

الفصل الرابع عشر

خواص البوليمرات وتحليلها

الفصل الرابع عشر

خواص البوليمرات وتحليلها

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهي كما يلي :

- (١) قوة الشد (tensile strength)
- (٢) القابلية للتنافذ
- (٣) قوة التصادم (impact strength)
- (٤) المرونة (elasticity)
- (٥) القابلية للاستطالة (elongation)
- (٦) الشفافية
- (٧) مقاومتها للظروف البيئية
- (٨) مقاومتها للحرارة
- (٩) الثبات الحراري (thermal stability)
- (١٠) الديمومة (durability).

وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة. إن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التي لها علاقة بهذه الإستخدامات. وفي هذا الفصل سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها.

الخواص الفيزيائية للبوليمرات

Physical Properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

- (١) بوليمرات متبلورة (crystalline polymers)
- (٢) بوليمرات غير متبلورة (amorphous polymers)
- (٣) البوليمرات شبه المتبلورة (semicrystalline polymers)

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون 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 Crystalline 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 وغير 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)

فحسب المفهوم الأول 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 للطيّات (folds) المختلفة التي تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوي السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمى هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية (folded chain theory).

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور

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

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

طرق زيادة درجة التبلور

- من الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي :
- (١) اختيار المذيب المناسب.
 - (٢) درجة الحرارة المناسبة.
 - (٣) كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة (hot precipitation).

وتمتاز البوليمرات المتبلورة (crystalline polymers) :

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

طرق قياس درجة الإنصهار البلورية (T_m) في البوليمرات :

تقاس درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها :

- باستخدام المجاهر المستقطبة (polarizing microscope)
- بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي (enthalpy) مثل :

الفحص التفاضلي الكالوريمتري

(differential scanning calorimetry (DSC))

التحليل الحراري التفاضلي

(differential thermal analysis (DTA))

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

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها :

(١) الوزن الجزيئي للبوليمر.

(٢) وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر.

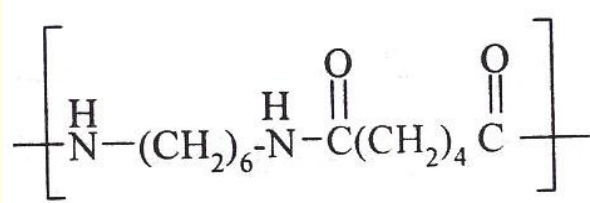
(٣) القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).

(٤) درجة الإنتظام الفراغي.

ويقال بصورة عامة أن درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع

العوامل السابقة فنجد مثلاً أن :

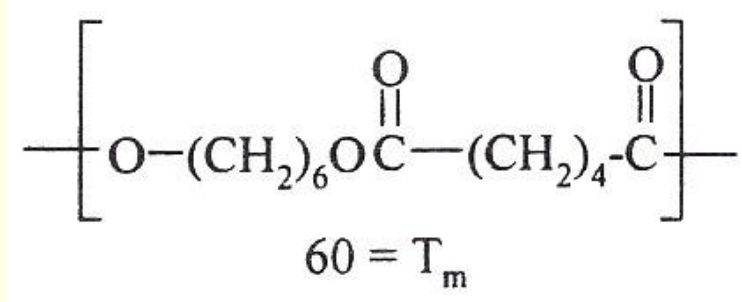
■ للنايلون 66 درجة انصهار تبلغ (T_m = 265 °C)



$$265 = T_m$$

نايلون - 66

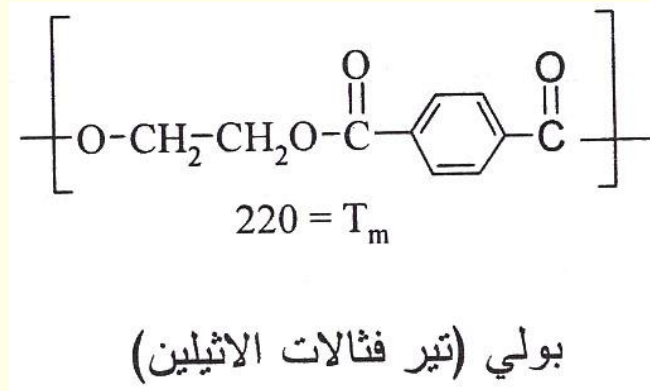
- أما درجة انصهار البولي (أديبات الهكسا ميثيلين) فتبلغ $(T_m = 60 \text{ }^\circ\text{C})$.



بولي (أديبات الهكسا ميثيلين).

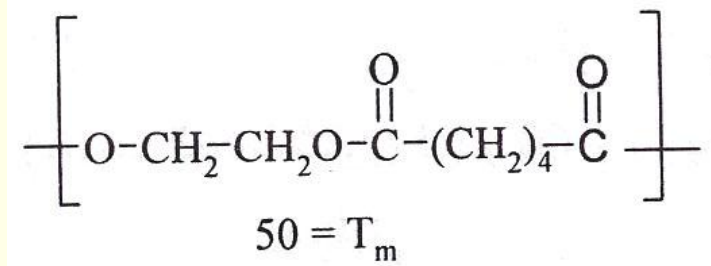
ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول (نايلون -66) وقلتها في الثاني (أديبات الهكسا ميثيلين).

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



وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الإنصهار للبولي (ثيرفتالات الإيثيلين) إلى وجود التراكيب الأروماتية في السلاسل البوليمرية.

■ ينصهر البولي (أديبات الإيثيلين) عند $(T_m = 50 \text{ }^\circ\text{C})$.



بولي (أديبات الإيثيلين)

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy State and Glass Transition Temperature

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحدث فيها ظاهرة تسمى بفوق التبريد (supercooling) ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية (glass state) من دون أن تتبلور، ففي هذا النوع من المواد تتغير لزوجة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفي حدود بضع درجات من الحرارة وتتغير حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو مادة زجاجية، وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها هذا التحول بدرجة الانتقال الزجاجي (glass-transition temperature) ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بالرمز (T_g) .

تعريف درجة الانتقال الزجاجي (T_g)

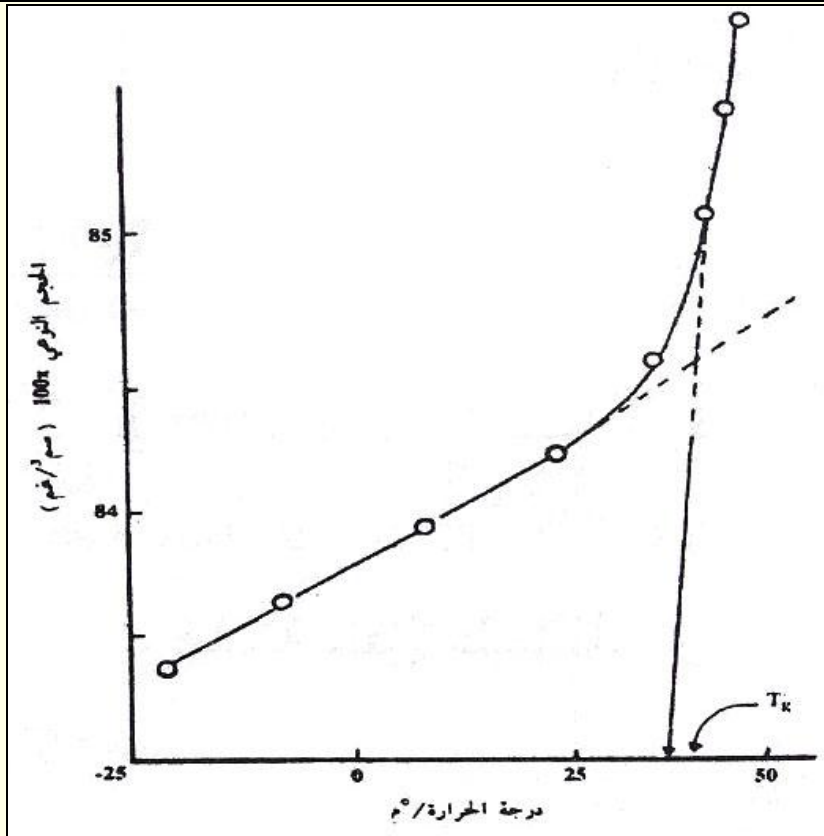
هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر إلى الحالة الزجاجية (يتحول من سائل لزج إلى مادة صلبة قوية أو زجاجية) دون أن تتبلور.

طرق تعيين درجة الانتقال الزجاجي

■ الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث في الحجم مع تغير درجة الحرارة، فيحدث عادة تغير ملحوظ في الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي. وفي الشكل (١) نرى كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة. ويلاحظ من الشكل (١) أن معامل التمدد (coefficient of expansion) فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي.

■ استخدام الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار (refractive index)، التوصيل الحراري (thermal conductivity)، السعة الحرارية (heat capacity)، والإنثالبي (enthalpy).

ويمكن استخدام أي من الخصائص السابقة في قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هناك أجهزة عدة تعتمد في قياس الـ T_g على دراسة تغير الإنثالبي مع تغير درجة الحرارة مثل (DSC) و (DTA) وغيرهما.



شكل (١) : إيجاد درجة الانتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفينيل) بتغير درجة الحرارة (°C).

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات Mechanical Properties of Polymers

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً من الناحية العملية كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها. وتعتمد

الخواص الميكانيكية للبوليمرات على :

- التركيب الكيميائي للبوليمر
- الوزن الجزيئي للبوليمر
- مقدار القوى الجزيئية بين سلاسل البوليمر
- درجة الحرارة
- الضغط الخارجي
- المواد المضافة للبوليمر (additives).

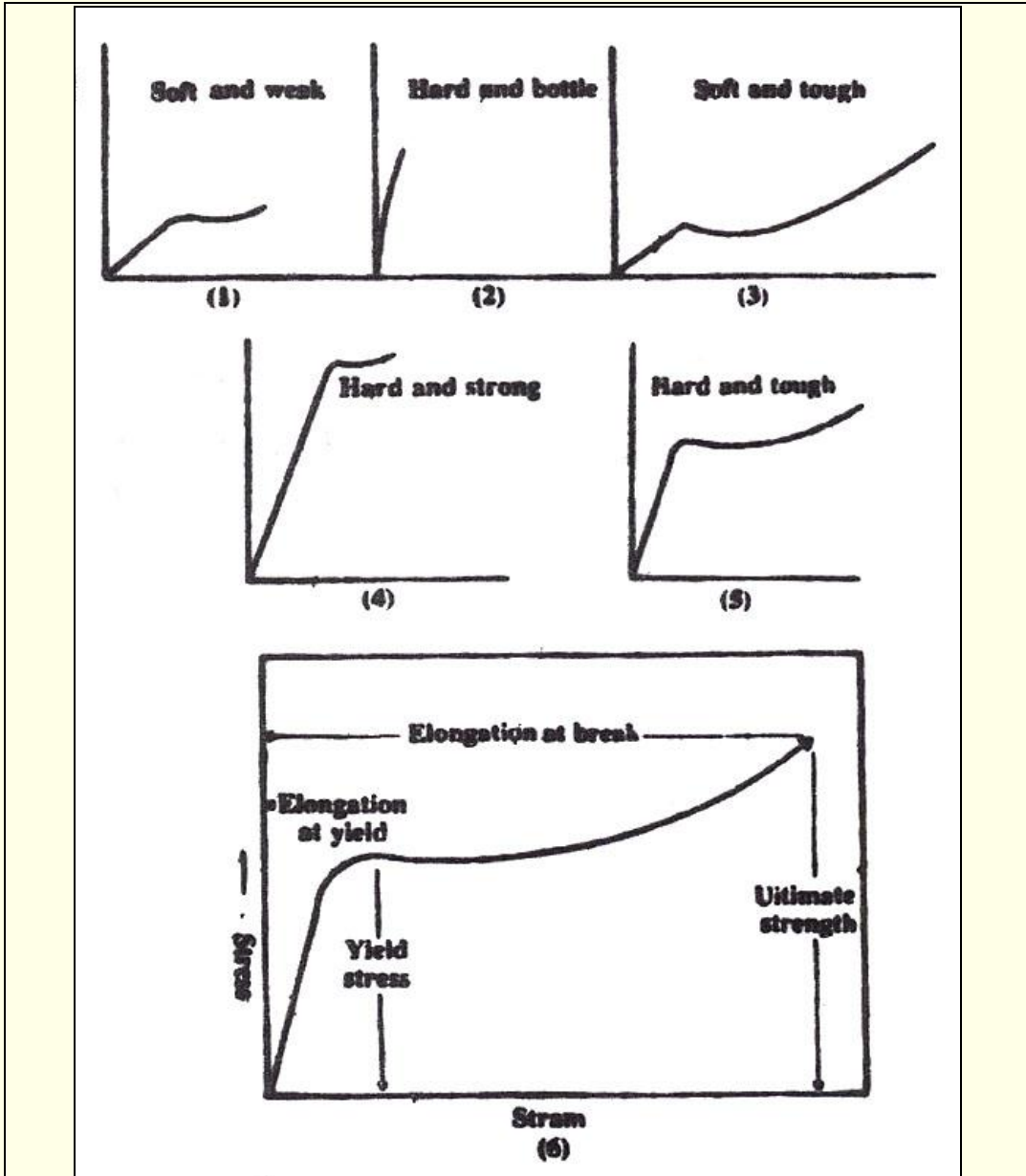
قوة الشد

Tensile Strength

تعرف قوة الشد (tensile strength) بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب (stretching rate) ثابتة، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج

ذي أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى.

يثبت النموذج في جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خطي بياني منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الإستطالة (elongation) التي تحدث في البوليمر. وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الإجهاد – التوتر (stress – strain curves) (شكل ٢).



شكل (٢) : نماذج مختلفة لمنحنيات الإجهاد - الإستطالة (Stress- Elongation) لأصناف بوليمرية مختلفة :

- (١) البوليمرات الضعيفة اللينة
- (٢) البوليمرات الهشة Brittle
- (٣) البوليمرات الصلدة القوية
- (٤) البوليمرات المرنة القوية
- (٥) البوليمرات الصلدة المتينة جداً.
- (٦) الإجهاد والإستطالة للبلاستيكات عامة.

تحليل البوليمرات Polymer Analysis

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات، ابتداءً بالتحليل الكيميائي النوعي (qualitative analysis) والتحليل الحراري (thermal analysis) كالثبات الحراري (thermal stability) والمثبتات الضوئية (photostabilizer) ومضادات الأكسدة (antioxidants) والتحليلات الوزنية الحرارية (thermogravimetric) وانتهاءً بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية.

أهم طرق التحليل للبوليمرات

١) التحليل الحراري (Thermal Analysis)

يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل ما يلي :

١) درجة الإنصهار البلورية.

٢) درجة الإنتقال الزجاجية.

٣) درجة البلورة (degree of crystallinity)

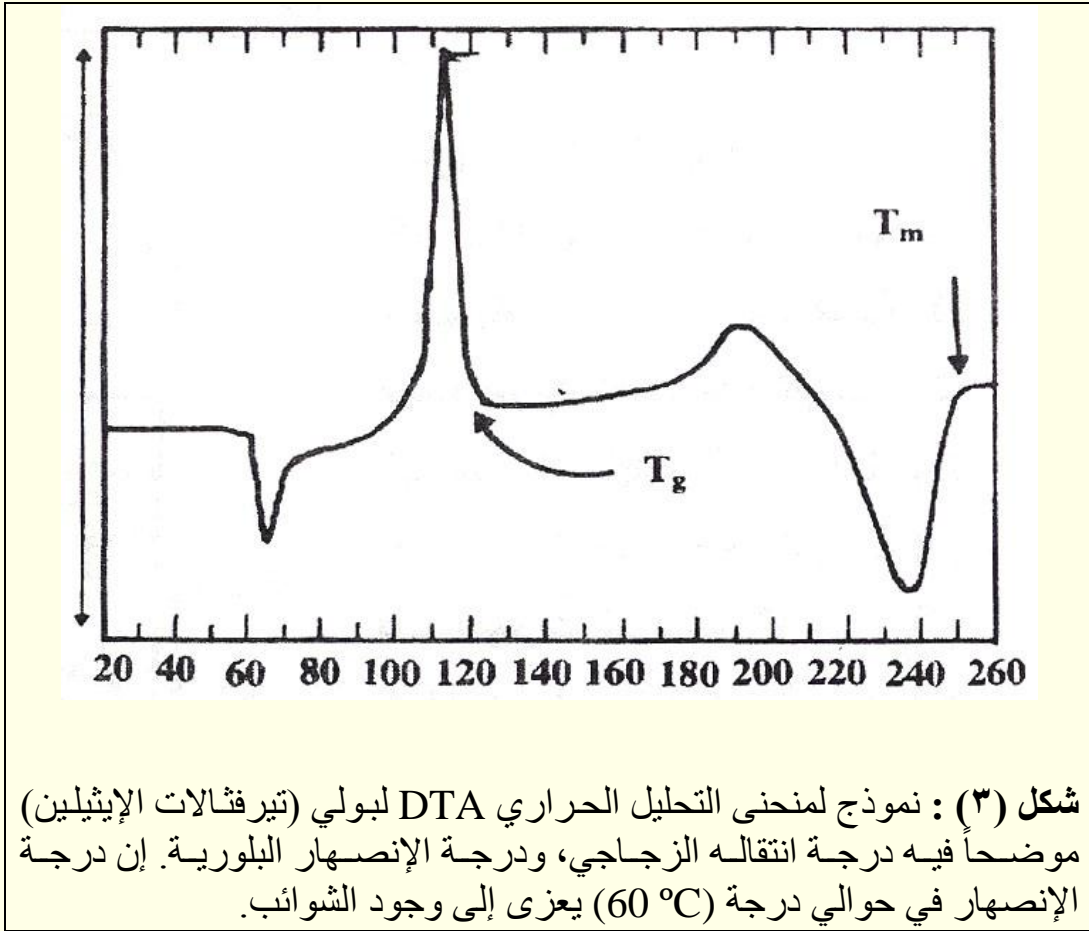
وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها :

- (DTA (differential thermal analysis) (التحليل الحراري التفاضلي)
 - (DSC (differential scanning calorimetry) (التحليل الحراري الكالوريمتري).
- وغيرهما من الأجهزة المتطورة.

وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير :

- الإنثالبي (enthalpy)
- أو السعة الحرارية (heat capacity)
- أو تغير الحرارة النوعية (specific heat) .

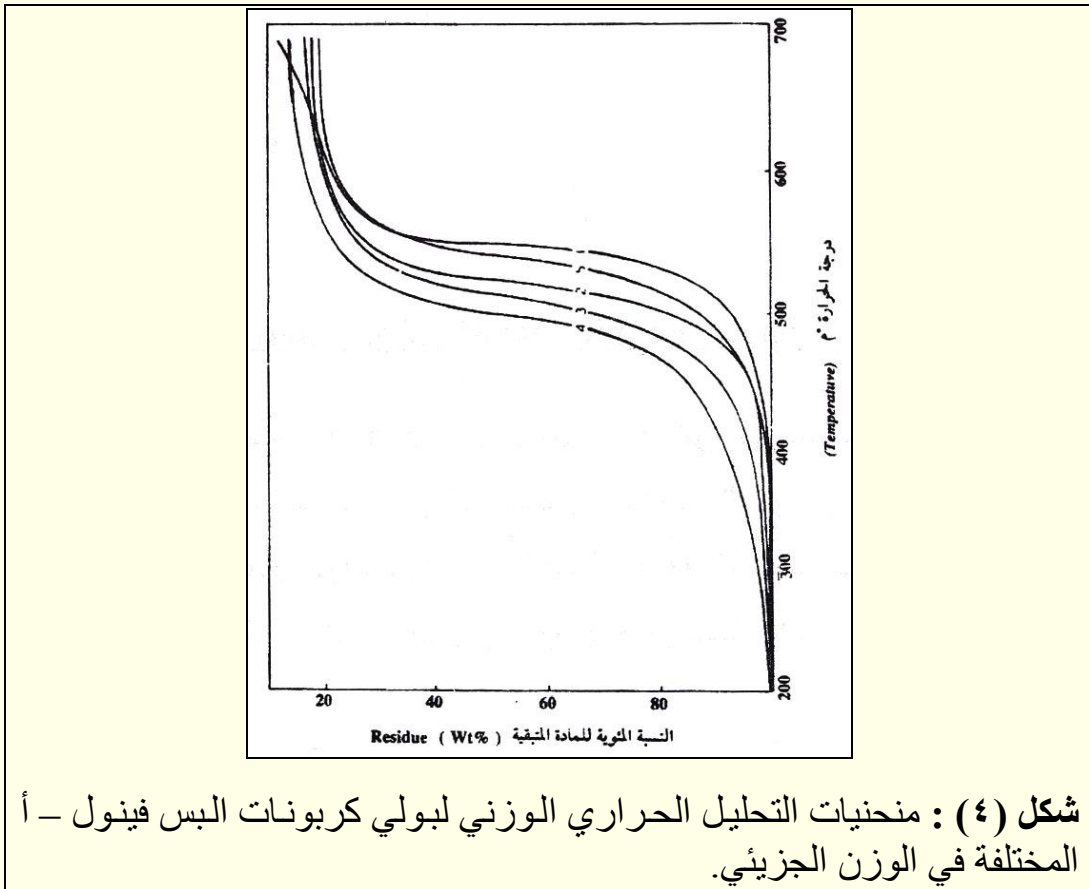
للمنموذج موضع الدراسة وغيرها من القياسات. يوضح الرسم بالشكل (٣) نموذجاً للمنحنى الحادث من جهاز (DTA). يبين في الرسم (٣) درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الإنصهار البلورية (T_m) في $120\text{ }^\circ\text{C}$ و $260\text{ }^\circ\text{C}$ على التوالي.



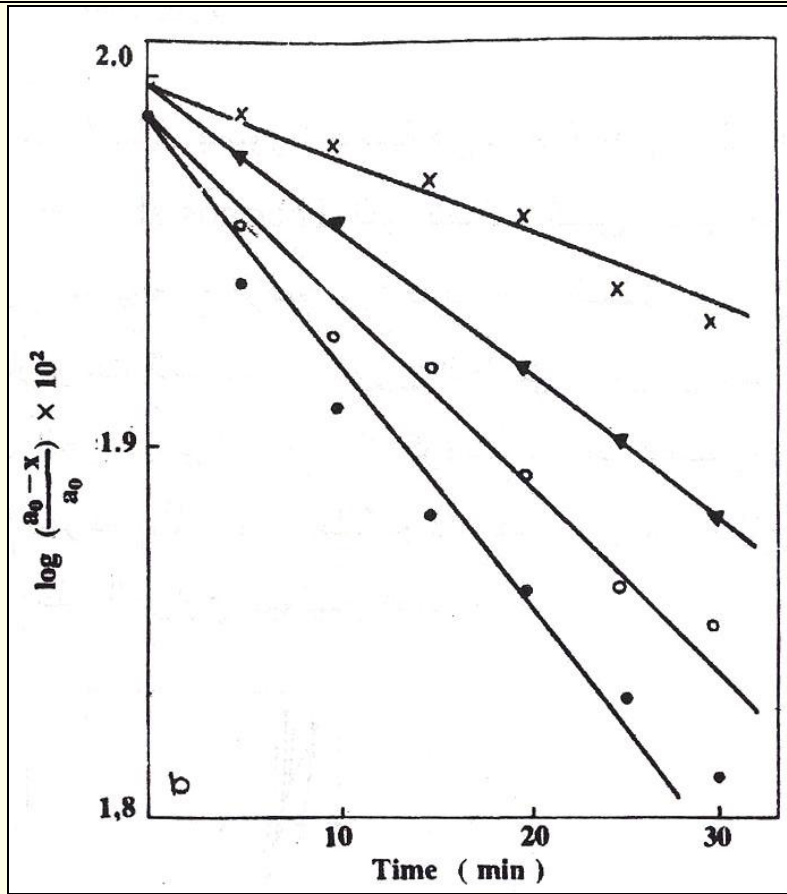
٢) التحليلات الوزنية الحرارية (Thermogravimetric Analysis)

يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة. ولهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها.

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية (thermostabilizers) التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري. ويوضح الرسم بالشكل (٤) نموذجاً لمنحنى التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كربونات المختلفة في الوزن الجزيئي. من دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافيا الغازات (chromatography) يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر قيد البحث.



ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية، وفي درجات حرارة ثابتة (isothermal decomposition) حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط (activation energy) لعملية التحلل. ويوضح الرسم بالشكل (٥) نماذج لمنحنيات التحلل الحراري للبولي كربونات المختلفة في الوزن الجزيئي في درجة حرارة (410 °C).



شكل (٥) : نماذج لمنحنيات التحلل الحراري الوزني في درجة حرارة (410 °C) لبولي كربونات مختلفة في الوزن الجزيئي.

٣ التحليل الطيفي للبوليمرات

Spectroscopic Analysis of Polymers

تستخدم الطرق الطيفية (spectroscopic methods) بكثرة في تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة.

يمكن بواسطة الطرق الطيفية :

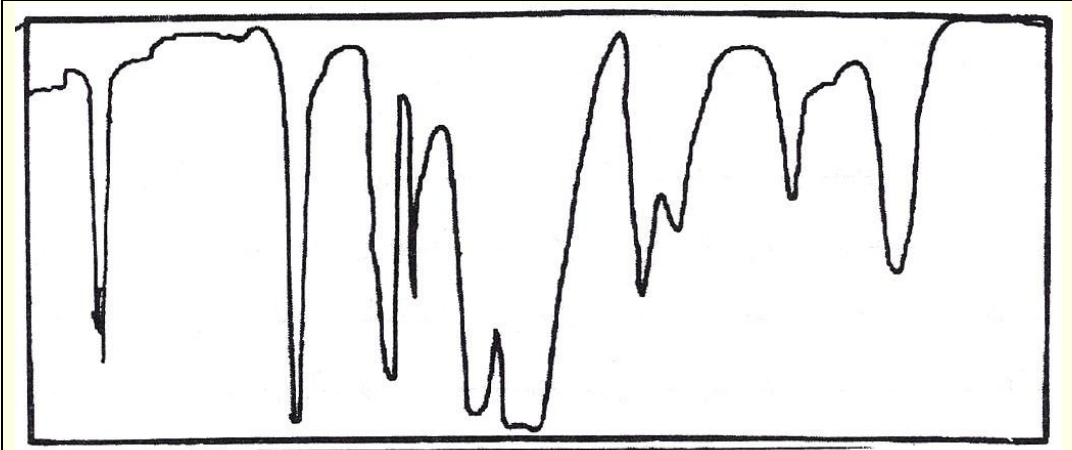
- (١) معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء، والتكاثر والانتها.
- (٢) معرفة درجة التفرع (branching) في السلاسل الجزيئية
- (٣) معرفة طبيعة التركيب الفراغي للسلاسل البوليمرية
- (٤) تمييز الأيزومرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها.
- (٥) يمكننا بالطرق الطيفية أيضاً معرفة المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية.

وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة في دراسة البلورة في البوليمرات واستعملت طرق أخرى في دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات.

٤) التحليل بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء

Analysis by Infra-red Spectra

تستخدم أطيف الأشعة تحت الحمراء في دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي (التكتيكية) (tacticity). ويوضح الرسم بالشكل (٦) اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (ميثيل ميثا أكريلات) باختلاف تكتيكية البوليمر.



شكل (٦) : طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (ميثيل ميثا أكريلات).

هـ) الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet Spectra

تختلف أطيف الأشعة فوق البنفسجية عن أطيف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الإمتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع، وانطباقها على بعضها، وهذا يحد من الإستفادة من أطيف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل.

ومع ذلك فلها بعض الإستخدامات التحليلية وخاصة :

- ١) تشخيص وتحليل بقايا المونومرات في البوليمر.
- ٢) لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة الى البوليمر.
- ٣) لتعيين المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة الى البوليمر.

٦) أطياف الرنين المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

إن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم في تحليل وتشخيص البوليمرات فالـ NMR يستخدم في :

- (١) تعيين تراكيب البوليمرات
- (٢) في الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفي دراسة تكتيكية البوليمرات.

يمكن الإستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي في :

- (١) تعيين نسبة البلورة
 - (٢) الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة
 - (٣) في التحليل الكمي للمركبات.
- والشكل (٧) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب.

