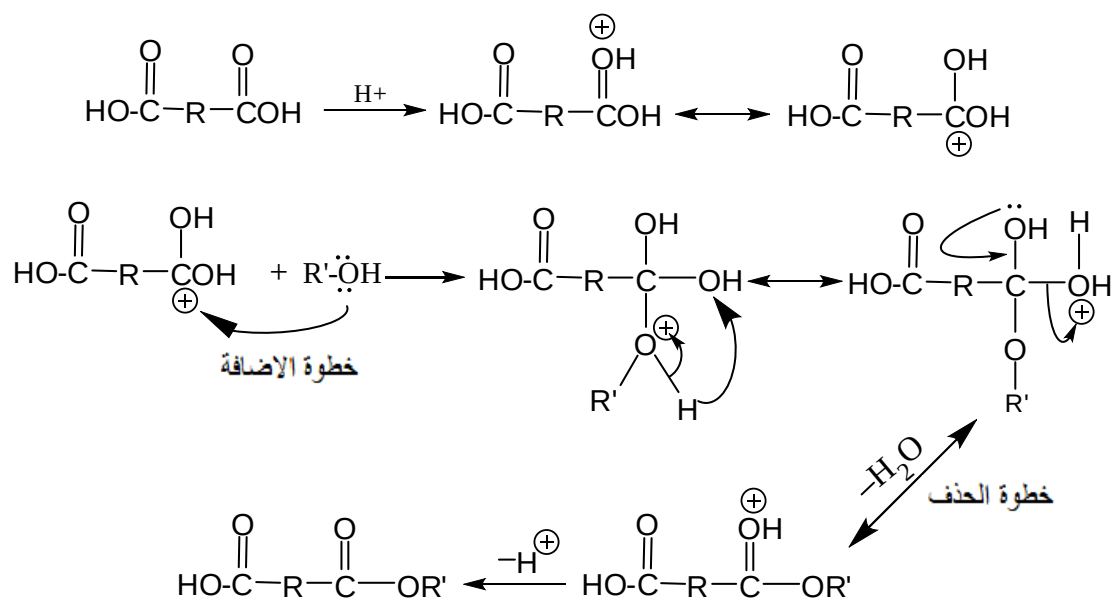
تفاعلات البلمرة التكثيفية:

أ: تفاعلات تتضمن ميكانيكية الإضافة إلى الكربونيل ثم الحذف:

يعتبر هذا التفاعل من أكثر التفاعلات الكيميائية استعمالاً في تحضير البوليمرات التكثيفية. يتضمن هذا التفاعل خطوتين أساسيتين:

١- خطوة الإضافة إلى الاصرة المزدوجة لمجموعة الكربونيل في الحوامض الكربوكسيلية أو مشتقاتها لتكوين مركب وسطي قلق.

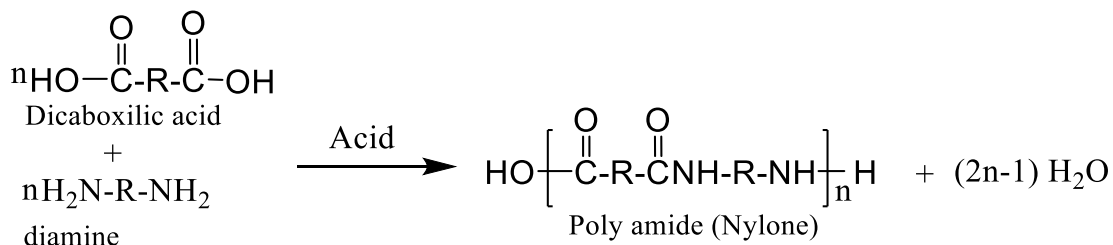
٢- خطوة الحذف حيث يتجزأ المركب الوسيط ويفقد جزيئات صغيرة تعتبر نواتج ثانوية.



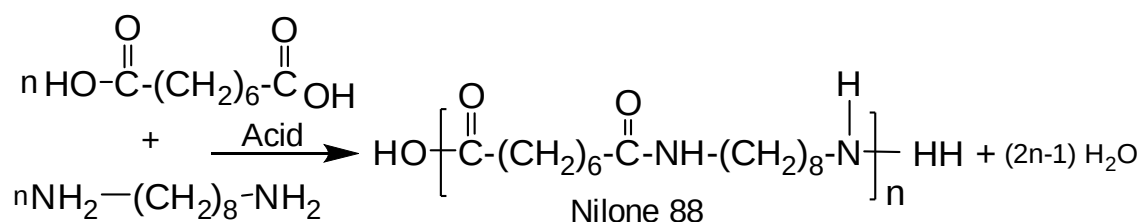
يشمل هذا التصنيف عدد كبير من التفاعلات التكثيفية:

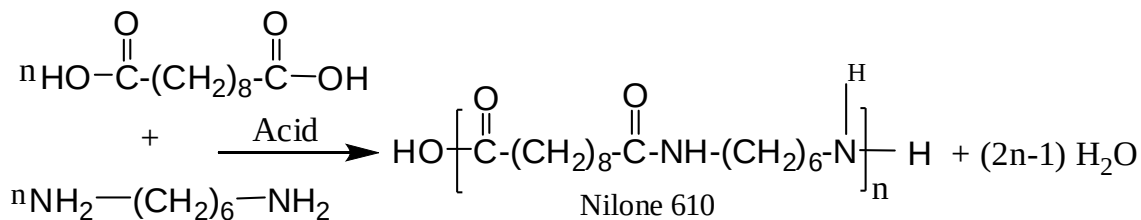
أ- تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع الكحولات الثنائية لانتاج البولي أسترات ويتم هذا التفاعل بوجود عامل مساعد قاعدي أو حامضي

ب- تفاعلات الحوامض الكربوكسيلية الثنائية القاعدة مع المركبات الثنائية الامين لتكوين البولي أميدات **Polyamide** يمكن تعجيل هذه باستعمال بعض العوامل المساعدة كالحوامض القوية أو أملاحها حيث يتم تسخين المواد المتفاعلة فيتكون الماء كناتج عرضي ويزال من وسط التفاعل تحت الضغط المخلخل وكما يلي:

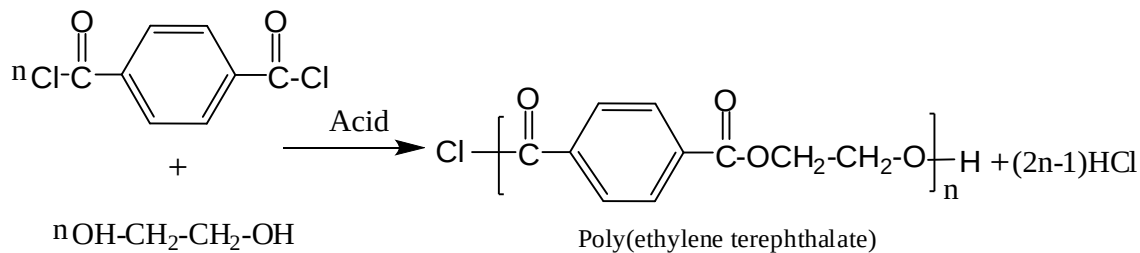
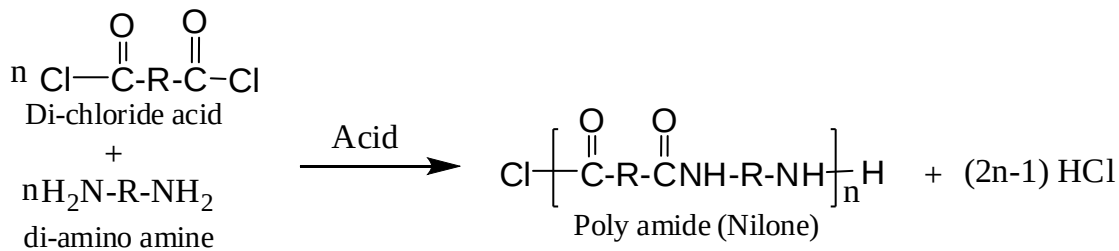


وتعتبر هذه الطريقة أعلاه مهمة لتحضير النايلون تجارياً حيث تشير أرقام النايلون الى عدد ذرات الكربون في الامين الداخل في التفاعل وكذلك عدد ذرات الكربون للحامض الكربوكسيلي الداخل في التفاعل كما في الامثلة الآتية:

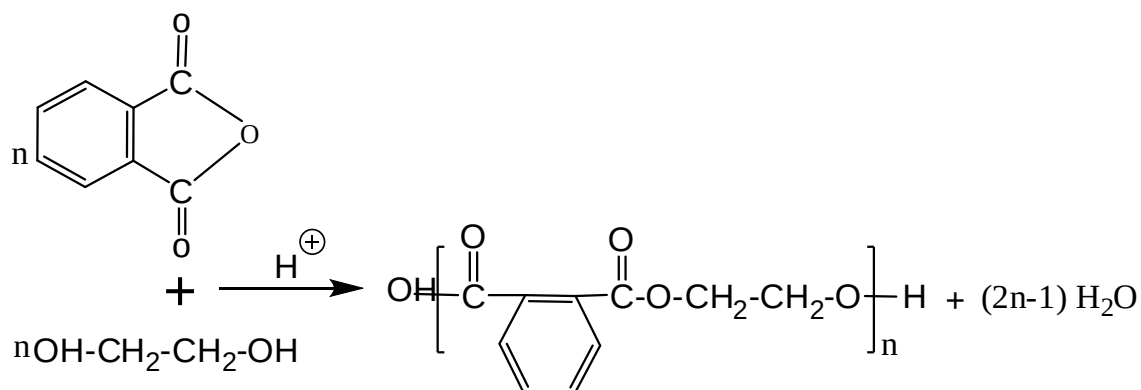




ج- تفاعلات الكلوريدات الحامضية والحوامض اللامائية **anhydrides** تمتاز كلوريدات الحوامض اللامائية بفعاليتها الشديدة للتفاعل مع الكلايكولات أو المركبات الثنائية الامين لتكوين لبولي استرات أو البولي أميدات على التوالي كما في المعادلات الآتية:



ان تفاعلات الحوامض مع الكلايكولات مستعملة بكثرة لغرض انتاج الراتنجات الألكيدية Alkyde resins، ولعل أهم هذه التفاعلات هو تفاعل حامض الفثاليك اللامائي Phthalic anhydride مع كلايكول الاثيلين:



تجري هذه التفاعلات على مرحلتين، المرحلة الأولى يتكون فيها حامض الهيدروكسي الكربوكسلي hydroxy acid وتكون هذه الخطوة سريعة، وفي المرحلة الثانية يتحول الحامض الهيدروكسي ببطئ إلى بولي إستر.

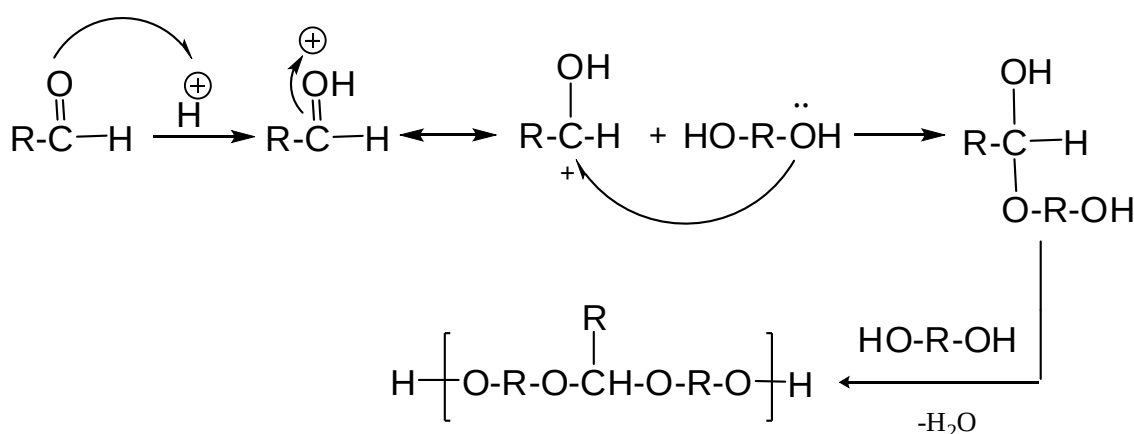
ب: تفاعلات مجموعة الكربونيل المتضمنة على الإضافة ثم التعويض:

إن أهم تفاعلات هذا الصنف من البلمرة هي تفاعلات الألدهيدات مع الكحولات، والتي تتم بخطوتين:

١- خطوة الإضافة إلى الأصرة المزدوجة في مجموعة الكربونيل.

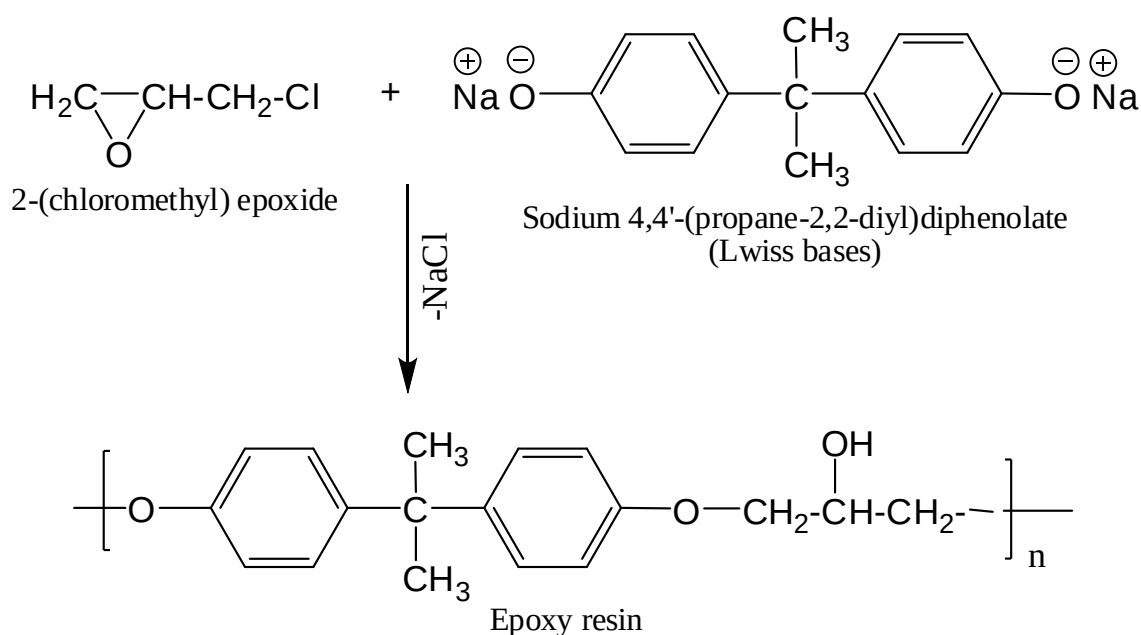
٢- ثم تتبعها خطوة التعويض.

إن هذا النوع من التفاعلات يستخدم على نطاق تجاري لتحضير بعض البوليمرات المهمة صناعياً كالبولي استيرالات وكذلك راتينجات الميلامين - فورمالديهايد melami - formaldehyde، وراتينجات الفينول - فورمالديهايد phenol - formaldehyde resin، وراتينجات اليوريا - فورمالديهايد Urea - formaldehyde resin. ويمكن توضيح خطوتي الإضافة والتعويض في المعادلات التالية لتحضير البولي إسيثال:



ج: تفاعلات التعويض الباحثة عن النواة (النيوكلوفيلية):

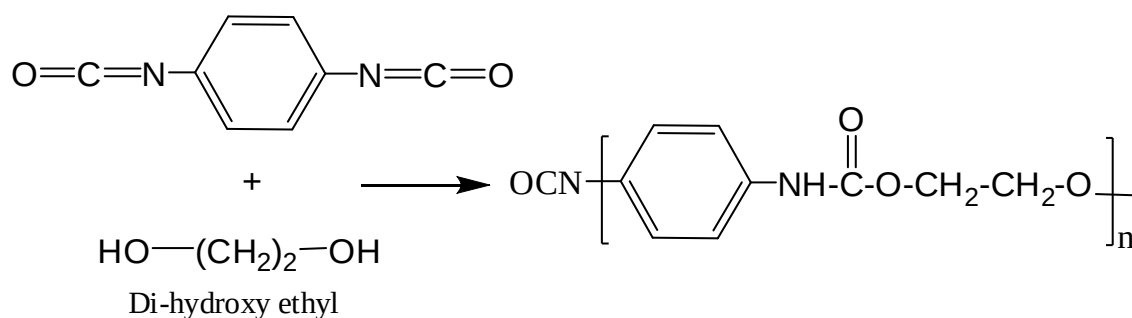
تستعمل هذه التفاعلات في تحضير عدد من البوليمرات التجارية، ولعل أهمها في الوقت الحاضر هي راتينجات الأيبوكسي Epoxy resins تحضر من الأيبوكسيدات بوجود عوامل مساعدة نيوكلوفيلية كقواعد لويس مثلاً:



مجال استخدام الايبوكسي كمادة لاصقة باضافة مادة معالجة ومن المواد المعالجة الامينات الثالثة R_3N حيث تتفاعل مع الراتنج الايبوكسي بسهولة وبدرجة حرارة الغرفة.

د: تفاعلات الاضافة الى الاصرة المزدوجة:

من الامثلة عليه تحضير بوليمر يعرف بالبولي يوريثان ويحضر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات مع كحولات ثنائية الهيدروكسيل:



الراتينجات Resin:

عبارة عن بوليمرات ذات أوزان جزيئية واطئة وتعرف بالبوليمرات الابتدائية أو الأولية والتي تحتوي في تركيبها على مجاميع فعالة لها القابلية على التفاعل تحت ظروف معينة مؤدية إلى تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية.

راتينجات الفينول – فورمالديهايد Phenol – Formaldehyde resins:

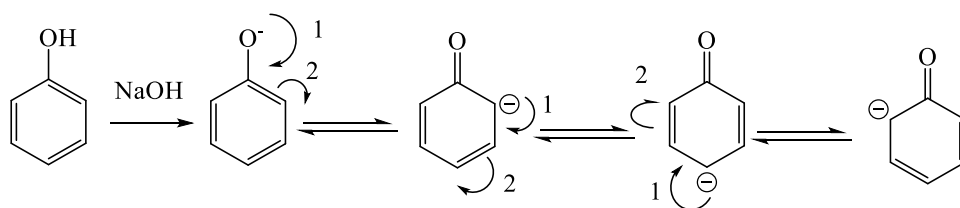
يعرف تجارياً باسم الفينوبلاست Phenoplast وهو نوعين وكما يلي:

١. الريسول Resole:

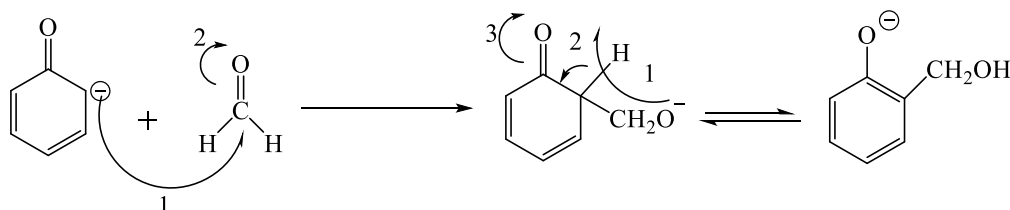
نوع التفاعل : أضافة وتعويض لمجموعة الكربونيل
يتكون من تفاعل الفينول مع الفورمالديهايد في وسط قاعدي وبوجود وفرة من الفورمالديهايد وعند معاملته بالحرارة يتحول الى بوليمر صلب.

المرحلة الاولى تتضمن اضافة ايون الفينوكسيد الى الفورمالديهايد لتعطي أورثو وبارا ميثايلول.

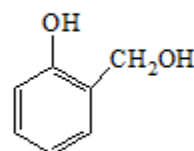
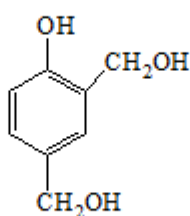
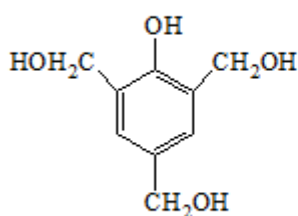
أ- بوجود القاعدة يتم تقوية النيوكوفيل (الفينول) وتحويله الى ايون الفينوكسيد المستقر بالرنين ويحتوي على ثلاث مواقع فعالة الأورثو والبارا , ثم هجوم النيوكوفيل القوي على الألكتروليف الضعيف (الكربونيل)



ايون الفينوكسيد مستقر بالرنين (يحتوي على ثلاثة مواقع فعالة موقعين في أورثو وموقع في بارا)



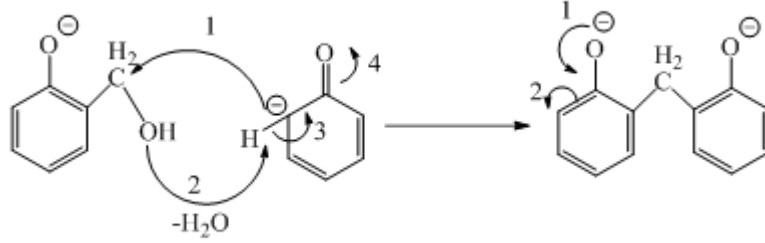
ب- ولأن الفينوكسيد يمتلك ثلاث مواقع فعالة لذا يتكون مزيج من احادي وثنائي وثلاثي هيدروكسي ميثايل فينول



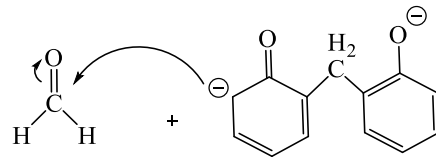
وتعتبر هذه المركبات عضوية بسيطة وسطية تكون بهيئة سائلة وهي مشتقات كحولية للفينول لا تعتبر بوليمرات .

المرحلة الثانية :

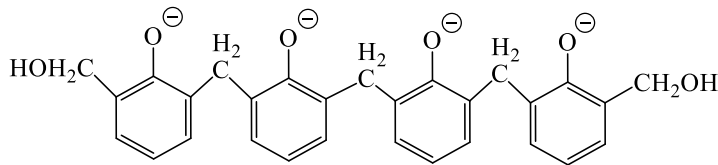
أ- تتضمن تفاعل تكثيف بفقدان جزيئة ماء بهجوم ايون فينوكسيد اخر على ناتج المرحلة الاولى



ب- ثم يستمر تفاعل الناتج اعلاه مع جزيئة فورمالديهايد اخرى



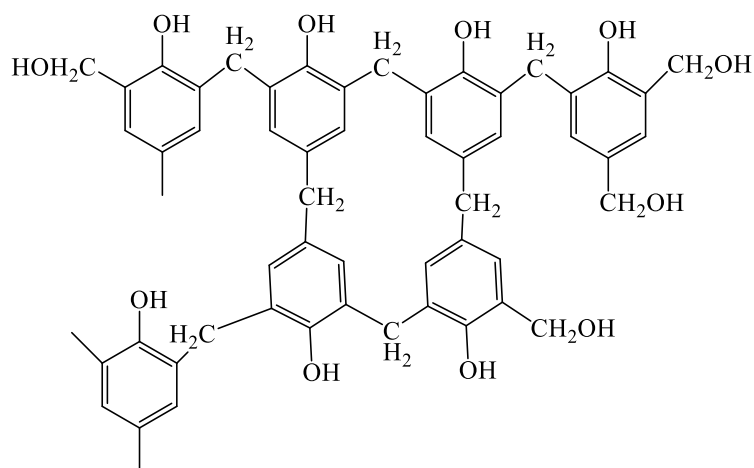
ج- وتعاد الميكانيكية نفسها وبالنتيجة تتكون بوليمرات خطية مثل الناتج التالي



Linear resole

وهو بوليمر خطي ذو وزن جزيئي واطيء نسبيا, ذائب بالوسط القاعدي ويلين او ينصهر بالحرارة (مطاوع للحرارة) ويمكن اعادة تشكلة ويحتوي على مجاميع من الميثلول (CH_2OH) ويدعى ريسول

المرحلة الثالثة : عند تسخين البوليمر الى درجات حرارة اعلى وبوجود وفرة من الفورمالديهايد يؤدي الى تكوين سلاسل متشابكة بجسور من المثلين $-\text{CH}_2-$ وبذلك يكون بوليمر متصلب بالحرارة (غير مطاوع للحرارة) وغير ذائب وذو وزن جزيئي عالي ويدعى رزن فينول فورمالديهايد.

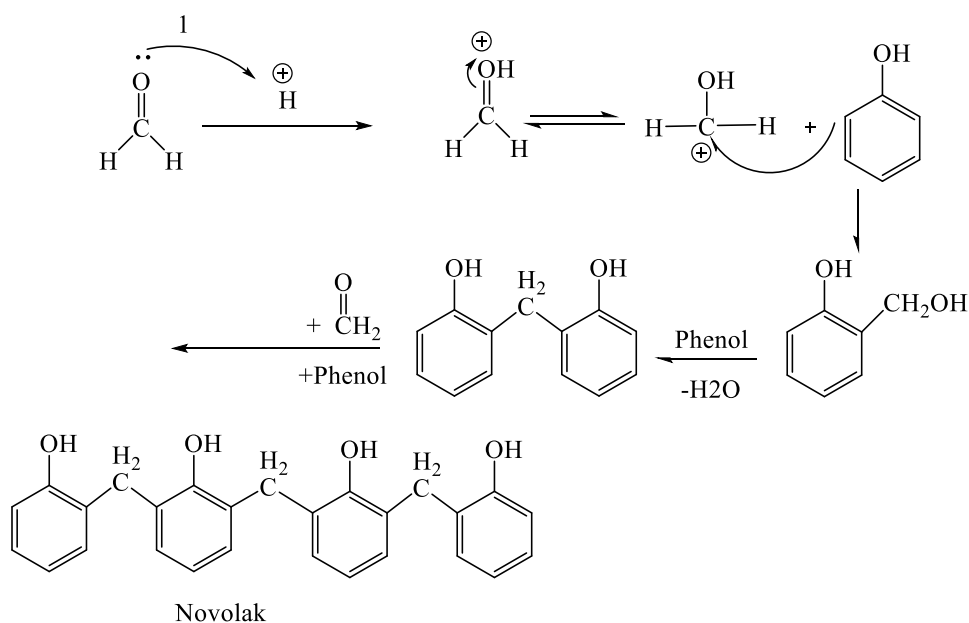


رزن فينول- فورمالديهايد

٢. النوفولاك Novolac:

يتكون من تفاعل الفينول مع الفورمالديهايد في وسط حامضي وبوجود وفرة من الفينول

يتم تقوية الفورمالديهايد بوجود وسط حامضي الى الكتروفييل قوي ثم يتم التفاعل بينه وبين الفينول



النوفولاك هو بوليمر خطي، مطاوع للحرارة، قابل للصهر وذو وزن جزيئي متوسط ولا يحتوي على مجاميع المثيلول (المجاميع الكحولية) في تركيبته ويتم تصلب النوفولاك أي تحوله إلى شبكة ثلاثية الأبعاد بإضافة زيادة من الفورمالديهايد.

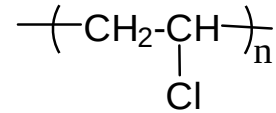
البلاستيك (اللدائن): Plastic:

المواد البلاستيكية بوليمرات ترتبط فيها ذرات الكربون مع بعضها بواسطة أوأصر تساهمية مكونة الجزيئة البوليمرية ذات الوزن الجزيئي العالي، يحتوي البلاستيك بالاضافة الى ذرات الكربون والهيدروجين على ذرات مثل الكلور أو النتروجين أو الأوكسجين إعتماًداً على نوع البلاستيك حيث نجد أن قسماً من البلاستيك ينصهر بسهولة والآخر يلين ويصبح مطاوع للحرارة عند تعرضه الى درجات حرارية واطئة والنوع الثالث لا يلين إلا بدرجات حرارية عالية (أي أن التركيب الجزيئي للبلاستيك يؤثر تأثير كبير على صفات البوليمر). استناداً الى هذا صنف البلاستيك الى نوعين:

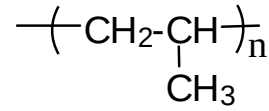
١ - البلاستيك المطاوع للحرارة Thermoplastic :

هي عبارة عن بوليمرات لا يحدث فيها تغيير كيميائي في تركيبها عند التسخين (تلين بالحرارة) ويتغير شكلها وبالتالي يمكن حصرها واعادة تشكيلها، وعند تعرضه إلى حرارة عالية يتفكك البوليمر أي يحدث فيه تغير في التركيب الكيميائي للسلسلة البوليمرية.

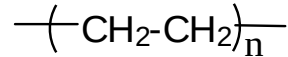
مثال بولي كلوريد الفايثيل (PVC) المستخدم في صناعة البيوت الزجاجية



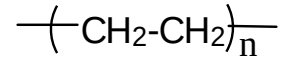
والبولي بروبيلين (P.P) المستخدم في صناعة الأدوات المنزلية



والبولي أثلين عالي الكثافة (H.D.P.E) المستخدم في صناعة أنابيب الري



وبولي أثلين واطئ الكثافة (L.D.P.E) المستخدم في صناعة أكياس النايلون



٢ - البلاستيك غير المطاوع للحرارة Thermosetting:

وهو نوع من البوليمرات يتم تلينها وتشكيلها بالحرارة في بداية عملية التصنيع ولكن عند تبريدها وأخذها الشكل المطلوب فإنها لا تلين عند تسخينها نتيجة لحدوث التشابك العرضي بين جزيئات البوليمر الذي يضيف أوأصر قوية أخرى تربط السلاسل ببعضها ويكون نتيجة التسخين الثاني هو تفكك أو احتراق السلاسل البوليمرية أي حدوث تغيير في التركيب الكيميائي للبوليمر، مثال راتينجات الفينول – فورمالديهايد راتنجات اليوريا – فورمالديهايد.

الخواص الفيزيائية للبلاستيك:

- ١- الوزن النوعي: تمتاز بوزن نوعي واطيء، ويتراوح بين (0.92 – 2.3) عند مقارنتها مع الحديد الذي يبلغ الوزن النوعي له (7.8).
- ٢- المواد البلاستيكية مواد شفافة وذات نفاذية عالية، حيث تستطيع أن تمرر الضوء بنسبة (٩٥%) من الضوء الأبيض ويمكن رؤية الأشياء من خلالها حتى إذا كانت بسمك (٩٠ سم)، كما يمكن أن تمرر الأشعة البنفسجية بنسبة تصل الى (٦٠%).
- ٣- اللون: معظم المواد البلاستيكية تكون عديمة اللون باستثناء راتينجات الفينول – فورمالديهايد التي تكون بنية اللون حيث يمكن تلوين البلاستيك بألوان مختلفة مما يجعله مادة مهمة في مجال الديكور.
- ٤- الاشتعال: تختلف قابلية الاشتعال للمواد البلاستيكية باختلاف أنواعها مثلاً بلاستيك نترات السليلوز سريع الاشتعال، أما بلاستيك البوريا – فورمالديهايد والبلاستيكات الفينولية الأخرى تكون عديمة الاشتعال وإنما تتفحم فقط، ولزيادة مقاومة الاشتعال تضاف مواد تعرف بمقاومات اللهب مثل البوراكس والفوسفات وغيرها.
- ٥- التمدد الحراري: عند مقارنة البلاستيك بالمواد الصلبة كالحديد والنحاس والخشب يمتاز بمعامل تمدد طولي كبير.
- ٦- التوصيل الحراري: للبلاستيك قابلية عالية على العزل الحراري مقارنة بالحجر والسمنت والزجاج مما يجعله بديل مناسب لهذه المواد.

استعمال البلاستيك:

بسبب خاصية العزل الكهربائي لأنواع كثيرة من البلاستيك جعلت منه مادة مهمة في الصناعات الكهربائية بسبب مقاومتها العالية للصدأ ومقاومة المؤثرات والمواد الكيميائية أمكن استخدامها في تبطين وحدات المصنع الكيميائي وخاصة الوحدات التي تجري فيها تفاعلات كيميائية عند درجات حرارية واطئة لا تؤدي الى تحطم البلاستيك.

مزايا البلاستيك:

- سهولة التشكيل، رخص سعره، عازلة للكهرباء، إعادة تدوير مقاوم للصدأ والتآكل، تعدد الألوان الواسعة.
- * بسبب رخص ثمن البلاستيك وخفة وزنه ومقاومته للصدمات فإن الاتجاه الحديث هو بناء مركبات وطائرات وسفن يكون معظم تركيبها بلاستيك.
- * يدخل البلاستيك في كثير من الصناعات مثل شاشات التلفزيون والحاسبات الإلكترونية والعدسات والرادارات على مختلف أنواعها، كما تعتبر مادة أساسية في صناعة الأجهزة أو هياكل الأجهزة مثل الراديو والتلفون والمحولات وبعض الدوائر الكهربائية وغيرها.

أهم المواد المضافة إلى المواد البوليمرية (المواد المضافة إلى البلاستيك):

هي مواد ضرورية تضاف الى المواد البلاستيكية البوليمرية ولكل مادة مضافة وظيفة معينة ذات تأثير خاص على المواد البوليمرية، وتضاف وفق كمية معينة للحصول على إنتاج ذو مواصفات جيدة ومرغوبة. ومن هذه المضافات هي:

أولاً: الملدنات Plasticizers:

هي عبارة عن مواد عضوية ذات درجات غليان عالية وتطايرية واطئة، وظيفتها تخفيض درجة الانصهار ودرجة الانتقال الزجاجي للبلاستيك، وتزيد من مرونته حيث تؤثر على الصفات الميكانيكية فتزيد الاستطالة وتقلل الشد وتزيد الالتواء أي تنقله من الصفات البلاستيكية إلى الصفات المطاطية. ومن أهم المواد المضافة كملدنات هي ثنائي أوكتايل فثالات

(Di-n- Octyl Phthalate - DNOPD)

ميكانيكية عمل المواد الملدنة على البلاستيك:

يجب أن يضاف الملدن بكميات مضبوطة فعندما يكون تركيزه أقل من المستوى المطلوب فإنه لا يؤدي الغرض من إضافته وإذا كان أعلى من المستوى المطلوب فإن ذلك سيكون له تأثير سلبي على الصفات الميكانيكية للبولىمر الأصلي. ويمكن تفسير عمل المواد الملدنة على البلاستيك من خلال ثلاث نظريات هي:

١- نظرية التدهين:

يفسر على أساس أن المادة الملدنة مادة دهنية تساعد السلاسل البوليمرية على الإنزلاق الواحدة فوق الأخرى.

٢- نظرية الجيل:

تستند على افتراض أن هناك وجود تجاذب بين السلاسل البوليمرية داخل الجزيئة البوليمرية وعند إضافة الملدن سوف يعمل على تقليل هذا التجاذب.

٣- نظرية الحجم الحر: هو الفرق بين الحجم المقاس عند درجة الصفر المئوي والحج المقاس عند درجة الحرارة المستخدمة. عمل الملدن يعمل على زيادة الحجم الحر وبالتالي يؤدي الى زيادة حركة السلاسل وزيادة المسافة بين السلاسل ستكون حركة السلاسل بحرية أكبر.

خصائص الملدنات:

١- كلفة الملدن:

يجب أن يكون الملدن رخيص الثمن، ويعتمد ذلك على مصدر الملدن وطبيعة المواد الأولية المستخدمة في تصنيع الملدن.

٢- الانسجامية:

يقصد بها مدى قابلية مادتين أو أكثر للامتزاج مع بعضها لتكوين تركيب متجانس وهذه تعتمد على الخواص الكيميائية والوزن الجزيئي لكل من الملدن والبولىمر.

٣- اللزوجة:

يجب أن تعمل المواد الملدنة على خفض أو تقليل اللزوجات للبولىمرات.

٤- قوة الشد:

يجل أن تكون للمواد الملدنة القابلة على تقليل قوة الشد للمواد البوليمرية. ((ملاحظة: قوة الشد هو على جهد يمكن أن تتحملة المادة البوليمرية قبل أن تنقطع.

٥- كفاءة الملدن:

هو مدى صلاحية الملدن للاستخدام تحت ظروف معينة، حيث يجب أن الملدن المستخدم كفاءة وقدرة جيدة على العمل كملدن جيد.

ثانياً: المثبتات: Stabilizer

هي مركبات كيميائية للبوليمرات لغرض وقايتها من التفكك وإطالة زمن استخدامها أو الاحتفاظ بخواصها الفيزيائية والميكانيكية لفترة زمنية أطول. وتنقسم أنواع المثبتات المضافة الى نوعين هما:

أ- المثبتات الحرارية:

الثبت الحراري يعرف بأنه أقصى درجة حرارية يتعرض لها البوليمر دون أن تحدث فيه تغيرات ملحوظة.

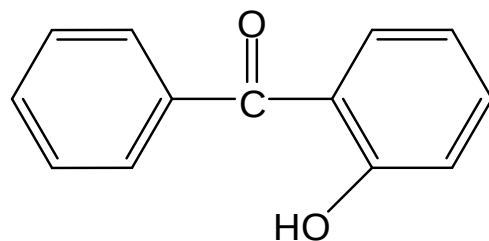
تعاني البلاستيكات من التفكك الحراري عند تعرضها الى درجات حرارة عالية أثناء عملية التصنيع وذلك نتيجة لحدوث تفاعلات التحلل الحراري فتتغير خواص هذه البوليمرات، ويرافق التحلل الحراري للبوليمر تغيرات في اللون والخواص الفيزيائية والميكانيكية وذلك بسبب تكسر الأواصر البوليمرية.

عندما يحدث التحلل الحراري بوجود الاوكسجين فعندئذ يسمى العملية بعملية التحلل الحراري الأوكسجيني أو عملية التحلل الحراري التأكسدي، ويحدث هذا التحلل بسبب وجود أواصر كيميائية ضعيفة تتكسر عند تعرضها لدرجات حرارية معينة، ويحدث التحلل الحراري نتيجة لفقدان سلاسل البوليمر لجزيئات المونمر بشكل متسلسل من نهاية السلسلة بعملية تعرف بعملية عكس البلمرة Depolymerization ويتم معالجة التفكك الحراري بواسطة بلمرتها بلمرة مشتركة مع مونمرات اخرى تمنع استمرار التحلل الحراري المتسلسل.

ب- المثبتات الضوئية:

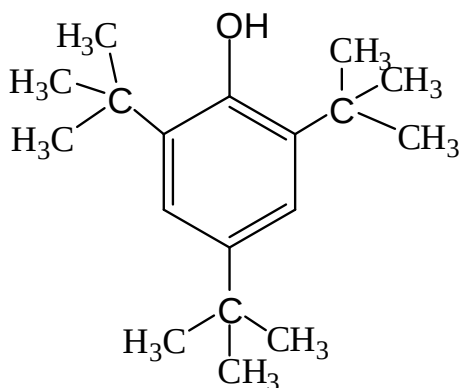
تعتبر الاشعاعات الضوئية بمثابة عامل محفز للعديد من تفاعلات التفكك التي تحدث للمنتجات الصناعية وتعرف تفاعلات التفكك التي تنتج بسبب تأثير الاشعاعات الضوئية بتفاعلات التحلل الضوئي، وعندما تكون مقرونة بوجود الاوكسجين فتعرف عندئذ بتفاعلات تفكك الاكسدة الضوئية. ويتم الوقاية من عملية التحلل الضوئي وذلك بطلاء البوليمرات بمواد واقية وذلك بإضافة المواد التي تزيد من قدرة السطوح على عكس الاشعة الضوئية الساقطة، ومن هذه الاشعاعات الاشعة المرئية والاشعة فوق البنفسجية.

ومن المواد الكيميائية المضافة التي تستعمل كمثبتات ضوئية هي متقات البنزوفينون الذي يحتوي على مجموعة OH واحدة في الموقع (O-) بالنسبة لمجموعة الكربونيل.

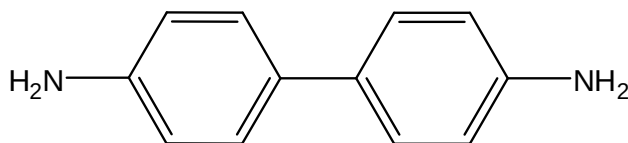


ثالثاً: مضادات الأكسدة:

تتأكسد معظم المركبات الكيميائية وبضمنها البوليمرات عند تعرضها إلى الأوكسجين الجوي حتى عند درجات الحرارة الاعتيادية المعتدلة نسبياً، وتؤدي هذه العملية الى انحطاط وتغيير في الكثير من خواص البوليمرات، لذلك تعد مانعات الأكسدة أو الانحلال التأكسدي ذات أهمية تقنية كبيرة. ويلاحظ أن ميكانيكية الأكسدة تعتمد على ميكانيكية الجذور الحرة المتسلسلة لذا فإن دور مضادات الأكسدة التي يجب إضافتها الى البوليمر يكمن في منع تكوين الجذور الحرة المسؤولة عن تفاعلات التفكك المتسلسل أي إيقاف تفاعلات الاوروماتية مثل N, N- ثنائي فنيل – بارا فنيولين ثنائي الأمين. قد تقوم مضادات الأكسدة المضافة بالتفاعل مع الجذور الحرة المتكونة في مرحلتي البدء والتكاثر وتحويله الى جذور حرة مستقرة غير فعالة وعندها تعرف بـ (مضادات الأكسدة الموقفة للسلسلة)، مثل الكيلات فينولات.



الكيلات الفينولات



N,N-di-phenyl-para phenylene di-amine

أهم الصناعات البلاستيكية:

أولاً: صناعة البولي أثلين الواطئ الكثافة (LDPE):

من أهم المشاكل التي تواجه صناعة البولي أثلين الواطئ الكثافة هو الضغط العالي الذي يصل إلى (١٠٠٠ - ٣٠٠٠ جو)، ودرجة الحرارة العالية التي تصل إلى (٢٥٠°م). وهو تفاعل من التفاعلات الباعثة للحرارة، إذا لم تتم السيطرة عليه فإن حرارة المفاعل ترتفع تدريجياً إلى أن تصل إلى درجة التفكك البولي أثلين.

سبب هذه التسمية هو شكل البوليمر لأن الظروف القاسية تؤدي إلى حدوث تفاعلات جانبية، أي حدوث سلسلة متفرعة هذه السلسلة الفرعية تكون منتهية لا ترتبط مع سلسلة ثانية لكن وجودها يؤدي إلى عدم التصاق أو تقارب السلاسل مع بعضها البعض، أي تفصلها مسافات يدخل خلالها الهواء فيكون واطئ الكثافة.

خواص البوليمر:

- ١- كثافته قليلة، نسبة البلورة حوالي (٥٠ - ٦٠%) (إنظام السلاسل وكونها مستقيمة تزيد من البلورة للبوليمر، عدم وجود هذه الخاصية في (LDPE) يؤدي إلى نسبة بلورة واطئة له).
- ٢- درجة انصهاره تتراوح (١٢٠ - ١٣٠م).
- ٣- لا يذوب في معظم المذيبات العضوية في درجات الحرارة الاعتيادية، وله مقاومة عالية للمواد الكيميائية.
- ٤- له مقاومة قليلة للظروف الجوية كالأكسجين والأشعة البنفسجية والأوزون.
- ٥- يستخدم معه الكربون الأسود كمادة مثبته، ويعتبر عازل جيد للكهربائية لذلك يستخدم في عزل الخطوط الكهربائية.

ثانياً: صناعة البولي أثلين العالي الكثافة (HDPE):

- يحضر باستخدام ضغط ودرجة حرارة واطنتين وذلك نتيجة لاستخدام عوامل مساعدة، خواصه:
- ١- كثافة عالية تصل إلى حوالي ٠.٩٧ gm/cm³.
 - ٢- درجة تبلور عالية تصل إلى (٩٥%) وذلك نظراً لعدم احتوائه على تفرعات جانبية حيث تكون معظم سلاسله مستقيمة.
 - ٣- فتكون درجة انصهاره ما بين (١٣٠ - ١٤٠م).
 - ٤- يستعمل في تصنيع القناني الكبيرة وبراميل ومستودعات البنزين.
 - ٥- لا يتأثر بالأكسدة والظروف الجوية.

ثالثاً: صناعة البولي بروبيلين (P.P) بلمرة منتظمة فراغياً:

يحضر بطريقة مماثلة لتحضير البولي أثلين العالي الكثافة باستعمال عوامل مساعدة من نوع (زكلر - ناتا) ويستخدم في صناعة الأكياس المنسوجة.

رابعاً: صناعة بولي كلوريد الفايثيل (PVC):

يعتبر من البلاستيكات المهمة جداً وذلك لكثرة استعمالاته الصناعية. ويحضر بثلاث تقنيات هي (البلمرة العالقة، بلمرة المحاليل، بلمرة الكتلة) من صفاته انه شديد الصلابة لذلك تضاف له مواد ملدنة مثل داي اوكتايل فتالات (DOP) لتزيد من صفاته المطاطية، يتحلل عند درجة (١٠٠م) وعند التحلل يتحرر غاز (HCl).

خامساً: صناعة البولي ستايرين (P.S):

يصنع هذا البوليمر من مونمر الستايرين وهو مهم من الناحية الصناعية، ويحضر بتقنيات مختلفة مثل:

- ١- بلمرة الكتلة: نحصل على بولي ستايرين مقاوم للصدمات.
- ٢- البلمرة العالقة: نحصل على بولي ستايرين قابل للتمدد والسحب.
- ٣- البلمرة المستحلبة: نحصل على بولي ستايرين مقاوم للصدمات، لكن البوليمر الناتج يكون ملوث بالمادة المستحلبة.
- ٤- بلمرة المحاليل: نحصل على بولي ستايرين ينتج بولي ستايرين كبلاستيك ذو استخدامات واسعة.

المطاط الطبيعي (Natural rubber)

إن أول من أطلق كلمة مطاط على هذه المادة هو العالم جوزيف بريستلي عندما وجد أنها مادة تستطيع إزالة الكتابة المكتوبة بقلم الرصاص. هناك ما يقارب (١٠٠) نوع من الأشجار تستطيع أن تنتج مادة المطاط، إلا أن النوع الأكثر انتشاراً وأكثر إنتاجاً هو أشجار تدعى (Hevea Brasiliensis) التي تكثر في البرازيل وماليزيا وحوض الأمازون بالدرجة الأولى: إن المادة المطاطية تكون على هيئة مادة تتصلب عند تخزينها وهذه المادة الحلبية تدعى (Latex). يستخرج المطاط من أشجاره بواسطة عمل شق بشكل حرف (V) وتجمع العصارة (Latex) في وعاء يحتوي مادة مثبتة للمستحلبات منعاً من تخثره حيث يربط الوعاء في نهاية الشق المعمول. حيث يتأثر (مستحلب المطاط) بالأحياء الصغيرة كالبكتيريا لذا تضاف إليه المواد المطهرة والممانعة لنمو هذه الأحياء مثل محلول الأمونيا حيث تحتوي العصارة على حوالي (٣٣%) من المطاط أما الباقي فهي مواد نباتية أخرى ومن ثم تصفى العصارة ثم تترك لتجف، إن المطاط المنتج بهذه الطريقة يكون غير متين وعلى درجة عالية من الليونة وشديد التأثير بالحرارة، لذلك تجري عمليات أخرى كالتقسية (Curing) كي يصبح صالحاً للعمليات الصناعية.

المطاط: مادة بوليمرية ناتجة عن بلمرة الأيزوبرين (Isoprene).

وهو مركب غير مشبع يحتوي على أصرتين مزدوجتين متبادلتين تتمتاز الصيغة (Cis) بالمرونة العالية والرجوعية (Elasticity) وبسهولة التكيف والطراوة. أما الصيغة (Trans) فإنها تمثل حالة صلبة قابلة للتفتت وإنها تفتقر إلى المطاطية المألوفة، إن النسبة العالية المستخرجة من أشجار المطاط من نوع (Cis).

فلكنة المطاط (Vulcanization):

إن مسحوق المطاط هو مادة غير صالحة لكثير من الأغراض الصناعية لذلك يجب التغلب على نواحي الضعف الموجودة في المطاط بواسطة الإضافة والمزج مع مواد خاصة تكسب المطاط صفات ميكانيكية جيدة وخصائص كهربائية ملائمة ومقاومة ضد التفتت والتعفن بالمذيبات الكيميائية ويتم ذلك من خلال إجراء عملية الفلكنة.

تعرف أيضاً بتقسية أو تصلب المطاط وهي عملية كيميائية تهدف إلى تحويل المطاط إلى مواد ذات درجة تحمل أكبر وذلك عن طريق إضافة مواد مثل الكبريت هذه الإضافة تؤدي إلى تشكيل سلاسل متشابكة (جسور) في بنية المطاط.

المواد المضافة الى المطاط:

هنالك الكثير من المواد التي تضاف الى المطاط عند عملية تصنيعه منها: (المعجلات، المالنات، الممانعات، مضادات الأكسدة، مضادات الأوزنة).

١- المعجلات:

من أهم الأسباب اللازمة لإضافة هذه المواد هي تحديد كمية الكبريت المستعملة في عملية الفلكنة، والسيطرة على عملية الفلكنة وسرعتها، كما أنها تعطي خواص إضافية مهمة، ومن هذه المواد: (TMT) رباعي مثيل ثنائي كبريتيد الثايورام، (TET) رباعي أثيل ثنائي كبريتيد الثايورام.

٢- المالنات:

أهم هذه المالنات المستخدمة هي: أسود الكربون: وهو يعتبر أهم الأنواع المستعملة في تسليح المطاط حيث أن وجوده يساعد على مقاومة التآكل، ويزيد من متانة المطاط، ويقلل مطاطيته وأهم أنواعه هي:

أ- فحم القنوت: يحضر من حرق الغاز الطبيعي في حيز محدود من الهواء، وباستعمال ضغط مناسب فتننتج حبيبات من الكربون الصلب.

ب- فحم الأفران: يحضر من حرق مزيج من النفط والغاز في أفران كبيرة.

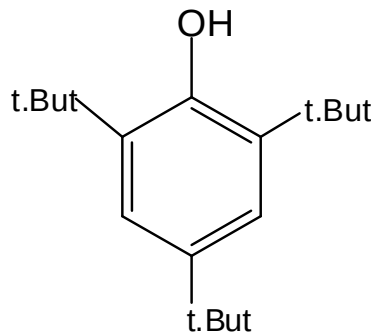
ج- الفحم الحراري: يحضر هذا النوع من التكسير الحراري للغازات البترولية بمعزل ع الهواء.

٣- الممانعات:

تستعمل هذه المواد لاعطاء العمليات التصنيعية الكيميائية درجة معينة من الأمان والاستقرار ومن أهم هذه المواد حامض البنزويك, انهديد الفثاليك, حامض الساليلك.

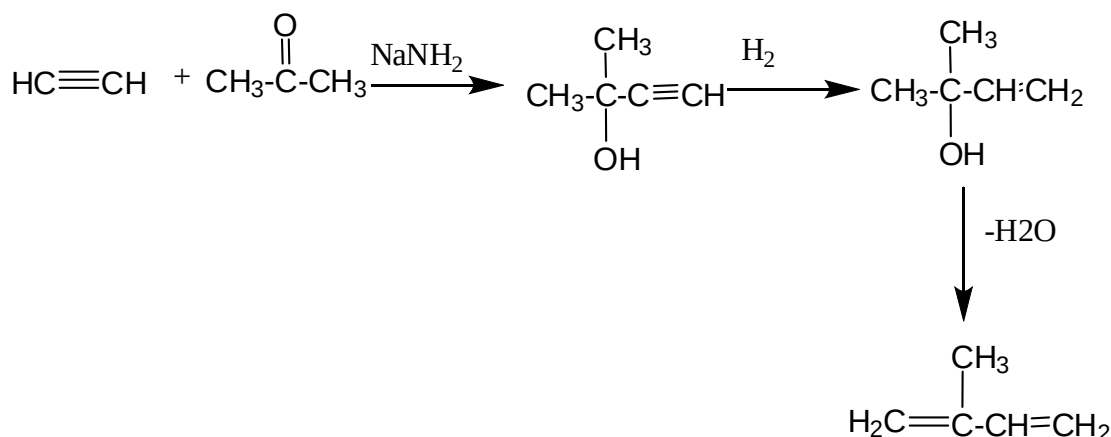
٤- مضادات الأكسدة:

من المعروف أن جميع الهيدروكربونات يمكن أن تتعرض لعملية الأكسدة عند ظروف مختلفة حيث أن تعرض المطاط لهذه العملية يؤدي الى تحطيم جزيئاتها، وإن وجود الأصرة المزدوجة عامل يساعد على حدوث تفاعل الأكسدة ومن مضادات الأكسدة هي المواد الأمينية الثانوية ومركبات الفينولات مثل:



المطاط الصناعي (Synthetic rubber)

بعد أن أصبح المطاط واسع الإستعمال تكنولوجياً واستطاع الكيميائيين من تحضير مركب الأيزوبرين بعدة طرق مختلفة من أهمها تحضيره من الإستلين:



بلمرة الأيزوبرين:

يمكن بلمرة الأيزوبرين بمعاملة محلوله مع الليثيوم أو ألكيل الليثيوم ويمكن الحصول على نسبة (٩٦%) من تركيب (Cis) باستعمال عوامل مساعدة من نوع (زكلر - ناتا)، وعلى (Trans) بنسبة (٩٩%) إذا تم بلمرته في محلول الهبتان في درجة (٣٠م) باستعمال (AIR₃/ VCl₃).
وان تطور علم البلمرة أمكن من تحضير أنواع جديدة من المطاط تمتلك خواص فيزيائية وميكانيكية مختلفة أكثر من التي يمتلكها المطاط الطبيعي.

أهم أنواع المطاط الصناعي:

١ - مطاط البيوتادايين (Butadiene rubber BR):

يحضر من بلمرة البيوتادايين بوجود البيروكسيدات القلوية للفلزات بوصفه عامل مساعد يؤدي إلى تكوين مطاط البوتادايين والذي يعرف تجارياً باسم مطاط بونا (Bunna)، ويمتاز هذا المطاط بمرونة وليونة أكثر من المطاط الطبيعي مما يجعله مناسباً عند صناعة إطارات السيارات وخاصة بعد خلطه بمطاط من نوع (ستايرين - بيوتادايين) أو عند خلطه بمطاط من نوع (النيوبرين).

٢ - مطاط ستايرين - بيوتادايين (SBR)

هو مهم في الصناعة ويحضر بطريقتين:

أ- الطريقة الساخنة:

حيث تجري البلمرة في درجة (٥٠م) حيث تكون نسبة التحويل (٦٠ - ٨٠%)، ويمكن إيقاف عملية البلمرة بإضافة مواد مائعة مثل الهيدروكينون ويتخثر المستحلب بإضافة حامض الكبريتيك ويغسل الماء ثم يجفف ليكون جاهزاً لعملية التصنيع.

ب- الطريقة الباردة:

يتم التفاعل بدرجة (٥م) بوجود عامل مؤكسد – مختزل يسمى (Redox) وهنا يمكن الحصول على المطاط ذو وزن جزيئي عالي.

٣- مطاط الأثيلين- بروبيلين (EPR)

تستعمل طريقة زكلر- ناتا في تحضير هذا المطاط من الأثيلين والبربلين وبنسب مولارية متساوية , هذا النوع من المطاط رخيص الثمن , وهو لا يحتوي على اواصر مزدوجة تؤدي الى تأكسدة بفعل الأوكسجين الجوي , ويستعمل هذا المطاط لذلك كمادة عازلة .

٤-مطاط بيوتادين – نتريل

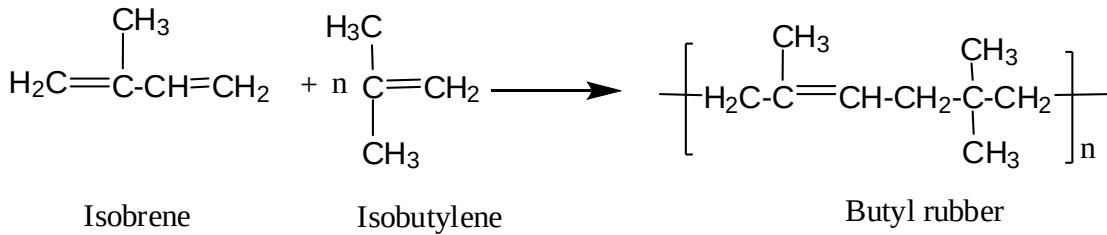
يحتوي هذا المطاط على (١٨ - ٤٠ %) وزنا من مادة اكريلونتريل وهو يحضر من تفاعل البيوتادين مع الأكريلونتريل , ويمتاز بأنه قليل المرونة والمطاطية والا انه ذو كفاءة عالية في مقاومة الدهون لذا يستخدم كصمامات امان لحاويات الدهون .

٥-مطاط النيوبرين (كلوروبرين) (CR) :

يحضر من بلمرة ٢- كلوروبيوتاديين هذه المادة قابلة للتبلور وتقاوم الدهون والكثير من المذيبات وتقاوم الاحتراق والأوزون ويستعمل في صناعة خراطيم محطات البنزين .

٦-مطاط البيوتيل (Butyl rubber (elastomer)

يحضر من بلمرة ايزوبيوتلين مع كمية قليلة من الأيزوبرين حيث ان المركب الأخير يوفر اصرة مزدوجة تساعد في عملية الفلكنة .



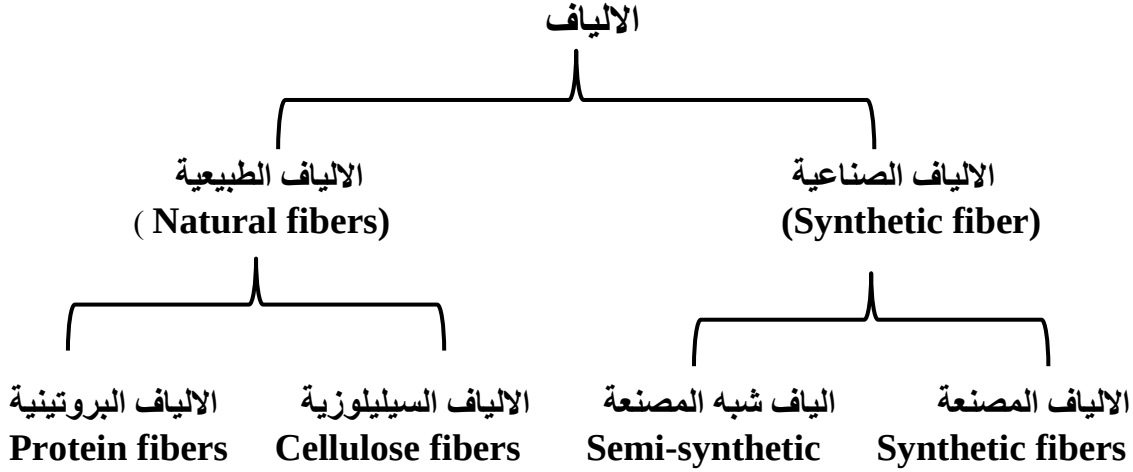
يتميز هذا المطاط بمقاومة عالية للأكسدة والأوزنة ويمنع تسرب الغازات لذا يستعمل بدلا من المطاط الطبيعي في صناعة الانبوب الداخلي لأطوار السيارات .

الفصل الثاني

صناعة الالياف Fibers synthesis

الالياف: هي عبارة عن تراكيب خيطية ناتجة من جمع قطع الشعيرات باطوال مختلفة وهي تمثل الوحدة البنائية لانواع مختلفة من الانسجة الليفية الطبيعية والصناعية

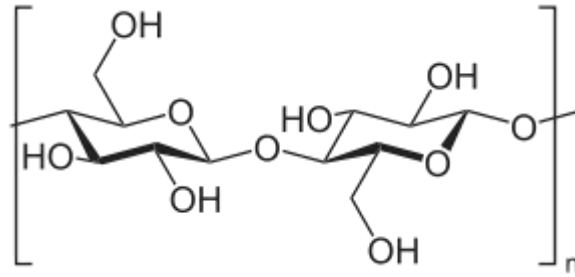
يمكن تصنيف الالياف الى نوعين رئيسيين وهي الطبيعية والصناعية كما موضح في المخطط ادناه:



الالياف الطبيعية:

١- الالياف السيليلوزية:

وهي عبارة عن بوليمرات طبيعية مستقيمة السلسلة وان الوحدة البنائية فيها هي جزيئة الكلوكونزفاقة جزيئة ماء ومصدره الطبيعي من نبات القطن كما في (الفا- سيليلوز) α -cellulose :

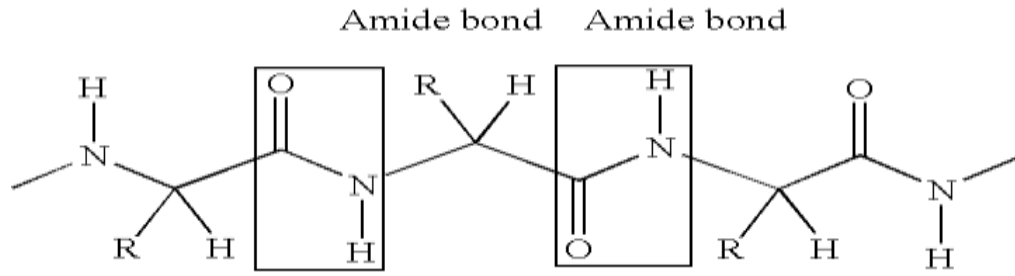


الفا- سيليلوز α -cellulose

٢-الالياف البروتينية:

ويعتبر من البولي اميدات ذات السلاسل الببتيدية ويتركب من سلسلة من الاحماض الامينية مرتبطة بواسطة

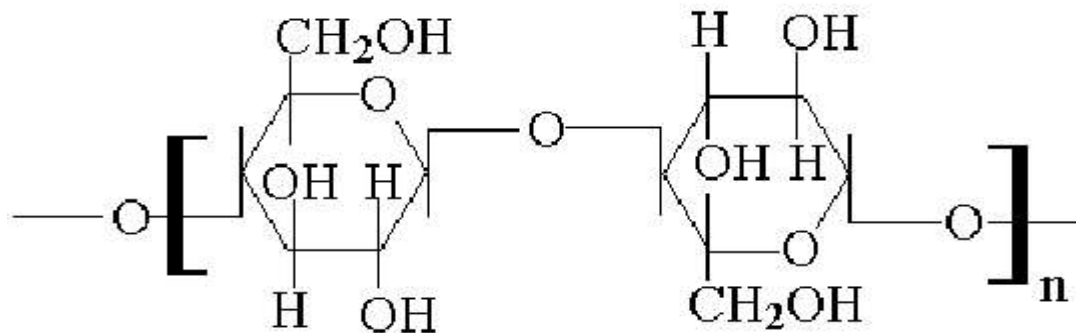
الاصرة الاميدية ($R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$) ومثال ذلك بولي الفا-امينو اسيد poly α - amino acids الناتج من ارتباط جزيئات الحامض الاميني . كما في الشكل ادناه:



الالياف الصناعية

أولا-الالياف شبه المصنعة

وهي الياف مصنعة من الياف موجودة اصلا في الطبيعة يعد اجراء عمليات صناعية اضافية للحصول على الالياف الجديدة، ومثال على ذلك صناعة الحرير الصناعي (او ما يعرف بـرايون الفسكوز) **Rayon Fibers Viscose** الناتج من تحويل السليلوز الى حالة ذائبة ثم يعاد استرجاعه مرة ثانية او يحول السليلوز الى احد مشتقاته بطريقة الاستلة للحصول على خلاص السليلوز الثنائية او الثلاثية الذائبة:



تمر عملية تصنيع الالياف الكيماوية بثلاث مراحل رئيسية:
 ١- مرحلة محلول الغزل: وتتم باحدى طريقتي الازابة والصهر.

٢- **مرحلة الغزل:** وهي مرحلة تكوين الالياف او الخيوط وتشمل الغزل في المحاليل والذي يكون اما غزل رطب او غزل مبتل او غزل جاف، او الغزل من المنصهرات.

٣- **مرحلة التكملة:** وتشمل عمليات كيميائية كالقصر وعمليات فيزيائية مثل الغسل، التنعيم، البرم..... وغيرها.

ومن الامثلة على الالياف شبه المصنعة هو حرير الفسكوز (الحرير الصناعي) وثنائي وثلاثي اسيتات السليلوز:

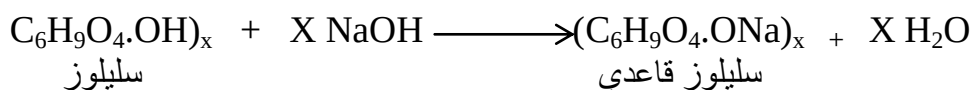
١- حرير الفسكوز (الحرير الصناعي):

يمكن توضيح صناعة الحرير الصناعي بالخطوات التالية:

١- تحضير محلول الغزل:

(أ) - التنقيح:

وفيها ينقع السليروز في محلول قاعدي للتخلص من الشوائب وتحويل الفا- سليروز الى سليروز قلوي وكما يلي:



(ب) العصر والتقطيع:

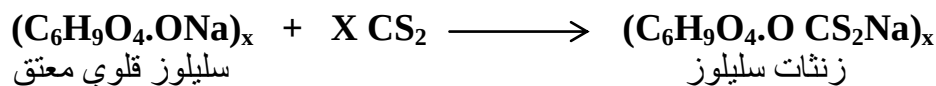
وفيها يتم التخلص من المحلول (العصير القلوي) ثم تقطع الألواح السليلوزية القلوية الى اجزاء صغيرة تساعد على زيادة سرعة تفاعل الخطوة اللاحقة.

ج) التعتيق:

أي يخمر العصير لتقليل طول الجزيئات وذلك باكسدتها لينتج سليلوز قلوي معتق ذو لزوجة عالية مطلوبة لمرحلة الغزل.

(د) الزينة:

وفيها يتم تحويل السليلوز القلوي الى الـ سيليلوز ذائب وذلك بتفاعله مع ثاني كبريتيد الكربون CS_2 .

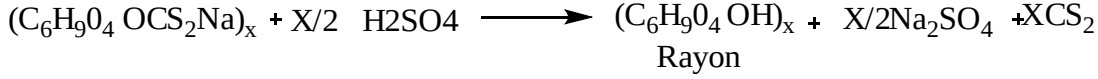


(هـ) **الاذابة:** وفيها اذابة زئفات السليلوز بمحلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم للحصول على محلول متجانس يسمى محلول الفسكوز.

(و) الانضاج: تتم بترشيح محلول الفسكوز للتخلص من الكتل الغير ذائبة او الشوائب وتقليل الهواء ليتمكن غزله لان وجود الشوائب يتسبب في انسداد الثقوب في مكائن الغزل

٢- مرحلة الغزل:

وهي مرحلة استرجاع السليلوز الى شكل الشعيرات للحصول على الالياف وخبوط الرايون فسكوز، وتتم عملية الغزل هذه في حمام الغزل الحاوي على محلول حامض الكبريتيك لكي يعادل محلول هيدروكسيد الصوديوم حتى يتجزء الزانثيت ليعود الى السليلوز:



٣- مرحلة التكملة:

وهي المرحلة الاخيرة وتعتمد على نوع الانتاج واستعمالاته وتشمل:

١- برم الخيوط

٢- تجفيف الخيوط وازالة اثار الكبريت بمحلول كبريتيد الصوديوم بتركيز (٣%).

٣- الغسل بالماء الحار والبارد لازالة اثار المواد الملحية والحامضية.

٤- القصر بمحلول هابيوكلوريت الصوديوم (NaOCl) ومن ثم غسله.

٥- التنعيم بالتزيت بمحلول زيت ذائب او محلول صابوني، ويساعد التزيت على حفظ الخيط في عمليات النسيج اللاحقة.

. اهم الاستعمالات:

انتاج الالياف والخيوط ونسجها لانتاج الاقمشة المختلفة ويصنع على شكل اسفنج سيليلوزي او على شكل صفائح.

. الفرق بين الالياف والخيوط

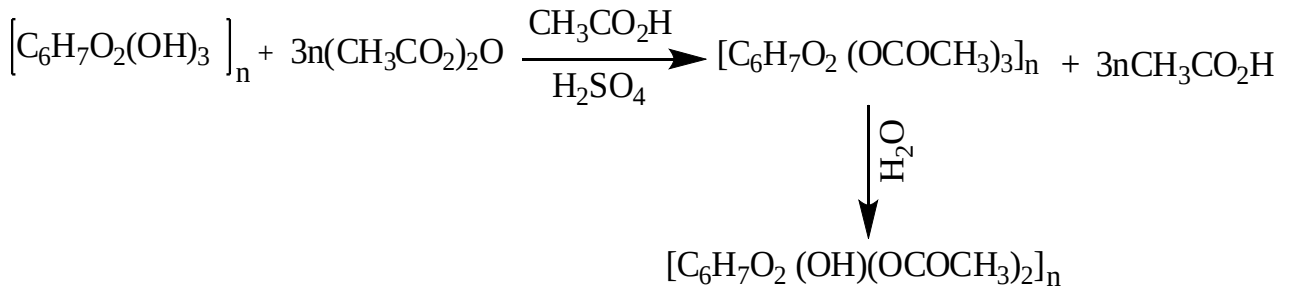
الاثنان لهما نفس التركيب الكيميائي ولكن الخيط يتكون نتيجة برم الشعيرات الناتجة اما الالياف هي المادة الناتجة من جمع قطع الشعيرات باطوال مختلفة وتغزل مثل الصوف وتكون غير منتظمة

٢- ثنائي وثلاثي اسيتات السليلوز:

وهي عبارة عن مشتقات الاستر للسليلوز وليس سليلوز مسترجع كما في الحرير الصناعي، ومراحل انتاجه هي:

١- مرحلة تكوين محلول الغزل بطريقة الاذابة:

فيها يتم ادخال كميات متساوية من انهريد الخليك $(CH_3CO_2)_2O$ وحامض الخليك CH_3CO_2H بوجود حوالي (١٠-١٤%) حامض الكبريتيك للحصول على الخلطات الثلاثية التي تتحلل الى الثنائية لانه من غير الممكن حصول عملية الاستلة لجزء من مجاميع الهيدروكسيل لان هذه العملية فعالة جدا، ويجب السيطرة على درجة الحرارة للحصول على لزوجة مناسبة لمحلول الغزل:



٢- مرحلة الغزل:

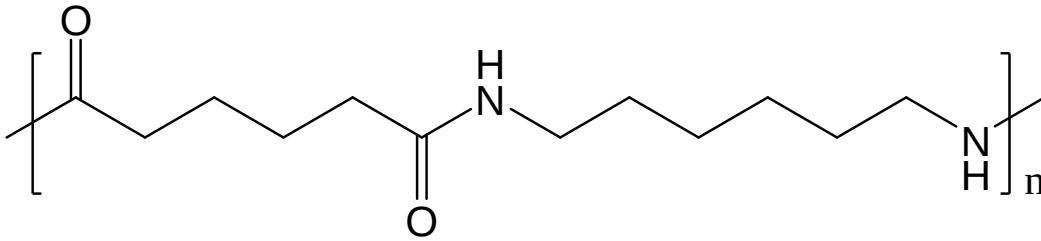
وهي الغزل من المحاليل بطريقة الغزل الجاف حيث تذاب الاسيتات بكمية من الاسيتون وتغزل جافة.

٣- عملية التكملة:

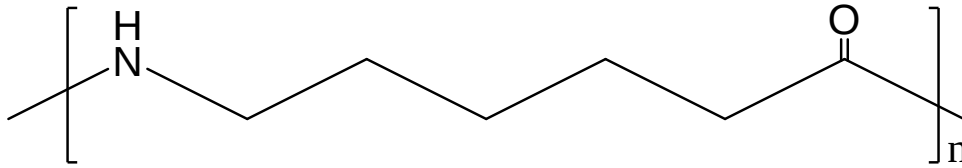
وهي مراحل اقل مقارنة بالحريز الصناعي حيث لا يحتاج الى غسل وتجفيف.

ثانيا- الالياف المصنعة:

وهي الالياف غير الموجودة في الطبيعة اصلا وانما صنعت باستعمال مواد كيميائية اولية ذات اوزان جزيئية واطنة لتحويله الى الياف بوليمرات مستقيمة عالية الوزن الجزيئي ومثال ذلك الياف البولي اميد (نايلون ٦ ونايلون ٦٦):



Nilone-66



Nilone-6

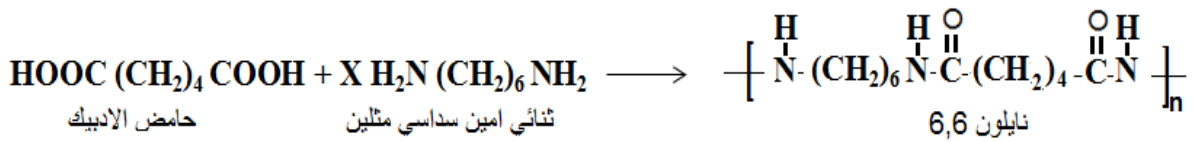
ومن اهم هذه الالياف هي: (البولي اميد، البولي استر، البولي اكرليك)

١- البولي اميد poly amide:

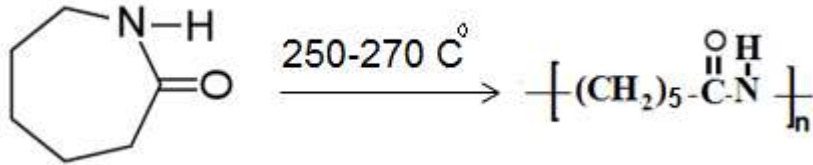
وهي من الانسجة المصنعة وتحتوي على رابطة الاميد $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-$ وتعرف بالنايلون واهمها النايلون ٦,٦ والنايلون ٦.

أ-النايلون ٦,٦:

يحضر محلول الغزل بطريقة الصهر وفيها يتم تكثيف مادتين اوليتين هما سداسي المثلين ثنائي الامين مع رباعي المثلين ثنائي الكاربوكسيل (حامض الادييك):



ب- النايلون ٦: ويحضر من مادة اولية واحدة وهي الكاربولاكتام:



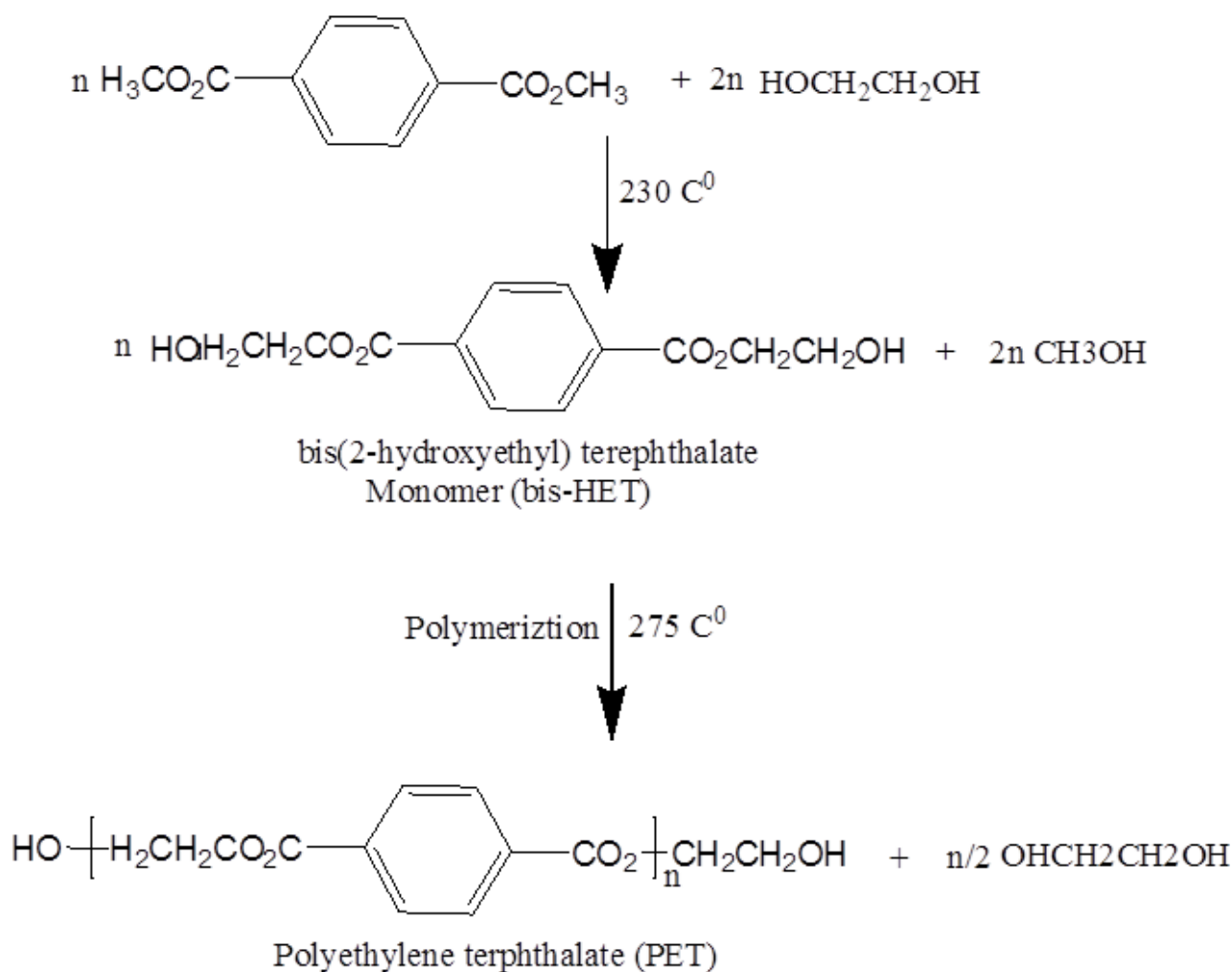
نلاحظ ان تسمية النايلون ٦,٦ تأتي من ان الموادالاولية المستخدمة في تصنيعه هي ثنائي امين ذو سلسلة كاربونية من ست ذرات كاربون مع حامض كاربوكسيلي يحتوي على ست ذرات كاربون ايضا وهو حامض للاديبيك. اما نايلون ٦ فتدل تسميته على ان هناك مادة واحدة فقط داخله في تصنيعه وهي الكاربولاكتام الحاوية على ست ذرات كاربون فقط.

٢- البولي استرات (Poly ester):

وتحتوي على مجاميع الاستر وهي تمثل المجموعة الرابطة، وهناك امثلة كثيرة على البولي استر مثل التترون والبولي اثيلين تيرفثاليت (PET) polyethylene Terephthalate. تمر عملية تصنيع الياف البولي استر بالمراحل الثلاث التالية:

أ- مرحلة محلول الغزل:

وفي هذه المرحلة يتم صهر مادتين اوليتين هما (ثنائي مثيل تيرفثاليت) والاثيلين كلايكول الى درجة حرارة (٢٠٠-٢٥٠ م) لتكوين المونيمر الذي يتبلر الى بوليمر بوزن جزيئي واطيء في البداية وبعد ازدياد درجة الحرارة الى حوالي (٢٧٠-٣٠٠ م) تزداد درجة البلمرة ليرتفع الوزن الجزيئي الى درجة يجعل المنصهر باللزوجة المطلوبة، بعدها يبرد الناتج ويرشح ثم يصهر مرة اخرى تجهيزا لعملية الغزل:



ب- مرحلة الغزل:

وفيها تصهر المادة الناتجة وتغزل بنفس طريقة غزل النايلون اي الغزل من المنصهرات.

ج- عمليات التكملة:

١- تسحب الخيوط بتعريضها الى الحرارة الى حوالي (٣-٦) اضعاف طولها الاصلي.

٢- تجرى عمليات اخرى حسب استعماله.

تستعمل هذه الالياف او الخيوط لاغراض كثيرة نظرا لقوتها، مرونتها، مقاومتها للحوامض والقواعد الضعيفة في درجة حرارة الغرفة. اهم استعمالاتها هي صناعة الانسجة والملابس وصناعة خيوط الخياطة.

٣- الاكريليك:

الياف الاكريليك لا تسمى الياف البولي اكريليك لانها لا تصنع من مونيمرات الاكريليك فقط وانما باضافة مونيمرات مشتركة اخرى لتحسين مواصفاتها مثل القابلية على الصباغة.

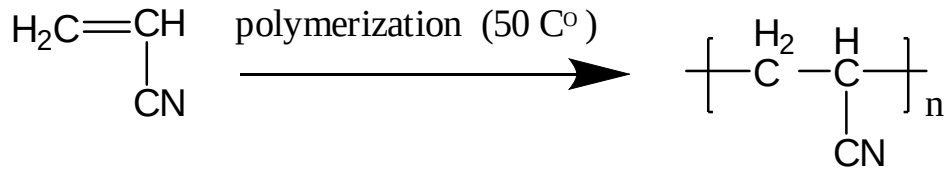
ان المونيمر الرئيسي هو الاكريلونايتريل لايمكن بلمرته لوحده يعود الى:

١- البولي اكريلونايتريل: (P.A.N) لاينصهر في درجات حرارة عالية وانما يضعف ويتغير لونه ثم يتفكك.

ب- لايزوب في المذيبات العضوية الرخيصة الثمن.

ج- الالياف المصنعة منه تقاوم عمليات الصباغة لذلك لا يمكن استعماله في حالته النقية-Pan) 100% وانما تجري بلمرته مع مونيمرات اخرى اي على الاقل ٨٥% اكريلونايتريل والباقي مونيمرات اخرى.

عملية تحضير البولي اكريلونايتريل تتم ببلمرة مونيمر الاكريلونايتريل:



ثم تتم بلمرته مع مونيمرات اخرى تحتوي على الاصرة المزدوجة (بلمرة مشتركة) لتكوين البوليمر المشترك.

الفصل الثالث

المواد الملونة (Coloring)

المواد الملونة: هي مركبات كيميائية معروفة التركيب والخواص وهي على نوعين:

١- الدايز (Dyes):

وهي مركبات عضوية تستعمل بالدرجة الاولى لتلوين الالياف والانسجة بانواعها والجلود الورق والبلاستيك والاطعمة وغيرها ومعظم المواد الملونة من نوع الدايز هي مركبات ذائبة او يمكن تحويلها الى الحالة الذائبة.

٢- البكمنت (pigments):

وهي مركبات عضوية معدنية او لاعضوية وتستعمل في تلوين الطلاء والصابون والزجاج وغير ذلك وتمتاز بكونها مركبات غير ذائبة في الاوساط السائلة ولكن يمكن تحويلها الى مواد عالقة.

بصورة عامة تحضر المواد الملونة بعمليات كيميائية من مواد اولية هي الفحم والبتترول بتفاعلات كيميائية معروفة ويمكن تمثيل الخطوات التي تمؤ بها كما يلي:

البتترول او الفحم ← هيدروكربونات ← مركبات وسطية ← أصباغ

مسببات اللون- نظرية وت (Theory of N.witt):

اول من بحث في مسببات اللون في جزيئات الاصباغ هو العالم وت، اثبت هذا العالم ان اللون يظهر في المركب العضوي عندما يحتوي على مجاميع غير مشبعة ضرورية لاعطاء اللون تسمى هذه المجاميع ذات الاواصر غير المشبعة (المزدوجة) بالكروموفور (Chromophore)، وهي المجموعة الحاملة او المسببة للون.

المركب الاروماتي الحاوي على الكروموفور يسمى كروموجين (Chromogen)، كما ان هناك مجاميع لا تحمل اللون ولكن تساعد على تعميقه تسمى اوكسو كروم (Auxochrome). يمكن تمثيل جزيئة الصبغة كما يلي:

جزيئة الصبغة = كروموجين + اوكسو كروم

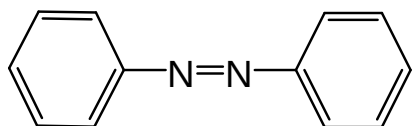
من مجاميع الكروموفور:

مجموعة النيتروز (No-), مجموعة النيترو (No₂), مجموعة الازو (N=N-), مجموعة الاثلين (-C=C-), مجموعة ثايوكاربونيل (C=S), مجموعة الكربونيل (C=O), مجموعة كاربون نتروجين (-CH=N-).

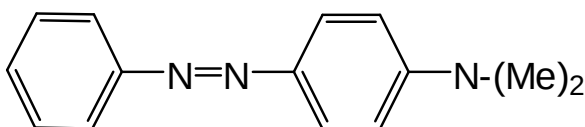
من مجاميع الاوكسوكروم:

(-NH₂), (-NHR), (-NR₂), (-OH), (-SO₃H), (-CO₂H)

في حالة احتواء الكروموجين على اوكسو كروم اي مجموعة معمة للون فانه يستعمل كصبغة، ولكن اذا لم يحتوي على اوكسو كروم فانه مادة ملونة لكن غير صالحة كصبغة وذلك لان مجاميع الاوكسو كروم بالاضافة الى انها تزيد من شدة اللون فهي تحسن الالفة والارتباط بين جزيئات الاصباغ والمواد التي تستعمل لها:



تعتبر مادة ملونة فقط



تعتبر مادة ملونة وصبغة

اهم العوامل التي تزيد من شدة اللون في جزيئات الالصبغ:

١- زيادة عدد المجاميع المانحة للون مثلا:

اصفر اللون : $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_6\text{CH}_3$

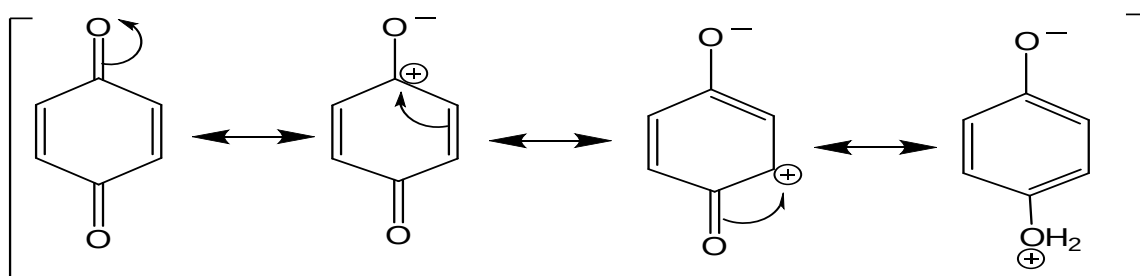
عديم اللون : $(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$

٢- زيادة عدد المجاميع المعقدة.

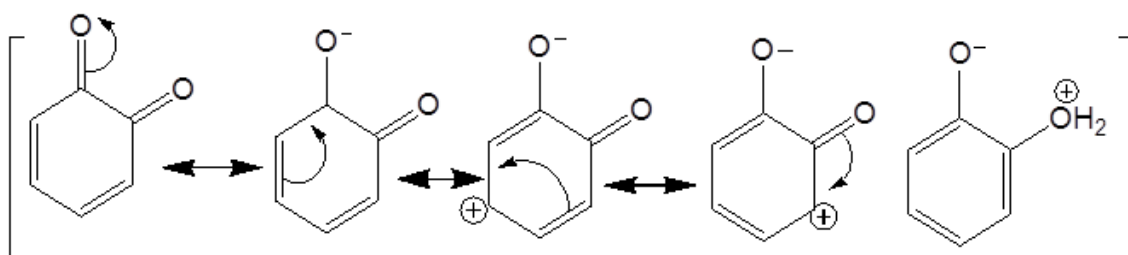
٣- زيادة الوزن الجزيئي بزيادة المجاميع المعقدة والحلقات الاروماتية.

٤- زيادة مقدار عدم التشبع المتوفر في الحلقات الاروماتية والمجاميع المانحة بمقدار معين يزيد الروزنانس وهو عامل مهم في زيادة شدة اللون.

٥- وجود مجاميع مانحة من ضمن تراكيب الكوينونيد



أصفر (P-Quinone)



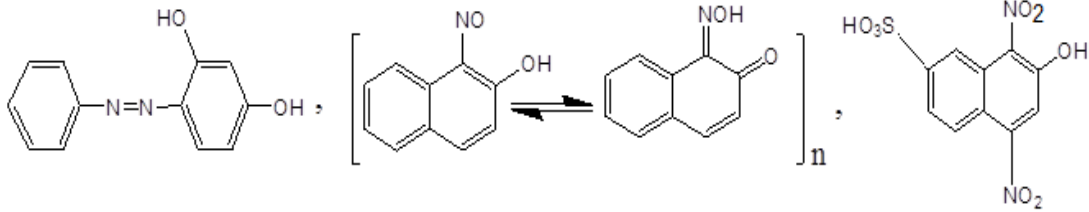
احمر (O-Quinone)

تصنيف الاصباغ: (Classification of Dies)

تصنف الاصباغ بنوعها البكمنت والداي حسب التركيب الكيميائي او طريقة استعمالها:

اولا: الطريقة المعتمدة على التركيب الكيميائي:

وتعتمد هذه الطريقة اساسا على النظام او الانظمة المانحة للون في الجزيئة وهي تشمل عدة اصناف مهمة والامثلة عليها هي:



اصباغ الازو

اصباغ النتروز

اصباغ النترو

ثانيا: الطريقة المعتمدة على الاستعمال:

تقسم الاصباغ اعتمادا على الطريقة المستعملة والمناسبة لطبيعة وخواص جزيئات الاصباغ كالتالي:

ا- الاصباغ الحامضية:

وهي مركبات ملونه تتصف باحتوائها على مجموعة حامضية او اكثر وهي مجموعة السلفونيك الحامضية (SO_3H) او مجموعة الكاربوكسيل الحامضية ($-\text{COOH}$) والتي تجعل الصبغة ذائبة في الماء والصبغة قد تكون من نوع الازو او النترو او النتروز او الانثراكينون وغيرها، وهي تستعمل لصبغة الانسجة المحتوية على مجاميع قاعدية كالصوف والحرير والبولي اميد ويمكن توضيح عملية الصباغة التي تتم في وسط حامضي كالتالي:



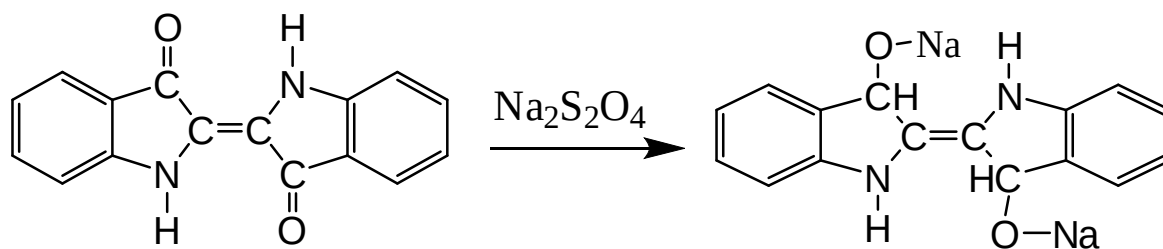
ب- الاصباغ القاعدية:

او تسمى بالايونية الموجبة التي تحتوي على مجموعة الامين القاعدية التي تكتسب بروتون من الوسط الحامضي للصبغة، حيث ترتبط بالنسيج بتكوينها رابطة ملحية ايونية مع المجموعة الانيونية في النسيج ، وقد تكون من نوع الازو او ثلاثي اريل ميثان وغيرها. وتستعمل لصبغة الصوف وانسجة الاكريلك وبعض الانسجة المصنعة الاخرى.

ج- الاصباغ الحوضية:

وهي مركبات ذات اوزان جزيئية عالية غير ذائبة وتحتوي على مجموعة كاتايونية، عملية الصباغة تتم بان تختزل الصبغة بمادة مختزلة في وسط قاعدي فيتحول الى مركب ذائب في الماء ولكنه عديم اللون ثم يمتص من قبل النسيج بهذه الصبغة وبعدها يعاد تكوين الصبغة على النسيج بالاكسدة بالهواء حيث تستعيد الصبغة لونها بعد ثبوتها على النسيج.

الصباغة ثابتة اثناء عملية الغسل والقصر وتستعمل هذه الصبغة للانسجة السليلوزية واحيانا البروتينية، ومن الاصباغ الحوضية هي (اصباغ الانثراكينون) و (اصباغ الاندكويد) حيث يمكن تمثيل عملية الصباغة لهذه الصبغة كالآتي:



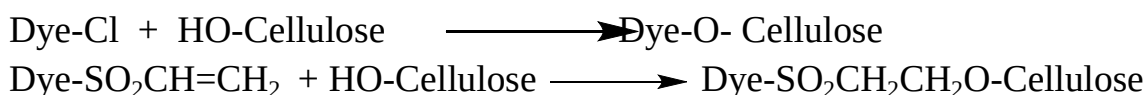
د- الاصباغ المنتشرة:

وهي اصباغ غير قابلة للذوبان بالماء او قليلة الذوبان لا تحتوي على مجاميع حامضية وقد تحتوي على مجموعة او مجموعتين هيدروكسيل ومعظم استعمالاتها لانسجة البولي استر والبولي اميد وخلات السليلوز ومن امثلتها بعض اصباغ الازو.

هـ- الاصباغ الفعالة:

وهي التي تحتوي على مجاميع فعالة تتفاعل مع الالياف مباشرة حيث تكون روابط تساهمية مع النسيج المحتوي على مجموعة هيدروكسيل او امين وهي على نوعين :

- * نوع يحتوي على ذرة كلور تتفاعل مع مجموعة الهيدروكسيل لتكوين رابطة ايثرية.
- * نوع اخر يحتوي على مجموعة الثايونيل تكون رابطة ايثرية عند تفاعلها مع (-OH) الموجود في السليلوز كما في المعادلات ادناه:



وتمتاز هذه الاصباغ بثباتها العالي للغسيل بسبب تفاعلها مع النسيج.

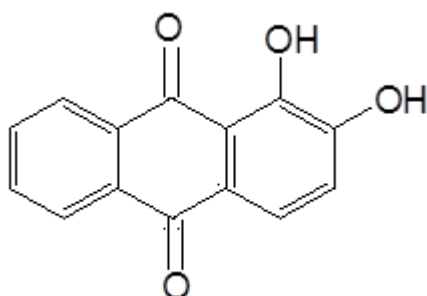
و- الاصباغ المباشرة:

هذه الاصباغ يتم ادمصاصها او امتزازها من قبل النسيج مباشرة حيث ترتبط بالالياف بواسطة اواصر هيدروجينية او قوى فيزيائية اهمها قوى فاندرفال وتستعمل للانسجة السليلوزية والبروتينية والصناعية وتمتاز هذه الاصباغ باوزانها الجزيئية العالية وتكون مستقيمة حيث تسهل عملية ادمصاصها من قبل النسيج.

ز- الاصباغ الراسخة:

هذا النوع من الاصباغ لا يثبت على النسيج الا باستخدام مرسخات (Mordant)، حيث يعامل النسيج بها لتستطيع الصبغة الارتباط به. تعتمد هذه المرسخات على نوع الصبغة فاذا كانت

حامضية فانها تحتاج الى مرسخ (مثبت) قاعدي، اما اذا كانت قاعدية فتحتاج الى مرسخ (مثبت) حامضي. ومن الامثلة على هذه الصبغة هي الاصباغ الحاوية على مجموعة كاربوكسيل او كاربونيل مجاورة لمجموعة الهيدروكسيل:



(Alizarin) Mordant Red

- ح- الاصباغ المذيبة: وهي الاصباغ الذائبة في المذيبات العضوية وخاصة الكحول.
- ط- اصباغ الكبريت: وهي الاصباغ التي يحصل عليها من تسخين مركبات عضوية معدنية مع الكبريت.
- ي- اصباغ الاكسدة: وهي اصباغ تنتج داخل النسيج باكسدة مواد عديمة اللون.

نظرية عملية الصباغة (Theory of Dying):

طريقة ارتباط الصبغة بالنسيج تكون اما بتكوين رابطة كيميائية حقيقية او عن طريق الامدصاص وهناك ثلاث انواع من القوى التي ترتبط بها جزيئة الصبغة مع النسيج:

- ١- القوى الايونية: عبارة عن تفاعل حقيقي بين المركز الموجب في النسيج مع المركز السالب بالصبغة او بالعكس.
- ٢- الروابط التساهمية: وهي روابط كيميائية حقيقية بين جزيئات الصبغة والنسيج كما في الاصباغ الفعالة.
- ٣- الاواصر الهيدروجينية: وهي قوى ضعيفة ولكنها مهمة في عمليات الصباغة وتحدث بين مجموعة مانحة للإلكترونات ومجموعة مستقبلة للإلكترونات في كل من الصبغة والنسيج وهذه تتكون بشكل عام في صباغة الصوف والحرير وغيرها.

عمليات الصباغة (The application of Dyes):

اساس عمليات الصباغة هو انتقال الصبغة من محلول الصباغة الى داخل النسيج. تتضمن العمليات الاساسية ما يلي:

١ - تهيئة الالياف:

وتشمل التنظيف لازالة المواد الغريبة والدهون والاتربة والاوزاخ بالنسبة للطبيعية، اما المصنعة فتزال المواد التي تعمل اثناء عمليات الغزل والتكملة.

٢ - تحضير محلول الصباغة:

يشمل اذابة الصبغة بالماء كالأصباغ الحامضية، او طحنها ومعاملتها بالماء كالأصباغ المنتشرة او اختزالها كالأصباغ الحوضية مع اضافة مواد تساعد في عملية الصباغة كـ بعض الاملاح مثل الالكتروليتات.

٣ - استعمال الاصباغ:

عند استعمال الاصباغ يتوجب انتقالها من حمام الصباغة الى النسيج ويتم بمعاملة الالياف مع محلول الصباغة مع التحريك لفترة من الزمن وتحت درجات حرارة مناسبة.

٤ - التكملة: الغرض من عملية التكملة هو تثبيت الصبغة على النسيج.

العوامل التي تؤثر في عمليات الصباغة:

ان اهم العوامل التي تؤثر في عمليات الصباغة هي:

١ - كمية الصبغة المطلوبة لاعطاء درجة لون مناسبة، فمثلا للحصول على لون فاتح نسبيا تستعمل وزن الصبغة (١%) من وزن النسيج، وللحصول على لون غامق تتطلب نسبة تصل الى (٨%) او اكثر.

٢ - استعمال بعض الاملاح مثل ملح كلوبر $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ او كبريتات الصوديوم المائية وهي الكتروليتات تعمل على زيادة استنفاد الصبغة الى النسيج.

٣ - درجة الحرارة: تختلف درجة الحرارة التي يحصل عندها اعظم امتصاص باختلاف التركيب الكيميائي.

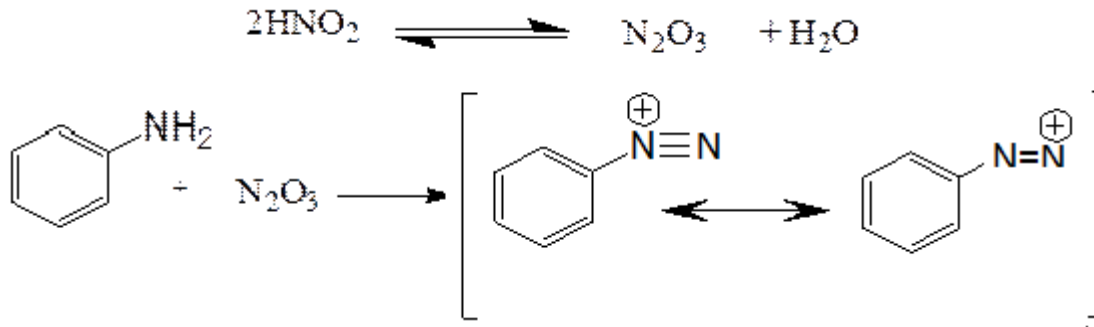
تصنيع الاصباغ:

اولا: اصباغ الازو (Azo dyes):

تمتاز اصباغ الازو باحتوائها على مجموعة الكروموفور $(-N=N-)$ وتشكل اكثر من نصف الاصباغ المستعملة وتختلف في درجة تعقيدها بحسب المجاميع (مجاميع الازو) وعدد وطبيعة المجاميع الاوكسوكرومية الموجودة فيها.

تحضر اصباغ الازو بعمليتين:

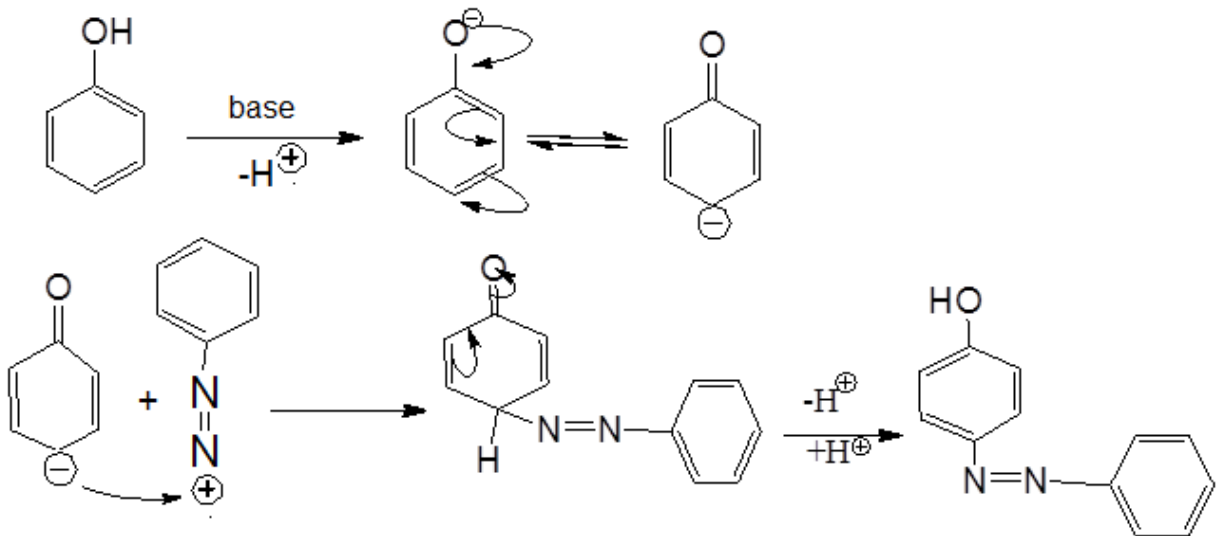
١- تكوين مركبات تسمى املاح الدايزونيوم وذلك من تفاعل الامينات الاولية مع حامض النيتروز بوجود حامض معدني وبدرجة الصفر المئوي:



ملح الدايزونيوم

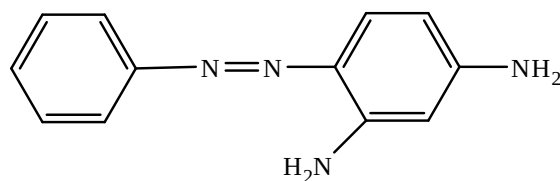
2- عملية الازدواج:

عبارة عن تعويض الكتروفييلي بايون الفينولات او مركبات الامين الاروماتية وان موقع الازدواج او الارتباط تحدده مادة الازدواج حيث يكون هو الموقع الذي تزداد فيه الكثافة الالكترونية:



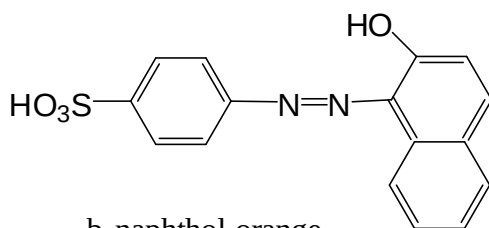
تصنيف اصباغ الازو:

أ- اصباغ الازو القاعدية: يكون الاوكسوكروم فيها (مجموعة قاعدية) مثل NH_2, NR_2



2,4-diamino azobenzene

ب- اصباغ الازو الحامضية : يكون الاوكسوكروم فيها (مجموعة حامضية) مثل $\text{OH}, \text{SO}_3\text{H}$

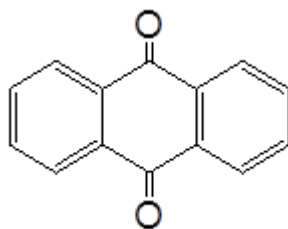


b-naphthol orange

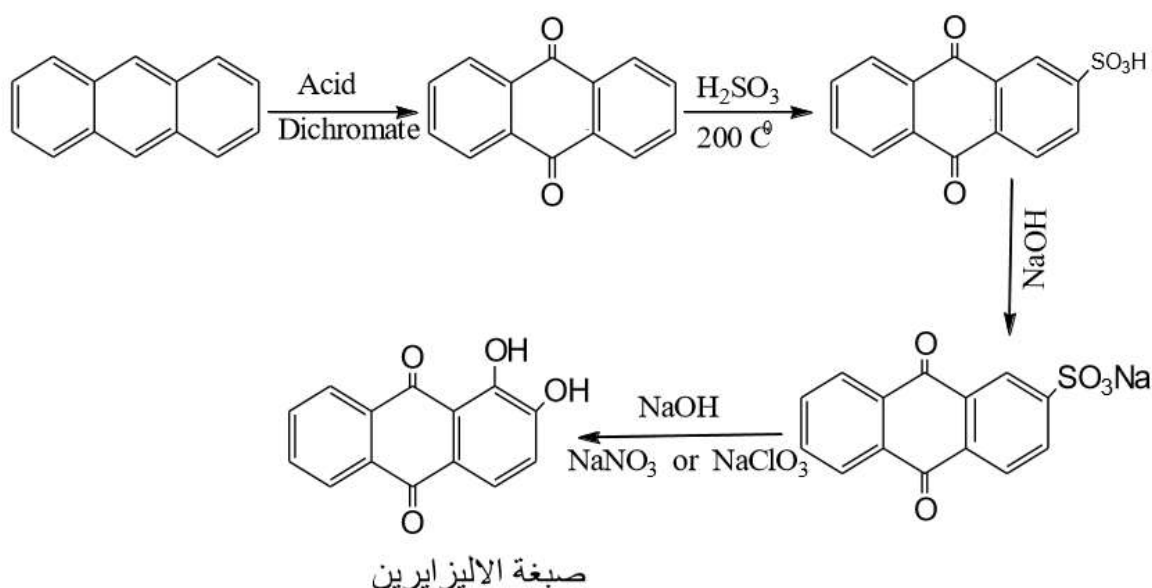
ج- الاصباغ ازو مباشرة : (صنفت حسب طريقة استعمالها)حيث يتم ادمصاصها او امتزازها من قبل النسيج مباشرة

ثانيا: اصباغ الانثراكوينون (Anthraquinone dyes):

فيها الكروموفور عبارة عن مجاميع كاربونيل مترتبة على شكل تراكيب الكوينيد بالتعاون مع النظام المتبادل لتعطي جزيئة الانثراكوينون المعقدة.

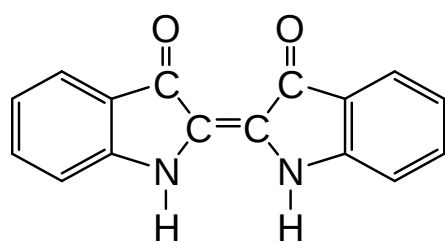


ومن الامثلة المهمة لهذا النوع من الاصباغ هي صبغة الاليزارين التي تحضر كالتالي:

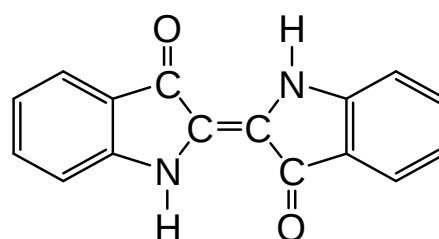


ثالثا: اصباغ الاندكويد (Indigoid):

وهي اهم انواع الاصباغ الحوضية التي تشمل مشتقات الاندكو والثايواندكو وتستعمل لصبغة الانسجة السليلوزية كالقطن بالدرجة الاولى حيث تختزل عند صباغتها الى الحالة الذائبة ويعاد اكسدتها مرة ثانية على النسيج. يوجد الاندكو بصيغتين ايزومريتين (Cis) و (Trans) والاخيرة هي الصبغة الغالبة في الحالة الصلبة:

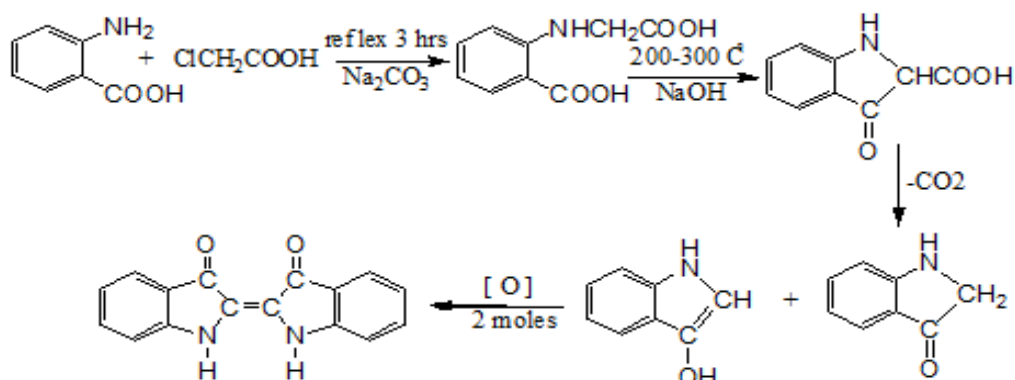


Indigo (Cis-form)



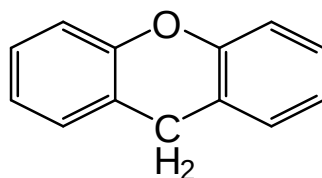
Indigo (Trans-form)

يحضر الاندكو من حامض الانثرانك وحامض كلورو خليك كما موضح في المعادلات الاتية:



رابعاً: اصباغ الزانثين (Xanthen dyes):

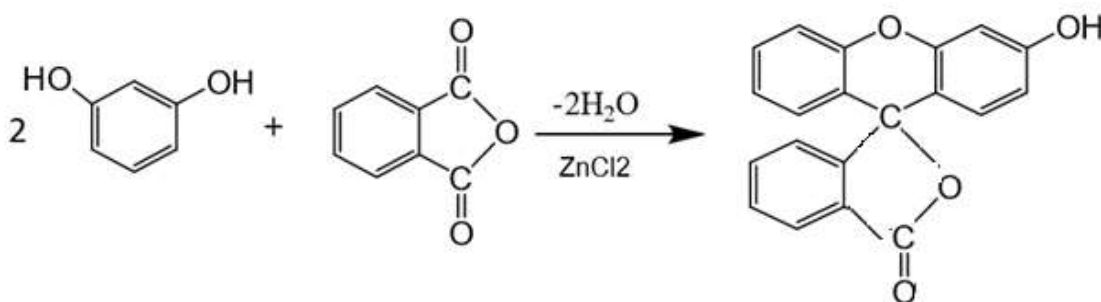
النظام الحلقي غير المتجانس الرئيس لهذا الصنف هو الزانثين (Xanthene):



لهذا النوع من المركبات الوان مشرقة ومشعة تتدرج من اللون الاحمر الى الاصفرالمخضر ومن امثلة هذا النوع هو الفلورسين (Fluorescein) والايوسين (Eosin) وهو مشتق البروم الرباعي.

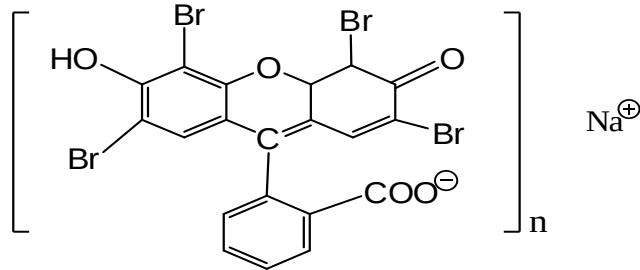
١- الفلورسين (Fluorescein):

يحضر من تسخين مول من انهيدريد الفثاليك مع ٢ مول من ريسورسينول لعدة ساعات بدرجة $190-200^{\circ}\text{C}$ وبوجود كلوريد الخارصين اللامائي، التفاعل يتضمن تكاثف الجزيئين لتكوين الفثاين يعقبها طرح جزيئة ماء من مجموعتي الهيدروكسيل في موقع الاورثو لتكوين حلقة جديدة غير متجانسة تسمى زانثين. الفلورسين مسحوق برتقالي اللون يذوب في المحاليل القلوية مكونا محلولاً اصفر متفلور متألق:



ب- الايوسين (Eosin):

هو عبارة عن ملح الصوديوم لرباعي برومو فلورسين ويحضر من برمنة الفلورسين بوجود حامض الخليك الثلجي ويستعمل لصبغ الصوف بلون احمر براق وكذلك يستعمل في صناعة الحبر الاحمر:



الفصل الرابع صناعة الورق

المواد الاولية لصناعة الورق في العراق:

يصنع الورق في العراق من ثلاث انواع محلية من الخامات هي:

١- **قصب الاهوار:** وينبت بصورة طبيعية في الاهوار والمسطحات المائية في وسط وجنوب العراق ويحتوي على (٤٥%) من السليلوز و (٢٢%) لكنين.

٢- **مسحوق قصب السكر:** وينتج بصورة ثانوية في معامل انتاج السكر من قصب السكر في محافظة ميسان ويحتوي على (٤٢%) سليلوز و (١٩%) لكنين.

٣- **سعف النخيل:** يحتوي على (٤٣%) سليلوز و (٢٣%) لكنين.

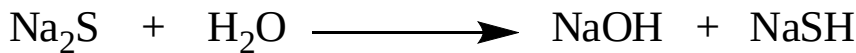
ان المادة الاساسية في صناعة الورق هي اللب السليلوزي اذ ان صلاحية الخام تكمن في زيادة نسبة السليلوز فيه ونقصه به السليلوز ذو المونيمر السداسي (Hexose) للتفريق بينه وبين الهيمي سليلوز (Hemi cellulose) الذي يكون فيه المونيمر خماسي (Pentose).

عمليات انتاج اللب (الهضم):

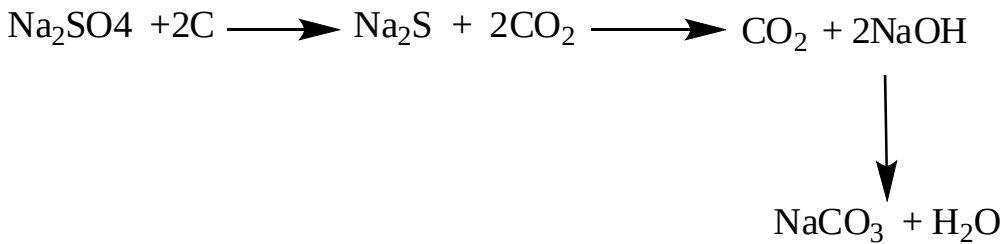
الهضم: هي عملية تحرير المزيج السليلوزي من الخامات وتجري بعدة طرق:

اولا: طريقة الكرافيت (الطريقة القلوية):

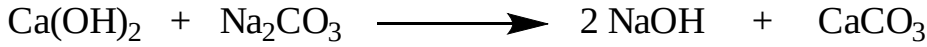
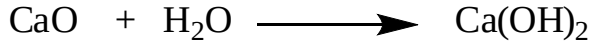
وهي من اكثر الطرق شيوعا وسبب هذه التسمية هو ان السائل المستعمل يكون قلوي حيث يستعمل محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (٥٨%) ويستعمل كبريتيد الصوديوم (NaS) الذي يحدد تركيز (NaOH) كما موضح في المعادلة ادناه:



عمليات الاسترجاع: اي عمليات استرجاع (NaOH) الضرورية لعملية الهضم وذلك باضافة (Na₂SO₄) الذي يتفاعل مع الكربون الموجود في السائل الاسود الذي يفصل عن اللب فنتحول كبريتات الصوديوم الى كبريتيد الصوديوم:



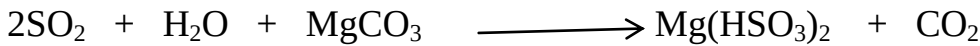
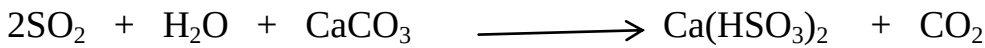
بعدها يضاف (CaO) الذي يتحول الى Ca(OH)_2 بعد تفاعله مع الماء:



ان وجود (CaCO_3) بكميات قليلة لا يؤثر على المحلول الذي يمكن استخدامه مرة اخرى في عملية الهضم، من هذا يتضح ان المادة التي يجب الاستمرار في اضافتها لادامة عملية الهضم هي مادة (Na_2SO_4)، على هذا الاساس يطلق على هذه الطريقة طريقة الكبريتات. ان اللب المنتج بهذه الطريقة يصلح لانتاج نوع من الورق يعرف بورق الكرافيت والذي تعتمد جودته على منشأ الخامات ويصنع منه ورق ذو متانة عالية ويستعمل في التغليف وصنع الاكياس وصنع اوراق الكارتون ذات التحميل العالي من صفاته اسمر اللون وقوي ولذلك يستخدم في صناعة اوراق الكارتون.

ثانياً: الهضم بطريقة السلفايت 'الطريقة الحامضية':

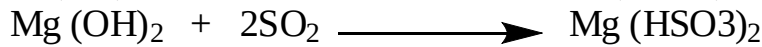
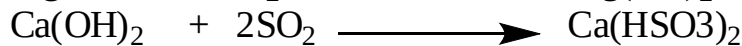
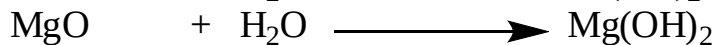
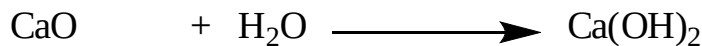
تسمى بالطريقة الحامضية لان السائل الهاضم فيها هو سائل حامضي يأتي من حامضية الكربتوز الذي يتولد اثناء عملية تحضير السائل الهاضم من مادة كبريتيد كل من الكالسيوم والمغنيسيوم نتيجة اذابة غاز ثاني اوكسيد الكبريت في اسفل برج امتصاص كاربونات الكالسيوم والمغنيسيوم فيجري التفاعل التالي:



وتجري عملية هضم سائل الكبريتيت الحامضي لمدة تتراوح بين (٦-١٢) ساعة وتحت (٧) ضغط جوي ودرجة حرارة اعتيادية.

عمليات الاسترجاع:

يتم استرجاع ثاني اوكسيد الكبريت من السائل الهاضم الذي يتم تركيزه وتجفيفه ثم حرقه فينتج غاز ثاني اوكسيد الكبريت نتيجة اما الكالسيوم والمغنيسيوم فيتم استرجاعه على شكل اكاسيد ومن ثم تطفاً الاكاسيد بالماء، وبعد امرار SO_2 يتولد الكبريتوز مرة اخرى كما موضح في المعادلات:



ان اللب المنتج بهذه الطريقة يسمى اللب الحامضي او لب السلفايت والورق المنتج منه يسمى بورق السلفايت.

ثالثا: اللب الميكانيكي:

ويكون اقل جودة من لب الكرافيت ولب السلفايت وذلك يعود الى طريقة تحضيره حيث يحضر بطريقة ميكانيكية ولا تضاف مواد كيميائية اي يتم تحضيره بطريقة الطحن ويحدث بصورة فنية تمنع من تقطيع الياف اللب ويكون بذلك حاوي على مادة اللكين التي تقلل من متانة الصفحة الورقية المصنوعة منه ولذلك يستعمل في صناعة الورق الذي لايراد له متانة او ديمومة لفترة طويلة مثل ورق الصحف وبعض انواع ورق التغليف وقد يمزج نسبة من اللب الكيميائي لتحسين نوعه او يمكن معالجته كيميائيا بعد الطحن لتقليل نسبة اللكين فيه فيسمى باللب الميكانيكي الكيميائي.

مراحل تحويل اللب الى الصفائح الورقية:

تمر عملية تحويل اللب الى صفائح ورقية بعدة عمليات صناعية وهي كما يلي:

١- عملية الضرب:

تجري في جهاز يعرف بالهولاندر (Hollander) حيث يتعرض عالق السليلوز بين سكاكين ثابتة ومتحركة مما يؤدي الى حل تشابك الالياف وهذا يعطي سطح الورق تجانسا اكثر ويقلل خشونة سطح الورقة.

٢- عملية القصر:

وهي عملية تبييض اللب لازالة كافة الالوان ويقصر اللب الكيميائي بالكلور اما اللب الميكانيكي (المطحون) فيقصر باستعمال بيروكسيد الهيدروجين او بيروكسيد الصوديوم.

٣- عملية تكوين الصحيفة:

ويتم خلال ضخ العالق السليلوزي الى الجهاز الفوردرينر (Fordrinier) الذي يتكون من اسطح لها القابلية على امتصاص الماء ميكانيكيا عن طريق خلخلة الهواء وبمجرد ملاصقة العالق السليلوزي لتلك الاسطح تتكون الصفائح الورقية انيا فتؤخذ آليا وتكبس بين اسطوانات دوارة ساخنة تريل مابقي من ماء فيها ثم تنتقل الى عملية كبس اخرى بين اسطوانات دوارة وساخنة حيث يتم بذلك تجفيف وصلل الصحيفة الورقية التي تخرج من الجهة الثانية من جهاز الفوردرينر وهي جافة بيضاء وملساء.

المواد المضافة:

وتضاف الى الورقة في المرحلة الاخيرة من تصنيعها وتقسم الى مجموعتين من حيث وظيفتها:

المجموعة الاولى:

وهي مواد تعالج بعض المشاكل ومنها التجعيد وهو عدم استقامة سطح الورقة الذي يؤدي الى حدوث اختلال في ابعاد الورق مما يجعله اقرب الى النموذج منها الى الاستقامة والثني واللمعان فمثلا معالجة تجعد الصفيحة الورقية تجري بعملية تسمى بالتنبيت وذلك باضافة الروزن القلوية الى العالق السليلوزي قبل تكوين الصفيحة وتضاف مادة الشب (كبريتات الالمنيوم المائية)

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ الذي يتحول قسم منها الى $Al(OH)_3$ التي تترسب مع الروزن على الورقة لغرض التثبيت.

المجموعة الثانية: وهي المواد التي تضاف الى الورق لتحويله الى صنف معين يصلح لاستعمال معين مثل عملية الاكساء التي تجري على الصفائح الورقية لكي تكسبها سطحا مستويا متجانس يصلح لطباعة الكتب والمجلات ومن هذه المواد هي كبريتات الباريوم $BaSO_4$ و TiO_2 وذلك للحصول على ورق ناصع البياض وتضاف مواد تعرف بمواد التحميل وذلك لكي تكسب الورق استواء اكثر وتقلل من نفاذ الضوء وتزيد من مقاومة الحرارة والرطوبة، ومن مواد التحميل هذه هي الطين الصيني او الكاولين $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ و $CaCO_3$ وهي تضاف الى الورق الذي يعمر طويلا.

مواصفات وقياسات الصفحة الورقية:

- تنتج انواع كثيرة من الورق ولكل نوع من الورق خصائص وتوجد قياسات كيميائية وفيزيائية منها:
- ١ - الحامضية والاس الهيدروجيني حيث ان للحامضية اهمية كبيرة بالنسبة للصفحة الورقية لان لها تأثير على ديمومة الورقة.
 - ٢ - قوى الشد.
 - ٣ - الامتداد.
 - ٤ - قوى الخرق.
 - ٥ - مقاومة الخرق.
 - ٦ - تحمل الطي.

الفصل الخامس

صناعة السكر

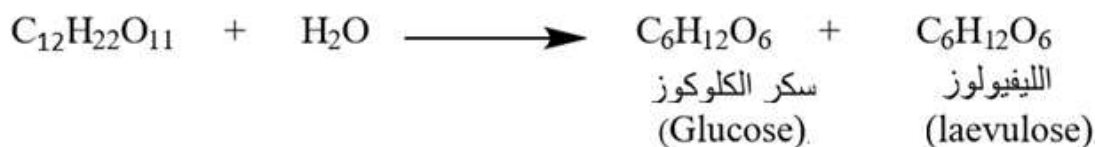
تقوم صناعة السكر على خامين هما البنجر السكري وقصب السكر. تتلخص العمليات الصناعية في انتاج السكر من خامي البنجر والقصب بما يلي:

- ١- استخلاص السكر من مادة البنجر بطريقة التنافذ ومن القصب بفصل العصير السكري بعد سحق القصب.
- ٢- الترويق وإزالة الشوائب التي تؤثر في تركيز العصير وبلورة السكر.
- ٣- التصفية.
- ٤- تركيز العصير بالتبخير.
- ٥- بلورة السكر من محلوله المشبع.
- ٦- عزل السكر البلوري بالفصل العمركزي (الطرد المركزي).
- ٧- التجفيف.

استخلاص السكر من البنجر والقصب:

يستخلص السكر من البنجر بالتنافذ ويستخلص من القصب بالسحق ثم العصر وفصل العصير. وتسبق عملية الاستخلاص عملية تقطيع البنجر على شكل اغماد وهذا يؤدي الى زيادة المساحة السطحية التي تعتبر من العوامل التي تزيد من سرعة الاستخلاص، يستخرج السكر من البنجر بفعل التنافذ وفيها يتعرض سطح قطع البنجر الى محلول سكري مدة من الزمن في درجة حرارة معينة فيؤدي ذلك الى نفاذ السكر من الحجيرات الى الماء ونفاذ الماء من الحجيرات وتساعد الحرارة على زيادة سرعة التنافذ ولكنها من الناحية الثانية تؤدي الى زيادة سرعة انقلاب السكر في المحلول.

انقلاب السكر في خامي البنجر والقصب ويمكن تمثيله بالمعادلة التالية:



معالجة مستخلص البنجر:

تفصل المواد الصلبة العالقة بمستخلص البنجر من الياف او اوساخ، ثم تجري عليه عدة عمليات هي:

١- الترويق:

وهي عملية تؤدي الى تغيير كبير في خصائص العصير الطبيعية فبعد ان كان العصير غامقا وعكرا يصبح بعد الترويق افتح لونا وصافيا وله اثر كبير في العمليات التالية كالترشيح والتبخير وبلورة السكر.

ويتم الترويق باضافة حليب الكلس وهو CaO الذي يتحول الى $\text{Ca}(\text{OH})_2$ الذي يعادل الحموضة ويحول الكثير من الحوامض العضوية الى املاح كلسية غير ذائبة في الماء.

٢- الكربنة:

وهي ترسيب الكلس بواسطة ثاني اوكسيد الكربون وتجري العملية عندما تضاف الى العصير كميات من الكلس اكبر مما يكفي للتنقية، حيث يرسب الكلس الزائد على شكل كاربونات الكالسيوم.

٣- تركيز عصير البنجر وقصره:

يركز المحلول المصفى في مبخرات متعددة التأثير حتى تركيز (٦٠%) وتستخدم المبخرات منعا لحصول عملية الكرملة وكذلك سوف يرتفع تركيز ايونات الكالسيوم المتبقية، لذلك يضاف ثاني اوكسيد الكبريت SO_2 ليحول هذه الايونات الى $(CaSO_3)$. بعد ذلك يعالج المحلول بفحم العظام او الكربون المنشط حيث ان للكربون قابلية امتصاص للشوائب والمركبات الملونة وبذلك يقصر العصير، كما ان لثاني اوكسيد الكبريت فعل قاصر اضافة الى ترسيب الكالسيوم.

التبخر والبلورة:

يتبخر العصير تحت ضغط متخلخل وذلك في مبخرات حتى ظهور حبات البلورات ويستمر التبخير الى درجات فوق الاشباع فتتكون البلورات وتفصل بواسطة الطرد المركزي ثم تغسل وتجفف وتنخل الى الحجم المطلوب.

سكر القصب: ينتج السكر الخام من قصب السكر حيث يسحق القصب ويفصل العصير السكري عنه ثم يبخر العصير وعلى مراحل متتالية في مبخرات ليتحول الى مادة كثيفة يميل لونها الى الصفرة ويكون المحلول فوق الاشباع وتضاف بلورات من السكر ناعمة لتكون نوى تنمو في العصير.

صناعة تصفية السكر الخام:

تقوم صناعة تصفية السكر الخام على العمليات الصناعية التالية:

الغسل:

يغسل السكر الخام في اول مراحل التصفية بسائل سكري الغرض منه ازالة غطاء المولاس الخفيف من سطح البلورة من غير اذابة شيء منها.

المولاس:

عبارة عن سكريات لا تتبلور ومواد وشوائب مختلفة لونية وعضوية غير سكرية تتجمع على شكل سائل كثيف.

الاذابة:

ان السكر الخام يحتوي بعد الغسل على نسبة ٩٩% سكروز وهو يذاب الى محلول ٦٠% سكروز ويعالج المحلول لفصل الشوائب المتبقية بعد الغسل.

المعالجة بالكلس: يعادل المحلول بحليب الكلس لرفع الالاس الهيدروجيني (PH) للمحلول الى (٧.٣-٧) لغرض ترسيب المواد الغروية والتي تزال بالترشيح للشوائب الصلبة، وتنفصل المواد العالقة والغروية بعض الشيء.

التنقية:

يمرر العصير على فحم العظام فيزول لونه وتزول الشوائب العضوية واللاعضوية.

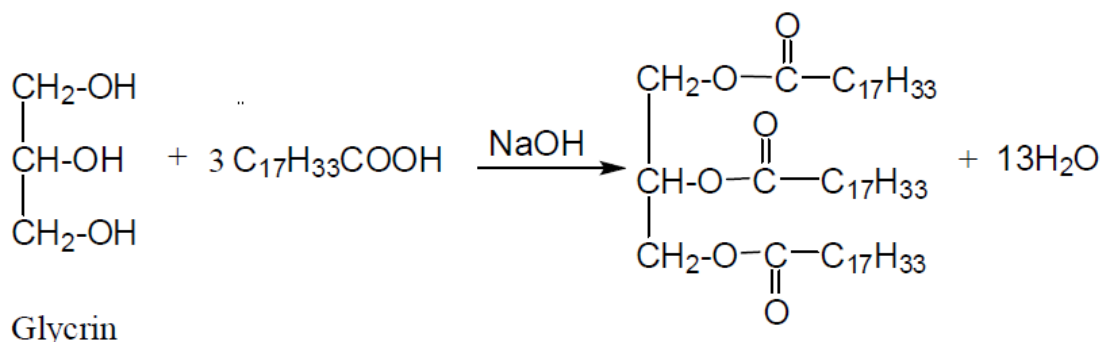
البلورة والفصل العمركي (الطرد المركزي):

يبلور السكر في مبخرات وتختلف ظروف البلورة باختلاف نوع السكر المنتج، فالسكر الصلب او المحبب يبلور في درجات حرارة اعلى من السكر الرخو.

الفصل السادس صناعة الزيوت

تقوم صناعة الزيوت النباتية على استخلاص وتصفية الزيوت المستخلصة وقصرها وتركبتها. تستخدم الزيوت في الاغذية وفي اغراض صناعية متعددة منها صناعات الصابون والاصباغ والدهان والتزييت.

تتركب الزيوت النباتية من حامض شمعي وكحول هو الكليسرول ، وهي عبارة عن استرات للحوامض الشحمية وللكحول الثلاثي وهي مركبات غير ذائبة بالماء.



بعض خواص الدهون والزيوت:

ان الفرق بين الدهن والزيت يتمثل في عدد الحوامض الدهنية غير المشبعة الموجودة فيها، فالدهن الحيواني تكون فيه الحوامض الدهنية المشبعة اعلى من غير المشبعة وهي شمعية صلبة بيضاء عند درجة حرارة الغرفة.

اما الزيوت النباتية فتحتوي على تركيز اعلى من الحوامض الدهنية غير المشبعة وتكون سائلة عند درجة حرارة الغرفة وتظهر الزيوت والدهون روائح وطعم غير مقبولين نتيجة تآكسدها او تحللها المائي وتدعى هذه الظاهرة بفساد الدهن.

تركيب بعض زيوت الصناعة:

زيت بذر الكتان وهو زيت الاصباغ والدهان يتكون من ٤٧% من استر حامض اللينولينيك ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{H}$) وهو حامض غير مشبع يحتوي على ثلاث اواصر مزدوجة في تركيبه وعلى ٢٤% من استر حامض اللينولييك ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$) (وهو حامض غير مشبع يحتوي على اصرتين مزدوجتين في تركيبه وعلى ١٩% من استر حامض الاوليك ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$) ويحتوي على اصرة واحدة مزدوجة فهو لذلك زيت.

اما زيت جوز الهند يتكون من نسبة عالية من استرات حوامض شحمية مشبعة وقليلة الوزن الجزيئي نسبيا ويتكون من ٧.٩% استر حامض الكريليك ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$) و ٧.٢% استر حامض الكبريك ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{H}$) و ٤٨% استر حامض الاوريك ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2\text{H}$) و ١٧.٩% استر حامض المايزستيك

($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}_2\text{H}$) فهو يستخدم في صناعة الصابون عالي الذوبان او يضاف لزيادة الذوبان، ويحتوي على نسبة من الحوامض عالية الوزن الجزيئي كحامض البالمييك ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{H}$)، و حامض الستياريك ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H}$). زيت النخيل يحتوي على نسبة عالية من استر حامض البالمييك ٤٢.٩% فهو زيت نصف جامد يدخل في السمن النباتي. زيت القطن يحتوي على استري

حامض الاوليك واللينوليك بنسبة ٧٠% ويستخدم زيت بذر القطن مهذرجا جزئيا في صناعة السمن النباتي حيث يتحول الاوليك الى حامض الستيارك الصلب.

بعض الطرق الصناعية لصنع الزيت

تتلخص الطرق الصناعية في استخراج الزيوت بكبس مسحوق البذور الزيتية بكابسات او فارزات يجري اليها المسحوق باستمرار ويفرز الزيت وتفرغ المواد الصلبة المتبقية ويفصل الزيت من الخامات كذلك بالاستخلاص بمذيب. يصفى الزيت الخام فتزال الحوامض الدهنية الحرة منه ويتحول الى زيت نقي متعادل ويخفف لونه بتربة قاصرة، وتزال الرائحة ببخار في درجات حرارة مرتفعة في اجهزة مفرغة، وتهذرج بعض الزيوت بمفاعلتها مع الهيدروجين في ضغط وحرارة فتتحول الى زيوت جامدة بوجود عوامل مساعدة.

التصفية الكيميائية

يصفى الزيت كيميائيا باضافة كمية من محلول هيدروكسيد الصوديوم تكفي لمعادلة الحوامض الشحمية الحرة في الزيت وتحولها الى مادة صابونية وتترسب المادة الصابونية والمواد غير الدهنية التي تعلق بها في قعر الوعاء تاركة الزيت خالي من الحوامض الشحمية الحرة وافتح لونا.

التصفية الفيزيائية

تفصل الحوامض الشحمية الحرة وغيرها من الزيت الخام بفعل الحرارة والفراغ (اي جو مفرغ من الهواء باستخدام مضخات تفريغ) وليس بالمعادلة الكيميائية. وهي عملية تزول بها الرائحة والطعم بالاضافة الى التصفية.

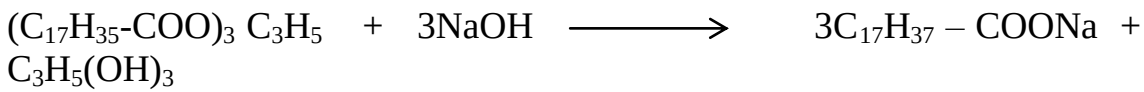
الفصل السابع

صناعة الصابون

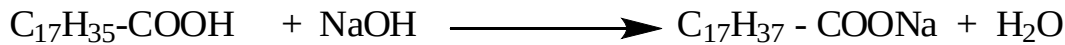
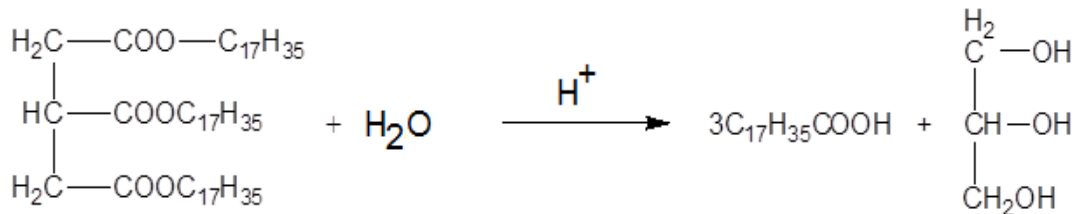
الصابون:

هو ملح لحامض شحمي يحضر من تفاعل الحامض الشحمي والهيدروكسيد، ومن الحوامض الشحمية في تركيب الصابون: الستياريك والبالمتيك والاوليك واللاوريك والميرستيك ومن الهيدروكسيدات: هيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم.

إذا اخذنا حامض الستياريك مثلاً وهو يوجد في الشحوم والزيوت كإستر من الحامض وكحول الكليسرين وهو إستر ثلاثي الحامض والكحول الثلاثي حيث أن ثلاث جزيئات من هيدروكسيد الصوديوم تتفاعل مع جزيء الإستر فتتحول إلى ثلاث جزيئات من ستيرات الصوديوم وهو الصابون وجزيء واحد من كحول الكليسرين كما في المعادلة:



ويعرف هذا التفاعل بالتصبن (Saponification). وينتج الصابون بطريقة أخرى وذلك بأن يحول الإستر الشحمي إلى حامض شحمي بعملية تحلل مائي للإستر وينشطر الكليسرين بالتحلل ويعادل الحامض بالهيدروكسيد كما في المعادلتين التاليتين:



أن تفاعل الهيدروكسيد مع الإستر الشحمي هو التفاعل الذي قامت عليه الطريقة القياسية في إنتاج الصابون وتعرف بطريقة الإغلاء أو طريقة القدر وهي طريقة وجبة.

أما التعادل بعد التحلل المائي للإستر فهو التفاعل الذي يقوم عليه إنتاج الصابون بالطريقة المستمرة. هناك الطريقة الباردة وعرفت كذلك للتفريق عن طريقة الإغلاء عرفت بالطريقة الحارة، وينتج أنواع معينة من الصابون بالطريقة الحارة وأنواع أخرى من الصابون بالطريقة الباردة وأن لها استعمالات محددة.

طريقة الاغلاء

طريقة الاغلاء: يوضع مزيج من الزيوت او منها ومن الشحوم في قدر مجهز بانبوب بخار مفتوح واخر مسدود ويضاف محلول الصودا الكاوية ويسخن المزيج ويرج، وتتم عملية التصبين في تحولات ثلاثة الاول يعرف بتحول التصبين وتحول ثاني يعرف بالتحول القوي او تحول التقوية وتحول ثالث يعرف بالتحول الاكمامي وبه ينتهي التصبين وعندما يضاف الملح فينفصل الصابون وتنفصل المواد الدهنية عن المتصينة عن محلول الكليسرين والملح.

طريقة التصبين المستمر

يقوم التصبين المستمر على الحوامض الشحمية وليس على الاسترات وتنتج الحوامض للتصبين بتحلل مائي في ضغط عالي وحرارة عالية ويستعمل عامل مساعد هو اوكسيد الخارصين. ان انتاج الصابون بالتصبين المستمر ينتهي بمدة ست ساعات على وجه التقريب. الطريقة الباردة: تصنع بهذه الطريقة بعض انواع صابون التواليت وانواع من صابون الغسيل كما يصنع صابون الحلاقة وغير ذلك من انواع الصابون. ان الكليسرين الناتج عن التصبين بالطريقة الباردة يبقى في الصابون.

بعض خصائص الصابون

يصنع الصابون من مزيج من الخامات الشحمية والزيتية في الاحوال الاعتيادية وليس من خام واحد وان كلا من الخامات يعطي بعد التصبين خصائص معينة للصابون المنتج منه.

خصائص الصابون الاولى:

ان يكون معتدل الذوبان، جيد الرغوة وعلى درجة من الصلابة وذا لون مرغوب فيه، ويحدد مزيج الخامات ونسبها على اساس نوع الصابون المراد انتاجه. ان عسرة الذوبان تسبب صعوبة التنظيف وشدة الذوبان تسبب اسرافا في استعمال الصابون، والرغوة الجيدة مطلوبة.

انواع من الصابون والخامات المستخدمة في صنعها

يصنع صابون التواليت من الزيوت المصفاة ولا تضاف اليه مواد كيميائية غير صابونية ماعدا ثاني اوكسيد التيتانيوم ويعطي الاوكسيد اللون الابيض الناصع، ومن خامات صابون التواليت زيت جوز الهند وشحم البقر المصفى وهما يعطيان الصابون رغوة وذوبانا وصلابة ولونا ابيض ويحتوي صابون التواليت (١٠-١٥) % من الرطوبة.

يصنع صابون الغسيل من خامات دهنية من مصادر اقل جودة وكلفة واقل استخدام في انتاج الانواع الاخرى من الصابون وتضاف الى المادة الصابونية مواد كيميائية مساعدة تزيد من خصائص المادة ومن فعلها وان الخامات المستعملة في انتاج صابون الغسيل بطريقة الاغلاء هو راسب تصفية الزيوت ويعرف بخام الصابون ومن الخامات الاخرى هي الدهون الشحمية (شحم البقر) وزيت السمك وزيت الحوت.

صابون الحلاقة:

يتكون من نسبة كبيرة من صابون بوتاسي ونسبة من حامض الستياريك الحر لذا فان رغوته لا تجف بسرعة. هناك انواع من الصابون الخاص الذي يصنع من القلويات المعدنية المختلفة وتستخدم في اغراض صناعية متعددة فصابون الالمنيوم يستخدم في انتاج الانسجة المقاومة للبلل وفي تكثيف الزيوت ومستحضرات التلميع وفي صناعة الاصباغ. صابونا الخارصين والمغنيسيوم يستعملان في صناعة مساحيق الزينة.

المواد البانية:

تضاف عادة الى مادة صابون الغسيل مركبات كيميائية مختلفة لكل منها فعل معين في التنظيف او الحفظ او غير ذلك وتعرف تلك المركبات في الصناعة بالمواد البانية.

ان اول تلك المواد هي كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 وهذه المواد تعطي قلوية تساعد في التنظيف وفي صلابة الصابون تليها سيليكات الصوديوم $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{XSiO}_2$ التي لها فعل منظف وهي مادة مانعة للاكسدة في صابون الغسيل ويستخدم مزيج من سليكات الصوديوم والمغنيسيوم MgOSiO_2 لتقليل سرعة الذوبان وتضاف مادة فوسفات ثلاثي الصوديوم وهي مواد لها فعل منظف وهي تقلل من عسرة الماء اذ تتفاعل مع ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم فيه فتحول دون ترسيبها الستيارات في محلول الصابون. ولمادة ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم فاعلية كبيرة وتزداد هذه الفاعلية اذا وجدت مع كاربونات الصوديوم في مادة الصابون.

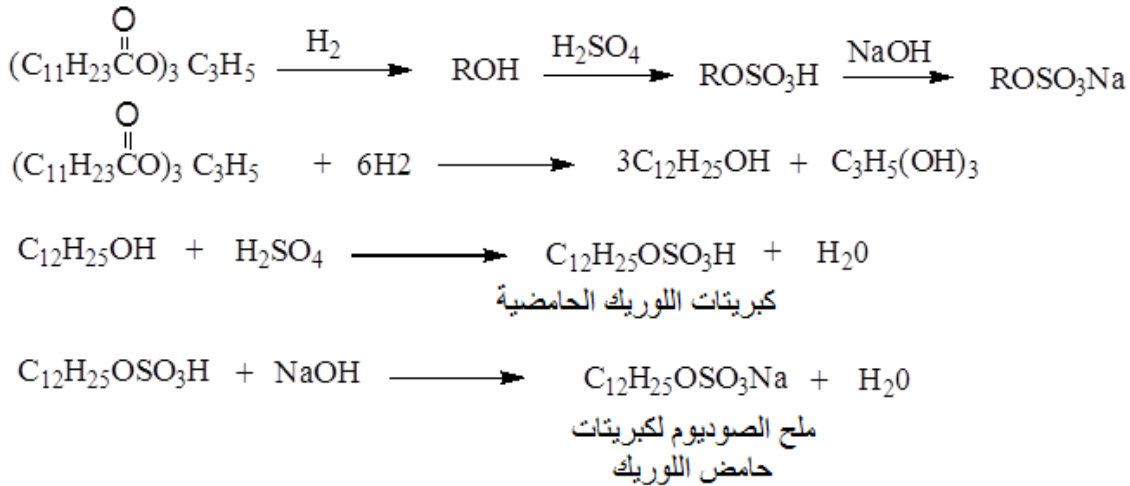
وجود المواد البانية في الصابون يؤدي الى الحصول على فاعلية تنظيف معينة من نسب اصغر من المادة الصابونية. وتعمل على تحسين ذوبان الصابون وعلى استخدام شحوم وزيت في صنعه لانتميز بقابلية ذوبان جيدة.

بديلات عن الصابون

وهي مواد لها فعل الصابون في التنظيف الا انها تختلف عن الصابون تركيبا وصنعا. تمتاز هذه المواد بقدرتها على التنظيف في ظروف لا يستطيع الصابون العمل فيها كما في الماء العسر.

من اهم هذه المواد املاح الصوديوم لحمض السلفونيك الالكيلي الذي يحضر من تفاعل زيت جوز الهند مع الهيدروجين اولا ثم تفاعل المادة مع حامض الكبريتيك مكونة كبريتات اللوريك وعند تفاعل الاخيرة مع هيدروكسيد الصوديوم وينتج بديل الصابون.

وتدخل بديلات الصابون في كثير من الصناعات والمستحضرات كصناعة معجون الاسنان وبعض المستحضرات الطبية ومواد التجميل.



المنظفات

المنظف:

مزيج من مركبات متنوعة اولها مركب ذو فاعلية سطحية يزيل المواد العالقة بسطوح الياف النسيج او غير ذلك مما يغسل بالمنظف ويبيدها عن تلك السطوح فيحول دون تعلقها بها. المركبات الاخرى في المزيج لها افعال مختلفة في التنظيف وفي تكوين مزيج المنظف وفي المياه وفي النسيج المنظف وغير ذلك.

الفاعلية السطحية

المركب ذو الفاعلية السطحية يزيل الشد السطحي للماء او المحلول الذي يكون فيه. يزيل الصابون كذلك الشد السطحي ولكن المركبات ذات الفاعلية السطحية في المنظفات لها فعل يختلف عن الصابون.

السلسلة الجزيئية في المركب ذو الفاعلية السطحية لها نهايتين مختلفتين احدهما تميل الى دقائق التراب او غير ذلك من المواد العالقة على ليف النسيج او غيره، والنهاية الثانية تميل الى الماء او المحلول وبذلك تبتعد عن تلك الدقائق الى الماء والمحلول وتعرف بالنهاية بالمائلة الى الماء او الهيدروفيلية اما الاولى فتعرف بالمائلة عن الماء بالهيدروفوبية. المنظف يزيل الاوساخ عن الياف النسيج او غيرها ويبقى مايزال عالقا او مذابا.

مركبات الفاعلية السطحية:

تتكون مركبات الفاعلية السطحية من طرفين كما ذكرنا، الطرف الميال عن الماء (الهيدروفوبي) ويكون عادة هيدروكربون من ثمان ذرات كاربون الى ثمان عشرة ذرة كاربون في سلسلة مستقيمة او متفرقة وقد تدخل حلقة بنزين محل ذرة او اكثر من ذرات الكاربون في السلسلة. اما الطرف الميال الى الماء (الهيدروفيلي) فقد يتنوع ومنه الانايوني والكاتايوني وغير ذلك. من امثلة الانايوني سلفونات بنزين الالكيل وينتهي بمجموعة السلفنة وهي المجموعة التي ينتهي بها جزيء المركب الاكثر استخداما في صناعة المنظفات، ومن امثلة الكاتايوني بروميد لوريل ثالث مثيل الامونيوم $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ الذي ينتهي بمجموعة $-N(CH_3)_3$.

المسحوق المنظف:

يتكون مزيج مسحوق التنظيف بالاضافة الى سلفونات بنزين الالكيل من عدد من المواد لكل منها فعل في التنظيف او في تكوين المزيج او في عسرة الماء. قد يكون قسم منها مواد بانية تزيد من قوة التنظيف مثل بولي فوسفات الصوديوم الثلاثية، ومنها تضاف لتخفيف تركيز السلفونات وكذلك ملح كلوبر وهو كبريتات الصوديوم بعشرة جزيئات ماء $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ التي تعتبر حشوة. تضاف هذه المواد لمنع التآكل بمركبات المنظف. من المواد المضافة ايضا مركب مثيل سيليلوز الكربوكسي وهو من مانعات ترسب الاتربة فوق الياف النسيج.