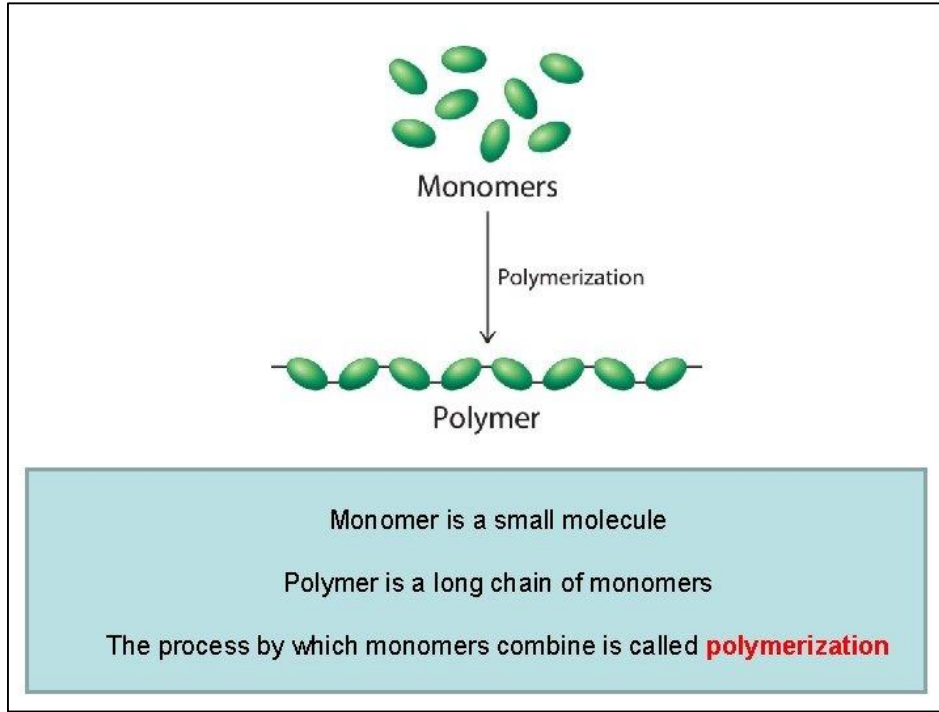


Polymer science
Education College for pure science
Chemistry department/ Mosul
University
Dr. Ahmed Azzawi

علم البوليمرات (Polymer science)

البوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة تبنى من جزيئات صغيرة متنوعة تسمى المونمر (monomer) والتي تكون اللبنة الأساسية لتكوين البوليمر، وترتبط المونمرات فيما بعضها البعض باواصر كيميائية تساهمية (covalent bonds) لتكوين سلاسل طويلة ذات اوزان جزيئية عالية وتسمى هذه الوحدات بالمونمرات. يتم تحضير البوليمرات المصنعة (synthetic polymers) من خلال عملية البلمرة (polymerization) (شكل 1) الكيميائية والتي تختلف ظروف التفاعل فيها باختلاف البوليمر المصنع والتقنية المستخدم، حيث تتحول المونمرات ذات الالوزان الجزيئية الواطئة الى بوليمر ذو وزن جزيئي عالي والذي يكون من الناحية التركيبية عدد من السلاسل البوليمرية الطويلة (long polymeric chains) والتي قد تضم مئات او الآف من وحدات المونمر لتكوين مايعرف بالشكل النهائي بالبوليمر والذي يتميز بصفات كيميائية وميكانيكية معينة.



شكل 1: تحول المونمر الى بوليمر خلال عملية البلمرة

مطلح البوليمر (polymer) هو كلمة لاتينية مشتقة من مقطعين الاول (poly) يعني المتعدد والمقطع الثاني (mer) يعني الاجزاء. تكون البوليمرات ذات مدى واسع من التطبيقات بمختلف انواعها والتي سوف نأتي على ذكرها لاحقا. وتختلف مصادر البوليمرات فمنها من مصادر

طبيعية تعرف بالبولىمرات الطبيعية (Natural polymers) مثل القطن والحرير والمطاط الطبيعي اما النوع الثاني والتي تسمى بالبولىمرات المصنعة (Synthetic polymers) وهي الاكثر شيوعا والتي تحضر صناعيا وتكون متوفرة تجاريا وتشمل المواد البلاستيكية والمطاط الصناعي ، الراتجات ، النايلون، مواد صلبة ، الاصباغ والطلائع.

1. اهمية البولىمرات:

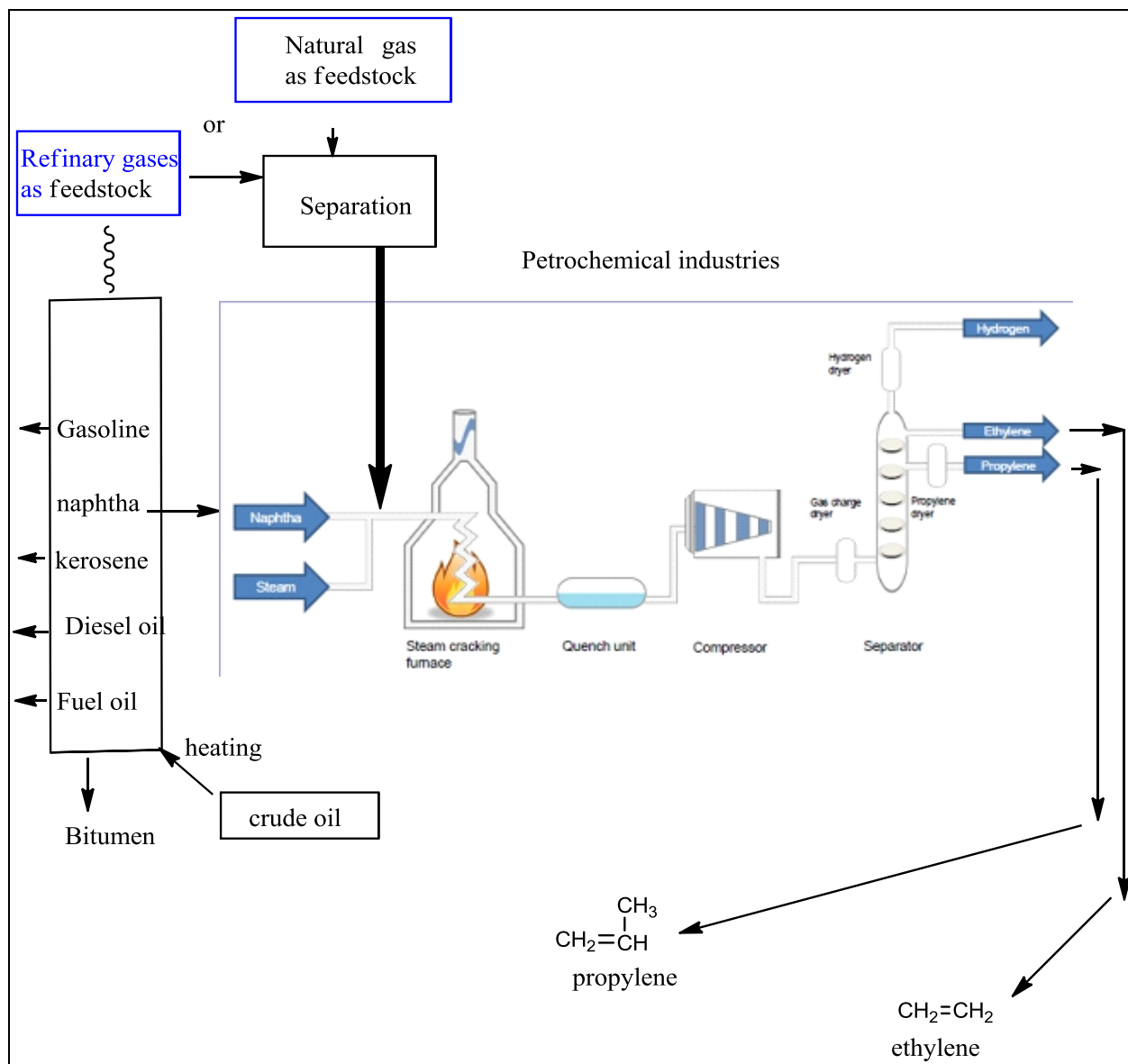
1. يصل انتاج البولىمرات باشكلها المختلفة الى 200 مليون طن سنويا
2. تكون حوالي 50 % من مشاريع الكيمياء الصناعية البحثية و التطبيقية لها علاقة بالبولىمرات.
3. يدخل تطبيق البولىمرات في مجال واسع من الصناعات واهمها الطبية، الزراعية، انتاج الطاقة، البناء، صناعات السيارات والطائرات، الفضاء وحاليا يتم تطوير تكنولوجيا النانو.

2- انتاج المونمرات والبولىمرات الصناعية فى الصناعة

البتروكيميائية:

يتم تحويل النفط الخام (crude oil) خلال عملية التكرير (refinery process) الى مشتقات نفطية مهمة خلال الفصل بالتقطير بواسطة ابراج ذات ارتفاعات مختلفة، حيث يتحول النفط الخام الى عدد من المشتقات النفطية واهمها الكازولين (gasoline)، النفثا (naphtha)، الكيروسين (kerosine)، زيت وقود الديزل (Diesel oil) ، زيت وقود ثقيل (fuel oil) اضافة الى مخلفات تحتوي على مادة البتيومين او مايسمى الاسفلت. وتعتمد عملية الفصل على مديات الغليان للمشتقات ومحتوى كل منها على القابلية التطايرية لمكونات مزيج المشتق الهيدروكربوني.

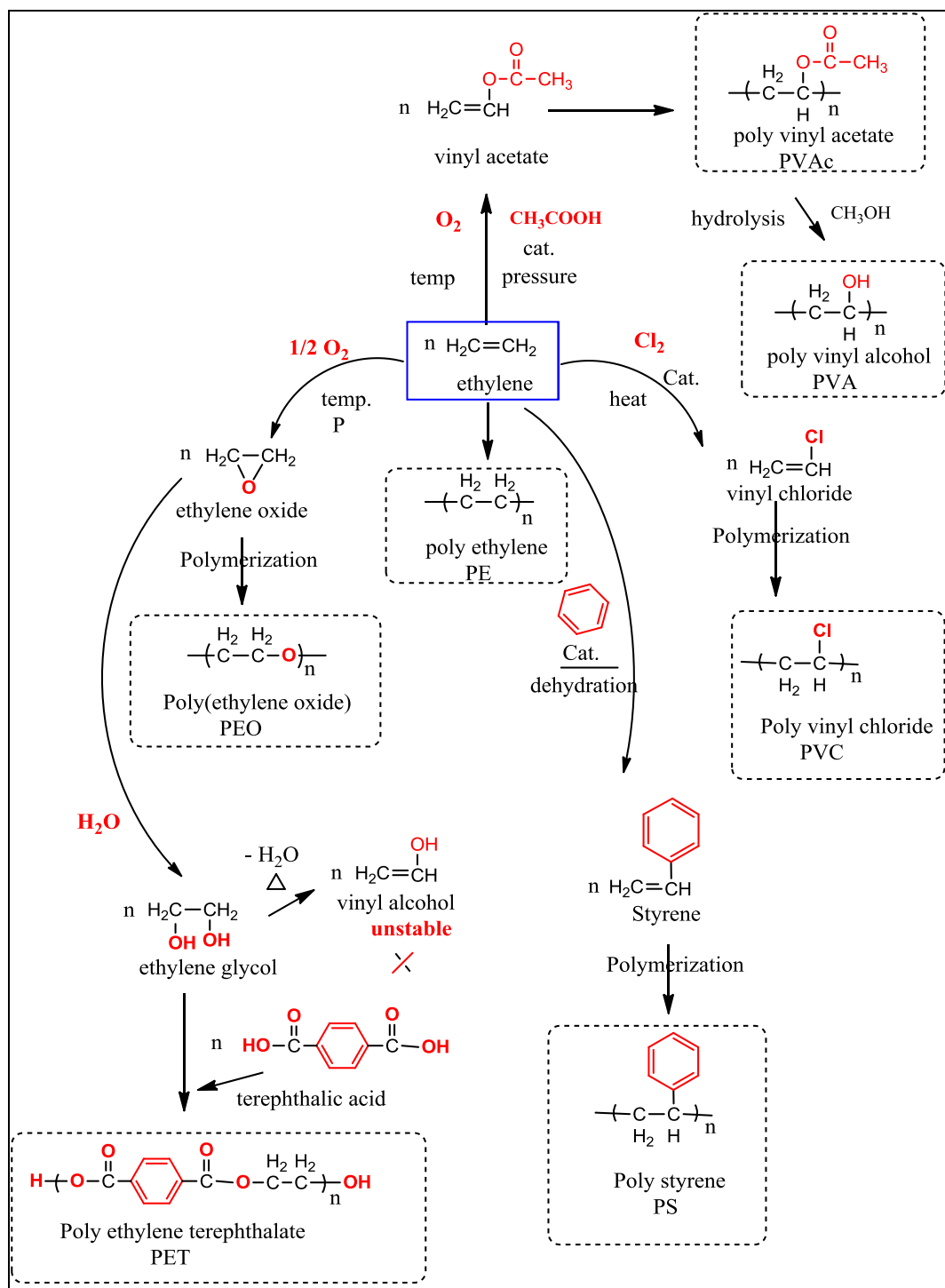
تستخدم النفثا (naphtha) كمادة اولية مغذية (feedstock) بشكل رئيسي فى انتاج المركبات الكيميائية مثل المونمرات وبالتالي انتاج البولىمرات المصنعة مثل البلاستيكات من خلال عمليات تكسير بخاري (steam craking) وعمليات فصل وتنقية لانتاج مايعرف بغاز الاثلين (ethylene) والبروبلين (propylene) (مخطط 1)، اضافة الى غازات اخرى وهذا يكون ضمن نطاق مايعرف بالعمليات او الصناعات البتروكيميائية ، بالامكان استخدام غازات التكرير (refinery gases) الناتجة من ابراج التقطير او الغاز الطبيعي (natural gas) كمادة اولية مغذية (feedstocks) لانتاج غازات الاثلين والبروبلين مع بعض التعديلات فى خطوات الانتاج.



مخطط 1: يوضح انتاج غاز الاثيلين والبروبيلين من مصادر مختلفة

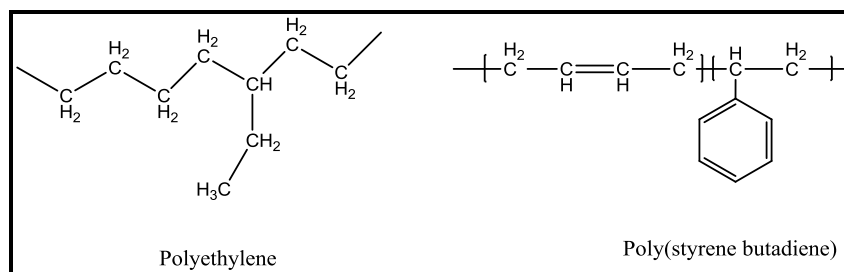
بعد انتاج غاز الاثيلين والبروبيلين واجراء عمليات الفصل والتنقية، يحول كلا الغازين والذان يعتبران من اهم المونمرات الفايصلية الفعالة (فعالية الاصرة المزدوجة في المونمر) الى بوليمرات بلاستيكية ذات استعمالات متعددة او قد تحول الى مونمرات جديدة اخرى من خلال اجراء تحويلات كيميائية لانتاج بوليمرات مختلفة ذات مواصفات مختلفة وتطبيقات واسعة كما موضح

في المخطط (2-3) وهذا يعد جزء اساسي من الصناعة البتروكيمياوية في انتاج المونمرات والبوليمرات بالاضافة الى انتاج المذيبات العضوية.



مخطط 2: تحول غاز الاثيلين الى مونمرات و بوليمرات مختلفة

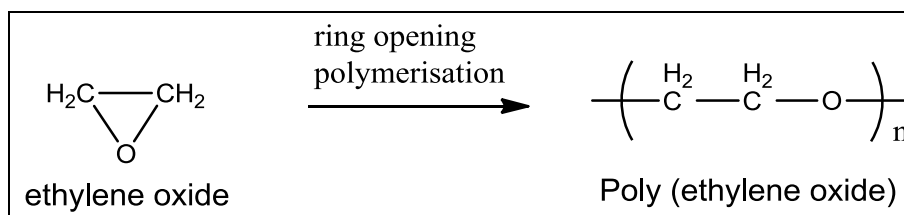
للمونمر ويوضع المونمر بين قوسين اذا كان مركب او معقد ومن اهم الامثلة على ذلك (شكل 2)



شكل 2:

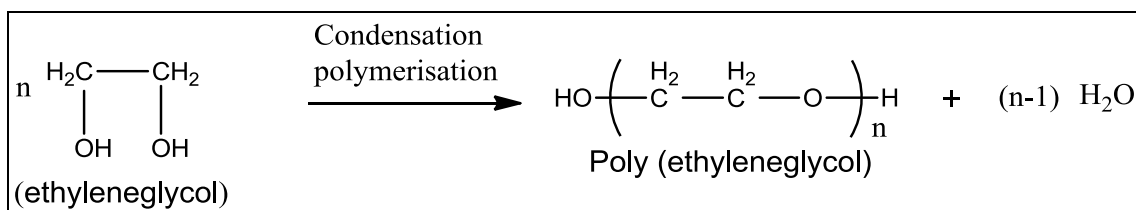
تسمية البوليمرات الناتجة اعتمادا على نوع عملية البلمرة والمونمر المستخدم

تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونمر معين بطريقة الاضافة (فتح الحلقة) (بلمرة اضافة) او يحضر نفس البوليمر من مونمرات اخرى بطريقة التكثيف. فعلى سبيل المثال هناك بعض البوليمرات التي تحضر من مونمرين مختلفين وتفاعلات بلمرة مختلفة كما في انتاج ال بولي (اوksيد الاثيلين) (Poly (ethylene oxid)). مثال على ذلك البوليمر ادناه.



شكل 3:

حيث يحضر البولي (اوksيد الاثيلين) من مونمر اوksيد الاثيلين (ethylene oxide) بطريقة الاضافة من خلال تفاعلات فتح الحلقة (ring opening) (شكل 3). كما يحضر نفس البوليمر من مونمر كلايكول الاثيلين (ethylene glycol) من خلال بلمرة التكاثف ويسمى بهذه الحالة بولي (كلايكول الاثيلين) (poly (ethylene glycol)-PEG) كما موضح في شكل التالي (شكل 4).



شكل 4 :

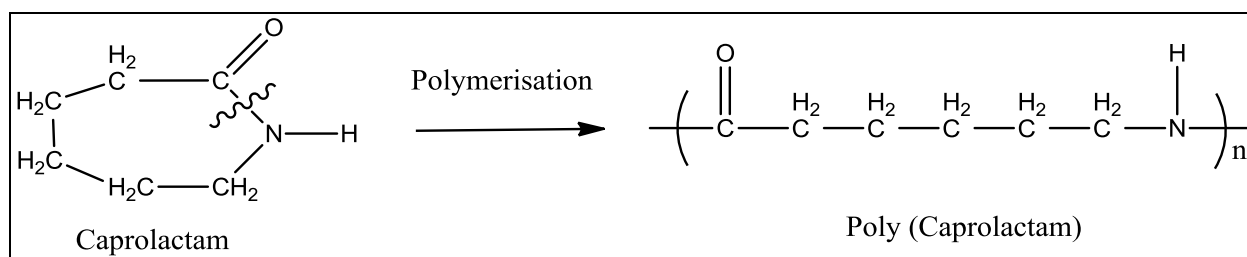
بالامكان توضيح اهم المونمرات والبوليمرات الشائعة في جدول 1 والتي تكون ذات استخدام واسع جدا واهم الامثلة على هذه البوليمرات وتسمياتها موضح في الجدول التالي:

Monomer	Polymer	Nomenclature
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}_2})\text{---}$	Poly ethylene- PE
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}}-\text{CH}_3)_n\text{---}$	Poly propylene- PP
$\text{F}-\text{C}=\text{C}-\text{F}$ $\text{F} \quad \text{F}$	$\text{---}(\text{C}^{\text{F}}\text{---}\text{C}^{\text{F}})_n\text{---}$	Poly tetrafluoroethylene PTFE
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}}-\text{CN})_n\text{---}$	Poly acrylonitrile- PAN
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2)_n\text{---}$	Polyacrylamide (PAAm)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}}-\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{---}$	Poly styrene- PS
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}}-\text{Cl})_n\text{---}$	Poly (vinyl chloride), PVC
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{H}}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3)_n\text{---}$	Poly (vinyl acetate), PVAc
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{---}(\text{C}^{\text{H}_2}\text{---}\text{C}^{\text{CH}_3}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_3)_n\text{---}$	Poly (methyl metha acrylate), PMMA

تسمية البوليمرات التكثيفية

يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية الناتجة من انفتاح بعض التراكيب الحلقية الحاوية على مجاميع فعالة المكونة للمونمر من خلال الاعتمادا على اسم المونمر ومن اهم الامثلة على ذلك

انتاج بولي (كابرو لاكتام) (poly caprolactam) والذي يعد احد انواع ال (بولي اميد) حيث يكون ناتج من انفتاح الجزيئة الحلقية المسماة ب (caprolactam) (المونمر) لانتاج البوليمر كما موضح في الشكل 5:

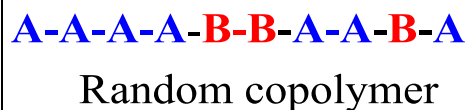


شكل 5:

تسمية البوليمرات المشتركة (Co-polymers)

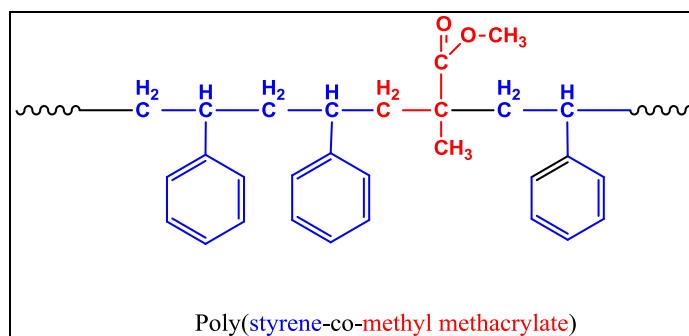
اولاً: تسمية البوليمرات المشتركة العشوائية

ويسمى هذا النوع من البوليمرات الناتجة من عملية بلمرة مونمرين او اكثر في السلسلة البوليمرية الواحدة والتي ترتبط بشكل عشوائي خلال الاواصر التساهمية بالكوبيلمر (co-polymer) (شكل 6)



شكل 6:

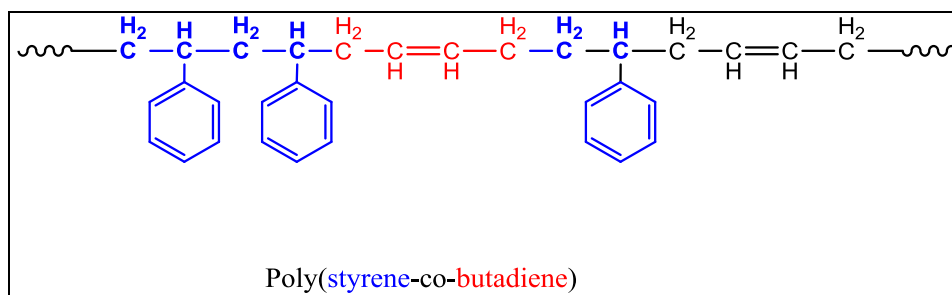
تتم التسمية من خلال ذكر اسم المونمرات بعد كلمة بولي وبينها المقطع كو اي المشترك (co) فمثلاً يسمى الكوبوليمر المتكون من **مثيل ميثا اكرليت** (methyl methacrylate) و**الستايرين** (styrene) كما ياتي (شكل 7):



شكل 7:

ومثال اخر على الكوبوليمر المتكون عشوائيا هو بولي ستايرين- مشترك -بيوتادايين

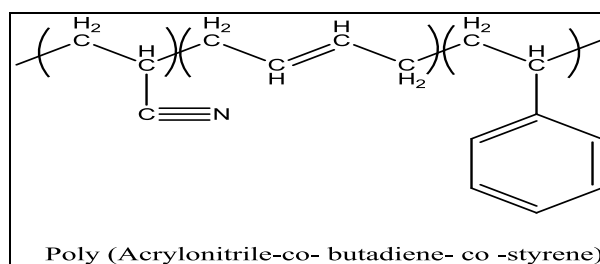
((poly(styrene-co-butadiene) (شكل 8)



شكل 8:

وبالاضافة الى ذلك يمكن تسمية الكوبوليمرات المتكونة من ثلاث مونمرات او اكثر بنفس الطريقة. فمثلا يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين ، البيوتادايين والاكريلونتريل ب البوليمر (ستايرين- مشترك - بيوتادايين - مشترك -الاكريلونتريل)

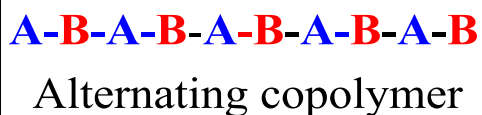
((poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) (شكل 9)



شكل 9:

ثانياً: تسمية البوليمرات المشتركة المتناوبة (Alternating copolymers):

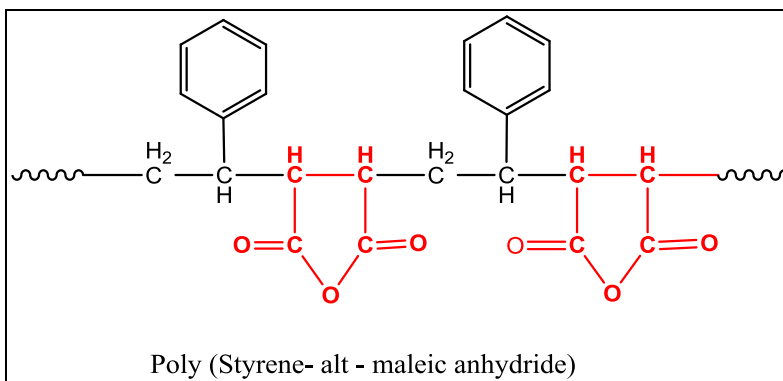
تكون البوليمرات المتناوبة عبارة عن سلاسل بوليمرية مستقيمة تتكون من نوعين أو أكثر من المونمرات المتكررة والتي ترتبط فيما بينها باواصر كيميائية (شكل 10)



شكل 10:

يتبع هذا النوع من الكوبوليمرات نفس طريقة التسمية للكوبوليمرات العشوائية ولكن يتم استبدال مقطع مشترك (-co) بمقطع متناوب (alt) وهو مختصر (alternating)

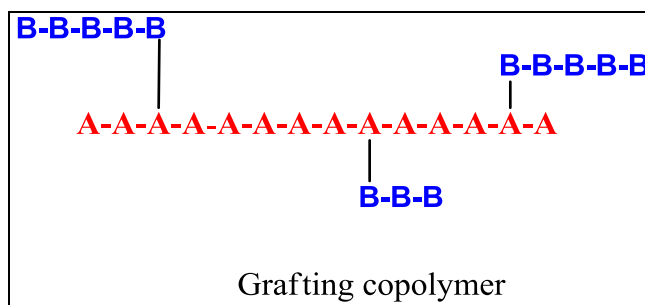
ومثال على ذلك يسمى الكوبوليمر المتكون من الستايرين و انهيدريد المالك ب بولي (ستايرين-متناوب- انهيدريد ماليك) Poly (styrene –alt-maleic anhydride) المتناوبان بالسلسلة البوليمرية كما مبين في الشكل 11:



شكل 10:

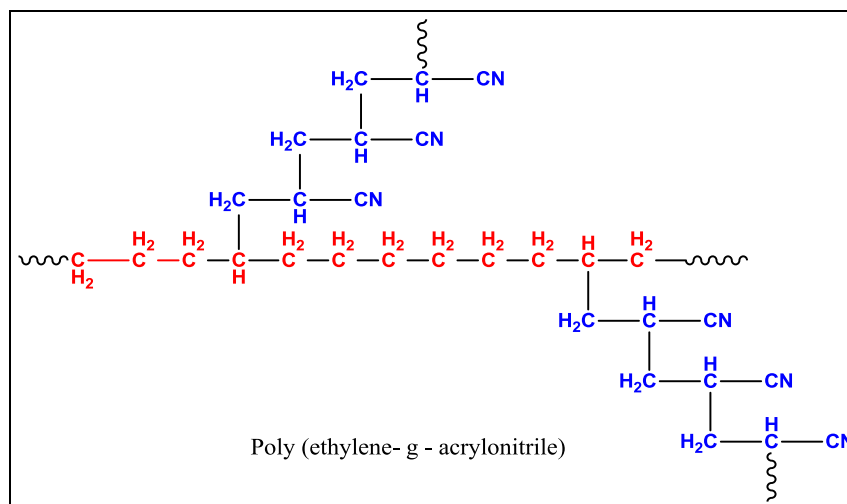
ثالثاً: تسمية البوليمرات المشتركة المطعمة (Grafting copolymers):

يتكون هذا النوع من الكوبوليمرات من مونومرين أو أكثر يكون أحدهما السلسلة البوليمرية الرئيسي والآخر يكون بشكل فروع من وحدات متكررة مرتبطة بالسلسلة الرئيسي كما هو موضح ادناه (شكل 11):



شكل 11:

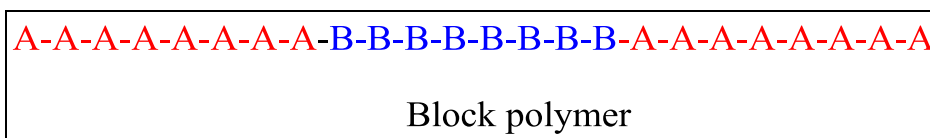
عند التسمية يستبدل مقطع (co) بالمقطع (g) وهو مختصر لكلمة (grafting) والتي تعني المطعم ومن اهم الامثلة على ذلك بولي (اثيلين-مطعم-اكريلونتريل) (Poly (ethylene-g-acrylonitrile) (شكل 12).



شكل 12:

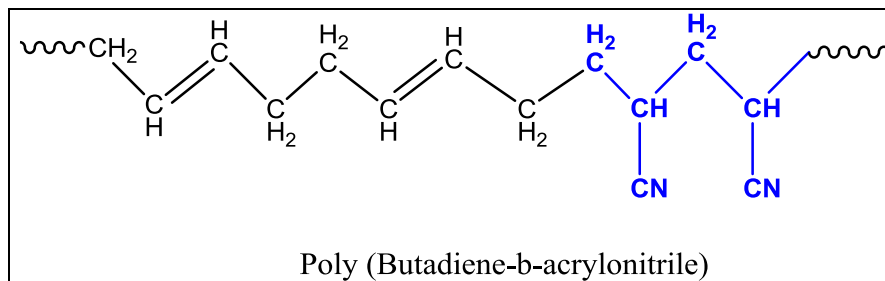
رابعاً: تسمية البوليمرات المشتركة المتكتلة (Block copolymers):

تتكون سلاسل الكوبوليمرات المتكتلة من مونمرين او اكثر وترتبط فيما بينها باواصر كيميائية بشكل تكتلات كما هو في الشكل التالي (شكل 13):



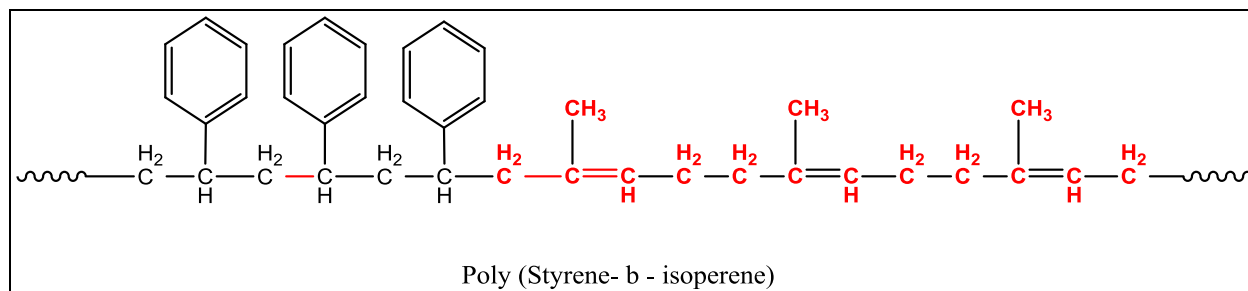
شكل 13:

عند تسمية هذه الكوبوليمرات يتم استبدال مقطع (co) بالحرف (b) اشارة الى المختصر (block) والذي يعني الكتلة. فمثال على ذلك بولي (بيوتادايين-ب - الاكريلونتريل) (Poly(butadiene-b-acrylonitrile)) (شكل 14).



شكل 14:

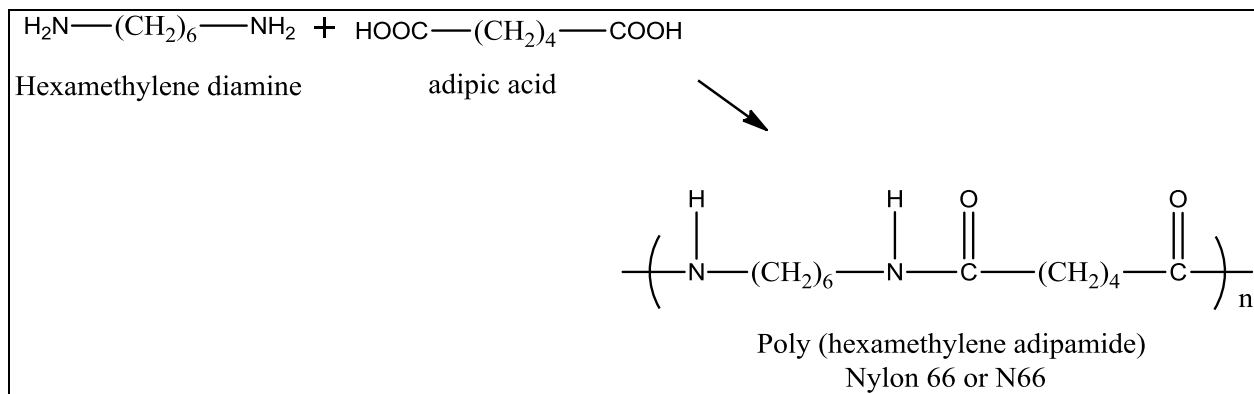
ومثال اخر على ذلك بولي (ستايرين-ب-ايوزبرين) (Poly (styrene-b-isoprene)) (شكل 15)



شكل 15:

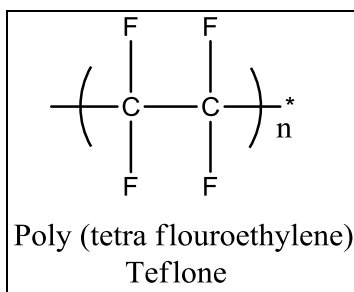
خامسا: التسميات العامة التجارية:

لقد اصبحت التسميات العامة اكثر الفة وشيوعا من التسميات العلمية بالرغم من ان بعض التسميات التجارية ليس لها علاقة بالتركيب الكيميائي. مثال على ذلك، تدعى البوليمرات المشتقة من الحوامض ثنائية الكربوكسيل وثنائية الامين بالاسم العلمي بالبولي اميدات وتجاريا بالنايلون (Nylon) وبالمختصر (N) (شكل 16). ويشار عادة الى عدد ذرات الكربون في الحامض والامين بارقام اعتمادا على عدد الذرات في كليهما (معادلة 2). ويشار الى معظم البوليمرات من خلال استخدام رموز ومختصرات معينة سوف ناتي على ذكرها لاحقا



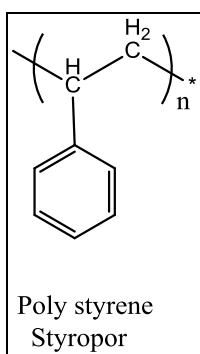
شكل 16:

ومثال اخر يدعى البولي (رباعي فلوروايثيلين) (Poly (tetra flouroethylene)) بالاسم التجاري التفلون (Teflon) (شكل 17).



شكل 17:

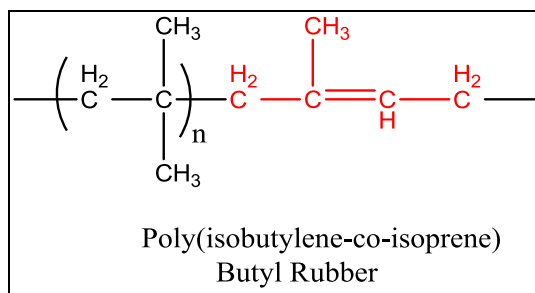
مثال اخر، يدعى البولي ستايرين (poly styrene) تجاريا بالستايروبور (styropor) (شكل 18)



شكل 18:

كما يسمى البولي (ايزوبيوتلين- مشترك- ايزوبرين) (شكل 19)

(Poly(isobutylene-co-isoprene) تجاريا بالمطاط البيوتيلي (Butyl rubber))

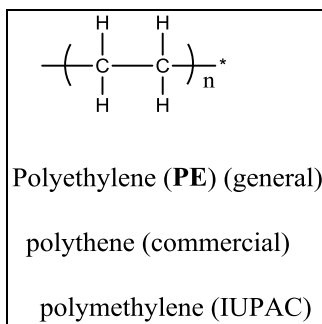


شكل 19:

وتستعمل التسميات التجارية للبوليمرات بكثرة لسهولة استخدامها ولتعقيد التسمية العلمية لكثير من البوليمرات.

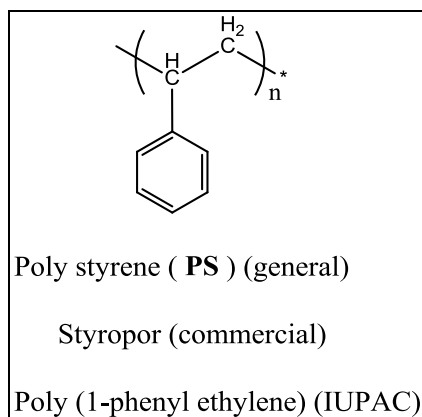
سادسا: التسميات الكيميائية حسب النظام العالمي للتسمية (IUPAC)

نظرا لتزايد عدد البوليمرات المحضرة صناعيا فمن الضروري ايجاد نظام عام لتسمية البوليمرات اسوة بالمركبات العضوية واللاعضوية لذا ارتأت منظمة الاتحاد العالمي للكيمياء العلوم الصرفة والتطبيقية وضع اسس وقواعد عامة لتسمية البوليمرات. ان هذا النظام غير مالوف لدى الكثيرين ويعتمد فقط في بعض المراجع الدراسية والدراسات. في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة في السلسلة البوليمرية وذلك باتباع قواعد خاصة مثل ترقيم الوحدات والمجاميع المعوضة اصغر المواقع ترقيما بالاضافة الى اولوية ترقيم الذرات الهجينة مثل الاوكسجين، النتروجين والكبريت. ومن خلال اجراء مقارنة بين التسمية العامة والتجارية والعلمية سوف نوضح الاختلاف بين الطرق الرئيسية بشكل مختصر من خلال عرض بعض التراكيب البوليمرية وطرق تسميتها المختلفة. فعلى سبيل المثال البولي ايثيلين حسب التسمية العامة يسمى بثلاث طرق (شكل 20)



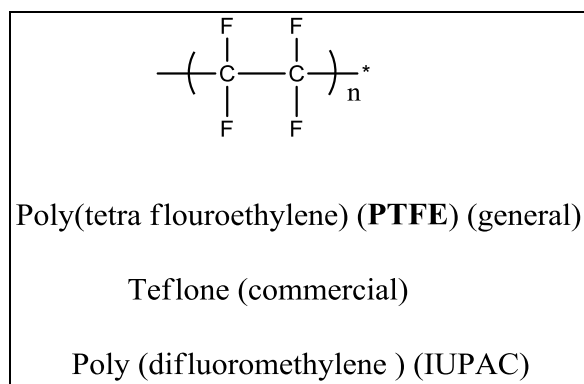
شكل 20:

ومثال اخر البولي ستايرين (شكل 21)



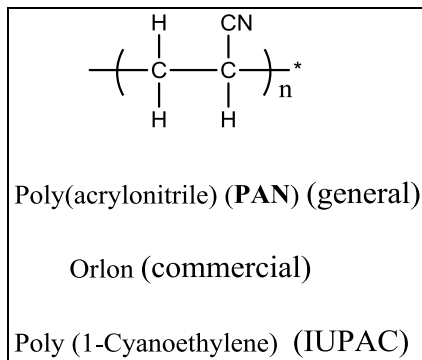
شكل 21:

البولي (رباعي فلورو الاثيلين) (شكل 22)



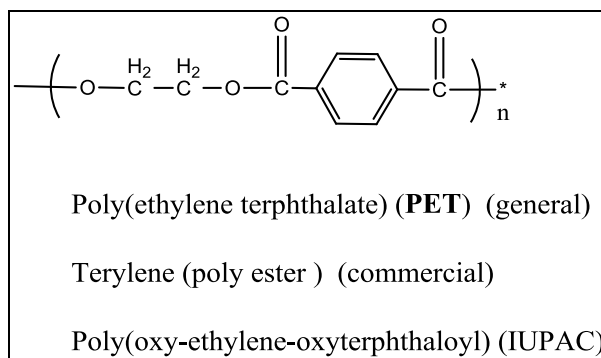
شكل 22:

بولي (اكريلونتريل) (شكل 23)



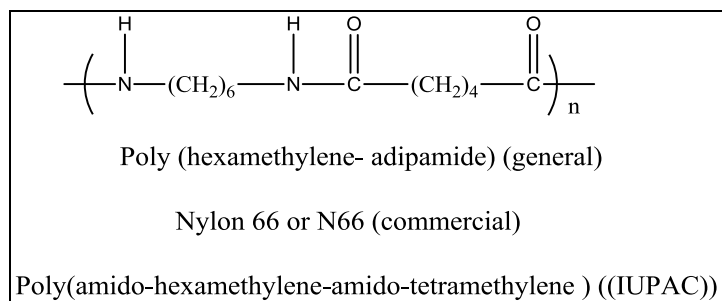
شكل 23:

بولي (تيرفتالات الاثيلين) (شكل 24)



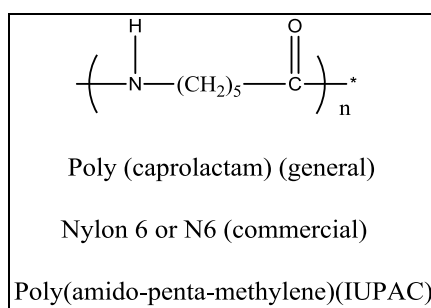
شكل 24:

البولي (هكسا مثيلين اديپاميد) (شكل 25)



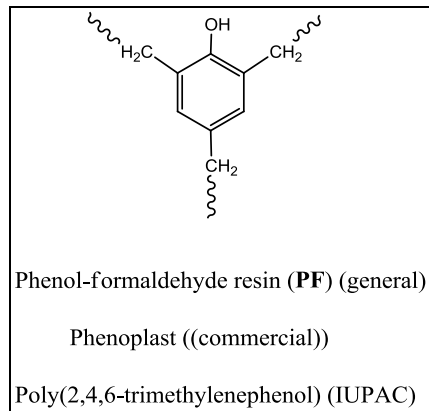
شكل 25:

البولي (كابرو ولاكتام) (شكل 26)



شكل 26:

راتنج الفينول-فورمالديهايد (شكل 27)




شكل 27:


4. اهم تطبيقات البوليمرات الشائعة

بلا مكان التعبير عن اهم تطبيقات بعض البوليمرات من خلال الاشكال التالية:


Poly(methyl methacrylate)
PMMA




**Acrylic
baths**



**Hard
contact
lenses**



**Automobiles
Tail lamps**



**Dental
materials**

Polyethylene PE



Wash Bottles



Plastic film



Plastic Kitchen Tools



Plastic bags

Polystyrene PS



Fast food containers



Disposable coffee cups



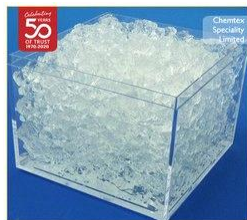
Packaging Product



Insulation Sheet

Thermocol Sheets

Polyacrylamide (PAAm)



chemtex Polyacrylamide High Molecular Wt

Gel filter



Treatment of water

Polypropylene (PP)



Plastic
pipe



Medical
uses



Plastic chairs
and other
products



Diffrent
plastic
products

Polyacrylonitrile (PAN)

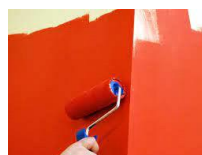


Carbon fibre
precursor

Poly (vinyl acetate) (PVAc)



Adeshive
and glue



Latex
paints

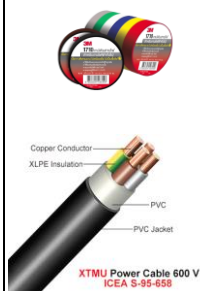
Poly (vinyl chloride) (PVC)



window frames



Pipes



Electrical
cable
insulation



Medical
applications:
blood bags and
tubing



Polytetrafluoroethylene (PTFE)



non-stick frying
pan surfaces



Teflon tape



Valves, connectors and tube fittings

Poly(vinyl alcohol) (PVA)



Postage stamp
adhesive



Eye drop



Water Soluble
Film Packaging

Poly(ethylene terephthalate) (PET)



Plastic transparent
food packaging



Foam
insulation
sheet



Plastic bottles

Polyamide group



Fishing line
and net



Bullet proof vest



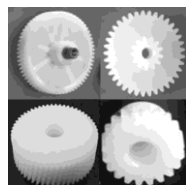
Carbets



Nylon rope



Electrical
connectors



Plastic gear

5- العوامل المحددة لصفات البوليمر

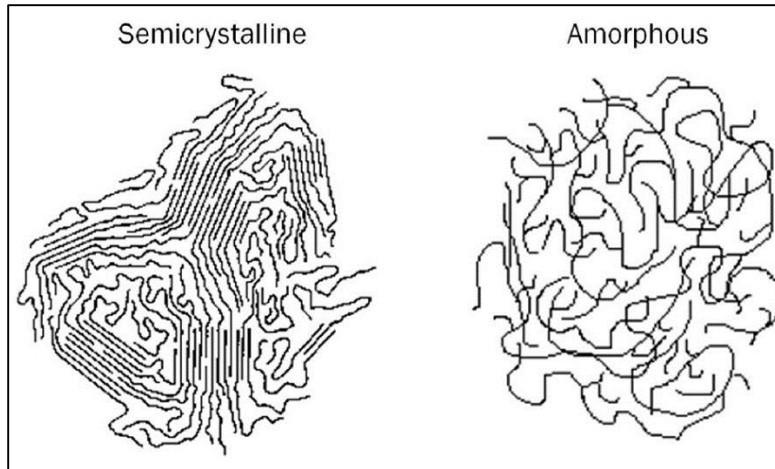
هنالك ثلاث عوامل اساسية تتوقف عليها صفات البوليمرات (فيزيائية او كيميائية) والتي تتضمن:

اولا: الوزن الجزيئي للبوليمر (Molecular weight of polymer)

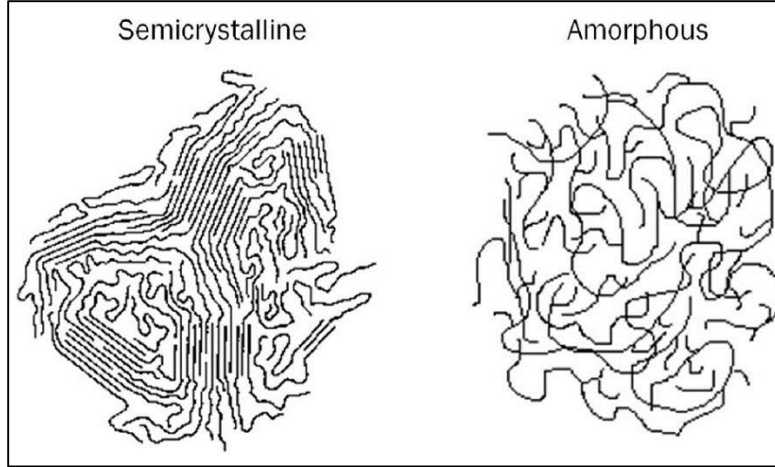
تمتاز المواد البوليمرية بالمتانة والمقاومة وخاصة عند امتلاكها سلاسل بوليمرية طويلة وكبيرة الحجم وقد تكون بعضها متشابك وهذا يزيد من صلابة وقوة البوليمر. ويتمثل حجم البوليمر بما يمتلكه من وزن جزيئي. حيث ان الصفات الميكانيكية والحرارية للبوليمر تعتمد بشكل كبير على الوزن الجزيئي للسلاسل البوليمرية. ان تنوع واختلاف المواصفات الميكانيكية والحرارية يعتمد على كون البوليمرات ذات وزن جزيئي عالي او واطئ. فعلى سبيل المثال ان الالوزان الجزيئية الكبيرة للبوليمرات ضمن حد معين تكون بالشكل الصلب والتي تتحسن فيها المواصفات الميكانيكية للبوليمرات بشكل واضح. في حين ان المركبات البوليمرية المتضمنة عدد قليل من الوحدات المتكررة سوف تكون بشكل لين او بالشكل الهلامي اللزج وهذا يعني ان الوزن الجزيئي للبوليمر يؤثر بشكل كبير على الصفات الميكانيكية والحرارية. ويمكن حساب الوزن الجزيئي للبوليمرات من خلال طرق مختلفة وسوف نتكلم عن ذلك لاحقا.

ثانيا: طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

ويقصد بذلك طبيعة تركيب وهندسة الوحدات التركيبية المتكررة في السلاسل البوليمرية المرتبطة وطبيعة الاواصر الكيميائية المختلفة للسلاسل البوليمرية. جميع هذه العوامل تؤثر على الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام. ففي حالة وجود مركبات حلقيّة في الوحدات المتكررة تكون عادة ذات درجة انصهار عالية. كما ان البوليمرات الحاوية على روابط ايثرية (ether linkage) فانها تمنح البوليمرات قابلية مرونة دون انقطاع. ان طبيعة الجزيئة البوليمرية وطبيعة المجاميع المرتبطة بها تؤثر على مدى الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة. حيث ان السلاسل البوليمرية الغير متفرعة او قليلة التفرع لها قابلية على تكوين تراكيب متبلورة (crystalline) (اكثر تنظيما) مقارنة مع السلاسل البوليمرية كثيرة التفرع (-amorphous- غير منتظمة) وهذا يعزى الى الترتيب العالي بين السلاسل بالاضافة الى القوة الناتجة التي تزيد من تنظيم الشكل الشبه البلوري (semicrystalline) وهذا ما يختلف عما هو موجود في السلاسل المتفرعة والتي تزيد من قلة الانتظام في التركيب البلوري (شكل 28) وجميع هذه العوامل تؤثر بالتالي على المواصفات النهائية للبوليمر.



شكل 28:



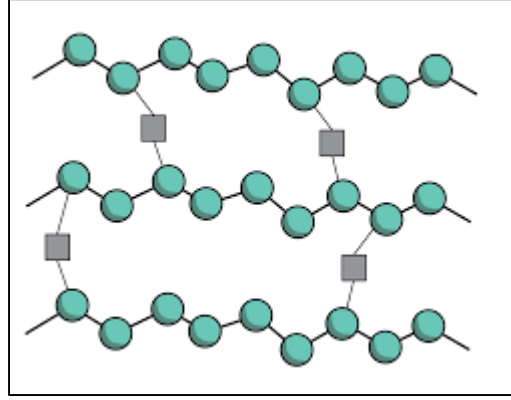
شكل 28:

ثالثاً: القوى الجزيئية بين السلاسل البوليمرية

تكون القوى المختلفة سواء أواصر كيميائية أو قوى ناشئة ضمن الجزيئة أو الجزيئات هي المسؤولة بشكل رئيسي عن ربط الوحدات المتكررة (المونمرات) في السلسلة البوليمرية الواحدة بالإضافة إلى ربط السلاسل البوليمرية مع بعضها البعض لتكوين البوليمر و يصنف هذا النوع من القوى الجزيئية إلى نوعين رئيسيين

1. القوى الضمنية الجزيئية (Intramolecular attraction)

وهي قوى التآصر الكيميائي التي تظهر داخل الجزيئة وترتبط الذرات معاً لتكوين الجزيئة وأهم مثال على ذلك الاصرة التساهمية (covalent bond) والتي تندرج ضمن القوى الضمنية الجزيئية (intramolecular attraction) التي تربط بين الذرات المكونة للمونمر بشكل تآصر قوي (شكل 29) في حين أن التجاذب بين الجزيئات المكونة للسلسلة وسلاسل أخرى أو في نفس السلسلة تسمى بالقوى المؤثرة بين الجزيئات (intermolecular attraction) والتي تكون أضعف من القوى الضمنية الجزيئية.



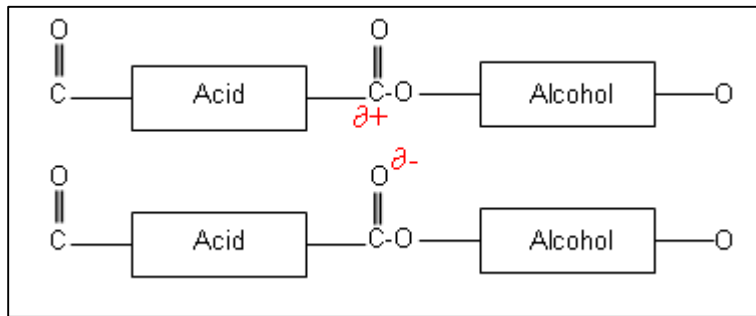
شكل 29:

2. القوى المؤثرة بين الجزيئات (Intermolecular attraction)

وهي قوى التجاذب بين الجزيئات المتجمعة والتي تتأثر بالجزيئات المحيطة والتي تكون اضعف من القوى الضمنية الا انها لها تأثير كبير في تحدد المواصفات الفيزيائية للمادة البوليمرية كدرجة الانصهار، الكثافة والصلابة وتكون هذه القوى باشكال متعددة وتتضمن ماياتي:

أ- قوى تأثير الاقطاب بين الجزيئات (dipole-dipole forces)

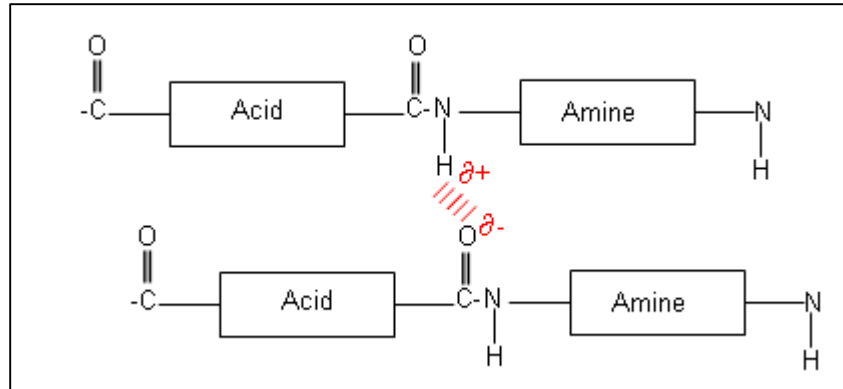
يظهر هذا التأثير في الجزيئات والسلاسل القطبية حيث يتكون نتيجة وجود الشحنات الجزيئية الضعيفة في السلسلة البوليمرية الواحدة او بين السلاسل البوليمرية في نفس البوليمر حيث تحصل قوة جذب نوعا ما قوية بين الشحنات المختلفة وبذلك تترتب الجزيئات كالاقطاب المغناطيسية وبذلك يزيد من تماسك السلاسل البوليمرية ويزيد من خصائصها ومن الامثلة على ذلك بوليمرات البولي استر (polyester) والذي يرتبط من خلال رابطة الاستر (ester linkage) حيث يكون التأثير القطبي مسؤول عن ترابط السلاسل البوليمرية فيما بعضها البعض ويجعلها اكثر تماسكا وتراسا كما في الشكل التالي (شكل 30)



شكل 30:

ب- الروابط الهيدروجينية (hydrogen bonding)

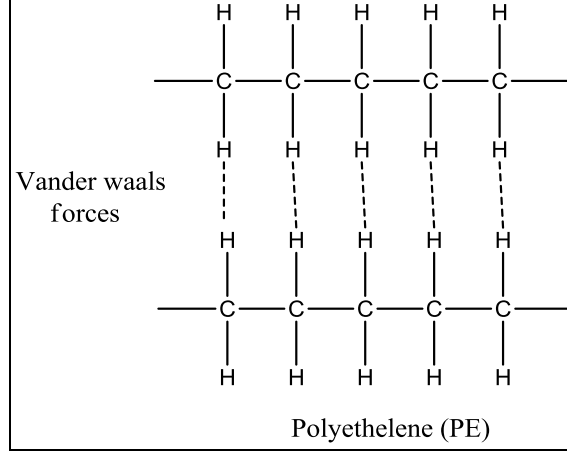
هذا النوع من الترابط هو نوع خاص من التجاذب القطبي الذي يحصل بين النهايات الهيدروجينية ذات الشحنات الجزئية الموجبة (partial positive charge) مع جزيئة اخرى للسلسلة البوليمرية متضمنة ذرات الاوكسجين، النتروجين أو الفلور ذات الشحنات الجزئية السالبة (partial negative charge)، حيث تنشأ قوة تجاذب قوية تؤدي الى ربط الجزيئات والسلاسل البوليمرية بعضها البعض ومن اهم الامثلة على ذلك بوليمرات البولي اميد (polyamide) مثل النايلون من خلال روابط الاميد (amide linkage) كما موضح بالشكل التالي (شكل 31):



شكل 31:

ج- قوى فاندر فالز (Vander waals forces)

وتسمى ايضا بقوى لندن (London forces) او قوى الانتشار (dispersion forces) وتنشأ هذه القوى نتيجة تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين اقطاب كهربائية حاملة لشحنة مؤقتة مختلفة الشحنات على الذرات، وتكون القوى الناشئة **ضعيفة جدا** ومن اهم الامثلة على هذا النوع من القوى هي القوى الناشئة بين سلاسل البولي ايثيلين (شكل 32) والبولي بروبيلين والتي تكون قوى ضعيفة بالامكان كسرهما بسهولة من خلال عوامل خارجية كالحرارة او عوامل ميكانيكية.



شكل 32:

5. تصنيف البوليمرات (Classification of polymers)

هنالك طرق متعددة لتصنيف البوليمرات تعتمد على اعتبارات خاصة وتشمل هذه الطرق التصنيف حسب:

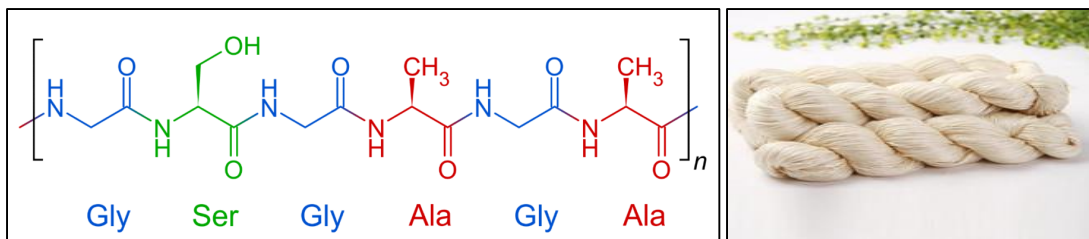
1- التصنيف حسب المنشأ للبوليمر: ويقسم الى ثلاثة انواع رئيسه.

أ. بوليمرات ذات منشأ طبيعي (Natural polymers):

وهي البوليمرات التي يتم عزلها من مواد طبيعية نباتية او حيوانية وتشمل ¹البروتينات او سلاسل البولي ببتايد (poly peptide chain) (وحدات متكررة من الاحماض الامينية مرتبطة باواصر ببتيدية) ومثال على ذلك الحرير الطبيعي (natural silk)، الصوف (wool)، الجلود (leather) ² والسكريات او البولي سكارايد (Poly saccharides) (وحدات متكررة من الكلوكوز) ومن اهم الامثلة السليلوز (cellulose) كالاخشاب (wood)، النشا (starch) والقطن (cotton) كما يضاف نوع اخر رئيسي على البوليمرات الطبيعية وهي ³ المطاط الطبيعي (natural rubber) المتكون من وحدات متكررة من الداينات. بالامكان القاء نظرة سريعة على بعض الامثلة للبوليمرات الطبيعية واهمها

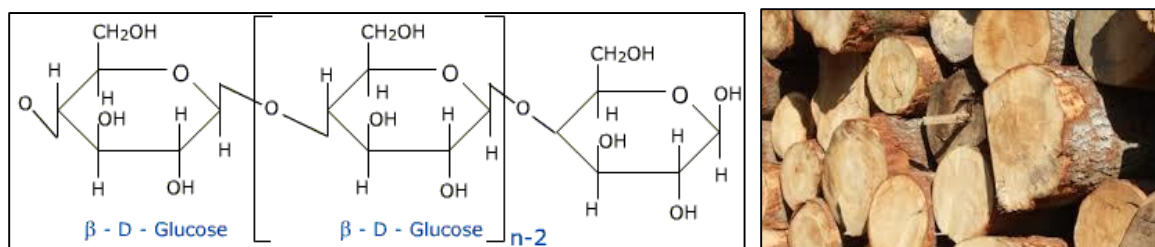
الحرير الطبيعي: يتم انتاج الياق الحرير طبيعيا من دودة الحرير بشكل اساسي والتي تكون بشكل شرائق لحمايتها اثناء مراحل نموها، ويتم استخلاص خيوطها بطرق تقليدية والتي تعود جذور هذه الطريقة الى الصينيين القدامى، والحرير يعد من اقوى الالياف البروتينية الطبيعية ويستخدم

في صناعة الالبسة وديكورات المنازل ويتكون بشكل رئيسي من وحدات متكررة من الاحماض الامينية بشكل سلاسل بولي بيبتيديه (polypeptide) (شكل 33) والذي يشابه في تركيبه الصوف ولكنه يختلف بقوته وكما موضح في الشكل التالي



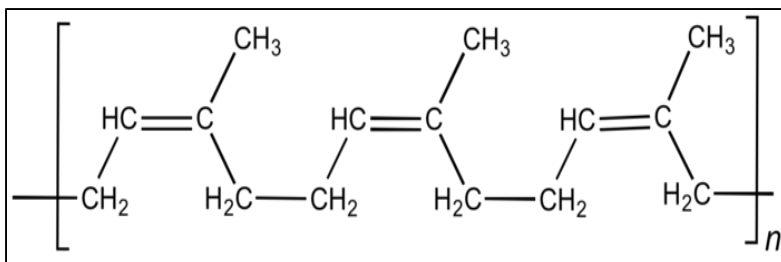
شكل 33:

السليولوز: وهو اكثر البوليمرات الطبيعية النباتية العضوية شيوعا على الارض والتي تكون اساس تكوين النباتات والاشجار بالاضافة الى اوراق وثمار النباتات ويشمل القطن (90% سليلوز)، الخشب (40-50% سليلوز)... الخ . يتكون السليولوز من وحدات متكررة من 1-4 بيتا كلوكوز (شكل 34) مكونا سلاسل مستقيمة بالاضافة الى تفرعات اخرى ويسمى ايضا البولي سكارايد (polysaccharides). يدخل الخشب في مجالات البناء، الاثاث، المستزمات المنزلية وايضا كمصدر للطاقة و انتاج الوقود الحيوي.



شكل 34:

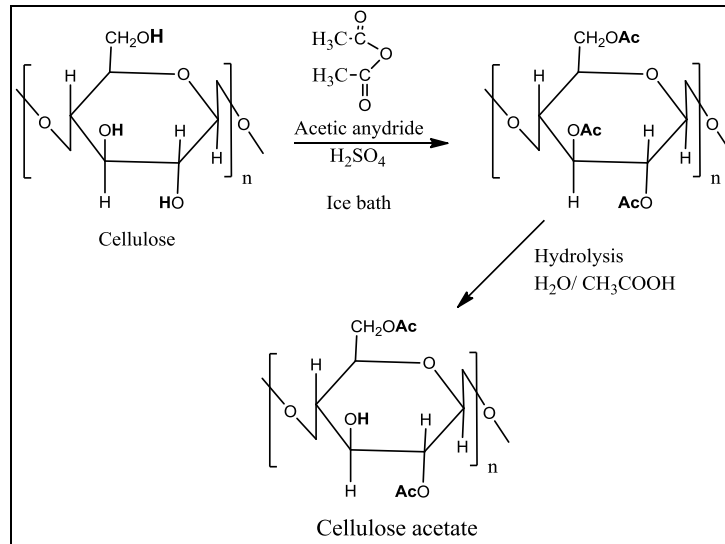
المطاط الطبيعي: وهو سائل ابيض حليبي يعرف بمادة اللاتكس (latex) يستخلص من اشجار المطاط الاستوائية ويعد احد اهم البوليمرات النباتية الطبيعية، يتكون بشكل رئيسي من وحدات متكررة من الايزوبرين (isoprene) او تسمى ايضا (2- مثيل 1-3 بيوتادايين) (2-Methyl-1,3-butadiene) لتكوين سلاسل بوليمرية متعاقبة من وحدات الداينين تسمى سس-بولي ايزوبرين (شكل 35) وهي المسؤولة عن الخواص المطاطية للمطاط.



شكل 35:

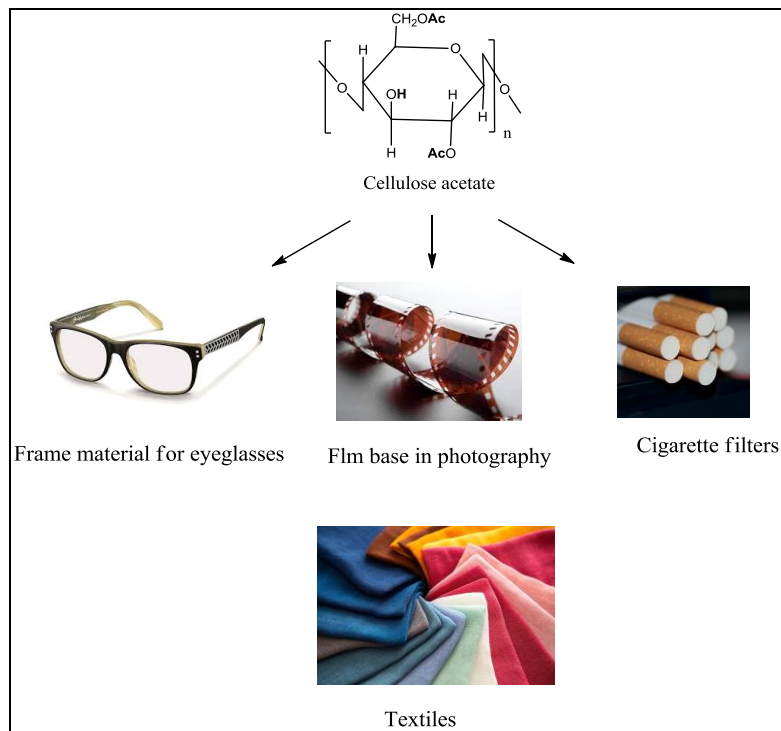
(ب). البوليمرات ذات منشأ شبه الطبيعية او المصنع (semi natural polymer)

وهي الالياف او البوليمرات التي تستحصل من مصادر طبيعية ويتم تحويلها او معالجتها كيميائيا او من خلال تطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر مصنع من اجل تحسين المواصفات الفيزيائية كقوة الشد واللمعان ومن اهم الامثلة على هذا النوع من البوليمرات المحورة او شبه الطبيعية هي **الياف الرايون (Rayon) (الحرير الصناعي - artificial silk)**, وتشمل **خلات السليلوز (Cellulose acetate)**, **نترات السليلوز (Cellulose nitrate)** و **الفسكوز - سليلوز المرسب**, يستخدم مصطلح الرايون اشارة الى السليلوز المحور كيميائيا. علاوة على ذلك يعد **المطاط الطبيعي المفلكن** من اهم انواع البوليمرات ذات المنشأ شبه الطبيعي . يمكن توضيح اهمية هذه البوليمرات باخذ مثال **خلات السليلوز (Cellulose acetate)**. ان السليلوز (لب الخشب) بوليمر طبيعي قليل الذوبان في المذيبات العضوية وتصنيعه صعب بشكله الطبيعي نتيجة التاخر الهيدروجيني بين وحدات الكلوكوز المتكررة علاوة على وجود اللكنين كمادة رابطة في السلاسل البوليمرية السلسلوزية. ولكن عند استبدال وحدات الهيدروكسيل الى مجاميع **خلات (معادلة 3)** باستخدام حامض الخليك او انهيدريد الخليك وبوجود حامض الكبريتيك كحفاز، فان ذلك يزيد من قابلية السليوز على الذوبان في المذيبات العضوية وتحويله الى محلول غروي (عجينة) ذو كثافة عالية والذي يستخدم بتطبيقات واسعة. وهذا يعني انه يتم معالجة السليلوز (لب الخشب) بمواد كيميائية ومذيبات عضوية وتحويله الى مادة غروية والتي تحوله الى نواتج نهائية مختلفة.



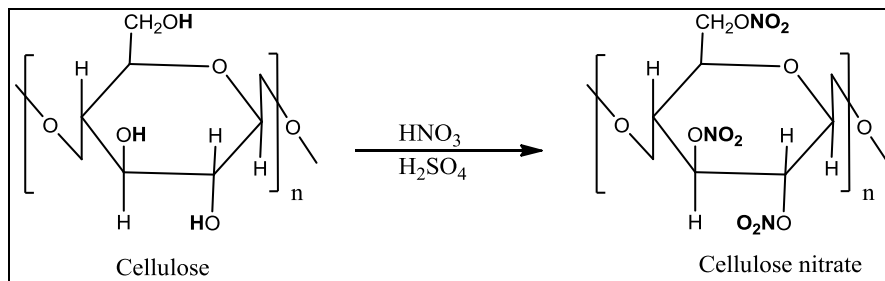
معادلة 3:

ومن اهم استخدامات خلاات السليلوز هي كالياف صناعية في المنسوجات، فلتر تدخين السجائر و افلام التصوير الفوتغرافي وايضا في صناعة اطارات النظارات الطبية (شكل 36).

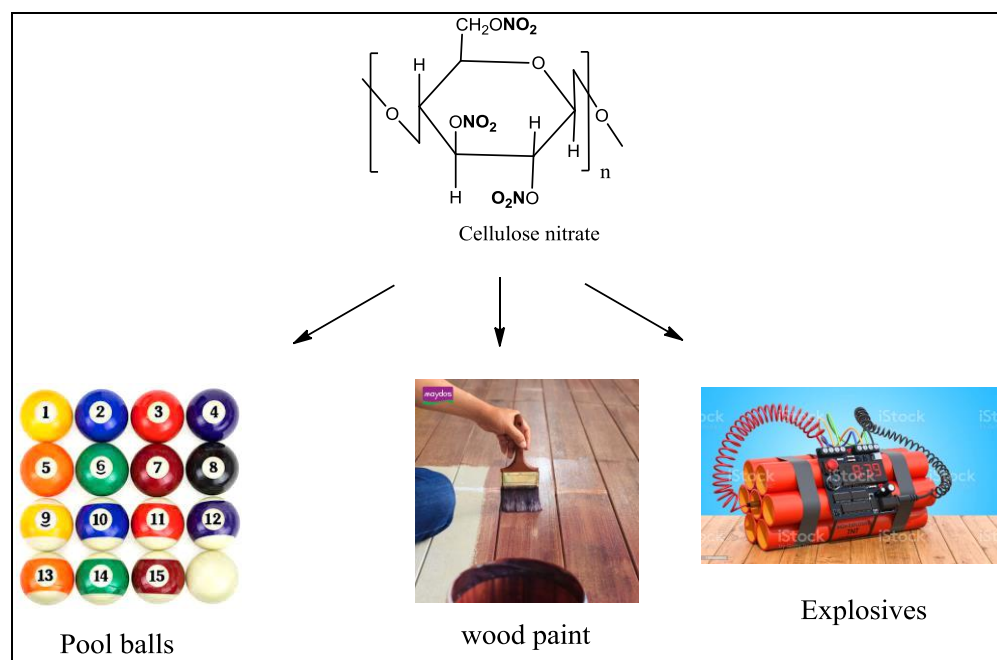


شكل 36:

نترات السليلوز (cellulose nitrate): وهو احد البوليمرات المحورة التي تحضر من معالجة السليلوز مثل القطن او لب الخشب مع حامض النتريك بوجود حامض الكبريتيك (معادلة 4) لانتاج بوليمر ذو مواصفات خاصة

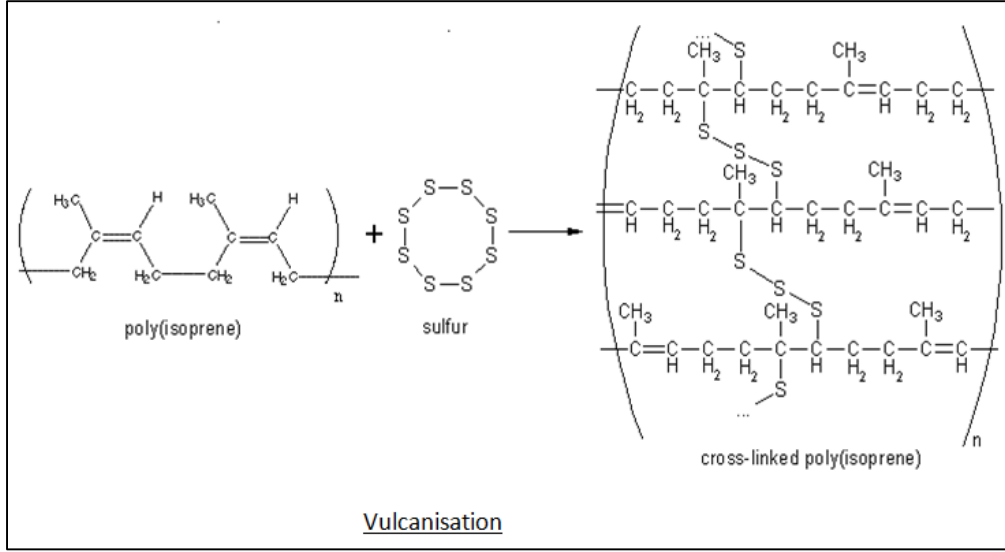


ويستخدم بشكل رئيسي كمادة متفجرة وايضا وقود الصواريخ الصلب وفي تطبيقات اخرى مثل الالصباع والواصلق الخشبية (شكل 37).



شكل 37:

وتعد نواتج **فلكنة المطاط الطبيعي** (شكل 38) من اهم البوليمرات المحورة خلال استخدام مسحوق الكبريت او مركبات هيدروكاربونية حاوية على الكبريت مع المطاط الطبيعي لغرض اجراء عملية الفلكنة الكيميائية وبالتالي تقسية المطاط (اي تحويله من مادة هلامية الى مادة مطاطية تمتلك صلابة كافية ومرونة في نفس الوقت) من خلال تكوين روابط كبريتية والتي بالتالي تؤثر على الخواص الميكانيكية للمطاط والذي ينعكس على مدى توسع تطبيقاته.



شكل 38:

(ج). بوليمرات مصنعة (Synthetic polymers):

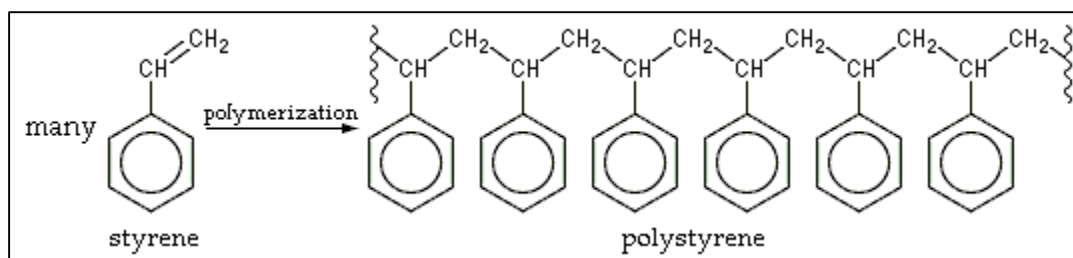
ويشمل هذا النوع اغلب البوليمرات التي يتم تصنيعها من خلال عمليات البلمرة الكيميائية (بلمرة اضافة او تكاثف) من جزيئات كيميائية بسيطة ذات وزن جزيئي واطئ وكلفة منخفضة وتحويلها الى سلاسل بوليمرية ذات سلاسل طويلة ذات اوزان جزيئية كبيرة وقيمة اقتصادية عالية. ويمثل هذا النوع اغلب انواع البوليمرات المتوفرة في حياتنا وتشمل البلاستيكات مثل البولي ايثيلين (polyethylene)، البولي بروبيلين (polypropylene)، الراتنجات مثل راتنجات البوريا فورمالديهايد، المطاط الصناعي مثل مطاط البيوتاديين -ستايرين (SBR) والالياف الصناعية مثل النايلون (Nylon).

2 التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر

يتم تصنيف البوليمرات على كونها عضوية او لاعضوية

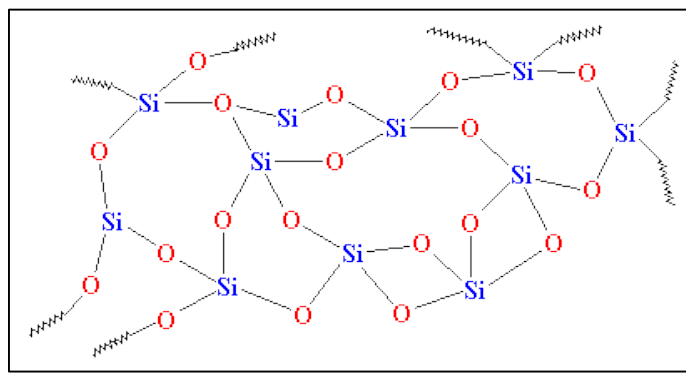
(أ). البوليمرات العضوية (Organic polymers)

وهي البوليمرات الاكثر شيوعا والتي يتم تحضيرها من مركبات عضوية (وحدات متكررة) او من مصدر عضوي ومثال على ذلك بوليمرات الفاينيل (Vinyl polymers) مثل بوليمر البولي ستايرين (polystyrene) او مايسمى تجاريا بالاستايروبور (styropor) الذي يحضر من الاستايرين (معادلة 5).



(Inorganic polymers) البوليمرات اللاعضوية

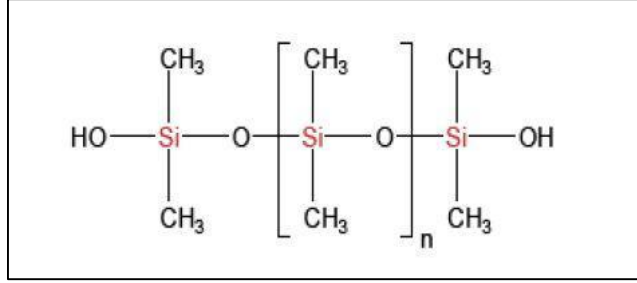
وهي البوليمرات المتكونة من سلاسل جزيئية بوليمرية غير عضوية مثل ال سليكون (Si) ، النيتروجين (N)، النيتروجين والفسفور (P) والنيتروجين والبورون (N-B). الا ان استخدام هذا النوع من البوليمرات يكون محدود في الوقت الحاضر ماعدا بوليمرات السليكون كالزجاج (glass) (شكل 39) و البولي سليكات الذي يسمى الاسبستوس



شكل 39:

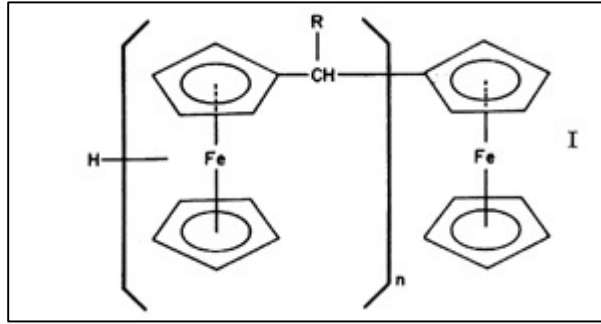
(Organic-inorganic polymers): العضوية-العضوية

ويشمل هذا النوع من البوليمرات من وحدات متكررة حاوية على عناصر معدنية مثل السليكون اضافة الى اجزاء عضوية وتمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها العالية للحرارة العالية والواطئة اضافة الى المقاومة الكيميائية وتستخدم في الزيوت المقاومة بسبب للزوجتها العالية وصناعة المطاط السليكوني (شكل 40) المعروف بمقاومته للحرارة العالية والواطئة عكس باقي انواع المطاط وصناعة اللواصق، ألعاب الاطفال والتطبيقات الطبية .



شكل 40:

وايضا هنالك عناصر معدنية او ايونات معدنية يتم ربطها بالجزء العضوي من خلال الترابط التناسقي لتكوين بوليمرات تناسقية واهم مثال على ذلك **الفيروسين** (Ferrocene) (شكل 41) والذي يستخدم مشتقاته في التطبيقات الكهروكيميائية والالكترونية في الاجهزة الذكية مثل الدايود والقواطع الناقلة الالكترونية والحساسات كما تستخدم في التطبيقات الطبية.



شكل 41:

3. التصنيف حسب ال تركيب البنائي للسلسلة البوليمرية.

وهذا النوع من التصنيف يعتمد على الشكل البنائي للوحدات المتكررة للبوليمر. وتصنف حسب تركيبها الى ثلاثة اصناف رئيسه وهي:

(أ) بوليمرات خطية (Linear polymers):

يحضر هذا النوع من البوليمرات بطرق خاصة من خلال استخدام حفازات متخصصة. تركيبها، ترتبط الوحدات المتكررة بشكل خطي وبدون تفرعات او قليلة التفرع مكونة سلاسل طويلة وتكون سلاسلها متقاربة وذات ترابط وترتيب عالي بين السلاسل من خلال قوة جزيئية مختلفة بين السلاسل البوليمرية مما يعطيها خاصية الشد والكثافة العالية وبالتالي خواص ميكانيكية مرغوبة وقابلية تبلور عالية (منتظمة فراغيا) مقارنة بانواع البوليمرات الاخرى ومن اهم الامثلة البولي

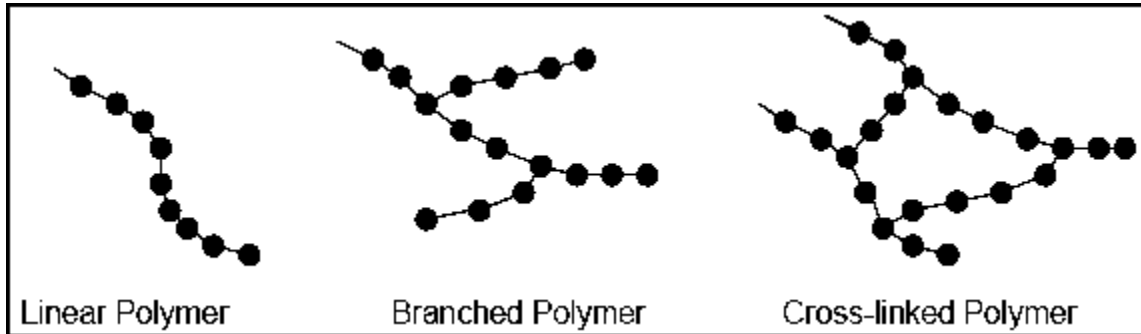
ايتلين عالي الكثافة (HDPE-High density poly ethylene)، والنايلون (Nylon). ويمكن التعبير عن تركيب هذا النوع بالشكل (42).

(ب) البوليمرات المتفرعة (Branched polymers):

وينتج هذا النوع من البوليمرات نتيجة استخدام مونمرات متعددة المجاميع الفعالة او بسبب حدوث تفاعلات جانبية على السلسلة الرئيسية. وتكون بشكل تفرعات من الوحدات المتكررة سواء بسلاسل قصيرة او طويلة المرتبطة بالسلسلة الرئيسية وهذا النوع من التركيب يؤدي الى عدم انتظام الترتيب بين السلاسل (غير بلوري) (شكل 42) وبالتالي يؤثر بشكل واضح على الخواص الميكانيكية مثل انخفاض قوة الشد والكثافة ودرجة الانصهار ومن اهم الامثلة بولي ايتلين واطى الكثافة (LDPE-Low density poly ethylene)

(ج) البوليمرات المتشابكة (Cross linked polymers):

وهي بوليمرات ذات تركيب ثلاثي الابعاد (شكل 42) ينتج من خلال ارتباط السلاسل البوليمرية فيما بينها بواسطة اواصر تساهمية في مواقع متعددة، وتكون فيها الوحدات المتكررة عادة حاوية على اكثر من مجموعة فعالة والتي تكون قسم منها خارج اطار السلسلة البوليمرية والتي ترتبط بسلسلة بوليمرية ثانية. يمتاز هذا النوع من البوليمرات بالصلابة ، ذوبانية واطئة، مقاومة ميكانيكية عالية وعازلة للحرارة والكهربائية نتيجة شبكة لاواصر التساهمية الرابطة بين السلاسل ومن اهم هذه الانواع من البوليمرات هي راتنجات الفينول فورمالديهايد (الباكلايت) والميلامين

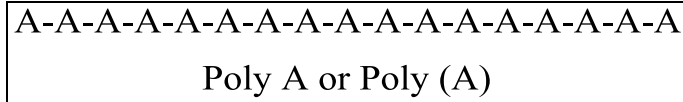


شكل 42:

4.التصنيف حسب طبيعة المونمر المكون للبوليمر

تقسم البوليمرات حسب هذا التصنيف الى مجموعتين رئيسيتين

1. بوليمرات متجانسة (Homogenous polymers) : وهي البوليمرات التي يتم تحضيرها من نوع واحد من المونمر نتيجة ترابطها سويا في السلسلة البوليمرية الواحدة خلال عملية البلمرة المتجانسة. ويمكن ايضاحها من خلال الشكل التالي (شكل 43):



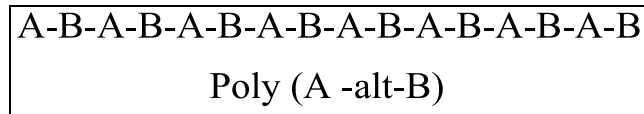
شكل 43:

2. بوليمرات غير متجانسة او المشتركة

(Hetrogenous polymers or co-polymers):

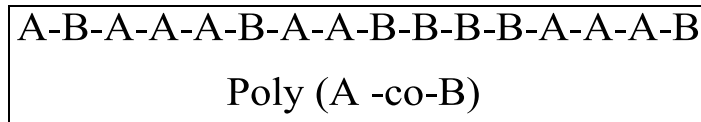
تحضر من مشاركة نوعين او اكثر من المونمرات في السلسلة البوليمرية الواحدة خلال عملية البلمرة. ويقسم هذا النوع من البوليمرات الى اربع انواع رئيسية اعتمادا على طريقة وتركيب ترابط المونمرات المختلف.

أ- بوليمرات مشتركة متناوبة (Alternating co-polymers): تكون فيه المونمرات المختلفة تترتب بشكل متناوب في السلسلة البوليمرية الواحدة الخطية (شكل 44).



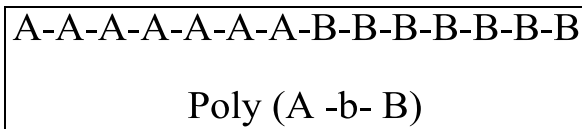
شكل 44:

ب- بوليمرات مشتركة عشوائية (Random co-polymer): تترتب المونمرات المشتركة بشكل عشوائي غير مرتب في تركيب السلسلة البوليمرية الخطية (شكل 45).



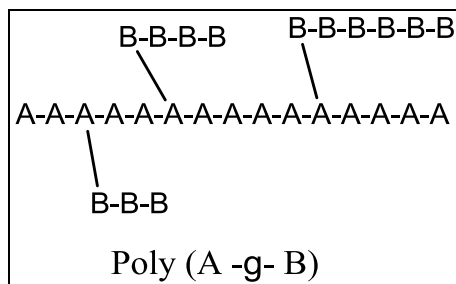
شكل 45:

ج- بوليمرات مشتركة كتلية (Block co-polymer): تترتب المونمرات لنوعين او اكثر بشكل سلاسل مستقيمة في البوليمر المشترك وكل وحدة مونمر تكون بشكل تكتل متناوب مع تكتل المونمر الاخر (شكل 46).



شكل 46:

د- بوليمرات مشتركة مطعمة (Graft co-polymer): في هذا النوع من البوليمرات المشتركة تكون السلسلة الرئيسة البوليمرية من نوع واحد من المونمرات والتي ترتبط بتفرعات جانبية من صنف مختلف من المونمرات والتي تشترك في تكوين البوليمر الغير خطي (شكل 47).



شكل 47:

5. التصنيف حسب التركيب والترتيب الفراغي للمجاميع الطرفية (الجانبية) للمونمرات في السلسلة البوليمرية

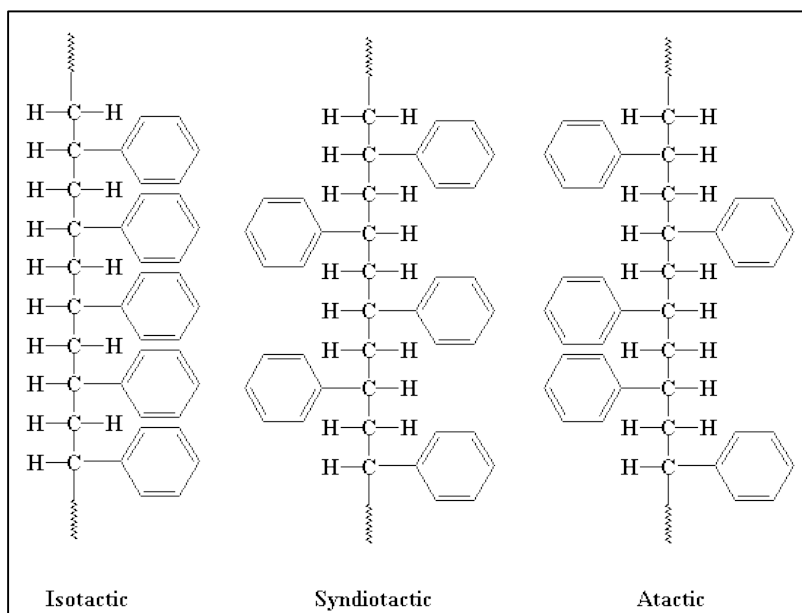
في البوليمرات الخطية، ترتيب المجاميع الطرفية (في حالة تواجدها) في السلاسل البوليمرية بأشكال مختلفة يكون مهم في تحديد مواصفات البوليمر حيث اختلاف ترتيبها بالسلاسل البوليمرية يؤدي الى تباين في تركيبها البلوري وبالتالي اختلاف في مواصفاتها لنفس البوليمر. ومن اهم هذه الاشكال:

أ : الايزوتكتك (Isotactic polymers): تكون في هذا النوع جميع المجاميع الطرفية في المونمرات في جهة واحدة للسلسلة البوليمرية ومثال على ذلك البولي ستايرين (شكل 48) حيث

تكون مجاميع الفينيل على جهة واحدة من السلسلة البوليميرية سواء كانت اعلى او اسفل، يمين او يسار.

ب : سيندوتكتك (Syndiotactic polymers): تكون في هذا النوع المجاميع الطرفية في المونمرات بشكل متناوب على السلسلة البوليميرية ومثال على ذلك البولي ستايرين (شكل 48) حيث تكون مجاميع الفينيل بشكل متناوب من السلسلة البوليميرية اعلى و اسفل، يمين او يسار.

ج : اتاكتك (Atactic polymers): تكون في هذا النوع المجاميع الطرفية في المونمرات تترتب بشكل عشوائي على السلسلة البوليميرية ومثال على ذلك البولي ستايرين (شكل 48) حيث تكون مجاميع الفينيل بشكل غير منتظم من السلسلة البوليميرية اعلى و اسفل، يمين او يسار.

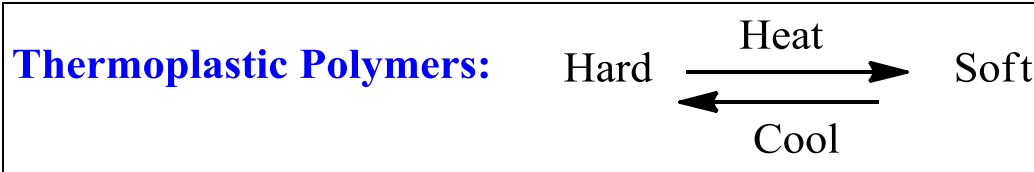


شكل 48:

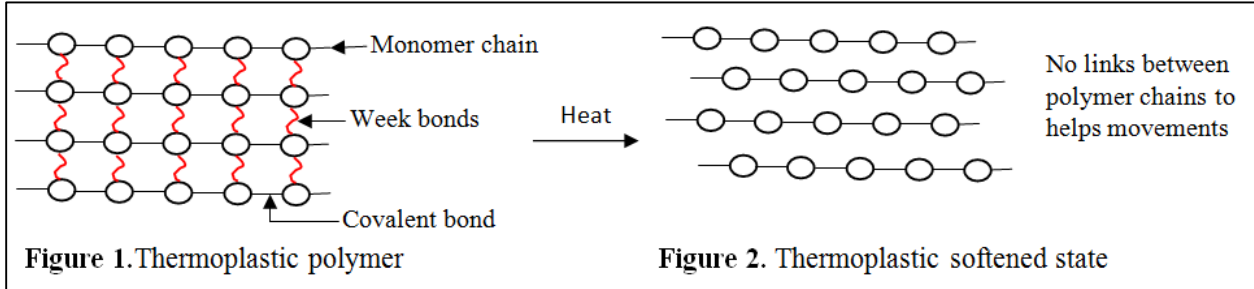
6. التصنيف التقني او التكنولوجي

يعتمد هذا النوع من التصنيف على السلوك الحراري والتطبيق الصناعي للبوليميرات الناتج من طبيعة اختلاف القوى الجزيئية الرابطة بين الوحدات المتكررة في السلسلة الواحدة او بين السلاسل البوليميرية ويتضمن هذا التصنيف:

(أ)- **البوليمرات المطاوعة للحرارة (الثرمو بلاستيك) (Thermoplastic polymers):** وهي المواد البوليمرية المطاوعة للحرارة (مرنة مع الحرارة) والتي عند تعرضها للحرارة العالية تتحول من الحالة الصلبة الى الحالة شبه السائلة (الليونة) وعند التبريد يعود الى الحالة الصلبة اي يمكن اعادة تشكيلها اي ان ما يحصل تغيير فيزيائي (عكسي) (معادلة (5).



من الناحية التركيبية تكون هذه البوليمرات تتكون من سلاسل طويلة مستقيمة مع بعض التفردات ترتبط فيما بينها بواسطة قوى جزيئية ضعيفة مثل قوى فاندر فالز والتي تكون مسؤولة عن مسك السلاسل البوليمرية لتكوين الشكل النهائي الصلب ولكن عند تعرض هذه السلاسل الى الحرارة فانها تؤدي الى تكسر القوى الضعيفة الجزيئية وانزلاق السلاسل على بعضها البعض (شكل 49) مما يسبب حالة الليونة (المرونة) في البوليمر وعند اجراء عملية التبريد فان البوليمر يعود الى الشكل الصلب بعد اعادة تكوين القوى الضعيفة بين السلاسل مرة اخرى. وتكون اغلب البوليمرات المطاوعة للحرارة ناتجة من تفاعلات بلمرة الاضافة.



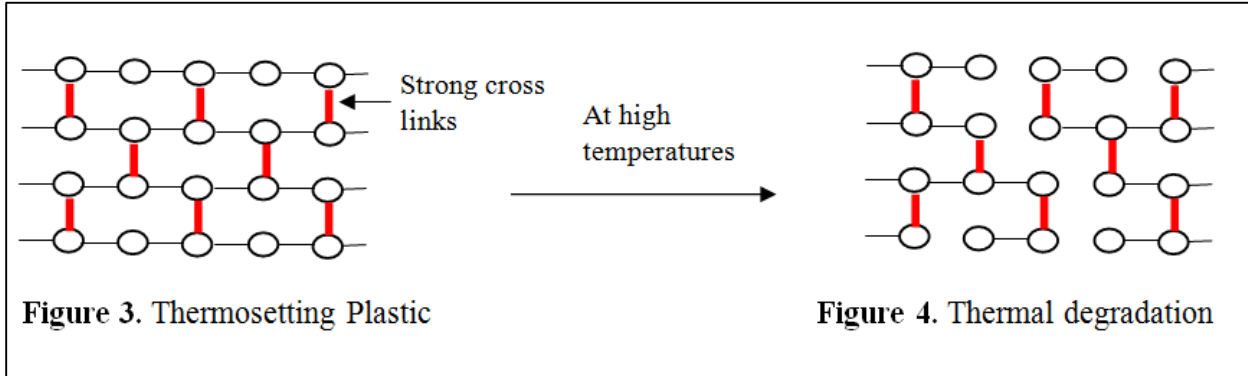
شكل 49:

واغلب البوليمرات التي تدرج ضمن هذا الصنف قابلة لعملية التدوير وايضا تكون مطاوعة للحرارة ويمكن صبها بقوالب مختلفة للحصول على الشكل النهائي الصلب المطلوب، وتكون اغلب منتجات هذا النوع من البوليمرات تستخدم في مجال البلاستيك القابلة للاستهلاك واهم الامثلة على ذلك البولي اثيلين (Poly ethylene)، البولي بروبيلين (Poly Propylene) والبولي ستايرين (Poly styrene)

(ب)- البوليمرات الغير مطاوعة للحرارة (الثرموستت): (Thermosetting polymers): وتسمى ايضا بالراتنجات (resins) والتي تنشأ من بوليمرات لينة (غير معالجة) والتي عند تعرضها للحرارة تتحول من الحالة شبه السائلة (الليونة) الى الحالة الصلبة الغير قابلة للانصهار والذوبان (معادلة 6) **نتيجة حصول تغير كيميائي غير عكسي (irreversible reaction)** ويسمى الناتج بالراتنج المعالج او بوليمرات الغير مطاوعة للحرارة (غير مرنة مع حتى الحرارة العالية)

Thermosetting Polymers: Soft $\xrightarrow{\text{Heat}}$ Hard

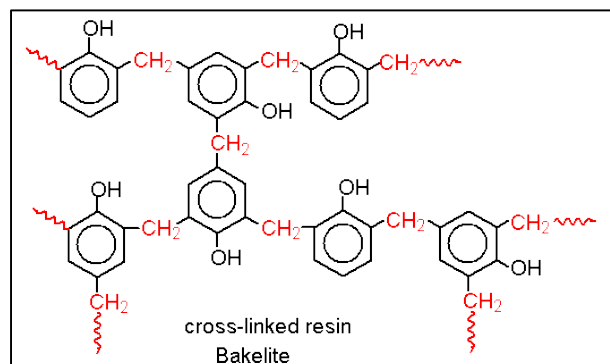
من الناحية التركيبية تكون البوليمرات الناتجة متصلبة جدا نتيجة حصول تشابك بين السلاسل البوليمرية بواسطة اواصر تساهمية قوية وذلك لوجود تفرعات حاوية على مجاميع فعالة بين السلاسل مثل مجاميع الكربوكسيل (-COOH)، الكحول (-OH)، ومجاميع الامين (-NH₂) والتي عند التسخين تفقد جزيئة ماء او نواتج عرضية اخرى وينشأ عن ذلك تاصر تساهمي بين السلاسل بشبكة ثلاثية الابعاد، وبذلك ينتج بوليمر ذو صلابة عالية غير قابل للانصهار والذوبان والتوصيل الحراري والكهربائي وبهذا يكون البوليمر الناتج غير قابل لاعادة تشكيله وعند تعرضه للحرارة العالية جدا تنكسر الاواصر التساهمية ويفقد البوليمر مواصفاته نتيجة التحلل الحراري كما موضح بالشكل التالي (شكل 50) وتكون اغلب هذا النوع من البوليمرات تنتج من تفاعلات بلمرة التكاثف.



شكل 50:

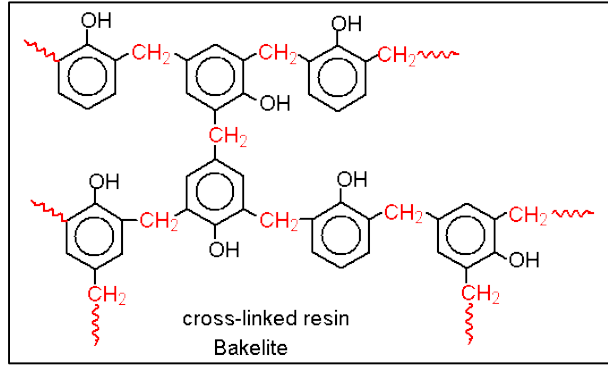
وتكون اغلب البوليمرات التي تدرج ضمن هذا الصنف غير قابلة لاعادة التدوير لاسباب المذكورة اعلاه وتتميز بقوتها وصلابتها واستخداماتها الواسعة في مجال العزل الحراري

والكهربائي واهم الامثلة على ذلك راتنج الفينول -فورمالديهايد او مايسمى بالباكلايت (Bakelite) (شكل 51), راتنجات اليوريا-فورمالديهايد والبولي استر.



شكل 51:

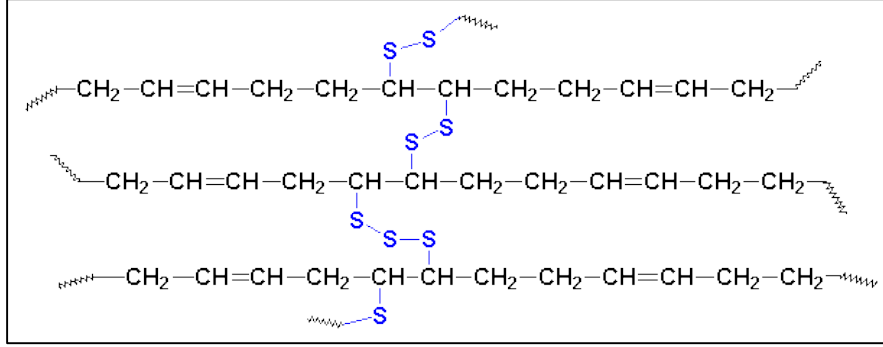
والكهربائي واهم الامثلة على ذلك راتنج الفينول -فورمالديهايد او مايسمى بالباكلايت (Bakelite) (شكل 51), راتنجات اليوريا-فورمالديهايد والبولي استر.



شكل 51:

(ج)- المطاط او مايسمى الايلستومر (Rubber or elastomer)

وهي البوليمرات التي يمكن استطالتها عندما تكون تحت ضغط او قوى معينة وتعود الى شكلها الاصلي بعد زوال القوى المؤثرة ويكون هذا النوع من البوليمرات يسمى المطاط (مرن بدرجة حرارة الغرفة). ويكون المطاط صلب بخصائص مرنة عند درجة حرارة الغرفة ويمتاز بقابليته على التمدد والتقلص. من الناحية التركيبية تكون السلاسل البوليمرية في هذا النوع من البوليمرات تلتف بشكل عشوائي وترتبط مع بعضها البعض من خلال قوى تجاذب ضعيفة مثل قوى فاندر فالز بالاضافة الى ان الاواصر المزدوجة تكون متشابكة بشكل محدود بين السلاسل من خلال اواصر تساهمية (كما يحصل في عملية فلكنة المطاط) والتي تمنع انزلاق السلاسل فيما بينها وتتحرك بشكل موضعي مقيد عند تعرضها لقوى خارجية والذي يكون مسؤول على الصفات المرنة للمطاط ويكون معظم المطاط ذو تركيب غير بلوري وغير منتظم. يستخدم مطاط الايزوبرين (Isoprene rubber) او ما يسمى ال (poly isoprene)، (الذي يتم الحصول عليه طبيعيا من اشجار المطاط او تصنيعه من مونمر الدايين المعروف ب (1-methyl-1,3-butadiene) خلال عملية البلمرة)، في عملية الفلكنة باستخدام الكبريت وينتج عن ذلك اواصر كبريتية متشابكة (شكل 52) بشكل محدد بين السلاسل البوليمرية وهذا يعطي المطاط خواص اضافية في الاستطالة والمقاومة والصلابة في نفس الوقت. ان الهدف من فلكنة المطاط هي زيادة قوة وصلابة المطاط الى حد معين من اجل الاستفادة منه في تطبيقات متعددة.



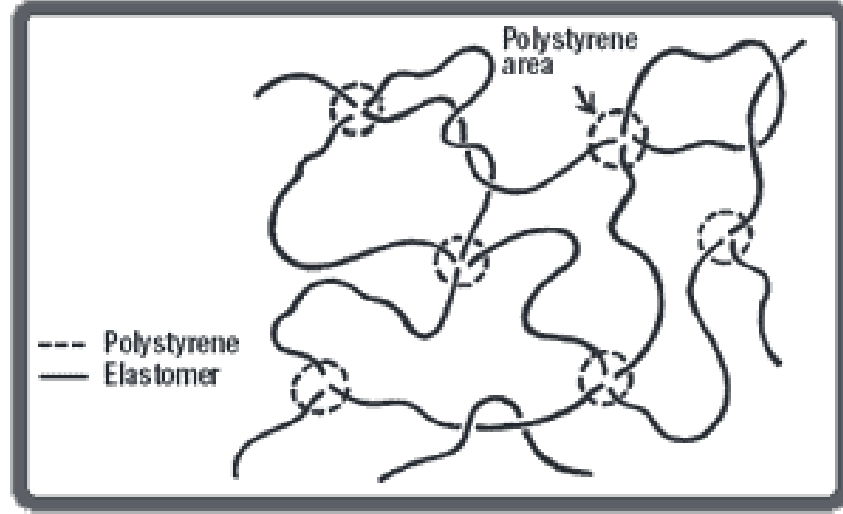
شكل 52:

يستخدم هذا النوع من المطاط المفلكن بشكل رئيسي في صناعة اطارات السيارات (tires) و كمضادات الاهتزاز (anti-vibration mounts) لقطع غيار السيارات والمكائن المختلفة كما يستخدم في صناعة الاشرطة والحلقات المطاطية (rubber bands) (شكل 53).



شكل 53:

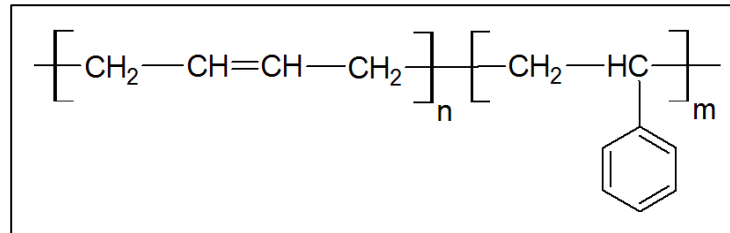
وقد يكون البوليمر يكتسب خواص مطاطية من خلال البوليمرات المشتركة (copolymer) والتي تمتلك صفات المرونة والصلابة في نفس الوقت كما موضح في مطاط البيوتادايين-ستايرين (Styrene-butadiene rubber) (شكل 54).



شكل 54:

حيث يكون البيوتادايين مسؤول عن ليونة المطاط من خلال الاواصر المزدوجة مكونا مايعرف بالجزء اللين (soft domains) بينما تجمعات الستايرين تعطي الخواص الصلبة وتمسك سلاسل البيوتادايين بقوة وتعرف بالجزء الصلب (hard domains).

يسمى مطاط الستايرين-بيوتادايين (styrene butadiene rubber -SBR) تجاريا (Buna S) والذي يكون بالتركيب الكيميائي كما موضح بالشكل التالي (شكل 55).



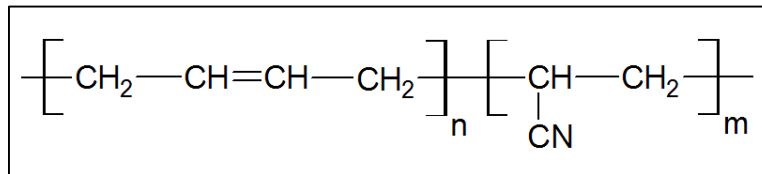
شكل 55:

يستخدم هذا النوع من المطاط بشكل رئيسي ايضا في صناعة اطارات السيارات الحالية واطارات الدراجات بانواعها المختلفة، الاحذية (sole shoe)، قطع غيار السيارات، مادة مانعة لتسريب المياه في السطوح (water proof latex) وتدخل في صناعة الاشرطة المطاطية (conveyor belts) المستخدمة في المعامل والمطارات لنقل البضائع (شكل 56).



شكل 56:

مطاط البيوتادايين-اكريلونتريل (NBR- acrylonitrile butadiene rubber) او مايسمى تجاريا (Buna N) او (Nitrile rubber) كما موضح تركيبه بالشكل التالي (شكل 57) .



شكل 57:

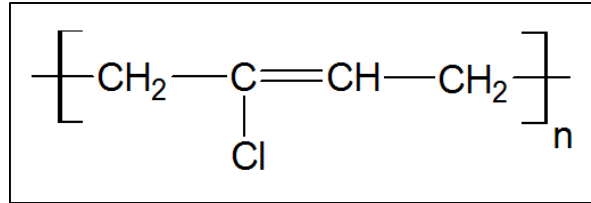
و يستخدم هذا النوع من المطاط في صناعة القفازات الطبية والمختبرية (lab gloves) (شكل 58)، الخرطوم المطاطية (hoses) المقاومة للمركبات الهيدروكربونية، اجزاء محرك السيارة مثل الكازكيت (gaskets) بالاضافة الى استخدامه في صناعة الاغطية (seals) والحوايات

المطاطية المستخدمة في الوقود والزيوت واجزاء المحركات للسيارات كما يستخدم في تحضير اللواصق ومواد رابطة او مثبتة للصبغات.



شكل 58:

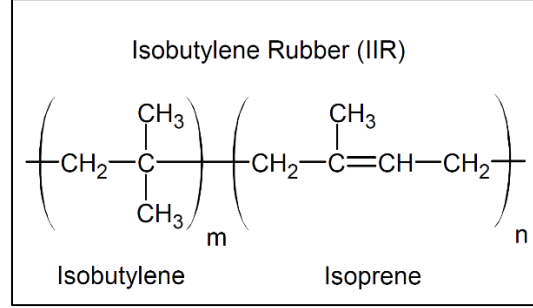
مطاط كلوروبرين (Chloroprene rubber-CR) او مايسمى تجاريا (Neoprene) كما موضح تركيبه بالشكل التالي (شكل 59).



شكل 59:

ويستخدم بشكل مشابه للمطاط اعلاه كما يستخدم في صناعة ملابس المضادة للماء في السباحة وايضا يستخدم في العزل الكهربائي والحراري وفي خراطيم محطات الوقود وايضا كاجزاء مطاطية الموجودة في محركات السيارات كما يستخدم في المعدات الطبية.

او مطاط (ايزوبيوتلين- ايزوبرين) (Isobutylene –isoprene rubber-IIR) او مايسمى تجاريا (Butyl rubber) كما موضح تركيبه الكيميائي بالشكل (شكل 60).



شكل 60

يستخدم في انتاج القفازات المطاطية السوداء المضادة للكيمياويات والاحماض والزيوت، مواد مضافة للزيوت والوقود ويستخدم ايضا في صناعة الكازكيت ، يدخل في اللواصق والمواد المانعة لتسرب المياه للسطوح (Caulking and sealants). كما يستخدم كاطارات داخلية للعجلات (inner tubes) والقصبات الهوائية وسدادات مطاطية للزجاجيات المختلفة (bottle closures). ويستخدم ايضا في صناعة غلاف العزل للاسلاك الكهربائية (cable insulations) (شكل 61).

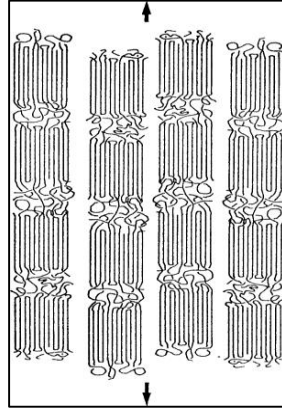


شكل 60:

(د)- الالياف (Fibers):

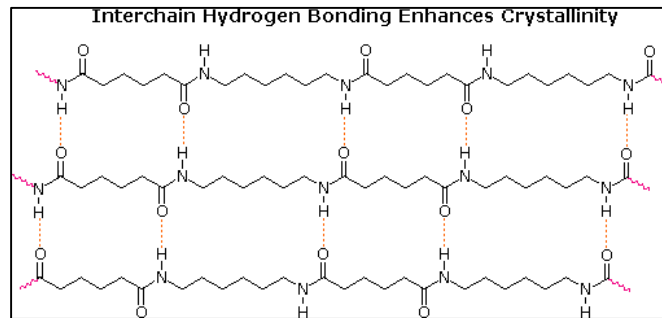
وتشمل هذه البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الخيوط والاقمشة وذات قوى تماسك كبيرة بين جزيئاتها وهذا يؤدي الى امتلاك هذا الصنف من البوليمرات قوة شد عالية.

من الناحية التركيبية، تكون السلاسل البوليمرية في الالياف مستقيمة غير متفرعة وحاوية على مجاميع فعالة مستقطبة مثل الامين ($-NH_2$) والكاربونيل ($-COOH$) او الاستر ($-COOR$) والتي لها القابلية على ربط السلاسل البوليمرية مع بعضها البعض من خلال قوى جزيئية قوية مثل التاثير الهيدروجيني (hydrogen bonding) او قوة جذب مستقطبة بين المجاميع الفعالة وبذلك يعطي هذا التركيب الجزيئي قوة شد ورص عالية بين السلاسل البوليمرية (شكل 61) وهذا يزيد من تنظيم السلاسل البوليمرية ويعطيها شكل شبه بلوري منظم والتي تكون باتجاه واحد لزيادة قوة ومثانة الالياف.



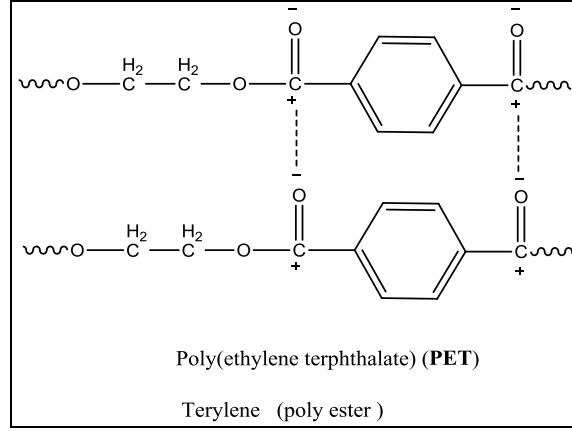
شكل 61:

كما ان هذه المواصفات تعطي الالياف مواصفات اخرى كالثبات عند درجات الحرارة العالية، الضوء، والغسل عند الاستخدام علاوة على ذلك قابليتها على تقبل الصبغات المختلفة نتيجة وجود المجاميع المستقطبة الفعالة كما لها القدرة على امتصاص الرطوبة الناتجة عن التعرق نتيجة تماس الملابس مع الجسم. ومن اهم البوليمرات التي تندرج ضمن هذا الصنف هي الياف البولي اميدات (Polyamide) مثل النايلون (Nylon) بانواعه المختلفة (شكل 62)



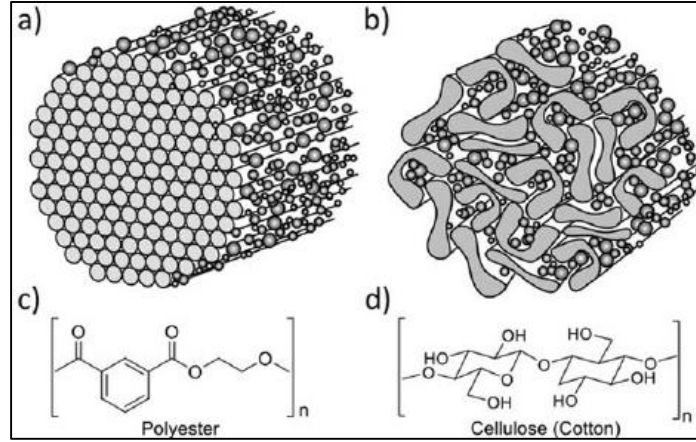
شكل 62:

كما تندرج البولي استرات الخطية (Linear polyester) مثل بولي اثيلين تيرفثالات او مايسمى تجاريا التيرلين (Terylene) كالياف والتي تستخدم في صناعة الانسجة (شكل 63)



شكل 63:

حيث يستخدم هذه الانواع من الالياف البوليمرية في صناعة النسيج والتي تضاف الى المنتجات القطنية لتحسين مواصفاتها كما موضح بالشكل التالي (شكل 64).



شكل 64:

7. التصنيف وفقا للتفاعل الكيميائي المؤدي الى تكوين البوليمر

تتحول المونمرات ذات الوزن الجزيئي الواطئ الى بوليمرات باوزان جزيئية عالية وقيمة اقتصادية من خلال عملية البلمرة (Polymerization process) والتي تعرف على انها تفاعل

كيميائي للمونمرات والتي ترتبط فيما بينها باواصر كيميائية مكونة سلاسل بوليمرية وبالتالي البوليمر (والذي يكون ذو وزن جزيئي عالي) وقد تتطلب عملية البلمرة ظروف خاصة من حرارة، ضغط، وقت معين، مذيب وحفازات وتختلف هذه الظروف باختلاف التقنية المستخدمة لانتاج البوليمر ونوع البوليمر، **هنالك ميكانيكيتان رئيستان لعملية البلمرة وتشمل؛ بلمرة الاضافة** Addition polymerisation او مايسمى ب **بلمرة ذات النمو المتسلسل** (Chain-growth polymerisation) حيث ان البوليمرات الناتجة تتكون نتيجة ارتباط المونمرات مع بعضها من خلال اضافة المونمرات المتكررة بدون تكون نواتج او جزيئات ثانوية اما الميكانيكية الثانية فهي **بلمرة التكاثف** (Condensation polymerisation) او ما تسمى ب **بلمرة ذات النمو الخطوي** (Step-growth polymerisation) وفي هذا النوع تنتج البوليمرات من خلال تفاعلات التكاثف للمونمرات مع تحرر جزيئات صغيرة نتيجة التكاثف كنواتج عرضي.

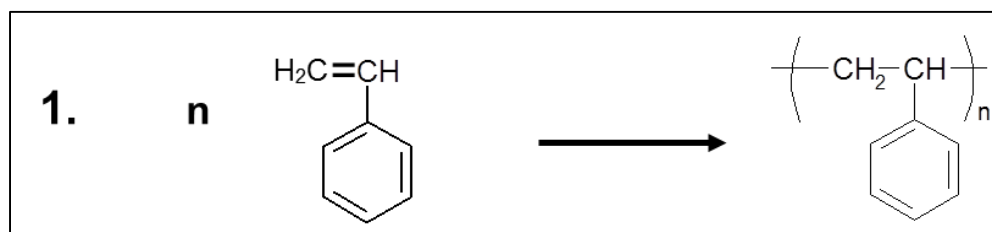
الاولى: بلمرة الاضافة (Addition polymerization)

ينتج هذا النوع من البوليمرات (بوليمرات الاضافة) من خلال الاضافة المتكررة للمونمرات والتي تكون **مونمرات الفاينيل او الداين** (مونمرات غير مشبعة تمتلك اواصر مزدوجة) (جدول 1) **دون تكوين نواتج او جزيئات ثانوية** في اغلبها. وضمن التصنيف الحديث للبوليمرات يسمى هذا النوع بالبوليمرات ذات النمو المتسلسل (Chain-growth polymerisation). تكون معظم المونمرات المستخدمة في هذا النوع من البلمرة من صنف المونمرات الفاينيلية بالاضافة الى الداينيات. ان اغلب بوليمرات الاضافة الناتجة تكون ذات وزن جزيئي عالي والتي تشمل مختلف انواع البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics)، حيث تتكون بشكل سريع جدا. تشمل بلمرة الاضافة عدة انواع من الميكانيكيات والتي يجب التطرق لها واهمها البلمرة بالجذور الحرة (Free radical polymerisation) والبلمرة الايونية (والتي تتضمن الايونية الموجبة – الكتايونية (cationic polymerisation) و الايونية السالبة-الانايونية (anionic polymerisation)). ويجب الاشارة انه بالامكان في بعض الاحيان تحضير نفس البوليمر بميكانيكيات مختلفة مع تغيير ظروف البلمرة.

Vinyl Monomer	Polymers
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	ethylene
$\text{-(}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{)}_n$	Poly ethylene, PE
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	propylene
$\text{-(}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{)}_n$	Poly propylene, PP
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	vinyl chloride
$\text{-(}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{)}_n$	Poly vinyl chloride, PVC
$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$	tetra flouro ethylene
$\text{-(}\overset{\text{F}}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{F}}{\text{C}}\text{)}_n$	Poly (tetra flouro ethylene), PTFE,
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	styrene
$\text{-(}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{)}_n$	Poly styrene, PS
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C--C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{HC}=\text{CH}_2 \end{array}$	vinyl acetate
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C--C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{--} \text{C} \text{--} \text{CH}_2$	Poly vinyl acetate, PVAc
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C--O--C} \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	methyl metha acrylate
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C--O--C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{--} \text{C} \text{--} \text{CH}_2$	Poly (methyl metha acrylate) PMMA
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{C-NH}_2}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}$	acrylamide
$\text{-(}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{H}}{\underset{\text{C-NH}_2}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}}\text{)}_n$	Poly (acrylamide), PAM

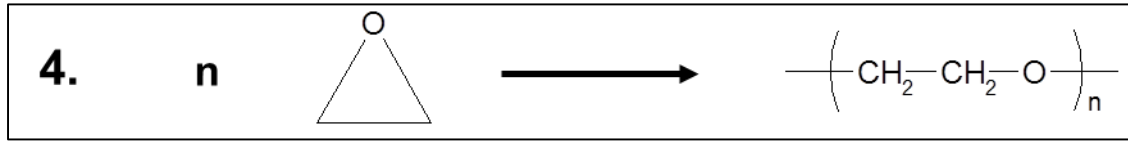
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	Acrylonitrile	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}\equiv\text{N}) \right)_n$	Poly (Acrylonitrile), PAN
Diene Monomers -----			
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	1, 3-butadiene	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{H})=\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2 \right)_n$ <p style="text-align: center;">Cis</p>	Polybutadiene or Butadiene rubber BR
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	(2-Methyl -1, 3-butadiene) or isoprene	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{H})=\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2 \right)_n$ <p style="text-align: center;">Cis</p>	Poly isoprene or Natural Rubber
		$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{H})=\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2 \right)_n$ <p style="text-align: center;">Trans</p>	Poly isoprene or Synthetic Rubber
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	(2-chlorol -1, 3-butadiene) or chloroprene	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})=\text{CH}(\text{H})-\text{CH}_2 \right)_n$	Poly chloroprene or Neoprene

وبشكل عام، وبغض النظر عن نوع ميكانيكية الاضافة المستخدمة، فان اهم البوليمرات المحضرة بهذا النوع هي البولي ستايرين (PS) الناتج من بلمرة النمو المتسلسل السريع لمونمر الستايرين (شكل 65)



شكل 65:

كما ينتج البولي (اكسيد الاثيلين) (Poly ethylene oxide) من بلمرة فتح الحلقة للمونمرات الحلقية لانتاج بوليمر خطي و يندرج هذا النوع ضمن بلمرة الاضافة بشكل استثنائي (شكل 66).



شكل 66:

ميكانيكية تفاعل البلمرة ذات النمو المتسلسل.

(mechanism of chain growth polymerization)

يمتاز هذا النوع من البلمرة بان العملية تبدأ بالخطوة الاولى المسماة بخطوة البدء والتي تكون مسؤولة عن توليد المركز الفعال الاولى والذي يتحد بمونمر اول وثاني وثالث لذا يكون المركز الفعال نشطا جدا وينمو بسرعة هائلة والذي يقود الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة عالية الوزن الجزيئي. تجري ميكانيكية تفاعلات نمو السلسلة بثلاث مراحل رئيسية وهي:

مرحلة البدء (Initiation) والمتضمنة اضافة كميات ضئيلة من مادة البادئ العضوية (initiator) ، الانتشار او التكاثر (Propagation) والانتهاء (Termination).

تكون هذه الخطوات مختلفة السرعة والميكانيكية ويجب الاشارة الى ان سرعة خطوة الانتشار تكون اكبر من السرعة والخطوات الاخرى وبالتالي تؤدي الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير. وينتهي التفاعل بخطوة الانتهاء من خلال اتحاد النهايات الفعالة للسلسلة البوليمرية النامية بجزئية بحيث تكون السلسلة الناتجة غير فعالة وبذلك تتوقف عملية البلمرة.

وتشمل ميكانيكية البلمرة ذات النمو المتسلسل او مايسمى ببلمرة الاضافة عدة انواع مختلفة من الميكانيكيات (جذور حرة free radical ، ايونات موجبة cation وايونات سالبة anion) ولكنها تتضمن جميعها نفس الخطوات المذكورة اعلاه.

اولا: ميكانيكية بلمرة مونمرات الفايثيل بواسطة تكوين الجذور الحرة

(Free radical polymerisation)

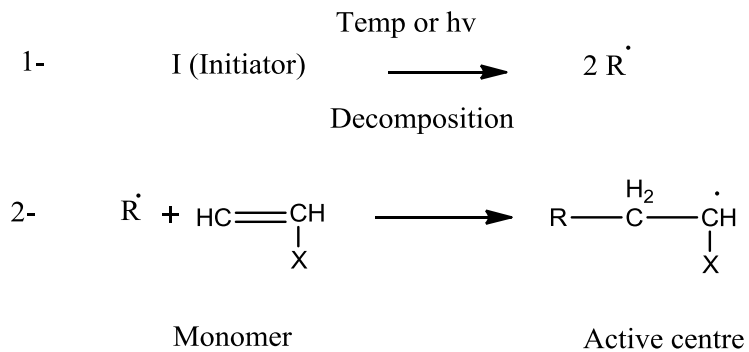
تعد من الميكانيكيات المهمة لانتاج البوليمرات الصناعية خلال بلمرة الاضافة حيث يقدر انتاج 50% من البوليمرات المصنعة ضمن هذا النوع من الميكانيكيات واهم البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة هي البولي ستايرين (Polystyrene-PS)، البولي بروبيلين (poly propylene-)، البولي مثيل ميثا اكريليت (PP)، البولي (poly(methyl methacrylate) PMMA)، البولي خلات الفينيل (poly vinyl acetate-PVAc)، البولي رباعي فلورواثلين (poly low density tetrafluoroethylene-PTFE) والبولي اثلين، واطى الكثافة (polyethylene-LDPE).

تتطلب تفاعلات البلمرة ذات النمو المتسلسل بالجذور الحرة وجود مواد بادئة (Initiator) والتي تكون عبارة عن مركبات عضوية قابلة للتفكك لتكوين مركبات غير مستقرة حاوية على جذر حر تتفاعل مع المونمر (الحاوي على اصرة مزدوجة فعالة) لتكوين جزيئات ذات نهاية فعالة بالجذر الحر (مركز فعال – active centre) والتي تكون مسؤولة عن عملية ربط المونمرات مع بعضها البعض لتكوين سلاسل طويلة بوليمرية. وتتضمن ميكانيكية الجذور الحرة لنمو السلسلة ثلاث خطوات رئيسية:

1. مرحلة البدء (Initiation step):

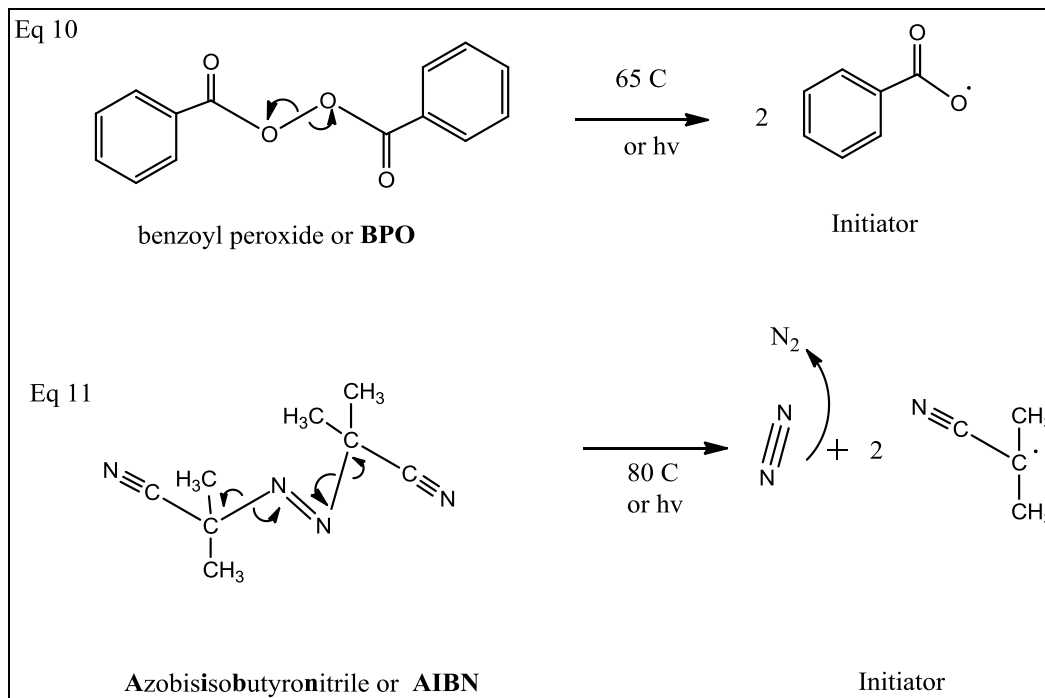
وتتضمن مرحلة البدء خطوتين رئيسيتين وهي **خطوة تفكك البادئ** (Initiator) ويرمز له بالرمز (I) ويكون مصدر الجذور الحرة ويتم اضافتها بتراكيز واطئة ثم **تليها تكوين مركز فعال** (جذور حرة جديدة) والتي تتم من **اضافة او اندماج** البادئ الفعال الى جزيئة المونمر الفايثيلية مكونة مركز فعال كما في المعادلات التالية (شكل 67):

Step 1- Initiation



شكل 67:

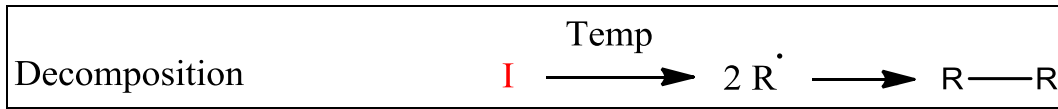
من اكثر المواد العضوية البادئة استخداما هي مركبات البيروكسيدات والازو والتي تتفكك بدرجات حرارية معينة ومثال على ذلك بنزويل بيروكسيد (Benzoyl peroxide) ومركب الازو نتريل كما مبين تراكيبيها في المعادلات التالية (شكل 68):



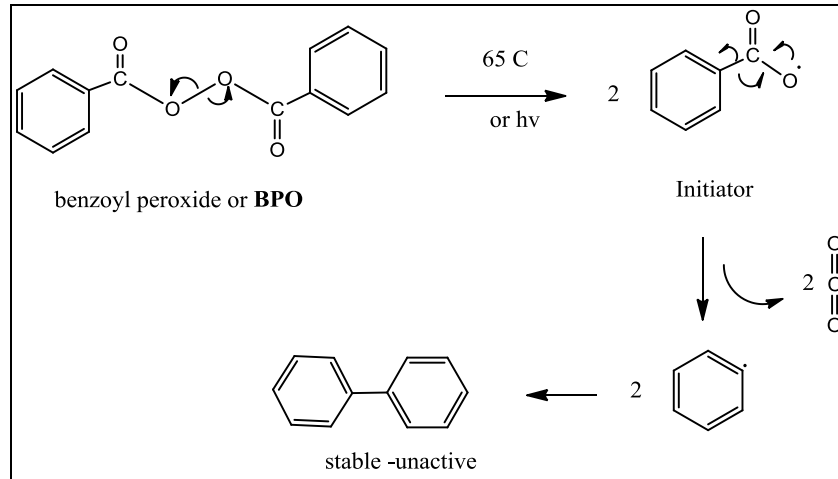
شكل 68:

حيث تنشطر هذه المركبات نتيجة تاثيرات خارجية (حرارة، اشعة) الى مركبات غير مستقرة **فعالة تدعى بالجذور الحرة (Free radicals)**

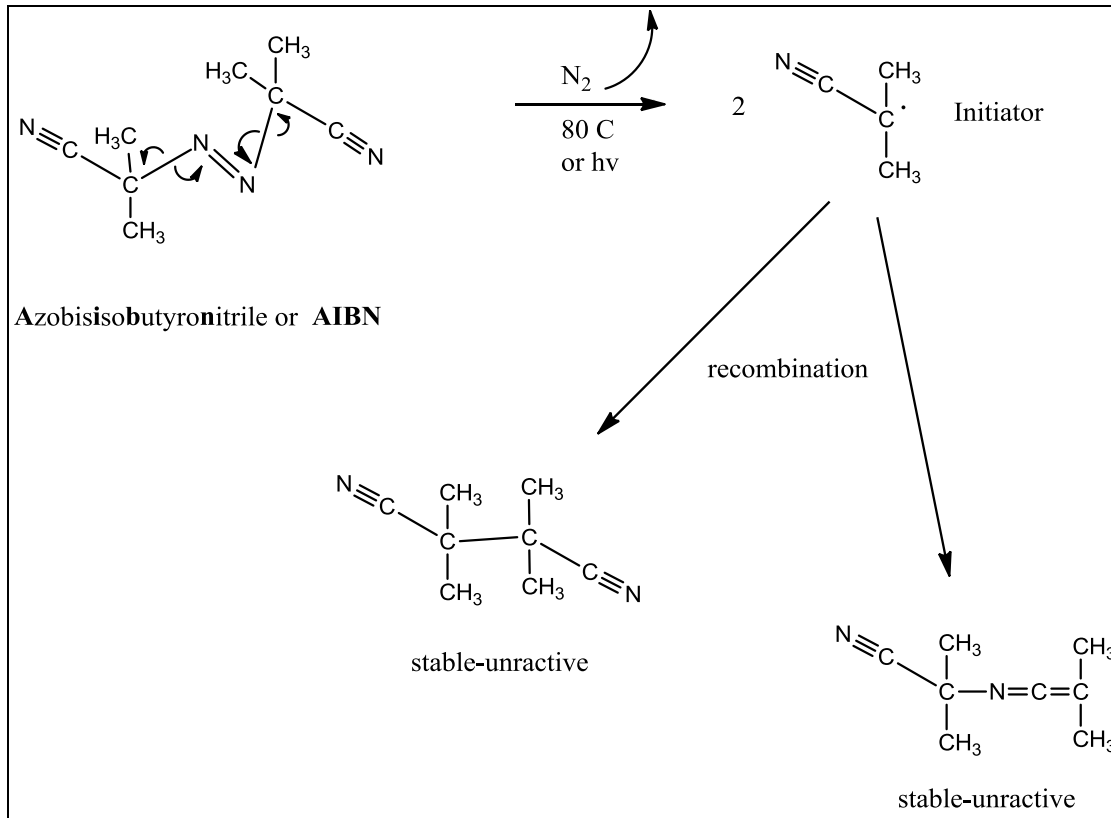
ويجب الاشارة الى **كفاءة المواد البادئة** في التفكك خلال عملية البلمرة بالجذور الحرة للسلسلة النامية، حيث بمجرد تفكك المادة البادئة لتكوين جذر حر فعال، فانه يحصل تنافس بين الاضافة الى المونمر الفايثيلي او حصول تفاعلات جانبية قد تؤثر على كفاءة المادة البادئة واهم هذه التفاعلات الجانبية هو ما يدعى بالتاثير القفصي (Cage effect) والتي تؤثر على كفاءة المواد البادئة. حيث تندمج الجذور الحرة للمواد البادئة مع بعضها البعض لتكوين مركبات مستقرة غير فعالة بدلا من التفاعل مع المونمر لتكوين المركز الفعال من خلال احاطتها بالمذيب (معادلة 7)



ومثال على التأثير القفصي للمادة البادئة هي اندماج مركبات البيروكسيد وتكوين نواتج جانبية بشكل مركبات مستقرة والتي لها تاثير سلبي على عملية البلمرة (شكل 69)



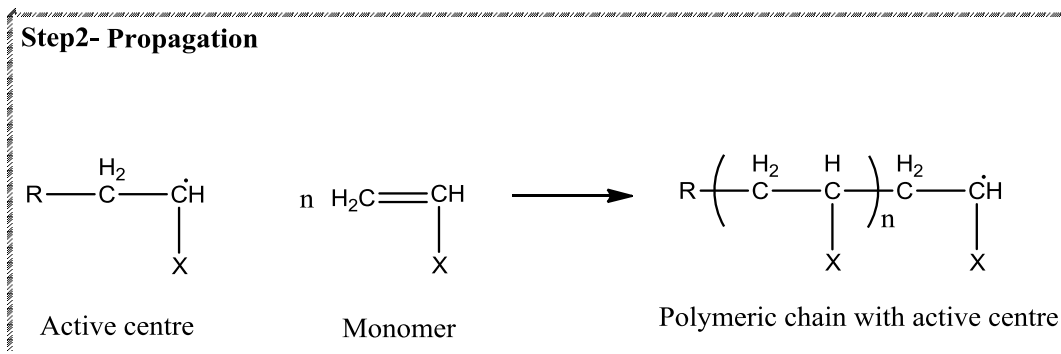
ومثال اخر على انخفاض كفاءة المادة البادئة هي اندماج مركبات الازو والتي قد تنتج نوعين من المواد المستقرة او احداها (شكل 70).



شكل 70:

2. مرحلة التكاثر او الانتشار (Propagation)

وتتلخص هذه المرحلة باضافة مزيد من المونمرات الفايئلية الى المراكز الفعالة (active centre) المتكونة في مرحلة البدء وهذا يؤدي الى نمو المركز الفعال بشكل سلسلة بوليمرية (شكل 71) وتكون هذه الخطوة سريعة جدا

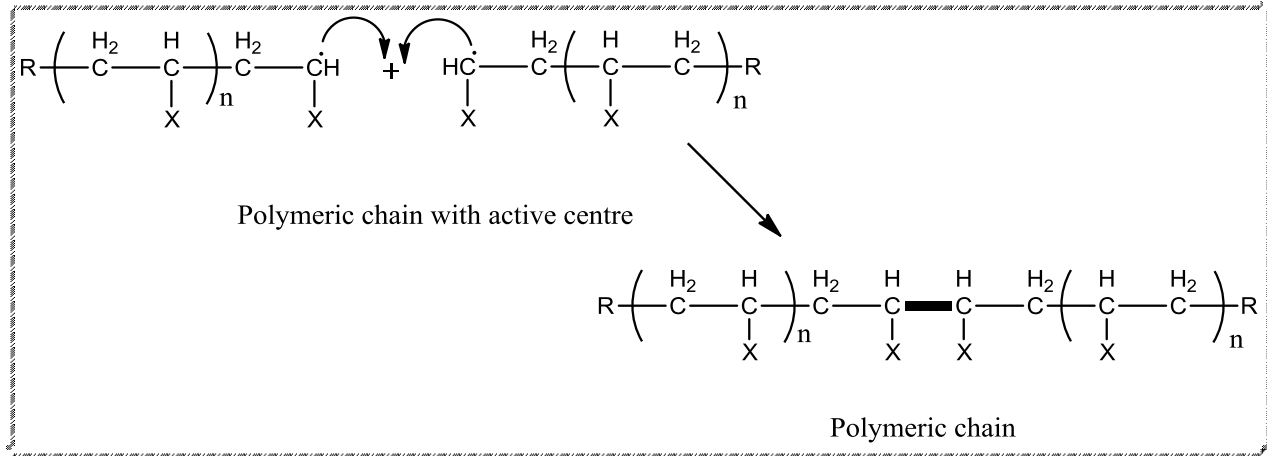


شكل 71:

3. مرحلة الانتهاء (Termination)

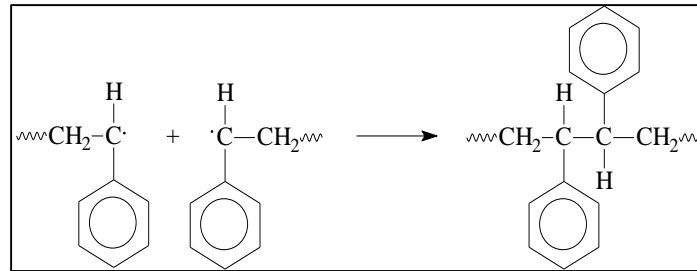
وتتضمن هذه المرحلة اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة البوليمرية النامية وانتهائها وتكوين سلاسل بوليمرية غير فعالة (مستقرة) نتيجة انخفاض تركيز المونمر المضاف. وتتم عملية الانتهاء من خلال تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الانتهاء (Termination reactions) واهمها:

أ- تفاعلات الانتهاء بواسطة الازدواج (Coupling reaction): (شكل 72)



شكل 72:

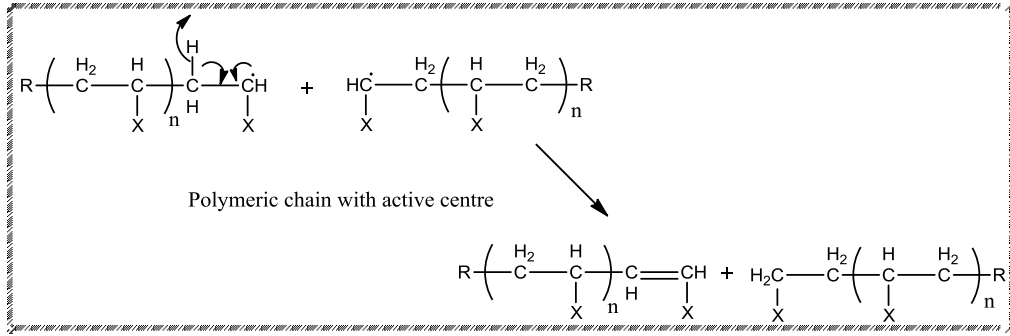
ان هذا النوع من الميكانيكيات يعتمد على نوع المونمر ودرجة الحرارة. فعلى سبيل المثال ان اغلب البوليمرات مثل البولي الستايرين (شكل 73) والاكريلونتريل تتكون نتيجة تفاعلات الانتهاء المزدوجة.



شكل 73:

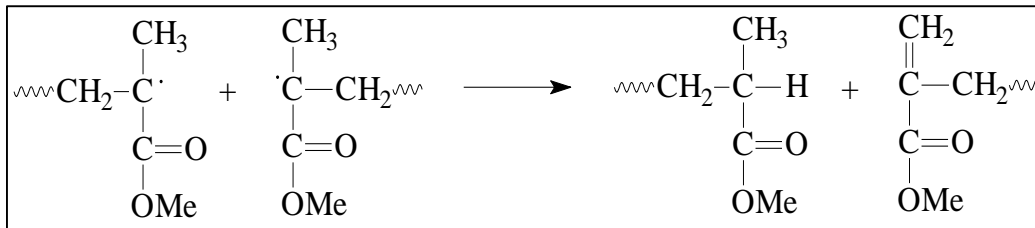
ب- تفاعلات الانتهاء بواسطة الاضمحلال (Disproportionation)

تشارك في هذا النوع من تفاعلات الانتهاء سلسلتان ناميتان فتنحول احدهما الى سلسلة منتهية باصرة مزدوجة والاخرى تكون بشكل سلسلة بوليمرية مشبعة نتيجة انتقال ذرة هيدروجين (H) (بروتون) من سلسلة الى اخرى لتكوين سلاسل مستقرة (شكل 74).



شكل 74:

ومن اهم البوليمرات التي تتكون نتيجة تفاعلات الاضمحلال هي بولي (مثيل ميثا اكرليت) (PMMA) (شكل 75).

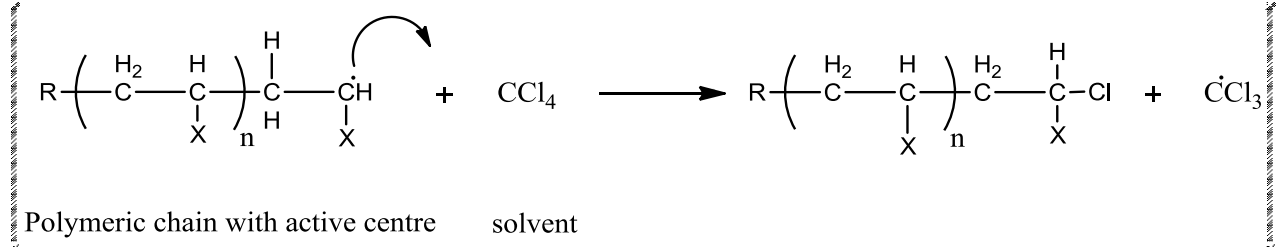


شكل 75:

ج- تفاعلات الانتهاء بواسطة انتقال السلسلة النامية (Chain transfer)

وقد يتم انتقال السلسلة النامية (المتضمنة المركز الفعال) الى المونمر او المذيب او الى السلسلة البوليمرية نفسها وتتضمن هذه التفاعلات:

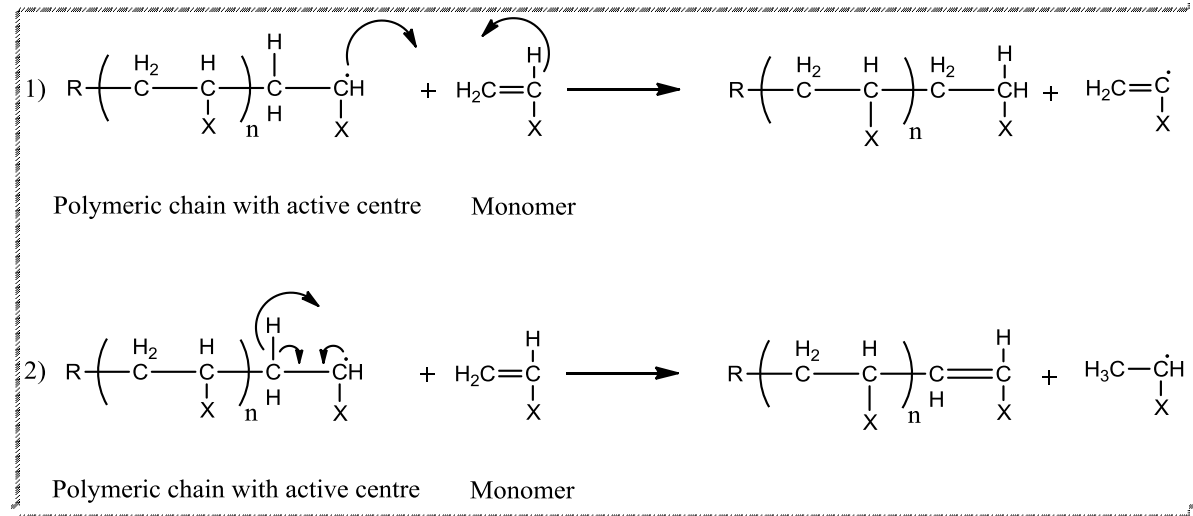
1- انتقال السلسلة النامية الى المذيب (Chain transfer to solvent): (شكل 76)



شكل 76:

2- انتقال السلسلة النامية الى المونمر (Chain transfer to monomer)

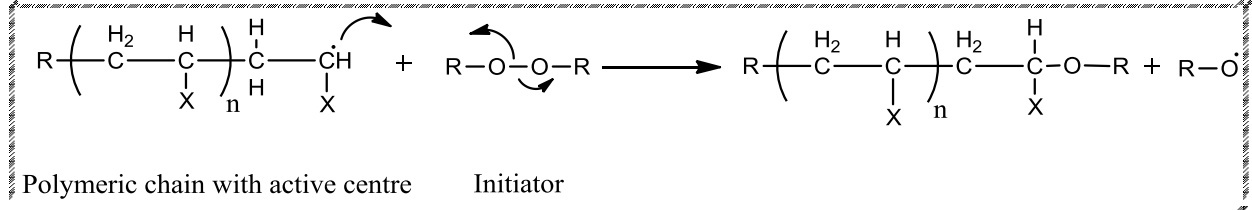
وهناك احتمالان عند انتقال المركز الفعال في السلسلة البوليمرية الى المونمر فانه يؤدي الى تكوين سلسلة مستقرة كما موضح بالشكل 77:



شكل 77:

3- انتقال السلسلة النامية الى البادئ (Chain transfer to initiator)

بامكان السلسلة البوليمرية ذات المركز النامي الاندماج مع البادئ لتكوين سلسلة بوليمرية مستقرة. ويزداد سرعة تفاعل الانتهاء لهذا النوع من تفاعلات الانتهاء عند زيادة في تركيز البادئ وخفض درجة حرارة تفاعل البلمرة (شكل 78).

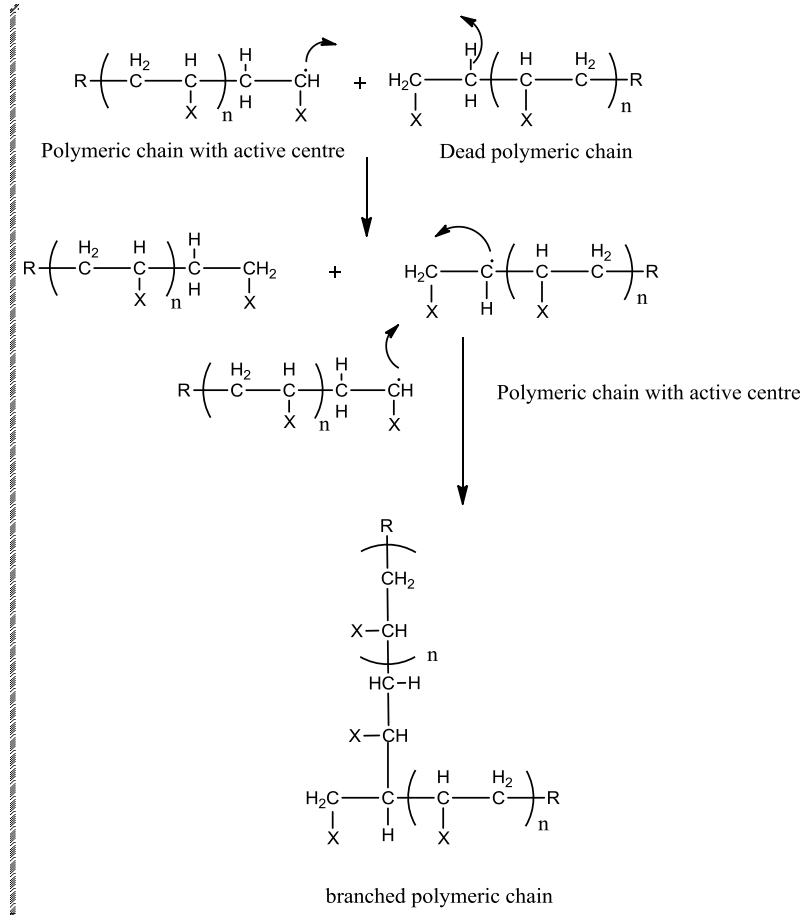


شكل 78:

4- انتقال السلسلة النامية الى جزيئات بوليمرية منتهية

(Chain transfer to polymer molecules)

يحصل هذا النوع من الانتقالات نتيجة انتقال بروتون من سلسلة بوليمرية مشبعة (مستقرة) الى سلسلة بوليمرية ذات مركز فعال نامي حيث ان المركز الفعال الجديد (الثانوي) له القابلية على تكوين سلاسل طويلة متفرعة (شكل 79)



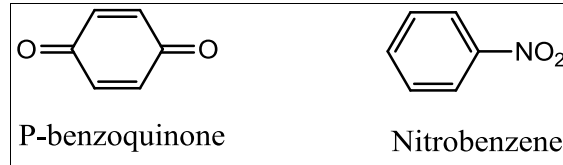
شكل 79:

ومن اهم الامثلة على البوليمرات الناتجة من خلال تفاعلات الانتهاء بالانتقال باشكالها المختلفة هي بولي خلات الفينيل (PVAc)

تفاعلات الانتهاء باستخدام عوامل الانتهاء (Termination agents)

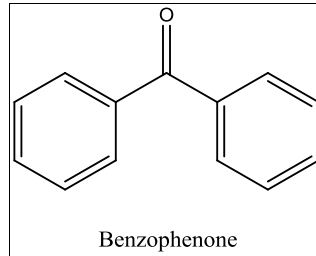
هناك انواع مختلفة من العوامل التي بإمكانها إيقاف أو تقليل سرعة تفاعلات البلمرة ذات نمو المتسلسل بالجذور الحرة من خلال التفاعل مع المراكز الفعالة النامية ومن اهم هذه العوامل:

العوامل المانعة (Inhibitors) عبارة عن مركبات عضوية تتفاعل مع المراكز الفعالة النامية (جذور حرة) في السلاسل البوليمرية وتوقف تفاعلات التكاثر بشكل تام وتحولها الى جذور ثابتة. وسبب تحويل المراكز النامية للسلاسل البوليمرية الى جذور مستقرة غير فعالة هي التراكيب الرنينية المستقرة للعوامل المانعة باشكالها الرنينية عند ارتباطها بالسلسلة. ويستخدم هذا النوع من العوامل في تحديد الوزن الجزيئي للبوليمر من اجل التطبيقات التجارية المختلفة. وايضا يستخدم مع المونمرات اثناء الخزن لفترات طويلة ويمنع حصول عملية البلمرة وبالإمكان ازالة هذه العوامل لاحقا من المونمرات بواسطة طريقة التقطير ومن اهم هذه العوامل هي النايثرو بنزين و بارا-بنزو كوينون (شكل 80)



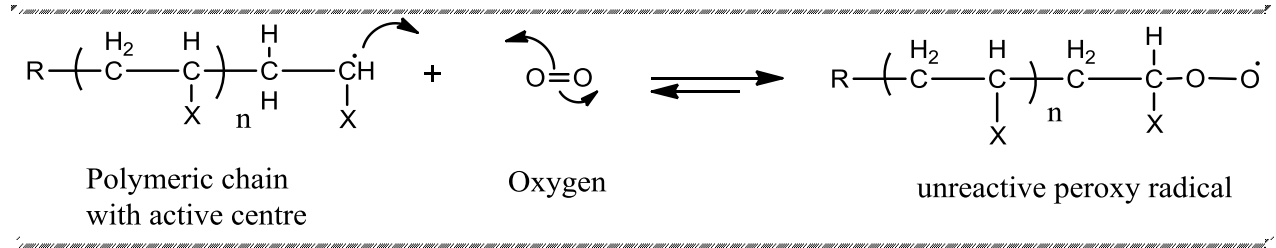
شكل 80:

اما العوامل المثبطة او المعوقة (Retarders) (شكل 81) فيمكن دورها في تقليل السرعة وليس بايقافها كليا وهناك العديد من العوامل لها نفس التأثير مثل مركبات البنزوفينون. وبالإمكان استخدامها كمواد مثبتة تجاه الاكسدة والاشعة فوق البنفسجية.



شكل 81:

يجب الاشارة الى ان معظم تفاعلات البلمرة ذات النمو المتسلسل تجري في ظروف خاملة (تحت الضغط المخلخل و النتروجين) اي بغياب الاوكسجين. حيث ان وجود الاوكسجين يعمل على اعاقه او ايقاف تفاعلات بلمرة الاضافة بالجذور الحرة من خلال عدم قدرة اضافة مونمرات فايثيلية اضافة بسبب تكون جذور البيروكسي الغير فعالة تجاه الاصرة المزدوجة للمونمرات الفايثيلية وبالتالي اعاقه او ايقاف خطوة الانتشار والتي بالتالي تقلل من سرعة تفاعل خطوة الانتشار بشكل كبير وهذا مايسمى بظاهرة التثبيط الهوائي (air inhibition) وهذا موضح حسب الميكانيكية المقترحة (شكل 82).



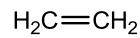
شكل 82:

ثانياً: ميكانيكية بلمرة المونمرات الفايينيلية بواسطة تكوين الايونات الموجبة (كتايونية) (Cationic polymerisation)

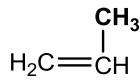
يعد هذا النوع من الميكانيكيات ذات النمو المتسلسل (بلمرة اضافة) من خلال بلمرة جزيئات صغيرة (مونمرات فايينيلية حاوية على اواصر مزدوجة) والتي تكون بالصيغة ($H_2C=CHX$) . **يفضل** ان تكون مجموعة (X) **دافعة للإلكترونات** (electron-donating group) في المونمر الفايينيلي لانها تعمل على زيادة الكثافة الالكترونية على الاصرة المزدوجة لتجعلها اكثر نيكلو فيلية (nuclophilic) من اجل مهاجمة البادئ الالكتروفيلي (electrophilic initiator). علاوة على ذلك تزيد المجاميع الدافعة استقرارية الكاربونيوم ايون (carbenium ion) المتكون على الجزيئة الحاوية على المركز الفعال او السلسلة البوليمرية لاستمرار عملية البلمرة بالشكل الصحيح كما موضح بالجدول (2). حيث يتضمن الجدول اهم انواع المونمرات المثالية التي تستخدم في هذا النوع من ميكانيكيات البلمرة (بلمرة الايونات الموجبة ذات النمو المتسلسل) كما يتم استخدام بعض المونمرات **الحلقية** في هذا النوع من الميكانيكيات والتي يطلق عليها ميكانيكية فتح الحلقة الموجبة. ويجب الاشارة الى ان هذا النوع من التفاعلات يتاثر بشكل كبير بدرجة الحرارة، نوع المونمر ونوع المذيب حيث تحصل اغلب تفاعلات البلمرة الايونية الموجبة عند درجات الحرارة المنخفضة جدا (عند درجات حرارية تحت الصفر المئوية) حيث تزداد سرعة تفاعلات البلمرة وبالتالي الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون بانخفاض درجة الحرارة وأن اي زيادة في درجة الحرارة يقود الى انخفاض سرعة التفاعل وبالتالي الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون وهذا عكس ظروف تفاعلات البلمرة بالجذور الحرة.

Typical Cationic Monomers

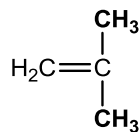
Vinyl Monomers



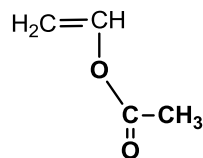
ethylene



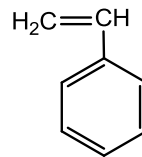
propylene



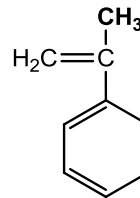
Isobutylene



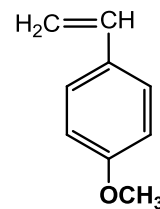
vinyl acetate



styrene



alpha-methyl styrene

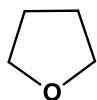


4-methoxy styrene

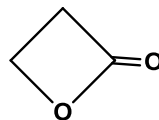
Heterocyclic Monomers



ethylene oxide



tetrahydrofuran



beta-propiolactone

ومن اهم البوليمرات التجارية التي تنتج من خلال هذا النوع من ميكانيكيات الاضافة هو بولي ايزوبيوتلين (PIB-Polyisobutylene) والذي يحضر بدرجة حرارة (-100 °C) والمستخدم في صناعة المطاط البيوتيلي (butyl rubber) كما تم ذكره سابقا في انواع المطاط، وايضا يحضر باستخدام هذه الميكانيكية البولي فنيل كاربازول (poly(vinylcarbazole)) المستخدم في تقنية انتاج الألواح الشمسية.

وتتضمن الميكانيكية بالايونات الموجبة ثلاث مراحل ايضا:

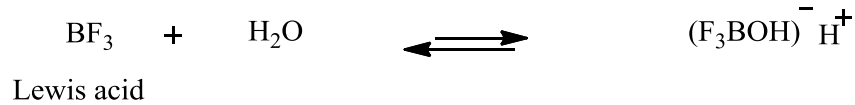
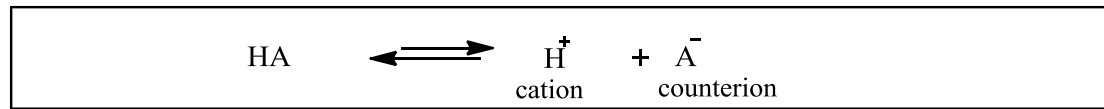
1-مرحلة البدء (Initiation):

وتتضمن ارتباط جزيئة المادة البادئة (Initiator) بالمونمر وتكوين مركز فعال بشكل ايون موجب (Cation) واهم المواد البادئة (initiators) المستخدمة هي حوامض لويس ($AlCl_3$, $SnCl_4$, BF_3 , $TiCl_4$) المتراقة مع الماء او الكحول والذي يعد كمساعد للبادئ (co-initiator)، تضاف هذه الحوامض الى مفاعل البلمرة بكميات قليلة وتعمل عمل الحفاز و لها القابلية على على منح البروتون الموجب (مصدر الكتروفيلى) الى المونمر الفايئيلي (مصدر نيكلوفيلي) ومثال عل ذلك مونمر الايزوبيوتلين كما موضح بالميكانيكية التالية (شكل 83) حيث يتكون معقد وسطي بين الحامض والماء المرافق له وينتج عن ذلك جزء موجب كتيائوني (Cation) كبادئ وجزء سالب يسمى بالايون المضاد (counterion). ويجدر بالذكر ان الايون المضاد في حوامض لويس يميل ان يكون نيكلوفيل ضعيف ومستقر وذلك لمنع اي خطوة انتهاء مبكرة من خلال الاندماج مع السلاسل الحاملة للشحنة الموجبة (carbenium ion).

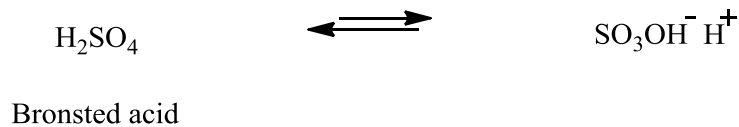
كما يمكن استخدام الحوامض البروتونية القوية (protic acids) مثل حوامض برونشتد كمواد بادئة في بلمرة الاضافة الكتيائونية بشكل محدود مثل (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF) لتكوين البادئ الكتيائوني حيث يضاف تركيز عالي من الحامض لتكوين البادئ الكتيائوني الكافي لبدء عملية البلمرة. يجب الاشارة الى ان حوامض لويس يفضل استخدامها عن الحوامض البروتونية حيث يؤدي استخدام هذا النوع من الحوامض (حوامض برونشتد) الى تكوين بوليمرات ذات اوزان جزيئية واطئة. ؟

Initiation step

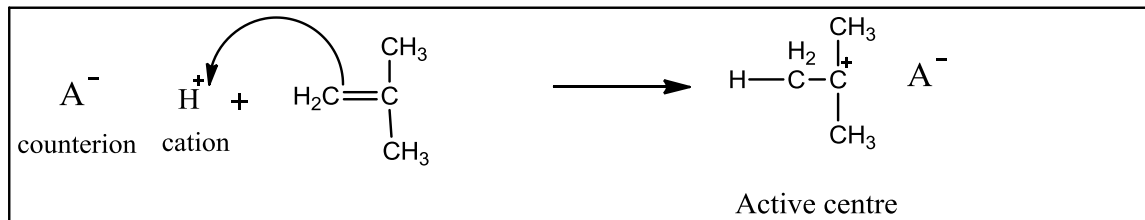
1-



Or



2-

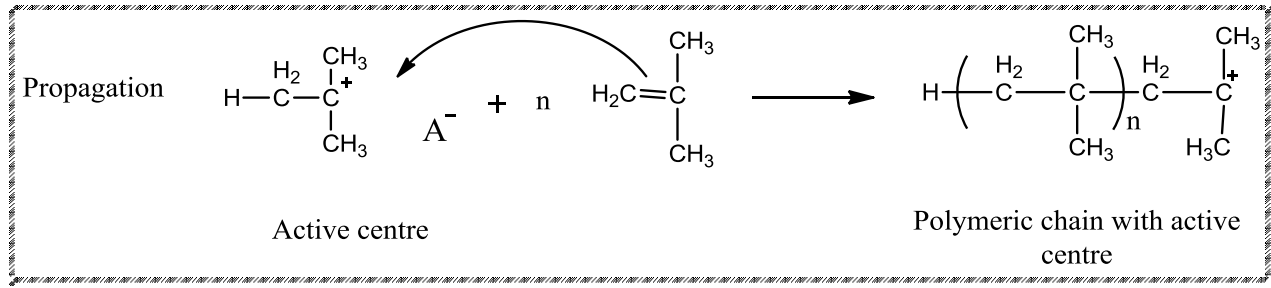


شكل 83:

يلعب المذيب دور مهم في بلمرة الاضافة الكتيونية حيث غالبا يتم استخدام مذيبات بروتونية (protic solvents) تعمل على فصل الكتيون عن الايون المضاد في البادئ بشكل منفصل وحجز الايون المضاد (A^- counterion) ومنعه من الاندماج مع المركز الفعال والتي تساهم بشكل فعال بزيادة سرعة خطوة الانتشار.

2-مرحلة التكاثر او الانتشار (Propagation):

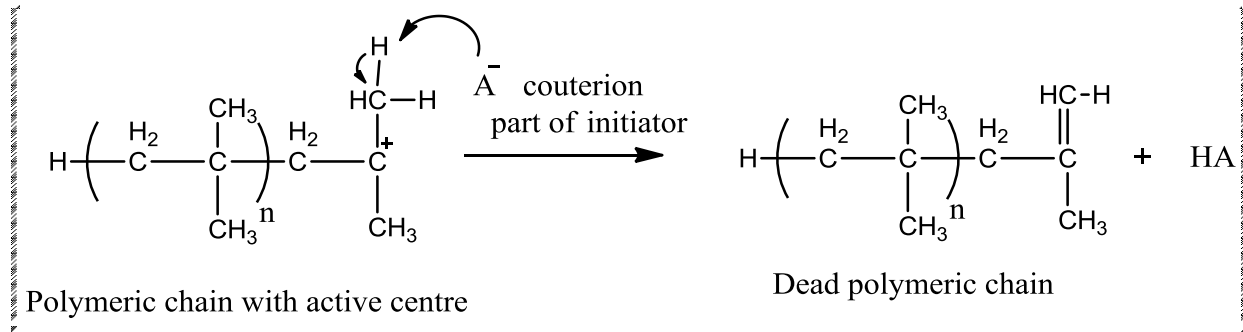
وتكون هذه الخطوة سريعة جدا حيث تتلخص باضافة المزيد من المونمرات الفايينلية الى المركز الفعال (active centre) (شكل 84).



شكل 84:

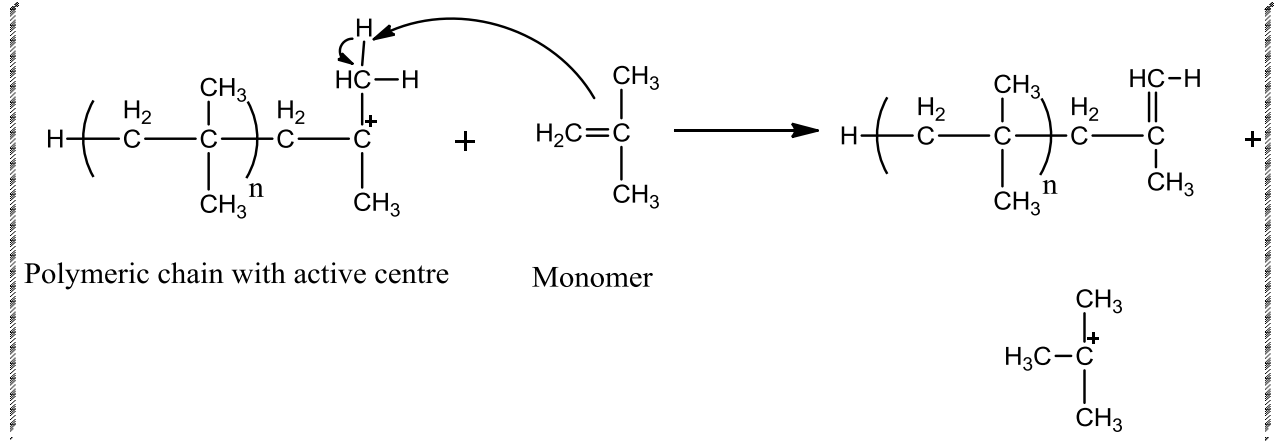
3- مرحلة الانتهاء (Termination): وتتم بطريقتين

الطريقة الاولى: تحدث فيها تفاعلات الانتهاء بفقدان البروتون وانتقاله الى الايون المضاد في البادئ وانتاج سلسلة بوليمرية منتهية باصرة مزدوجة كما في الشكل التالي (شكل 85):



شكل 85:

الطريقة الثانية: اوقد تنتهي فعالية السلسلة النامية من خلال تفاعلات انتقال السلسلة وذلك عن طريق انتقال بروتون (H) من السلسلة النامية الى جزيئة المونيمر، وتكوين سلسلة بوليمرية باصرة مزدوجة كما في الشكل التالي (شكل 86):



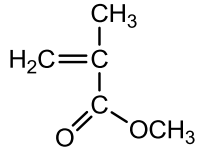
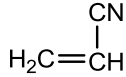
شكل 86:

ثالثاً: ميكانيكية بلمرة المونيمرات الفايينيلية بواسطة تكوين الايونات السالبة (انايونية) (Anionic polymerisation)

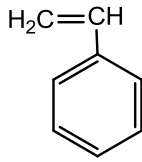
البلمرة الانايونية هي احد اشكال بلمرة الاضافة او مايسمى بالبلمرة ذات النمو المتسلسل والتي تشمل بلمرة ¹الدايينات و ²مونمرات الفايينيل والتي تتمثل بالصيغة (CH₂=CHX) حيث يفضل ان تكون مجاميع (X) على انها ساحبة للالكترونات (electron withdrawing group) حيث ان وجود المجاميع من هذا النوع من المجاميع المعوضة تعمل على زيادة الاستقرار للشحنة السالبة الانيونية – الكاربانيون (carbanion) على السلسلة اثناء اجراء عملية البلمرة ، ويوضح الجدول (3) اهم انواع المونمرات التي تستخدم في هذا النوع من الميكانيكيات. كما ايضا يستخدم بعض ³المونمرات الحلقية مثل اوكسيد الاثيلين في هذا النوع من الميكانيكيات

Typical anionic Monomers

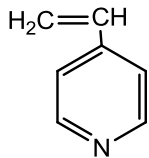
Vinyl monomers

Methyl
Methacrylate

Acrylonitrile

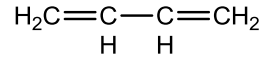


styrene

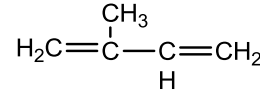


4-vinyl pyridine

Diene monomers



1,3-butadiene

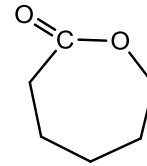


Isoprene

Cyclic monomers



Ethylene oxide



oxepan-2-one

-Caprolactone

والجدير بالذكر ان بعض المونمرات مثل الستايرين والتي تتبلر كاتايونيا (بلمرة موجبة) يمكنها ان تتبلر انيونيا (بلمرة سالبة) شرط ان تكون المجاميع المعوضة لها القابلية على زيادة انتشار الشحنة السالبة وزيادة استقرارها من خلال الرنين. وفي حالة عدم وجود معوضات فان بإمكانها ان تدخل في هذا النوع من التفاعلات ولكن بفعالية اقل من الستايرين المعوض.

يوظف هذا النوع من البلمرة في انتاج معظم انواع المطاط المصنع المتضمن وحدات الدايبينات مثل مطاط الايزوبرين المصنع (Isoprene rubber- IR) وبعض انواع بوليمرات الترموبلاستيك و البوليمرات المشتركة.

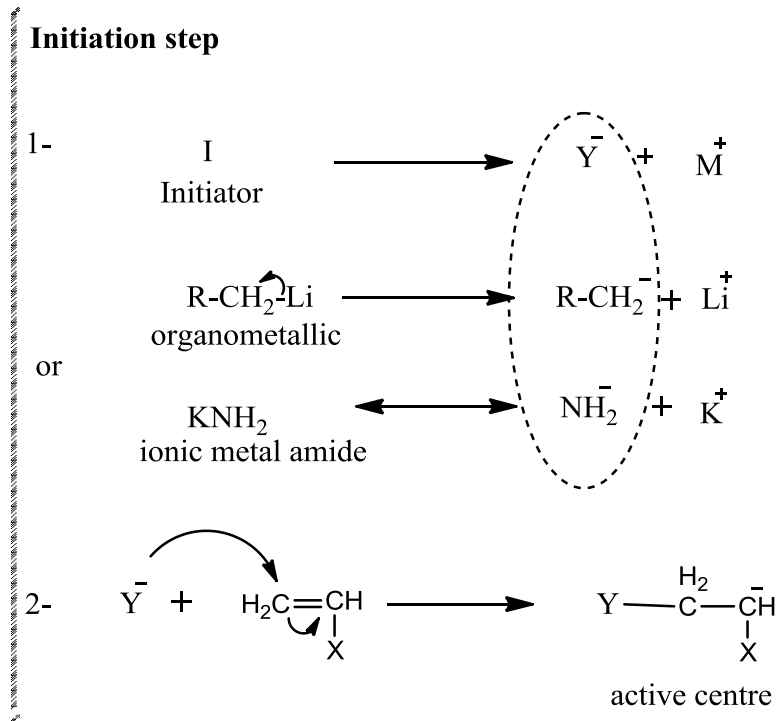
تجرى عملية البلمرة بهذا النوع من الميكانيكيات بدرجة حرارية منخفضة مقارنة مع الجذور الحرة الا انه بالامكان زيادة درجة الحرارة دون التأثير على سرعة الانتشار مقارنة بالبلمرة الكتايونية. علاوة على ذلك يتم استخدام مذيبات بروتونية (protic solvents) ولكن يجب

الاشارة على ان البلمرة الانيونية اكثر تاثيرا بنوع المذيب البروتوني مقارنة مع البلمرة الكتايونية، حيث يفضل استخدام المذيبات البروتونية الاكثر قطبية من المذيبات المستخدمة في البلمرة الكتايونية. وتكون اغلب البوليمرات الناتجة ذات تركيب فراغي منتظم اي اقل تفرعا وبالتالي تكون ذات صفة شبه بلورية مقارنة مع الجذور الحرة.

واهم المراحل الرئيسية لهذا النوع من الميكانيكية تشمل ثلاث مراحل

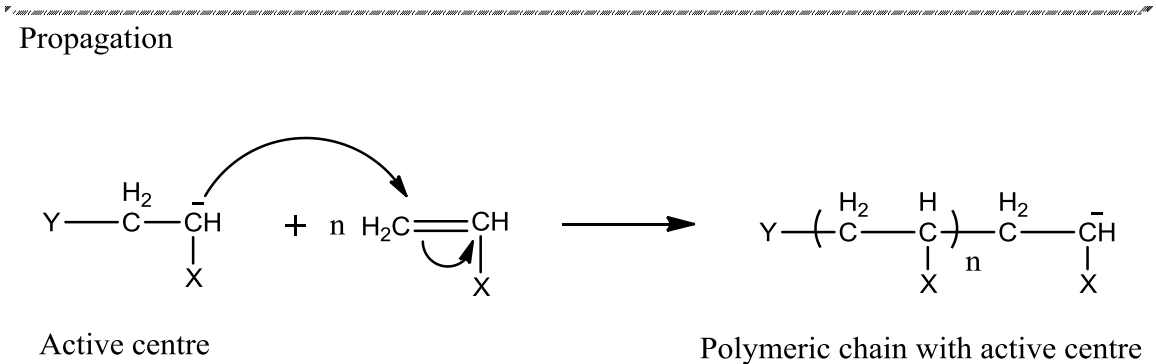
مرحلة البدء (Initiation)

يتم في هذه الخطوة اضافة البادئ بكميات ضئيلة جدا والذي **يتفكك** الى جزيئات حاوية على مراكز فعالة سالبة الشحنة (negative charge- Anion) (شكل 87) والتي تعد كجزيئة نيكولوفيلية (nucleophile) والتي تضاف او تمنح الى المونمر (الفينيلي، الدايني والحلقي) لتكوين المركز الفعال، ويتكون ايضا جزيئات ذات شحنة موجبة (positive charge-couterion) ولكنها ضعيفة وتكون حرة وذائبة في وسط التفاعل (اعتمادا على طبيعة المذيب) لذا لاتتنافس الجزء الانيني على المونمرات. ومن اهم انواع المواد البادئة الانايونية (Anionic initiator) هي المركبات الاميدات الفلزية الايونية (ionic metal amides) واهمها مركب اميد البوتاسيوم (Potassium amide) الذائب في الامونيا المسالة، كما تستخدم المركبات العضوية الفلزية (Organometallic compounds) واهمها بيوتيل الليثيوم (butyl lithium) وبالامكان ايضاح خطوة البدء بالمعادلة التالية:



شكل 87:

مرحلة التكاثر او الانتشار (Propagation): توضح خطوة الانتشار بالشكل (88).

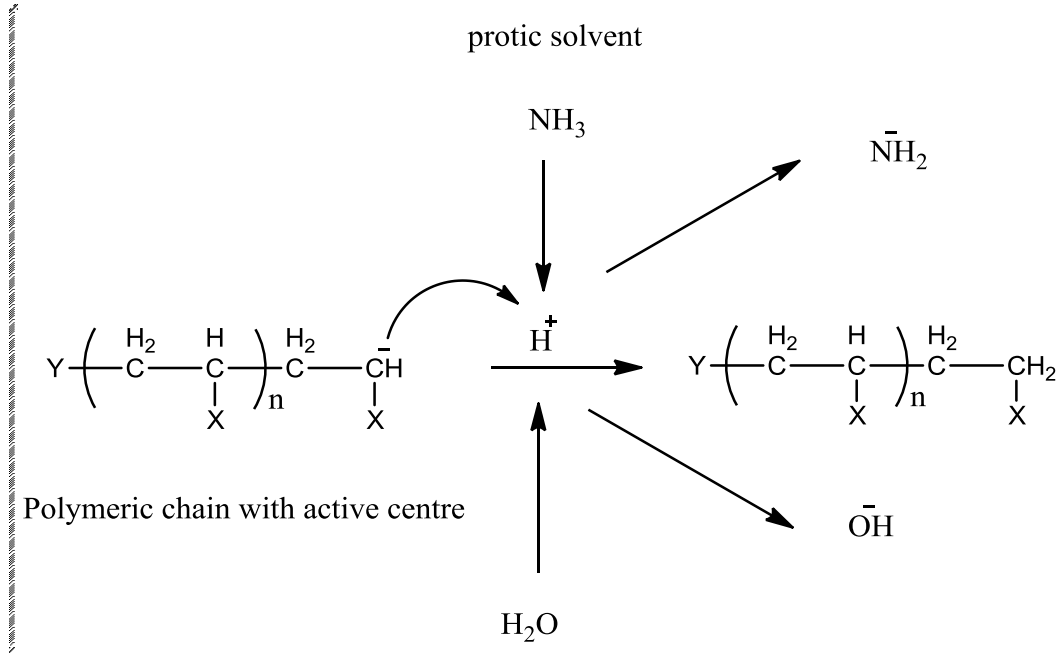


شكل 88:

مرحلة الانتهاء (Termination):

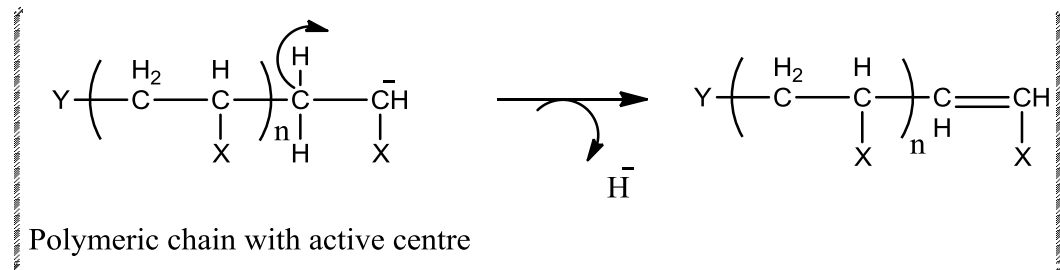
وتتم مرحلة الانتهاء في هذا النوع من الميكانيكيات بطريقتين

الاولى: يجري انتقال بروتون (transfer) من وسط التفاعل (شكل 89) والذي يكون بشكل مذيب (protic solvent) مثل الامونيا او قد ينتقل بروتون الماء المرافق للمذيب (H₂O/NH₃) الى السلسلة البوليمرية النامية حيث ان المذيب يشترك في تفاعلات انتقال السلسلة كما في المعادلة التالية:



شكل 89:

او قد تفقد السلسلة النامية ايون الهيدريد (H⁻) (شكل 90) والذي قد يتطلب رفع درجة الحرارة وبذلك يفقد ايون الهيدريد و مكونة اصرة مزدوجة مستقرة على السلسلة النامية .



شكل 90:

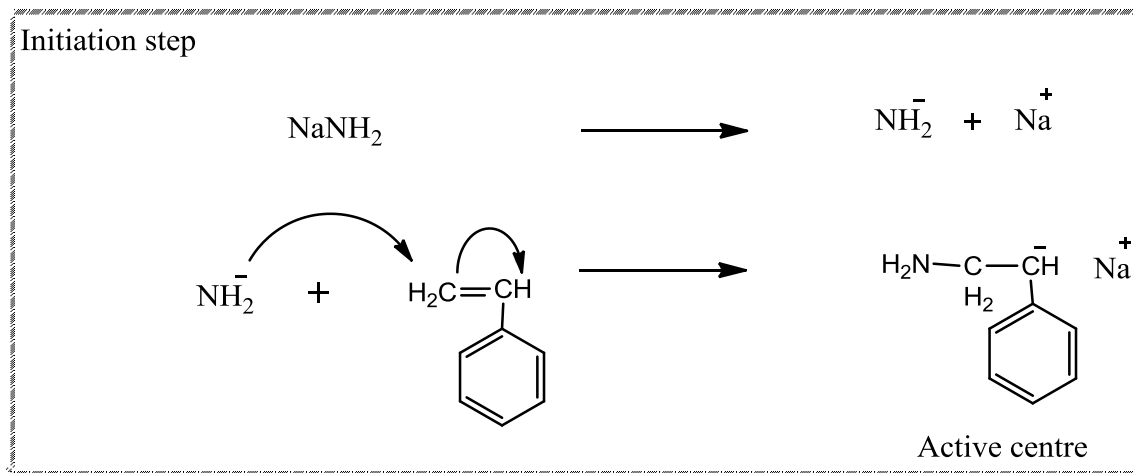
رابعاً: ميكانيكية بلمرة مونيمرات الفايثيل بواسطة البلمرة الحية (Living polymerisation)

هي احد اشكال بلمرة النمو المتسلسل (chain growth polymerisation) او الاضافة (addition polymerisation) والتي لاتحصل فيها تفاعلات الانتهاء او انتقال السلسلة (اي بقاء المركز الفعال على السلسلة) اي تشمل الميكانيكية البدء والانتشار فقط، ويتوقف تفاعل البلمرة بانتهاء او انخفاض تركيز المونمر دون حصول تفاعلات الانتهاء . يفضل هذا النوع من التفاعلات لانه بالامكان السيطرة على تركيب و شكل البوليمر بالاضافة الى الاوزان الجزيئية للبوليمر الناتج و بالتالي السيطرة على مواصفات البوليمر وهذا يختلف عما يحصل في تفاعلات الاضافة بالجذور الحرة او الايونية (الموجبة والسالبة) والتي من الصعوبة السيطرة على الاوزان الجزيئية للبوليمر الناتج.

بالرغم من وجود انواع متعددة من البلمرة الحية سواء بالجذور الحرة او الايونية الا ان معظم البوليمرات المحضرة والتجارية تتم من خلال البلمرة الحية الانيونية (**living anionic polymerisation**) واهمها البوليمرات المشتركة المسماة بالبوليمرات الكتلية (block polymers) والتي تشمل اندماج مونمرين او اكثر (دايين او فايثيل). ويجب الاشارة ان معدل سرعة البدء اكبر من سرعة الانتشار وهذا عكس ماتم ايضاحه في الميكانيكيات السابقة حيث كانت معدل سرعة الانتشار اكبر من البدء والانتهاء. كما يتم استخدام مذيبات غير بروتونية (Aprotic solvents) سواء كانت قطبية او غير قطبية والتي تكون غير قادرة على الاشتراك في تفاعلات انتقال السلسلة (خطوة الانتهاء) مثل مذيب رباعي هيدرو فيوران القطبية (tetrahydrofuran-THF) او مذيب التولوين (toluene) الغير قطبي وهذا على خلاف البلمرة الانيونية الاعتيادية، وبالتالي يستمر تفاعل البلمرة الى ان ينفذ او يستهلك المونمر في مزيج التفاعل وتبقى المراكز الفعالة حية على السلاسل البوليمرية المتكونة والتي لها القدرة على البلمرة مرة اخرة باضافة مونمرات جديدة لتكوين بوليمرات مشتركة. ويجدر بالذكر ان تكون المذيبات المستخدمة جافة وخالية من الشوائب (dry solvents) اي خالية من جزيئات الماء (H_2O) (لان وجود جزيئات الماء يقود الى خطوة الانتهاء في وقت مبكر) كما يجب ان يتم التفاعل في ظروف خاملة لان وجود الاوكسجين (O_2) او ثنائي اوكسيد الكربون (CO_2) قد يساعد في عملية الانتهاء وبذلك يثبط تكوين البوليمرات المشتركة.

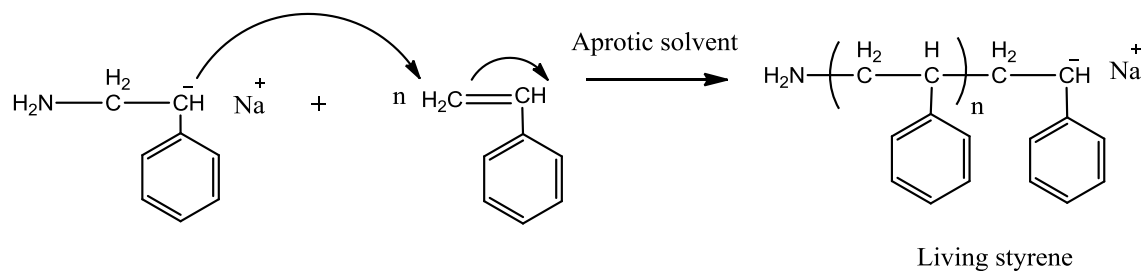
قد تضاف بعض عوامل الانتهاء الى السلسلة البوليمرية الناتجة المطلوبة والحاوية على مركز فعال من اجل انهاء التفاعل بعد تكوين لبوليمر المطلوب.

يحضير عدد من البوليمرات المشتركة الكتلية مثل بولي بيوتاديين-ب-ستايرين (Poly Styrene-b-butadiene) or styrene butadiene rubber SBR بالميكانيكية التالية (شكل 91-93) او بولي ستايرين-ب-مثيل ميثا اكرليت (Styrene-b-Methyl methacrylate) وهذه الانواع تسمى ثنائي الكتلة (di block) وستايرين – بيوتاديين-ستايرين (Styrene-butadiene-styrene SBS) او ما يسمى ثلاثي الكتلة (tri block) وجميعها تحضر من خلال البلمرة الانيونية الحية.

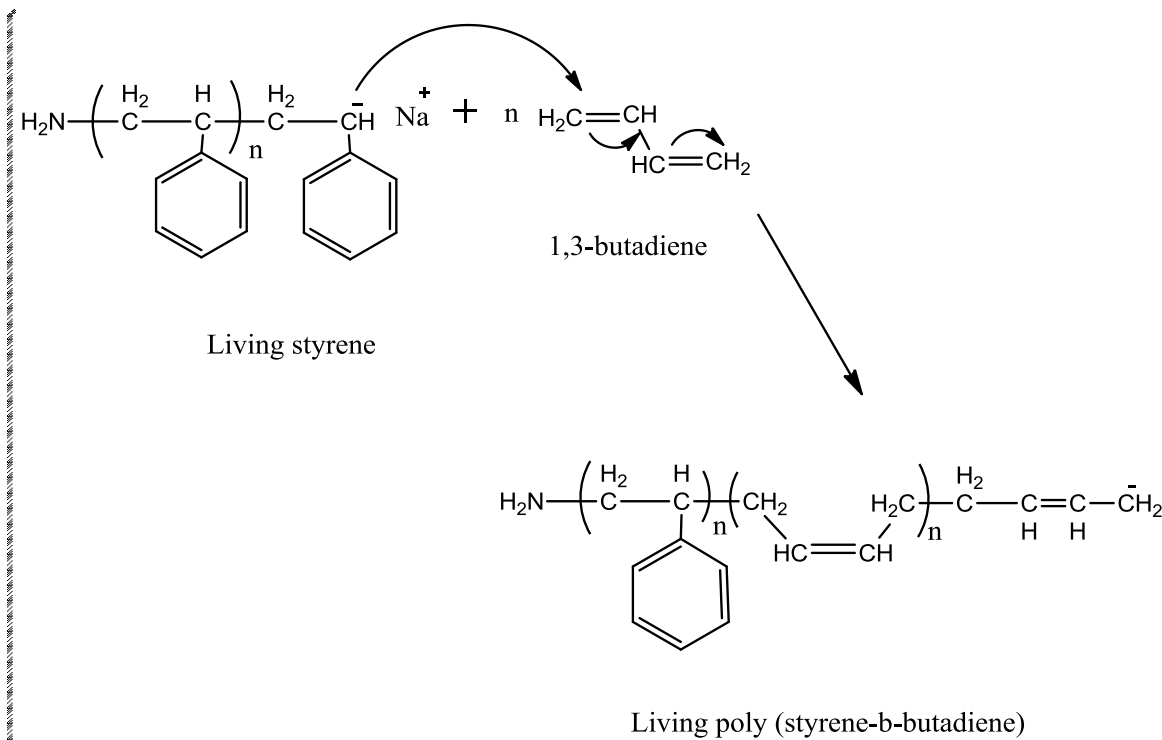


شكل 91:

Propagation step



شكل 92:



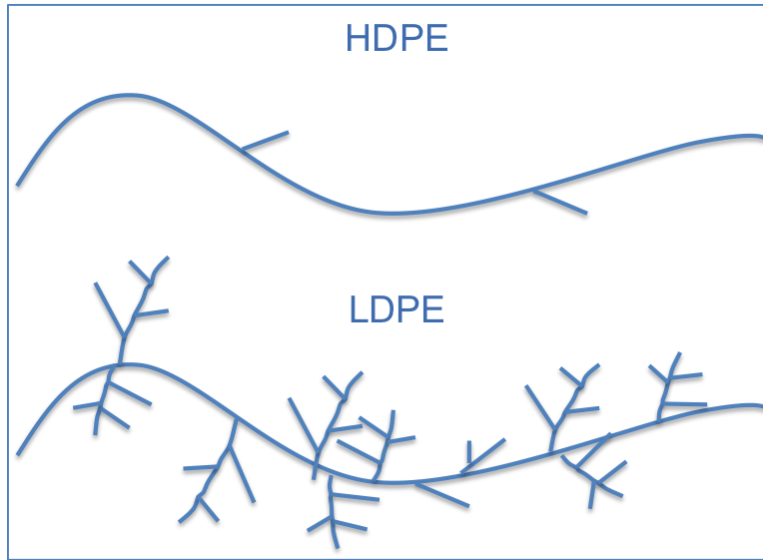
شكل 93:

خامسا: ميكانيكية بلمرة المونيمرات الفايينيلة بواسطة البلمرة التناسقية او المنتظمة فراغيا (Coordination or stereoregular polymerization)

يجرى هذا النوع من البلمرة على السطوح الحفازية الغير متجانسة (heterogeneous catalyst) بدل البادئات في الانواع الاخرى المذكورة سابقا ويستخدم انواع محددة من المونيمرات الفايينلية والدايينات، والتي ينتج منها بوليمرات ذات شكل فراغى منتظم وقليل التفرع ولكن مازالت ميكانيكية انتاج هذ النوع من البوليمرات مقترحة.

تعد بلمرة زيكلر -ناتا (Ziegler- Natta) احد اهم انواع البلمرة التناسقية والتي تم تطويرها من خلال العالم الالماني (Karl Ziegler) والايطالي (Giulio Natta) حيث قاما بتحضير حفازات زكلر-ناتا والتي لها القدرة على انتاج بوليمرات ذات تركيب فراغى منتظم في درجات حرارية واطئة، ان التأثير على الوضعية الفراغية للبوليمر وعلى انتظام تركيبه لها تأثير كبير على صفات وخواص البوليمر (الميكانيكية، الفيزيائية والحرارية) وبالتالي التأثير على تطبيقاته واستخداماته. فعلى سبيل المثال يكون البولي اثلين (Polyethylene-PE) المحضر بطريقة

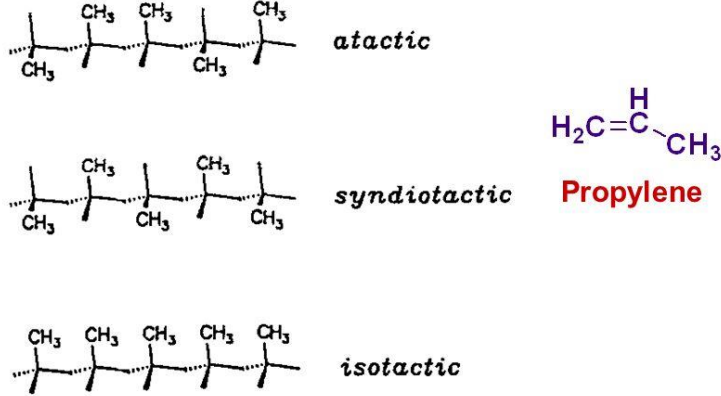
البلمرة بالجذور الحرة يتطلب **ظروف خاصة** (ضغط ودرجة حرارة عالية) ومواد بادئة من اجل انتاج بولي اثلين بشكل فراغي غير منتظم اي يمتلك تفرعات عشوائية على طول السلسلة البوليمرية والذي يطلق عليه البولي اثلين واطى الكثافة (LDPE- Low Density Poly Ethylene) وبذلك يزيد من التركيب الغير البلوري (amorphous) وبالتالي يؤثر على خواصه الميكانيكية والحرارية وقد لا يصلح لبعض الاستخدامات والتطبيقات البلاستيكية. بينما يكون البولي اثلين المنتج بطريقة زيكلر-ناتا يتطلب درجات حرارية معتدلة الى منخفضة وحفاز ثابت وبالتالي ينتج بولي اثلين قليل التفرعات في سلسله البوليمرية وبذلك ينتج تركيب فراغي منتظم وبذلك يزيد من تركيبه البلوري ويقود ذلك الى تحسين خواصه الميكانيكية، الحرارية والفيزيائية، ويطلق على البوليمر المتكون بالبولي اثلين عالي الكثافة (HDPE- High Density Poly Ethylene) ويمكن توضيح الفروقات التركيبية بالشكل التالي (شكل 94).



شكل 94:

مثال اخر، يكون تركيب البولي بروبيلين (Polypropylene-PP)، الناتج خلال بلمرة الاضافة الاعتيادية، غير منتظم وعشوائي اي بشكل اناكتك (a tactic) (شكل 95) في حين بالامكان انتاج نفس البوليمر ولكن بشكل منتظم اي يكون ذو تركيب فراغي ايزوتاكتك (Isotactic) او سيندوتاكتك (Syndiotactic) وهذا يتم من خلال بلمرة زيكلر-ناتا. ان التركيب الفراغي للبوليمر له دور مهم في تحديد صفات البوليمر وبالتالي تطبيقاته.

Polypropylene Tacticity



19

شكل 95:

بلمرة زيكلر- ناتا لالكينات الغير مستقطبة

تعد اول طرق البلمرة المحفزة والتي قد تم استخدامها من قبل العالمين زيكلر وناتا عام 1955 م، حيث سمحت هذه الطريقة في تصنيع انواع من البوليمرات المختلفة من خلال إضافة المونمرات الفايينية او الداينينية الى سطح الحفاز المستخدم لانتاج بوليمرات ذات خواص مرغوبة كالشكل الفراغي المنتظم او السلاسل المستقيمة قليلة التفرعات وبالتالي ينتج تراكيب شبه بلورية عالية (High semi-crystallinity)، ذات اوزان جزيئية عالية. واهم البوليمرات الفايينية المحضرة هي بوليمرات البولي بروبيلين (Poly propylene-PP) بشكل الايزوتاكتك (Isotactic) وفي بعض الاحيان السيندوتاكتك (Syndiotactic) المنتظم كما يحضر ايضا انواع من بوليمرات الداينينات (Poly diene) واهمها سس- بولي بيوتاديين وايزوبرين . اما في حالة البولي اثلين، فانه ينتج البولي اثلين عالي الكثافة (HDPE) والذي ينتج خلال بلمرة سريعة ويتميز البوليمر الناتج بخواص ميكانيكية جيدة وقوية وكثافة عالية مقارنة مع البولي اثلين الناتج من بلمرة الاضافة، ولهذه الاكتشاف المهم فقد حصل العالمان على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1963 م.

تجرى عملية البلمرة في درجات حرارية واطئة وعند الضغط الجوي الاعتيادي و يستخدم في هذا النوع من عمليات البلمرة معقدات حفازية غير متجانسة (Heterogeneous catalyst) تتكون بشكل رئيسي من

1- العوامل المساعدة (حفاز - catalyst) والتي تكون بشكل مركبات هاليدات للعناصر الانتقالية مثل هاليدات التيتانيوم Ti، الفناديوم V، الكروم Cr، الكوبلت Co.

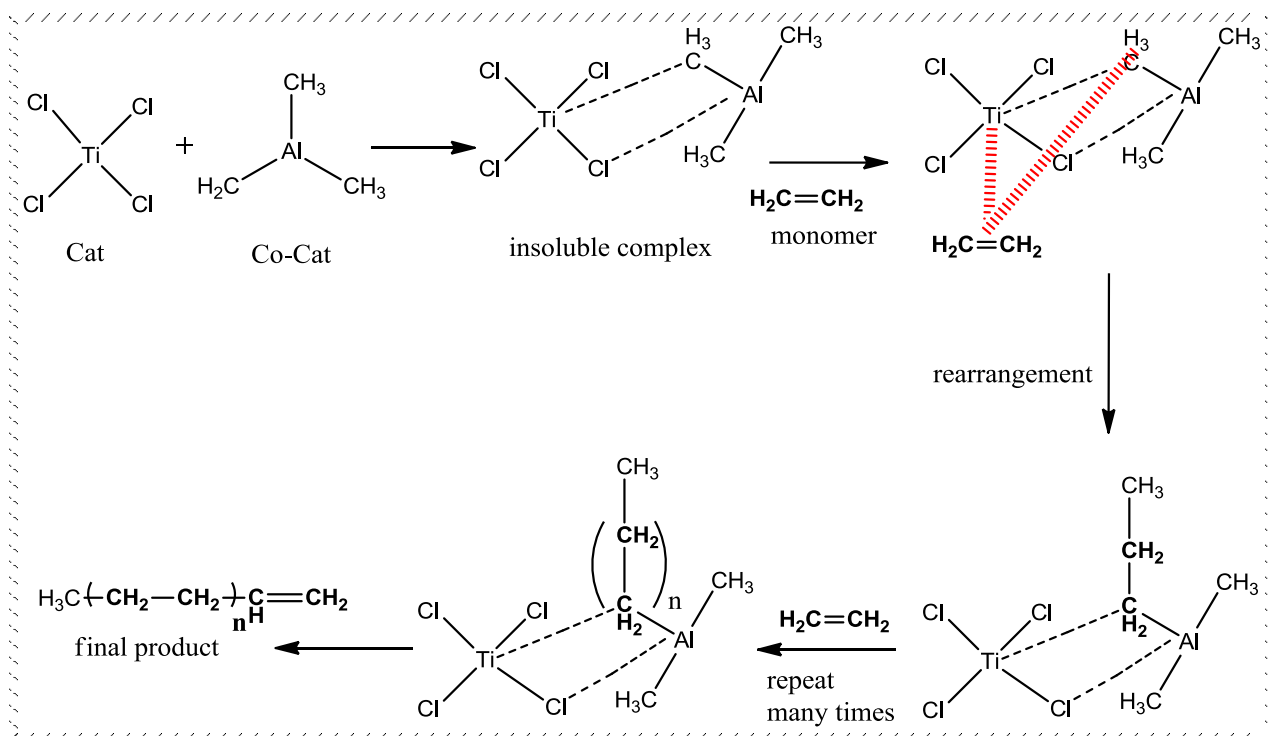
2- مواد سائدة (supporter) والتي تكون بشكل املاح الكلوريدات اللاعضوية واهمها كلوريد المغنيسيوم ($MgCl_2$) والتي لها دور في ربط الحفاز ومساعدته وتعمل ايضا على زيادة المساحة السطحية للحفاز وبالتالي زيادة كفاءته.

3- عوامل مساعدة مشاركة (co-catalyst) والتي تكون بشكل مركبات عضوية فلزية مثل الكيلات او اريلات الالمنيوم (Al)، الليثيوم (Li) والمغنيز (Mg). وتستخدم في تنشيط الحفاز المعدني.

4- مادة حاملة (carrier). حيث يندمج الحفاز (catalyst) مع المادة السائدة (supporeter) داخل مادة مسامية دقيقة غير بلورية ويستخدم عادة السليكا الغير بلورية المسامية كمادة حاملة (carrier) وينشط النظام الحفازي بالمركبات العضوية الفلزية (عوامل مساعدة للحفاز)..

يحضر معقد الحفاز عادة من تفاعل هاليدات مركب عنصر انتقالي واهمها ثلاثي او رباعي كلوريد التيتانيوم (titanium tetra or tri chloride- $TiCl_4/TiCl_3$) مع عوامل عضوية فلزية مثل ثالث اثيل او مثيل المنيوم (triethyl aluminium or tri methyl aluminium) وتستخدم باقي مكونات المعقد الحفازي في مذيب خامل وجاف خالي من الاوكسجين لتكوين حفاز فعال قادر على تحويل انواع محدودة من المونمرات الفايينية والدايينات (مثل البروبلين الى جانب الاثيلين بالاضافة الى الايزوبرين) الى بوليمرات منتظمة فراغيا او مستقيمة ذات سلاسل طويلة وبوزن جزيئي عالي.

بالامكان توضيح ميكانيكية زيكلر -ناتا في انتاج (HDPE) بالشكل (96)، حيث تحصل البلمرة على سطح الحفاز والذي يمتلك عدد كبير من المواقع الفعالة على سطحه نتيجة وجود اوربيتالات فارغة على سطح التيتانيوم والتي تنجذب نحوها الاواصر المزدوجة للمونمر (الاثيلين) لتكوين اصرة تناسقية بين الحفاز والمونمر (Ti-C) ثم يتمدد ويزداد طول السلسلة البوليمرية ويتكون بوليمر خطي والذي يترسب على سطح الحفاز بشكل سلاسل متقاربة تتراص خلال قوى فاندرفالز معطيا بوليمر ذو درجة انصهار عالية وتركيب بلوري منتظم.



شكل 96:

العوامل المؤثرة على التنظيم الفراغي في البوليمرات المحضرة بطريقة زيكلر-ناتا

1- نوعية العامل المساعد المستخدم في البلمرة

لقد اثبتت التجارب العملية ان الانتظام الفراغي للبوليمر المحضر يعتمد بشكل كبير على الخصائص السطحية للمعدن الحفازي المستخدم كما ان نسبة مكونات العنصر الانتقالي ونوعه له تأثير كبير على سرعة البلمرة، الحصيلة الانتاجية للبوليمر، الوزن الجزيئي للبوليمر ودرجة الانتظام الفراغي. فعلى سبيل المثال ان حفاز (TiCl_3) بوجود عامل مساعد مشترك كالثالث اثيل الالمنيوم (Et_3Al) يعطي درجة انتظام فراغي للبولي بروبيلين يصل الى 90% في حين ان حفاز (CrCl_3) بوجود نفس العامل المشترك يعطي درجة انتظام فراغي لنفس البوليمر قد تصل الى 36%.

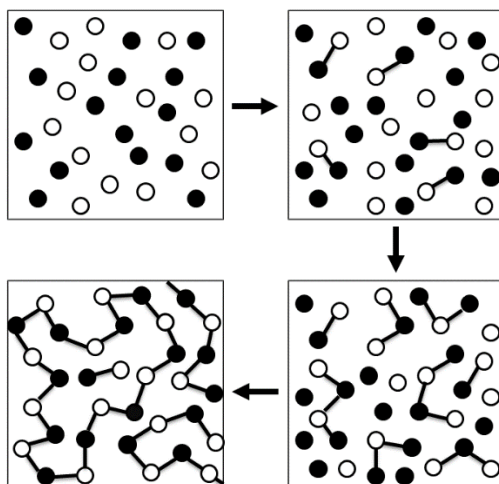
ويجب الاشارة على ان درجة الانتظام الفراغي للبوليمر المحضر تقل كلما كبر مجموعة الاكسيل في العامل المساعد المشترك.

2- ظروف البلمرة

لقد وجد ان التراكيب المنتظمة للبوليمرات تتكون عند درجات حرارية منخفضة. ففي حالة وجود المجاميع المعوضة في الوحدات المتكررة للبوليمر فان الاعاقة الفراغية والتنافر الالكتروستاتيكي بين المجاميع المعوضة يزداد بزيادة درجة الحرارة ويقل بانخفاضها

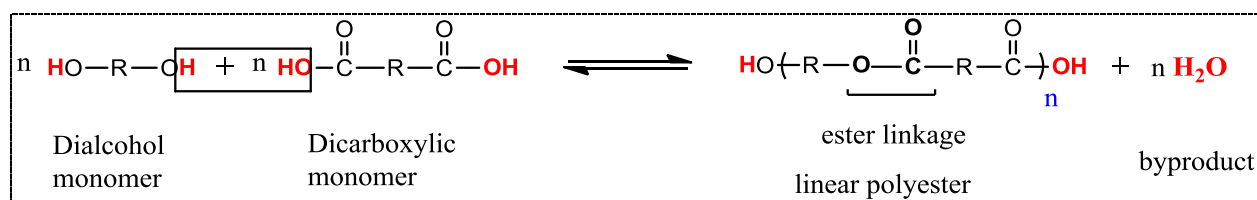
الثانية: بلمرة التكاثف (Condensation polymerisation)

بلمرة التكاثف او مايسمى بالبلمرة ذات النمو الخطوي (Step-growth polymerisation) هي تفاعلات بلمرة كيميائية تحدث بشكل تدريجي بين المونمرات المختلفة التي تمتلك مجموعتين فعاليتين او اكثر (كاربوكسيل، كحول، امين، ايزو سيانات) والتي يرافقها تحرير جزيئات صغيرة كناتج عرضي في اغلبها عند كل ارتباط بين المونمرات لينتج عن ذلك سلاسل متضمنة مونمرات مرتبطة فيما بينها بواسطة مجاميع رابطة (linkage) لتكوين بوليمرات ذات اوزان جزيئية عالية وهذا ما يختلف عن البوليمرات المحضرة من بلمرة الاضافة. تتكاثف و تندمج المونمرات الفعالة المختلفة في بلمرة التكاثف لتكوين مزيج من جزيئات مختلفة (شكل 97) خلال عدد من الخطوات وهي: تكوين جزيئات صغيرة: ثنائية (Dimer)، ثلاثية (Trimer) ورباعية (Tetramer) وتحرر جزيئات صغيرة (نواتج عرضية) عند كل موقع ارتباط للمونمرات وغالبا ماتكون هذه الجزيئات كحولات (ROH)، ماء (H_2O) و حوامض (HX)

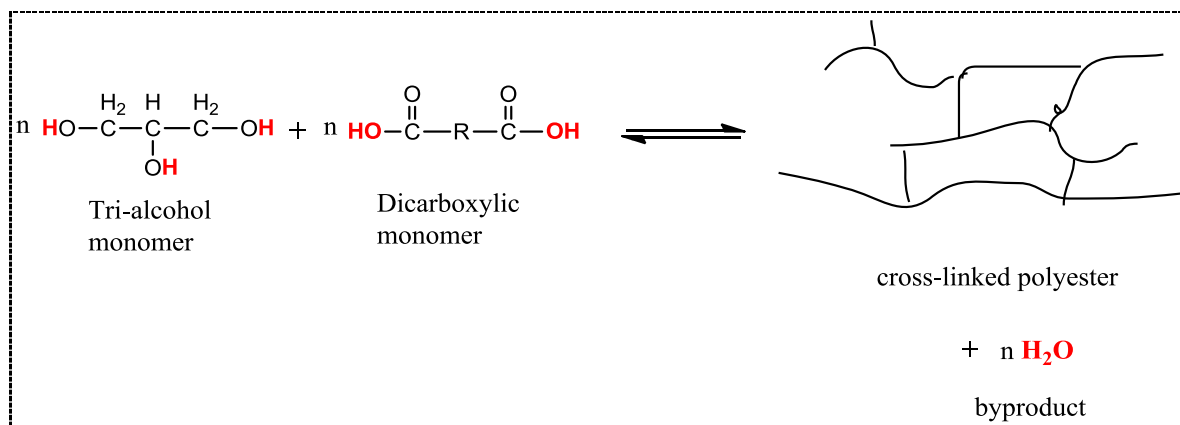


ثم تندمج الجزيئات الصغيرة مع بعضها لتكوين سلاسل بوليمرية قصيرة تدعى **اوليكمز (Oligomers)** وبعد ذلك تتفاعل السلاسل القصيرة لتكوين سلاسل بوليمرية اطول. تكون تفاعلات بلمرة النمو الخطوي بطيئة نسبيا ويستغرق بناء الجزيئة وقت اطول مقارنة مع بلمرة الاضافة وتختفي المونمرات الفعالة في وقت مبكر من التفاعل مكونة سلاسل متعددة الجزيئات ذات سلاسل قصيرة ولا تتكون السلاسل الطويلة البوليمرية الا في نهاية تفاعلات البلمرة. يزداد طول السلاسل البوليمرية ووزنها الجزيئي بزيادة زمن التفاعل. اما في حال بلمرة الاضافة تكون السلاسل البوليمرية حاوية على مركز فعال وتنمو بشكل متسلسل و بوقت قصير وتتكون السلسلة بدون نواتج عرضية ماعدا تفاعلات الانتهاء.

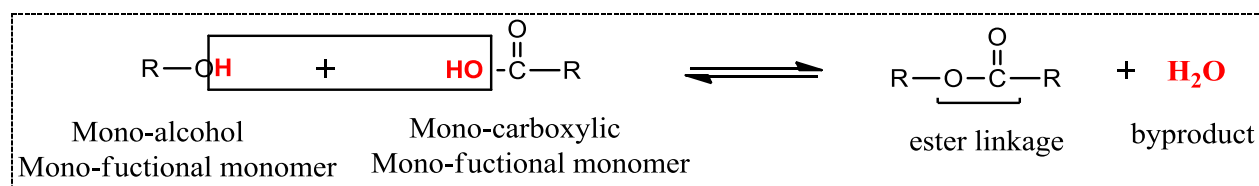
تنشأ البوليمرات ذات النمو الخطوي من بلمرة مونمر واحد او اكثر على شرط ان يحتوي كل مونمر على مجموعتين فعاليتين (di-functional) لينتج بوليمر خطي (Linear polymer) ذو وزن جزيئي عالي كما موضح في انتاج البولي استر (Linear-polyester) الخطي والذي ينتج من تفاعل مونمر ثنائي الكحول مع ثنائي الحامض الكربوكسيلي او مشتقاته (مونمرات ثنائية الدالة الفعالة) كما موضح بالمعادلة التالية (معادلة 8):



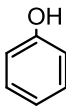
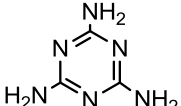
اما في حالة احتواء احد المونمرات على ثلاثة مجاميع فعالة او اكثر لاحتاد المونمرين او كلاهما فان البوليمر الناتج يكون بوليمر متشابك (crosslinked polymer) اي يكون بوليمر متشابك ثلاثي الابعاد كما موضح في معادلة (9) ويعتمد كثافة التشابك ووزن البوليمر الجزيئي في هذا النوع من البوليمرات على تركيز المونمرات وعلى المجاميع الفعال فيها.



يجب الاشارة ان اضافة مونمر بدالة فعالة واحدة سوف يؤدي الى ايقاف نمو سلسلة البوليمر وهذا ينتج الى خفض الوزن الجزيئي للبوليمر الناتج (معادلة 10).



تؤثر الجزيئات الصغيرة المتحررة (النواتج العرضية) عند كل ارتباط بشكل سلبي على سير تفاعل البلمرة لانه من المعروف ان اغلب تفاعلات التكثيف هي من صنف والتي تكون في حالة توازن كيميائي اي ان التفاعلات عكسية (reversible reaction)، ومن اجل الاخلال بالتوازن وتوجيه تفاعلات البلمرة اتجاه تكوين الناتج، يتم التخلص وسحب النواتج العرضية بطرق مختلفة لان بقاءها يسبب تفاعلها مع الناتج المتكون. ويجب مراعاة ضرورة استخدام اوزان دقيقة من المونمرات الحاوية على المجاميع الفعالة المتكافئة وضرورة استخدام مونمرات نقية (pure monomers) للتأكد من النسب الصحيحة للمونمرات المتكافئة اثناء اجراء بلمرة التكاثف لان الشوائب والنواتج العرضية تسبب تفاعلات جانبية والتي قد تحدد الوزن الجزيئي وتركيب البوليمر المتكون. ان العديد من البوليمرات الصناعية تنتج من خلال بلمرة التكاثف واهم اصناف البوليمرات المصنعة هي البولي استرات (Polyesters) والبولي اميدات (polyamides) بالإضافة الى اصناف اخرى (جدول 4).

Functional group	Linkage	Polymer types
—OH —COOH	—O—C(=O)—	Polyester
—OH —N=C=O	—O—C(=O)—NH—	Polyurethane
—NH ₂ —N=C=O	—NH—C(=O)—NH—	Polyurea
—NH ₂ —COOH	—NH—C(=O)—	Polyamide
—OH —OH	—O—	Polyether
—OH X—C(=O)—X	—O—C(=O)—O—	Polycarbonate
 H—C(=O)—H	$\text{—C—H}_2\text{—}$	Phenol-formaldehyde resin
—NH—C(=O)—NH— H—C(=O)—H	$\text{—C—H}_2\text{—}$	Urea-formaldehyde resin
 H—C(=O)—H	$\text{—C—H}_2\text{—}$	Melamine-formaldehyde resin

بالامكان ايضاح الفروقات الرئيسة بين بلمرة التكاثف (بلمرة ذات النمو الخطوي) وبلمرة الاضافة (بلمرة ذات نمو متسلسل) من خلال ماياتي (جدول 5)

بلمرة ذات نمو خطوي

Step growth polymerisation

ينتج البوليمر من مونمرات حاوية على مجموعتين فعاليتين (bi-functional monomers) او اكثر (multi-functional monomers) جميع الجزيئات سواء كانت مونمرات، اوليكمرات او سلاسل لها القدرة على التفاعل مع بعضها

بلمرة ذات نمو متسلسل

Chain growth polymerisation

ينتج البوليمر من خلال مونمرات غير مشبعة (unsaturated monomers) اي حاوية على اصرة مزدوجة مثل مونمرات الفاينيل والدايين فقط المونمرات تتفاعل مع الموقع الفعال لتكوين سلاسل طويلة خلال خطوة الانتشار

لا تتكون نواتج عرضية	تتكون نواتج عرضية في اغلبها
يتطلب مادة بادئة لكسر الاصرة الازدوجة في المونمر	لا يتطلب مادة بادئة لبدء البلمرة
يتضمن خطوة انتهاء ولا يظهر اي نمو للسلسلة بعد هذه الخطوة	لا توجد خطوة انتهاء لوجود المجاميع الفعالة في نهاية سلاسل البوليمر او الاوليكمر المتكونة
زيادة زمن البلمرة يزيد من كفاءة تحويل المونمر الى سلاسل بوليمرية من دون تأثير كبير على الوزن الجزيئي	زيادة زمن البلمرة يزيد من الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون
سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المواد البادئة (المونمر) وسرعة تكوين البوليمرات باوزان جزيئية عالية	يحصل تفاعل البلمرة بسرعة في البداية وتختفي المونمرات ولكن زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون يحصل ببطئ ثم يزداد في نهاية البلمرة نتيجة تفاعل سلاسل الاوليكمر مع بعضها
تركيز المونمرات ينخفض بشكل طردي وثابت مع وقت البلمرة	تركيز المونمرات يتلاشى بشكل مفاجئ عند بداية البلمرة من خلال تكوين جزيئات ثنائية ، ثلاثية ورباعية ومن ثم الاوليكمر

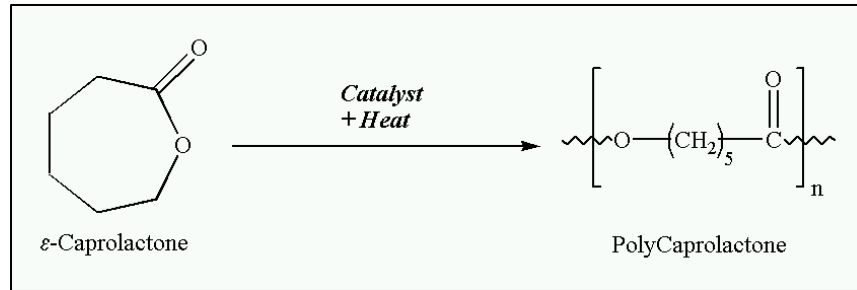
البوليمرات الصناعية

اولا: البوليمرات الصناعية المهمة ذات النمو الخطوي:

1- البولي استرات (Polyester)

تعد من اهم البوليمرات الصناعية وأقدمها استخداما حيث تم تحضيرها لأول مرة في بداية القرن العشرين وكانت بأوزان جزيئية صغيرة وأستمر العلماء من ذلك الحين بتطوير طرق مختلفة، وقد تم استخدام مركبات متنوعة من اجل انتاج بوليمرات ملائمة للتطبيقات الصناعية وبأوزان جزيئية عالية . تحضر البولي استرات بشكل عام بطريقتين رئيسيتين وهي **البلمرة ذات النمو الخطوي** (Step-growth polymerisation) من خلال تكاثف مونمرات ثنائية المجاميع **الفعالة** (ثنائي الكربوكسيل ومشتقاته + ثنائي الكحول ومشتقاته) لتكوين روابط استرية عند كل موقع تكاثف مع تكون نواتج عرضية (ماء، كحولات او حوامض).

وهناك طريقة اخر لانتاج البولي استر ويكون من خلال تفاعلات **بلمرة فتح الحلقة** (ring opening) للمونمرات الحلقية (بلمرة اضافة) مثل **اللاكتونات** (كابرولاكتون-caprolactone) والتي تتحول الى بوليمر من خلال الشكل التالي (شكل 98) لتكوين بولي استر خطي وهو البولي كابرولاكتون ((Polycaprolactone (PCL).

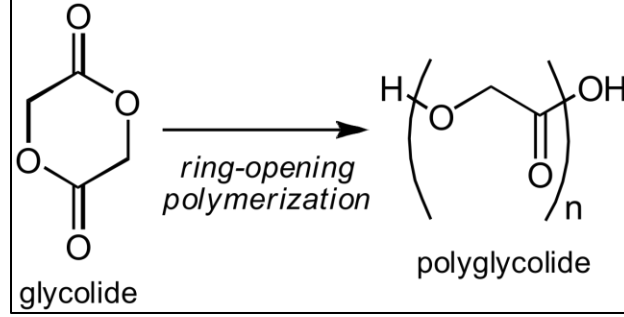


شكل 98:

يتميز هذا النوع بقابليته على التفكك ويستخدم بشكل اساسي كملدن (platilizers) تضاف للراتنجات والتي تحسن مواصفات اللدونة والمرونة للراتنجات الصلبة وانتاج بوليمرات جديدة.

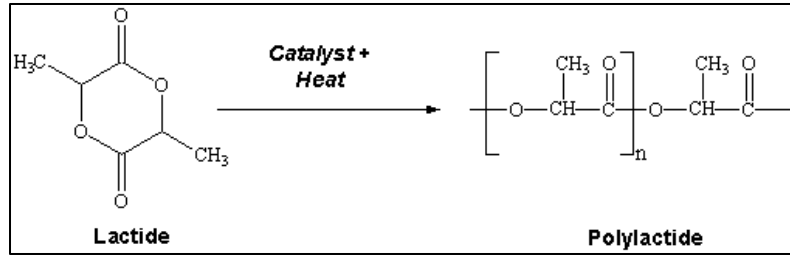
ومثال اخر: انتاج البولي كلايكولايد (Poly glycolide-) من بلمرة فتح الحلقة

حيث تتحول مركبات ثنائية الاستر الحلقية (كلايكولايد-glycolide) خلال بلمرة فتح الحلقة الى بولي استر خطي المعروف ب البوليمر كلايكولايد (Poly glycolide) (شكل 99) ويتميز البوليمر الناتج بقابلية تفكك بايلوجي وينحصر استخدامها بالتطبيقات الطبية مثل خيوط العمليات.



شكل 99:

مثال: انتاج البولي لاكتايد-(Poly lactide) من بلمرة فتح الحلقة. كما موضح بالشكل (100) حيث يتحول المونمر الحلقي الى بوليمر من خلال بلمرة فتح الحلقة، يستخدم هذا النوع في الاستخدامات الطبية مثل براغي والالواح كاجزاء في العمليات الطبية كونه قابل للتفكك كما يستخدم في الطباعة ثلاثية الابعاد على السطوح كما يدخل في انظمة توصيل الادوية.



شكل 100:

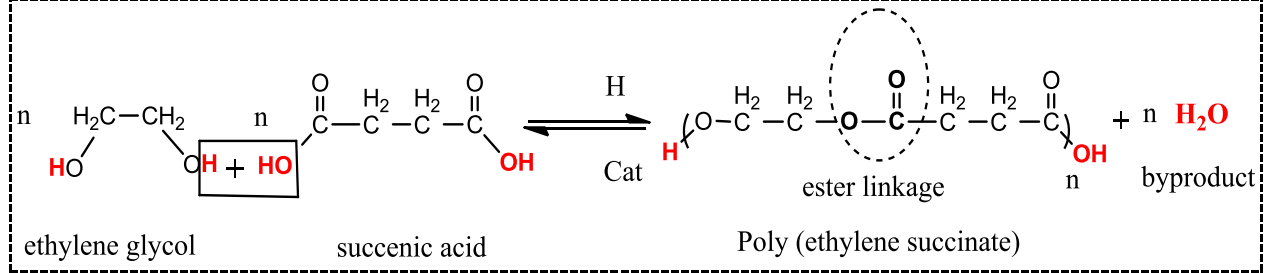
تمتازالبولي استرات بجميع اصنافها بالشكل العام بخواص متميزة ومتنوعة وبذلك تعطي مدى واسع في الاستخدامات والتطبيقات ومن اهم استخدامات البولي استر هي كالياف (fibers) حيث تدخل في صناعة الانسجة و الخيوط كما تدخل في صناعة افلام التغليف (films)،الاصباغ والطلاءات (adhesive and coating) كما ان لها استخدامات طبية ودوائية والتي سوف نتكلم عنها لاحقا

وتصنف البولي استرات الى ثلاثة انواع رئيسية وهي

1-البولي استرات الاليفاتية الخطية (Linear aliphatic polyester)

تتضر من مونمرين او اكثر يحتوي كل مونمر على مجموعتين فعاليتين والتي ترتبط بواسطة روابط الاستر وتكون السلاسل البوليمرية خالية من التراكيب الاروماتية وتدعى بالبولي استرات الاليفاتية الخطية ومن اهم الانواع المحضرة من هذا النوع هو بولي سكسينات الاثلين (Poly

استرات واهمها البولي سكسينات البيوتلين (PBS-poly(butylene succinate)). كما تحضر من تفاعلات فتح الحلقة كما ذكر في الامثلة اعلاه.



تمتاز البولي استرات الخطية الاليفاتية بمرونتها العالية وليونتها اي لها خصائص مطاطية حيث لاتصلح كالياف ومن اهم استخدامات هذا النوع من البولي استرات الاليفاتية العامة ماييلي:

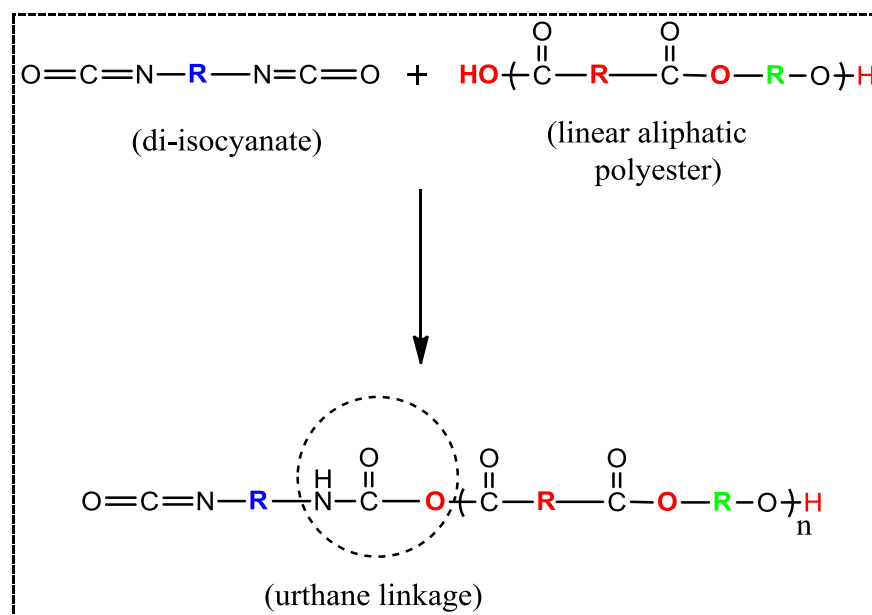
1- لها تطبيقات محتملة في المجال الطبي والادوية حيث بالامكان استخدامها كانهظمة ايصال الادوية بسبب قابليتها على التحلل والتفكك البايولوجي.

2- تستخدم في اغلفة التعبئة ومواد تعبئة الاطعمة.

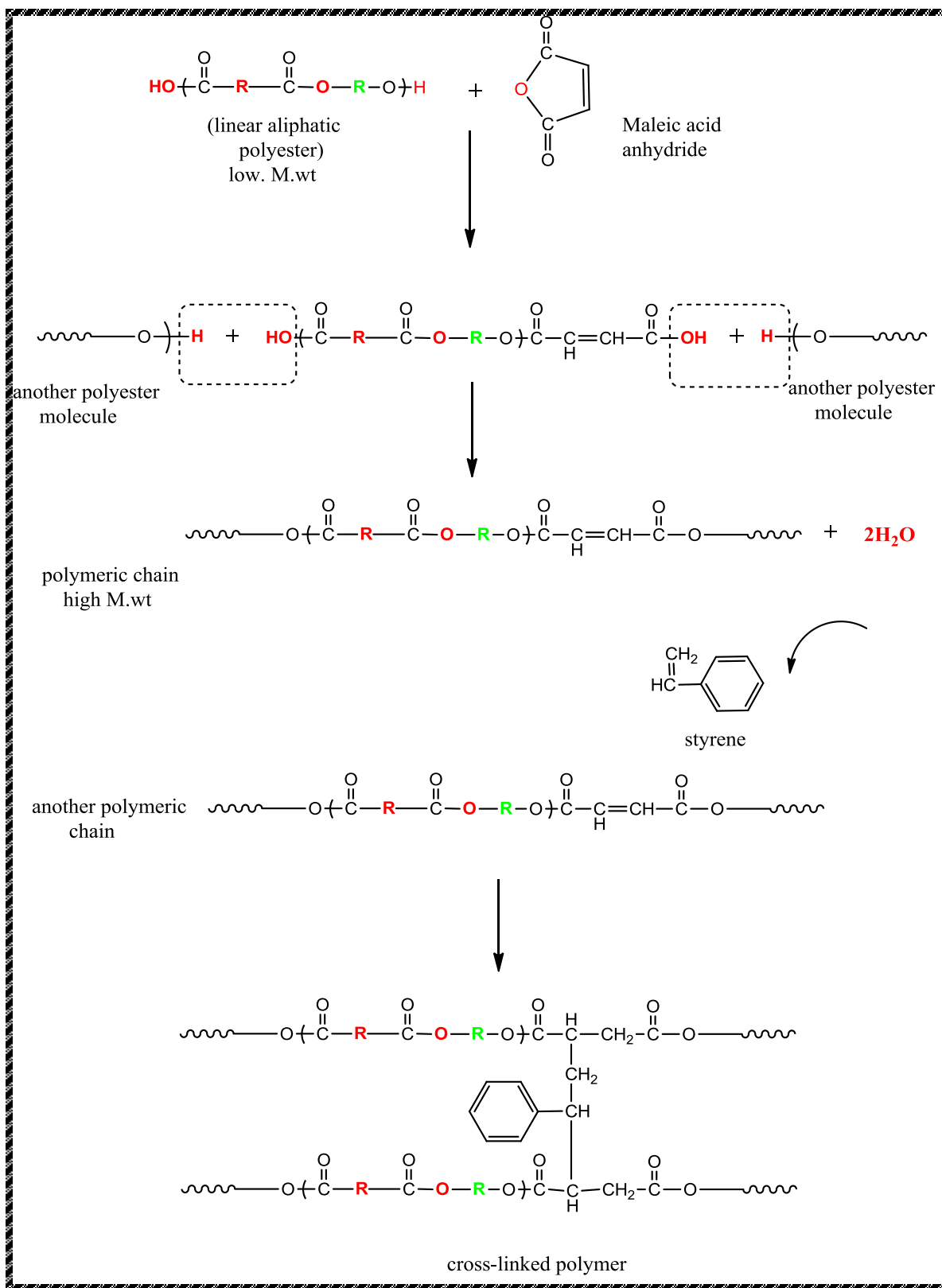
3- تستعمل كملدنات (plastilizers) والتي تضاف الى الخلطات البلاستيكية الاخرى لتزيد من مرونتها وليونتها ورفع قابلية البلاستيك المصنع على المطاوعة الحرارية.

4- تستخدم كماد لاصقة وفي الطلائات للجدران والمعدات.

5- بالامكان استخدامها كماد اولية لتحضير بوليمرات اخرى حيث ان البولي استرات ذات الاوزان الجزيئية الواطئة تنتهي بمجاميع كاربوكسيل وكحول والتي لها قابلية للتفاعل مع مجاميع فعالة اخرى مثل مركبات ثنائي الايزوسيانات (معادلة 11) لانتاج بوليمرات جديدة كالبولي يوريثان (poly urethane) ذات خواص ومميزات جديدة ومختلفة عن خواص البولي استر الاليفاتي الخيطي.



هنالك امكانية تحويل البولي استرات الالفاتية الخطية ذات الأوزان الجزيئية الواطنة الى بولي استرات متفرعة او متشابكة ذات صفات وخصائص مرغوبة وجيدة كما موضح بالمخطط التالي (مخطط 4). حيث يتحول البولي استر الالفاتي ذو الوزن الجزيئي الواطئ مع التسخين وبإضافة حامض الماليك اللامائي (malic acid anhydride) الى بوليمر ذو وزن جزيئي عالي مع احتوائه على اواصر مزدوجة في السلاسل البوليمرية ثم بعد ذلك يضاف الستايرين بكمية محددة كمادة شابكة مناسبة حيث تتكون الارتباطات التشابكية من خلال الاواصر المزدوجة، ويصاحب ذلك رفع درجة الحرارة من اجل الحصول على بوليمر متشابك لكي يصلح استخدامه في الاصباغ بشكل اساسي ويسمى هذا النوع من البوليمرات براتنجات الالكيد (Alkyde resin).



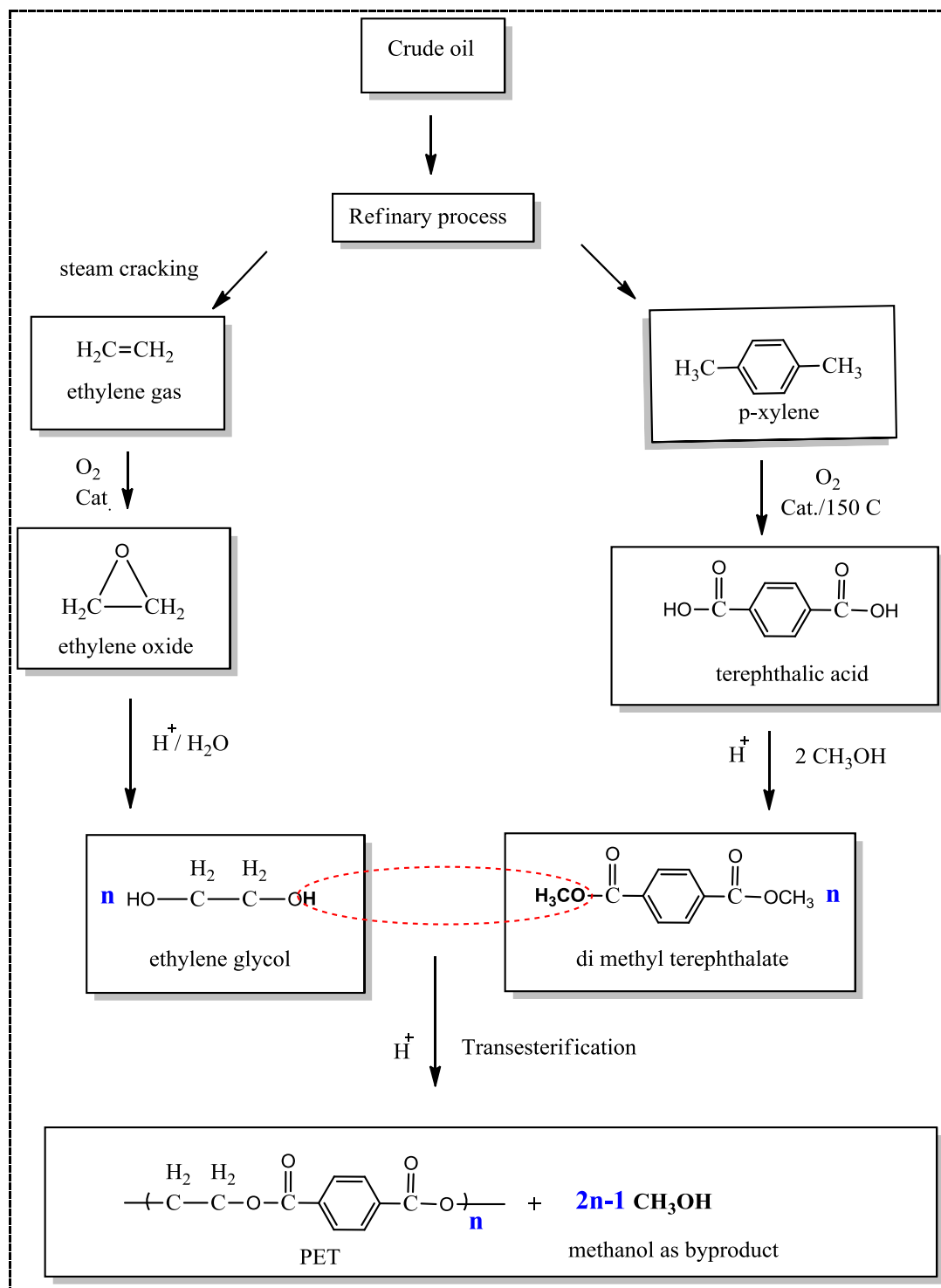
مخطط 4:

2- البولي استر الاروماتي الخطية (linear aromatic polyester)

تمتلك البولي استرات الاروماتية خواص ميكانيكية وحرارية افضل مقارنة مع البولي استرات الاليفاتية، و تستخدم في صناعة الالياف بشكل كبير في حالة كونها قادرة على التبلور (منتظمة فراغيا) وهذا يعطيها قوة شد عالية، وتستخدم ايضا في صناعة البلاستيكات بشكل واسع عندما تكون غير صالحة في صناعة الالياف كونها غير بلورية. من اهم البولي استرات الاروماتية المنتجة صناعيا هي بولي تيرفتالات الاثلين (poly(ethylene terephthalate-PET)، بولي نفتالات الاثلين (poly(ethylene naphthalate-PEN) وبولي تيرفتالات ثلاثي مثلين (poly(trimethylene terephthalate) -PTT) ويعد البولي تيرفتالات الاثلين من اكثر انواع البولي استر انتاجا واستخداما.

بولي تيرفتالات الاثلين (Poly (ethylene terephthalate)- PET) وهو احد اهم انواع البولي استرات الاروماتية والاكثر انتشارا واستخداما حيث ينتج على شكل الياف (fibres) ويسمى تجاريا بـ (Terylene) حيث يتميز بانتظامه الفراغي والذي يعطيه قوة شد عالية، كما ينتج ايضا على شكل رقائق، حبيبات او طبقات بلاستيكية والتي تعرف تجاريا بـ (Mylar) ويكون غير قادر على التبلور (غير منتظم فراغيا) و يدخل في صناعة القناني البلاستيكية (plastic bottles) المستخدمة في المشروبات والمياه المعدنية.

ويحضر ال (PET) بالشكل العام صناعيا من تفاعل تيرفتالات ثنائي مثيل (dimethyl terephthalate) مع كلايكول الاثلين (ethylene glycol) (والتي يتم انتاجها من مصافي التكرير والصناعة البتروكيمياوية) وحسب التفاعل المعروف بتبادل الاستر (Transesterification) كما في المخطط (5)

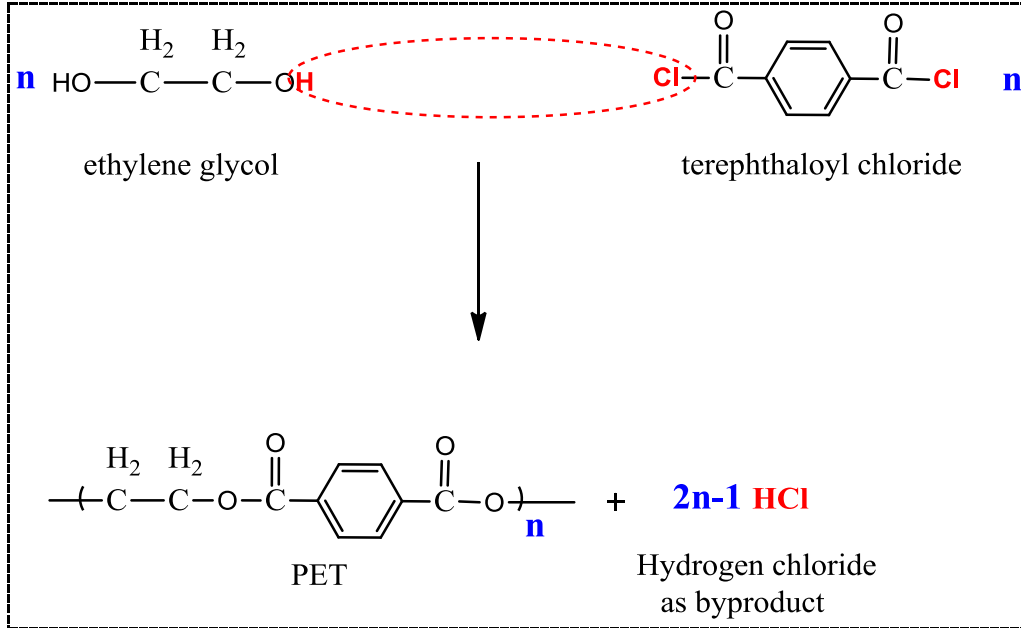


مخطط 5:

حيث يبين في المخطط مصادر المواد الأولية لانتاج البوليمر ومعادلات تحضيره. ويجب الاشارة الى ان سبب تفضيل تيرفتالات ثنائي ميثيل على حامض التيرفتالات على المستوى الصناعي يعود

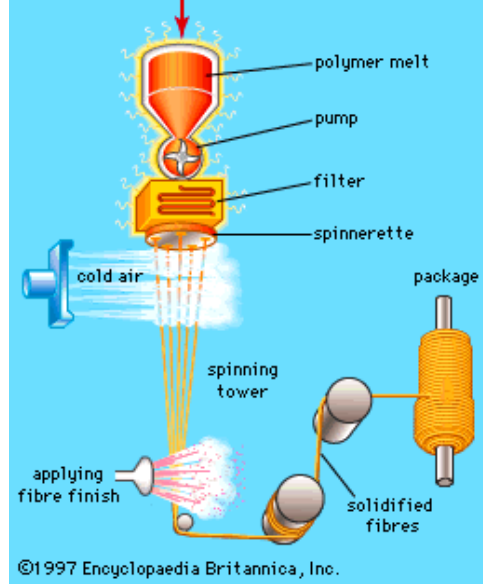
الى صعوبة تنقية الحامض (terephthalic acid) الى النقاوة المطلوبة وشحة ذوبانه في المذيبات العضوية.

كما يمكن ان يحضر ال PET ايضا من خلال تفاعل ثنائي كلوريد الحامض (والذي يكون شديد الفعالية) مع الكلايكولات كما موضح بالمعادلة التالية (معادلة 12):



فيما يخص انتاج ال PET بشكل الياف بواسطة تفاعلات تبادل الاستر، تجرى عملية البلمرة في أواني من الفولاذ وبدرجة حرارة عالية 289 م° وعند الضغط 5 ملم زئبق وبوجود الحفاز المناسب، ينتج عن ذلك عجينة البوليمر بعد التخلص من الميثانول كناتج عرضي بالتقطير حيث بالامكان تحويل العجينة المتكونة الى الياف من خلال طريق الغزل (Spinning) (شكل 101) حيث تدفع العجينة الناتجة الى صفيحة من الثقوب بواسطة مكبس يدفع العجينة لتخرج بشكل خيوط تتصلب عند تعرضها للهواء البارد ثم تحول الخيوط الى لفائف تكون صالحة للاستخدام في صناعة النسيج والاقمشة.

اما فيما يخص استخدامه في انتاج العلب البلاستيكية وليس كالياف فانه يمكن دفع العجينة بواسطة لولب دوار مع رفع درجة الحرارة وتحويله الى منصهر مع ضخ الهواء الى قوالب للحصول على الشكل المطلوب وبذلك تكون جاهزة في استخدامها في التطبيقات البلاستيكية واهمها قناني المشروبات والمياه، حاويات الطعام، واغلفة التعبئة وشرائط التسجيل والتصوير.

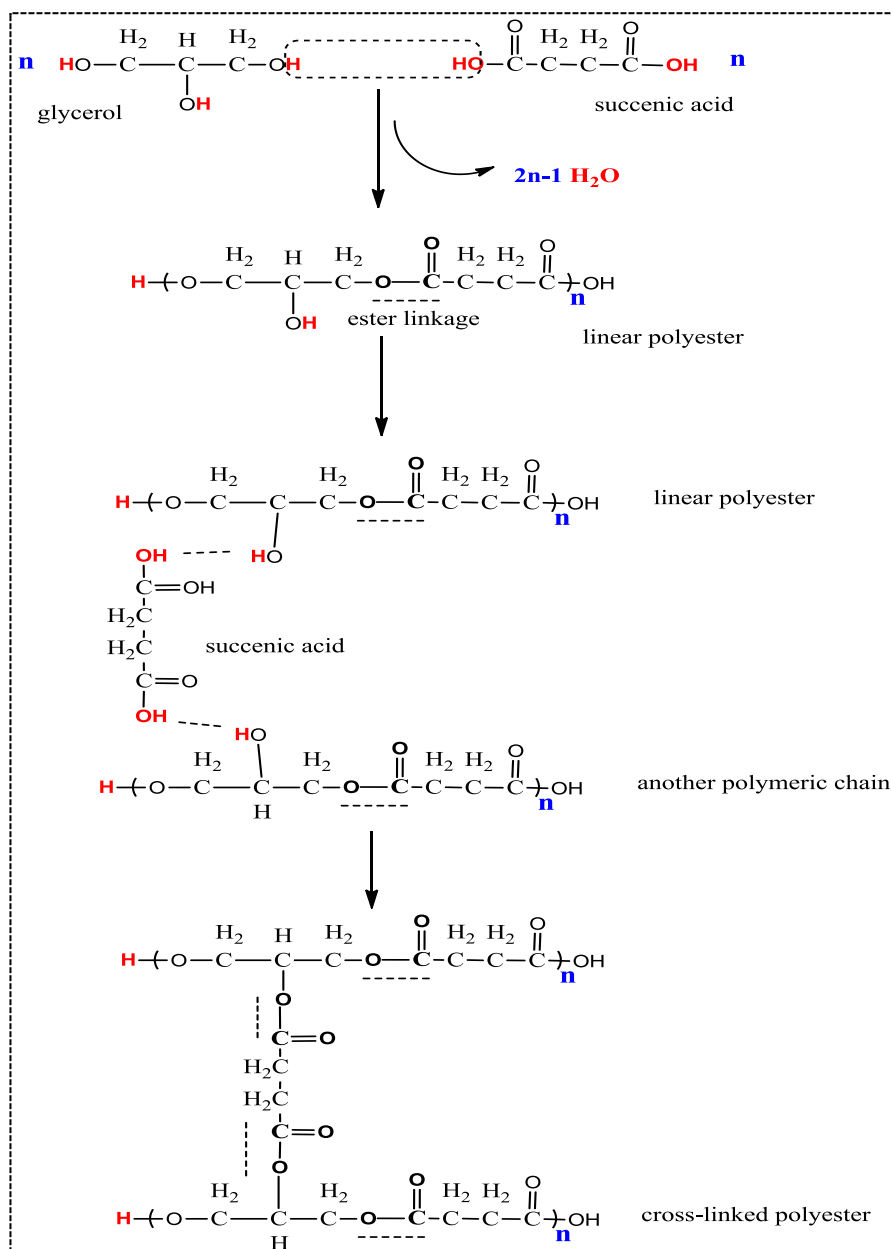


شكل 101:

بالشكل العام تتميز البولي استرات الاروماتية بانواعها المختلفة باستقرارية حرارية ومقاومة للكيمياويات كما تمتلك خواص ميكانيكية ممتازة لذا تدخل في صناعات مختلفة كصناعة السيارات، الكهربائيات والصناعات الميكانيكية. إلا أن البولي استرات الاروماتية تمتلك ذوبانية واطئة تجاه المذيبات العضوية وبذلك هنالك بعض الصعوبات في تصنيعها نتيجة التراكيب الاروماتية المتراكمة في السلاسل البوليمرية.

البولي استرات المتفرعة والمتشابكة (Branched and crosslinked polymers)

ينتج هذا النوع من البوليمرات من تفاعل مونمرين او اكثر تحتوي احدهما على اكثر من مجموعتين فعاليتين فيتكون في البداية بوليمر خطي قابل للتفرع حيث يتحول تدريجيا الى بوليمر متشابك (crosslinked polymer) ومن اهم الامثلة على هذا النوع من البوليمر هو الذي ينتج من تفاعل الكليسيرول مع حامض السكسينيك (مخطط 6)



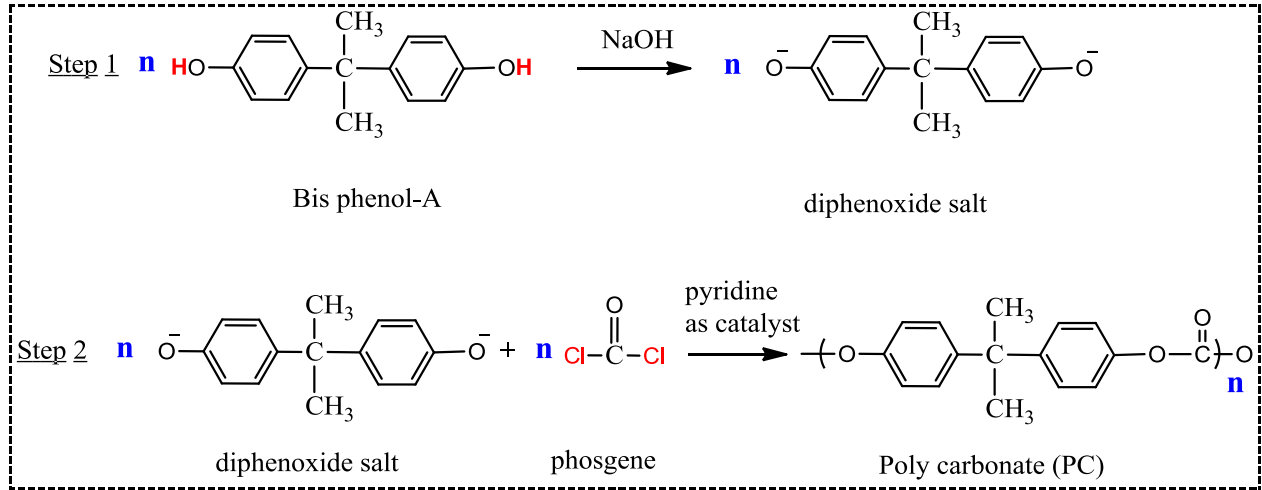
مخطط 6:

حيث تنمو السلسلة بثلاث اتجاهات نتيجة وجود اكثر من مجموعتين فعاليتين بالسلسلة ويؤدي الى تفرعات والتي قد تتشابك مع بعضها البعض نتيجة زيادة درجة الحرارة لتكوين بوليمر متشابك ثلاثي الابعاد.

البولي كاربونات (Polycarbonate-PC)

يعد هذا النوع من البوليمرات احد مشتقات عائلة البولي استرات ويطلق عليه تجاريا ب (Lexane) وهو احد انواع البوليمرات المطاوعة للحرارة والتي تمتلك روابط كاربونية في سلاسل البوليمر الخطية. يحضر هذا النوع من البوليمرات خلال تكاثف مونمر ال بيس فينول- أ (Bis phenol-A) وهو الاسم التجاري للمركب

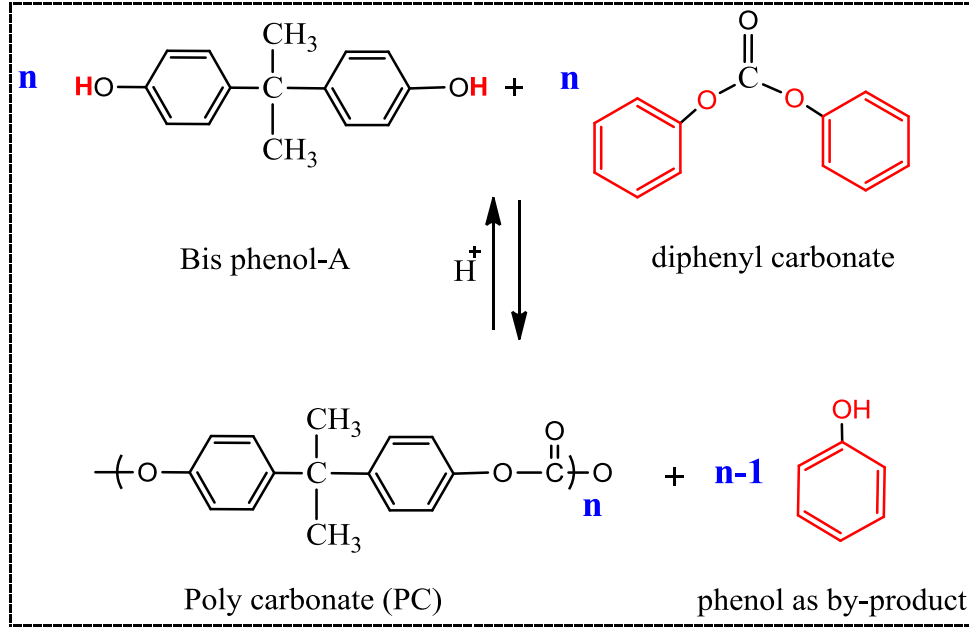
(2,2- Bis -(4- hydroxyphenyl)- propane) حيث يتفاعل مع محلول مونمر كاربونات ثنائي كلوريد (carbonyl dichloride) او مايعرف تجاريا بغاز الفوسجين (phosgene) (معادلة 13)



ويجرى التحضير بخطوتين وتكون **الخطوة الاولى** هي معاملة ال بيس فينول- أ بالقاعدة (NaOH) لتكوين محلول املاح مركب ثنائي الفينوكسيد (diphenoxide) والذي يتفاعل في **الخطوة الثانية** مع محلول الفوسجين بواسطة بلمرة التكثيف وبوجود القاعدة مثل البيردين (pyridine) والذي يعمل **كحفاز وكمنذوب** في نفس الوقت كما يعمل ايضا على **ازالة النواتج العرضية**. يتم هذا النوع من عمليات البلمرة في المحاليل المتجانسة وبعد ذلك يتم فصل الطبقة العضوية الحاوية على محلول البوليمر ثم ترسيبه بشكل مادة صلبة باستخدام الايثانول ويكون البوليمر الناتج ذو وزن جزيئي عالي جدا.

حديثا تستخدم بدائل عن الفوسجين (كونه غاز سام وخطر جدا عند التعامل معه) ومن اهم هذه البدائل كاربونات ثنائي الفينيل (diphenyl carbonate) (معادلة 14) والتي تكون اقل سمية ويضاف الى ذلك ان نسبة البوليمر المتكون تكون اكبر، علاوة على ذلك فان الفينول يتكون كناتج

عرضي والذي يستخدم في انتاج البيس فينول-أ مره اخرى. والمستخدمه كمادة اولية لانتاج البولي كاربونات.



في هذه الطريقة، تجرى عملية البلمرة بوجود عامل مساعد حامضي وتسمى بتبادل الاستر ويصاحب ذلك رفع درجة الحرارة بشكل تدريجي لتكوين منصهر البوليمر وبوزن جزيئي عالي وبلزوجة عالية والذي ينقى من الناتج العرضي (الفينول) خلال عملية التقطير يلي ذلك دفع منصهر البوليمر تحت الضغط الى فتحات صغيرة تسمى النوزلات لتكوين شرائح رفيعة ثم تبرد لتكوين حبيبات او طبقات من المادة الخام للبوليمر.

يتميز البولي كاربونات (PC) بصلابته العالية وشفافيته البصرية، كما له مقاومة للحرارة والتاثيرات الميكانيكية بالاضافة الى خفة وزنه كما يتم تحسين خواصه الحرارية والميكانيكية من خلال مزجه مع بوليمرات اخرى مثل (ABS) و (PET) لذا يمتلك هذا النوع من البوليمرات تطبيقات واسعة ويستخدم كبديل للزجاج وله ايضا تطبيقات واسعة في البناء كطبقات مانعة للصوت في الجدران وفي صناعة الزجاج المضاد للرصاص الذي يدخل في صناعة السيارات

كما يدخل في صناعة زجاج المنازل المنحني،سقوف السيارات،قمر القيادة في الطائرات المقاتلة،والنظارات الطبية والمختبرية. علاوة على ذلك يدخل في صناعة الاقراص المدمجة ال (CD, DVD). ويدخل ايضا في صناعة البلاستيكات كقناني المياه البلاستيكية الكبيرة وايضا في اغلفة الهواتف النقاله.

2-البولي اميدات (Polyamides)

وهي نوع من البوليمرات والتي تكون حاوية على روابط الاميد (amide linkage) في سلسلتها البوليمرية نتيجة ترابط مركبات ثنائية الامين (diamine) او مشتقاتها مع مركبات ثنائية الكاربوكسيل (dicarboxylic) او مشتقاتها خلال البلمرة ذات النمو الخطوي لتكوين بوليمرات ذات سلاسل باطوال مختلفة ومواصفات متنوعة. كما يمكن ان تحضر البولي اميد من خلال بلمرة فتح الحلقة (opening ring)

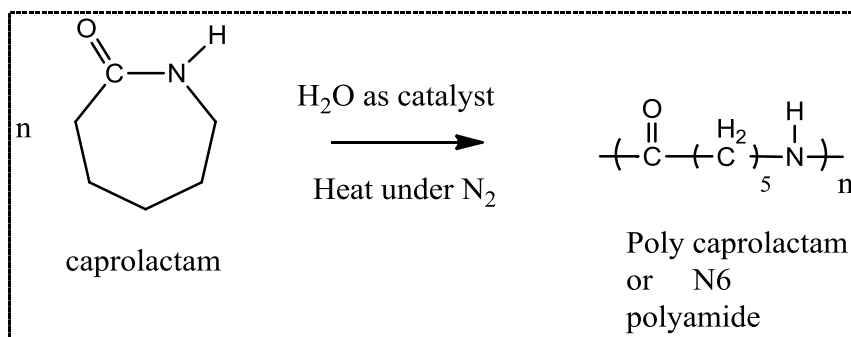
تصنف البولي اميدات الى صنفين رئيسيين

1 -البولي اميدات الاليفاتية (aliphatic polyamides) وتعد من اكثر البولي اميدات المصنعة والاكثر انتشارا وتعرف تحت الاسم التجاري النايلون (Nylon) والتي تستخدم بشكل واسع نتيجة خواصها المتميزة كقوة الشد العالية، مقاومتها للتآكل، الثبات الكيميائي ومرونتها وقد جعل من هذا النوع من البولي اميدات تطبيقات واسعة لانتاج الالياف (fibers) كونها ذات تراكيب منتظمة شبه بلورية للبعض منها حيث تدخل معظمها في صناعة الخيوط المختلفة لانتاج الملابس والجوارب، فرشاة الاسنان، المظلات، الكاربت، الحبال وايضا بالامكان ان تمزج مع بوليمرات اخرى مثل البولي اثلين لتوسيع استخدامها في صناعة الغزل والخيوط. ولها تطبيقات في انتاج البلاستيكات (thermoplastic) كصناعة الاغطية البلاستيكية المستخدمة في تغليف الاطعمة وايضا صناعة الألواح البلاستيكية المستخدمة في التصميم الهندسي. كما يدخل في صناعة السيارات (صناعة الوسادات الهوائية-airbags) واجزاء من الطائرات.

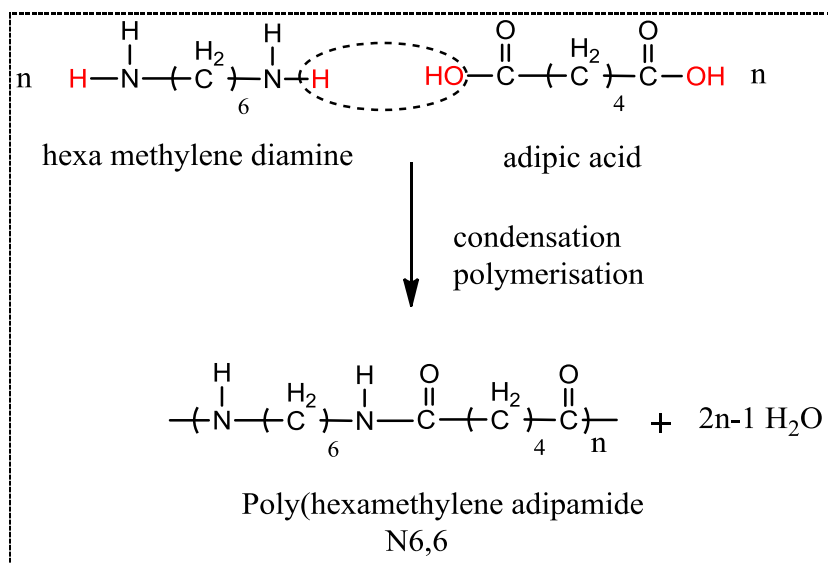
يعد البولي اميد الاليفاتي كبديل للصوف والحرير الطبيعي والتي تتكون من بوليمرات اميدية طبيعية لاحتوائه على روابط اميدية نتيجة ترابط الاحماض الامينية مع بعضها البعض.

ان من اهم اصناف الاميدات الاليفاتية المعروفة تجاريا هي **النايلون 6** (Nylon 6 or N6) والذي يستخدم في صناعة الالياف والالواح والاطية البلاستيكية ومواد الهندسة كما يستخدم (N6,10 , N4,7 , N11) بشكل واسع في التطبيقات الهندسية.

يحضر البولي اميد الاليفاتي بطريقتين رئيسيتين، فعلى سبيل المثال يحضر البولي اميد المعروف تجاريا بالنايلون (N6) او يسمى بالتسمية العامة بولي كابرولاكتام (poly ε-caprolactam) من خلال تفاعل **فتح الحلقة** لمونمر الكابرولاكتام (ε-caprolactam) كما في المعادلة التالية (معادلة 15).

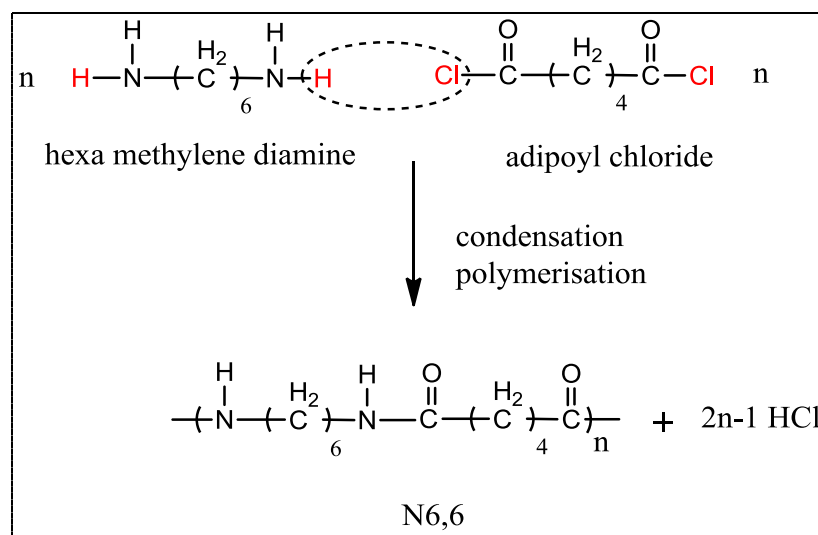


او يحضر البولي اميد الاليفاتي من خلال بلمرة التكاثف كما يحصل في تحضير البولي اميد المعروف تجاريا ب **النايلون 6,6** (N6,6-Nylon 6,6) او ما يسمى حسب التسمية العامة (Poly(hexamethylene adipamide)) (معادلة 16) والناتج من تكاثف مونمر **ثنائي الامين** حاوي على ست ذرات كاربون (hexa methylene diamine) **اومشتقاته** مع مونمر **ثنائي الحامض الكاربوكسيلي** حاوي على ست ذرات كاربون (adipic acid) **اومشتقاته** بكميات متساوية ونقاوة عالية وتحت ظروف معينة تتحول المونمرات الى البوليمر النهائي. وينظم طول السلسلة البوليمرية من خلال السيطرة على ظروف التفاعل كزمن التفاعل (reaction time)، ضغط وحرارة . كما يجب الاشارة ان نايلون (N4,6) ونايلون (N6,10) يحضر بنفس طريقة المذكورة اعلاه



كما يحضر N6,6 ايضا من تفاعل كلوريد الحامض- مشتق حامض الاديك (adipoyl chloride) مع مونمر ثنائي الامين (hexamethylene diamine) (معادلة 17) لانتاج النايلون (N6,6) ويسمى في بعض الاحيان باستخدام مقطع المشترك -CO- بين المونمرين المتكاثفين للاشارة الى نوع المونمرات المستخدمة

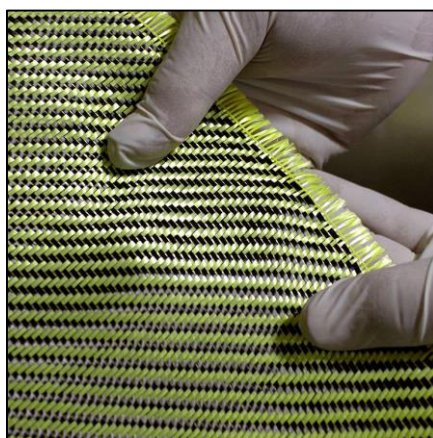
poly (hexamethylenediamine- co- adipylchloride)



ويجب الاشارة الى ان طريقة التسمية التجارية مازالت مستخدمة لغرض التمييز بين انواع البولي اميدات الاليفاتية والتي تحضر من حوامض كاربوكسيلية ثنائية ومشتقاتها مع مركبات ثنائية الامين ومشتقاتها والتي تختلف في عدد ذرات الكربون. فعلى سبيل المثال فان N4,6 حيث ان الرقم الاول (4) من اليسار يمثل عدد ذرات الكربون في مونمر ثنائي الامين او مشتقاته والرقم الثاني على اليمين (6) يمثل عدد ذرات الكربون في ثنائي الكاربوكسيل او مشتقاته وهذا يتم اتباعه عندما يكتب باللغة الانكليزية وعند الترقيم باللغة العربية فيكون العكس حيث يكتب بشكل نايلون 6,4. تختلف المواصفات للبوليمرات الناتجة باختلاف عدد ذرات الكربون المكونة للسلسلة البوليمرية وبالتالي يختلف الاستخدام والتطبيق للبوليمر.

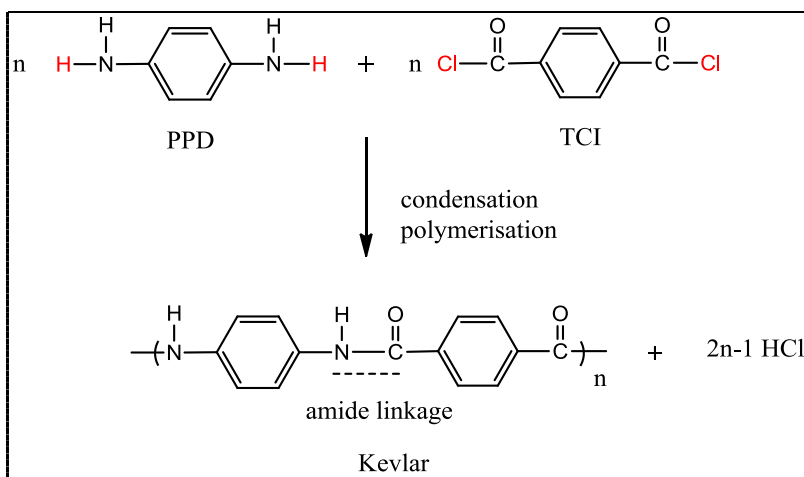
2- البولي اميدات الاروماتية (aromatic polyamide)

تسمى ايضا ب (aramide) وتمتاز بدرجة انصهار اعلى من الاليفاتية وبالتالي تكون خواصها الفيزيائية، الميكانيكية والكيميائية افضل، حيث تحضر عادة من حوامض اروماتي ثنائية الكاربوكسيل او مشتقاتها مع مركبات ثنائية الامين اليفاتية او قد تكون اروماتية لانتاج بوليمرات ذات درجة انصهار عالية تزيد عن 400 م° وتستخدم بشكل رئيسي في صناعة الالياف واهم البوليمرات الاميدية الاروماتية هي مايعرف تجاريا بالياف (Kevlar fibers). (شكل 102)

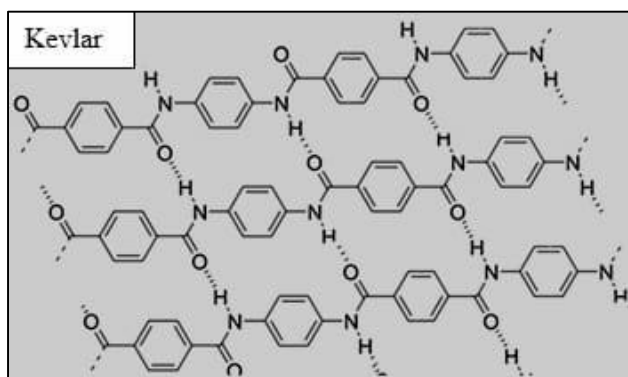


شكل 102:

يحضر الكيفلر من تفاعل تيرفتاليول كلورايد (TCI terephthaloyl chloride) مع بارا- فنييل ثنائي الامين (p-phenyl diamine- PPD) كما موضح بالمعادلة التالية (معادلة 18).



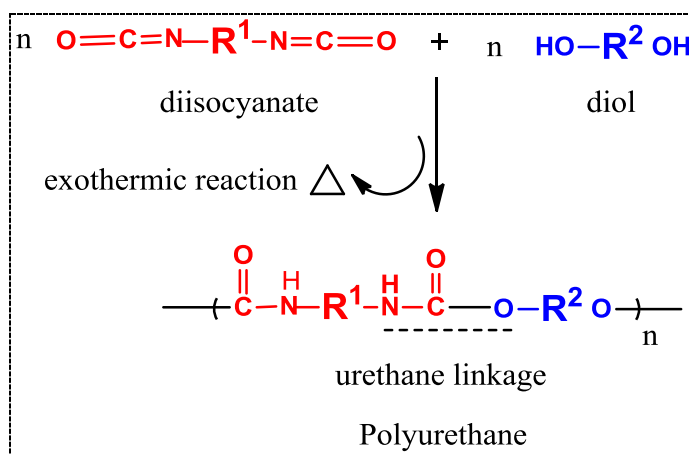
بالشكل العام تستخدم البولي اميدات الاروماتية واهمها الكيفلر (Kevlar) في الاستخدامات العسكرية كدروع واقية للرصاص كما تستخدم في ملابس رجال الاطفاء كونها مقاومة للحرارة والاحتراق وتستخدم ايضا كمادة بديلة للاسبستوس. يعزى قوة هذا النوع من البوليمرات الى انتظام السلاسل نتيجة التوجيه المنتظم فيها من خلال التاصر الهيدروجيني بين السلاسل مما يعطيها قوة وصلابة عالية نتيجة التركيب شبه البلوري العالي (شكل 103).



شكل 103:

3- البولي يوريثان (Polyurethane-PUR)

وهي احد انواع البوليمرات التي يمكن ان تكون بشكل بلاستيكات مطاوعة للحرارة اي تكون لينة (thermoplastic) او بهيئة بوليمرات غير مطاوعة للحرارة اي تكون متصلبة (thermosetting) ويكون اغلب انتاجه بشكل رغوة والتي لها تطبيقات واسعة. تحضر من خلال تفاعل مونمرات ثنائية الايزوسيانات (diisocyanate) مع مونمرات ثنائية الكحول (diol) او مشتقاتها (وقد تكون ثلاثية الكحول، او متعدد) خلال بلمرة التكاثف (معادلة 19) لتكوين سلاسل بوليمرية حاوية على روابط اليوريثان (urethane linkage) دون تكوين نواتج عرضية ويصاحبها تولد حرارة (تفاعلات باعثة للحرارة – exothermic reaction)

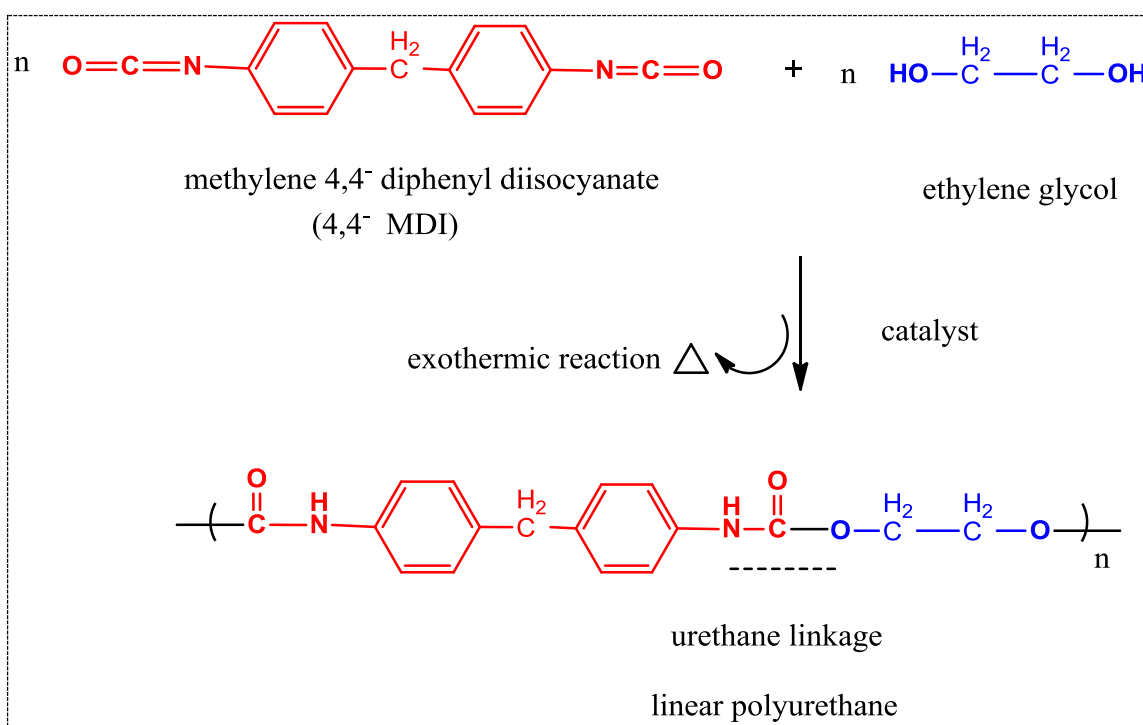


او قد تحضر من خلال تفاعل مونمرات ثنائية الايزوسيانات (diisocyanate) مع بوليمرات حاوية على نهايات كحولية مثل البولي استر او الاثير ذات الوزن الجزيئي الواطئ والتي تسمى (polyols) اي يعني تفاعل مونمر مع بوليمر بوزن جزيئي واطئ لتكوين بوليمر ذو مواصفات مرغوبة وبوزن جزيئي عالي.

تعتمد المواصفات الفيزيائية، الحرارية والكيميائية للبوليمر على التركيب الكيميائي للمجاميع الهيدروكربونية R^1, R^2 حيث ان مواصفات وتركيب المونمرات كالكحولات و الايزوسيانات والتي لها تاثير كبير على مواصفات البوليمر النهائي وبالتالي على استخدامه.

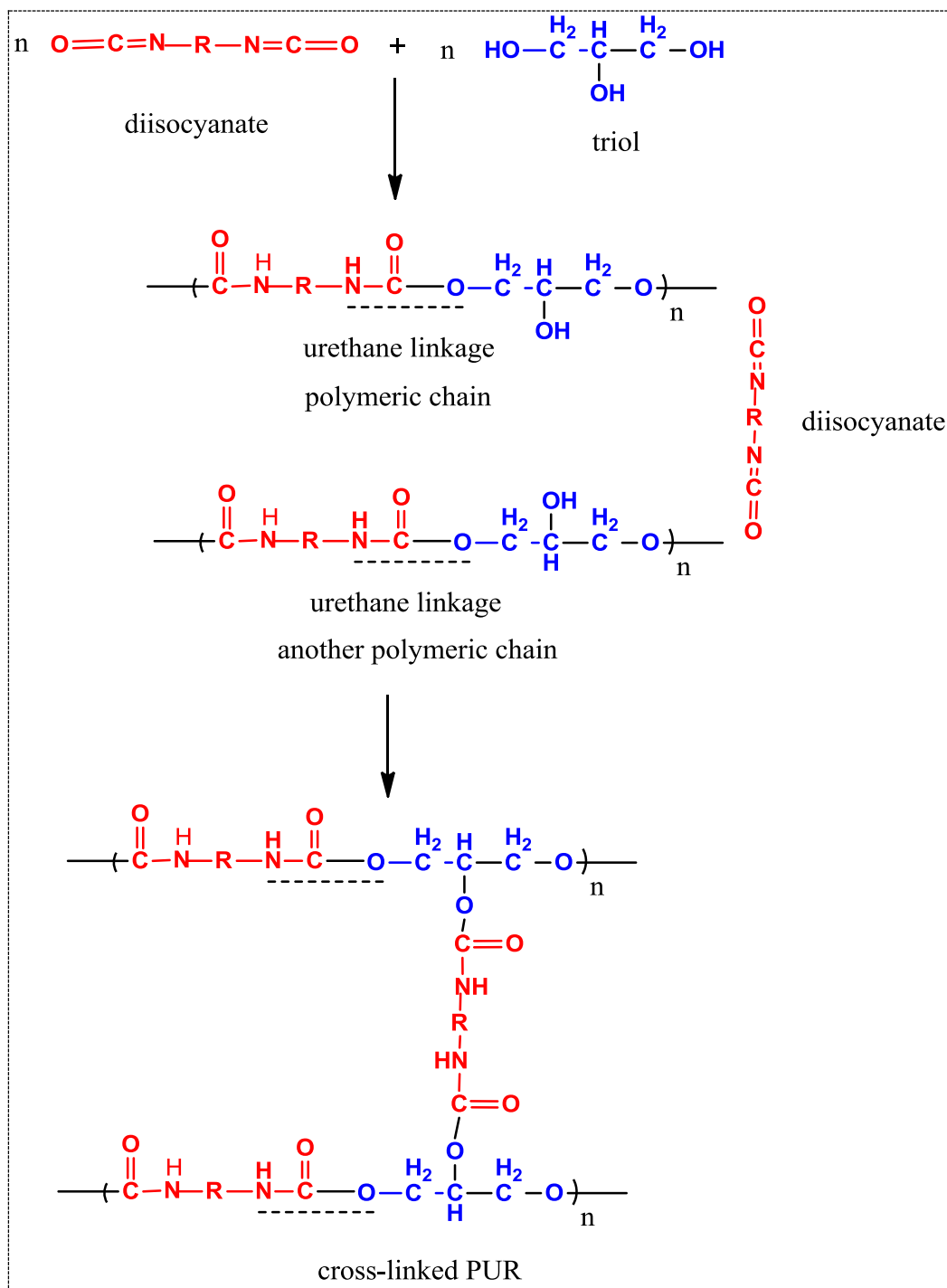
يصنف البولي يوريثان (PUR) الى بوليمر خطي (linear polyurethane) وبوليمر متشابك (cross-linked polyurethane)

يحضر ال PUR الخطي (معادلة 20) عادة من تفاعل مركب ثنائي الكحول (diol) مثل مونمر اثلين كلايكول (ethylene glycol) او مونمر ثنائي اثلين كلايكول (di-ethylene glycol) او بوليمر (البولي استر او الايثر) والذي ينتهي بنهايات كحولية (polyols) مع مركب ثنائي الايزوسيانات (diisocyanate) مثل المثلين - 4,4 ثنائي فنيل ثنائي الايزوسيانات (methylen 4,4- diphenyl diisocyanate) (4,4- MDI) او التولوين ثنائي الايزوسيانات (Toluene diisocyanate TDI).



ويحصل تفاعل بين هذا النوع من المونمرات بوجود حفاز معدني (mineral catalyst) خلال بلمرة التكاثف وتحرر حرارة لانتاج عجينة البولي يوريثان الخطي (linear polyurethane) ثم تتحول عجينة البوليمر المتكون الى نوع من الرغوة المسامية المرنة (flexible foam) والتي تكون مطاوعة لحرارة والتي سوف نتكلم عنها لاحقا. وفي حالة امتلاك الكحول لاكثر من

مجموعتي هيدروكسيل (مثل الكليسيرول) فان السلاسل البوليمرية تمتلك مجاميع كحولية فعالة في والتي تكون قابلة للتشابك مع سلاسل اخرى لتكوين بوليمر عالي التشابك (crosslinked PUR) (مخطط 7) والذي يكون اكثر تصلبا وبالتالي يكون غير مطاوع للحرارة.



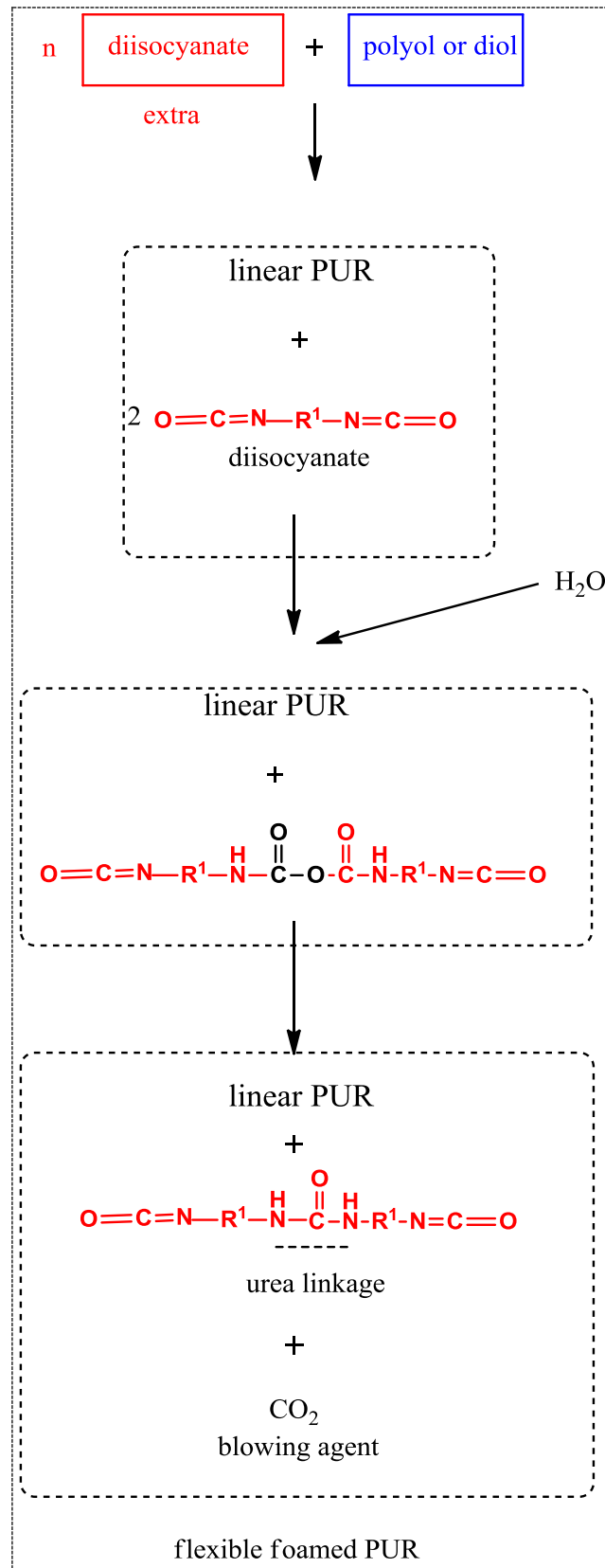
حيث تتكون البوليمرات الخطية (linear PUR) في البداية والتي تكون حاوية في سلاسلها على مجاميع الهيدروكسيل الفعالة و**زيادة** من نسبة مونمر ثنائي الايزوسيانات في مزيج التفاعل وبوجود الحرارة المنبعثة من التفاعل فانه يؤدي الى تشابك السلاسل الخطية وتحويلها الى متشابكة كما موضح في المخطط اعلاه.

تطبيقات البولي يوريثان PUR

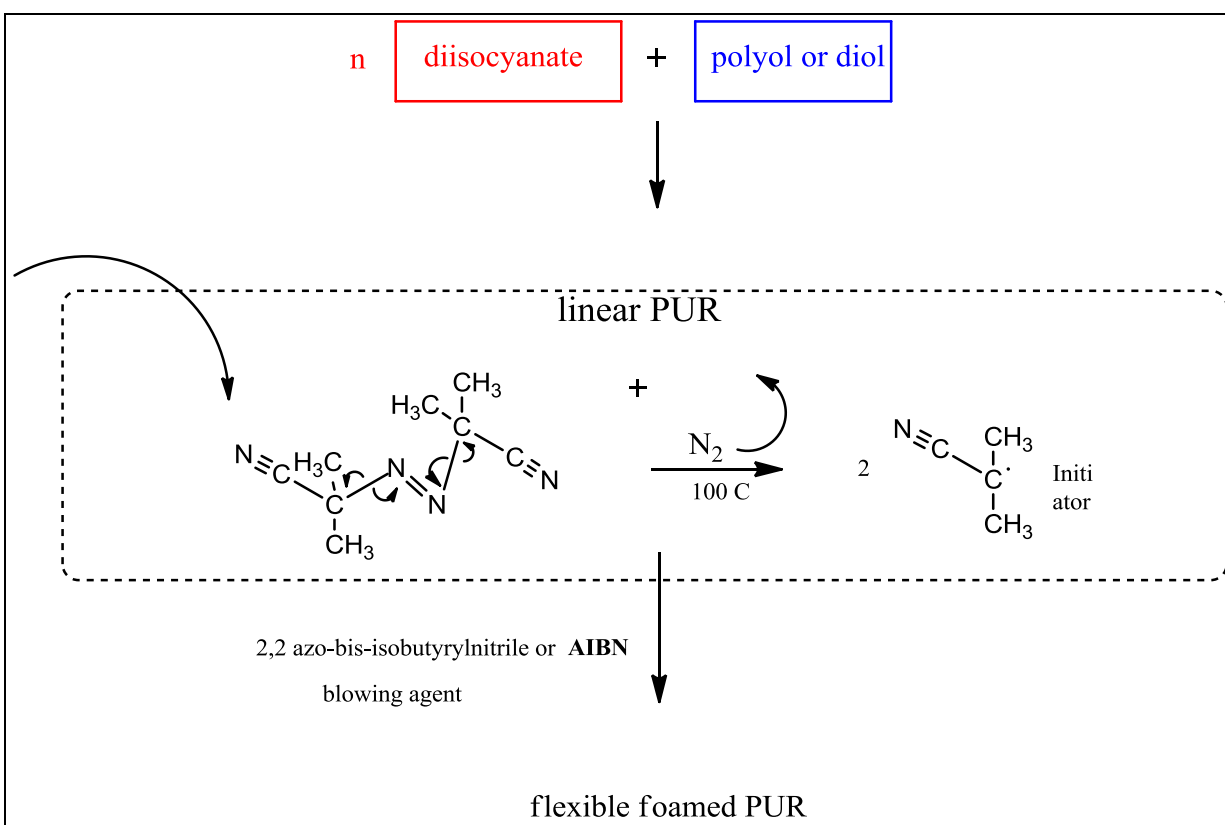
ان من اهم استخدامات ال PUR يكون بشكل مايعرف برغوة البولي يوريثان (foamed polyurethane).

ينتج PUR بشكل رئيسي على شكل رغوة مسامية حيث ان اغلب البولي يوريثان المنتج عالميا تكون اما بشكل رغوة مرنة (linear PUR) (flexible foam) او بشكل رغوة صلبة (rigid foam (cross-linked PUR).

تستخدم الرغوة المسامية المرنة في صناعة الاسفنج والاثاث ومقاعد السيارات. وتحضر عادة PUR الخطي ذو الرغوة المرنة والذي يكون مطاوع للحرارة (thermoplastic) من تفاعل زيادة من ثنائي ايزوسيانات مثل (TDI) مع مركب ثنائي الكحول مثل بولي استرات خيطية منتهية بثنائية الهيدروكسيل (polyols) حيث تنتج عجينة البوليمر الخطية ذات رغوة مسامية عالية وخاصة بعد اضافة² كميات محددة من الماء (H_2O) الى عجينة البولي يوريثان PUR والتي تحتوي على مجاميع ايزوسيانات طرفية (زيادة من الايزوسيانات) وينتج عن ذلك تكوين روابط يوريا urea linkage مصحوبة بفقدان غاز ثاني اوكسيد الكربون (CO_2) المتحرر ويحتجز بشكل فقاعات (bubbles) داخل العجينة وبالتالي يقود الى تكوين مسامات داخل عجينة PUR ويزيد من لزوجة البوليمر ويسلك بذلك الغاز المتحرر كعامل نافخ (blowing agent) لعجينة البوليمر كما هو موضح بالمخطط التالي (مخطط 8).



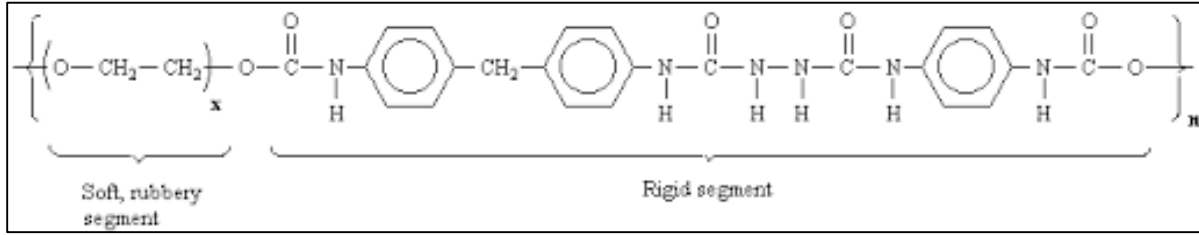
كما يمكن استخدام **عوامل نافخة** اخرى من خلال اضافة **عوامل كيميائية قلقة** للعجينة المتكونة في المخطط الموضح ادناه (مخطط 9) وتكون هذه المركبات قابلة للتفكك مع الحرارة مثل مركبات الازو واهمها AIBN (مادة بادئة تستخدم في بلمرة الجذور) وتعد طريقة بديلة للطريقة السابقة صناعيا لانتاج البولي يوريثان المرن و تتفكك عند درجات حرارية عالية نتيجة كون التفاعلات ال PUR باعثة للحرارة وبذلك تؤدي الى تفكك العوامل الكيميائية وتحرر غاز النتروجين والذي يسلك كعامل نافخ ايضا للعجينة المتكونة.



اما البولي يوريثان ذو الرغوة المسامية الصلبة (rigid foam) فتحضر من ال PUR المتشابك الغير مطاوع للحرارة (thermosetting) ويستخدم كمواد عازلة مثل استخدام رغوة PUR الصلبة في مواد البناء العازلة وايضا كمواد مألئة وكطبقات عازلة والتي تستخدم في الثلجات كما يستخدم للتغليف للحفاظ على البضائع اثناء النقل، و له استخدامات عسكرية مثل استخدامه في بناء الجسور العائمة العسكرية بالاضافة في بناء اجنحة الطائرات ويتميز بالشكل العام بخفته

وصلابته العالية. تنتج الرغوة المسامية الصلبة من البولي يوريثان المتشابك (cross-linked PUR) والتي تضاف لها مركبات البنثان كعوامل نافخة، ونتيجة حرارة التفاعل فانها تتطاير بشكل غازات هيدروكربونية خفيفة منتجة المسامات المطلوبة.

ان من اهم استخدامات ال PUR الاخرى هي بشكل **الياف مصنعة مرنة مطاطية** مع بوليمرات اخرى لتكوين **بوليمرات مشتركة** تستخدم بشكل الياف مطاطية والتي لها استخدامات واسعة ومن اهم انواع الالياف المعروفة التجارية هي ال **spandex** والتي تتكون من 85% من **البولي يوريثان PUR** **بالاضافة الى البولي يوريا** حيث يشكل الجزء الصلب (rigid segment) (شكل 102) حيث يستخدم هذا النوع من الالياف في ملابس السباحة والرياضة والغوص وايضا الملابس الداخلية، يكون لهذا النوع من الالياف قابلية امتطاط ومرونة عالية جدا.



كما يتم استخدام ال PUR في انتاج المطاط من خلال الاشتراك مع بوليمرات اخرى وايضا يستخدم في الطلاءات بشكل محدد.

اهم مضافات انتاج البولي يوريثان والبوليمرات الاخرى

بالاضافة الى المونمرات ثنائية الايزوسيانات والكحول كمواد متفاعلة لانتاج PUR ، فانه يتطلب مركبات كيميائية (مضافات) اخرى والتي قد تضاف جميعها او جزء منها من اجل السيطرة على تفاعلات تكوين البوليمر و انتاج البوليمر النهائي بالمواصفات المطلوبة وهذا النوع من الانظمة قد يشمل اغلب البوليمرات المصنعة من ناحية المضافات. ان من اهم مكونات نظام انتاج ال PUR هي:

الحفاز (catalyst): ويستخدم لزيادة سرعة التفاعل بين المونمرات المتفاعلة.

عامل تشابك (crosslinking agent): من اجل تحويل تركيب البوليمر وتحويله من خطي الى متشابك لتحسين خواصه الفيزيائية ومن اهم الامثلة هو اضافة زيادة من مونمر او بولي ايزوسيانات وبالتالي زيادة المجاميع الفعالة.

عامل نفخ (blowing agent): تستخدم العوامل النافخة باختلاف مصادرها من اجل تكوين الرغوة (المسامات) في عجينة البوليمر والسيطرة على الفقاعات المتكونة خلال التفاعل.

مواد مألئة (fillers): تستخدم كمادة مضافة لتحسين صلابة وقوة البوليمر المتكون وتقليل الكلفة.

صبغات (pigment): تستخدم الصبغات من اجل التمييز بين الانواع المستخدمة

وايضا اعطاء اللون المناسب للاستخدام.

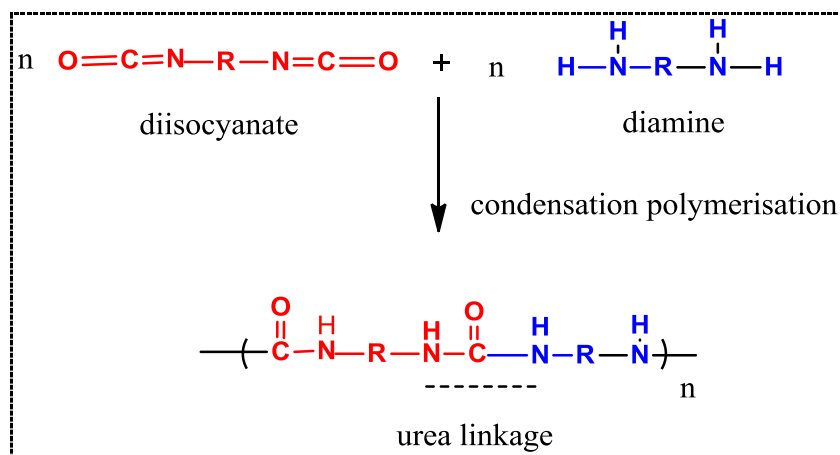
مواد ملدنة (plasticisers): تضاف المواد الملدنة من اجل السيطرة على صلابة البوليمر وتقليلها.

مواد مانعة للاحتراق (flame retardants): لتقليل قابلية احتراق البوليمر المتكون في حالة ان تطلب ذلك في الاستخدام.

البولي يوريا (Poly urea)

وهو احد البوليمرات المصنعة والذي يعد احد مشتقات البولي اميدات والتي تنتج من تفاعل مونمرات ثنائية الامين (diamine) او مشتقاتها مع مونمرات ثنائية الايزوسيانات (diisocyanate) لتكوين سلاسل طويلة بوليمرية ترتبط بواسطة روابط اليوريا (urea linkage) وهذا يحصل خلال بلمرة التكاثف كما موضح

بالمعادلة العامة التالية (معادلة 21):



تتميز البولي يوريا النقية بعدم تأثرها بالرطوبة لذا تستخدم في الطلاءات العازلة للمياه والطبقات العازلة للارضيات في البناء. وهناك انواع مهجنة من البولي يوريا والتي تكون بشكل بوليمرات مشتركة والتي لا تمتلك نفس الخواص التي تمتلكها البوليمرات النقية. تقسم البولي يوريا الى بولي يوريا اليفاتية (aliphatic polyurea) والتي تستخدم في الطلاءات المضادة للماء وتقاوم الاشعة الشمسية وفوق البنفسجية وتكون الوانها لامعة وذات ثبوتية كيميائية ممتازة اما البولي يوريا الاروماتية (aromatic polyurea) فانها تفتقد الى هذه الخواص الا انها تتميز **بخواصها المطاطية وليونتها العالية** وتستخدم ايضا في مجال الطلاءات المطاطية للارضيات والجدران.

بالشكل العام تستخدم البولي يوريا في الطلاءات الحرارية من خلال الرش الحراري وبدرجة حرارة قد تصل الى 70 م° مع الضغط والتي تجف بعد اجراء عملية الطلاء خلال وقت قصير جدا كما ايضا تستخدم في طلاءات الرش البارد ايضا.

الكيمياء الصناعية

المرحلة الرابعة (المحاضرة الاولى)

الفصل الاول

الكيمياء الصناعية والصناعات الكيميائية

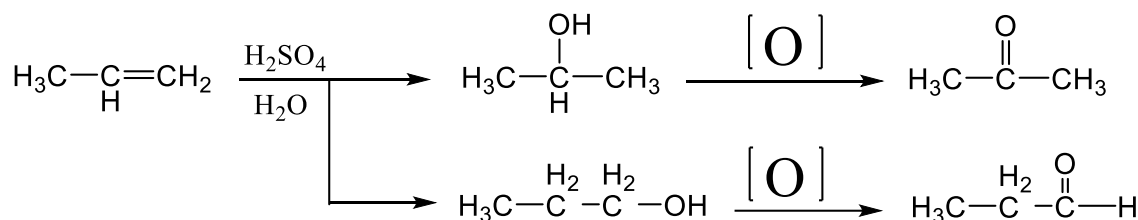
الكيمياء الصناعية : هي احد فروع علم الكيمياء الذي يهتم بتحويل التفاعلات من الاسلوب المختبري الى الاسلوب الصناعي ذو الفائدة الاقتصادية (تهدف الى دراسة التطبيق للتفاعلات الكيميائية).

الصناعات الكيميائية : هي الصناعات التي تنتج من خلالها المواد الكيميائية سواء العضوية او الاعضوية ، وتصنف الى ثلاث اصناف :

1- العمليات الصناعية التقليدية

يقصد بها العمليات التي يتم من خلالها تحضير المواد الاساسية التي تدخل في التفاعلات مثل الاحماض والقواعد والاملاح والتي تستخدم لتحضير مواد يستفاد منها لتحضير مواد اخرى ، مثل حامض $HCl, NaOH, NaCl$.

مثال :



2- العمليات الصناعية العضوية : ويقصد بهذا النوع العمليات التي تنتج من خلالها المواد الأولية المستخدمة لتحضير المنتجات النهائية المفيدة في حياتنا اليومية مثل الفينول والاوليفينات بانواعها المختلفة واي مادة اولية اخرى .

3- العمليات الصناعية النهائية : هذه العمليات يتم من خلالها تحضير النواتج النهائية مثل اللدائن المستخدمة في حياتنا اليومية وكذلك الاصباغ والمبيدات والعطور والمنظفات والخ .

هذه العمليات لها تقنيات خاصه وهذه التقنيات تقسم الى ثلاث انواع وهي :

انظمة العمليات الكيميائية الصناعية

1-الانظمة الوجبية (المتقطعه)

2- الانظمة المستمرة

3-الانظمة المستمرة الالية

الانظمة الوجيهة (المتقطعة) :

توضع المواد الاولية مع المذيب والحفاز في حاويات خاصة ، ثم يتم تسخينها تحت ضغط جوي اعتيادي وبعد اكتمال التفاعل تبرد المواد الناتجة نضيف لها مواد اخرى .

الانظمة المستمرة :

يتم وضع المواد الاولية مع المذيبات والحفازات في مفاعلات مسيطر عليها الكترونيا حيث تدخل المواد الى المفاعل وتسلم النواتج الى الاجزاء الاخرى وتعتبر كموايد جاهزة للاستخدام ، وخروج النواتج يكون بصورة مستمرة.

الانظمة المستمرة الالية :

وهي وحدات ذات انظمة مستمرة حديثة الية تعمل بشكل مستمر بحيث كل نصف ساعة او ساعة يتم اضافة كمية من المواد الاولية الى المفاعل بصورة أنيا .

مقارنة مبسطة للانظمة الصناعية الثلاثة :

الانظمة الوجيهة	الانظمة المستمرة	الانظمة المستمرة الالية
عدد الايدي العاملة يكون كبير جدا	متوسط	قليل جدا
خبراء العمل قليلون جدا	متوسط	كبير جدا
تستغرق وقت طويل	الوقت حسب التفاعل	الوقت قليل
الطاقة واطئة	عالية	عالية جدا
خسارة عالية في الطاقة المستخدمة	خسارة قليلة في الطاقة المستخدمة	خسارة شبه معدومة في الطاقة
القياسات للحرارة والضغط جميعها يدوية	الحرارة والضغط الية والبقية يدوي	جميع القياسات الية
كلفة التأمين واطئة جدا	اعلى	عالية جدا
الادامة يومية بعد كل تفاعل	الادامة سنوية	الادامة في اوقات التوقف
اسعارها عالية	متوسطة	رخيصة

اقتصاد عمليات التصنيع الكيماوي

تعتبر العوامل الاقتصادية هي الاساس في انجاح اي عملية تصنيع كيماوية او فشلها لان الهدف هو الربح ، لذلك لا توصف اي عملية صناعية بانها اقتصادية مالم تبقى فضلا ربحية مناسبة بعد بيع المنتج واحتساب كافة التكاليف المطلوبة لاقامة المشروع وتشغيله ورواتب الموظفين ومصروفات الدعاية الخ .

العوامل المؤثرة في كلفة راس المال

رأس المال : هو كل مايصرف لتحويل التفاعل من الاسلوب المختبري الى الاسلوب الصناعي ، واهم العوامل المؤثرة عليه :

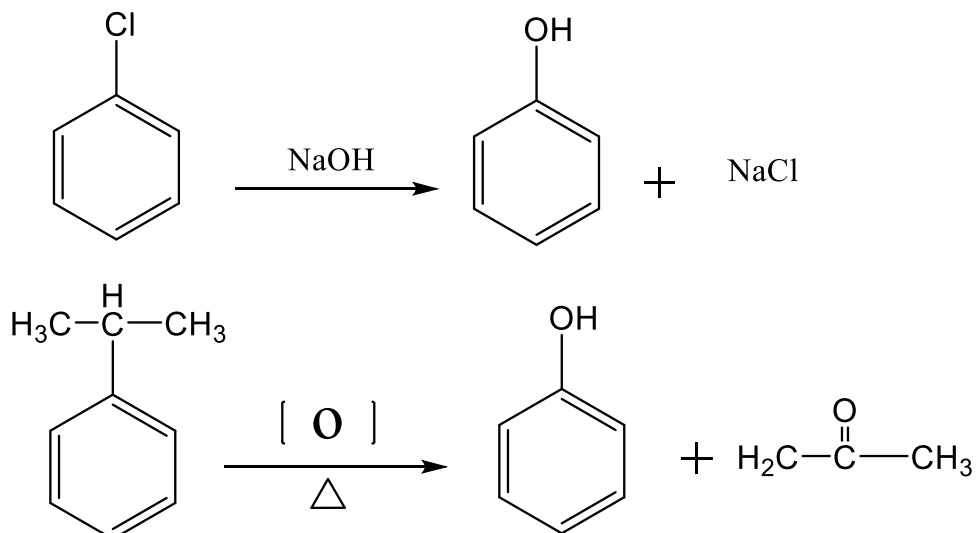
- 1- عدد خطوات التفاعل / عدد خطوات التفاعل يتناسب طرديا مع سعر الحاجة .
- 2- عمليات الفصل والتنقية / يتناسب تعقيد وعدد خطوات التنقية طرديا مع كلفة رأس المال .
- 3- درجة الحرارة والضغط / اي تفاعل يحتاج الى حرارة وضغط سوف يستهلك كمية من الطاقة ، وبالتالي تزداد كلفة رأس المال مع زيادة كمية الطاقة المستهلكة (حرارة ، ضغط) ، فضلا الى الحاجة لتوفير تصاميم خاصة لتحمل هذه الظروف .
- 4- المواد المسببة للتآكل/ تؤثر المواد المسببة للتآكل سلبا على كلفة رأس المال .
- 5- الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة / (طبيعة المادة الاولية) سائلة ، صلبة ، غازية ، في التحضيرات الكيميائية في المختبر يفضل الصلب ثم السائل ثم الغاز ، اما في الصناعات الكيميائية فانها تفضل الحالة الغازية على السائلة والاخيرة على الصلبة ، وذلك لان الصناعة الكيميائية عملية مستمرة والغازات سهلة الاستعمال والسيطرة عليها في المفاعلات الاوتوماتيكية حيث تنقل بانابيب مباشرة على عكس الصلبة التي تحتاج الى نقل خاص .

العوامل المؤثرة على كلفة الانتاج

كلفة الانتاج : هي الكلفة الفعلية من الخبير الى الطاقة والمفاعل والتسويق واخيرا البحث والتطوير .

اهم العوامل المؤثرة على كلفة الانتاج هي :

- 1- الطاقة المستخدمة انواعها ومصادرها وتكاليفها / نوع الطاقة يؤثر بشكل مباشر على كلفة الناتج النهائي ، فيجب ان نختار المصادر المتوفرة في المناطق القائمة عليها الصناعة او البلد المجاور شرط وجود علاقة سياسية جيدة وعقد لا يقل عن عشر سنوات ، من اهم الطاقات المستخدمة : النفط ، الغاز الطبيعي ، الفحم الحجري ، الطاقة النووية ، المياه الصاقطة ، حرارة باطن الارض ، الرياح ، الكتلة الحيوية .
- 2- الايدي العاملة في الصناعة / وترتبط بحالة الانظمة المستخدمة في الصناعة فالانظمة المتقطعة (الوجبية) تحتاج الى زيادة الايدي العاملة فتزداد كلفة الانتاج على عكس الانظمة المستمرة الالية .
- 3- المواد الاولية موقعها ومصادرها / اختيار المواد الاولية يكون حسب الكلفة وقلة مراحل التفاعل وكية الناتج ونوعيته ، ومدى فائدة النواتج العرضية المتكونة ، حيث يجب اختيار مواد اولية بارخص الاسعار وبمواصفات عالية لكي لا تؤثر على كلفة الانتاج والحالة الاقتصادية .



4- **كلفة البحث والتطوير /** وتصل نسبتها الى 10 % من كلفة الانتاج ويهتم المكلفين فيها بالامور الاتية:

- 1- تحويل حالة الندرة الى وفرة في المواد.
- 2- التعرف على النواتج العرضية والاستفادة منها.
- 3- التعرف على الملوثات وطرق الوقاية منها والاستفادة منها.
- 4- تحسين نوعية المنتج (شرط ليس على حساب الكمية) بل كما ونوعا .

5- **كلفة الدعاية والسلامة والتامين/** اختيار كادر اعلامي مناسب ويفضل من المشهورين (مطرب ، ممثل) اما وسائل الاعلان فهي المرئية والمسموعة والمقروءة . كما يجب توفير شروط سلامة للمعمل من الحرائق والكوارث او الانفجارات وغيرها اضافة الى التامين على حياة العمال والمنتسبين خاصة في المعامل الخطرة ، فكل هذه الامور هي كلفة اضافية على المادة المنتجة

6- **كلفة الخزن والنقل والاسكان /** وتشمل توفير وسائل نقل للبضائع وشحنها بواسطة سيارات او غيرها فضلا عن اماكن مناسبة لخرنها لحين تسويقها ، وايضا توفير سكن ملائم للعاملين والموظفين وكلها تعد كلفة اضافية على سعر المنتج النهائي .

وحدات العمليات الصناعية

ونقسم الى قسمين:

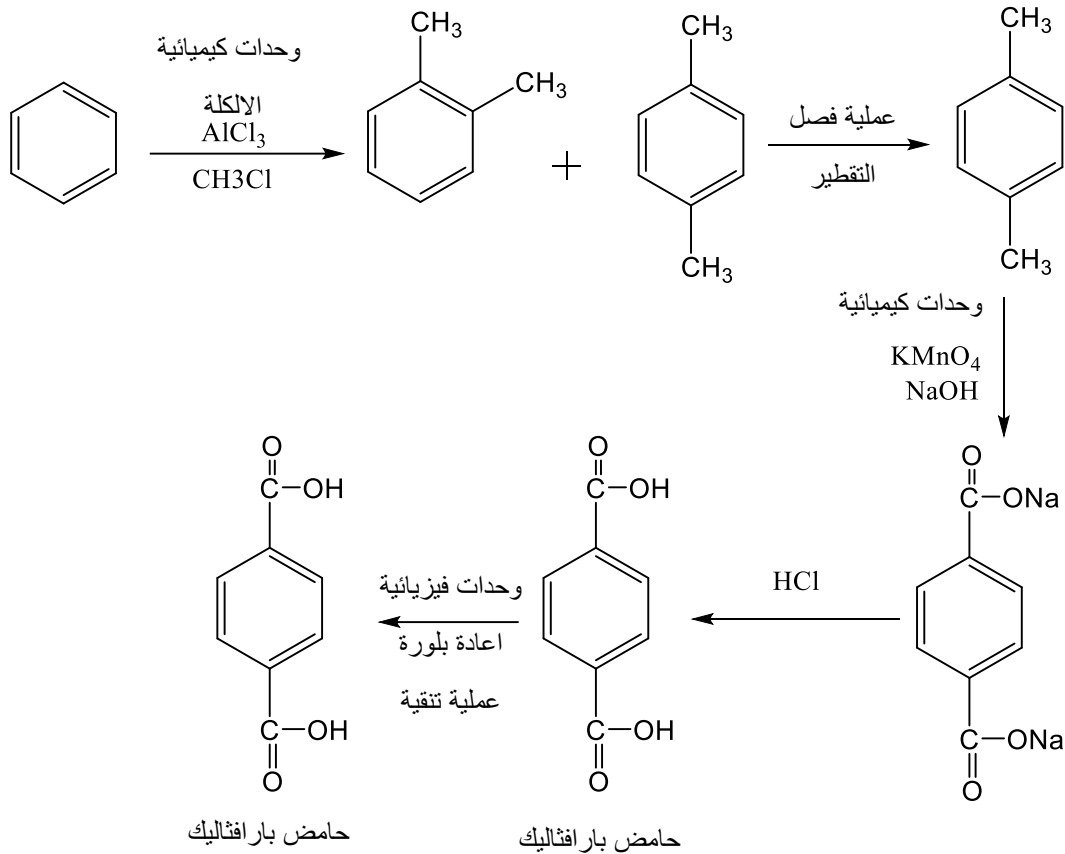
- 1- الوحدات الكيميائية
- 2- الوحدات الفيزيائية

الوحدات الكيميائية :

يقصد بها الوحدات التي يحصل فيها تغير في التركيب الكيميائي للمادة الاولى ، مثل الاكسدة ، الهلجنة ، النيترة ، الالكلة ، الخ

الوحدات الفيزيائية :

هي الوحدات التي لا يتم فيها تغير في التركيب الكيميائي للمواد الاولى مثل عمليات التقطير والفصل والتنقية والخ .



الوحدات الصناعية التجريبية (الوحدات الرائدة)

لغرض اقامة اي مشروع صناعي ونقله من المستوى المختبري الى الصناعي ، تقام هذه الوحدات لدراسة العوامل التي تساعد على انشاء المشروع . اي ان الوحدة الرائدة هي مرحلة انتقالية للتفاعل من الاسلوب المختبري الى الصناعي وهي عبارة عن مفاعل اصغر من المفاعل الاعتيادي يتم فيه انتاج المادة المطلوبة بشكل نهائي .

الاسلوب المختبري ← الوحدة الرائدة (النصف صناعية) ← الاسلوب الصناعي

الغرض الرئيسي من انشاء الوحدة الرائدة :

- 1- معرفة الظروف المثلى للتفاعلات (درجة الحرارة ، ضغط ، نسبة المواد الاولية) .
- 2- معرفة نقاط التاكل ونوع السبائك ومواد البناء اللازم استخدامها في التصميم .
- 3- معرفة كلفة الانتاج للمادة .
- 4- التعرف على الطاقة الانتاجية للمعمل وحاجة السوق والاسعار والسيطرة عليها .

الفصل الثاني

الاصباغ Dyes

الاصباغ :

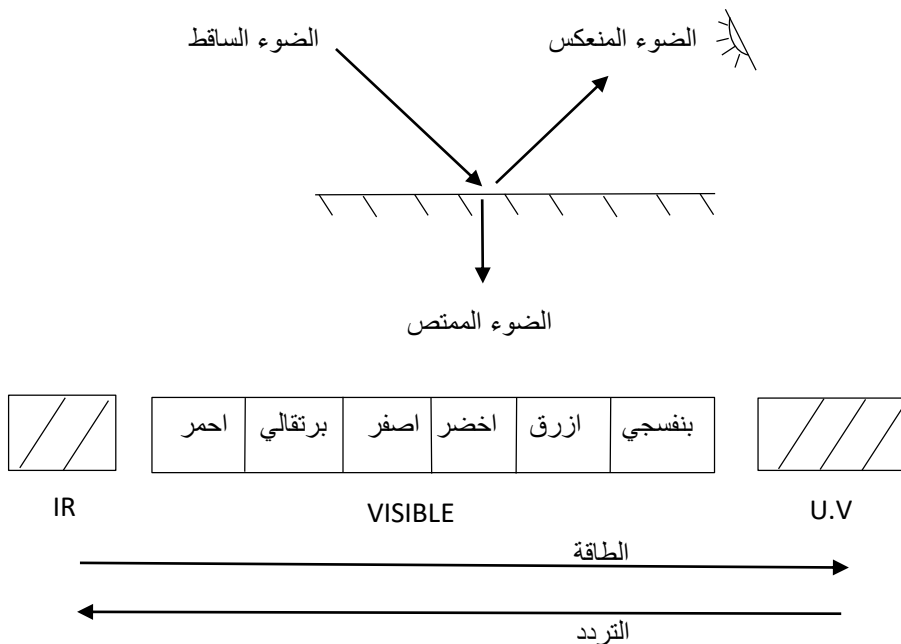
عبارة عن مواد كيميائية ملونه ذات الوان خاصة تستطيع ان ترتبط بالمواد المراد صباغتها (الياف،انسجة) بصورة مباشرة او غير مباشرة (باستخدام مثبتات) ، وبهذا تمنح الليف لون الصبغة نفسها بحيث لا تتأثر بالغسيل ، الضوء ، الاوكسجين والحوامض والقواعد.

عموما تستخدم الالاصباغ لتلوين الاقمشة والمنسوجات غير انها قد تستخدم أحيانا لتلوين مواد طبيعية وصناعية كالجلود والاشباب

عرف الانسان الالاصباغ واستخدمها منذ عصور قديمة وكان يحصل عليها من مصادر نباتية وحيوانية ، وتعد الصبغة الزرقاء المعروفة باسم النيلة Indigo من اقدم الالاصباغ وقد استعملها المصريون القدماء في تلوين ملابس الموميا ، ويتم الحصول عليها من فصيلة نباتية تدعى لأنديكوفيري Indigoferae .

في عام ١٨٥٦ استطاع الباحث وليم بيركن من تحضير اول صبغة صناعية وعلى نطاق تجاري وهي صبغة الموفين Mauvine عندما كان يحاول تحضير الكوينين من اكسدة الانيلين حيث لاحظ ترسب مادة بلون اسود واستطاع من هذا الراسب ان يفصل مركب بنفسجي بامكانه صبغ القمشة الصوفية والحريرية بلون زاهي يتفوق على الالاصباغ الطبيعية المعروفة .

العلاقة بين تركيب المادة ولونها / اللون : هو عبارة عن الطول الموجي للضوء الساقط على الجسم المرئي مطروح منه الطول الموجي للضوء الممتص ، أي ان اللون يعبر عن الطول الموجي للضوء المنعكس.



إذا امتص الجسم المرئي اللون البنفسجي يكون لونه اصفر، أما إذا امتص الضوء الأزرق فيكون لونه برتقالي وهكذا... (راجع جدول ١-٥ ص ١٥٤ كتاب الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي د. عمر موسى)

بصورة عامة ، يعد وجود المجاميع غير المشبعة في الجزيئة عاملاً أساسياً في ظهور اللون ، أي أن اللون أكثر شيوعاً في المركبات العضوية غير المشبعة في حين تكون المركبات العضوية المشبعة في الغالب عديمة اللون أو بيضاء ، كما أن المركبات الملونة تفقد لونها عند اختزالها .

لاحظ (وايت) أن وجود مجاميع وظيفية معينة في المركب تؤدي إلى جعله ملوناً وقد أطلق على هذه المجاميع بالمجاميع الكروموفورية Chromophores وتعني المجاميع الحاملة للون (المانحة للون) وهذه المجاميع تشمل :

١- مجموعة الازو -N=N-

٢- مجموعة النيترو -NO₂

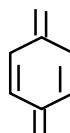
٣- مجموعة النترزو -NO

٤- مجموعة الكربونيل C=O

٥- مجموعة الثايوكاربونيل C=S

٦- مجموعة الاثينيل C=C

٧- مجموعة الكوينويد



حتى تكون المركبات صالحة للاستخدام كصبغ يجب أن تحتوي على واحدة أو أكثر من المجاميع الحاملة للون (الكروموفورية).

تختلف هذه المجاميع فيما بينها من حيث فعاليتها في اظهار أو تكوين اللون وعلى هذا الأساس هناك ثلاث أنواع من المجاميع الكروموفورية وهي :

١- كروموفورات قوية الشدة / تكفي مجموعه واحدة منها لاطهار اللون مثل N=N, NO₂, NO, الكوينويد .

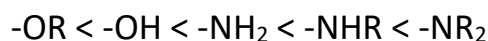
٢- كروموفورات متوسطة الشدة / وهي اقل شدة من الأولى وتحتاج الى وجود انظمه دايبينية (متعاقبة) مثل C=O, C=S .

٣- كروموفورات ضعيفة الشدة/ مثل C=C وتحتاج الى اكثر من مجموعة لاطهار اللون .

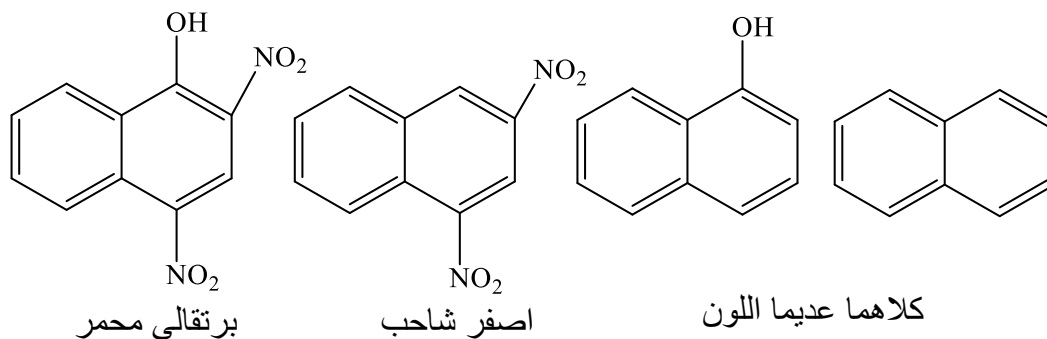
هذه المجاميع بالاطافة الى انها مسؤولة عن ظهور اللون فهي أيضاً مهمة جداً في تصنيف الاصباغ بالاعتماد على التركيب الكيميائي (نوع المجموعة الحاملة للون التي تحتويه الصبغة).

عادة تفتقر المجاميع الكروموفورية المانحة للون مع حلقة أو أكثر من الحلقات الاروماتية وتدعى المجموعة الحاملة للون والمقترنة مع حلقة اروماتية بالكروموجين.

أيضا لاحظ العالم نفسه (وايت) ان وجود مجاميع معينة على حلقة البنزين الحاملة للمجموعة الكروموفورية يؤدي الى زيادة شدة اللون الذي تحمله المجموعة الكروموفورية وقد سمي هذه المجاميع المساعدة بالمجاميع الاوكسوكرومية Ouxochromes ، وتعني مقويات اللون وهي مجاميع دافعه للالكترونات ويمكن ترتيبها حسب شدة تأثيرها :



مثال /



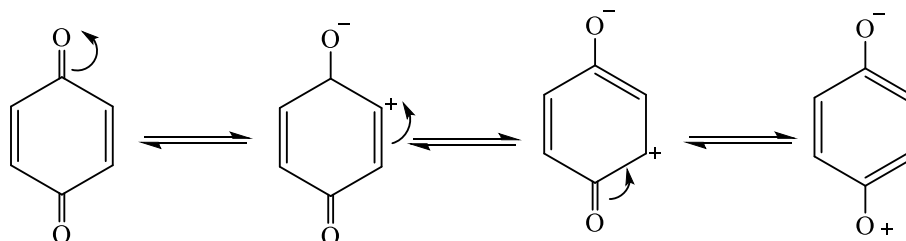
وظائف او مهام المجاميع الاوكسوكرومية:

- ١- زيادة شدة اللون.
 - ٢- تزيد من قدرة الصبغة على الارتباط او الاتصال مع المواد المراد صباغتها (تمنح الصبغة صفات حامضية او قاعدية).
- وهناك مجاميع أخرى تساعد على ارتباط الصبغة بالنسيج او الليف وتسمى مجاميع الارتباط وتشمل :
- $-SO_3H$ ، $-COOH$ وهذه المجاميع تزيد من الذوبانية في المحلول المائي وبالتالي تزيد من سرعه التفاعل والارتباط مع الليف.

العوامل التي تزيد من شدة اللون :

- ١- زيادة عدد المجاميع الكروموفورية
- ٢- زيادة عدد المجاميع الاوكسوكرومية
- ٣- زيادة الوزن الجزيئي للصبغة بزيادة المجاميع الاوكسوكرومية وعدد الحلقات العطرية مما يجعلها اكثر ثبات في الارتباط بالليف .
- ٤- زيادة عدد المجاميع غير المشبعة ، كلما زادت المجاميع الغير مشبعة في الحلقة الاروماتية كلما زادت شدة اللون لان يزداد الريزونانس او التعاقب في الجزيئة
- ٥- وجود مجاميع مانحة للون على شكل تراكيب كوينونويدية (Quinoniod struct.)

حيث هناك مركبات تكون تراكيب كوينونويدية وكلما زاد عدد هذه التركيب كلما زادت شدة اللون:

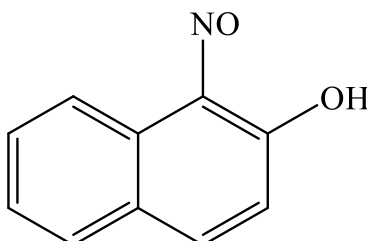


P-quinone

تسمية الاصباغ :

يتم تسمية الاصباغ اما باتباع نظام التسمية العالمي الخاص بالمركبات العضوية المختلفة الايوباك (IUPAC) ، او عند طريق الاعتماد على نظام (C.I) Colour Index ، حيث ان لكل مادة ملونة اسم خاص يعتمد على تصنيفه من ناحية الاستعمال (طريقة الصباغة)، ولونه وتسلسل رقمه في كتاب دليل اللون .

مثال/



1-nitroso-2-hydroxy naphthalen

التسمية بنظام (IUPAC)

هذه الصبغة هي من اصباغ النتروزو حسب التصنيف الكيميائي وهي من الاصباغ المثبتة حسب التصنيف الصناعي (طريقة الاستعمال) وتسميتها بنظام C.I يكون كما يلي :



امثلة اخرى /

C.I Vat blue 1

C.I Acid Red 1

ان دليل اللون Colour Index (CI) هو سلسلة منشورات تصدر عن جمعية الصباغين والملونين البريطانية (Society of Dyes and Colourists) واتحاد كيميائيين الانسجة والملونين الامريكية (Chemists and colourists american acsociat.of textile) ويعتمد عليها عالميا في التصنيف حسب ال C.I

ايضا هناك لبعض مركبات الاصباغ المعقدة التركيب اسماء تجارية خاصة تستعمل لسهولة التداول .

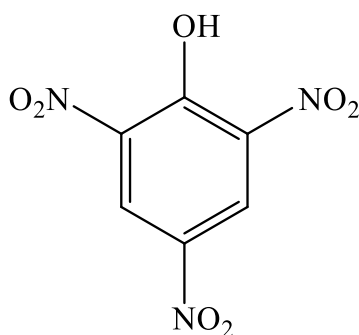
تصنيف الاصباغ :

يستخدم في الوقت الحاضر نظامان لتصنيف الاصباغ احدهما كيميائي والاخر صناعي .

اولاً: التصنيف الكيميائي: ويعتمد على نوع المجموعه الكروموفورية المانحه للون الموجودة في تركيب الصبغه وتشمل :

١- اصباغ النيترو Nitro Dyes

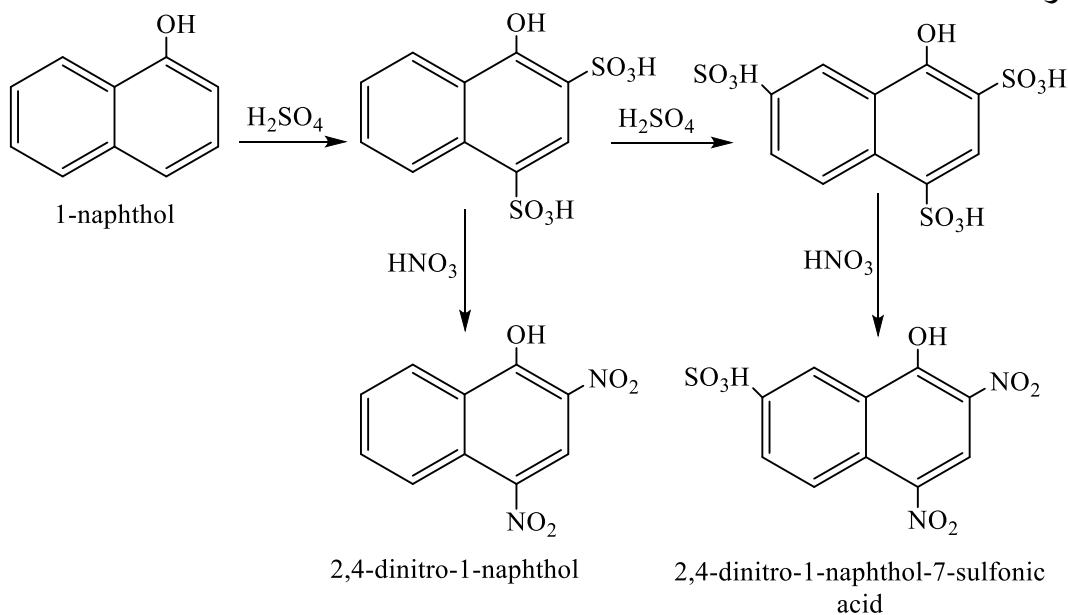
ايسر امثلة هذه العائلة من الاصباغ هو حامض البكريك



picric acid

بامكان هذه الصبغة الارتباط بالالياف البروتينية كالصوف والحرير ولها لون اصفر وبسبب قلة ثبات هذه الصبغة وكلفة انتاجها العالية فلم تنتج على النطاق التجاري .

تعد صبغة المارتينوس الصفراء Martius yellow وصبغة النفثول الصفراء Naphthol yellow من اهم اصباغ هذا الصنف وتمتاز املاح هذه الاصباغ بشدة لونها ، وتحضر هاتان الصبغتان من سلفنة ثم نيترة الفا – نفثول :



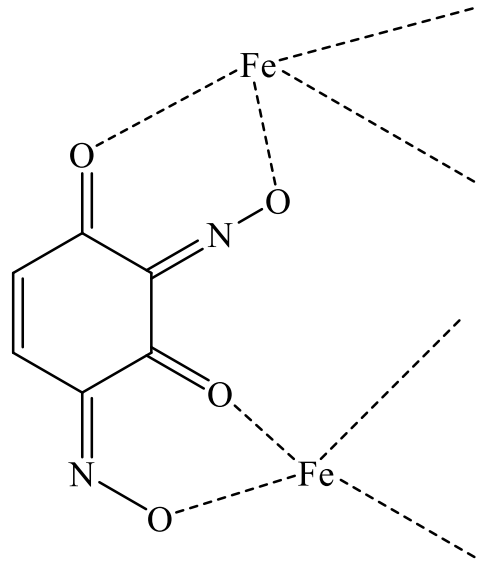
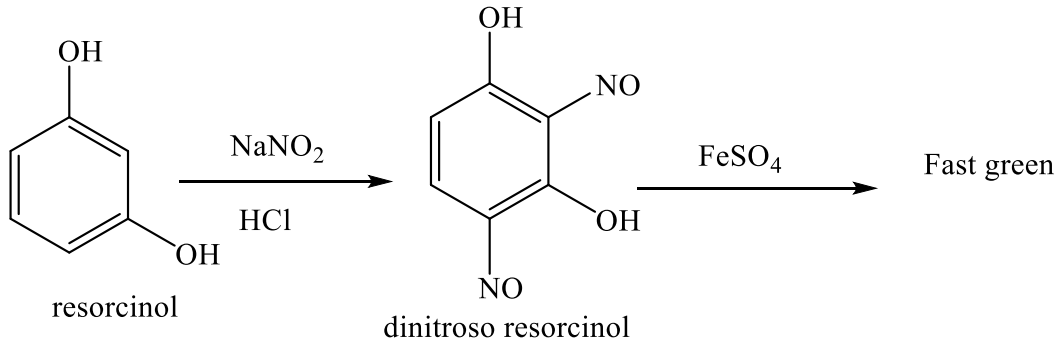
Martius yellow

Naphthol yellow

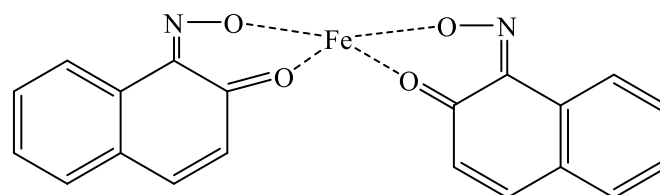
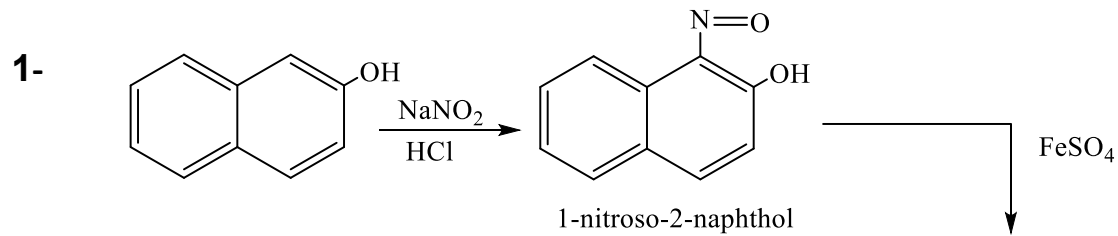
٢- اصباغ النيتروزو Nitroso dyes

تحتوي على مجموعة (N=O) ولهذه الفئة من الاصباغ الامكانية على التفاعل مع الفلزات وتكوين مركبات ملونة غير ذائبة تدعى LAKES ولهذا تستخدم البعض منها كواشف عن الفلزات في التحليلات النوعية . تمتاز هذه الاصباغ بالثبات الجيد تجاه الضوء والغسيل والوانها الزاهية .

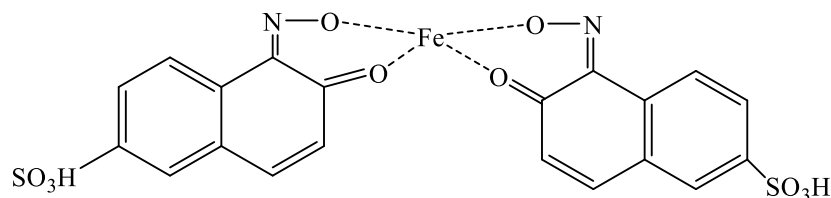
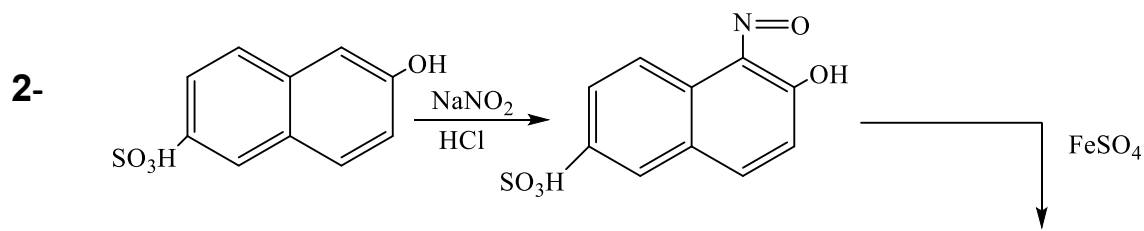
احد انواع هذه الاصباغ هي صبغة Fast green ، حيث يكون الحديد مع ثنائي نيترو ريسورسينول صبغة خضراء ثابتة تدعى Fast green وتحضر من تفاعل الريسورسينول مع حامض النتروزو ثم مع كبريتات الحديدوز وكما يلي :



من اصباغ النتروزو المهمة هي صبغة Fast print green ومشتقاتها الحاوية على مجموعة حامض السلفونيك في موقع ٦ وتسمى وتحضر من تفاعل الفا - نفتول مع حامض النتروزو أولا ثم كبريتات الحديدوز .



Fast print green



Naphthol green B

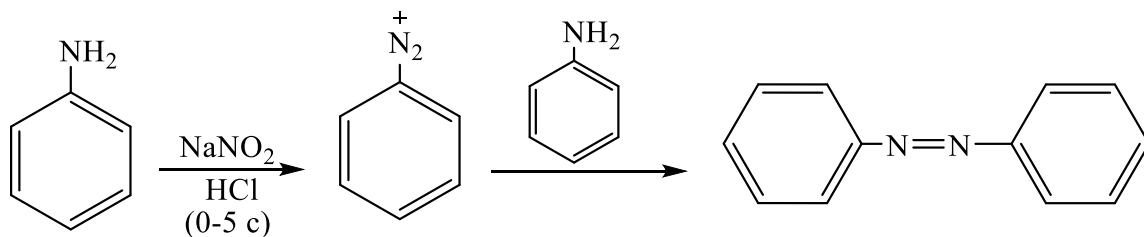
٣- اصباغ الازو Azo dyes

تمتاز بحتوائها على المجموعة الكروموفورية (N=N) وتشكل اكثر من نصف الاصباغ المستعملة في الوقت الحاضر.

عند تفاعل الامينات الاروماتية مع نترت الصوديوم وبوجود حامض معدني وعند درجة الصفر المئوي تتكون مركبات تدعى املاح الدايزونيوم ، وهذه الأخيرة تتفاعل مع فينول او امين اروماتي فيؤدي الى تكوين اصباغ الازو ، ويدعى التفاعل بين ملح الدايزونيوم والفينول او الأمين الاروماتي بالتزاوج (Coupling) او الاقتران . أي ان تفاعلات انتاج اصباغ الازو تدعى بتفاعلات (الازوتة – والاقتران).

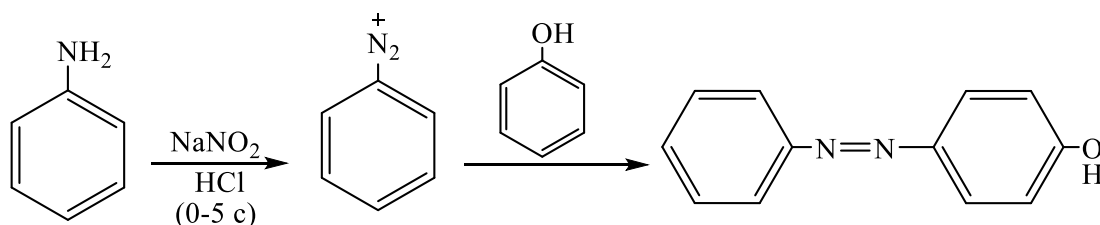
امين اروماتي ← تفاعل ازوتة ← ملح دايزونيوم ← تفاعل اقتران ← صبغة الازو

مثال/



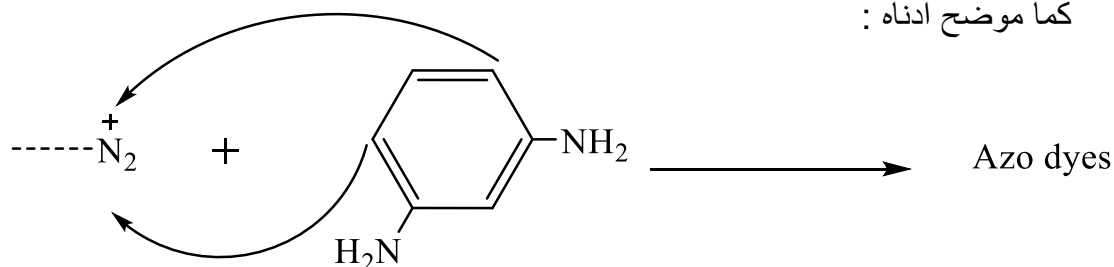
القوانين التي تنظم تكوين مركبات الازو

١- اذا كان التزاوج بين فينولات او امينات مع ملح الدايزونيوم فان مجموعة الازو تدخل في موقع (O,P) نسبنا الى مجموعه الأمين او الهيدروكسيل ، واذا كان احدهما مشغول فيحصل التعويض على الآخر .

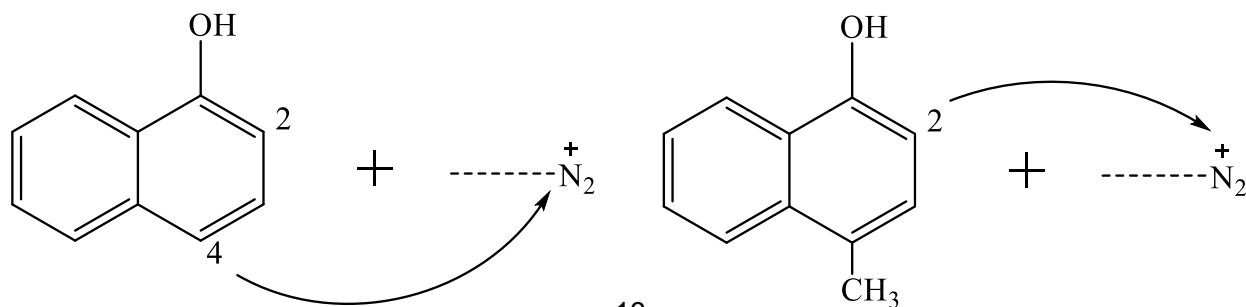


اذا كان موقع P مشغول سوف يكون التعويض على O . واذا كان مشغول أيضا فلا يحدث تفاعل او يحصل باستبدال المجموعه التي تقع في موقع بارا .

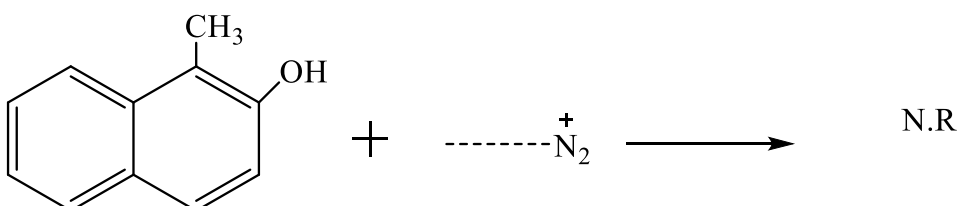
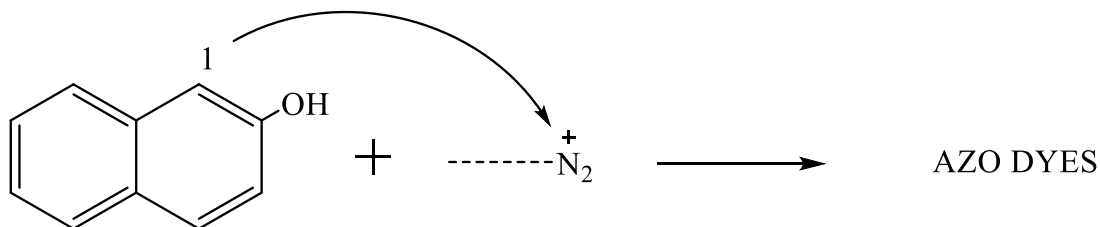
٢- اذا كان التفاعل لمركبات ثنائية الأمين او الهيدروكسيل مع ملح الدايزونيوم فان التوجيه سوف يكون كما موضح ادناه :



٣- اذا كان لدينا مجموعة (OH) او (NH2) في موقع ١ في النفتالين فان مجموعه الازو تدخل في موقع ٤ اما اذا كان مشغول فيحصل الاستبدال في موقع ٢ :



٤- اذا كان (OH) او (NH₂) في الموقع ٢ في النفثالين فان مجموعة اتلازو تدخل في موقع ١ وفي حالة كان هذا الموقع مشغولا فلايحصل تفاعل :



تصنيف اصباغ الازو

مركبات الازو قد تحتوي على حلقة او حلقتين او ثلاث حلقات ، وهذه الحلقات المعوضة بمجاميع مختلفة مثل SO₃H , COOH, NH₂ , OH

- مجاميع السلفونيل والكاربوكسيل تعد مجاميع ارتباط (تساعد في ذوبان الصبغة وكذلك الارتباط).
- مجاميع الامين والهيدروكسيل هي مجاميع اوكسوكرومية .

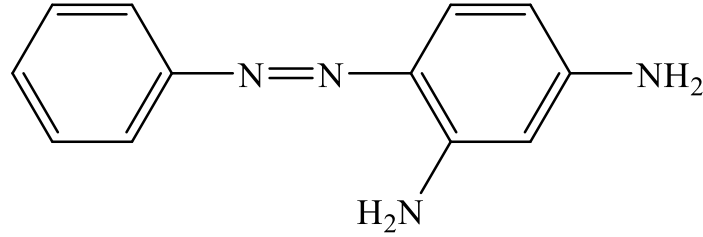
تصنف اصباغ الازو اما حسب عدد مجاميع الازو (أحادية الازو Mono - azo) (ثنائية الازو di- azo) (وثلاثية الازو tri- azo) ، او قد تصنف حسب طبيعة المجاميع الاوكسوكرومية الموجودة في الصبغة الى اصباغ حامضية اذا احتوت على مجاميع حامضية مثل (OH, COOH , SO₃H) ، والى اصباغ قاعدية اذا احتوت على مجاميع قاعدية مثل (NH₂ , NHR , NR₂) وفي حالة احتواء الصبغة على كلا النوعين من المجاميع فيعتمد تصنيفها على عدد وقوة هذه المجاميع .

كما يمكن تصنيفها حسب طريقة الاستعمال الى اصباغ مباشرة واصباغ مثبتة واصباغ مظهرة .

١- اصباغ الازو القاعدية Basic azo dyes

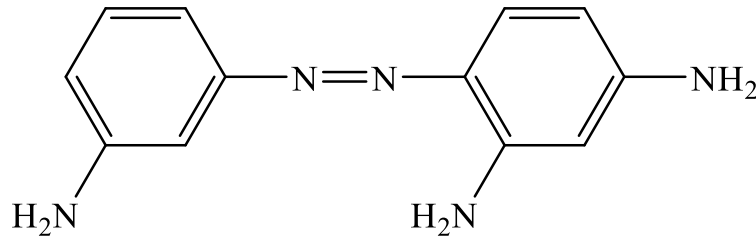
تحتوي على مجاميع اوكسوكرومية التالية NH₂ , NHR , NR₂ ومن امثلتها :

صبغة كريسويدين Chrysoidine



تستخدم لصبغ الصوف والحرير مباشرة ولصبغ القطن باستخدام التنين Tannine مثبتا .

صبغة بسمارك براون Bismark brown

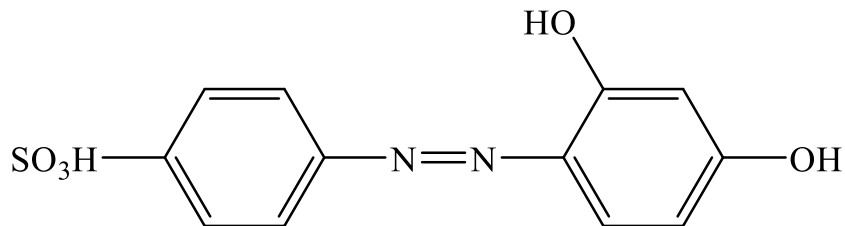


تستخدم لصبغ الجلود مباشرة وصبغ القطن باستخدام التنين مثبتا.

٢- اصباغ الازو الحامضية Acidic azo dyes

وهي اكثر عدد من الاصباغ القاعدية وتحتوي على واحدة او اكثر من المجاميع الحامضية مثل الكربوكسيل والسلفونيل ، ومن امثلتها :

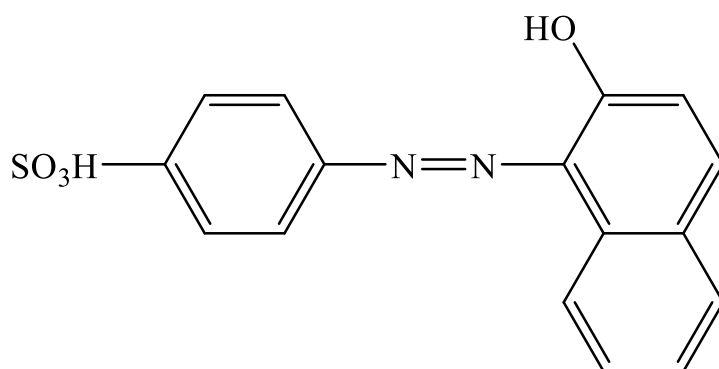
صبغة الريسورسين الصفراء Resoacin yellow



2,4-dihydroxy azo benzene-4-Sulphonic acid

تستخدم لصبغ الصوف والحرير مباشرة وبلون اصفر ذهبي.

صبغة بيتا نفتول البرتقالي B-Naphthol orange



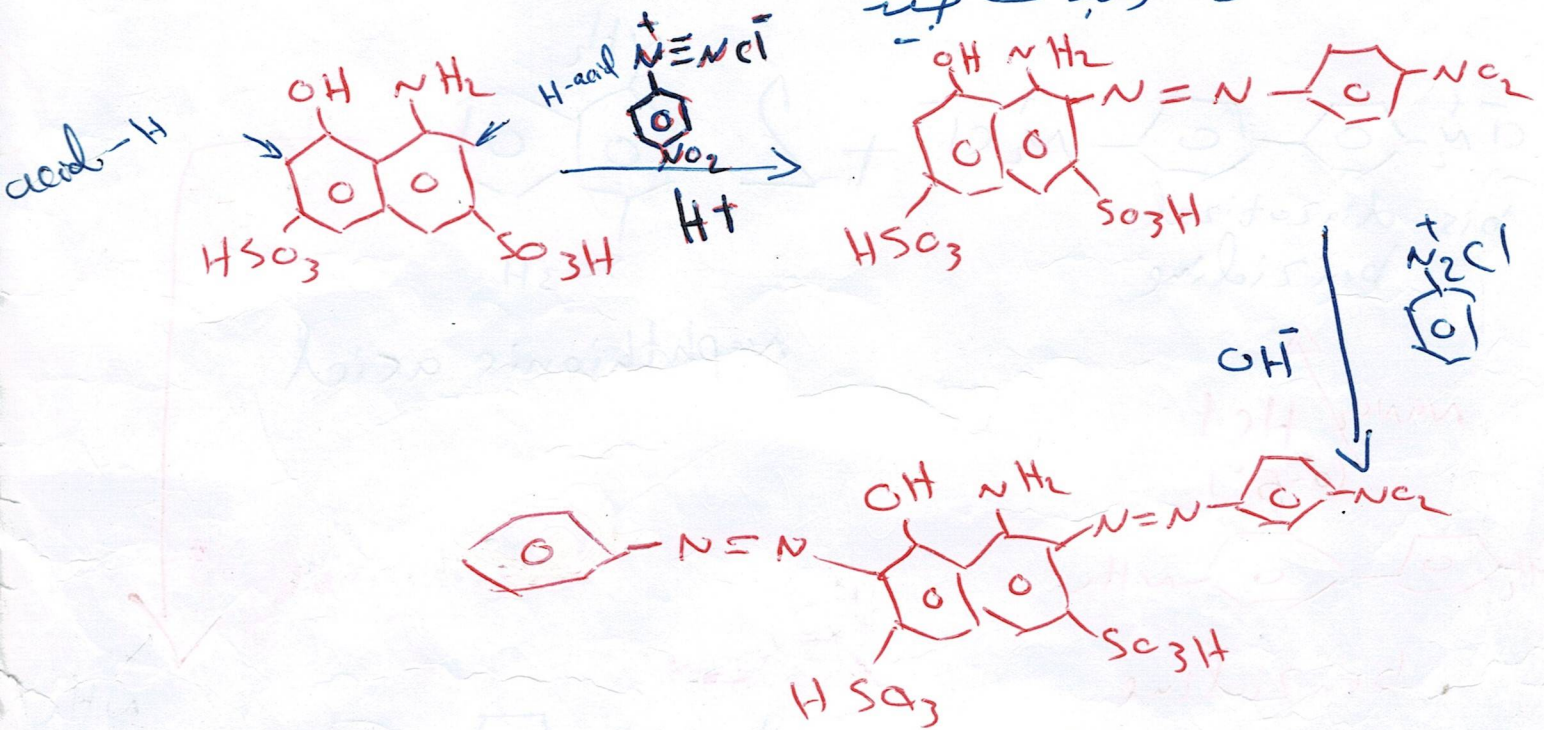
B-Naphthol orange

1-(sulphenyl azo) -2- naphthol

صبغة 68 naphthol blue black

تُحضَّر من تفاعل (H-acid) أودا مع ملح دايثرونيوم لـ 4-نيترو-
 الأنيلين في حمض حامض و ثانياً مع ملح دايثرونيوم للأزولين في حمض
 قاعدية . وقد من المهم الصبغة الصفوف الكاملة وهي ذات

لون اود وثبات صبغة

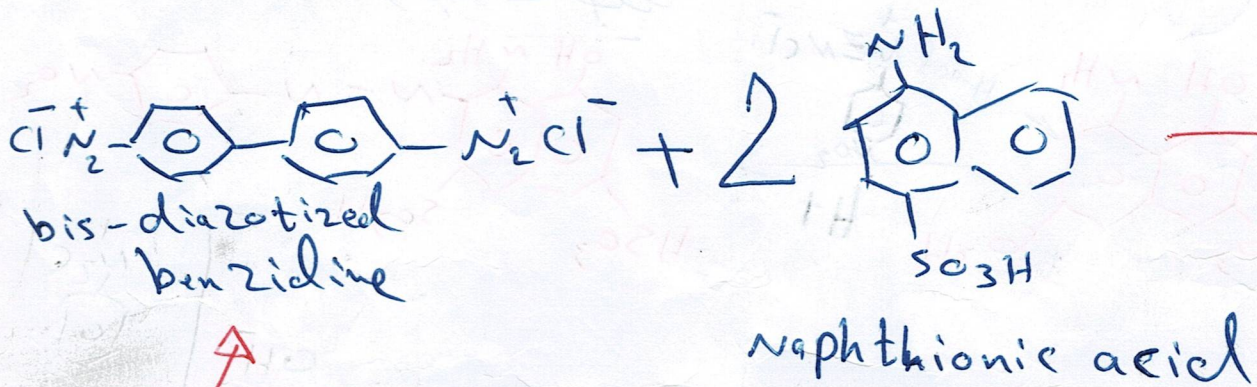


جـ - الصبغة الأزوالمباشرة Direct azo dyes

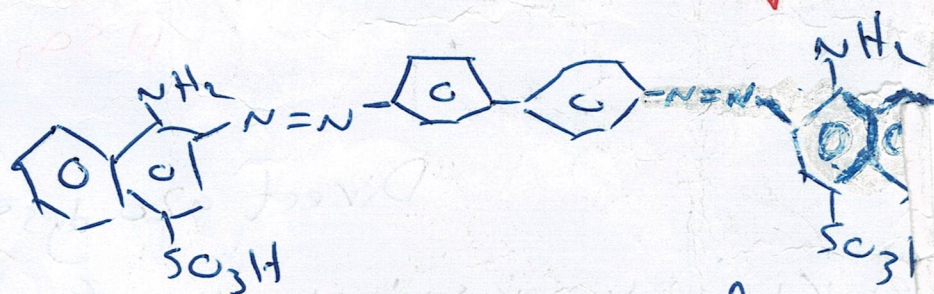
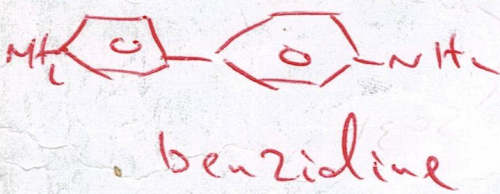
الصبغة الأزوالمباشرة هي التي لا تحتاج لصبغ الأليان الفينيه لإنتاج
 مثبت ويظهر صبغة Congo Red كصبغة حمراء من الصبغة
 الأزو لصبغ الأليان الفينيه (الليلازيم) من دون استخدام
 مثبت وقد حلت بالاصباغة المباشرة وتمثل بحجم كبير من الصبغة
 الأزو

صبغة Congo Red

تُحضر صبغة الكونغو الحمراء (bis-diazotized benzdine) مع هيدروكسيد الصوديوم في محلول نيتروبنيل كبريتات.



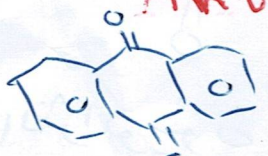
$\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$
(0-5°C)



Congo Red

هذه الصبغة ذات لون أزرق يتحول إلى الأحمر بأملاح الكوبالت الهيدروكسيدية. وبسبب تفاعلها مع مختلف المواد الملونة، وبسبب اختلافها في اللون، تستخدم هذه الصبغة كـ مؤشر للكواشف المعدنية.

أصبغة الكينثرانثرون Anthraquinone dyes



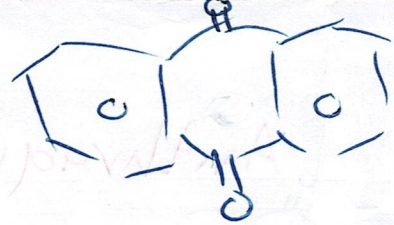
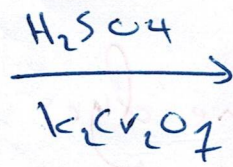
وهي أصبغة مشتقة من الكينثرانثرون ، وابتدأ ما يتخلل هذه الحجرة
 من الأصباغ هي صبغة الأليزارين ، وهي صبغة ذات لون أصفر شاحب
 ولا تمتلك القابلية من الارتباط بالأسجى ولكنها تتربخ مع الأسجى
 باستخدام طليقات فلزية لتثبيت هذه الأصباغ مع الألياف وتمنعها
 اللون - أصبه ويحدد لون الصبغة مع نوع الفلز المستخدم ، ويمكن
 الحصول من أصباغ مختلفة الألوان باستعمال فلزات مختلفة .

بنفسجي مائل للأزرق	Hg^{+2}, Fe^{+2}	turkey Reel	Al^{+3}
أصفر مائل للأبيض	Fe^{+3}	Reel أحمري	Sn^{+2}
بنفسجي		الرجائي عسري	$Pb^{+2}, Ba^{+2}, Ca^{+2}$
بنفسجي مائل للأبيض			Mg^{+2}, Sn^{+4}
			Cr^{+3}

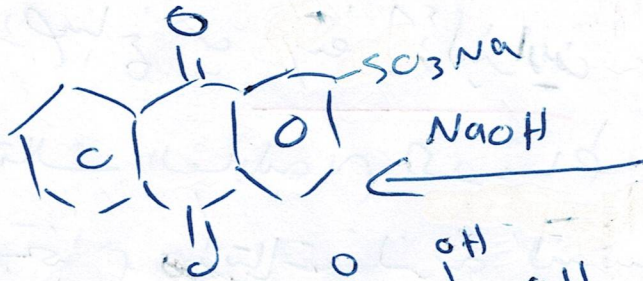
أي أن فائده ارتباط الفلز مع صبغة الكينثرانثرون هي لتثبيت
 الصبغة مع الألياف و الحصول من الألوان مختلفة بتغير نوع الفلز
 المستخدم لتثبيت .
 تعتبر صبغة الأليزارين من الأنثرايين وكما في المعادلات
 أدناه :



انثرا سين

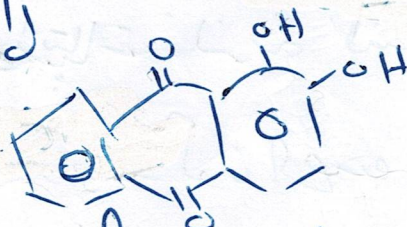


انثرا كوينون

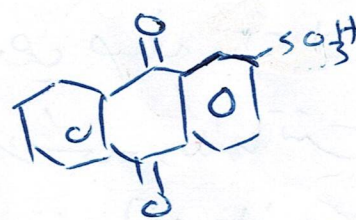


NaOH

NaOH
NaClO₃

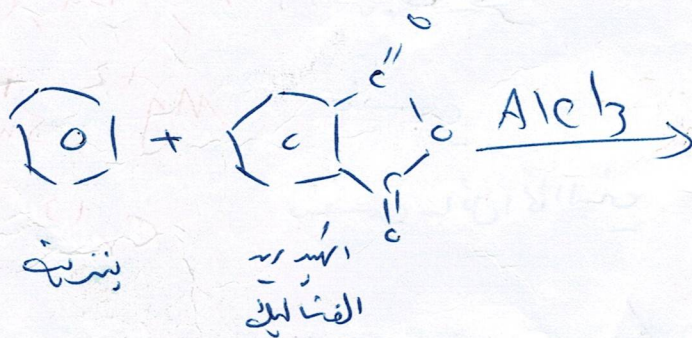


1,2-Di hydroxy anthraquinone
صبغة الاليزارين



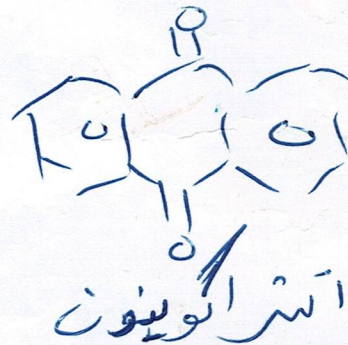
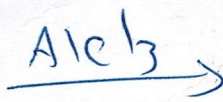
H₂SO₄ SO₃

كيف يتم الحصول على الانثرا كوينون بطريقة تجارية ؟

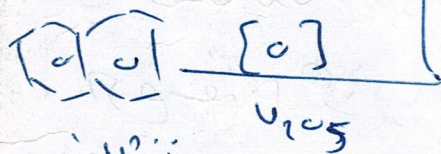


بنزين

المسود
الفسفاليك



انثرا كوينون



فسفاليك

(انثرون)

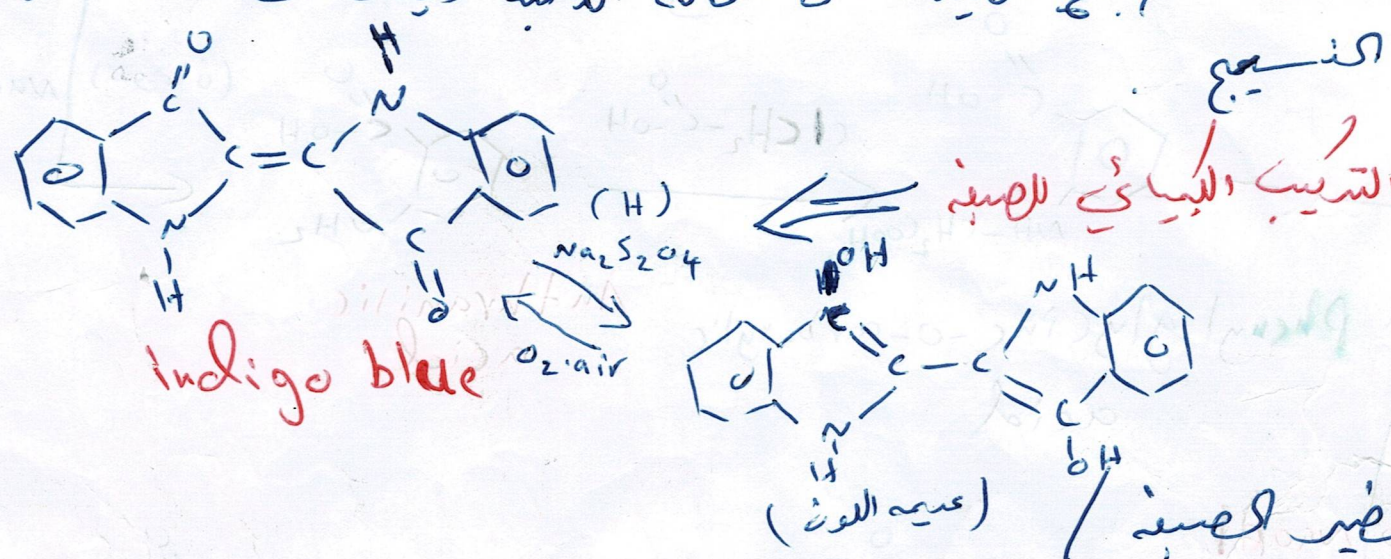
C.I Vat Blue 1

من أهم الأصباغ الكرسية

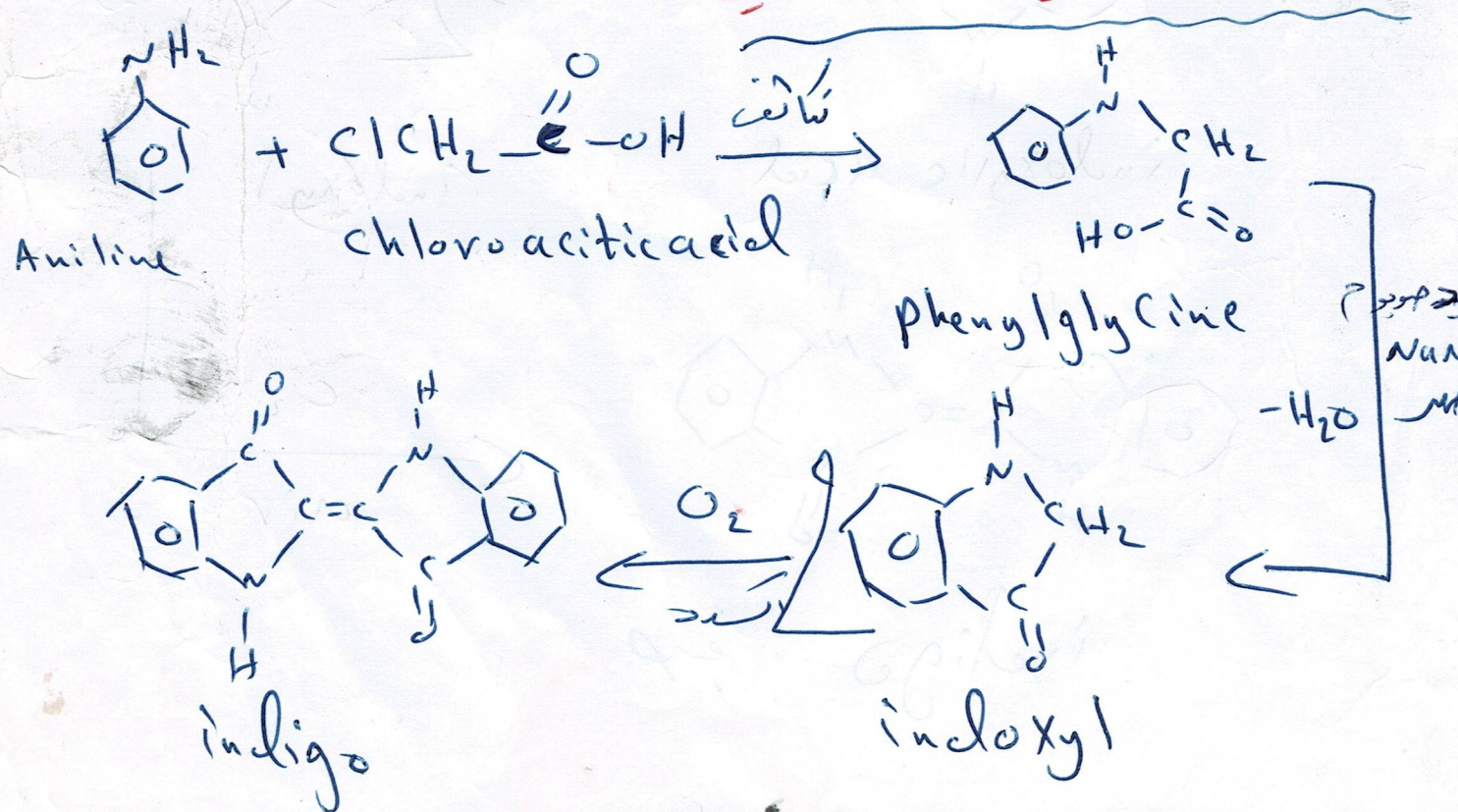
وتسمى مشتقات الأنديلو Indigo و الثايو انديلو Thioindigo

والدليل صبغة كرسية أصلاً ومشتقة أيضاً، ومنه جداً "نظراً" إلى أنها
تتعدى الألوان، فتعمل لصبغة الأرجواني (البنفسج)
والكرم والصفوف بوضوحها، أرجو برودتية.

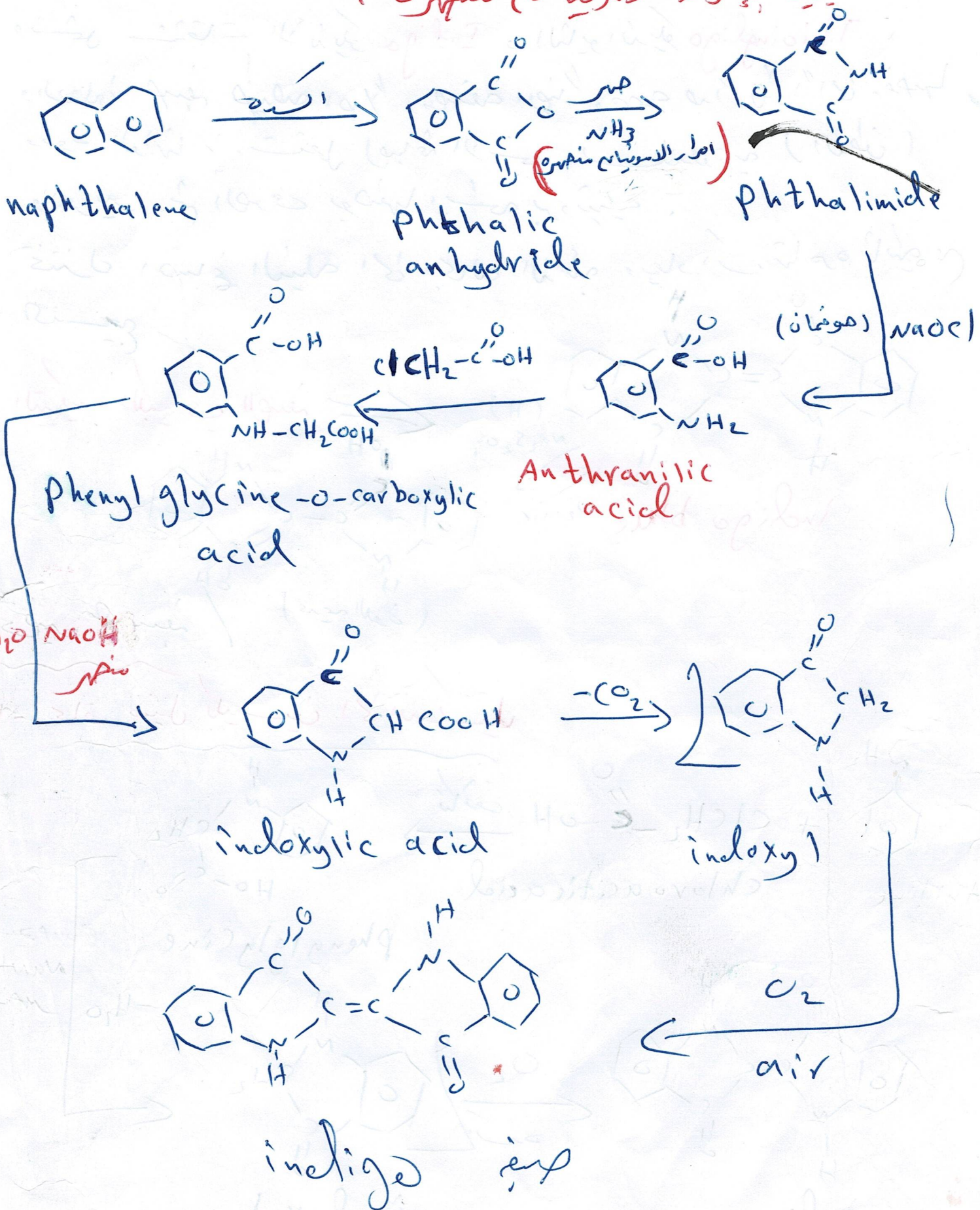
تحتل صبغة النيل إلى أكله الدائمة ويعد كرسية من
الجميع



تحلل فليل كرسية إلى انديلو

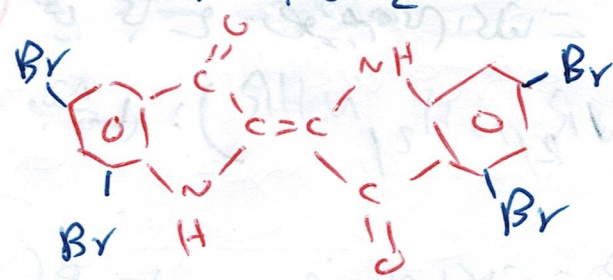


ب- أكسدة النفثالين بوجود الزئبق الى الامينيد النفثالين الذي يحول الى
 فثاليميد باسراء الامونيا في منظره .



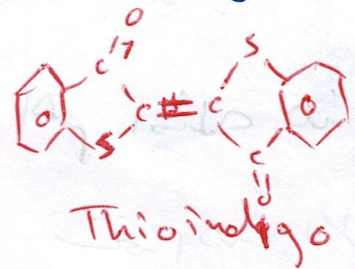
هناك بعض التحويلات التي تجري مع تركيب الصبغة وتُعد:

(1) استبدال C أو Br في الكلة لتصبح الصبغة نباتات الماء



(2) استبدال حلقتين بدل حلقة واحدة وبذلك يفهم اللون اغيرى

(3) استبدال محوري NH في الاندول بالبريت للحصول الصبغة الثايواندول
وهنا سدى اللون من البرتقالي الى اللون الاحمر والبنى

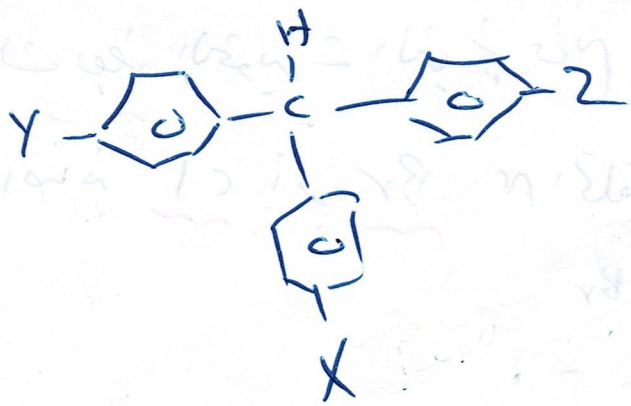


الصبغة ثلاثي فنييل ميثان
Tri phenyl methane dyes

هذه الاصباغة تحتوي على ثلاث مجاميع ل حلقات ارماتيه (مربيه
مركزيه ميثان ، وتحتوي هذه الكلة مع في تعويض محوسب
او اكثر من الامين او الكيدوسيل كما للوضع بارا باليه لدره
كاسون الميثان ،

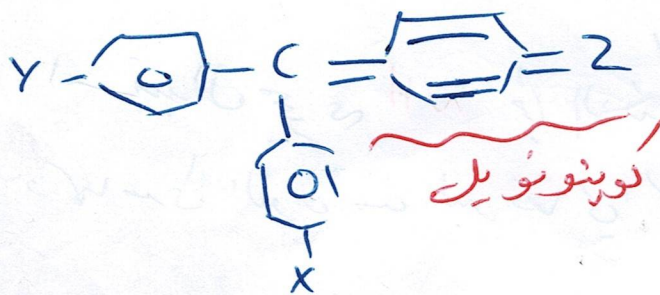
تحتوي هذه العائلة من الاصباغة على تركيب كوينترويديه ، هذه التركيب
هي المسؤولة عن ظهور اللون (تمثل محوريه موضوعيه) في الصبغة

لتحضير العام لهذه الاصباغ



(Y, Z) هي مجاميع موصوفة م اكلفا في الامثلة (OR, OH, NH₂, NHR, NR₂)

يجب ان تتحول واحدة من الكلفا في الا كورثونويل حتى تمنح الصبغة اللون الخاص بها .



تستخدم هذه الاصباغ لصبغة المنسوجات الصوفية والحريريه مباشرة

والمنسوجات القطنيه باستخدام المبيبات دعاء بالوان براقه
وللها تفتت للنبات العالي تجاه تأثير السيل والصابون والصور
ولذلك بان استعمالها في صبغ الدسجه محدود واستعمالها الرئيسي
في تلوين الورق

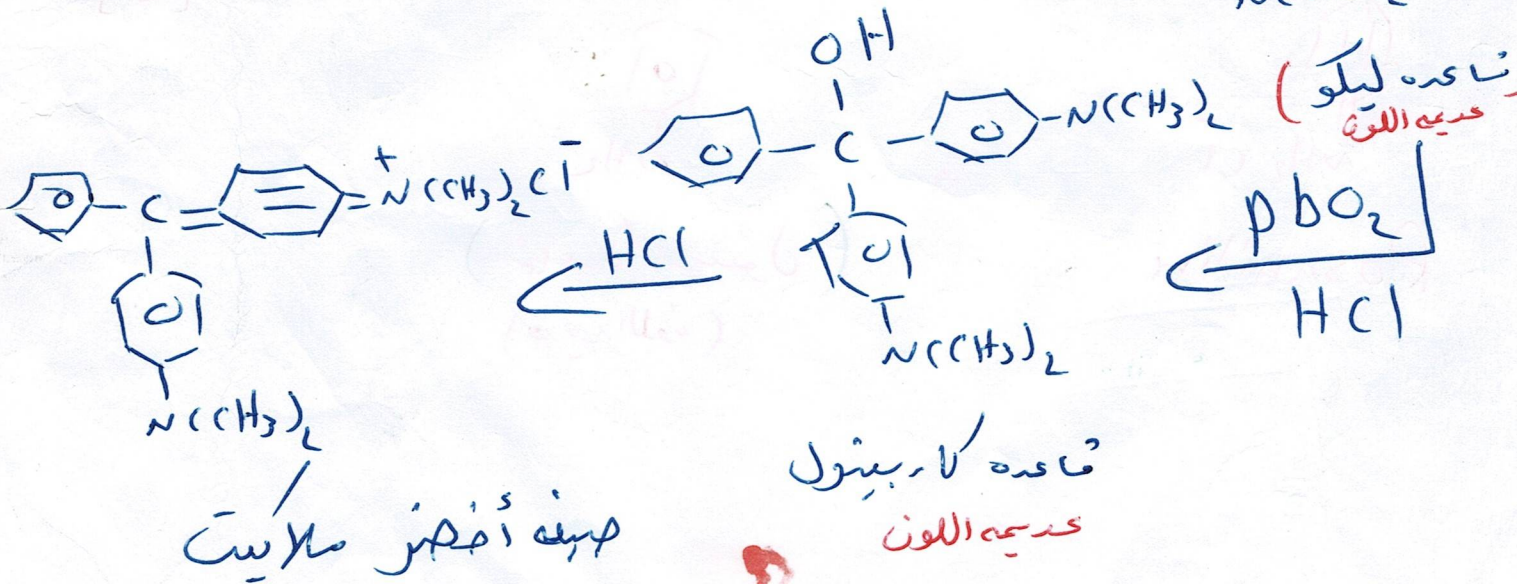
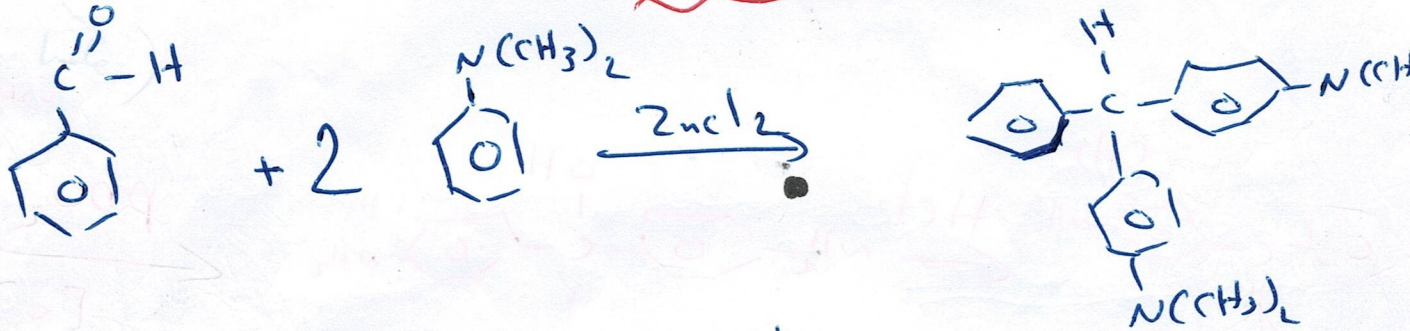
في تلوين الورق

من أهم أمثلة هذه، الأمثلة من الأصباغ :-

صبغة أخضر ملاييت Malachit green Dye

تصنف هذه الصبغة من أمثلة الأصباغ ثلاثي ضلبيات، تستخدم في صبغة الأنسجة الهوائية والحريرية مباشرة وذلك لجميع النسوجات القطنية، إقوام الملبقات، زخارف بلونها البراق، ولأنها تفقد للبيات الجيد فـ لا يتم استخدامها، تستخدم في التعقيم لقتل الفطريات حيث تستخدم لمعالجة الأنسجة البيضاء المصبوبة بالفطريات.

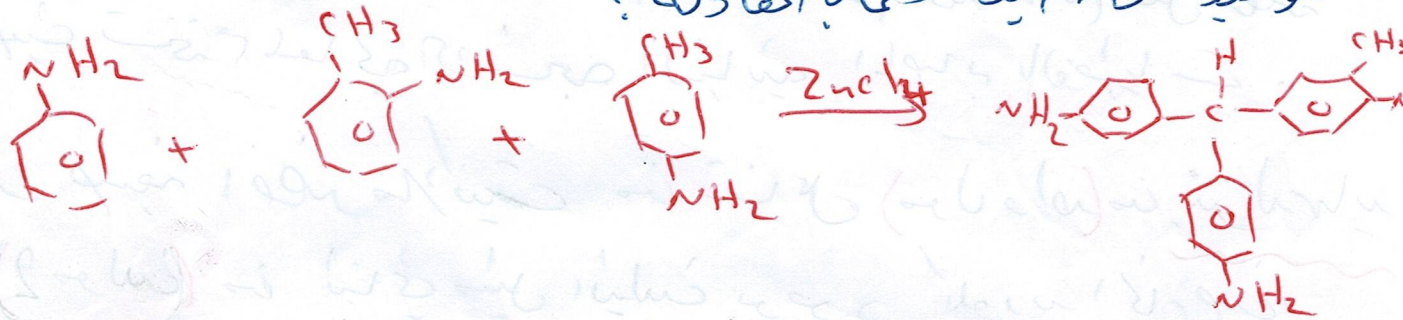
تخضر صبغة أخضر ملاييت من تفاعل (مول واحد) من نيتز لدهايد مع (2 مول) من ثنائي ضليل إيثيليت بوجود كلوريد النحاس حيث



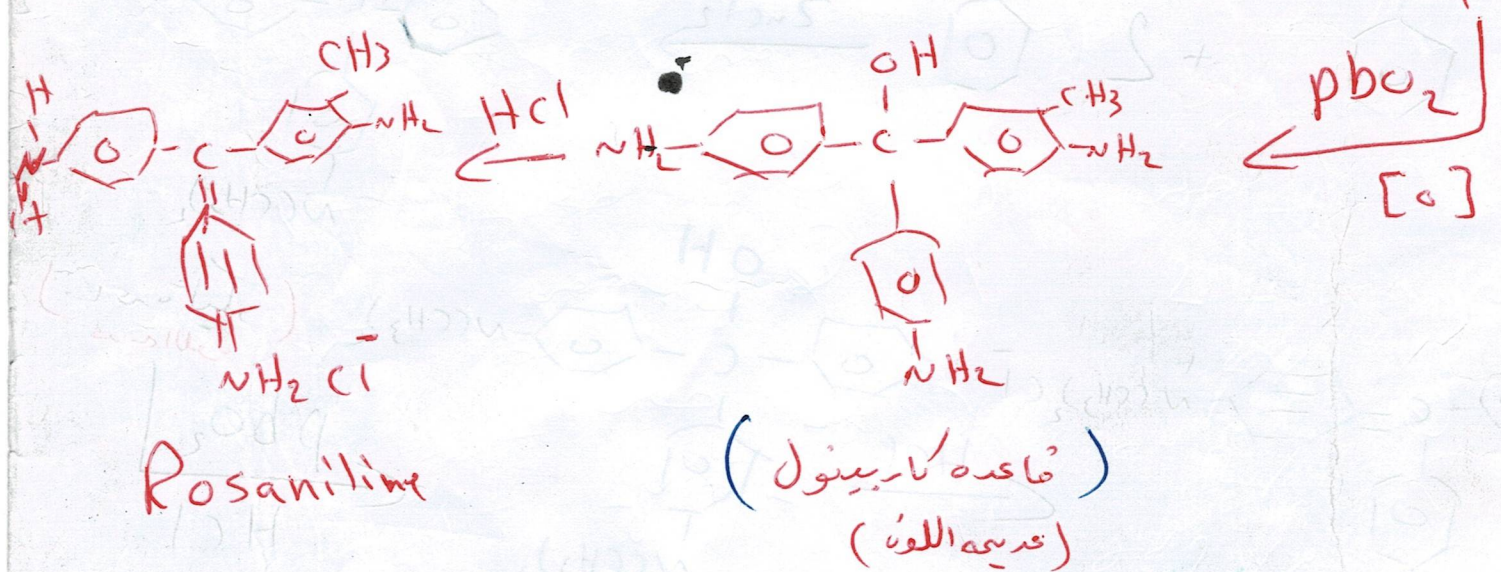
Rosaniline

صبغة روزانيلين

وهي أيضاً أحد أنواع الصبغات الثلاثي قاعيد صيغتها ، وهي
 عبارة عن بلورات تظهر في الماء وتكون محلولها الحمضي نامق ~~م~~
 يحتوي بأحمر - غامق 50 ، وهذا المحلول القديم اللون يعرف
 بـ كاشف شيف الذي يستخدم للكشف عن الألدهيدات والكيتونات .
 تحضيرها تفصل بار توليد و اورثو توليد و اليلين بوجود
 كلوريد النحاس صين وميكا كعادته :



مادة ليمكو
 عديمة اللون

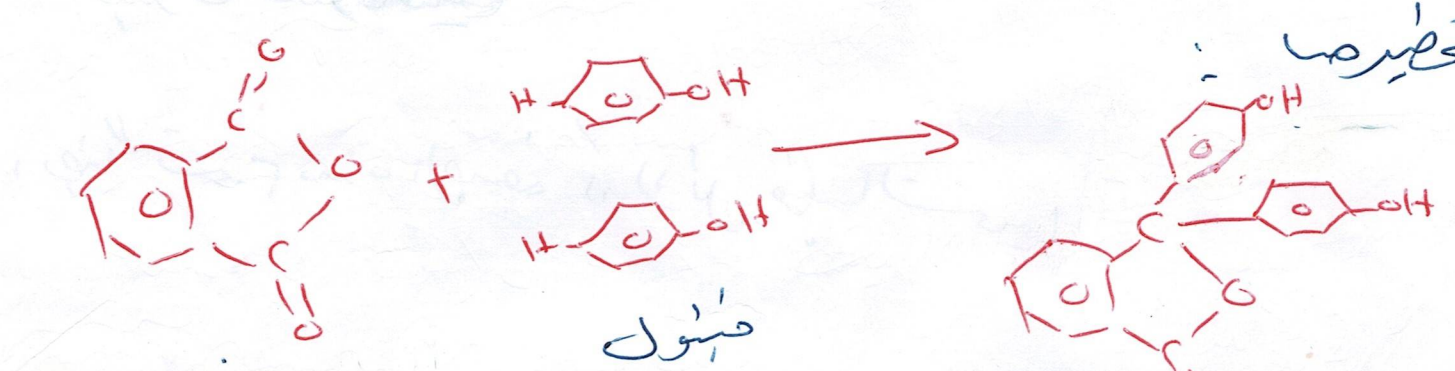


✓

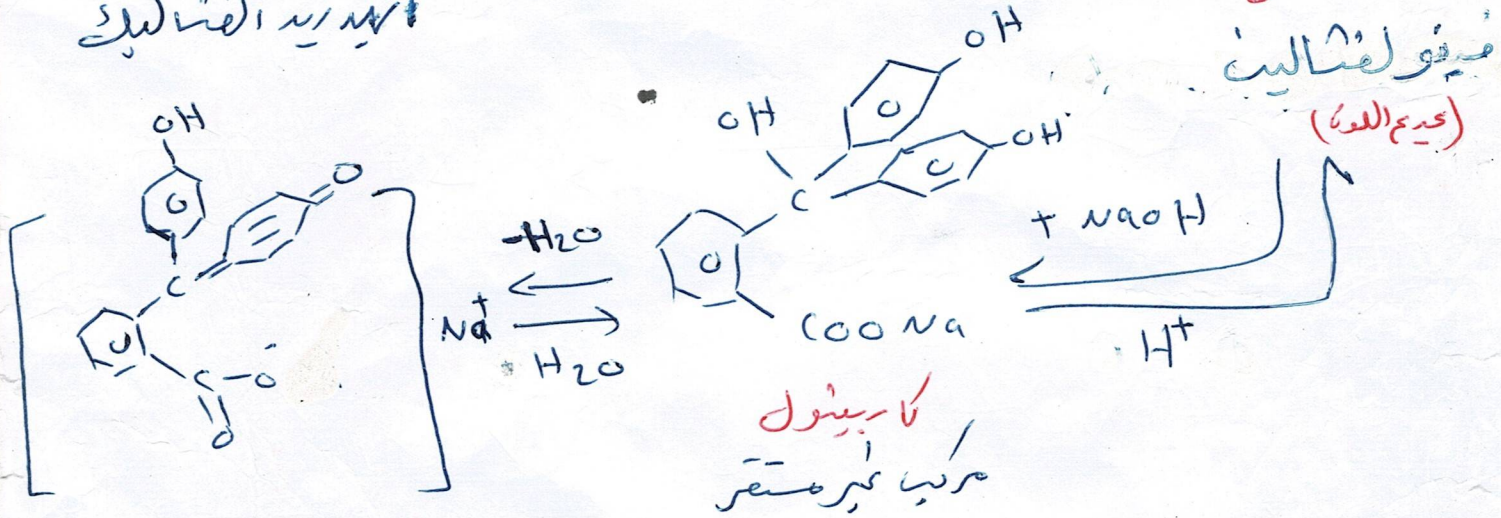
7- اصباغ الدلائل او الفثالينات

ونلاحظ ان هذه الاصباغ هي صنف الفينولفثالين (ph.ph.)

والفثالينات التي تعمل في الوسط القاعدي وتكون عديمة اللون في الوسط الحمضي وهذه تستخدم كدلائل في تحييد (الحمض - القاعد) كما يستخدم في الطب في مجال التشخيص الانشائي (اشعه x) لتلوين المراد - او كصبغة في الكيمياء كما تستخدم في تلوين الاصباغ.



الفينول

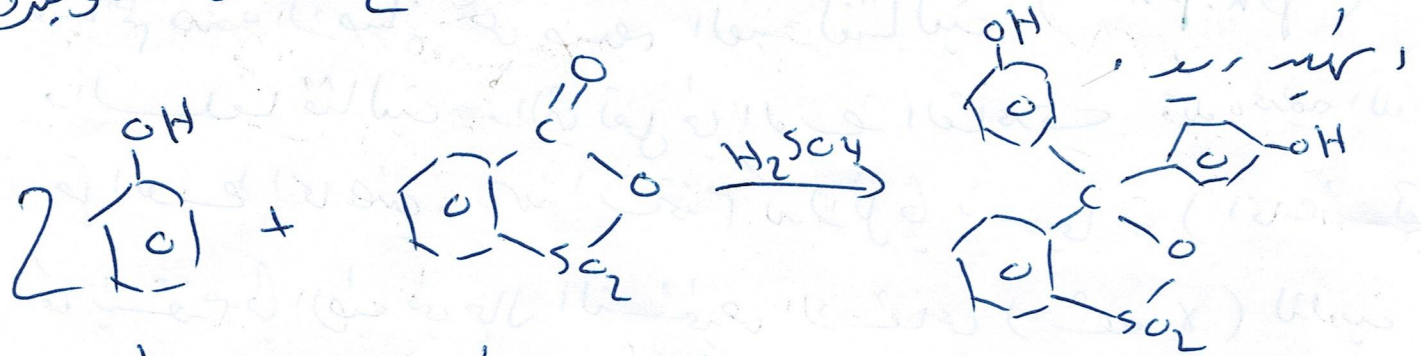


لون ارجواني

لكن لون الصبغة ارجواني وهذا يعود كدليل في الكواشف والقوى
(دعنا نرى) عديم اللون ، (دعنا نرى) لون ارجواني

اما السلفا مثالين

يُفتر من تفاعل ايهنوليت مع اورتو سلفونيتريد



اياهنول

سلفونيتريد ايهنول

اياهنول سلفا مثالين

ايضا تختم هذه الصيغة كدلائل في التسمية

الاصباغ / التصفيف الاصباغ للاصباغ

- **اصباغ الاطعما** / وهي مركبات ملونة لا تذوب في الماء
وليس لها ألفة نحو السبيج ، تختزل في محاللي قلوبية الى
مركبات ذائبة ذات ألفة بيرة نحو الألياف ، وهذه المركبات
الناجمة تكون عديمه اللون ، بعد ذلك يتم غمر السبيج في أطعما
محتوية مع المحلول المائي لهذه الصبغة لمدة يوم اربو صين بعد
ذلك ترفع وتجفف ، أثناء التصفيف تؤكد وبذلك تقود
مره اخرى ملونه غير ذائبة بعد ان استقرت مع السبيج .

(لا تذوب) **مؤكده تمتلك لون** تختزل **عديمه اللون** **على** **صباغة** **ذائبة** **صباغة**
من أمثلتها : **اصباغ البيله** ، **الشرابيون**
تقربا للهور وتشارك
يوجد لونها بعد
ان تستقر مع
السبيج

- **الاصباغ المباشرة** / وهي الاصباغ التي تذوب في هور مباشرة
بالسبيج دون الحاجة الى استخدام صبغات ولكنها تفقد
للبيات الجيد ، وتفتدي اربيا لها باليف او السبيج مع
الاظهر اكله مربيه اوقوى فانه قالز
من أمثلتها **اصباغ** ، **الابر الكاشيه** ارفاعه به وتقوم
لصباغة الجلود والصبوف والألياف الكربيه .

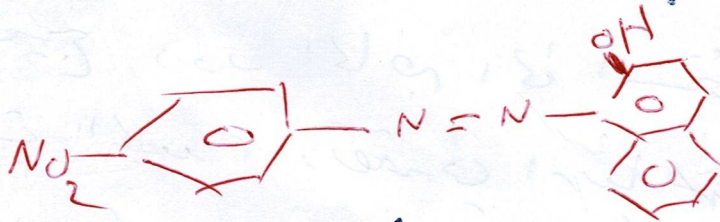
١- الأصباغ المنتشرة / وهي الأصباغ لا تذوب في الماء ولكن

تكون بحسب محلول ثالث فيه حيث تفر الألياف داخل المحلول المائي للصبغة العالقة ، بالتسحق تنشر الصبغة من الوسط المائي إلى داخل الليف ، ومن أمثلتها : الأصباغ الأزرار والاشترابونية .
وتتخام الأصباغ الألياف الصناعية مثل البولي إستر وفلات السيلولوز

٢- الأصباغ الممتصة / هذا النوع من الأصباغ تكون نتيجته

تفاعلات تحدث داخل السبيج حيث تتكون الصبغة من تفاعل مادتين مثلا " A مع B ، فالألياف الأول يكون بين المادة " A ، والسبيج ثم يؤخذ السبيج ويغمر في محلول المادة الثانية " B " فتظهر الصبغة مع السبيج بعد تفاعل المادتين A و B .

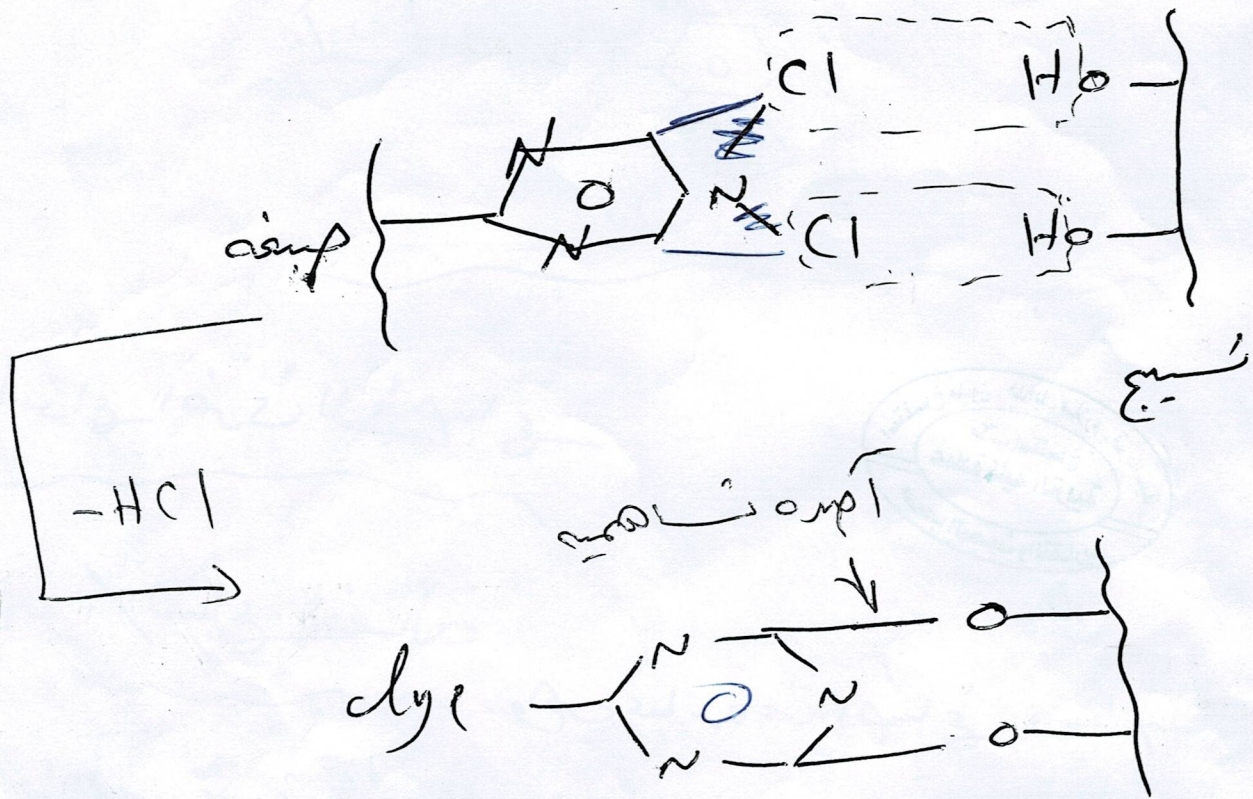
من أمثلتها : الأصباغ الأزوئيرالديه التي تضر من غمس السبيج في محلول بيتا نفتول ثم يرفع ويغمر في محلول باربيترو اندلين فتظهر صبغة حمراء براقه



صبغة Para Red

ترتبط هذه المجموعه مع صبغه مناسبة ، واهم الاصناف المقترنه
 مع الترانزيت هي اصباغ الازو والاشتراكوتيون .

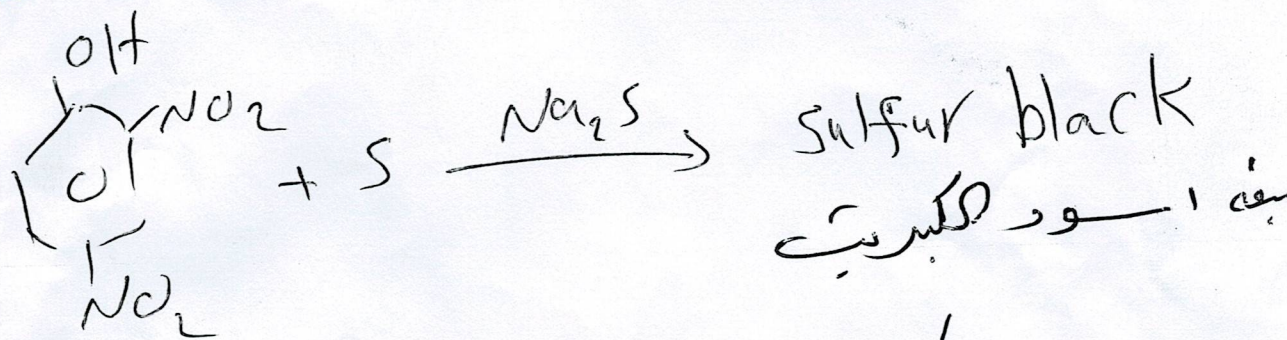
تتم هذه الاصباغ لصبغه وتنشيف الانسجه ~~التي~~ ^{التي} ~~تحتوي~~
 والليوليزيه (الكاويهم مجاميع OH) وتندبط بها
~~بأمر~~ ^{بأمر} ~~ت~~ ^ت ~~صمغ~~ ^{صمغ} كما في الشكل ادناه :



تتم هذه الاصبغه عن طريق ارضنا لغد منها هم اقصر ال
 السج ومنع لدنها اريدنا للشبيغ المندبط به (حطرت اوله)

ب- اصباغ الكبريت /

هذه الفئة من الاصباغ لقد اعد انواع اصباغ
 الاصباغ كونه مركبات كبريتية ذاتية جالار وتحتل
 باستخدام كبريت الصوديوم الى صبغة ذات الفة تاليه
 للألياف . تفر من تفاعل الكبريت مع الفينولات او
 الاصباغ الكبريتية بوجود (Na_2S) كما تحتل
 وتكون معظم اصباغ الكبريت ذات تركيب كيميائي معروف
 مع وجه الدقة . والهم اصناف اصباغ الكبريت المعروفة هي
 صبغة سود الكبريت ، التي تفر من تسخين ٤٠٠ شالي
 ثيرو فنول مع الكبريت بوجود كبريت الصوديوم :



تستخدم اصباغ الكبريت في صباغة الألياف القطنية فقط ولا تستخدم
 مع الألياف الاستريه والبروتينيه لان المادة المختزله
 المستخدمة خلال الصباغة (Na_2S) ذات تأثير قاعدي يعمل
 مع تحمل البوليمر او البولي اميد و يفسد السج

تتضمن أربعة خطوات :

١- تهيئة الألياف
يتم تهيئة الألياف سواء كانت صناعية أو طبيعية
ذلك بإمرار عملية غسل و إزالة المواد الشائبة ويتم بعد ذلك
تجفيفها لتكون جاهزة بعد ذلك للصباغة .

٢- الألياف الطبيعية / تزال منها الإجزاء الدهنية والمواد غير المرغوب
فيها وبعد ما تغسل وتجفف .

٣- الألياف الصناعية / تزال منها أي مادة ليميائية ضارته وإليها آثار
التحضير سواء كانت حاصلة أو قاعدية أو سوار خنثي له أو مؤكسدة
حيث يتم غسل هذه الألياف وإزالة هذه المركبات المطبقية فيها خلال
التحضير تحضيرها لتكون جاهزة لعملية الصباغة .

٤- تحضير محلول الصباغة

يقوم على نوع الصبغة يتلخص أدناه الصبغة
بالماء أو ملحها و إما فخرها أي المواد كالأصباغ المنشرة أو اقترانها
كالأصباغ الكوشية

٥- استعمال الصبغة

بعد ان يحضر محلول الصبغة وتتهيأ الألياف تقوم
بإجراء عملية الصباغة و هي صبغة كما فخرها أي ملح . مثلاً اذا كانت لدينا
صبغة مباشرة فعملية الصباغة تكون مباشرة وتتم في بعض المصوبات
أثناء عملية الصباغة حيث يتم عملية الصباغة إما بشكل تدريجي (بطيء)
أو بشكل سريع . وذلك لفرض الحصول على لون معين من صبغة
إحدى

الطلب .

الدخالة البهنية — تفر لوت خارج
الدخالة السريعة — تفر لوت فائق

هناك بعض المربيات مثل املا 2 الاسونيوم الرباعي التي
تحتوي على طرف ارماني وطرف البثاني ترتيبا للياف
شكرا ستر (مؤقت) ولا تسمع بالربط بالصبغة (تفقد
الربطها) بالشعير إلا بعد مرور وقت أو فترة من الزمن
بالتالي نعمل القلم بتسريع وتباطؤ عملية الصبغة عليها
سبب السطح في الحصول على الألوان (فائقة أو غامقة).

أخيراً هناك الصبغة تحت 9 الكادجات سريعة صلبة أو رطبة
سبب الصبغة مثل الإصباغ المنتشرة .

إذاً لكل صبغة مزاياها التي يجب أن نراعيها أثناء عملية
الصبغة -

(3) العمليات الكيميائية

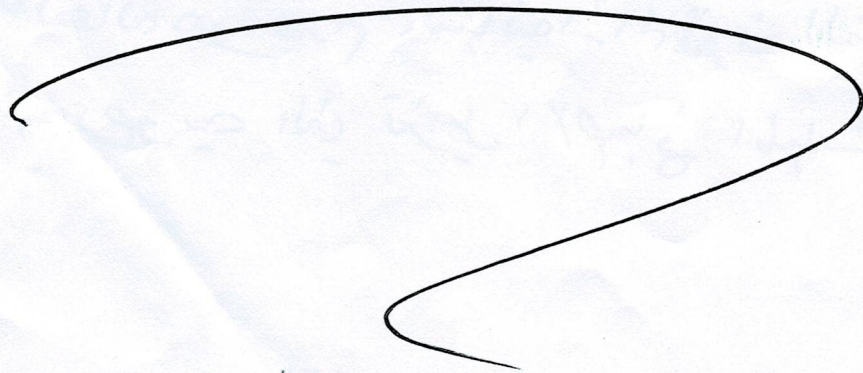
بعد انتهاء عملية الصبغة نقوم بعملية
على الدش ونجففها لفرغ إزالم الشوائب والمواد
الكيميائية المضافة فلذلك عملية الصبغة وزيادة ثبات الصبغة .

أ- النسبة الوزنية للصبغة المضافه الى الشئ /

وتستخدم صبغات "س" ١ / ٢ او ٣ / ٤ او ٥ / ٦ او ٧ / ٨ الى ٩ / ١٠ للحصول على لون فاتح اللون المطلوب وقد يقل صبغات "ا" الى ٨ / ١٠ للحصول على لون غامق

١- استخدام بعض الاملاح مثل كبريتات الصوديوم (الكتروليتات) فهي التي تعمل على زيادة نفاذية الصبغة داخل اللبنة وبالتالي تزيد من عمق الصبغة وتعمل على شدة لونه حسب ما نريد .

٢- درجة الحرارة / تؤثر درجة الحرارة في عملية الصباغة حسب طبيعة الصبغة واللبن يتم تحديد درجة الحرارة "مثلاً" : الصبغات المباشرة ترتبط مع الألياف الصوفية والبروتينية باستخدام حرارة معتدلة في حين قد تحتاج في الصبغات مع بعض الاشياء الملونة الى حرارة ودرجة حفظ ، اي قد تحتاج الى حرارة ودرجة حفظ صبغات "ل" كما عدم انتشار الصبغة داخل الشئ .



أنواع الأصباغ والاداهات التي تعمل بين الصبغة والنسيج

تتفاوت هذه الأنواع من الاداهات التي تتكون بين الصبغة والليف وبمقدار تحييدها بما يأتي :

(الاداهات الأيونية) (التجاذب الأيوني الكروماتيك)

وهي اصبغة كيميائية حقيقية بين الصبغة والليف ، ومن أمثلتها تلك الاداهات التي تتكون بين الأصباغ الأيونية والبروتينية والنايلونات -
الكادمية من حمض $(COOH)$ أو (NH_2) واطردتها مع صبغة
زرقاء من حمض SO_3H أو $COOH$ أو القاعدية
الكادمية من حمض NH_2 .

الاداهات الساهمة
وهي اداهات كيميائية حقيقية بين جزئيات
الليف والصبغة كما هو الحال في الأصباغ الفعالة التي تقوم
لصبغة الأصباغ السليوية . (راجع الأصباغ الفعالة)

والذي يؤكد وجود هذه الساهمة بين النسيج والسليوية
والصبغة الفعالة هو عدم كفاءتها في اللون النسيج باستعمال
مذيبات عضوية التي تزيل الأصباغ المباشرة أو الأخرى .

هي الاداهن و الصغرى و الصغرى "بالاداهن الايونيه او الشاهيه ، تنقسم
هذه الاداهن من ذات ذات ساليه كبريه عاليه مثل (N, O)
(S) و ذات ذات ساليه اقل مثل (H, I) .

نقد الذات ذات الساليه العاليه صانعات للأستروانات ،
وهو من اهم شروط تكوين هذا النوع من التآمر .

(قوى قاندر قاندر

هي أضعف الاداهن المتكونه بين الصغرى
واللثيف و لكنها ارالون اكثر من الصغرى الى ذات استوائيه (صغرى
و الثاني سوف تقترب اكثر من سطح الشبح و تنقسم قوى قاندر قاندر
وساكن هذه الاداهن هي الصغرى المباشره مع الاستيعاب السيلفوني .

ملود الملونه او الكهنا ب (البكمنت) Pigments

هي مواد ملونه و صغرى او لادى صغرى ثير و انبه تعمل بشكل واسع على ملود
الصلوح و تنقسم ايضا لتلوث الاداهن و البلاستيك و المطاط
والسيراميك و الورق و المطبع و تعمل لفرض الاداهن و ورق
الخط و مواد التجميل و الكلود و الاداهن و التباير و بعض الاشياء
والاداهن الملونه .

يوجد نوعين من ملونات البكمنت وهي :

ملونات البكمنت غير المشحونة

تتكون هذه المجموعة من يوديد المعادن ، أكاسيد المعادن والاسلام
والذائب المختلفة ، ومن أمثلتها يوديد الكالسيوم والفاسف والذهب
وكذلك ثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك ، كما يوجد
الكالسيوم وسومات اسهاغا وأكاسيد الحديد وغيرها .
ومن أنواعها :

٣- البكمنت الزرقاء /

ومن أهم أنواعها ما يعرف بالـ *Althramarin*
ويظهر من تفاعل سكرات الألبوم مع السليكا
ويظهر المركبات المتشكلة ، ويتم هذا النوع من البكمنت
لأنه البقع الصفراء من الألبان الفضية لأن اللون الأزرق
هذه المادة يعتبر اللون المكمل للون الأحمر فيظهر اللون
البيضاء .

ب- البكمنت الصفراء / من أمثلتها بكمنت *oclar* وهي إحدى أنواع

البكمنت الطبيعية وتتكون من هيدرات هيدروكسيد
الألبوم الملونة بمادة $Fe(OH)_3$ بسببه (10-30 ٪) ويظهر
ذو لون ضعيف لذلك استعملها عند أكاسيد الحديد
المجهرية لإعطاء اللون أكثر سطوعاً .

٢٥
هناك نوع آخر من البكمنت الصفراء وهي عبارة عن مركبات
الأمور الصفراء وهي تستخدم لأنها تكون أكثر ثباتاً تجاه
الضوء ويتم انتاجها من مزيج حمول نترات الصهاجر وقلات الصهاجر
مع داي كرومات الصوديوم لذلك أنها تصدح ذلك صفة نالية
يجب اكد - عند اقتادها .

٣- البكمنت الأحمر / من اصلتها PbO_4 يستخدم كطلاء اولي
للحديد (طلاء ويس صبيغ) لمنع حنه الشألي ، ويكون لونه احمر
او برتقالي محمر مشرق ، يضر ما كـ الصهاجر بالطلاء ثم اكسده
الأكسجين الناتج (PbO) الا الصهاجر الأحمر .

والنوع الثاني هو Fe_3O_4 يستخدم كطلاء اولي كما تصبيغ المطاط
ويحضر صناعياً من تفخين كبريتات الحديد .

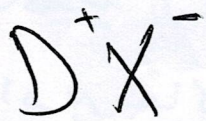
٤- البكمنت الأخضر / ومن اصلتها قتالوايتاين الأخضر (قتالوايتاين
الغاسم) وكذلك أكسيد الـ Cr ، ولأنها الا صير قليل أو محدود
الاستخدام بسبب كلفه اثنافه العاليه .

٥- البكمنت المصفر / وهي عبارة عن مركبات صيف او بودرة لمعادن
مثل Al ، u ، البرونز والنج يستخدم في التلوين

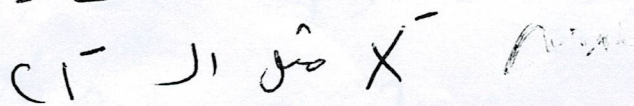
٥- ملونات البلمنت العضويه

وهي مركبات عضويه ملونه تبردائيه تتكون من اسلاك الك صباغ تبردائيه وتنحل في سائله وتكون من نوعين مائيه وميرطائيه حسب المذيب المستخدم. وتتقدم على صباغ اصباغ الالهاده وعلايات التصلبيه للجور وكذلك الطلائع الورقيه وقد يستخدم لوصف او مع البلمنت اللاعضويه بشكل مزيج لتحسين المواصفات والاصول من اللون اخرى وصناعاته :

٢- بلمنت يحتر من صبغه ايونيه سويه

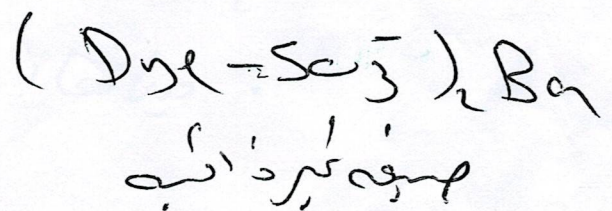
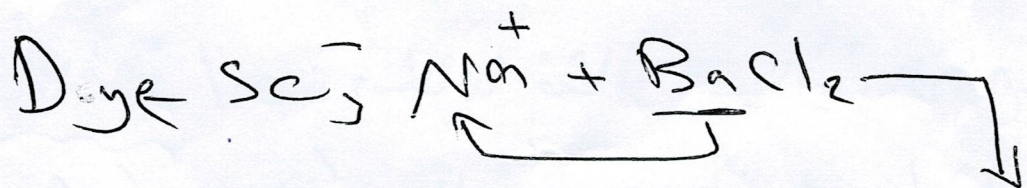


يحتر من صبغه تحتوي على مجموع موهبه تقابل مع ايون سالبه وتكون تبردائيه



ب- بلمنت يحتر من اصباغ ايونيه سالبه

هذا يحتر من صبغه تحتوي على مجموع موهبه تقابل مع ايون موهبه



وهي عبارة عن مركبات تناسقية فيه ليستة تحتاج لتكوينها الاصباغ
 التي اصواتها م د ا ت (S , N , O) او هجاء OH او
 الاصبغ (اي ذرة قابلة للتحقق ذرة الكربون) ومن
 امثلتها (Pigment green) والتي تحضر من تقابل هزينتين
 اربلات ، اربلرور - نفثول مع مركبات كبريتات الحديد
 لقطر البكسنة المعروفة ا م ا د ، ويكون المركب الناتج مكون
 من ثلاث هزينات م ا ا - نرور - نفثول مع ذرة
 Fe^{+3} و ا م د

صناعة الانسجة والالياف Textile Industry

- يعد الطعام والملجأ والملابس من الامور الاساسية في حياة الانسان ، ويعود تاريخ اكتشاف الالياف الطبيعية الى العصور القديمة ، فقد استخدم الانسان القديم الصوف والحريير والقطن في حياكة ملابسه وصنع منها الحبال التي كان يستخدمها في عمليات الصيد حياكة الخيم وغيرها .
- لقد كان اول انتاج للالياف الصناعية في فرنسا عام ١٨٩١م حيث تم انتاج خيوط الرايون (Rayon) ثم تبعها انتاج الياف خلات السليلوز عام ١٩٢١م في سويسرا .
- في عام ١٩٣٥م كانت البداية الحقيقية لانتاج الالياف الصناعية غير المعتمدة على مصادر طبيعية والمتمثلة بالياف البولي استرات والنايلونات .

الالياف fibers:

يقصد بها التراكيب الخيطية التي تكون نسبة الطول الى القطر اكثر من (١٠٠) على ان تتسم ببعض الخواص الفيزيائية والميكانيكية التي تجعلها مناسبة لهذا النوع من الاستخدامات .

والالياف بالاساس عبارة عن سلاسل بوليمرية طبيعية او صناعية تحول على شكل خيوط ثم تغزل على شكل نسيج.

تقسيم الالياف :

اولا: الالياف الطبيعية :وتقسم الى ثلاث اقسام :

- أ. الالياف النباتية : مثل القطن ،الكتان ،الجوت،التيل،السيزال،وتتكون جميعها من مادة السليلوز.
- ب. الالياف الحيوانية : مثل الصوف ،الشعر،الحريير الطبيعي، وتتكون جميعها من مادة البروتين.
- ت. الالياف المعدنية : مثل الاسبيستوس /وهي نوع من الالياف المعدنية مكونة من سليكات الكالسيوم او المغنيسيوم الموجودة في بعض انواع الصخور الخاصة.

ثانيا: الالياف الصناعية : وتقسم الى نوعين :

١. الياف صناعية تحويلية / وهي موجودة في الطبيعة ولكن يتم تحويلها الى ليف بعمليات صناعية مثل الحريير الصناعي ،خلات السليلوز ، الياف الكازابين والياف فول الصويا .

٢. الياف صناعية تحضيرية /مثل النيلونات ،الداكرون ،الاورلون والاكريلات وغيرها وقد سبق ذكرها في البوليمرات.

هناك بعض المصطلحات العلمية المعتمدة عالميا في تكنولوجيا صناعة الالياف ومنها :

١- **الدينير Denier** : هي وحدة قياس الكثافة الخيطية للالياف والخيوط وهي تمثل وزن (٩٠٠٠) متر من الخيوط بالغرامات عند الضروف القياسية (٢٣م) والرطوبة النسبية (٦٥%) . (والكثافة الخيطية تعبر عن قطر الخيط) وتتراوح الكثافة الخيطية حسب نوع الالياف والخيوط المستخدمة في الصناعات النسيجية ما بين :

(٣-١) دينير بالنسبة للقطن الجيد والكشمير والصوف الناعم .

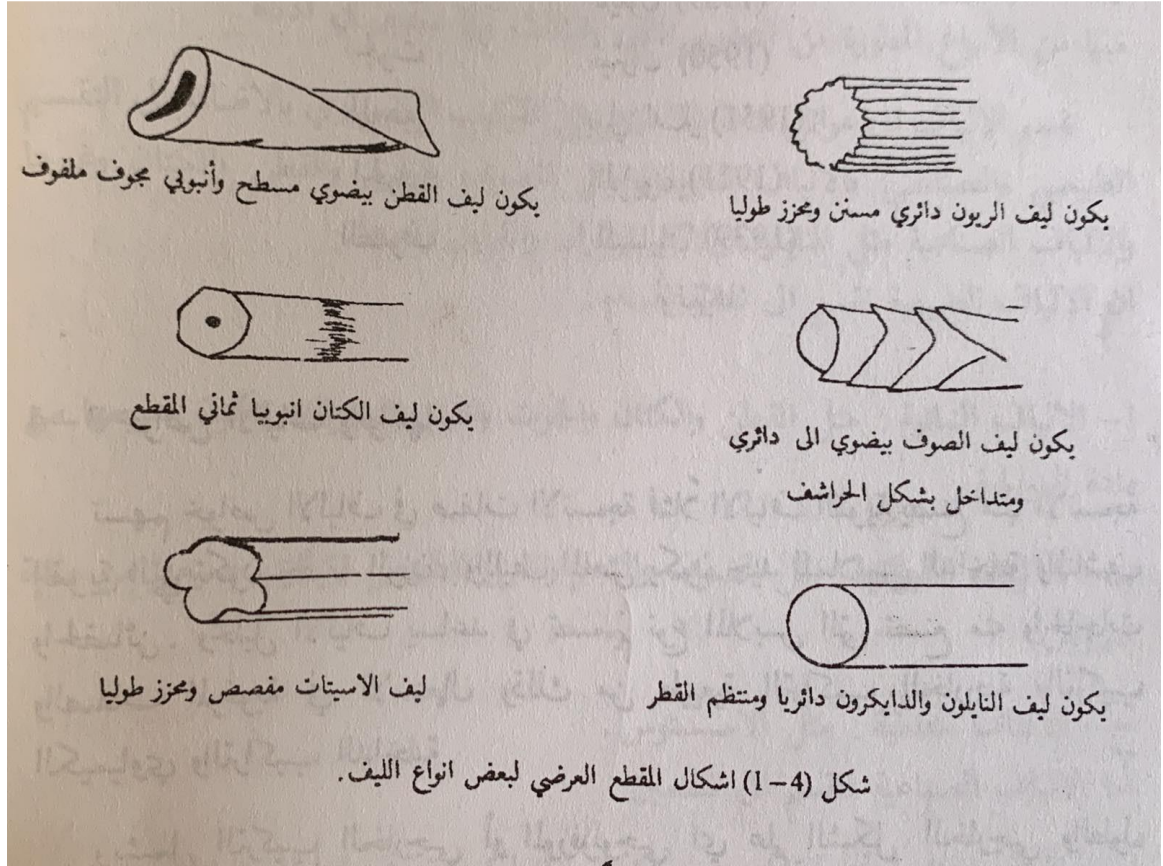
(٨-٥) دينير بالنسبة للقطن والصوف الاخشن .

(١٥) دينير بالنسبة الى صوف السجاد.

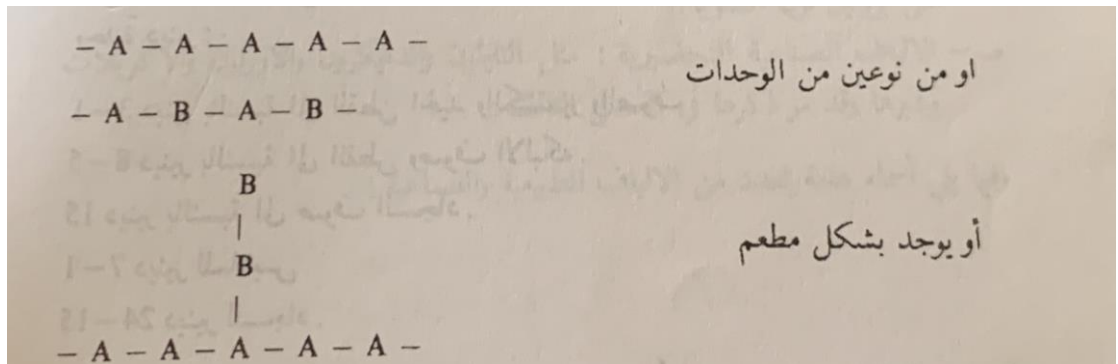
(٧-١) دينير للملابس .

(٢٤-١٥) دينير للسجاد.

بالإضافة الى الكثافة الخيطية فان شكل المقطع العرضي مهم جدا في كون الليف صقيل او خشن او قوي او ناعم ، وتكون اشكال المقطع العرضي لليف دائرية او تشبه العظم او مثلثة او مفصصة او تشبه اللوبيا او مسطحة او تشبه القش ، وكذلك فان محيط السطح قد يكون اسطوانيا او على شكل عمود او يحتوي على التواءات او بشكل لولب ، ولذلك اهمية في عملية النسيج وتعرف بسطح الليف ، وتظهر الاشكال الاتية بعض المقاطع العرضة تحت المجهر الالكتروني لبعض انواع الالياف :-



كذلك فان التركيب الكيميائي مهم جدا لبيان خصائص الليف فيما اذا كان يتكون من النوع نفسه من الوحدات المتكررة للبوليمر :



اي اما يكون الليف بشكل بوليمر متجانس (يتكون من مادة واحدة) او بوليمر مشترك (يتكون من مادتين).

يتبع التركيب الكيميائي التركيب الداخلي او الجزيئي لانه يحدد طول الليف ووزنه الجزيئي وقابليته على التمدد وفيما اذا كان ترتيبه بصورة عشوائية او ترتيب السلاسل المتوازية وان جميع هذه الخصائص تسهم بشكل فعال ومهم في عملية تصنيع النسيج وصباغته ومتانته.

٢- التماسك: كلما كان الليف بقوة تماسك اكبر كان افضل ويقصد بالتماسك القوة اللازمة لقطع الليف او الخيط مقاسة بوحدة القوة مقسومة على وحدات الكثافة الخيطية (دنيير).

٣- الاستطالة: ويقصد بها الاستطالة عند القطع وتمثل النسبة بين التغير في الطول والطول الاولي لليف عند قطع الانموذج واحيانا يصطلح عليها بالطول القاطع والذي يمثل طول الخيط المحسوب نظريا والذي يؤدي الى انقطاع الخيط تحت ثقل وزنه فقط.

وبصورة عامه هناك بعض الخصائص الضرورية التي يجب ان تمتاز بها شعيرات الالياف والخيوط في الصناعات النسيجية :

- ١- ان تكون نسبة طول الشعيرة الى قطرها اكبر بمئات المرات حتى يمكن برمها وعمل خيوط منها .
- ٢- المتانة العالية للشعيرات ليتم انتاج انسجه ذات متانه عاليه .
- ٣- الليونة للشعيرات والليف ليتم ثنيها وغزلها ونسجها .
- ٤- قابلية الاستطالة ليتم تشكيلها من دون ان تتكسر.
- ٥- قابليتها على امتصاص الرطوبة لنتمكن من تنظيفها .
- ٦- ان تكون غير ملوثة ببنيا وان تتحلل بايولوجيا.
- ٧- ان تكون مستقرة حراريا وضوئيا.

الخواص العامة للالياف

اهم الصفات الضرورية التي يجب توفرها هي القوة والمتانة للالياف بالاضافة الى صفات اخرى ، وتعتمد هذه المواصفات على تركيب البوليمرات بالدرجة الاولى وعلى عمليات الغزل والتكميلية التي تمر بها بالدرجة الثانية. ومن هذه الصفات :

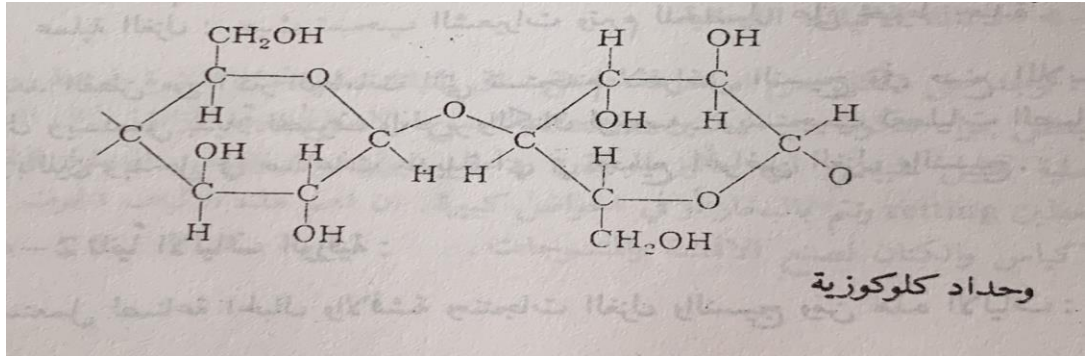
- ١- درجة الانصهار والتلين/ لمقومة ظروف الغسل والكوي يجب ان تكون درجة انصهار وتلين البوليمرات عالية نسبيا .
- ٢- قابلية الصباغة / اي مدى تقبل البوليمرات للاصباغ بسهولة بحيث تتداخل جزيئات الاصباغ مع جزيئات الالياف وتثبت عليها بواسطة روابط كيميائية وقوى معينة.
- ٣- الثبات الكيميائي / ويقصد به ثبات البوليمر كيميائيا، اي انه لايتحلل مائيا تحت الظروف الاعتيادية للغسل ولايتأثر بفعل الحرارة،الاكسدة، الضوء وبعض المواد الكيميائية والمذيبات المستخدمة في الغسل الجاف .
- ٤- امتصاص الرطوبة /ان قابلية الالياف على امتصاص الرطوبة الحاصلة من التعرق مثلا ، صفة تجعل الملابس المصنوعة منها مريحة . وبصورة عامة تكون الاقمشة المصنوعة من الالياف الطبيعية وخصوصا الالياف القطنية والبروتينية اكثر قابلية على امتصاص الرطوبة من الالياف المصنعة، حيث كلما زادت المجاميع القطبية في جزيئات البوليمر النسيجي زادت قابلية النسيج على امتصاص الرطوبة.

• تقسم الالياف المستخدمة في حياتنا اليومية الى قسمين اساسيين:

- ١- الالياف الطبيعية Natural fibers / وتشمل :

أ - الالياف النباتية (السليولوزية) Cellulosic fibers

من اهم انواعها القطن والكتان وهي عبارة عن بوليمر مستقيم من جزيئات الكلوكوز :

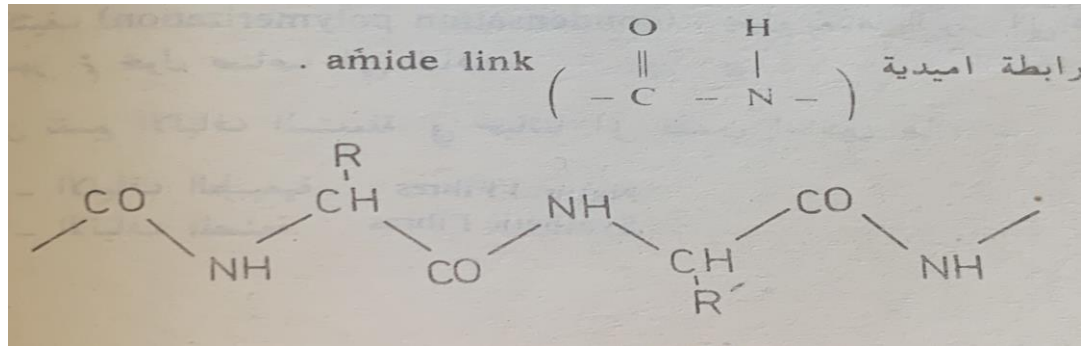


تلعب مجاميع الهيدروكسيل وكذلك حجم وترتيب وحدات الكلوكوز دورا مهما في تحديد الصفات الفيزيائية والكيميائية للالياف والنسيج القطني وعمليات الصباغة له.

ويعد القطن من اكثر الخامات التي تستخدم لاغراض النسيج وفي صنع الملابس والحبال ويستخدم بدلا للصوف والحرير والكتان لخصه واستجابته لعمليات الصباغة ويمتاز باللين والنعومة.

ب - الالياف الحيوانية (البروتينية) Protein fibers

اهم انواعها الصوف (wool) وهو عبارة عن بوليمر معقد يحتوي وحدة مختلفة من الحوامض الامينية المرتبطة مع بعضها برابطه بيبتيدي (رابطه اميدية)



ان وجود مجاميع الامين والكاربوكسيل يعطي الليف المراكز القاعدية والحامضية المهمه في عمليات صباغة الصوف .

٢ - الالياف المصنعة Synthetic fibers / وتشمل :

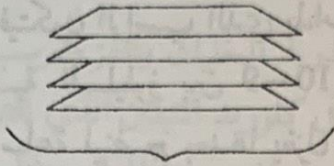
أ - الالياف شبه المصنعة (التحويلية) Semisynthetic fibers

وهي موجودة طبيعيا ويتم تحويلها الى اليف مثل الحرير الصناعي (حيث ان المادة الاساسية في انتاجه هو السليلوز الطبيعي المستحصل من الاخشاب)، وخلات السليلوز التي يتم الحصول عليها من استلة السليلوز للحصول على استلات وخلات السليلوز (Acetylation) وكذلك يمكن الحصول اليف الكازاين من بروتين الحليب واليف فول الصويا من بروتين فول الصويا، وتتم هذه العملية باستخدام طرق كيميائية معينة.

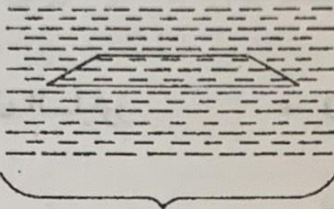
ب - الالياف المصنعة (التحضيرية) Synthetic fibers

ادناه مخطط مبسط لعملية تصنيع حرير الرايون :

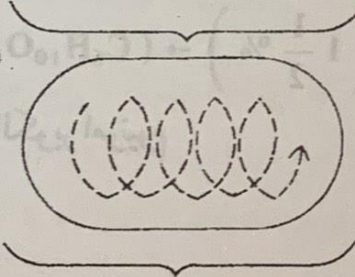
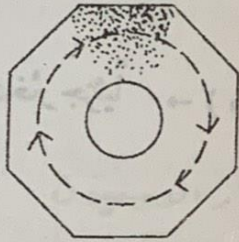
1- يشكل لب السيلولوز على شكل صفائح



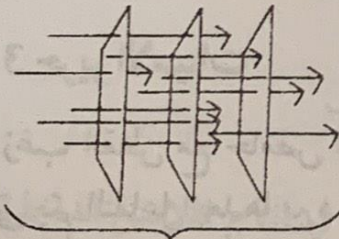
2- يقطع في محلول الصودا الكاوية



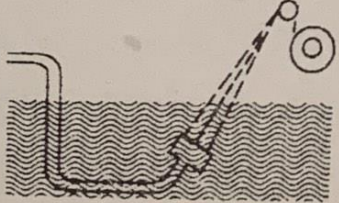
3- يقطع ويعامل مع CS_2



4- يرشح



5 ويزل

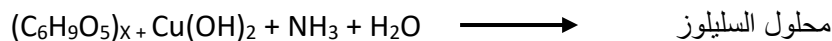


شكل (4 - 4) عملية الغزل لريون الفسكوزي

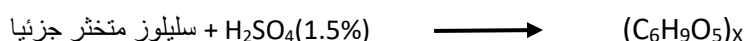
٢- حرير الكوبر امونيوم (Cuprammonium):

يصنع من زغب القطن ولب الخشب حيث يعامل السليلوز فيهما مع محاليل تتكون من كبريتات او هيدروكسيد النحاس والامونيا وهيدروكسيد الصوديوم عند 0-54 م ° ، فيتحول السليلوز الى كوبر امونيوم سليلوز بحيث تصبح نسبة السليلوز 9-10% ثم يرشح المحلول ويستخلص ويترك مدة 12-72 ساعة لينضج بعدها يغزل .

ان العجينة المحضرة بهذه الطريقة يجب تصنيعها فوراً لكونها شديدة التآثر بالهواء والضوء عكس ما هو ملاحظ مع طريقة الفزكوز ، وتتم عملية الغزل في وسط حامضي .



كاشف Schweitzer's



رايون الكوبر امونيوم

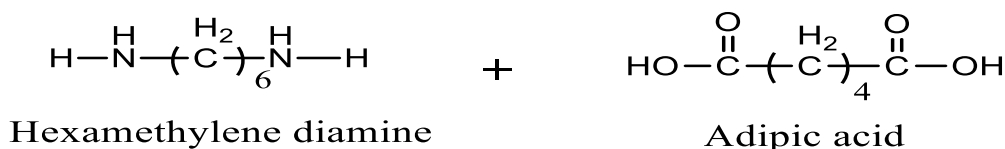
ملاحظة : حرير الاسيتات + حرير الترايسيل مطلوب / كتاب الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي د. عمر (140-141)

ب- **الالياف المصنعة (التحضيرية) :-** كما ذكرنا سابقاً تصنع هذه الالياف من مواد اولية كيميائية باوزان جزيئه واطئة (مصدرها النفط والغاز الطبيعي) وبتفاعلات معينة تحول الى جزيئات كبيرة (بوليمرات) باوزان جزيئية عالية وتراكيب مستقيمة تستعمل كالياف وخبوط في الصناعة النسيجية ، ومن اهم انواع هذه الالياف :-

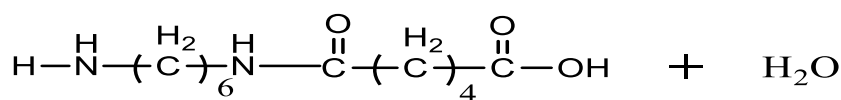
الياف البولي أميدات (Poly amide fibers(Nylon fibers) :

يستخدم اسم النايلون لمجموعة البولي أميد مثل نايلون 66 (Nylon66) (هكسا مثلين داي أمين و حامض الاديك) ونايلون 6 (Nylon 6) (يحضر من الكابرولاكتام) ويسمى ايضا البرلون في المانيا ، أن اسم النايلون مشتق بصورة عامة من مقطعين وهو **New York** والثاني **London** لاكتشافه في كلا المدينتين في ان واحد .

نايلون 66 : يتم تحضيره من تفاعل مونومرين يحتوي كل منهما على ستة ذرات كربون وهما : **سداسي مثلين ثنائي الامين و ورباعي المثلين ثنائي الكاربوكسيل (حامض الاديك) :**

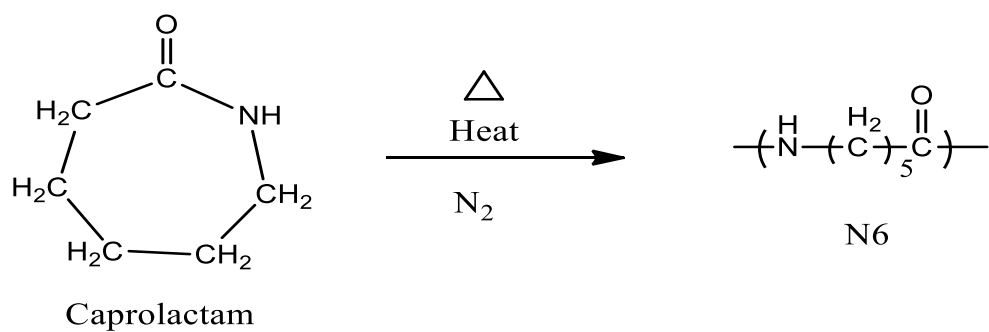


Condensation



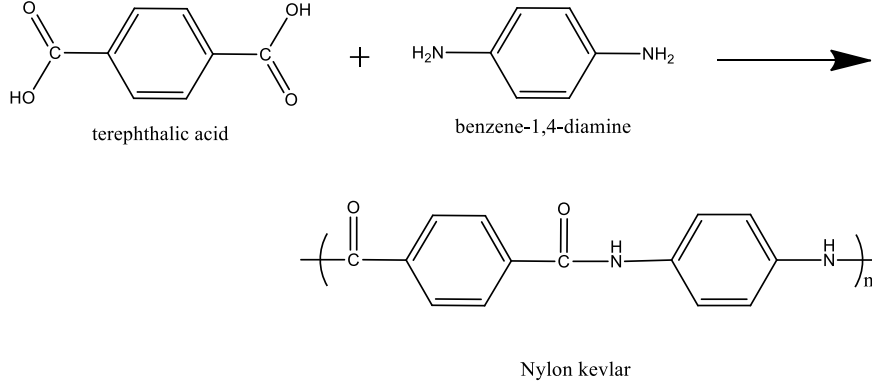
N66

نايلون 6 : يحضر من أميد حلقي يعرف بالكابرولاكتام ، وتجرى عملية البلمرة من تفاعل الماء مع الكابرولاكتام وانفتاحه الى حامض الامينوكابرويك المقابل الذي يتبلر بالتسخين الى النايلون وكما يلي :

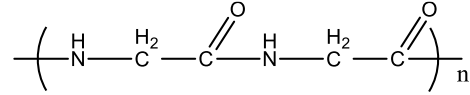


الكورس الثاني / المحاضرة الثالثة

نايلون كيفلر: يحضر من تفاعل مونمرين هما ثنائي الأمين الاروماتي وثنائي الكربوكسيل الاروماتي ، يستخدم في صناعة الستر الواقية للرصاص وكذلك صناعة الاحزمة الناقلة ويمتاز بدرجة انصهاره العالية (500 م°) لان له استقرار عالي لاحتوائه حلقات بنزين:



وهناك انواع اخرى من النايلون مثل نايلون 13 ونايلون 8 ونايلون 11 وبولي كلايسين (بديل الحرير الطبيعي



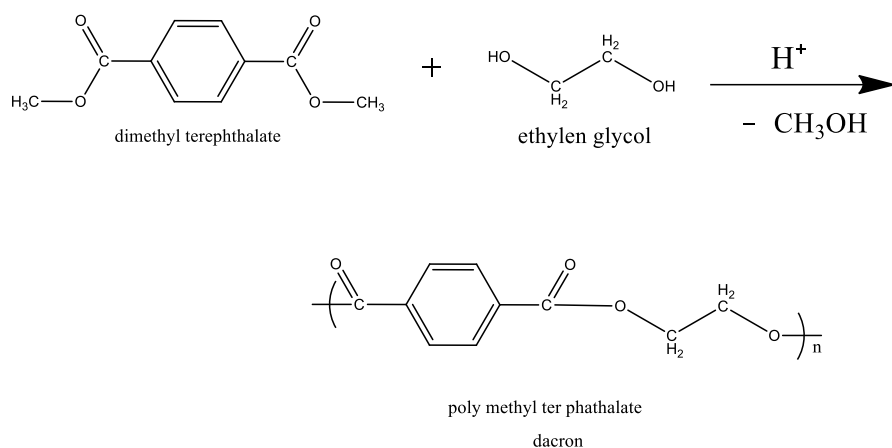
تختلف طريقة غزل النايلون عن غزل الشعيرات الصناعية التحويلية بصهرها بدل اذابتها ولذلك تدعى الطريقة الغزل بالانصهار ، حيث يصهر مسحوق النايلون ويدفع خلال فتحات ضيقه ويمرر تيار من الهواء البارد لتبريدها فتتجمد ثم تسحب الخيوط وهي باردة لانتاج غزل النايلون.

يمتاز النايلون بقابلية على الصباغة ومتانة شديدة ويستعمل في صناعة الجواريب والقمصان والبلوزات وملابس السيدات.

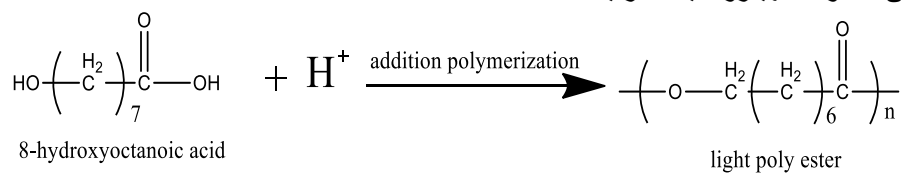
الياف البولي استر Poly ester fibres:

وتشمل التريلين الذي اكتشف عام 1941 في انكلترا ويسمى في امريكا بالداكرون ، ويحضر البولي استر بشكل عام من تفاعل مونمرين احدهما كحولات ثنائية الهيدروكسيل والاخر حوامض ثنائية الكربوكسيل ويكون بانواع عديدة اهمها:

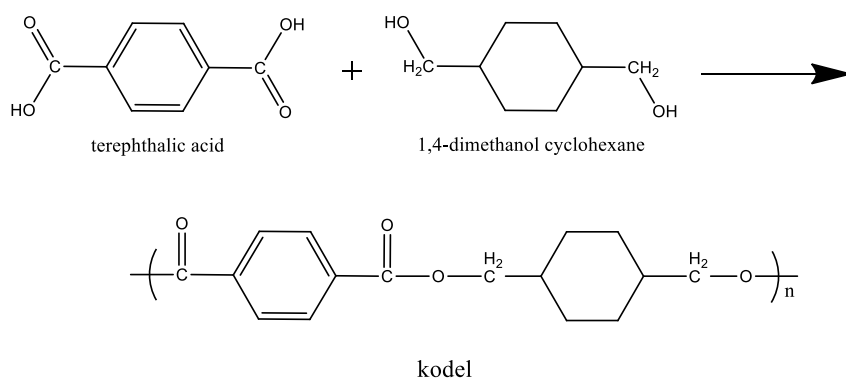
١- **الياف بولي استر رجالي:** ويكون وزنه الجزيئي عالي وذو ملمس خشن ويحضر من تفاعل **اثلين كلايكول** مع **حامض التيرفتاليك** :



٢- الياف بولي استر نسائي : ويكون وزنه الجزيئي اقل ويتميز بنعومة ملمسة ، وينتج من تفاعل الاحماض الكربوكسيلية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل الطرفية :



٣- الياف الكوديل : وهو يستخدم للاغراض العسكرية ويكون اكثر خشونة من البولي استر الرجالي ويحضر كما يلي:



بصوره عامة تمتاز البولي استرات بالمتانة العالية والمرونة وتستعمل في صناعة الملابس الخارجية والبدل والقمصان لانها تحافظ على شكلها الخارجي.

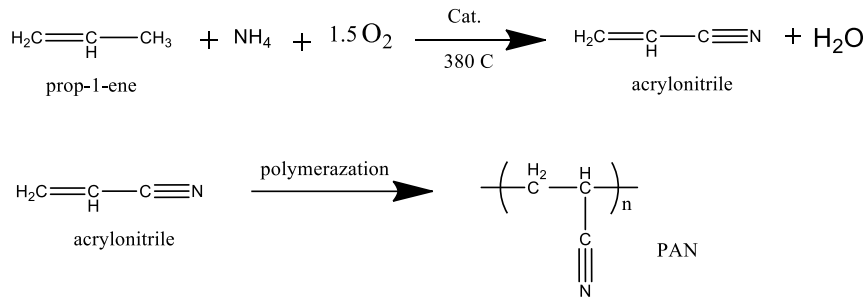
الكورس الثاني / المحاضرة الرابعة

الياف الاكريليك Acrylic fibers :

ان المادة الاساسية الاولى لهذا النوع من الالياف هي الاكريلونيتريل (Acrylo Nitrile) وهذه المادة النقية تتبلر في درجة حرارة الغرفة لتعطي بولي اكريلونيتريل (PAN) (Poly Acrylo Nitrile) وهو المكون الرئيس لعدد من الياف الانسجة الصناعية ، واول ماصنع منها تجاريا هو الياف اولون (Orlon) ، ان مركب PAN لايشبه البولي اميد والابولي استر ، فهو لاينصهر في درجات الحرارة العالية بل يضعف ويتغير لونه ثم يتجزأ ، كما انه لايدوب في المذيبات العضوية ذات درجات الغليان الواطئة ، وكذلك فان الالياف المصنعة منه تقاوم عمليات الصباغة المستعملة اعتياديا في صباغة الانسجة ، لذلك لايمكن استعماله بحالته النقية (100% PAN) بل يحتوي في الاقل (85% PAN) والباقي مونومرات اخرى .

ان الطريقة المتبعة في تحسين هذا النوع من الالياف هي البلمرة المشتركة (Co polymerization) مع مونومرات اخرى مثل خلات الفاينيل ، كلوريد الفاينيل ، الستايرين ، ايزوبيوتلين ، استرات الاكريليك ، اميدات الاكريليك وغيرها وبكميات تصل الى 10% من الوزن الكلي . ان اختيار المركب المحسن المضاف يعتمد على المميزات التي يعتقد الصانع انها مهمة بالنسبة للالياف .

يحضر المركب الوسطي الرئيسي للالياف الاكريليك وهو (PAN) بعدة طرق الا ان اهمها هو تصنيعه من البروبيلين والامونيا والهواء :



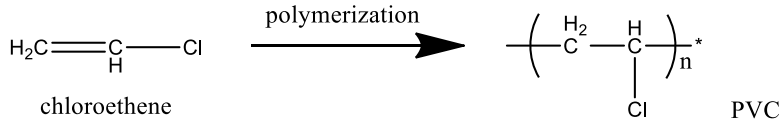
هناك انواع اخرى من الالياف المشتقة واساسها الياف الاكريليك وتتكون من (35-85%) وزنا من وحدات الاكريلونيتريل والباقي مونومرات اخرى باستخدام البلمرة المشتركة وبخاصة تلك المحتوية على الكلور مثل كلوريد الفاينيل (Vinyl chloride) وكلوريد الفاينيلدين (Vinyliden chloride) ، ومن اهم الامثلة على هذا النوع هو الداينيل (Dynel) الذي يحتوي في تركيبه على 40% اكريلونيتريل و 60% كلوريد الفاينيل ، وكذلك الفيريل (Veryl) وهو بوليمر مشترك بنسبة 50:50 اكريلونيتريل : كلوريد الفاينيلدين . ان الالياف الناتجة لها مواصفات ممتازة مشابهة للصوف من بعض النواحي ولها استعمالات مختلفة ، فهي تصبغ بشكل جيد مما يجعلها مقبولة في عدد من منتجات الانسجة والمعاطف الثقيلة والاجواخ ، كما انها غير قابلة للاشتعال ويجعلها ذلك مؤهلة للاستعمال التي تتطلب هذه الصفة ، وهي تمتاز مع الياف اخرى وتستخدم في صناعة السجاد والبطانيات وفي صناعة الفراء الصناعي وغير ذلك .

الياف المرنة:

تنتج الالياف المرنة من البولي يورثانات المقطعة والتي تحضر من تفاعل ثنائي ايزوسيانات مع كلايكولات طويلة السلسلة وتعرف هذه الالياف (Spandex) وهي عبارة عن بوليمر مصنع ذو سلسلة طويلة تحتوي على الاقل 85% من يورثان مقطع ومن الامثلة التجارية عليه هي الياف لكر (Lycra) وكلوسبان ، وهذه الالياف تكون متشابكة بشكل غير منتظم وعند شدها تصبح السلسلة مكيفة وفقا لوضعها الجديد ولكنها تعود تلقائيا الى حالتها غير المنتظمة عند ازالة القوة . والالياف هذه تستخدم لصناعة ملابس السباحين والغواصين وخرطوم المياه وبعض الملابس والاستعمال الطبية

الجراحية وغيرها واحيانا تستعمل مقترنة باللياف اخرى مثل الاكريليك ، بولي استر ، بولي اميد ، الرايون او خلات السيلوز او الالياف الطبيعية التي تحيط بالجذر المركزي لالياف ال Spandex المرنة .

ايضاهناك بوليمر كلوريد الفايثيل (PVC) ولكن لايمكن انتاج الالياف منه لانه ينكمش وتقلص في الحالة اللبفية ويضعف ويلين في درجة حرارة 65م لذلك لايمكن صباغته في درجات الحرارة الاعتيادية المستعملة في عمليات الصباغة كما انه يقاوم الصباغة لذلك يضاف له عض المونمرات الاخرى لاعطائه الصفات المرغوبه عن طريق مايعرف بالبلمرة المشتركة (الاسهامية) .



و اول مركب حضر بنجاح هو الفينيون Vinyon الذي يتركب من 90% كلوريد الفايثيل و 10% خلات الفايثيل ، ويمتاز المنتج بمقاومة للحوامض والقواعد واشعة الشمس وبذلك اصبح الفينيون مفيدا كالياف مانعه للحرارة ولملابس العمل واقمشة الترشيح واغراض اخرى .

وهناك السايران Saran وهو بوليمر مشترك لكلوريد الفايثيل وكلوريد الفايثيليدين ، والسايران يقاوم العفن الفطري والبكتريا والحشرات لذلك فهو ملائم لاغراض صناعه الحواجز المستخدمة في الزراعه للوقاية من الحشرات ومقاومة للمواد الكيماوية تجعله مفيدا لاستعمالات اقمشة الترشيح ويستخدم بكثرة لاغطية مقاعد السيارات وعربات النقل العامة واثاث البيوت .

اللياف البولي أوليفينات (Polyolefin fibers)

(٢) البولي إيثيلين وأطبقة الكثافة درجة انصهاره الواطئة تتراوح بين (١٢٠ و ١٤٠) وقد حدثت استعماله لذلك اقتصر استعماله على شكل طبقات رقيقة من السلوفان لا تفرقه خاصة (polyethylene film)

(٣) البولي إيثيلين عالي الكثافة - درجة انصهاره عالية والذوبان يصعب يتأخر البولي أميدات (الباليونات) والبولي استرات

(٤) البولي بروبيلين - هناك عدة مصنفات لنوع اللياف البولي بروبيلين منها الكلد الواطئة للمواد الأولية وكذلك المستون العالي المتقدم في عمليات تصنيعها ومنزل اللياف ما إلا أن قابليتها للصباغة ضعيفة مما يثبتها وأخرى تجاه الحرارة - أن أهم البولي أوليفينات المستعملة النافذة هو البولي بروبيلين واحد أمثلته هو ذلك المسمى تجارياً بالتيفار (Tyvar) ملحوظة اللياف استعملت بكثرة في صناعة الحبال وخاصة حبال السفن ومثبتات الصيد ما رتبه حبال كهار خوصا إلى استجابة تستعمل لتغليف الاثاث ما وفي صناعة استجماد البطانيات وكذلك في صناعة التاربولين (Tarpoulins) القماش المشمع.

الاليف الزجاجية (Glass fibers)

تعد من الاليف المصنفة غير العضوية (man-made inorganic fiber)

وتقمن تحضير الاليف الزجاجية بخطوتين رئيسيتين

- ١- التفتيح (Blowing) لا ينتج صوف الزجاج (glass wool)
- ٢- السحب (Drawing) لا ينتج اليف الزجاج (glass fiber)

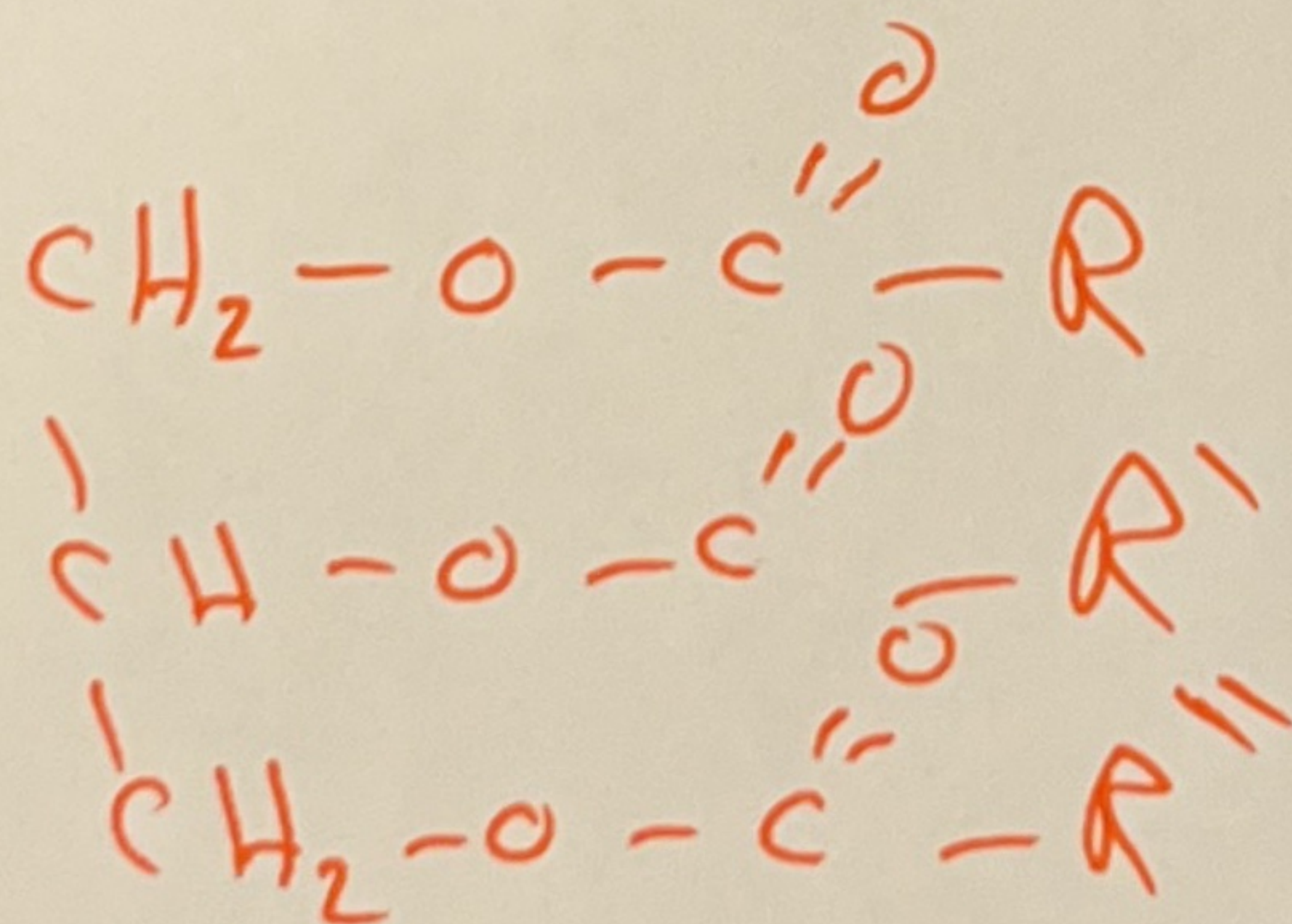
تقمن تحضير الاليف الزجاجية من مصهور الزجاج من نوع سليكات البورون (تكون من ٥٥٪ سليكات كميات مناسبة من الألومينا وسواد فلويدية قرابية لفهمان عمليا مصهر الزجاج والبورات) ويجب أن يكون هذا النوع من الزجاج (٣) درجة عالية من التقاوة وأن لا يتواءم إلا استوائت ما بعد تكونه في هيئة الزجاج تمرر خلال فتحات بلاستيكية صغيرة تتراوح عددها بين (١٠٥ - ٢٠٤) مرفوعة في مفرق من المشعر

صناعة الصابون

يُعرف الصابون: مع أنه مع الصوديوم أو البوتاسيوم أو كليهما
للزئجها من الدهنية متو في الوزن الجزيئي وذلك لملائمة
المرغوة والذائبية، ويضاف إلى الصابون مواد بائية
ومواد معقمة ومواد مزيله للسر... الخ من المضافات.

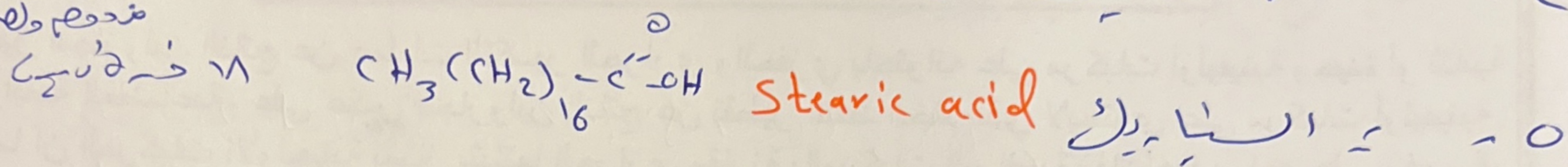
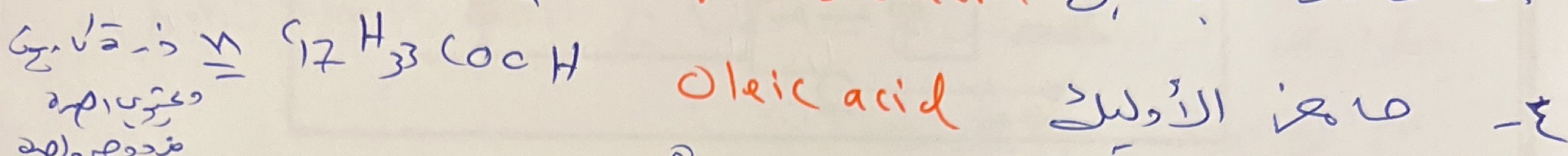
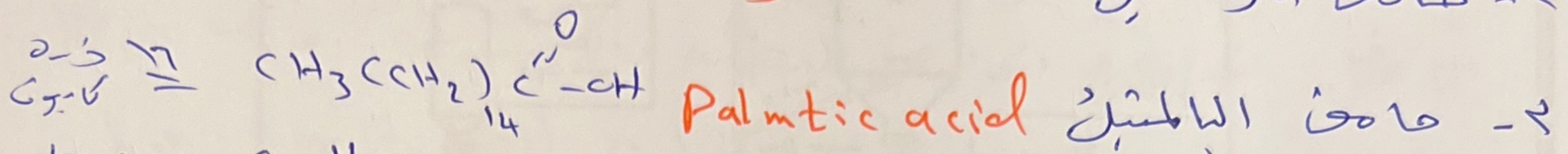
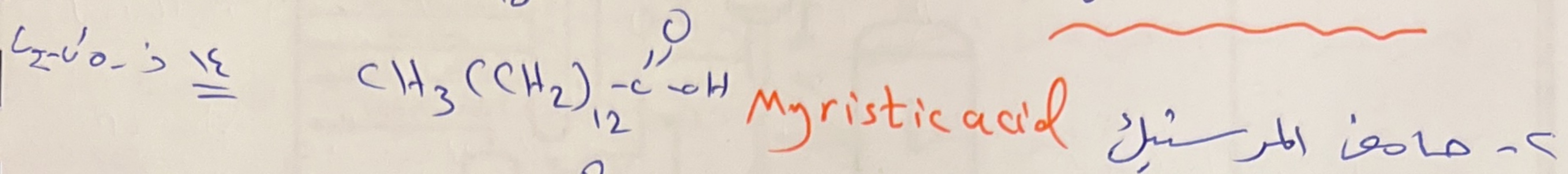
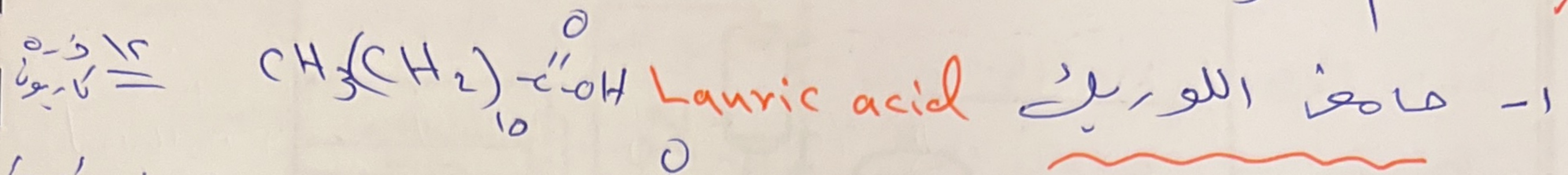
إن الإلهي لانتاج الصابون مما يأتي
الزئج (الجيد أو الرديء) فهو دله، أو يضر
من تغافل إلى مع الدهني مع الملاح القلوي (KOH, NaOH)

يتم كحول مع الزئج الدهني من الماء النحل المائي
(Saponification) (بالو) إلى مع أو القاسي (م)
للحوم الحيوانية والنباتية والتي تكون "صلابة" عالية
من استرات السيري.



استرات السيري

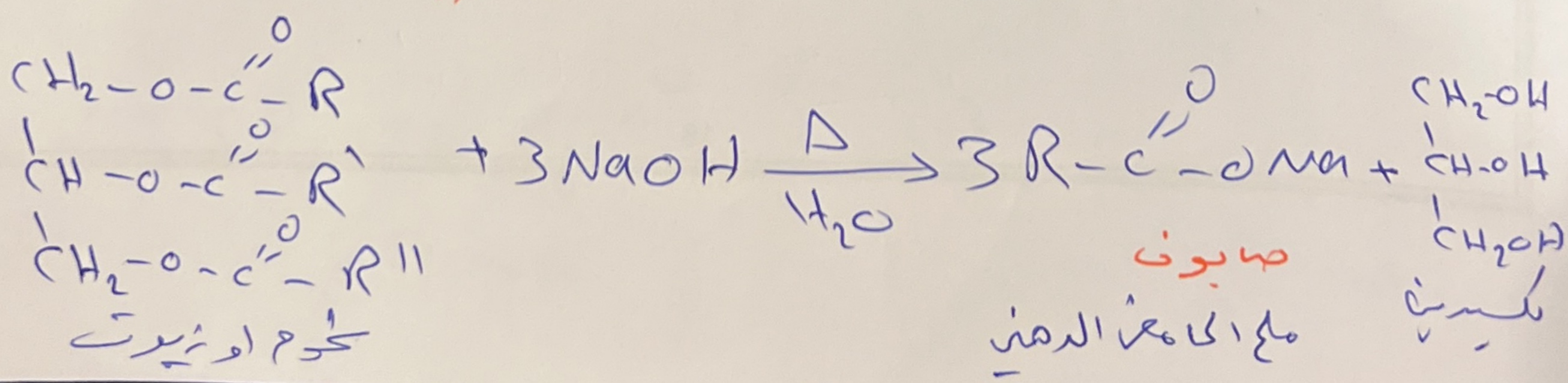
* من أهم الكوامينات المستخرجة في تحضير الصابون :-



* يلاحظ من الكوامينات ان لها تمتلك من (١٠ - ١٨) ذرة
هي الملاحظة لانتاج ريشير الصابون في الماء اذ ان الكوامين
التي تحتوي على اقل من C_{12} ذرات كربون تكون الصابون المطبق
منها قد قابلية ذوبان عالية في الماء وبالتالي سببه
من دافئها فيه وذلك لكونه مؤذي للكبد وهو غير مفيد ، اما
الكوامين التي تمتلك أكثر من C_{16} ذرات كربون تكون الصابون
المطبق منها قليل الذوبان في الماء وهو غير مفيد فيكون غير
ملائم للتطبيق .

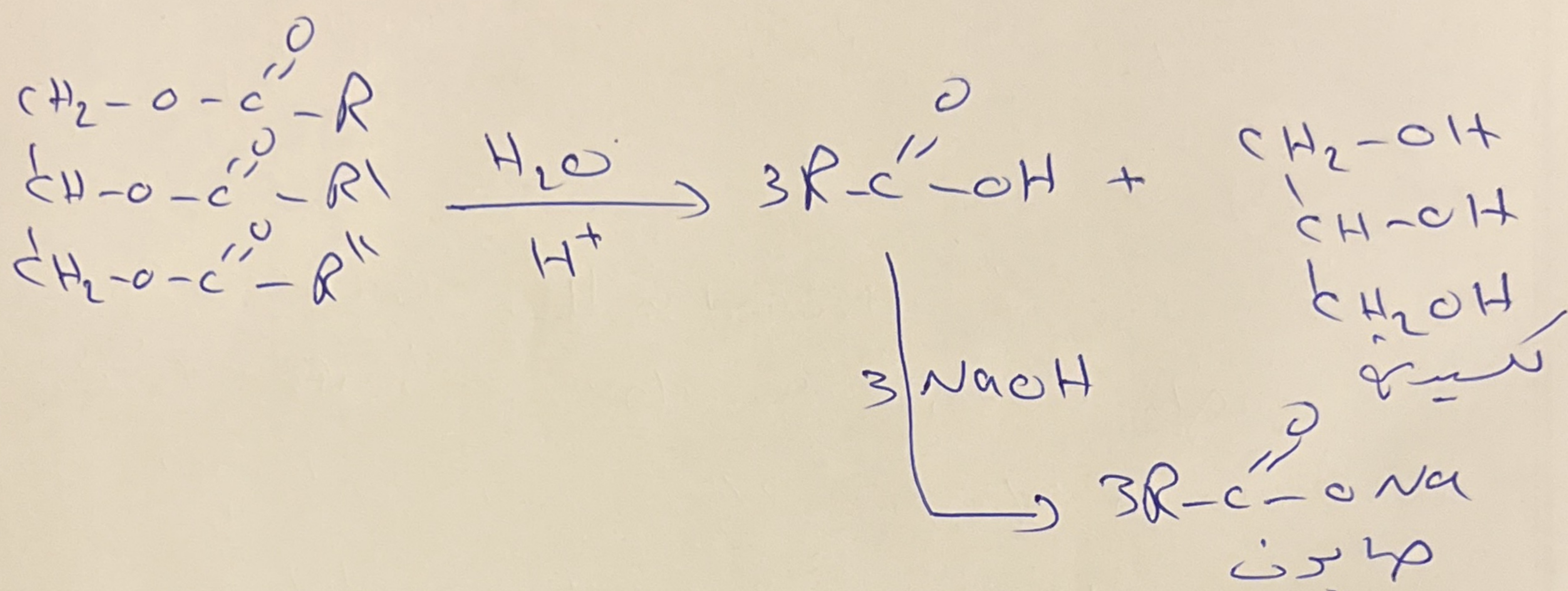
تحضير الصابون

A- التفاعل المائي في القاعدي للزيت او الدهن

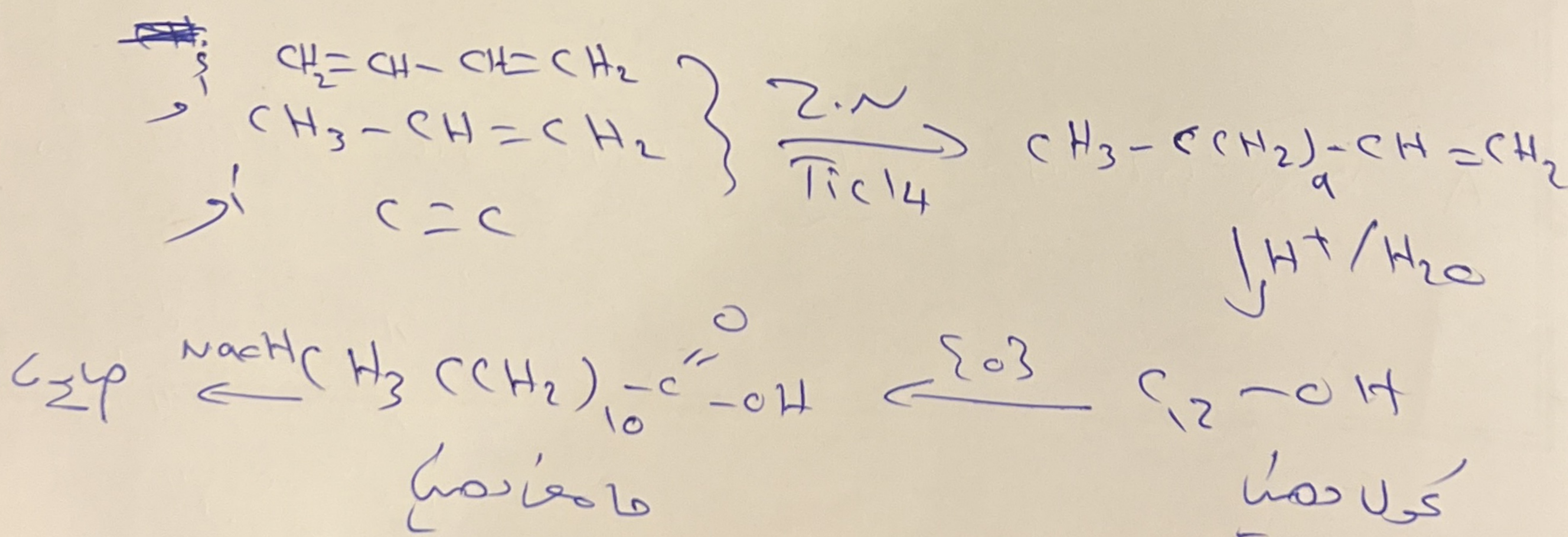


B - تحلیل مائی فی الوسط ~~ای~~ ای مائی للہیوت اور الوصوف

مکنت اکھوں م الہیوں من القتل المائی فی الوسط الکاملاً
 لمرئیت اکوانی الخصیہ (الزیت - الدهن) صیت
 سف فل م عوانی ~~و~~ حصیہ دلسیرت ہدما
 نیم فل ~~اکوانی~~ اکوانی الدصیہ دلسیرت ہدما نیم فل
 اکوانی الدصیہ وصائم معادلہا مع NaOH, KOH للہیوت
 م الہیوں سالی المعادن :



C - وکنت اللہیوت ای العلیات البیدبیدہ للہیوت م
 عوانی ~~و~~ دصیہ مناسب من فلان استعمال للہیوت
 زکدات الی تجری م ~~اکوانی~~ اولیفیناے اور دایناے
 مناسب :



الهرينة وأنواع عملها في الهرينة

(١) الهرينة الباردة / عملها مثل ما يلي في قاع

للذئبة كما في هرارة الفضة ولفرة رصية تقرب
١٥ أيا في م الربح المستخر لفر حان العليل

لشها غير حديدية صا التام الرضهادر بيح تزايد

الهرد السليم والى في الملى لا تخرج الهوى والمطهر

(٢) الهرينة الباردة / تم طلق لاداد الاول

(انقاعه مع الترتيب) في اوجيه صا الكريج المفاع

للهم أريد به هرارة باليه صقله وبتقاسم

مفاتيح يكون في القاعه فليح صا ٤٥٥٥ مع السيل اسيل

صا صا السوييل ويقيم الله ويقيم ملكي الزجبه

نرت سائات وبعده تخرج الماده في اموه

تقريباً في ماصح في انا ويدر الصاوح في صا

الاله صا العول الما

(٣) الهرينة الانشعاب / وهو عمل الفل الذي في

للصلح في صا في بنقاوة صا (٩٥٪) ومن ثم تفاعل

في القاعد للصول في صا في انا في الساعه صا

أن تفاعل الكبريت مع الأستر الشحمي هو التفاعل الذي قامت عليه الطريقة الفيا... إلى إنتاج الصابون وتعرف طريقة الإنتاج هذه بطريقة الرصبة (Batch operation) ، أما التبادل بعد التحلل المائي للأستر فهو التفاعل الذي يقوم عليه إنتاج الصابون بالطريقة المستمرة (Continuous operation)

مضافات الصابون

هناك عدد من المضافات البيمائية التي تضاف إلى الصابون قلقة الصوابين لتحسين أداء الصابون كمادة منظفة في هذه المضافات:

١- كبريت الصوديوم Na_2CO_3 مادة مضافة للتأكد وتقليل من تأكل الآلات صوح المصدرية عند تنظيرها بالصابون

٢- بيكاربونات الصوديوم

مادة تزيد من صلابه الصابون ويجعل وسط التنظيف قاعدي (مادة بانية)

٣- موكينات التوكسات

تعمل كمبيد للحار عن جذبت حجر ابوكات القصره يتكونها من مادة صلبة (مادة صلبة) مثل موكسات ثلاثي الصوديوم Na_3PO_4

٤- TiO_2 اوكسيد التيتانيوم

مضافات لزيادة عاكسية الصابون ومادة مبيضة

٥- EDTA

لمنع ترسب الموكينات المعدنية في سائل التنظيف

٦- حقوق اليهود (التلك) (صيانة المقنن يوم)

تضات الكاهنوتين الألفان لانهما علمه
ملطف للبشره

٧- الصعود والألوان والمواد المعقمة تضات مع تصحيح الشوكه

أو الدهون

* أن الذبوت المستخذه في ~~صناعه~~ الصوابين هوليس نفع لذيت
أو الدهن المستخدم لأغراض الطبخ وإنما هي أنواع مختلفة
الصناعات (صناعات) تطيب أو البندوب حياوي
أن تكون هذه الزيوت تحتوي على شوائب هي غير صالحة
للاستخدام البشري لكونها تضرها عالى جدا وكذلك
تعد ~~صناعات~~ صناعات الصابون

الصناعات العامة للصابون الجيد

١- أن يكون ذو رائحة جيدة لا تحب بشره

٢- أن يكون خمرودى للبشره

٣- أن يكون صلب جيد ولون صا به

٤- أن يفسد بفترة خزن طويله

يتم الحصول على المواد الأولية والتي تستخدم الزيوت والدهون

١- يتم الحصول على الزيوت والدهون من مصادر متعددة أهمها مخلفات الصناعات الغذائية وخاصة صناعة التعليل حيث تكون المخلفات والنواتج العرضية غنية بالزيوت والدهون والمواد السميكة المختلفة.

٢- يتم الحصول على المواد الدهنية الرئيسية من مخلفات هياكل هوائية ٤٠٪ من المواد الدهنية الداخلة في صناعة الصابون الباردة وبسبب التآكل صدأ أن هذا الزيوت قد ~~تصل~~ يصل إلى ٨٠٪ من المخلفات البشرية ويتم الحصول عليها في الغالب من الأسماك والحيوانات وبعض أنواع الحيوانات الزهرية.

٣- زيت جوز الهند يعتبر هذا النوع من الزيوت لأنه من الأنواع القليلة الرئيسية لانتاج صابون التجميل يتكون من ٥٠٪ من الزيت من الدهن (حامض اللوريك والمارميتيك) حيث يقل نسبتها كما وجد التحليل المطلق بين ٤٥ - ٥٥٪.

يتميز الصابون الذي ينتج من زيت جوز الهند بأنه جيد الذوبان في الماء بسبب الوزن الجزيئي المنخفض للمادة الدهنية وكذلك يتميز برغوة ممتازة واستخدامه في منتجاته لقدرته الطويلة.

٤- زيت نون التيل يعتبر من الزيوت المشابهة لزيت جوز الهند ولكن بنسبة أقل من الناحية التقنية.

٥- شحم البقر وشحم الخنزير يعتبران من الزيوت من الصوابين بصلابتهما العاليتين لكن السطح من الدهن الداخلة في التكوين تركيبه مختلف عن الدهن ذات الوزن الجزيئي العالي وله ميزة هي سهولة التفاعل مع المواد الفعالة وصيغته

٦- زيت بذور القطن يتم الحصول عليها بطريقة باردة أو ساخنة أو الاستخلاص بالمذيبات أو الاستخلاص الحراري المباشر يعطي نوع من الصوابين ليست تجميلية ولكنها ذات صلابه متوسطة وقلة في التماسك ودرعوه سريعة ولذوبه في الماء عند الوزن الجزيئي فيه هو بين ١٠٠٠ و ١٠٠٠٠ وشمها اختلفت المصادر الزيتية ما كان منها نقيا هوائيا او مخلفات غذائية او بقليل من المواد الهوائية في هذه الأنواع من الزيوت يجب ملاحظة من خواصه الوزن الجزيئي للمادة الدهنية المكون

202

صناعية

أنواع الصابون :

على الرغم من الاختلافات الشائعة بين نوعي صابون الصابون فان الصابون الكيميائي الذي تنتج فيه الصابون هو واحد حيث وكما ورد في القريب أن الصابون ملكا للصوديوم كما هو دهن متورط الوزن الجزيئي ولكن الاختلافات الكثيره والمستوى للصابون هذا إلى تصنيفها كما يأتي :

1- **صابون التواليت :** نوع من الصابون يكون صلبا وهو مملح صلب وكثير الصوديوم مع صابون دهن ثقيل نوعا ما عدد ذرات الكربون فيه لا يزيد عن 20 يحتوي على نسبة من مواد بانية (مواد لهورا) وهو صلب (لا يذوب في الماء) صابون الطعام ومما ينفذ تحت شرايط المعيشة (سكرات الصوديوم) وتعتبر مادة بانية ومما ينفذ تحت شرايط المعيشة إلى الصابون المستخدم كيميائي Al_2O_3 أكسيد التيتانيوم الذي يجعل الصابون يشبه البريق واللمعان مع زياده في صلابته ويضاف إليه مواد عطرية لإزالة الروائح الكريهة منه أن يترك وما يتبقى من اللبنة وبقاها له مواد ملونه ومواد عطرية عرلاتها له مواد عطرية بنية ويحتوي على نسبة 15% أو أكثر من الماء يستعمل في أعمال الفوطيات عند تصنيعه بكميات معك من Ca^{+2} و Mg^{+2} أما عمل السكرات فيستعمل في تكوينها طبقه عازلة رقيقة ما بين الألياف في المنظفات والأحماض الصابونية في الصابون والمواد المعالجة الأصبغة TiO_2 هو ماء الصابون حيث يشبه بالبلورية وتنزيده هبالا ويريقا.

2- **الصابون السائل :** يعرف على أنه نوع من الصابون تكون صلبا صابون الصوديوم واليوتاجيوم بنسب متفاوتة لبعض الأحماض الدهنية الخفيفة مثل (8) و (10) أو السائل قليل، يكثر هذا النوع من الصابون من مواد أولية يتم الحصول عليها بواسطة الصناعات البتروكيمياوية (التكرير المائي للزيوت والدهون في وسط حامضي) وينفذ في الصابون السائل الجيد أمواده من صابون الشرب واللبنة مع صابون البوتاسيوم كما أن رغوته عالية وثباته هذه الرغوة وقابلية تنظيفه عالية وهناك أن الصابون السائل بعض الألوان والعطور مع بعض المضادات ويخلو من أكسيد التيتانيوم وسكرات الصوديوم

تكون كثافته معتدلة في نوعي الكافور الدهني المشتق منه وتركيز القاعده المتخمة منه **وهي** الغالب يستعمل ^{هنا} في وسائل النقل والفنادق والقاعات والاصالة السياسية العامة وهي مادة غير ملوثة بيئياً ومحيوية في نسبة كبيرة من المواد بحد جزيئات الايمان 30% اراكر.

٢- **صابون الحلاقة** : وهو خليط من ملح الصوديوم واليوتاسيوم للكافور الدهني ونقطة غليانه هذه الصابون في نسب مكوناته الهيدروجينية واليوتاسيومية ويختلف في الصابون الحلاقة كميته من الاكسجين الدهني الحمر للخصائص الرغوية من الكفاف والفضل الاثواني الهيدروجينية عا مشتقات من عاها من الدليل هو كميته قليلة من الصودا والمواد المطهرة ويختلف في هذه الصوابين اللون وحلبيات الصوديوم والمواد القاعده بسبب عدم صلاحيتها للسود المعدني.

٤- **معيون الحلاقة** : يعرف معيون الحلاقة بأنه مشتق من عاها دهني بنسب متفاوتة مع الصوديوم ونسبه عالية من اليوتاسيوم للاكسجين الدهني يحوي نسبة الكافور الدهني الحمر وتكثر فيه المواد المطهرة ويخلو كلياً عن المراد البائي كما يحوي في شبيهه كماء ومن المميزات القاعده لصابون الحلاقة :

١- ممتاز برغوة عالية

٢- عدم جفاف الرغوة بسبب وجود الاكسجين الدهني الحمر.

٣- ليس له تأثير سلبي وابيبي في البشرة.

٤- تقاوم التلف لفترة طويلة من الزمن.

وهي ايجود الاثواني تكون نسبة KOH الى NaOH ٥ : ١ مع وجود كمية من السيريدين والكافور الدهني لتخليق الرغوة مرادة مرادة المعيون والصابون.