

## الباب الرابع

خواص البوليمرات وتحليلها



## الباب الرابع خواص البوليمرات وتحليلها

### Polymer Characterization and Analysis

للبوليمرات خواص تطبيقية مهمة وهي كما يلي :

- 1- قوة الشد Tensile strength
- 2- القابلية للتنافذ
- 3- قوة التصادم Impact strength
- 4- المرونة Elasticity
- 5- القابلية للاستطالة Elongation
- 6- الشفافية
- 7- مقاومتها للظروف البيئية
- 8- مقاومتها للحرارة Heat resistance
- 9- الثبات الحراري Thermal stability
- 10- الديمومة Durability

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

لها علاقة بهذه الاستخدامات وفي هذا الباب سنتطرق بإيجاز إلى بعض الخواص المهمة وإلى كيفية تشخيص البوليمرات وتحليلها .

### الخواص الفيزيائية للبوليمرات Physical properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

- 1- بوليمرات متبلورة crystalline polymers
- 2- بوليمرات غير متبلورة Amorphous polymers
- 3- البوليمرات شبة المتبلورة Semicrystalline polymers .

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

### التبلور ودرجة الانصهار

### Crystallinity and crystalline melting point

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

منتظمة هي المناطق المتبلورة أما باقي أجزاء السلاسل فتبقى موزعة بشكل اعتباطي وتكون في الحالة الزجاجية (غير المتبلورة). والنسبة بين المناطق المتبلورة وغير المنتظمة (غير المتبلورة) تسمى بدرجة التبلور Degree of crystallinity .

ويمكن تعيين هذه النسبة عملياً بعدة طرق منها بواسطة تشتت الأشعة السينية X-ray diffraction ، أو من خلال قياس مقدار الزيادة في كثافة البوليمر بسبب تكوين التراكيب البلورية ، وهناك طرقاً أخرى تعتمد على القياسات الحرارية Enthalpy Measurements .

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

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

تعتمد درجة التبلور Degree of crystallinity على عدة عوامل هي:

- 1- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية
- 2- حجم هذه المجاميع
- 3- مدى قطبيتها
- 4- درجة تفرع السلاسل البوليمرية
- 5- الانتظام الفراغي stereoregularity للسلاسل البوليمرية.

ومن العوامل المؤثرة على درجة التبلور هي سرعة تبريد منصهر البوليمر ، فإذا كان التبريد مفاجئاً Quenching تكون درجة البلورة منخفضة، وأما التبريد البطئ فتزيد درجة التبلور ومن الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي :

- 1- اختيار المذيب المناسب
- 2- درجة الحرارة المناسبة
- 3- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة Hot precipitation .

وتتمتاز البوليمرات المتبلورة Crystalline polymers بمتانتها وارتفاع درجات انصهارها وخواصها الميكانيكية الجيدة ومقاومتها العالية للمذيبات لذا تستخدم بكثرة في إنتاج الألياف الصناعية وأيضاً من الصفات المميزة والمهمة للبوليمرات المتبلورة هي درجة انصهارها البلورية crystalline melting point ويرمز لها عادة  $(T_m)$  ، وهي الدرجة الحرارة التي تختفى عندها التراكيب البلورية .

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

على قياس التغير في الانتالبي Enthalpy مثل Differential Scanning, (DSC) Differential Thermal Analysis Calorimetry (DTA) وغيرها. ولقد وجد إن درجة الانصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور ، فالبولي ستايرين العادي (غير المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة 100 °م وهذه قريبة من درجة انتقاله الزجاجية .

تعتمد درجة الانصهار البلورية على عدة عوامل منها :

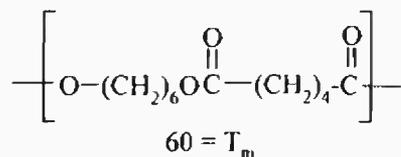
1- الوزن الجزيئي للبوليمر

2- وجود التراكيب الاروماتية في سلاسل البوليمر

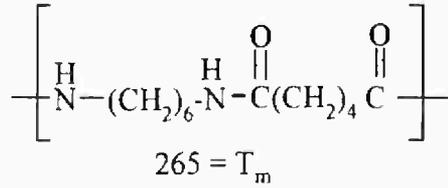
3- القوى البينية الجزيئية

4- درجة الانتظام الفراغي

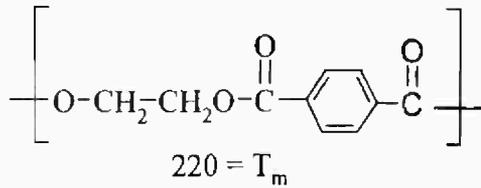
ويقال بصورة عامة أن درجة الانصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن للنايلون 66 درجة انصهار  $T_m$  تبلغ 265°م أما درجة انصهار البولي (اديبات الهكسامثيلين) فتبلغ 60°م . ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول وقتلتها في الثاني . بينما ينصهر البولي (تيرفتالات الاثيلين)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



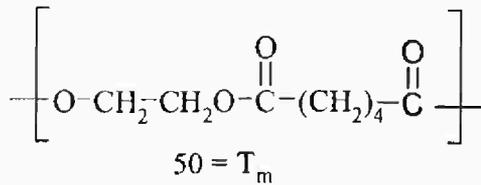
بولي (اديبات الهكسامثيلين)



نايلون - 66



بولي (تير فتالات الاثيلين)



بولي (اديبات الاثيلين)

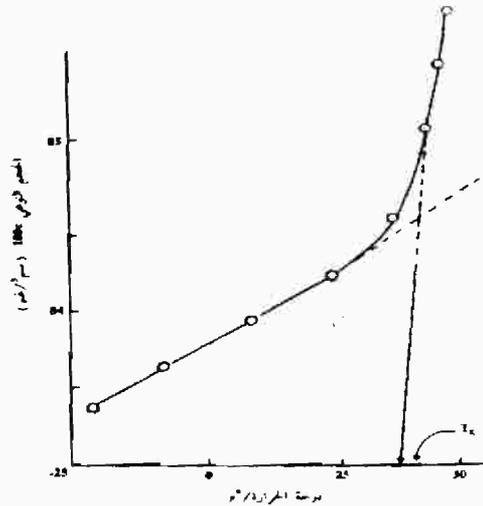
الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy state and glass Transition Temperature

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

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

وفي الشكل التالي نرى كيفية تغير حجم البوليمر مع تغير درجة الحرارة . يلاحظ من الشكل أن معامل التمدد Coefficient of expansion فوق درجة الانتقال الزجاجي هو أعلى من معامل التمدد تحت درجة الانتقال الزجاجي .



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

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

### الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

### Mechanical properties of polymers

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

### قوة الشد Tensile strength

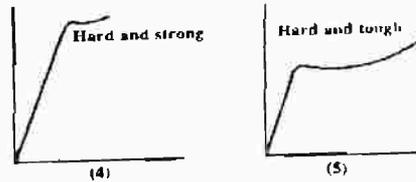
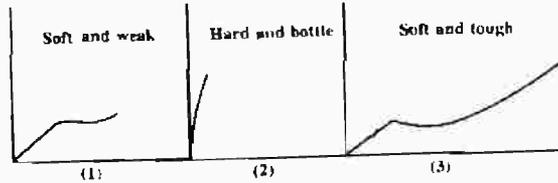
تعرف قوة الشد Tensile strength بأنها القوة اللازمة لقطع نموذج من البوليمر بسرعة سحب stretching rate ثابتة ، ولقياس قوة الشد تستخدم نماذج ذى أبعاد ومواصفات قياسية متفق عليها فأما أن تكون القطعة مستطيلة أو ذات أشكال أخرى .

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

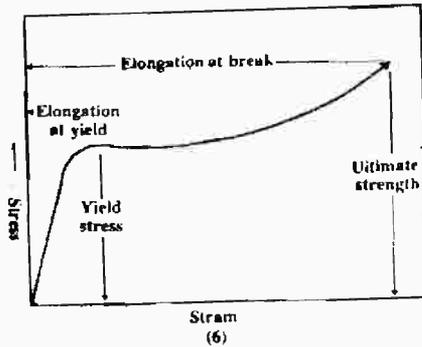
## تحليل البوليمرات Polymer analysis

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

التحليل المعروفة هي :



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



## التحليل الحراري Thermal analysis

يقصد بالتحليل الحراري للبوليمر تعيين بعض الثوابت والخواص

الحرارية مثل ما يلي :

1- درجة الانصهار البلورية

2- درجة الانتقال الزجاجية

3- درجة البلورة Degree of crystallinity

وهناك طرق مخصصة لدراسة هذه الخواص منها DTA

(Differential Thermal Analysis) و DSC (Differential scanning

calorimetry) وغيرهما من الأجهزة المتطورة . وتعد هذه الأجهزة على

قياس تغير الانتالبي Enthalpy أو السعة الحرارية Heat capacity أو تغير

الحرارة النوعية Specific heat للنموذج وغيرها من القياسات . يوضح

الرسم نموذجاً للمنحنى الحادث من جهاز DTA . يبين فى الرسم درجة

الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) ودرجة الانصهار البلورية ( $T_m$ ) فى  $120^\circ$  و  $260^\circ$

وعلى التوالي .

نموذج لمنحنى التحليل الحراري

DTA لبولي (تيرفثالات

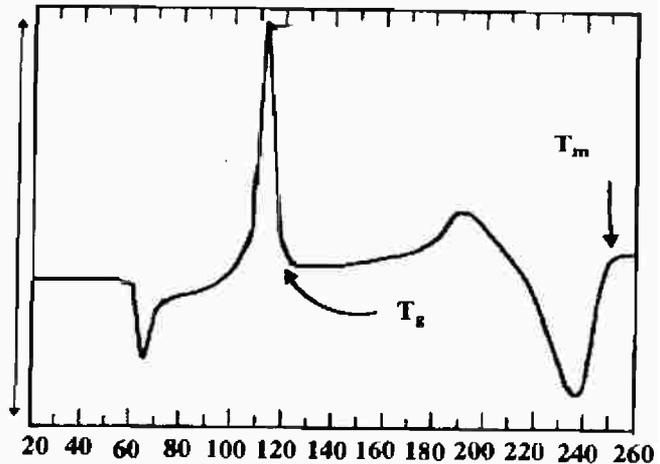
الاثيلين) موضحاً فيه درجة

انتقاله الزجاجي ، ودرجة

الانصهار البلورية . إن درجة

الانصهار فى حوالي درجة  $60^\circ$

$^\circ$ م يعزى إلى وجود الشوائب .

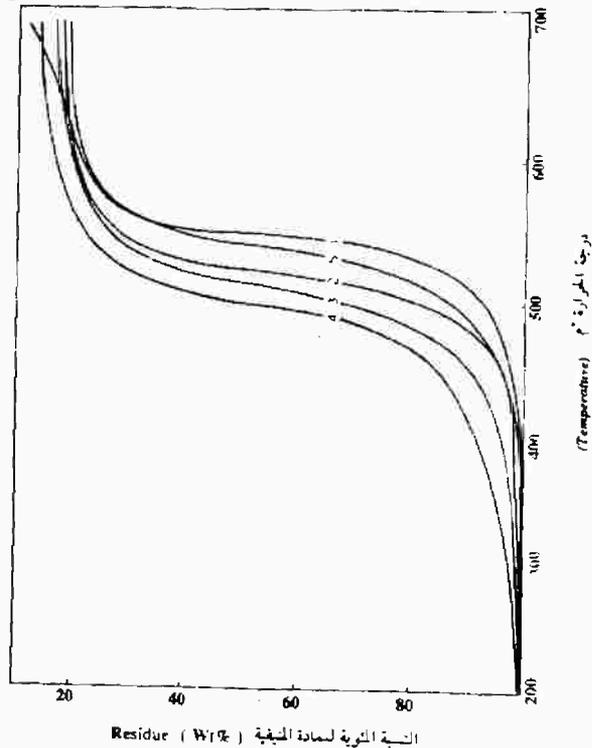


## التحليلات الوزنية الحرارية Thermogravimetric analysis

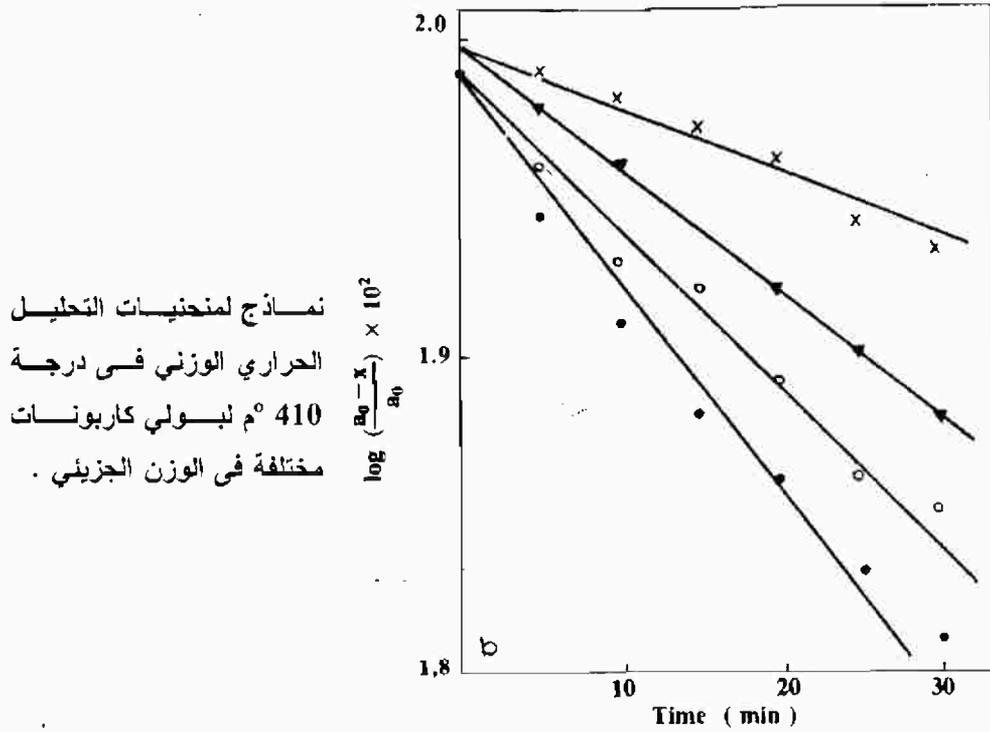
يتضمن هذا النوع من التحليل قياس التغير في وزن البوليمر عند تغير درجة الحرارة أو عند درجة حرارة ثابتة لفترات زمنية مختلفة . لهذا النوع من التحليل أهمية كبيرة نظراً لأنه يعبر عن الثبات الحراري للبوليمر ويحدد كذلك الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها .

يستخدم هذا النوع من التحليل بصورة خاصة في دراسة مدى فعالية بعض المثبتات الحرارية Thermostabilizers التي تضاف إلى البوليمر لغرض زيادة ثباته الحراري . ويوضح الرسم نموذجاً لمنحني التحليل الوزني الحراري لبعض البولي كاربونات المختلفة في الوزن الجزيئي . من دراسة الأبخرة الناتجة من التحلل الحراري بواسطة جهاز كروماتوجرافياً الغازات Chromatography يمكن معرفة الأجزاء المتحللة نوعاً وكماً ومن ثم استنتاج واقتراح ميكانيكية لعملية التحلل الحراري للبوليمر المبحوث .

منحنيات التحلل الحراري  
الوزني لبولي كاربونات البس  
فنينول - أ المختلفة في الوزن  
الجزيئي.



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



### التحليل الطيفي للبوليمرات Spectroscopic analysis of polymers

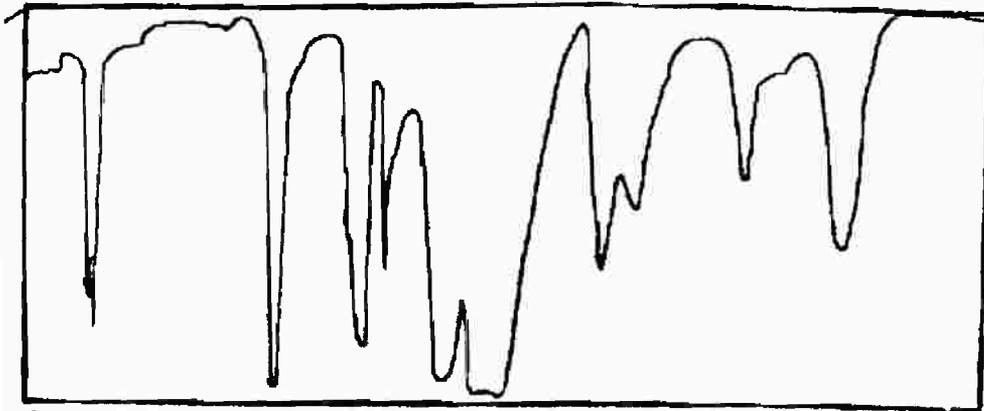
تستخدم الطرق الطيفية spectroscopic methods بكثرة في تعيين التركيب الكيميائي للمركبات العضوية واللاعضوية ومنها البوليمرات والكوبوليمرات المختلفة . يمكن بواسطة الطرق الطيفية معرفة العديد من المعلومات المهمة عن طبيعة السلاسل البوليمرية وطبيعة مراحل البدء ،

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

### التحليل بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء

#### Analysis by Infra-red spectra

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



طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (مثيل ميثا اكريلات)

## الأطيف فوق البنفسجية Ultraviolet spectra

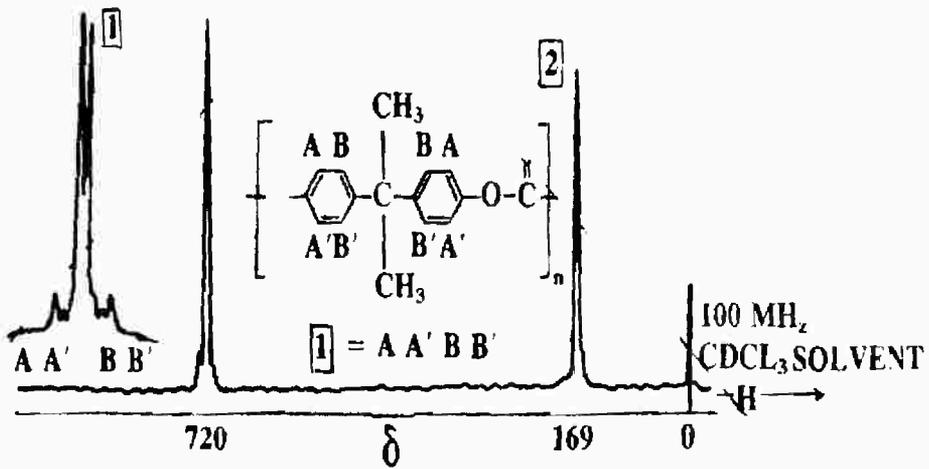
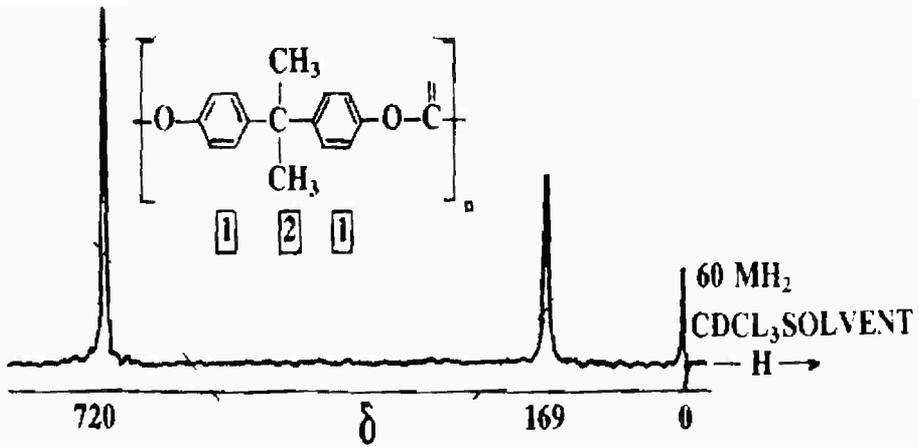
تختلف أطيف الأشعة فوق البنفسجية عن أطيف الأشعة تحت الحمراء من حيث أن حزم الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية تكون واسعة وعريضة الأمر الذي يسبب أحياناً تداخل امتصاصات المجاميع . وانطباقها على بعضها ، وهذا يحدد من الاستفادة من أطيف الأشعة فوق البنفسجية لأغراض التحليل . ومع ذلك فلها بعض الاستخدامات التحليلية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

## أطيف الرنين المغناطيسي

### Nuclear magnetic resonance (NMR)

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

ويمكن الاستفادة من أطيف الرنين المغناطيسي في تعيين نسبة البلورة وفي الحصول على بعض المعلومات عن طبيعة الحركة الجزيئية للسلاسل البوليمرية في الحالة الصلبة وفي التحليل الكمي للمركبات . والشكل التالي يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كاربونات باستخدام الكلورفورم كمذيب .

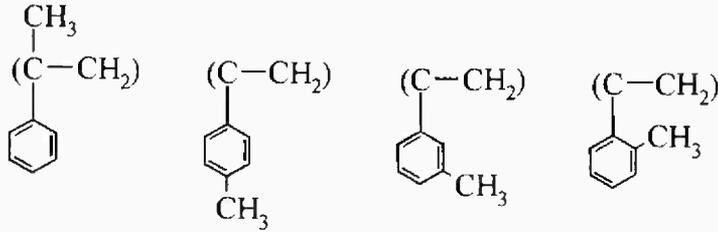


طيف الرنين النووي المغناطيسي للبولي كاربونات باستخدام الكلوروفورم كذيب

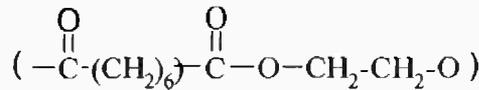
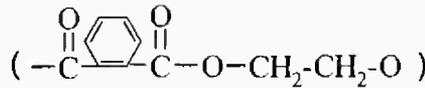
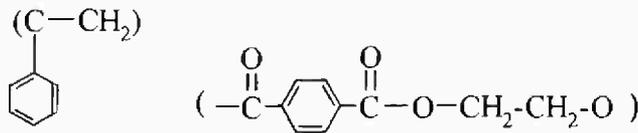
## الأسئلة

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

(أ)

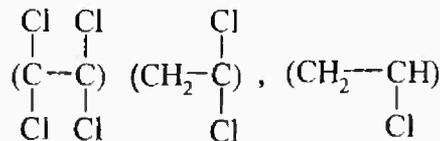


(ب)



(ج) بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين ايزوتاكتيكي ، بولي بروبلين سيندديوتاكتيكي .

(د)



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

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

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

1- بارا بنزوكوينون .

2- 2-هيدروكسي بنزوفينون .

3- 2،4،6- تراي بيوتيل ثالثي - فينول .

4 : علل ما يأتي :

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

2- تضاف نسبة من الملدنات إلى بولي كلوريد الفايثيل في الكثير من الاستخدامات .

3- تمتاز البوليمرات المطاطية بدرجة عالية من الاستطالة .

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

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

أ - العناصر الداخلة في تكوين البوليمر .

ب- النسبة المئوية لكل عنصر .

ج- الصفات الفيزيائية للبوليمر .

د - التركيب الكيميائي للسلسلة البوليمرية .

هـ - التنظيم الفراغي وتاكتيكية المجاميع المتصلة بالوحدة المتكررة .

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

7 : ما هي أهم المشاكل التي تصادف استعمال طيف الرنين النووي المغناطيسي في دراسة البوليمرات .