الباب الرابع

خواص البوليمرات وتحليلها

obeikandl.com

obeikandl.com

الباب الرابع

خواص البوليمرات وتحليلها

Polymer Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهى كما يلى :

1- قوة الشد Tensile strength

2- القابلية للتنافذ

3- قوة التصادم Impact strength

4- المرونة Elasticity

5- القابلية للاستطالة Elongation

6- الشفافية

7- مقاومتها للظروف البيئية

8- مقاومتها للحرارة Heat resistance

9- الثبات الحراري Thermal stability

10- الديمومة Durability

وغيرها من الخواص الفيزيائية والميكانيكية المهمة . إن استخدام البوليمر فى أى من المجالات العملية يستوجب دراسة خواص البوليمر التى

obeikandl.com

لها علاقة بهذه الاستخدامات وفى هذا الباب 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 :

1- بوليمرات متبلورة crystalline polymers

2- بوليمرات غير متبلورة Amorphous polymers

3- البوليمرات شبة المتبلورة Semicrystalline polymers .

أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون سلاسل الجزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم . وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) Frozen Liquids وكما هو الحال فى الزجاج العادى. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هى التى تكون متبلورة ، والبوليمرات غير المتبلورة تكون عادة شفافة كالزجاج ، وذات مرونة أكثر نسبياً من البوليمرات المتبلورة وهذه تكون عادة غير شفافة وصلبة .

التبلور ودرجة الأنصهار

Crystallinity and crystalline melting point

إن التبلور الكامل فى البوليمرات نادر الحدوث لذلك عندما يقال بوليمر متبلور فيقصد بذلك أن هذا البوليمر يملك درجة عالية جداً من البلورة . ففى أغلب الأحيان تترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية ، وتكون مناطق

منتظمة هى المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقي موزعة بشكل اعتباطي وتكون فى الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) 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 فى كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهنالك طرقاً أخرى تعتمد على القياسات الحرارية Enthalpy Measurements .

ويوجد حالياً مفهومان رئيسان للتبلور فى البوليمرات . فحسب المفهوم الأول تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة ، وقد ولوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية Microscopy فوجد أنها تكون عادة بشكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمي هذه النظرية بـ Fringed Micelle theory .

أما المفهوم الثاني فقد وضع بعد أن نجح بعض الباحثين فى تحضير بلورات بوليمرية منفردة Single crystal من المحاليل المخففة جداً فقد وجد من دراسة هذه البلورات المنفردة بأنها تتكون نتيجة للطيات Folds المختلفة التى تحصل للسلاسل البوليمرية فقد تنطوى السلاسل البوليمرية على نفسها بانتظام لعدة مرات لتكوين التراكيب البلورية وتسمي هذه النظرية بنظرية السلاسل المطوية Folded chain theory .

تعتمد درجة التبلور Degree of crystallinity على عدة عوامل هى:

1- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية

2- حجم هذه المجاميع

3- مدى قطبيتها

4- درجة تفرع السلاسل البوليمرية

5- الانتظام الفراغي stereoregularity للسلاسل البوليمرية.

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هى سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئاً Quenching تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطئ فتزيد درجة التبلور ومن الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة فى الكيمياء العضوية وهى كما يلى :

1- اختيار المذيب المناسب

2- درجة الحرارة المناسبة

3- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة Hot precipitation .

وتمتاز البوليمرات المتبلورةCrystalline polymers بمتانتها وارتفاع درجات انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم بكثرة فى إنتاج الألياف الصناعية وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هى درجة انصهارها البلورية crystalline melting point ويرمز لها عادة (T_m) ، وهى الدرجة الحرارة التى تختفى عندها التراكيب البلورية .

وتقاس درجة الانصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها باستخدام المجاهر المستقطبة Polarising microscope أو بواسطة الأجهزة المعتمدة

على قياس التغير فى الانثالبي Enthalpy مثـــل Differential Scanning, Differential Thermal Analysis Calorimerty (DSC) (DTA) وغيرها. ولقد وجد إن درجة الانصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيســياً علـــى درجـــة التبلور ، فالبولي ستايرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج فى درجة 100 °م وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية .

تعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها :

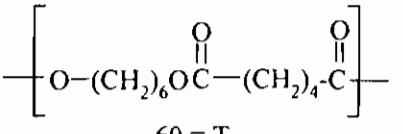
1- الوزن الجزيئي للبوليمر

2- وجود التراكيب الاروماتية فى سلاسل البوليمر

3- القوى البينية الجزيئية

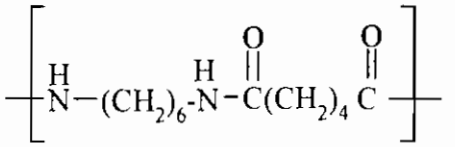
4- درجة الانتظام الفراغي

ويقال بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طردياً مع العوامـــل السابقة فنجد مثلاً أن للنايلون 66 درجة انصهار T_m تبلغ 265°م أما درجـــة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ 60°م . ويعود السبب فى ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية فى الأول وقلتها فى الثاني . بينما ينصهر البولي (تيرفثالات الاثيلين) فى درجة حرارة تقرب من 220°م . وهنا يعـــود سبب ارتفاع درجة الانصهار إلى وجود التراكيب الاروماتية فـــى السلاســـل البوليمرية . لاحظ التراكيب الكيميائية للبوليمرات الآتية ، ودرجات انصهارها البلورية :



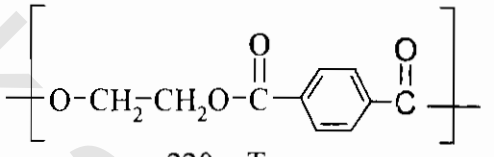
$60 = T_m$

بولي (اديبات الهكسامثيلن)



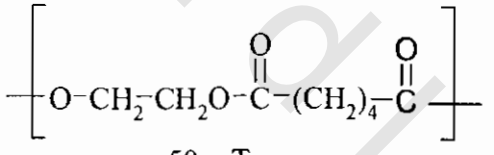
$265 = T_m$

نايلون – 66



$220 = T_m$

بولي (تير فثالات الاثيلين)



$50 = T_m$

بولي (اديبات الاثيلين)

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

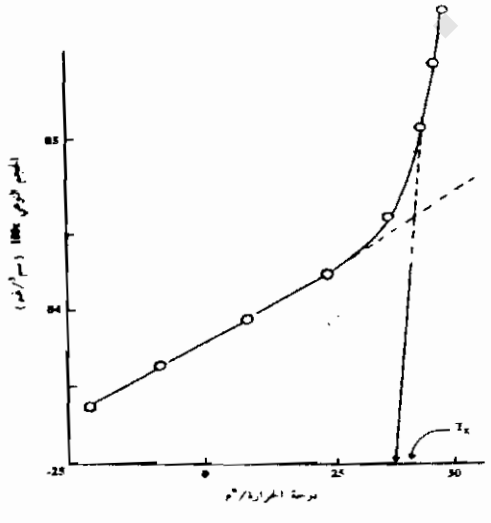
Glassy state and glass Transition Temperature

obeikandi.com

عند تبريد بعض السوائل أو منصهرات المواد قد يحدث فيها ظـاهرة تسمي بفوق التبريد supercooling ومعنى ذلك التحول إلى الحالة الزجاجية Glassy state من دون أن تتبلور ، ففى هذا النوع من المواد تتغير لزوجـة المنصهر بسرعة كبيرة جداً وفى حدود بضع درجات من الحـرارة وتتغيـر حالة المادة من سائل لزج إلى مادة صلدة قوية أو مادة زجاجيـة ، وتسـمي درجة الحرارة التى يحدث عندها هذا التحول بدرجـة الانتقـال الزجـاجي Glass-transition temperature ويرمز إلى درجة الانتقال الزجاجي عادة بـ(T_g) .

ويمكن تعيين درجة الانتقال الزجاجي بطرق عدة ولعل أهمهـا فـى الطرق المعتمدة على قياس التغير الحادث فى الحجم مع تغير درجة الحرارة ، فيحدث عادة تغير ملحوظ فى الحجم عند درجة الانتقال الزجاجي.

وفى الشكل التالي نرى كيفية تغير حجم البوليمر مـع تغيـر درجـة الحرارة . يلاحظ من الشكل أن معامل التمـدد Coefficient of expansion فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .



كيفية إيجاد درجة الانتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفاينيل) بتغير درجة الحرارة °م .

من الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل معامل الانكسار Refractive index ، التوصيل الحراري Thermal conductivity ، السعة الحرارية Heat capacity والانثالبي Enthalpy ويمكن استخدام أى من الخصائص السابقة فى قياس درجة الانتقال الزجاجي فمثلاً هنالك أجهزة عدة تعتمد فى قياس الـ T_g على دراسة تغير الانثالبي مع تغير درجة الحرارة مثل DSC و DTA وغيرهما .

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

Mechanical properties of polymers

تعتبر الخصائص الميكانيكية من الخواص المهمة جداً من الناحية العملية كالقوة والمتانة والاستطالة والمرونة وغيرها . تعتمد الخواص الميكانيكية للبوليمرات على التركيب الكيميائي للبوليمر وعلى وزنه الجزيئي للبوليمر ومقدار القوى الجزيئية وكذلك على درجة الحرارة والضغط الخارجي وكذلك على المواد المضافة للبوليمر Additives .

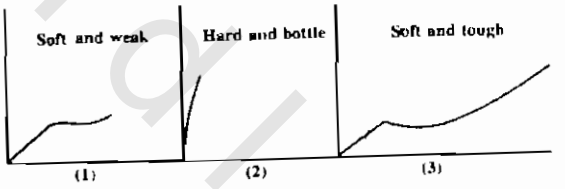
قوة الشد Tensile strength

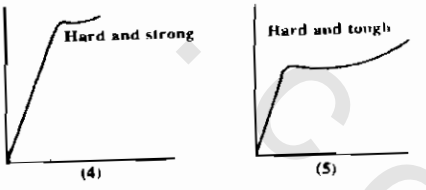
تعرف قوة الشد Tensile strength بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب stretching rate ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذى أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى .

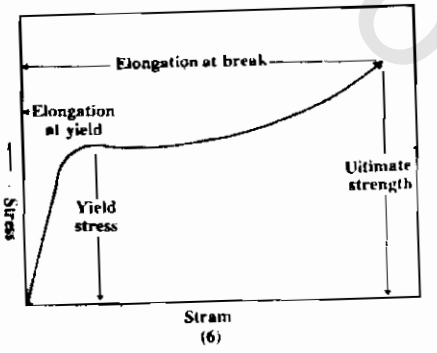
يثبت النموذج فى جهاز خاص بواسطة ماسكات خاصة ثم يسلط عليه قوة سحب بسرعة مناسبة وثابتة فيقوم الجهاز بتسجيل العلاقة بشكل خط بياني منحنى يمثل العلاقة بين القوة المسلطة على النموذج ومقدار الاستطالة Elongation التى تحدث فى البوليمر . وتعرف مثل هذه المنحنيات بمنحنيات الاجهاد والتوتر stress-strain curves .

تحليل البوليمرات Polymer analysis

يقصد بالتحليل كافة جوانب التشخيص للبوليمرات ، ابتداء بالتحليل الكيميائي النوعي Qualitative analysis والتحليل الحراري Thermal analysis ، كالثبات الحراري Thermal stability والمثبتات الضوئية Photostabilizer ومضادات الأكسدة Antioxidants والتحليلات الوزنية الحرارية Thermogravimetric وانتهاء بالدراسات الطيفية شأنها شأن المركبات العضوية وأهم طرق التحليل المعروفة هى :







نماذج مختلفة لمنحنيات الاجهاد – الاستطالة stress – elongation
لاصناف بوليمرية مختلفة (1)
البوليمرات الضعيفة اللينة (2)
البوليمرات الهشة Brittle. (3)
البوليمرات الصلدة القوية (4)
البوليمرات المرنة القوية (5)
البوليمرات الصلدة المتينة جدا (6)
لاجهاد والاستطالة للبلاستيكات عامة .

التحليل الحراري Thermal analysis

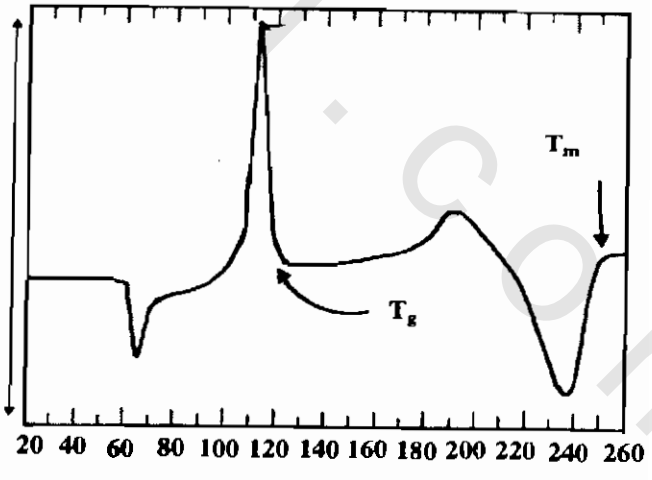
يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص الحرارية مثل ما يلي :

1- درجة الانصهار البلورية

2- درجة الانتقال الزجاجية

3- درجة البلورة Degree of crystallinity

وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها DTA (Differential Thermal Analysis) و DSC (Differential scanning calorimetry) وغيرهما من الأجهزة المتطورة . وتعتمد هذه الأجهزة على قياس تغير الانثالبي Enthalpy أو السعة الحرارية Heat capacity أو تغير الحرارة النوعية Specific heat للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح الرسم نموذجاً للمنحني الحادث من جهاز DTA . يبين في الرسم درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار البلورية (T_m) في 120° و260° وعلى التوالي .

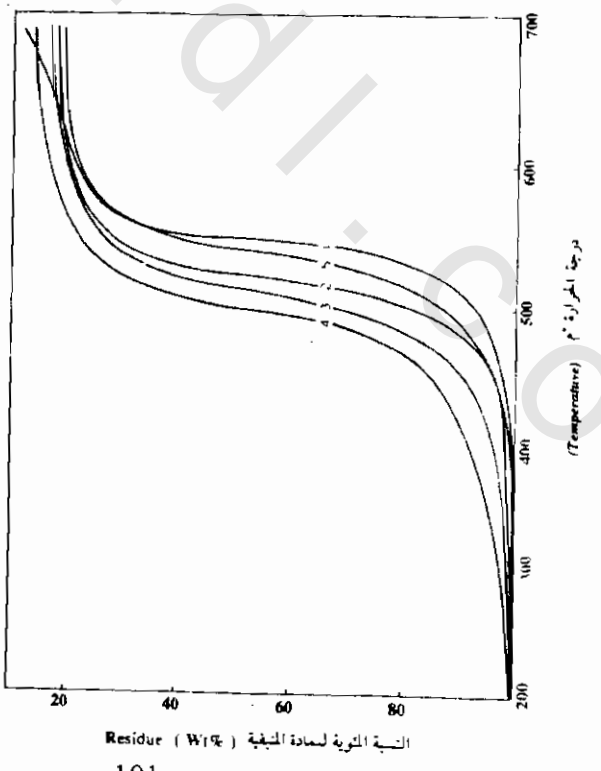


نموذج لمنحني التحليل الحراري DTA لبولي (تيرفثالات الأثيلين) موضحاً فيه درجة انتقاله الزجاجي ، ودرجة الانصهار البلورية . إن درجة الانصهار في حوالي درجة 60 °م يعزي إلى وجود الشوائب .

التحليلات الوزنية الحرارية Thermogravimetric analysis

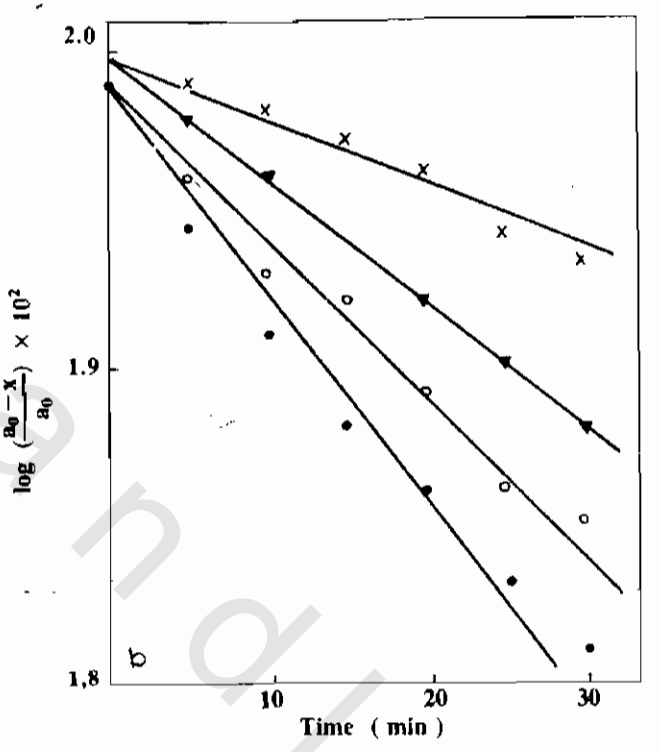
يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير فى وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النـــوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التى يتفكك عندها .

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة فى دراسة مدى فعاليـــة بعض المثبتات الحرارية Thermostabilizers التى تضاف إلـــى البـــوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري . ويوضح الرسم نموذجاً لمنحني التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كاربونات المختلفة فى الوزن الجزيئي . من دراســـة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافياً الغـــازات Chromatography يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر المبحوث .



منحنيـــات التحلـــل الحـــراري الوزني لبولي كاربونات الـــبس فنيول – أ المختلفة فى الوزن الجزيئي.

ويمكن بواسطة التحليلات الوزنية الحرارية ، وفى درجات حرارة ثابتة isothermal decomposition حساب سرعة تحلل البوليمر وإيجاد طاقة التنشيط Activation energy لعملية التحلل . ويوضح الرسم نماذج لمنحنيات التحليل الحراري للبولي كاربونات المختلفة فى الوزن الجزيئي فى درجة 410 °م .



نماذج لمنحنيات التحليل الحراري الوزني فى درجة 410 °م لبولي كاربونات مختلفة فى الوزن الجزيئي .

التحليل الطيفي للبوليمرات Spectroscopic analysis of polymers

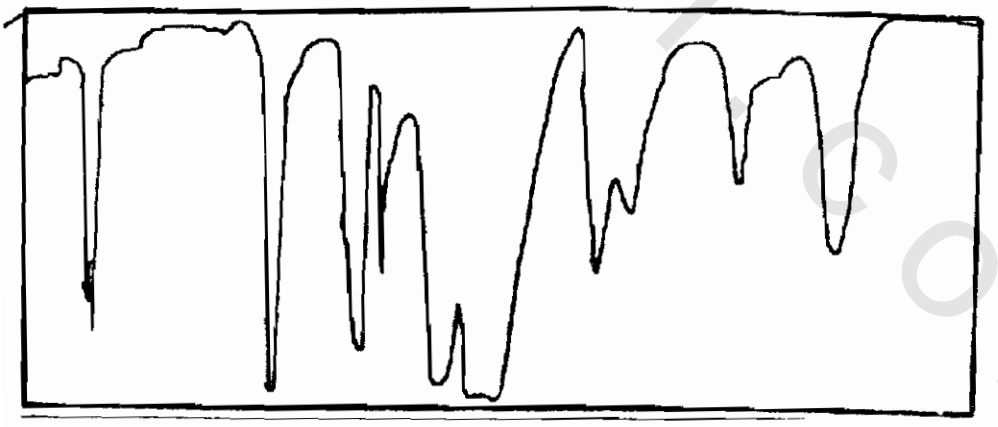
تستخدم الطرق الطيفية spectroscopic methods بكثرة فى تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة . يمكن بواسطة الطرق الطيفية معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء ،

والتكاثر والانتهاء . كما يمكن أيضاً معرفة درجة التفرع Branching في السلاسل الجزيئية وطبيعة التركيب الفراغي للسلاسل البوليمرية وتمييز الايزوميرات التركيبية والفراغية للبوليمر عن بعضها . ويمكننا بالطرق الطيفية معرفة المجاميع النهائية للسلاسل البوليمرية . وقد استخدمت بعض الطرق الطيفية الحديثة فى دراسة البلورة فى البوليمرات واستعملت طرقاً أخرى فى دراسة الحركة الجزيئية لسلاسل البوليمرات .

التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء

Analysis by Infra-red spectra

تستخدم أطياف الأشعة تحت الحمراء فى دراسة تراكيب البوليمرات والكوبوليمرات ودراسة نسبة الانتظام الفراغي (التكتيكية) Tacticity . ويوضح الرسم التالي اختلاف طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات) باختلاف تكتيكية البوليمر .



طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات)

الأطياف فوق البنفسجية Ultraviolet spectra

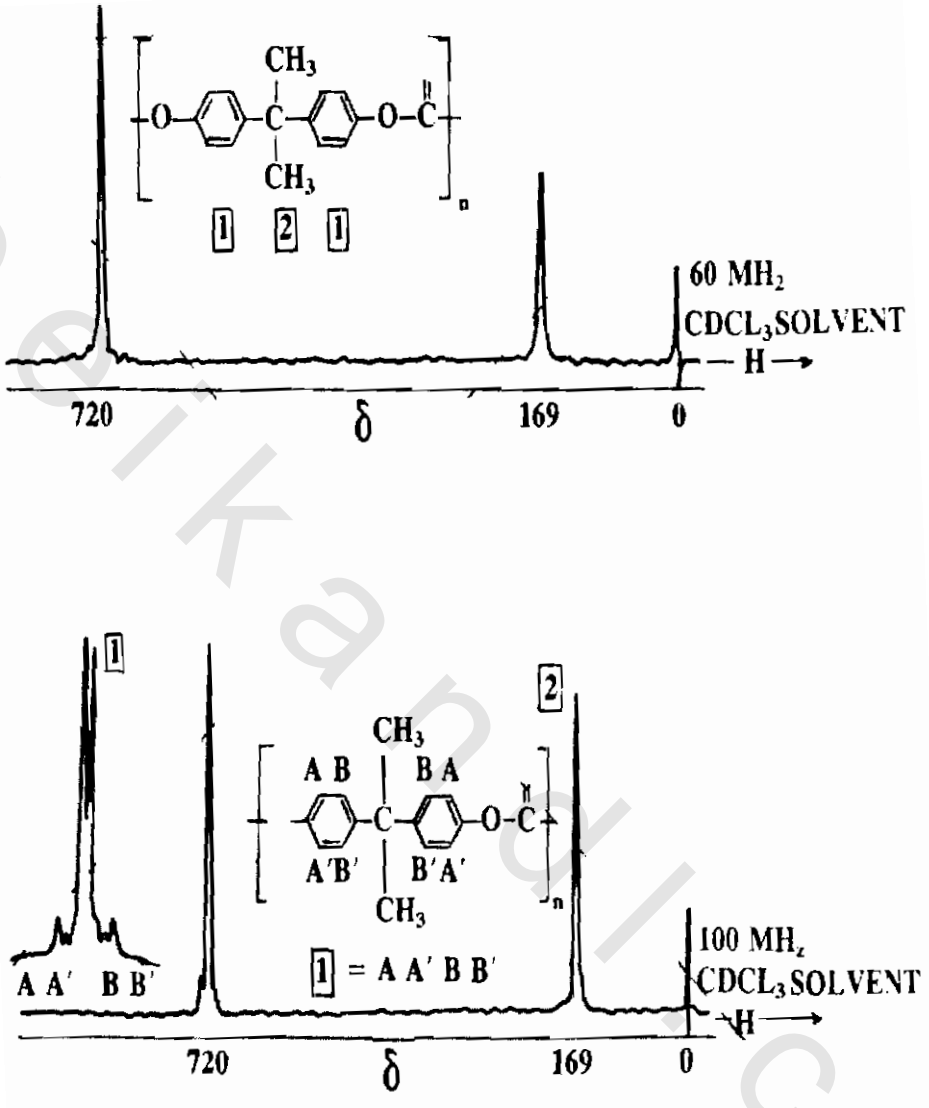
تختلف أطياف الأشعة فوق البنفسجية عن أطياف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقها على بعضها ، وهذا يحدد من الاستفادة من أطياف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل . ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية وخاصة لتشخيص وتحليل بقايا المونوميرات فى البوليمر ، أو لتعيين نسبة مضادات الأكسدة المضافة إلى البوليمر ، أو المواد الصبغية والملونة أو غيرها من المواد المضافة إلى البوليمر .

أطياف الرنين المغناطيسي

Nuclear magnetic resonance (NMR)

أن التحليل الطيفي بواسطة جهاز طيف الرنين المغناطيسي (NMR) من أهم الطرق الطيفية الفعالة اليوم فى تحليل وتشخيص البوليمرات فالـNMR يستخدم فى تعيين تراكيب البوليمرات وفى الحصول على الكثير من المعلومات عن التركيب الفراغي للبوليمر وفى دراسة تكتيكية البوليمرات.

ويمكن الأستفادة من أطياف الرنين المغناطيسي فى تعيين نسبة البلورة وفى الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية فى الحالة الصلبة وفى التحليل الكمي للمركبات . والشكل التالى يوضح طيف الرنين النووى المغناطيسى للبولى كاربونات باستخدام الكلورفورم كمذيب .

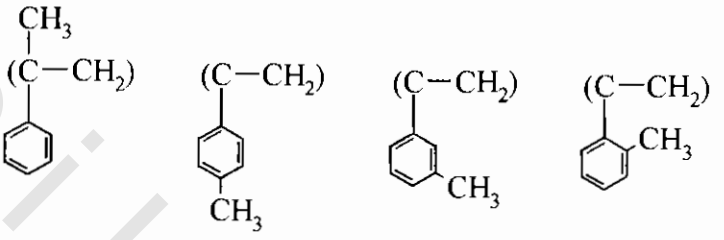


طيف الرنين النووى المغناطيسى للبولى كاربونات باستخدام الكلوروفورم كمذيب

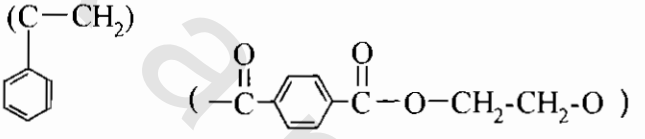
الأسئلة

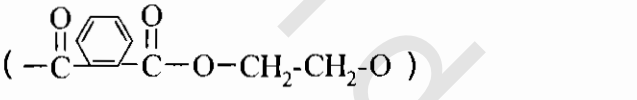
1 : رتب البوليمرات الآتية حسب درجة انتقالها الزجاجية مبيناً الأساس الذي اعتمدت عليه فى تصنيفك .

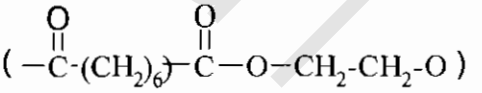
(أ)



(ب)

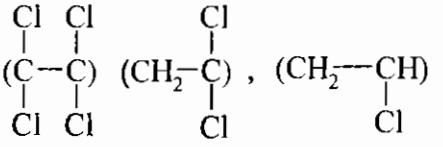






(جـ) بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايزوتاكتيكى ، بولي بروبلين ايتاكتيكي ، بولي بروبلين سينديوتاكتيكي .

(د)



(هـ) بولي اثيلين ذو وزن جزيئي 10,000 و 30,000 .

obeikandl.com

2 : رتب البوليمرات المذكورة فى السؤال الأول حسب درجة انصهارها البلورية إذا كانت متبلورة .

3 : كيف تفسر فعل كل من المركبات الآتية كمواد مضادة للأكسدة .

1- بارا بنزوكوينون .

2- 2-هيدروكسي بنزوفينون .

3- 2،4،6- تراي بيوتيل ثالثي – فينول .

4 : علل ما يأتي :

1- تضاف نسبة عالية من الكربون إلى المطاط المستخدم فى صناعة إطارات السيارات .

2- تضاف نسبة من الملدنات إلى بولي كلوريد الفاينيل فى الكثير من الاستخدامات .

3- تمتاز البوليمرات المطاطية بدرجة عالية من الاستطالة .

5 : عرف درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر وأشرف طرق تعينها؟

6 : لو أعطيت نموذجاً من بوليمر كي تحلله تحليلاً كاملاً من حيث :

أ – العناصر الداخلة فى تكوين البوليمر .

ب- النسبة المئوية لكل عنصر .

جـ- الصفات الفيزيائية للبوليمر .

obeikandl.com

د – التركيب الكيميائي للسلسلة البوليمرية .

هـ– التنظيم الفراغي وتاكتيكية المجاميع المتصلة بالوحدة المتكررة .

أكتب الخطوات اللازمة لإجراء دراسة من هذا النوع مع شرح كل تجربة أو فحص تذكره بشكل واضح .

7 : ما هي أهم المشاكل التى تصادف استعمال طيف الرنين النووي المغناطيسي فى دراسة البوليمرات .

obeikandl.com