الفصل الثاني

فهم المبلمرات وسلوكها

Understanding Polymers and their Behavior

(٢,١) أساسيات علم المبلمرات

قبل البدء بفهم اختبارات اللدائن, لابد من معرفة المفاهيم الأساسية لخصائص المواد المختبرة وسبب سلوكها الملاحظ عليها. اللدائن مواد معقدة حيث يحكم سلوكها كل من الكيمياء والتركيب والوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي والحالة الفيزيائية والترابط البنائي و آليات الاستخدام. في هذا الفصل, سيتم توضيح وشرح هذه الخصائص بأسلوب مبسط وتصويري.

يقصد باللدائن (البلاستيك) – بصورة عامة– مادة صناعية تسمى بوليمر (مبلمر). كلمة لدائن كلمة وصفية يراد بها – تحديداً– مادة يمكن تشكيلها وإعادة تشكيلها وبناؤها وقولبتها وسحبها بدون أن تفقد قدرتها الوظيفية الأساسية.

كلمة بوليمر–بالإنجليزية– كلمة مكونة من جزأين ؛ "بولي" وتعني متعدد و "مر" وتعني وحدة. في عالم اللدائن, البوليمر (المبلمر) مادة منتجة من اتحاد جزيئات صغيرة متعددة لتكوين جزيء كبير.

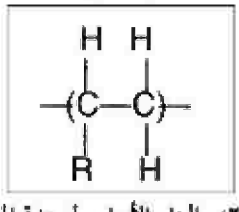
عملية إنتاج المبلمرات تسمى البلمرة. في عملية البلمرة, توضع وحدات فردية

صغيرة (monomers) في وعاء تفاعل تحت ظروف مثالية من الحرارة والضغط. يضاف – عادة – محفز لإجراء التفاعل. يمكن التحكم بظروف التفاعل عن طريق الحرارة والضغط والمحفز ونوع الوحدات وعددها. ظروف التفاعل تنتج مبلمرا بخصائص واستعمالات معينة تسمى الصفات.

هذه الصفات هي التركيب الكيميائي والوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي والشكل البنائي. صفات المبلمر هي نتيجة لكيفية صناعته. وهي تحدد كيفية تشكيل المبلمر واستعمالاته والخواص التي ستظهر عند اختباره. بعض هذه الصفات ستشرح في هذا الباب. وستطبق لفهم سلوك المبلمرات في الأبواب اللاحقة.

(٢,٢) كيمياء المبلمرات

الوحدات الفردية هي جزيئات صغيرة تحتوي على ذرات كربون. بعض المركبات المحتوية على ذرات كربون قادرة – في ظروف معينة– على الاتحاد مع بعضها لتكون جزيئا كبيرا من تلك الوحدات الصغيرة. لدى ذرة الكربون أربع روابط مما يعني أن أربع ذرات أو جزيئات أخرى تستطيع الاتصال بها في الظروف المناسبة. من الأمثلة على ذلك، الهيدروجين والأكسجين والنيتروجين والكربون والبنزين والهيدروكربونات وغيرها. ولهذا، فذرة الكربون هي المادة الأساسية لبناء المبلمرات. الوحدة الأساسية تتكون – على الأقل – من ذرتي كربون متصلتين ببعض مع الهيدروجين على رابطة أو رابطتين على كل ذرة كربون ومميز يمكن تسميته (R). تسمح الرابطتان المتبقيتان في الوحدة الأساسية بارتباطها بوحدة أساسية أخرى (الشكل رقم ٢,١)



الشكل رقم (٢,١). البناء الأساس لوحدة المبلمرات الشائعة.

مجموعات (R) هي المسؤولة الرئيسة عن الخواص المميزة لكل مبلمر. المبلمرات ذات المجموعات R الجانبية بما فيها -CH_2- المتدلية أو المتسلسلة تكون - بشكل عام- مرنة وأكثر بلورية. والمبلمرات التي تحوي مجموعات جانبية عطرية، مثل حلقة البنزين، أكثر قساوة وصلابة ولكنها أكثر تقصفا. الجدول رقم (٢,١) يحوي قائمة لبعض المجموعات المتدلية الشائعة وتأثيرها على الخواص الفيزيائية للمبلمرات.

الجدول رقم (٢,١). الخصائص الناتجة بسبب مجموعات السلاسل الجانبية.

R المتدلية	مثال	الخواص
H	البولي إثيلين البولي إثيلين عالي الكثافة	مرن، لين، مقاوم كيميائيا،معتم، بلوري، عالي الكثافة، سلاسل تفرع قصيرة
CH_3	البولي بروبلين	صلب، مقاوم كيميائياً،معتم، عالي البلورية
-$(CH_2)_n$-	البولي إثيلين البولي إثيلين منخفض الكثافة	مرن، لين، مقاوم كيميائياً،منخفض البلورية، منخفض الكثافة، سلاسل تفرع طويلة
C_6H_5	البولي ستايرين	شفاف، قوي، متقصف،مقاومة كيميائية ضعيفة، غير بلوري
Cl	البولي فينيل الكلوريد	شفاف، قوي، احتراق منخفض، غير بلوري، ثبات حراري ضعيف

في بعض الحالات، يمكن إحلال المجموعات R على السلسلة الكربونية مباشرة بدلا من كونها على مجموعة جانبية متدلية. تسمى هذه المبلمرات بالمبلمرات غير متجانسة السلاسل. هذا النوع من المبلمرات معقد وذو خواص فريدة. الجدول رقم (٢,٢) يحوي قائمة ببعض الأمثلة الشائعة.

كما يلاحظ أن المادة قد تأخذ اسمها العام من تركيبها الكيميائي. فمثلا

المبلمرات التي من وحدات الإثيلين تسمى بولي إثيلين، والتي من وحدات البروبلين تسمى بولي بروبلين وهكذا.

الجدول رقم (٢,٢). الخصائص الناتجة بسبب مجموعات سلاسل غير متجانسة مرتبطة بالسلسلة الرئيسة للمبلمر.

المجموعة الفقارية – R-	مثال	الخواص
-N-	البولي أميد، النايلون	بلوري، متين (قاس)، مقاومة ضعيفة للماء، مقاومة ميكانيكية عالية للبلى (التقادم)، ثبات ممتاز للشكل.
-COO-	البولي إثيلين ترفثاليت (PET)	قاس، صلب، قوي، ثابت الأبعاد، ضعيف الامتصاص للماء، خواص مانعة للغاز جيدة، مقاومة كيميائية جيدة ماعدا الألكيلات
- C_6H_5-	البولي كربونات	شدة (قوة) عالية، مقاومة عالية للصدمات، شفاف، متحمل (قوة تحمل عالية)، مقاومة عالية للحرارة، خاصة بصرية ممتازة

الاختبار الشائع للتركيب الكيميائي هو مقياس الطيف للأشعة تحت الحمراء(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FTIR). وهذه التقنية معقدة وتحتاج إلى باحثين مدربين تدريباً عالياً لتفسير نتائجها. هذا الاختبار– ببساطة – هو مقياس للطول الموجي الذي تمتص أو تمر عنده الأشعة تحت الحمراء، نتيجة التغير في الطاقة لروابط كيميائية معينة. الروابط الكربونية –الكربونية (C-C) ستمتص عند طول موجي معين. الأنواع الأخرى من الروابط مثل (C=C, C-N) لها أيضاً أطوالها الموجية الخاصة. نتائج هذا الاختبار ستكون سلسلة من القمم تسمى الطيف على المخطط البياني. باستخدام الطيف يمكن تحديد المبلمر المعطى والتعرف عليه.

أطياف FTIR تُستخدم أيضاً في بعض عمليات المبلمرات لضبط أجهزة التسخين الإشعاعي على طول موجي محدد للحصول على كفاءة قصوى عند تسخين مادة معينة.

(٢,٣) الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي

من الصعب جدا -خلال عمليات البلمرة الإنتاجية- إنتاج مبلمر ذي جزيئات متساوية الوزن الجزيئي. المنتج هو مبلمر ذو جزيئات مختلفة في وزنها الجزيئي وطولها. هذا التوزيع في الوزن الجزيئي مهم جدا في تحديد خواص المبلمرات.

الوزن الجزيئي وتوزيع الوزن الجزيئي مهمان جداً في تحديد الخواص المائعية للمادة. إنهما يؤثران أيضاً على الخواص الفيزيائية والميكانيكية بتأثيرهما على الحالة النهائية للمادة الصلبة.

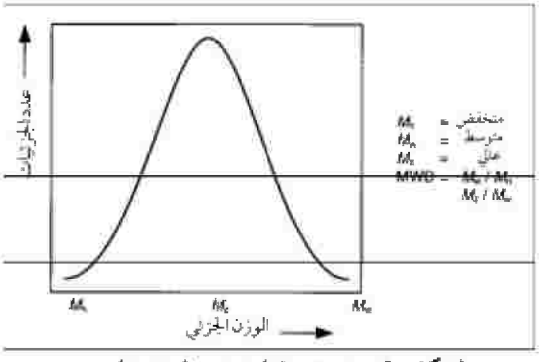
معظم البحوث تهتم بالمتوسط الوزني للوزن الجزيئي، M_w، والمتوسط العددي للوزن الجزيئي، M_n. يحدد هذان المتوسطان بحساب عدد الجزيئات في حجم معين. ويمكن تحديدها بالمعادلات الآتية :

$$M_n = \frac{\sum N_i . M_i}{\sum N_i} \qquad (٢,١)$$

$$M_n = \frac{\sum (N_i . M_i) M_i}{\sum M_i . N_i} \qquad (٢,٢)$$

حيث N_i هي عدد الجزيئات ذات الوزن الجزيئي M_i. الرمز Σ يعني المجموع.

يمكن القول عموماً، إن M_n تمثل الأجزاء ذات الوزن الجزيئي المنخفض بينما M_w تعد متوسط الوزن الجزيئي للنظام. الشكل رقم (٢,٢) يمثل السلوك المعتاد للوزن الجزيئي. المتغير M_z على الشكل يمثل الجزيئات عالية الوزن.



الشكل رقم (٢,٢). نمط توزيع الوزن الجزيئي.

كروماتوغرافيا النفوذ الهلامي (GPC) هي طريقة معيارية لتحديد وتوزيع الوزن الجزيئي. يذاب المبلمر في محلول مخفف ويحقن في أنبوب محتوٍ على مادة تفصل الجزيئات حسب حجمها. وتعد هذه الجزيئات ثم تمثل بعدد مرات حدوثها في أماكن معينة من الأنبوب. تمثل النتائج على منحنى مشابه للشكل رقم (٢,٢).

توزيع الوزن الجزيئي، MWD، يحسب عادة على أنه نسبة المتوسط الوزني للوزن الجزيئي إلى المتوسط العددي للوزن الجزيئي، M_w/M_n. عندما يقترب توزيع الوزن الجزيئي من الواحد يصبح النظام ذا توزيع جزيئي ضيق. عندما يكون – في حالات نادرة– توزيع الوزن الجزيئي مساوٍ للواحد فإن النظام يسمى أحادي التشتت. وهذا يعني أن كل الجزيئات لها نفس الحجم. لا يحدث هذا عادة في العمليات الإنتاجية ولكن ما يحدث هو وجود توزيع لأحجام جزيئية مختلفة (متعدد التشتت). قد يكون هذا مرغوباً حيث أن وجود أوزان جزيئية مختلفة يولد سلوكاً فريداً وتعاونياً. الوزن الجزيئي المنخفض–على سبيل المثال– يحسن قابلية التشكيل بينما الوزن الجزيئي العالي يحسن الخواص الميكانيكية.

(٢,٤) شكل المبلمرات البنائي

المبلمرات هي سلاسل طويلة ودقيقة مكونة من ملايين الوحدات المفردة (Mono Mer). هذه السلاسل مجموعة بطريقة عشوائية ومتداخلة مع بعضها مثل طبق

من المعكرونة (الإسباغتي). في حال السكون، تكون شعيرات الإسباغتي موجهة عشوائياً. وعند تعريضها لقوة ما مثل التحريك فإن شعيرات الإسباغتي تبدأ بالتمدد والاصطفاف في اتجاه التحريك. وعند تسخينها تصبح أكثر مرونة وأسهل تحريكاً. والعكس عند التبريد، حيث تصبح أكثر قساوة والتصاقاً ببعض مما يجعل التحريك أصعب حيث تقاوم الشعيرات الاصطفاف في اتجاه التحريك. سلوك المبلمرات شبيه جداً بسلوك الإسباغتي هذا.

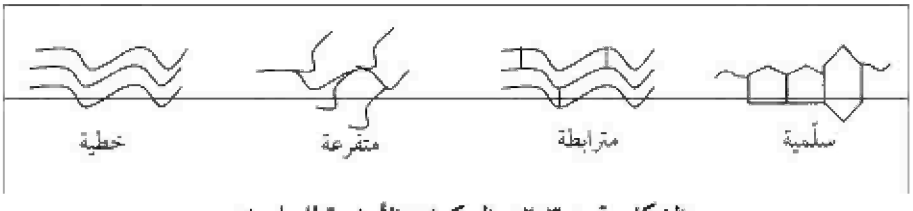
هناك أربعة أصناف من اللدائن بناء على تركيبها الجزيئي كما في الشكل رقم (٢,٣).

خطية: سلاسل طويلة ذات التفاف عشوائي، تكون المجموعات الجانبية المعلقة، R، فردية أو ذرات كربونية قصيرة التسلسل أو مجموعات عطرية.

متفرعة: يتكون الجزيء من السلسلة الرئيسة للمبلمر ومن سلاسل جانبية، R، مكونة من مجموعات طويلة التسلسل متصلة كيميائياً بالسلسلة الرئيسة.

مترابطة (متصالبة): شبكة ثلاثية الأبعاد مكونة من سلاسل خطية مربوطة كيميائياً مع بعضها بمجموعات قصيرة التسلسل.

سلّمية: مجموعات عطرية حلقية مرصوصة جداً ومترابطة بينياً.



الشكل رقم (٢,٣). التركيبات الأساسية للمبلمرات

أكثر الأنواع شيوعاً من المبلمرات التجارية هي مبلمرات خطية أو متفرعة. لذا، فإن أغلب الحديث في هذا الكتاب سيكون عنها. تستعمل المبلمرات المترابطة تصالبياً في الأغراض التي تحتاج قوة تحمل عالية للإجهاد والحرارة.

تتكون المبلمرات في حالتها الصلبة من عدد كبير من السلاسل الطويلة المرصوصة والمتشابكة فيما بينها. في بعض الحالات يكون التشابك عشوائياً بينما يكون أكثر انتظاماً في حالات أخرى. تعد صورة اصطفاف السلاسل من المؤثرات الكبرى على سلوك المبلمرات وأدائها. عندما تصطف السلاسل عشوائياً توصف المادة بأنها غير بلورية. المواد غير البلورية ليس لديها نقطة انصهار محددة وتكون -عادة- شفافة. وعندما ترص السلاسل بشكل منتظم تعد المادة بلورية. للمواد البلورية درجة انصهار محددة وهي قاسية ومعتمة. التقنية المعيارية لقياس البلورية هي تقنية الأشعة السينية. التحليل الحراري -أيضاً- تقنية مقبولة لتحديد البلورية (سيناقش فيما بعد).

التراتبية (Tacticity) صفة أخرى مهمة من صفات المبلمرات كما في الشكل رقم (٢,٤). تمثل التراتبية ترتيب المجموعات الجانبية المعلقة على طول السلسلة الرئيسة. إذا كان ترتيب هذه المجموعات على السلسلة تبادليا فإن المبلمر يعد مقترن التراتب (Syndiotactic) كما في الشكل رقم (٢,٤أ). تم مؤخراً إنتاج بولي بروبلين مقترن التراتب شفاف وغير بلوري باستخدام محفز جديد. أما إذا كانت المجموعات المعلقة على جانب واحد من السلسلة الرئيسة فإن المبلمر يكون متماثل التراتب (Isotactic) كما في الشكل رقم (٢,٤ب). وبسبب هذا الترتيب المنتظم فإن المبلمر يكون ذا تركيب بلوري. البولي بروبلين متماثل التراتب - حيث تقع كل مجموعات الميثيل على نفس الجهة من السلسلة الرئيسة- هو أكثر صيغ البولي بروبلين شيوعاً في الصناعة. المبلمرات غير التراتبية (Atactic) هي التي ترتبط فيها المجموعات الجانبية بالسلسلة الرئيسة عشوائيا كما في الشكل رقم (٢,٤ج). البولي ستايرين مثال جيد على هذا النوع ؛ حيث ترتبط مجموعات البنزين الجانبية عشوائيا بسلسلة البولي ستايرين الرئيسة.

كما تستطيع الوحدات الفردية الارتباط مع بعضها، فإنها تستطيع -أيضاً- التفاعل مع وحدات فردية أخرى مختلفة لتكوين مبلمر ثنائي (إسهامي) (copolymer).

يتكون المبلمر الإسهامي من وحدات فردية غير متماثلة مرتبطة كيميائياً في السلسلة الرئيسة. ترتبط هذه الوحدات غير المتماثلة عشوائياً لتكوين مبلمر إسهامي عشوائي (random copolymer) كما في الشكل رقم (٢,٥أ). في بعض الحالات تتفاعل الوحدات الفردية مع بعضها لتكوين سلسلة مبلمر ثم تتفاعل مع بعضها لتكوين مبلمر إسهامي كتلي (جمعي) (block copolymer) كما في الشكل رقم (٢,٥ب). النوع الثالث من المبلمرات الإسهامية هو الذي ترتبط فيه سلسلة مبلمر ارتباطاً جانبياً مع سلسلة رئيسة كما في الشكل رقم (٢,٥ج). يسمى هذا المبلمر بالمبلمر الإسهامي التطعيمي (graft copolymer).

لتوفير الطلب المتزايد لتطبيقات معينة للمبلمرات، علماء المبلمرات ركبوا كثيرا من المخاليط والسبائك من عدد كبير من المبلمرات الصناعية المعروفة اليوم. بالخلط والسبك يمكن تحوير مادة ما لتكون مفيدة في تطبيق معين. مثال واحد على هذا هو البولي ستايرين المقاوم للصدمات. البولي ستايرين قوي وصلب ولكنه متقصف سهل الكسر . بإضافة كمية قليلة من المطاط إليه، أصبح مادة متينة غير متقصفة مع المحافظة على صلابته.

هناك أنواع كثيرة من المخاليط والسبائك لا يمكن إحصاؤها أو توضيحها في هذا الكتاب.

خلال سنوات استغل علماء المبلمرات طرقا كثيرة لتحوير المبلمرات. مواد قليلة لها ما للمبلمرات من المرونة الكيميائية والفيزيائية.

(٢,٥) مائعية المبلمرات

لفهم حقيقي لاختبارات اللدائن، لابد من معرفة وفهم مائعية المبلمرات. المائعية هي العلم الذي يدرس استجابة المواد للقوى المؤثرة عليها داخلياً وخارجياً. عملياً، كل اختبارات الخصائص الفيزيائية يدخل فيها بعض صيغ الظاهرة المائعية.

الاختبارات الفيزيائية تتضمن الثني والسحب واللف والضغط والحرارة والبرودة وغيرها. في كل الحالات، تطبق القوى على المواد وتقاس استجابتها. لذا فإن هذا الكتاب سيعطي اهتماماً بفهم أساسيات المائعية.

(٢,٥,١) التشوه والإجهاد والانفعال

سلاسل المبلمرات مرنة وتتحرك عندما تؤثر عليها قوة ما. هذه السلاسل تصطف في اتجاه القوة المؤثرة وتصبح أقل عشوائية. باستمرار القوة تصبح الجزيئات أقل عشوائية وتبدأ الحركة أو الجريان. وتصبح هذه العملية أسهل عند التسخين حيث تحتاج إلى قوة أقل. سنشير إلى هذه الحركة بـ"التشوه" (deformation).

هناك ثلاث آليات أساسية لتشوه سلاسل المبلمرات كما في الشكل رقم (٢,٦). الآلية الأولى هي الثني والشد للروابط بين ذرات الجزيء الواحد. كما في الشكل رقم (٢,٦أ). يحدث هذا النوع من التشوه في البداية ويكون صغيراً ومرناً بطبيعته حيث يمكن أن يعود الجزيء إلى حالته الأصلية بعد زوال القوة المؤثرة مباشرة.الآلية الثانية هي تمديد واستطالة سلاسل المبلمر الملتفة. كما في الشكل رقم (٢,٦ب) . هذا النوع أيضاً مرن ولكنه لا يستعيد وضعه الأصلي لحظيا بل تحتاج الجزيئات إلى وقت كي تعود إلى وضعها العشوائي المرغوب. الآلية الثالثة هي انزلاق أو جريان الجزيئات نسبة إلى بعضها بعضا، كما في الشكل رقم (٢,٦ج). هذا النوع من التشوه دائم ولا يمكن للجزئيات استعادة وضعها الأصلي. يسمى النوع الأخير من التشوه الجريان اللزج (viscous flow). التركيب الكيميائي للمبلمر هو العامل الرئيس المؤثر على السلوك التفاعلي بين سلاسل المبلمر. الخواص الفيزيائية المقاسة في معظم الاختبارات هي نتيجة لطريقة اصطفاف وحركة السلاسل عند سكونها أو حركتها سواء كانت باردة أو ساخنة.

الاختبارات الميكانيكية للمدائن تحتاج إلى إيقاع قوة أو طاقة على المادة وملاحظة استجابة المادة. هذه الاستجابات الملاحظة ربما تكون لحظية أو تحتاج إلى وقت أو قد تنتج تغيرا في حالة المادة. العلم الذي يتعامل مع طريقة تشوه المادة عند إيقاع القوة عليها هو علم المائعية (rheology). هناك نوعان من المائعية:

١- العلاقة بين استجابة المادة للقوة والتشوه.

٢- كيفية تأثر سلوك المادة بتركيبها ومكوناتها . ويشمل هذا تركيب المادة وبناءها وصفاتها وغير ذلك.

لابد من تعريف بعض المصطلحات المهمة ومناقشتها، وهي:

الإجهاد: وهو نسبة كمية القوة الواقعة على المادة إلى مساحة المقطعية الواقعة عليها القوة.

الإجهاد = القوة/المساحة (٢,٣)

تستعمل - عادة - الأحرف الإغريقية سيجما (σ) وتاو (τ) للدلالة على الإجهاد.

الانفعال: ويدل على التغير في بعد من أبعاد المادة نسبة إلى البعد الأصلي. هذا يعني لو أن مادة ما لها الطول، ل.، وتم شدها إلى الطول، ل، ، فإن الانفعال هو نسبة الطول الجديد إلى الأصلي.

الانفعال = (ل.-ل،)/ل. (٢,٤)

تستعمل - عادة- الأحرف الإغريقية جاما (γ) وابسلون (ε) للدلالة على الانفعال.

المعيار: هو ثابت يعبر عن مقياس خاصية معينة للمادة مثل المرونة أو المتانة. المعيار -عادة- مؤشر على متانة أو قساوة مادة ما. يمكن تمثيلها بقسمة الإجهاد على الانفعال

في مرحلة التشوه المرن فقط.

المعيار = الإجهاد/الانفعال (٢,٥)

يستعمل – عادة–الحرف E (معيار يونق أو معيار المرونة) و G (معيار القص).

اللزوجة: هي كمية معتمدة على الزمن لقياس جريان مادة ما (أو مقاومتها للجريان). يمكن حسابها بقسمة الإجهاد الواقع على مادة ما على المعدل الزمني لتغير الانفعال.

اللزوجة = الإجهاد/(التغير في الانفعال/التغير في الزمن) (2.6)

يستعمل الحرف الإغريقي إيتا(η) للدلالة على اللزوجة.

تظهر اللدائن الخصائص الصلبة (المرنة) والسائلة (اللزجة) في آن واحد. إذا كانت المادة في الحالة الصلبة فإن خاصية المرونة تسود. بينما تسود خاصية اللزوجة في الحالة السائلة. إضافة إلى ذلك، يمكن أن تتغلب إحدى الخاصيتين على الأخرى بناءً على درجة الحرارة وظروف الاستخدام و صفات الملمر والوقت. يوصف هذا السلوك بـ"المزوجة" (viscoelasticity). المزوجة مهمة لأنها تحكم سلوك المادة خلال تشكيلها. كما أنها تحدد ظروف استعمال المادة وكيفيته وحدوده. وأخيراً فإن المعلومات الميكانيكية والفيزيائية للدائن التي يحصل عليها من الاختبارات هي نتيجة لخصائص المزوجة للدائن.

المعادلات (2.5) و(2.6) تسمى معادلات الحالة أو المعادلات التكوينية (التأسيسية). اشتقاق هذه المعادلات من أصولها خارج مجال هذا الكتاب التمهيدي. اللزوجة والمعيار هما ثابتان للمادة. و يحددان – أساساً–شكل المادة. من هاتين المعادلتين يمكن البداية لشرح الكثير عن الاختبارات ومن ثم سلوك المادة. الاختبار الفيزيائي في الحالة الصلبة يحوي –أساساً– تحليلاً لمتانة وقوة المادة. اختبارات الجريان تحتوي على قياسات اللزوجة في صيغة ما. من المهم أن نتذكر هاتين النقطتين خلال انطلاقنا لشرح اختبارات اللدائن.

عند إجراء اختبار، هناك أربعة متغيرات أساسية للأخذ بالاعتبار وهي القوة والتشوه والحرارة والزمن. عند أي نقطة معطاة، أحد هذه المتغيرات يمكن أن يكون اختيارياً (تحت تحكم المختبر). بقية المتغيرات ملاحظة أو مقاسة. المعلومات المأخوذة من الاختبار ستلقي الضوء على الآتي:

- متانة المادة
- العمر
- ثبات الشكل
- ظروف التشكيل
- التطبيق
- معايير التصميم
- المواصفات
- التقسيم
- التحكم بالجودة

في الفصول الآتية، سنحاول وضع أسس قوية لفهم الاختبارات للخصائص الميكانيكية (أو الحالة الصلبة) والخصائص السريانية للمواد باستخدام مفاهيم المائعية.