

الموضوع : فيزياء البوليمرات
المرحلة: الثالثة
فرع علم المواد
قسم العلوم التطبيقية

الفصل الاول

المفردات

التركيب الكيميائي للبوليمرات

تصنيف البوليمرات

أ- استنادا الى تركيبها الكيميائي

- 1- عضويه
- 2- لاعضويه
- 3- نصف عضويه

ب- استنادا الى طبيعتها الكيميائية

- 1- بوليمرات طبيعيه
- 2- بوليمرات صناعيه

ج- استنادا الى نوع السلسله

- 1- الخطيه
- 2- المتفرعه
- 3- المتشابهه

د- استنادا الى التركيب الكيميائي

- 1- المتجانسه
- 2- غير المتجانسه

البلمرة وميكانيكة البلمرة

تطلق تسمية البلمرة على عمليات تحويل الجزيئات ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونومرات) الى المواد ذات اوزان جزيئية عالية ومعظم تفاعلات البلمرة تتم ضمن مجال حراري معين هناك ميكانيكيتين اساسيتين في تفاعلات البلمرة :

التكثيفية CONDENSATION

الاضافة ADDITION

البوليمرات التي يتم تحضيرها على اساس التفاعلات ذات النمو الخطوي تدعى بوليمرات التكثيف لانها تتكون نتيجة لتكثيف المونومرات البسيطة مع بعضها لتكوين سلاسل بوليمرية طويلة.

بلمرة التكثيف

تتصف بلمرة التكثيف وتفاعلاتها بصفات مميزة يمكن تلخيصها:

1- تحضر بوليمرات التكثيف عادة من مونومرات تحتوي على الاقل على مجموعتين فعاليتين او اكثر، فعندما تستخدم المونومرات المحتوية على مجموعتين فعاليتين يتكون بوليمر خطي، وعند استخدام عدة مجاميع يتكون بوليمر متشابك.

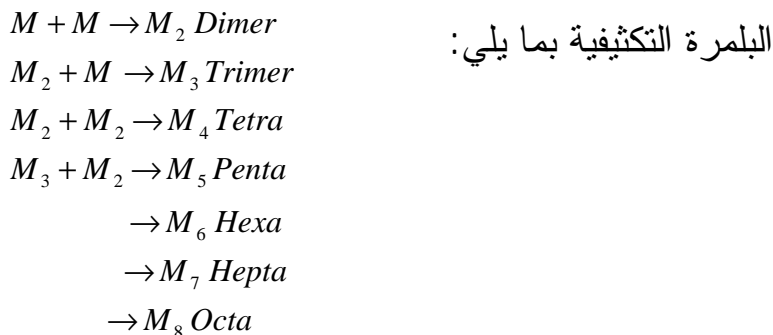
2- تتميز بوليمرات التكثيف عادة بوجود مجاميع رابطة لربط الوحدات المتكررة مع بعضها كمجموعة الاستر في البولي استرات $(-C(=O)-O-)$ والاميد في البولي اميدات $(-NHCO-)$ وتعتبر هذه السمة الاساس في تمييز البوليمرات التكثيفية عن بوليمر الازضافة.

3- يصاحب تفاعلات التكثيف عادة جزيئات صغيرة من نواتج ثانوية ولهذا السبب تنقص الوحدة التركيبية في البوليمر بذرة او مجموعة من الذرات عن الصيغة التركيبية للمونومر المستخدم في تحضيره.

4- تحصل تفاعلات البلمرة التكثيفية بين اي من المجاميع الفعالة الموجودة في مزيج من البلمرة فان المونومر يختفي منذ المراحل الاولى من البلمرة فقد ترتبط جزيئتان من

المونومر لتكوين الداي مر او ثلاث جزيئات لتكوين التراي مر Trimer. وهكذا تتفاعل المونومرات مع بعضها لحين الوصول الى الوزن الجزيئي المطلوب. ولهذا السبب يختفي المونومر منذ المراحل الاولى فلا تتعدى نسبة المونومر في مزيج التفاعل 1%.

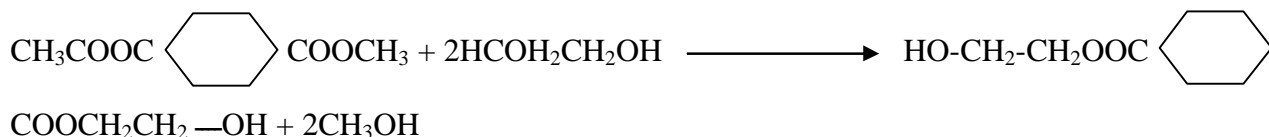
يمكن التعبير عن تفاعلات



وهذا يعني ان اية جزيئتين حاملتين للمجاميع الفعالة بإمكانها ان تتفاعل مع بعضها وهذا مما يجعل دراسة حركية تفاعلات البلمرة التكثيفية معقدة جدا.

البولي استرات: وجد بان كلايكل الاثيلين مع حامض الترفثاليك يكون بوليمر صالح لتكوين الياف قوية ذات مواصفات ممتازة، بدأ انتاجها منذ الاربعينيات ودخلت الاستعمال باسماء تجارية مختلفة مثل البولي استر والترلين والداكرون.

ان الخطوة الاولى للتفاعل هي بين تيرفثالات الداي مثيل وكلايكل الاثيلين تتضمن تفاعل الاستر لتكوين تيرفثالات بس (باراهيدروكسي-اثيل) مع فقدان جزيئتين من الكحول الميثيلي:



تجري بلمرة هذا الناتج الوسطي بوجود بعض العوامل المساعدة لتكوين بوليمر ذي وزن جزيئي واطئ مصحوبا بفقدان كلايكل الاثيلين كناتج عرضي تلي هذه المرحلة اكمال عملية البلمرة الناتج السابق وذلك برفع درجة الحرارة الى 275°C وتحت ضغط مخلخل فتحت هذه الظروف يزداد الوزن الجزيئي تدريجيا وتستمر البلمرة في هذه الظروف الى ان تبلغ لزوجة

المنصهر الحد المطلوب عندئذ يتوقف التفاعل ويتحول المنصهر الى حبيبات بلاستيكية تجري بعدها عمليات تصنيعية تحوله الى الياف.

(البولي اميدات، البولي كاربونات، النايلون6، راتنجات الفينول، الايبوكسيدات) يحضر راتنج الايبوكسي من تفاعل البس فينول A والايبوكسي كلورو هيدرين بوجود هيدروكسيد الصوديوم في درجات حرارة (50C° - 110C°) تتراوح الاوزان الجزيئية للمنتجات التجارية بين 300-4000.

بلمرة الاضافة

نعني ببوليمرات الاضافة تلك البوليمرات التي يمكن تحضيرها من مونومرات تحتوي على اواصر مزدوجة (او مركبات حلقية) والتي تجري بلمرتها حسب ميكانيكية التفاعلات ذات النمو المتسلسل وتتضمن ثلاث مراحل اساسية:

أ- مرحلة البدء Initiation (تتضمن تفاعلا واحد او اكثر) .

ب- التكاثر او النمو Propagation (يتضمن سلسلة من التفاعلات المتكررة).

ج- الانتهاء Termination (تنتهي التفاعلات المتسلسلة).

مقارنة بين بلمرة الاضافة والبلمرة التكثيفية

1- تحضر البوليمرات من مونومرات حاوية على اواصر مزدوجة او من مونومرات حلقية، اما بوليمرات التكثيف فتحضر عادة من مونومرات تحمل عادة مجموعتين فعاليتين على الاقل.

2- لا تتضمن تفاعلات الاضافة تكوين نواتج عرضية وانها تفاعلات غير عكوسة ولا تحوي على مجاميع رابطة بين الوحدات.

3- تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية في بلمرة الاضافة.

4- يقل تركيز المونومرات تدريجيا كلما استمر التفاعل المتسلسل بينما يختفي المونور من مزيج التفاعل منذ المراحل الاولى للتفاعلات التكثيفية.

5- يتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي منذ المراحل الاولى من البلمرة في التفاعل

المتسلسل بينما يزداد الوزن الجزيئي بازدياد زمن التفاعل ولا يتكون الوزن الجزيئي العالي الا في المراحل الاخيرة من بلمرة التكثيف.

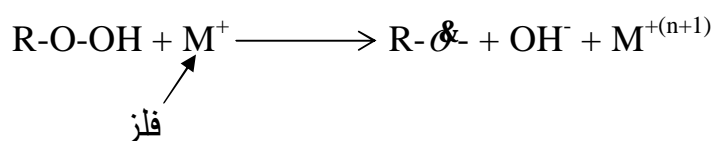
مرحلة البدء: تتضمن تفاعلا واحد او اكثر باستخدام البادئات (المستهلات) (initiators) وهي عبارة عن مركبات كيميائية قادرة على تكوين جذور حرة بإمكانها تبدأ تفاعلات متسلسلة بغية تكوين سلاسل جديدة فقد تتكون الجذور الحرة بسبب تفكك البادئ إما بتأثير الحرارة او الضوء او بتفاعلات الاكسدة والاختزال.

1- البادئات الحرارية: مركبات كيميائية غير مستقرة تتفكك بالحرارة مكونة جذور حرة مثل البيروكسيدات وتعتمد سرعة تفكك البادئ على :

أ- سرع تفكك البادئ والدرجة الحرارية المناسبة لتفككه.

ب- كفاءة البادئ والتي تحدد نسبة الجذور الحرة التي تستغل فعلا في تفاعلات البلمرة.

2- بادئات الاكسدة والاختزال: تعمل على توليد الجذور الحرة من خلال تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مختزل في درجات حرارة واطئة (اضافة فلز الى التفاعل).



3- البادئات الضوئية: يمكن توليد الجذور الحرة بعمليات (ضوء كيميائية) مثل اشعة (uv) في تفاعلات بلمرة الايبوكساييد.

4- البادئات الكهربائية: العمليات الكهروكيميائية وتعتمد الطريقة على التحلل الكهربائي لتكوين الجذور الحرة.

مرحلة النمو او التكاثر: هنا تنمو المراكز الفعالة باضافة مزيد من جزيئات المونومر مكونة سلاسل ذات اوزان جزيئية عالية ويمكن تشجيع هذا النوع من البلمرة بزيادة الاستقرار للجذور الحرة الحديثة التكوين ويزداد هذا الاستقرار بزيادة الاقتراب بين المجاميع المعوضة والالكترونات غير المزدوجة.

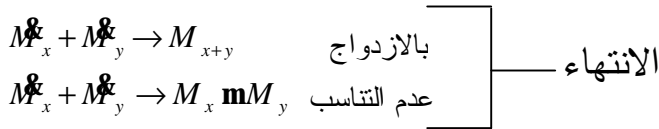
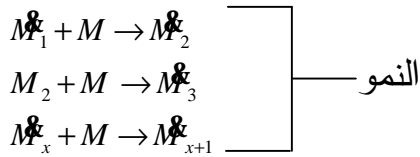
مرحلة الانتهاء: في هذه المرحلة تفقد المراكز النامية الموجودة بهيئة جذور حرة فعاليتها اذ تتحول الى تراكيب قادرة على النمو وهناك نوعان من التفاعلات:

أ- تفاعلات الازدواج $M_x^* + M_y^* \rightarrow M_{(x+y)}$

ب- تفاعلات عدم التناسب

(سلسلة تنمو واخرى تنتهي) $M_x^* + M_y^* \rightarrow M_x + M_y$

يمكن اختصار العمليات انفة الذكر بالمعادلات التالية:



البلمرة الايونية

احد انواع بلمرة الاضافة سميت بالايونية لانه مراكزها الفعالة والتي توجه عملية البلمرة تكون بشكل ايونات سالبة او ايونات موجبة فاذا كان المركز الفعال ذرة كاربون يطلق (ايون الكاربونيوم) عندما تكون شحنته موجبة، و(الكاربونيون) عندما تكون شحنته سالبة تعتبر البلمرة الايونية من التفاعلات السريعة التي تتم في درجات حرارة واطئة وتؤدي الى درجة بلمرة عالية في فترة قصيرة.

البلمرة الايونية الموجبة	البلمرة الايونية السالبة
1- الايونات الموجبة مركز لنمو السلسلة	1- الايونات السالبة مركز لنمو السلسلة
2- المحفزات المستخدمة: الاملاح العضوية BF_3 , SNSO_4 . الحوامض البروتينية (برونشتد) , H_2SO_4 , H_3PO_4 . حيث تتفكك هذه الحوامض الى بروتونات سالبة تضاف الى المونومر.	2- المحفزات المستخدمة: القواعد القلوية مثل الاكريلك
	3- البلمرة السالبة لا تتضمن عملية انتهاء حيث يبقى المركز الفعال نشطا حتى بعد نفاذ المونومر.

ان البلمرة الايونية تقتصر على (البلمرة في المحاليل) وبلمرة الكتلة.

مرحلة التكاثر في البلمرة الكاتايونية: بعد تكوين المركز الفعال النامي نتيجة اضافة جزئية المونومر الى الباديء في مرحلة البدء تبدأ مرحلة التكاثر وهي اضافة مزيد من جزئيات المونومر الى المركز النامي.

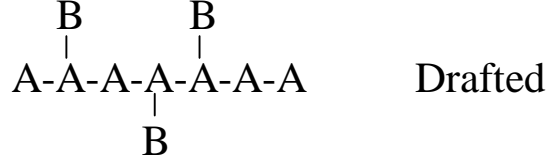
مرحلة الانتهاء: تقتصر تفاعلات الانتهاء في البلمرة الكاتايونية على تفاعلات انتقال السلسلة لانه تفاعلات الازدواج غير ممكنة.

البلمرة المشتركة: تعرف البوليمرات المشتركة بانها تلك البوليمرات التي تحوي اكثر من نوع من الوحدات المتكررة والهدف هو الحصول على بوليمر يحوي صفات النوعين مثل مطاط ستايرين-بيوتاداين وهناك عدة احتمالات لوجود هذين المونومرين:

أ- عشوائية: A-B-B-A-B Random

ب- متناوبة A-B-A-B-A-B Alternated

ج- قلبية AAAA-BBBB-AAAA-BBBB Blocked



ظروف البلمرة

بلمرة الكتلة، البلمرة في المحاليل، البلمرة في العوالق، البلمرة المستحلبة، البلمرة الترسيبية.

في بلمرة الكتلة: تجري بلمرة المونومر مضاف اليه البادئ في مفاعل تصل درجة الحرارة 150°C ، يحيط بالمفاعل نظام تبريد.

البلمرة في المحلول: البلمرة تجري في مذيب مناسب لكل من البوليمر والمونومر والبادئ تستخدم البلمرة في المحاليل لانتاج البوليمرات المستخدمة بهيئة محاليل كاللواصق والاصباغ.

البلمرة في العوالق: استخدام المحلول عالق مثل الماء مع حامض الاكريليك في تحضير بوليمرات الاكريليك، يستخلص العالق بعد فصله بالطرد المركزي عن الماء.

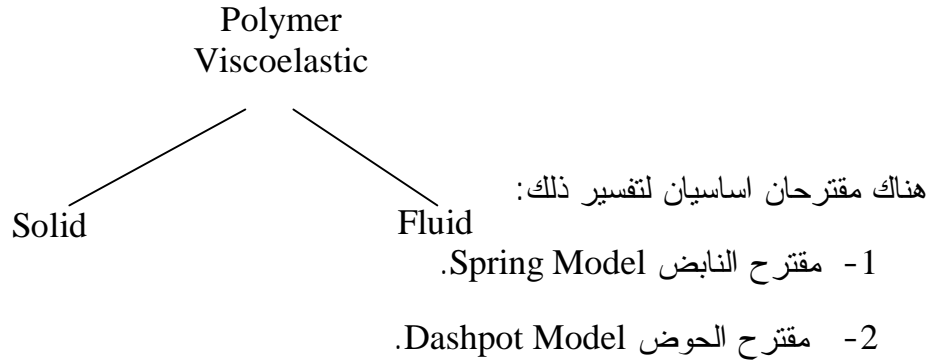
البلمرة المستحلبة: يستخدم وسط مستحلب (مزيلات صابونية) في المفاعل مع المحلول المائي والمونومر.

البلمرة الترسيبية: يكون البوليمر غير ذائب في المونومر والبوليمر غير ذائب في المذيب المستخدم، عليه يترسب البوليمر حال تكوينه بهيئة جزيئات صغيرة لا تزال تحوي جذور حرة قادرة على التفاعل.

(مرونة-لزوجة)

Viscoelasticity

عند التكلم عن الخواص الفيزيائية او الميكانيكية لبوليمر يجب معرفة النماذج الرياضية المستخدمة لحساب الاجهاد والانفعال وكذلك زمن الاسترخاء. يتعامل الجميع مع البوليمر انه مادة صلبة حرة وكما ان مثالي مرة اخرى وهذا يقودنا الى فرضيات ونماذج رياضية لحل كل ما يتعلق بخصائص هذه المواد.



في مقترح النابض، يتم الرجوع الى قانون هوك الذي ينص على ان الاجهاد المسلط على النابض يتناسب مع الانفعال الناتج.

$$S \propto e$$

$$S = xe$$

x = ثابت النابض.

وفي مقترح الحوض يمكن اشتقاق قانون اللزوجة

لمائع مثالي:

$$h = \frac{1}{f}$$

η = اللزوجة viscosity.

f = المائعية fluidity.

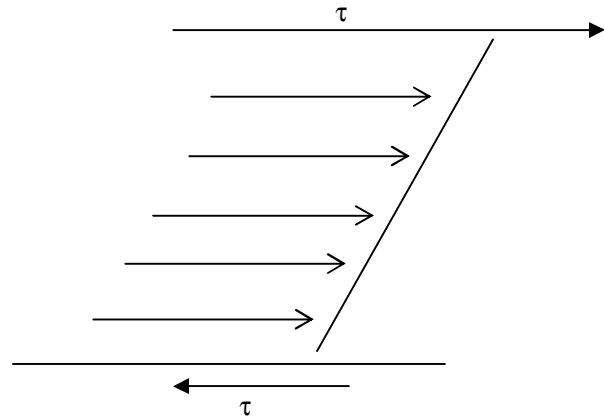
واستنادا الى جريان المائع فان جزيئاته سوف تكون خاضعة لتأثير الاجهاد القصي حيث ان المادة ذات

اللزوجة العالية تحتاج الى اجهاد قصي عالي لكل وحدة جريان.

$$x = vt$$

$$h = \frac{t}{\frac{dv}{dy}}$$

$$= poix \left(\frac{dyne}{cm^2 \cdot Sec} \right)$$



τ = اجهاد القص.

$\frac{dv}{dy}$ = انحدار السرعة.

تتأثر اللزوجة عادة بدرجة الحرارة وتقل اسيا مع معكوس T المطلقة حسب العلاقة (Arhenius):

$$h = h_o e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Q: طاقة التنشيط.

R: ثابت الغاز المثالي $8.314 \frac{J}{mol \cdot K^o}$

$$n = n_o e^{-E/KT} \rightarrow Boltzman equation$$

n_o = ground state.

n = excited state.

1- نموذج ماكسويل Maxwell Model

أ- معادلة (الاجهاد-الانفعال)

هنا النابض والحوض مربوطان على التوالي تصبح معادلة الاجهاد-انفعال:

$$\text{للمنابض} \quad S_1 = x e_1$$

$$\text{للمائع} \quad S_2 = h e_2$$

الاجهاد الكلي = الاجهاد الاول = الثاني = الثالث

$$S = S_1 = S_2 \text{ ----- (1)}$$

الانفعال الاجمالي يتمثل بحاصل الانفعالات الناتجة عن الحوض والنابض:

$$e = e_1 + e_2 \text{ ----- (2)}$$

$$e = \frac{1}{x} S_1 + \frac{1}{z} S_2 \text{ -----(2)}$$

$$Q S_1 = S_2$$

$$e = S \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{z} \right) \text{ ----- (3)}$$

ب- الزحف creep:

تحت اجهاد ثابت مسلط على النظام فان

المعادلة (3) تصبح:

$$e = \frac{1}{h} S_o$$

والتي تمثل معدل ثابت للزيادة في الانفعال بمرور الزمن (وفي نموذج ماكسويل) فان الانفعال في اي زمن

(t) بعد تسليط الاجهاد الثابت S_o يعطى بالعلاقة:

$$e(t) = \frac{S_o}{x} + \frac{S_o}{z} t \text{ الانفعال ومعادلة الزحف تصبح:}$$

ج- الاسترخاء $E(t) = \frac{S_o}{e(t)} + \frac{xX}{x + xt}$ معامل المرونة :relaxation

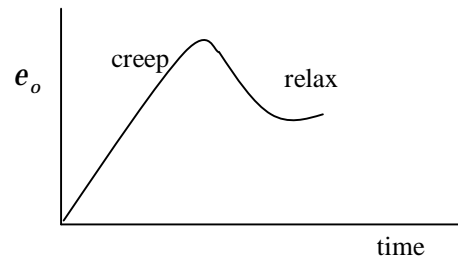
عند رفع الاجهاد عن النموذج هناك حالة استرجاع recovery لمحاولة النموذج الرجوع الى الوضع

الاصلي ويكون معدل الانفعال صفر عند هذه النقطة فتتوقف حالة الاسترجاع.

$$o = \frac{1}{x} S + \frac{1}{z} S$$

$$S = S_o \text{ at } t = t_o$$

$$S(t) = S_o \exp \left(-\frac{x}{z} t \right)$$



نموذج كلفن (فوكت) Kelven, Vogt.

1- الاجهاد-الانفعال

$$S_1 = x e_1 \text{ --- (1)}$$

$$S_2 = h e_2 \text{ --- (2)}$$

في حالة الاتزان للقوى المسلطة يمكن ملاحظة ان الحمل المسلط يكون على جزئي الاتصال (النابض+الحوض).

$$S = S_1 + S_2 \text{ --- (3)}$$

∴ الانفعال الكلي يساوي بكل حالة على حدة:

$$e = e_1 = e_2$$

$$S = x e_1 + h e_2$$

ج- الزحف creep:

عند تسليط اجهاد ثابت S_o

$$S_o = x e_1 + h e_2$$

$$e = \frac{S_o}{x} (1 - \exp(-\frac{x}{h} t)) \text{ الانفعال الكلي}$$

ع- زمن الاسترخاء

ان الانفعال الذي يعتمد على الزمن يرتبط بعلاقة لوغاريتمية معه لان معدل حركة الذرات $\frac{dn}{dt}$ من

المواضع التي تمتلك طاقة انفعال عالية هذا المعدل يتناسب طرديا مع عدد الذرات.

$$I = I_o e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Q = طاقة التنشيط.

وهي الطاقة اللازمة لنقل الذرات من حالة الاستقرار الى الحالة المثيجة والزمن الذي تستغرقه هذه العملية

يسمى زمن الاسترخاء.

$$n = n_o e^{-\frac{t}{I}}$$

وبما ان الانفعال يعتمد على الزمن t فانه يتناسب طرديا مع حركة الذرات ويمكن ربط العلاقة بين الانفعال

بدلا من (n):

$$e = e_o e^{-t/l}$$

$$s = s_o e^{-t/l}$$

مثال:

إذا كانت اللزوجة لمادة غير متبلورة من نوع بولي ايزو بيوثلين 10^{35} Poise عند درجة حرارة 217°C و 10^7 P

عند 30°C ، احسب الدرجة الحرارية التي عندها تصبح اللزوجة 10^{10} P

$$\eta = 10^{35} \quad T = 217^\circ \text{C}$$

$$= 10^7 \quad T = 30^\circ \text{C}$$

$$= 10^{10} \quad T = ?$$

الحل:

$$n = n_o e^{-E/kT}$$

$$h = h_o e^{-Q/RT}$$

$$\ln h = \ln h_o - \frac{Q}{RT}$$

$$\ln 10^{35} = \ln h_o - \frac{Q}{8.31(217 - 273)} \text{----- (1)}$$

$$\ln 10^7 = \ln h_o - \frac{Q}{8.31(30 + 273)} \text{----- (2)}$$

نستخرج قيمة Q ونعوضها في اي من المعادلتين لحساب h_o

$$\ln 10^{10} = \ln h_o - \frac{12700}{8.31 \times T}$$

$$T = 232^\circ \text{K}.$$

مثال:

قطعة من المطاط طولها 4cm سلط عليها اجهاد مقداره $1200 \frac{N}{m^2}$ فاستطالت واصبحت 5.6cm، تركت 42

يوم فوجد بعدها ان المطاط ابدى اجهادا مقداره $600 \frac{N}{m^2}$ فاذا كانت درجة الحرارة 20°C احسب:

1- زمن الاسترخاء.

2- الاجهاد على المطاط وبنفس الوضع السابق بعد 90 يوم.

3- اذا اجري نفس الاختبار وكانت درجة الحرارة 25°C اصبح الاجهاد الذي يبديه المطاط $400 \frac{N}{m^2}$ بعد

42 يوم. ماهو الاجهاد بعد 90 يوم عند درجة 15°C . اذا كان الاجهاد الابتدائي $1000 \frac{N}{m^2}$.

الحل:

$$S = S_0 e^{-t/I}$$

$$600 = 1200 e^{-42/I}$$

$$\ln 600 = \ln 1200 - \frac{42}{I}$$

$$I = 61 \text{ days} \rightarrow T = 20^\circ \text{C}$$

$$2) S_{90} = S_0 e^{-t/I}$$

$$S_{90} = 1200 e^{-90/61}$$

$$\ln S_{90} = \ln 1200 - \frac{90}{61}$$

$$S_{90} = 274 \frac{N}{m^2}$$

$$3) \left[S = S_0 e^{-42/I} \right]$$

$$\left[\ln 400 = \ln 1200 - \frac{42}{I} \right] \quad \text{تغيرت T تتغير } \lambda$$

$$I = 38 \text{ days} \rightarrow T = 25$$

$$I = I_0 e^{-Q/RT}$$

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{Q}{8.3(20 + 273)}$$

$$\ln 61 = \ln I_0 - \frac{Q}{8.3(293)} \text{----- (1)}$$

$$\ln 38 = \ln I_0 - \frac{Q}{8.2 \times 298} \text{----- (2)}$$

$$Q = 16350 J$$

$$\ln I_{15} = \ln I_0 - \frac{16350}{8.3 \times 288} \text{ at } 15^\circ \text{C}$$

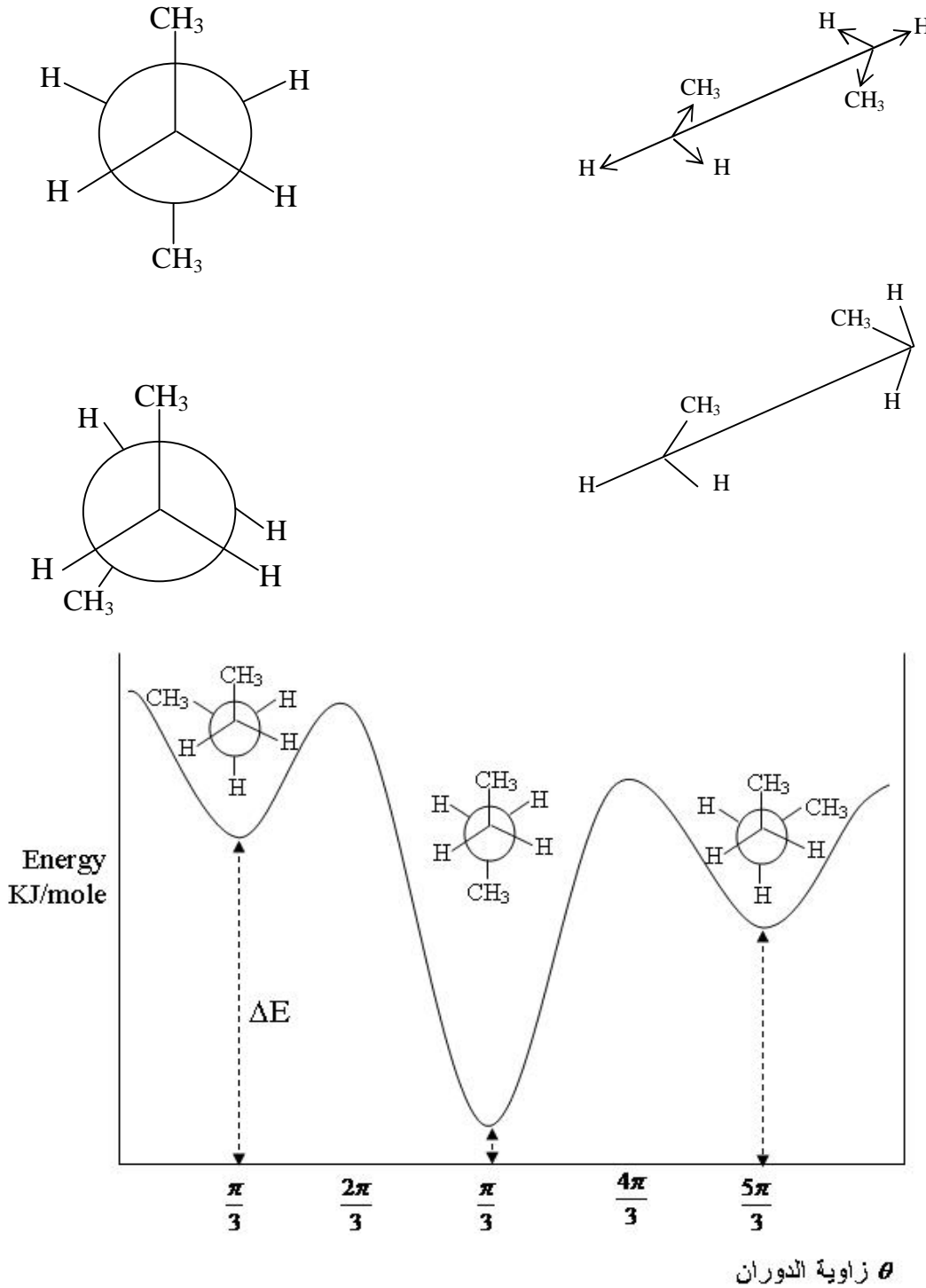
$$\ln I_{15} = ?$$

$$I_{15} = 102 \text{ days}$$

$$S = S_0 e^{-90/102}$$

$$\ln S = \ln 1000 - \frac{90}{102} \rightarrow S = 412 \frac{N}{m^2}$$

تأثير التوجيه (توجيه الجزيئات) على الخواص الميكانيكية للبوليمر



ان اتجاه زاوية الدوران تؤثر بشكل كبير على طاقة الجهد حسب الشكل اعلاه وان الانتقال من حالة الى اخرى تتبع معادلة بولتزمان:

$$\frac{n_2}{n_1} = 2 \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right)$$

K: ثابت بولتزمان.

ΔE : فرق الطاقة للجزيئات بين المستويين في الحالة الابتدائية والتهيئة فعندما تكون ΔE قليلة، تبدو الجزيئات في حالة مرنة وبالعكس كلما كانت ΔE كبيرة اصبح البوليمر ضمن الحالة الصلدة.

في حالة البوليمرات الموجهة فان طاقة التداخلات بين وحدات السلاسل المتجاورة تضاف الى بعضها البعض على طول السلسلة مما يؤدي الى ان تكون قيمتها اكبر وبما ان الاواصر الكيميائية تكون مرتبة في اغلب الاحيان باتجاه واحد موازي لاتجاه السلسلة الرئيسية لذا تتطلب عملية كسر النموذج باتجاه سلاسله كبيرة جدا واكبر بكثير مما لو كان الاجهاد مسلط عموديا ول اجل الحصول على الياف قوية ليس ضروريا الاستعانة بالبوليمرات ذات طاقة التماسك العالية وذلك لان جزيئات مثل هذه المواد تكون متراصة بكثافة بحيث يجب ان تكون المواد الاولية المستخدمة في تصنيع الاليف القوية بوليمرات ذات سلاسل مرنة مثل البولي بروبيلين وذلك لانها تأخذ متانة عالية عند سحبها وتوجيهها بعكس البوليمرات ذات السلاسل الصلبة التي تحوي مجاميع قطبية مثل السللوز ومشتقاته.

وينتج عن البوليمرات الموجهة المصنعة من (بوليمرات مرنة)، الياف قوية تسمى بشبيهات الفولاذ (Steel like fiber) التي تكون قوتها بحدود (1200mpa) وقد تكون اعلى من ذلك واذا اخذنا بنظر الاعتبار ان كثافة البوليمر $\frac{1}{8}$ من كثافة الفولاذ فان قوة البوليمر لكل وحدة وزنية سوف تكون اكبر لنفس الوحدة الوزنية.

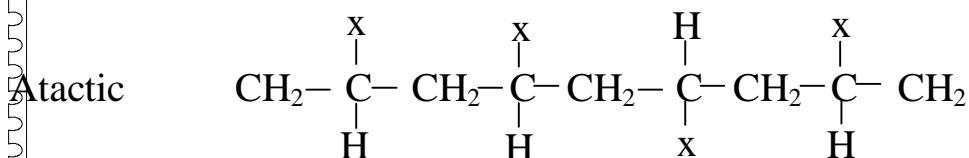
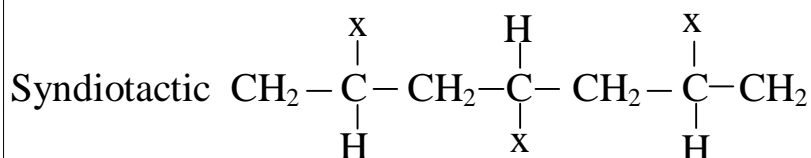
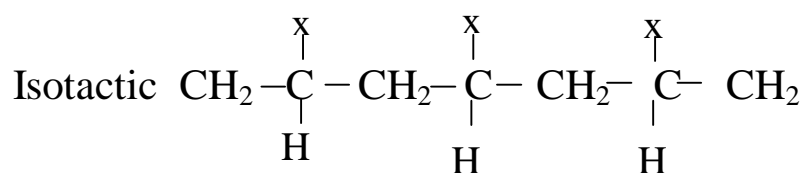
الانتظام الفراغي في السلسلة البوليمرية

توجد هناك عدة أنظمة في توزيع الكربون في المركبات في السلسلة الرئيسية:

1- Isotactic.

2- Syndiotactic.

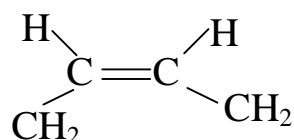
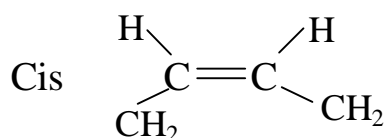
3- Atactic.

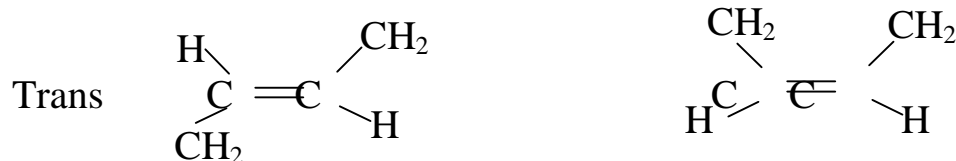


يوجد نظامين في توزيع الكربون في حالة الاصرة المزدوجة:

أ- نظام Cis.

ب- نظام Trans.





- في نظام Cis تحوي اواصر مزدوجة في السلسلة الرئيسية وذرات (H) جميعها على جهة واحدة من السلسلة.
- في نظام Trans ذرات (H) تتبادل الموقع بالنسبة للمستوي الذي تقع فيه الاصرة المزدوجة.

درجة البلمرة: Degree of Polymerization

تحدد طول السلسلة البوليمرية (عدد الوحدات المتكررة في السلسلة (repeated unit) والذي يمثل الوزن الجزيئي، درجة البلمرة هي دالة للوزن الجزيئي للبوليمر وتحسب باستخدام المعادلة التالية:

$$\text{درجة البلمرة} = \frac{\text{الوزن الجزيئي المعدل RMM}}{\text{الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة (للمونومر)}}$$

الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة (للمونومر)

مثال: احسب الوزن الجزيئي المعدل للبولي كلوريد الفايثيل اذا علمت ان درجة البلمرة 1000.



$$12 \times 2 + 1 \times 3 + 35.5 = 62.5$$

$$D = \frac{RMM}{M.W}$$

$$1000 = \frac{RMM}{62.5}$$

$$RMM = 62500 / \text{mole}$$

التسمية التجارية للبوليمرات

نظرا لطول الاسماء التجارية لبعض البوليمرات فقد اصطلح على تسميتها باسماء شائعة مثل النفلون (بولي تترافلور اثيلين) Polytetrafluoruethylen ويدعى البولي اكريلونتريل (البرسبكس). والبوليمرات المحضرة من الفينول والفورمالدهايد تدعى البوليمرات الفينولية (Phenolic resin).

النايلون 66 بولي هكسامثلين ادياميد.

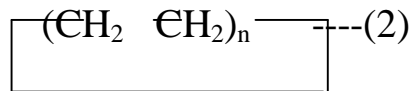
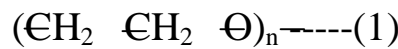
النايلون 106 بولي هكسامثلين سباساميد.

66، 106 عدد ذرات الكربون في الداي امين والحامض.

التسمية المبنية على مصادر البوليمرات:

وهي تمثل ابسط طرق التسمية واكثرها استعمالا وخاصة لتسمية البوليمرات المحضرة من مونومر واحد، تسمى البوليمرات حسب هذه الطريقة باضافة مقطع بولي قبل اسم المونومر المتكون منه البوليمر فالبوليمرات المحضرة من الاثيلين، البروبلين، ستايرين، بيوتادايين تسمى البولي اثيلين، البولي بروبيلين.

اما عندما يتكون اسم المونومر من اكثر من مقطع واحد فعندئذ يجب احاطة اسم المونومر بقوسين فيكتب البولي اوكسيد الاثيلين بالانكليزية باحدى الطريقتين:

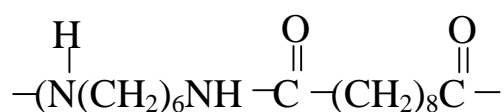


بعض البوليمرات تسمى نسبة الى مونومرات قد يبدو ان البوليمر محضر فيها الا انه محضر في الحقيقة من مونومرات اخرى. مثلا بولي كحول الفايثيل $\text{poly(Vinyl alcohol)}$ يبدو انه محضر من كحول الفايثيل الا انه في الحقيقة يحضر من خلاص الفايثيل لتكوين بولي (خلاص الفايثيل) poly vinylacetate ، ثم يجرى للبوليمر الناتج تحلل مائي لتكوين بولي كحول الفايثيل.

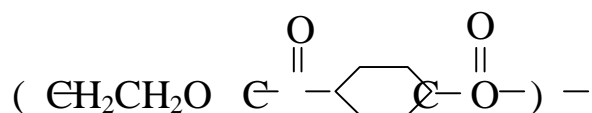
التسمية المبنية على اساس تركيب الوحدة البنائية في السلسلة:

يمكن تسمية البوليمرات نسبة الى تركيب الوحدة البنائية لسلسلة البوليمر بهذه الطريقة يمكن تسمية البوليمرات المشتقة من مونومرين او اكثر، تجرى هذه التسمية بوضع كلمة (بولي)

قبل قوس يحوي على اسم الوحدة التركيبية للبوليمر فالبوليمر المحضر من هكسامثلين داي امين وحامض السباسيك يسمى نسبة الى الوحدة التركيبية التي هي (اميد) والتي لها التركيب التالي:



فيكون اسم البوليمر (بولي هكسافيلين سباسميد) والبوليمر المحضر من كلايكل الاثيلين وحامض الترفثاليك يسمى نسبة الى الوحدة التركيبية للبوليمر الناتج هي استر لها التركيب التالي:



فيكون اسم البوليمر: بولي ترفثالات الاثيلين، ان هذه الطريقة صعبة التطبيق بالنسبة للبوليمرات التي لها تراكيب كيميائية معقدة غير انها مألوفة بالنسبة لمعظم البوليمرات المهمة صناعيا.

التسميات المبنية على النظام العالمي IPAC

نظرا لتعدد التسميات المستعملة للبولىمرات ولتزايد عدد البولىمرات المحضرة صناعيا فقد اصبح من الضروري ايجاد نظام عام لتسمية البولىمرات اسوة بالمركبات العضوية وغير العضوية فقد ارتأت اللجنة العالمية لتسمية البولىمرات IUPAC في هذه الطريقة من التسمية يجب مراعاة ما يلى:

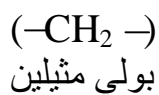
1- تعيين وحدة التكوين المتكررة:

يمكن لكل بوليمر اختيار نوع واحد أو أكثر من الوحدات المتكررة فمثلا البولي بروبيلين

يمكن اختيار نوعين من الوحدات التكوينية

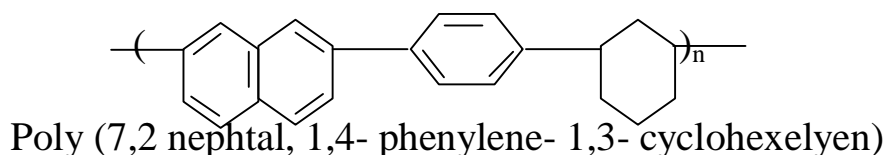


2- اختيار ابسط الوحدات المتكررة واسهامها من حيث التسمية ولا علاقة لوحدة التكوين المتكررة بالمونومر الذي حضر فيه البوليمر. يسمى البولي اثيلين والبولي اوكسيد الاثيلين حسب هذه التسمية بالبولي فيلين والبولي (اوكسي اثيلين).

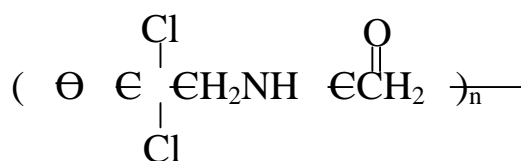


3- عند اختيار الوحدة المتكررة التكوينية للبوليمرات المحتوية على التراكيب الاروماتية والتراكيب الحلقية والسلاسل الكربونية يجب ان يكون ترتيبها في الوحدة المتكررة على النحو التالي: التراكيب الاروماتية ثم الحلقية ثم السلاسل المفتوحة وهذه تتباين في افضليتها من حيث عدد الحلقات في المركب وكبر حجم الحلقة وبازدياد عدد ذرات الكربون المشتركة بين الحلقات وكلما قل عدد ذرات الكربون المهدرجة مثال:

بولي (7،2- نفتالين-1، 4-فينيلين، 1،3- سايكلو هكسيلين)



4- تزداد الافضلية بازدياد عدد المجاميع المعوضة في الوحدة الثانوية اذا كانت وحدة التكوين متكونة من نوعين من الوحدات الثانوية بهيئة سلاسل مفتوحة فتكون الافضلية بين الوحدات الثانوية على النحو التالي:



بولي اوكسي داي كلورو اثيلين ايميتيو اوكسو اثيلين

الوزن الجزيئي

يحدد الوزن الجزيئي معظم الخصائص للبوليمرات ويعتمد على القوى والواصر الجزيئية التي تربط بين الجزيئات في السلسلة، فالبوليمر الذي يمتلك وزن جزيئي 1000 لكل مول يمتلك خصائص قوة ومتانة اكبر بالمقارنة مع البوليمر 8000/mole، كالمطاط مثلاً، والبوليمرات المتشابكة بصورة عامة تكون باوزان جزيئية عالية نتيجة لزيادة تركيز المونومرات في السلسلة الرئيسية.

هناك طرق ثلاثة لحساب الوزن الجزيئي للبوليمر لتحديد درجة البلمرة والخصائص العامة. ويطلق عليها المعدلات العددية والوزنية والزوجية للوزن الجزيئي.

أ- المعدل العددي Average number molecular weight: ويمثل الوزن الكلي لجميع جزيئات البوليمر في النموذج بالنسبة الى العدد الكلي من مولات البوليمر وهذا يكتب بالشكل

الوزن الجزيئي (المعدل العددي) = الوزن الكلي لجزيئات البوليمر

العدد الكلي من مولات البوليمر

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x}$$

الطرق المستخدمة في حساب المعدل العددي:

أ- الطريقة المعتمدة على ارتفاع درجة الغليان وانخفاض درجة الانصهار.

ب- قياس الضغط البخاري.

ج- طريقة الضغط الازموزي.

ب- تمثل احدى الطرق المستخدمة في حساب الاوزان الجزيئية القليلة (20000 وحدة جزيئية لكل مول) تعتمد هذه الطريقة على انخفاض الضغط البخاري للمحلول البوليمري كدالة للوزن الجزيئي يتألف جهاز قياس الضغط البخاري من كفتين حساستين للحرارة احدهما خاصة بالمذيب واخرى خاصة بالمحلول البوليمري موضوعتين في حيز معزول مشبع ببخار المذيب وعلى مقربة من كل جزء تمتد نهاية لضخ المذيب او المحلول بشكل قطرات وعند وضع قطرة من

المذيب او المحلول على الكفتين ونظرا لاختلاف الضغط البخاري للمحلول تتكثف عليها جزيئات المذيب من المحيط المشبع فترتفع درجة حرارة الجزء الخاص بالمحلول، ومن قياس الفرق في درجة الحرارة يمكن حساب الوزن الجزيئي:

$$\Delta T = \left(\frac{RT}{\Delta H} \right)_m^2$$

$$\frac{\Delta T}{C} = \frac{K}{M_n}$$

M_n = المعدل العددي للوزن الجزيئي.

R = ثابت الغاز المثالي.

ΔT = الفرق في درجات الحرارة.

K = ثابت معياري للبوليمر.

$\text{Heat } (-mc\Delta T) = \Delta H$

ج - طريقة قياس الضغط التناظفي:

تعرف ظاهرة التنافذ Osmosis بانها انتقال المذيب الى المحلول خلال غشاء نفاذ يسمح لجزيئات المذيب الصغيرة فقط للتنافذ من خلاله ويعتبر الضغط التناظفي المقياس الكمي لقابلية جزيئات المذيب للمرور تلقائيا الى المحلول عند اختلاف الضغط بينهما فاذا كان الضغط الخارجي على كل من الجانبين AB و AC متقارب فان المذيب سوف ينفذ من AC الى AB (من المذيب الى المحلول) ويؤدي الى رفع المكبس وزيادة في ارتفاع السائل، يمثل الضغط الازموزي الغشائي للمحلول والمعادلة الخاصة بذلك:

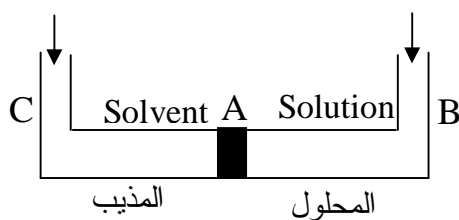
$$\frac{p}{C} = \frac{RT}{M_n}$$

T = درجة الحرارة. R = ثابت الغاز. C = التركيز المولاري. π = الضغط الازموزي.

M_n = المعدل العددي للوزن الجزيئي.

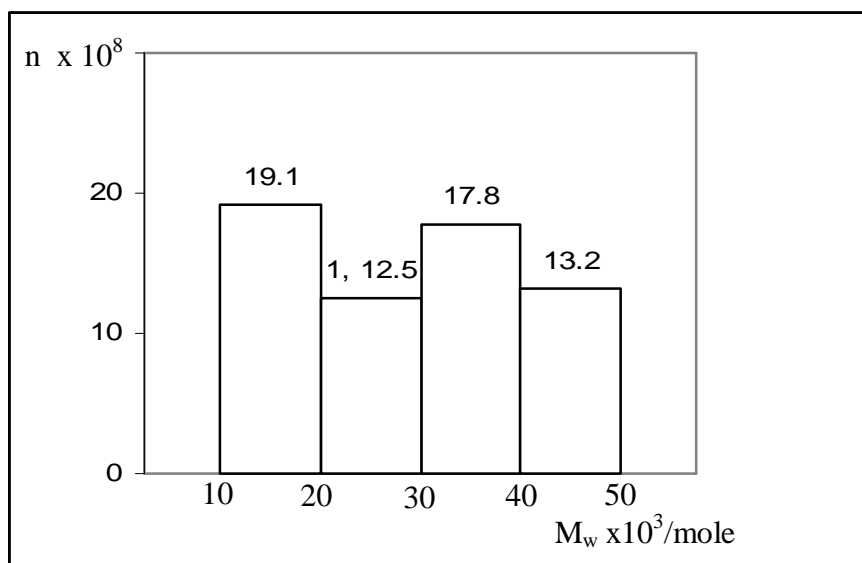
من الاغشية النفاذة المستخدمة في هذه الطريقة الاغشية الرغوية، السلوفين، الزجاجية.

أنواع المذيبات المستخدمة: 1- الكلوروفورم. 2- البنزين. 3- CCl_4 . 4- الأسيتون.



أمثلة رياضية:

احسب المعدل العددي للوزن الجزيئي ودرجة البلمرة للبولي ستايرين وحسب المخطط أدناه:



$n \times 10^8$	$M_x \times 10^3$	$\sum n_x M_x \times 10^{11}$
19.1	15	286.5
12.5	25	312.5
17.8	35	612.5
<u>13.2</u>	<u>45</u>	<u>594</u>
62.6	120	1805

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x} = \frac{1805 \times 10^{11}}{62.6 \times 10^8} = 28.83 \times 10^3$$

$$D = \frac{\bar{M}_n}{M_w} = \frac{28.83 \times 10^3}{104} = 288$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 - \text{CH} &= 8 \times 12 + 8 \times 1 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 &= 96 + 8 \\ &= 104 \end{aligned}$$

2- المعدل الوزني للوزن الجزيئي

نحسب عمليا بطريقة التركيز (الناوبات المركزية).

وتعتبر هذه الطريقة من الطرق المكلفة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر حيث تتطلب استخدام نابذات مركزية بمواصفات خاصة من حيث سرعة دورانها الفائقة وهذه الطريقة محدودة الاستخدام في تشخيص البوليمرات الطبيعية وتعتمد الطريقة على ترتيب جزيئات البوليمر حسب اوزانها الجزيئية التي تتأثر بقوة جذب الارض ويمكن حساب مقدار هذه القوة باستخدام العلاقة:

$$F_1 = \left(\frac{4}{3} p r^3 r - \frac{4}{3} p r^3 r_0 \right) g$$

r_0 = كثافة المذيب.

r = كثافة المحلول.

g = التعجيل الارضي.

r = نق ذرة المحلول.

وهذه القوة تكون في حالة اتزان مع قوة الاحتكاك الموجودة بين جزيئات البوليمر وقوة الاحتكاك حسب قانون ستوك.

$$F_2 = 6 p h r n$$

h = معامل اللزوجة.

r = نق ذرة المحلول.

n = سرعة الدوران.

وعليه فعندما تسير دقائق البوليمر بسرعة ثابتة تصبح $F_2 = F_1$

$$F_1 = F_2 \text{ (Stock's Law)}$$

$$\left(\frac{4}{3} p r^3 r - \frac{4}{3} p r^3 r_0 \right) g = 6 p h r n$$

عند هذه الظروف يمكن حساب كتلة ونصف قطر الدقائق العالقة غير ان الحالة تختلف لمحاليل البوليمرات لان جزيئات البوليمرات لا تنفصل عن المحلول بتأثير قوة الجذب حيث ان هذه القوة قليلة نسبيا مقارنة بقوة التناثر الموجودة بين دقائق البوليمر لذا تجرى عملية الفصل بتأثير القوة لمركزية بسرعة دوران عالية وتترسب دقائق البوليمر حسب تدرج اوزانها الجزيئية، ان سرعة التركيز تعتمد على:

أ- سرعة الدوران الزاوي.

ب- المسافة بين مركز الدوران والدقائق العالقة في الجدار.

$$f = \bar{M} (1 - Vr) \omega^2 x$$

f: القوة النابذة المركزية.

M: الوزن الجزيئي.

V: حجم الدقائق.

ρ = كثافة المحلول.

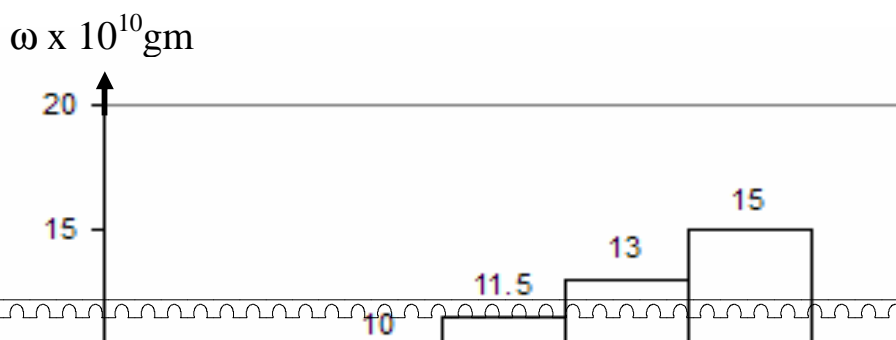
ω = سرعة الدوران الزاوي.

x: المسافة بين الدقائق وجدار الانبوبة.

مثال:

احسب المعدل الوزني للبولي بروبيلين ثم درجة البلمرة اذا علمت ان الوزن الجزيئي يزداد بمقدار 5، ووزن المحلول كان يزداد على التوالي (8، 10، 11.5، 13، 15) $\times 10^3$ gm.

$\omega \times 10^{10}$	$M_x \times 10^3$	$\sum w M_x \times 10^{13}$
8	7.5	62
10	12.5	125
11.5	17.5	201.25
13	22.5	292.5
<u>15</u>	<u>27.5</u>	<u>412.5</u>
57.5	87.5	1093.25



الحل:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_x M_x}{\sum w_x} = \frac{1093.25 \times 10^{13}}{57.5 \times 10^{10}} = 18.97 \times 10^3 / \text{mole}$$
$$D = \frac{\bar{M}_w}{M_w(\text{monomer})} = \frac{18.79 \times 10^3}{42} = 0.45 \times 10^3 = 450$$

طريقة تشتت الضوء في حساب المعدل الوزني Light Scattering

تعتمد هذه الطريقة على تشتت جزء من الضوء الساقط على محلول البوليمر ويعود تشتت الضوء الى عدم تجانس المحلول البوليمري بسبب حركة جزيئات البوليمر وعليه سوف يكون هناك استمرار تغير في الكثافة الموقعية او التركيز الموقعي للمحلول مما يؤدي الى تغير معامل الانكسار وبالتالي تشتت الضوء وشدة التشتت تعتمد على تركيز المحلول وقطبية جزيئات البوليمر.

$$t = \frac{\ln I/I_0}{l}$$

I = شدة الاشعاع المتشتت.

I₀ = شدة الاشعاع الساقط.

l = المسافة المقطوعة في الوسط البوليمري.

τ = معامل التعكر: الذي يمثل الفرق بين التعكر الناتج عن المحلول الى التعكر الناتج عن المذيب النقي والذي يساوي النسبة بين شدة التشتت على سطح قرص قطره r حول مصدر التشتت وشدة حزمة الضوء الساقط.

$$t = \frac{32p^3 (n-1)^2}{3l^4 N}$$

n = معامل الانكسار.

N = عدد الجزيئات.

λ = الطول الموجي للضوء الساقط.

$$\frac{H}{t} = \frac{1}{M_w} + \frac{2C}{RT}$$

H = ثابت التناسب.

τ = معامل التعكر.

C = التركيز المولاري.

R = ثابت الغاز.

T = درجة الحرارة بالكلفن.

\bar{M}_w = المعدل الوزني.

τ = معامل التعكر.

طرق السيطرة على الوزن الجزيئي:

يتم السيطرة على الوزن الجزيئي في البلمرة التكثيفية بطريقتين:

أ- التبريد المفاجئ. ب- تغير نسب المونومرات المتفاعلة.

أ- لما كانت درجة البلمرة التي تحدد الوزن الجزيئي في بلمرة التكثيف تعتمد على زمن البلمرة لذلك فمن الممكن الحصول على الوزن الجزيئي الملائم بالتبريد المفاجئ لمزيج البلمرة الا ان

البوليمر المستحصل عليه بهذه الطريقة يكون غير مستقر اذ ان تعرضه للتسخين ثانية يسبب حدوث تفاعلات جانبية غير مرغوبة قد تؤثر على الثبات الحراري والكيميائي للبوليمر.

ب- تغير نسب المونومرات المتفاعلة: يمكن تحديد الوزن الجزيئي للبوليمر وذلك باستخدام نسب غير متكافئة من المونومرات اي ان عدد المجاميع الفعالة المتفاعلة يكون غير متكافئ وعليه فعند اجراء البلمرة تستمر تفاعلات البلمرة الى ان تختفي احد انواع المجاميع الفعالة، وبناء عليه تكون السلاسل البوليمرية غير قادرة على التفاعل والارتباط مع بعضها. وبذلك تتوقف عملية البلمرة ويمكن بهذه الطريقة تحضير اوزان جزيئية محددة تقريبا. ان البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة لا تكون مستقرة بسبب المجاميع الفعالة الموجودة في نهايات السلسلة والتي قد تشترك بتفاعلات ثانوية غير مرغوب فيها عند توفر الظروف الملائمة. فعند تحضير البولي أميدات من المركبات الثانوية الامين (Diamines) والحوامض الثنائية الكربوكسيل فانه في حالة استخدام زيادة من الداى امين يتكون بوليمر تنتهي كافة السلاسل البوليمرية منه بمجاميع الأمينو لذلك فلا تشترك هذه السلاسل في اي تفاعلات اخرى بعد نفاذ المجاميع الحامضية وتحولها الى الأميدية.

الملدنات Placticizers

الملدنات:

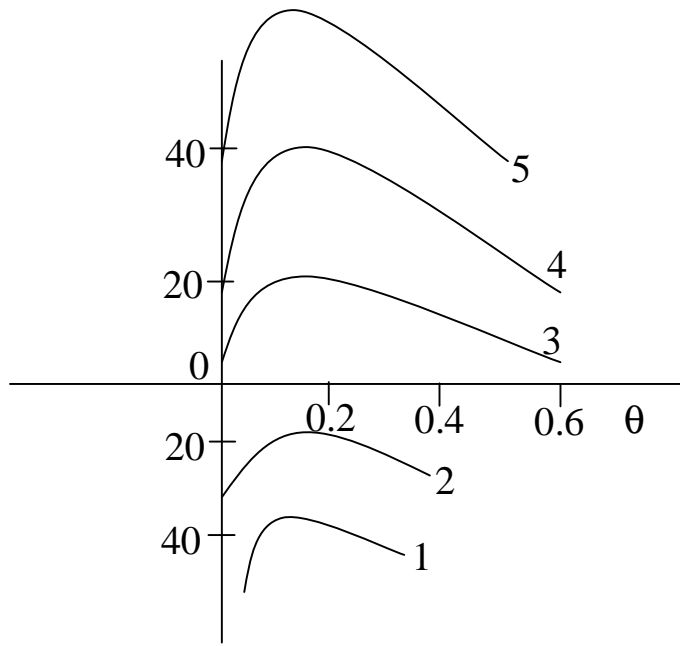
تضاف الملدنات الى البوليمرات عادة في الحالة السائلة وكقاعدة فان هذه المواد غالبا ما تكون سوائل ذات درجة غليان عالية وتطاير قليل ومن الشروط الواجب توفرها في الملدن هي عدم تبخره اثناء معاملته مع البوليمر وتعتبر استرات حوامض الفثاليك، السيباسيك، الفوسفوريك من اكثر الملدنات في الصناعة هناك عددا منها ذات منشأ طبيعي مثل قار الفحم (coal- tar) وزيت الوقود والنفط الاسفلتي.

عند مرور الملدن السائل في طور البوليمر يتكون مشتق (dispersior) جزيئي او - غروي فاذا كان يمتلك الفه تجاه البوليمر فان المشتت يكون جزيئيا اي يتكون محلول حقيقي مباشرة بانتفاخ البوليمر في الملدن اما اذا كانت الالفة قليلة او معدومة فلا يحصل اي انتفاخ او ذوبان.

ويستحسن استعمال الوسائل الميكانيكية لتوزيع الملدن في البوليمر بصورة متجانسة، ومع هذا يبقى المحلول المعلق غير مستقر من الناحية الثرموديناميكية الحرارية حيث ينفصل الى طورين مستقلين، وقد يحصل هذا الانفصال مباشرة بعد عملية المزج او يستغرق بعض الوقت وذلك للزوجة النظام العالية.

يطلق على قابلية الملدن لتكوين محلول حقيقي مع البوليمر بالتوافق او الانسجام compatibility فاذا انتفخ البوليمر في الملدن مباشرة اعتبرا متوافقين مع بعضهما البعض ويؤدي عدم التوافق الى اساءة كبيرة للصفات الميكانيكية حتى اذا لم تكن هناك اية شواهد خارجية تدل على عدم الانسجام هذا. ويستدل من هذه الايضاحات على ضرورة تكوين محلول حقيقي من البوليمر والملدن الاستقرار الحراري المعين.

واذا تجاوزت الكمية المضافة من الملدن تركيز المحلول المشبع اي حد التوافق فان الكمية الزائدة سوف تتضج من النموذج خلال عمليات التصنيع او الاستعمال او الخزن. ولمنع هذه الظاهرة يجب اتباع نفس القواعد المتبعة في اختيار المذيبات عند اختيار الملدنات.



منحنيات انظمة البولي - ستايرين

مع ملدنات الفثالات

1- ثنائي مثيل. 2- ثنائي بيوتيل.

3- ثنائي هكسيل. 4- ثنائي اوكتيل.

5- ثنائي ديكايل فثالات.

ولا يعتبر تعيين منحنى تواجد (البوليمر مع الملدن عملية سهلة ولهذا السبب تحدد حرارة الامتزاج عند تركيز معين للمحلول اي عند نقطة معينة من المنحني).

سميت درجة الحرارة الحرجة للمحلول T_c ، تقسم الملدنات في بعض الاحيان الى ملدنات اولية وملدنات ثانوية او غير مذيبة وتشمل الاولى المواد التي تذيب البوليمر بصورة غير محدودة، بينما تقتصر الثانية على الملدنات التي تتداخل مع البوليمر بصورة محدودة -اي تحدث انتفاخا جزئيا فقط. ثل زيت الخروع الذي يعتبر ملدنا غير مذيب لنترات السليلوز.

وقد يصبح الملدن الثانوي جيدا عند وجود سائل آخر قد يكون مذيب او غير مذيب للبوليمر او تستخدم هذه الظاهرة على نطاق واسع في الصناعة حيث يضاف ملدنات او ملدن معين مع اخذ المذيبات الى البوليمر المراد تلدينه بدل اضافة ملدن واحد فقط.

آلية التلدين: Mechanism of Plasticization

عند ملاسة البوليمر جزئيات الملدن تبدأ الاخيرة بالتناثر خلال طور البوليمر اذا كانت هناك الفة بينهما، اما اذا كانت الالفه قليلة فان جزئيات الملدن تتوزع بين التراكيب الكبيرة فقط ويطلق على هذا النوع التلدين بين التركيبي Interstructural وفي حالة البوليمرات غير المتبلورة فان هذه الظاهرة غالب ما تسمى بالتلدين بين الحزمي Interbundle.

وإذا كانت الالفة عالية فإن الجزيئات المملدن تتخلل داخل الحزم نفسها ويطلق على العملية

التلدين الحزمي أو الجزيئي Intrabundle.

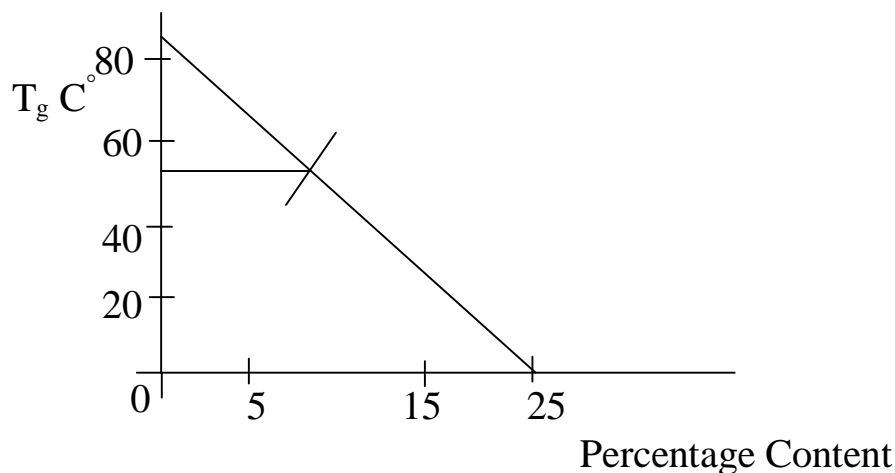
يعتبر التناقص في درجة الانتقال الزجاجي T_g مقياساً لكفاءة المملدن وتنبدد هذه الكفاءة

وضوحاً في حالة البوليمرات ذات السلاسل الصلبة حيث أنها تخفض درجات انتقالها الزجاجي.

علاقة T_g لنترات السليلوز مع نوعية المملدن المضاف

1- ثنائي بيوتيل فتالات.

2- زيت الخروع.



يعتمد تأثير المملدن اعتماداً كبيراً على الحجم الحر حسب المعادلة:

$$\text{للبوليمر} \longrightarrow T_g = \frac{T_g \cdot p}{\frac{k}{V_f} + 1} \longrightarrow \text{للبوليمر}$$

$k = \text{ثابت}$.

$V_f = \text{الحجم الحر للمملدن}$.

تزداد قيمة T_g للنظام المملدن كلما قلت قيمة المقام وازدادت قيمة V_f ، يعتبر الحجم الحر

للسائل ما خاصية ذات أهمية كبيرة ولكن مقدار نسبة الحجم الحراري منه ضرورية فيزداد

الحجم النوعي مع زيادة الوزن الجزيئي حيث تعزى هذه الزيادة إلى زيادة الحجم المشغول

وكذلك يجب أن يقل الحجم الحر للبوليمر مع زيادة درجة الحرارة.

التنافذ (الانتشار): Diffusion

إذا انحرَف معدل تنافذ جسمين غرويين ووزن احدهما معلوم فان وزن الجسم الثاني يمكن

حسابه بسهولة (بورشكوف Burshchov) كما يلي:

$$D = \frac{RT}{6phrN_A}$$

R = ثابت الغاز.

N_A = عدد أوفكار دو.

η = معامل لزوجة الوسط التنافذ.

r = نق الاجسام المتنافرة.

ويرتبط المعامل D بكمية المادة المتنافذة بالقانون الاول للتنافذ.

$$Q = -D \frac{dc}{dx} st \quad -3$$

$\frac{dc}{dx}$ = معدل تغير التركيز مع المسافة.

s = المسافة السطحية cm^2 .

τ = زمن ثائية.

وهذا يعني ان معدل التنافذ يساوي عدديا مقدار المادة المتنافذة خلال مقطع عرضي مساحته

(1سم²) خلال (1) ثائية.

$$D = \frac{Q}{\frac{dc}{dx} st} = \frac{g \cdot cm^2 \cdot cm}{g \cdot cm^2 \cdot sec} = \frac{cm^2}{sec}$$

نفاذية الغازات: Gas Permeability

تفسر نفاذية البوليمر لغاز معين على انها عبارة عن امتزاز للغاز بواسطة البوليمر (تكوين

محلول في البوليمر) اي تنافذ المادة المذابة خلال البوليمر ثم مَجَّه desorption من الناحية

الثانية للبوليمر.

واذا كان البوليمر يمتلك قابلية امتصاص عالية تجاه المواد المتناظفة فانها سوف تتجمع على سطحه بكثافة. اما اذا كانت هذه القابلية واطئة فانها سوف تتسرب منه ويطلق على هذا النوع بالنفاذية الانتقائية Selective Permeability وتتعلق بالذات بتداخلات البوليمرات بأبخره السوائل العضوية التي تنتفخ فيها ويصل امتزاز الغاز في البوليمر الى حالة التوازن بسرعة اذا لم تصادف عملية التناظف اية تعقيدات ناشئة عن تداخلاتها وتعتمد سرعة مرور الغاز خلال بوليمر معين على معدل تناظفه فيه من حيث ينطبق عليه قانون فك الثاني.

Fick's Law

$$\frac{dc}{dt} = -D \frac{d^2c}{dx^2}$$

$$\frac{dc}{dt} = \text{تغير التركيز مع الزمن.}$$

$$D = \text{معامل التناظف.}$$

$$Q = -D \frac{dc}{dx}$$

$$Q = \text{كمية المادة المتناظفة.}$$

$$\frac{dc}{dx} = \text{تدرج تركيز الغاز خلال البوليمر.}$$

$$S = \frac{P}{D}$$

$$P = DS$$

$$P = \text{معامل النفاذية.}$$

$$\sigma = \text{معامل الامتصاص (الامتزاز).}$$

$$D = \text{معامل التناظف.}$$

<u>المادة</u>	<u>نفاذية الماء</u>
	$\text{Cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec atm.}$
الفلزات	$10^{-14} - 10^{-7}$
الاملاح - الزجاجيات اللاعضوية	$10^{-10} - 10^{-14}$
البوليمرات	$10^{-7} - 10^{-10}$
السوائل	$10^{-6} - 10^{-7}$
الورق - الجلد	$10 - 10^{-5}$
المنسوجات	$10^3 - 10$

معاملات نفاذية الهيدروجين وتنفذه وامتزازه عند 20°C

<u>S x10²</u>	<u>D x10⁶</u>	<u>P x10⁸</u>	
4.16	7.2	30 الطبيعي	المطاط
2.44	4.62	11.3	بولي ستايرين
1.88	2.08	3.91	بولي اثيلين
0.54	2.71	1.48	بولي كلوريد الفاينيل
2.04	3.66	7.47	بولي خلات الفاينيل

نفاذية الغاز خلال البوليمر تعتمد على مرونة السلاسل (الحالة الفيزيائية وحالة الطور)
يلاحظ ان [البوليمرات غير المتبلورة ذات السلاسل المرنة والمطاطية العالية] هي اكثر من
غيره كلما قلت مرونة السلاسل اضمحلت معها نفاذية البوليمر:

نفاذية البوليمرات عند درجة 20°C

<u>Co₂</u>	<u>O₂</u>	<u>N₂</u>	<u>He</u>	<u>H₂</u>	<u>البوليمر</u>
2.6	0.46	0.17	0.59	1.00	بولي ايزو بروبين
1.9	0.29	0.08	0.65	1	بولي كلوروبرين
0.77	0.18	0.04	1.14	1	بولي ايزوبيوتلين
0.01	0.06	0.012	4.4	1	بولي كلوريد الفاينيل

ان اختيار التقنية الملائمة للتصنيع تعتمد الى حد كبير على الحالة المائعة للبوليمر والشكل المراد تصنيعه. كما ان العوامل الاقتصادية مثل ثمن النموذج وعدد القطع المنتجة في وحدة الزمن والمكائن والعدد اللازمة تلعب دورا مهما في اختيار المسار التقني المطلوب. وفيما يأتي استعراض لاهم الطرق المستخدمة:

1- القولبة والصب Molding and Casting: في هذه الطريقة يكسب محلول او منصهر البوليمر في القالب المخصص ثم يُصَلَّب داخله بطرق كيميائية او فيزيائية او مشتركة. تحضر بهذه الطريقة العديد من نماذج الثرموست مثل راتنجات الفينول والايوكسي حيث توضع بحالة لينة متبلمرة في داخل القالب ثم تستكمل بلمرتها داخله. وهناك بعض النماذج التي تصنع من المونمرات مباشرة بلمرتها داخل القوالب مثل نماذج بولي ميثا كريلات المثيل، بولي ستايرين، بولي فاينيل كاربازول... (شكل 1-22، أ). ان تكاليف هذه الطريقة زهيدة مقارنة بالطرق الاخرى ويمكن ادخال قطع معدنية او اية مواد حاشية في النموذج المصبوب بسهولة. ومن مساوئ هذه الطريقة هي البطء في الانتاج فضلا عن صعوبة تعديل الحرارة في التفاعلات المحررة للطاقة. وتستخدم هذه الطريقة حاليا في مجالات خاصة مثل انتاج العدسات البلاستيكية من بولي ميثا كريلات المثيل وانتاج بعض نماذج الثرموست ذات الاستخدام الخاص. ويعد الصب البسيط باستخدام الطرد المركزي احد انواع القولبة حيث تنتج رقائق بوليمرية تكثر تجانسا من مثيلاتها المصنوعة بطريقة الصقل. وتنتج رقائق خلات السللوز ايمدات، البولي استرات بهذه الطريقة، وهي سريعة الانتاج وتستخدم فيها تقنيات ممكنة.

2- القولبة بالكبس Compression molding: في هذه الطريقة يصهر البوليمر ثم يكبس ويُصَلَّب داخل القالب (شكل 1-22، ب). وتصنع بهذه الطريقة بوليمرات الثرموست وخاصة المحشوة منها بالمعادن والحاشيات المختلفة مثل راتنجات الفينول واليوريا والميلامين وغيرها. كما تصنع بطريقة الكبس الساخن hot compression نماذج الالياف الزجاجية المقواة والمطاط المفلكن والبولي استرات غير المشبعة (المتشابكة). وفي هذه الطريقة يُملأ القالب بحبيبات او مسحوق البوليمر البارد ثم يسخن وتكبس في نفس الوقت. وتكون النماذج المصنعة بهذا الشكل ذات اداء عال وكفاءة جيدة مقارنة بانواع الكبس الاخرى.

3- القولبة بالحقن Injection molding: في هذه الطريقة تصهر حبيبات البوليمر في حجرة اسطوانية ثم تحقن منخلال فتحة ضيقة الى قالب بارد. وكان يستخدم سابقا لهذا الغرض مكبس هيدروليكي ذو ضغط عال (شكل 2-22، أ) ثم استعيض عنه حاليا بضغوط

حلزوني extruder يسوق المادة البوليمرية بانتظام الى منطقة الصهر ثم الحقن (شكل 2-22، ب). وتستغرق عملية تشكيل النموذج وتصلبه ثواني معدودة يفتح القالب بعدها لطرح النموذج المُشكل ثم يغلق اوتوماتيا لاستقبال نموذج آخر. من مزايا هذه الطريقة سرعتها وكفاءتها في تصنيع بوليمرات الترموبلاست. ويمكن زيادة عدد النماذج اذا استخدم اكثر من قالب ضمن الجهاز الواحد.

4- القولبة بالتفخ Blow molding: تستخدم هذه التقنية لصنع القناني البلاستيكية والنماذج المنفوخة. وتتم العملية في مرحلتها الاولى ببثق منصهر البوليمر بشكل اسطواني ثم دفعها الى القالب المخصص لها. في المرحلة الثانية تتفخ الاسطوانة البوليمرية لتملأ القالب المبرد كما يلاحظ في شكل 22-3.

5- القولبة الدورانية Rotational molding: في هذه الطريقة يحمل البوليمر بشكل مسحوق على قالب رخيص الثمن نسبيا ثم يُسخن ويدار بسرعة على محورين متعامدين. وتؤدي هذه العملية الى تكوين طبقة متجانسة من البوليمر على سطح القالب الداخلي. من محاسن هذه الطريقة امكانية تحضير نماذج مجوفة او تحضير نماذج ذات جدران متعددة بتكرار هذه العملية باستخدام قوالب مختلفة.

6- التشكيل بالبثق Extrusion: تصنع بهذه التقنية معظم القابلات والرقائق والصفائح والقبضان والانابيب البلاستيكية وغيرها. وكما ذكرنا في الفقرة 3 فإن معظم البوليمرات الترموبلاستيكية تلائم هذه التقنية حيث تدفع حبيبات البوليمر باستخدام لولب دوار خلال اسطوانة مسخنة حيث تصهر، ثم يبثق المنصهر من نهاية الاسطوانة بطريقة مستمرة لتكوين النماذج المطلوبة. ومن التطورات المهمة التي ادخلت على هذه التقنية هي استخدام لولبين او اكثر بشكل متوازٍ وتدور بطريقة متوافقة مزجا اكثر كفاءة وقابلية ضخ عالية.

7- البثق المشترك Coextrusion: في هذه التقنية يشترك اكثر من جهاز بثق واحد في انتاج النموذج النهائي المكون من بوليمرين مختلفين. وتعمل الاجهزة بشكل متوافق لانتاج البثق حسب المواصفات المطلوبة. وبعد خروجه من فتحات الجهاز يمزج بطريقة ميكانيكية لتكوين الرقائق او الصفائح او القبضان المشتركة. ومن الامثلة على ذلك رقائق تغليف الاغذية التي تتكون من ثلاث طبقات بوليمرية مختلفة: الاولى ذات قوة شد كبيرة، والثانية ذات نفاذية واطئة للهواء والاكسجين والثالثة ثابتة حراريا.

8- بثق الرقائق Film extrusion: تصنع الرقائق عادة بطريقة مشابهة للقولبة بالنفخ. وتتلخص الطريقة الموضحة في الشكل 4-22 ببثق منصهر البوليمر خلال فتحة اسطوانية ذات سمك محدد حيث يخرج منها انبوب مجوف من البوليمر. يسحب هذا الانبوب بشكل عمودي وبسرعة ثابتة مع امرار تيار هوائي من خلاله لتبريده. وفي بعض الاحيان ينفخ الانبوب الاسطواني اثناء سيره للحصول على رقائق اكثر سمكا. وفي نهاية العملية تطوى الاسطوانة البوليمرية المنفوخة بعد سحب الهواء منها على بكرات مهيأة على بكرات مهيأة لهذا الغرض.

9- بثق السحب Pull extrusion: تستخدم هذه التقنية عندما يكون منصهر البوليمر عالي اللزوجة ويحتاج الى قوة اضافية لتشكيله. وتتلخص العملية بسحب البثق المكشمل بعد خروجه من الجهاز بقوة ثابتة للحصول على اطوال مستمرة من القضبان او الالياف المقواة. ويمكن ان تمرر هذه القضبان في مرحلة لاحقة في احواض تحتوي على مواد راتنجية مقوية حيث تنتشعب بها ثم تعقبها افران حرارية لتثبيتها.

10- التشكيل بالصقل Calendering: تصنع بهذه التقنية الرقائق والصفائح بطريقة مستمرة وتتم العملية بضغط الحبيبات البوليمرية او الصفائح السميكة بين اسطوانتين ضخمتين مسخنيتين دوارتين ذواتي سطح صقيل (شكل 5-22). ولاجل الحصول على رقائق ذات سمك قليل يمكن استعمال اكثر من اسطوانتين لتقليل السمك تدريجيا. كما يمكن تلوين الصفائح والرقائق وازضافة المواد التجميلية لها اثناء عملية الصقل وذلك بوضع الحبيبات الملونة مع البوليمر. وتستخدم هذه الطريقة بكثرة في تصنيع الكاشي البلاستيكي والارضيت ومواد التغليف باستعمال بولي كلوريد الفاينيل ومشتقاته.

11- التصفيح والتغطية Laminating and Coating: تستخدم هذه العملية لتغطية جسم معين (معدني، خشبي او بلاستيكي) بطبقة رقيقة من البوليمر لعزله عن المحيط الخارجي. وتستخدم البوليمرات المخصصة لهذا الغرض بحالات مختلفة مثل المحلول، المائع، والمعلق. كما تستخدم طرق مختلفة لهذه الغاية حسب طبيعة البوليمر والمادة المستخدمة وفيما يأتي بعض هذه الطرق:

أ- التغطية بالرش Spray coating: يتم الطلاء برش محلول مخفف للبوليمر باستخدام مرذاذ على الجسم المراد تغطيته. وتكرر العملية عدة مرات للحصول على طبقة مناسبة من البوليمر بعد تبخر المذيب.

ب - **التغطية بالتغطيس Dipp coating**: في هذه الطريقة يغطس الجسم المراد طلاؤه في منصهر او مستحلب البوليمر للحصول على التغطية المناسبة. ويزداد سمك الطبقة مع زيادة عدد مرات التغطيس.

ج - **التغطية بالطلاء Painting coating**: تستخدم الفرشاة المغطسة في محلول البوليمر على السطح المراد تغطيته بطريقة مشابهة للصبغ. ولا تصلح هذه الطريقة اذا كانت لزوجة المحاليل عالية.

د - **تغطية الطبقة Layer coating**: تستخدم هذه الطريقة اذا كانت لزوجة منصهر البوليمر عالية حيث تسحب طبقة من البوليمر على سطح اسطوانة دوارة ثم تقشط وتضغط على سطح الجسم المراد تغطيته.

اما في عملية التصفيح فتربط طبقتان او اكثر من المواد او الرقائق بطريقة متداخلة لانتا الصفائح. كما تشمل ربط الشعيرات والخيوط ببعضها البعض باستخدام راتنجات او لدائن معينة للحصول على منتجات نهائية اكثر قوة ومتانة.