

الفصل الأول

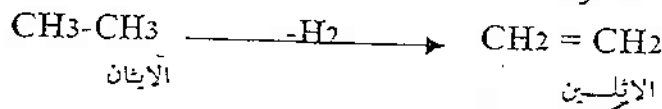
اقتصاديات التصنيع الكيميائي

الصناعات الكيماوية أو ما يسمى بالصناعات التحويلية هي عبارة عن تحويل مادة أولية معينة (A) إلى مادة ذات شكل آخر (B) مروراً بمرحلة واحدة أو عدة مراحل (B ← تصنع ← A) وكلما زاد الفرق بين قيمتي المادة قبل التصنيع وبعده كلما كان ربحية هذه الصناعة أو جدواها الاقتصادي كبير:

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

حيث أن : $R =$ قيمة الأرباح ، أما $C =$ تمثل كلفة التصنيع

ومن ذلك فانه كلما زادت قيمة R سوف يكون الربح بعد التصنيع كبيراً، وهناك الكثير من المواد الأولية الموجودة في العراق والوطن العربي والتي تكون كمواد أولية صالحة للتصنيع الكيميائي ومنها مثلاً الهيدروكربونات (النفط والغاز) التي تدخل في تصنيع الكثير من المركبات ذات الاستعمالات المتروعة كتصنيع البولي أثيلين من الايثان الذي يوجد مع مكونات الغاز والذي لا يحتاج إلا إلى أكسده بسحب ذرتي هيدروجين منه، حيث أن كلفة إنتاجه ضئيلة وهذا ينطبق على بقية مكونات الغاز والنفط الأخرى.



وكذلك الفوسفات الذي يتوفر بكميات كبيرة في العراق والذي يستخدم بصورة رئيسية في صناعة الأسمدة المركبة والأصباغ وغيرها من الصناعات ذات الجدوى الاقتصادية المرتفعة.

وكذلك توفر كميات كبيرة من مركبات السيليكا التي تستخدم بصورة واسعة في إنتاج البوليمرات السيليكونية المستخدمة في صناعة الفايبر كلاس ذو الاستخدامات الكبيرة والكثيرة.

☒ العمليات الصناعية الكيميائية:

هناك عدد كبير من العمليات الكيميائية الصناعية المهمة في التحويل الصناعي والتي تكون جزءاً مهماً في العملية الصناعية والتي أهمها:

١. الاستخلاص : Extraction

وهي عملية استخلاص مادة من بين مزيج من المواد الكيماوية ، كاستخلاص السكر من البنجر السكري .
يجب أن يكون المذيب المستخدم في هذه العملية ملائماً للمادة المراد استخلاصها دون غيرها ، وكذلك يجب مراعاة درجة الحرارة والتحرك المعجل لضمان نجاح الاستخلاص . فبعد إذابة المادة في المذيب تجري عملية الترشيع للمزيج لغرض الحصول على المحلول المتكون من المذيب والمادة الصناعية المراد استخلاصها ، يتم بعد ذلك التخلص من المذيب إما بالتبخير أو بالتقطير في حالة الرغبة باسترجاع المذيب لغرض استعماله مرة ثانية بسبب اقتصادي أو بيئي .
أما الاستخلاص على الحالة المراد العالية اللزوجة أو تلك التي تحلل دقائق صلبة فالأمر يتطلب في هذه الحالة استعمال تقنية التشنك **Thickener** حيث يجب رفع النسائل العالية اللزوجة مع المذيب ثم يركد ويضغ إلى خارج المشخنة ، وهناك إضافة

إلى ذلك الاستخلاص بواسطة مذيبين لا يمتزجان مثل مزج ماء البروم بالكلوروفورم فإن القسم الأكبر من البروم يتحول من الماء وهو المذيب الأول إلى الكلوروفورم وهو المذيب الثاني.

٢. التقطير Distillation :

وهي إحدى العمليات الشائعة لفصل المركبات الكيميائية، وذلك عن طريق الاستفادة من الفروقات في درجات الغليان بين مواد المزيج الكيميائي وهي تختلف بما يلي:

أولاً: فصل مواد سائلة ممزوجة تختلف بدرجة غليانها:

تجري هذه العملية تحت ضغط جوي اعتيادي، حيث يجري تسخين المزيج في جهاز التقطير المتكّن بصورة رئيسية من دورق تقطير Distillation flask مع مكثف يرتبط به. حيث يتقطر أولاً المركب السائل ذي درجة الغليان الأوطأ وبعد انتهائه تبدأ درجة الحرارة بالارتفاع تلقائياً لنصل إلى حد درجة غليان المركب السائل الثاني في المزيج فتبدأ بالتقطير وعندها تستقر درجة الحرارة ثانية لحين انتهاء المكون السائل الثاني... وهكذا

ثانياً: فصل مركب صلب عن مزيج سائل تحت الضغط الجوي الاعتيادي:

تستعمل هذه الطريقة أيضاً في فصل مادة سائلة مذابة بما مادة صلبة، حيث يجري التسخين تحت الضغط الجوي الاعتيادي لحين درجة غليان المكون السائل الذي يبدأ بتقطيره إلى أن تنتهي المادة السائلة وتبقى المادة الصلبة، ويمكن استعمال هذه الطريقة لفصل عدة مكونات سائلة عن مكون صلب واحد.

ثالثاً: التقطير الفراغي:

يستعمل في فصل المركبات ذات درجات الغليان العالية حيث إن تخفيض الضغط عن طريق ربط الجهاز بمفرغسة هواء يؤدي إلى خفض درجات الغليان بنسب تعتمد على تراكيب المواد المراد فصلها.

رابعاً: أنواع أخرى من التقطير:

توجد أنواع متعددة من التقطير تستعمل في نطاق واسع في الصناعة، منها ما يتعلق بفصل مجموعة من المركبات تتقارب في درجات غليانها لتكون مركباً مقطراً مزيجاً واحداً كما في تقطير الأديباتي Adiabatic Distillation والمستعمل في فصل المركبات البترولية وصناعة المشروبات الروحية المقطرة، وهناك نوع آخر من التقطير هو التقطير الاتلافي لمركبات الفحم والحجر النفطي وغيرها من أنواع التقطير الأخرى.

٣. امتصاص الغازات Absorption of Gases :

وهي عملية اختراق الغازات للسطوح سواء أكانت سائلة أم صلبة وقد ينتج عن هذا الامتصاص تفاعل كيميائي قد يجري بصورة طبيعية كذوبان غاز الأوكسجين في المياه ليكون التراكيز التي تلائم تلك الأنواع من المياه أو قد يكون بصورة اصطناعية كإذابة غاز ثاني أوكسيد الكربون في بعض المشروبات الغازية حيث يتولد حامض الكربونيك آتياً.

٤. أمدصاص الغازات Adsorption of Gases :

وتكون هذه الظاهرة بملاحظة وجود الغازات قرب بعض السطوح وبخاصة الالتصاق أو الجذب الإلكترونياتيكي من دون أن يصاحب هذا التواجد تفاعل كيميائي في أغلب الحالات كما أن اختراق الغازات إلى داخل السطوح يكون

محدوداً جداً وليس كما في حالة الامتصاص ويحدث هذا في كثير من حالات تولد الغازات نتيجة لتفاعل كيميائي تحليلي حراري أو تحليل كهربائي أو تولد السوائل باتجاه الغازات أو وجود الطوح الصلبة في وسط غازي .

٥. فصل المكونات الكيميائية : Separation of Chemicals

هنالك عدد لا يحصى من طرق الفصل لهذا المزيج نستخدم فيها عادة خواص المواد المكونة للمزيج وبخاصة خواص الإذابة ودرجة الغليان والقابلية لتكوين مركبات أخرى قابلة للعزل بسهولة كالأملح غير الذائبة في الوسط وغير ذلك من الطرق.

٦. التجفيف : Drying

تجري على المنتج الصناعي عملية التجفيف وهي تخلص ذلك المنتج من بقايا المذيب العالقة فيه كما في صناعة السكر وهناك عدة تقنيات لهذا الخصوص أهمها التجفيف الحراري الاعتيادي والتراخي .

٧. التبلور : Crestillization

تحتاج كثير من الصناعات الكيميائية إلى عملية التبلور وبخاصة المراحل الأخيرة من التصنيع حيث تتطلب الصناعة إخراج المحصول النهائي على شكل منتج متبلور، وهي تجري على الأسس التي يتم فيها مختبرياً ولكن على نطاق أوسع حيث تنعكس درجة الحرارة فيها الدور الأهم وهي تجري عندما يتم تحضير المحلول المشبع من المنتج في درجة حرارة عالية وبعد ذلك يسمح للدرجة الحرارة بالهبوط تدريجياً حيث تقل قابلية استيعاب المذيب فيخرج المذيب من المحلول على شكل راسب بلوري وخير مثال على هذه العملية بلورة منتج السكر .

٨. المزج : Mixing

تجري عملية المزج لأغراض مختلفة من التصنيع الكيميائي لعل أهمها تسريع اكتمال التفاعل بين المواد المتزوجة أو لمجانسة بعض المواد المضافة كالألوان أو عند مزج المواد الأولية لاعدادها لمرحلة لاحقة من الصهر الحراري ومثال ذلك ما يجري في الصناعات اللاعضوية كالسراميك والزجاج . أن تقنية المزج تعتمد على نوع الصناعة حيث أن لكل صناعة طريقها الخاصة في المزج .

٩. التبخير : Evaporation

وهي تعني ببساطة إزالة المذيب عن طريق تحويله إلى الحالة الغازية إما بالفعل الحراري أو الفعل الفراغي أو الاثنين معاً وتجري هذه العملية على نطاق واسع في الصناعات الكيميائية وبخاصة الغذائية .

١٠. الترشيح : Filtration

وهي عملية فصل المركبات غير الذائبة أو العالقة في المحلول عن بقية مكونات المحلول وتجري خلال المرشح الذي يسمح بمرور المحلول ويحجز المواد الصلبة أو العالقة ولهذا العملية عدة أغراض هي : عزل المنتج المرغوب به أو عزل الشوائب عن المحلول الرئيس المطلوب .

١١. مخطط الجري : Flow-chart

يمثل هذا المخطط كيفية دخول المواد الأولية وامتزاجها وتفاعلها والطاقة المستعملة وموقعها في المخطط وخروج المواد الثانوية والنواتج النهائية وعمل كل ما يتعلق بمجمل العملية الصناعية .

١٢. الحساب الصناعي الكيمياوي Stoichiometry Industrial

وهي الحسابات التي تسبق العملية الصناعية الكيمياوية التي تعتمد أساساً على قانوني حفظ المادة وحفظ الطاقة والتفاصيل الحسابية الخاصة بها حيث تعتمد الأساليب الحسابية على تعادل ما يدخل في التفاعل الكيمياوي الصناعي وما يخرج منه وتوازن كل عنصر فيه وكل وحدة طاقة .

١٣. السيطرة النوعية الكيمياوية Chemical Quality Control

يتطلب المشروع الكيمياوي الصناعي المعاصر مختبرات مركزية وموضوعية لمراقبة العملية الصناعية من حيث التأكد من مواصفات المركبات في مراحل الإنتاج الكيمياوي كافة حيث تشخص بدقة عمليات التصنيع بحيث تتابع مختبرياً للتأكد من سير التفاعلات الكيمياوية حسبما خطط له وعدم حصول تفاعلات ثانوية تبعد المنتج الكيمياوي النهائي المطلوب عن أن يكون على الصورة التي وصف له .

١٤. التحول الكيمياوي Chemical Conversion

ويتضمن كيفية تحول المادة من شكلها قبل التفاعل الى شكلها بعد العملية الصناعية الكيمياوية ، ومن طرق التحول هذه الطريقة الغير متواصلة Batch Process حيث يتم التفاعل دفعة واحدة ومنفردة وتجمع المواد المتفاعلة فيتم التفاعل وتعزل المواد المنتجة وتعاد العملية مجدداً، وهناك أيضاً الطريقة المتواصلة inContinuous Process التي يتم إضافة المواد الأولية الى التفاعل بصورة مستمرة ، وكل طريقة لها سلباتها وإيجابياتها .

□ مصطلحات صناعية كيمياوية Industrial Chemical Terms

١. درجة الحرارة : Temperature

تعتمد سرعة ارتفاعها على الوزن النوعي للمزيج .

٢. الضغط : Pressure

تحتاج كثير من الصناعات الكيمياوية الى أن تكون تحت ضغط معين للتحكم في سرعة التفاعل الكيمياوي وبسط تعريف له هو الثقل المسلط على وحدة المساحة وله وحدتان رئيستان لقياسه هما :

(وحدة بساي PSI : وهي الباوند/أنج مربع)، (الضغط الجوي Atmosphere حيث أن ضغط جوي واحد يعادل مقدار وزن ٧٦ سم زئبق على السنتيمتر المربع الواحد).

٣. سرعة التفاعل : Rate of Reaction

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

٤. التوازن : Equilibrium

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

٥. العوامل المساعدة Catalysis :

تستعمل العوامل المساعدة لتسريع التفاعل الكيميائي وبتركيز محددة دون أن تدخل هي نفسها في عملية التفاعل. مثل استخدام خامس او كسيد الفناديوم عند إنتاج حامض الكبريتيك بطريقة التماس .

٦. انتقال الحرارة Heat Transfer :

أثناء العمليات الكيميائية قد يحدث انبعاث أو امتصاص حراري، ولغرض الحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة تسهيل عملية انتقال الحرارة عبر الموائع أو المواد المنزوجة في وسط التفاعل.

٧. السيطرة الكيميائية الموقعية Field Chemical Control :

يتم إجراء الفحوصات والتحليل اللازمة لكل مرحلة من مراحل التصنيع لغرض التأكد من سلامة إتمام تلك المراحل بالشكل المخطط له.

٨. الماء الصناعي Industrial Water :

أن تصنيع طن واحد من البترول يتطلب أربعة أطنان من الماء، ويتطلب تعدين طن واحد من الفولاذ إلى ٣٠٠ طن من الماء، لذلك فإن للماء الصناعي مواصفاته الخاصة تبعاً لنوع الصناعة فشلاً لغرض الحفاظ على سخانات من القشرة الكلزية التي تقلل من كفاءة السخان والتي تتولد من تراكم الأملاح الذائبة في الماء يتم استخدام ماء صناعي خالي من الأملاح. وهناك أيضاً استخدامات عديدة للماء منها التبريد وامتصاص الحرارة الزائدة في التفاعل الكيميائي، ويجب استخدام مياه نقية صالحة للاستهلاك البشري في تصنيع السوائل الغذائية والعصائر وغيرها.

٩. جريان الموائع Flow of Fluids :

هو انتقال السوائل أو الموائع من وعاء صناعي إلى آخر، يرافق هذه العملية قياس سرعة الجريان في الأوعية وظروف الانتقال من ضغط ودرجة الحرارة. لذلك يجب فهم عملية الجريان ثم السيطرة عليها بما يخدم عملية التصنيع.

١٠. طريقة الرجة Batch Process :

تستعمل طريقة الرجة في المصانع الصغيرة حيث يجري الإنتاج بوجبة واحدة محددة أو في التفاعلات التي تجري بصورة بطيئة أو في التفاعلات التي تتطلب ظروف السلامة تصنيع كميات صغيرة محدودة في كل رجة .

١١. الطريقة المستمرة Continuous Process :

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

١٢. السحق Crushing :

هي عملية تكسير المواد الأولية الداخلة في التفاعل لغرض الحصول على حجم اقل وذلك لسهولة دخولها في التفاعل.

١٣. الطحن Grinding :

هي عملية تحطيم المواد المتفاعلة الصلبة وتحولها إلى أجسام تقل أقطارها عن سنتيمتر واحد، وتجري هذه العملية بعدة تقنيات منها الطواحين المطرقية والساحقات الدوارة والبكرات الساحقة.

الفصل الثاني

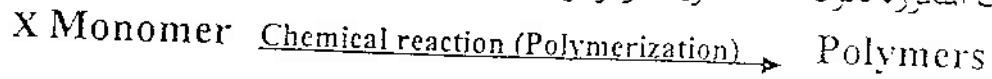
كيمياء وتكنولوجيا البوليمرات

Chemistry and Technology of Polymer

البوليمر Polymer : كلمة لاتينية تتكون من مقطعين (بولي - Poly) وتعني متعدد، والمقطع الآخر (مير - mer) وتعني جزء، أي أن كلمة بوليمر تعني متعدد الأجزاء. والبوليمر هي عبارة عن جزيئات كبيرة عملاقة تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية.

المونومر Monomer : هي الوحدة البنائية الصغيرة المتكررة في السلسلة البوليمرية والتي تبني منها جزيئة البوليمر.

عملية البلمرة Polymerization : هي عملية ارتباط الجزيئات الصغيرة المتكررة (المونومر) مع بعضها البعض لتكوين سلسلة البوليمر. حيث تتكون سلسلة البوليمر من وحدات تركيبية تدعى بالوحدات المتكررة Repeating Units وهذه الوحدات المتكررة تكون مكافئة لجزيئة المونومر أو تنقصها بذرة أو مجموعة ذرات.



درجة البلمرة Degree of Polymerization (Dp أو Xn)

هي عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية ولها علاقة بطول السلسلة، ولما كانت أطوال سلاسل البوليمر الواحد غير متساوية جميعاً فإن درجة البلمرة ستكون مختلفة حسب أطوال السلاسل البوليمرية، لذلك يعبر عن درجة البلمرة بـ (معدل درجة البلمرة) ويرمز لها (Dp أو Xn).

ودرجة البلمرة هي مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من معرفة معدل درجة

البلمرة والوزن الجزيئي للمونومر

الوزن الجزيئي للبوليمر = معدل درجة البلمرة \times الوزن الجزيئي للمونومر

وتتراوح قيم درجة البلمرة من وحدات قليلة إلى درجات كبيرة تقترب من عشرة آلاف وأكثر في بعض الحالات:

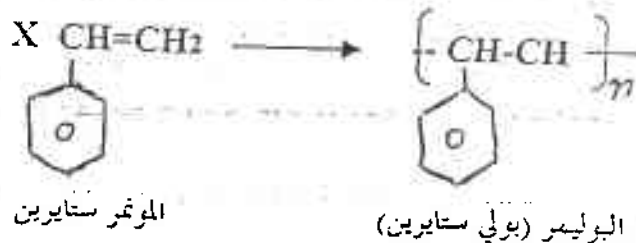
مثال:

معدل درجة البلمرة لبولي ستايرين $\overline{Dp} = 100$

الوزن الجزيئي للوحدة المونومرية الستايرين = 104

الوزن الجزيئي للبوليمر = معدل درجة البلمرة \times الوزن الجزيئي للمونومر

إذا الوزن الجزيئي لبولي ستايرين = 104×100



تصنيف البوليمرات Classification of polymers

أولاً: تصنيف البوليمرات حسب مصادرها:

تصنف البوليمرات حسب مصادرها الى :

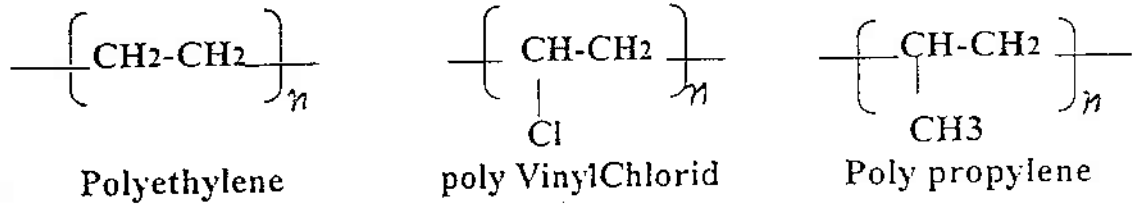
١. البوليمرات الطبيعية Natural polymers :

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك السليلوز، النشا، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي، الخبز، البروتينات، الصوف، الشعر، الجاد... وغيرها.

٢. البوليمرات الصناعية Synthetic polymers :

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه الأغلبية من البوليمرات المنهية صناعياً وهي تشمل البلاستيكيات المختلفة والمطاط الصناعي والألياف الصناعية والمطاط الصناعي والبولي إثلين وبعض الراتينجات المصنعة والأصباغ والألياف وغيرها.

أمثلة :

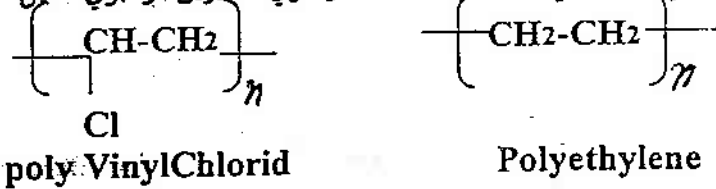


ثانياً: تصنيف البوليمرات حسب شكل السلاسل البوليمرية :

تتحد الوحدات المونيمرية الصغيرة مع بعضها مكونة أشكالاً متعددة لأشكال السلاسل البوليمرية منها:

١. البوليمرات الخطية Linear Polymers :

وترتبط فيها الوحدات البنائية المونيمرات بعضها البعض بصورة مستمرة بحيث لا يؤدي ذلك الى تكوين فروع جانبية في السلسلة البوليمرية مثل: البولي إثلين عالي الكثافة H.P.E، والبولي ستايرين، والبولي فنابل كلورايد.

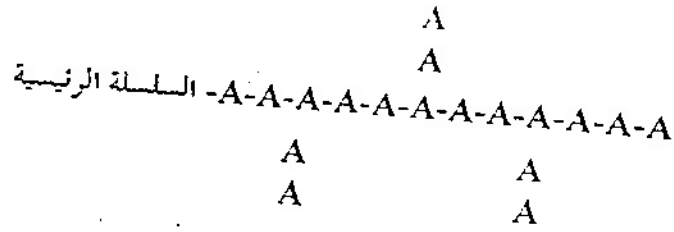


A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- سلسلة بوليمرية خطية

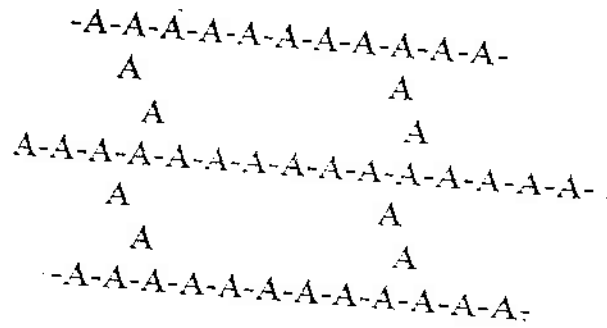
ملاحظة: مجموعة Cl, CH3 وغيرها لا تعتبر فروع لأنها تدخل في تركيب البوليمر.

٢. البوليمرات المتفرعة Branched Polymers :

يتكون من سلسلة بوليمرية طويلة عادة تدعى بالسلسلة الرئيسية أو العمود الفقري للبوليمر.

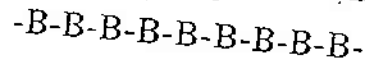
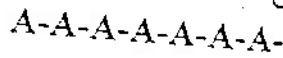


٣. البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers : وهي بوليمرات ذات أبعاد ثلاثة في السلاسل الطويلة تتصل مع بعضها البعض بشبكة معقدة من الأواصر الكيميائية:



ثالثاً: تصنيف البوليمرات حسب نوع وترتيب المونمرات في السلسلة البوليمرية:

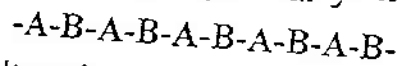
١. البوليمرات المتجانسة Homopolymers: في هذا النوع من البوليمرات تتألف جزيئة البوليمر من وحدات بنائية مونمرية متشابهة كأن تكون جميع المونمرات الداخلة في البوليمر هي من نوع الأثلين أو من نوع الستايرين وهكذا:



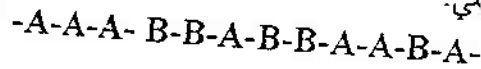
٢. البوليمرات الغير متجانسة Heteropolymers: في هذا النوع من البوليمرات تتألف جزيئة البوليمر من وحدات بنائية مونمرية مختلفة من نوعين أو أكثر وتدعى بالبوليمرات المشتركة Copolymers وهي تكون على عدة

أنواع:

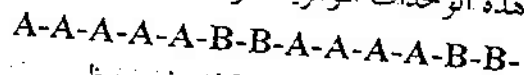
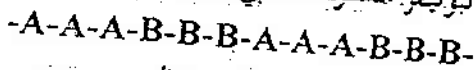
أ. بوليمر مشترك متناوب: تتناوب الوحدة التركيبية بشكل خطي بين نوعين من المونمرات أو أكثر:



ب. بوليمر مشترك عشوائي Random Copolymers: تتوزع الوحدات المونمرية التي تكون السلسلة البوليمرية بشكل خطي عشوائي الترتيب وكما يلي:

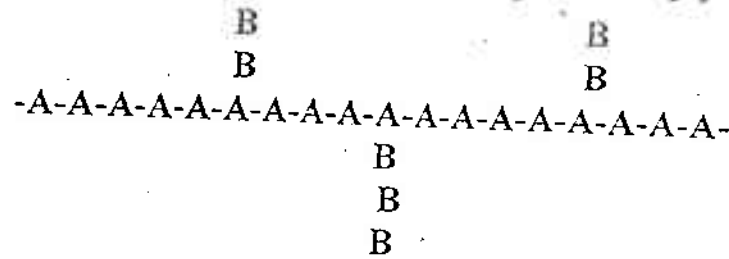


ج. بوليمر مشترك قالي Block Copolymers: قد تتكون الوحدات المونمرية المختلفة للبوليمر الغير متجانس بشكل قوالب متراصة وقد يكون هذا التراص بشكل منتظم فبدعى البوليمر بالبوليمر المشترك القالي المنتظم، وقد تكون



بوليمر مشترك قالي غير منتظم

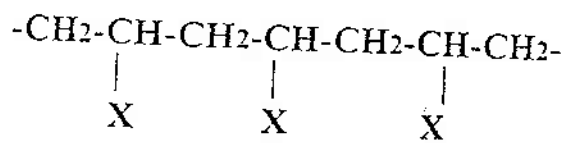
3. بوليمر مشترك مطعم Graft Copolymers : في هذا النوع من البوليمرات تتكون السلسلة البوليمرية الرئيسية من نوع معين عن المجموعات أما الفروع الأخرى المتفرعة منها فتكون من نوع آخر من المجموعات وكتيالي:



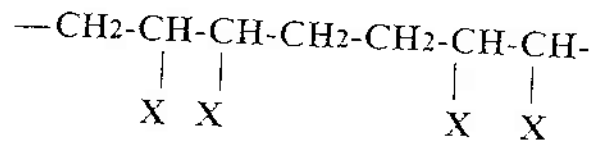
رابعاً: تصنيف البوليمرات حسب التوزيع الفراغي للوحدات المونومرية :

1. حسب طريقة المحاد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية.

1. حسب طريقة اتحاد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية مع بعضها البعض باتجاهات مختلفة مما يولد عدم انتظام في السلسلة البوليمرية وقد تكون الإضافة على شكل (رأس-ذنب) أو تكون على شكل (رأس-رأس أو ذنب-ذنب) وكما يلي :



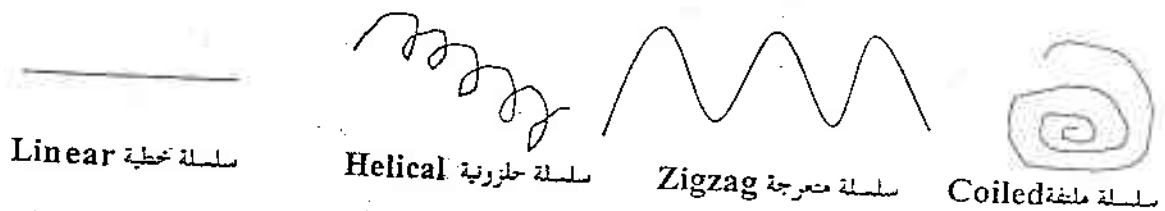
رأس - ذنب (heat - tail)



(heat-heat رأس-رأس) (tail-tail ذنب-ذنب)

2. تصنيف البوليمرات حسب الشكل الفراغي للسلسلة البوليمرية :

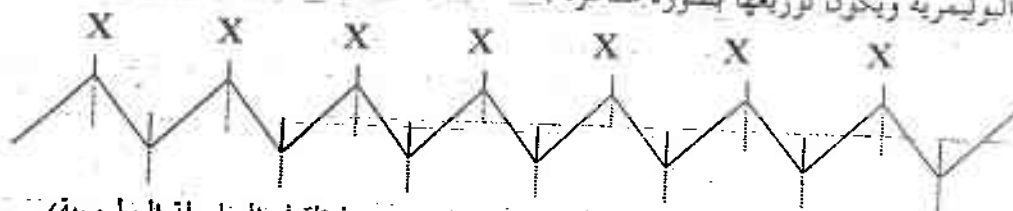
2. تصنف البوليمرات حسب السجل الفراغي كالتالي:



3. تصنيف البوليمرات حسب اختلاف الموقع الفراغي للمجموعة الفعالة X:

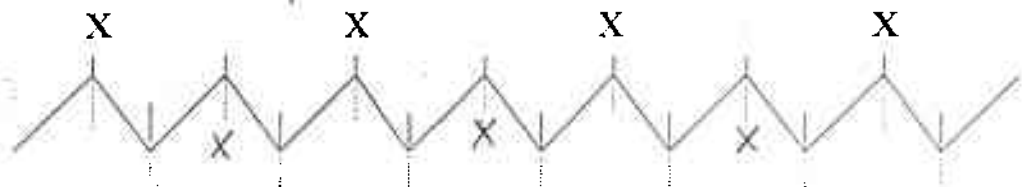
3. تصنيف البوليمرات حسب اتجاهات التوزيع الفراغي:

السلسلة البوليمرية ويكون توزيعها بصورة متناظرة .



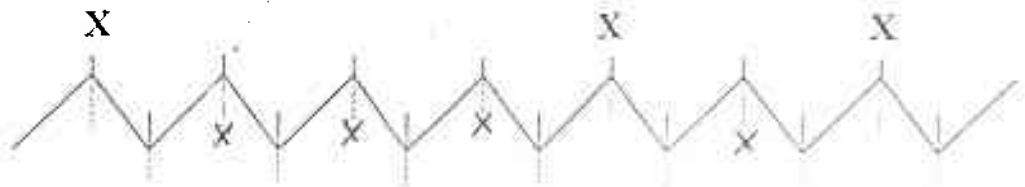
إيزوتيك (Isotactic) (ملاحظة: X = مجاميع فعالة في السلسلة البوليمرية)

ب. سندوتيكيتك Syndiotactic: مصطلح يطلق على البوليمر عندما تناوب المجاميع الفعالة في السلسلة البوليمرية الواحدة ويكون موقعها أعلى واسفل المستوي بانتظام.



سندوتيكيتك syndiotactic (ملاحظة: X = مجاميع فعالة في السلسلة البوليمرية)

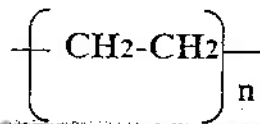
ج. أتاكتيك Atactic: مصطلح يطلق على البوليمر عندما يكون ترتيب المجموعة الفعالة في البوليمر غير منتظم أي بصورة عشوائية.



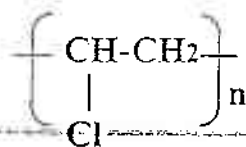
أتاكتيك Atactic (ملاحظة: X = مجاميع فعالة في السلسلة البوليمرية)

خامساً: تصنيف البوليمرات حسب الطبيعة الكيميائية لذرات السلسلة البوليمرية :

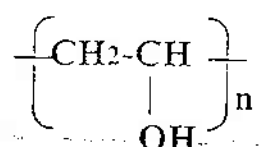
1. البوليمرات العضوية: تشمل المركبات العضوية التي تحتوي على ذرات مثل الكربون، الهيدروجين، الأوكسجين، والنيتروجين، الهالوجينات وقد يكون موقعها في المجاميع الجانبية أو جزء من السلسلة الرئيسية مثل:



بولي إثلين

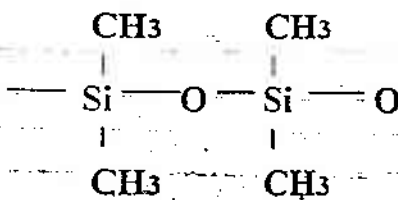


بولي كلوريد الفايبل

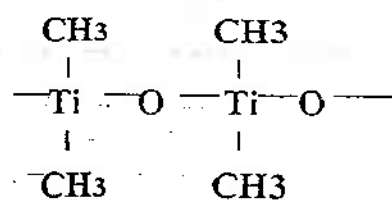


بولي فنانيل الكحول

2. المركبات العضوية-اللاعضوية: بوليمرات تتكون سلاسلها من ذرات عضوية مثل الكربون والأوكسجين وأهيدروجين بالإضافة إلى ذرات العناصر اللاعضوية مثل السيليكون والتيتانيوم والحديد وغيرها من العناصر الفلززية اللاعضوية مثال:



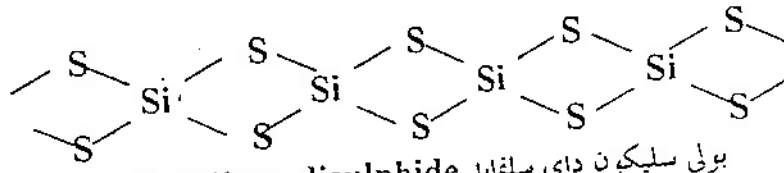
بولي ثاني ميثيل سيلوكسان



بولي ثاني ميثيل تيتانوكان

البوليمرات العضوية-اللاعضوية عددها قليل، ودرجة انصهارها عالية لاحتوائها على عناصر لاعضوية.

3. البوليمرات اللاعضوية: تتكون من بوليمرات لا وجود لذرات الكربون في السلاسل البوليمرية المكونة لها. مثال



بولي سليكون داى سلفايد Poly Silicon disulphide

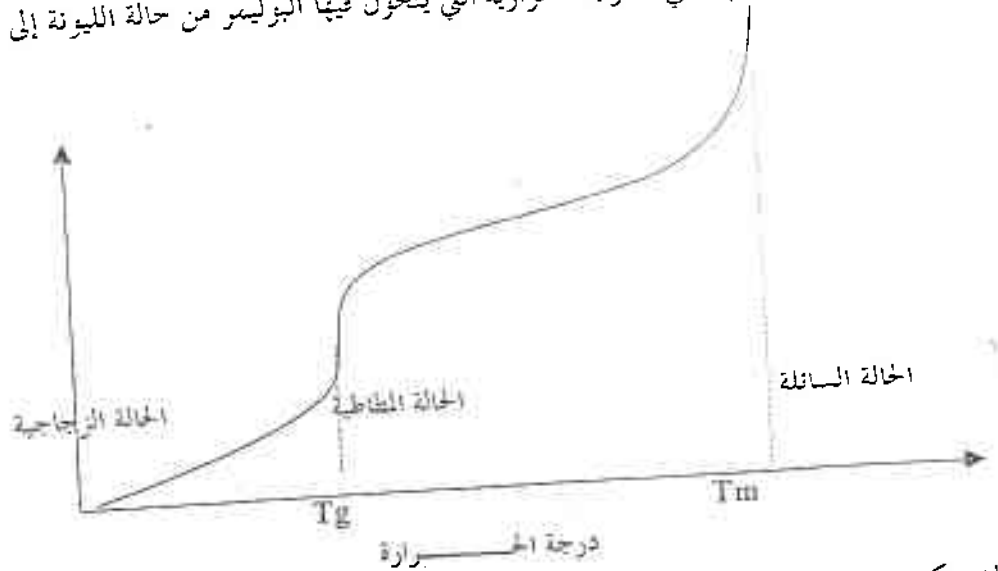
سادساً: التصنيف التكنولوجي للبولمرات :

تصنيف البوليمرات بالاعتماد على صفاتها الحرارية والتكنولوجية لأنواع مختلفة، ولأجل فهم هذا التصنيف نحدد بعض الدرجات الحرارية المرجعية مثل

درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) Glass transition temperature وهي الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من حالة الصلابة إلى حالة الليونة.

أما درجة الانصهار (Tm) فهي الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من حالة الليونة إلى حالة السيولة

التغير
في
شكل
البوليمر %



وبذلك يمكن تصنيف البوليمرات تكنولوجياً إلى الأنواع الآتية:

1. البلاستيكات المطاوعة للحرارة - الثرموبلاست (Thermoplast) : تمتاز هذا النوع من البوليمرات بقابليتها على تغير شكلها من شكل إلى آخر بتأثير الحرارة وعند انخفاض درجة الحرارة تعود إلى شكلها الطبيعي وتتميز بكون سلاسلها خطية أو قليلة التفرع، ويعتبر هذا الصنف من أهم البوليمرات صناعياً، ومنها البلاستيكات وبولي ستايرين، وبولي أكريلات المثيل وبولي كلوريد الفايثيل حيث يكون $T_g < 150^\circ\text{C}$ (درجة حرارة الغرفة).

2. البوليمرات الغير مطاوعة للحرارة - الثرموست (Thermoset) : هي بوليمرات متصلبة حرارياً ومقاومة للحرارة وتمتاز بحدوث تغيرات كيميائية عند تسخينها فتشابك بها السلاسل البوليمرية وتصبح بعد معاملتها حرارياً غير ذائبة وغير قابلة للانصهار وردئة التوصيل للحرارة، وتستخدم هذه البوليمرات كمواد عازلة للحرارة والكهربائية ولا يمكن تحويلها من شكل إلى آخر نتيجة لترتيب سلاسلها التشابك الذي يحدد من حركة السلاسل مثل الراتنجيات الفينولية والامينية والبولي استرات حيث يكون $T_g > 300^\circ\text{C}$.

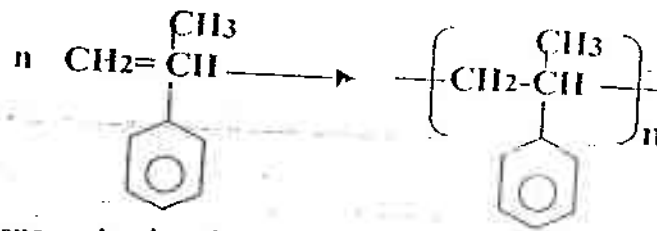
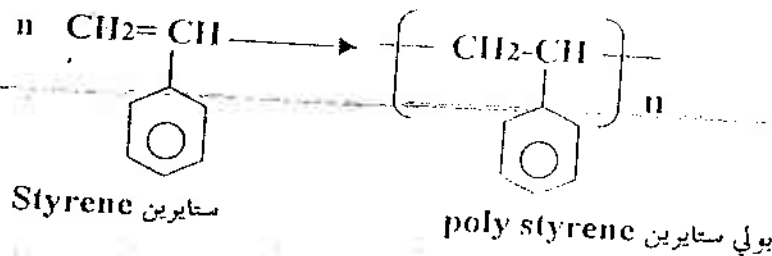
3. البوليمرات المطاطية (Elastomers): مثل المطاط الطبيعي والصناعي حيث تكون $T_g >$ درجة حرارة الغرفة (تتميز هذه البوليمرات بصفات مثل الاستطالة، وقابلية التمدد والتقلص وتتميز بليونتها في درجة حرارة الغرفة وقابليتها لتغيير شكلها الخارجي عند وقوع ضغط أو شد عليها ثم عودتها إلى شكلها الأصلي بعد زوال المؤثر عنها، وتعتمد قابليتها على المرونة بسبب احتوائها على سلاسل بوليمرية طويلة محتوية على جزيئات مرنة.

4. الألياف (Fibers): مثل السيلولوز والنايلون والبايف الأكريليك، وتتميز بتحملها الحراري الجيد $(260^\circ\text{C} < T_g < 160^\circ\text{C})$ ، وتكون سلاسلها خطية عالية الترتيب وتحتوي على مجاميع قطبية مما يوفر لها مقاومة حرارية وميكانيكية جيدة ويساعد على تكوين ارتباطات بين جزيئات قوية وتسهيل صباغتها.

تسمية البوليمرات Polymer nomenclature

أولاً: تسمية البوليمرات الخطية (Linear Chain Polymers):
تتلخص طريقة التسمية بالخطوات الآتية:

1. كتابة كلمة بولي (Poly) قبل الاسم العلمي للمونومر.
2. وضع اسم المونومر بين قوسين إذا كان اسماً مركباً أو معقداً.
3. كتابة رمز يدل على عدد جزيئات المونومر في نهاية القوس مثل (n, m).
4. دائماً تسمى البوليمرات بأسماء المونومرات المكونة لها، كما في الأمثلة الآتية:

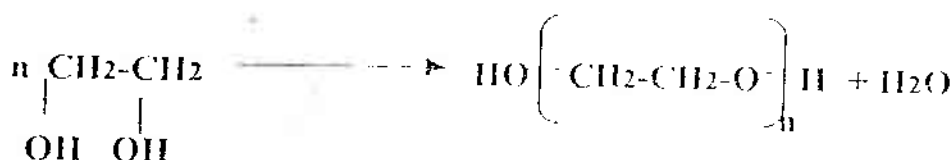
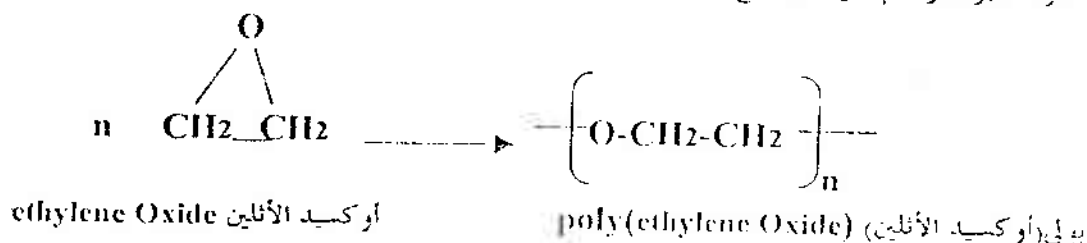


بولي (ألفا ميثيل ستايرين) - poly(Alpha-methyl Styrene) - ألفا ميثيل ستايرين - Alpha-methyl Styrene

ثانياً: تسمية البوليمرات التكثيفية :Nomenclature of Condensation Polymers

تتكون البوليمرات التكثيفية من بلمرة مومر معين بطريقة التكثيف أو أنها تتكون من بلمرة مومرين بطريقة الإضافة، لذلك فإننا نضع تقريباً نفس الطريقة السابقة لتسمية البوليمرات الخطية البسيطة وكما يلي :

1. كتابة كلمة بولي (Poly) قبل الاسم العلمي للمومر.
 2. وضع اسم المومر بين قوسين إذا كان اسماً مركباً أو معقداً.
 3. كتابة رمز يدل على عدد جزئيات المومر في نهاية القوس مثل (n, m,) .
- ! دائماً تسمى البوليمرات بأسماء المومرات المكونة لها ، ويلاحظ في البوليمرات التكثيفية أنه قد يكون المومر الأصلي المكون للبوليمر يتم عن طريق فتح حلقة ، كما في الأمثلة الآتية:

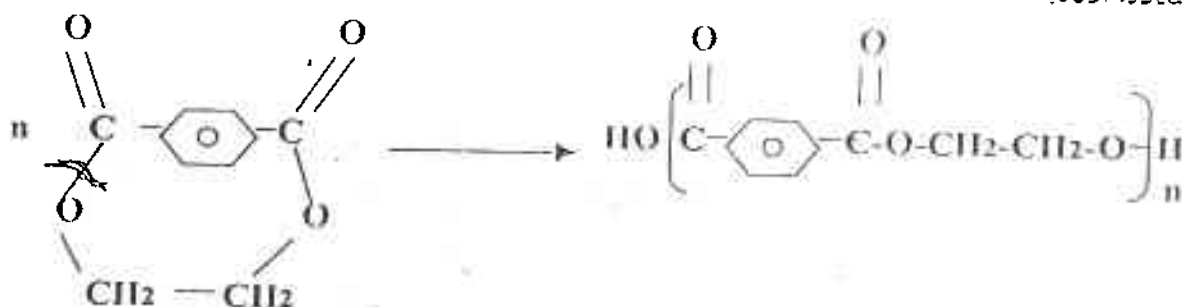


كلايكول الأثيلين ethylene glycol

بولي (كلايكول الأثيلين) Poly(ethylene glycol)

يسمى البوليمر في المثال الأول نسبة إلى المومر أو أكسيد الأثيلين المشتق منه، ذلك البوليمر بطريقة بلمرة الإضافة التي تتم بطريقة فتح الحلقات، أما في المثال الثاني فإن البوليمر المحضر يشتق من كلايكول الأثيلين بواسطة تفاعل التكثيف، ولذلك يجب الانتباه اسم إلى المومر الأصلي الذي يتم من خلاله تحضير البوليمر المراد تسميته .

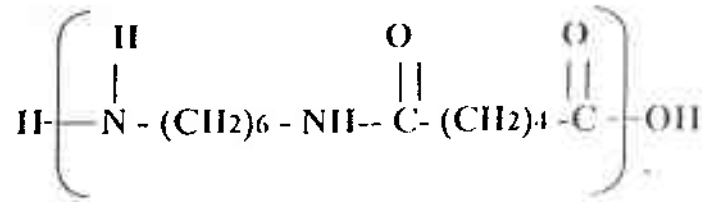
ومثال آخر هو بولي (تيرفتالات الأثيلين) المتكون من انفتاح الاستر الحلقي (اللاكسون) ذو التركيب الحلقي المبين في المعادلة أدناه:



تيرفتالات الأثيلين ethylene terphthalate

بولي (تيرفتالات الأثيلين) Poly(ethylene terphthalate)

تسمى بعض البوليمرات التكثيفية الناتجة عن تكثيف مومرين أو أكثر بذكر اسم المومرات بعد كلمة (بولي) وبـ"هما" المقطع كو -CO- وكما يلي :



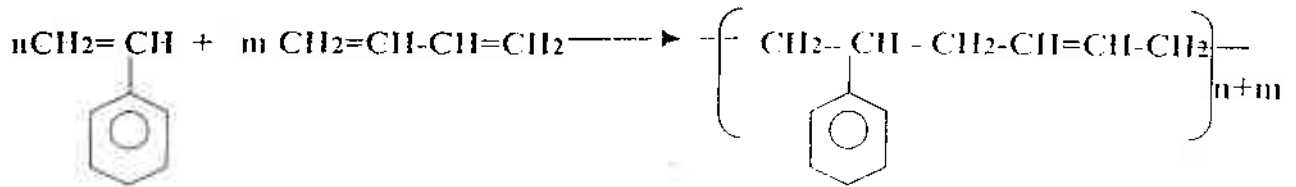
بولي (هكسا مثيلين أمين) - مشترك - (أديبيل)

Poly (hexamethylene diamine) -CO- (adipyle)

ثالثاً: تسمية البوليمرات المشتركة (Nomenclature of Copolymers)

1. تسمية البوليمرات المشتركة العشوائية (Nomenclature of random Copolymers)

تسمى البوليمرات المشتركة المتكونة عشوائياً من بلمرة مونومرين أو أكثر وذلك بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع كو (CO) كما في الأمثلة الآتية:



ستايرين
Styrene

بيوتادايين
Butadiene

بولي (ستايرين - مشترك - بيوتادايين)

Poly (Styrene- Co-butadiene)

ويسمى البوليمر المتكون من مثيل أكريلات مع الستايرين بنفس الطريقة :

Poly (methyl methacrylate)-Co-Styrene

بولي (مثيل ميثا أكريلات) - مشترك - ستايرين

ويمكن تسمية البوليمرات المشتركة المتكونة من ثلاث مونومرات أو أكثر بنفس الطريقة، فمثلاً عند تسمية البوليمر

المشترك المتكون من الستايرين والبيوتادايين والأكريلونتريل المعروف تجارياً بمطاط A BS كما يأتي:

بولي (ستايرين - مشترك - بيوتادايين - مشترك - أكريلونتريل)

Poly (styrene -Co-butadiene- Co-acrylonitrile)

2. تسمية البوليمرات المشتركة المتناوبة (Nomenclature of alternating copolymers)

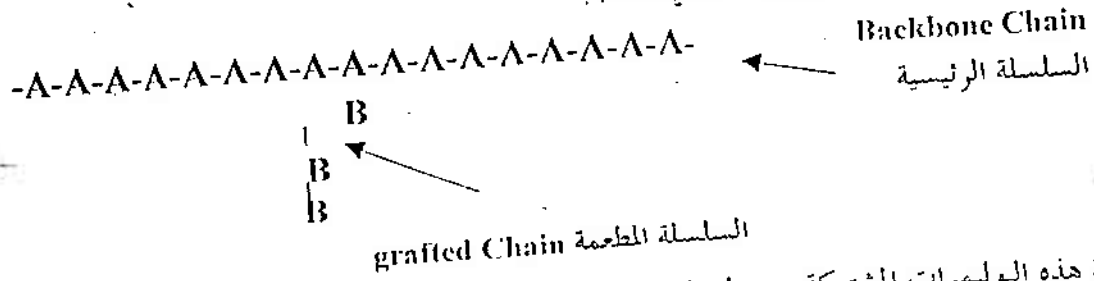
تسمية البوليمرات المشتركة المتناوبة التي تتناوب فيها المونومرات في السلسلة البوليمرية ، تتبع نفس الطريقة المتبعة مع البوليمرات المشتركة العشوائية عدا استبدال المقطع ((كو - Co)) بالمقطع ((ALT)) المشتق من المصطلح Alternative والذي يعني ((متناوب)).

فمثلاً البوليمر المشترك المتكون من الأثلين وأول أو أكسيد الكربون المتناوبان في السلسلة البوليمرية يمكن تسميته كالآتي:

بولي (أثلين - متناوب - أول أو أكسيد الكربون)

Poly (Ethylene - ALT- Carbonmonoxide)

3. تسمية البوليمرات المشتركة المطعمة (Nomenclature of grafted copolymers):
في البوليمر المشترك المطعم الذي يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والآخر
يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما في أدناه:

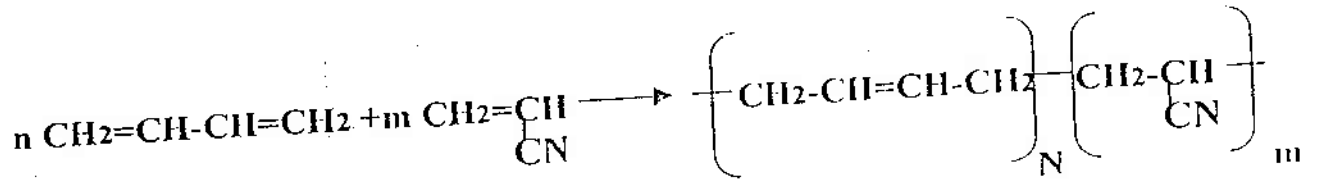


عند تسمية هذه البوليمرات المشتركة يستبدل المقطع ((Co - كو)) بالحرف ((g)) وهو أول حرف من الكلمة ((graft)) التي تعني ((مطعم)). كما في المثال الآتي:

Poly (Styrene-g-acrylonitrile)
بولي (ستايرين - مطعم - أكريلونتريل)

4. تسمية البوليمرات المشتركة البلوكية (Block copolymers):
تتكون سلاسل هذه البوليمرات المشتركة من ((بلوكات)) كتل من المونومرات مرتبطة مع بعضها البعض بـلواصر
كيميائية.

عند تسمية هذه البوليمرات المشتركة يستبدل المقطع ((Co - كو)) بالحرف ((b)) الذي يشتق من كلمة ((Block)) ، وبذلك يمكن تسمية البوليمر المشترك المتكون من مونومرين مثل الأكريلونتريل والبيوتاديين
كما يلي:



بيوتاديين أكريلونتريل بولي (بيوتاديين - ب - أكريلونتريل)
 Poly (Butadiene -b- acrylonitrile)

خامساً: التسميات التجارية والعامة (Common and commercial names):

تسمى بعض البوليمرات بأسماء تجارية للسهولة مثلاً يطلق على البولي أميدات بـ(النيلون) ، ويشار عادة إلى عدد ذرات
الكاربون في الحامض والأمين المكونة للبولي أميدات بأرقام تلي كلمة النيلون فمثلاً النيلون 6-6 يعني بـ
البوليمر متكون من الكاربون لاكتام ، أما النيلون 6 6 فيعني أن البوليمر متكون من حامض الأدييك Adipic acid
HOOC-(CH₂)₄-COOH وهيكسامثيلين داي أمين Hexamethylenediamine ذو الصيغة التركيبية
H₂N-(CH₂)₆-NH₂ . ويطلق على البولي (كلوريد الفينيل) الاسم PVC
وعلى بولي ((رباعي - فلوروإيثان)) ... التفلون Teflon

سادساً: التسميات الكيميائية حسب النظام العالمي للتسمية IUPAC :

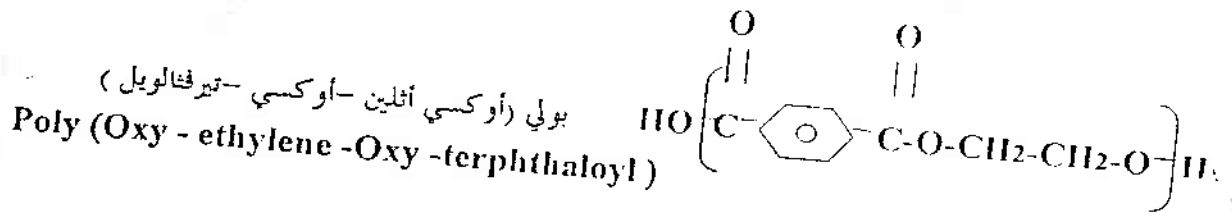
في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة Repeating unit في سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها :

1. أن تحتل الجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيماً.
 2. إذا كانت في السلسلة البوليمرية ذرات غي الكربون مثل الأوكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرها... فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية في ترقيم ذرات الوحدة المتكررة ، وتكون الأفضلية في الترقيم كما يأتي :
- Bi , B, As , P, N, Te , Se , S, O... الخ .
- ويتم تحديد مواقع الجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال ترقيم الوحدة المتكررة متبعاً نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية . فمثلاً :

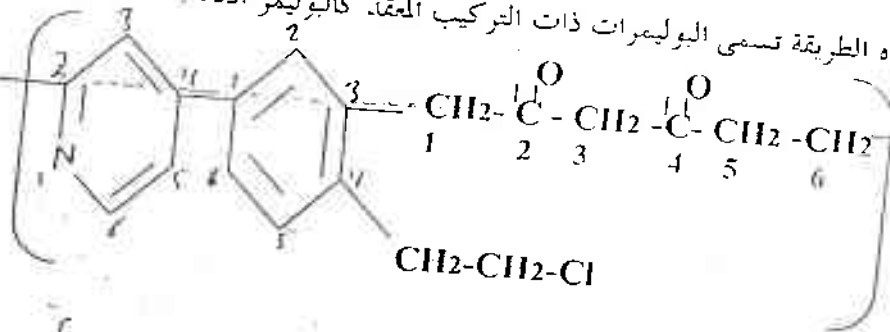
بولي (1-مethyl-أثيلين)
Poly (1-methylethylene)



ويمكن تسمية بولي (إيثيلين تيرفثاليت) (ethyleneterphthalate) حسب هذه الطريقة كما يلي :



وبجاءه الطريقة تسمى البوليمرات ذات التركيب المعقد كالبوليمر أدناه :



Poly { 2,4-PyridinyI - { 4-(2-Chloroethyl) - (1,3-Phenylene) (2,4-dioxo-hexamethylene) } }

الوزن الجزيئي للبوليمرات (Molecular Weights of polymers)

تتميز البوليمرات بوزنها الجزيئي الكبير، وأن جميع السلاسل البوليمرية لا تمتلك نفس الطول وبالتالي لا تمتلك نفس الوزن الجزيئي، فمن الممكن أن توجد سلاسل بوليمرية طويلة مع سلاسل بوليمرية صغيرة ومتوسطة، لذا فعند حساب الوزن الجزيئي لأي بوليمر تحسب (معدل الأوزان الجزيئية Average molecular weight) كمجموع جزيئاته. إن الطرق التقليدية المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للمركبات العضوية الواطئة الوزن الجزيئي قد تكون مناسبة لتعيين الأوزان الجزيئية الواطئة للبوليمرات وهي لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً.

ويشير عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر، وتوجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات وهي:

أولاً: المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر (Number Average molecular weight) (Mn):

يعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها. ويتم حسابه عن طريق حساب المتوسط الحسابي العددي لأوزان الجزيئات، حيث تضرب كل مجموعة من الجزيئات ذات الأوزان المتساوية بوزنها الجزيئي وتضاف إلى بعضها ثم يقسم المجموع على العدد الكلي للجزيئات:

$$M_n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن: N_i = هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i

ويتم تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر بعدة طرق كيميائية منها:

1. التعيين الكمي للمجاميع النهائية في السلسلة البوليمرية (End groups analysis).
2. الطريقة المعتمدة على ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة الانجماد (Ebulliometry and Cryoscopy).
3. الطريقة المعتمدة على قياس الضغط البخاري الأزموزي (Vapour pressure Osmometry).
4. الطرق المعتمدة على قياس الضغط الغشائي الأزموزي (Membrane Osmometry).

ثانياً: المعدل الوزني للوزن الجزيئي للبوليمر (Weight average molecular weight) (Mw):

يعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها. ويتم حساب المتوسط الحسابي الوزني لأوزان الجزيئات عن طريق ضرب مقدار المشاركة الوزنية لكل مجموعة ذات أوزان جزيئية متساوية (w) بوزنها الجزيئي وتضاف إلى بعضها ثم يقسم المجموع على الوزن الكلي للجزيئات:

$$M_w = \frac{W_1M_1 + W_2M_2 + W_3M_3 + \dots}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

حيث أن $W_i =$ يمثل الكسر الوزني للجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات. ويتم تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي للبوليمر بعدة طرق كيميائية منها :

1. قياس تشتت الضوء (Light Scattering)
2. قوة الطرد المركزي (Ultra centrifugation)

ثالثاً: المعدل اللزجي للوزن الجزيئي للبوليمر (\bar{M}_v) (Viscosity average molecular weight) :

يعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على لزوجة محاليل البوليمر.

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الإنسياب (Flow resistance) نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المنخفضة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية الواطئة ، ولذلك إن هذه الطريقة تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية معينة من المحلول للإنسياب خلال انبوب شعري (l) نسبة إلى الزمن المستغرق لإنسياب نفس الكمية من المذيب (t_0) في نفس درجة الحرارة .

ملاحظة :

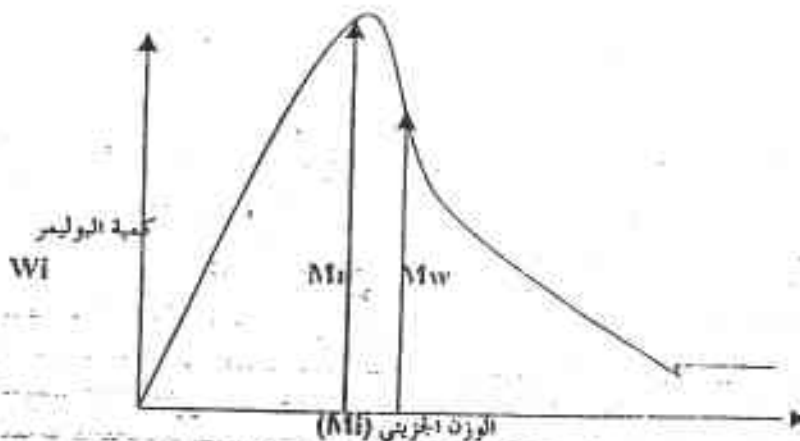
لا يوجد تطابق للمتوسط العددي مع المتوسط الوزني للوزن الجزيئي حيث تكون قيمة (\bar{M}_w) أكبر دائماً من قيمة (\bar{M}_n) في البوليمرات المشتتة (غير متجانسة الوزن الجزيئي) كما مبين في الشكل رقم (1) . أما البوليمرات المتجانسة فإن قيمة (\bar{M}_n) تساوي (\bar{M}_w) ، وتمثل نسبة (\bar{M}_w) على (\bar{M}_n) مقدار عدم التجانس أو التشتت الجزيئي (Polydispersity) حيث يمكن بواسطتها أخذ فكرة عن أحجام الجزيئات البوليمرية وأوزانها فإذا كانت :

$$I = \frac{(\bar{M}_w)}{(\bar{M}_n)}$$

فإن البوليمر متجانس الوزن الجزيئي .

$I < 1$ البوليمر يكون ذا جزيئات كبيرة الوزن الجزيئي قليلة العدد .

$I > 1$ البوليمر يكون ذا جزيئات كثيرة العدد قليلة الوزن الجزيئي .



شكل (1) منحنى توزيع الأوزان الجزيئية في بوليمر مشتت الوزن الجزيئي