

حلية التربية-القرنة/ قسم الكيمياء

الكيمياء الصناعية/ كيمياء البوليمرات

المرحلة الرابعة

الاستاذ المساعد

أمجد ظاهر بتور

الفصل الرابع

الخواص الفيزيائية للبوليمرات

Physical properties of Polymers

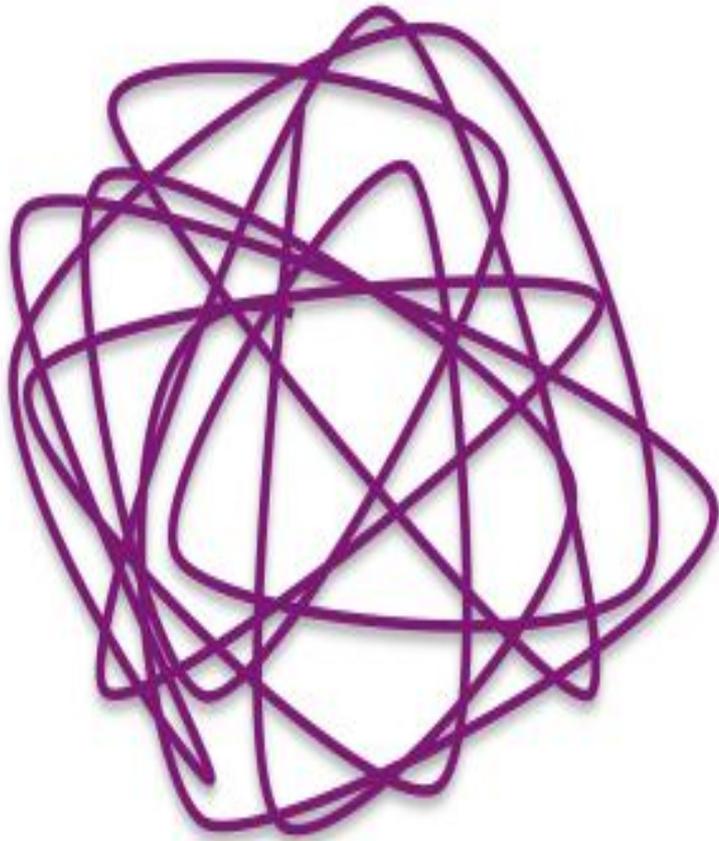
يمكن تصنيف البوليمرات حسب حالتها الفيزيائية إلى:

١- بوليمرات متبلورة (Crystalline polymers).

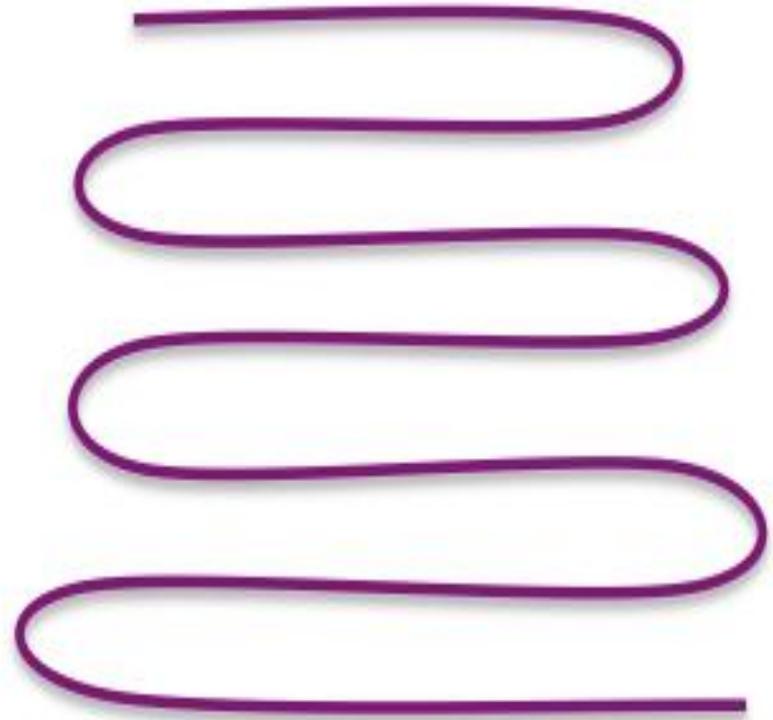
٢- بوليمرات غير متبلورة (Amorphous polymers).

٣- البوليمرات شبه المتبلورة (Semicrystalline polymers).

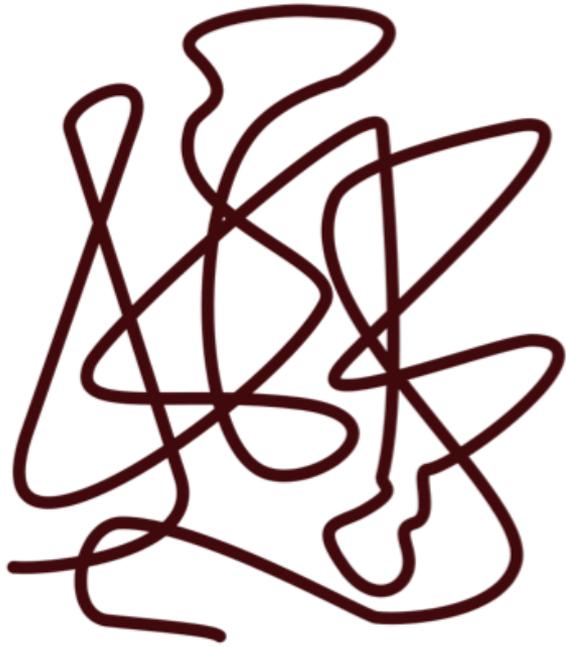
أما البوليمرات غير المتبلورة (الزجاجية) فتكون فيها سلاسل جزيئات البوليمر منتشرة بشكل غير منتظم. وتعد هذه الأنظمة سوائل من الناحية الفيزيائية وتسمى (بالسوائل المتجمدة) (Frozen liquids) كما هو الحال في الزجاج العادي. وكما هو معروف فإن التعريف الفيزيائي للمادة الصلبة الحقيقية هي التي تكون متبلورة، والبوليمرات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



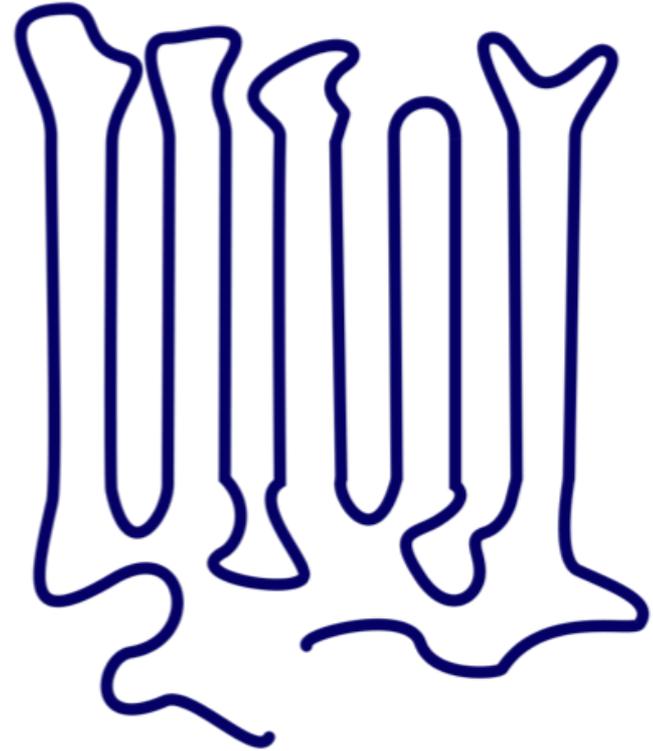
Amorphous



Crystalline



Amorphous



Semicrystalline

التبلور ودرجة الانصهار: Crystallinity and 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 (المنتظمة) وبين المتبلورة (غير المنتظمة) 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 طرق أخرى تعتمد على القياسات الحرارية (Enthalpy Measurements).

المفهوم الأول: (نظرية الأجواء الوهاجة)

وفيه تكون المناطق المنتظمة الناتجة عن ترتيب بعض أجزاء السلاسل البوليمرية موزعة بين المناطق غير المتبلورة، وقد لوحظ ذلك من خلال الدراسات المجهرية (Microscopy) فوجد أنها تكون عادة شكل أقراص وأوتاد تشتت الضوء وتسمى هذه النظرية (Fringed micelle theory).

المفهوم الثاني: (نظرية السلاسل المطوية)

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

العوامل التي تعتمد عليها درجة التبلور:

تعتمد درجة التبلور (Degree of crystallinity) على عدة عوامل أهمها:

١- طبيعة المجاميع المعوضة الموجودة على السلسلة البوليمرية.

٢- حجم هذه المجاميع.

٣- مدى قطبيتها.

٤- درجة تفرع السلاسل البوليمرية.

٥- الانتظام الفراغي (Stereoregularity) للسلاسل البوليمرية.

٦- سرعة تبريد منصهر البوليمر، فإذا كان التبريد مفاجئاً (Quenching) تكون درجة البلورة

منخفضة، وأما التبريد البطيء فيزيد من درجة التبلور.

طرق زيادة درجة التبلور

من الممكن زيادة درجة التبلور بعدة طرق معروفة في الكيمياء العضوية وهي كما يلي:

- ١- اختيار المذيب المناسب.
- ٢- درجة الحرارة المناسبة.
- ٣- كيفية الترسيب من المحاليل الساخنة (Hot precipitation).

وتمتاز البوليمرات المتبلورة (Crystalline polymers).

* بمتانتها.

* ارتفاع درجات انصهارها.

* خواصها الميكانيكية الجيدة.

* مقاومتها 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 بالرمز T_m ، وهي درجة الحرارة التي تختفي

عندها التراكيب البلورية.

طرق قياس درجة الإنصهار البلورية (T_m) في البوليمرات:

تقاس درجة الإنصهار البلورية للبوليمرات بعدة طرق منها:

* باستخدام المجاهر المستقطبة (polarizing microscope).

* بواسطة الأجهزة المعتمدة على قياس التغير في الإنثالبي (Enthalpy) مثل:

جهاز مقياس المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimetry (DSC)

وجهاز التحليل الحراري التفاضلي (Differential thermal analysis (DTA) ولقد وجد أن

درجة الإنصهار البلورية تعتمد اعتماداً رئيسياً على درجة التبلور، فالبولي ستيرين العادي (غير

المتبلور) ينصهر ويتحول إلى منصهر لزج في درجة حرارة (100°C) وهذه قريبة من درجة

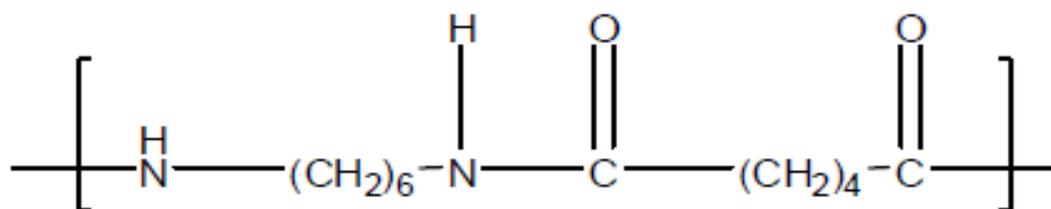
انتقاله الزجاجية.

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية:

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها:

- ١- الوزن الجزيئي للبوليمر.
- ٢- وجود التراكيب الأروماتية في سلاسل البوليمر.
- ٣- القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).
- ٤- درجة الانتظام الفراغي.

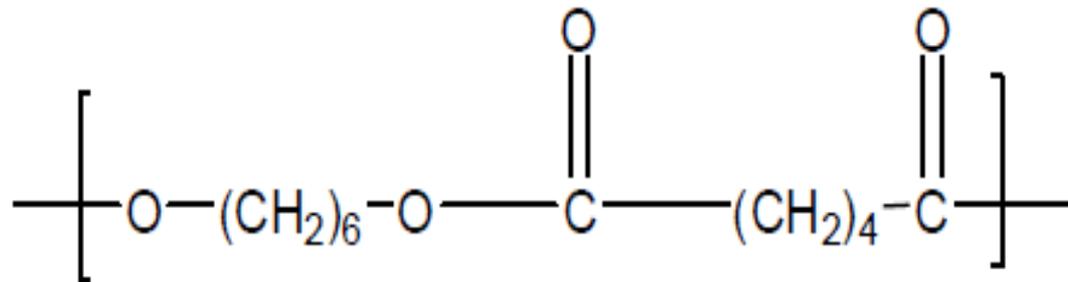
ويقال بصورة عامة ان درجة الإنصهار تتناسب طردياً مع العوامل السابقة فنجد مثلاً أن:
*للنايلون 66 درجة انصهار تبلغ $(T_m = 265^\circ\text{C})$.



$$T_m = 265^\circ\text{C}$$

Nylone - 66

*أما درجة أنصهار البولي (أديبات الهكسا ميثيلين) فتبلغ $(T_m = 60^\circ \text{C})$.

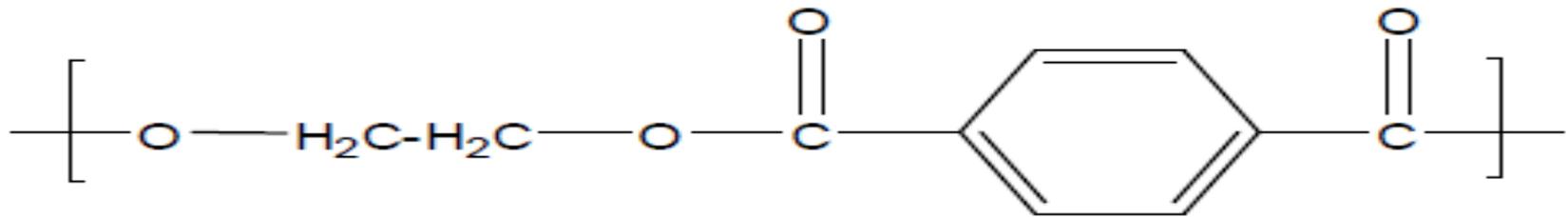


$$T_m = 60^\circ \text{C}$$

Poly (hexamethylene adipate)

ويعود السبب في ذلك إلى وجود الروابط الهيدروجينية القوية في الأول (نايلون - 66) وقلتها في الثاني (أديبات الهكسا ميثيلين).

* ينصهر البولي (تيرفتالات الإيثيلين) في درجة حرارة تقرب من $(T_m = 220^\circ \text{C})$.

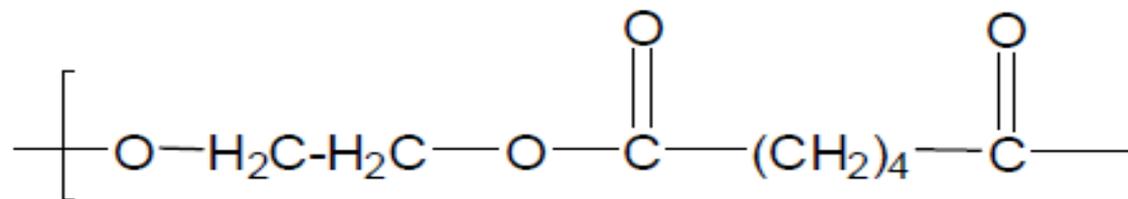


$$T_m = 200 \text{ }^\circ\text{C}$$

Poly (ethylene terephthalate)

وهنا يعود سبب ارتفاع درجة الإنصهار للبولي (تير فتالات الإيثيلين) إلى وجود التراكيب الأروماتية في السلاسل البوليمرية.

*ينصهر البولي (أديبات الإيثيلين) عند $(T_m = 50^\circ \text{C})$.



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

Poly (ethylene adipate)