

الكيمياء الصناعية/ كيمياء البوليمرات

المرحلة الرابعة

الأستاذ المساعد
أمجد ظاهر بتور

الفصل الثالث

القوى الجزيئية في البوليمرات

Intermolecular Forces in Polymers

يوجد نوعان من الإرتباطات أو القوى بين جزيئات البوليمرات:

النوع الأول:

هي الإرتباطات أو الأواصر الأولية وهي المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر (الروابط) التساهمية (Covalent bonds) الغالبة المطلقة في معظم البوليمرات وهذه الأواصر هي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها.

النوع الثاني

القوى الثانوية (Secondary forces) وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة. لهذه القوى تأثير بليغ على معظم خواص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

هناك نوع آخر من الإرتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي:

الرابعة التناسقية في البوليمرات: Co – Ordination Bonds

توجد في بعض البوليمرات غير العضوية (Inorganic polymers) والشبه عضوية (Semi Organic polymers) نوع من الأواصر التناسقية (Co – ordination bonds) والتي تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى.

الرابعة الأيونية في البوليمرات: (Ionic Bonds)

أما الأواصر الأيونية (فلز- فلز) (Ionic bonds) فإنها غير مألوفة عادة في البوليمرات عدا في حالة استعمال بعض الأيونات الثنائية التكافؤ لغرض تقسية البوليمرات أي تشابك سلاسلها مع بعضها، وخاصة بعض الراتنجات الطبيعية (Natural resins) لغرض تكوين بوليمرات متشابكة (Cross-linked polymers)، وقد أدخل هذا الصنف من الارتباطات في صنف من المواد تدعى بالأيونوميرات (Ionomers)، إذ تمتاز هذه المواد بصفات ممتازة كالقوة والمرونة وقابليتها للتلاصقية الكبيرة ومقاومتها للدهون وتستعمل مثل هذه المواد في تغليف الأغذية وكلواصق طبية (Plasters)، وفي صناعة الأحذية.

الروابط الفلزية في البوليمرات: Metallic Bonds

أما الأواصر الفلزية (فلز- فلز) (Metallic bonds) فإنها مألوفة لحد الآن في مجال البوليمرات ولكن تعتبر الأواصر الموجودة في المركبات العضوية- معدنية (Organometallic) (فلز - مركب عضوي) الأساس في إحدى أصناف البوليمرات المهمة المعروفة ببوليمرات الميتالوسين (Metallocene polymers)، أي البوليمرات الفلزية المعدنية مثل بولي فثالوسيانين (Polyphthalocyanene).

أنواع القوى الثانوية (قوى فان درفالز) الموجودة بين جزيئات البوليمرات:
توجد أيضاً أنواع مختلفة من القوى الثانوية (Secondary forces) بين جزيئات البوليمرات
وتعرف في بعض الأحيان هذه القوى الثانوية بقوى فان درفالز (Van der Waals) وتدعى أحياناً
بالقوى بين الجزيئات (Inter molecular forces). ويعتبر فان درفالز أول من أشار إلى وجود
مثل هذه القوى الثانوية بين الجزيئات ونذكر فيما يلي أنواع هذه القوى الثانوية.

أ- قوى الاستقطاب: Dipole Forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة بوليمر، يكون لمثل هذه
الجزيئات أو المجاميع عزم قطبي (Dipole moment) أي يكون لها قطبان مختلفي الشحنة. وهذا
يؤدي إلى حدوث تجاذب بين الأقطاب المختلفة وإن هذا النوع من القوى يعتمد على درجة الحرارة.

ب- قوى الحث: Induction Forces

ويعود مصدر هذه القوى إلى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، إذ تؤثر هذه المجاميع
على ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي إلى حدوث استقطاب جزئي في
هذه الجزيئات أو المجاميع. ومن الجدير بالذكر أن قوى الحث لا تعتمد على درجة الحرارة.

ج- قوى الانتشار: Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى إلى تغيير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن، إلا أن محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر، ويرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الإلكترونية المختلفة التي تتخذها الإلكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر على توزيع القيمة الإلكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر على حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الإنتشارية (dispersion attractive forces). إن هذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات، إلا أن هذه القوى تختفي في حالة وجود مجاميع أو جزيئات مستقطبة قوية وإن هذه القوى الإنتشارية لا تعتمد على درجة الحرارة.

د- الأواصر الهيدروجينية: Hydrogen Bonds

توجد هذه الأواصر بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين وذرة حاوية على مزدوج إلكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. قد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين في نفس الجزيء وتدعى حينئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيء (Intermolecular hydrogen bonding) أو تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين موجودتين على جزيئين مختلفين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات (Intermolecular hydrogen bonding). ومن أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكربوكسيل (-COOH) ومجاميع الأميدات (-CONH_2) والأمينات (-NH_2) والهيدروكسيل (-OH) وغيرها. إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير على صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية.

الوزن الجزيئي للبوليمرات

مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي، ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية (Average molecular weights) وليس وزن جزيئي مطلق.

ان استخدام أجهزة مطياف الكتلة (Mass – spectrometry) تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً، وإن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة (Volatile) في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن استعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة.

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات:

وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق واجهزة عديدة مثل:

- * الأزموميترات (Osmometers).
 - * الطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (Light scattering).
 - * قياس اللزوجة (Viscometry).
 - * الطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية (Ultracentrifugation).
- ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر.

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات:
توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

* المعدل العددي للوزن الجزيئي : (\bar{M}_n) (Number average molecular weight)

وهو أبسطها وأكثرها تداولاً ويرمز له بـ (\bar{M}_n) ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها.

* المعدل الوزني للوزن الجزيئي: (\bar{M}_w) Weight average molecular weight

ويستند هذا النوع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها .

* المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي: (\bar{M}_v) (Viscosity average molecular weight)

وهو يعتمد أحيانا على لزوجة محاليل البوليمر لذلك سمي بهذه التسمية وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقي من (\bar{M}_n) ويرمز له بالرمز (\bar{M}_v) .

ان قيم الازان الجزيئية للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها .

الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب (Quantitative properties) تعتمد على :

1. انخفاض درجة التجمد

2. ارتفاع درجة الحرارة

3. الضغط الازموزي

تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (\bar{M}_v)

Determination of Viscosity Average Molecular Weight

يُقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب (Flow resistance) لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض. نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة فقد استغلت هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات. ويسمى الوزن الجزيئي الناتج من هذه الطريقة بمعدل الوزن الجزيئي اللزوجي

Viscosity average molecular weight (\bar{M}_v). إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبية (Relative) إذ أنها تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية معينة من المحلول للانسياب خلال أنبوب شعري (Capillary tube) (t) نسبة إلى الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب (t_0) في نفس درجة الحرارة. هناك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول

حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات

تختلف البوليمرات عن جزيئات المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير في أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة (100%) في حين أن جزيئات البوليمرات تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة وليس هناك أي بوليمرات تصل فيها درجة التبلور إلى (100%). لهذا السبب فإن البوليمرات شبه المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الإنصهار

لا يكون لها قوام صلب ولكن يكون لها قوام جلدي أو مطاطي. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحولها الى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة الإنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تظل عند تسخينها في الحالة الصلبة المتبلورة إلى أن تصل إلى درجة حرارة الإنصهار عندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأي حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الإنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة في البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هي، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك في الإنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

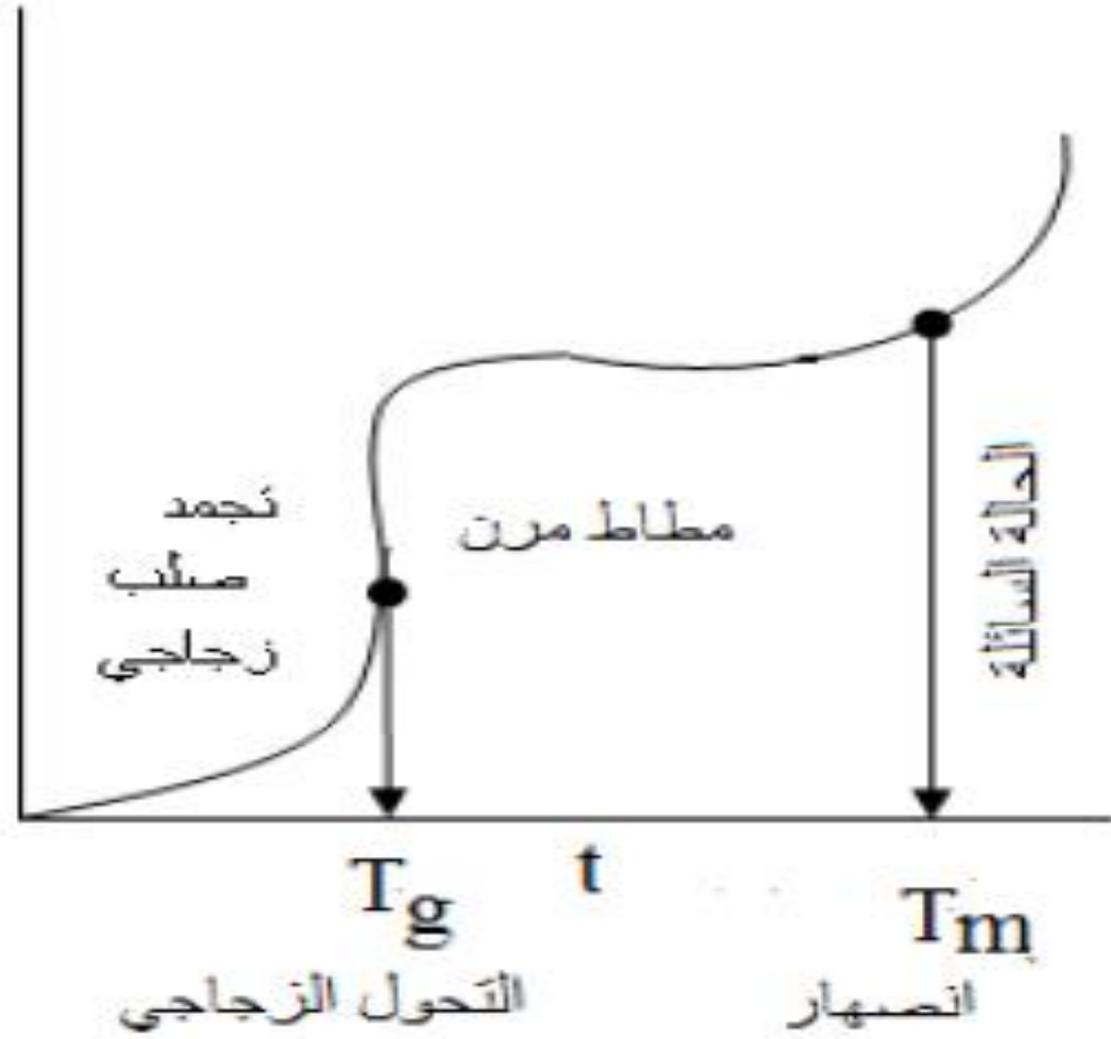
التحول الحراري عند خفض درجة الحرارة

وجد أنه إذا خفضت درجة الحرارة التي يتعرض لها بوليمر صلب (جلدي) (بالتبريد التدريجي لعينة البوليمر) فإنه يحدث عند الوصول إلى درجة حرارة معينة تجمد المناطق غير المتبلورة في البوليمر وتتسبب في أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة (ولكنها غير متبلورة وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التي يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الزجاج T_g).

وبذلك، فإن البوليمر:

- * عبارة عن مادة صلبة قاسية (زجاج) عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الزجاج (T_g):
- * يكون للبوليمر قوام جلدي أو مطاطي عند درجة حرارة أعلى من درجة الزجاج وأقل من درجة الإنصهار.

التغير في شكل البوليمر



* يكون البوليمر في صورة سائل كثيف (مرتفع اللزوجة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الإنصهار (T_m).

وبطريقة أخرى يمكن التعبير عن حالات الانتقال بالحرارة في البوليمرات بأن للبوليمرات حالتين انتقال بالحرارة:

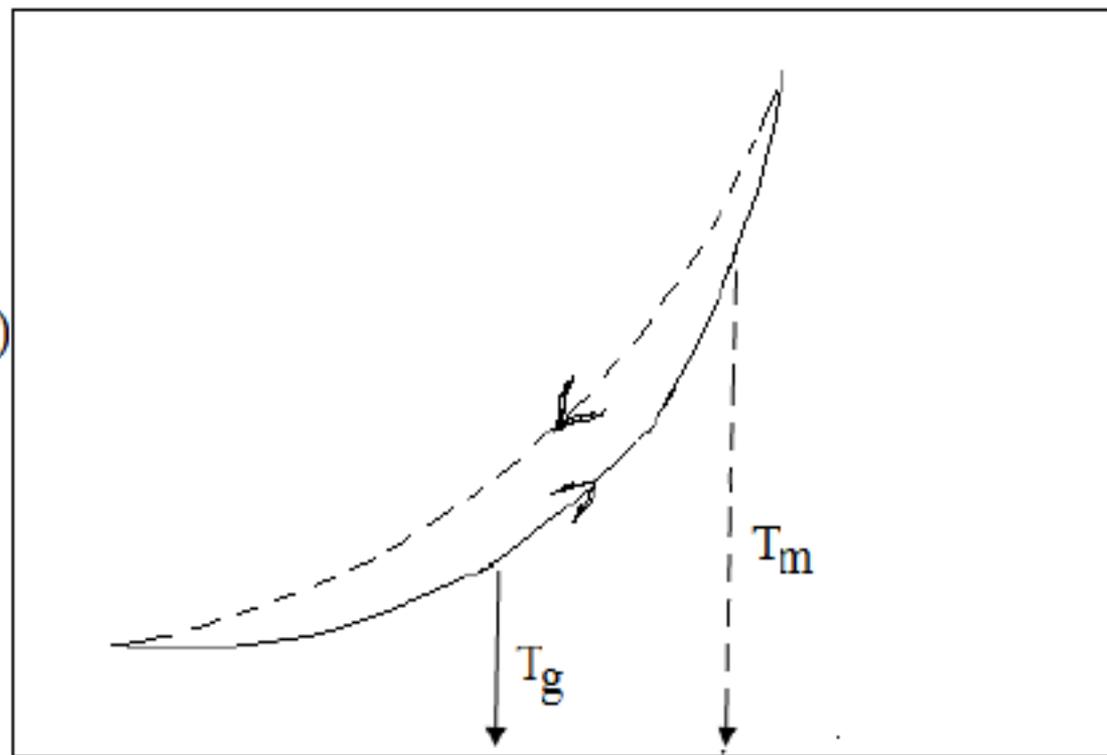
الأولى: حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي تُعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه هي درجة الزجاج (T_g).

الثانية: حالة انتقال من الدرجة الأولى، وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق المتبلورة في البوليمر ودرجة الحرارة التي يتم فيها أو عندها الانتقال هي درجة الإنصهار (T_m).

الإختلاف بين حالة الإنصهار في البوليمرات وحالة الإنصهار في المركبات العادية:

- ١- انصهار البوليمر لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولكن تتم عملية الإنصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.
- ٢- مسار الزيادة في الحجم النوعي للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يختلف عن مسار النقص في الحجم النوعي بخفض درجة الحرارة (التبريد) والانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة. وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين (Hysteresis) كما يتضح في الشكل ادناه:

الحجم النوعي
(سم³/غرام)



درجة الحرارة

درجة الزجاج ودرجة الانصهار في البوليمرات

Hysteresis

درجة حرارة الزجاج: Glass Transition

تعرف درجة حرارة الزجاج بأنها درجة الحرارة (مدى درجات الحرارة) التي عندها ينتقل البوليمر بالتبريد من مادة قوامها جلدي إلى مادة زجاجية قاسية. وهذه الحالة كما سبق أن ذكرنا حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي ميزة تميز البوليمرات عن المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير. ويرجع هذا كما ذكر سابقاً لاحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة.

وعند درجة الزجاج يتم تحول فجائي في معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة (Density) أو الحجم النوعي (Specific volume). ولذلك فهي تمثل نقطة التغيير المفاجيء في علاقة الحجم النوعي أو الكثافة مع التغيير في درجة الحرارة). وتستخدم طريقة قياس التغيير في الحجم النوعي مع خفض درجة الحرارة لتعيين درجات الزجاج للبوليمرات المختلفة.

درجة الانتقال الزجاجي (Tg) Glass Transition

درجة حرارة انتقال الزجاج (الانتقال الزجاجي) هي درجة الحرارة التي يتغير عندها البوليمر غير المتبلور من الحالة الصلبة / الزجاجية إلى الحالة اللينة، أو العكس. يرتبط Tg ارتباطاً مباشراً بقوة المادة.