بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

جامعة المثنى

كلية التربية الاساسية

قسم العلوم

المرحلة : الثالثة

الفصل الدراسي الاول

الدراسة الصباحية والمسائية

مدرس المادة : م.د علي يحيى نعوم

العام الدراسي ٢٠٢٥-٢٠٢٦

محاضرات الكيمياء الصناعية النظري

اهداف المقرر

- التعرف على مبادئ الكيمياء الصناعية
- عمليات البوليمرات، أنظمتها، ظروفها، واستخداماتها
- المواد الدوائية: خافضات الحرارة والمضادات الحيوية

مفردات المادة

- تاريخ الكيمياء الصناعية
- تصنيف الصناعات الكيمياوية
- حسابات الكيمياء الصناعية
- كيمياء البوليمرات
- عمليات البلمرة، انظمة البلمرة وظروفها
- تصنيف البوليمرات
- تصنيف تفاعلات البلمرة
- بلمرة الاضافة
- بلمرة الاضافة الايونية
- بلمرة الاضافة التكثيفية
- البلمرة بالجذور الحرة
- البلمرة التناسقية

المصادر

- كتاب الكيمياء الصناعية المنهجي
- كتاب مقدمة في علم البوليمر
- أسس الكيمياء الصناعية

• مقدمة وتاريخ الكيمياء الصناعية

تختلف طبيعة الصناعات الكيميائية اختلافات اساسية عن غيرها من الصناعات الاخرى ، ولا تقتصر هذه الاختلافات على حقيقة كون المواد الاولية الداخلة في الصناعة الكيمياوية ذات تنوع اكبر فحسب ولكنها تمتد ايضا لتشمل طبيعة النواتج النهائية لهذه الصناعة والتي نادرا ما تستخدم كمنتوجات نهائية حيث تستخدم هذه المنتوجات وتمتص في صناعات اخرى كما هو الحال مع حامض الكبريتيك مثلا الذي يستخدم في صناعة الاسمدة واللدائن والمتفجرات وتكرير النفط والمنظفات ..... الخ ، لذلك يمكن القول بأن الكيمياء لعبت دورا اساسيا ومهما في تطوير جميع فروع التكنولوجيا الاخرى مثل التعدين ،الانسجة ،الصابون .....الخ ولهذا السبب لا يمكن اعتبار الصناعات الكيمياوية هي فقط الصناعات التي تهتم بصورة رئيسية في انتاج انواع مختلفة من المواد الكيمياوية سواء كانت عضوية او لاعضوية.

الكيمياء الصناعية هي فرع من فروع الكيمياء يرتكز على دراسة العمليات الكيميائية والتفاعلات الكيميائية التي تُستخدم لتحويل المواد الخام إلى منتجات نهائية ذات قيمة اقتصادية. تهدف الكيمياء الصناعية إلى تصميم وتطوير عمليات انتاج فعالة واقتصادية للمواد الكيميائية والمنتجات الكيميائية المختلفة.

اعتمدت الصناعة في البداية على استخدام الوحدات الصناعية تسمى (**بنظام الوجبات Batch operation**) او (**الانظمة المتقطعة**) ومعناها الناتج يمر بعدة مراحل، وبعدها طورت باستخدام (**الانظمة المستمرة Continuous operation**) ومعناها الناتج يبدا بالمادة الاولية وينتهي بالناتج. وهذه الانظمة أدت الى ضمان الوقت وكمية الانتاج وتحسين المواصفات وبعدها زادت التطورات باستخدام (**الانظمة المستمرة الاوتوماتيكية continuous automatic-operation**) حيث أدت هذه الانظمة الى ضبط المواصفات القياسية النوعية والكمية.

حيث أدت هذه الانظمة الى ضبط المواصفات القياسية النوعية والكمية. نلاحظ ان الأساس العملي للتحولات الكيمياوية في الانواع المختلفة من هذه الأنظمة هو نفسه مهما اختلفت التقنية او المكننة، ولكن يمكن ايجاز ما حصل الى ما يأتي:-

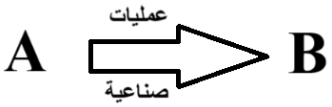
1- زيادة الطاقة الانتاجية والاهتمام بالإنتاج كما ونوعا وتطوير المعدات وتقليل التآكل والتلوث من النواتج العرضية وامكانية الاستفادة منها.

2- ضمان الربح بسبب تحول الايدي العاملة الى المكننة الالية.

3- زيادة الانتاج وتحسين نوعيته وضبط مواصفاته القياسية باستخدام السيطرة الالية.

4- استخدام الانظمة المستمرة بدلا من المتقطعة.

في الكيمياء الصناعية، الصناعة التحويلية تشير إلى العمليات التي يتم من خلالها تحويل المواد الأولية إلى منتجات نهائية قابلة للاستخدام. في هذا السياق، إذا كانت المادة الأولية هي A، يتم تطبيق مجموعة من العمليات الصناعية الكيميائية أو الفيزيائية عليها لتحويلها إلى منتج جديد يُسمى B.



• تصنيف الصناعات الكيمياوية

تصنيف الصناعات الكيمياوية وعلى الاساس نوع المنتوجات الى ثلاثة اصناف هي:-

1- الصناعات الكيمياوية التقليدية

ويغطي هذا الصنف الصناعات الكيمياوية المهتمة بصناعة الحوامض والقواعد والاملاح.

2- الصناعات الكيمياوية العضوية

ويهتم هذا النوع من الصناعات الكيمياوية بانتاج المواد الاولية (الوسيطة) للصناعات البتروكيمياوية مثل انتاج الفينول والكيومين والزايلينات والاوليفينات والايبوكسيدات الضرورية لصناعة الاصماغ والراتنجات والبلاستك والبوليمرات الاخرى.

3- الصناعات الكيمياوية النهائية

وهي الصناعات التي تهتم بصناعة الاسمدة والعطور والصابون والمنظفات الصناعية والمنتجات المختلفة الاخرى الضرورية للحياة العصرية.

نلاحظ من التصنيف السابق الذكر للصناعات الكيمياوية انه لم يأخذ بنظر الاعتبار تداخل هذه الاصناف الثلاثة واعتماد احداها على الاخرى حيث في الوقت الحاضر من الصعب التمييز بين نوع واخر من هذه الصناعات حيث العديد من المواد الكيمياوية المضافة تعده مواد ضرورية اساسية في بعض الصناعات مثل اضافة مادة رابع أثيلات الرصاص Tetra Ethyl Lead-TEL الى كازولين وقود السيارات واستخدام حامض البنزويك كمادة حافظة لمختلف انواع المواد الغذائية وغير ذلك من التداخلات بين اصناف الصناعات الكيمياوية الثلاثة.

- **اليك بعض المفاهيم الأساسية والمقدمة للكيمياء الصناعية:**

1- **التفاعلات الكيميائية :** تشمل هذه العمليات التفاعلات التي تحدث بين المواد الخام والمواد الكيميائية الأخرى لإنتاج منتجات جديدة. يُستخدم التحكم في هذه التفاعلات للحصول على منتجات ذات جودة عالية.

2- **المواد الخام :** هي المواد التي تستخدم كمدخلات في عمليات الإنتاج الصناعي. يمكن أن تكون هذه المواد موارد طبيعية مثل النفط والفحم والمعادن، أو مواد كيميائية مصنعة.

3- **عمليات الإنتاج :** هي الخطوات والعمليات التي تتضمنها عملية تحويل المواد الخام إلى منتجات نهائية. يشمل ذلك التفاعلات الكيميائية والتقنيات الهندسية وعوامل أخرى تتعلق بالتصنيع.

4- **سلامة العمليات :** تعتبر سلامة العمليات أمرًا حاسما في الكيمياء الصناعية. يجب اتخاذ تدابير للوقاية من الحوادث والتسربات الكيميائية وضمان سلامة العاملين والبيئة.

5- **التحكم في الجودة :** يُجرى الاختبارات والتحليلات الكيميائية لضمان جودة المنتجات الصناعية والامتثال للمعايير والمواصفات.

ويعتبر هذه الفرع من الكيمياء حجر الزاوية في صناعات متعددة مثل الصناعات الكيميائية والصناعات الدوائية وصناعة البتروكيماويات والزراعة والعديد من الصناعات الأخرى التي تعتمد على تحويل المواد الخام إلى منتجات نهائية.

الصناعات الكيميائية : هي قطاع اقتصادي مهم يشمل مجموعة متنوعة من العمليات والعمليات التي تشمل تحويل المواد الكيميائية الخام إلى منتجات كيميائية نهائية. تلعب هذه الصناعات دورًا حاسمًا في تلبية احتياجات المجتمع الحديث والصناعات الأخرى، حيث يتم استخدام منتجاتها في مجموعة متنوعة من التطبيقات. إليك بعض الصناعات الكيميائية الرئيسية:

1- صناعة البتروكيماويات : تتضمن هذه الصناعة تكرير النفط الخام واستخراج المكونات الكيميائية منه لإنتاج مجموعة واسعة من المنتجات مثل البلاستيك والألياف الاصطناعية والأسمدة والمواد الكيميائية الأخرى.

2- صناعة المواد الكيميائية الأساسية : تشمل إنتاج المواد الأولية التي تستخدم كمدخلات في صناعات أخرى، مثل الأحماض والقلويات والمذيبات والغازات الصناعية.

3- صناعة الأدوية والمستحضرات الصيدلانية : تشمل إنتاج الأدوية والمنتجات الصيدلانية والمواد الكيميائية المستخدمة في الصيدلة والبحوث الطبية.

4- صناعة البلاستيك : تشمل إنتاج مجموعة متنوعة من المواد البلاستيكية التي تستخدم في التعبئة والتغليف وصناعة السيارات والعديد من التطبيقات الأخرى.

5- صناعة الألياف الاصطناعية : تتضمن إنتاج الألياف الاصطناعية مثل النايلون والبوليستر والأكريليك وتستخدم في صناعة الملابس والمنسوجات.

6- صناعة الأسمدة : تنتج الأسمدة الكيميائية لزيادة إنتاج الزراعة وتحسين نوعية المحاصيل.

7- صناعة الدهانات والأصباغ : تشمل إنتاج الدهانات والأصباغ التي تستخدم في الصناعات الإنشائية والسيارات والديكور.

8- صناعة الكيماويات الخاصة : تشمل إنتاج مواد كيميائية متخصصة تستخدم في صناعات مثل الإلكترونيات وصناعة الورق والعديد من التطبيقات الخاصة

- **بعض المفاهيم الاساسية**

1- **التحول Conversion:-** هي كمية المادة المتفاعلة الداخلة فعلا بالتفاعل والتي تتحول الى ناتج. اي ان المقصود بنسبة التحول هي النسبة المئوية للمواد الاولية المتحولة فعلا الى النواتج المطلوبة.

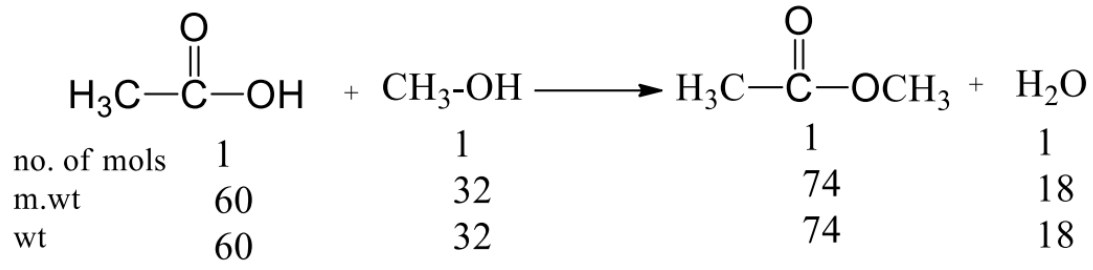
$$\text{نسبة التحويل} = \frac{\text{عدد مولات المادة الاولية المتحولة}}{\text{عدد مولات المادة الاولية الكلية}} \times 100$$

وايضا يساوي

$$\text{نسبة التحويل} = \frac{\text{عدد غرامات المادة الاولية المتحولة}}{\text{عدد غرامات المادة الاولية الكلية}} \times 100$$

الغرض من معرفة نسبة التحول

معرفة أفضل طريقة تمر بها مادة متفاعلة لإعطاء أفضل ناتج. فلو اخذنا مول واحد من كل مادة متفاعلة بالمفروض ينتج من المعادلة العامة مول واحد لكل من الماء والاستر المتكون كما يأتي:-



في نهاية هذا التفاعل وجد أنه هنالك زيادة في حامض الخليك مقدارها 16 g. احسب النسبة المئوية للتحويل.

$$\text{نسبة التحويل} = \frac{\text{عدد غرامات المادة الاولية المتحولة}}{\text{عدد غرامات المادة الاولية الكلية}} \times 100$$

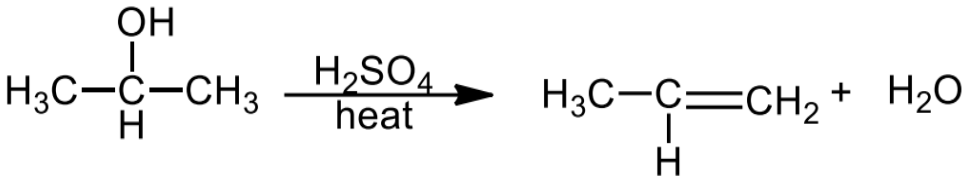
الكمية الكلية للحامض – الكمية الزائدة = كمية الحامض الداخلة في التفاعل

60 - 16 = 44 gm داخلة في التفاعل

$$\boldsymbol{Conversion\ percentage} = \frac{\mathbf{44}}{\mathbf{60}} * \mathbf{100}$$

$$\boldsymbol{Conversion\ percentage} = \mathbf{73.3}\ \%$$

مثال: عند تعرض 2- بروبانول الى حرارة عالية وبوجود عامل مساعد فأنه ينتج كمية من البروبلين المقابل مقداره 0.75 mol ولكن هناك كمية متبقية من الكحول مقدارها 0.05 mol. أحسب كمية المادة الداخلة في التفاعل من الكحول إذا علمت ان نسبة التحويل هي 95 % بعد ان تم تغيير تركيز العامل المساعد المستخدم؟ علما ان الوزن الجزيئي لـ 2- بروبانول هو 60.10 غ/مول.



	2- بروبانول	بروبلين	ماء
No. of mols	1 mol	1 mol	1 mol
M.wt	60.1	42.08	18
Wt	60.1	42.08	18

$$\text{نسبة التحويل} = \frac{\text{عدد غرامات المادة الاولية المتحولة}}{\text{عدد غرامات المادة الاولية الكلية}} \times 100$$

$$95 = \frac{X}{60.1} * 100$$

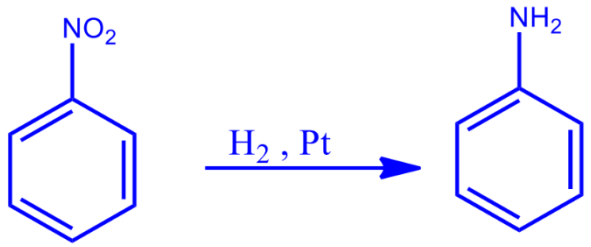
$$X = \frac{60.1 * 95}{100} = 57.09\ g$$

2- الحصيلة: هي كمية المادة الناتجة النهائية المتكونة من الجزء المتحول من المواد المتفاعلة وتمثل نسبة الحصيلة النسبة المئوية للناتج النهائي المتكون على اساس الجزء المتحول من المواد المتفاعلة والحصيلة الصناعية تختلف عن الحصيلة المختبرية.

$$\% \text{ الحصيلة الصناعية} = \frac{\text{عدد مولات الناتج الفعلية}}{\text{عدد مولات الناتج المتوقع نظرياً}} * 100$$

$$\% \text{ الحصيلة المختبرية} = \frac{\text{عدد مولات الناتج}}{\text{عدد مولات المادة المتفاعلة}} * 100$$

مثال :- في عملية تحول nitrobenzene الى Aniline تم استخدام) (mol 1 من النيتروبنزين، وفي نهاية التفاعل لوحظ تكون (mol 0.5) من الانيلين (mol 0.5) من النيتروبنزين. أحسب النسبة المئوية للحصيلة الصناعية والمختبرية لتكوين الانيلين.



قبل التفاعل	1mol	0 mol
بعد اكتمال التفاعل	0.5 mol	0.5 mol

- **عدد المولات الداخلة في التفاعل = عدد المولات قبل التفاعل – عدد المولات عند نهاية التفاعل.**

= 1 – 0.5 = 0.5 mol.

$$\% \text{ الحصيلة الصناعية} = \frac{\text{عدد مولات الناتج الفعلية}}{\text{عدد مولات الناتج المتوقع نظرياً}} * 100$$

$$\% 100 = 100 * \frac{0.5}{0.5} =$$

لا يعتبر الجزء غير المتفاعل في الصناعات الكيمياوية هدرا لأنه يمكن اعادة فصله أو تحويله او تدويره الى المفاعل ثانية بينما يهمل في التفاعلات المختبرية لذلك تكون الحصيلة المختبرية لهذا التفاعل تحسب بالشكل التالي:

$$\%\ \text{الحصيلة المختبرية} = \frac{\text{عدد مولات الناتج}}{\text{عدد مولات المادة المتفاعلة}} * 100$$

$$\%\ 50 = 100 * \frac{0.5}{1} =$$

3- الانتقائية (الكفاءة) Selectivity :-

يمكن تحديد كفاءة أو انتقائية العملية الصناعية من خلال مقارنة الحصيلة الصناعية لإنتاج كل نوع من النواتج والتوصل الى الانتقائية للعملية الكيميائية الصناعية من خلال القيم المستحصلة.

ملاحظة :- تكون الانتقائية أفضل كلما كانت الحصيلة الصناعية أكبر.

4- الاقتصاد:-

ويمثل الفرق بين الموارد المالية التي يتم الحصول عليها بعد تصديق الناتج وبين الموارد المالية المصروفة على كلفة الانتاج.

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

- ما المقصود بالصناعات الكيميائية العضوية
- ما فوائد الانظمة المستمرة الاوتوماتيكية في الصناعة

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- اعداد ملخص علمي عن اهمية الكيمياء الصناعية في تطوير فروع التكنولوجيا المختلفة .

مدخل الى كيمياء البوليمرات

المقدمة

البوليمر (Polymer) هي كلمة لاتينية تتكون من مقطعين بولي poly) وتعني متعدد والثاني (مير Mer) وتعني جزء ؛ أي أن الكلمة تعني متعدد الأجزاء ؛ والبوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة عملاقة تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة تسمى المونوميرات Monomers حيث يرتبط بعضها البعض بأواصر كيميائية ، وقد تطلق تسمية الجزيئات الكبيرة (Macro Molecular) على البوليمرات ايضاً. اما المونومير Monomer ، فهي الوحدة البنائية الصغيرة المتكررة في السلسلة البوليمرية والتي تبنى منها جزيئة البوليمر.

ان عملية البلمرة Polymerization Process هي عملية ارتباط الجزيئات الصغيرة المتكررة (المونومير) مع بعضها البعض لتكوين سلسلة البوليمر، حيث تتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركيبية تدعى بالوحدات المتكررة Repeating units تكون مكافئة لجزيئة المونومير او تنقصها بذرة واحدة او مجموعة ذرات حسب نوع تفاعل تحضير البوليمر .

مونمر ← بوليمر

تفاعل كيميائي

بلمرة

درجة البلمرة (Dp) او (Xn) Degree of Polymerization

هي عدد الوحدات المتكررة في المسلة البوليمرية ولها علاقة بطول السلسلة ولما كانت اطوال سلاسل البوليمر غير متساوية فأن درجة البلمرة ستكون مختلفة حسب اطوال السلاسل البوليمرية، لذلك يعبر عن درجة البلمرة بمصطلح (معدل درجة البلمرة) ويرمز لها بالرمز Dp او Xn . اذن ، درجة البلمرة ، هي مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئي لبوليمير من معرفة معدل درجة البلمرة والوزن الجزيئي للمونومير ، وكما في ادناه :

الوزن الجزيئي للبوليمر = معدل درجة البلمرة X الوزن الجزيئي للمونومير

ان قيم درجة البلمرة تتراوح من وحدات قليلة الى درجات كبيرة تقترب من عشرة الالاف واكثر في بعض الحالات.

مثال: استخدام البولي ستايرين في صناعة عبوات بلاستيكية وكان معدل درجة البلمرة للبولي ستايرين مساوي الى (100) احسب الوزن الجزيئي للبولي ستايرين ؟

الحل:

الوزن الجزيئي للمونومير = مجموع الاوزان الذرية المكونة له

$$8 * 1 + 8 * 12 =$$

$$114 =$$

الوزن الجزيئي للبوليمر = معدل درجة البلمرة X الوزن الجزيئي للمونومير

الوزن الجزيئي للبوليمر = 100 * 104

الوزن الجزيئي للبوليمر = 10400 غرام / مول

عمليات البلمرة Polymerization Processes

يطلق مصطلح البلمرة Polymerization على عملية تحويل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونوميرات) الى مواد ذات وزن جزيئي عالي (البوليمرات). ان عملية البلمرة تكون ممكنة اذا توفرت ثلاث عوامل هي :

1. الناحية الكيميائية، يجب ان تحتوي البوليمرات على مركزين فعالين على الأقل .

2. الناحية التر وديناميكية، يجب ان تكون طاقة كبس الحرة لعملية البلمرة سالبة حتى يمكن حصول التفاعل الكيميائي .

3. الناحية الحركية، حيث يجب توفر شرطان أساسيان هما :

أ. قابلية تحفيز الجزيئات المهيئة للتفاعل بصورة مباشرة وسريعة نسبياً .

ب. تكون سرعة اتحاد الجزيئات (مرحلة النمو) اكبر من سرعة انتهاء المركز الفعال (مرحلة الانتهاء).

انظمة البلمرة وظروفها Polymerization Systems & Conditions

تحضر البوليمرات مختبرياً وصناعيا بطرق مختلفة تعتمد على طبيعة النظام البلمرة . أن نظام البلمرة المتكامل يشكل جميع المكونات الداخلة في التفاعل البلمرة مثل المونوميرات المحفزة، المذيب، البوليمر الناتج والمضافات الأخرى . تقسم انظمة البلمرة الى نوعين رئيسيين هما :

اولاً : البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

تتم هذه البلمرة عادة في الوسط متجانس واحد كالسائل او صلب او غاز، حيث يكون الطور السائل هو المستخدم على نطاق صناعي .

تشمل البلمرة المتجانسة على نوعين من التقنيات هما :

1. بلمرة الكتلة Mass Polymerization

وهي من أكثر الطرق شيوعاً وأبسطها وتستخدم لإنتاج العديد من البوليمرات الصناعية خصوصاً البوليمرات التكثيفية، وتتم العملية عن طريق وضع خليط المونيمر وبادئ البلمرة في اناء التفاعل ومن ثم تعريضها لدرجة حرارة معينة والتي يحدث عندها تفاعل البلمرة . ان اهم ما يميز هذه الطريقة هو الازدياد المفاجئ لطول السلاسل البوليمرية عند نهاية عملية البلمرة . مما يؤدي الى ازدياد لزوجة المحلول في المرحلة الاخيرة من التفاعل مما يؤدي الى تقييد حركة السلاسل البوليمرية، ولذا تصبح تفاعلات الازدواج صعبة وتبقى السلاسل البوليمرية تنمو دون عائق .

من المشاكل الرئيسية التي تواجه هذه الطريقة هي اللزوجة العالية التي تؤدي الى صعوبة تحريك مزيج التفاعل وكذلك ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي الى حدوث تفاعلات جانبية تؤدي الى زيادة سرعة التفاعل مرحلة الانتهاء والذي يؤدي بدوره الى نقصان الوزن الجزيئي للبوليمير . لن تقنية بلمرة الكيلة ملائمة لإنتاج البوليمرات التكثيفية اكثر من البوليمرات الفينيلية وذلك لأن تفاعلات المونوميرات الفينيلية بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكثيفية التي يصاحبها انبعاث اقل للحرارة، بالإضافة الى ذلك فأنه في المونوميرات التكثيفية، معظم التفاعل يحدث عندما تكون لزوجة النظام قليلة مما يؤدي الى سهولة تحريك وتوزيع الحرارة بصورة متساوية والسيطرة على التفاعل تكون اسهل مما في البوليمرات الفينيلية . ومن البوليمرات التي يتم تصنيعها بهذه الطريقة راتنج الكايد، راتنج الفينول - فورمالدهايد وراتنج البولي استر غير المشبع وغيرها.

2. بلمرة المحلول Solution Polymerization

وتجري هذه العملية في المحاليل بإذابة المونيمر أو خليط المونوميرات في مذيب مناسب عند بداية التفاعل، ثم بعد ذلك يضاف بادئ البلمرة . هناك شروط يجب توفرها في مذيب المستخدم في هذه البلمرة هي :

أ. يجب أن يكون المذيب مناسب ويعمل على اذابة المونوميرات الداخلة في التفاعل وكذلك بادئ البلمرة .

ب. عدم استخدام مذيب يدخل ما يسمى بتفاعلات انتقال السلسلة وهي تفاعلات ثانوية تؤثر على التفاعل وعلى سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي وتؤدي الى توقف البلمرة

ج. يستفاد من المذيب في السيطرة على درجة الحرارة التفاعل وتقليل لزوجة المزيج.

د. يفضل استخدام المذيبات التي تستخدم مع البوليمير بعد تحضيره دون الحاجة الى فصله مثل البوليمرات التي تستخدم بالطلاء او اللواصق او الاصباغ .

من مساوئ طريقة بلمرة المحلول هو انها تعتبر طريقة غير اقتصادية وذلك بسبب استخدام المذيب وما يتبع ذلك من صعوبة في عملية فصله وتنقية الناتج، بالإضافة الى ذلك بطء سرعة التفاعل . ومن الأمثلة عليها البولي خلات الفنيل والبولي كحول الفنيل والبولي ستايرين.

ثانياً : البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة اكثر من نوع واحد في وسط البلمرة فقد يكون المونومير في الحالة الغازية ووسط البلمرة في الخالة السائلة والبوليمير الناتج يكون في الحالة الصلبة . يشمل هذا النوع من البلمرة على عدة انواع من التقنيات منها :

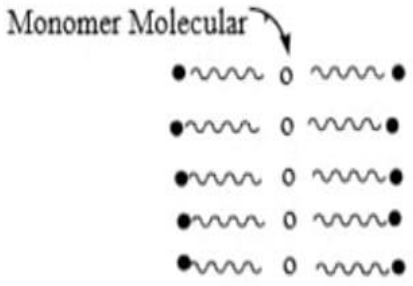
1. البلمرة المعلقة او العالقة Suspension Polymerization

وهي البلمرة التي تجري في وسط المائي ويكون فيها المونومير منتشر على هيئة قطيرات صغيرة. وبذلك يكون فيها المحلول المتكون عالقاً وليس محلولاً حقيقياً، ويكون البادئ مذاباً في المونيمر داخل القطيرات، أما البوليمير الناتج فيكون على شكل حبيبات صلبة معلقة في المحيط . ومن أجل منع التصاق القطيرات ببعضها البعض والحفاظ على استقرارية المحلول المعالق تضاف مواد مثبتة ذائبة في الماء تعرف بـ (مثبتة العوالق) مثل هيدروكسيد الالمنيوم وفوسفات الكالسيوم .

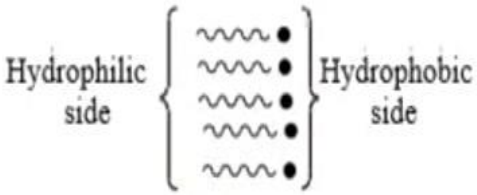
عند استخدام هذه الطريقة يمكن السيطرة على درجة الحرارة والتخلص من تفاعلات انتقال السلسلة وترسيب البوليمر بشكل حبيبات حيث يتم ترشيحه وقد يستخدم بشكل معالق . من الامثلة البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة هي بولي كلوريد الفنيل وبوليمراته المشتركة وبولي مثيل أكريلات.

2. البلمرة المستحلبة Emulsion Polymerization

يتكون نظام هذه البلمرة من طورين سائليين منفصلين، طور مائي مستمر يحتوي على البادئ بداخله وطور لامائي منفصل يتكون من المونيمر الموجود ضمن المادة المستحلبة والمواد المستحلبة المستخدمة مثل الصابون، السليلوز وكبريتات الالكيل. يتيح هذا النوع من البلمرة تكون بوليمرات بأوزان جزيئية عالية، حيث تكون في البداية المادة المستحلبة على شكل مذيلات Micelles احد طرفيها محب للماء Hydrophilic والطرف الآخر كاره للماء Hydrophobic, كما في الشكل (1) ، وعند وضع المونومير تحيط به هذه المذيلات بأطرافها العضوية الكارهة للماء بشكل كريات صغيرة عائمة في المحيط المائي، كما نلاحظ ذلك في الشكل (2) ، وعند احتكاك المونومير بالجذور الحرة تبدأ عملية البلمرة والتي تستمر بدون توقف نتيجة لانعزالها داخل المذيلات.



Figer - 2 -
Emulsion molecular containing the monomer



Figer - 1 -
Free emulsion moleculars

يمكن استخدام بادئات البلمرة والتي تكون ذائبة في الوسط المائي حيث تتولد الجذور الحرة في الطور السائل ثم تنفذ داخل المذيلات وتجري عملية البلمرة داخل المذيلات، ومن البادئات المستخدمة نظام الحديدوز- بيروكسيد الهيدروجين .

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow HO^{\cdot} + {}^{-}OH + Fe^{+3}$$

تستمر عملية البلمرة الى ان يدخل جذر حر آخر الى الجسيمة الغروية لتحصل عملية البلمرة. ومن محاسن طريقة البلمرة المستحلبة هي انها بلمرة سريعة، نحصل من خلالها على بوليمرات ذات اوزان جزيئية عالية، كما يمكن السيطرة بسهولة على حرارة التفاعل. اما اهم مساوئ هذه الطريقة هو تلوث البوليمر بالمادة المستحلبة.

3. البلمرة البينية Inter - Facial Polymerization

يتكون هذا النوع من البلمرة من طورين سائلين احدهما مائي والآخر عضوي، ويحتوي كل طور على نوع معين من المونوميرات وتجري عمالية البلمرة على السطح الفاصل بين المحلولين. تستخدم هذه الطريقة في تحضير البوليمرات التكثيفية والاسترية والبولي اميدات وخصوصاً النايلون، حيث تجري عملية البلمرة في درجات حرارة الاعتيادية، الا انها تقتصر فقط على التفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض مع الكحولات الثنائية او الامين الثنائي لتكوين البولي استرات او البولي اميدات على التوالي، مثل تحضير نايلون 10-6.

4. البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

وهي نوع من انواع بلمرة الكتلة او المحلول مع فرق واحد هو ان البوليمر المتكون يكون غير ذائب في المونيمر أو المذيب المستخدم حيث يرسب البوليمر بشكل صلب حال تكونه مثل بلمرة الستايرين في الكحولات وبلمرة ميثا أكريلات المثل في الماء.

5. البلمرة في الطور الغازي The Polymerization in Gas - Phase

وتتلخص هذه الطريقة بأمرار المونيمر الغازي الى غرفة تفاعل، وتتم البلمرة تحت ضغط عالي مثل استخدام مونومير غاز الاثلين وتحويله الى مسحوق البولي اثلين اي حبيبات البولي اثلين، وهذا التفاعل ليس مختبرياً فقط وانما صناعيا ايضا .

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

- ما المقصود بالمونمر
- ما هي العوامل الثلاثة اللازمة لحدوث عملية البلمرة

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- ناقش بطريقة عملية العوامل التي تجعل عملية البلمرة ممكنة من الناحية الثرموديناميكية .

تصنيف البوليمرات Classification of Polymers

تم تصنيف البوليمرات استنادا إلى ما يلي :

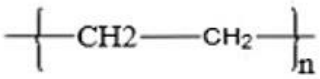
اولاً : التصنيف حسب مصادر البوليمر، حيث تصنف الى :

1- البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

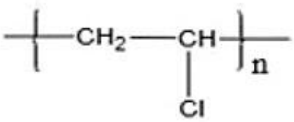
تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك السليلوز النشأ الصمغ العربي القطن المطاط الطبيعي، الحرير، البروتينات، الصوف، الشعر، الجلد وغيرها

2- البوليمرات الصناعية Synthetic Polymers

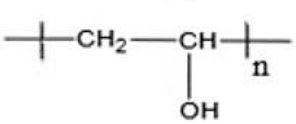
تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مواد كيميائية بسيطة وتمثل هذه الاغلبية من البوليمرات المهمة صناعياً. وهي تشمل البلاستيكيات المختلفة والمطاط الصناعي والألياف الصناعية، والبولي أثلين وبعض الراتنجات المصنعة والاصباغ والالياف وغيرها من الامثلة عليها :



Poly ethylene



Polyvinyl Chloride



Polyvinyl alcohol

ثانياً: التصنيف حسب شكل السلاسل البوليمرية

تتحد الوحدات المونيمرية الصغيرة مع بعض مكونة اشكالا متعددة الأشكال السلاسل البوليمرية منها :

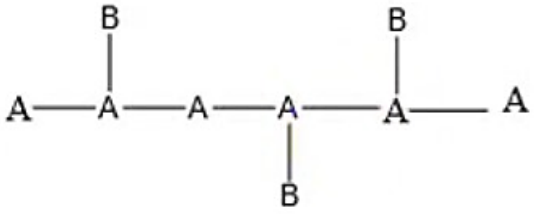
1 - البوليمرات الخطية Linear Polymers

ترتبط فيها الوحدات البنائية المؤتمرية مع بعضها البعض بصورة مستمرة بحيث لا يؤدي ذلك إلى تكوين فروع جانبية في البليلة البوليمرية مثل البولي اثيلين عالي الكثافة H.D.P.E, البولي ستايرين، والبولي فنايل كلوريد - سلسلة بوليمرية خطية

A- A- A- A -A- A- A- -A- A-A- -A- A- A

2- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

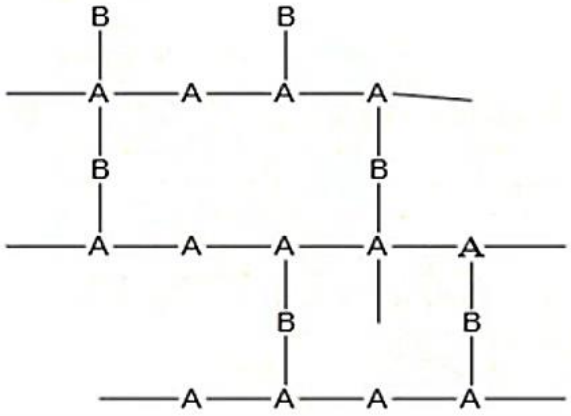
هذه البوليمرات تتكون من سلسلة بوليمرية طويلة عادة بالسلسلة الرئيسية او العمود الفقري للبوليمير (Backbone Chain) وتحتوي السلسلة الرئيسية على التفرعات



حيث ان : A = تمثل الوحدات المتكررة السلسلة الرئيسية، B = تمثل الوحدات المتكررة للفرع، علما ان المونيمر A يختلف عن المونيمرB .

3- البوليمرات المتشابكة Cross-linked Polymers

وهي البوليمرات ذات الأبعاد الثلاثية في السلاسل الطويلة حيث تتصل مع بعضها البعض بشبكة معقدة من الأواصر الكيميائية.



ثالثاً : التصنيف حسب نوع وترتيب المونوميرات في السلاسل البوليمرية

1 - البوليمرات المتجانسة Homo - Polymers

في هذا النوع، تتألف البوليمرات من وحدات بنائية مونيمرية متشابهة كأن تكون جميع المونوميرات الداخلة في البوليمير هي من نوع الأثلين او من نوع الستايرين وهكذا.

A- A- A -A -A –A- A- A- Or B- B- B- B- B

2. البوليمرات غير المتجانسة Hetro- Polymers

في هذا النوع من البوليمرات تتألف جزيئة البوليمير من وحدات بنائية مونيمرية مختلفة. أي أكثر من نوعين او اكثر، وتدعى بالبوليمرات المشتركة Co-Polymers وتكون على عدة انواع :

أ. البوليمرات المشترك المتناوب Alternating Copolymers

حيث تتناوب الوحدات التركيبية بشكل خط بين نوعين من المونوميرات او اكثر

A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A

ب البوليمرات المشترك العشوائي Random Copolymers

حيث تتوزع الوحدات المونيمرية التي تكون السلسلة البوليمرية بشكل خطي عشوائي الترتيب.

-A--A--A--B—B--A--B--B--A--A--B—A

ج. البوليمر المشترك القالبي Block Copolymers

حيث تنتظم هذه الوحدات المونيمرية المختلفة بشكل قوالب متراصة. وقد يكون هذا التراص بشكل منتظم فيدعى بالبوليمر المشترك القالبي المنتظم او قد يكون هذا الوحدات المونيمرية المتراصة غير منتظمة الترتيب فيدعى البوليمير بالبوليمير المشترك القالبي غير المنتظم.

A—A—A—B—B—B—A—A--A—B—B-- B

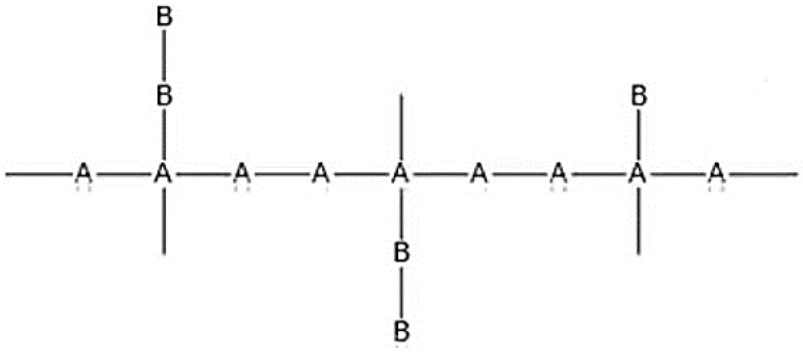
البوليمر المشترك القالبي المنتظم

A—A—A—A—B—B—A—A—A—B—B

البوليمر المشترك القالبي غير المنتظم

د. البوليمر المشترك المطعم Graft Copolymers

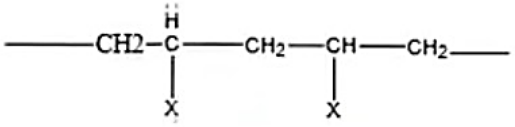
حيث تنتظم السلسلة البوليمرية الرئيسية من نوع معين من المونوميرات اما الفروع الأخرى المتفرعة منها فتكون من نوع آخر من المونوميرات.



رابعاً : التصنيف حسب التوزيع الفراغي للوحدات المونيمرية: وتصنف الى

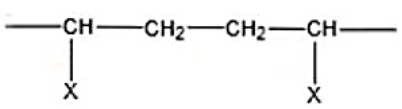
1 - حسب طريقة اتحاد الوحدات المونيمرية

تتحد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية مع بعضها البعض باتجاهات مختلفة مما يولد عدم انتظام في السلسلة البوليمرية وقد تكون الاضافة على شكل (رأس - ذنب) او (رأس - رأس) او (ذنب - ذنب).



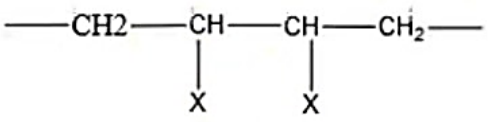
(رأس – ذنب)

(head – tail)



(رأس – رأس)

(head – head)



(ذنب – ذنب)

(tail – tail)

2- حسب الشكل الفراغي للسلسلة البوليمرية

تأخذ السلاسل البوليمرية الحرة اشكال مختلفة قد تكون خطية، او حلزونية، او ملتفة، او متعرجة.

سلسلة خطية

(Linear Chain)

سلسلة متعرجة

(Zigzag Chain)

سلسلة ملتفة

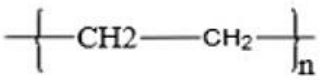
(Coled Chain)

خامساً : التصنيف حسب الطبيعة الكيميائية لذرات السلسلة البوليمرية

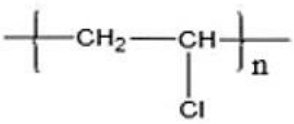
ويصنف الى :

1 - البوليمرات العضوية Organic polymers

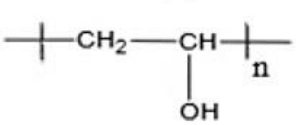
حيث تحتوي هذه البوليمرات على ذرات مثل الكاربون والهيدروجين والأوكسجين والنيتروجين والهالوجين، وقد يكون موقعها في المجاميع الجانبية او جزء من السلسلة، ومن الامثلة عليها:



Poly ethylene



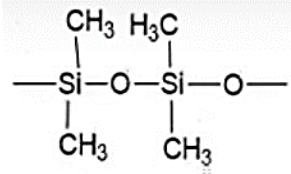
Polyvinyl Chloride



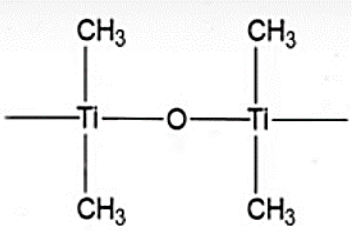
Polyvinyl alcohol

2 - البوليمرات العضوية - اللاعضوية Organic - Inorganic Polymers

هي البوليمرات التي تتكون سلاسلها من ذرات عضوية مثل الكاربون والاوكسجين والهيدروجين بالإضافة الى العناصر اللاعضوية مثل السيلكون والتيتانيوم والحديد وغيرها من العنصر الفلزية اللاعضوية ، هذه البوليمرات يكون عددها قليل ودرجة انصهارها عالية لاحتوائها على عناصر لاعضوية مثل :



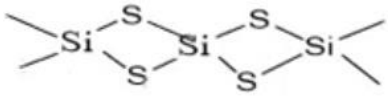
Poly dimethyl siloxane



Poly di titanoxane methyl

3- البوليمرات اللاعضوية Inorganic polymers

لا تحتوي هذه البوليمرات على ذرات كاربون في سلاسلها



Poly silicon di sulphide

سادساً : التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

تصنف البوليمرات بالاعتماد على صفاتها الحرارية والتكنلوجية لأنواع مختلفة . ولأجل فهم هذا التصنيف تحدد بعض الدرجات الحرارية المرجعية مثل :

أ. **درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) Glass transition temperature :**

وهي الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من حالة الصلابة الى حالة الليونة.

ب **درجة الانصهار (Tm) Melting Point:**

وهي درجة الحرارة التي يتحول فيها البوليمر من الحالة الليونة الى حالة السيولة .

وبذلك يمكن تصنيف البوليمرات تكنلوجيا الى الانواع التالية :

1 - البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

يمتاز هذا النوع من البوليمرات بقابليتها على تغيير شكلها من شكل الى اخر بتأثير الحرارة وعند انخفاض درجة الحرارة تعود الى شكلها الطبيعي، وتكون سلاسلها خطية وقليلة التفرع، ولها القابلية على الذوبان والانصهار ولا يتغير شكلها كيميائياً، ويعتبر هذا التصنيف من أهم البوليمرات صناعياً حيث تكون Tg اكبر من 150 م° واقل من 250 م°. ومن الامثلة عليها : البلاستيكات، البولي ستايرين والبولي أكريلات المثل والبولي كلوريد الفنايل.

2 - البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermoset Polymers

هي البوليمرات التي تتصلب حرارياً، حيث تمتاز بحدوث تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك بها السلاسل البوليمرية وتصبح بعد معاملتها حراريا غير ذائبة وغير قابلة للانصهار ورديئة التوصيل للحرارة . تستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهرباء ولا يمكن تحويلها

من شكل الى اخر نتيجة لتراكب سلاسلها المتشابكة الذي يحدد من حركة السلاسل ويكون Tg اكبر 300 م°. ومن الأمثلة عليها الراتنجات الفينولية والراتنجات الامينية والبولي استر.

3 - البوليمرات المطاطية Elastomers Polymers

تمتاز هذه البوليمرات بصفات مثل الاستطالة، قابلية التمدد والتقلص، الليونة في درجات حرارة الغرفة وقابليتها على تغيير شكلها الخارجي عند وقوع ضغط او شد عليها وعودتها الى شكلها الأصلي بعد زوال المؤثر عنها وتعتمد قابليتها على المرونة بسبب احتوائها على سلاسل بوليمرية طويلة محتوية على جزيئات مرنة. وتكون Tg اقل من درجة حرارة الغرفة . مثال عليها المطاط الطبيعي والمطاط الصناعي .

4- الألياف Fibers

تكون سلاسلها خطية عالية الترتيب وتحتوي على مجاميع قطبية مما يوفر لها مقاومة حرارية وميكانيكية جيدة ويساعدها على تكوين ارتباطات ما بين الجزيئات (Inter molecular) قوية مما يسهل صباغتها . وتمتاز بتحملها الحراري العالي ويكون Tg اكبر من 160 م° واقل من 260 م° وهناك نوعين من الالياف هما ، الألياف طبيعية والألياف صناعية

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

- ما المقصود بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي
- ما الفرق بين البوليمرات العضوية والبوليمرات العضوية –اللاعضوية

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- اعداد ملخص علمي عن تصنيف البوليمرات حسب نوع وترتيب المونوميرات في السلاسل البوليمرية

تصنيف تفاعلات البلمرة Classification of Polymerization Reactions

تصنف تفاعلات البلمرة حسب الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية IUPAC كما يلي :

تفاعلات البلمرة Polymerization Reactions

البلمرة بالإضافة

(Addition Polymerization)

وتسمى أيضا

البلمرة ذات النمو المتسلسل

Chain-growth Polymerization

البلمرة بالتكثيف

(Condensation Polymerization)

وتسمى أيضا

البلمرة ذات النمو الخطوي

Step-growth Polymerization

- البلمرة بالجذور الحرة
- البلمرة الايونية
  - البلمرة الايونية الموجبة
  - البلمرة الايونية الموجبة
- البلمرة التناسقية

البلمرة ذات النمو الخطوي Step - growth polymerization

أو تسمى البلمرة التكثيفية، وهي عملية الحصول على البوليمرات عن طريق تفاعل نوع واحد من أو عدة انواع من المونوميرات بحيث يحتوي كل مونومير على مجموعتين فعالتين على الأقل، والتفاعل يجري عن طريق تفاعلات متعاقبة تكون مصحوبة بتكوين جزيئات صغيرة كنواتج عرضية للتفاعلات البوليمرية مثل الماء، الأمونيا، كلوريد الهيدروجين وغيرها . كل مونومرين يرتبطان مع بعضهما مكونين ما يعرف بالدايمر Dimer وهذا عند ارتباطه مع مونومير اخر سيعرف بالترايمر Trimer وهكذا حتى تصل عدد الجزيئات الى عشرة مونومرات مرتبطة مع بعضها حيث تعرف بال Oligomer وبعد ذلك فأن أي زيادة في عدد الجزيئات سوف يطلق عليها اسم البوليمر Polymer .

Monomer + Monomer $\xrightarrow{\text{polymerization}}$ Dimer + y

Dimer + Monomer $\xrightarrow{\text{polymerization}}$ Trimer + y

Trimer + Trimer $\xrightarrow{\text{polymerization}}$ Hexamer + y

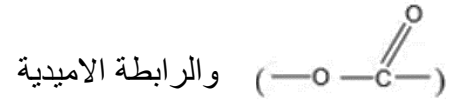
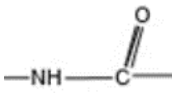
Hexamer + Hexamer $\xrightarrow{\text{polymerization}}$ Polymer + y

حيث ان : y هي عبارة عن الجزيئات الصغيرة المتكونة كناتج عرضي لعملية البلمرة التكثيفية.
عندما تكون السلسلة متكونة من اربع جزيئات من المونومير تسمى بالتترامير Tetramer اما عندما تكون السلسلة متكونة من خمس جزيئات من المونومير تسمى بالبنتامير Pentamer وهكذا.

خصائص البلمرة التكثيفية Properties of Condensation Polymerization

1. ان المونوميرات المستخدمة في عملية البلمرة تحتوي على الاقل مجموعتين فعالتين، حيث تحصل على بوليمر خطي عند بلمرة مونومير يحتوي على مجموعتين فعالتين اما عند بلمرة مونومير يحتوي على اكثر من مجموعتين فعالتين فنحصل على بوليمر متشابك.

2. التفاعلات تكون تفاعلات عكسية Reversible Reaction، حيث يحصل توازن كيمياوي بعد فترة من بدء التفاعل، وللحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي يجب الأخلال بهذا التوازن عن طريق التخلص من النواتج الثانوية، أو قد تكون طرق فيزياوية كأجراء التفاعل تحت الضغط المخلخل .
3. معظم التفاعلات البلمرة التكثيفية يرافقها تكوين جزيئات صغيرة كنواتج عرضية.
4. الوحدات التركيبية للبوليمر تختلف عن المونوميرات في صيغتها الجزيئية، حيث تكون عدد الذرات في صيغة المونومير أكثر من الوحدات المتكررة للبوليمر.
5. يستهلك معظم المونومير في المرحلة الأولى من التفاعل وتكون سرعة البلمرة بطيئة عند درجة حرارة الغرفة وتزداد مع زيادة درجة الحرارة .
6. تمتاز البوليمرات التكثيفية بشكل عام بوجود مجاميع رابطة Inter-linkage groups بين

الوحدات التركيبية ، مثل الرابطة الاسترية  والرابطة الاميدية 

7. الوزن الجزيئي للبوليمر يزداد كلما ازدادت او استمرت عملية البلمرة وذلك لان جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة وقي المرحلة الاخيرة فقط تحصل معظم التفاعلات بين جزيئات البوليمر المتوسط الوزن الجزيئي، وهذا لا يحصل في بلمرة الاضافة.
8. ضرورة استخدام مونومرات نقية وذلك لضمان وجود النسب الصحيحة للمونوميرات المستخدمة في التفاعل، أضافة لذلك فأن الشوائب ستؤدي الى الدخول في تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها وبالتالي ستؤثر على الوزن الجزيئي وتغير شكل الجزيئة البوليمرية.

البلمرة ذات النمو المتسلسل Chain - growth Polymerization

تسمى ايضا بلمرة الاضافة (Addition Polymerization): وهي عبارة عن اضافة متكررة لوحدات مونيمرية متشابهة او غير متشابهة لبعضها البعض بصورة متعاقبة بدون تكوين نواتج عرضية، تمر عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل بثلاث مراحل مختلفة هي :

1- المرحلة الأولى: خطوة البدء Initiation Step

في هذه الخطوة يتولد المركز الفعال نتيجة مهاجمة الجذر الحر المتكون أو البادئة الأيونية المتكونة لجزيئة المونومير، ثم ينتقل المركز الفعال الى المقدمة المونيمرية.

2- المرحلة الثانية: خطوة النمو أو التكاثر Propagation Step

في هذه الخطوة ينمو المركز الفعال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة حيث يضاف الى السلسلة البوليمرية جزيئات مونيمرية جديدة وتعرف السلسلة المتكونة بالسلسلة النامية.

3- المرحلة الثالثة: خطوة الانتهاء Termination Step

يتم في هذه الخطوة توقف السلسلة البوليمرية عن النمو ويتم ذلك اما بازدواج سلسلتين ناميتين فتكون سلسلة بوليمرية واحدة خاملة لا تحتوي على مراكز فعالة او عن طريق نقل المركز الفعال الى المذيب او عن طريق نقل المركز الفعال الى جزيئة مونومير أخرى ومن ثم انهائه بإضافة مادة ما او عن طريق سحب ذرة هيدروجين من السلسلة نامية ثانية فتكون سلسلتين احدهما ذات طرف غير مشبع والأخرى ذات طرف مشبع.

ان الخطوة الثالثة اعلاه تكون مختلفة في السرعة وفي الميكانيكية بصورة عامة، تكون سرعة خطوة التكاثر اكبر من سرعة الخطوات الأخرى، هذا الأمر يؤدي الى تكوين سلسلة بوليمرية طويلة في وقت قصير من بدء التفاعل . اذا كانت السرعة التي تنتهي بها فعالية السلسلة البوليمرية اكبر من سرعة التكاثر فعند ذلك لا يكون هناك مجال لنمو السلسلة البوليمرية ولا تتكون جزيئات كبيرة، اي ان البوليمر الناتج يكون ذو وزن جزيئي صغير.

خصائص بلمرة الإضافة Properties of Addition Polymerization

يمكن تلخيص هذه الخصائص او الميزات بالفقرات ادناه :

1. لا يرافق هذه التفاعلات تكوين نواتج عرضية .
2. تركيز المونومير يقل بزيادة زمن التفاعل
3. يتم الحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي عالي بعد فترة قصيرة من بدء التفاعل
4. المونوميرات التي تدخل هذه التفاعلات هي المونوميرات الحاوية على اصرة مزدوجة لها القابلية على التفاعل مع الجذور الحرة او البادئ الأيوني لتكوين المركز الفعال (Active Site).

5. سرعة التفاعل تزداد عند رفع درجة الحرارة، ولكن يتناقص الوزن الجزيئي للناتج.
6. زمن التفاعل لا يؤثر على الوزن الجزيئي للبوليمر وأنما يؤثر على المحصلة النهائية للبوليمر الناتج.
7. تضاف وحدة بنائية مونيمرية واحدة في كل تفاعل متسلسل الى السلسلة البوليمرية النامية.

تتضمن بلمرة الإضافة ثلاثة أنواع هي:

اولا : التفاعلات المتسلسلة بواسطة الجذور الحرة

ثانيا: التفاعلات المتسلسلة الأيونية

ثالثا : التفاعلات التناسقية

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

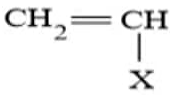
- ماهي خصائص البلمرة الاضافة
- عرف البلمرة التكثيفية

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- اعداد ملخص علمي عن المراحل التي تمر بها عملية البلمرة ذات النمو المتسلسل

التفاعلات المتسلسلة بواسطة الجذور الحرة Free radical Chain-growth Reaction

تستخدم الجذور الحرة لإيجاد المركز الفعال (Active Site) في هذا النوع من البلمرة، ثم تبدأ بعد ذلك اضافة جزيئات المونومير الى البادئ لتكوين المركز الفعال. تحضر هذه البوليمرات في الغالب من المونوميرات الحاوية على اصرة مزدوجة، حيث تدعى هذه المركبات بمركبات الفنايل (Vinyl) وصيغتها العامة هي :



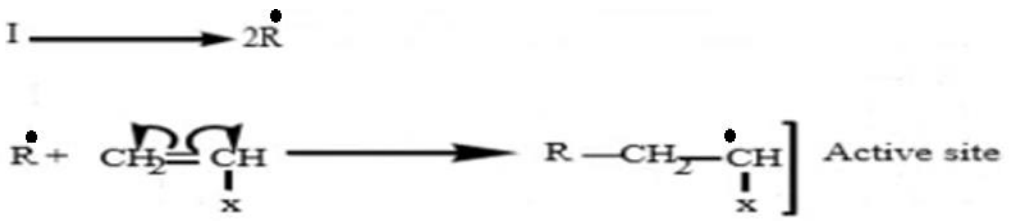
حيث X = H , $-C_6H_5$, -Cl

ان مرحلة البلمرة بواسطة الجذور الحرة تتكون من ثلاث مراحل هي خطوة البدء، خطوة النمو وخطوة الانتهاء وكما موضح في أدناه :

1. خطوة البدء Initiation Step

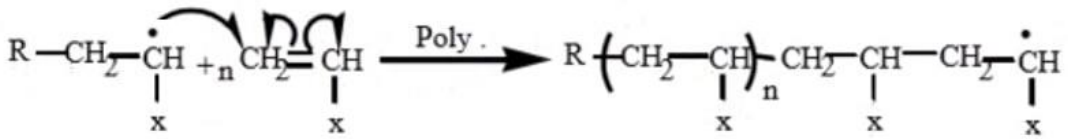
تبدأ عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة بوجود بعض المواد التي تسمى بادئات التفاعل (Initiators)، وهي مركبات لها القدرة على توليد جذور حرة فعالة عند تعرضها للحرارة او الاشعة الكهرومغناطيسية او نتيجة لتفاعل كيمياوي وتكون قادرة على أن تبدأ تفاعلات متسلسلة عن طريق الارتباط بجزيئات المونومير لتكوين مراكز فعالة بهيئة جذور حرة يمكنها اضافة مزيد من جزيئات المونومير وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة في وقت قصير.

اذن في خطوة البدء، يتم اضافة الجذر الحر المتكون من البادئ الى جزيئة المونومير الأولى مباشرة لتكوين ما يعرف بالجذر الأولي وكما في المعادلات ادناه :



2. خطوة النمو او التكاثر Propagation Step

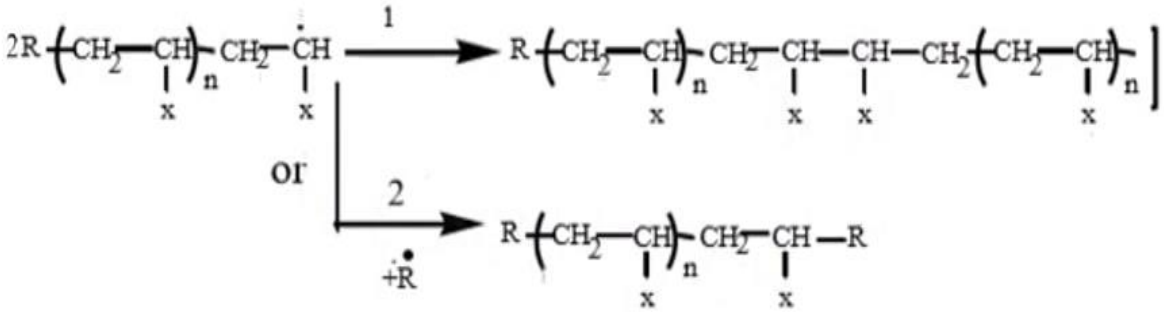
هذه الخطوة تتضمن اضافة جزيئة مونومير الى المركز الفعال المتكون في جزيئة المونومير الأولي في مرحلة البدء، وهكذا تبدأ السلسلة البوليمرية بالنمو، وكما في ادناه :



3. خطوة الانتهاء Termination Step

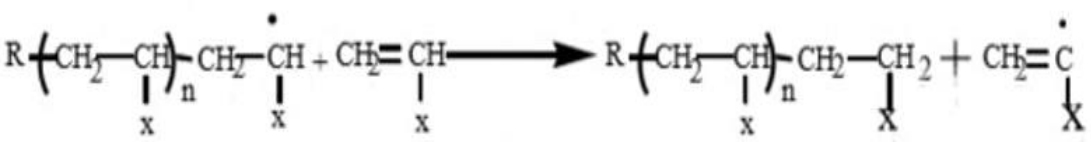
هذه المرحلة تتضمن اختفاء المراكز الفعالة على السلسلة البوليمرية وانتهائها حيث تتم ميكانيكية الانتهاء في هذه الخطوة بواسطة تفاعلات مختلفة تدعى بتفاعلات الانتهاء واهمها :

أ- عن طريق اتحاد الجذور الحرة مع بعضها البعض وتسمى بتفاعلات الازدواج Coupling وكما في ادناه:

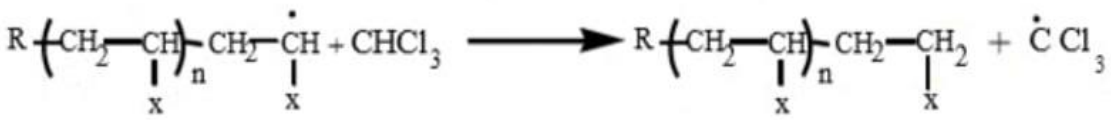


ب - عن طريق انتقال السلسلة النامية، وذلك بعدة طرق أهمها:

1. انتقال السلسلة النامية الى جزيئة مونومير أخرى كما يلي:

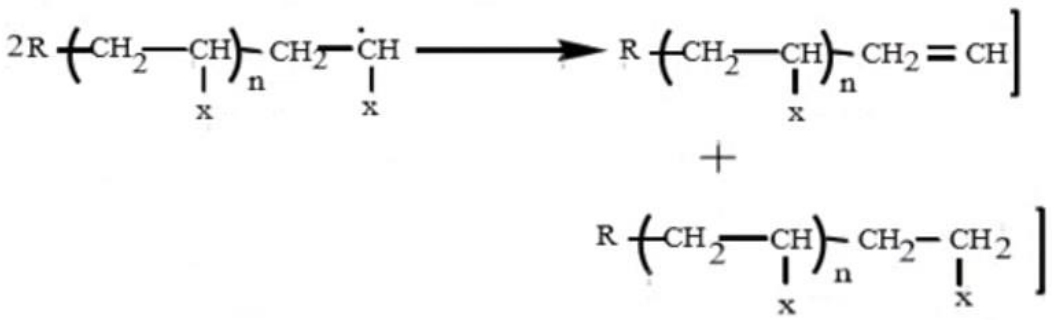


2. انتقال السلسلة النامية الى المذيب، وكما يلي :



3- تفاعلات الاضمحلال Disproportion Reactions

في هذا النوع يمكن ان تنتهي فعالية الجذور الحرة عن طريق انتقال ذرة هيدروجين من السلسلة النامية الى السلسلة نامية اخرى فتتحول احداهما الى سلسلة منتهية باصرة مزدوجة أي تصبح غير مشبعة اما السلسلة الاخرى فتتحول الى سلسلة بوليمرية مشبعة غير قادرة على النمو . كما في المثال ادناه :



بلمرة الاضافة الأيونية Ionic Addition Polymerization

هي البلمرة التي يتم فيها بلمرة نوع واحد من المونوميرات او خليط منها عن طريق اضافة مواد تحتوي على ايونات تقوم هذه الأيونات بعمل البادئ لعملية البلمرة، ويكون المركز الفعال في الاضافة الأيونية اما ايوناً موجباً او سالبا . ان ميكانيكية البلمرة الأيونية تعد أكثر تعقيداً من البلمرة بالجذور الحرة لأسباب عديدة منها :

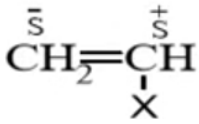
1. عدم تجانس محيط البلمرة حيث يحتوي في الاغلب الاحيان على مونومرات عضوية ومحفزات (بادئات) لاعضوية .

2. تعد تفاعلات البلمرة الأيونية من التفاعلات السريعة التي تتم في درجات حرارية واطئة نسبيا وتؤدي الى بلمرة عالية في مدة قصيرة مما يزيد في صعوبة متابعتها ودراسة حركيتها.

تشمل هذه البلمرة على نوعين هما :

اولا : بلمرة الأيونية الموجبة Cationic Polymerization

تحدث هذه البلمرة للمونوميرات الحاوية على مجاميع معوضة مانحة للإلكترونات (مجاميع دافعة)، ويكون المركز الفعال عبارة عن ايون موجب يعرف بالكاربونيوم (Carbonium) ويكون على شكل مزدوج ايوني :



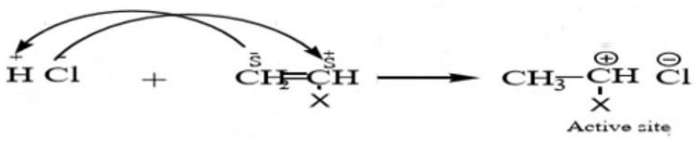
حيث ان X = $OR, -R, -C_2H_5, -NH_2$ ..... الخ.

تتضمن ميكانيكية البلمرة الأيونية الموجبة ثلاثة مراحل او خطوات هي :

أ. حيث تستخدم في هذا النوع بادئات لها القابلية على تكوين ايونات موجبة، هناك نوعين من البادئات تستخدم في هذه البلمرة هي:

1 - الحوامض البروتينية Protonic Acids

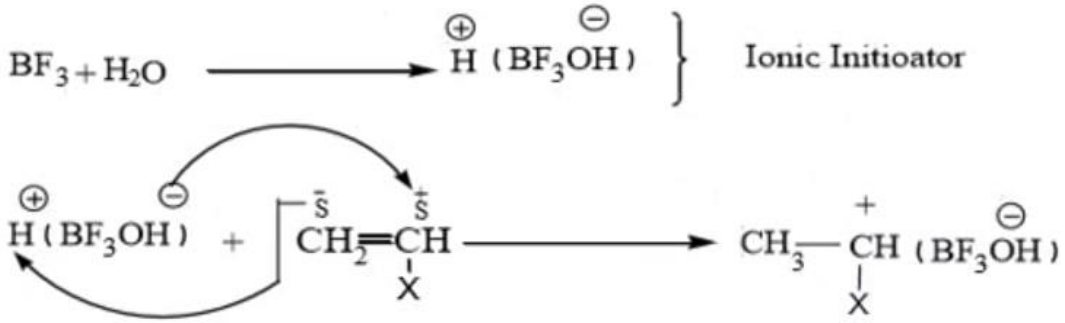
حيث يتفاعل الحامض مع جزيئة المونومير لتكوين مزدوج ايوني، من هذه الحوامض حامض الهيدروكلوريك، حامض الكبريتيك وغيرها.



2 - حوامض لويس Lewis Acid

حيث تتفاعل حوامض لويس مع جزيئة المونومير لتكوين المزدوج الأيوني، ومن هذه الحوامض $SnC1_4$, $ZnCl_3$, BF_3, $AlCl_3$ ...الخ .

هذه الحوامض لا تعمل في تحضير البلمرة مباشرة، بل يجب تأينها اولاً، لذلك تحتاج الى عوامل مرافقة مثل الماء، الكحولات او الايثرات. تضاف الايونات الموجبة المحضرة بهذه الطريقة الى المونومير مباشر مع بقاء الجزء السالب من المزدوج بجوار المركز الموجب طيلة فترة البلمرة:



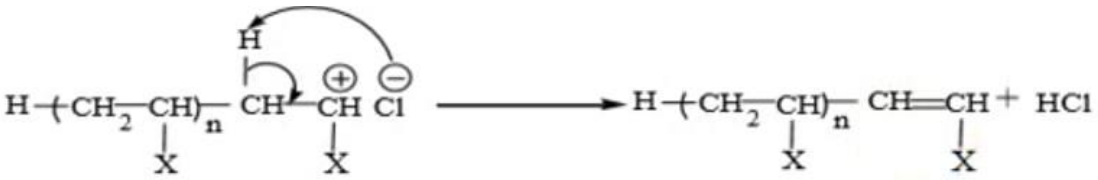
ب- خطوة الانتشار

في هذه الخطوة يتم اضافة جزيئات المونومير الى المركز الفعال، وبذلك تنمو السلاسل البوليمرية. ان سرعة الاضافة في هذه الخطوة تعتمد على عدة عوامل أهمها: تركيب المونومير، نوع المذيب المستخدم وطبيعية الايون السالب المرافق.

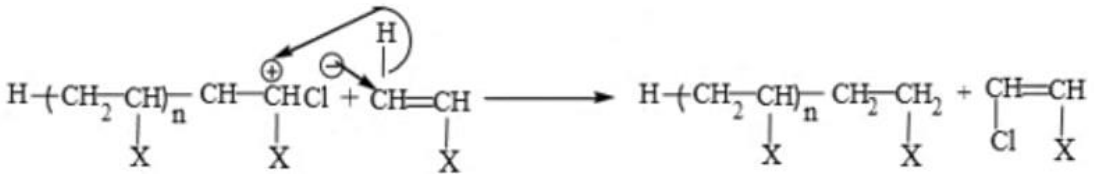
ج- خطوة الانتهاء

تحدث خطوة الانتهاء في هذا النوع من البلمرة عن طريق تفاعلات انتقال السلسلة لأن التفاعلات الأخرى غير ممكنة الحدوث في البلمرة الكاتيونية ويتم ذلك بالطرق التالية :

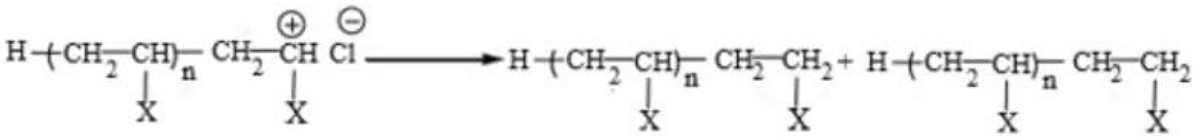
1. انتقال السلسلة النامية الى الايون المرافق



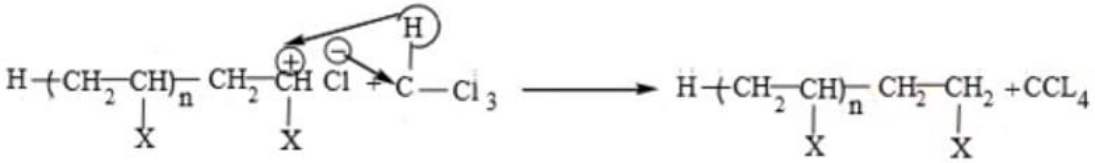
2 انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهيدريد من المونومير الى المركز الفعال الموجب .



3 انتقال السلسلة النامية الذي يتم عن طريق انتقال ايون الهيدريد من السلسلة بوليمرية اخرى الى المركز الموجب الفعال :



4. انتقال السلسلة الذي يتم عن طريق انتقال الأيون المرافق الى المذيب :



الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

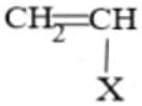
- كيف يتم ايجاد المركز الفعال في عملية البلمرة بواسطة الجذور الحرة
- وضح سبب ان ميكانيكية البلمرة الايونية تعد اكثر تعقيدا من البلمرة بالجذور الحرة

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- اكتب ميكانيكية البلمرة الايونية الموجبة لحامض لويس

ثانيا : البلمرة الأيونية السالبة (الانيونية) Anionic Polymerization

عملية البلمرة هذه تحدث للمونوميرات الحاوية على مجاميع معوضة ساحبة للإلكترونات.

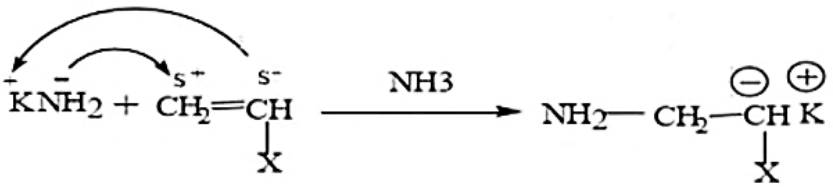


حيث ان X = -COOR -COOH, -CN, $-NO_2$ $CH=CH_2$, ...الخ.

ان المركز الفعال يكون عبارة عن ايون سالب يعرف بالكاربانيون (Carbanion) حيث يكون على شكل مزدوج ايوني (Ion Pair), ويتضمن ميكانيكية هذه البلمرة ثلاث خطوات هي :

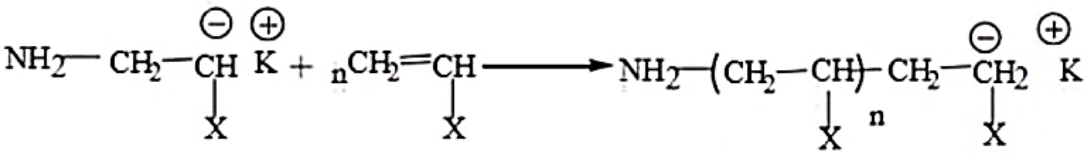
أ- خطوة البدء

حيث تستخدم في هذه البلمرة بادئات قاعدية حيث يتم اضافة أيون سالب الى جزيئة المونومير، من الامثلة عليه بيوتيل الليثيوم، اميد البوتاسيوم بوجود الأمونيوم، واهم البادئات هو الصوديوم نفثالين، وغيرها.



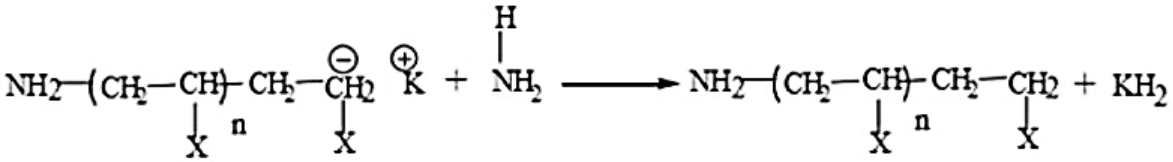
ب خطوة الانتشار

فيها يتم اضافة جزيئات مونومير جديدة الى المركز الفعال :

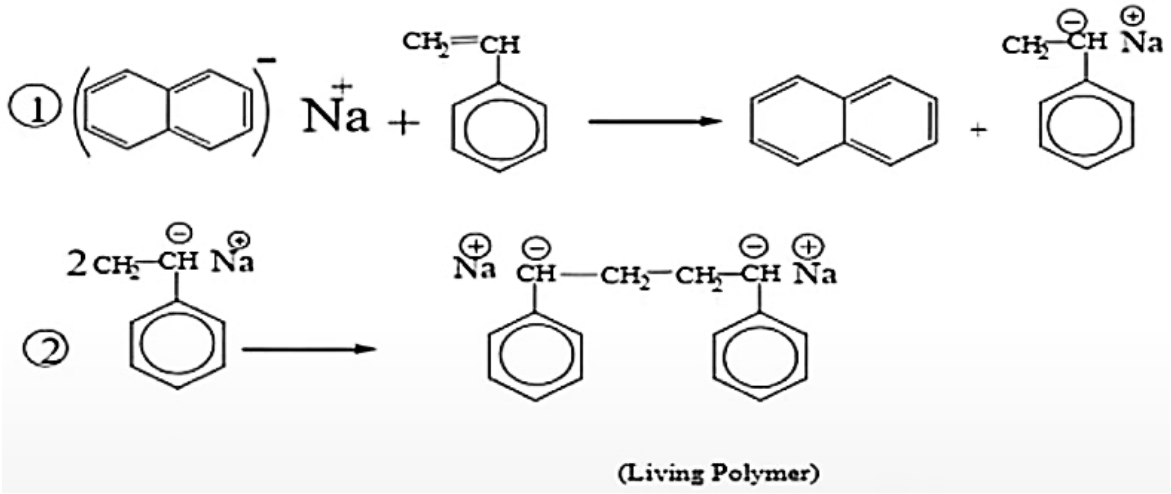


ج. خطوة الانتهاء

ان الكثير من أنظمة البلمرة الأيونية السالبة تعد من انواع البلمرة الحية . والبلمرة الحية Living Polymerization, هي البلمرة التي لا تتضمن عملية انتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطاً حتى بعد نفاذ المونومير، وعند استعمال مواد بدرجة عالية من النقاوة في البلمرة الأيونية السالب فأن البوليمرات الناتجة لا تفقد مركزها الفعال نتيجة لعدم وجود الوسط الناقل للشحنة وبالتالي يبقى البوليمر مشحوناً، ولذلك يسمى بالبوليمر الحي . في البلمرة الأيونية السالبة الحية تتم تفاعلات الانتهاء السلسلة النامية عن طريق المذيب فقط .



من أهم الأمثلة على هذه البلمرة، هو تحضير البوليمر الحي باستخدام مونومير الستايرين و الصوديوم نفثالين كبادئ للبلمرة ، كما نلاحظ في أدناه :



البلمرة المنتظمة فراغياً Coordination Polymerization

او قد تعرف بالبلمرة التناسقية ، وسميت هذه البلمرة بهذه التسمية لأن المونوميرات تكون معقداً تناسقيا مع المحفز قبل تحولها الى جزيئات كبيرة. كذلك فأنها تسمى البلمرة المنتظمة فراغياً Stereo-regular Polymerization وذلك لان البوليمرات الناتجة عنها تكون ذات ترتيب فراغي معين وليست عشوائية الترتيب. كذلك تسمى هذه البلمرة بلمرة زكلر - ناتا - Zigglar natta نسبة الى العالمين اللذان اكتشفا المحفزات التناسقية الداخلة في هذا النوع من البلمرة. وبسبب ما تقدم فانه يطلق تعبير البلمرة التناسقية على البلمرة التي تجري لتحضير بوليمرات ذات تنظيم فراغي محدد في درجات الحرارة واطئة نسبياً وباستخدام عوامل مساعدة تناسقية . ان ظروف البلمرة مثل درجات الحرارة، طبيعة المذيب، نقاوة المواد المتفاعلة ونوعية العامل المساعد المستخدم، جميعها تؤثر على تحديد التنظيم الفراغي للبوليمر الناتج.

ان العامل المساعد في هذه البلمرة يكون غير متجانس ويتكون من جزيئتين، الأول يتكون من مركبات العنصر الانتقالي مثل هاليدات التيتانيوم، هاليدات الفناديوم او هاليدات الكروميوم، اما الجزء الثاني فيتكون من بعض هدريدات او الكيلات او أريلات الفلزات للعناصر العائدة للزمرة الأولى و الثانية و الثالثة في الجدول الدوري للعناصر . ومن العوامل المساعدة المستخدمة، هي مركبات المعقد الناتج من ارتباط رابع هاليد التيتانيوم مع ثالث الكيل الالمنيوم و كما في ادناه :

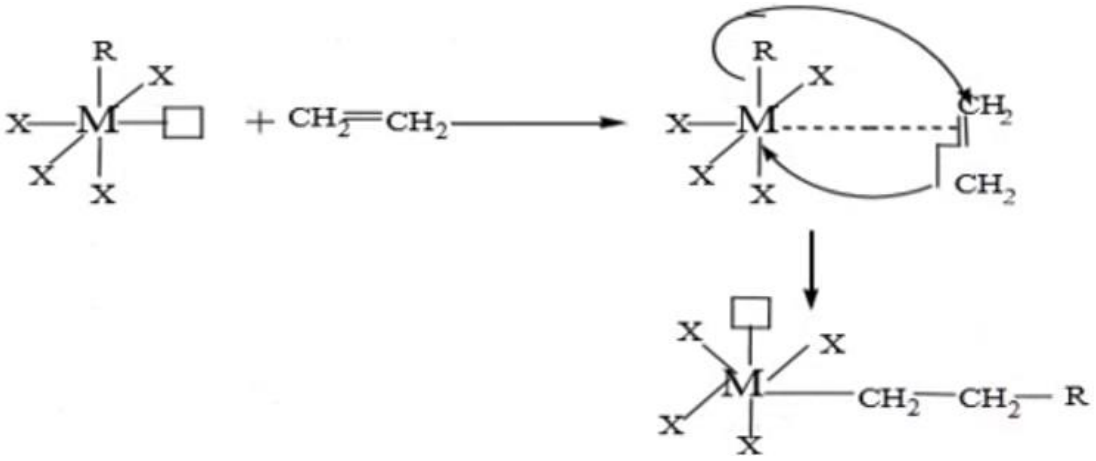
$$AlR_3 + TiCl_4 \longrightarrow AlR_2 + TiRCl_3$$

(عامل مشترك في التفاعل) (محفز للتفاعل)

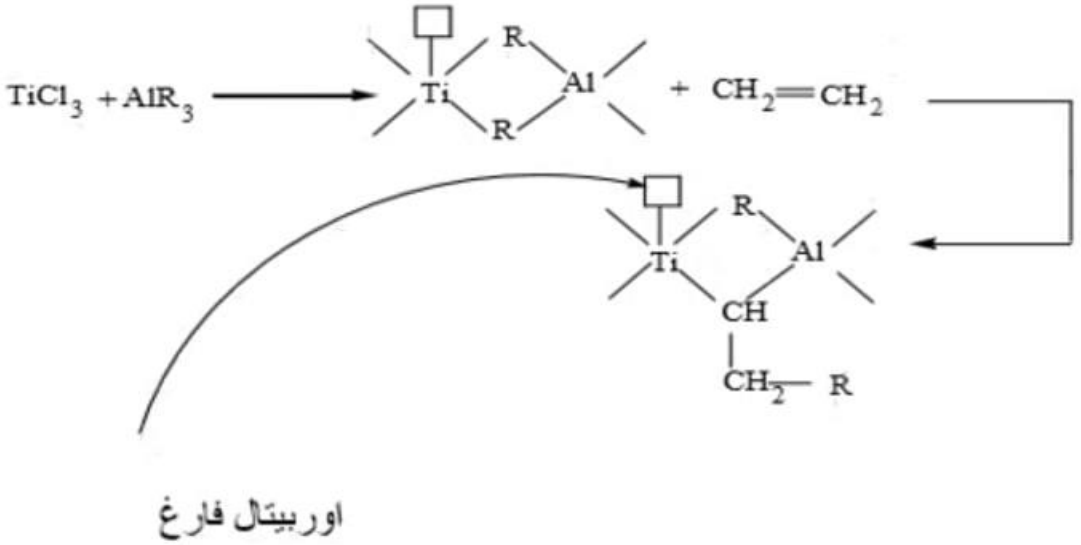
لقد افترضت الميكانيكيتين لتفسير البلمرة التناسقية نتيجة دراسات عديدة ومعمقة لهذه البلمرة وهما:

الميكانيكية الأولى: ويطلق عليها الميكانيكية احادية الفلز او الاحادية المركز، حيث يشارك العنصر الانتقالي بمفرده في الخطوة الانتشار وتفترض هذه الميكانيكية اقتراب المونومير من

خلال الاصرة الى الليكاند الخالي في العنصر الانتقالي وتكوين معقد معه، وكما نلاحظ ذلك في ادناه :



الميكانيكية الثانية: ويطلق عليها الميكانيكية الثنائية الفلز او ثنائية المركز فيشارك فيها كلا الفلزين (العامل المساعد و العامل المشارك) في عملية الانتشار من خلال معقدهما المشترك مع المونومير.



اوربيتال فارغ

اما عملية الانتهاء في البلمرة التناسقية فتتم بإحدى الطرق التالية :

أ. رفع درجات حرارة التفاعل يؤدي الى ايقاف التفاعل.

ب- اضافة بعض العوامل المساعدة المشاركة مثل اثيل الزنك لأنهاء البلمرة من خلال تبادل المجاميع.

ج- هذا النوع من البلمرة يكون حساساً جداً للملوثات التي تؤثر في سرعة البلمرة او توقفها كليا لذا يجب ان تجري تفاعلاتها في جو خامل او مفرغ وباستخدام مذيبات لا قطبية مجففة تماماً.

اي ان وجود الشوائب يؤدي الى ايقاف التفاعل بشكل مبكر والحصول على بوليمر ذو وزن جزيئي واطئ. ان استخدام البلمرة التناسقية له فائدة كبيرة, فمثلا عند تحضير البولي اثلين عند درجة حرارة الغرفة وتحت ضغط جوي بوجود عامل مساعد نحصل على بوليمر خطي منتظم فراغياً يحتوي على تفرعات قليلة جداً وعلى درجة عالية من البلورة, في حين ان البولي اثلين المنتج بطريقة الضغط العالي يحتوي على تفرعات قصيرة وطويلة كثيرة وتكون درجة بلورته واطئة, كذلك فأن البولي بروبلين المحضر بطريقة الجذور الحرة يتمتع بصفات بلاستيكية غير جيدة بسبب ان مجاميع المثل في السلسلة البوليمرية تكون موزعة بصورة عشوائية غير منتظمة, لكن بواسطة البلمرة التناسقية تم الحصول على مادة بلاستيكية ذات مواصفات ميكانيكية جيدة بسبب الانتظام الفراغي.

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

- عرف البلمرة الايونية السالبة
- وضح ماذا يحدث عند استعمال مواد بدرة عالية من النقاوة في عملية البلمرة الايونية السالبة

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- اعداد ملخص علمي عن اهم الفرضيات الميكانيكية التي تفسر عملية البلمرة التناسقية

البلاستيك (اللدائن)

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

1- البلاستيك المطاوع للحرارة: هي عبارة عن بوليمرات لا يحدث فيها تغيير كيميائي في تركيبها عند التسخين لكنها تلين بالحرارة ويتغير شكلها وبالتالي يمكن حصرها واعادة تشكيلها مثل البولي اثيلين.
2- البلاستيك غير المطاوع للحرارة: وهو نوع من البوليمرات يتم تلينها وتشكيلها بالحرارة في بداية عملية التصنيع، ولكن عند تبريدها وأخذها الشكل المطلوب فإنها لا تلين عند تسخينها مرة اخرى نتيجة لحدوث التشابك العرضي بين جزيئات البوليمر الذي يضيف أواصر قوية أخرى تربط السلاسل ببعضها ويكون نتيجة التسخين الثاني هو اما تفكك أو احتراق السلاسل البوليمرية أي حدوث تغيير في التركيب الكيميائي للبوليمر مثال راتينجات الفينول - فورمالديهايد و راتنجات اليوريا - فورمالديهايد.

- أنواع البلاستيك:
  - بولي إيثيلين تريفثاليت Polyethylene terephthalate (PETE)
  - بلاستيك البولي إيثيلين عالي الكثافة High-density polyethylene (HDPE)
  - بلاستيك بولي كلوريد الفاينيل Poly Vinyl Chloride (PVC)
  - بلاستيك البولي اثيلين منخفض الكثافة Low-density polyethylene (LDPE)
  - بلاستيك بولي بروبلين Polypropylene (PP)
  - بلاستيك بولي ستايرين Polystyrene (PS)

- **بولي إيثيلين تيرفثالات PETE المشار إليه برقم 1 على العبوة البلاستيكية:** ومعنى الرمز هو الاستخدام مرة واحدة فقط ولا يصلح إعادة استخدامه مرة أخرى. هذا هو أحد أكثر أنواع البلاستيك استخداماً لأنه خفيف الوزن وقوي وشفاف عادةً، وغالباً ما يستخدم في تصنيع أحد أنواع ألياف النسيج الاصطناعية، وقناني تغليف الماء والأطعمة والسوائل الأخرى، وتغليف المواد الغذائية والأقمشة (البوليستر)

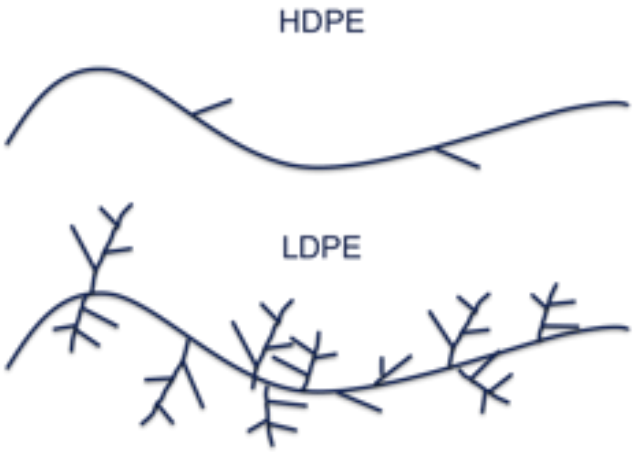
- **البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) المشار إليه برقم 2**: هي لدائن حرارية فعالة مع هيكل خطي وبدون درجة تفرع أو تفرع بشكل منخفض. البولي إيثيلين عالي الكثافة (HDPE) هو واحد من أكثر البوليمرات الحرارية المستخدمة على نطاق واسع، التي تنتج من خلال عملية بلمرة الإيثيلين. ويتميز بكونه ذو قوة تأثير جيدة على الرغم من قوته المنخفضة وقابليته للمقاومة ويشتهر أيضًا بخصائصه المقاومة الكيميائية. البولي إيثيلين عالي الكثافة لديه كثافة نموذجية تزيد عن 0.941 جم / سم^3 و يتم تصنيعه في درجات حرارة منخفضة 70-300 درجة مئوية وضغط 10-80 بار، ويستخدم لإنتاج الأنابيب والأفلام وحقائب التسوق والحاويات والطبول والعلب والقبعات ومستلزمات التعبئة

والألعاب وما إلى ذلك. خصائصه المتنوعة تجعله شائع في صناعة العبوات، و الصناعات الإنشائية والبنية التحتية والرعاية الشخصية والاستهلاكية والرعاية المنزلية

- **كلوريد البولي فينيل PVC المشار إليه برقم 3 على العبوة البلاستيكية.** معنى الرمز: تجنب استخدامه ولا يعاد تدويره لأنه يسبب الأمراض. هذا البلاستيك الصلب مقاوم للمواد الكيميائية والعوامل الجوية مما يجعله مرغوباً في تطبيقات البناء والتشييد في حين أن ميزة عدم توصليها للكهرباء تجعلها شائعة في التطبيقات عالية التقنية مثل الأسلاك والكابلات. كما أنها تستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الطبية لأنها غير منفذة للجراثيم ويمكن تطهيرها بسهولة وتوفر تطبيقات تستخدم مرة واحدة تقلل العدوى في مجال الرعاية الصحية. على الجانب الآخر يجب أن نلاحظ أن مادة PVC هي أخطر أنواع البلاستيك على صحة الإنسان أمثلة: أنابيب السباكة وبطاقات الائتمان وأقنعة الأكسجين.

- **البولي إيثيلين منخفض الكثافة LDPE المشار إليه برقم 4 على العبوة البلاستيكية.** معنى الرمز: آمن للاستخدام المتكرر. البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) هو نوع من البولي إيثيلين الذي يتميز بكثافته المنخفضة ووزنه الجزيئي العالي ومرونته. يستخدم على نطاق واسع في مختلف التطبيقات نظرًا لتعدد استخداماته ومقاومته للرطوبة وانخفاض درجة انصهاره. تشمل بعض الاستخدامات الشائعة للبولي إيثلين منخفض الكثافة الأكياس البلاستيكية والأغشية والألواح البلاستيكية، بالإضافة إلى مواد تغليف المواد الغذائية والسلع الاستهلاكية. البولي إيثيلين (منخفض الكثافة) LDPE، هو بوليمر متعدد الاستخدامات ومرن للغاية من البوليمرات الحرارية. وهو معروف بمتانته وصلابته ومقاومته للرطوبة. يُستخدم البولي إيثيلين منخفض الكثافة في مجموعة واسعة من التطبيقات نظرًا لقدرتها على التشكيل والتشكيل بسهولة. يمتاز بمقاومة جيدة للظروف الجوية، خصائص عزل كهربائية ممتازة، امتصاص الماء منخفض جدا، و متوافق مع إدارة الغذاء والدواء. بوليمر الاثيلين منخفض التكلفة نقطة انصهاره 120 إلى 130 درجة مئوية، كثافة البولي ايثيلين منخفض الكثافة 0.930 جم / سم 3. المقاومة الكيميائية لـ LDPE : مقاومة جيدة للكحوليات والقلويات والأحماض المخففة مقاومة محدودة للهيدروكربونات الاليفاتية والعطرية والزيوت المعدنية والعوامل المؤكسدة

والهيدروكربونات المهلجنة. مقاومة درجات الحرارة حتى 80 درجة مئوية بشكل مستمر و 95 درجة مئوية لفترات أقصر. أمثلة عليه : أغلفة بلاستيكية وأكياس شطائر وخبز وأكياس قمامة وأكياس بقالة وأكواب مشروبات.



- **مادة البولي بروبلين PP المشار إليه برقم 5 على العبوة البلاستيكية** معنى الرمز: آمن وخاصة للسوائل الساخنة. هذا أحد أكثر أنواع البلاستيك متانة إنه أكثر مقاومة للحرارة من البعض الآخر مما يجعله مثالياً لأشياء مثل تغليف الطعام وتخزين الطعام المصنوع لحمل المواد الساخنة أو تسخينها بنفسها. إنه مرن بدرجة كافية للسماح بانحناء خفيف لكنه يحتفظ بشكله وقوته لفترة طويلة. أمثلة: أغطية الزجاجات وزجاجات الوصفات الطبية وحاويات الطعام الساخنة وشريط التغليف.

- **البولي ستايرين PS المشار إليه برقم 6 على العبوة البلاستيكية.** معنى الرمز: ضار ويجب تجنب استخدامه تماماً. يُعرف هذا البلاستيك الصلب باسم الستايروفوم وهو منخفض التكلفة ويعتبر عازلا جيداً، مما جعله عنصراً أساسياً في صناعات الأغذية والتعبئة والبناء. أمثلة عليه: الأكواب وحاويات الطعام الجاهزة والشحن وتغليف المنتجات وعلب البيض وأدوات المائدة وعزل المباني.

- **أنواع البلاستيك الأخرى OTHER المشار إليه برقم 7 على العبوة البلاستيكية.** معنى الرمز: ضار ويجب تجنب استخدامه تماماً وتسبب العديد من الأمراض. تعتبر هذه الفئة شاملة لأنواع البلاستيك الأخرى التي لا تنتمي إلى أي فئة من الفئات الست الأخرى أو مجموعات من أنواع متعددة. نقوم بتضمينها لأنك قد تصادف أحياناً رمز إعادة التدوير

رقم 7 لذلك من المهم معرفة ما تعنيه. أمثلة عليه: النظارات وزجاجات الأطفال والرياضة والإلكترونيات وأقراص CD / DVD وتركيبات الإضاءة وأدوات المائدة البلاستيكية الشفافة.

مقارنة بين البولي اثلين عالي الكثافة والبولي اثلين واطئ الكثافة

الخاصية	HDPE (البولي إيثيلين عالي الكثافة)	LDPE (البولي إيثيلين واطئ الكثافة)
الكثافة	كثافة عالية	كثافة منخفضة
التركيب الجزيئي	جزيئات مرتبة في سلاسل بسيطة ومباشرة بدون فروع كبيرة، مما يزيد من الصلابة	هيكل جزيئي يحتوي على فروع وروابط فاصلة، مما يجعله مرنًا ولينًا
الصلابة	صلب ومتين، مقاوم للكيماويات والصدمات ودرجات الحرارة العالية	لين ومرن، غير مناسب للتطبيقات التي تتطلب صلابة عالية
التحضير	يُحضر بعملية بلمرة الإيثيلين بوجود محفزات مثل الزركونيوم، تحت ضغط وحرارة مرتفعين	يُحضر باستخدام محفزات متعددة الوظيفية في درجات حرارة وضغط معتدلين
قوة الشد	يتمتع بقوة شد عالية، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات التي تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية	قوة الشد أقل مقارنة بـ HDPE
قابلية التشكيل	أقل مرونة في التشكيل نظرًا لصلابته	قابل للتشكيل بسهولة بفضل مرونته
الاستقرار الحراري	يتحمل درجات حرارة أعلى، مما يجعله ملائمًا للتطبيقات التي تتطلب مقاومة حرارية	يتحمل درجات حرارة أقل، مناسب للاستخدامات التي لا تتطلب مقاومة عالية للحرارة

التطبيقات	الأنابيب، الخزانات، مواد البناء، الأثاث الحضري، أجزاء السيارات	أكياس البلاستيك، الأفلام التغليفية، أنابيب الري، ألعاب الأطفال، الأجهزة الطبية

الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

- عدد انواع البلاستيك
- ما المقصود ب(HDPE)

ثانيا : الواجب الاسبوعي

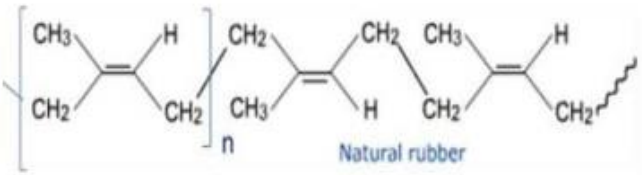
- اعداد ملخص علمي عن مزايا وعيوب مادة البولي اثلين منخفض الكثافة

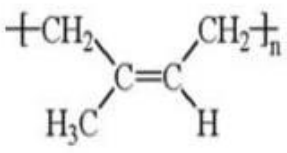
(المطاط rubber)

إن أول من أطلق كلمة مطاط على هذه المادة هو العالم جوزيف بريستبلي عندما وجد انها مادة تستطيع إزالة الكتابة المكتوبة بقلم الرصاص . هناك ما يقارب 100 نوع من الأشجار تستطيع أن تنتج مادة المطاط إلا أن النوع الأكثر انتشاراً وأكثر إنتاجاً هو أشجار تدعى (Hevea Brasiliensis) التي تكثر في البرازيل وماليزيا وحوض الأمازون بالدرجة الأولى. إن المادة المطاطية تكون على هيئة مادة تتصلب عند تخثرها وهذه المادة تدعى (Latex). يستخرج المطاط من أشجاره بواسطة عمل شق بشكل حرف (V) وتجمع العصارة (Latex) في وعاء يحتوي مادة مثبتة للمستحلبات منعاً من تخثره حيث يربط الوعاء في نهاية الشق المعمول، حيث يتأثر مستحلب المطاط بالأحياء الصغيرة كالبكتيريا لذا تضاف إليه المواد المطهرة والمانعة لنمو هذه الأحياء مثل محلول الأمونيا حيث تحتوي العصارة على حوالي 33% من المطاط أما الباقي فهي مواد نباتية أخرى ومن ثم تصفى العصارة ثم تترك لتجف. إن المطاط المنتج بهذه الطريقة يكون غير متين وعلى درجة عالية من الليونة وشديد التأثر بالحرارة لذلك تجري عمليات أخرى كالتقسية (Curing) كي يصبح صالحاً للعمليات الصناعية.

1- المطاط الطبيعي Natural Rubber

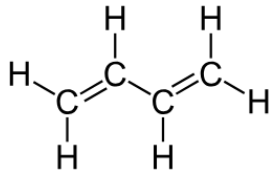
يتكون المطاط الطبيعي أساساً من سلاسل هيدروكربونية لها أوزان جزيئية عالية وكل سلسلة تتألف من وحدات بنائية (أساسها جزيئات الأيزوبرن)





Z- poly isoprene
(cis-1,4-polyisoprene)

يمتلك المطاط الطبيعي مقاومة ضعيفة ضد التقادم إذ تتم مهاجمته من قبل الضوء فوق البنفسجي والاكسجين والحرارة ما أدى الى البحث عن بديل او ابتكار أنواع عديدة من المطاط الصناعي، يشكل المطاط الصناعي الآن حوالي 70 % من المطاط المتداول وينتج من بلمرة الدايينات المتناوبة Conjugated dienes مثل البيوتادايين Butadiene، المطاط الصناعي اكثر نقاوة واخف واسهل في التصنيع واقل كلفة من المطاط الطبيعي.



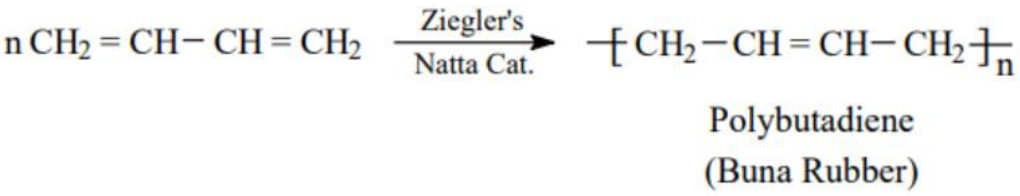
البيوتادايين Butadiene

أنواع المطاط الصناعي

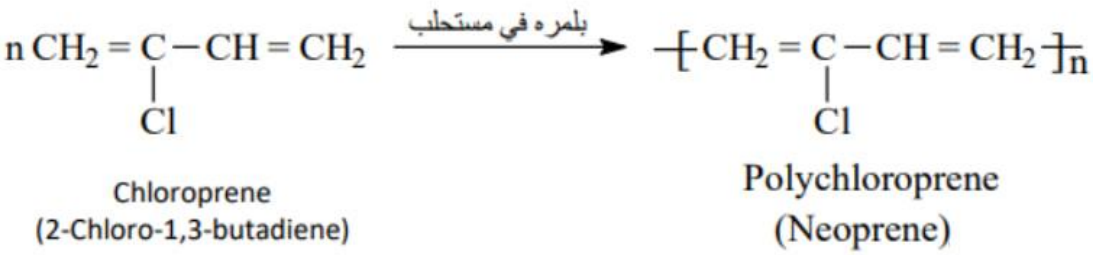
1- مطاط بولي بوتادايين Polybutadiene rubber PB

تجري عملية البلمرة بوجود عامل مساعد ويجب السيطرة على ظروف هذه العملية للحصول على بولي البيوتادايين ذو تنظيم حراري محدد والتنظيم الفراغي يؤثر على خواص البوليمر الناتج بالتالي يؤثر على استخداماته.

الاستخدامات: يخلط مع نوع آخر من المطاط يسمى ستيرين بيوتادايين لإنتاج إطارات السيارات.



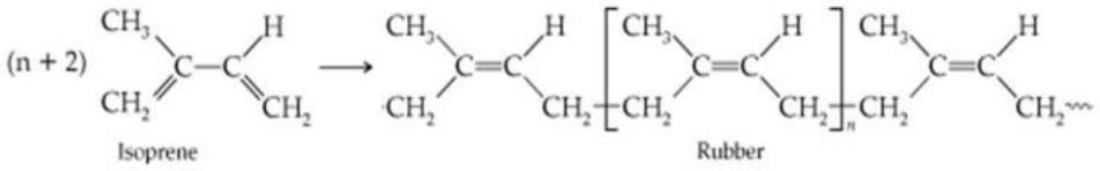
2- مطاط بولي كلوروبرن (النيوبرن) poly chloroprene (neoprene)



الاستخدامات ويستخدم في صنع كعوب الأحذية وفي إنتاج السلع الميكانيكية والإطارات والسيور الناقلة . هذه المادة قابلة للتبلور وتقاوم الدهون وكثيراً من المذيبات وكذلك تقاوم الاحتراق ويستعمل في صناعة خراطيم محطات البنزين والوصلات المطاطية.

3- مطاط بولي أيزوبرن Polyisoprene

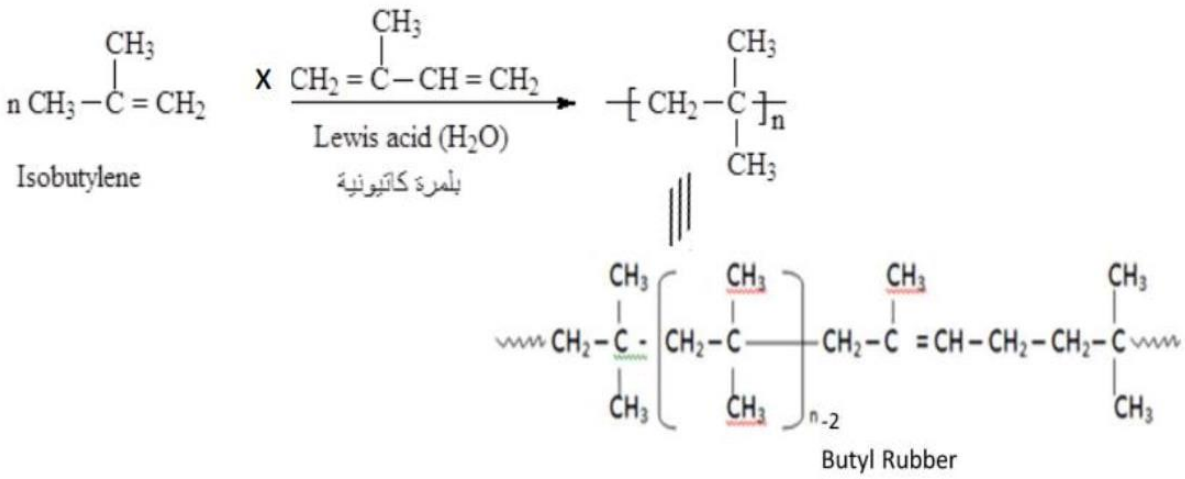
يحضر من بلمرة الايزوبرين (2 - مثيل - 1 ، 3 – بيوتادايين) من مصادر عديدة حيث يمكن الحصول عليها من البروبلين. يجب ان يكون الايزوبرين المستخدم في هذه البلمرة على درجة عالية من النقاوة. يستخدم مطاط الايزوبرين في صناعة إطارات السيارات والطائرات واللواصق والقفازات المطاطية الطبية وأنابيب حقن المواد الغذائية للمرضى .



Cis - Polyisoprene

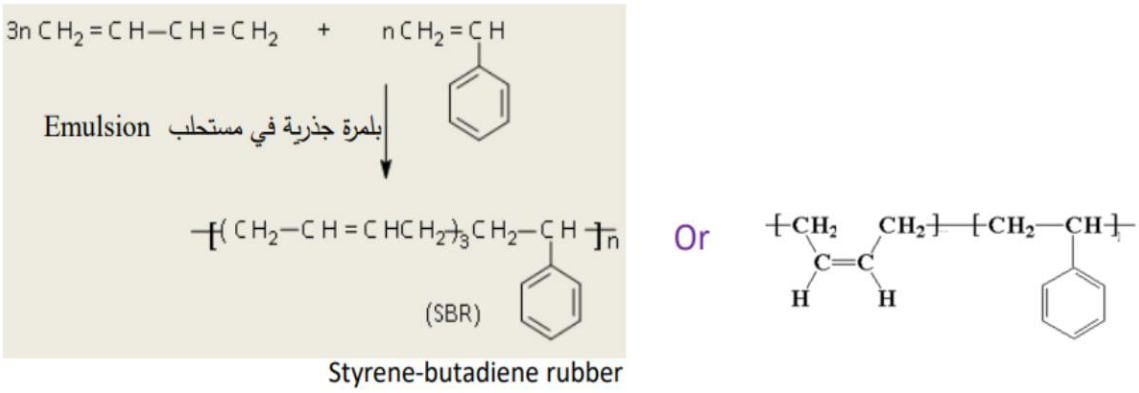
4- مطاط بوتيل Butyl Rubber

يستخدم في إنتاج الأنابيب الداخلية للإطارات أو لطلاء الطبقة الداخلية من الإطارات غير الأنبوبية Tubeless وكغطاء للكابلات والبضائع الميكانيكية .



5- مطاط ستيرين بيوتاداين Styrene-Butadiene Rubber (SBR)

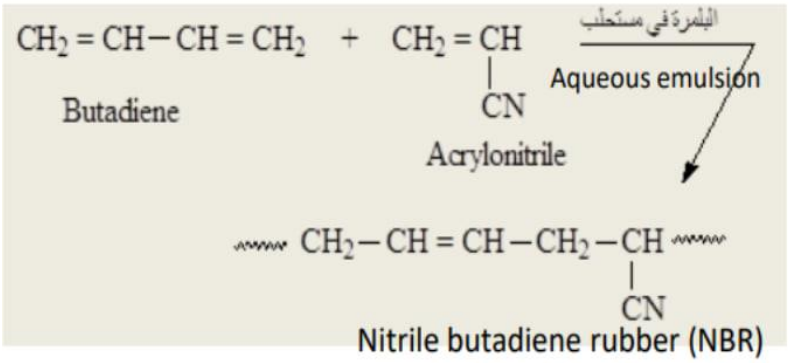
وهو من اهم انواع المطاط الصناعي لكثرة استعمالاته. وهو عبارة عن بوليمر مشترك يحضر من تفاعل ستايرين و البيوتاداين بطريقة المتصلبة وعندما تكون الحرارة المستعملة هي 50 درجة مئوية تسمى طريقة التحضير بالطريقة الساخنة وفي هذه الطريقة تستعمل بادئات مثل فوق كبريتات البوتاسيوم K2S208 أو بيروكسيد البنزويك. ينتج باستخدام جذور حرة كجذر ببروكسيد لبدء البلمرة في مستحلب Emulsion معطيا بوليمر مشترك عشوائي ويعتبر من اهم أنواع المطاط الصناعي المستخدم في صناعة إطارات السيارات.



Styrene-butadiene rubber

6- مطاط النيترايل - بيوتاداين (بونا N) Nitrile butadiene rubber (NBR)

تعطي عملية البلمرة الاستحلابية البوليمير الذي يكون على شكل مستحلب يتجمد (يتخثر) باستخدام مواد متنوعة مثل كلوريد الكالسيوم وسلفات الالمونيوم ليصبح مطاطاً على شكل قطع صغيرة تجفف وتضغط و تعبأ على شكل قطع صغيرة لمنتجات خاصة.

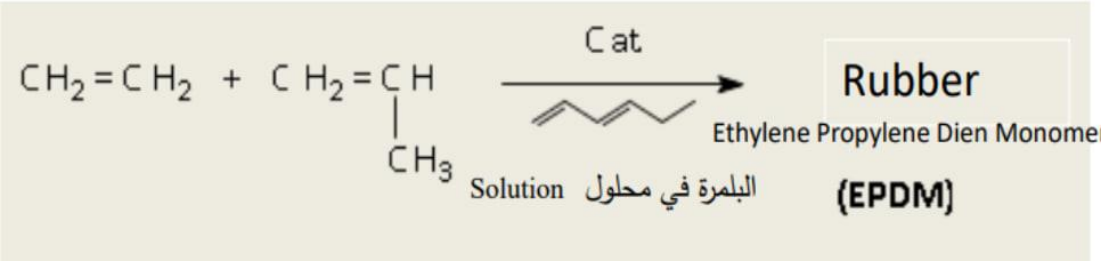


Nitrile butadiene rubber (NBR)

يمكن استعمال مطاط النيترايل ضمن المجال الحراري ٤٠ إلى ١٢٥ درجة مئوية، يمتاز هذا النوع من البوليمرات بمقاومته للزيوت ويستخدم في إنتاج الإطارات وخراطيم مضخات محطات البنزين وفي صناعة مستودعات الوقود ذاتية الالتحام المستخدمة في الطائرات. عند تغير نسب الاكريل نترايل و البيوتادايين، تتغير المقاومة النوعية للمطاط تجاه الوقود والزيوت، ويوجد بعض أنواع من NBR تكون متحدة بالهيدروجين مما يخفض من الفعالية الكيميائية لسلاسل البوليمير ويحسن من المقاومة الحرارية. وبالتالي فإن أي تعديل في بنية مطاط النيترايل، يساهم في إعطاء خواص وميزات مختلفة.

7- مطاط إيثلين بروبلين Ethylene Propylene Rubber (EPDM)

تستعمل طريقة زكلر - ناتا في تحضير المطاط من الايثلين والبروبلين وبنسب مولارية متساوية وهذا النوع من المطاط رخيص الثمن وهو مقاوم جيد للحرارة ولا يتأثر بالأوزون وصعب التأكسد بفعل الاكسجين الجوي لذا يستعمل مادة عازلة للأسلاك الكهربائية ويستعمل في الأغراض الميكانيكية وفي إنتاج الإطارات وفي صناعة أجزاء الأجهزة وفي طلاء أو تغليف الأسلاك وغيرها .



الواجب اليومي والاسبوعي للمحاضرة

اولا: الواجب اليومي

- عرف المطاط
- عدد انواع المطاط الصناعي

ثانيا : الواجب الاسبوعي

- اعداد ملخص علمي عن مادة المطاط سترين بيوتاداايين مزايا وعيوب هذا المادة واهم استعمالاتها