

## خواص البوليمرات وتوصيفها

### Polymer Properties and Characterization

#### (٢, ١) الكتلة المولية

##### Molar Mass

وُجد أن بوليمرات الفينيل (الناجمة عن بلمرة المتسلسلة للألكينات) لها كتل مولية (كتل مولية نسبية RMMs) تقع في المدى  $10^5$ - $10^6$  بينما الناتجة عن بلمرة تكاثف النمو الخطوي (مثل البولي أميدات والبولي إسترات) وتتراوح بين 15000-20000. التقنيات الأكثر شيوعاً والتي تستخدم لتعيين الكتلة المولية النسبية RMM للبوليمرات تشمل: تحليل المجموعة الطرفية، التناضح Osmometry، تشتت الضوء، الطرد المركزي فائق السرعة، الترسيب، تعيين اللزوجة والتحليل الكروماتوجرافي. على الرغم من أن معظم هذه الطرق طويلة إلى حد ما، وتعيين الكتلة المولية عملياً يتم بواسطة كروماتوجرافيا نفاذية المادة الهلامية ذات الأداء العالي، High Performance Gel Permeation Chromatography (HPGPC) أو قياسات اللزوجة. ومن الضروري أن ندرك بأن القياسات الأساسية للكتلة المولية يجب أن تكون في محاليل مخففة وذلك لإهمال التداخل البيني بين الجزيئات المختلفة.

(٢, ١, ١) المتوسط العددي للكتلة المولية Number Average Molar Mass

(٢, ١, ١, ١) تحليل المجموعة الطرفية End-Group Analysis

يمكن قياس المتوسط العددي للكتلة المولية ( $\overline{M}_n$ ) لأي بوليمر يحتوي على مجموعة طرفية والتي يمكن تعيينها بوسائل فيزيائية أو كيميائية. ومع ذلك، يجب الأخذ

في الاعتبار أن تركيز المجموعات الطرفية في البوليمر قليلة، وهذا سيضع حداً عند إجراء القياس العملي. نأخذ على سبيل المثال البولي إستر غير المشبع الذي يستخدم في تصنيع الألياف والأفلام المقاومة والذي عادة يكون له وزن جزيئي صغير ويمكن فصله بإجراء تفاعلات كيميائية متتالية (أي، ارتباط تشابكي متقاطع) انظر الألياف الزجاجية، في الفصل الخامس. لتعيين  $M_n$  يتم معايرة مجموعة الكربوكسيل COOH الطرفية ثم يتم تعيين عدد مولات البوليمر لكل جرام باستخدام المعادلة رقم (٢.١) ثم تطبيق المعادلة رقم (٢.٢).

$$(٢.١) \quad \frac{\text{عدد مولات الكربوكسيل COOH (أو عدد مولات OH)}}{\text{كتلة العينة}} = \text{عدد مولات البوليمر/جرام}$$

$$(٢.٢) \quad \frac{1}{\text{عدد مولات البوليمر لكل جرام}} = \overline{M}_n$$

### (٢، ١، ١، ٢) غشاء التناضح Membrane Osmometry

يمكن مقارنة التناضح بالانتشار فيما عدا أنه في الانتشار تتم الحركة من الضغط العالي إلى الأقل (أو التركيز)، بينما في التناضح تتم الحركة من المنطقة ذات الجهد الكيميائي الأعلى (المذيب النقي) إلى الجهد الكيميائي الأقل (المحلول) خلال غشاء. وعملياً يمكن تطبيق ضغط على الخلية المحتوية على المحلول، وذلك لإيقاف الضغط الأسموزي. ويرتبط الضغط الأسموزي ( $\Pi$ ) مع تركيز البوليمر في المحلول (c) والكتلة المولية ( $\overline{M}_n$ ) بمعادلة فانت هوف (المعادلة رقم ٢.٣).

$$(٢.٣) \quad \left(\frac{\Pi}{c}\right)_{c=0} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2c$$

حيث  $A_2$  ثابت،  $c$  تركيز البوليمر في المحلول. وعند رسم العلاقة بين  $\frac{\Pi}{c}$  مقابل  $c$  عند الاستيفاء إلى  $c=0$  نحصل على الجزء المقطوع  $\frac{RT}{M_n}$ .

المصدر الرئيسي للخطأ في هذه الطريقة ناتج عن انتشار الأنواع التي لها كتلة مولية منخفضة خلال الغشاء، وهذه الطريقة تكون أكثر فائدة عندما يكون مدى الكتلة المولية النسبية RMM هو 50000-2000000.

### (٢, ١, ١, ٣) تناضح الضغط البخاري Vapour Pressure Osmometry

هذه التقنية ملائمة أكثر للكتل المولية الأقل من 25000. وهذه الطريقة ماثلة لغشاء التناضح من حيث المبدأ على الرغم من عدم وجود غشاء. يتم في هذه الطريقة وضع قطرة من المذيب وقطرة من المحلول بواسطة حقنة على مقاومتين حراريتين thermistors متماثلتين في غرفة معزولة ومشبعة ببخار المذيب. تؤدي حرارة التكثيف إلى تسخين المحلول الموجود على المقاومة الحرارية ويزداد الضغط البخاري ليتساوى مع المذيب النقي (المعادلة رقم ٢,٤).

$$(٢,٤) \quad T = T_s - T_o = -\frac{RT_o^2}{\Delta H_v}$$

حيث  $T_s$  و  $T_o$  هما درجتا حرارة المحلول، والمذيب على التوالي،  $m$  هي مولارية المحلول (عدد المولات/ ١٠٠٠ جرام من المذيب)،  $\Delta H_v$  هي انثالي التبخير المولية. عملياً، يمكن قياس الفرق في درجة الحرارة ( $\Delta T$ ) عن طريق الفرق في المقاومة بين المقاومين الحراريين ( $\Delta R = k_R \Delta T$ ) لمجموعة من المحاليل مختلفة التركيز ( $c$ , g/dm<sup>3</sup>). يُرسم  $\Delta R/c$  مقابل  $c$  (المعادلة رقم ٢,٥)، ويرتبط الجزء المقطوع مع  $\overline{M_n}$  بالمعادلة:

$$(٢,٥) \quad \Delta R/c = K \left[ \frac{1}{M_n} + Ac \right]$$

(٢, ١, ٢) المتوسط الكتلي للكتلة المولية Mass Average Molar Mass

(٢, ١, ٢, ١) تشتت الضوء Light Scattering

تعتمد هذه التقنية على قياس التعكير الذي يمثله نسبة الضوء المنزوع من الشعاع الأصلي عن طريق التشتت عندما يمر خلال طبقة من المحلول.

عمليا، تُقاس نسبة شدة الضوء المشتت ( $i_\theta$ ) إلى شدة الضوء الساقط ( $I_\theta$ ) عند مسافة معينة ( $r$ ) وزاوية ( $\theta$ ) من المصدر. ويتم حساب نسبة رايلي Rayleigh ratio،  $R_\theta (r^2 i_\theta / I_\theta)$  ومنها يتم تعيين التعكير ( $\Gamma$ ) (المعادلة رقم ٢.٦). وفي النهاية يتم تعيين الكتلة المولية باستخدام معادلة ديبياي (المعادلة رقم ٢.٧)، حيث يتم رسم العلاقة بين  $\frac{H_c}{\Gamma}$  مقابل  $c$  لتعطي الجزء المقطوع  $\frac{1}{M_w}$ .

$$(٢,٦) \quad \Gamma = \left( \frac{16\pi}{3} \right) \left( \frac{R_\theta}{1 + \cos \theta} \right)$$

$$(٢,٧) \quad \frac{H_c}{\Gamma} = \frac{1}{M_w} + Bc$$

حيث  $B$  ثابت،  $c$  هو تركيز محلول البوليمر،  $H$  دالة (المعادلة رقم ٢.٨) في الطول الموجي للضوء ( $\lambda$ )،  $n$  معامل انكسار المذيب،  $\left( \frac{dn}{dc} \right)$  هو التغير في معامل الانكسار مع التركيز.

$$(٢,٨) \quad H = \left( \frac{32\pi^3}{4N\lambda^4} \right) \eta^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$$

(٢, ١, ٢, ٢) الترسيب Sedimentation

تعتمد هذه الطريقة على حقيقة أنه عند وضع جسيم كتلته  $m(\overline{M_w} / N)$  وحجمه  $V_p$  في مذيب كثافته  $\rho_s$  فإن:

١- هذا الجسيم يسقط نتيجة تأثير الجاذبية (mg).

٢- يتعرض لقوة دفع علوي نتيجة لقاعدة أرشميدس حيث قوة الدفع تساوي  $V_p \rho_s$ .

٣- يتعرض لاحتكاك لزج عند سقوطه ؛ أي  $F_U$  حيث إن  $F$  هي معامل الاحتكاك (يساوي  $6\pi\eta r$  ، قانون ستوكس)،  $U$  هي سرعة الجسم ( $r$  هو نصف قطر الجسم،  $\eta$  هي لزوجة الوسط).

سوف يسقط هذا الجسم ببطء في البداية ثم تزداد سرعته حتى يصل لسرعة تسمى السرعة الطرفية *terminal* أو سرعة الترسيب *sedimentation* ،  $U_s$ . عند هذه النقطة تتساوى القوى السفلية مع القوى العلوية (المعادلة رقم ٢،٩)، ومنها يمكن حساب  $\overline{M}_w$  (تساوي  $mN$ ).

$$(٢،٩) \quad mg = V_p \rho_s g + F_U$$

استخدام الطرد المركزي يتيح لقيم كبيرة من  $g$  أن تستخدم.

(٢،١،٢،٣) الطرد المركزي فائق السرعة **Ultracentrifugation**

يعتبر من أكثر الطرق صعوبة وتكلفة لتعيين  $M_w$ . لا تستخدم هذه الطريقة بكثرة للبوليمرات المشيدة ولكنها تستخدم أساساً للبوليمرات الطبيعية (مثل، البروتينات). وتعتمد هذه الطريقة على أنه عند التعرض لمجال طرد مركزي (أقوى آلاف المرات من سرعة الجاذبية الأرضية) فإنها تتوزع تبعاً لحجمها وتكون عمودية على محور الدوران. ويمكن تتبع رحلة المذاب تحت تأثير هذا المجال ضوئياً وبذلك يمكن قياس سرعة الترسيب، وبالتالي استنتاج ثابت الترسيب ( $s$ ) من (المعادلة رقم ٢،١٠)، وهذا المتغير ضروري لتعيين الكتلة المولية (المعادلة رقم ٢،١٢).

$$(٢،١٠) \quad s = \frac{m(1 - V_p \rho)}{f}$$

$$D = \frac{kT}{f} \quad (٢,١١)$$

$$\frac{D}{s} = \left( \frac{RT}{M_w} \right) \times \frac{[1 + A_c]}{(1 - V_p \rho)} \quad (٢,١٢)$$

حيث  $m$  هي كتلة الجسيم الذي له حجم جزئي نوعي  $V_p$  والمغموس في مذيب كثافته  $\rho$ ، أما  $D$  و  $f$  فهما ثابت الانتشار وقوة الاحتكاك على التوالي.

(٢,١,٢,٤) كروماتوجرافيا النفاذية الهلامية ذات الأداء العالي

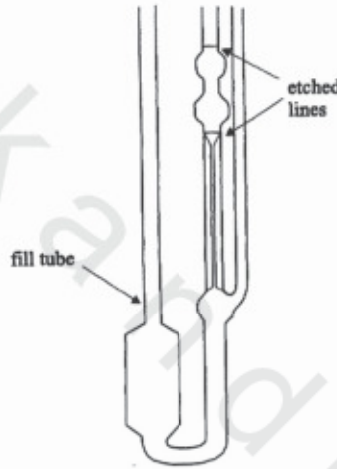
#### High Performance Gel Permeation Chromatography

تعتبر هذه الطريقة هي الأنسب للحصول على  $(\overline{M}_n)$  و  $(\overline{M}_w)$ . حيث يتم حقن محلول البوليمر داخل تيار من المذيب المتدفق خلال عمود معبأ بمادة عالية المسامية وتقوم بفصل جزيئات البوليمر تبعاً لحجمها (كروماتوجرافيا استبعاد الحجم *size exclusion chromatography, SEC*). يتم دخول الجزيئات الصغيرة إلى هذه المسام حيث يتم إعاقتها بالنسبة للجزيئات الكبيرة. يستخدم معامل الانكسار (*refractive index (RI)*) أو المقدرات الطيفية بالأشعة فوق البنفسجية - الأشعة المرئية لتعيين البوليمر الخارج من العمود. يحتاج الجهاز إلى عمل معايرة بعينات معروفة الكتلة المولية النسبية  $RMM$ ، وهذا يسبب أحياناً مشكلة عند دراسة بوليمر من نوع جديد وذلك لأن العينات القياسية المتوفرة يمكن أن تكون مختلفة عن البوليمر. البولي ستايرين هو أكثرها استخداماً كمادة قياسية. نموذجياً، يجب أن تكون العينات القياسية من نفس البوليمر المراد اختباره.

#### Viscometry (٢,١,٢,٥) قياس اللزوجة

وُجد أن الطرق المطلقة (مثل تشتت الضوء) المستخدمة لتعيين  $(\overline{M}_n)$  صعبة إلى حد ما ومستهلكة للوقت وأن طريقة قياس اللزوجة أسرع وأرخص طريقة. تعتمد هذه

الطريقة على زيادة أبعاد البوليمر عند إذابته في المذيب حيث تزداد أبعاده ويُصبح المحلول أكثر لزوجة ومن ثم تقل حركة البوليمر أو سريانه. نأخذ على سبيل المثال، إضافة الميثيل سليولوز (عجينة ورق الحائط) للماء سيزيد اللزوجة زيادة معقولة. تتم قياسات اللزوجة عادة باستخدام جهاز بسيط إلى حد ما، مثل جهاز قياس اللزوجة الزجاجي (Ubbelohde) (الشكل رقم ٢.١).



الشكل رقم (٢.١). رسم تخطيطي لجهاز قياس اللزوجة.

يوجد بالجهاز أنبوبة إضافية لمساواة الضغط عند اختلافات مستوى السائل. عمليا، يتم قياس أزمنة السريان ( $t_s$ ) لتراكيز عديدة من محلول البوليمر (c) (الحد الأقصى للتركيز  $0.5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$  تقريباً)، ويتم تعيين اللزوجة الخاصة  $\eta_{sp}$  (والتي تساوي  $(t_s - t_0)/t_0$ )، حيث  $t_0$  هو زمن سريان المذيب النقي) لتراكيز عديدة من المحلول، ويرسم  $(\eta_{sp}/c)$  مقابل c نحصل على خط مستقيم ومن الجزء المقطوع يمكن تعيين الكتلة المولية باستخدام المعادلتين رقم (٢.١٣) ورقم (٢.١٤).

$$(٢.١٣) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + A[\eta]^2 c$$

حيث A ثابت مقداره (0.35-0.40) لمجموعة من البوليمرات المتماثلة في مذيب معين ،  $[\eta]$  هي اللزوجة الفعلية المعادلة رقم (٢,١٤).

$$[\eta] = KM^a \quad (٢,١٤)$$

حيث K و a ثوابت لنظام معين من البوليمر-المذيب ويمكن إيجاد قيمتها باستخدام مواد قياسية (من تشتت الضوء) وإيجاد المعلومات للمعادلة رقم (٢,١٥).

$$\log [\eta] = \log K + a \log M \quad (٢,١٥)$$

يقع متوسط اللزوجة للكتل المولية النسبية RMMs بين  $M_n$  و  $M_w$  ولكنها تكون عادة أقرب إلى  $M_w$ ؛ بسبب الزيادة في اللزوجة للجزيئات الكبيرة. وبصفة عامة وُجد أن سلوك محاليل البوليمر تُظهر بعض التأثيرات الثيرموديناميكية بسبب الحجم الكبير للجزيئات ، ولكن الوصف الكامل لسلوك محاليل البوليمر خارج مجال هذا الكتاب.

ومن الجدير بالذكر أن هناك فصيلة جديدة من البوليمرات تسمى البوليمرات النجمية *star polymers* أو الشجرية *dendrimers* وفيها يتم نمو المادة المحتوية على العديد من المجموعات الوظيفية من نقطة مركزية وتتفرع في جميع الاتجاهات لتعطي تقريبا بوليمر كروي له وزن جزيئي عالي على شكل غلاف بذرة الطرخشقون (هندباء برية) (الشكل رقم ٢,٢). وهذه البوليمرات لها خواص فيزيائية مهمة ، متضمنة سلوكها في المحلول.



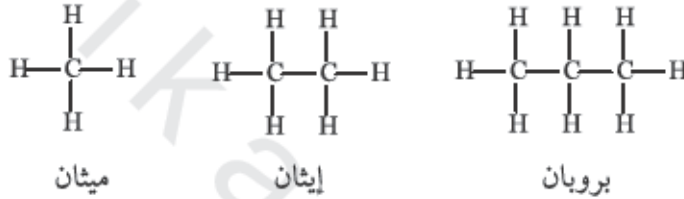
الشكل رقم (٢,٢). رسم تخطيطي للبوليمر النجمي أو الشجري.



## (٢, ٢) الكيمياء الفراغية للبوليمرات

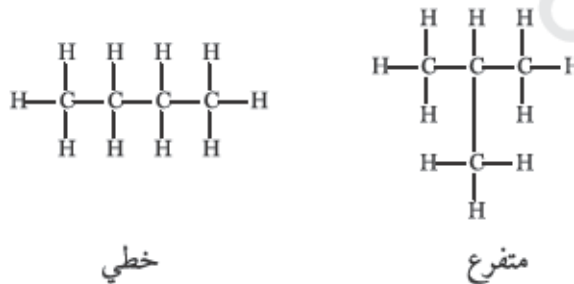
## Polymer Stereochemistry

بالإضافة إلى الأطوال المختلفة لسلاسل البوليمرات فإن الكثير منها يكون له أكثر من تركيب لنفس الكتلة المولية. وهذا يكون واضحاً بسهولة إذا أخذنا في الاعتبار المجموعات المتجانسة من الألكانات. يوضح الشكل رقم (٢,٣) التدرج البسيط للسلسلة الخطية بداية من الميثان إلى البروبان.



الشكل رقم (٢,٣). سلسلة من الألكانات.

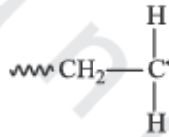
ومع ذلك، ففي البيوتان توجد ظاهرة تسمى التماكب (تماثل مركبات) *isomerism* (الشكل رقم ٢,٤)، أي أن وجود تركيب خطي ومتفرع لهما نفس الصيغة الجزيئية  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .



الشكل رقم (٢,٤). تماكب البيوتان.

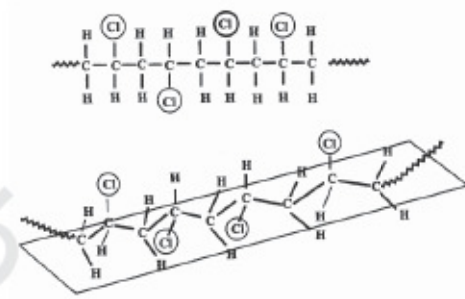
من الواضح في حالة البوليمر أنه عند إضافة 1000 مجموعة  $\text{CH}_2$  مثلاً فإنه يتم الحصول على عدد هائل من الأشكال البنائية المتماكية *structural isomers*. حتى لو تم إنتاج جزيئات لها نفس الكتلة المولية النسبية RMM فإنه ستكون مختلفة في الشكل البنائي بالتأكيد.

ليس للبوليمرات الأشكال البنائية المتماكية فقط، ولكن لها أيضاً متماكبات فراغية ومتماكبات هندسية. وتنتج المتماكبات الفراغية (المتماكبات ذات الترتيب الفراغي المختلف) تبعاً لمهاجمة الأحادي (المونومر) للمجموعة الفعالة التي لها الشكل الفراغي  $\text{sp}^3$  ويتم عليها تفاعل البلمرة. ربما تكون الطريقة الأفضل لتوضيح العديد من الترتيبات المختلفة الممكنة بأن نأخذ في الاعتبار إضافة الأحادي إلى سلسلة البوليمر الحر، كما هو موضح في الشكل رقم (٢،٥).



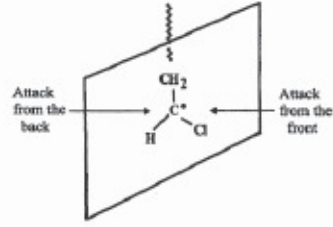
الشكل رقم (٢،٥). جذر البوليمر.

في الشكل رقم (٢،٦)، الأحادي هو الألكين المستبدل (فاينيل)،  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ، وللتوضيح  $\text{X} = \text{Cl}$  والمجموعات  $\text{---CH}_2$  و  $\text{H}$  و  $\text{X}$  المكونة لجذر البوليمر يتم ترتيبها على شكل ثلاثي التماثل ( $120^\circ$ ) حول جذر الكربون الحر ( $\text{C}^{\bullet}$ ) وبذلك يُهاجم هذا الجزيء بجزيء آخر من الأحادي من الأمام أو من الخلف، معطياً ثلاث ترتيبات فراغية مختلفة تسمى أتاكتيك (الشكل رقم ٢،٧)، سيندوتاكتيك syndioatactic (الشكل رقم ٢،٨)، أيزوتاكتيك isotactic (الشكل رقم ٢،٩). وأفضل تصور لها يتم باستخدام مساقط فيشر للسلسلة.



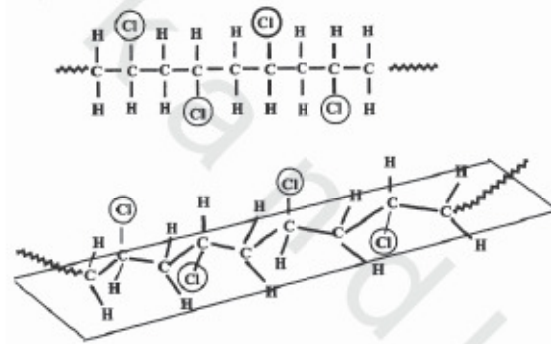
الشكل رقم (٢,٧).

ترتيب خاص اتاكتيك atactic (المجموعات مرتبة عشوائيا).

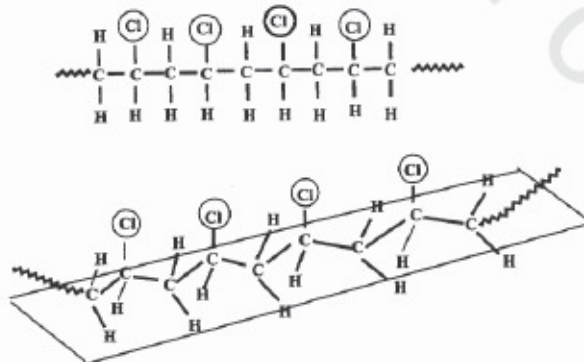


الشكل رقم (٢,٦).

مهاجمة الأحادي جذر البوليمر.

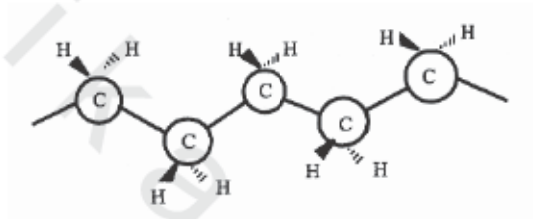


الشكل رقم (٢,٨). ترتيب خاص سينديوتاكتيك syndiotactic (المجموعات مرتبة تبادليا).



الشكل رقم (٢,٩). ترتيب خاص سينديوتاكتك isotactic (المجموعات مرتبة في اتجاه واحد).

للحصول على أقصى درجة للتبلور فإن جزيئات البوليمر المشابهة للجزيئات الصغيرة (مثل اليود) يجب أن تتكون من ترتيبات أو تركيبات سهلة الرص. على سبيل المثال، أيزوتاكتك أو سينديوتاكتك. ومع ذلك فإن بعض البوليمرات ذات الشكل الفراغي أتاكتك تكون قادرة على تكوين بوليمرات بلورية، وأفضل مثال البولي إيثين الخطي (غير المتفرع) الذي يمكن رصه في نظام تشابكي صلب بشكل منتظم مثل المادة صغيرة الجزيء (الشكل رقم ٢,١٠).



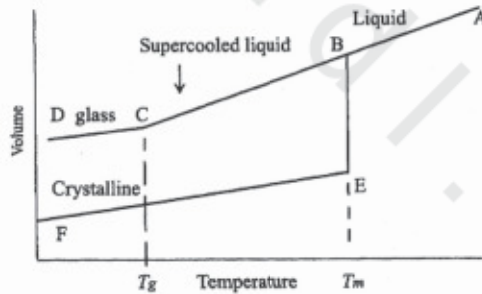
الشكل رقم (٢,١٠). البولي إيثين الخطي.

من الممكن أيضاً الحصول على رص متقارب في البوليمرات الخطية التي لها شكل أتاكتك حتى ولو كانت بعض المجموعات أكبر من H. على سبيل المثال، مجموعة الهيدروكسي في الأتاكتك بولي فاينيل الكحول تكون صغيرة بدرجة كافية لرص البوليمر في نظام تشابكي وتكوين مادة بلورية.

ومع هذا فإن أغلبية البوليمرات من غير المحتمل أن تُنتج سلاسل مستقيمة إلا إذا تعرضت لشد، وتكون في منطقة التشوه المرن، لذلك فإن احتمال تكوين بوليمر بلوري 100% قليل جداً. أما الاحتمال الأكبر في حالة البوليمرات الكبيرة الضخمة فهو تكوين شكل ملفوف مثل المكرونة الاسباكتي المطبوخة وبذلك تقل فرص الرص المتقارب للجزيئات، وبالتالي تقل درجة التبلور. يمكن لأي مادة لها ترتيب منتظم أن تكون مناطق بلورية، لذلك فإن البوليمرات الناتجة عن بلمرة التكايف ولها تركيب

أيزوتاكتك وسينديوتاكتك من المتوقع أن تكون أكثر بلورية. (من الناحية العملية فإن جميع عينات بوليمر الفاينيل إما أن تكون خليطاً من جزيئات الأيزوتاكتك والأتاكتك أو خليطاً من السينديوتاكتك والأتاكتك). تلك الاختلافات في التركيب هي التي تحدد درجة تبلور البوليمر من عدمه (مثلاً، الطبيعة غير المتبلورة). وُجد أن درجة النظام أو درجة التبلور في البوليمر قد تؤثر على الخواص الفيزيائية والميكانيكية، كما أن التحكم في التركيب عامل مهم في طرق البلمرة التجارية.

لا تميل معظم البوليمرات إلى تكوين شكل بلوري عند تبريدها، ولكن تتزجج (تتحول إلى زجاج) لتكوّن مادة صلبة تشبه الزجاج. ولتوضيح أهمية التبلور في التزجج، يتم دراسة منحنى الحجم-درجة الحرارة لمركب له وزن جزيئي منخفض مثل الجليسرين (الشكل رقم ٢،١١).

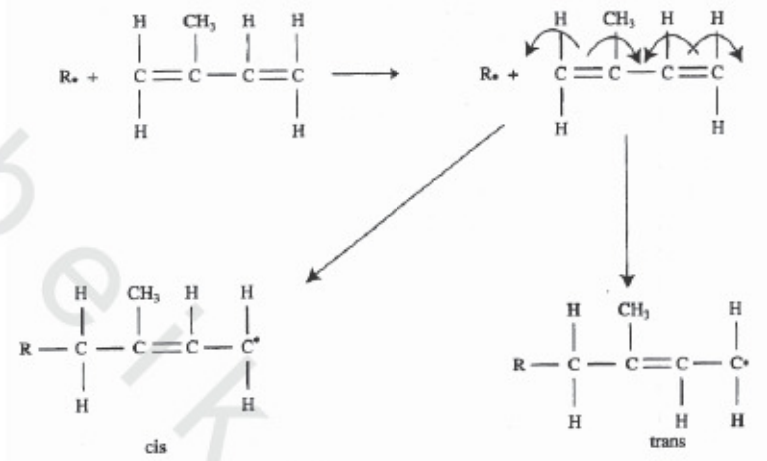


الشكل رقم (٢،١١). منحنى الحجم-درجة الحرارة للجليسرين.

عند درجة الحرارة العالية (A)، يكون الجليسرين لزجاً إلى حد ما. وعندما تقل درجة الحرارة يقل الحجم خطياً حتى نصل إلى درجة الانصهار ( $T_m$ ). وعند هذه النقطة (B)، يحدث تبلور كلما فقدت حرارة أكثر. وكلما زادت درجة التبلور يحدث نقص حاد في الحجم (B - E). وعند اكتمال التبلور تقل درجة الحرارة مع انكماش حراري للمادة الصلبة المتبلورة (E - F).

من ناحية أخرى، ربما لا يحدث تبلور. عند درجة الانصهار ( $T_m$ ) يكون الجليسرين لزجاً جداً ويتم تكوين الأنوية ببطء. إذا لم تتكون أي نواة فإن الجليسرين يسير في التبريد ويُصبح سائلاً فوق المبرد (B - C) حتى يأتي وقت تزداد فيه اللزوجة بدرجة عالية ويكون سريان الجليسرين بطيئاً جداً (C - D). تحت النقطة C، تكون المادة على شكل "زجاج" أو مادة صلبة زجاجية. هذه المادة غير متبلورة مثل السائل ولكنها صلبة من الناحية الميكانيكية. درجة الحرارة التي يتحول فيها الجليسرين من السائل إلى الصلب تسمى درجة حرارة الانتقال الزجاجي *glass transition* وتأخذ الرمز  $T_g$ . وتعتبر هذه الدرجة عاملاً مهماً في تقنية البوليمر مثل درجة حرارة الانصهار  $T_m$ .

لا بد أن تحتوي سلسلة البوليمر على رابطة ثنائية لحدوث التماكب والتماكب الهندسي. ويكون ذلك أكثر شيوعاً عندما يحتوي الأحادي البدائي على رابطتين مزدوجتين (أي، داين) لذلك فإنه عند البلمرة تظل السلسلة محتوية على رابطة ثنائية لم تتفاعل. على سبيل المثال، الأيزوبرين (الشكل رقم ٢،١٢). يمكن رص الشكل الترانس بدرجة عالية، وبالتالي له درجة تبلور عالية وبالتالي يتكون مطاط أكثر صلابة. يجب الأخذ في الاعتبار أن الداين يمكن بلمرته من خلال رابطة واحدة من الرابطتين المزدوجتين (أي تسلك مثل أحادي الفاينيل البسيط) لذلك تعطي ترتيباً فراغياً لوحداث السلسلة الرئيسية في البوليمر (تاكستسي *tacticities*) مختلفة عما ناقشناه مسبقاً. وبالنسبة للأيزوبرين، فإن مجموعة الميثيل تجعل ذرات الكربون غير متكافئة. وهكذا فإن البوليمرات ١، ٢ و ٣، ٤ يمكن تمثيلها في الأشكال رقم (٢،٧) ورقم (٢،٨) ورقم (٢،٩) باستبدال Cl بـ  $-\text{CH}=\text{CH}_2-$  (بالنسبة للبوليمر ١، ٢) و  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2-$  (بالنسبة للبوليمر ٣، ٤). بالنسبة للبيوتاديين التي لا تحتوي على مجموعات ميثيل فإن كل أشكال بوليمر الفاينيل تكون متماثلة، انظر صفحة ١٥٥.



الشكل رقم (٢،١٢). التماكب الهندسي أثناء بلمرة الأيزوبرين (البلمرة ٤،١ هي الموضحة فقط).

### (٢،٣) علاقات الشكل البنائي-الخواص

#### Structure-Property Relationships

#### (٢،٣،١) درجة حرارة الانتقال الزجاجي The Glass Transition Temperature

لقد تم التوضيح مسبقاً أن بعض السوائل ربما تكون مبردة جداً لتكوّن مواد زجاجية (الشكل رقم ٢،١١) بدون حدوث تبلور وذلك عندما تقل درجة الحرارة. يحدث لهذه المواد تغيراً كبيراً جداً في لزوجتها (تساوي إجهاد القص/منحدر السرعة) وتتحوّل المادة من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة إلى الحالة الزجاجية خلال درجة حرارة ذات مدى صغير من درجات الحرارة. وفي بعض البوليمرات عند التحول من بوليمر منصهر أو مطاط إلى زجاج صلب فإن معامل يانج Young's Modulus (الإجهاد/الانفعال) - مقياس لصلابة المواد - ويتغير بمعامل 1000. يحدث هذا التغيير الآن عند درجة حرارة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) انظر العنوان رقم (٢،٦).

وحيث إن درجة حرارة الانصهار للبوليمر ( $T_m$ ) تمثل تغيراً حقيقياً في الطور من صلب إلى سائل وهو محكوم بالقوانين التيرموديناميكية (الديناميكا الحرارية)، فإن طبيعة درجة حرارة الانتقال الزجاجي غير مفهومة بشكل كامل ويُطلق عليها التغير في الطور من الدرجة الثانية حيث أن كلا من الأطوار قبل وبعد  $T_g$  تكون صلبة. وحيث إن كل البوليمرات لها درجة انتقال زجاجي تؤثر على الخواص الميكانيكية فإنه من المناسب أن نتعامل مع هذه الظاهرة على أنها انتقال حقيقي.

يمكن تعيين درجات الانتقال الزجاجية بعدد كبير من الطرق العملية، ولكن يتم تعيينها عادة من التغير في حجم المادة كدالة في درجة الحرارة (الشكل رقم ٢.١١). ومن معرفة قيم  $T_g$  يمكن القول بأن المادة التي لها  $T_g$  أعلى من درجة حرارة الغرفة تكون بلاستيكية (أي صلبة عند درجة حرارة الغرفة) بينما التي لها  $T_g$  أقل من درجة حرارة الغرفة تكون مطاطة (أي مرنة عند درجة حرارة الغرفة).

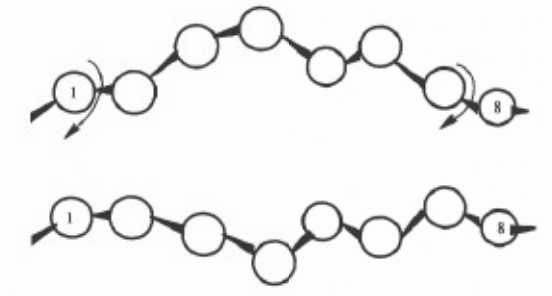
ربما يكون أفضل مثال لهذه الظاهرة هو تبريد أنبوبة من المطاط في النيتروجين السائل. عند درجة حرارة الغرفة تكون أنبوبة المطاط مرنة ولدنة، أما بعد غمسها في النيتروجين السائل لبضع ثوان فإنها تُصبح صلبة وقابلة للكسر، ويمكن تكسيدها إلى قطع صغيرة بواسطة صدمة أو مطرقة. لن يحدث ذلك إذا تم طرق أنبوبة المطاط بالمطرقة عند درجة حرارة الغرفة حيث يتم امتصاص طاقة الصدمة بواسطة حركة سلسلة البوليمر فترتد المطرقة من المادة الصلبة المطاطة. وعند درجة الحرارة المنخفضة لا تستطيع سلاسل البوليمر أن تدور أو تتحرك ويتم كسر الروابط في البوليمر بواسطة الصدمة.

مثال آخر جيد لأهمية  $T_g$  وهو الأحذية المصنوعة من البولي فاينيل كلوريد (PVC) (المستخدم في صناعة الجلد). تلك الأحذية لها  $T_g$  حوالي  $70^\circ\text{C}$  + ولذلك فهي صلبة عند درجة حرارة الغرفة ( $25^\circ\text{C}$ ) ولذلك فهي غير عملية لصناعة الأحذية. ومع ذلك فإنه بإضافة مادة لدنة (عبارة عن مركب صغير يستخدم لتحسين المرونة انظر العنوان رقم (٢.٤.٣)). أو استخدام بوليمر مشترك من PVC انظر الفصل (الثالث) فإنه



من الممكن تقليل  $T_g$  إلى  $+10^\circ\text{C}$  تقريباً، مما يؤدي إلى زيادة المرونة عند درجة حرارة الغرفة. ولسوء الحظ فإن فقد المادة اللدنة أو ارتداء هذه الأحذية عند درجات حرارة منخفضة في فصل الشتاء ( $1-2^\circ\text{C}$ ) يسبب عودة الصلابة إليها مرة أخرى وبذلك يزداد احتمال تكسير المادة.

وفي غياب المادة اللدنة فإن  $T_g$  تعكس الخواص الطبيعية لسلسلة البوليمر في الحالة الصلبة. وفي الحالة المنصهرة فإن أي جزيء بوليمر يكون له حركة انتقالية حيث إن السلسلة بالكامل تتحرك، بالإضافة إلى حركة جزء من السلسلة حيث إن الأجزاء المختلفة (أو القطع) للسلسلة الرئيسية للبوليمر تلتوي وتثبت بمعدل تغير في الشكل يعتمد على درجة الحرارة. وللتأكد من أن أي بوليمر يتعرض لهذه الحركة الداخلية فلا بد أن تكون هناك طاقة حرارية كافية لكي تتخطى طاقة التنشيط اللازمة للدوران حول روابط السلسلة، وأيضاً وجود فراغ أو فجوات في البوليمر حتى يمكن لجزء معين من السلسلة أن يتحرك بداخله. وهذا يمكن توضيحه، كما في الشكل رقم (٢،١٣)، حيث إن الفراغ الذي تدور فيه الأجزاء ذات الثمانية ذرات كربون الموضحة بالشكل يسمى الحجم الحر وهو يعتمد على درجة الحرارة حيث أن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حجم الفراغ. وتعتمد حركة جزء من السلسلة أيضاً على احتواء البوليمر على مجموعات متدلّية (معلقة) مرتبطة بالسلسلة الرئيسية (أو المتفرعة)، حيث أن هذه الجزيئات سوف تحتاج إلى أحجام حرة أكبر لكي يحدث لها دوران. يوضح الشكل رقم (٢،١٣) أيضاً أن الجزيئات الطويلة لا توجد عادة على شكل سلاسل مستقيمة، ولكنها تكون ملتوية، ولهذا تقل احتمالية اقتراب هذه السلاسل من بعضها لتعطي بلورات. وفي الحقيقة فإن هذه الطبيعة اللولبية هي التي تعطي المطاط خواصه المرنة لأنه عند تعرضها للشد سوف تعطي سلاسل مستقيمة لها أطوال أكثر.



الشكل رقم (٢, ١٣). حركة العمود المرفقي.

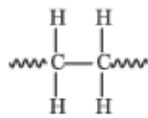
وحيث إن معظم البوليمرات لها تطبيقات في الحالة الصلبة فإنه من المهم أن نأخذ في اعتبارنا العوامل التركيبية التي تؤثر على قيمة  $T_g$  بحيث تستطيع تصميم مركبات لها خواص مناسبة معتمدة على درجة الحرارة.

(٢, ٣, ٢) علاقة الانتقال الزجاجي بالشكل البنائي: العوامل التي تؤثر على درجة حرارة الانتقال الزجاجي

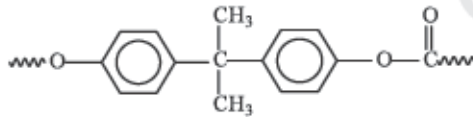
#### Relation of Glass Transition to Structure: Factors Affecting Glass Transition Temperature

##### Chain Flexibility مرونة السلسلة (٢, ٣, ٢, ١)

من المحتمل أن تكون مرونة السلسلة هي أهم عامل في تحديد قيمة  $T_g$ . إذا أخذنا في الاعتبار قيم  $T_g$  لكل من البولي إيثين والبولي كربونات (الشكل رقم ٢, ١٤) والتي من الممكن أن ترتبط بصلابة السلسلة والناجمة عن الفرصة الأقل في الدوران حول الرابطة ومن ثم الزيادة في قيمة  $T_g$ .



polyethene  
 $T_g = -120^\circ\text{C}$



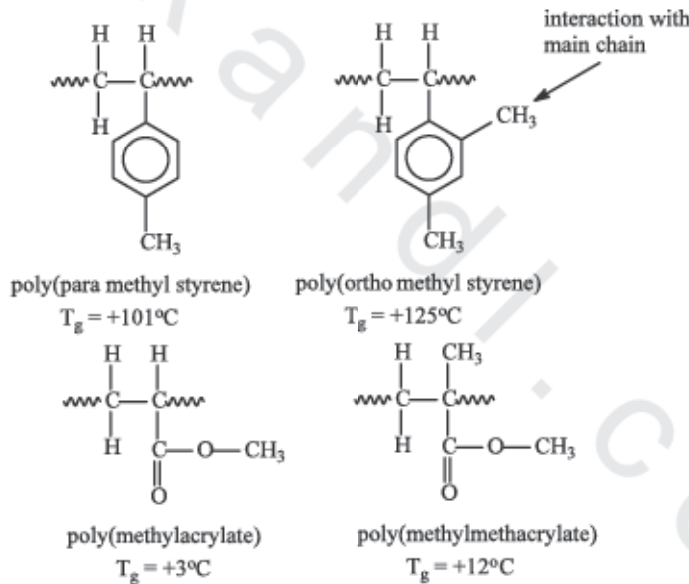
polycarbonate  
 $T_g = +150^\circ\text{C}$

الشكل رقم (٢, ١٤). تأثير المرونة على درجة حرارة الانتقال الزجاجي.

ومع ذلك فمن الصعب أن نفصل تأثير مرونة السلسلة على قيمة  $T_g$  بالمقارنة مثلاً مع الإعاقة الناتجة عن كبر حجم المجموعة الجانبية.

### (٢,٣,٢,٢) الإعاقة الفراغية Steric Hindrance

يمكن توضيح هذا التأثير بصورة أفضل وذلك بمقارنة الإستيرينات مستبدلة الميثيل. عند وجود مجموعة الميثيل في الوضع أورثو فإنها تزيد من قيمة  $T_g$  بمقدار  $24^\circ\text{C}$ . وهذا نتيجة إعاقة دوران السلسلة الرئيسية، وتزداد قيمة  $T_g$  كلما احتجنا لتبريد أقل لوقف حركة السلسلة. يمكن عمل مقارنة ماثلة وذلك لكل من البولي ميثيل أكريلات والبولي ميثيل ميثا أكريلات (الشكل رقم ٢,١٥).

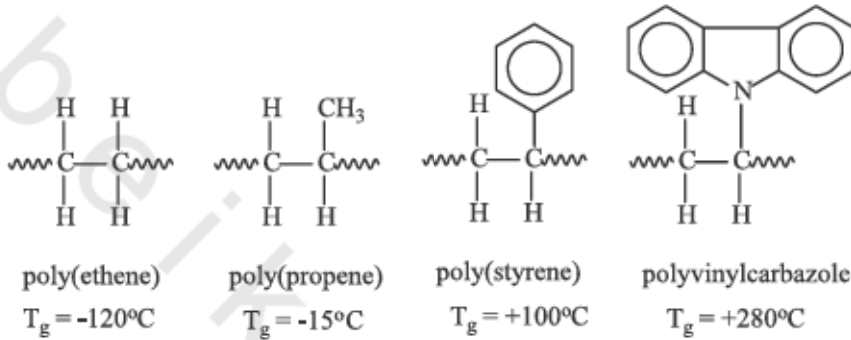


الشكل رقم (٢,١٥). تأثير الإعاقة الفراغية على درجة حرارة الانتقال الزجاجي.

### (٢,٣,٢,٣) تأثيرات المجموعة الجانبية Side Group Effects

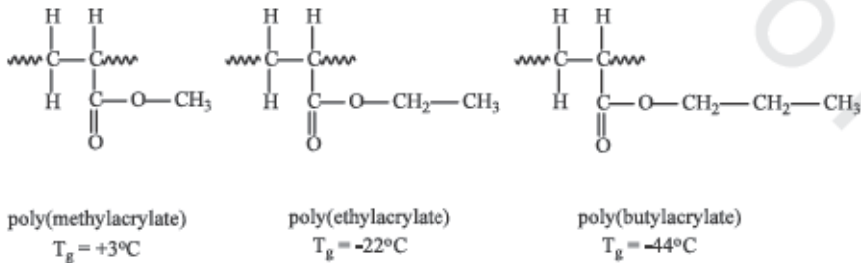
تؤدي الزيادة في حجم المجموعة عادة إلى إعاقة فراغي وزيادة في قيمة  $T_g$ . وهذا يمكن توضيحه بمقارنة مجموعة من البوليمرات وهي البولي إيثين، البولي بروبين،

البولي ستايرين والبولي فاينيل كاربازول حيث أن المجموعات الجانبية هي على التوالي الهيدروجين، الميثيل، البنزيل والكاربازول (الشكل رقم ٢,١٦).



الشكل رقم (٢,١٦). تأثير المجموعات الجانبية الصلبة على قيمة  $T_g$ .

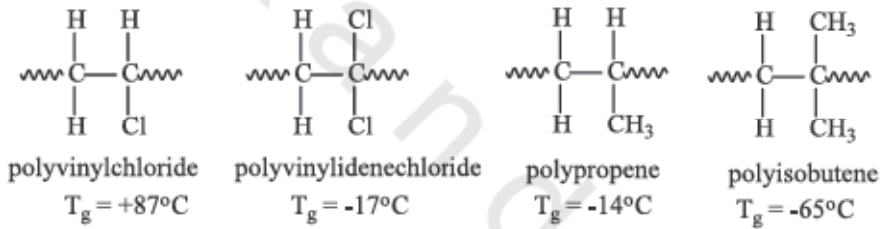
ومع ذلك فإن قيمة  $T_g$  لا تعتمد فقط على حجم المجموعة الجانبية ولكن تعتمد أيضا على مرونتها. وللوهلة الأولى نجد أنه في سلاسل الأكريلات (الشكل رقم ٢,١٧) أن قيمة  $T_g$  تقل كلما كانت المجموعة الجانبية أكبر حجما. كما أن زيادة المرونة للمجموعة الطرفية يعوض الزيادة في حجمها ليعطي بوليمر أكثر مرونة (أي أقل  $T_g$  نتيجة لزيادة الحجم الحر). وهذا ما يسمى التلدين الداخلي.



الشكل رقم (٢,١٧). المجموعات الجانبية المرنة.

## Symmetry (٢, ٣, ٢, ٤)

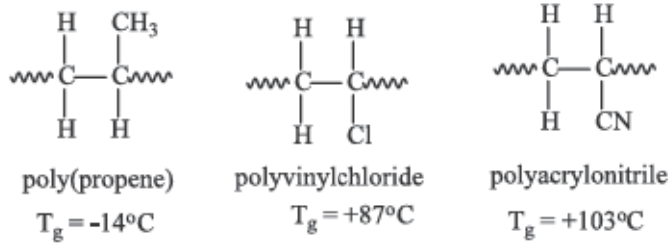
وُجد أن أي زيادة في تماثل البوليمر يؤدي إلى نقص في قيمة  $T_g$ . والأمثلة المعهودة هي PVC غير المتماثل والبولي فاينيليدين كلوريد ( $PVC_2$ ) وبالمثل بولي بروبين وبولي أيزوبيوتين (الشكل رقم ٢, ١٨). في كلتا الحالتين فإن الزيادة في عدد المجموعات الجانبية يفوق ما يعوضه زيادة التماثل. كما أن زيادة الحجم الحر تفسير معقول لهذا التأثير. في هذه الحالة تجد سلاسل البوليمر صعوبة كبيرة في عملية الرص، ويؤدي ذلك إلى زيادة الحجم الحر وبالتالي إلى نقص الطاقة الحرارية (أي نقص درجة الحرارة) اللازمة لإيجاد الحجم الحر الكافي الذي يسمح بدوران السلسلة وبالتالي زيادة المرونة.



الشكل رقم (٢, ١٨). تأثير التماثل وعدم التماثل على  $T_g$ .

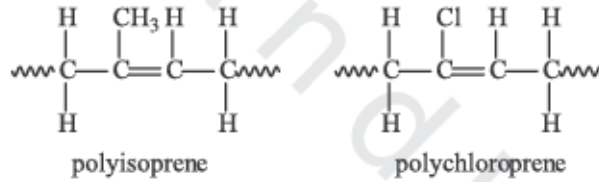
## Polarity (٢, ٣, ٢, ٥)

وُجد أن أي زيادة في القطبية (أو طاقة التماسك) لها الميل لزيادة قيمة  $T_g$ . على سبيل المثال، البولي بروبين غير القطبي له  $T_g$  أقل من درجة حرارة الغرفة، بينما PVC الذي له قطبية متوسطة له  $T_g$  أعلى من درجة حرارة الغرفة، أما البولي أكريلونيتريل ذي القطبية العالية له  $T_g$  أعلى من  $100^\circ\text{C}$  (الشكل رقم ٢, ١٩). يمكن تفسير تلك الزيادة في  $T_g$  بالزيادة في عدد الروابط القطبية التي تحدث بالزيادة بين السلاسل عند استبدال مجموعتي الميثيل بالتتابع بمجموعة الكلور ومجموعات السيانو على التوالي، لذلك تعطي روابط أقوى وبالتالي إعاقه الدوران حول السلسلة الرئيسية.



الشكل رقم (٢, ١٩). تأثيرات القطبية على  $T_g$ .

وبالمثل فإن استبدال مجموعة الميثيل ( $\text{CH}_3$ ) في البولي أيزوبرين بمجموعة الكلور القطبية ( $\text{Cl}$ ) في الكلوروبرين تزيد قيمة  $T_g$  بمقدار  $25^\circ\text{C}$  من  $73^\circ\text{C}$  إلى  $50^\circ\text{C}$ ؛ أي بمقدار  $25^\circ\text{C}$  (الشكل رقم ٢, ٢٠). هذه الزيادة نتيجة إعاقه دوران وحركة الذرات المستقلة فيتوجه لوجود الروابط القطبية.



الشكل رقم (٢, ٢٠). الأشكال البنائية للبوليمرات من الأيزوبرين والكلوروبرين.

### Copolymerization البلمرة المشتركة (٢, ٣, ٢, ٦)

على الرغم من أن مفهوم البلمرة المشتركة سوف تتم مناقشته فيما بعد في الفصلين الثالث والرابع إلا أنه من المناسب أن نشير هنا إلى أن البوليمرات المشتركة لها  $T_g$  متوسطة بين قيم  $T_g$  للبوليمرات المتجانسة النقية المكونة لها. على سبيل المثال، البوليمر المشترك المكون من البوليمر 1 ( $T_{g1}$ ) والبوليمر 2 ( $T_{g2}$ ) تكون له  $T_g$  ( $T_{gr}$ ) تُعطى إما بالمعادلة رقم (٢, ١٦) أو المعادلة رقم (٢, ١٧).

(٢, ١٦)

$$T_{gr} = V_1 T_{g1} + V_2 T_{g2}$$

$$(٢,١٧) \quad \frac{1}{T_{gr}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

حيث إن قيم  $T_g$  للبوليمرات المتجانسة تعطى بالكلفن،  $V_1$  و  $V_2$  هما النسب الحجمية الجزئية في البوليمر المشترك،  $W_1$  و  $W_2$  هما النسب الوزنية الجزئية للبوليمرين 1 و 2 في البوليمر المشترك.

يمكن توضيح استخدام تلك المعادلات للبوليمر المشترك المكون من الستايرين ( $T_g \approx +100^\circ\text{C}$ ) والبيوتاديين ( $T_g \approx -70^\circ\text{C}$ ). هذا البوليمر المشترك هو المطاط المشدّد اصطناعياً BUNA-S (ويسمى أيضاً مطاط BR) والذي يجمع بين الصلادة والثبات الميكانيكي للاستايرين والمرونة للبيوتاديين. ويمكن الحصول على بوليمرات مشتركة لها قيم  $T_g$  مختلفة وذلك بتغيير نسب كل أحادي في البوليمر المشترك. وهكذا يمكن الحصول على نواتج تبدو بأشكال مختلفة وذلك باتخاذ بعض التدابير البسيطة في التصنيع (الجدول رقم ٢,١).

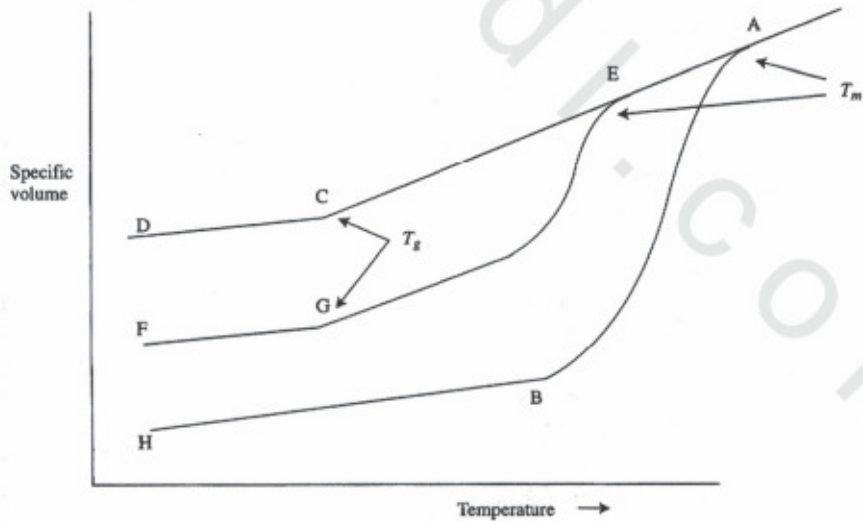
الجدول رقم (٢,١): تأثير تركيب الأحادي على قيمة  $T_g$  للبوليمر المشترك.

طبيعة المادة عند $55^\circ\text{F}$	$T_g$	بيوتاديين (%)	ستايرين (%)
مطاط صلب	$15^\circ\text{C}$ ( $59^\circ\text{F}$ )	48	52
	$12^\circ\text{C}$ ( $54^\circ\text{F}$ )	50	50
بلاستيك مرن	$9^\circ\text{C}$ ( $48^\circ\text{F}$ )	52	48

### (٢,٣,٣) درجة البلورة ونقطة الانصهار Crystallinity and Melting Point

من أمثلة البوليمرات المتبلورة البولي إيثين عالي الكثافة *High-density polyethylene* (HDPE) وأيزوتاكتك بولي بروبين، النايلون ٦,٦ والبولي فاينيل كلوريد. تسلك البوليمرات شبه المتبلورة سلوك مخاليط المواد غير المتبلورة ( $T_g$ ) والمتبلورة ( $T_m$ )، أي ينصهر البوليمر خلال مدى معين من درجات الحرارة بدلاً من الانصهار عند درجة واحدة (الشكل رقم ٢,٢١).

توجد قاعدتان تجريبيتان مفيدتان تتعلقان بالبوليمرات البلورية. القاعدة الأولى تربط  $T_g$  بنقطة الانصهار. بالنسبة للبوليمرات غير المتجانسة مثل PVC فإن النسبة  $T_g/T_m \cong 0.66$  بينما للبوليمرات المتماثلة مثل البولي فانيليدين كلوريد (بولي (١،١-ثنائي كلوروإيثين)،  $PVC_2$ ) تكون  $T_g/T_m \cong 0.5$  حيث يعبر عن  $T_m$  و  $T_g$  بالكلفن. ويمكن تطبيق هذه القاعدة على البوليمرات سواء كانت محضرة بطريقة النمو السلسلي أو النمو الخطوي. وهكذا بالنسبة للبولي إيثيلين تيريفيثالات، وهو غير متماثل (الشكل رقم ٢،٢٣) وله مقدارها  $T_m$  مقدارها  $267^\circ C$  (540 K) فإن  $T_g$  المتوقعة هي  $87^\circ C$  وهي قريبة من القيمة المقاسة ومقدارها  $80^\circ C$ . بالنسبة للبولي فانيليدين كلوريد فإن التوافق غير جيد حيث أن  $T_g$  مقدارها  $19^\circ C$  (254 K) وقيمة  $T_m$  المتوقعة هي  $235^\circ C$  مقارنة مع القيمة المقاسة وهي  $190^\circ C$ . ومع ذلك فإن البوليمر النقي يكون غير ثابت نسبياً ويؤدي إلى تعقيد تقييم السلوك الحراري.

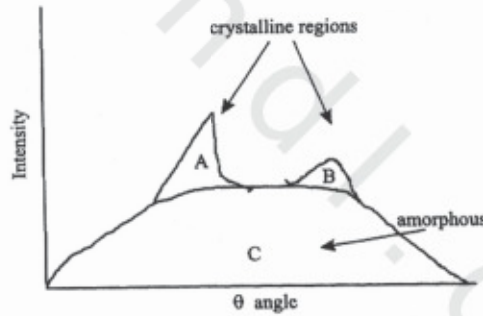


الشكل رقم (٢،٢١). منحنى الحجم النوعي مقابل درجة الحرارة (A و C و D غير متبلورة؛ A و G و F شبه متبلورة؛ A و B و H متبلورة).



تتنبأ القاعدة الثانية بأن البوليمرات المنصهرة تتبلور بأعلى معدل عند درجة حرارة 0.9 من درجة الانصهار  $T_m$  (معبرا عنها بالكلفن). بالنسبة للبوليمرات صعبة التبلور فإنه من المناسب أن نعين درجة الحرارة التي نتوقع أن يحدث عندها أفضل تبلور. على سبيل المثال، ينصهر أيزوتاكيتك بولي ستايرين عند درجة حرارة  $235^\circ\text{C}$  وأعلى معدل للتبلور يحدث عند درجة  $184^\circ\text{C}$ . تلك القواعد أكثر شيوعا في تصنيع البوليمرات.

يمكن قياس درجة التبلور بعدة تقنيات: حيود الأشعة السينية، مطياف الأشعة تحت الحمراء أو قياسات الكثافة. وتعتبر الأشعة السينية أكثر الطرق فائدة حيث إن الأجزاء المتبلورة من البوليمر تعطي قمما حادة لحيود الأشعة السينية بينما الجزء غير المتبلور يعطي قمما عريضة (الشكل رقم ٢,٢٢).



الشكل رقم (٢,٢٢). بيانات الأشعة السينية لبوليمر نموذجي موضحا عليه المناطق المتبلورة وغير المتبلورة.

تُحسب درجة التبلور من المساحات النسبية تحت نفس النوعية من القمم (أي أن نسبة درجة التبلور تكون  $(A+B)/(A+B+C)$ ).

وعلى الرغم من أن البلورات تنصهر خلال مدى معين من درجة الحرارة، إلا أنه توجد درجة حرارة لا يتواجد الشكل البلوري أعلى منها. تلك هي نقطة الانصهار

$T_m$ ). وُجد أنه كلما زاد المتوسط العددي للكتلة المولية ( $\overline{M}_n$ ) زادت نقطة الانصهار لأي بوليمر. بديها، كلما زادت الكتلة المولية النسبية RMM نتوقع أن يقترب البوليمر من الحالة الصلبة.

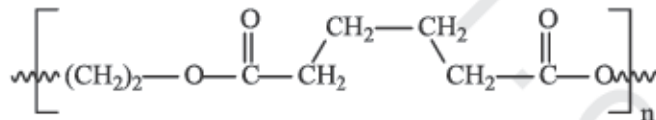
(٢, ٣, ٤) علاقة درجة التبلور ونقطة الانصهار بالشكل البنائي

#### Relation of Crystallinity and Melting Point to Structure

حيث أنه توجد علاقة بين درجات حرارة الانتقال الزجاجي والشكل البنائي، يوجد أيضا ارتباط بين درجة التبلور والشكل البنائي تحت نفس المؤثرات المذكورة سابقا وتسمى: مرونة السلسلة، الإعاقة الفراغية، تأثير المجموعات الجانبية والتماثل.

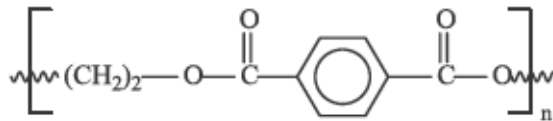
(١, ٢, ٣, ٤) مرونة السلسلة Chain Flexibility

وُجد أن تأثير مرونة السلسلة على  $T_m$  أكثر أهمية من تأثيره على  $T_g$ . عند مقارنة البولي إيثيلين أديبات مع البولي إيثيلين تيريفثاللات نجد أن صلابة السلسلة الرئيسية والناجمة عن احتوائها على حلقات الفينيلين الأروماتية (الشكل رقم ٢.٢٣) تزيد من درجة الانصهار.



polyethylene adipate

$T_m = +50^\circ\text{C}$



polyethylene terephthalate

$T_m = +267^\circ\text{C}$

الشكل رقم (٢, ٢٣). درجات الانصهار  $T_m$ 's للبولي إيثيلين أديبات/تيريفثاللات.

يمكن توضيح تأثير الصلابة كفيما عن طريق مقارنة تقشير جلد مثبت بالمسامير في حائط وتقشير لوحة خشبية على الحائط. في الحالة الأولى تكون المسامير واقعة تحت تأثير إجهاد متتابع، وفي الحالة الثانية تكون كل المسامير واقعة تحت تأثير إجهاد في نفس الوقت. وبالمثل نحتاج إلى طاقة أعلى لفصل الجزيئات الصلبة مقارنة بالجزيئات المرنة. وكمياً، حيث إن انصهار يحدث بدون تغير في طاقة جيبس الحرة (أي  $\Delta G = 0$ ) في المعادلة رقم (٢,١٨).

$$(٢,١٨) \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

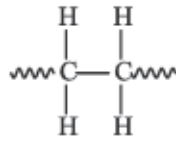
$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{H_L - H_C}{S_L - S_C} \quad \text{فإن}$$

حيث  $H_L$  و  $H_C$  و  $S_L$  هي المحتوى الحراري (الإنتالبي) والقصور الحراري (الإنتروبي) للسائل (L) والبلورة (C) على التوالي. عند الانصهار فإن السلاسل التي تشبه القضيب تؤدي إلى تغير في القصور الحراري (الإنتروبي) مقارنة بالسلاسل المرنة. عندما تقترب درجة الانصهار فإن القضبان سوف تدور فوق بعضها بدون تكسير الشبكة البلورية (الترابط البلوري). تلك الزيادة في الحركة تزيد من القصور الحراري (العشوائية) للبلورة،  $S_C$ ، وينتج عن ذلك نقص في  $\Delta S$  وبالتالي زيادة في  $T_m$  (المعادلة رقم ٢,١٨). أما بالنسبة للجزيئات التي لها شكل غير منتظم، أي الجزيئات المرنة، فإنها لا تستطيع أن تدور بدون تكسير الشبكة البلورية (الترابط البلوري).

#### (٢, ٣, ٤, ٢) تأثيرات المجموعة الجانبية Side Group Effects

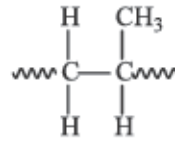
في حالة البولي إيثين، البولي بروين والبولي ستايرين كأمثلة (الشكل رقم

٢,٢٤) نجد أن المجموعات الجانبية الكبيرة تزيد من قيمة  $T_m$ .



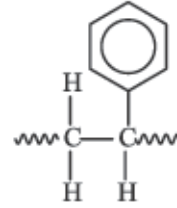
poly(ethene)

$$T_m = -137^\circ\text{C}$$



poly(propene)

$$T_m = +176^\circ\text{C}$$

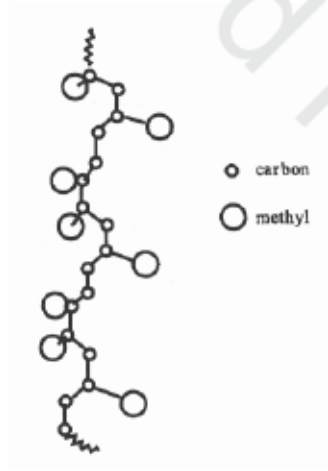


poly(styrene)

$$T_m = +240^\circ\text{C}$$

الشكل رقم (٢,٢٤). تأثيرات المجموعة الجانبية على  $T_m$ .

الارتفاع في قيمة  $T_m$  تعني الزيادة في درجة التبلور بالإضافة إلى رص أفضل. وعلى الرغم من انه يصعب أحيانا تصور زيادة نقطة الانصهار بإدخال حلقة فينيل صلبة إلا انه في الحقيقة يؤدي وجود المجموعات الجانبية الصلبة إلى تنافر بينها، وبالتالي فقد الشكل المسطح معطيا تركيبا حلزونيا ترانس ومواضع جوش gauche positions خلال سلسلة البوليمر (الشكل رقم ٢,٢٥).



الشكل رقم (٢,٢٥). الشكل البنائي الحلزوني (تؤدي المجموعات الجانبية إلى تنافر، كما تؤدي إلى فقد الشكل المسطح لتعطي شكلا حلزونيا. ويكون الشكل الحلزوني منتظما، ولذلك فإن السلاسل يمكن رصها أفضل لتعطي بلورات.

وتشير النتائج في الشكل رقم (٢,٢٤) إلى البوليمرات المنتظمة فراغياً، ومن المهم أن ندرك أن الأتاكتك بوليمر سوف يمنع تكوين الشكل الحلزوني المنتظم. ومن الواضح أن الكيمياء الفراغية تؤثر على  $T_m$  وأن البوليمرات الأيزوتكتك والسيندوتاكتك تكون أكثر بلورية من الأتاكتك العشوائية. كما أن الزيادة في مرونة المجموعة الجانبية تؤدي إلى نقص في  $T_m$  (الشكل رقم ٢,٢٦)، وهذا اتجاه مماثل لما سبق مناقشته من التأثيرات على  $T_g$ .

البوليمر	الوحدة المتكررة	$T_m/^\circ\text{C}$
بولي إيثين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \sim\text{C} - \text{C}\sim \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	+137
بولي بروبين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \sim\text{C} - \text{C}\sim \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	+176
بولي بيوتين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \sim\text{C} - \text{C}\sim \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	+126
بولي بنتين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \sim\text{C} - \text{C}\sim \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	+75
بولي هكسين	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \sim\text{C} - \text{C}\sim \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	-55

الشكل رقم (٢,٢٦). تأثير مرونة المجموعة الجانبية.

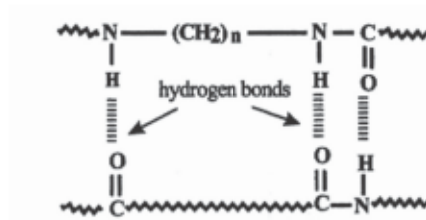
### Symmetry Effects تأثيرات التماثل (٢,٣,٤,٣)

وُجد أن الجزيئات المتماثلة يكون لها نقاط انصهار أعلى حيث إن لها شكل القضيب وتكون قادرة على الدوران أو الالتواء. على سبيل المثال، البوليمر الأروماتي

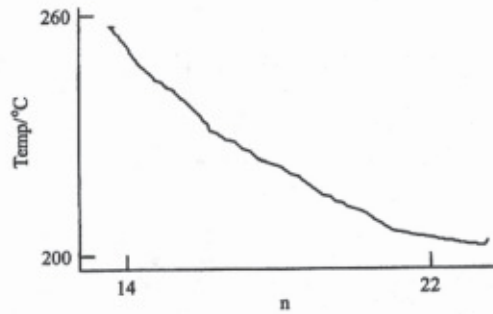
المستبدل في الوضع بارا سوف يبدو متماثلا تماما إذا دارت الجزئيات خلال  $180^\circ$ . ومع ذلك فإن المرتبطة في الوضع ميتا لها شكل مختلف عند عكسها، لذلك فإن مركبات الميتا تكتسب عشوائية أكثر لتصبح حرة لكي تتحرك وتميل للانصهار عند درجة حرارة أقل (انظر الفصل السادس، البوليمرات عالية الأداء). وهذا عكس ما ناقشناه تماما في  $T_g$  وهو فرق أساسي بين  $T_m$  و  $T_g$ .

#### (٢,٣,٤,٤) القطبية Polarity

وُجد أن درجة الانصهار تزداد كلما زادت طاقات التماسك والقوى بين الجزئيات (الروابط الهيدروجينية). نأخذ على سبيل المثال، البولي أميدات (النايلونات) الشكل رقم (٢,٢٧) حيث نلاحظ أنه كلما زادت المسافة بين مجموعات الأمين ومجموعات الكربوكسيل في الأحاديات البدائية (أي زيادة  $n$ ، الشكل رقم ٢,٢٨) سوف تقل الروابط الهيدروجينية خلال السلسلة ومن ثم تقل  $T_m$ . بالنسبة إلى  $N$ -ميثيل نايلونات المستبدلة (أي  $N$ -Me تحمل محل  $N$ -H في الشكل رقم ٢,٢٧) نجد أنها تنصهر ( $100-150^\circ\text{C}$ ) بدرجة كبيرة عند درجات حرارة أقل من النايلون الأصلي وذلك لأنها تحتوي على روابط هيدروجينية ولها أيضا ثبات أقل بسبب الإعاقه الفراغية.



الشكل رقم (٢,٢٧). الرابطة الهيدروجينية في النايلونات.



الشكل رقم (٢, ٢٨). درجة الانصهار مقابل قيمة  $n$  للبولي أميدات الأليفاتية (النايلونات).

#### Monomer Characteristics (٢, ٣, ٤, ٥) خصائص الأحادي (المونومر)

أحد العوامل التي لم يتم مناقشتها في درجة حرارة الانتقال الزجاجي هي نقطة انصهار الأحادي (المونومر). عند مقارنة الإيثين ( $T_m = -180^\circ\text{C}$ ) والأكريلونيتريل (بروبينونيتريل  $T_m = -82^\circ\text{C}$ ) نجد أن البوليمر الأخير (PAN,  $T_m = 317^\circ\text{C}$ ) له درجة انصهار أعلى من الأول (PE,  $T_m = 137^\circ\text{C}$ ).

وهكذا فإن التماثل والمرونة والترتيب والقطبية تغير كلا من  $T_g$  و  $T_m$  بنفس الطريقة، فالتماثل يؤدي إلى زيادة الفرق بينهما. تلك العوامل مهمة جدا في التطبيقات مثل الأقمشة المصنوعة من الخيوط البلاستيكية. على سبيل المثال، من المفضل أن تكون  $T_m > 200^\circ\text{C}$  حتى يمكن كي الثوب بدون انصهار، ولكن نحتاج أن تكون  $T_m < 300^\circ\text{C}$  لإعطاء فرصة للخيط أن يُغزل عند الوصول إلى الانصهار، بينما يجب أن تقع  $T_g$  بين 30 و  $120^\circ\text{C}$  والتي تسمح بتجعيد دائم للثوب. ويبدو واضحا أن القماش عند كيه عند  $200^\circ\text{C}$  فإنه يُصبح رخوا، لذلك فإن أي تجاعيد أو ثنايا سوف تعود بالتبريد. ويتم إجراء الغسيل التالي عند درجة حرارة أقل بكثير؛ وذلك لإعادة البوليمر إلى حالته الرخوة، وبذلك يتم التخلص من الانثناءات. هذه الانثناءات الدائمة تكون مرغوبة في بعض الأقمشة.

## (٢, ٤) معالجة البوليمرات

## Polymer Processing

## (٢, ٤, ١) مصهور البوليمر Polymer Melts

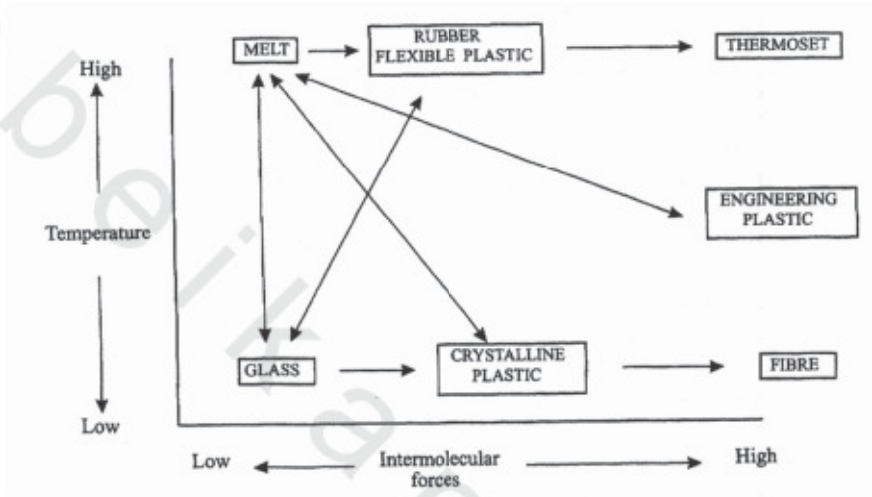
وُجد أن سلوك البوليمر المنصهر من المواضيع المهمة ولكنها خارج نطاق هذا الكتاب، ولكنه ذا أهمية للتحكم في ظروف اختيار ظروف تشغيل البوليمرات، ولذلك فمن الجدير أن نعطي وصفا مختصرا. وبصفة عامة فإن البوليمر المنصهر (وبعض المحاليل، والمركزة بصفة خاصة) يسلك سلوكا غير نيوتوني non-Newtonian، أي أن العوامل المرتبطة بمصهور البوليمر تعتمد على معدل القص أو منبهات أخرى. وعلى الرغم من أن لزوجة المصهور تقل غالبا مع قوة القص فإنها يمكن أن تزداد إذا كان الإجهاد يحدث عند حدوث عملية التبلور في حالة الانصهار. كما وجد أيضا أن الكتلة المولية تؤثر على سلوك المصهور حيث إن تشابك السلاسل يكون أكثر وضوحا مع زيادة طول السلسلة. والأكثر من ذلك أنه على الرغم من أن  $T_g$  غير حساسة للضغط فإن لزوجة المصهور تتأثر بالضغط، وهذا يجب أخذه في الاعتبار عند تصميم طريقة التشغيل. وُجد أيضا أن لزوجة المصهور تعتمد على الزمن، وأن السائل الذي تتغير لزوجته مع الزمن تحت تأثير القص يسمى غرواني يسيل بالرج thixotropic. هناك ظواهر أخرى يمكن أن تسلك السلوك العكسي. على سبيل المثال، اعتماد بلورة البوليمر من المصهور على الزمن، والبوليمرات لا تتبلور ببساطة مثل الجزيئات الصغيرة ولكن يحدث انثناء للسلاسل فوق بعضها كالتبقيات (شرائح رقيقة) لتعطي تركيبات تسمى كريات بلورية صغيرة (انظر العنوان رقم ٢, ٦, ١).

## (٢, ٤, ٢) تقنيات التشغيل العامة General Processing Techniques

وُجد أن التقسيم الشائع المناسب للبوليمرات هو لدائن مطاوعة للحرارة thermoplastics ولدائن حرارية التصلب thermosets والمطاط، كما يُعرف أيضا



خصائص معالجتها (الشكل رقم ٢.٢٩). على الرغم من أنه موضوع متسع إلا أنه يمكن ذكر بعض النقاط العامة.



الشكل رقم (٢,٢٩). حالات البوليمر الصلبة bulk.

لدائن مطاوعة للحرارة *Thermoplastics* يمكن تشكيلها بسهولة ؛ ذلك بصهرها وتشكيل المصهور، للحصول على المنتج النهائي. والبقايا مثل تلك المتبقية من القوالب أو قوالب الوميض يمكن إعادة تصنيعها عن طريق إعادة طحنها ثم إعادة العملية، على الرغم من أن إعادة المعالجة يمكن أن تؤدي إلى تكسير البوليمر كيميائياً، لذلك لابد من أخذ بعض الاحتياطات الخاصة مثل إضافة مضادات الأكسدة والإضافات التي تزيد من الثبات الحراري.

للدائن حرارية التصلب *Thermosets* يتم معالجتها بطريقة عكسية أثناء التسخين، عادة بسبب الارتباط الشبكي المتقاطع (انظر الفصل الخامس). يجب أن يكون التسخين هو آخر مرحلة في التشكيل، ولا بد أن تُصمم الطريقة للتأكد من أنه تم التشكيل كاملاً قبل حدوث التفاعل الكيميائي غير العكسي. ليس من الضروري أن يتم تبريد المنتج النهائي قبل نزعه من القالب.

المطاط *Rubber* يتم تصنيعه في الحالة المطاطية ثم يتم تحويله إلى لدائن حرارية المتصلب عن طريق عملية الفلكنة. يتطلب تصنيع المطاط أن يكون في الحالة المطاطية بدلا من الحالة المصهورة، بمعنى أن يكون البوليمر فوق قيمة  $T_g$  له وتحت قيمة  $T_m$ . قبل عملية الفلكنة يكون الارتباط الشبكي المتقاطع خلال سلسلة البوليمر غير موجودة، وعمليات التشكل تتم باستخدام السريان اللزج. عندما تتم عملية الفلكنة في الحال فإن السائل اللزج لا يحدث، وهذا هو التغيير في فكرة اللدائن حرارية المتصلب.

قامت بعض شركات معالجة البوليمرات بتطوير الطرق التقليدية للتعامل مع المواد، عادة؛ لأنها بدأت باستخدام بوليمرات من أصل طبيعي، وفي معظم الحالات استمرت هذه الطرق التقليدية في أزمنة حديثة؛ نتيجة القصور في وجود المؤسسات والمهارات. الأمثلة الخاصة هي المطاط والسليولوز والأنسجة. اعتمدت صناعة المطاط على المطاط الطبيعي المستخرج من الأشجار مثل لبن الأشجار أو عصارته، فتجفف وتجهز على شكل بالات كبيرة على نحو غير واسع. لقد تم تطوير الماكينات ذات القدرة والمتخصصة للتعامل مع البوليمر بهذا الشكل، ويتم اليوم تجهيز المطاط المشيد في بالة مائلة. كان من الملائم أن يتم إنتاج المطاط الاصطناعي بأشكال يتم التعامل معها بسهولة أكثر، ولكن الصناعة الآن لديها المنشآت والمهارات للمطاط الطبيعي وتفضل المواد الجديدة في شكل مائل. على سبيل المثال، في بداية تشغيل هذه المصانع كان يتم تصنيع PVC بدرجة كبيرة عن طريق صانعي المطاط، ونتج عن هذا تبني تقنيات معالجة المطاط لـ PVC.

في الأيام البدائية لتشغيل البوليمرات، تم تطوير تقنيات القولية (التشكيل في قوالب) والصب للسليولوز المشتق من البوليمر، والعديد من هذه الطرق استمرت حتى يومنا هذا، مثل صب الأفلام (الطبقات الرقيقة) وغزل المحاليل للألياف. وهكذا يتم التعامل مع الألياف الاصطناعية في المنشأة بطريقة مائلة فعليا للتي تم ابتكارها للتعامل

مع الألياف الطبيعية مثل الصوف والقطن. على سبيل المثال، يتم تجهيز الخيط الاصطناعي الخام في بالات متشابكة ومضغوطة بدرجة عالية. والطرق التقليدية للفتح ووضع البطاقات والغزل والنسج والنفائات والتشطيب ما زالت تحت المتابعة.

على الرغم من أن المناقشة خارج نطاق هذا الكتاب، إلا أنه يجدر بنا أن نحصر معظم الطرق المستخدمة في تصنيع أصناف البوليمر. هذه الطرق هي البثق، القولبة بالحقن، القولبة بالنفخ، القولبة بالضغط، القولبة رغوية اللب foam-cored moulding، قولبة تفاعل الحقن *reaction injection moulding* (RIM)، التشكيل بالتفريغ والصقل (معالجة أسطوانية roller-processing).

### (٢، ٤، ٣) الإضافات (الإضافات) Additives

حيث إن عمليات تصنيع البوليمرات تتم عند درجة حرارة عالية نسبياً ويتعرض البوليمر الناتج لبيئة معادية، لذلك يُخلط البوليمر عادة مع الإضافات قبل التصنيع مثل مساعدات التشغيل *process aids* (الشحومات lubricants) والمواد المضادة للشحنة (antistatics)، والمثبتات *stabilizers* (مواد مقاومة للأكسدة antioxidants، مثبتات حرارة heat stabilizers) وماصات الأشعة فوق البنفسجية (ultraviolet absorbers) ومعدلات *modifiers* (ملدنات plasticizers، عوامل تصليد المطاط vulcanizers) و مواد مالئة fillers ومعدلات الصدم impact modifiers وعوامل النفخ blowing agents والصبغات (pigments). هذه الإضافات يمكن أن تصل إلى ٥٠٪ من وزن الصنف المنتج. والقائمة الكاملة للمضافات واسعة ولكننا سوف نذكر منها ما يلي:

### (٢، ٤، ٣، ١) المواد المالئة Fillers

تُضاف لتحسين خواص المادة وتقليل تكلفتها. على سبيل المثال، إضافة مسحوق الخشب الناعم إلى راتنجات الفينول-فورمالدهيد (البكالايت) تجعله سهل التشكيل وتقلل هشاشته وتقلل تكلفة المنتج النهائي. إن إضافة الكربون المجزأ الناعم إلى المطاط يزيد من قوة شده. الألومينا والسليكا عبارة عن بوردرة غير عضوية رخيصة

الشمع وتُضاف غالباً لتزيد من حجم البوليمرات. ويُضاف الكربون المجزأ أيضاً عندما يكون التوصيل الكهربائي مطلوب، على سبيل المثال، في تطبيقات المواد التي تزيل الشحنات الثابتة مثل إطارات السيارات (وهذا يختلف عن البوليمرات الطبيعية الموصلة للكهرباء والتي سوف نناقشها في الفصل السادس).

#### (٢, ٤, ٣, ٢) الصبغات Pigments

تُضاف الصبغات فقط لأغراض الزينة ولا بد أن تكون قادرة على تحمل درجات الحرارة العالية أثناء التصنيع. السمة المميزة لأصناف البوليمرات أنه يمكن تلوينها جميعاً.

#### (٢, ٤, ٣, ٣) عوامل الارتباط التشابكي المتقاطع Cross-linking Agents

تستخدم هذه المواد لإنتاج سلاسل مرتبطة ببعضها ارتباطاً تشابكياً متقاطعاً، وهكذا تحول اللدائن المطاوعة للحرارة إلى اللدائن حرارية التصلب (انظر الفصل الخامس).

#### (٢, ٤, ٣, ٤) عامل النفخ Blowing Agent

تستخدم هذه المواد في البوليمرات الرغوية (الخلالية). وتتكون من مواد كيميائية يتصاعد منها غاز عند تسخينها يقوم بنفخ البوليمر وهو في حالة بلاستيكية. استخدمت البيكربونات لإنتاج غاز ثاني أكسيد الكربون ولكن مركبات مثل أزوبيس ثنائي أيزوبيوتيرونيتريل (AZBN) azobisdiisobutyronitrile (التي يتصاعد منها النيتروجين) أصبحت الآن مألوفة.

تشمل بعض الإضافات الأخرى التي تحسن التصنيع *other process-enhancing additives* المركبات الخافضة للتوتر السطحي *surfactants* والشحومات ومعدلات اللزوجة وعوامل إزالة المواد من القالب (البوليمرات التي تلتصق بسبب مشاكل أثناء التصنيع).

تشمل الإضافات المضادة للهجوم البيئي *Additives to counter environmental attack* المواد المضادة للميكروبات والمضادة للبكتيريا والمضادة للطحالب وأنواع أخرى مشابهة.

المواد المثبطة للحريق والمخمدة للأدخنة *Flame retardants and smoke suppressants*: حيث إن معظم البوليمرات قابلة للاشتعال بطبيعتها فإن المواد المقاومة للحريق مهمة في تقنية البوليمرات. يشتمل اللهب على عمليات فيها جذور حرة ولذلك فإن الفصائل التي تنتج جزيئات الهالوجين وبخاصة جزيئات البروم تعتبر مواد جيدة لمقاومة الحريق، على سبيل المثال، هكسا برومو ديكان الحلقي المنشط بواسطة أكسيد الأنتيمون. تلك الأنظمة المتعاونة تكون فعالة، على الرغم من زيادة القلق البيئي لاستخدام الأنتيمون (أملاح الزرنيخ أيضا) في بعض البوليمرات العملية.

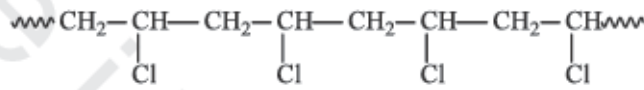
#### (٢, ٤, ٣, ٥) الملدنات *Plasticizers*

تُضاف هذه المواد لجعل عملية التشغيل أسهل للحصول على منتج نهائي لين وأكثر مرونة. عموما، تدخل جزيئات هذه المواد عامة بين سلاسل البوليمر وتتوسطها، ولذلك فإنها تقلل التجاذب بين السلاسل. ثنائي نونيل وثنائي أوكثيل فيثالات عبارة عن سائلين لهما درجت غليان أعلى من 200°C ويستخدمان لجعل PVC أكثر مرونة. إذا استخدم البوليمر تحت ظروف أن المادة الملدنة السائلة يمكن أن تنفصل خارج البوليمر فإنه يمكن استخدام بوليمر له وزن جزيئي منخفض مثل البولي بروبيلين أديبات. العديد من الراتنجات التي لها RMM منخفضة تستخدم كمواد ملدنة. ومع زيادة الأظعمة الجاهزة وشبه الجاهزة واستخدام أفران الموجات الدقيقة (الميكروويف) فإن البلاستيك المستخدم في الأظعمة يحتاج إلى ملدنات غير متطايرة - انظر صفحة ١٦٨.

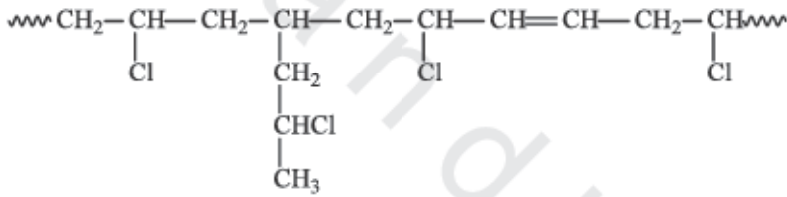
#### (٢, ٤, ٣, ٦) المثبتات *Stabilizers*

تحتوي معظم المواد المطاطية على روابط ثنائية مضاعفة بين ذرات الكربون. بعض البوليمرات الأخرى والتي لا نتوقع أن تحتوي على مثل هذه الروابط تحتوي أيضا على روابط  $>C=C<$ . على سبيل المثال، بينما يُكتب PVC عادة كما في الشكل

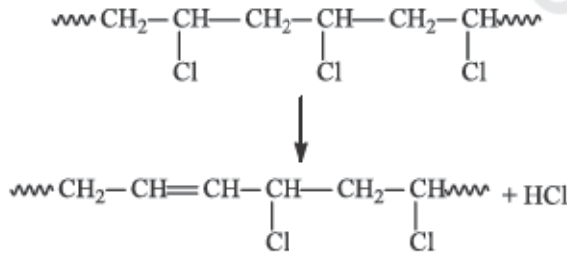
رقم (٢,٣٠) فإن الشكل رقم (٢,٣١) هو الأكثر دقة له. وهذا العيب يكون نتيجة لتفاعلات جانبية. تلك الروابط تكون نشطة ويستطيع الأوزون مهاجمة السلاسل عند هذه النقط ويسبب تكسير المادة. والأكثر من ذلك أنه عند درجة حرارة 420 K فإن PVC يتكسر مكونا روابط ثنائية مضاعفة مع خروج HCl الذي يقوم بتحفيز تفاعلات أخرى (الشكل رقم ٢,٣٢)



الشكل رقم (٢,٣٠). بولي فاينيل كلوريد خطي.



الشكل رقم (٢,٣١). بولي فاينيل كلوريد متفرع.



الشكل رقم (٢,٣٢). بولي فاينيل كلوريد غير مشبع.

تتوفر المواد المثبتة لمنع تلك التغيرات الكيميائية المتلفة، على سبيل المثال، إضافة كربونات الرصاص لإزالة HCl أو إضافة المواد المضادة للأكسدة مثل الفينولات والتي تتأكسد بسهولة أكثر من البوليمر. يتم تفصيل معظم المواد المثبتة لنوع معين من البوليمر وهي مطلوبة لمنع العمليات التي يتعرض لها البوليمر.

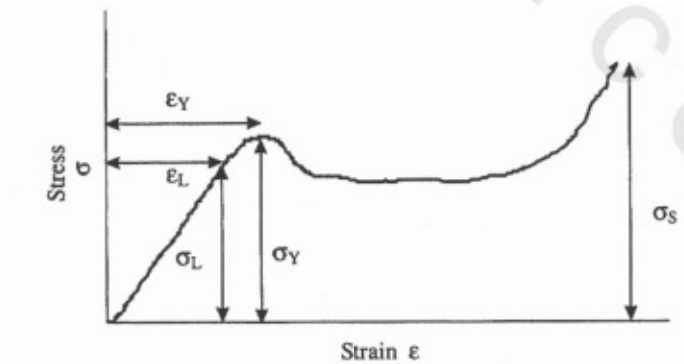
عموماً، البوليمرات التجارية عبارة عن مخاليط معقدة، وهذا يمكن أن يؤثر على استراتيجيات إعادة التدوير والعلاج البيئي (انظر الفصل السادس، العنوان ٦.٦).

### (٢,٥) الخواص الميكانيكية

#### Mechanical Properties

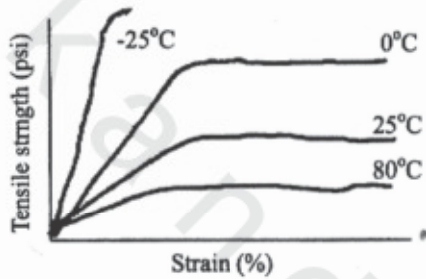
#### (٢,٥,١) قياسات الإجهاد-الانفعال Stress-Strain Measurements

على الرغم من أن هذه الاختبارات الميكانيكية هي الأكثر استخداماً، ولكن لسوء الحظ فإن بيانات الجداول من الصعب استخدامها نتيجة تغير خواص المواد المتبلورة كدالة في الزمن والحرارة والكتلة المولية النسبية وتشابك السلسلة ودرجة التبلور أو العوامل الأخرى. يبين الشكل رقم (٢,٣٣) منحنى الإجهاد-الانفعال النموذجي.



الشكل رقم (٢,٣٣). منحنى الإجهاد-الانفعال النموذجي.

يبين الشكل رقم (٢,٣٤) المتغيرات الهامة لأي مادة. على سبيل المثال، معامل الشد (معامل يانج) ويُعرّف بالمعادلة  $E = d\sigma/d\varepsilon = \sigma_T/\varepsilon_L$  حيث  $\sigma_T$  هو إجهاد الإذعان،  $\varepsilon_T$  هي الاستطالة عند الإذعان،  $\sigma_s$  تساوي إجهاد الشد الأعظم *ultimate tensile strength* (UTS). تعتمد الأشكال الحقيقية لمنحنيات الإجهاد-الانفعال للمواد المتبلرة على كونها مواد لينة وضعيفة، أو صلبة قابلة للكسر... إلخ. وعلى عكس الفلزات فإن البوليمرات تظهر تغيراً في سلوك الإجهاد-الانفعال كدالة في درجة الحرارة (الشكل رقم ٢,٣٤).

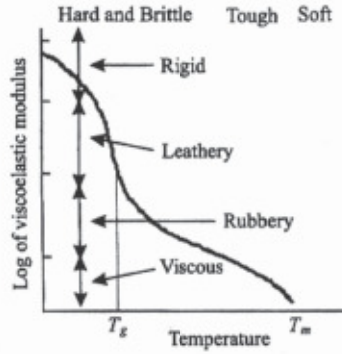


الشكل رقم (٢,٣٤). منحنيات الإجهاد-الانفعال لخلات السليلوز عند درجات حرارة مختلفة.

الواضح من الشكل رقم (٢,٣٤) أنه كلما زادت درجة الحرارة يحدث نقص في معامل يانج، ونقص في إجهاد الإذعان، ونقص في قوة الشد، ويتغير المنحنى من مادة صلبة سهلة الكسر *hard brittle* (لها معامل يانج عالٍ واستطالة صغيرة عند الكسر) إلى مادة صلبة متينة *hard tough* (لها معامل يانج عالٍ واستطالة كبيرة) إلى مادة لينة متينة *soft tough* (لها معامل يانج صغير واستطالة كبيرة).

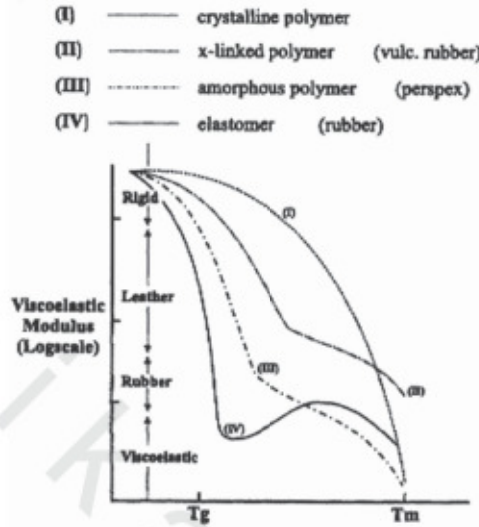
يعطي الشكل رقم (٢,٣٥) العلاقة بين معامل اللزوجة المرنة *viscoelastic* مع درجة الحرارة. ومن الممكن أن نربط بين المناطق المختلفة لمنحنى الإحلال الشكل رقم (٢,٣٥) مع مميزات التشوه (أو الزحف) للمواد المتبلورة.





الشكل رقم (٢,٣٥). المعامل اللزج المن مقابل درجة الحرارة.

- ١- عند درجة حرارة أقل من  $T_g$  حيث لا يحدث فقط غير التشوه المرن *elastic deformation* فإن المادة تكون صلبة بالمقارنة - على سبيل المثال - مع مثلث بلاستيك صافي كما تم استخدامه بواسطة الرسام.
  - ٢- في المنطقة  $T_g$  تسلك المادة سلوك الجلد *leathery*، أي أن المادة يمكن أن تتشني وتشوه ولكنها لا تعود بسرعة إلى شكلها الأصلي.
  - ٣- في مرحلة المطاط *rubber plateau* تشوه المادة بسهولة، ولكنها تعود بسرعة لشكلها السابق عند إزالة الإجهاد، على سبيل المثال، كرة المطاط أو زجاجة البولي إيثين التي تستخدم في معامل الكيمياء.
  - ٤- عند درجات حرارة عالية (أو تحت أحمال مركزة) تشوه المادة بسرير لزوج شامل، على سبيل المثال، الإسفلت في أماكن انتظار السيارات عندما يتم وقوف السيارة عليه في يوم ساخن جداً.
- تشوه البوليمرات ذات التراكيب المختلفة بدرجات مختلفة، ويقارن الشكل رقم (٢,٣٦) بين سلوك المادة المتبلمرة وغير المتبلمرة والمطاطة والمرتبطة ارتباطاً شبيكياً متقاطعا.



الشكل رقم (٢, ٣٦). مقارنة سلوك التشوه للأشكال البنائية المختلفة.

تلين المواد المتبلرة التي لها درجة تبلور عالية تدريجياً كلما زادت درجة الحرارة حتى تصل إلى درجة الانصهار ( $T_m$ ) والتي عندها يكون سريان السائل أكثر أهمية. يكون المطاط المفلكن أكثر صلابة من المطاط غير المفلكن، والمنحنى الخاص بها يكون أعلى وأعلى كلما كانت نسبة الارتباطات التشابكية المتقاطعة كثيرة. من المهم أن ندرك تأثير الارتباطات التشابكية المتقاطعة في البوليمر بعد درجة الانصهار إلى سائل. في هذا الصدد فإن البوليمر الشبكي مثل الفينول-فورمالدهيد مثال واضح للارتباطات التشابكية المتقاطعة. إن لها مميزات اللدائن حرارية التصلب نتيجة التركيب ثلاثي الأبعاد غير المتبلر الذي تحتفظ به المادة بعد درجة انصهار لا يمكن تحيلها. ولهذا السبب تستخدم في مخروط مقدمة الصواريخ (سوف يتم مناقشة المواد الشبكية في الفصل الخامس).

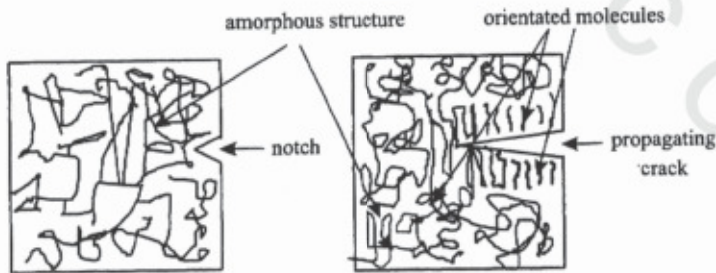
#### (٢, ٥, ٢) الفشل الميكانيكي للبوليمرات Mechanical Failure of Polymers

على الرغم من أن الليونة والزحف هما أولى الخطوات في نهاية الاستفادة من المادة المتبلرة، إلا أن الإخفاق نتيجة التكسير والإجهاد أو التمزيق يكون أكثر أهمية

للمستهلك. على سبيل المثال، الحقيبة البلاستيكية تكون قوية تماما لمقاومة التمزيق طالما لم يكن بها ثقب. وبالمثل فإن الشقوق في الألعاب البلاستيكية تحدث عادة في الأركان حيث يتركز فيها الإجهاد. لذلك، على الرغم من أن مهندس التصميم يعتمد إلى حد ما على معلومات الإجهاد-الانفعال؛ لأن المشاكل المرتبطة بهذه القياسات بصفة خاصة مرتبطة بدرجة الحرارة ومعدل تطبيق الإجهاد، فهم يعتمدون أيضا على استخدام اختبارات خاصة، على سبيل المثال، انفجار الحقيبة، اختراق الإبرة وتمزق القماش.

يُطلق على الشروخ والتمزق الفشل الأقصى *ultimate failures* وتكون مميزة لأبعاد وأشكال المنتجات حيث إنهما يمثلان هندسة التحميل. الميكانيكية الحقيقية للكسر معقدة حيث إن تركيب البوليمر يكون في الغالب معقدا والتالي فقط تعميم.

وعند درجة حرارة أقل من  $T_g$  تكون المادة هشة، وهذا يمكن أن يؤدي إلى شروخ في السطح (عند الثقوب والشروخ أو حبة مغموسة) والتي تمر خلال الجزيئات مع امتصاص جزء صغير جدا من الطاقة (الشكل رقم ٢،٣٧).



الشكل رقم (٢،٣٧) والشكل رقم (٢،٣٨). مادة تحتوي على ممر وشروخ منتشر.

ومع هذا فإن انتشار الشرخ (الشكل رقم ٢.٣٨) يمكن أن يسبب تشوه محلي للجزيئات عند امتصاص كمية معقولة من الطاقة. إذا امتصت الطاقة عن طريق إعادة ترتيب الجزيئات فإن الشرخ تقل سرعته أو يتم توقيفه. هذا السلوك يسمى التجزّع *crazing* وهذا التأثير يؤدي أحيانا إلى بوليمر ذو متانة، ومع هذا فإن المتانة عادة يمكن إيجادها في المادة بطريقة من الطرق الآتية:

- ١- إضافة مادة مألثة. هذه المادة إما أن تكون جزيئات من الزجاج أو أي مادة ترتبط مع البوليمر. وحيث أن المادة المألثة عادة تكون أصعب وأقوى وأكثر صلابة من البوليمر. إن أي شرخ ينشأ يجب أن يبقى في طور البوليمر أو يتبع حدود الطور. إذا كانت المادة المألثة ترتبط ارتباطا بمادة البوليمر فإن هذا الشرخ سوف يتوقف عن الحركة. يعتبر البلاستيك المقوى بالزجاج (الألياف الزجاجية) أحد الأمثلة النموذجية (GPR) ويسمى أيزوبون ISOPON (انظر الفصل الخامس).
- ٢- استخدام مخاليط بوليمرات تحتوي على أطوار من البوليمرات المطاطية والصلبة. يكون الجزء المطاطي قادرا على تحمّل انفعال أكثر قبل الكسر مقارنة بالجزء الزجاجي الصلب.
- ٣- صنع بوليمرات تحتوي على قوالب من أجزاء متبلرة وغير متبلرة (انظر العنوان رقم ٣.٣.٤). الجزء غير المتبلور يحسّن القدرة على تحمّل الإجهاد دون كسر، أما الجزء المتبلر فإنه يحسّن القدرة على تحمّل إجهادات عالية.
- ٤- زيادة كمية السريان اللدن عن طريق إضافة ملدن، وهذا يؤدي إلى إبعاد جزيئات البوليمر عن بعضها، وبذلك يزيد من السريان اللدن ويقلل من الهشاشة. يعيب هذه الطريقة أن إجهاد الإذعان سوف يقل أيضا.

## (٢, ٦) خواص أخرى

## Other Properties

## (٢, ٦, ١) الخواص البصرية Optical Properties

يعتبر انتقال الضوء خلال مادة البوليمر أمر مهم، حيث إن هناك أمثلة للخواص البصرية تكمن في صناعة العدسات اللاصقة والتغليف وحاجب الرياح ... إلخ. عموماً، إما أن تكون المواد شفافة (ينفذ منها الضوء) وإما شبه شفافة (تشتت بعض الضوء) وإما معتمة (تشتت كل الضوء). تشتت المواد شبه الشفافة والمعتمة الضوء عن طريق الانعكاس أو الانكسار من حاجز الطور بين البوليمر- المادة المضافة أو بين المناطق غير المتبلورة- المتبلورة.

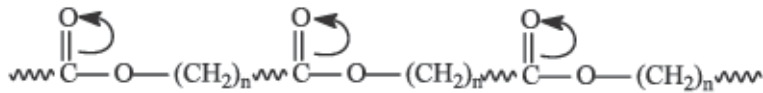
تُعطى كمية الانكسار ( $n$ ) بواسطة  $c/v$  حيث إن ( $v$ ) هي سرعة الضوء في المادة، ( $c$ ) هي سرعة الضوء في الفراغ. يمكن استخدام هذه الظاهرة في تحليل الإجهاد. على سبيل المثال، الانفعالات التي تؤدي إلى تحديد معامل الانكسار لأي مادة. وُجد أن تذبذب الضوء في مستوى واحد داخل بلاستيك معرّض إلى انفعال يتحرك أكثر من الضوء المتذبذب في مستوى غير معرّض للانفعال. يوضح هذا الفرق بين سرعتين ويُظهره بشكل ثنائي التهدّب bifringence، أي  $n_{slow} - n_{fast}$ ، وباستخدام محلات بصرية مناسبة فإنه يمكن دراسة توزيع ومساحات الإجهاد.

يمكن استخدام هذه الظاهرة أيضاً في التعرف على المناطق الكريّة المتبلورة في المادة. (بمصطلحات بسيطة، تتكون الكريّة من مناطق متبلورة عديدة ناتجة عن تكوّن أنوية عند نقاط مختلفة في العينة). وهنا تتعرض المادة إلى تداخل هدام، وباستخدام الضوء المستقطب يستطيع عالم البوليمر أن يدرس تركيب المادة. والمثال على ذلك دراسة خواص المادة الكريّة، لاحظ ماذا يحدث إذا تم ثني ورقة سلوفان علبة الدخان عدة مرات. سوف تبدو المادة في البداية وكأنها شفافة ولكنها سوف تُصبح نصف شفافة بدرجة كبيرة (أقل شفافية).

## Electrical Properties الخواص الكهربائية (٢, ٦, ٢)

وُجد أن قيم المقاومة (القابلية للمقاومة) للبوليمرات التقليدية تتعدى  $10^{12}$  أوم سم مقارنة بقيمها للمعادن والتي تبلغ تقريبا  $10^{-5}$  أوم سم ومقارنة بقيم أشباه الموصلات والتي تقع في المدى  $10^4$ - $10^2$  أوم سم. وحيث إن المقاومة هي مقلوب التوصيلية فإنه من الواضح أن معظم البوليمرات تكون عازلة. ومع ذلك يمكن جعل المطاط أو البلاستيك موصلًا عن طريق إدخال مواد مألثة موصلة (مثل الجرافيت) داخلها. وهكذا فإن المركبات المناسبة من البلاستيك أو المطاط يمكن استخدامها كأسلاك احتراق غير معدنية في السيارات أو تستخدم لتفريغ الشحنات الثابتة.

يمكن أن يحدث أيضا انتقال للشحنة أو التوصيلية في البلاستيك نتيجة انتقال شحنات السطح أو التوصيلية السطحية. على سبيل المثال، تحتوي البولي إسترات على روابط إسترية (الشكل رقم ٢,٣٩) والتي تساهم بالكترونات على ذرة الأكسجين المجاورة للسطح. تلك المجموعات القطبية يمكن أن تجذب الرطوبة (الماء ثنائي القطب) أو البروتونات (H من حمض البيوتيريك، أحد مكونات التنفس) أو ملوثات سطحية أخرى (القاذورات تكون مشحونة شحنة ثابتة) وبالتالي تفسد المظهر الخارجي للمواد. ولتلافي حدوث ذلك يمكن استخدام دهانات غير قطبية عالية المقاومة مثل السليكونات. توجد مجموعات جديدة من البوليمرات ذات مجموعات وظيفية والتي لها توصيلية كهربية خلالية عالية. سوف يتم دراسة ذلك بالتفصيل في الفصل السادس.



الشكل رقم (٢,٣٩). توزيع الشحنة على الإستر موضحا كثافة الإلكترونات على مجموعة الكربونيل.

## (٢, ٦, ٣) تكسير البوليمر Polymer Degradation

## (٢, ٦, ٣, ١) قص السلسلة Chain Scission

البوليمرات التي لها أطول جزيئات (ومن ثم قيم RMM أكبر) عادة ما يكون لها أعلى قوة ومقاومة للتشوه (الزحف). ويعود ذلك إلى أنه كلما زاد طول الجزيء كلما زاد تشابك السلسلة، ولذلك تزداد المقاومة لانزلاق السلسلة وحركتها والتي تؤدي إلى التشوه الدائم. ويبدو واضحاً أنه كلما زادت الإجهادات فإن رابطة السلسلة الرئيسية بين ذرتي الكربون سوف يتم كسرها، وهذا ما يُعرف بالكسر الهش للبوليمر.

ومع ذلك فإنه يمكن كسر السلسلة الرئيسية للبوليمر عن طريق الإشعاعات ذات الطاقة العالية، على سبيل المثال، الأشعة فوق البنفسجية والنيوترونات والأشعة السينية. مثل هذه العملية ربما تكون مهمة تجارياً حيث يمكن أن تؤدي إلى تفرّع أو ارتباط تشابكي متقاطع ومن ثم كتل مولية عالية، وزيادة القوة والمقاومة للزحف وتغيّر في قيمة  $T_g$ . في الحقيقة، يمكن استخدام أشعة جاما في تغيير تركيب البولي إيثين منخفض الكثافة (*low density polyethene* (LDPE) وإنتاج مادة عالية التفرّع لاستخدامها كمادة عازلة للأسلاك المستخدمة في الأنفاق (انظر أيضاً الفصل الخامس عن الارتباط التشابكي المتقاطع بواسطة شعاع من الإلكترونات).

يمكن حساب كمية الطاقة (E) التي يحتويها فوتون واحد من الأشعة فوق البنفسجية ذات طول موجي ( $\lambda$ ) مقداره 300 نانومتر باستخدام المعادلة  $E = hf$  حيث  $h$  هو ثابت بلانك ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js)،  $f$  هي تردد الإشعاع ( $c/\lambda$ ) حيث  $c$  هي سرعة الضوء ( $3 \times 10^8$  m/s). بينما القيمة المحسوبة ( $6.62 \times 10^{-19}$  J) صغيرة. إن طاقة تفكك الرابطة الكربون-الكلور مثل الموجودة في (PVC) (البولي كلورو إيثين) هي 328 kJ/mol أو  $5.45 \times 10^{-19}$  J/molecule. وحيث أن هذه القيمة أقل من الطاقة التي يحتويها فوتون واحد

من الأشعة فوق البنفسجية فإنه لا يوجد دهشة في أن uPVC (غير المحتوي على ملدن) لا يُباع بضمان لفترة كبيرة.

### (٢, ٦, ٣, ٢) التكسير الحراري والكيميائي Thermal and Chemical Degradation

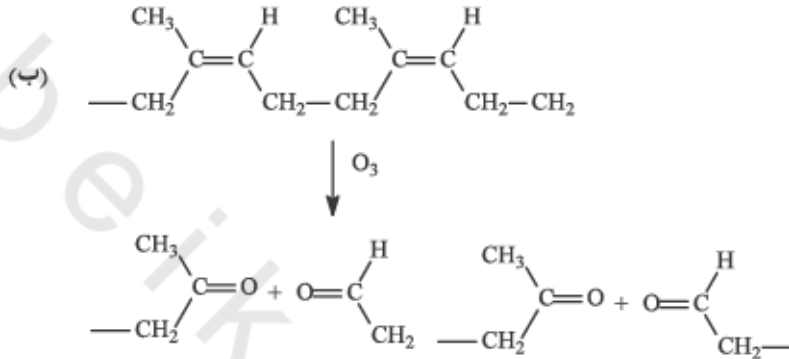
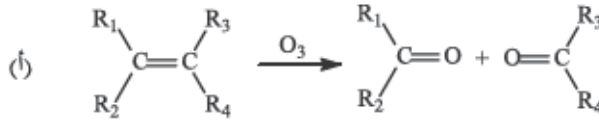
يحدث أهم نوع من التكسير بصفة خاصة في بوليمرات النمو السلسلي، حيث يحدث في هذا النوع عكس ما يحدث في تكوين السلسلة. حيث تنقسم السلسلة من المنتصف، يتبعها التكسير إلى جزيئات ذات وزن جزيئي صغير (أوليجومرات)، أو فقد متتابع للأحاديات من نهاية السلسلة، وهذا هو عكس عملية النمو (أي عدم الانطلاق unzipping). ويعتبر البولي ستايرين مثالا للحالة الأولى حيث يحدث الانقسام الأولي عند نهاية عيب بالسلسلة، مؤديا إلى انتقال البروتون ليعطي سلسلة قصيرة تنتهي بأكبرين. يؤدي المزيد من الحرارة إلى تكوين خليط من الأحاديات والجزيئات الثنائية dimmers والثلاثية trimers وما بعدها. ويمثل البولي ميثيل ميثا أكريلات *polymethylmethacrylate* (PMMA) الحالة الأخيرة.

توجد فرص كيميائية خاصة عديدة للتكسير تعتمد على كيمياء البوليمرات. على سبيل المثال، البولي إستر والبولي أميدات الناتجة عن تفاعلات النمو الخطوي يمكن أن يحدث لها انقسام في السلسلة الرئيسية عن طريق التحلل المائي، بينما مجموعات الإستر الجانبية مثل البولي فاينيل خلات والأكريلات يمكن أن تتحلل مائيا أيضا. يمكن نزع كلوريد الهيدروجين من PVC. بينما تتعرض البولي يوريثينات إلى الهجوم البكتيري والذي يمثل السمات البيئية للتكسير (انظر الفصل السادس). بينما تتعرض ذرات هيدروجين الأليل إلى الأكسدة، كما يحدث في المطاط الطبيعي والدايينات.



ليست كل أنواع التكسير سالبة. على سبيل المثال، خيوط البولي أكريلونيتريل *polyacrylonitrile (PAN)* يمكن أن يحدث لها تكسير جزئي بالحرارة لتعطي خيوط الكربون، كما أن الانقسام الميكانيكي-الكيميائي لسلاسل البوليمرات مفيد أيضا للتحكم في RMM. يحدث الانقسام الميكانيكي الحراري بطريقة ملائمة باستخدام الأشعة فوق الصوتية لمحلول البوليمر. أثناء الإشعاع لا تستطيع السلاسل الانثناء بسرعة كافية لتتبع موجات الضغط الصوتية المتتابة، ونتيجة لذلك يحدث تكسير للرابطة فنحصل على جذورا يمكن أن يُعاد اتحادها مع أجزاء أخرى لتعطي مادة نهائية لها كتلة مولية نسبية RMM متوسطة بدلا من الحصول على قيم RMM الموجودة في العينة الأصلية. يعطي التكسير الميكانيكي-الكيميائي للبوليمرات جذورا يمكن رؤيتها عند فتح مظروف في حجرة مظلمة. تنشأ ضيائية باهتة بالحك نتيجة كسر الروابط في الجزء الملتصق أسفل لسان المظروف.

توجد دراسات تحليلية مفيدة تشمل عملية التكسير. المثال التقليدي هو تعرض المطاط للأوزون (الأوزنة *ozonolysis*) التي أجراها هاريس Harries عام ١٩٠٤م. يؤدي هذا التفاعل إلى تكسير الرابطة الثنائية المضاعفة للمطاط ليعطي مركبين من الكربونيل على الترتيب، من خلال ميكانيكية الإضافة - إعادة الترتيب - الكسر، (الشكل رقم ٢.٤٠أ). أما المطاط الطبيعي فيعطي ليفولينك ألدheid *laevulinic aldehyde* والذي يحدث له أكسدة أخرى إلى حمض كربوكسيل. يوضح ذلك أن المطاط يتكون من رابطة ١، ٤ من وحدات الأيزوبرين، كما هو موضح في الشكل رقم (٢.٤٠ب).



الشكل رقم (٢, ٤٠). توصيف الشكل البنائي للمطاط الطبيعي عن طريق الأوزنة.

(أ) المبدأ العام (ب) تفاعل المطاط.

#### (٢, ٦, ٤) الانتفاخ والنفاذية Swelling and Permeation

في عملية الانتفاخ لا يحدث كسر للروابط القوية بين نفس الجزيئات ولكن يحدث الانتفاخ نتيجة كسر الروابط الضعيفة البينية بين الجزيئات وبعضها (بين سلسلة وأخرى). والانتفاخ عبارة عن ارتباط المادة بجزيئات المذيب والذي يقلل الارتباط بين السلاسل ومن ثم ابتعاد سلاسل البوليمر عن بعضها، أي يحدث لها انتفاخ، ولذلك تصبح السلاسل مرنة وتقل القوة الميكانيكية. والأمثلة على ذلك تأثير الماء على البولي فاينيل الكحول والبتروكس على الخرطوم المطاطي. ويمكن معالجة مشكلة الانتفاخ بما يلي:

١- استخدام بوليمرات لها ارتباط تشابكي متقاطع أو متبلورة. ونظرا لأن

الشبكات عبارة عن شبكات مقللة فإن ذلك سيؤدي إلى مقاومة الانتفاخ.

٢- استخدام مخاليط غير متلائمة من البوليمر/المذيب. على سبيل المثال،

يستخدم النيوبرين الأكثر قطبية في أنابيب الجازولين في محرك السيارة حيث أن

الجازولين غير قطبي ، ولكن يمكن استخدام الأيزوبرين غير القطبي في أنبوبة سائل الفرامل ، لأن سائل الفرامل أكثر قطبية.

الانكماش عكس عملية الانتفاخ. التجاذب الجزيئي بين البوليمر-المذيب يكون أعلى من التجاذب بين المذيب-المذيب أو التجاذب بين سلسلة البوليمر-البوليمر. ونتيجة لذلك فإن السلاسل تقترب أكثر من بعضها. على سبيل المثال ، تأثير امتصاص الماء داخل النايلون الجاف.

تختلف النفاذية إلى حد ما عن الانتفاخ حيث تشير إلى قدرة الجزيئات الصغيرة أن تسير خلال البوليمر. ويعتبر ذلك مهم جدا في حماية السلع المغلفة. وتتم نفاذية الغازات خلال البوليمرات عن طريق التناوب والانتشار، أي يجب على الجزيء المخترق أن يذوب في الطبقة الخارجية للفيلم ثم بعد ذلك ينتشر خلاله. ويبدو واضحا أن هذا الذوبان يعتمد على الملائمة في الشكل البنائي الكيميائي. على سبيل المثال ، ينتشر الماء خلال السلوفان مئة مرة أسرع من انتشاره خلال البولي إيثين حيث أنه لا يألف الماء. يحتاج الانتشار إلى فراغات لها أحجام ماثلة لحجم الجزيء المخترق ، ولذلك فإن معدل الانتشار يقل بسرعة مع زيادة RMM أو كلما اقتربنا من  $T_g$  ، حيث يحدث إعاقة للدوران. إن السبب في قدرة الماء على الانتشار خلال السلوفان الذي يعتبر مادة صلبة شبه متبلورة هو أن الماء يعمل كملدن ، ولذلك يقلل  $T_g$  ويسمح بحدوث الدوران.

### (٢,٧) الطرق الحرارية لتحليل البوليمر

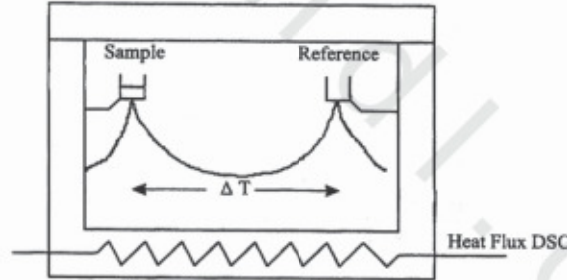
#### Thermal Methods of Polymer Analysis

هي مجموعة من الطرق يتم فيها قياس بعض الخواص الفيزيائية كدالة في درجة الحرارة أو الزمن عندما تتعرض العينة إلى برنامج يتحكم في درجة الحرارة. الطرق الأكثر شيوعا هي المسح التفاضلي المسعري (*Differential Scanning Calorimetry* (DSC) والتحليل الحراري الوزني (*Thermal Gravimetry* (TG) والتحليل الديناميكي الميكانيكي

*Dynamic Mechanical Analysis (DMA)* وقياس التمدد الحراري، وأيضا الاختبارات الخاصة الموجهة للتطبيقات مثل درجة حرارة الانحراف الحراري ومعامل الانصهار.

### (٢,٧,١) المسح التفاضلي المسعري *Differential Scanning Calorimetry*

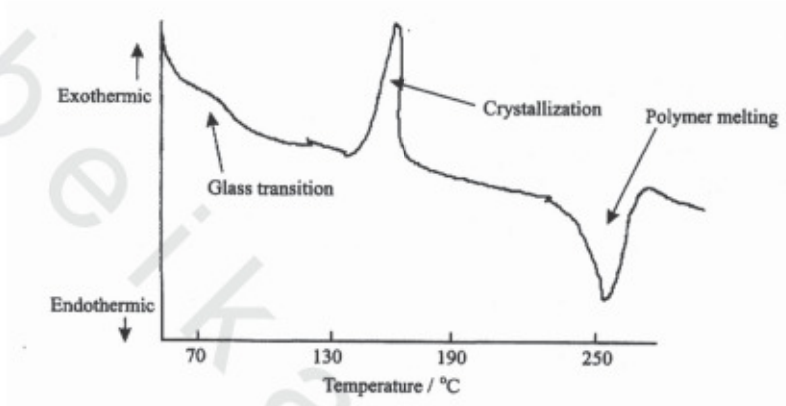
عندما تتعرض المادة إلى تغيير في الطور (أو انتقال) مثل الانصهار (تحول الثلج إلى ماء) أو البخر (تحول الماء إلى بخار)، تبقى درجة الحرارة ثابتة (بفرض أن الضغط ثابت) بينما تنتقل الحرارة إلى النظام لتؤثر على الانتقال في الطور، أي من صلب إلى سائل (الحرارة الكامنة للانصهار) أو من سائل إلى غاز (الحرارة الكامنة للتبخير). ويعتبر المسح التفاضلي المسعري طريقة لمقارنة الفرق في الطاقة المعطاة للعينة والمادة القياسية كدالة في درجة الحرارة (أو الزمن) عندما تتعرض المادة القياسية المرجعية والعينة إلى ارتفاع متحكم به في درجة الحرارة يمكن (الشكل رقم ٢,٤١).



الشكل رقم (٢,٤١). المسح التفاضلي المسعري.

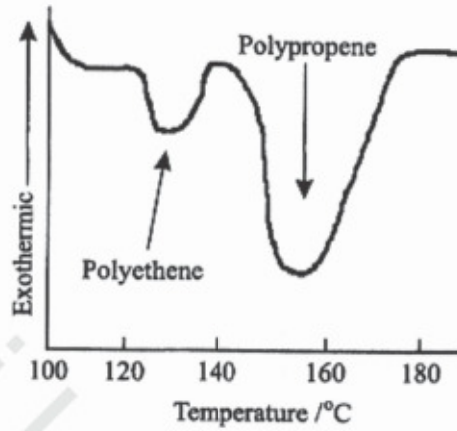
وحيث إن العينة المرجعية (البلانك) لا تحتوي على أي عينة، لذلك لا يتعرض لأي تغيير في الطور، وأي طاقة معطاة سوف تؤدي إلى رفع درجة الحرارة. ولكي نجعل المادة القياسية المرجعية والعينة لهما نفس درجة الحرارة، نلجأ إلى سريان مسرع للطاقة إلى العينة. يوضح الشكل رقم (٢,٤٢) المسح التفاضلي المسعري النموذجي للبولي

إستر PET حيث إن  $T_m$  و  $T_g$  تظهران بوضوح عند  $87^\circ\text{C}$  ( $360\text{ K}$ ) و  $267^\circ\text{C}$  ( $540\text{ K}$ ) على التوالي.



الشكل رقم (٢، ٤٢). المسح التفاضلي المسعري لكمية ضئيلة من PET.

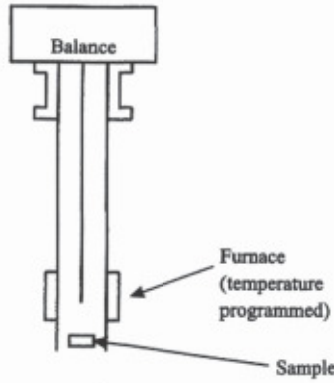
كما يظهر في الشكل طاقة التبلور. وعندما تكون طاقة المادة كافية لحدوث دوران حر حول روابط الكربون-الكربون (أي فوق  $T_g$ ) فإنها تكون قادرة في الحال على التبلور. وحيث إن المادة المتبلورة تكون أكثر ثباتاً، لذلك فإن عملية البلورة تكون مصحوبة بفقد في الطاقة، أي عكس الانصهار الذي يحتاج إلى امتصاص طاقة. إن المسح التفاضلي المسعري ليس مفيداً فقط في توصيف البوليمر عن طريق قياس  $T_g$  و  $T_m$ ، ولكنه مفيد أيضاً في توصيف مخاليط البوليمرات مثل المخاليط بين البولي إيثين والبولي بروبين (الشكل رقم ٢، ٤٣).



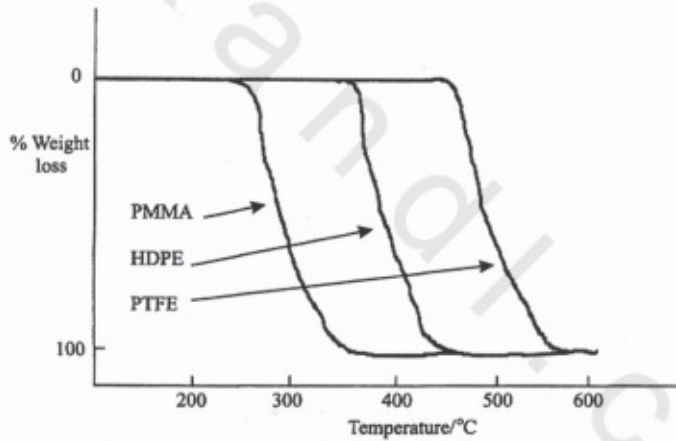
الشكل رقم (٢,٤٣). المسح التفاضلي المسعري لكمية ضئيلة من مزيج البوليمر (بولي إيثين-بولي بروبين).

#### (٢,٧,٢) التحليل الحراري الوزني Thermogravimetry

يُقاس في هذه الطريقة التغير في وزن عينة البوليمر أثناء تسخينها (الشكل رقم ٢,٤٤). يتم تعيين الفقد في الوزن والذي يعتبر مميزاً للمادة (يعطي الشكل رقم ٢,٤٥ بعض المنحنيات النموذجية) ويمكن أن تُجرى الاختبارات تحت مدى معين من الغازات الجوية (الهواء والنتروجين... إلخ) ليعطي معلومات أخرى بينما يمكن استخدام مطياف الكتلة في الحالات الأكثر تعقيداً أو بعض الطرق الأخرى للاصطياد والتعرف على الأصناف المتطايرة. وإذا كان التعرف على الأصناف مهم فإنه يمكن استخدام طرق أخرى للتبخير مثل مطياف الكتلة ذي الأيون الثانوي *secondary-ion mass spectrometry* (SIMS) والتحليل الوزني لأيون الليزر *laser-ion mass analysis* (LIMA) ولكن هذه الطرق ليست من الطرق الحرارية.



الشكل رقم (٢, ٤٤). جهاز التحليل الحراري الوزني.



الشكل رقم (٢, ٤٥). التحليل الحراري الوزني لكمية ضئيلة من (بولي ميثيل ميثا أكريلات PMMA؛ البولي إيثين عالي الكثافة HDPE؛ البولي رباعي فلورو إيثيلين PTFE).

### Dynamic Mechanical Analysis التحليل الديناميكي الميكانيكي (٢, ٧, ٣)

يتم في هذه التقنية دراسة خواص العينة عندما تتعرض لنظام يعتمد على الزمن للتغير الميكانيكي. ويعطي ذلك معلومات هامة عن عمليات الاسترخاء ودراسة سطح الطور. كما توجد مهارات مأخوذة في الاعتبار بهذه الطريقة. يمكن تطبيق الانفعال

الميكانيكي في مدى تذبذبي يسمح بفصل الإجهاد الناتج إلى مركبات حقيقية وتخييلية، بينما زاوية الطور بين الإجهاد والانفعال تعطي معاملات التخزين والفقد وعوامل الفقد. تستخدم قيم الإجهاد القليلة لتجنب التشوه الدائم. تشمل المتغيرات العملية كلا من درجة الحرارة، تردد التغيير والسعة. وتستخدم الأجهزة الحديثة تشكيلية من الإجهادات الحركية والانضغاطية والشد والانثائية. ويمكن الحصول على معلومات دقيقة من الطريقة التي يتم فيها انتشار القوى المؤثرة على المادة الصلبة. كما أن بعض التغيرات في الطور والتي يصعب تحديدها بالطرق الأخرى يمكن رؤيتها بوضوح باستخدام التحليل الديناميكي الميكانيكي DMA. إنها طريقة قوية تستخدم للتعرف على حركات الأجزاء والمجموعات الجانبية خلال السلسلة، ويمكن استخدامها في البوليمرات الثنائية والأنظمة المحتوية على مضافات ومواد عملية أخرى.

#### (٢,٧,٤) التمدد الحراري Dilatometry

على الرغم من أن هذه الطريقة قديمة، إلا أنها مفيدة. وتشمل قياس التغيير في الحجم مع درجة الحرارة. تثبت المادة بإحكام في انتفاخ مثبت بأنبوبة شعرية دقيقة (لها معامل تمدد حراري معروف) ويستخدم الزئبق لملأ النظام. عند التسخين التدريجي يحدث تمدد في الحجم يمكن قياسه عن طريق حركة مستوى الزئبق في الأنبوبة الشعرية. من الانحرافات عن المنحنى الخطي لدرجة الحرارة-الحجم لا يُعرف فقط التغيير في الطور، بل يدل أيضا على طبيعة المادة. كما أن التغيير في الطور من الدرجة الأولى مثل الانصهار يمكن رؤيته عن طريق عدم الاكتمال في الخط (انظر الشكل رقم ٢.١١)، بينما التغيير في الطور من الدرجة الثانية مثل  $T_g$  الذي يتضح من التغيير في درجة الميل.

#### (٢,٧,٥) درجة التشوه الحراري (الانحراف)

##### Heat Distortion (Deflection) Temperature

تستخدم هذه الطريقة في التطبيقات العملية كمثال. ويتم هنا إمكانية الاستعادة بين المواد المختلفة بإتباع مراسم خاصة. تُعرّف درجة التشوه الحراري طبقا للاختبارات القياسية الأمريكية (ASTM) *American standard measurement test* على أنها درجة



الحرارة التي ينحرف عندها قضيب من البوليمر له أبعاد قياسية بكمية ثابتة عندما يتم تسخينه في وجود حمل قياسي في منتصفه.

(٦, ٧, ٢) معامل الانصهار Melt Index

يشير اختبار (ASTM) إلى الكتلة بالجرامات من مصهور البوليمر المبثوق خلال أنبوبة شعرية لها حجم قياسي عند درجة حرارة معروفة لوقت معلوم. تعتمد القيم المتحصل عليها على RMM وخواص أخرى للمادة. ويستخدم هذا الاختبار بواسطة الصناع لمقارنة أداء المواد تحت ظروف متماثلة ومتوافقة مع التطبيقات العملية. تعتمد معظم اختبارات البوليمر على القياسات المبرمجة للسلوك العملي أكثر من معرفة الأسباب التي وراء المتغيرات. وهنا يكون فصل عوامل اللزوجة غرض أكثر تحدياً.