البوليمرات Polymers

البوليمر: Polymer

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

البوليمر هي المادة التي تتكون من اجزاء عديده قد تكون متشابهه او غير متشابهة تتكون بارتباطها بالاواصر الكيميائية سلاسل من الجزيئات ليرتفع وزنها الجزيئي الى عدة الاف او ملايين لذلك قد يطلق مصطلح الجزيئة العملاقة macromolecule على البوليمرايضا.

اما المونيمر monomer فتعني الوحده البنائية الصغيرة المتكررة في تركيب السلسة البوليمرية.

عملية البلمرة Polymerization

هي عملية تحويل الوحدات البنائية monomers الى البوليمر من خلال تفاعلات كيميائية متنوعة تعتمد على طبيعة الوحدة البنائية للبوليمر: مثال : يتحول الاثلين ($CH_2=CH_2$) بتفاعل البلمرة الى البولي اثلين حيث n تمثل عدد جزيئات الاثلين في البوليمر:

$$n\ (CH_2=CH_2) \xrightarrow{\text{Polymerization}} \left[CH_2\text{-}CH_2\right]_n$$

تصنيف البوليمرات Classifications of polymers

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

1- تصنيف البوليمرات حسب مصادرها :

وفيها تقسم البوليمرات الى الانواع الاتية:

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

(أ) البوليمرات الطبيعية: Natural Polymers

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

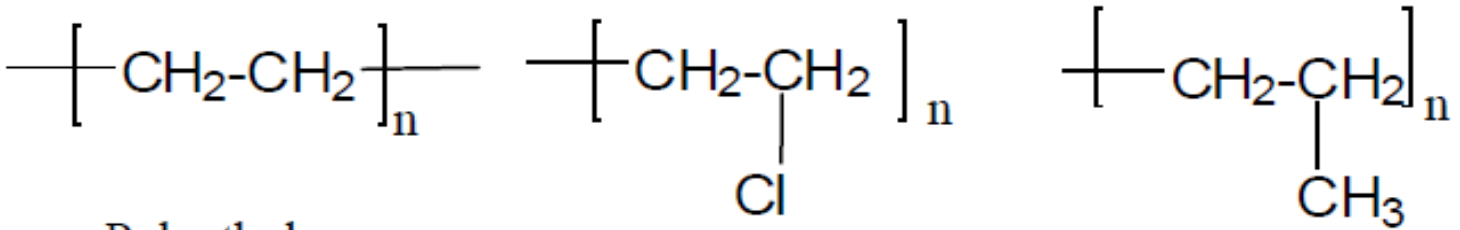
(١) البوليمرات النباتية المصدر و (٢) البوليمرات حيوانية المصدر

من الامثلة على النوع الاول : السليلوز، النشا، الصمغ العربي، القطن، المطاط الطبيعي والحرير الطبيعي

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

(ب) البوليمرات المصنعة Synthetic polymers

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



Polyethylene

Poly vinyle chloride

Polyisopropylene

(ج) البوليمرات شبه المصنعة Semisynthetic Polymers

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

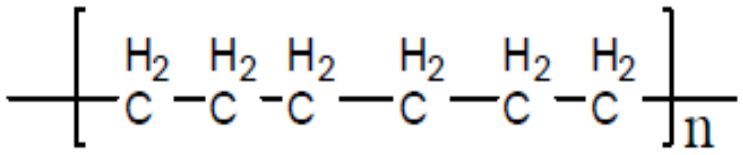
الرايون ألياف تصنع من لب الخشب أو نسالات القطن بعد حلجه. وتسمى أيضًا الحرير الصناعي. وتستخدم تلك الألياف بصورة واسعة في عمل الأقمشة الصناعية، وخيوط التريكو والمنسوجات التي تصنع منها الملابس المتنوعة، وأقمشة التنجيد والتطريز

2- تصنيف البوليمرات حسب شكل السلاسل البوليمرية:

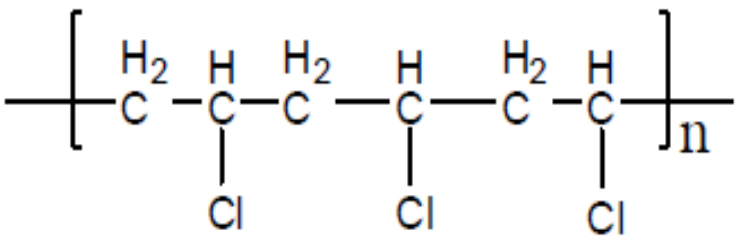
ان ارتباط الوحدات البنائية في البوليمرات يعتمد على طبيعة هذه الوحدات وعلى طريقة ارتباطها وكذلك وجود او عدم وجود مجاميع فعالة في التركيب الكيمياوي لهذه الوحدات وكما بينا سابقا ان البوليمرات تكون بشكل سلاسل تختلف عن الجزئيات واطئة الوزن مثل البنزين اوالتولوين او الهكسان او اي مركب عضوي اخر .وعليه تصنف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

(أ) البوليمرات الخطية Liner Polymers

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



Polyethylene [H.D.P.E]

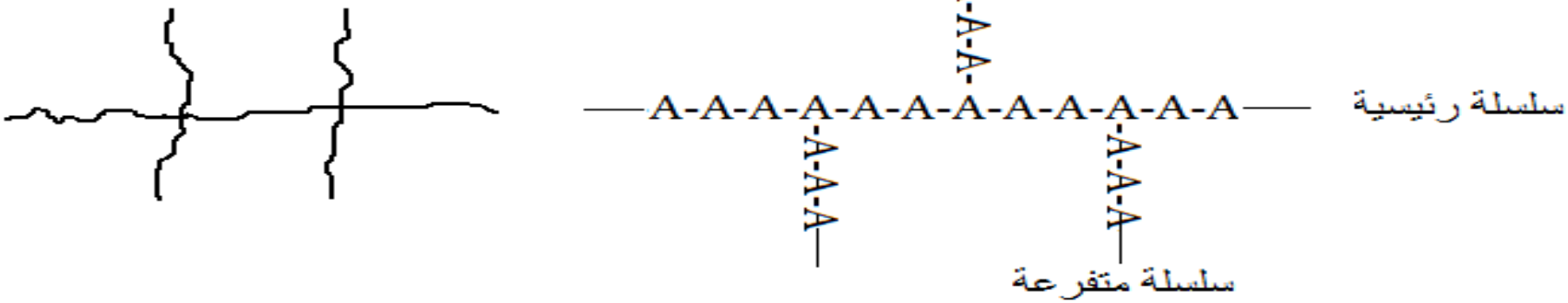


Poly vinylechloride

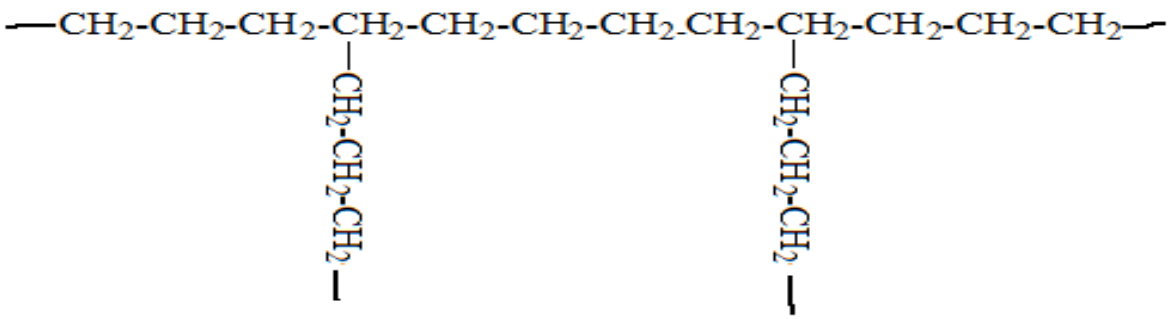
ويمكن تمثيلها بالشكل: -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-

(ب) البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

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

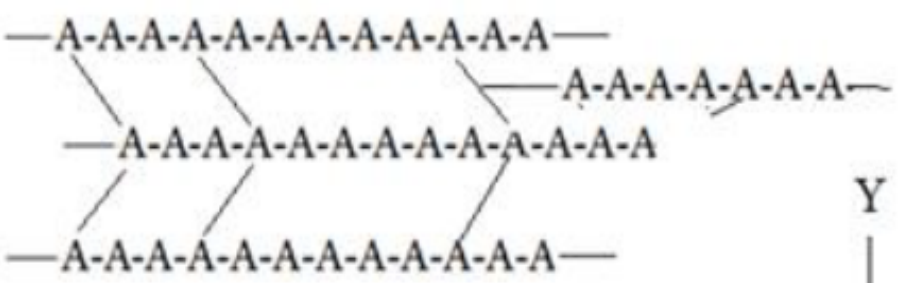


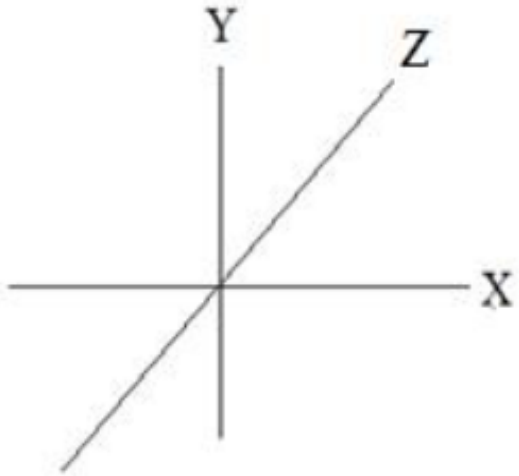
ومثال ذلك بولي اثيلين واطيء الكثافة:

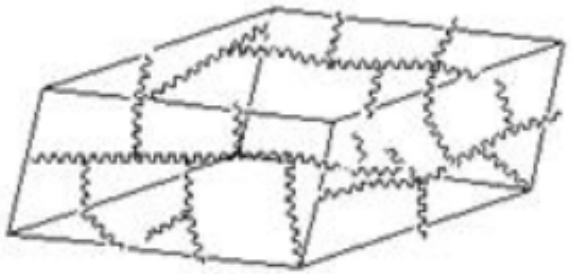


(ج) البوليمرات المتشابكة Crosslinked Polymers

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







ومثال ذلك مايحدث في راتنج الفينول فورمالديهايد.

(3) - تصنيف البوليمرات حسب نوع المونيمرات في السلسلة البوليمرية :

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

(أ) البوليمرات المتجانسة HomoPolymers

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

—A-A-A-A-A-A-A-A— او —B-B-B-B-B-B-B-B—

(ب) البوليمرات غير المتجانسة Hetropolymers

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

(١)- بوليمر مشترك متناوب Alternated copolymer حيث تترتب المونيمرات بالتناوب مع بعضها البعض :

-A- B- A- B- A- B- A- B-

(٢)- بوليمر مشترك عشوائي Random copolymers

حيث لايوجد ترتيب معين لارتباط المونيمرات مع بعضها اي يكون الترتيب عشوائيا كما في مايأتي :

-A-B-A-B-B-A-AA-B-A-B-AA-B-

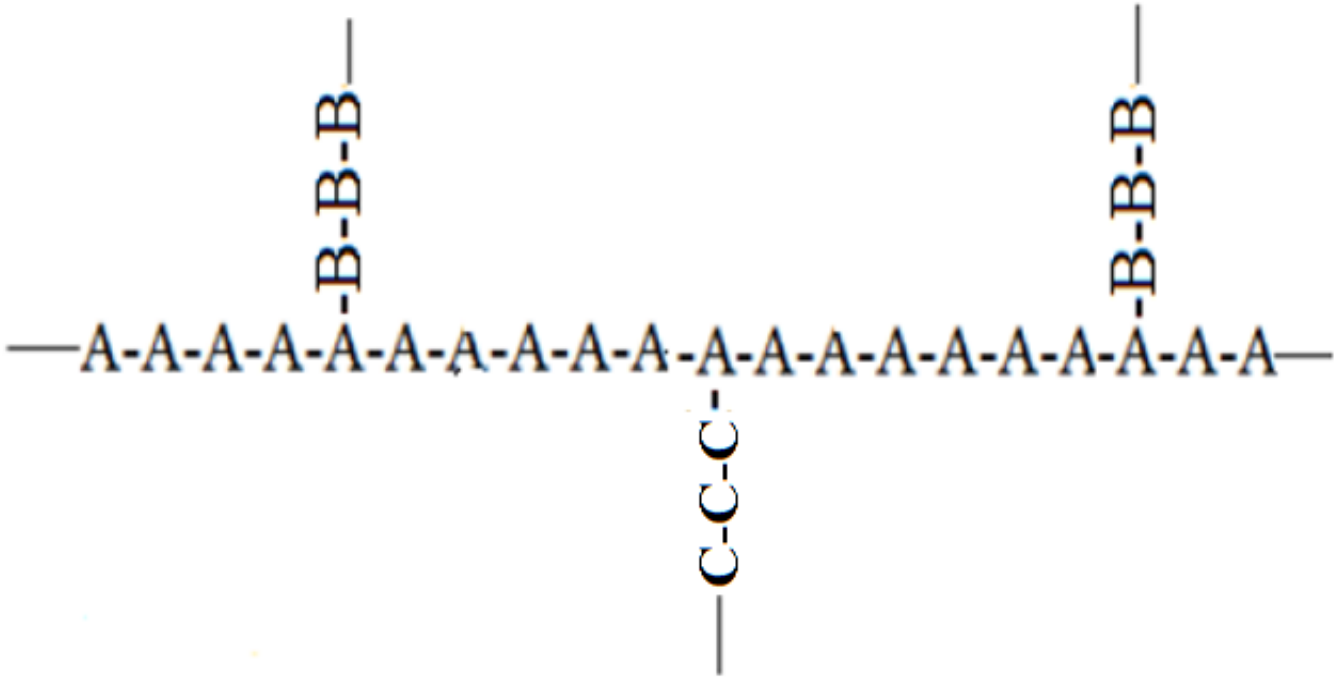
(٣)- بوليمر مشترك قالبي Block copolymer

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

منتظم -A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-

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

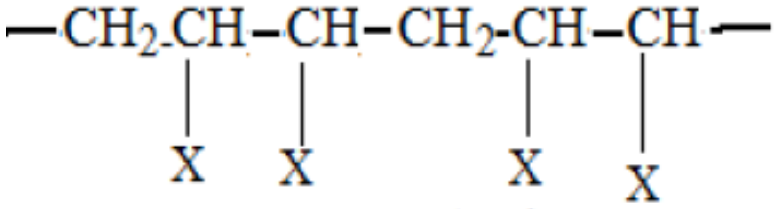
(٤) بوليمر مشترك مطعم Graft copolymers
حيث يتكون هذا البوليمر من سلسلة رئيسية متجانسة لمونيمر متشابه اما السلاسل الفرعية فتكون من مونمرات مختلفة وكما في ادناه:



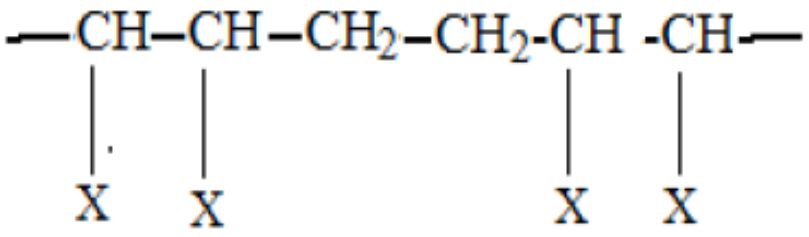
(4) تصنيف البوليمرات حسب الترتيب الفراغي للوحدات البنائية

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

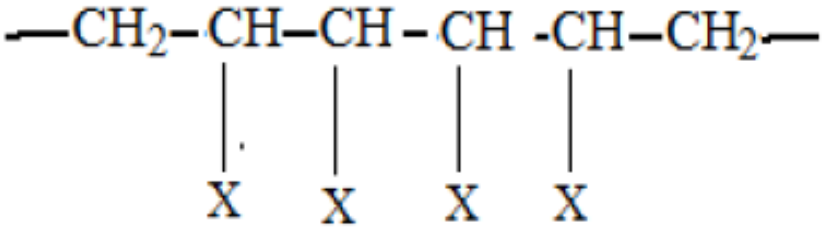
أ- حسب طريقة ارتباط الوحدات البنائية مع بعضها في السلسلة البوليمرية حيث ترتبط الوحدات البنائية مع بعضها فراغيا بطرق مختلفة وتسمى بموجبها التسميات الاتية:



رأس- ذنب Head-tail



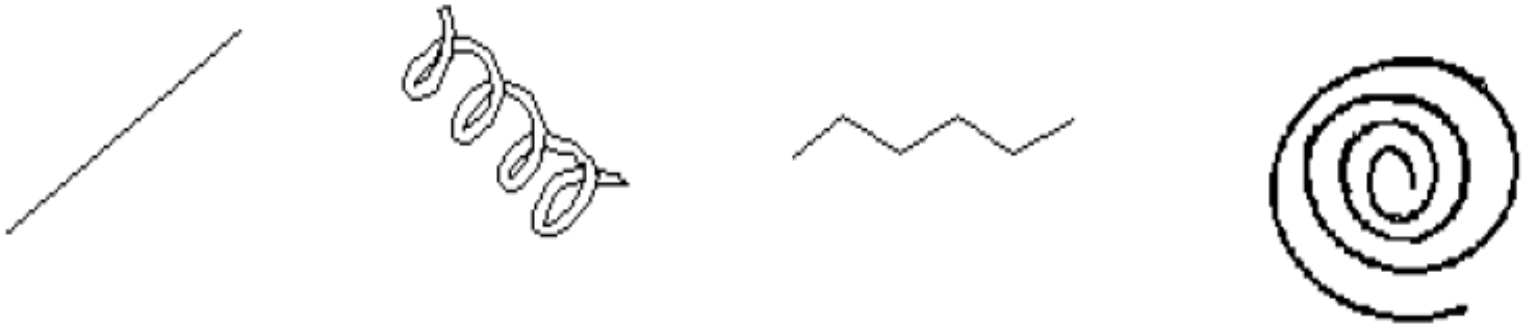
رأس-رأس Head-head



ذنب-ذنب Tail-tail

ب- حسب الشكل الفراغي للسلسلة البوليمرية

تاخذ السلاسل البوليمرية اشكال مختلفة بسبب قوى التجاذب والتنافر الموجودة في التركيب الكيمياوي للوحدات البنائية والاشكال التي قد تاخذها السلاسل البوليمرية وهي (خطية وحلزونية ومتعرجة وملتفة)



liner خطية Helical حلزونية Zigzag متعرجة Coiled ملتفة

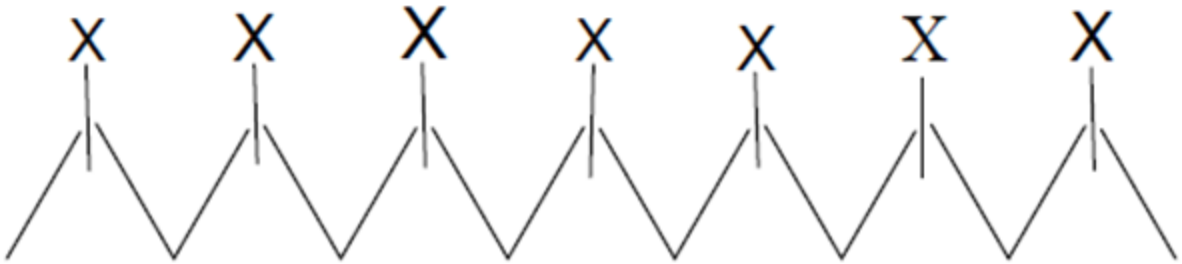
ج- حسب التوزيع الفراغي للمجاميع الفعالة

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

والهيئات الثلاث هي :

(١) Isotactic

عندما تتوزع المجاميع الفعالة بشكل متناظر على سلسلة البوليمر



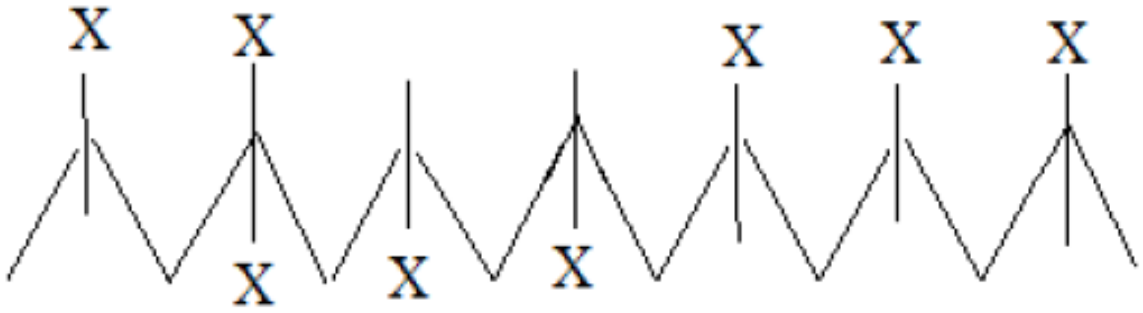
Isotactic

(٢) Syndiotactic

وفيه يكون التوزيع بطريقة متناوبة :

Syandiotactic

(٣)- Atactic : عندما يكون التوزيع الفراغي للمجاميع الفعالة عشوائيا على سلسلة البوليمر :



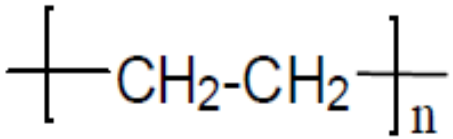
Atactic

(5)- حسب التركيب الكيميائي للوحدات البنائية:

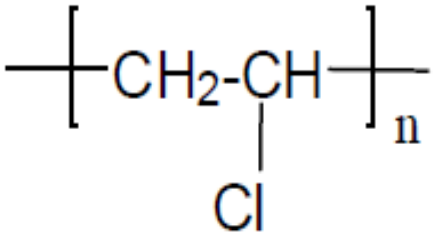
حيث تقسم البوليمرات حسب التركيب الكيميائي لسلاسل البوليمر الرئيسية من حيث كونها ذات تركيب عضوي او غير عضوي كما يلي:

أ- بوليمرات عضوية

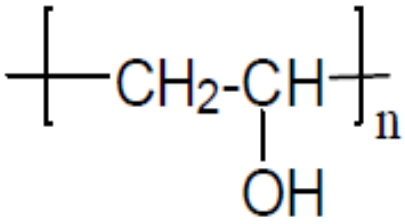
حيث تتكون السلاسل البوليمرية من وحدات بنائية ذات تركيب عضوي (تحتوي اساسا على الكاربون والهيدروجين) مثال ذلك البولي اثلين، بولي بروبلين، بولي كلوريد الفاينيل (PVC) وبولي فاينيل الكحول (PVOH) .....الخ



PE



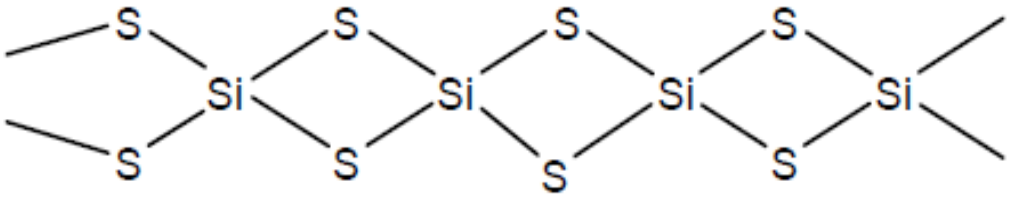
PVC



PVOH

ب- بوليمرات غير عضوية:

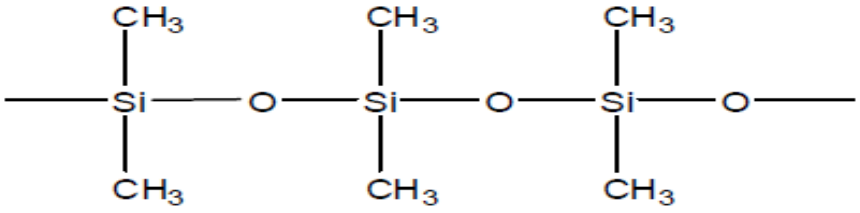
وفيها يكون التركيب الكيميائي للوحدات البنائية لسلاسل البوليمر غير محتوي على عناصر الكاربون والهيدروجين ومثال ذلك البولي سليكون ثنائي الكبريت:



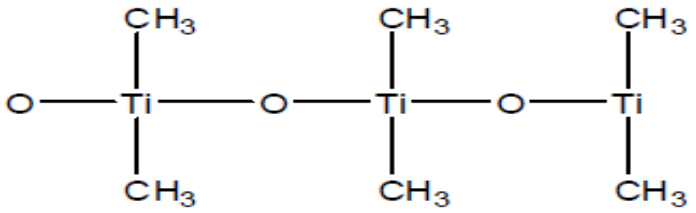
Polycilicon disulphide

ج- بوليمرات عضوية - غير عضوية:

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



Polydimethylsiloxane



Polydimethytitanoxane

(6)- التصنيف التكنولوجي للبوليمرات:

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

أ- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplast

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

ب- البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermoset

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

ج- البوليمرات المطاطية Elastomers

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

د- الالياف Fibers

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

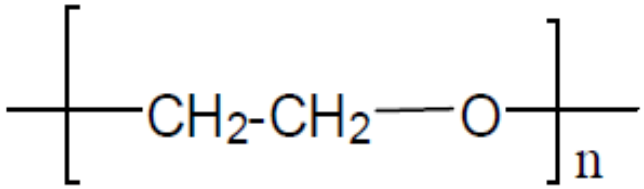
تسمية البوليمرات Nomenclature of Polymers

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

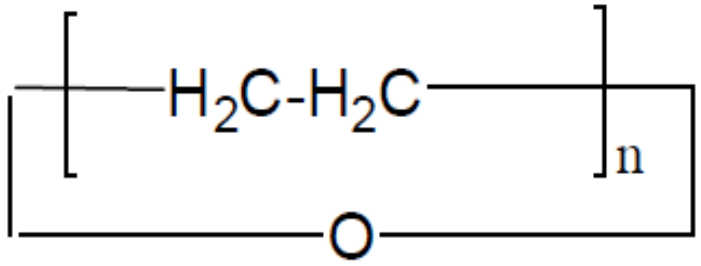
أولاً: التسمية المبنية على مصادر البوليمرات: Nomenclature Based on Sources

تعتبر تسمية البوليمرات نسبة الى مصادرها من أبسط طرق التسمية وأكثرها استعمالاً وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد. وفي هذه الطريقة يهمل ذكر المجاميع الطرفية في الجزيئة البوليمرية. إن هذا النوع من التسمية لا يشير الى طبيعة الجزيئات البوليمرية من حيث مدى تشابكها (Cross – linking) أو تفرعها (Branching). تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة بإضافة مقطع بولي (- Poly) قبل الإسم العلمي للمونومر المتكون منه البوليمر. فالبوليمرات المحضرة من الإيثلين وبروبيلين وستيرين وبيوتاداين، تسمى بالبولي إيثلين وبولي بروبيلين وبولي ستيرين وبولي بيوتاداين على التوالي.

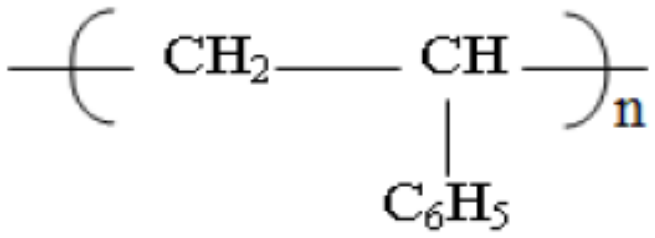
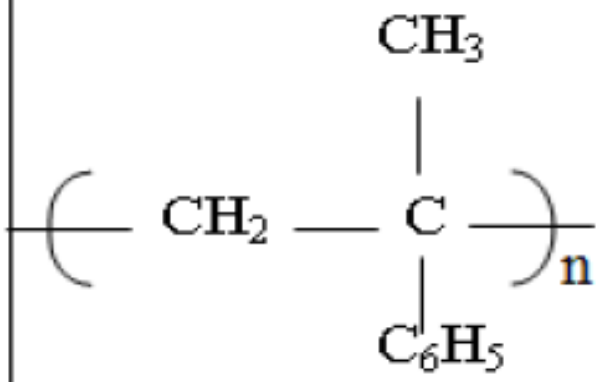
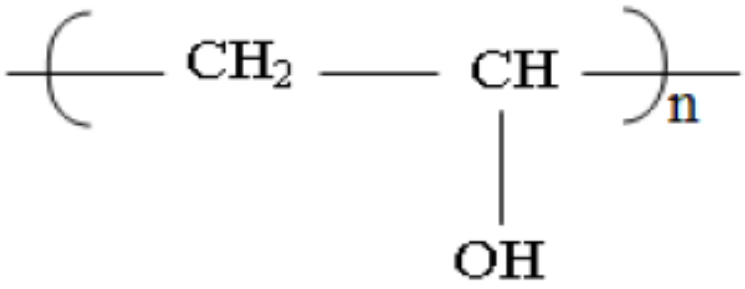
مع ملاحظة وضع اسم المونومر بين قوسين إذا كان إسماً مركباً (مكون من أكثر من مقطع واحد) أو معقداً لتفادي الارتباك الذي قد يحصل عند تسمية بعض البوليمرات، بالرغم من أن مثل هذا الغموض لا يحصل عند تسمية البوليمر باللغة العربية كما هو الحال عند تسميته باللغة الإنجليزية، فمثلاً Poly (ethylene oxide) باللغة الإنجليزية قد يعني أحد التركيبين التاليين:



or



أما باللغة العربية فيكون لها اسمان متميزان كلياً حتى بدون وضع الأقواس في حالة تعدد المقاطع في اسم المونومر.

بولي (ستايرين) Poly styrene	
بولي (ألفا ميثيل ستايرين) Poly (alpha –methylstyrene)	
بولي (كحول الفينيل) Poly (Vinyl alcohol)	

مثال توضيحي:

البوليمر المحضر من: ٦- أمينو حمض الكبرويك (6-aminocaproic acid)

يسمى: بولي (٦- أمينو حامض الكبرويك)

يلاحظ مدى بساطة التسمية سواء لبوليمرات الإضافة أو لبوليمرات التكثيف المتكونة من مونومر واحد. أما في حالة تعدد المونومرات التي يحضر منها البوليمر فتصبح هذه الطريقة معقدة وغير مرغوبة بالرغم من أن البعض يقترح اتباع نفس الطريقة السابقة وبوضع مقطع كو– (-CO) بين المونومرات المتكون منها البوليمر.

مثال توضيحي

يمكن تسمية البولي استر المتكون من ايثلين الكِلايكول (ethylene glycol) وحامض التيرفثاليك (terphthalic acid) كما يلي:

بولي (اثيلين كلايكول – كو – حامض التيرفثاليك)

Poly (ethyleneglycol–co–terphthalic acid)

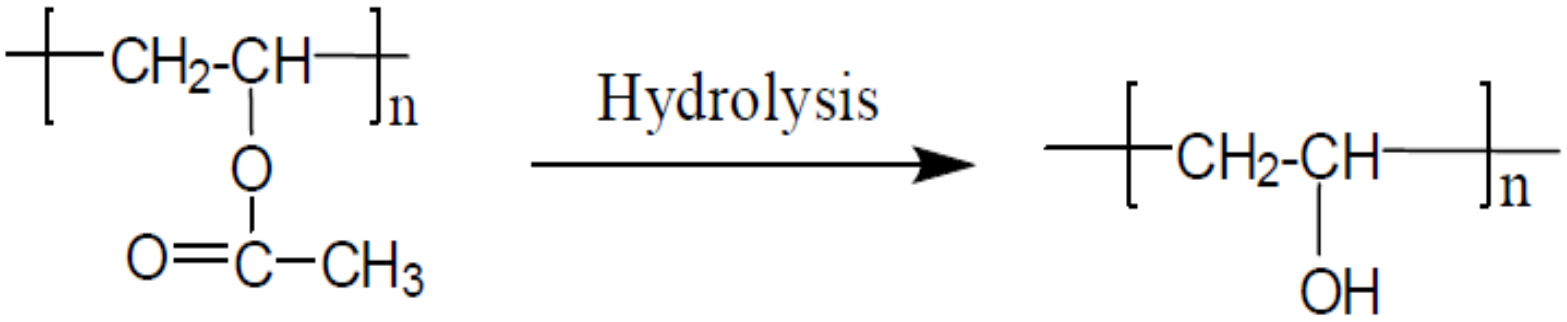
إلا أن تسمية بعض البوليمرات بهذه الطريقة تواجه بعض الصعوبات منها:

١- صعبة وغير مفهومة.

٢- أن بعض البوليمرات تسمى نسبة الى مونومرات قد يبدو بأن المونومر محضر منها. إلا أنه محضر في الحقيقة من مونومرات أخرى.

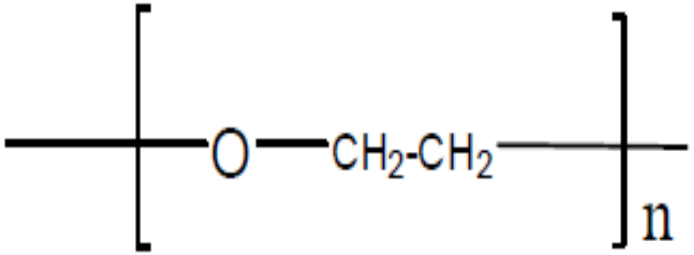
مثال توضيحي

مثلاً بولي (كحول الفينيل (Vinyl alcohol) يبدو أنه محضر من كحول الفينيل إلا أنه في الحقيقة يحضر من خلات الفينيل لتكوين بولي (خلات الفينيل (Poly (Vinyacetate) ثم يجري للبوليمر تحلل مائي لتكوين بولي (كحول الفينيل).

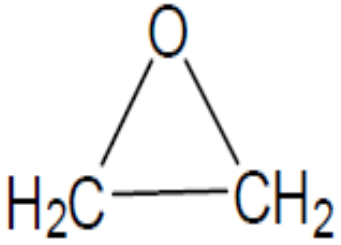


تسمية البوليمرات الناتجة عن التكثيف أو الإضافة:

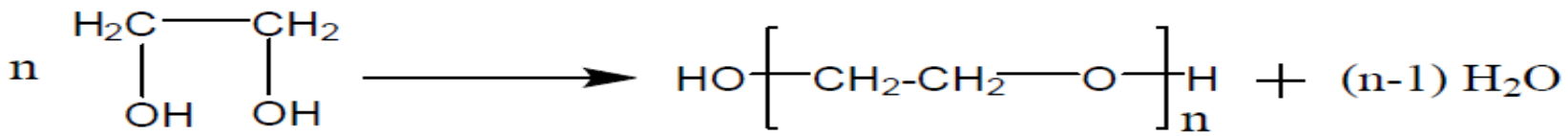
تتكون بعض البوليمرات من بلمرة مونومر معين بطريقة التكثيف أو أنها تتكون من بلمرة مونومر أخر بطريقة الإضافة. أي يمكن تحضير البوليمر من مونومرين مختلفين مثال ذلك البوليمر أدناه:



يسمى مثل هذا البوليمر نسبة الى المونومر:



الذي يحضر منه بتفاعلات الإضافة التي تتم بطريقة فتح الحلقات
(Ring opening polymerization)
فعلى هذا الأساس يسمى: بولي أوكسيران (Polyoxirane) او بولي (أوكسيد الإثيلين)
Poly (ethylene oxide) أما عند اعتباره مشتقاً من كلايكول الاثيلين (ethylene glycol)
وذلك بواسطة تفاعل التكثيف المبين أدناه:



Poly (ethylene glycol
Poly (1,2 ethylene diole)

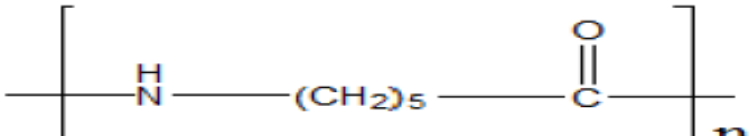
فعلى هذا الأساس يسمى البوليمر كما يلي:

بولي (كلايكول الاثيلين) او بولي (١،٢- اثيلين دايول)

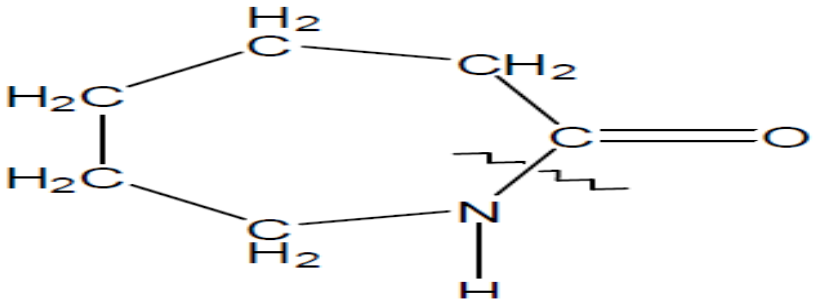
Poly (ethylene glycol) Poly (1,2–ethylenediol)

تسمية البوليمرات التكثيفية: Nomenclature of Condensation Polymers

أولاً: يمكن تسمية البوليمرات التكثيفية وكأنها تكونت من انفتاح بعض التراكيب الحلقية المتكونة من المونومر أو المونومرات المكونة للبوليمر. ومن الأمثلة على ذلك البوليمر ذو التركيب التالي:



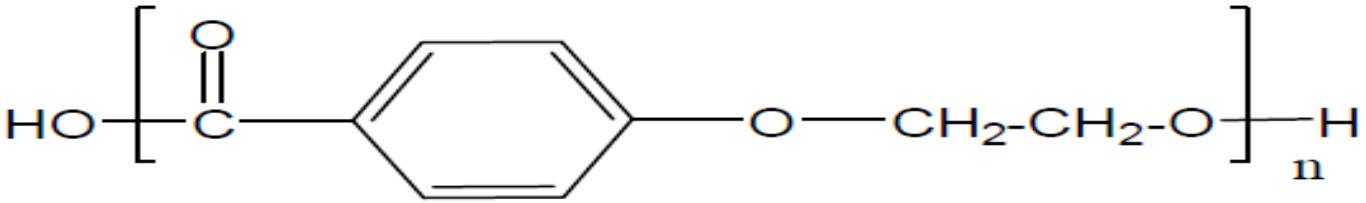
فعند تسمية هذا البوليمر يفترض بأنه ناتج من انفتاح الجزيء الحلقي التالي:



Poly- ε-caprolactam

بولي (- ε- كابرولاكتام)

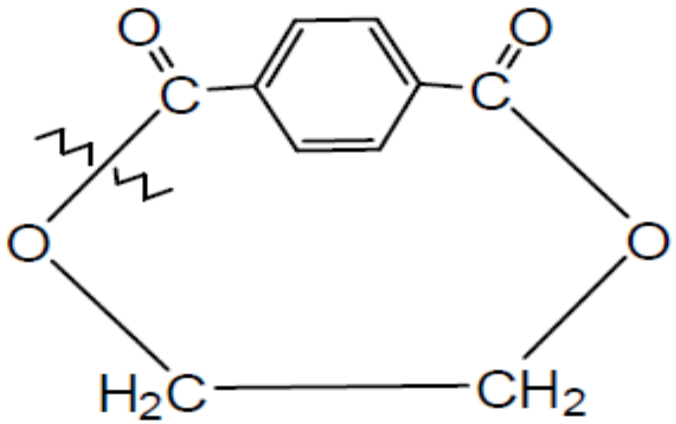
وكذلك بالنسبة لتسمية البوليمر ذو التركيب:



بولي تيرفثاليت الاثيلين

Poly(ethylene terephthalate)

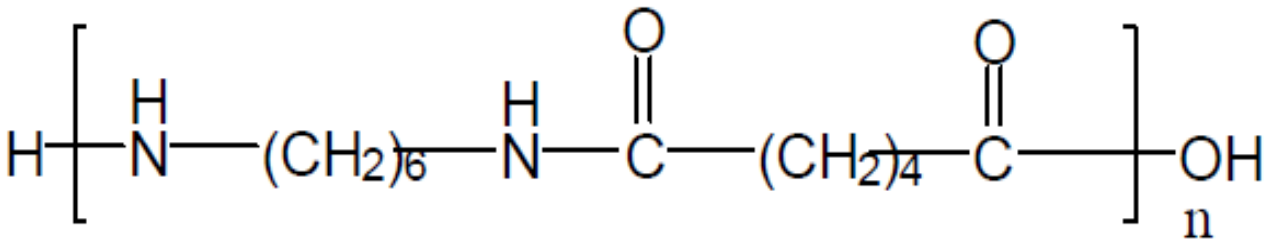
حيث يفترض عند التسمية بأنن البوليمر تكون من انفتاح الإستر الحلقي ذو التركيب الآتي:



تيرفثاليت الاثيلين

Ethylene terephthalate

ثانيا: تسمى بعض البوليمرات التكثفية الناتجة عن تكثيف مونومرين او اكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة(بولي) وبينهما المقطع كو(-co) كما في المثال:



بولي (هكسامثيلين ثنائي امين)-مشترك- اديبيل

Poly(hexamethylenediamine)-co-adipyl

تسمية الكوبوليمرات: Nomenclature of Copolymers

١- تسمية الكوبوليمرات المتكونة عشوائياً: Nomenclature of Random Copolymer

تسمى البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) المتكونة عشوائياً من بلمرة مونومرين أو أكثر بذكر اسم المونومرات بعد كلمة بولي وبينهما المقطع (Co) فمثلاً يسمى الكوبوليمر المتكون من الستيرين والبيوتادايين كما يأتي:

بولي ستايرين – مشنرك – بيوتادايين Poly (styrene – co – butadiene)

ويسمى الكوبوليمر المتكون من ميثيل أكريلات والستيرين كما يأتي:

بولي (ميثيل ميثا أكريلات) – مشترك – ستيرين
Poly (methyl Methacrylate) – co – styrene

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

بولي (ستايرين – مشترك – بيوتادايين – مشترك – اكريلونتريل)

Poly (styrene – co – butadiene – co – acrylonitrile)

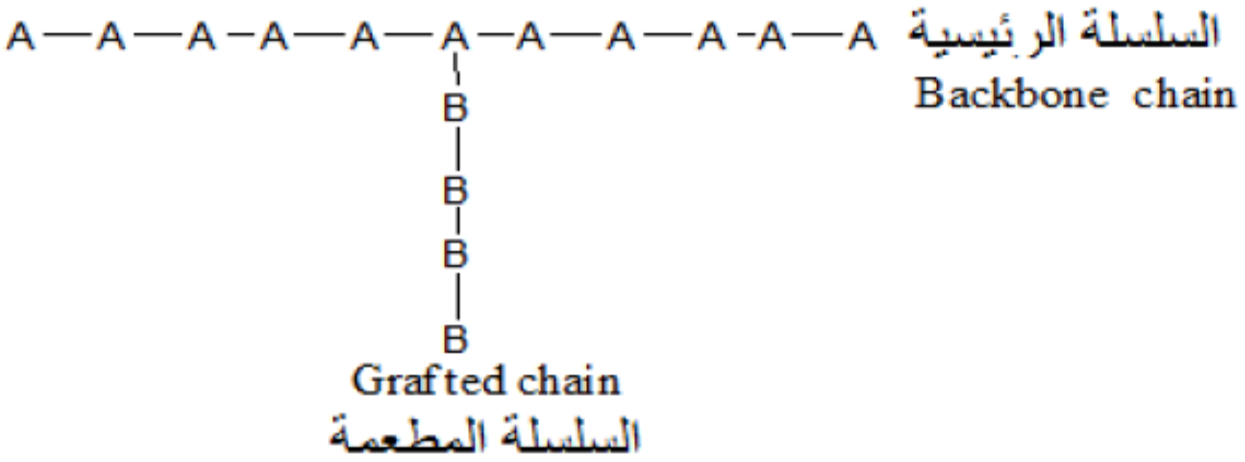
٢- تسمية الكوبوليمرات المتناوبة: Nomenclature of Alternating Copolymer

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

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

٣- تسمية الكوبوليمرات المطعمة: Nomenclature of Grafted Copolymers

في الكوبوليمر المطعم الذي يتكون من مونومرين أو أكثر أحدهما يكون السلاسل البوليمرية الرئيسية والأخرون يكونون فروعاً مرتبطة بالسلسلة الرئيسية كما مبين أدناه:



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

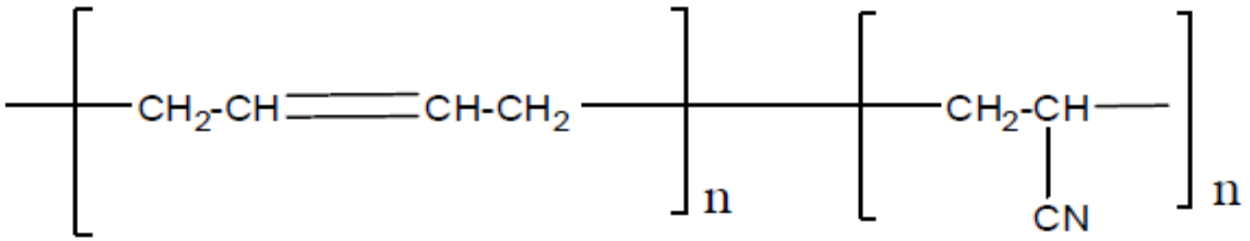
بولي (ستايرين – مطعم – أكريلو نتريل) Poly (styrene–g–acrylonitrile)

٤- تسمية الكوبوليمرات القالبية Block Copolymers

تتكون سلاسل هذه الكوبوليمرات من (بلوكات) كتل من المونومرات المكونة لها مرتبطة بعضها بالبعض الأخر بروابط كيميائية كما هو مبين في المخطط الأتي:

A—A—A—A—A—B—B—B—B—B—B—A—A—A—A

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



كما يلي:

بولي (بيوتادايين – ب – أكريلونتريل)

Poly (butadiene – b – acrylonitrile)

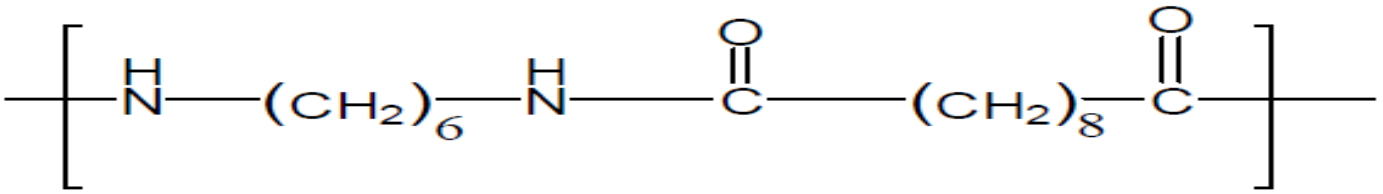
ثانياً: التسميات المبنية على أساس تركيب الوحدة البنائية للسلسلة البوليمر

(Nomenclature Based on the Structure of Repeating Unit)

يمكن تسمية البوليمرات نسبة الى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر، بهذه الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونومرين أو أكثر. تجري هذه التسمية بوضع كلمة بولي قبل قوس يحتوي على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر.

مثال توضيحي

البوليمر محضر من هكسا ميثلين ثنائي أمين (hexamethylene diamine) وحامض السباسيك (Sebasic acid) يسمى إلى الوحدة التركيبية التي هي أميد والتي لها التركيب التالي:



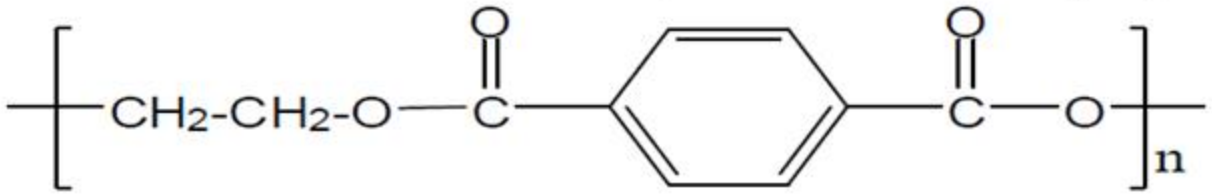
فيكون اسم البوليمر كالآتي:

بولي (هكسا ميثلين سبسامید)

Poly (hexamethylene sebasamide)

مثال توضيحي

البوليمر المحضر من إيثلين الكلايكول وحامض التيرفثاليك يسمى نسبة الى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج والتي هي استر لها التركيب التالي:



فيكون اسم البوليمر الناتج كالآتي: بولي (تيرفثالات الإيثيلين)

Poly (ethylene terephthalate)

إن هذه الطريقة للتسمية صعبة التطبيق بالنسبة للبوليمرات التي يكون لها تراكيب كيميائية معقدة غير أنها مألوفة بالنسبة لمعظم البوليمرات المهمة صناعياً.

ثالثاً: التسميات التجارية أو التسميات المألوفة Trade and Known Names

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

مثال توضيحي:

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

فمثلاً:

* نايلون – ٦: تعني أن البوليمر متكون من الكابرو ولاكتام.
* نايلون – ٦٦: بولي (هكسا ميثيلين اديبامید) متكون من:

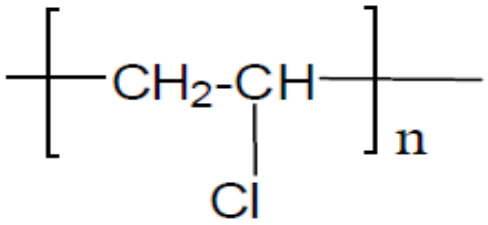
١-حامض الأديبيك (adipic acid): $(HOOC-(CH_2)_4-COOH)$

٢- هكسا ميثلين داي أمين (hexamethylene diamine) $(H_2N-(CH_2)_6NH_2$

* **نايلون – ١٠٦** بولي (هكسا ميثلين سباساميد) Poly (hexamethylene sebasamide)

* **تيفلون Teflon :** بولي (رباعي – فلوروإيثيلين) $—CF_2-CF_2—$
Poly (Tetra flouro ethylene)

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



أما البولي أميدات التي تحضر من مونومر واحد مثل:
الكابرولاكتام caprolactam أو ٦- أمينو حامض الكبرويك (aminocaproic -٦) فيتبعها رقم واحد يشير إلى عدد ذرات الكربون في الوحدة المتكررة (repeating unit) فالبوليمر السابق (كابرولاكتام) يدعى بالنايلون – ٦ (Nylon – 6).

إن التسميات التجارية بشكل عام تنقصها الدقة العلمية فإنها لا تعطي تفصيلات عن التركيب الكيميائي للبوليمر وقد يكون لنفس البوليمر أسماء تجارية مختلفة من شركات منتجة مختلفة. فالبوليمرات المحضرة من الفينول والفورمالدهيد تدعى أحياناً ببوليمرات الفينول فرومالدهيد أو الراتنجات الفينولية (phenolic resins) أو الفينوبلاست (Phenoplast). وقد تستعمل أسماء تجارية لا علاقة لها مطلقاً بتركيب البوليمر. فمثلاً يدعى بوليمر (تترافلورو إيثيلين) (Polytetrafluoroethylene) بالتفلون، ويدعى البولي (أكريلونتريل) (Polyacrylonitrile) بالبريسبكس (prespex).

اوتستعمل التسميات التجارية بكثرة لسهولتها ولتعقيد التسمية العلمية لكثير من البوليمرات.

رابعاً: التسميات المبنية على النظام العالمي Nomenclature Based on IUPAC

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

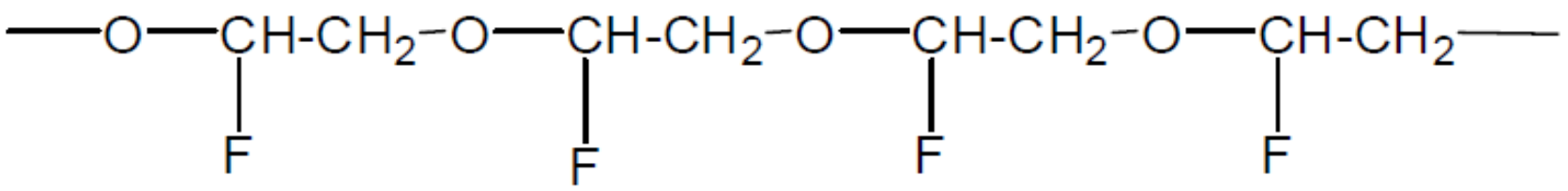
إن هذا النظام في التسمية غير مألوف لدى الكثيرين وغير متبع إلا في عدد قليل من المراجع الدراسية، إلا أنها الطريقة الوحيدة في الوقت الحاضر المتبعة في المراجع العلمية والدوريات (journals) والمجلات العلمية والمعاجم العلمية.

وفي هذه الطريقة من التسمية يجب مراعاة ما يلي:

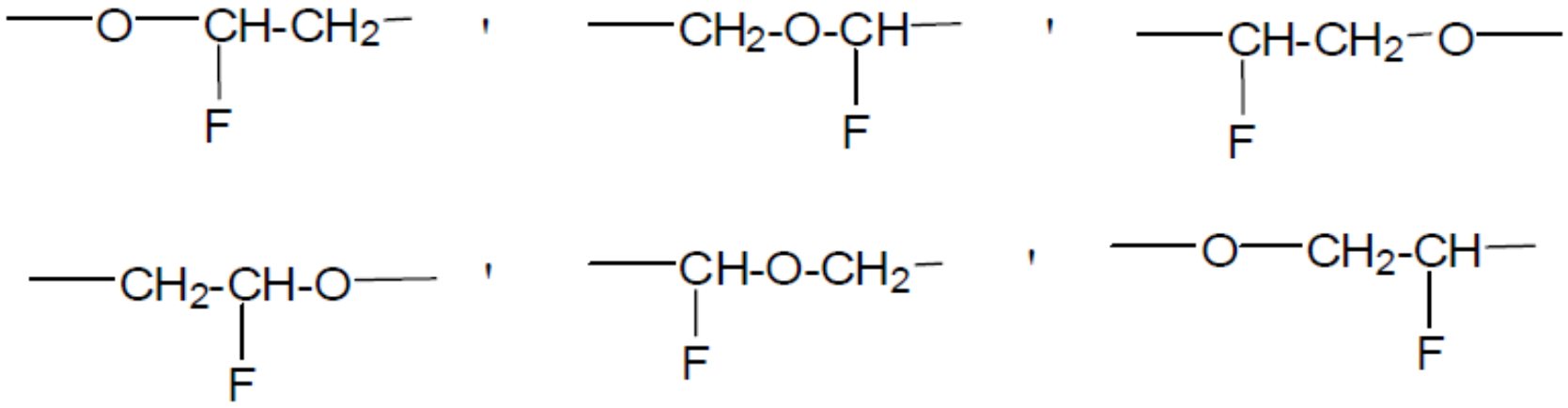
تعيين وحدة التكوين المتكررة Constitutional Repeating Unit

إن تركيب الوحدة المتكررة في هذه التسمية قد يختلف عن تركيب المونومر أو المونومرات المحضر منها البوليمر، ويمكن لكل بوليمر اختيار نوع واحد أو أكثر من الوحدات المتكررة فلو أخذنا البولي بروبيلين فيمكن اختيار نوعين من الوحدات التكوينية وهي:

وفي بعض الحالات الأكثر تعقيداً يمكن اختيار عدة أنواع من وحدات التكوين المكررة، فلو أخذنا البوليمر ذي التركيب التالي:



فيمكن اختيار الوحدات المتكررة التالية:



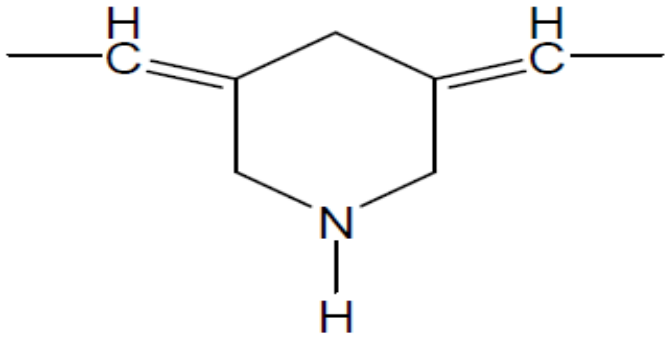
وقد وضعت بعض القواعد والأسس التي يجب مراعاتها عند اختيار وحدة التكوين المتكررة للبوليمر عند تسمية البوليمرات بهذه الطريقة، أهمها ما يلي:

قاعدة (١):

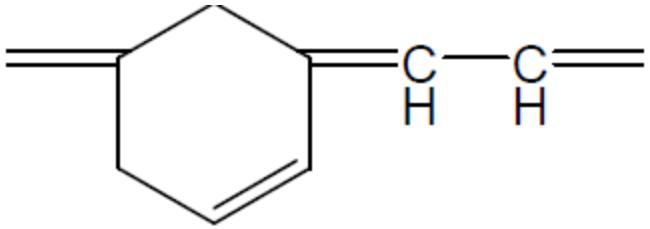
اختيار الوحدة المتكررة الثنائية التكافؤ (bivalent) في سلسلة البوليمر وتفضل على الوحدات المتكررة المتعددة التكافؤات كما هو مبين أدناه:

الوحدة المتكررة -CH=CH- مفضلة على الوحدة المتكررة =CH-CH=

والوحدة المتكررة :



مفضلة على الوحدة المتكررة :



والوحدة لمتكررة: -CH=CH-CH_2CH_2-

مفضلة على الوحدة المتكررة: -CH-CH_2-CH_2CH=

قاعدة (٢)

يجب اختيار أبسط الوحدات المتكررة وأسهلها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين بالمونومر الذي حضر منه البوليمر. فيسمى البولي إيثيلين وبولي (أوكسيد الإيثيلين) حسب هذه التسمية بالبولي ميثيلين وبولي (اوكسي إيثيلين) على التوالي:

$(-CH_2-)$ $(-O-CH_2-CH_2-)$

Poly methylene Poly (oxyethylene)

قاعدة (٣)

لا يجوز تجزئة وحدة التكوين المتكررة بل يفضل اختيار أكبر الوحدات المكونة للوحدة المتكررة وتسمية بقية الوحدات أو المجاميع كوحدات ثانوية.

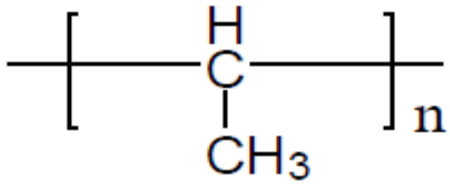
مثال توضيحي

يسمى البولى بيوتادايين ذي الوحدة المتكررة التكوينية التالية:

-CH=CH-CH2-CH2-

Poly (1-butenylene)

لأن الأصرة المزدوجة يجب أن تحمل أصغر رقم ممكن لأنه تم تجزئة الوحدة المتكررة إلى وحدات أصغر ولكون اسم الوحدة المتكررة من مقطعين إذ يفضل اختيار الوحدة المتكررة ذات المقطع الواحد أو التسمية ذات أقل عدد من المقاطع فتكون تسمية المركب ذي التركيب:



Poly(ethylidine)

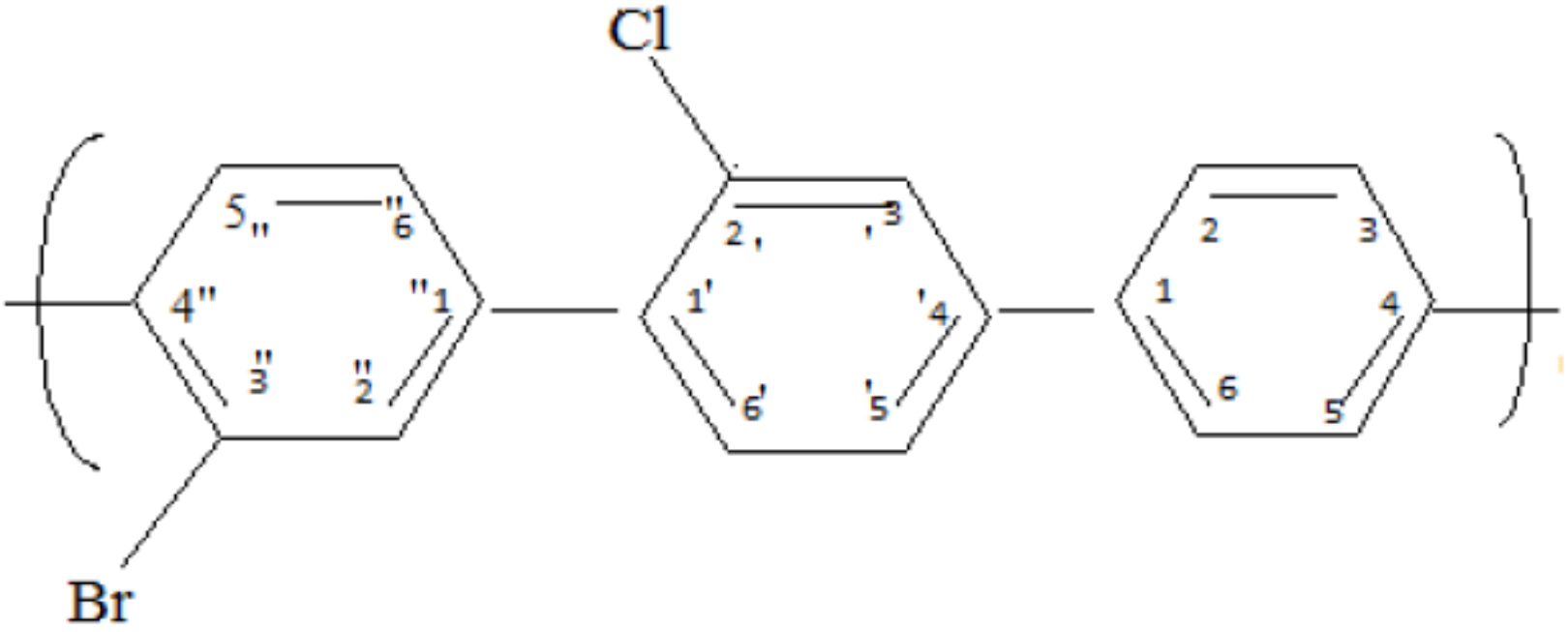
وذلك لتعدد مقاطع الوحدة المتكررة في التسمية الثانية.

قاعدة (٤)

يجب أن تحتل المجاميع المعوضة أصغر المواقع ترقيماً عدا الحالات التي يكون الترقيم ثابتاً، وعند تسمية الوحدة المتكررة ترتب المجاميع بحسب حروفها الهجائية الإنجليزية مع ذكر مواقع ارتباطها. ويجري ترقيم الوحدة المتكررة.

مثال توضيحي

* تكون تسمية البوليمر ذو التركيب التالي:



كما يلي:

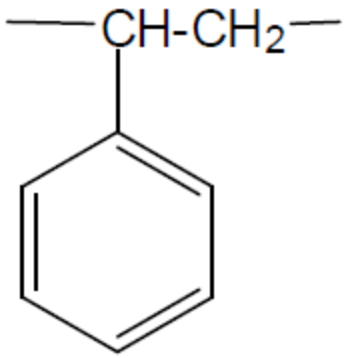
بولي (٣ – برومو – ٢ – كلورو – بارا – تيرفنيلالين – ٤، ٤")

Poly (3- bromo – 2'- chloro – p- terpheny – 4,4'ylene)

قاعدة (٥)

عند تسمية المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة يجب أن تختار المجاميع الأقل عدداً من حيث المقاطع وأبسطها فيكون للبولي ستايرين ذي الوحدة المتكررة.

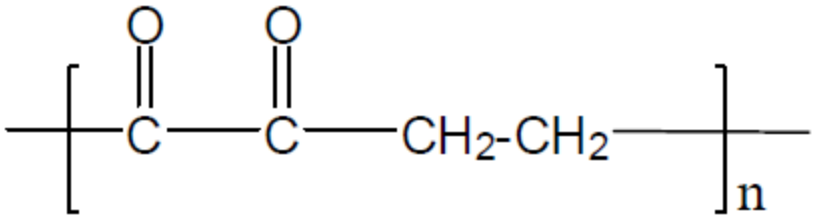
مثال (١):



التسمية التالية: Poly (1- phenylethylene)

مثال (٢):

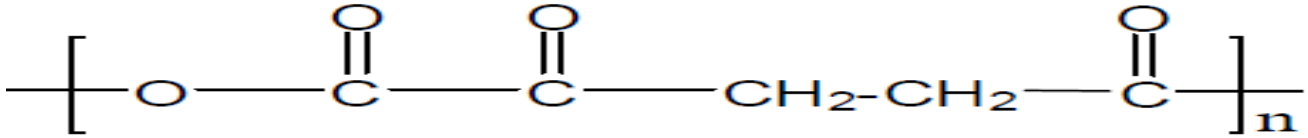
يكون للبوليمر ذي التركيب:



التسمية التالية: Poly (1, 2 – dioxo tetramethylene)

لأن موقع مجموعتي الكربوكسيل في الوحدة المتكررة في التسمية الثانية هو (1, 4-) أما في الأولى فهو (1, 2-) وهو المفضل.

* تكون تسمية البوليمر ذي التركيب التالي:



كما يأتي: بولي (أوكسي سكسنيل)
Poly (Oxy Succinyl)

وذلك لتعدد المقاطع في تسمية الوحدة المتكررة.

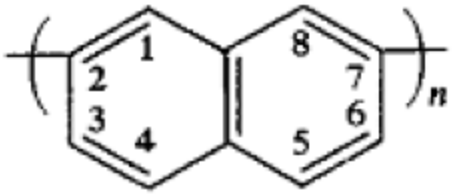
قاعدة (٦)

إذا كانت وحدة التكوين المتكررة تحتوي على تراكيب ثابتة الترقيم فيحافظ على نفس الترقيم عند تسمية البوليمر مشيراً الى مواقع ارتباط الوحدات المتكررة كما في تسمية البوليمرات ذو التراكيب التالية:

١- بولي (٢، ٤ – بيريدين دايل)
Poly (2, 4 – pyridinediyl)

٢- بولي (١، ٧ – نفثالين)
Poly (2, 7 – naphthalane)

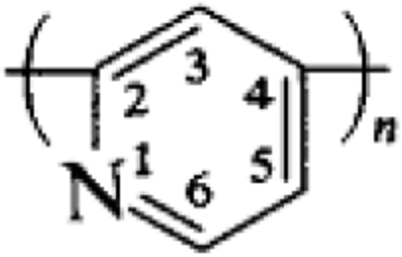
٣- بولي (تراي سايكلو [٢، ٢، ١] هيبتيلين – ٣، ٥)
Poly (tricycle [2,2,1] heptylene – 3,5)



poly(2,7-naphthylene)

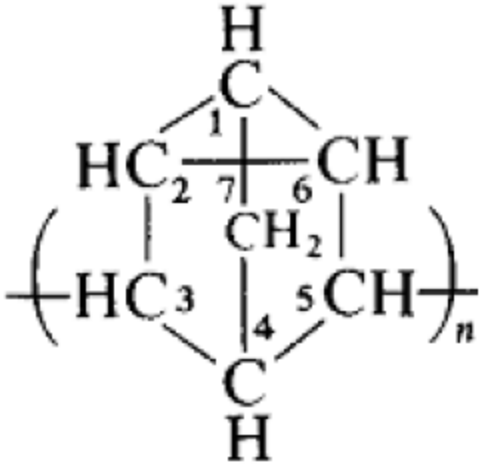
بولي (2 ، 7- نفثالين)

(not poly(7,2-naphthylene)or poly(3,6-naphthylene))



بولي(2، 4 -بيريدين دايل)

poly (2,4 – pyridinediyl)



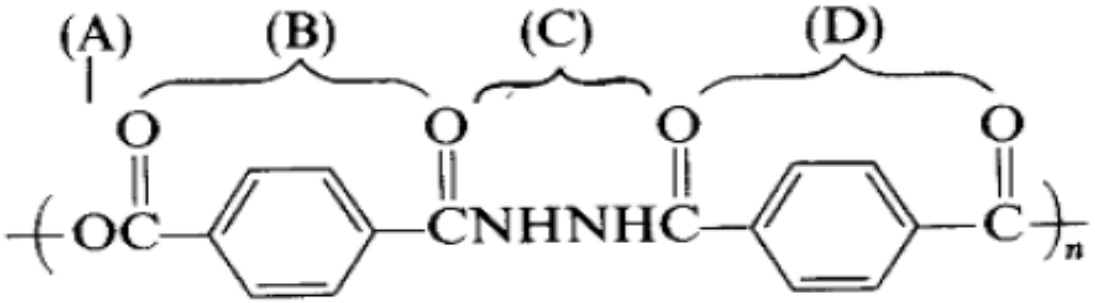
poly(tricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]hept-3,5-ylene)

7 - عند تسمية وحدات التكوين المتكررة المتكونة من عدة وحدات ثانوية يجب اختيار الوحدة المتكررة بحيث يكون ترتيب الوحدات الثانوية فيها حسب الأفضلية وبموجب القواعد التي سنتكلم عنها في هذه الفقرة ، وبعد اختيار الوحدة المتكررة المناسبة ثم تسمية الوحدات الثانوية حسب ترتيبها في الوحدة المتكررة على ان تختار اكبر الوحدات الثانوية قدر المستطاع فلو كانت الوحدات المتكررة متكونة من ثلاث وحدات ولتكن مثلاً - A –، - B - ، – D -

فسيكون اسم البوليمر :

poly (A.B.D)

وعلى ضوء ذلك يسمى الوليمر التالي كما يلي :



poly(oxyterephthaloylhydrazoterephthaloyl)

(not poly(oxycarbonyl-1,4-phenylenebicarbamoyl-1,4-phenylenecarbonyl))

وتكون أفضلية اختيار الوحدات المتكررة كما يلي:

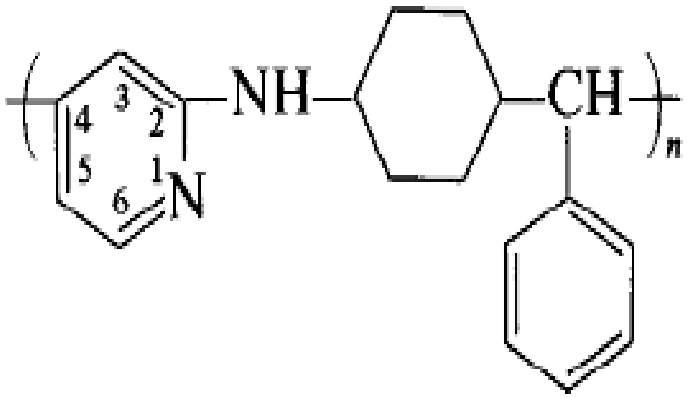
أ -التراكيب الحلقية غير المتجانسة .

ب -السلاسل المحتوية على ذرات غير الكاربون.

ج -الهيدروكاربونات الحلقية والاروماتية .

د -السلاسل المحتوية على ذرات الكاربون .

علماً إن اختيار هذه الوحدات الثانوية لا يعتمد على وجود مجاميع معوضة أو ذرات مرتبطة بالسلسلة البوليمرية وعلى أن تكون الوحدة المتكررة ثنائية التكافؤ متى ما أمكن ذلك . وعلى ضوء ذلك سيسمى البوليمر التالي:



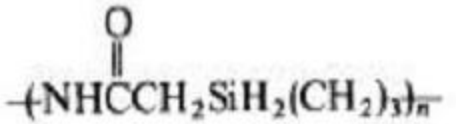
poly(4,2-pyridinediylimino-1,4-cyclohexylenebenzylidene)

• 8 عند تسمية الوليمرات المحتوية على ذرات غير الكاربون في سلاسلها ، فعند اختيار وحدة التكوين المتكررة يجب ان تبدء الوحدة المتكررة بالذرة المختلفة .وفي حالة تعدد انواع هذه الذرات غير الكاربونية فيجب أن تتوالى حسب أفضليتها في الوحدة المتكررة وقد اتفق على أن تكون أفضلية الذرات بالترتيب التالي:

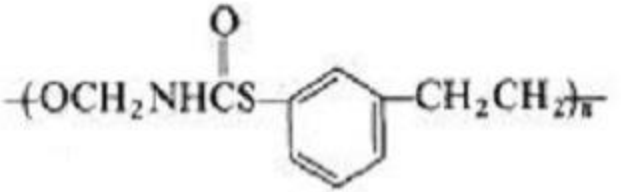
O,S,Se,Te,N,P,As,Sb, Bi,Si,Ge,Sn,Pb,B,Hg

وهذا الترتيب مأخوذ من تسلسل مواقعها في الجدول الدوري .

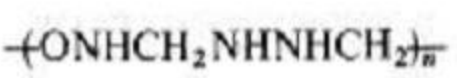
ومن الامثلة على ذلك :



poly[imino(1-oxoethylene)silylenetrimethylene]



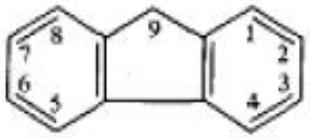
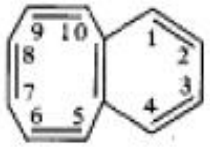
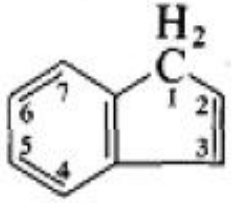
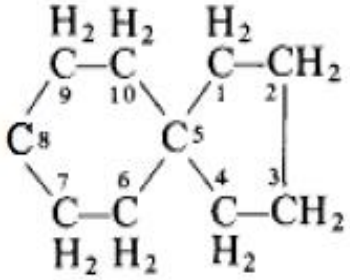
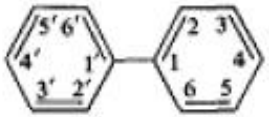
poly(oxymethyleneiminocarbonylthio-1,3-phenyleneethylene)



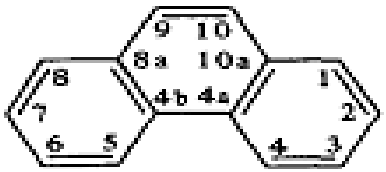
poly(oxyiminomethylenehydrazomethylene)

9. عند اختيار الوحدة المتكررة التكوينيّة للبوليمرات المحتوية على التراكيب الاروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكاربونية فيجب أن يكون ترتيبها في الوحدة المتكررة على النحو التالي:

التراكيب الاروماتية ، ثم الحلقية، وثم السلاسل المفتوحة ، وهذه تتباين في أفضليتها من حيث عدد الحلقات في المركب وكبر حجم الحلقة وبازدياد عدد ذرات الكاربون المشتركة بين الحلقات وكلما قل عدد ذرات الكاربون المهدرجة

السبب	الأكثر تفضيلاً		الأقل تفضيلاً
أ -نسبة الى عداد الحلقات	 fluorene	is senior to	 benzocyclooctene
ب- نسبة الى كبر حجم الحلقات	naphthalene	is senior to	 indene
ج -نسبة الى عدد ذرات الكاربون المشتركة	 spiro[4.5]decane	is senior to	 biphenyl
د -نسبة الى قلة عدد ذرات *الكاربون* المهدرجة	benzene	is senior to cyclohexene	is senior to cyclohexane

(iv) Lowest locant numbers at the first point of difference for ring junctions

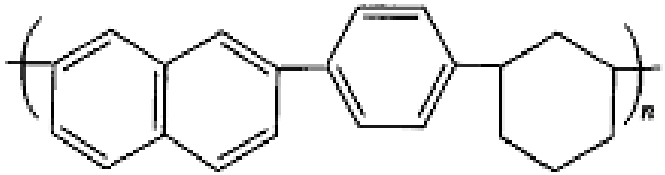


phenanthrene

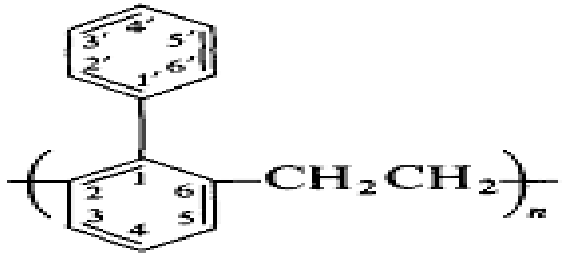
is senior to

anthracene

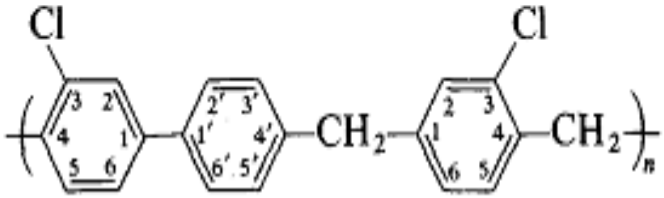
امثلة



poly(2,7-naphthylene-1,4-phenylene-1,3-cyclohexylene)



poly(2,6-biphenylyleneethylene)



Poly[(3-chloro-4,4'-biphenylylene)methylene(3-chloro-1,4-phenylene)methylene]
(not poly[(3'-chloro-4,4'-biphenylylene)methylene(2-chloro-1,4-phenylene)methylene]; the substituent in the preferred ring determines the direction)

القوى الجزيئية في البوليمرات
Intermolecular Forces in Polymers

يوجد نوعان من الإرتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمرات:

النوع الأول:
هي الإرتباطات أو الأواصر الأولية وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية (Covalent bonds) الغالبية المطلقة في معظم البوليمرات وهذه الأواصر هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

النوع الثاني
القوى الثانوية (Secondary forces) وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. لهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.
هناك نوع أخر من الإرتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي:

الرابطة التناسقية في البوليمرات: Co – Ordination Bonds

توجد في بعض البوليمرات غير العضوية (Inorganic polymers) والشبه عضوية (Semi Organic polymers) نوع من الأواصر التناسقية (Co – ordination bonds) والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزوج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

الرابطة الأيونية في البوليمرات: (Ionic Bonds)

أما الأواصر الأيونية (فلز– فلز) (Ionic bonds) فإنها غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات أي تشابك سلاسلها مع بعضها، وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية (Natural resins) لغرض تكوين بوليمرات متشابكة (Cross-linked polymers)، وقد أدخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات (Ionomers)، إذ تمتاز هذه المواد بصفات ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها التلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية وكلواصق طبية (Plasters)، وفي صناعة الأحذية.

الروابط الفلزية في البوليمرات: Metallic Bonds

اما الأواصر الفلزية (فلز– فلز) (Metalic bonds) فإنها مألوفة لحد الأن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضوية- معدنية (Organometallic) (فلز – مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين (Metalocene polymers)، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فثالوسيانين (Polyphthalocyanene).

أنواع القوى الثانوية (قوى فان درفالز) الموجودة بين جزيئات البوليمرات:

توجد أيضاً أنواع مختلفة من القوى الثانوية (Secondary forces) بين جزيئات البوليمرات وتعرف في بعض الأحيان هذه القوى الثانوية بقوى فان درفالز (Van der Waals) وتدعى أحياناً بالقوى بين الجزيئات (Inter molecular forces). ويعتبر فان درفالز أول من أشار إلى وجود مثل هذه القوى الثانوية بين الجزيئات ونذكر فيما يلي أنواع هذه القوى الثانوية.

أ- قوى الاستقطاب: Dipole Forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة بوليمر، يكون لمثل هذه الجزيئات أو المجاميع عزم قطبي (Dipole moment) أي يكون لها قطبان مختلفي الشحنة. وهذا يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة وإن هذا النوع من القوى يعتمد على درجة الحرارة.

ب- قوى الحث: Induction Forces

ويعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، إذ تؤثر هذه المجاميع على ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي إلى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات أو المجاميع. ومن الجدير بالذكر أن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة.

ج- قوى الانتشار: Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الإلكترونية المختلفة التي تتخذها الإلكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الإلكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الإنتشارية (dispersion attractive forces). إن هذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية وإن هذه القوى الإنتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

د- الأواصر الهيدروجينية: Hydrogen Bonds

توجد هذه الأواصر بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج إلكتروني ويكون الإرتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين في نفس الجزيء وتدعى حينئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيء (Intermolecular hydrogen bonding) أو تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعالتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات (Interamolecular hydrogen bonding). ومن أهم المجاميع القادرة عل تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكربوكسيل (-COOH) ومجاميع الأميدات (- $CONH_2$) والأمينات (- NH_2 –) والهيدروكسيل (-OH) وغيرها. إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

الوزن الجزيئي للبوليمرات

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

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

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات:

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

* الأزموميترات (Osmometers).
* الطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (Light scattering).
* قياس اللزوجة (Viscometry).
* الطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية (Ultracentrifugation).

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

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

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

وهو أبسطها وأكثرها تداولاً ويرمز له بـ $(\overline{M}_n)$ ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها.

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

ويستند هذا النوع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها .

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

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

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

١- انخفاض درجة التجمد.

٢- ارتفاع درجة الغليان.

٣- الضغط الأزموزي.

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

$$(\overline{M}_n) = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن:

N_i: هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i.

أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء (Light scattering) أو على قوة الطرد المركزية (Ultracentrifugation) في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي $(\overline{M}_W)$ وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها. ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزيئي بالتعبير الرياضي التالي:

$$(\overline{M}_w)=\sum W_i M_i$$

حيث أن:

W_i: يمثل الكسر الوزني (Weight fraction) للجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات.

ويمكن التعبير عن $(\overline{M}_W)$ بالتعويض عن قيمة W_i التي تساوي:

$$W_i = \frac{\sum N_i M_i}{N_i M_i}$$

وبالتالي فإن $(\overline{M}_w)$ ستكون:

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

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

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

حيث أن:

W_i: يمثل الكسر الوزني.

a: ثابت يتراوح قيمته بين (0.5– 0.9).

وبالتعويض عن (W_i) في المعادلة:

بالقيمة

$$W_i = \frac{\sum N_i M_i}{N_i M_i}$$

نحصل على:

$$(\overline{M}_v) = \left(\frac{\sum N_i^2 M_i}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

أوعندما تصبح (a = 1) يصبح عندئذ المعدل اللزوجي $(\overline{M}_v)$ مساوياً للمعدل الوزني $(\overline{M}_w)$.

لذا فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي $(\overline{M}_v)$ يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي $(\overline{M}_w)$.

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي:

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

ويسمى المعدل العددي $(\overline{M}_n)$ للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي.

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

أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار (Narrow distribution) أي أن السلاسل البوليمرية متقاربة في الأطوال فعندئذ تصبح النسبة $\frac{(\overline{M}_w)}{(\overline{M}_n)}$ قريبة من الواحد تصبح قيم متساوية تقريباً.

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

تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي $(\overline{M}_v)$

Determination of Viscosity Average Molecular Weight

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب (Flow resistance) لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض. نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة فقد استغلت هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات. ويسمى الوزن الجزيئي الناتج من هذه الطريقة بمعدل الوزن الجزيئي اللزوجي Viscosity average molecular weight $(\overline{M}_v)$. إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبية (Relative) إذ أنها تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية معينة من المحلول للانسياب خلال أنبوب شعري (Capillary tube) (t) نسبة إلى الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب (t_o) في نفس درجة الحرارة. هناك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول أهمها:

١- اللزوجة النسبية Relative viscosity

ويعبر عنها كما يلي:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_\circ} = \frac{t}{t_\circ}$$

حيث أن:

η= معامل اللزوجة للمحلول (أو اللزوجة المطلقة للمحلول).

$\eta_\circ$= معامل اللزوجة للمذيب (أو اللزوجة المطلقة للمذيب).

t = زمن مرور المحلول عبر الانبوبة الشعرية في مقياس اللزوجة.

$t_\circ$= زمن مرور المذيب المستعمل عبر الانبوبة الشعرية في مقياس اللزوجة في نفس الظروف.

٢- **اللزوجة النوعية** Specific viscosity

والتي يعبر عنها بالمعادلة

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

٣- **اللزوجة المختزلة** Reduced viscosity

وتسمى ايضاً بالعدد اللزوجي ويعبر عنها بالمعادلة

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C}$$

حيث أن C هي التركيز ويعبر عنه بعدد الغرامات لكل ١٠٠سم^{٣} من المحلول وحيث ان لزوجة المحلول تتناسب طردياً مع التركيز ، لذلك فعند التخفيف الى مالانهاية نحصل على مايسمى بالزوجة الذاتية أو الجوهرية أو المحددة.

٤- اللزوجة الذاتية Intrinsic viscosity

والتي يعبر عنها رياضياً بالعلاقة الاتية:

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

حيث ان $[\eta]$هي اللزوجة الذاتية أو الجوهرية أو المحددة

ومن علاقة مارك – هونيك (Mark &Houwink) يمكن ايجاد الوزن الجزيئي للبولمر من العلاقة التالية

$$[\eta] = K \, . M_v^a$$

حيث ان M_v هو معدل الوزن الجزيئي اللزوجي للبوليمر M.wt.Viscosity average

K هو ثابت يعتمد على البوليمر والمذيب المستعمل وكذلك درجة الحرارة

a هو ثابت يعتمد على التشكيل الفراغي لجزيئة البوليمر

حيث أن: ويعبر عنها عادة بشكل أكثر عملياً كما يلي:

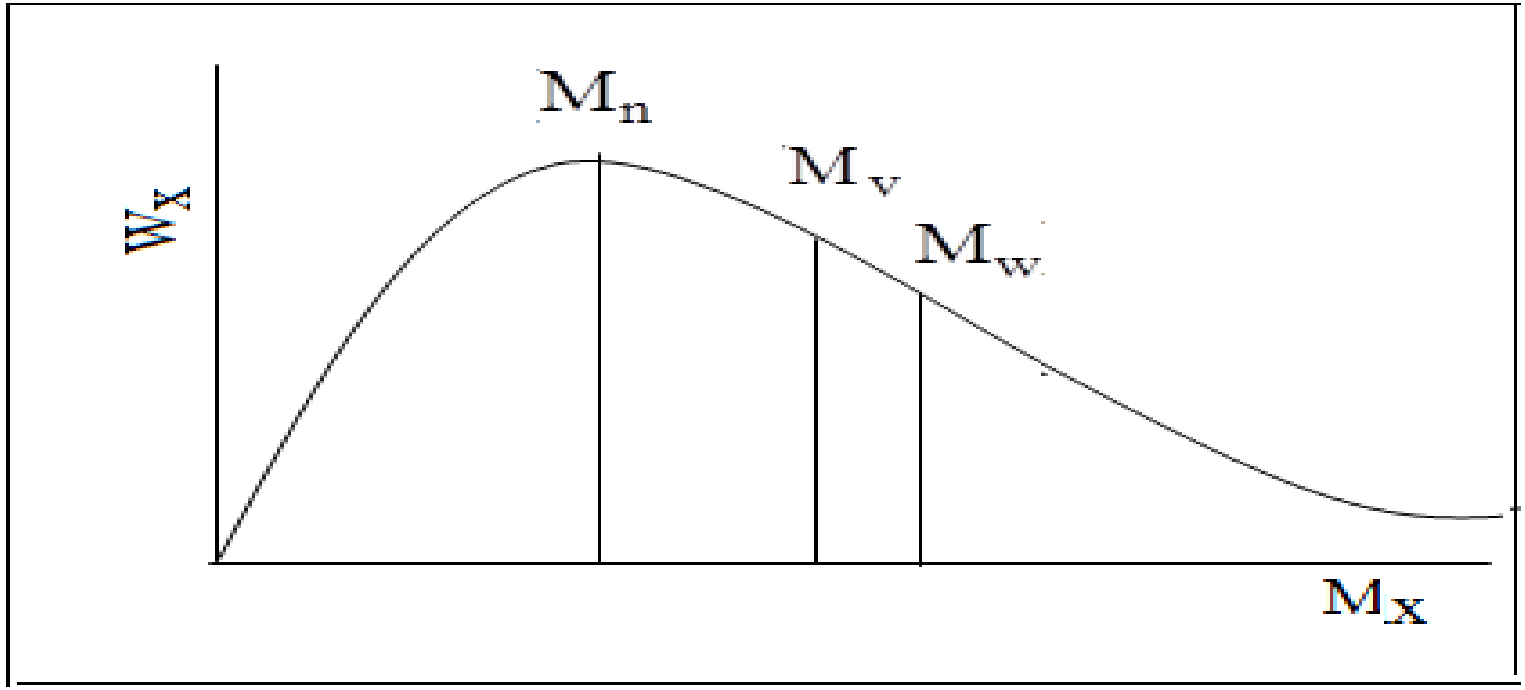
$$[\eta] = k M^{a}$$

$$\log [\eta] = \log k M^{a}$$

$$\log [\eta] = \log k + \log M^{a}$$

$$\Rightarrow \log [\eta] = \log k + a \log \overline{M}_{v}$$

تختلف السلاسل البوليمرية في أطوالها وعدد الوحدات التركيبية فيها. وإن طول هذه السلاسل يعتمد على اعتبارات إحصائية فنجد في نفس البوليمر سلاسل طويلة جداً عالية الوزن الجزيئي وسلاسل أخرى قصيرة منخفضة الوزن الجزيئي. وتتدرج بين هذين الحدين السلاسل الأخرى. ويوضح الشكل ادناه منحنى لتوزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر.



منحنى توزيع الوزن الجزيئي لنموذج من البوليمر

حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات

تختلف البوليمرات عن جزئيات المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير في أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة (١٠٠%) في حين أن جزيئات البوليمرات تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة وليس هناك أي بوليمرات تصل فيها درجة التبلور الى (١٠٠%). لهذا السبب فإن البوليمرات شبه المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الإنصهار

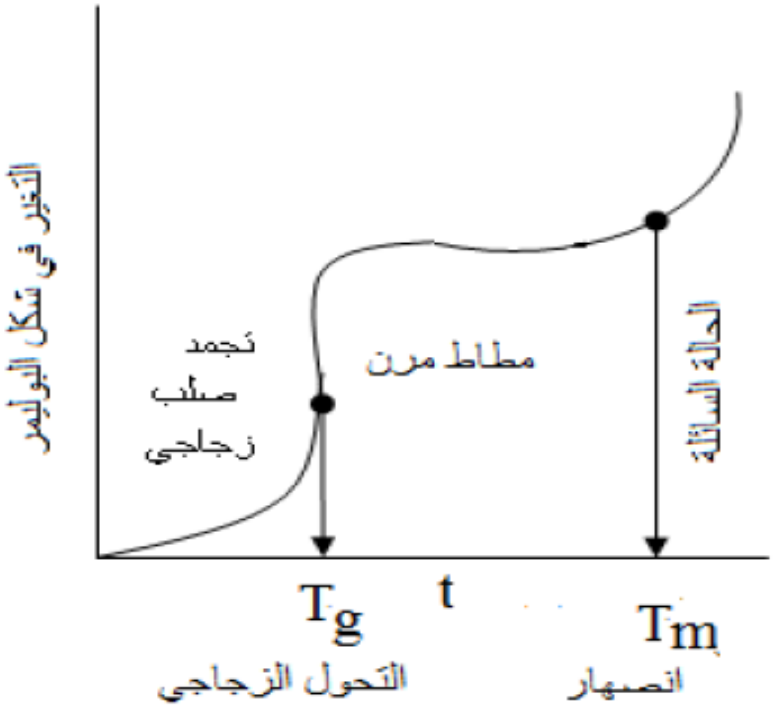
لا يكون لها قوام صلب ولكن يكون لها قوام جلدي أو مطاطي. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحولها الى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة الإنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تظل عند تسخينها في الحالة الصلبة المتبلورة إلى أن تصل إلى درجة حرارة الإنصهار وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأي حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الإنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة في البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هي، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك في الإنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

التحول الحراري عند خفض درجة الحرارة

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

وبذلك، فإن البوليمر:

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



* يكون البوليمر في صورة سائل كثيف (مرتفع اللزوجة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الإنصهار (T_m).

وبطريقة اخرى يمكن التعبير عن حالات الإنتقال بالحرارة في البوليمرات بأن للبوليمرات حالتي انتقال بالحرارة:

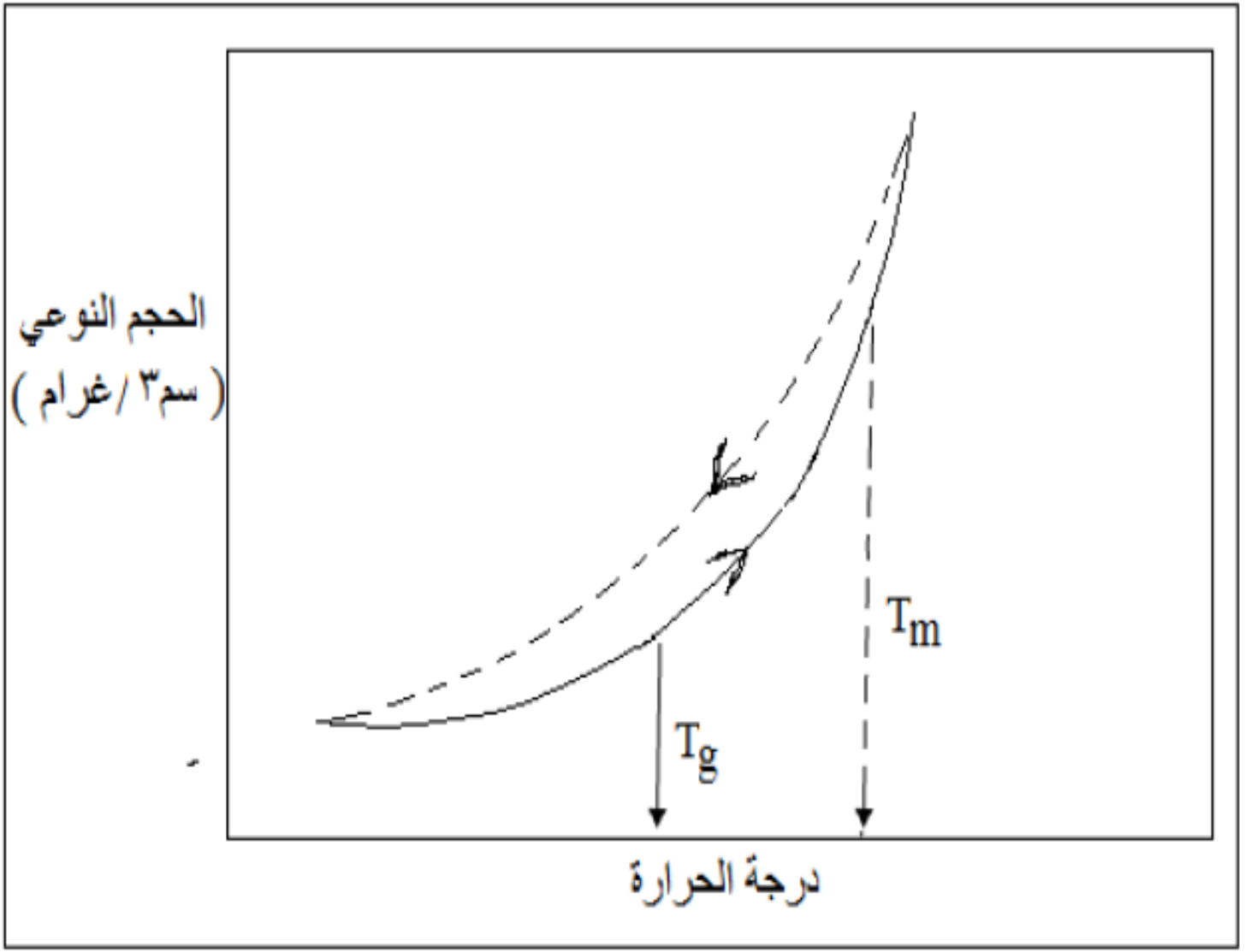
الاولى: حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه هي درجة الزجاج (T_g).

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

الإختلاف بين حالة الإنصهار في البوليمرات وحالة الإنصهار في المركبات العادية:

١- انصهار البوليمر لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولكن تتم عملية الإنصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.

٢- مسار الزيادة في الحجم النوعي للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يختلف عن مسار النقص في الحجم النوعي بخفض درجة الحرارة (التبريد) والانتقال من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة. وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين (Hysteresis) كما يتضح في الشكل ادناه:



درجة الزجاج ودرجة الانصهار في البوليمرات

Hysteresis

درجة حرارة الزجاج: Glass Transition

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

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

الخواص الفيزيائية للبوليمرات:

Physical properties of polymers

يمكن تصنيف البوليمرات حسب حالتها الفيزيائية إلى:

١- بوليمرات متبلورة (Crystalline polymers).

٢- بوليمرات غير متبلورة (Amorphous polymers).

٣- البوليمرات شبه المتبلورة (Semicrystaline polymers).

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

التبلور ودرجة الانصهار: Crystallinity and Melting Point

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

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها:

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

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان (نظريتان) للتبلور في البوليمرات:

المفهوم الأول: (نظرية الأجواء الوهاجة)

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

المفهوم الثاني: (نظرية السلاسل المطوية)

وضع هذا المفهوم بعد أن نجح بعض الباحثين في تحضير بوليمرات منفردة (Single crystal) من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تكون نتيجة للطيات (Folds) المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوي السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذ النظرية بنظرية السلاسل المطوية (Folded chain theory).

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور:

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

١- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية.

٢- حجم هذه المجاميع.

٣- مدى قطبيتها.

٤- درجة تفرع السلاسل البوليمرية.

٥- الانتظام الفراغي (Sereoregularity) للسلاسل البوليمرية.

٦- سرعة تبريد منصهر البوليمر، فإذا كان التبريد مفاجئاً (Quenching) تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

طرق زيادة درجة التبلور

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

١- اختيار المذيب المناسب.

٢- درجة الحرارة المناسبة.

٣- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة (Hot precipitation).

وتمتاز البوليمرات المتبلورة (Crystalline polymers).

* بمتانتها.
* ارتفاع درجات انصهارها.
* خواصها الميكانيكية الجيدة.
* مقاومتها العالية للمذيبات.
* لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية.
* وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية (Crystalline melting point) ويرمز لها عادة بالرمز T_m، وهي درجة الحرارة التي تختفي عندها التراكيب البلورية.

طرق قياس درجة الإنصهار البلورية (T_m) في البوليمرات:

تقاس درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها:

* باستخدام المجاهر المستقطبة (polarizing microscope).

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

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

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

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية:

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها:

١- الوزن الجزيئي للبوليمر.

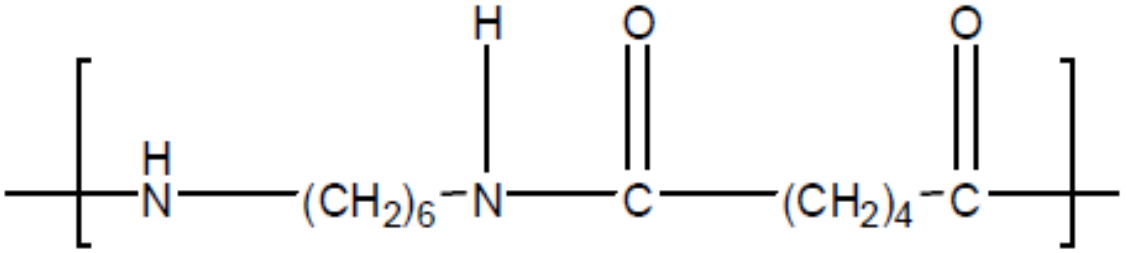
٢- وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر.

٣- القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).

٤- درجة الإنتظام الفراغي.

ويقال بصورة عامة ان درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن:

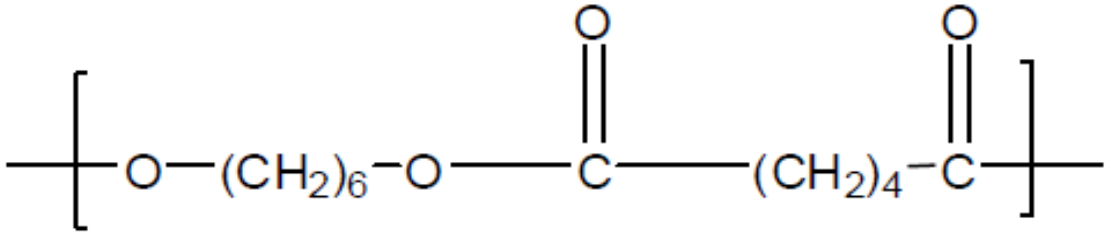
*للنايلون 66 درجة انصهار تبلغ ($T_m = 265\ ^oC$).



$T_m = 265\ ^oC$

Nylone - 66

*أما درجة أنصهار البولي (أديبات الهكسا ميثيلين) فتبلغ ($T_m = 60^o$ C).

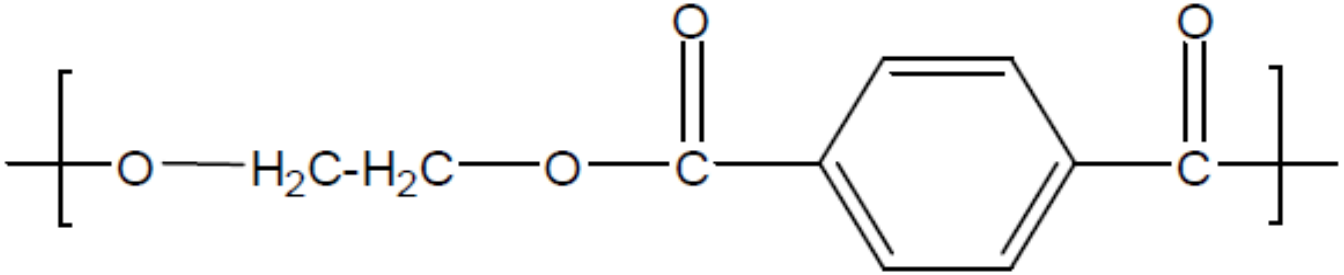


$T_m = 60$ °C

Poly (hexamethylene adipate)

ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول (نايلون – 66) وقلتها في الثاني (أديبات الهكسا ميثلين).

* ينصهر البولي (تيرفثالات الإيثيلين) في درجة حرارة تقرب من ($T_m = 220$ C°).

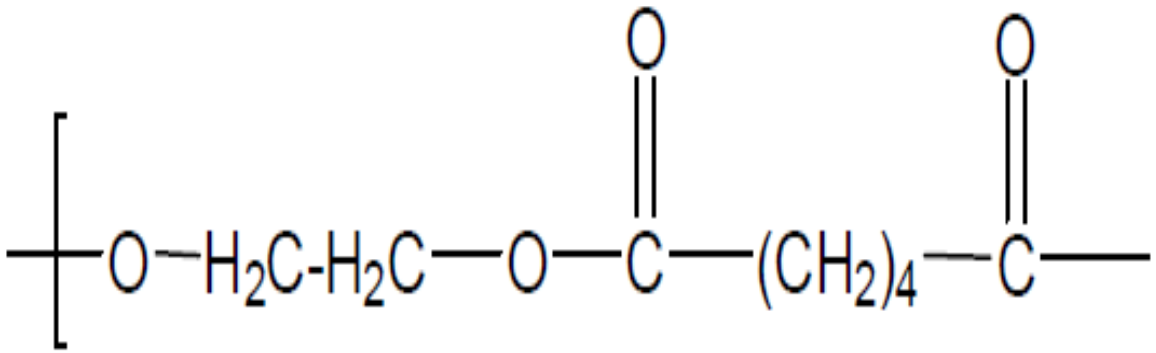


$T_m = 200$ °C

Poly (ethylene terphthalate)

وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الإنصهار للبولي (تير فثالات الإيثلين) إلى وجود التراكيب الأروماتية في السلاسل البوليمرية.

*ينصهر البولي (أدبيات الإيثلين) عند ($T_m = 50^o C$).



$T_m = 50\ ^oC$

Poly (ethylene adipate)

عمليـــــــــــــات البلمـــــــــــــرة

تحضر البوليمرات من مواردها الطبيعية، ويطلق مصطلح البلمرة Polymerization على عملية تحويل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونمرات) إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية.

وتكون عمليات البلمرة ممكنة من الناحية الكيميائية إذا كانت المونمرات تحتوي عل مركزين وظيفيين، ومن الناحية الثرموديناميكية يجب ان تكون طاقة جبس الحرة لعملية البلمرة سالبة حتى يمكن حصول تفاعل كيميائي ومن الناحية الحركية يجب توفر شرطيين أساسيين:

١ـ قابلية تحفيز الجزيئات المهيئة للتفاعل بصورة مباشرة وسريعة نسبياً.

٢ـ تكون سرعة اتحاد الجزيئات (مرحلة النمو) أكبر من سرعة انتهاء المراكز الفعالة.

أنظـمة البلمـــــــــــــــرة وظروفـــــــــها

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

أولاً: البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization:

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

١- بلمرة الكتلة Mass Polymerization:

من أكثر الطرق شيوعاً وأبسطها وتستخدم لإنتاج العديد من البوليمرات الصناعية خصوصاً البوليمرات التكثيفية. تتم العملية عن طريق وضع خليط المونمر وبادئ البلمرة في تفاعل ومن ثم تعريضها لدرجة الحرارة التي تحدث عندها البلمرة.

أهم ما يميز هذه الطريقة هو الازدياد المفاجئ لطول السلاسل البوليمرية عند نهاية عملية البلمرة، مما يؤدي إلى زيادة لزوجة المحلول في المراحل الأخيرة من التفاعل مما يؤدي إلى تقييد حركة السلاسل، ولذا تصبح تفاعلات الازدواج صعبة وتبقى السلاسل البوليمرية تنمو دون عائق.

من المشاكل الرئيسية التي تواجه هذه الطريقة هي:

* اللزوجة العالية التي تؤدي إلى صعوبة تحريك مزيج التفاعل.

* ارتفاع درجة الحرارة مما يؤدي إلى تفاعلات جانبية تؤدي إلى زيادة سرعة تفاعل مرحلة الانتهاء والذي يؤدي بدوره الى نقصان الوزن الجزيئي للبوليمر.

فتقنية بلمرة الكتلة ملائمة لانتاج البوليمرات التكثيفية اكثر من البوليمرات الفانيلية وذلك لأن تفاعلات المونمرات الفانيلية بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة أكثر من تفاعلات التكثيف التي يصاحبها انبعاث قابل للحرارة، بالاضافة الى أن في المونمرات التكثيفية فان معظم التفاعل يحدث عندما تكون لزوجة النظام قليلة مما يؤدي الى سهولة التحريك وتوزيع الحرارة بصورة متساوية والسيطرة على التفاعل تكون أسهل مما في البوليمرات الفانيلية.

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

٢- بلمرة المحلول Solution Polymerization:

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

* يجب أن يكون المذيب مناسب ويعمل على اذابة المونمرات الداخلة في التفاعل وكذلك باديء البلمرة.
* عند استخدام مذيب يدخل بما يسمى تفاعلات انتقال السلسلة وهي تفاعلات ثانوية تؤثر على التفاعل وعلى سرعة نمو السلاسل البوليمرية وتقلل الوزن الجزيئي وتؤدي الى توقف البلمرة.
* يستفاد من المذيب في تقليل لزوجة المزيج.
* يستفاد من المذيب في السيطرة على درجة الحرارة.
* تفضل المذيبات التي تستخدم مع البوليمر مباشرةً بعد تحضيره بدون الحاجة الى فصله مثل استخدام البوليمرات المحضرة والمذابة في المذيب الداخل بالبلمرة كالطلاء واللواصق والأصباغ.

من مساوئ هذه الطريقة هي:

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

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

ثانياً: البلمرة الغير متجانسة Heterogeneous Polymerization:

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

١- البلمرة المعلقة Suspension polymerization:

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

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

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

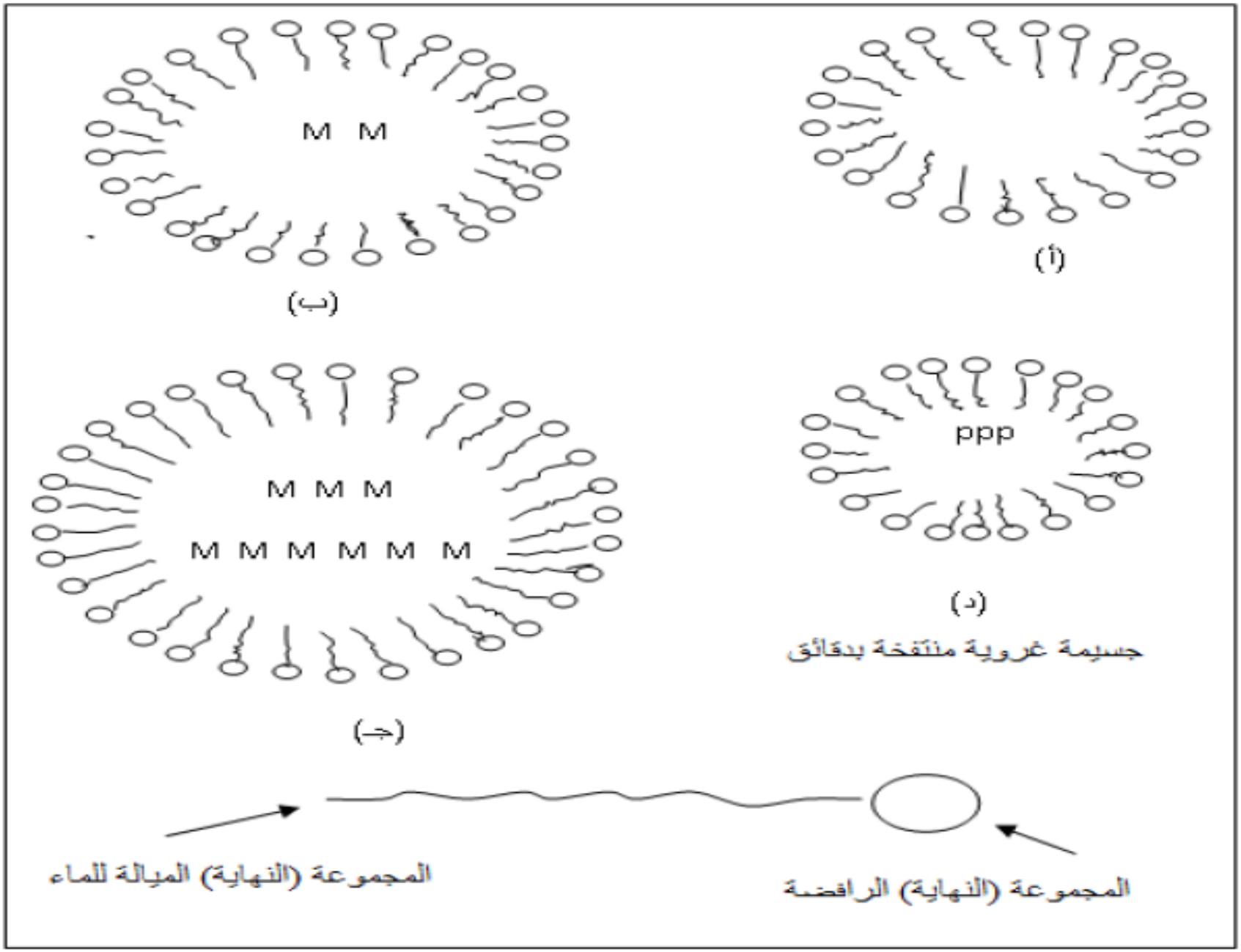
ومن أمثلة البوليمرات التي تنتج بهذه الطريقة هي بولي كلوريد الفاينيل وبوليمراته المشتركة، وبولي مثيل اكريلات.

٢ـ البلمرة المستحلبة Emulsion Polymerization

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

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

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



شكل-١- اشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب

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

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

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

٣- البلمرة البينية:

يتكون هذا النوع من البلمرة من طورين سائلين أحدهما مائي والأخر عضوي، ويحتوي كل طور على نوع معين المونيمرات وتجري عملية البلمرة على السطح الفاصل بين المحلولين.

تستخدم هذه الطريقة في تحضير البوليمرات التكثيفية والاسترية والبولي أميدات وخصوصاً النايلون. وتجري هذه الطريقة عند درجات حرارة إعتيادية، إلاّ أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الحوامض مع الكحولات الثنائية أو الأمين الثنائي لتكوين البولي استرات أو البولي اميدات على التوالي.

٤-البلمرة الترسيبية:

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

٥- البلمرة في الطور الغازي:

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

تفاعلات البلمرة

Polymerization Reactions

١ - بلمرة التكثيف

٢ - بلمرة الاضافة

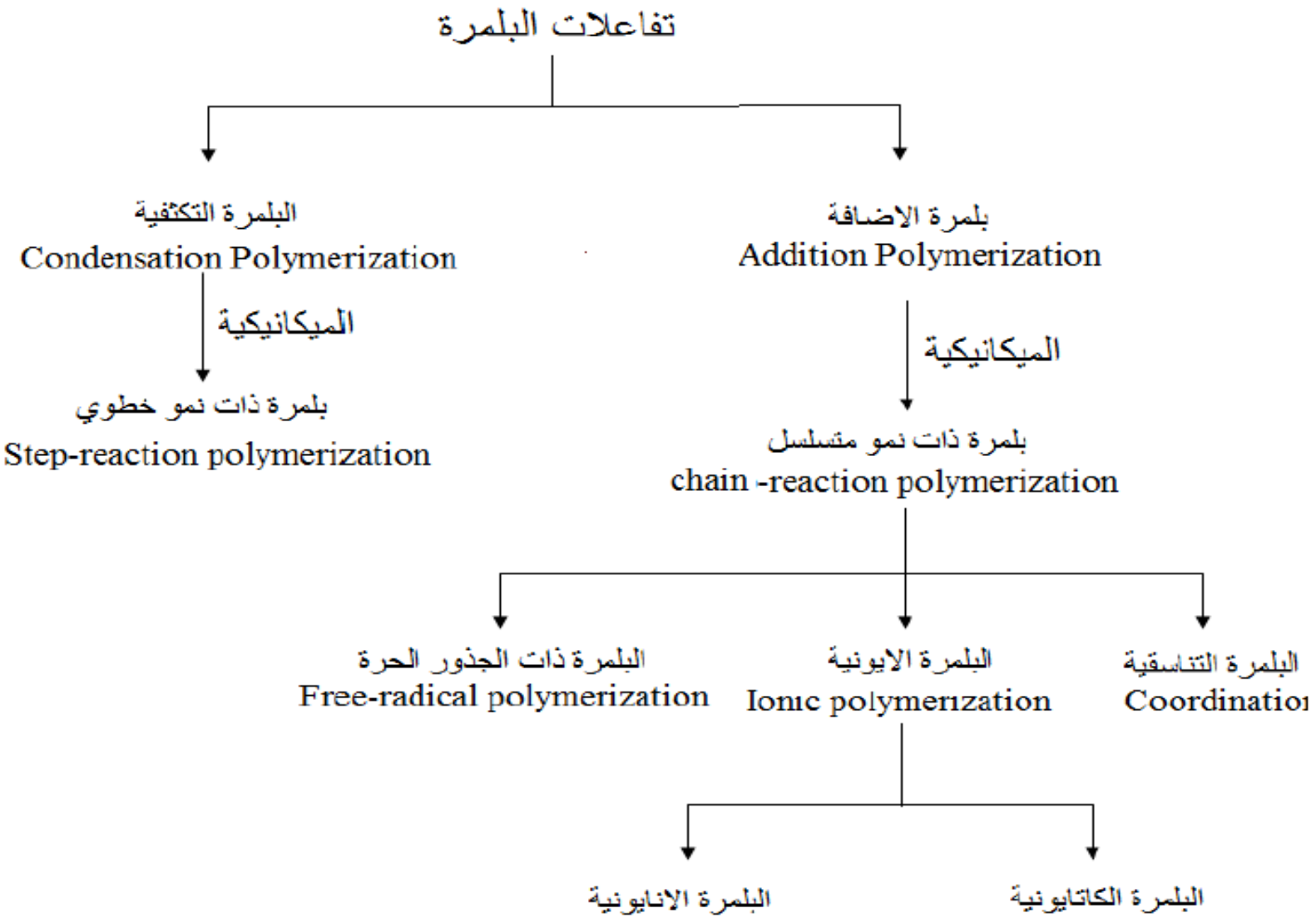
٣ - البلمرة الايونية

٤ - البلمرة المنتظمة فراغيا

٥ - البلمرة المشتركة

تصنيف تفاعلات البلمرة

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



بعض أصناف بوليمرات التكاثف المهمة صناعياً

1- البولي أسترات polyesters

تتكون من تكاثف كَلايكول الاثلين مع حامض الترفثاليك أو مع تيرفثالات الداي مثلين Dimethyler phthalate (D M T) وتعرف هذه في السوق بـ Tervlene والداكرون Dacron و polyester ، ألياف قوية.

موادها الأولية

أ - كَلايكول الاثلين :

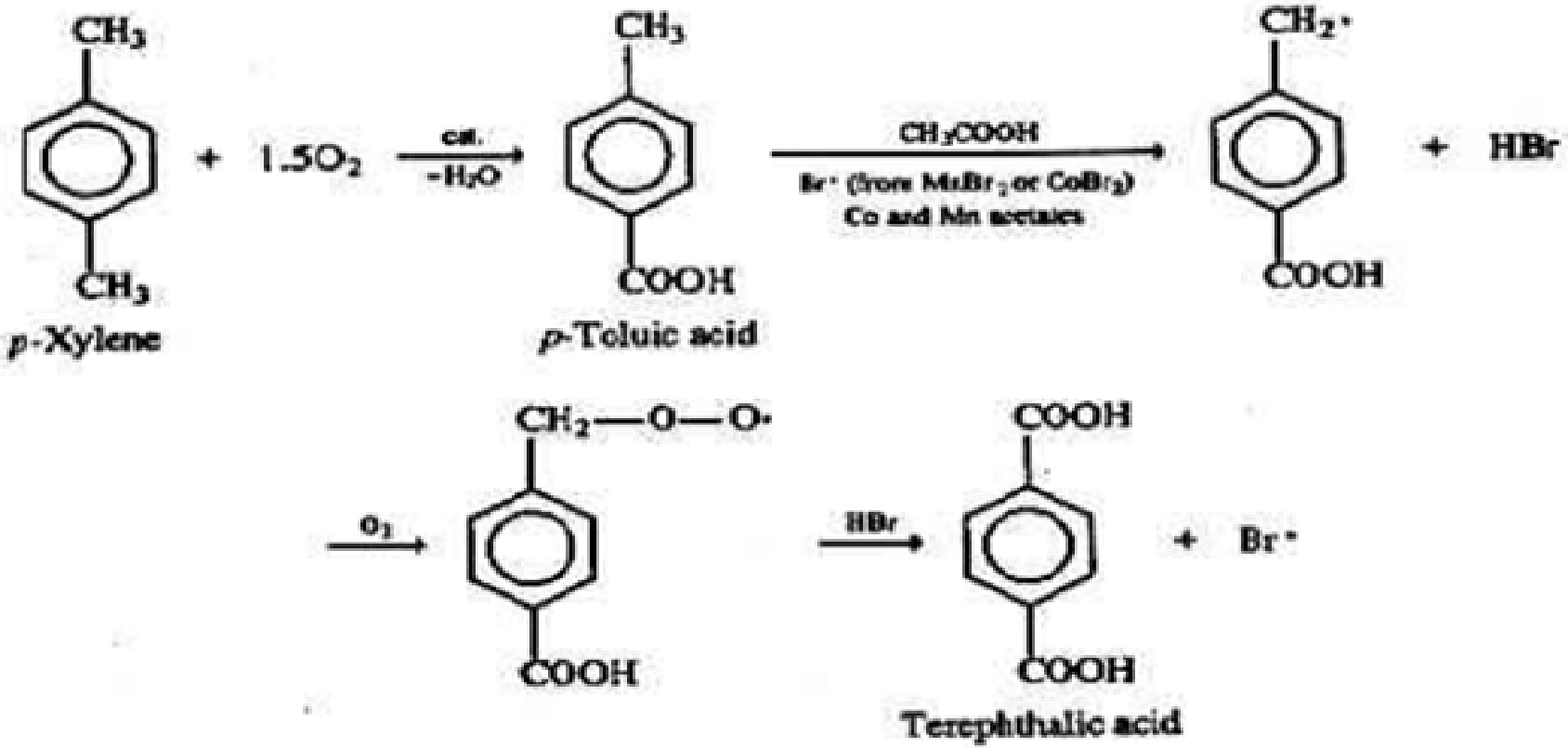
ويحضر من السحق الحراري للبترول بأكسدة الاثلين إلى اوكسيد الاثلين ثم إضافة الماء:

$$CH2=CH2 + O2 \longrightarrow (CH_2CH_2)O + H_2O \rightarrow HO{-}CH_2CH_2{-}OH$$

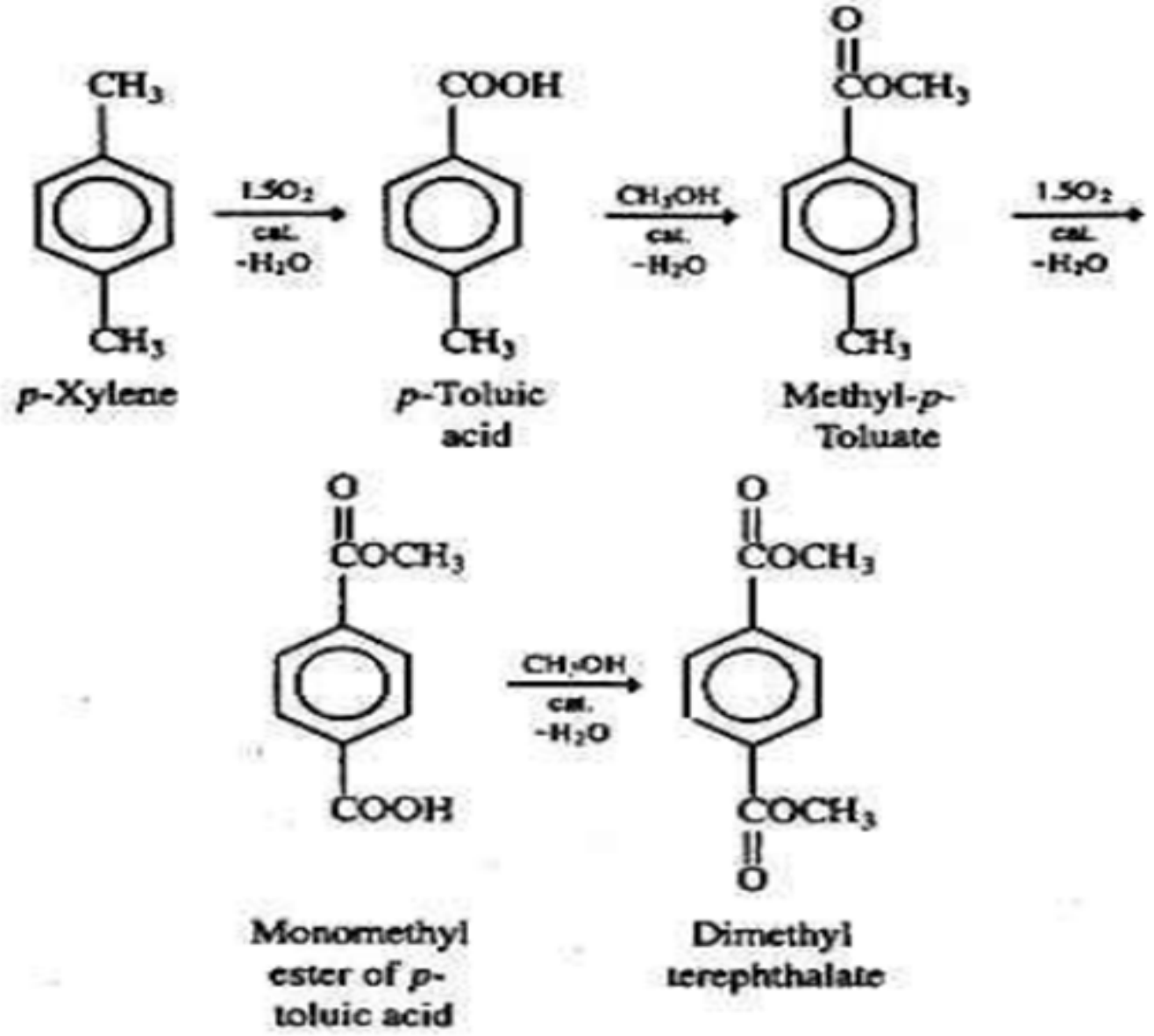
ب -حامض التيرفثاليك :

فيحضر من إلبارازيلين p – xylene أما بواسطة الهواء بالأكسدة بوجود عامل مساعد أو بواسطة حامض النتريك .ثم يحول إلى الـ DMT داي مثيل تيرفثالات (لأن حامض التيرفثاليك، غير قابل للتنقية والانصهار ويتسامى ولا تسهل عملية البلمرة به مباشرة لذا يجب ان يحول إلى الاستر المقابل: (DMT)

و حسب الخطوات التالية (الاكسدة بدرجة 190 درجة م):



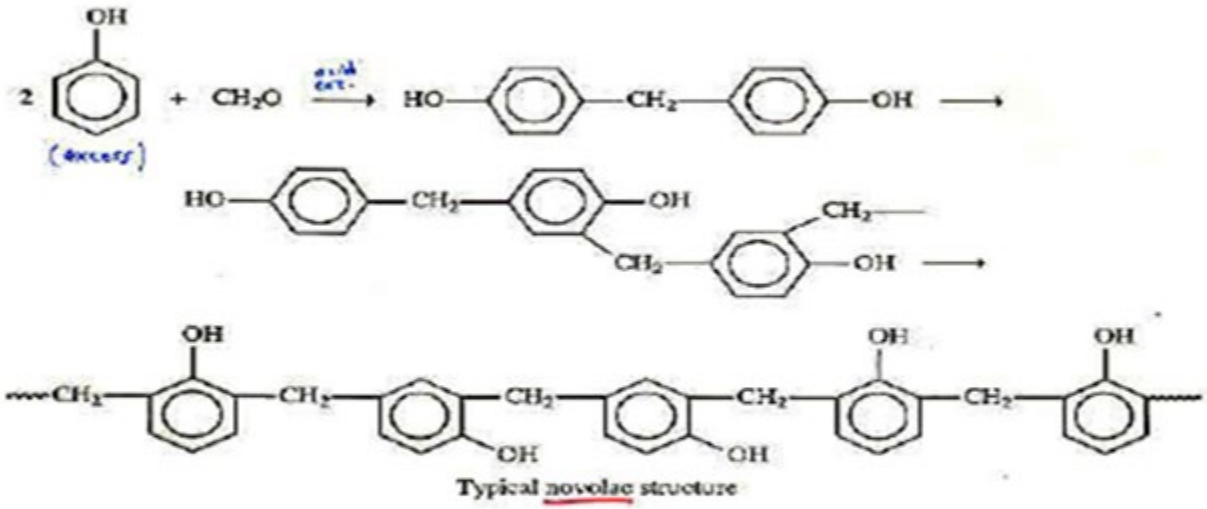
او عبر الخطوات التالية وصولا للاستر المقابل:

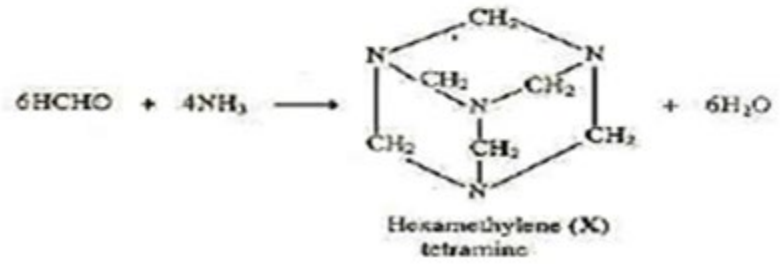


- ظروف التفاعل : تجري البلمرة بوجود عامل مساعد لتكوين بوليمر متوسط الوزن الجزيئي وتحت ضغط مخلخل ودرجة حرارة 275 ˚C،
- تحت هذه الظروف يزداد الوزن الجزيئي تدريجياً وتستمر البلمرة وصولاً إلى اللزوجة المطلوبة بعدها يحول المنصهر إلى حبيبات بلاستيكيّة جاهزة للتصنيع

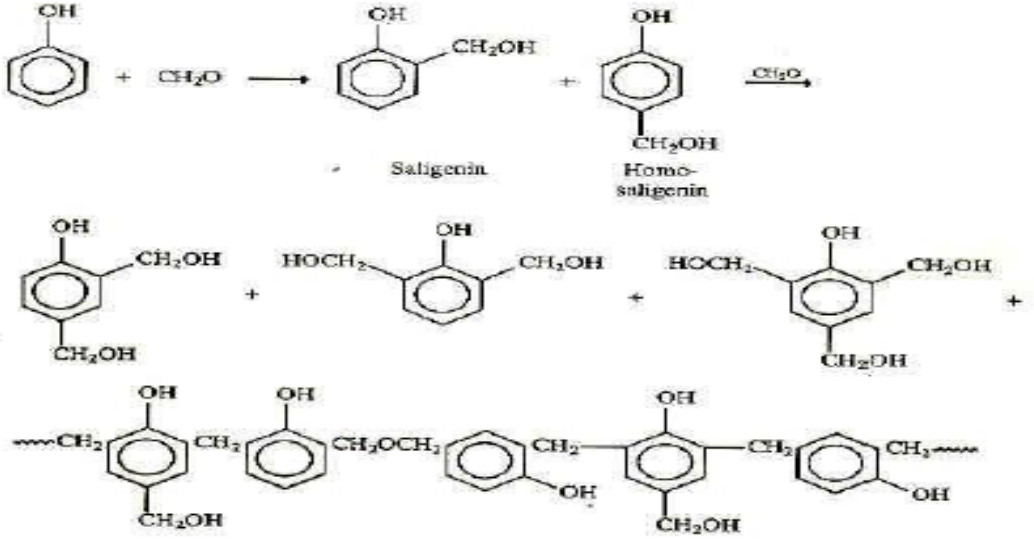
2 - **راتنجات الفينول فورمالديهايد:** مهمة صناعياً ومتواجدة في السوق منذ 1906 :

تفاعل الفينول مع الفورمالدهيد لتكوين راتنج نوع B

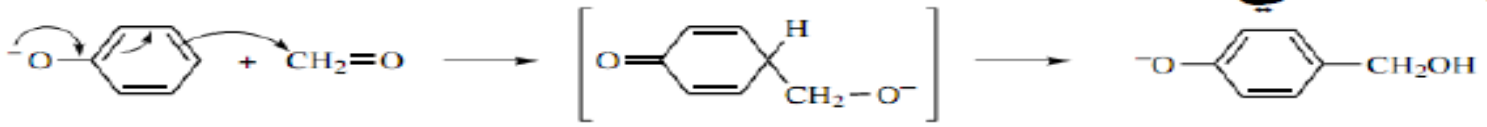




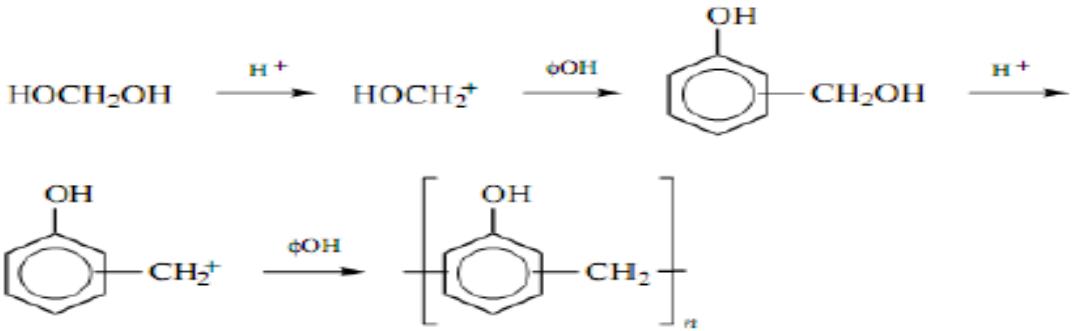
او تفاعل الفينول مع الفورمالدهيد لتكوين راتنج نوع B



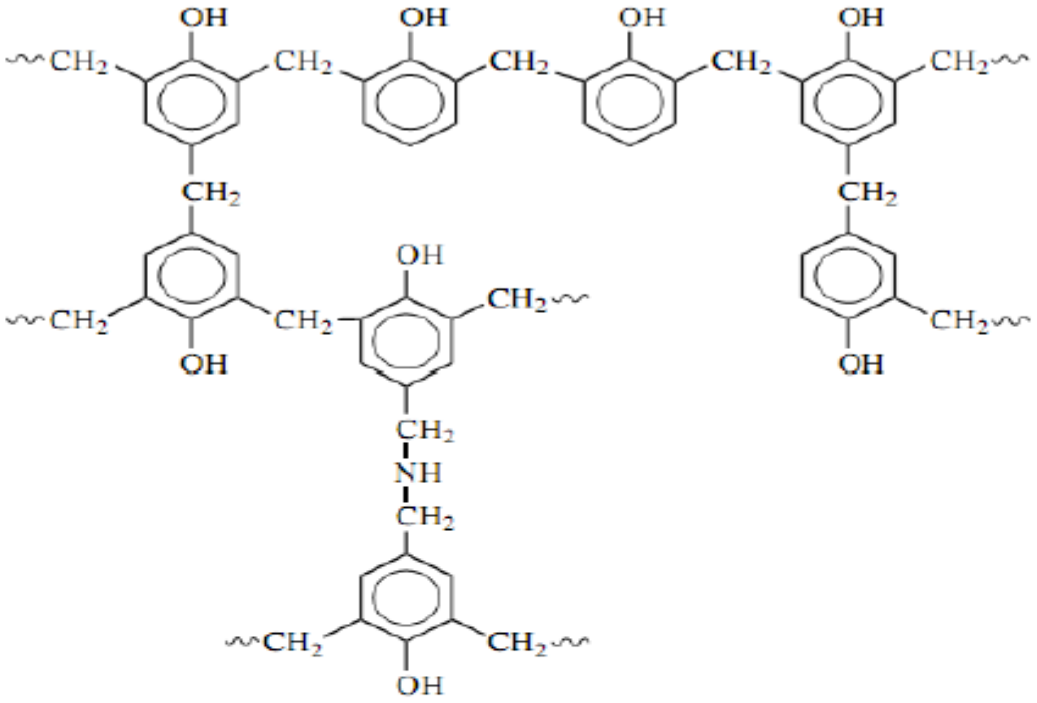
- **تتكاثف هذه النواتج الوسطية مع بعضها عبر الميكانيكية التالية لتعطي:**



او الميكانيكية التالية:



- تتكاثف هذه النواتج الوسطية مع بعضها لتعطي:



XXVI

- هذا الراتنج (الرزن Resin) (يكون على شكل مسحوق جاهز للقولبة ويضاف للمسحوق جزء واحد أو جزئين لكل مئة جزء من الراتنج $Ca(OH)_2$ كعامل مساعد قاعدي ويضاف لها مسحوق الخشب وبعض المواد المالئة والملونة والمشحمة) لمنع الالتصاق بالقالب (وعلى العموم تصلب

3- راتنجات الامينوبلاست Amino plast resin

- تمتاز هذه بأنها عديمة اللون والرائحة وثبات ألوانها عند تعرضها للضوء وتستخدم في صناعة المواد الكهربائية أو الأجزاء اللماعة كالفورمايكا كأوجه لألواح نشارة الخشب المكبوس ....

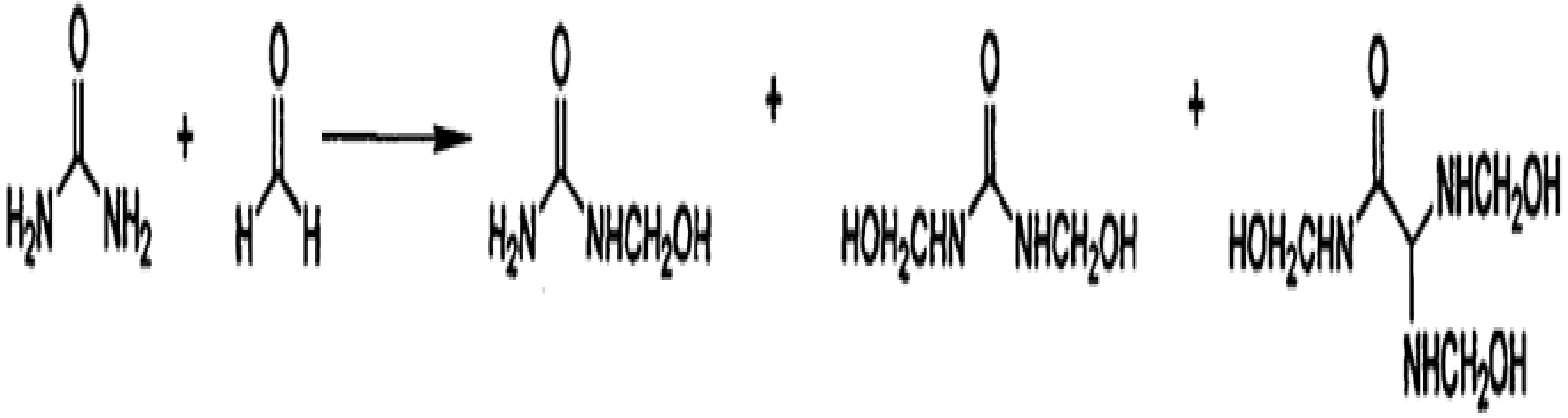


FIGURE 1. Formation of mono-, di-, and trimethylolurea by the addition of formaldehyde to urea. Tetramethylolurea has not been observed experimentally.

- وهذه المشتقات بدورها قد تتكاثف مكونة جسور الارتباط هي ايثرية أو مثيلينية

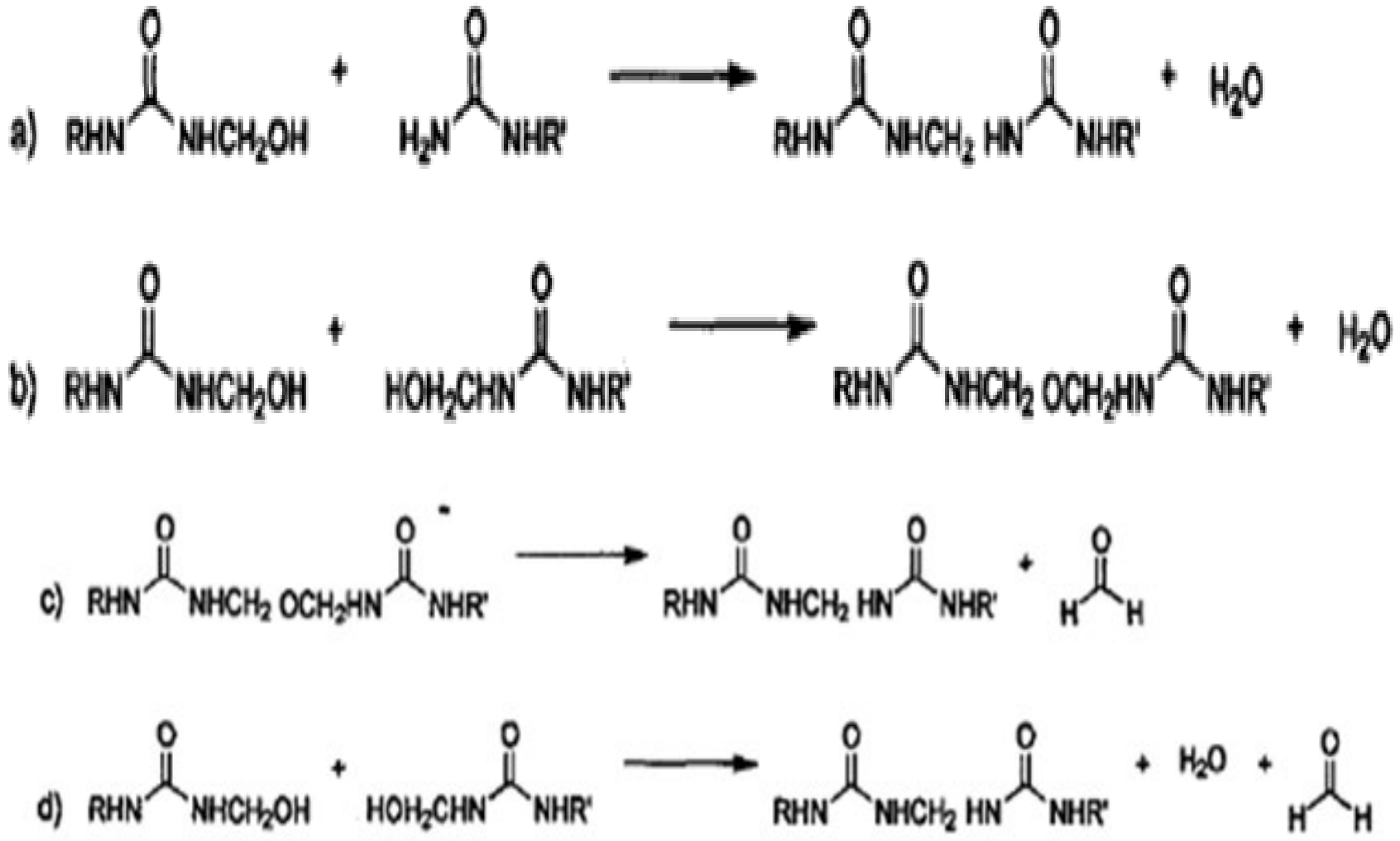
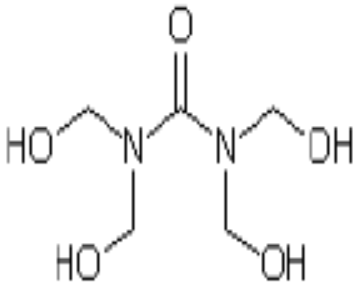
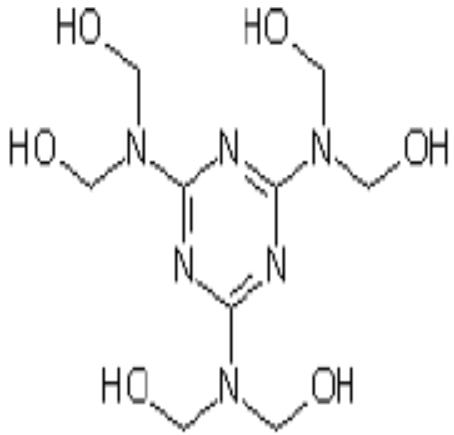
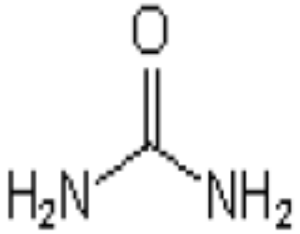


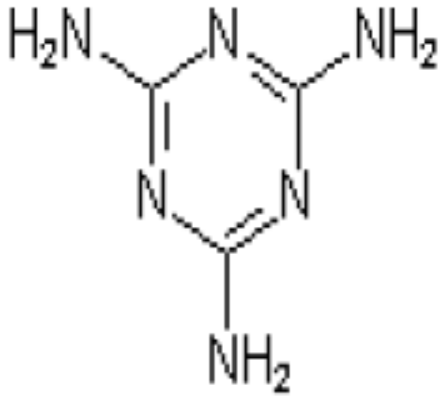
FIGURE 3. Condensation reactions of methylolureas to form (a) methylene bridges between amido nitrogens, (b) methylene e linkages, and (c) and (d) methylene linkages. Reactions of these types produce higher molecular weight oligomers and polymers.

- عند استخدام عامل مساعد قاعدي يكون التفاعلات (a) و (b) غير مرغوبان والتفاعل (a) يجري ببطئ، وعند استخدام عامل مساعد حامضي يكون الترابط) قلق (ايثري) وهو غير مستقر عند القولبة بالحرارة (ليكون ارتباط مثليني فاقداً جزيئة فورمالديهايد يكون هذا النوع من البوليمرات ثابت حرارياً والسبب يعود لتواجد جزيئات الميلامين المحتوية على تراكيب رزوناتس:





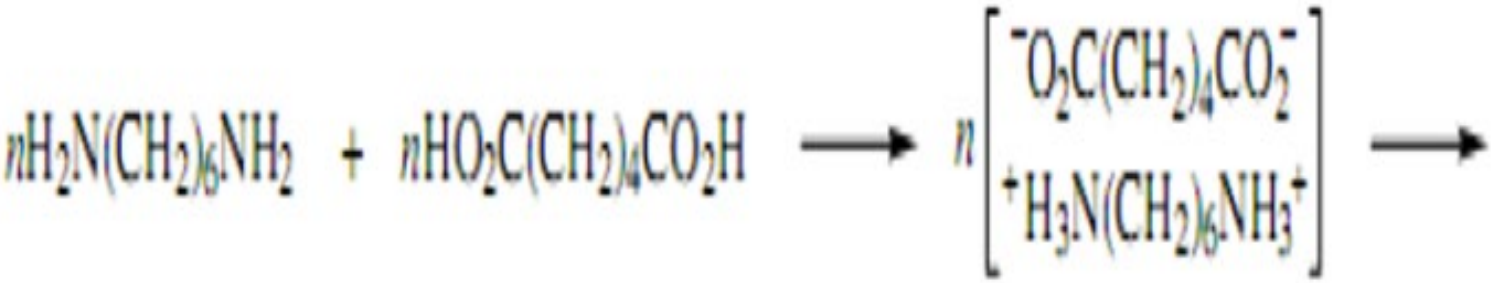




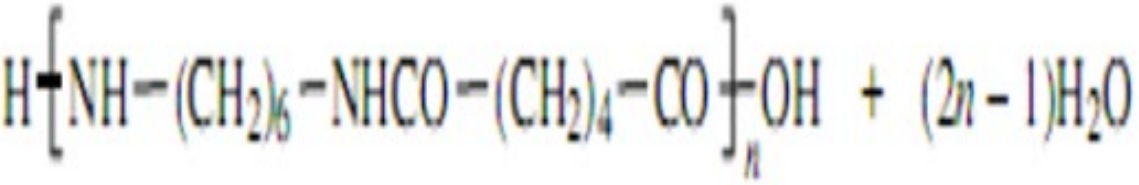
نايلون 66 – Nylon :

يبدء التفاعل برفع درجة الحرارة والضغط تدريجياً 18 جواً ثم يكتمل التفاعل بحدود 2 -3ساعة وضغط جوي واحد أو اقل .

معدل الوزن الجزيئي يقع بين 20000 -12000 عند إضافة % 102 حامض الخليك.



XIII



- **البولي يوريثانات polyurethanes**
- **تصنع من تفاعل الايزوسينات مع عدد كبير من المركبات المحتوية على ذرات الهيدروجين الفعالة ، فعند تفاعلها مع الكحولات تكون اليوريثانات:**

1. RN=C=O + ROH → RNHOCOR

2. او عبر التفاعل التالي:

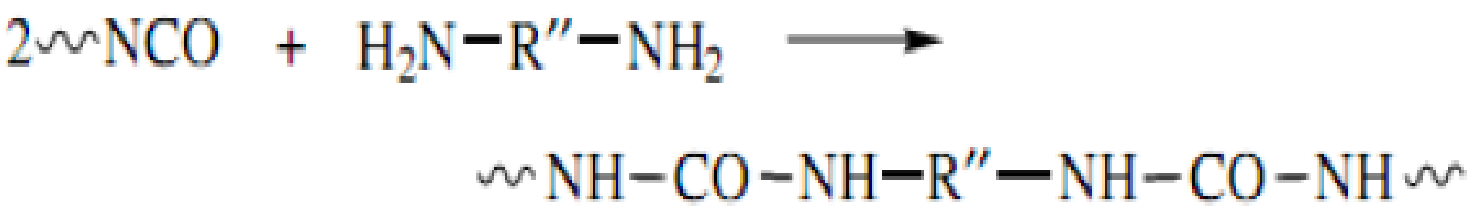
$$n\mathrm{HO{-}R{-}OH} + n\mathrm{OCN{-}R'{-}NCO} \longrightarrow \mathrm{HO\left(R{-}OCONH{-}R'{-}NHCO{-}O\right)_{(n-1)}R{-}OCONH{-}R'{-}NCO}$$

تتفاعل مجاميع الايزوسيانات مع الماء لتعطي CO_2 و كمايلي:

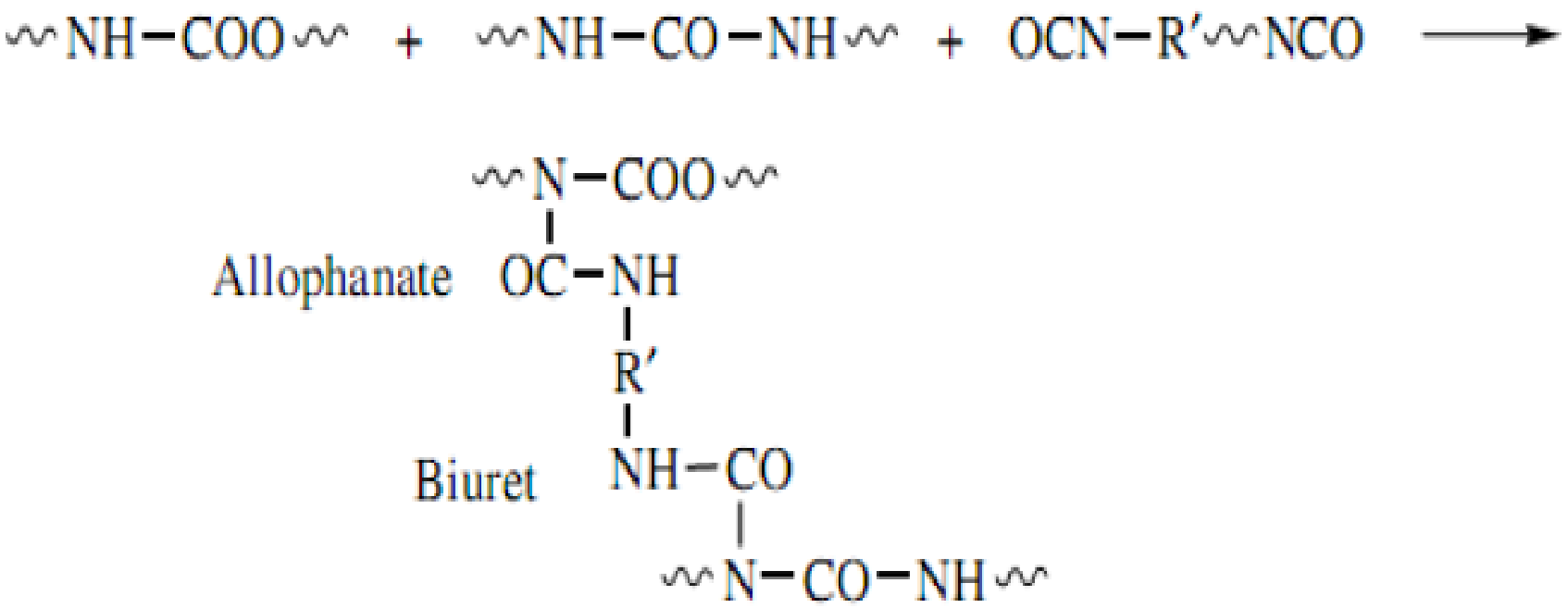
$$2\sim\!\!\sim\mathrm{NCO} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \sim\!\!\sim\mathrm{NH{-}CO{-}NH}\sim\!\!\sim + \mathrm{CO_2}$$

هذا النوع من التفاعلات تعطي رغوة صلبة و هو بوليمر خطي السلسة ، يعطي ألياف جيدة ،

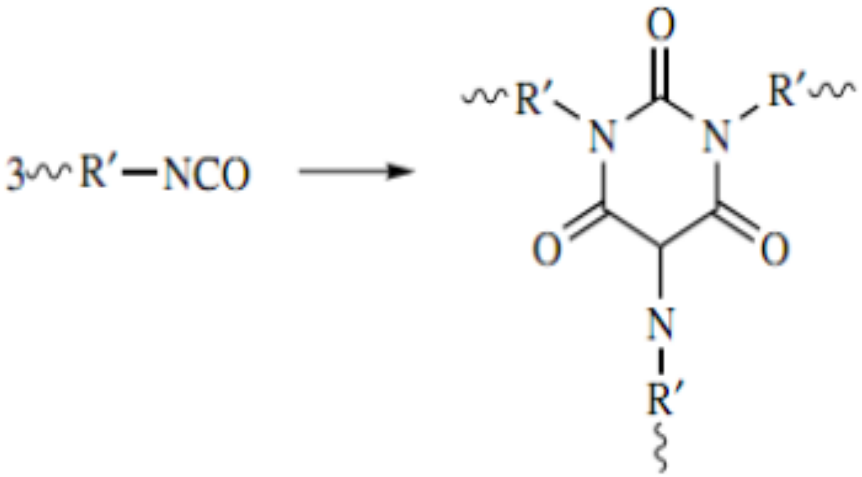
- وفي الحقيقة هذا البوليمر يحتوي مجاميع اليوريثان و اليوريا كما يلي:



- و الترابط يمكن تمثيله كمايلي:



Trimerization of isocyanate groups to form isocyanurates also occurs and serves as an additional source of branching and crosslinking:



(2-184)

وقد تعاني تفاعلات تفكك كما يلي و لماذا؟

polyurethanes undergo several different types of degradation reactions, such as

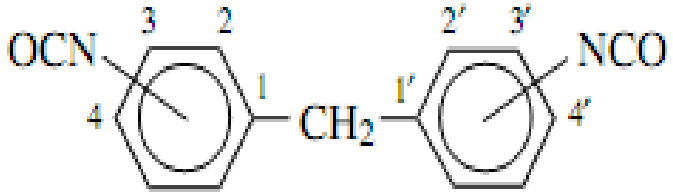
(2-185)

(2-186)

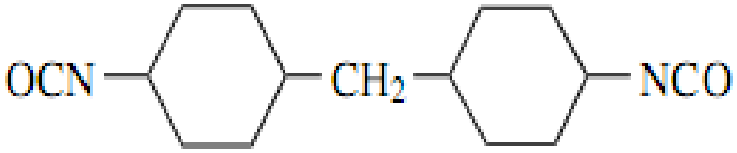
• الاسفنجات المرنة flexible foam

تحضر من تفاعل التلوين داي ايزوسيانات TDI مع مجاميع الهيدروكسيل المتعددة.

ادناه مجموعة من المواد الاولية الداخلة في صناعة الاسفنجات الرغوية المرنة:

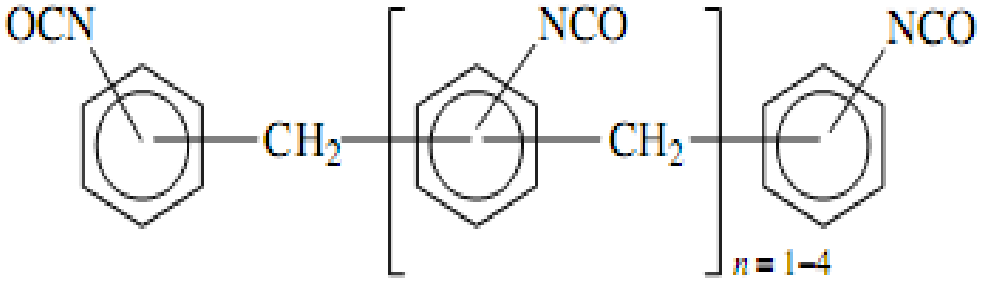


4,4′, 2,4′ and 2,2′-Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)

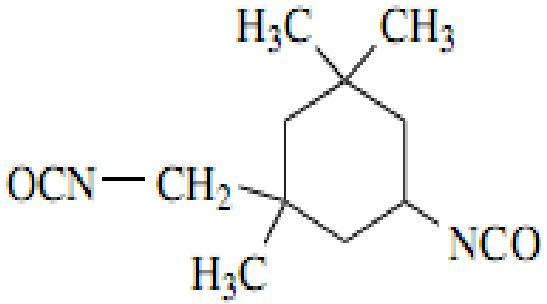


4,4′-Diisocyanato dicyclohexylmethane (hydrogenated MDI, H_{12}MDI, rMDI)

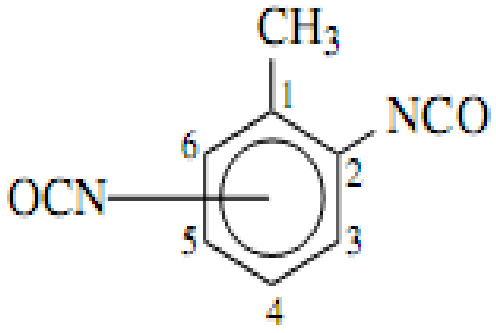
Hexamethylene diisocyanate (HDI)



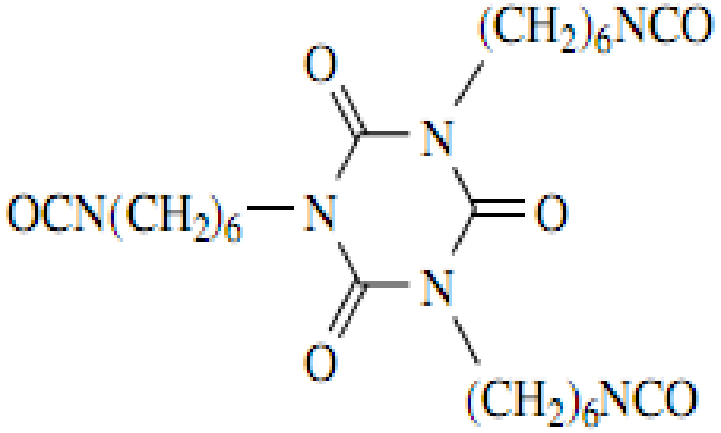
Polymeric MDI (PMDI)



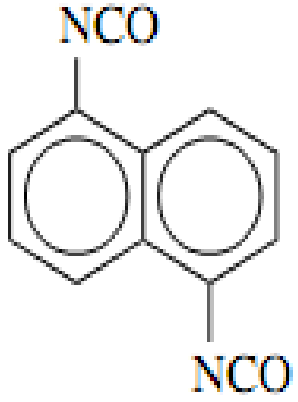
Isophorone diisocyanate (IPDI)



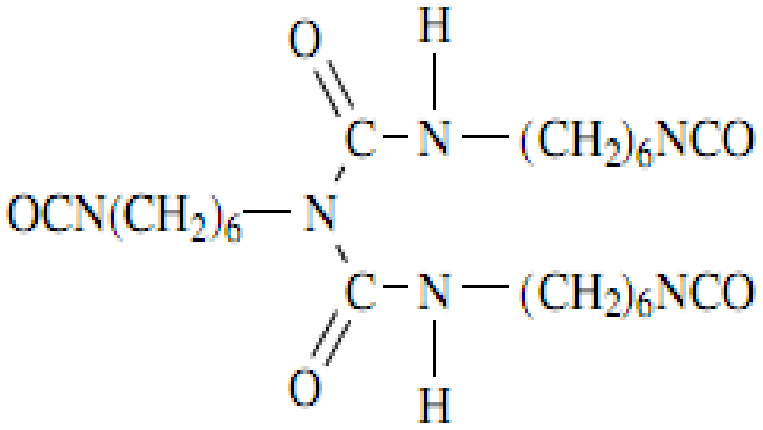
2,4 and 2,6-Toluene diisocyanate
(TDI)



Isocyanurate trimer of HDI
(HDI trimer)



Naphthalene diisocyanate
(NDI)



Biuret of HDI

Scheme 4.2 Examples of commercially important isocyanates.

المقدمة

يسعى الانسان على الدوام لتحويل افكاره مهما كانت بسيطة الى واقع ملموس لذا إصبح التطبيق العملي لمعظم النظريات العلمية ضرورة ملحة جدا وصولا الى القناعة شبه التامة بها . لذلك تجرى التجارب المختبرية في مختلف فروع العلوم سعيا للاستفادة منها .

والتجارب العملية في الكيمياء كانت ومازالت تمثل اهمية قصوى لفهم اساسيات هذا الفرع المهم جدا من العلوم لما له من اهمية كبيرة في تطور المجتمعات بمختلف مستويات تطورها.

لذلك نضع جهدنا المتواضع هذا خدمة لطلبة العلم في بلدنا الغالي عسى ان يكون مسا همة بسيطة لخدمتهم وتدعيما لمسيرتهم العلمية .

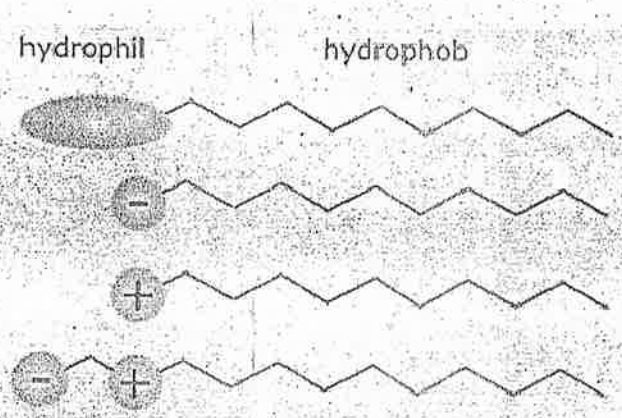
والله ولي التوفيق

المؤلفون

3- ثنائيـــــة الايـــــون(Zwitterlonic) او الامفوتيريـــــة وهـــــي المركبـــــات الحاوية على النوعين من الشحنات مثل $RN^{+}(CH_3)_2COO^{-}$

4- الشـــبه قطبيـــة (Semi polar) وهـــي المركبـــات النصـــف او الشـــبه القطبية مثل $RN^{+}(CH_3)_2 \longrightarrow O^{-}$

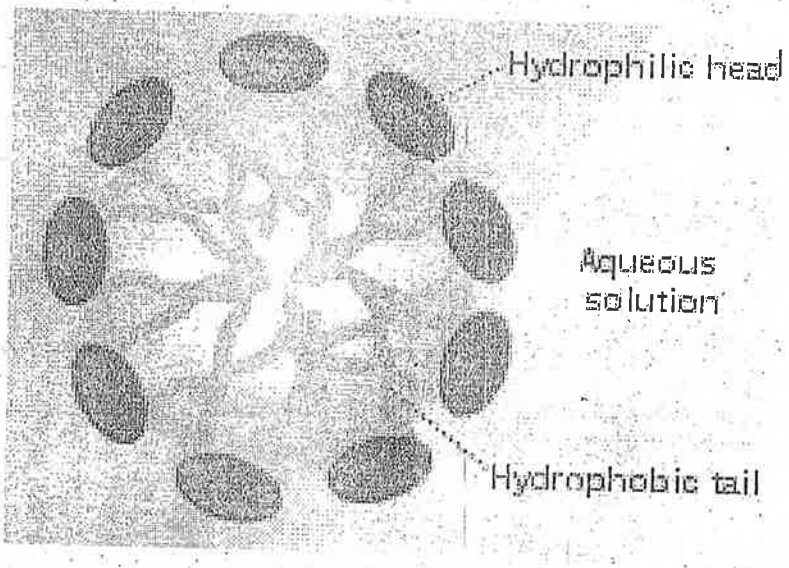
ب-المركبات ذات الفاعلية السطحية غير الايونية (Nonionic Surfactants):الصيغة العامة لها $R-(O-C_2H_4)_n-OH$ ومن امثلتها اليولي اوكسي اثيلين كلايكول ايثر Polyoxyethylene glycol alkyl ether $CH_3-(CH_2)_{10-16}-(O-C_2H_4)_{1-25}-OH$ ويوضح الشكل ادناه تصنيف المواد ذات الفاعلية السطحية حسب تركيب الطرف :غير ايوني,انيوني,كاتيوني,زويتر ايوني



المركبات ذات الفاعلية السطحية لها فوائد كثيرةمنها في عمل المستحلب او في عمل الصابون او المنظف, حيث تعمل على الاحاطة بالمواد الدهنية او بقع الاوساخ غير الذائبة بالماء . مثال على المواد ذات الفاعلية السطحية المستعملة كمنظفات ناخذ مادة (SDS Sodium dodecylesulphonate(

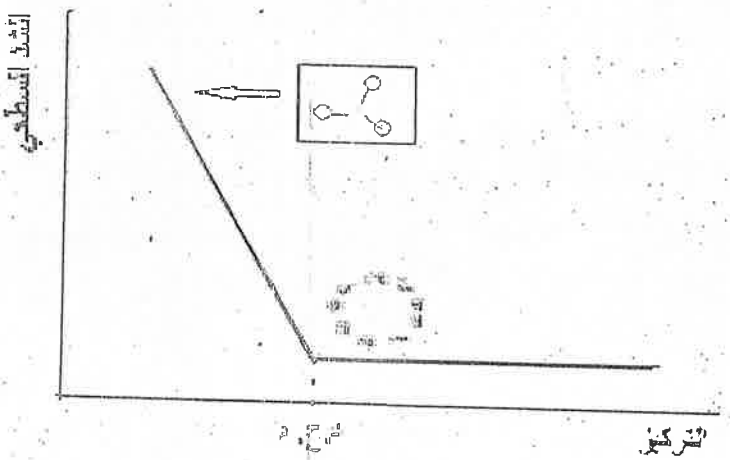
النهاية الهيدروفيلية $CH_3(CH_2)_{10}CH_2-OSO_3Na$ النهاية الهيدروفوبية

يتكون المايسل micelle في المحلول الذي يحتوي على كميةكافية من المـادة ذات الفاعلية السطحية اي اكثر من الدرجة الحرجة للمايسل (د.ح .م) micelle critical concentration وتعرف بانها الدرجة التي عندها يتكون المايسل الذي هوعبارة عن عدد من جزيئات المادة المستحلبة ويكون بالشكل التالي:



يتراوح عدد جزيئات المادة ذات الفاعلية السطحية في المسيل مابين(50-100) جزئية . الشكل البياني يوضح خطوات تكون المسيل عند قياس الشد السطحي (surface tension) لعدة تراكيز من محلول المثال اعلاه. ونستنتج من الشكل البياني بان العلاقة عكسية بين الشد السطحي وتركيز المادة .

سيتم تحضير احدى المركبات ذات الفاعلية السطحية من النوع الايوني السالب باستعمال كحول مع حامض الكبريتيك المركز في درجة حرارة (20- 25 ^{0}م) ويعادل المركب الحامضي الناتج بالقاعدة كما مبين بالمعادلات التالية:



$$ROH + H_2SO_4 \xrightarrow{CCl_4} ROSO_3H + H_2O$$

$$ROSO_3H + NaOH \longrightarrow ROSO_3Na + H_2O$$

الادوات والمواد اللازمة:

قدح صغير- محرك زجاجي-قمع ترشيح-كحول الاوكتاديكانول-رابع كلوريد الكاربون-حامض الكبريتيك المركز-محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% .

طريقة العمل

1- ضع 0.0033 مول من كحول الاوكتاديكانول في القدح

2- اضف اليه 4 مل من رابع كلوريد الكاربون لكل غرام من الكحول.

3- امزج المحلول مزجا جيدا.

4- اضف اليه 0.0033 مول من حامض الكبريتيك المركز قطرة فقطرة مع الرج المستمر .حافظ على درجة حرارة المحلول بين 20-25 °C

5- بعد الانتهاء من اضافة الحامض استمر في الخلط لمدة عشر دقائق في نفس الدرجة الحرارية.

6- عادل المركب الحامضي باضافة 3 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

7- برد المحلول بعد التعادل لحين ترسب المادة الناتجة.

8- رشح المحلول واحتفظ بالراسب لغرض التجفيف.

ملاحظة: يمكن الاستعاضة عن كحول الاوكتاديكانول بكحول الهيكساديكانول والكلورفورم بدلا عن رابع كلوريد الكاربون.وحامض الكلوروسلفونيك بدلا عن حامض الكبريتيك.

الحسابات والنتائج:

1- زن المادة الناتجة.

2- اكتب معادلات للتفاعلات التي اجريت داخل المختبر.

3- احسب النسبة المئوية للمادة ذات الفاعلية السطحية الناتجة.

اسئلة للمناقشة:

1- نـــاقش نتيجـــة التجربـــة العمليـــة مقارنـــة بالقيمـــة النظريـــة التـــي تحصـــل عليها واسباب الحيود عن القيمة النظرية.

2- ماهوفعل حامض الكبريتيك المركز ولماذا يضاف قطرة فقطرة .

3- اكتـــب معـــادلات تحضـــير المركـــب ذو االفاعليـــة الســـطحية عنـــد استعمال حامض الكلوروسلفونيك.

4-هـــل توجـــد بـــدائل عـــن الكحـــولات صـــناعيا فـــي تحضـــير المـــواد ذات الفاعلية السطحية الإنيونية.

5 – هـــل زيـــادة تركيـــز المـــادة ذات الفاعليـــة الســـطحية عـــن الدرجـــة الحرجة للمايسل لها تأثير في عملية التنظيف.

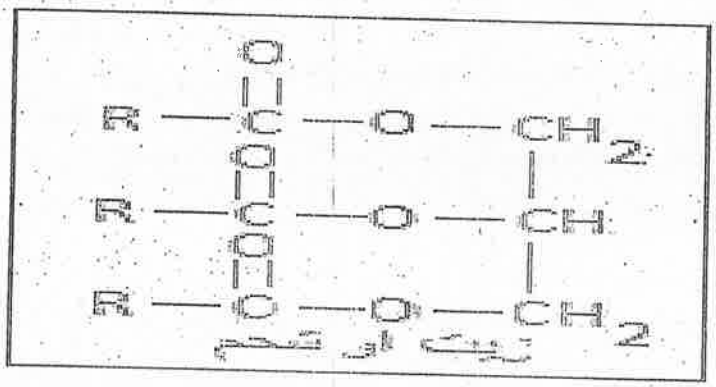
تجربة رقم- 2 -

تحضير الصابون Soap Preparation

الجزء النظري:

الصابون عبارة عن احد املاح الصوديوم او البوتاسيوم للحوامض الشحمية . والمادة الرئيسية في انتاجه هي الشحوم Tallow , والزيوت النباتية Oils, وهي المصدر الرئيسي للكلسريدات Glycrides وتستعمل مع عدد من المركبات اللاعضوية كهيدروكسيد الصوديوم وهيدروكسيد البوتاسيوم .

ان الكلسرايد هو استر ثلاثي يحتوي على ثلاث مجاميع من الكاربوكسيل والصيغة العامة له



تختلف الكلسريدات بعضها عن بعض من ناحية السلسلة الكاربونية في الالكيل R في:

1- الاواصر الكاربونية مشبعة او غير مشبعة فعندما تكون الاواصر مشبعة يكون الكلسريد صلب مثل الدهن او الشحم. اما اذا وجدت الاواصر المزدوجة بين ذات الكاربون فيكون الكلسريد سائل كما هو في الزيوت السائلة.

2- الوزن الجزيئي و يعتمد على عدد ذرات الكاربون في الالكيل فعندما يزداد عدد ذرات الكاربون يزداد الوزن الجزيئي للكليسريد.

تصنيع الصابون

هنالك عدة طرق لتصنيع الصابون

1-طريقة الاغلاء Boiling process : وتسمى ايضا بالطريقة الحارة اذ توضع مادة الزيت او الشحم اومزيجهما في الجهاز ويضاف اليه هيدروكسيد الصوديوم ويسخن المزيج حتى الغليان , يسمى التفاعل بتفاعل الصوبنة , يفصل الصابون بعد اكتمال التصبن عن الكليسرين الناتج .

$$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 + 3\ NaOH \xrightarrow{\triangle} 3C_{17}H_{33}COONa + C_3H_5(OH)_3$$

2- الطريقة المستمرة Continuous Saponification:

وفيها يحول الاستر الشحمي بعملية التحلل المائي الى حامض شحمي حيث ينشطر الكلسرين بالتحلل,وتعامل الحوامض الشحمية الناتجة بهيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم , فتتم عملية الصوبنة على الحوامض الشحمية وليس على الاسترات وتنتج هذه الحوامض نتيجة التحلل المائي للاستر الذي يجري تحت ضغط عالي ودرجة حرارة عالية.

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3H_2O \xrightarrow{\triangle} 3C_{17}H_{35}COOH + C_3H_5(OH)_3$$

$$C_{17}H_{35}COOH + NaOH \xrightarrow{\triangle} C_{17}H_{35}COONa + H_2O$$

3- الطريقة الباردة Cold Process: يضاف محلول قلوي الى الزيت ويرج المزيج في درجة حرارة حوالى 45°C ويترك لمدة 24 ساعة. ان الكلسرين الناتج من التصبن في هذه الطريقة يبقى ممتزجا مع الصابون .

$$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 + 3\ NaOH \xrightarrow{45^\circ C} 3C_{17}H_{33}COONa + C_3H_5(OH)_3$$

من العمليات التي تلي انتاج مادة الصابون هي التنعيم اذ يطحن وتمزج معه المواد البانية(Builders) والمواد المضافة (additives) حيث ترسل الى جهاز يحوي كابسة تحت ضغط شديد حيث يتحول الصابون المطحون الى كتل تخرج من الماكنة على شكل الواح ,يتم تقطيعها وتعبئتها.

من انواع الصابون الشائعة , صابون الاطفال ,و صابون التواليت ,وصابون الغسيل, وغيرها. تصنع الصوابين من خامات زيتية وشحمية تختلف في درجة نقاوتها وجودتها كذلك تختلف في المواد البانية والمواد المضافة لها فضلا عن وجود نسبة من الرطوبة حيث تتراوح هذه النسبة بين (10 - 30 %)

الادوات والمواد ألمستعملة

دورق دائري سعة 250 مل – مكثف عاكس – قطعة من حجر الغليان – قمع ترشيح – مادة شحمية (صلبة او سائلة) هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم- كلوريد الصوديوم – حامض الكبريتيك المخفف- محلول برمنكنات البوتاسيوم –الكحول الاثيلي- رابع كلوريد الكاربون.

طريقة العمل

1- ضع 2.5 غم من المادة الشحمية او 3 مل من الزيت , 1.5 غم من هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم و 20 مل من الكحول الاثيلي في دورق دائري مزود بمكثف عاكس مع قطعة من حجر الغليان .
2- سخن المزيج في درجة الغليان لمدة 30 دقيقة .
3- قطر المزيج و(احفظ الكحول المتقطر) ثم ذوب المادة المتبقية في 40 مل من الماء الساخن . ثم اتبع الخطوات التالية على المحلول الناتج:

الى 20 مل من المحلول اضف ببطء مع التحريك محلولا مشبعا من كلوريد الصوديوم رشح راسب الصابون الناتج واغسله بقليل من المحلول المشبع لكلوريد الصوديوم ومن ثم جفف الزاسب . زن المادة الناتجة .

1- اخلط 2 مل من المحلول الناتج مع كمية مساوية من الماء ورجه جيدا ولاحظ النتيجة.
2- حمض 15 مل من المحلول الناتج بـ 3 مل من حامض الكبريتيك المخفف, رشح المادة العضوية الغير ذائبة الناتجة واجري على كميات قليلة منها ماياتي:

أ- افحص ذوبانها بالماء وقارن النتيجة مع الخطوة رقم (1).

ب -حركه بشدة مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ولاحظ امكانية تكون رغوة.

جـ - ذوب كمية قليلة في 2 مل من رابع كلوريد الكاربون واضف اليها قطرات من محلول البرمنكنات ولاحظ اختفاء لون البرمنكنات او عدمه للدلالة على وجود الاواصر غير المشبعة في المادة الشحمية المستعملة

الحسابات والنتائج

1- اكتب معادلات التفاعل التي تمت عمليا من خلال خطوات العمل .

2-احسب النسبة المئوية لمادة الصابون التي حصلت عليها عمليا.

3- سجل النتائج التي حصلت عليها من الكشوفات المذكورة في طريقة العمل مع ذكر المعادلات ان وجدت.

المناقشة

1- ما الفرق بين الزيوت والشحوم؟

2- ماهي وظيفة الكحول في التجربة؟

3- لماذا يضاف محلول ملحي من كلوريد الصوديوم الى ناتج تفاعل الصوبنة؟

4- ماهو الغرض من عملية التقطير لناتج تفاعل الصوبنة.

تجربة رقم-3 -

استخلاص الزيوت من المصادر النباتية باستخدام جهاز السوكسيليت

Extraction of Edible Oils Using Souxhelet Extraction Apparatus

الجانب النظرى:

تحتوي المواد النباتية على الكثير من المواد الغذائية ,الطبية الصبغية وغيرها والتي يمكن الاستفادة منها في حياتنا . فمثلا تحتوي بذور زهرة الشمس وبذور السمسم والكتان والقطن غيرهما على كميات لاباس بها من المواد الزيتية وبنسب مختلفة. لاستخلاص الزيوت من هذه البذور مختبريا يستعمل جهاز السوكسليت وباستعمال مذيب مناسب.

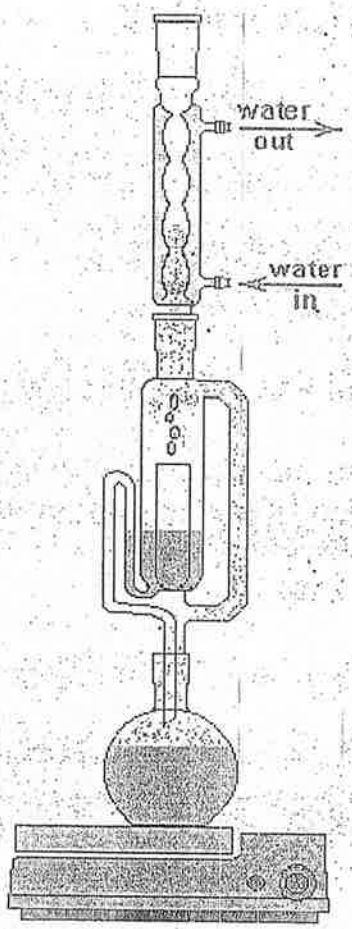
يعد ثنائي اثيل ايثر diethyl ether من احسن المذيبات المستعملة في الاستخلاص ولكن له مخاطر عند الاستعمال لان درجة غليانه واطئة اما المذيبات الاخرى الممكن استعمالها فهي النورمال هكسان والبترواليوم ايثر والبنزين و رابع كلوريد الكاربون والكلورفورم والكحول الاثيلي وغيرها , تختلف هذه المذيبات في كفائتها في عملية الاستخلاص لذا يجب ان يراعى جملة من الشروط لاختيار المذيب المناسب وهي:

- ان لايتفاعل مع المادة المراد استخلاصها
- يستطيع ان يذوب اكبر كمية من المادة الزيتية الموجودة في النبات
- ممكن استرجاعه اوفصله عن الزيت بواسطة التقطير او التبخير
- رخيص الثمن ومتوفر
- درجة غليانه مناسبة

ان المذيب المناسب لاستخلاص الزيوت مختبريا والذي تنطبق عليه الشروط اعلاه هو الكحول الاثيلي درجة غليانه $78^{\circ}C$

ان للاستخلاص الكامل باستخدام جهاز السوكسيليت توضع المادة الصلبة الجافة والمطحونة في انبوب مرشح Thimble والذي يوضع في محله في جهاز الاستخلاص .انظر الشكل - 1 - بعد التسخين وعند الغليان يرتفع بخار المذيب خلال الانبوبة الضيقة الجانبية الى اليمين وان المذيب المتكثف يتقطر على المادة الصلبة , حيث يصفى ويرشح المادة الذائبة ويحملها الى دورق الغليان بعد تمام مرحلة الاستخلاص.

تعاد العملية عدة مرات لحين الحصول على الاستخلاص الكامل للمادة المراد استخلاصها.



الشكل رقم -1-

الادوات والمواد المستعملة

جهاز سوكسيليت كامل - انبوب مرشح -قطعة من حجر الغليان – دورق دائري سعة 100 مل – مكثف – بذور زهرة الشمس – كحول اتيلي .

طريقة العمل

1- جفف الدورق الدائري ,زنه وسجل الوزن ,وضع فيه 60 مل من الكحول الاثيلي مع قطعة من حجر الغليان .

2- زن 5غم من المادة النباتيه وضعها في الانبوب المرشح وثبته في محله.

3-ثبت السوكسيليت على فوهة الدورق الدائري وثبت المكثف العاكس من الاعلى بماسكين.

4- سخن الدورق (على حمام مائي عند الحاجة) الى درجة الغليان لمدة 45 دقيقة .ولاحظ تحول لون المذيب في الدورق. (يمكن تحديد الفترة الزمنية,عدد مرات الاستخلاص حسب طبيعة ونوع البذور المستعملة في التجربة.

5- قطر المذيب (احفظ الكحول المتقطر)

6- بعد الانتهاء من التقطير زن الدورق الدائري المحتوي على المادة الزيتية الناتجة لايجاد وزنها .

الحسابات والنتائج

1- لا حظ نقاوة المادة المستخلصة .

2- احسب النسبة المئوية للزيت في المادة النباتيةالمستعملة.

$$\text{النسبة المئوية الوزنية} = \frac{\text{وزن الزيت المستخلص}}{\text{وزن المادة النباتية}} \times ١٠٠$$

اسئلة للمناقشـــــــــــة

1. اذكر اهم العوامل التي تؤثر على جودة الفصل والاستخلاص الكامل.
2. اكتب الصيغ الجزيئية لبعض الزيوت الشائعة.
3. اذكر الطرق الاخرى لاستخلاص الزيوت النباتية.

مكتبة عمار
قرطاسية - هدايا - استنساخ
طباعة بحوث

تجربة -4-

فصل البارافينات المستقيمة Separation of n-Paraffin

المركبات العضوية البارافينية تعرف بانها مواد تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين. هناك خاصية مهمة تحتويها هذه المركبات وهي الخاصية الايزومرية حيث ان لعدد معين من ذرات الكاربون والهيدروجين يوجد اكثر من تركيب فمثلا المركب C_5H_{12} ثلاث ايزومـــرات احدها المستقيم السلسلة و التراكيب الباقية مركبات متفرعة Branched ورغم التقارب في خواص الايزومرات الى ان هنالك اختلاف في بعض خواصها . وكلما زاد عدد ذرات الكاربون والهيدروجين في المركب العضوي كلما ازداد عدد الايزومرات للمركب. ونظرا للتقارب الكبير في خواص الايزومرات الفيزيائية والكيميائية فانه يصعب فصلهما عن بعض .

واعتمادا على الاختلاف في الترتيب الفراغي لهذه الايزومرات فقد اختيرت طريقة صناعية لفصل المركبات البارافينية المستقيمة عن المتفرعة وتستعمل هذه الطريقة مادة اليوريا ($H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$) لتكوين المعقدات الجزيئية Molecular Complexes . حظيت المعقدات الجزيئية ذات الاشكال البلورية والتي تتكون من اتحاد اليوريا او الثايويوريا من جهة والهيدروكاربونات من جهة اخرى بقدر من الاهتمام لفائدتها في مجال الكيمياء النفطية.

اليوريا $H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$ الثايويوريا $H_2N\text{-}CS\text{-}NH_2$

يتم الفصل بواسطة المعقدات الجزيئية استنادا الى الاختلاف في الشكل الجزيئي للمواد بالدرجة الاولى وعلى حجم ونوع الجزيئة بالدرجة الثانية.

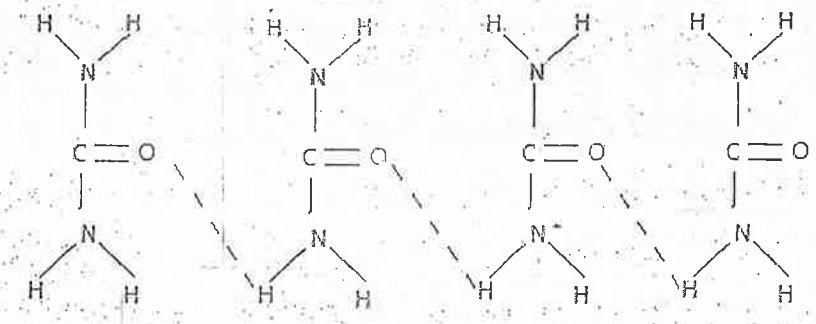
تتكون معقدات اليوريا نتيجة ارتباط جزيئات اليوريا ببعضها البعض عن طريق الاواصر الهيدروجينية hydrogen bonds حيث ترتبط ذرة الاوكسجين لجزيئة اليوريا بذرة هيدروجين من مجموعة امين لجزيئة يوريا ثانية وهكذا مكونة ما يشبه القناة ذات قطر محدد يبلغ 4.9 انكستروم. تستطيع جزيئات محددة الشكل من الدخول فيه فقط.

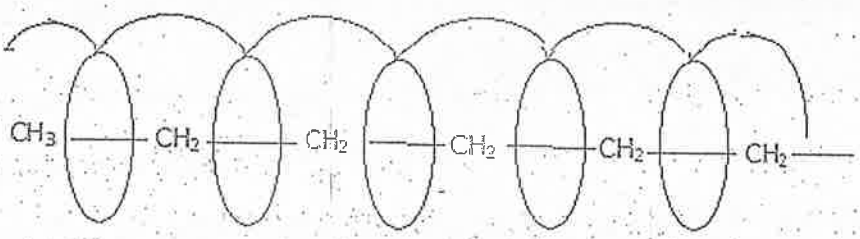
يتحدد حجم جزيئه الهايدروكاربون الداخلة في تركيب المعقد بحجم القناة المتكونة حيث تكون ابعاد المقطع العرضي لجزيئة الهايدروكاربون مساوية او اصغر من ابعاد المقطع العرضي للقناة المتكونة .

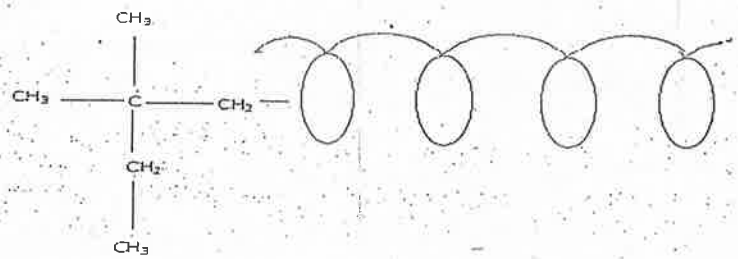
اما شكل معقدات الثايويوريا فلا يختلف عن معقدات اليوريا بشيء سوى ان حجم ذرة الكبريت أكبر مما يؤدي الى ان تكون القناة الحاصلة بين جزيئات الثايويوريا اكبر

حجما.يبلغ قطر قناة الثايويوريا 6.8 ~5.8 انكستروم. وهذا يؤدي الى فصل جزيئات هايدروكاربونية اكبر حجماوذات اوزان جزيئية اعلى من تلك التي تفصل باليوريا وبصورة عامة يمكن القول بان اليوريا تكون معقدات مع المواد العضوية ذات السلاسل الطويلة غير المتفرعة مثل البارفينات المستقيمة normal paraffin والتي يتراوح قطرها بين A° 4.2-3.8 بينما يمكن للثايويوريا أن تكون معقدات مع المركبات التي تحتوي على قدر معقول من السلاسل المتفرعة و حتى المجاميع الحلقية.

يختلف التركيب البلوري لليوريا في المعقد اختلافا كليا عن تركيب المادة النقية اذ تتكون الوحدة البنائية للمعقد من ست جزيئات من اليوريا مرتبطة بعضها بالبعض مكونة قناة بينما تكون بلورة اليوريا النقية ذات شكل رباعي السطوح tetragonal . ان عملية تحول التركيب البلوري من الشكل الرباعي الى الشكل السداسي تبدو وكأن جزيئه اليوريا تنمو بشكل حلزوني حول المادة الهايدروكاربونية.







ان عملية فصل مركبات البارافين مستقيم السلسلة عن المركبات المتفرعة يتم باستعمال اليوريا مع محفز لعملية الفصل وهو الميثانول مع التحريك لهذا الخليط الهايدروكاربوني الذي يحتوي على كل من البارافينات المستقيمة السلسلة والمتفرعة ويستمر التحريك لفترة زمنية تتداخل خلاله المركبات المستقيمة مع اليوريا التي تتشكل على هيئة انبوب تدخل خلاله المركبات المستقيمة وتبقى الايزومرات المتفرعة مع خليط الفصل وبعد ترشيح هذا الخليط حيث يحتوي الراشح على المركبات المتفرعة بينما يحتوي الراسب على المركبات المستقيمة المتداخلة مع اليوريا وبذلك نستطيع ان نحصل على المركبات المستقيمة من اذابة اليوريا في كمية من الماء الساخن حيث تذوب اليوريا وتنفصل المركبات البارافينية وباستخلاصها عدة مرات نستطيع ان نحدد كميتها.

الادوات والمواد اللازمة:

دورق مخروطي سعة 100ml , جهاز رج shaker, قمع بخنر
-قمع فصل –خليط هايدروكاربوني – ميثانول – ماء ساخن.

طريقة العمل: تقسم طريقة العمل الى خطوتين هما

1- الفصل Separation

أ- يمزج في دورق مخروطي 5gm من اليوريا مع 10ml من الميثانول ويرج الخليط جيدا لحين ذوبان القسم الاكبر من اليوريا ثم يضاف 10ml من الخليط الهايدروكاربوني .

ب- يرج المحلول لمدة 45 دقيقة في درجة 25°C باستعمال جهاز الرج (shaker).

ج- يترك المحلول بعد التحريك لمدة 10 دقائق ثم يجرى ترشيح الراسب (بلورات بيضاء) باستعمال قمع بخنر يتم غسله على ورقة الترشيح بواسطة 5ml من الميثانول.

2- التحلل Decomposition

أ- يسخن 50ml من الماء الى درجة 60-50°C ثم تضف اليوريا المفصولة على قمع بخنر والمتداخلة مع الهايدروكاربون المستقيم الى ان يتم ذوبان اليوريا بالماء.

ب- تنقل المواد الى قمع الفصل سعة 250ml وتستخلص جيدا المواد الهايدروكاربونية من المزيج المائي الذي يحتوي على اليوريا الذائبة .

ج - تعاد عملية الاستخلاص مرة ثانية اذا لم يتم فصل كل الهايدروكاربون.

الحسابات والنتائج:

1- احسب حجم البارافين المستقيم.

2- عين النسبة المئوية للهايدروكاربونات المستقيمة والمتفرعة في الخليط الهايدروكاربوني.

المناقشة:

ناقش التجربة من حيث الفصل والنتائج.

مكتبة عمان
طباعة - هدايا - استنساخ
طباعة بصورة

تجربة رقم -5-

تحضير معجون الاسنان Preparation of Tooth Paste

تستعمل الكثير من المساحيق ومعاجين الاسنان للتنظيف وكل منها عبارة عن خليط من عدة مكونات لكل منها فعل معين واحد انواعها هو خليط من ملح الطعام و بيكاربونات الصوديوم .

- يعتبر كلوريد الصوديوم (NaCl) من المواد المالئة التي يستفاد منها في تقوية الصابون وزيادة وزنه وهومادة حافظة تمنع نمو البكتريا وتعمل على قتلها وبذلك فهي تمنع التعفن وتسوس الاسنان .
- بيكاربونات الصوديوم ($NaHCO_3$) وهي مادة بانية تزيد منصلابة المادة المنظفة كما انها تساعد في عملية التنظيف فضلا عن كونها مادة قلوية تعادل الوسط الحامضي الذي يساعد على نمو البكتريا.
- الكلسرين $C_3H_5(OH)_3$ يدخل في معاجين الاسنان وصابون الحلاقة ومواد التجميل لتحويل المسحوق الى عجينة (المعجون) ولغرض تكثيف الرغوة وزيادة طراوتها .

ملاحظة:

احيانا تستعمل بدائل الصابون في معاجين الاسنان و بعض المستحضرات الطبية ومواد التجميل منها (املاح حامض السلفونيك الالكيلي) الذي يحضر من تفاعل زيت جوز الهند مع الهيدروجين اولا ,ثم تفاعل المادة الناتجة مع حامض الكبريتيك لتكوين كبريتات اللوريك الهيدروجينية (الحامضية) الذي بدوره يتفاعل مع الصودا وينتج بديل الصابون.

$$(C_{11}H_{23}COO)_3C_3H_5 + 6H_2 \longrightarrow 3C_{12}H_{25}OH + C_3H_5(OH)_3$$

Dodecanol

$$C_{12}H_{25}OH + H_2SO_3 \longrightarrow C_{12}H_{25}O\,SO_3H + H_2O$$

$$C_{12}H_{25}O\,SO_3H + NaOH \longrightarrow C_{12}H_{25}O\,SO_3\,Na + H_2O$$

طريقة العمل

1- توزن زجاجة ساعة وهي فارغة.
2- يوضع 0.5 gm من ملح الطعام في زجاجة الساعة.
3- تضاف 1.5 gm من بيكاربونات الصوديوم ويخلط المزيج جيدا.
4- يضاف الى المزيج 0.5 gm من الصابون المبروش لزيادة الفعل التنظيفي ولزيادة الرغوة.
5- لتحويل المسحوق الى معجون يضاف اليه 1 ml من الكليسيرول و 0.5ml من الماء ويخلط خلطا جيدا , للحصول على معجون كالكريم وهذا هو معجون الاسنان.
6- لاعطاء نكهة ورائحة مقبولة للمعجون تضاف بضعة قطرات من زيت النعناع او الفانيلا.
7- يترك حتى يجف ثم يوزن.

مكتبة شعار
قرطاسية - هدايا - استنساخ
طباعة بمبرش

تجربة -6-

تحضير خلات السليلوز الثلاثية و الثنائية

Preparation of Cellulose Tertiary and Secondary Acetates

ان ثنائي وثلاثي اسيتات (خلات) السليلوز عبارة عن مشتقات الاستر سليلوز, وهي الياف بوليمرية شبه مصنعة (semi synthetic fibers) تحضر باجراء عملية الاستلة (acetylation) على السليلوز الطبيعي لتحويله الى مشتقات الاستر المقابلة.

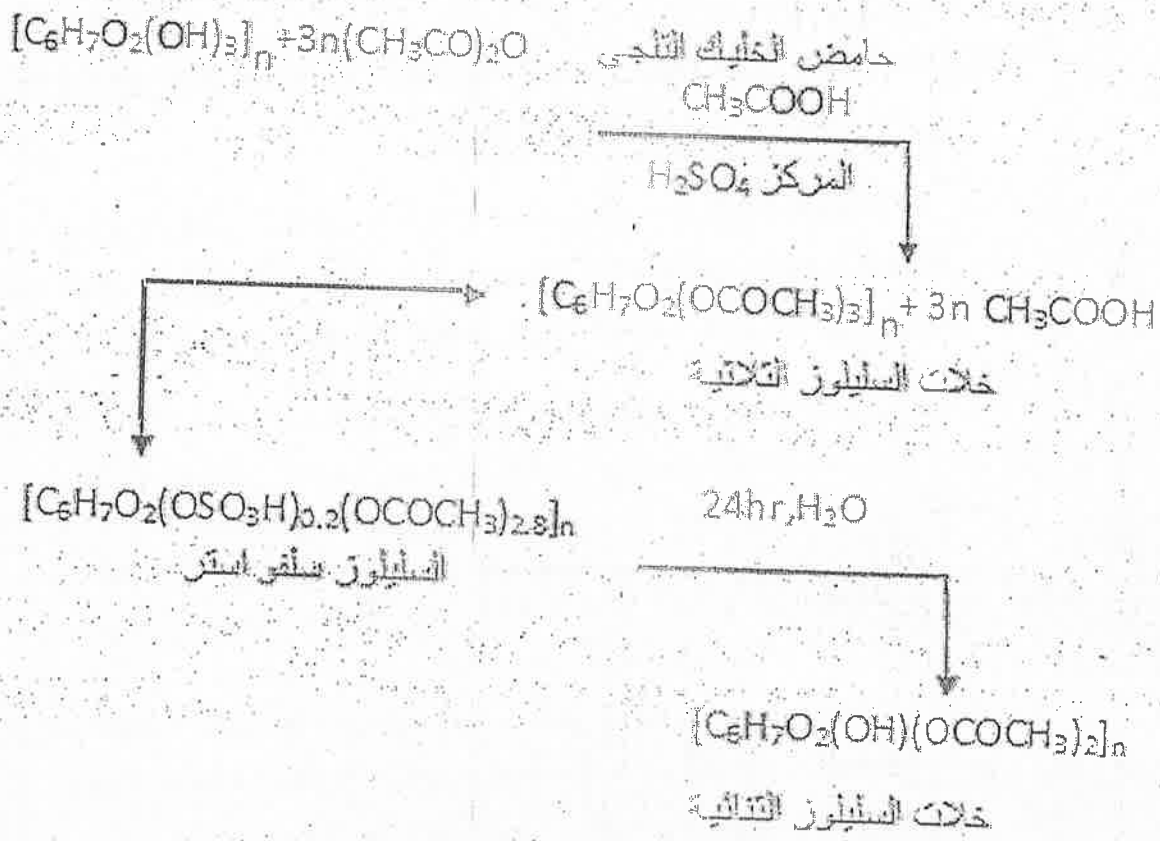
ا ن خلات السليلوز تستعمل صناعيا كألياف, وتقسم الألياف المستعملة في حياتنا إلى:-

1- الألياف الطبيعية: مصدرها طبيعي مثل القطن من النبات وهي ألياف سليلوزية, والصوف من الحيوان وهي ألياف بروتينية.
2- الألياف الصناعية: وهي الألياف التي لا توجد في الطبيعة بل تحضر من مواد أولية بسيطة (أوزان جزيئية واطئة) وبتفاعلات كيميائية تتحول إلى بوليمرات ذات وزن جزيئي عالي مثل النايلون الذي هو بولي اميدات.
3- الألياف الشبه مصنعة: وهي أصلا بوليمرات طبيعية مثل السليلوز حيث يحول إلى احد مشتقات السليلوز بعملية كيميائية هي الاستلة.

يحضر ثلاثي خلات السليلوز بادخال كميات متساوية تقريبا من انهدريد الخليك وحامض الخليك الثلجي مع كمية قليلة من السليلوز مع حامض الكبريتيك إلى إناء التفاعل, حيث تتم عملية الاستلة في درجة حرارة الغرفة تقريبا ويجب السيطرة على درجة الحرارة في حدود مناسبة لإكمال عملية الاستلة وتحويل السليلوز الى ثلاثي خلات السليلوز بحيث يكون محلول الغزل ذا لزوجة مناسبة. ينتهي التفاعل بتكوين خلات ابتدائية وهي خلات السليلوز الثلاثية. [يمكن تحويل ثلاثي خلات السليلوز إلى ثنائي خلات السليلوز بعملية التحلل المائي]. إن حقيقة فعل حامض الكبريتيك هي ليس كعامل مساعد فقط ولكنه يشترك في التفاعل بنسبة قليلة ليعطي (السليلوز سلفو استر) حيث تتحلل مجاميع السلفو الناتجة الى الهيدروكسيل في عملية التحلل المائي إلى الخلات الثنائية.

بعد المرحلة الأولى أعلاه وهي مرحلة الحصول على محلول الغزل بطريقة الإذابة يمر بالمرحلة الثانية وهي مرحلة الغزل من المحاليل بطريقة الغزل الجاف

وبعدها المرحلة الثالثة في الإنتاج وهي مراحل التكملة, تجري عمليات التكملة حسب نوع استعمال الإنتاج المطلوب حيث يتم الحصول على خيوط وألياف ثنائي وثلاثي اسيتات السليلوز.



الأدوات والمواد المطلوبة:

قدح سعة (150 مل) – محرك زجاجي- قمع بخنر- مادة سليلوزية (قطن أو ورق ترشيح)- انهدريد الخليك- حامض الخليك الثلجي- حامض الكبريتيك المركز.

طريقة العمل:

1- في قدح جاف يمزج (10ml) من انهدريد الخليك مع (10ml) من حامض الخليك الثلجي مع (5 قطرات) من حامض الكبريتيك المركز مع التحريك المستمر (هذا هو مزيج الاستلة).
2- يأخذ(0.3gm) من مادة السليلوز التي هي عبارة عن ورق ترشيح مقطع ناعم وتضاف إلى المحلول المحضر في الخطوة الأولى
3- يحضر حمام مائي مغلي ويوضع فيه القدح الحاوي على مزيج الاستلة ومادة السليلوزمع التحريك المستمر ولحين انتهاء التفاعل (5-15 دقيقة).

4- يضاف المزيج إلى قدح يحتوي على (40ml) من الماء تدريجيا قطرة فقطرة فتترسب خلات السيليلوز الثلاثية.

5- يتم الترشيح خلال قمع بخنر. تتبع طريقة الإبانة (Decantation).

6 - يغسل الراسب عدة مرات بالماء حتى تزول رائحة انهدريد الخليك.

يجفف الراسب الناتج ويعين وزنه.

ملاحظة:

يقصد بطريقة الإبانة (Decantation) في الترشيح هي إجراؤها بالشكل الآتي: اترك الراسب يستقر لفترة, ثم اسكب السائل أو المحلول بالميلان التدريجي للوعاء وبهدوء بدون بعثرة أو تعكير الراسب وبعد الانتهاء من سكب المحلول الرائق العلوي رشح الراسب المتبقي خلال قمع بخنر.

المناقشة:

1- حدد أي الخلات تم الحصول عليها الثنائية أم الثلاثية.

2- ناقش امكانية تحول الخلاتين الى الاخرى والطريقة التي تتم فيها.

3- ما سبب استخدام قمع بخنر بالترشيح.

تجربة -7-

تحضير راتنج الفينول فورمالديهايد
Preparation of Resin Phenol Formaldehyde

البوليمرات مركبات لها أوزان جزيئية كبيرة تتكون من وحدات بنائية متشابهة. الوحدة البنائية من هذه المركبات البوليمرية تعرف بالمونمر (monomer). يختلف الوزن الجزيئي وهو عدد الوحدات البنائية للمركبات البوليمرية باختلاف طريقة تحضير البوليمر وحسب ظروف التفاعل.

الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات البوليمرية من الممكن إيجادها بطرق مختلفة سواء أكانت فيزيائية أو كيميائية ومن هذه الطرق ما كانت بصرية, ضوئية, ميكانيكية أو كيميائية.. ....الخ

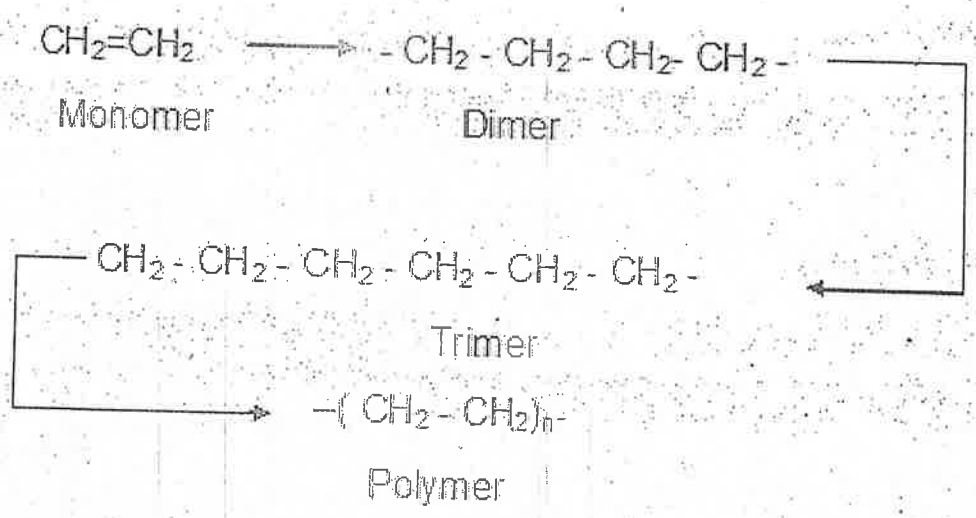
من الممكن تصنيف البوليمرات حسب طريقة تحضيرها واستعمالاتها إلى ما يلي:

1-البوليمرات المحضرة بطريقة الإضافة (Addition Polymers):-

تحضر هذه البوليمرات بواسطة إضافة جزيئة بنائية بصورة مستمرة إلى المركب المراد تحضيره, ولهذا يزداد الوزن الجزيئي باستمرار مع زيادة تركيز المونمر ليكون وزنا جزيئيا عاليا للبوليمر.

طريقة الاضافة من الممكن ان تفسر عن طريق تكوين الجذور الحرة (Free radicals). ومن المركبات المهمة التي تساعد على تكوين الجذور الحرة هي هيدرو بيرو كسيد (hydro peroxide) ومركبات الازو (Azo compounds) وبيروكسيد الهيدروجين(Hydrogen peroxide) في المحاليل المائية.

إن الاثلين هو ابسط المركبات التي من الممكن ان تزداد اوزانها الجزيئية بواسطة الجذور الحرة وتكوين البوليمر (Polyethylene).



من الممكن إن يحضر البولي اثلين في المختبر تحت الضغط الجوي الاعتيادي وباستعمال مادة مساعدة تساعد على تكوين الجذور الحرة وذلك في درجات حرارة عالية أو واطئة.

البوليمرات المستقيمة من الممكن تصنيفها من ضمن البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermoplastic polymers) ومن صفاتها:-

1- من الممكن إن تتحول إلى الخالة الرخوة بعد تصلبها باستعمال درجات حرارة عالية.
2- تكون البوليمرات ذائبة في المذيبات العضوية ولهذا تستعمل بكثرة في الصناعة.
3- لها خاصية عزل كهربائي عالية.
4-لها مقاومة عالية للصدمات (عدا البولي ستايرين) إي تكون مادة بوليمرية صلدة

من أمثلة البوليمرات المطاوعة للحرارة هو البولي اثلين, البولي ستايرين, بولي فينايل كلورايد, بولي فينايل الكحول وبولي اكريليت.

2- بوليمرات التكثيف (Condensation polymers):- عند تفاعل نوعين من المونمر يحتوي كل منهما على مجموعة أو مجاميع فعالة من الممكن إن تتفاعل هذه الوحدات البنائية مع بعضها لتكون البوليمرات ويصاحب هذا النوع من التفاعل عادة حذف مركبات ذات أوزان جزيئية صغيرة مثل الماء

والامونيا. وهذه تقع ضمن البوليمرات غير المطاوعة للحرارة (Thermosetting polymers) وتتصف بالصفات الآتية:-

1- لا تلين بالحرارة العالية بعد تصلبها.

2-بوليمرات غير ذائبة في المحاليل العضوية ولهذا لايمكن صنع إشكال مختلفة منها.

3- تحدث عادة في البوليمرات غير المطاوعة للحرارة ظاهرة التشابك العرضي (cross linking) عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية. هذا التشابك العرضي يمنع عملية الإذابة وكذلك عملية إعادة الصب أو إعادة استعمال المادة البوليمرية مرة أخرى.

تقسم البوليمرات غيرا لمطاوعة للحرارة إلى نوعين حسب الوزن الجزيئي للبوليمر

أ- مواد متعددة المجاميع الفعالة ذات وزن جزيئي واطئ وتسمى بالراتنج (The Resin) وهذه مواد بوليمرية قابلة للصهر لمرة واحدة إذ تكون بعد عملية التسخين مادة بوليمرية متشابكة عرضيا تمنع عملية الإذابة وكذلك تمنع عملية إعادة الصب لمرة ثانية لهذا فهي مركبات تدعىThermosetting , من أمثلة هذه البوليمرات هي بوليمرات الفينول فورمالديهايد, يوريا فورمالديهايد, وهذه المواد تستعمل في صناعة اللواصق والمساحيق والبلاستك.

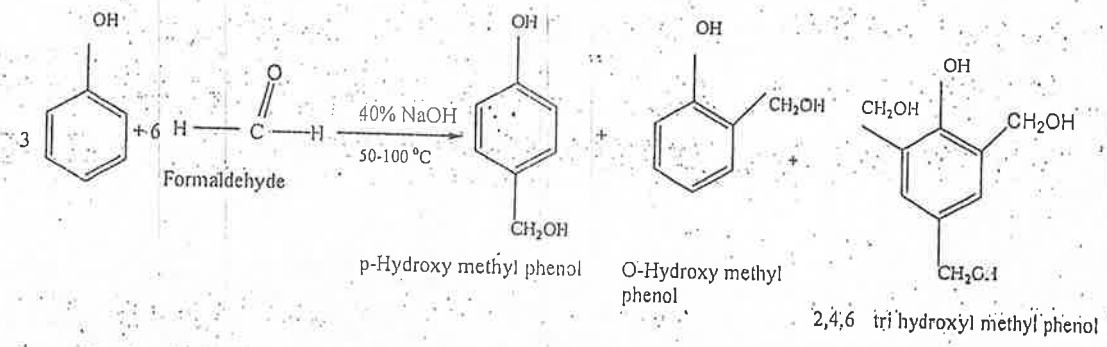
ب- بوليمرات مستقيمة تحتوي على مواقع فعالة: وهي بوليمرات تبدأ بالانصهار بارتفاع درجات الحرارة لمدة معينة ثم تتصلب بواسطة التشابك العرضي (Cross linking) وتتحول إلى مادة بوليمرية غير ذائبة ذات استعمالات مفيدة ومن امثلتها فلكنة المطاط بالكبريت. عند التكثيف في الوسط الحامضي أو القاعدي للفينول والفورمالديهايد نحصل على بوليمرات تعرف بالبكلايت (Bakelite) وفي سنة 1909 صنف العالم Backland التفاعل إلى ثلاث مراحل:

1- المرحلة الأولى (Bakelite A) يتفاعل الفينول والفورمالديهايد حيث يعطيان ناتجا كثيف القوام (semi-liquid) نصف سائل, ذا وزن جزيئي صغير نسبيا يذوب بالمذيبات العضوية.

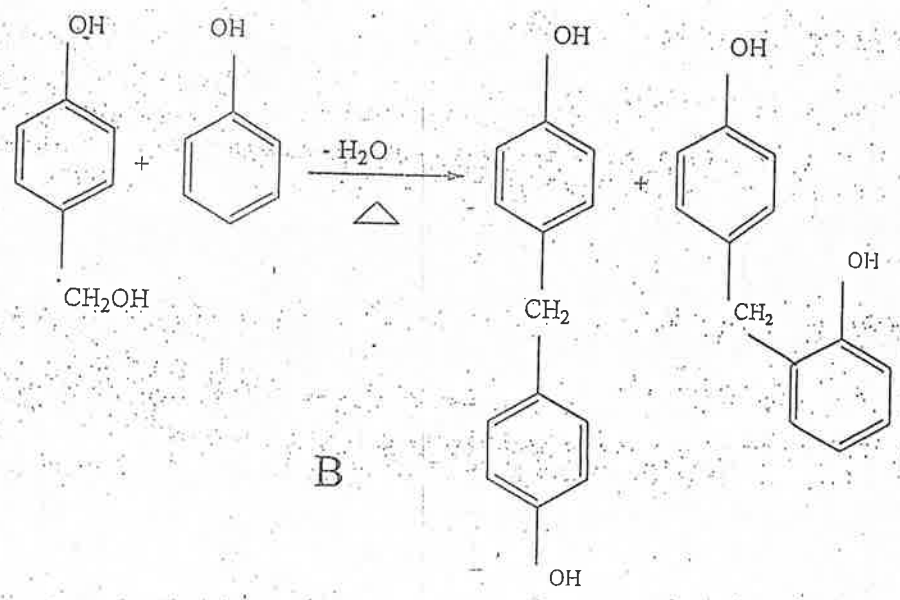
2- المرحلة الثانية (Bakelite B) حيث يتحول المركب الكثيف A إلى مركب وسطي (intermediate) يدعى بكلايت B حيث يكون غير ذائب في المذيبات

العضوية وذلك لحصول عملية التشابك العرضي داخل تركيبه وكذلك يميل إلى تكوين مركب صلد.

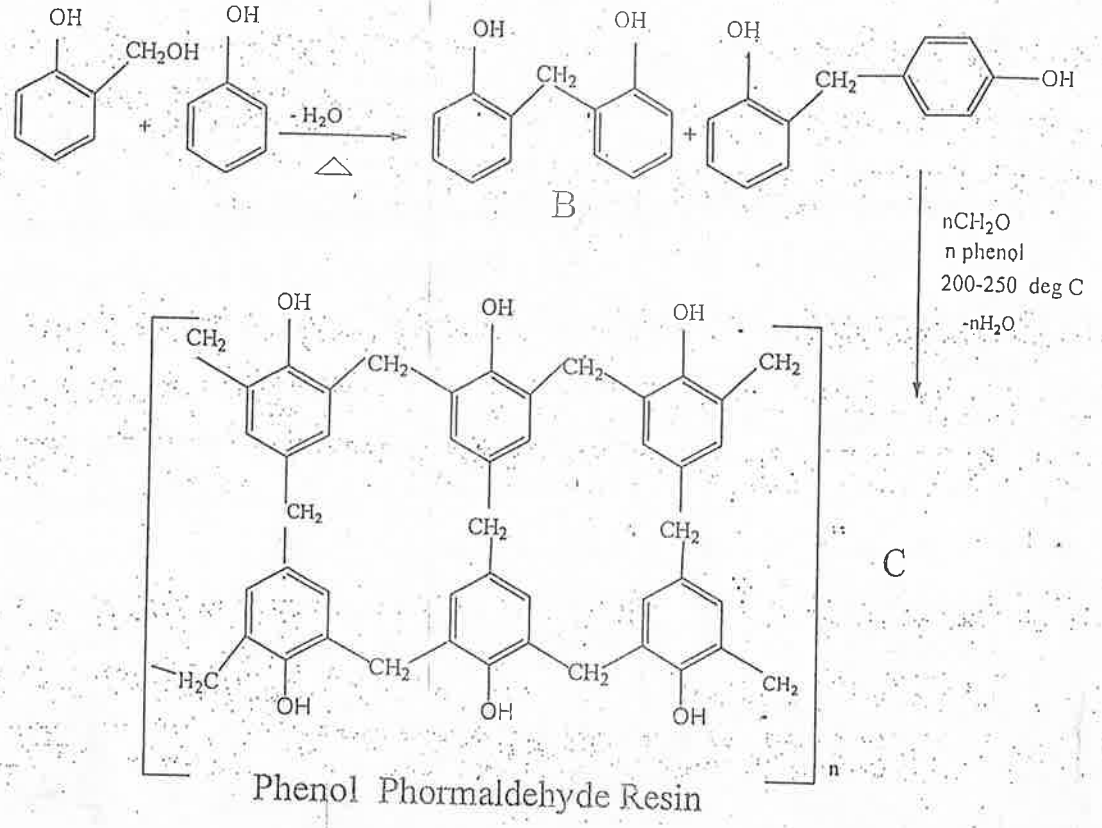
3- المرحلة الثالثة (Bakelite C) باستعمال الحرارة والضغط يتحول المركب B إلى C إي إلى مادة الرزين (Resins) وهي عبارة عن مادة بلاستيكية حيث تتفاعل جزيئة من الفورمالدهايد مع جزيئة من الفينول ليكون المركب اورثو باراهيدروكسي مثيل فينول وهذا يتفاعل مع جزيئة اخرى من الفينول مع فقدان جزيئة ماء. يتفاعل الناتج الاخير مرة اخرى مع جزيئة من الفورمالدهايد ويكون مركب غير ذائب نتيجة حدوث ظاهرة التشابك العرضي.



A



B



Phenol Phormaldehyde Resin

الادوات و المواد المطلوبة:

انبوبة زجاجية (بايركس), مسخن , فينول نقي- فورمالديهايد- هيدروكسيد الصوديوم.

طريقة العمل:

1-في انبوبة زجاجية من نوع بايركس تمزج 3 gm من الفينول مع 6ml من الفورمالديهايد و 1ml من هيدروكسيد الصوديوم 40% مزجا جيدا.

2-تسخن الانبوبة الزجاجية في داخل صندوق الغاز Hood بصورة منتظمة مع تحريك الانبوبة باستمرار إلى أن يصبح المحلول بقوام ثخين دلالة على الزيادة بالوزن الجزيئي للمادة.

3-يسجل الزمن اللازم لحين ظهور فقاعات بحجم كبير والتي تصعد الى سطح المادة.

4- يوقف التسخين عند تلك الدرجة من التبلمر وتسكب المادة على ورقة ترشيح وتوزن بدقة.

المناقشة:

1- ما الفرق بين بوليمرات التكثيف وبوليمرات الإضافة

2-ما الفرق بين كل من بكلايت A,B,C .

3ما الفرق بين الريسول والنوفولاك.

تجربة -8-

تحضير راتنج فثالك الكايد

Preparation of Phthalic Alkyd Resin

وهو نوع من أنواع البولي أسترات والذي يحتوي على جذور الكاربوكسيلات بصورة مستمرة (Carboxylate groups) في الهيكل العام للمونمر .عملية تكثف الكحولات المتعددة الهيدروكسيل مع الحوامض المتعددة الكاربوكسيل أو الانهدريدات متعددة الكاربونيل تعطينا متعدد الاسترات والذي يعرف براتنج الالكايد من خلال عملية الاسترة. وتستعمل عادة العوامل المساعدة التي تساعد على سرعة عملية الاسترة.

الحوامض الاروماتية والكحولات الاروماتية تعطي بولي استرات ذات درجات انصهار عالية مقارنة مع السوائل اللزجة في حالة استعمال مواد أولية اليفاتية.

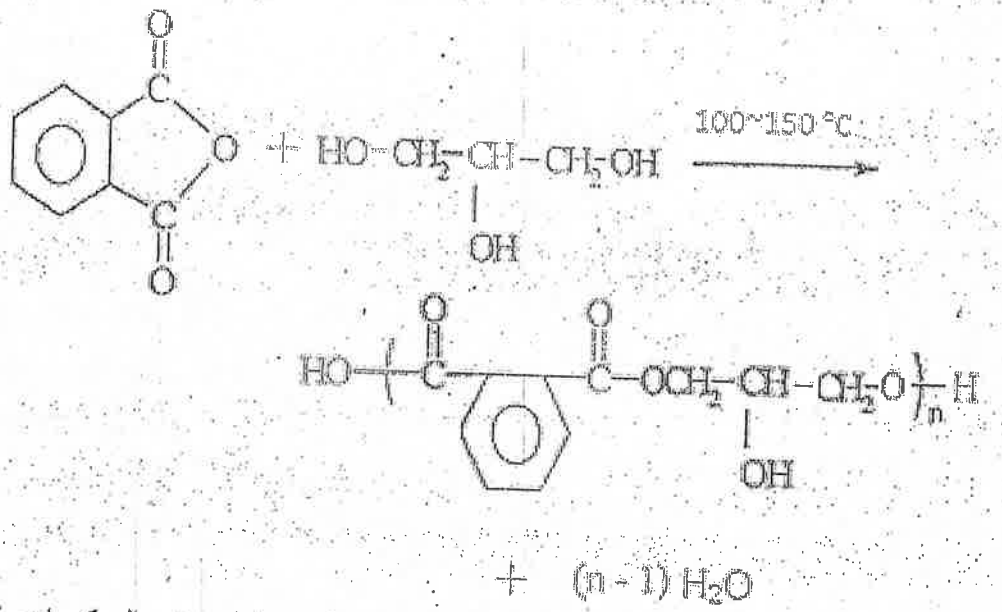
إن استعمال كميات متكافئة من المواد المتفاعلة يعطي راتنجا ذا وزن جزيئي عالي. والمجاميع الفعالة التي تكون أكثر من اثنين سواء كانت في الحامض أو الكحول تؤدي إلى تكوين التقاطع العرضي cross linked للبوليمر ذي الإبعاد الثلاثة وهو ما يحدث دائما في هذا النوع من البوليمرات .

إن عملية البلمرة التي تكون بوليمر ذا وزن جزيئي عالي تتطلب إن يكون هناك دائما إعداد متساوية من المجاميع الفعالة في جميع الأوقات.

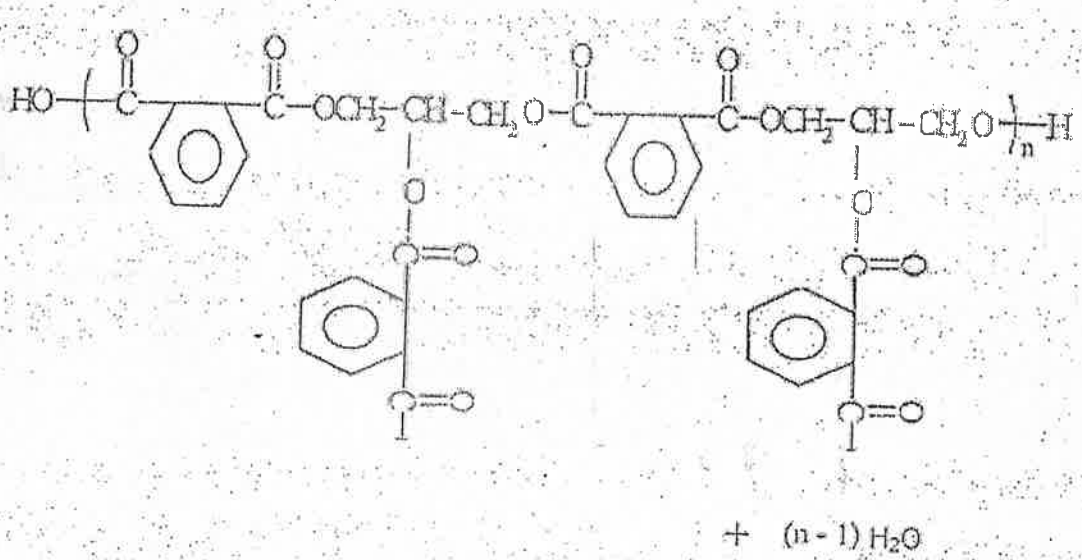
تدخل عادة في تفاعلات الاسترة نوع من العوامل المساعدة الداخلية إي لا تحتاج إلى عامل مساعد خارجي إلا انه في بعض الأحيان تضاف بعض العوامل المساعدة لزيادة سرعة الاسترة ومن هذه المـــواد هو حامض البارا- تلوين- سلفونـــيك (p-Toluene Sulphonic Acid)

المواد المستعملة هي الكليسيرول وانهدريد الفثالك أو حامض الفثالك وفي ظروف حرارية متوسطة بحدود 100-150°C تتفاعل مجاميع الكحول الأولية primary alcohol groups لتكوين الاستر وتبقى مجاميع الكحول الثانوية حرة.

المواد الناتجة في مثل هذه الظروف تكون خفيفة وقابلة للذوبان في عدد من المذيبات العضوية.



في درجات حرارة عالية ما بين 200-250°C وفي حالة استعمال كميات كبيرة من حامض الفثاليك او انهدريد الفثاليك فان مجاميع الكحول الثانوية تتفاعل لتكوين الاسترات ذات الإبعاد الثلاثة (المتشابك) ذو الوزن الجزيئي العالي.



يكون لهذا النوع من البوليمرات استقرار عالي ضد الحرارة والتأكسد وله عدة استعمالات في صناعة الاصباغ.

الادوات والمواد المستعملة

انبوبة بايركس, محرك زجاجي, مسخن ,ماسك, حامض الفثاليك او انهدريد الفثاليك, كليسيرول.

طريقة العمل:

1-توضع 2.5 gm من مسحوق انهدريد الفثاليك بعد سحقه جيدا مع 2ml من الكليسيرول في أنبوبة بايركس. ويمزج الخليط بواسطة المحرك الزجاجي بصورة جيدة.

2- يسخن الخليط مع التحريك المستمر لمدة 40 دقيقة وفي درجة حرارة مابين 100-150 ^{o}C سوف يتكون البوليمر المستقيم.

3-ترفع درجة الحرارة الى 200-250^{o}C ويستمر بالتسخين لحين تكتل مكونات المزيج. وحصول تبخر وفقدان جزيئات الماء ثم يبدأ الوزن الجزيئي بالزيادة إلى إن تصبح المادة كثيفة القوام دلالة على حصول التشابك وتكوين البوليمر.

4- تنقل المادة وهي ساخنة إلى ورق الترشيح وتترك لتبرد.

5- توزن المادة بعد جفافها.

المناقشة:

1- ماهي اهم العوامل والظروف التي تحدد انتاج متعدد الاستر

أ- المستقيم ب- ثلاثي الابعاد(المتشابك)

2- ما هي المجاميع الفعالة في المواد الاولية التي يتوجب وجودها لتحضير متعدد الاستر. وماهو التغيير في المواد الاولية لاعطاء بولي استرات مختلفة.

مكتبة مصار
قرطاسية . طباعة . استنساخ
طباعة بحوث

تجربة -9-

اللواصق Adhesives

اللصق او اللصوقية هي الحالة الناتجة عن ترابط سطحين مع بعضهما بواسطة قوى تتداخل بين السطحين والتي هي قوى التكافؤ او قوى الفعل المتبادل Interaction forces او كليهما.

اللاصق:

هو المادة التي تستطيع ان تحمل سطحين على الارتباط مع بعضهما لفترة من الزمن عندما توضع بين هذين السطحين مثل الاصماغ بانواعها والاسمنت.

ويمكن ان تقسم اللواصق حسب طريقة استعمالها الى قسمين هما :

أ- اللاصق الذي عند وضعه على سطح معين يكون على هيئة سائل يستطيع ان يبل ذلك السطح مما يسهل لصقه جيدا.

ب- اللاصق الذي يعطي قوة اللصق المطلوبة بعد ان يتبخر مذيبه او بعد ان يبرد منصهره او نتيجة حدوث تفاعلات التشابك العرضي الذي يجعله غير مطاوع للحرارة.

القوى اللاصقة Adhesion Forces

1- الاصرة الايونية Ionic Bond

من اقوى الروابط بين السطحين المتلاصقين وهو تجاذب ايوني بين الايونات الفلزية واللافلزية اي بين الشحنات الموجبة والسالبة.

2- الاصرة التساهمية Covalent Bond

وهي اصرة قوية وتحدث بمشاركة الالكترونات من السطحين.

3- الاصرة الفلزية (المعدنية) Metallic Bond

يعزى الترابط في الغالب الى الفعل المتبادل Interaction الذي يحصل بسبب اما تنافر الايونات الفلزية الموجبة او التجاذب الذي يعزى الى قوة السحابة الالكترونية.

4- الاصرة الهيدروجينية Hydrogen Bond

تعتبر من اهم القوى الموثرة في عمل اللاصق وخاصة للمسافات القريبة بين السطحين.

5- ترابط حامض لويس مع قاعدة لويس Lewis Acid Base Interaction
تنشأ هذه القوى نتيجة تكون الاوربيتال الجزيئي بين جزيئتين مما يجعل الالكترونات ذات طاقة اوطأ مما هي في حالة الجزيئة المنفصلة.

6- حث ثنائي القطب Dipole Induced Dipole
يحدث ذلك بين الجزيئات التي لاتمتلك عزم ثنائي القطب والجزيئات التي تمتلك ذلك العزم حيث ان المجال الكهربائي للثانية يسبب استقطابا للاولى.

7- قوى لندن Linden Forces
عند التقاء جزيئتين لاتمتلكان عزم ثنائي القطب في لحظة معينة تعمل القطبية الانية في احداهما على توليد قطبية محتثة في الاخرى مما يسبب ترابط الجزيئتين مع بعضهما.

8- قوى فاندرفالز

تحضير لاصق النشـــــــا Preparation of Starch Adhesive

يسمى لاصق النشا بلاصق المكتبات لكثرة استعماله في لصق الاوراق . اغلب المواد التي يحضر منها لاعضوية والمادة الاساسية في لاصق النشا هو الدكسترين (بوليمر لسكر احادي الكلوكوز فاقد لجزيئة ماء) وهو مركب ينتج من اول خطوة لتحلل النشا وهو مادة كاربوهيدراتية $(C_6H_{10}O_5)_n$

الادوات والمواد المستعملة:

قدح, مسخن, 6ml ماء مقطر, 4gm الدكسترين , 0.1 gm كبريتات النحاس, 0.6gm بوراكس.

طريقة العمل:

1- تمزج المواد جميعا في قدح سعة 100ml.
2- تسخن المواد لدرجة 105 °C والتسخين يكون مباشر مع التحريك والتسخين.
الى ان يتحول الى مادة لزجة ثخينة القوام وهذا يمثل اللاصق.
3- يترك المزيج الى ان يبرد.
4- الصق قطعتين من الورق بحيث يكون اللصق بطبقة رقيقة من اللاصق واتركها لتجف ثم افحص اللصوقية باليد.

المناقشة

1. ناقش لصوقية قطعتي الورق, ومانوع القوى المحتملة؟
2. مالغرض من استعمال البوراكس في تحضير اللاصق مع ذكر تركيبه الكيميائي.

تحضير لاصق البولي ستايرين Preparation of Polystyrene Adhesive

وهو من اكثر اللواصق المستخدمة و المعروفة باسم السيكوتين ويستعمل للصق الجلود والخشب وكذلك الاوراق ويحضر من مواد عضوية . البولي ستايرين يسمى بالفلين او العوادم وتعتبر المادة الاساسية في التحضير.

الادوات والمواد المستعملة:

قدح , حمام مائي,2 gm من الفلين – 4.5 ml من خلات الاثيل, 1.5 ml من رابع كلوريد الكاربون.

طريقة العمل:

1- ياخذ قدح نظيف وجاف ويوضع فيه 2 gm من الفلين ثم يضاف اليه 4.5ml من خلات الاثيل .
2- يضاف 1.5ml من رابع كلوريد الكاربون ويسخن المزيج في حمام مائي 70 °C مع التحريك المستمر الى ان تصبح لزوجة وكثافة السائل عاليتين . وهذا هو لاصق البولي ستايرين.
3- يترك المزيج الى ان يبرد.
4- الصق قطعتين من الجلد او الخشب بحيث يكون اللصق بطبقة رقيقة من اللاصق واتركها لتجف ثم افحص اللصوقية باليد.

المناقشة

1- ناقش لصوقية قطعتي الجلد او الخشب , ومانوع القوى المحتملة.
2- لماذا يستعمل حمام مائي عند التسخين.
3- قارن بين قوة لاصق النشا ولاصق البولي ستايرين.

تجربة رقم - 10 -

تحضير سماد كبريتات الامونيوم

الجزء النظري:-

تقسم الأسمدة الكيميائية إلى قسمين رئيسيين:

أ- الأسمدة غير العضوية.

ب-الأسمدة العضوية (الحيوانية والنباتية).

وتقسم الأسمدة غير العضوية إلى ثلاثة أقسام رئيسية وهي:

1- الأسمدة الأساسية: وهي أهم الأقسام والمؤثر الكبير في إنتاجية المحاصيل الزراعية وتشمل مركبات عناصر النتروجين (الأسمدة النتروجينية) والفسفور (الأسمدة الفوسفاتية) والبوتاسيوم (الأسمدة البوتاسية).

2- الأسمدة الثانوية: وهي المخصبات التي تضاف إلى الأرض بقصد إصلاحها وتحسين خواص التربة وهي مركبات عناصر الكالسيوم, الكبريت والمغنيسيوم.

3- الأسمدة المعاونة: وهي العناصر التي يعتبر وجودها بنسبة صغيرة في التربة الزراعية لازما للإنتاج الزراعي الأمثل وأهمها عناصر البورون, النحاس, المنغنيز, الحديد, الكوبلت, الزنك والمولبيديوم.

تصنع الأسمدة الأساسية بشكل أسمدة مركبة أو أسمدة معقدة تحتوي على عنصرين او ثلاث من العناصر الغذائية الأساسية حيث تنتج من خلط نسبة معينة من الأسمدة الأساسية الثلاث.

إن الأسمدة النتروجينية تعتمد في إنتاجها أساسا على الخامات النفطية والغازات الطبيعية وان احتواء التربة على عنصر النتروجين كسماد ضروري جدا حيث تعود أهميته إلى حاجة النبات إليه في مراحل نموه الأولى لتنشيط وتكوين السيقان والأوراق. ومن أهم المركبات التي تستعمل كسماد لترويد التربة بعنصر النتروجين هي اليوريا, نترات الامونيوم, كبريتات الامونيوم, نترات الصوديوم والكالسيوم ثم سماد فوسفات الامونيوم وهو سماد نتروجيني فوسفاتي مشترك. تعتبر اليوريا من أهم الأسمدة النتروجينية حيث تكون نسبة النتروجين حوالي 45% ونترات الامونيوم 33% وكبريتات الامونيوم 21%.

تحضر كبريتات الامونيوم صناعيا بطرق مختلفة من:

1ـــ المفاعلة المباشرة بين حامض الكبريتيك وهيدروكسيد الامونيوم.

2ـــ كبريتات الكالسيوم وكربونات الامونيوم.

3ـــ من غاز الفحم (الامونيا الناتجة منه).

إن الطريقة المتبعة في تحضير هذا السماد هي الطريقة الأولى وحسب المعادلة

$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$ طريقة جافة

$2NH_4OH + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$ طريقة رطبة

وتتم صناعيا بالطريقتين الطريقة الرطبة والطريقة الجافة تتم الأولى بإدخال الامونيا مع تيار من بخار الماء بنسبة (1:2) من أسفل المفاعل يسمى برج الإشباع وهو برج اسطواني مصنوع من الفولاذ مبطن بطبقة من الرصاص أو الطابوق المقاوم للأحماض, بينما يدخل حامض الكبريتيك (75-78)% من الطرف العلوي للمفاعل يمتزج الخليط. إن التفاعل باعث للحرارة يستفاد منه لينزع الماء الزائد الموجود مع حامض الكبريتيك والامونيا.

تعتبر عملية تبلور كبريتات الامونيوم الناتجة خطوة مهمة في هذه الصناعة وتعتمد على مجموعة من العوامل التي تؤثر على تكوين كبريتات الامونيوم ونموها إلى البلورات المناسبة والعوامل المؤثرة هي:

درجة فوق الاشباع وتركيز ايونات الهيدروجين pH وكفاءة المزج والتحريك ومقدار الشوائب الموجودة في حامض الكبريتيك.

يتناسب ظهور النويات في المحلول المشبع طرديا مع درجة فوق الإشباع إما نمو البلورات وحجمها فيعتمد بالدرجة الأساسية على نسبة الشوائب (ايونات الحديد والالمنيوم) الموجودة في الحامض المستعمل حيث تعيق هذه الشوائب عملية التبلور والسبب يعود إلى تحلل كبريتات الحديديك او الالمنيوم إلى الهيدروكسيد المقابل وهو راسب غروي يترسب على سطح البلورات الناعمة ويعيق نموها.

$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$

ويمكن التخلص من هذه الظاهرة باختزال ايونات الحديديك بواسطة ثايوكبريتات الصوديوم إلى ايونات الحديدوز التي لا تؤثر على نمو البلورات.

تفصل بلورات كبريتات الامونيوم بواسطة مرشحات خاصة وللحصول على بلورات أنقى تغسل بالماء أو الامونيا حيث يؤدي ذلك إلى تقليل مقدار حامض الكبريتيك الحر(غير المتفاعل) الموجود على سطح البلورة ثم تجفف بواسطة الهواء الساخن في أفران. تضاف الى كبريتات الامونيوم الناتجة مواد مانعة للتآكل مثل بولي اثلين كلايكول ثم تخزن وهي مادة تكون غشاء رقيق على سطوح البلورات وتمنع من تكتل بلورات كبريتات الامونيوم على بعضها إثناء الخزن.

إن لكبريتات الامونيوم تأثير حامضي في التربة لذلك تستعمل للأراضي القلوية وتفضل على نترات الامونيوم لكونها مادة غير متفجرة وعند إضافتها للتربة لا تخسرها التربة في مياه الري إي تثبت بالتربة بالتبادل الايوني.

تزداد أهمية كبريتات الامونيوم كسماد لأنه يزود التربة بعنصر الكبريت بالإضافة إلى عنصر النتروجين كسماد أساسي.

الجزء العملي:

1- تغسل الجفنة المستخدمة في التجربة تجفف ثم توزن.
2- يوضع (2مل) من هيدروكسيد الامونيوم في الجفنة.
3- يضاف وبكل حذر وعلى جدار الجفنة (1.5 مل) من حامض الكبريتيك المركز.

نلاحظ أزيز وفوران إثناء الإضافة ترج الجفنة بهدوء مع الحذر الشديد.

4- بعد الانتهاء من الإضافة يوضع المزيج في حمام مائي.
5- عند انتهاء التبخير وظهور بلورات كبريتات الامونيوم توضع الجفنة في فرن للتأكد من تمام الجفاف.
6- توزن الجفنة مع المادة ثم يستخرج وزن كبريتات الامونيوم الناتجة.

الحسابات:

استخراج النسبة المئوية لسماد كبريتات الامونيوم الناتجة.

كثافة هيدروكسيد الامونيوم = 0.91غم/سم^3

المادة الناتجة	المادة المتفاعلة
و.ج	و.ج X 2
	كث X ح
X	ح X 0.91

X = الوزن النظري

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} \times 100$$

السيطرة النوعية Quality Control

المقدمة:

تعتبر السيطرة على النوعية من الوسائل الحضارية الحديثة ذات الاهمية العالمية في تحديد نوعية المنتجات وتثبيت مواصفاتها اولا لغرض التاكد من صلاحية المنتوج مما يساعد في دراسته وتطويره نحو الافضل وثانيا لمنع التلاعب والغش الذي يقصد من وراءه الربح على حساب النوعية.

بناءا" على ماتقدم يتوضح لنا ان الاهتمام بالتقييس والسيطرة على النوعية يساهم مساهمة كبيرة في بناء الاقتصاد الوطني وحماية الثروة القومية وكذلك في تحسين الانتاج.

ونحن في الكيمياء الصناعية , نجد من الضروري والمناسب ان يطلع الطالب ويلم ببعض المعلومات عن هذا الموضوع من الناحية العملية ,مما يساعد في تهيئة كادر تعليمي يستطيع ان يوفر بعض المعلومات الى الطلبة مما يوسع قاعدة المراقبة الجماهيرية على الانتاج وكذلك في خلق المهارات التي من خلالها يمكن فحص المنتوجات المصنعة والتاكد من مدى تطابق نتائج الفحص مع المواصفات القياسية لتلك المنتوجات.

تعاريف متخصصة:

1-السيطرة على النوعية :مجموعة الفعاليات والفحوصات المنسقة التي من خلالها يمكن المحافظة على نوعية الانتاج وتحسينه على ضوء المواصفات المعتمدة .

2- المعايير القياسية: هي مجموعة المواصفات والشروط والادلة التي يعتمدها الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية .

3- الفحص : الاستدلال الدقيق على خاصية من الخواص باستعمال وسيلة القياس المعتمدة

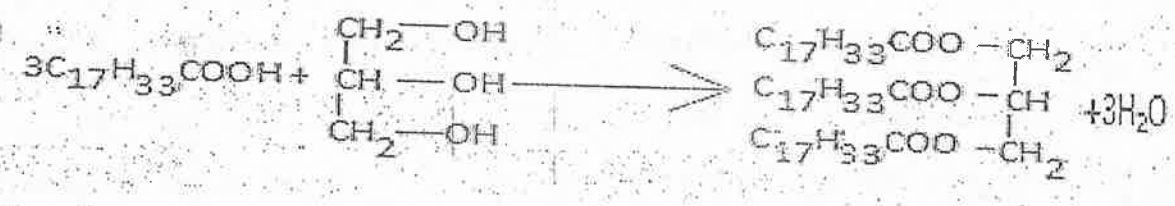
4- المواصفة القياسية : هي مجموعة البيانات التي تخص منتوجا معينا (نسب المكونات , المظهر العام ,التعبئة , نماذج الفحص, العلامة التجارية ,السعة او الحجم.....الخ) والتي تكون معتمدة محليا او دوليا برقم خاص بها هو رقم المواصفة.

تجربة رقم- 11 -

ايجاد نسبة الحوامض الشحمية الحرة في الزيوت

الجانب النظري

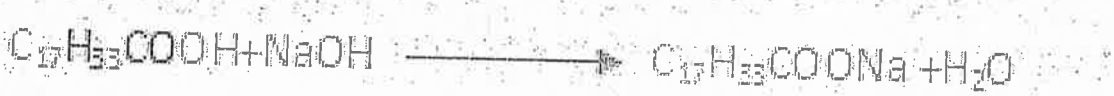
تستخدم الزيوت النباتية كمادة اساسية في الاغذية وفي بعض الصناعات الكيمياوية مثل صناعة الصابون وصناعة الاصباغ . والزيوت عبارة عن استرات تحضرمن تفاعل حوامض كاربوكسيلية عالية الاوزان الجزيئية مع كحولات متعددة الجذور الهيدروكسيلية ويمثل التفاعل العام لهذا التحضير بالمعادلة التالية



ان من اهم العوامل التي يجب تحديدها في الزيوت هي نسبة الحوامض الشحمية الطليقة او غير المتفاعلة والتي يجب ان لاتتعدى (0.14 -0.1) بالمئة محسوبة بالاعتماد على حامض الاوليك في الزيوت المصفاة وفي الدهون الصلبة يجب ان لاتزيد هذه النسبة فيها عن 0.18% وان هذه النسب هي المعتمدة وفق المواصفات العالمية.

ياتي استعمال حامض الاوليك كمعيار قياسي لايجاد نسبة الحوامض الشحمية الطليقة في الزيوت لانه متوفرفي اغلب انواع الزيوت وان وزنه المكافيء مقارب كمعدل للاوزان المكافئة للحوامض الشحمية الاخرى.

تصفى الزيوت كيمياويا باضافة كمية من محلول الصودا الكاوية تكفي لمعادلة الحوامض الشحمية الطليقة التي تحتويها وتحولها الى مادة صابونية . بعد اضافة الصودا الكاوية تترسب المادة الصابونية والمواد غير الدهنية التي تعلق فيها في قعر الوعاء تاركة الزيت خاليا من الحوامض الشحمية وافتح لونا



الغرض من التجربة:

ايجاد النسبة المئوية لمجموع الحوامض الطليقة محسوبة على اساس حامض الاوليك

المواد المستعملة:

زيت نباتي من انتاج الشركة العامة للزيوت النباتية,محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم 0.0355M , دليل الفينولفثالين (محلول كحولي 0.1%) ,كحول اثيلي.

طريقة العمل:

1- يسخن الدهن لاذابته (اذا كان من الدهون الصلبة) ثم ياخذ منه 5 ml .
2- يضاف 5ml من الكحول الاثيلي ويسخن قليلا لاذابة الحوامض الشحمية الطليقة.
3- تضاف 2 قطرة من دليل الفينولفثالين .
4- يسحح المحلول مع هيدروكسيد الصوديوم لحين ظهور اللون الوردي.

الحسابات

نحسب النسبة المئوية للحامض الشحمي الطليق باستخدام العلاقة التالية:

$$\text{النسبة المئوية للحامض الشحمي الطليق} = \frac{\text{الوزن المكافيء لحامض الاوليك} \times م \times ح \times 100}{و \times 1000}$$

$$\text{النسبة المئوية للحامض الشحمي الطليق} = \frac{282 \times م \times ح \times 100}{و \times 1000}$$

حيث ان (و) يعني وزن الدهون او الزيت و (م) مولارية هيدروكسيدالصوديوم و ان (ح) هو حجم هيدروكسيد الصوديوم المستعمل لمعادلة الحامض الطليق.

المناقشة:

1. ماهي الزيوت وكيف تحضر , وضح بمعادلة.
2. كيف تصفى الزيوت كيميائيا وضح مع ذكر المعادلة.
3. عند تصفية الزيوت تصبح افتح لونا , اذكر السبب.

تجربة رقم - 12 -

تعيين كمية الحوامض الشحمية في الصابون

الصابون عبارة عن ملح الحامض الشحمي يحضر من تفاعل الزيت او الحوامض الشحمية مع هيدروكسيدات الصوديوم اوالبوتاسيوم. ومن الحوامض الشحمية في تركيب الصابون حامض الستياريك ,البالمتيك,والاوليك.

ان نوعية الصابون الناتج تحدد بكمية ونوعية الحوامض الشحمية المستعملة في عملية الصوبنة. ونلاحظ من الجدول التالي ان نسبة الحوامض الشحمية في تركيب خام الصابون هي اعلى من بقية المكونات.

تركيب خام الصابون

المادة	%
حوامض شحمية	48.5
كليسرين	4.0
هيدروكسيد البوتاسيوم او الصوديوم	3.2
مواد زلالية وغير دهنية	5.9
مواد ملونة	2.4
رطوبة	36.0

ان لكل خام من هذا النوع خواصه واثره في الصابون الناتج,ويكون لون الصابون المنتج قاتما ويشتد مع الخزن اذ لم يكن مصنوعا من حوامض شحمية مقطرة.

ان شحم البقر وكذلك الشحوم المستخرجة من لحوم الغنم والحيوانات الاخرى هي خامات شحمية تستخدم في انتاج صابون الغسيل , وتستخلص المادة الشحمية بالبخار فيطفو الشحم والمواد الدهنية فوق الماء في الاستخلاص فتجمع.

تتحلل المواد الدهنية والشحمية الى الحوامض الشحمية بواسطة الماء . ان الشحم والدهون الشحمية هي مصادر لحامض الستياريك في الصناعة ومن تعيين نسبة الحوامض الشحمية في الصابون تتحدد القيمة الصابونية للصابون الناتج ونوعيته.

الادوات والمواد المستعملة:

قدح حجم 100 ml , حمام مائي , مبزوش الصابون, دليل الفينولفثالين (محلول 1 gm في 100 ml من الكحول الاثيلي) ,حامض الكبريتيك المخفف ,الشمع.

طريقة العمل

يؤخذ 2.5 gm من الصابون ويذاب في 30 ml من الماء الساخن في قدح ويكمل الذوبان بالتسخين , تضاف 2 قطرة من دليل الفينولفثالين ثم يضاف 3 ml من حامض الكبريتيك المخفف لمعادلة المحلول وتحرير الحامض الشحمي.

$$2RCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow 2RCOOH + Na_2SO_4$$

يوضع القدح داخل حمام مائي ساخن ويضاف له 2.5 gm من الشمع ويحرك المحلول بهدوء الى ان يذوب الشمع وتتكون طبقتان , طبقة الحامض الشحمي الممتزج مع الشمع الى الاعلى والطبقة الثانية طبقة المحلول المائي الى الاسفل. يرفع القدح من الحمام المائي ويبرد و يوضع القدح في الثلاجة حيث تتصلب طبقة الحامض الشحمي مع الشمع ويرشح حيث يعزل عن الماء.

الحسابات:

$$\text{النسبة المئوية للحوامض الشحمية} = \frac{\text{وزن الطبقة الناتجة - وزن الشمع}}{\text{وزن نموذج الصابون}} \times 100$$

$$= \frac{\text{وزن الحامض الشحمي}}{\text{وزن نموذج الصابون}} \times 100$$

المناقشة

1- ما مصدر الحوامض الشحمية في تركيب الصابون , وكيف يمكن تحريرها من الصابون لايجاد نسبتها؟

2- اعطي ثلاث امثلة للحوامض الشحمية في تركيب الصابون مع كتابة تراكيبها الكيميائية؟

تجربة رقم -13 -

تعيين نسبة الكلوريدات في الصابون

يجب ان تحدد هذه النسبة الى اقل كمية ممكنة . حيث تحسب هذه الكمية بعد ان يرسب الصابون الذائب في الماء على هيئة صابون مغنيسيومي ويرشح ثم يسحح الراشح مقابل محلول نترات الفضة ذي التركيز العياري المعلوم.

المواد والاجهزة المستعملة

محلول نترات المغنيسيوم 20% - محلول كرومات البوتاسيوم 10% - محلول نترات الفضة ذو التركيز- 0.171 N - دليل الفينولفثالين - حامض النتريك المخفف - صابون.

قدح حجم 100 ml - دورق حجم 100 ml - جهاز ترشيح – سحاحة - ميزان حساس

طريقة العمل:-

1- زن 2.5 gm من الصابون في دورق زجاجي.
2- اضف 30 ml من الماءالمقطر الساخن وسخن في الحمام المائي الى حد الذوبان التام للصابون.
3- اضف 12.5 ml من محلول نترات المغنيسيوم الى محلول الصابون.
4- رشح المحلول واغسل الراسب بالماء المقطر الساخن.
5- اضف 2 قطرة من دليل الفينولفثالين الى الراشح.
6- اضف 1- 2 قطرة من حامض النتريك المخفف الى الراشح والى حد التعادل.
7- اضف 0.5 ml من دليل كرومات البوتاسيوم الى الراشح.
8- سحح المحلول مقابل نترات الفضة لحين ظهور الراسب البني المحمر.

الحسابات:-

$$\text{النسبة المئوية لايون الكلوريد في الصابون} = \frac{\text{الوزن المكافيء لملح NaCl} \times ح \times ع \times 100}{و \times 1000}$$

$$= \frac{58.5 \times ح \times ع \times 100}{و \times 1000}$$

$$= \frac{5.85 \times ح \times ع}{و}$$

حيث ان (ح) حجم محلول نترات الفضة, (ع) عيارية محلول نترات الفضة , (و) وزن نموذج الصابون

المناقشة

1- اكتب معادلة تحول الصابون الذائب الى الصابون غير الذائب بالماء.
2- اكتب معادلات عملية التسحيح.
3- وضح الغرض من استعمال دليل الفينولفثالين ودليل كرومات البوتاسيوم.

تجربة رقم -14-

الكشف عن نسبة الصودا الكاوية الحرة في الصابون

الصابون عبارة عن ناتج ملحي من تفاعل الحامض الشحمي مع هيدروكسيد فلزي وذلك حسب المعادلة التالية:

$$C_{17}H_{33}COOH + NaOH \longrightarrow C_{17}H_{33}COONa + H_2O$$

وان التفاعل بين الهيدروكسيد والحامض الشحمي يحدث في محيط قاعدي وان نسبة القلوي الحر في الصابون يجب ان تتحدد بنسب صغيرة جدا في جميع انواع الصابون وذلك لاثرها في الجلد وكذلك لاثرها في الانسجة. اذا ماتعدت حدودا معينة في صابون الغسيل.

الادوات والمواد المستعملة:

دورق زجاجي سعة 100 ml, ميزان, سحاحة. كحول اثيلي ,محلول حامض الهيدروكلوريك 0.1 N ; دليل الفينولفثالين (محلول 1 gm في 100 ml من الكحول الاثيلي).

طريقة العمل

1- توزن عينة من الصابون مقدارها 2.5 gm في دورق زجاجي.
2- يضاف 20ml من المذيب (مزيج كحول اثيلي و ماء 10%) .
3- يسخن المزيج الى حد الاذابة التامة في حمام مائي.
4- تضاف قطرتان من دليل الفينولفثالين
5- يسحح المحلول مع محلول حامض الهيدروكلوريك الى ان يختفي الوردي للدليل.

الحسابات :-

$$\text{النسبة المئوية للقلوي الحر} = \frac{\text{الوزن المكافيء للقاعدة} \times \text{ح} \times \text{ع} \times 100}{\text{و} \times 1000}$$

حيث ان ح = حجم حامض الهيدروكلوريك, ع= عيارية حامض الهيدروكلوريك, و= وزن العينة بالغرامات.

المناقشة:

1- علل: اذابة الصابون في مذيب (مزيج من الكحول الاثيلي والماء 10 % .

2- مامصدر الصودا الكاوية الحرة في تركيب الصابون المستعمل وما تاثير زيادة نسبتها عند الاستعمال.

تجربة رقم -15-

ايجاد نسبة المواد العضوية الغير المتفاعلة في المنظفات

المنظف عبارة عن مزيج من المركبات اهمها المركب ذو الفاعلية السطحية surfactant الذي يزيل الشد السطحي للماء اوالمحلول الذي يضاف اليه. يتكون المنظف ذو الفاعلية السطحية من نهايتين مختلفتين:

أ- نهاية كارهة للماء Hydrophobic

ب- نهاية محبة للماء Hydrophilic

اهم المركبات المستعملة في صناعة المنظفات سلفونات الالكيل بنزين Alkyl Benzene Sulphonate التي تنتهي بمجموعة السلفنة $(OSO_3)^-$.

عملية تحضير المركب ذي الفاعلية السطحية تتضمن سلفنة الهايدروكاربونات من سلسلة الكيروسين($CH_3(CH_2)_{10}CH_3$) وبعد ذلك تتفاعل هذه السلسلة مع الكلور ومن ثم تربط به جزيئا من البنزين بتفاعل فريدل كرافتس Fridel - Crafts

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2Cl + HCl$$

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3(CH_2)_{10}CH_2-C_6H_5 + HCl$$

ثم يتفاعل الناتج من الكلورة مع ثالث اوكسيد الكبريت او مع حامض الكبريتيك الزيتي Oleum . ان عملية السلفنة يجب ان تكون احادية, كما يجب ان يحال دون حدوث سلفنة ثانية. تستمر عملية السلفنة الى ان تصل نسبتها في الناتج مابين 96-98% .

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-C_6H_5 + SO_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2-C_6H_5-SO_3H$$

يعادل المزيج بعد ذلك بالصودا الكاوية ويتحول الى سلفونات الصوديوم الكيل بنزين

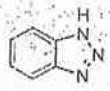
$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-C_6H_5-SO_3H + NaOH \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2-C_6H_5-SO_3Na$$

وتحول السلفونات الى عجينة باضافة كمية من الماء , وتحتوي هذه العجينة على نسبة 48% من المادة الفعالة. ثم تجرى عليها عملية قصر. ويتراوح الرقم الهيدروجيني pH

من 9 ~ 7. وبصورة عامة تحتوي المنظفات 25~35% من المركب ذي الفاعلية السطحية.

تضاف بعض المواد الى مسحوق التنظيف والتي يكون لكل منها فعل في عملية التنظيف منها المواد البانية Builders مثل بولي فوسفات الصوديوم الثلاثية (STP) $Na_5P_3O_{10}$ ومادة بولي فوسفات الصوديوم الرباعية(TSPP) $Na_4P_2O_7$ وغيرهما. المواد البانية تزيد من الفعل التنظيفي وتستخدم لتنظيف المنسوجات القطنية كونها تزيل الاوساخ غير العضوية وتزيل العسرة اي انها تعزل ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم وتمنع من تفاعلها مع المادة ذات الفاعلية السطحية وتمنع من اعادة ترسب الاوساخ والاتربة فوق النسيج . وكذلك فان كل جزيئة من بولي فوسفات الصوديوم الثلاثية لها القابلية على سحب ستة جزيئات من الماء الموجود في العجينة اي انها تجفف المسحوق.

وهنالك مواد تضاف الى المزيج مثل سليكات الصوديوم $Na_2O.xSiO_2.nH_2O$ وهي مادة مانعة للتاكل و كبريتات الصوديوم المائية $Na_2SO_4.10H_2O$ فائدتها تخفف من تركيز المادة ذات الفاعلية السطحية وكذلك حشوة في المزيج, كاربوكسي مثيل سليلوز CMC مادة تمنع اعادة ترسب الاوساخ المفصولة بالنسيج القطني وتضاف بنسبة 1-2%.

يضاف البنزوترايوزول $C_6H_4N_3H$  Benzotriazol الذي بالاضافة الى كونه مادة مانعة للتاكل فانه يعطي بريق للاواني المعدنية.

كما تضاف صبغة الفلورسين بنسبة 0.2% ~ 0.1 لغرض اعطاء لمعان للانسجة والاسطح. هناك مواد تضاف لغرض قصر العجينة فيكون القصر اما بالكلور فنستخدم مادة هايبوكلوريت الصوديوم NaOCl التي تحرر الكلور بنسبة 10% او مادة بربورات الصوديوم $NaBO_3.H_2O$ التي تحرر الاوكسجين. واخيرا تضاف مواد عطرية لغرض اعطاء رائحة زكية للمنظف.

طريقة العمل:

1- ياخذ قدح ونضع فيه 2.5gm من مسحوق الغسيل .
2- يضاف 25ml من الماء المقطرمع التحريك المستمر.
3- يضاف 2.5ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% لمعادلة اي مركبات حامضية ويحولها الى مادة ذات فاعلية سطحية.
4- يضاف 15ml من البترولیوم ایثر ونضیف 25ml من الایثانول.

5- يوضع الخليط في قمع الفصل حيث ينفصل الى طبقتين السفلى وهي الاكثر كثافة والتي تمثل الكحول الاثيلي مع المادة العضوية المتفاعلة والطبقة العليا الاقل كثافة الحاوية على البترواليوم ايثر مع المواد العضوية الغير متفاعلة .

6- تهمل الطبقة السفلى وتاخذ الطبقة العليا وتوضع في قدح جاف وموزون ثم يبخر البترواليوم ايثر بواسطة حمام مائي الى حد الجفاف حيث تبقى المواد العضوية غير المتفاعلة.

الحسابات

$$\text{النسبة المئوية المواد الغير المتفاعلة} = \frac{\text{وزن المواد العضوية غير المتفاعلة}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

المناقشـــة

1- لماذا يتم تبخير البترواليوم ايثر على حمام مائي؟

2- ماهي النسبة المئوية للسلفنة الجيدة؟

3- ماهو الكيروسين.

تجربة -16-

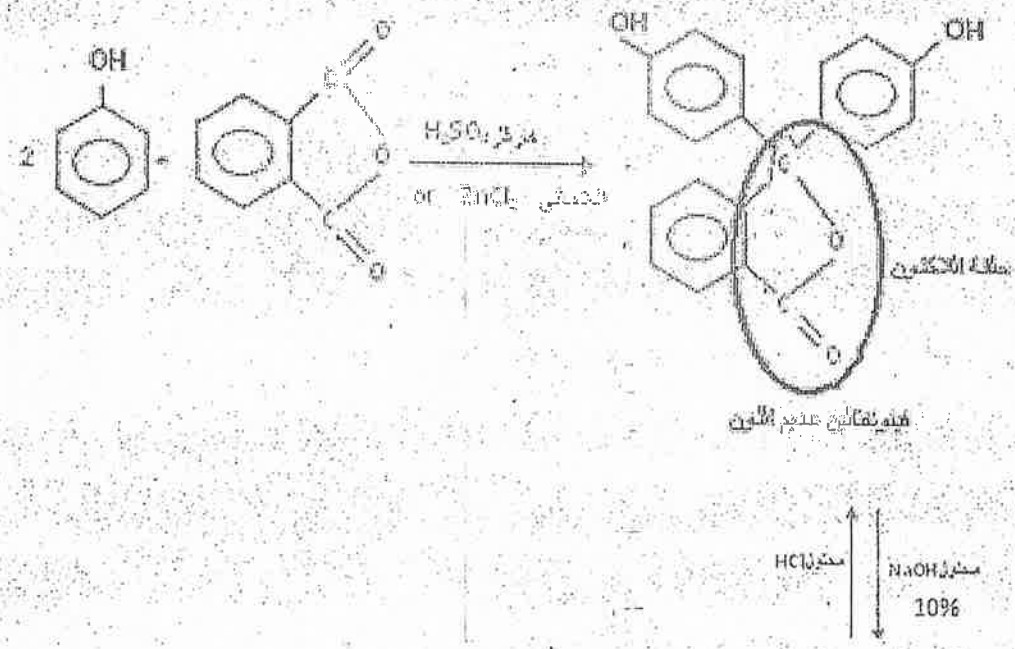
تحضير دليل الفينولفثالين

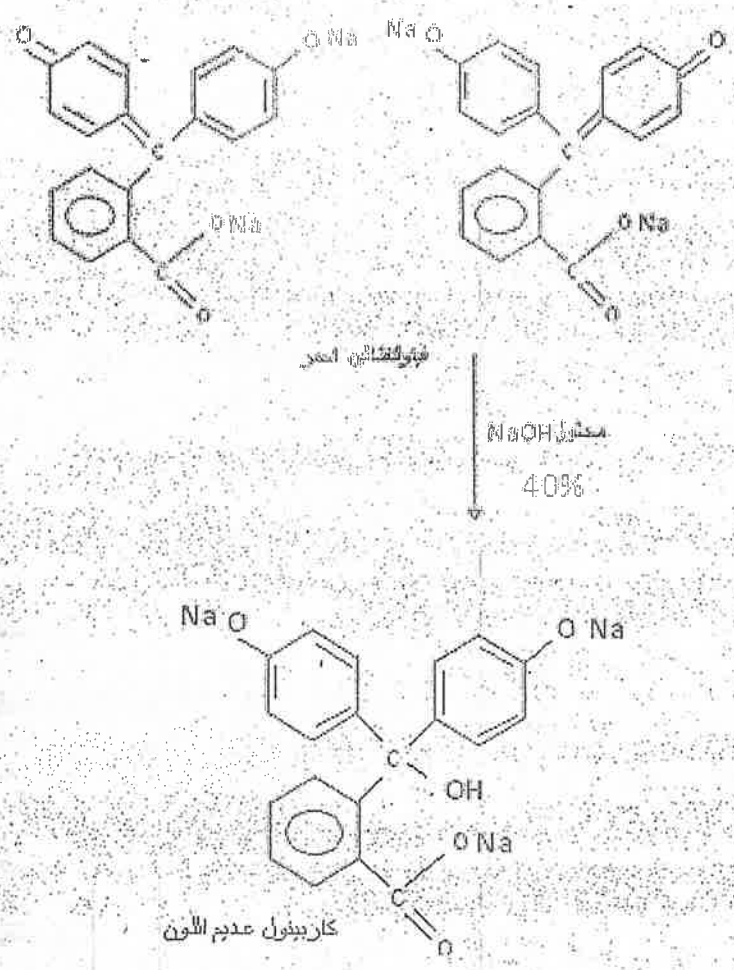
Preparation of Phenolphthalin Indicator

الفينولفثالين مركب عضوي يستعمل كدليل او كاشف كيميائي للكشف عن المحاليل الحامضية والقاعدية, حيث يعطي لون احمر في الوسط القاعدي المخفف (pH 8.3-10) وعديم اللون في الوسط القاعدي المركز والوسط الحامضي.

يتفاعل الفينول تفاعل تكثيف مع حامض الفثاليك اللامائي انهدريد الفثاليك Phthalic anhydride بوجودحامض الكبريتيك المركزاو كلوريد الخارصين اللامائي لينتج الفينولفثالين العديم اللون كناتج لرئيسي, عند اضافة القاعدة المخففة الى محلول كحولي للفينولفثالين يظهر لون احمر واضح. القاعدة تفتح حلقة اللاكتون Lacton Ring في الفينولفثالين ويكون ملح على احدى المجاميع الفينولية . ظهوراللون قد يعزى الى الرزونانس المتكون على شكل تركيب الكوينونويدعلى كل من جهتي الجزيئة والذي يكون شحنة سالبة على كل من ذرات الاوكسجين في كلا التركيبين, وبزيادة تركيز القاعدة القلوية يختفي اللون الاحمر وهذا يعود الى تكون الكاربينول على شكل تركيب ملحي ويختفي الرزونانس.

المعادلات الكيميائية:





المواد والادوات المستعملة

فينول, انهدريد الفثاليك , حامض الكبريتيك المركز, هيدروكسيد الصوديوم, حامض HCl

انبوبة بايركس , جهاز ترشيح, مسخن.

طريقة العمل

1- ضع 2gm من الفينول مع 1.5 gm من انهدريد الفثاليك في انبوبة البايركس.
2- اضف 0.7ml (5 قطرات) من حامض الكبريتيك المركز.
3- سخن لمدة 10-15 دقيقة لحين الحصول على محلول رائق.
4- يسكب المحلول في قدح يحتوي على 40ml من الماء يلاحظ ترسب مسحوق صلب هو الفينولفثالين

5- يرشح الناتج بعد التبريد بجهاز الترشيح ويغسل الراسب بالماء ثم يجفف ويوزن ثم تحسب النسبة المئوية.

الكشوفـــــــات

1- يؤخذ 2ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% ويضاف له كمية قليلة جدا من راسب الفينولفثالين لاحظ تغير اللون.

2- يؤخذ 1ml من محلول خطوة رقم (1) ويضاف له1mlمن هيدروكسيد الصوديومالمركز40% و لاحظ تغير اللون.

3- يؤخذ 1ml من محلول خطوة رقم (1) ويضاف له1ml من حامض الهيدروكلوريك المخفف ولاحظ تغير اللون.

الحسابات

المادة الناتجة المادة المتفاعلة

الفينولفثالين الفينول

و.ج و.ج×2

X2gm

حيث يمثل (X)الوزن النظري

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} \times 100$$

اسئلة للمناقشة :

- ماالفرق بين تركيب الفينولفثالين المحتوي على حلقة لاكتون وتركيب الكاربينول له من ناحية

أ- اللون

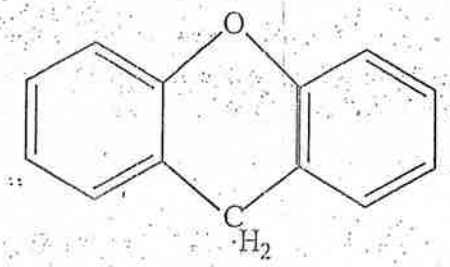
ب- الوسط الذي يظهر فيه مع ذكر التراكيب الكيميائية لهما.

تجربة -17-

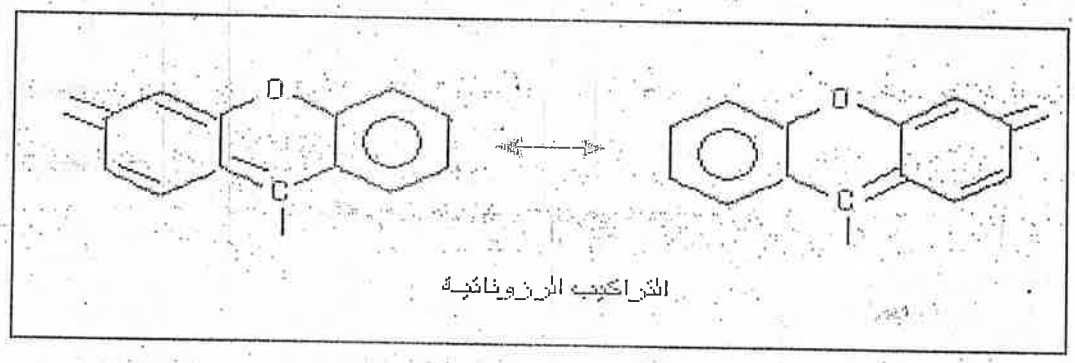
تحضير اصباغ الزانثين المشعة-الفلورسين والايوسين

Preparation of Xanthane Dyes- Flourescien and Eosin

النظام الرئيسي لهذا الصنف هو نظام حلقي غير متجانس يسمى الزانثين Xanthane



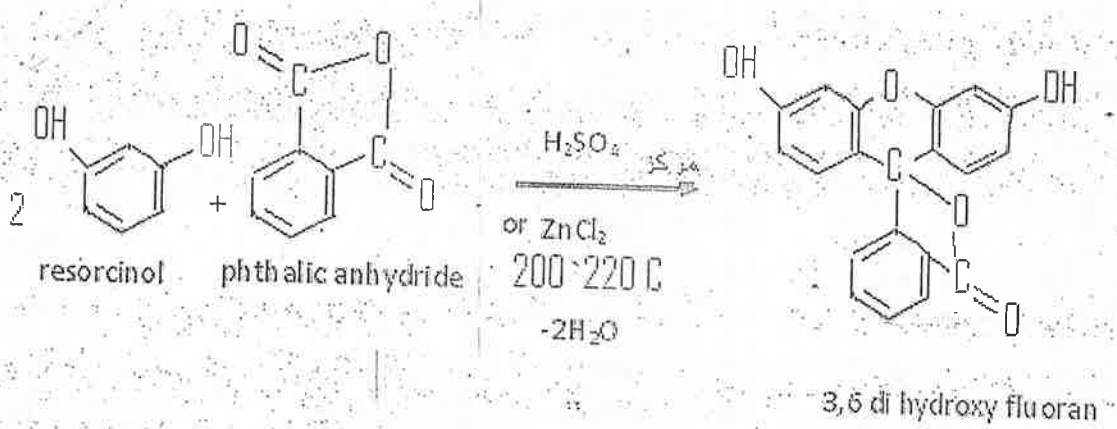
طبيعة كل صبغة ضمن هذا الصنف تعتمد على طبيعة المجاميع الفعالة المعوضة الموجودة في الجزيئة , النظام المانح للون يشمل عددمن التراكيب الرزوناتية عالية الاستقرار والتي تشمل تراكيب الكوينونويد quinonoid والتي تمثل التراكيب التالية

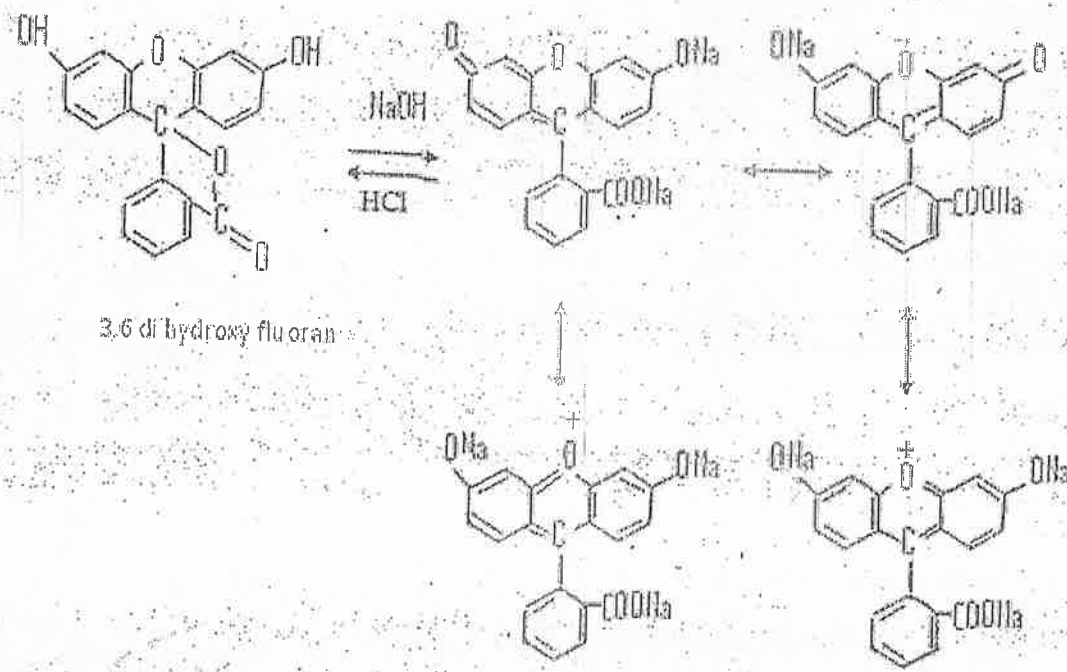


احد امثلة هذا الصنف هو الفلورسين وهو مركب مشع اصفر مخضر ينتج عندما يسخن مول واحد من انهدريد الفثاليك phthalic anhydride مع مولين من الريزورسينول مع كمية قليلة من كلوريد الخارصين اللامائي في درجة حرارة عالية او باستعمال حامض الكبريتيك المركز حيث ينتج مسحوق اصفر هو المركب 3و6داي هايدروكسي فلوران 3,6 di- hydroxy fluoran وعند اضافة القاعدة ينتج الفلورسين المشع بلون اصفر مخضر والذي يختفي عند تحميض المحلول فيصبح مسحوق اصفر اللون .

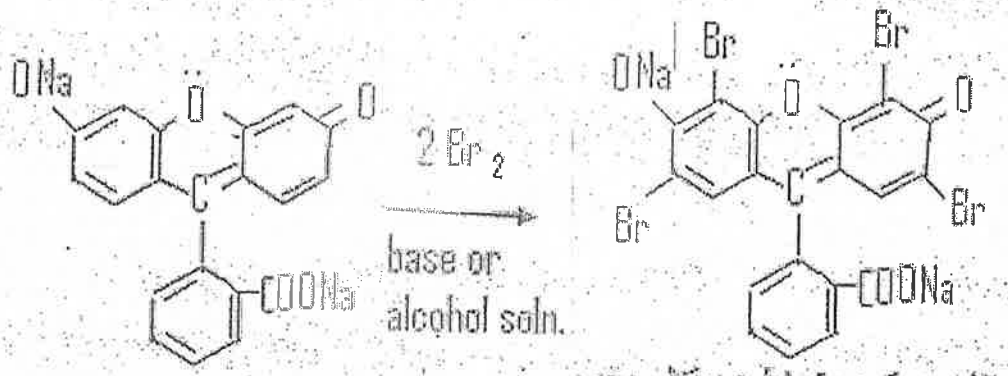
عند هلجنة الفلورسين بالبروم مع مكافيء او اربع مكافئات بروم في وسط قاعدي كحولي ,تعطي ثنائي او رباعي برومو فلورسين (الايوسين هو المشتق الرباعي). الايوسن يكون مشعا بلون برتقالي محمر في الوسط القاعدي يختفي عند التحميض ليعطي مسحوق احمر اللون

المعادلات الكيميائية:





الفلورسين المشع (اصفر مخضر)



الايوسن يكون متسما بلون برتقالي محمر

Eosin

المواد والادوات المستعملة

ريزورسينول, انهدريد الفثاليك , حامض الكبريتيك المركز, هيدروكسيد الصوديوم المخفف بتركيز 10%, جفنة خزفية, حمام مائي, جهاز ترشيح.

طريقة العمل

1- يمزج مسحوق (0.01 mol=1.1gm) من الريزورسينول مع (0.005mol=0.74gm) من انهدريد الفثاليك في جفنة خزفية.
2- يضاف 1.5ml من حامض الكبريتيك المركز.
3- يسخن على حمام مائي لمدة 15 دقيقة مع التحريك المستمر.
4- يبرد ويضاف اليه 20ml من الماء مع التحريك المستمر.
5- يرشح ويجمع الراسب.
6- توضع كمية قليلة من الراسب في انبوبة اختبار ويضاف لها 2ml من هيدروكسيد الصوديوم المخفف ويلاحظ لون الناتج.

الحسابات:

المادة الناتجة	المادة المتفاعلة
6,3 داي هايدروكسي فلوران	ريزورسينول
و.ج	و.ج×2
X	1.1gm

حيث يمثل (X)الوزن النظري

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} \times 100$$

اسئلة للمناقشة:

1- مالغرض من استعمال حامض الكبريتيك المركز اوكلوريد الخارصين اللامائي.
2- في اي وسط تحصل على اللون المشع لصبغة الفلورسين وضح مع ذكر الاسباب.
3- وضح الاختلاف في لون الفلورسين عن االايوسين في الوسط
   أ- الحامضي ب- القاعدي مع ذكر الاسباب
4- هل يمكن تحضير صبغة قاعدية من أصباغ الزانثين, معززا اجابتك بمثال.

المكتبة المركزية - قسم النشاط
قراءة وطباعة

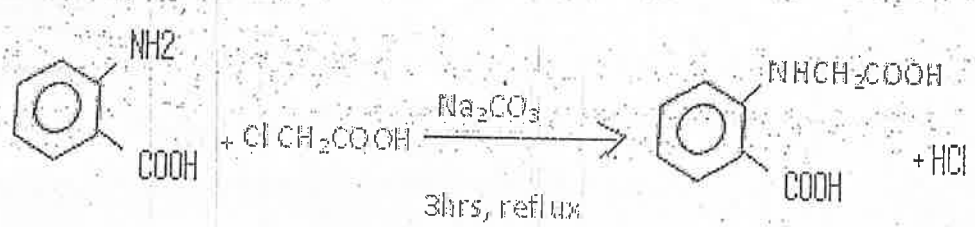
تجربة -18-

تحضير صبغة الاندكو Preparation of Indigo Dye

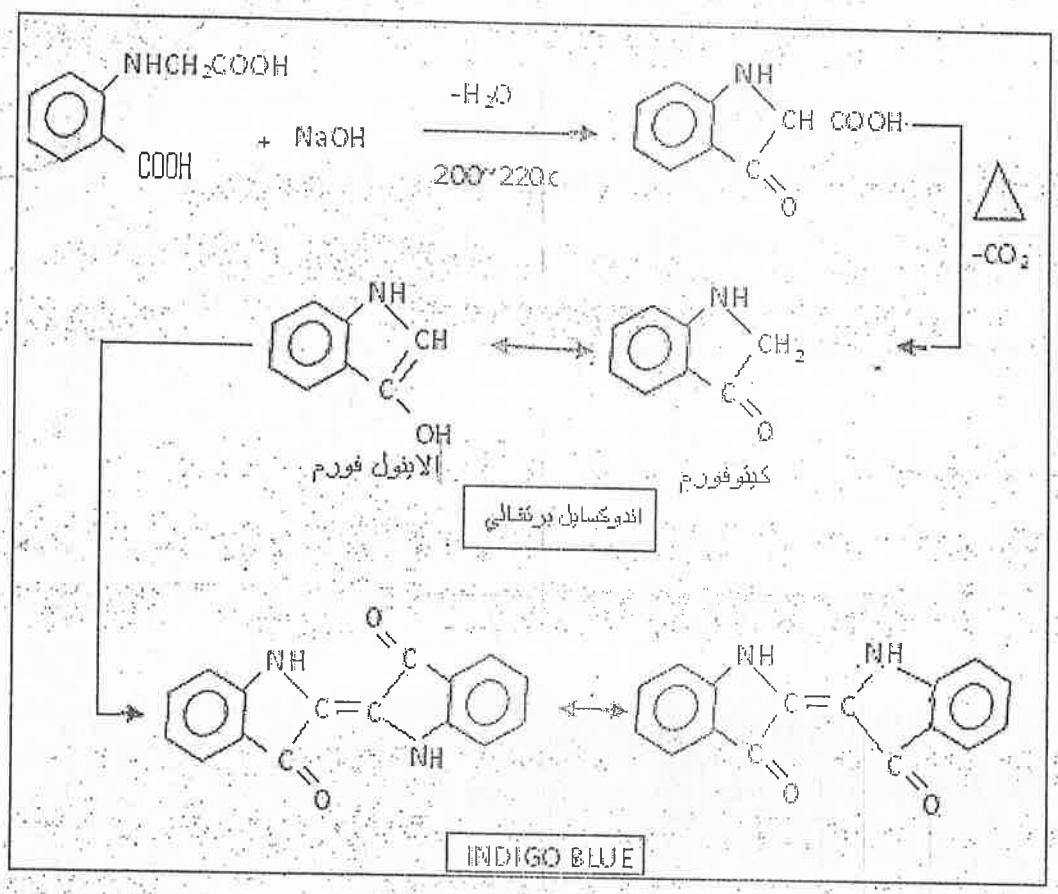
وهي اهم صبغة من صبغات الاندكويد Indigoid dye والتي تشمل الاندكو والثايو اندكو. الصبغة الاولى طبيعية تمتاز بقوة الوانها وثباتها عند استعمالها لصباغة الانسجة السليلوزية بالدرجة الاولى ومن ثم الانسجة البروتينية . كما يعتبر الاندكو من اهم انواع الاصباغ الحوضية Vat Dyes .

صبغة الاندكو عبارة عن تراكيب معقدة غير ذائبة ذات وزن جزيئي عالي تحتوي على مجاميع كيتونية يتم اختزالها في عمليات الصباغة لتحويلها الى الحالة الذائبة (عديمة اللون) ومن ثم يتم اكسدتها مرة ثانية على سطح النسيج فتتحول الى صبغة زرقاء غيرقابلة للذوبان ثابتة على النسيج.

تحضر بعدة طرق منها طريقة هيومن Humann Process . حيث يتم تصنيع الاندكو من حامض الانثرانيليك Anthranilic acid (حامض الاورثو امينو بنزويك) وحامض الكلوروخليك Chloro acetic acid بوجود كاربونات الصوديوم مع التسخين بمكثف عاكس لمدة 3 ساعات يفصل بعدها Phenyl glycine ortho carboxylic acid.



الذي يصهر مع مزيج من هيدروكسيدات الصوديوم والبوتاسيوم او احدهما بدرجة حرارية عالية حيث يتكون الاندوكسايل Indoxyle وهو مركب برتقالي اللون يتاكسد بسهولة في الهواء الجوي او باستعمال مادة موكسدة للحصول على مركب غامق هو الاندكو.



الادوات و المواد المستعملة

دورق دائري سعة 250ml , مكثف , قمع بخنر, حامض الانثرانيليك , حامض الكلوروخليك, ,كاربونات الصوديوم اللامائية ,هيدروكسيد الصوديوم ,حامض الهيدروكلوريك, بودقة,مسخن كهربائي , جهاز ترشيح.

طريقة العمل

الخطوة الاولى- تحضير فينيل كلايسين اورثو كاربوكسيليك.

1- في دورق دائري مزود بمكثف عاكس ,يوضع 2.8gm من حامض الانثرانيليك و2gm من حامض الكلوروخليك, و 4gm من كاربونات الصوديوم اللامائية و40ml من الماء.

2- يسخن المزيج حتى الغليان ولمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة 200-220 5م.

3- يسكب المزيج في قدح ويبرد.

4- اضف كمية مناسبة من حامض الهيدروكلوريك بشكل تدريجي لحين ترسب جميع المادة الناتجة.

5- يترك ليستقر لليوم التالي.

6- يرشح و يغسل جيدا بالماء.

7- تجرى عملية البلورة واعادتها عند الحاجة بواسطة الماء الحار (بمساعدة الكاربون المزيل للون عند الحاجة)

8- تجفف المادة الناتجة عند درجة 100°C

الخطوة الثانية: تحضير صبغة الاندكو:

1- يوضع 1gm من المادة الناتجة عن الخطوة الاولى مع 3gm من هيدروكسيد الصوديوم و 5ml من الماء في بودقة , يسخن المزيج الى درجة 200~300 °C ويحرك جيدا باستمرار.

2- عندما تتحول المادة المنصهرة الى لون برتقالي واضح , تترك البودقة لتبرد.

3- يذاب المنصهر في 40ml من الماء .

4- يتاكسد هذا المحلول عند التحريك بمجرد ملامسته للهواء الجوي ليعطي الاندكو الذي يترسب تدريجيا.

5- يرشح الناتج ويغسل بالماء جيدا ثم يجفف.

ملاحظة:

التحول الى الاندكو يكون اسرع بالتحميض بحامض الهيدروكلوريك والاكسدة بواسطة محلول كلوريد الحديديك الى نهاية الترسيب.

الحسابات والنتائج:

المادة الناتجة	المادة المتفاعلة
الاندكو	فنيل كلايسين اورثو كاربوكسيليك اسيد
و.ج	و.ج×2
X	1.0 gm

X = الوزن النظري

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} \times 100$$

اسئلة المناقشة:

1. ناقش الوان المركبات الناتجة من خلال الخطوتين الاولى والثانية في خطوات التحضير مع ذكر اسباب تغير اللون.
2. مالفرق بين الاندوكسايل والاندكو ؟
3. -ماهي الغاية من استعمال كل من كاربونات الصوديوم – محلول هيدروكسيد الصوديوم
4. لماذا يتحول اللون البرتقالي الى اللون الازرق للاندوكسايل عند الاكسدة؟
5. ماهي المجاميع المعمقة للّون في صبغة الاندكو؟ وماهي المجاميع المانحة للّون فيها؟

مكتبة عمار
قرطاسية - هدايا - استنساخ
طباعة بحوث

تجربة -19-

تحضير وتنقية بعض اصباغ الازو المستعملة صناعيا"

Preparation and Purification of some Azo Dyes

ان اصباغ الازو هي اكبر مجموعة من ضمن المواد الملونة العضوية Dyes المحضرة صناعيا , المجموعة المانحة للون فيها (الكروموفور Chromophore " هي مجموعة الازو (-N=N-) والتي ترتبط مع حلقة اروماتية او اكثر لتعطي الكروموجين Chromogen وهو التركيب الاروماتي الاساسي لجزيئة الصبغة الذي يحمل المجموعة المانحة للون .

قد تكون هناك اكثر من مجموعة ازو في جزيئة الصبغة وبذلك نحصل على صبغة احادية الازو mono Azo , او ثنائية الازو di Azo اومتعددة الازو poly Azo اعتمادا" على عدد مجاميع الازو في جزيئة الصبغة.

تحتوي اصباغ الازو ايضا" على مجاميع حامضية او قاعدية او متعادلة معوضة في الحلقات الاروماتية كمجاميع الكاربوكسيل , والسلفونيك, والهيدروكسيل, و الامين وغيرها تعطي فعلا معمقا للون الاوكسوكروم Auxochromes اما اصباغ الازو قد تكون حامضية, قاعدية , مباشرة منتشرة وغير ذلك حسب طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة فيها.

تحضر اصباغ الازو بخطوتين رئيسيتين هما:

1- عملية تكوين مركب الدايازو diazotization للامينات الاروماتية الاولية بفعل حامض النتروز لتكوين ملح الدايزونيوم Diazonium salt حيث يتم دخول ذرة نتروجين ثانية للجزيئةوتكوين مجموعة الازو. يجري التفاعل في درجة حرارية منخفضة لاتزيد عن $5^{o}C$ لان ملح الدايزونيوم الناتج غير مستقر.

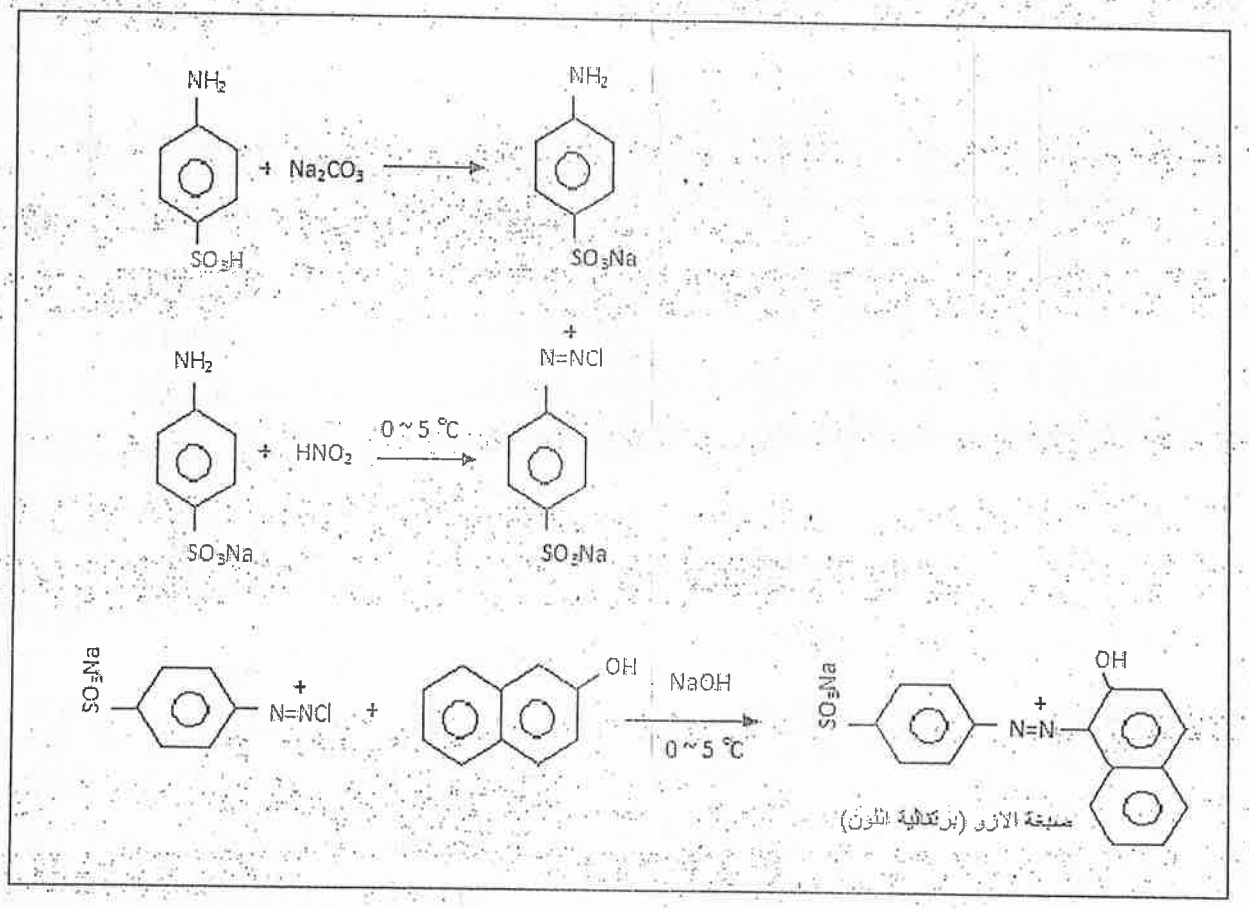
2- عملية الازدواج coupling هي عملية تعويض الكتروفيلية بايون الدايزونيوم الموجب الناتج من الخطوة الاولى اعلاه مع مركب اروماتي ثاني (من مركبات الهيدروكسيل او الامين الاروماتية). الموقع الذي يرتبط به ايون الدايزونيوم مع مركب الازدواج هو الموقع الذي يحتوي على كثافة الكترونية عالية وسط تفاعل عملية الازدواج تحدده طبيعة المجموعة الموجودة في مادة الازدواج , هذه العملية تجري ايضا في درجة حرارية منخفضة لمنع تجزؤ ملح الدايزونيوم المستعمل .

ان اسهل طريقة مستعملة لتنقية الصبغة المحضرة هي عملية التبلـــور crystallization باستعمال مذيب عضوي مناسب. في حالة عدم ملائمة هذه الطريقة تستعمل احدى طرق التقنية الكروماتوغرافية Chromatographic methods .

المعادلات الكيميائية:

$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$$

نتريت الصوديوم — حامض الهيدروكلوريك — حامض النتروز — كلوريد الصوديوم



المواد والادوات المستعملة

حامض السلفانيليك Sulphanilic acid -كربونات الصوديوم اللامائية – نتريت الصوديوم –حامض HCl – بيتا نفثول – محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% - ملح الطعام – قدح صغير الحجم عدد 2 –حمام مائي- قمع بخنر للترشيح – ثلج – محرار.

طريقة العمل:

أ- عملية تكوين مركب الديازو

1- يوضع 1.5 gm من حامض السلفانيليك مع 1gm من كربونات الصوديوم اللامائية و 16ml من الماء في قدح .
2- يسخن المزيج حتى يتكون محلول رائق.
3- يبرد بالماء الى درجة 15 °C ثم يضاف بالتدريج محلول (1gm نتريت الصوديوم في 2ml ماء) .
4- يسكب المزيج بهدوء مع التحريك المستمر في قدح صغير يحتوي 1.5ml من حامض الهيدروكلوريك المركز و 10ml من الماء المثلج.
5- تخفض درجة الحرارة الى (0~5 °C) باستعمال الحمام الثلجي.

ب- عملية الازدواج:

1- في قدح, يذاب 1.5gm من البيتانفثول في 4ml من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم.
2- يبرد الى 0~5 °C .
3- يضاف مع التحريك المستمر مزيج ملح حامض الديازوسلفانيليك (المحضر بالخطوة الاولى اعلاه) الى مزيج النفثول.
4- يحرك جيدا لمدة عشرة دقائق.
5- يسخن حتى ذوبان الصبغة.
6- يضاف 2gm من ملح الطعام ويترك المزيج حتى يبرد.
7- بعد انتهاء انفصال بلورات الصبغة , يرشح خلال قمع بخنر.
8- يغسل جيدا بالماء ويجفف.
9- تفحص درجة نقاوة الصبغة الناتجة وتبلور عند الحاجة.

الحسابات والنتائج:

البيتانفثول	صبغة الازو الناتجة
و.ج	و.ج
1.5gm	X

حيث يمثل (X) الوزن النظري

$$\text{النسبة المئوية} = \frac{\text{الوزن العملي}}{\text{الوزن النظري}} \times 100$$

المناقشة:

1- ادرس وناقش امكانية التغيير في ظروف التجربة – درجة حرارة الوسط – في حالة تغيير نوع المركبات الرئيسية المستعملة في خطوتي التحضير الرئيسيتين واكتب معادلات تفاعل المركبات المقترحة.

2- من المسؤول عن تحديد

أ- موقع الارتباط لايون الدايازونيوم مع مركب الازدواج

ب- الوسط الذي يجري فيه تفاعل الازدواج.

مكتبة عمار
قرطاسية - هدايا - استنساخ
طباعة بحوث

تجربة -20-

صباغة الالياف

(استعمال بعض الاصباغ المحضرة في عمليات الصباغة)

Dyeing of Fibers

عمليات الصباغة تتضمن اختيار الصبغات المناسبة للأنسجة الملائمة لها, اعتمادا على التراكيب الكيميائية لكل منهما. أساس عملية الصباغة بغض النظر عن طريقة الصباغة يقوم على انتقال الصبغة من محلول الصباغة إلى داخل النسيج. وفضلا عن ذلك فان العمليات الأساسية للصباغة تتضمن :

أولا: تهيئة الألياف.

ثانيا: تحضير محلول الصباغة.

ثالثا: استعمال الإصباغ المناسبة.

رابعا: عمليات التكملة.

إن تهيئة الألياف تختلف بالنسبة للأنسجة الطبيعية عن المصنعة وحسب نوع المعاملات التي مرت بها خلال إنتاجها. أما تحضير محلول الصباغة فيختلف اعتمادا على التركيب الكيميائي لجريئة الصبغة فهي أما تذاب بالماء مباشرة كالاصباغ الحامضية او تختزل إلى الحالة الذائبة كالاصباغ الحوضية أو تطحن إلى دقائق صغيرة لتجول إلى محلول عالق كالاصباغ المنتشرة وغير ذلك. بعد ذلك تستعمل الصبغة بإدخال الألياف المهيأة إلى محلول الصباغة المحضر مع التحريك المستمر لفترة زمنية معينة في درجة حرارية مناسبة وأحيانا تحت ضغط (إن أعظم امتصاص للصبغة من قبل النسيج يختلف باختلاف كل من الصبغة والنسيج اعتمادا على تركيب كل منها الكيميائي). وأخيرا عمليات التكملة التي تختلف أيضا حسب نوع الصبغة قد تتطلب الغسل والتجفيف فقط, أو تتطلب إزالة العامل المختزل ثم الأكسدة ثم الغسل والتجفيف فقط, أو تتطلب إزالة العامل المختزل ثم الأكسدة ثم الغسل والتجفيف وغير ذلك, بعد عمليات التكملة تكون الصبغة قد ثبتت على النسيج بالشكل النهائي.

هناك عدة عوامل تؤثر على عمليات الصباغة المختلفة, منها

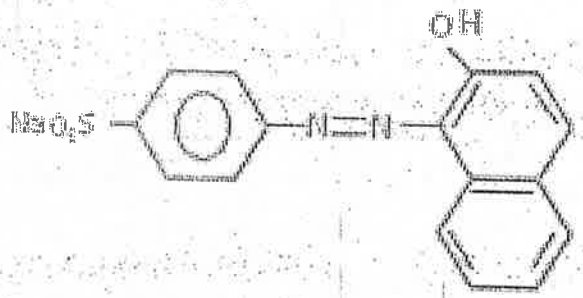
1. تركيز الصبغة في محلول الصباغة حيث إن لون النسيج يكون أكثر عمقا عند زيادة تركيز الصبغة في محلول الصباغة وعلى العكس من ذلك فان وزن النسيج يؤثر في عمليات الصباغة.
2. درجة الحرارة, إن اختيار الدرجة الحرارية المناسبة لعملية الصباغة يعطي نتائج جيدة.
3. تأثير الالكتروليت المستعمل حيث إن استعمال بعض الأملاح أحيانا مثل ملح كلوبر (كبريتات الصوديوم المائية) كالكتروليت يعمل على زيادة استنفاذ الصبغة إلى داخل النسيج وتأثير الالكتروليت على الاستنفاذ يختلف باختلاف الصبغة, كما إن استنفاذ الصبغة إلى داخل النسيج المستعمل يزداد بزيادة تركيز الالكتروليت إلى حد معين في حوض الصباغة.

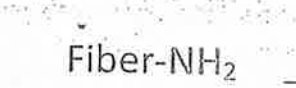
إن عمليات الصباغة اعتياديا تتم في مخيط مائي. وان طريقة ارتباط الصبغة بالنسيج تكون إما بتكوين روابط كيميائية حقيقية(actual chemical bonds), او عن طريق الامتزاز(adsorption).

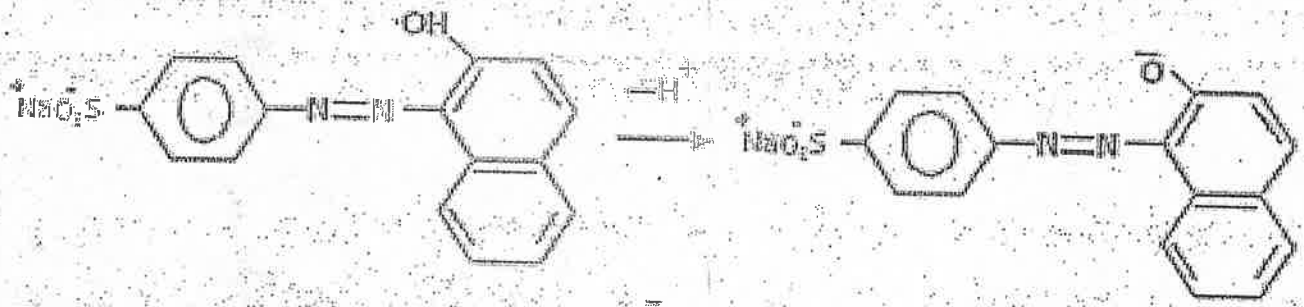
هناك أربعة قوى ممكن إن ترتبط بها جزيئات الإصباغ المختلفة بجزيئات الأنسجة أو الألياف الملائمة لها هي, القوى الأيونية, الروابط التساهمية, الأواصر الهيدروجينية وقوى فاندرفال. إن نوع القوى أو الارتباط يعتمد على التركيب الكيميائي لكل من جزيئة الصبغة والنسيج المستعمل.

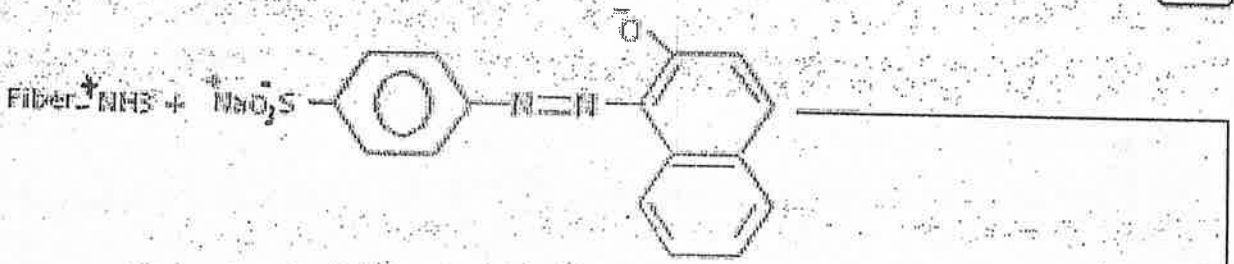
صبغة الازو Azo Dyes

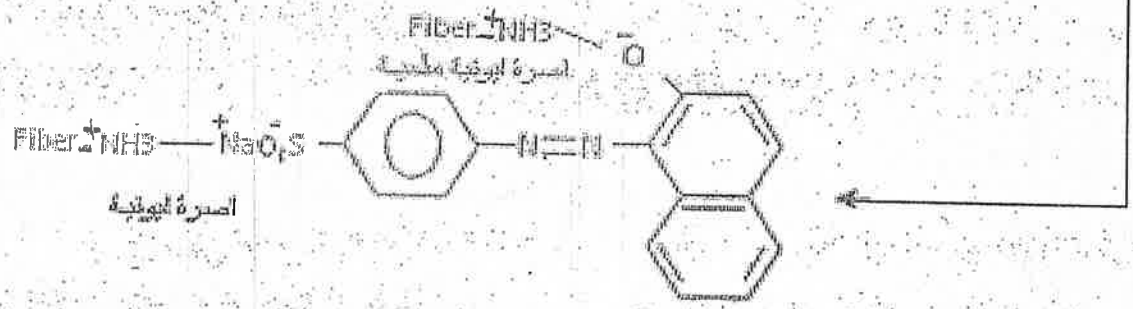
تصنف اعتمادا على التركيب الكيميائي للصبغة او طريقة الاستعمال والصبغة التي تحضر في المختبر هي صبغة حامضية تصلح لصباغة الانسجة القاعدية البروتينية . وهي صبغة ذات لون احمر او برتقالي . التركيب الكيميائي للصبغة المحضرة ومعادلات عملية الصباغةللنسيج الملائم لها











المصادر

1- د. جابر شنشول جمالي. " الصناعات البتروكيمياوية " (2004) جامعة النهرين

2- د.شيت نعمان . " ادخال الى الكيمياء الصناعية" (1986) جامعة الموصل

3- د.جواد الخفاجي و جماعته. " الكيمياء الصناعية" (1989) جامعة بغداد

4- د.جواد الخفاجي و جماعته . " الكيمياء الصناعية العملي " (1989) جامعة بغداد

5- د.كوركيس عبد ال ادم . "الكيمياء العضوية الصناعية " (1980) جامعة البصرة

6- د.عماد الدبوني , د.لطيف حميد علي. " النفط المنشأ و التركيب و التكنولوجيا " (1986) جامعة الموصل

مكتبة معهد
قدماء الروضة - الهداية - الاستقامة
جدة