تبذة مختصرة عن تاريخ علم البوليمرات

*يعتبر علم البوليمرات من العلوم الحديثة ١٩٢٠

البوليمرات كانت موجودة بالطبيعة وهي استخدامت منذ الاف السنين مثل القطن والجلود والدهون والاصباغ.

- لقد صنفت البوليمرات في القرن الثامن عشرضمن الغرويات , Colloidsوهي حالة بين السائلة والصلبة. وقد كان سبب هذا الاعتقاد الخاطىء أن معظم المواد الغروية تمتاز بأوزانها الجزيئية العالية مقارنة بالمواد الأخرى البسيطة.

- * ١٨٨٠م اكتشف راؤولت Raoultوفانت هوف Vant Hoff
- طرقًا لتعيين الوزن الجزيئي ،للمطاط الطبيعى، والنشأ ونترات السليلوز ووجد بأنها تتراوح بين (١٠٠٠٠-٤٠٠٠٠٠). تعتبرهذه الخطوة أولى الدوافع التي أدت إلى الاعتقاد بفكرة وجود الجزيئات الكبيرة .Macromolecules

- ولقد اقترح ستودنجر Herman Staudinger:أن هذه الجزيئات العملاقة تتكون تحت ظروف خاصة من ترابط العديد من الجزيئات الصغيرة بروابط تساهمية Covalent. وان هذة الفكرة (الجزيئات العملاقة)واجهت االعتراضات شديدة .

- ولكن بعد التقدم الذي تم في تطوير استخدام أشعة إكس في الكشف عن تركيب جزيئات تلك المواد المعقدة وكذلك في ابتكار طرق جديدة لتعيين الأوزان الجزيئية تأكد صحة اقتراح ستودنجر ومنح هذا العالم جائزة نوبل في الكيمياء عام (١٩٥٣ ميلادية) تقديرًا له عن الكشف عن هذه الجزيئات العملاقة والتي عرفت فيما بعد بالبوليمرات

- **س :ماذا نعني بالبوليمر**

- لببوليمر polymer كلمة لاتينية مكونه من مقطعين poly بمعنى متعدد و mers يعني ء اجزاء اي متعدد الاجزاء وهي عبارة عن جزيئات كبير لها وزن جزيئي عالي جدا يصل الى اكثر من٠ ١٠٠,٠٠٠.

- **البوليمرات polymers** جزيئات كبير تتكون من عدد الجزيئات المتكررة ،ترتبط مع بعضها باواصر كيميائية .كل جزيئة من الجزئات المتكررة تسمى مونمر اوالوحدت التركيبية structure unitالتي تدعى أحياناً بالوحدات المتكررة (repeating units).وتختلف صفات البوليمر باختلاف شكل وعدد هذة الوحدات

- **Poly.....mer**
- **—M—M—M—M—M—M—M—**
- **M المونمر**
- **— $(M)_n$ —**

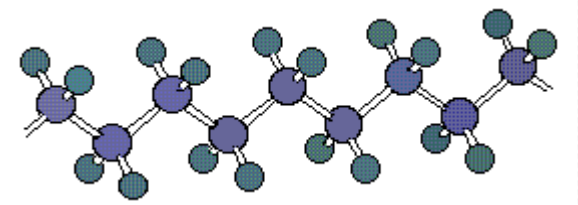
. المونومرmonomer

تدعى الجزيئة التي تبنى منها البوليمرات بالمونومر monomer. فالمونومر مركب كيميائي ذو وزن جزيئي صغير، يمكن أن يتفاعل مع جزيء آخرمن نفس نوعه أو جزيء لمركب آخر وتحت الظروف المناسبة لتكوين سلسلة البوليمر بعملية تعرف البلمرة الكيميائية .

درجة البلمرة Degree of Polymerization

وهي تمثل عدد الوحدات التركيبية المتكررة في سلسلة جزيء والتي توضع أسفل نهاية القوس الذي يحتوي على الوحدة التركيبية المتكررة. وكلما ازدادت درجة البلمرة بوليمر كلما وزنه الجزيئي كبير ويرمز لها ب n او Dp .تختلف السلاسل البوليمرية في أطوالها وعدد الوحدات مثلا البولي اثلين يتتكون من عدد من المونمرات وهي الاثلين CH_2 وعدد المونمرات(درجة البلمرة) n

Ethylene $CH_2= CH_2$ ← **Polyethylene** $[-CH_2- CH_2-]_n$



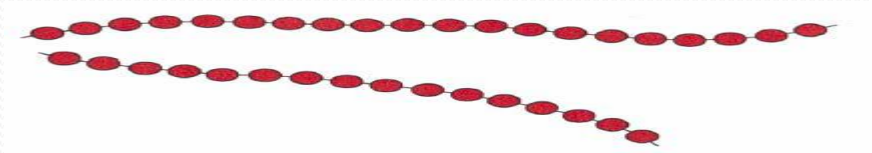
$(CH_2-CH_2)_n$

Molecular shape (conformation)

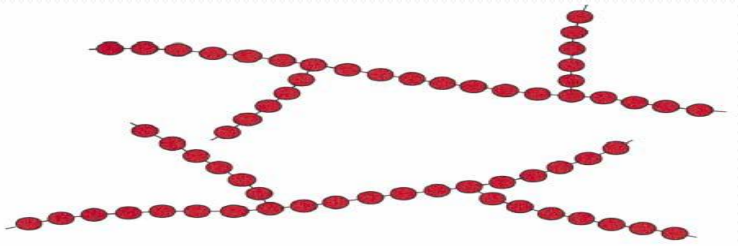
اشكال البوليمرات

تتبلمر البوبيمرات باشكال مختلفة حسب ارتباط او ترتيب السلاسل البوليمرية وهي

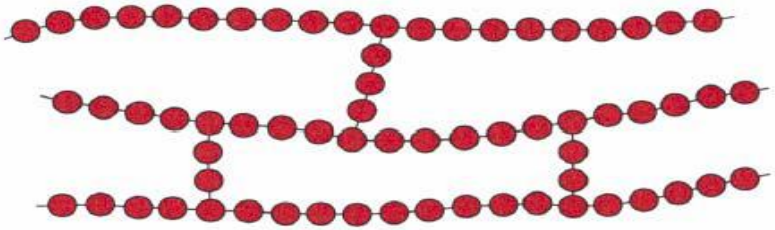
فقد تكون الارتباط بشكل خطي فيدعى البوليمر بالبوليمر الخطية linear polymer



أخرى تكون الجزيئات البوليمرية متفرعة فيدعى بالبوليمرالمتفرع branched polymer.



وفي بعض الحالات تكون هذه التفرعات متشابكة مع بعضها فيدعى بالبوليمر المتشابك crosslinked polymer.



أنواع البوليمرات وأساس تصنيفها

أولاً : التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات Classification Based on Sources

أ.البوليمرات الطبيعية: وهي البوليمرات الموجودة بالطبيعة وتتكون من

١- .بوليمرات من مصدر عضوي(Organic)تعبر هذه المواد من منتجات طبيعية نباتية اوحيوانية مثل النشا والمطاط والقطن والجلود الصوف والشعر

٢ بوليمرات من مصدر غير عضوي: (Inorganic) مثل لأسبستوس – الجرافيت – الزجاج

ب. البوليمرات الصناعية Synthetic Polymers:وهي تصنع مختبريا وتتكون

١ -بوليمرات عضوية: مثل البولي اثلين والبولي كاربون والبولي استر والبولي اكرليك – والبولي بروبيلين – وغيرها.

٢) بوليمرات غير عضوية: مثل بوليمرات البولي سيليكون

ثانيا. التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمر-

Classification Based on the Chemical Nature of Polymer

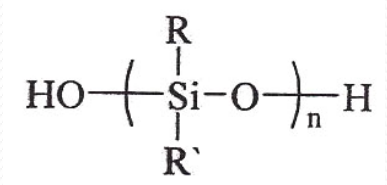
أ. البوليمرات العضوية : تتكون السلسلة البوليمرية من H ,C

مثل البولي اثلين

ب. البوليمرات غير العضوية: وهذه البوليمرات تتكون عادة من بوليمرات غير عضوية وتكون سلاسلها . متكون من (-Si-سيليكون، -N---والنيتروجين او الفسفور والنيتروجين P-N–تمتاز بمقاومتها العالية للحرارة

ج. البوليمرات العضوية – غير العضوية Organic – Inorganic Polymers)

مثل بوليمرات السلكون



حيث ان R,R" مجاميع عضوية

ثالثا التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological

تصنف البوليمرات تكنلوجيا الى :

١-البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics

٢- البوليمرات المتصلبة حراريًا (غير المطاوعة للحرارة) Thermosetting Polymers

٣البوليمرات المرنة المطاطية

٤- الالياف fibers

٥- اللواصق والمواد الطلائية Adhesive and coating

٦-السبائك البوليمرية الشبيكية التداخل ((Inter Penetrating Polymer Networks) IPNs)

ثالثا التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological

- **البلاستيكات المطاوعة للحرارة Thermoplastics**

- و هي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجات الحرارة العادية و لكنها تلين بالحرارة و تتحول إلى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، و إذا زيدت درجة الحرارة أكثر فان المادة اللينة تنصهر . يتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة، فبتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات. فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها نتحوله إلى منصهرات لزجة. و عند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع جالتها الصلبة القوية. و تستغل هذه الخاصية فتصنيع هذا الصنف المهم من البوليمرات، و يعتبر هذا الصنف من أكثر البوليمرات أهمية صناعيا. و من الأمثلة على بوليمرات هذا الصنف: بولى ايثيلين، بولى بروبيلين، بولى ستيرين، بولى (كلوريد الفينيل) و غيرها.

لبوليمرات المتصلبة حراريًا (غير المطاوعة للحرارة)
Thermosetting Polymers

يشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر عند التسخين وتسمى بالبوليمرات الثيرموست (Thermosetting) . تعاني هذه البوليمرات تغييرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها حرارياً ذائبة وعازلة وغير قابلة للانصهار . من صفات هذه البوليمرات : أنها تستخدم كمواد عازلة للحرارة والكهرباء ، كما تستخدم في العديد من الصناعات الكهربائية والمنزلية . ومن الأمثلة على هذه البوليمرات : راتنجات الفينول فورمالدهيد و راتنجات اليوريا فورمالدهيد والايبوسكي وبعض البولي أسترات المتشابكة وغيرها . من صفات هذه البوليمرات :

١. تكون معقدة التركيب ومتشابكة الجزيئات
٢. تمتاز أنها صلبة القوام وعديمة الذوبان في المذيبات الشائعة
٣. ذات مقاومه عالية تجاه الحرارة .
٤. تكون غير موصلة للحرارة والكهرباء لذلك تستعمل عادة في صناعة المعدات والأجزاء العازلة للحرارة والكهرباء .

تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة إلى بوليمرات غير مطاوعة للحرارة

و يمكن تحويل البلاستيكات المطاوعة للحرارة إلى البوليمرات غير المطاوعة بطرق كيميائية و فيزيائية.

الطرق الكيميائية:

اضافة بعض المركبات التي تعرف بمركبات شابكة إلى البلاستيكات ثم تسخينها معا فتحدث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر مكونة بوليمر متشابك.

الطرق الفيزيائية

تعريض البلاستيك إلى أشعة كاما، تؤدى هذة الاشعة الى حدوث تفاعلات التشابك بين سلاسل البوليمر

البوليمرات المرنة المطاطية

وتشمل هذه البوليمرات المطاط بأنواعه والتي تتميز بالاستطالة والمرونة عند تعرضها الى الاجهاد . وتعتمد صفاتها على طبيعة الجزيئات البوليمرية التي تكون ذات السلاسل الطويلة مرنة الموجودة في وضيعات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث أن معدل المسافة بين نهايتي جزيئه البوليمر اقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة. تتميز البوليمرات المرنة بانخفاض درجة انتقالها الزجاجية (Tg).)

الألياف Fiber

وتشمل البوليمرات التي تستخدم في صناعة الأقمشة والفرش ، وتكون هذه البوليمرات عاد
من النوع المتبلور(Crystalline Polymer) وذات قوى تماسك كبيرة بين جزيئاتها وذا
سلاسل خطية قادرة على الترتيب باتجاه محور معين لكي تكسبه القوة والمتانة .

من أهم ما يميز هذا النوع (االفابر)من البوليمرات :

١. القوة والمتانة

٢. درجة انتقالها الزجاجية مرتفعة نسبيا تقاوم ظروف الاستخدام .

٣. القوة الجزيئية فيها عالية ، لذلك يستوجب أن تحتوي سلاسل البوليمر على مجاميع مستقطبة قادرة على ربط سلاسل البوليمر مع بعضها .

٤. تكون ثابتة اتجاه الحرارة والضوء والأكسدة والتحلل تحت ضروف الاستخدام .

٥. قادرة على تقبل الإصباغ وذات قابلية على امتصاص الرطوبة الناتجة عن العرق لتبديد الشحنات المستقرة الناتجة عن احتكاك الملابس مع الجسم

من أهم بوليمرات هذا الصنف النايلون (البولي أميدات) والبولي أسترات الخطية و

بولي (أكريلو نتريل) (الألياف الاكريلية) والبولي بروبيلين وغيرها .

اللواصق والمواد الطلائية

وهي البوليمرات التي تستخدم كمواد لاصقة اومواد طلائية وأن نوعية السطوح اللاصقة هي التي تحدد نوعية البوليمر المناسب لالتصاقها فاذا كانت السطوح نفاذة مثل الخشب والورق فيمكن استخدام معظم البوليمرات المعروفة لأن الالتصاق في هذه الحالة يكون بسبب التداخل الفيزيائي لسلاسل البوليمر اللاصق بين السطحين . إما إذا كانت السطوح غير نفاذة كالمعادن والزجاج ففي هذه الحالة يجب إن يكون البوليمر محتوياً على مجاميع مستقطبة لكي تكون عملية اللصق جيدة بفضل القوى التي تحصل بين المجاميع المستقطبة والسطوح المستقطبة غير النفاذة .

ومن الأمثلة على البوليمرات المستخدمة كالواصق البوليمرات الطبيعية كالصمغ العربي والصمغ الحيواني والمطاط الطبيعي ،الالومين والنشا وغيرها

السبائك البوليمرية الشبيكية التداخل

(IPNs) (Inter Penetrating Polymer Networks)

اكتشفت السبائك البوليميرية الشبيكية التداخل عام 1967 والتي تعرف أنها نوع حديث من السبائك تحتوي على نوعين أو أكثر من البوليمرات المختلفة والتي يجب أن يكون واحداً منها أو أكثر من البوليمرات المتشابكة ويجب أن يتشابك البوليمر الأول بوجود البوليمر الثاني. وبذلك تكتسب هذه السبائك صفات فيزيائية وكيميائية مشتركة من البوليمرات المكونة له

التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

Classification Based on the Homogeneity of Polymers

- أ.البوليمرات المتجانسة مثل البولي اثلين (–CH2-CH2)
- ب. البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers
- ج.المتركبات 1البوليمراتComposite Polymers
- د.ا لخلائط البوليمريه Polymer Blends

المحاضرة الثانية

البوليمرات Polymers

البوليمر Polymer فهي كلمة لاتينية تتكون من مقطعين الاول Polymer ويسمى بالعربية (متعدد الاجزاء)اما كلمة ويعني الجزء وترجمتها الحرفية تكون متعدد الاجزاء الا (mer) عني المتعدد والثاني (– Poly) انها تعني الاتي :

البوليمر هي المادة التي تتكون من اجزاء عديده قد تكون متشابهه او غير متشابهة تتكون بارتباطها بالاواصر الكيميائية سلاسل من الجزيئات ليرتفع وزنها الجزيئي الى عدة الاف او ملايين لذلك يطلق على البوليمرايضا

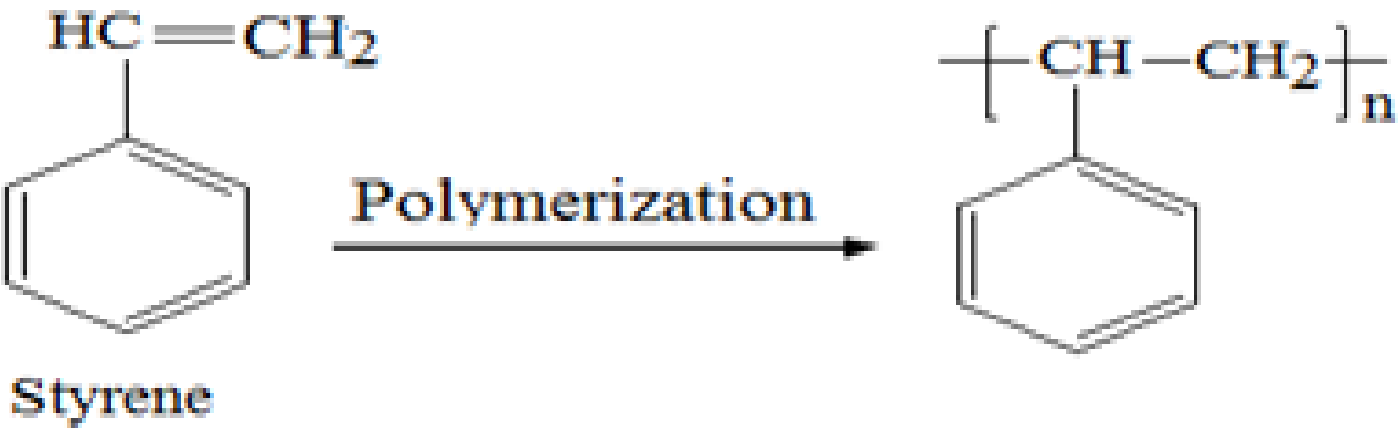
اما المونيمر Monomer فتعني الوحده البنائية الصغيرة المتكررة في تركيب السلسة البوليمرية

Polymerization عملية البلمرة

- هي عملية تحويل الوحدات البنائية الى البوليمر من خلال تفاعلات كيميائية متنوعة monomersبتفاعل البلمرة الى (CH2=CH) تعتمد على طبيعة الوحدة البنائية للبوليمر
- :مثال : بيتحول الاثلين بتفاعل البلمرة الى بولي اثيلين حيث تمثل n : عدد جزيئات الاثلين في البوليمر.
- درجة البلمرة
- وهي عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليميرية وتعتمد على طول السلسلة البوليمرية ولكون طوال هذه السلاسل غير متساوية لذلك فان درجة البلمرة تمثل معدل اعداد الوحدات البنائية المتكررة في السلسلة البوليمرية وعليه يجب تسميتها(معدل درجة البلمرة)لذلك تكتب بهذه الطريقة يعتمد حساب الوزن الجزيئي للبوليمر على معدل درجة لبلمرة والوزن الجزيئي للوحدة البنائية المتكررة(المونمر)ويمكن التعبير عن الوزن الجزيئي كالاتي:
- الوزن الجزيئي = معدل درجة البلمر Xالوزن الجزيئي للمونيمر
-
- (يحسب الوزن الجزيئي للبوليمر عند زمن معين من التفاعل)

- مثال: ماالوزن الجزيئي التقريبي للبولي ستايرين اذا كانت درجة البلمرة له تساوي 100 (وحدة)؟

- الحل:
- تتحول جزيئة الستايرين الى البولي ستايرين وفق المعادلة:
- الوزن الجزيئي للستايرين= ١٠٤
- M.w. of C8H8 = (12x8) + (1x8) = 104
- $M_n = Dp\ M_0$
- اذن الوزن الجزيئي للبولي ستايريرين يساوي10400 = 104 x 100 :
- سؤال : اذا كان الوزن الجزيئي للبولي ستايرين عند زمن معين للتفاعل يساوي20800
- احسب معدل درجة البلمره لهذا البوليمر ؟؟
- الجواب:
- 20800 = 104 X
- X = 20800/104 = 200



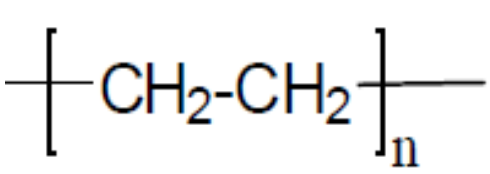
Styrene

Classifications of polymersتصنيف البوليمرات

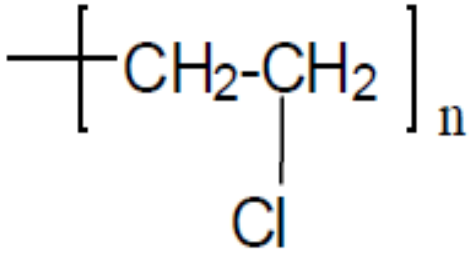
- وفيها تقسم البوليمرات الى الانواع الاتية:
- (أ)البوليمرات الطبيعية
- (ب)البوليمرات المصنعة
- (ج)البوليمرات شبه المصنعة
-
- (أ)البوليمرات الطبيعية: Natural Polymers
- وهي المواد البوليمرية الموجودة في الطبيعة كمنتوجات نباتية او حيوانية وفي بعض الاحيان تقسم الى:
- 1)البوليمرات النباتية المصدر: من الامثلة على النوع الاول : السليلوز, النشا, الصمغ العربي, القطن, المطاط الطبيعي والحريرالطبيعي)
- 2 – البوليمرات حيوانية المصدر , :يشمل هذا النوع: الصوف , الشعر, الجلد, والبروتينات
-

Synthetic polymers ب -البوليمرات المصنعة

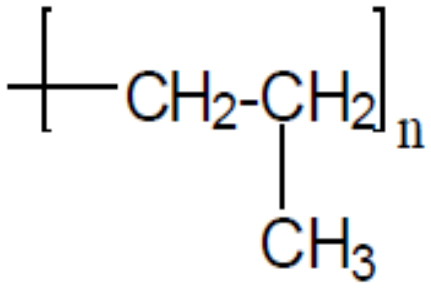
- وهي البوليمرات التي يتم تحضيرها او تصنيعها من مصادر طبيعية اخرى غير الحيوان او النبات او من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الجزء الاكبر من البوليمرات ومن الامثلة عليها البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي , والالياف الصناعيه والبولي اثلين وبعض الراتنجات المصنعه والاصباغ... الخ



Polyethylene



Poly vinyle chloride



Polyisopropylene

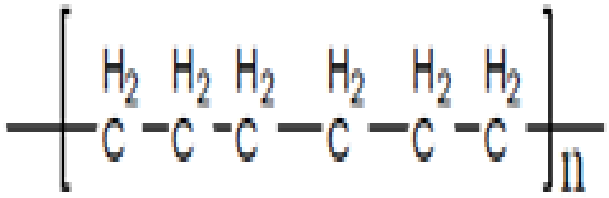
- ج- البوليمرات شبه المصنعة
- وهي البوليمرات التي تصنع من مصادرها النباتية ومن امثلتها هي الرايون والحريرالصناعي والورق.
- تصنيف البوليمرات حسب شكل السلاسل البوليمرية:
- ان ارتباط الوحدات البنائية في البوليمرات يعتمد على طبيعة هذه الوحدات وعلى طريقة ارتباطها وكذلك وجود او عدم وجود مجاميع فعالة في التركيب الكيمياوي لهذه الوحدات وكما بينا سابقا ان البوليمرات تكون بشكل سلاسل تختلف عن الجزئيات واطئة الوزن مثل البنزين اوالتولوين او الهكسان او اي مركب عضوي اخر. وعليه تصنف البوليمرات بحسب هذه الصفة الى:
- أ- البوليمرات الخطية Liner Polymers
- حيث ترتبط كل وحده بنائية مع الاخرى بشكل خط مستقيم مثال ذلك بولي اثيلين عالي الكثافة
- (PVC).وبولي كلوريد الفاينيل.

ب- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

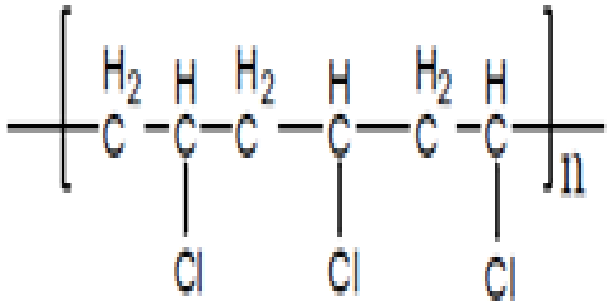
وهي البوليمرات التي تكون سلسلتها الرئيسية بشكل مستقيم تتفرع منه سلاسل اخرى باطوال مختلفة وتسمى السلسلة بالعمود الفقري للبوليمر Back bone

والشكل التالي يمثل ذلك

- ج- البوليمرات المتشابكةCrosslinked Polymers
- وهي البوليمرات ذات ابعاد ثلاثية في السلاسل الطويلة تتصل مع بعض باواصر كيمياوية لتشكل هيئة فراغية بشكل شبكة

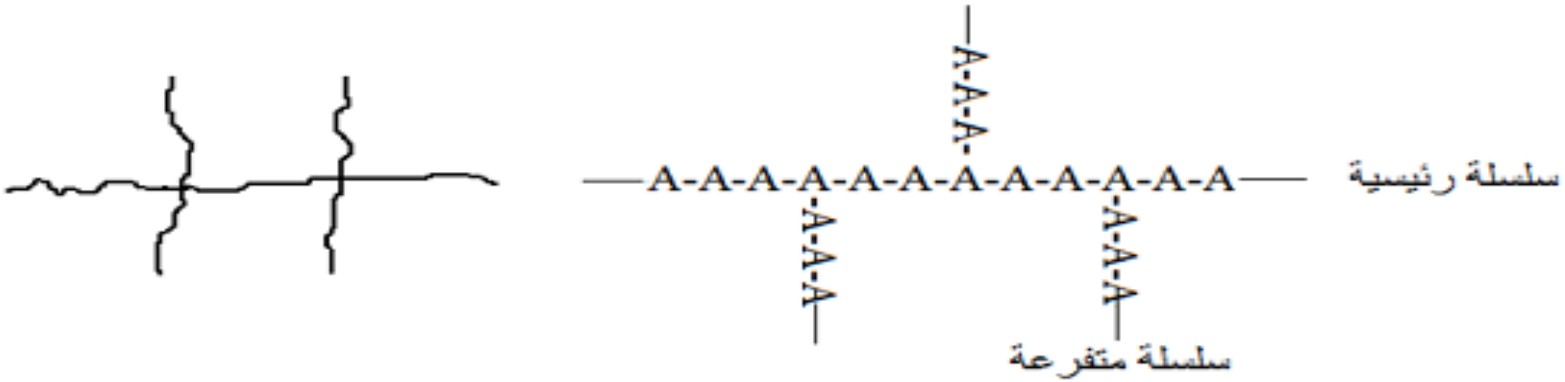


Polyethylene [H.D.P.E]

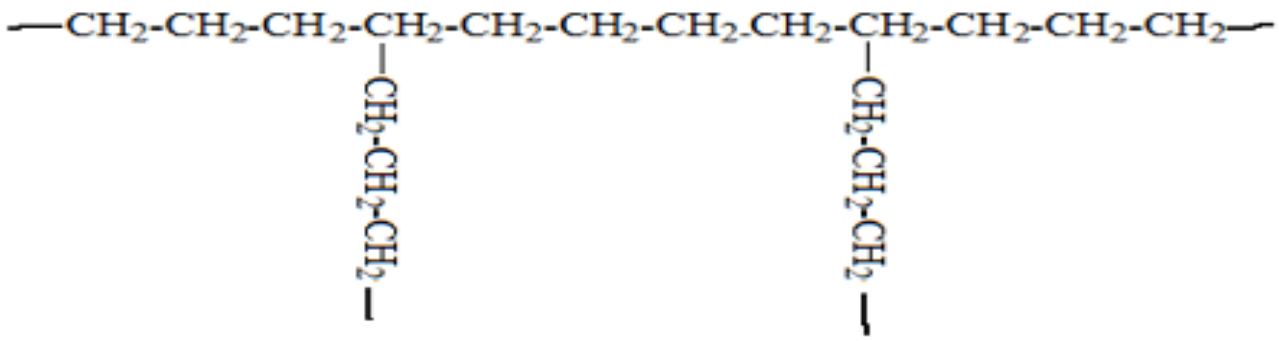


Poly vinylechloride

ويمكن تمثيلها بالشكل: -A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-



ومثال ذلك بولي اثيلين واطيء الكثافة:



تصنيف البوليمرات وفقً ا لنوع التفاعل الكيميائي المؤدي الى تكوينها
Classification of Polymers Based onthe "Polymerization Reaction

أولاً : التصنيف القديم للبوليمرات ويشمل

أ-بوليمرات التكثيف

ب-بوليمرات الإضافة

ثانيًا : التصنيف الحديث للبوليمرات أو التصنيف المبني على ميكانيكية نمو السلسلة البوليمرية
Classification Based on the Mechanism of Chain Growth

أ.البلمرة ذات النمو المتسلسل السريعة نسبياً chain growth polymerization الاضافة
ب- البلمرة ذات النمو الخطوي (التدريجي) step growth polymerizationالتكثيف

التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات

Classification Based on the Homogeneity of Polymers

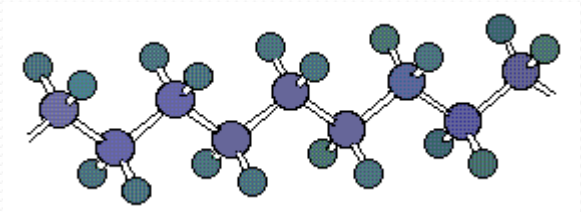
- أ.البوليمرات المتجانسة مثل البولي اثلين (–CH2-CH2)
- ب. البوليمرات المشتركة (الكوبوليمرات) Copolymers
- ج. المتركبات البوليمرات Composite Polymers
- د. ا لخلائط *البوليمريه* Polymer Blends

البوليمرات المتجانسة

وهي البوليمرات تحتوي على نوع واحد من المونمر تكون الوحدات التركيبية هذه البوليمرات متوزعة بشكل منتظم فيمكن بشكل

A-A-A-A-A-A-A-

مثل البولي اثلين



Polyethylene **Ethylene**

$[-CH_2- CH_2-]_n$ ← **$CH_2= CH_2$**

البوليمرات المشتركة Copolymers

تحتوي على نوعين من المونمرات مثل A,B وتتبلمر بعدة انواع وهي:

أولاً : - البوليمرات المشتركة العشوائية Random Copolymers

تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه البوليمرات متوزعة بشكل عشوائي (randomly) في السلاسل البوليمرية فيمكن تمثيل الوحدات التركيبية للبوليمر المشترك ب B وA فيكون البوليمر المشترك العشوائي بالشكل الآتي مثلاً :

B-A-A-A-B-B-A-B-A-B-B-A

إن صفات الكوبوليمرات العشوائية تكون عادة وسطاً بين صفات البوليمرين المتجانسين متكونين من بلمرة Aوبلمرة B لوحدهما, وتكتب (A-co-B)

ثانياً : البوليمرات المشتركة المتناوبةAlternative Copolymers

وتختلف هذه الالبوليمرات عن البوليمرات المتجانسة المناظرة من حيث درجة انتقالها الزجاجية وقابليتها للتبلور .

تكون الوحدات التركيبية المختلفة في هذه البوليمرات متوزعة بشكل منتظم ومتناوب فيمكن تمثيل الوحدات التركيبية للبوليمر المشترك بA و B ,

فيكون البوليمر المشترك المتناوب كالآتي

وتكتب (A-Al-B)

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

ثالثاً :البوليمرات المشتركة الكتلية Block Copolymers

تكون الوحدات التركيبية في هذه البوليمرات متراصة في كتل Block والكتل مرتبطة
بعضها ببعضها الآخر ويقصد بالكتل مجموعة من الوحدات المتكررة المتجانسة التي تتكرر في السلسلة البوليمرية بالتناوب مع بلوك آخر من الوحدات المتكررة للمونومر الثاني كما يلي

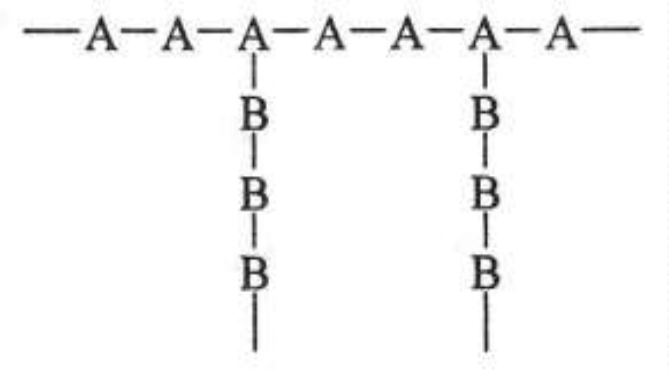
A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-A-A-A

وتكتب ((A-B-B)

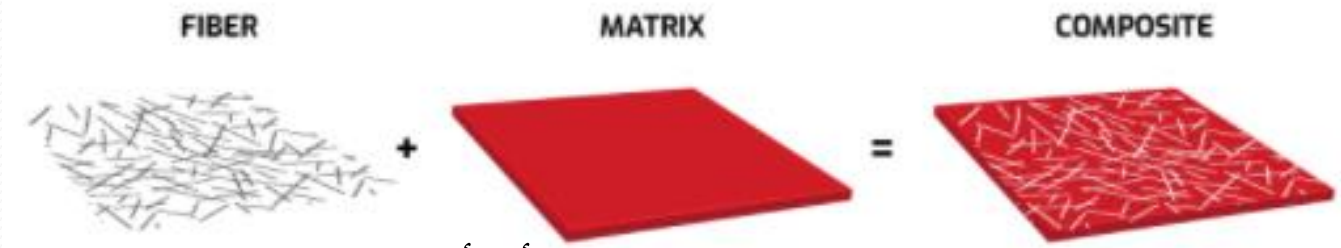
رابعاً : الكوبوليمرات المطعمة Graft Copolymer

تتكون هذه البوليمرات من سلسلة رئيسية متكونة من وحدات تركيبية متماثلة وترتبط بهذه السلاسل الرئيسسية تفرعات جانبية متكونة من نوع آخر من الوحدات التركيبية وتمثل الكوبوليمرات المطعمة كما يأتي

وتكتب (A-G-B)



ج. المتركبات البوليمرات Composite Polymers



وهي المواد المؤلفة من خلط مادتين مختلفتين متمايزتين أو أكثر،
أولهما مادة تقوية أو داعمة ((Reinforcement Materialsيمكن أن تكون على شكل ألياف ((fibersمصنوعة من مواد عالية المقاومة (كألياف الكربون وألياف الزجاج وألياف الكفلاراو مواد نانوية اوكربون او خشب ، معادن، قشور الرز، مخلفات وغيرها
والمادة الثانية هي إحدى اللدائن ((Plasticesأو البوليمرات (((Polymersأو راتنج ((resinخفيفة الوزن ،مثل البوليستر((polyesterوالأيبوكسي ((epoxyالبوليمرات الموصلة. تسمى المادة الحاضنة أو المادة الأساس أو مادة القالب (Matrix) .
تخلط المواد خلطاً جيداً مما يضمن الحصول على متراكبة متجانسة تتوزع داخلها أجسام المواد الداعمة
تنتج مواد المتراكبة ذات صفاة فيزيائية جديدة اي تحسين خواصها الميكانيكية أو الكهربائية أو غيرها من الخواص

د.ال خلائط البوليمرية Polymer Blends

,هي مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مع أو بدون روابط كيميائية بينهما. الغرض من مزج البوليمرات هو الحصول على مواد جديدة ذات خصائص تجمع بين صفات البوليمرات المستخدمة في تصنيع الخلائط البوليمرية وتوفر الصفاة الموغوب فيها وبكلفة أقل لذلك يسمى علم البوليمرات علم التفصال .

وهي تشبه مزيج أو خليط البوليمر السبائك المعدنية ، حيث يتم دمج ما لا يقل عن اثنين من البوليمرات لإنشاء مادة جديدة ذات خصائص فيزيائية مختلفة. يمكن تقسيم خلائط البوليمر على نطاق واسع إلى ثلاث فئات.

١.الخلائط البوليمر غير متجانسة أو غير قابلة للامتزاج: توجد البوليمرات المكونة في مراحل منفصلة ويتم ملاحظة درجات الانتقال الزجاجي

٢الخلائط البوليمر المتوافقة: وهي نوع من الخلائط اليموليمرية غير قابل للامتزاج وتنتج خصائص فيزيائية موحد .ناتجة عن تفاعلات قوية بين البوليمرات المكونة.

٣.خلائط البوليمر المتجانسة أو المتجانسة: غالبًا ما تُصنع هذه الخلائط من بوليمرات لها هياكل كيميائية مماثلة ، مما ينتج عنه مزيج بوليمر بهيكل أحادي الطور. لوحظت درجات الانتقال الزجاجي واحدة

كما ان تكنولوجيا المزج توفر فرصاً كبيرة لإعادة تدوير وأستعمال النفايات البوليمرية. وهناك العديد من المزايا يعود بها المزج أو الخلط من هذه لمزايا

١.القدرة على تقليل التكلفة المادية بدون اومع التضحية قليلا في خصائص المواد البوليمرية المكونة للخليط.

٢.تسمح في تطوير وظهور مواد بوليمرية جديدة تزيد من تطبيقاتها الهندسية

٣.تتحمل مدى واسع من درجات الحرارة بالأضافة الى وزن خفيف مع الزيادة في متانتها.

٤.زيادة القدرة على عملية تشكيل هذه المواد البوليمرية عند خلطها مقارنة بها عندما تكون منفردة

أ- تحسين مقأومتها للظروف الجوية المختلفة و تحسين معامل الصلابة

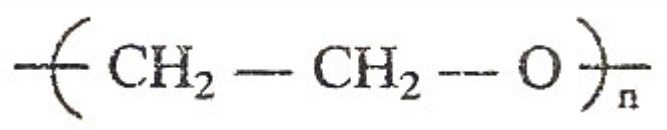
تسمية البوليمرات
Nomenclature of Polymers

توجد أنواع مختلفة من التسميات للبوليمرات قسم منها أنواع مألوفة على النطاق اتجاري واخر على مجال العلوم الصرفة

التسمية المبنية على مصادر البوليمرات
Nomenclature Based on Sources

وفي هذه الطريقة يهمل ذكر المجاميع الطرفية في الجزيئة البوليمرية باضافة كلمة (poly –)قبل الاسم العلمي للمونمر الذي يتكون منة البوليمر متل ابوليمرات المحضرة من مونمر الاثلين ا ومونمرالبروبالين تسمى بولي اثلين وبولي بروبالين

او (polyethylene oxide)



ثانيا : التسميات التجارية أو التسميات المألوفة

التسميات التجارية اكثر شيوعا من التسميات العلمية مثلا يسمى

poly (tetrafluroethylene يسمى بالتفلون Teflon

poly (hexamethylene ebasamide) **بولي (هكسا ميثيلين** سباساميد**) يسمى تجاريا نايلون – ١٠٦**

poly (vinyl chloride) : **$(CH_2-CH_2)-Cl$** يسمى تجاريا **PVC**

)

التسميات المبنية على النظام العالمي
Nomenclature Based on IUPA

في عام ١٩٧٣-١٩٧٤ االلجنة العالمية لتسمية البوليمرات IUPAC) وضعت اسس للتسمية منها

ملخص للتسمية الكيميائية حسب النظام العالمي للتسمية IUPAC

في هذه الطريقة من التسمية يتم اختيار الوحدة المتكررة (repeating unit) في سلسلة البوليمر ويتبع قواعد خاصة في تسمية الوحدة المتكررة منها :

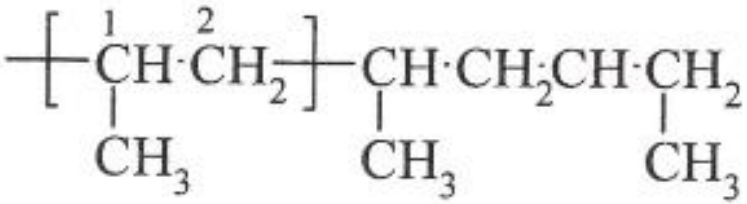
أ) أن تحتل المجاميع المعوضة (إن وجدت) أصغر المواقع ترقيماً.

ب) إذا كانت في السلسلة البوليمرية ذرات غير الكربون مثل الأكسجين والنيتروجين والكبريت وغيرها فيجب أن تعطى هذه الذرات الأولوية في ترقيم ذرات الوحدات المتكررة، ولكي يمكن تسمية الوحدة المتكررة بمقطع واحد وفي حالة وجود أكثر من نوع من هذه الذرات في السلسلة الرئيسية فتكون الأفضلية في الترقيم كما يأتي :

Bi, B, As, P, N, Te, Se, S, O ... الخ.

ويتم تحديد مواقع المجاميع المعوضة في الوحدة المتكررة من خلال

ترقيم الوحدة المتكررة متبعاً نفس الأسس المعمول بها عند تسمية المركبات العضوية، فعلى هذا الأساس تتم تسمية البوليمر الآتي :



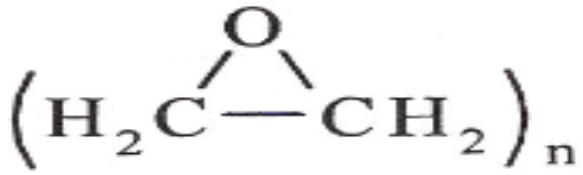
بولي (١ – ميثيل – إيثيلين)

poly(1-methylethylene)

ويمكن تسمية :

بولي (تيرفثالات الإيثيلين)

الأقواس – قد لا تعني البوليمر المعني، بل تعني البوليمر ذو التركيب :



والنقطة الأخرى الجديرة بالملاحظ هي الارتباك الحاصل من استخدام الأسماء المختصرة للدلالة على أسماء البوليمرات، فمثلاً قد يعبر عن البولي ستايرين بالرمز (PS) ولكن هذا الرمز قد يعني بولي سلفونات (PS) أو قد يعني بولي سايلوسكان (polysiloxanes) (PS)... وغيرها لذلك يفضل تجنب استخدام الأسماء المختصرة في الكتابات العلمية.

العوامل المحددة لصفات البوليمر

١) الوزن الجزيئي للبوليمر Molecular Weight of Polymer

٢ (طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

٣) القوى الجزيئية

الوزن الجزيئي للبوليمرات

- وهو معدل الاوزان الجزيئية وليس الوزن الجزيئي المطلق (average molecular weights)

* يستخدم مطياف اكتلة ((mass-spectrometryفي تعين الاوزان الجزيئية العالية جدا

- وكذلك تستخدم في تعين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق واجهزة عديدة منها

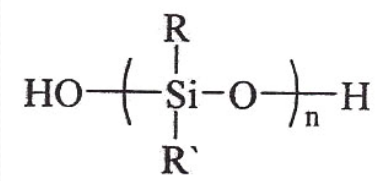
- الايزوميترات (osmometers)
- الطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (light scattering)
- قياس اللزوجة (Viscometery)
- الطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزي(Ultracentrifugation)

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات :

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات

١-المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر Mn: number average (molecular weight)

ويرمز له ب (M_n) **ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها.**



٢- المعدل الوزني للوزن الجزيئي Mw weight average molecular

فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها

٣-المعدل الزوجي للوزن الجزيئي (viscosity average molecular weight) Mv

المعدل الزوجي للوزن الجزيئ Mv Mn

المعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر Mn:

تعتمد على حساب عدد السلاسل البوليمرية وهي
النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر الى العدد الكلى للجزيئات البوليمرية

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

N_i هو العدد الكلي لللجزيئات البوليمرية

المعدل الوزني للوزن الجزيئي Mw

يحسب عند استخدام الطرق المعتمدة على تشتت الضوء light scattering وقوة الطرد المركزية ultracentrifugation

$$\bar{M}_w = \sum W_i \, M_i$$

w_i يمثل الكسر الوزني للجزيئات weight fraction ويمكن التي لها وزن جزيئي M_i نسبة الى الوزن الجزيئي الكلي للجزيئات

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i \, M_i}{\sum N_i \, M_i} = \frac{\sum N_i \, M_i^2}{\sum N_i \, M_i}$$

٣-المعدل الزوجي للوزن الجزيئي

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي $(\bar{M}_v)$، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي :

$$\bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a\right)^{1/a}$$

حيث أن :

W_i : يمثل الكسر الوزني.

a : ثابت يتراوح قيمته بين (0.5 – 0.9).

$$\because W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

$$\because \bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a\right)^{1/a}$$

$$\Rightarrow \bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i M_i}\right)^{1/a}$$

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي : $\left(\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w\right)$.

وعندما تصبح ($a = 1$) يصبح عندئذ المعدل اللزوجي ($\bar{M}_v$) مساوياً للمعدل الوزني ($\bar{M}_w$).

وتسمى النسبة $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر molecular weight distribution ratio (MWDR).

أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار (narrow distribution) أي أن السلاسل البوليمرية متقاربة في الأطوال فعندئذ تصبح النسبة $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ قريبة من الواحد وتصبح قيم $(\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w)$ متساوية تقريباً.

٣-القوى الجزيئية

القوى الجزيئية تصنف إلى نوعين:

القوى الضمنية: أي قوى تعمل ضمن الجزيئة نفسها وتسمى (intermolecular forces).

القوى المؤثرة بين الجزيئات: أي أن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات أخرى وتؤثر هي بدورها عليها، وهي أنواع مختلفة كما يأتي

٢-طبيعة السلسلة الجزيئية البوليمرية

تركيب الوحدات المتكررة وهندستها ونوعية المجاميع العضوية والأواصر الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. كل ذلك يؤثر في الصفات الفيزيائية والكيميائية للمركب بشكل عام،

وعلى سبيل المثال نقول أن البوليمرات التي تحتوي على مركبات حلقية في وحداتها المتكررة تكون عادة ذات درجات انصهار عالية،

أو أن البوليمرات التي تحتوي على الرابطة الإيثرية C-O-C ether linkageتمنح المادة قابلية المرونة elasticityوسهولة اللوي (flexibility) دون أن تنقطع ، مثل خيوط الأقمشة وكذلك مادة المطاط.

إن طبيعة الجزيئة البوليمرية هذه ونوعية المجاميع الكيميائية المرتبطة بها تؤثر على مدى قابلية الجزيئات في تكوين التراكيب المتبلورة Crystalline Structures

أ.تأثير الأقطاب بين الجزيئات(Dipole Effect)

يظهر هذا التأثير في الجزيئات القطبية بصورة خاصة مثل كلوريد الإيثيل (CH3-CH2δ+C1δ-) حيث تكون الجزيئات مستقطبة بسبب تكوين الشحنات الجزئية الضعيفة(partial charges) والناتجة عن اختلاف ذرة الكلور والكربون في قابلية جذب الإلكترونات. ولذا فإن الجزيئات المستقطبة تترتب فيما بينها بحيث أن النهايات المختلفة في الشحنة تكون متقاربة والنهايات المتشابهة الشحنة متباعدة.

ونتيجة لتجاذب الأقطاب المختلفة بين جزيئات المركب القطبي تكون درجات انصهارها ودرجات غليانها عاليتين إذا ما قورنت بالمركبات غير العضوية المقاربة لها بالوزن الجزيئي والجدير بالذكر أن بعض محاليل البوليمرات لا تترسب في درجات حرارة الغرفة الإعتيادية بسبب هذه القوى القطبية التي تماسك الجزيئات بعضها بالبعض الآخر. وعند تسخين محاليل هذه البوليمرات إلى درجة حرارة أعلى، يلاحظ إنها تترسب بسبب تفكيك قوى التجاذب القطبية المسببة للتماسك وإزالة التنظيم الموجود

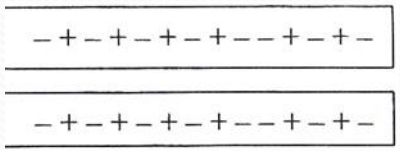
ب)الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bonding)

تتكون الرابطة الهيدروجينية في المركبات التي تحتوي جزيئاتها على مجاميع الهيدروكسيل (OH) أو (NH) أو (HF). وتكون هذه المجاميع قوية الإستقطاب بفضل السالبية الكهربية العالية لذرات الأكسجين والنيتروجين والفلور حيث ستقطب ذرة الهيدروجين جزئياً.

تؤثر الروابط المستقطبة هذه على الجزيئة بكاملها حيث تصبح الأخيرة مستقطبة. ففي فلوريد الهيدروجين يلاحظ وجود تجاذب بين جزيئة وأخرى بفعل الروابط الهيدروجينية. ويبلغ مقدار هذا التجاذب حوالي (٥) كيلو سعر للمول الواحد وهي طاقة الرابطة الهيدروجينية

ج)الأستقطاب بواسطة الحث(Induced Dipole)

عندما تخلط مادتان إحداهما قطبية والأخرى غير قطبية فإن الجزيئة القطبية تستطيع استقطاب الجزيئات غير القطبية الواقعة حولها بطريقة الحث. إن هذه الطاهرة هي المسؤولة عن ذوبان اليود في الكلوروفورم على سبيل المثال. عن الكلوروفورم مادة قطبية إلى حد ما وتقوم باستقطاب جزيئات اليود المحيطة بها وبذلك يذوب اليود في الكلوفورم. إن اليود أحد العناصر ذات الذرات الكبيرة في الحجم، ولذلك فإن ذرته لها قابلية كبيرة على الأستقطاب بالحث بسبب حجمها الكبير، بينما الذرات الصغيرة الحجم صعبة الاستقطاب بالحث



د)قوى فان درفالز Vander Waals Forces

يمكن تقسيم هذه القوى إلى نوعين هما:

١)قوى فان درفالز للجذب (Vander Waals Attraction Forces) وتسمى أحياناً بقوى لندن وأحيانا بقوى الانتشار. وتنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربية مؤقتة على الجزيئات. تنشأ الأقطاب المشحونة والوقتية هذه عن دوران الإلكترونات المستمر حول النواة والتي تؤدي إلى تكوين قطبين مختلفين في الشحنة بشكل مؤقت لا يلبث أن يزول لتتكون أقطاب جديدة في مواقع أخرى من الجزئية. والأقطاب المتكونة هذه والمؤقتة بدورها تستقطب ما يجاورها من الجزيئات بطريقة الحث

قوى فان درفالز للتنافر

وقد وجد العالم فاندر فال انه عند تقارب الجزيئات مع بعضها في حدود معينة تصبح القوى التنافر.والمسافة الداثريةالتي يصبح بها التفاعل هي نصف قطر فاندر فال

المسافة هي حدود الذرة ٠,٥ مايكرومتر

الخواص الفيزيائية للبوليمرات
Physical Properties of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث حالتها الفيزيائية إلى :

١) بوليمرات متبلورة (crystalline polymers)

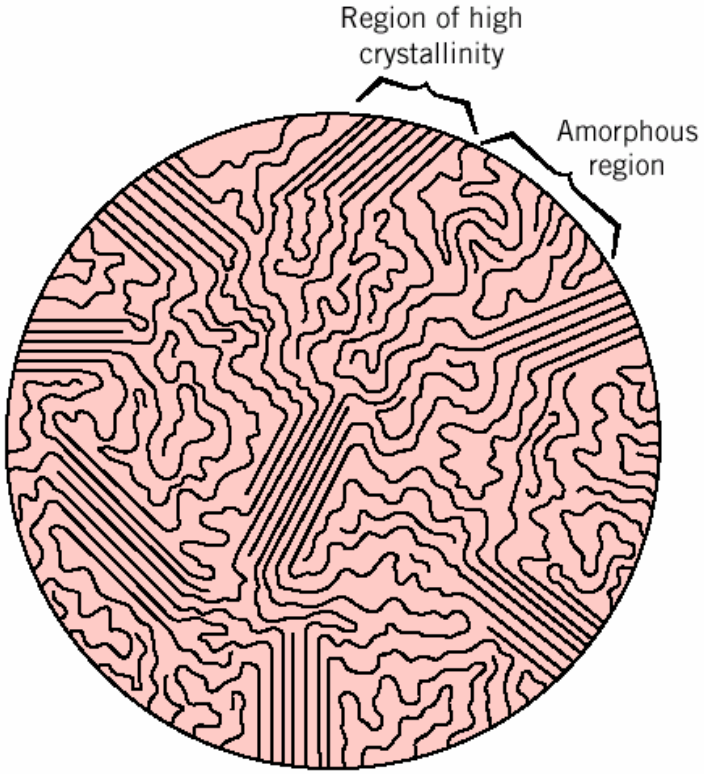
٢) بوليمرات غير متبلورة (amorphous polymers)

٣) البوليمرات شبه المتبلورة (semicrystalline polymers)

البوليمرات المتبلورة $crctylin$ ← **تكون صلبة وغير شفافة**

البوليمرات الغير متبلورة amorphuse تكون شفافة كالزجاج وتكون ذات مرونة اكثر من البوليمرات المتبلورة

اغلب البوليمرات تكون من النوع الثالث شبة متبلورة semicrystalline
اي تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة
Polycrystalline



درجة التبلورdegree of crystallinity

.(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)

degree of crystallinity درجة التبلور

درجة البلمرة - Dpمتوسط عدد الوحدات المونمرات ((monomerفي السلسلة البوليمرية

حساب درجة التبلور من الكثافة

Experimental determination of crystallinity

البوليمرات البلورية أكثر كثافة من البوليمرات غير المتبلورة ، وبالتالي يمكن الحصول على درجة التبلور من قياس الكثافة:

البلورية $\frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = X_v$

كثافة البوليمر البلوري المثالي ، ρc

كثافة البوليمر غير المتبلور تمامًا ρa

كثافة بوليمر بلوري جزئي ρs

البلورية الحجمية ,ولبلورية الكتلية

من المهم التمييز بين قياسين مختلفين قليلاً في قياس التبلور وهما

1-البلورية الحجمية Xv

$$X_v = \frac{V_c}{V_a + V_c}$$

إذا كان Vc هو حجم المادة البلورية و Va هو حجم المادة غير البلورية (غير متبلور) داخل العينة ، فإن

٢-البلورية الكتلية.Xm

$$X_m = \frac{M_c}{M_a + M_c}$$

Mcو Ma هي كتل المادة البلورية وغير البلورية داخل المواد

Q١.أثبت ذلك

$$X_m = \frac{\rho_c}{\rho_s} X_v$$

Q. احسب البلورات حجمية والكتلية لبلورة من البولي بروبيلين بكثافة ٩١٠ كجم / م٣ (على افتراض أن كثافة المناطق البلورية وغير المتبلورة هي ٩٣٦ و ٨٥٣ كجم / م٣ ، على التوالي

$$\chi_v = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{910 - 853}{936 - 853} = \frac{57}{83} = 0.69$$

$$\chi_m = \frac{\rho_c}{\rho_s}\chi_v = \frac{936}{910} \times \frac{57}{83} = 0.71$$

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.

درجة الانصهار Tm

:

درجة الانصهار Tm:وهي الدرجة التي تختفي بها التراكيب البلورية

طرق قياس درجة الانصهار Tm

١-استخدام المجاهر المستقطبة polarizing microscope

2- الفحص التفاضلي الكالوري متري differential scanning calorimetric (DSC)

3-التحليل الحراري التفاضلي differential thermal analysis (DTA)

العوامل المؤثرة على درجة الإنصهار البلورية

تعتمد درجة الإنصهار البلورية على عدة عوامل منها :

١) الوزن الجزيئي للبوليمر.

٢) وجود التراكيب الآروماتية في سلاسل البوليمر.

٣) القوى البينية الجزيئية (مثل الروابط الهيدروجينية).

٤) درجة الإنتظام الفراغي.

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy State and Glass Transition Temperature

تعريف درجة الإنتقال الزجاجي (T_g)

هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر الى الحالة الزجاجية (يتحول من سائل لزج الى مادة صلة قوية أو زجاجية) دون أن تتبلور.

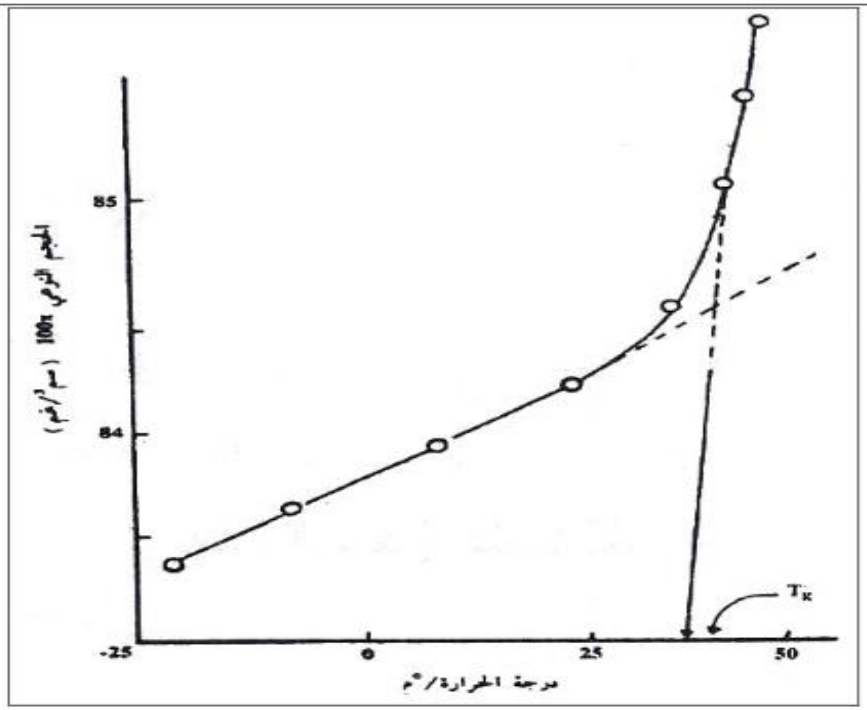
طرق تعيين درجة الانتقال الزجاجي

- هناك أجهزة لقياس درجة **الانتقال الزجاجي**
-
- مثلا **DTA , DSC حيث تعتمد** على دراسة تغير الإنثالبي مع تغير درجة
- الحرارة حيث تحرق المادة البوليمرية و يقياس التغير الحادث في الحجم مع تغير درجة الحرارة كما في الشكل ١

- حيث نلاحظ ان معامل التمدد (coefficient of expansion فوق درجة الانتقال الزجاجي اعلى منة في اقل من درجة الانتقال الزجاجي.

الحالة الزجاجية ودرجة الانتقال الزجاجي

Glassy State and Glass Transition Temperature



شكل (١) : إيجاد درجة الإنتقال الزجاجية بواسطة تغير الحجم النوعي لبولي (خلات الفينيل) بتغير درجة الحرارة (°C).

الخواص الميكانيكية للبوليمرت

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات

Mechanical Properties of Polymers

١) قوة الشد (tensile strength)

٢) القابلية للتنافذ

٣) قوة التصادم (impact strength)

٤) المرونة (elasticity)

٥) القابلية للاستطالة (elongation)

٦) الشفافية

٧) مقاومتها للظروف البيئية

٨) مقاومتها للحرارة

٩) الثبات الحراري (thermal stability)

١٠) الديمومة (durability).

الخصائص الميكانيكية للبوليمرات
Mechanical Properties of Polymers

تعتبر الخواص الميكانيكبة من الخواص المهمة جدا للبوليمرات ومن هذة الخواص التي يمكن قياسها عمليا هي قوة ومتانة ومرونة واستطالة البوليمرات وغيرها .وتعتمد هذة الخواص للبوليمرات

١ ـ التركيب الكيميائي للبوليمر

٢ ـ *الوزن الجزيئي للبوليمر*

٣ ـ *القوى الجزيئية بين السلاسل البوليمرية*

٤ ـ *درجة الحرارة*

٥ ـ *الضغط الخارجي*

٦ ـ *المواد المضافة للبوليمر*

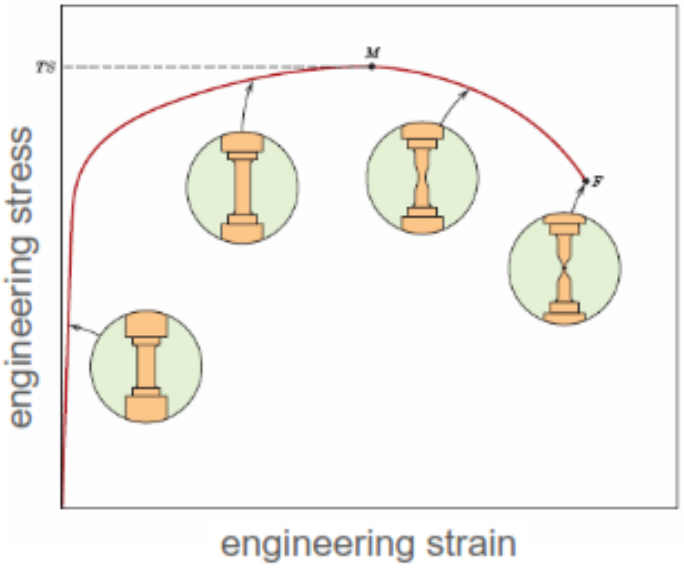
قوة الشد Tensil Strenght

قوة الشد :هو القوة اللازمة لقطع نموذج من بوليمر بسرعة سحب ثابتة stretching rate

قياس قوة الشد: تصنع النماذج البوليمرية بابعاد ومواصفات قياسية اما ان تكون مستطيلة او اشكال اخرى وتقاس لها منجني الاجهاد –التوتر Steess-strain carve

ان صلاحية البوليمرات في الاستخدامات الصناعية يحدد بمدى تحملها لقوة الشد المختلفة التي تتعرض لها من خلال منحني الاجهاد والمطاوعة يقاس بواسطة جهاز قياس قوة الشد tensile tester

تصنع النماذج بمواصفات قياسية اما ان تكون مستطيلة او اشكال اخر حسب نوع الجهاز المستخدم بالقياس، ثم يتم تسليط قوة شد على العينة الى ان تنقطع . حيث يقوم الجهاز بتسحيل العلاقة بين الاجها د stress والانفعال strainبمنحني بياني يبين ويعرف منحني الاجهاد والمطاوعة stress-strain curve



انواع القوى المسلطة

تتشوه المواد أو تنكسر كدالة للقوة المسلطة والوقت ودرجة الحرارة وظروف أخرى

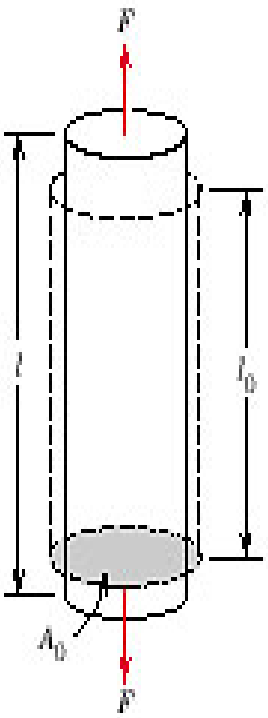
١- الشد

٢- الضغط

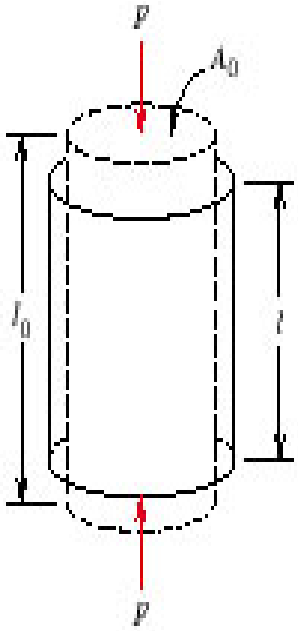
٣-القص

٤-الالتواء

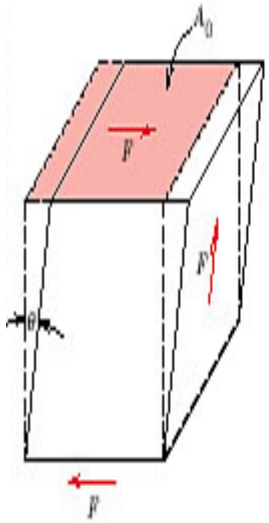
الشد



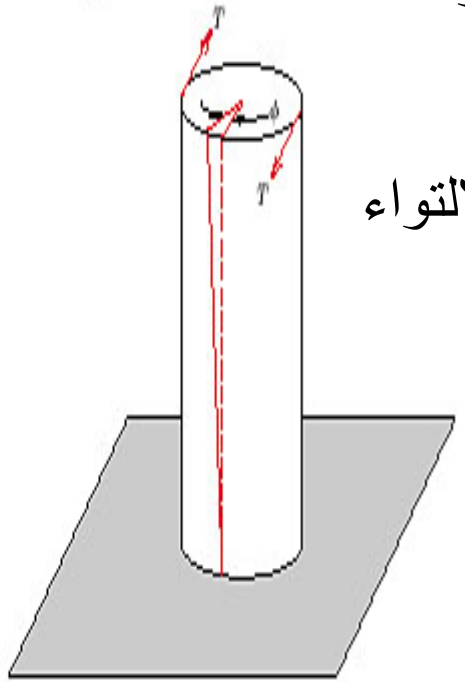
الضغط



القص



الالتواء

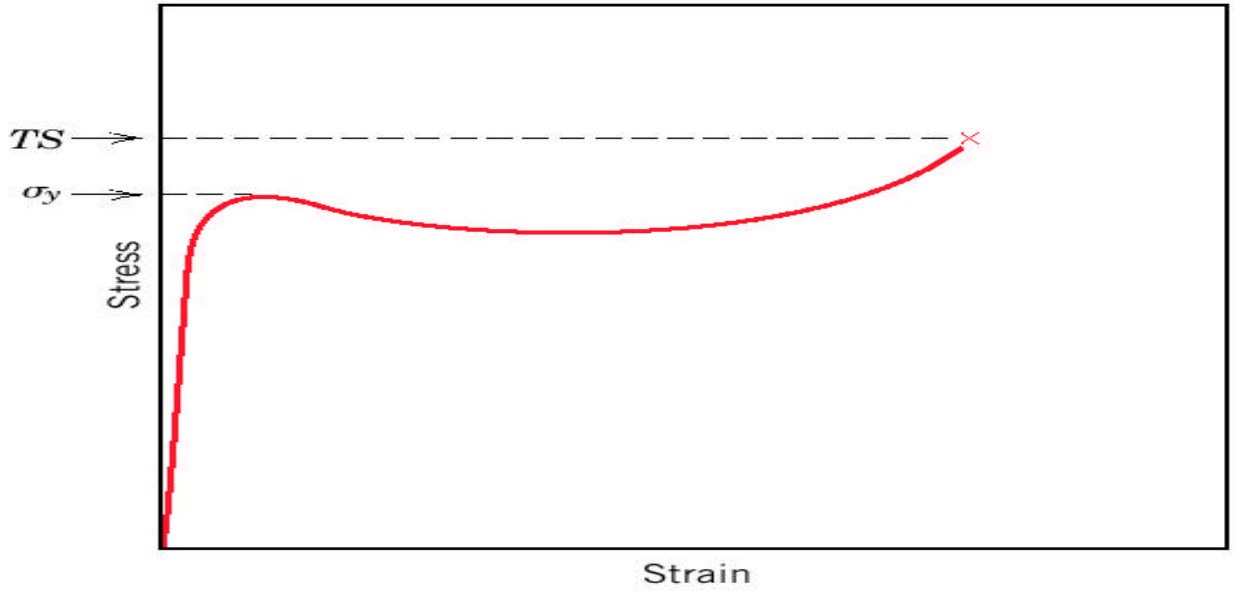


منحنى الإجهاد-الانفعال) Stress-Strain Curve)

هو منحني يوضح العلاقة بين الإجهاد Stress (σ) والانفعال (المطاوعة) ε strainالتي تظهرها المواد المختلفة. لكل مادة منحني خاص بها، ويتم ايجاد هذا المنحنى عن طريق إجراء اختبار قوة الشد وتسجيل مقدار التشوه فيها لفترات زمنية معينه. وكذلك تعتمد اختبار الشد للعينة الواحدة على درجة الحرارة وسرعة تسليط الحمل.

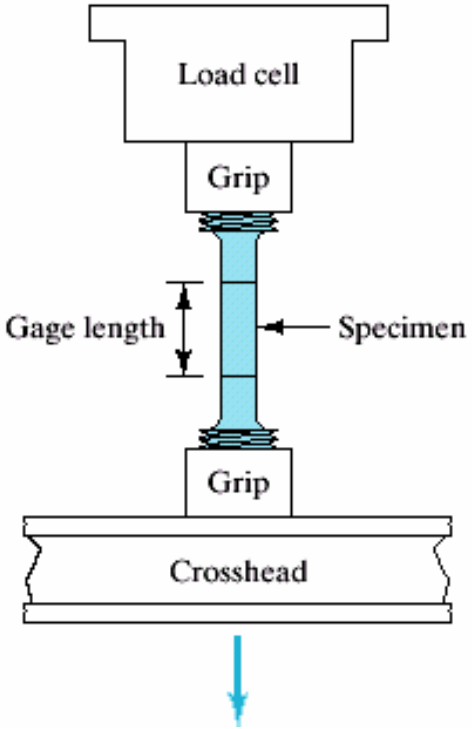
تبين هذه المنحنيات الاجهاد والانفعال خصائص المواد المختلفة والتي تتدرج من هشة الى مطاطية

وفي البوليمرات توجد خمسة انواع سوف نتطرق لها لاحقا تتدرج من هشة الى مطاطية



كيف تقاس الخواص الميكانيكية

حيث تصنع العينات بابعاد معينة حسب نوع جهاز قوى الشد ذات مساحة مقطع (A) يتعرض إلى قوتين متساويتين ومتعاكستين (F)تسحبان نهايتي المعدن فيكون تحت تأثير قوى الشد .تعاني المادة في هذه الحالة إجهاد σ وانفعال ε



العينة

يعرف الاجهاد σ strass

على أنه نسبة القوة F إلى مساحة المقطع العرضي Ao .وحدات الإجهاد هي نيوتن / م٢ N/m^2 و تدعى باسكال (Pa)، ومنها بالميغا باسكال (MPa)، أو الجيغا باسكال (Gpa) وهي نفسها واحدةالضغط

$$\sigma = F / A_o$$

ا المطاوعة **strain** او الاستطالة ε : هي تغير بالطول نتيجة تسليط قوة الشد

$$\varepsilon = \Delta l / lo \ (\times 100\ \%)$$

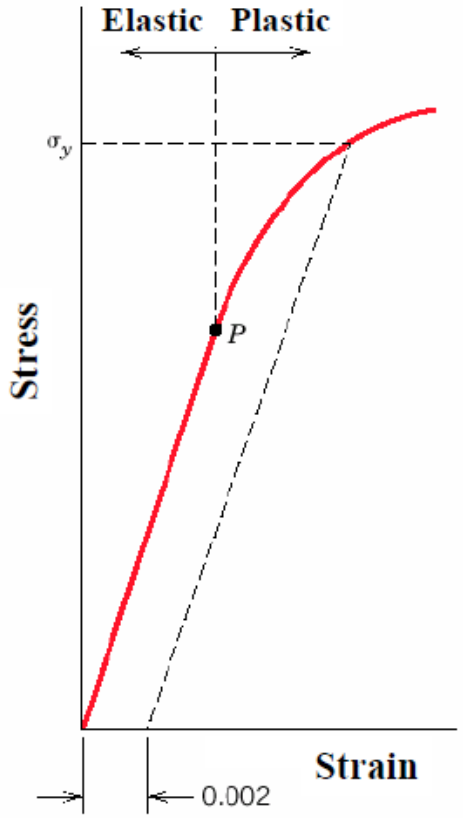
$$\varepsilon = \frac{l - lo}{lo} \ x100\%$$

lo الطول الاصلي ،

سلوك منحني الإجهاد والانفعال

١- تشوه مرن **Elastic deformation**

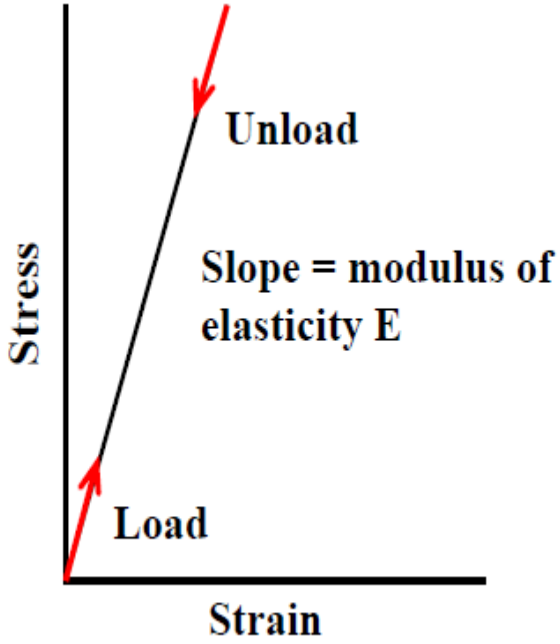
تتصرف هذا النوع من البوليمرات بانها تعود الى اصلها بعد زوال القوى المسلطة. وهذة تحدث عادة في بعض البوليمرات التي تكون السلالات عكسية صغير مثل بعض البلاستيك والمطاط. وفي المعادن



٢-تشوه البلاستيك **Plastic deformation**

هذه المادة تتصرف بانها لا ترجع الى وضعها الاصلي بعد ازالة القوة المسلطة

في اختبارات الشد ، إذا كان التشوه مرنًا Elastic Deformation ، فإن الإجهاد-الإجهاد العلاقة تسمى قانون هوك:



$$\sigma = E\,\varepsilon$$

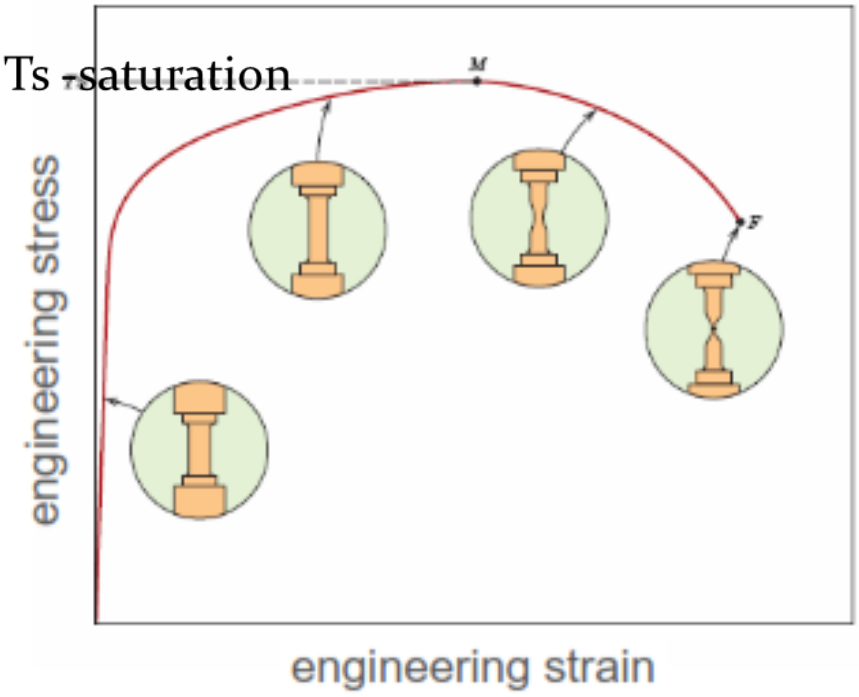
وحدات σ ، N / m2أو Pa

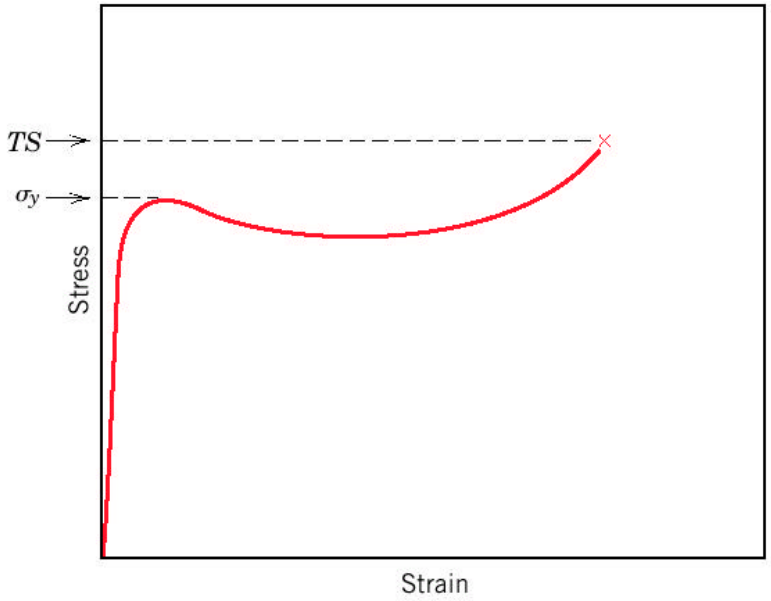
Eهو معامل يونك Young's modulus أو معامل المرونة modulus of elasticity

ويكون كبير في المواد ذات الصلادة الكبيرة

البوليمرات

في العديد من البوليمرات ، لا يكون التشوه المرن خطيًا ، واما بالشكل





الشكل التالي يبين منحني الاجهاد والانفعال للمواد البوليمرية غير هشة حيث نلاحظ

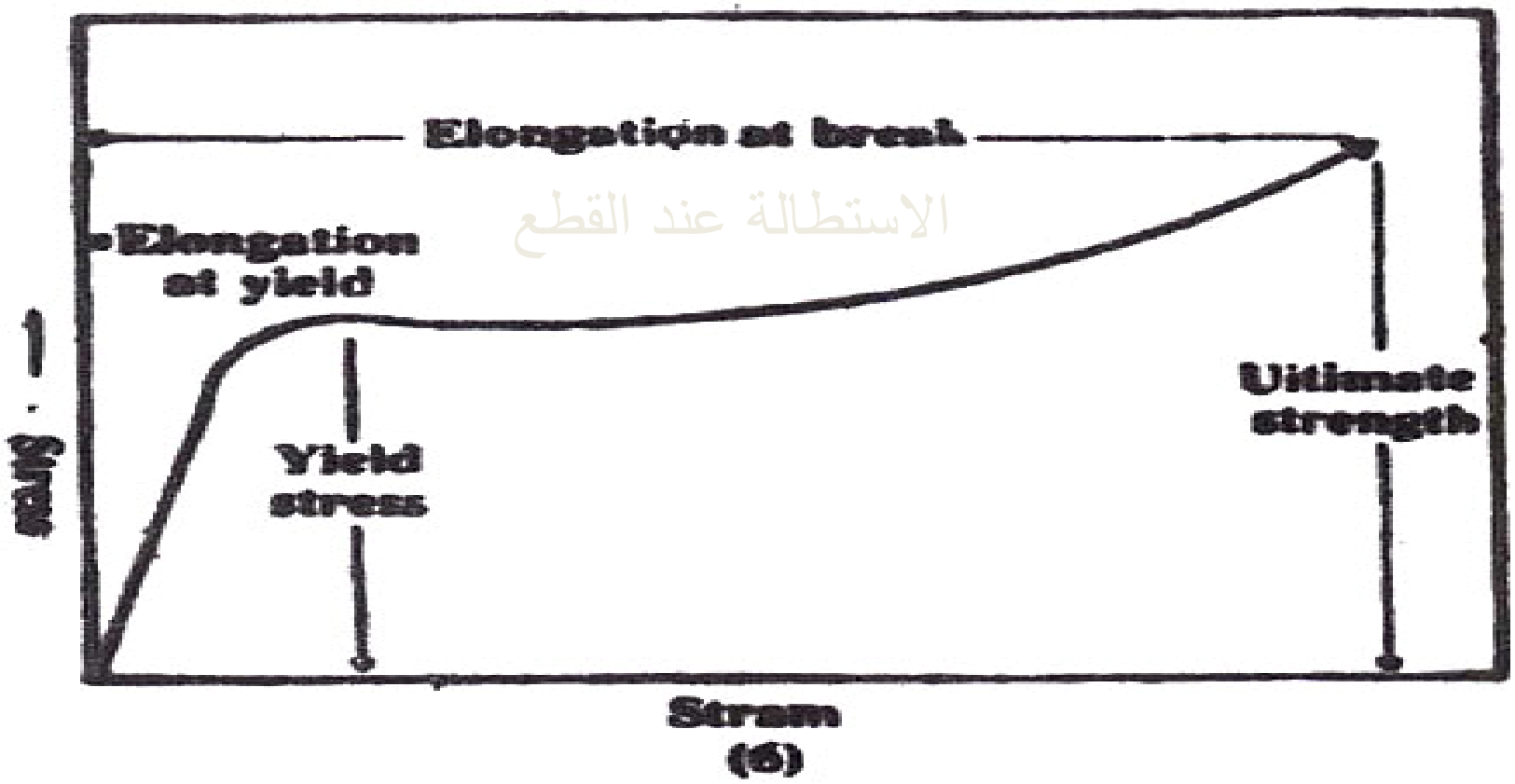
١- بالبداية تكون العلاقة بين الاجهاد والاستطالة علاقة خطية (من الميل نجد معامل يونك) الى ان نصل الى نقطة الخضوع yield polint وهي لنقطة التي تبدا المادة بالتشوية (تستطيل) والقوة تسمى قوة التماسك

٢- تبدا المادة يتغير شكلها تستطيل بفعل قوة الشد الى ان تنقطع والاستطالة تسمى الاستطالة عند القطع Elongation at break وقوة الشد تسمى قوة الشد عند فقد المقاومة

٣-عندما تنقطع العينة تسمى القوى الشد القصوى Altimate strength والاستطالة عند القطع Elongation strength

منحني الجهاد- مطاوعة

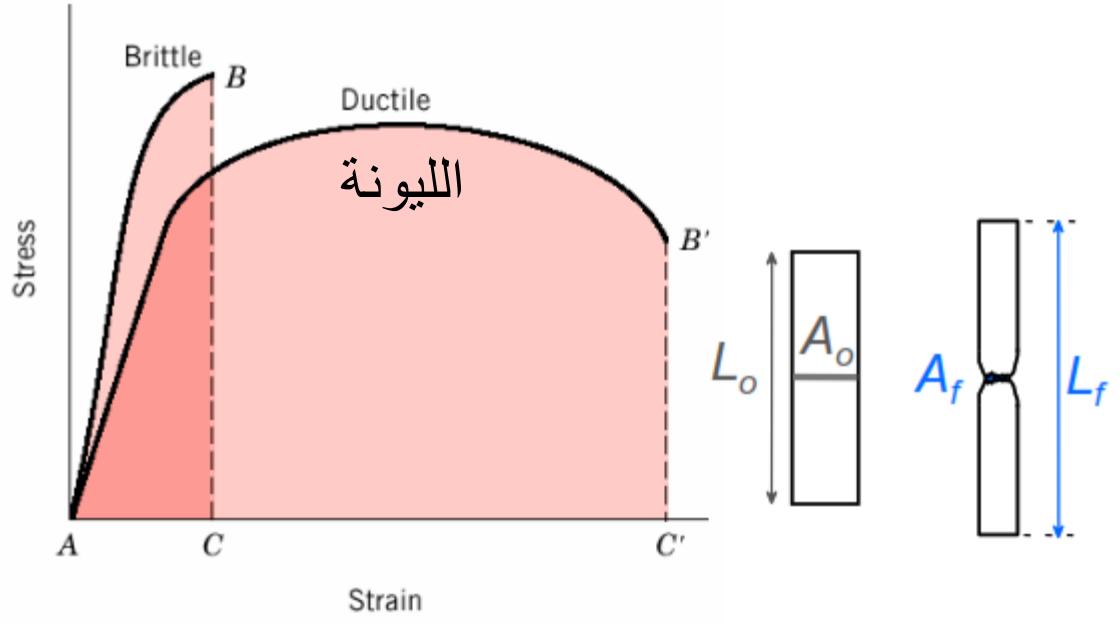
stress-strain curve



خصائص الشد

اليونة Ductility

اليونة: هي مقياس للتشوه عند الكسر ، ويتم تحديده بواسطة نسبة الاستطالة



اليونة بالطول

$$\%EL = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100$$

اليونة بالمساحة

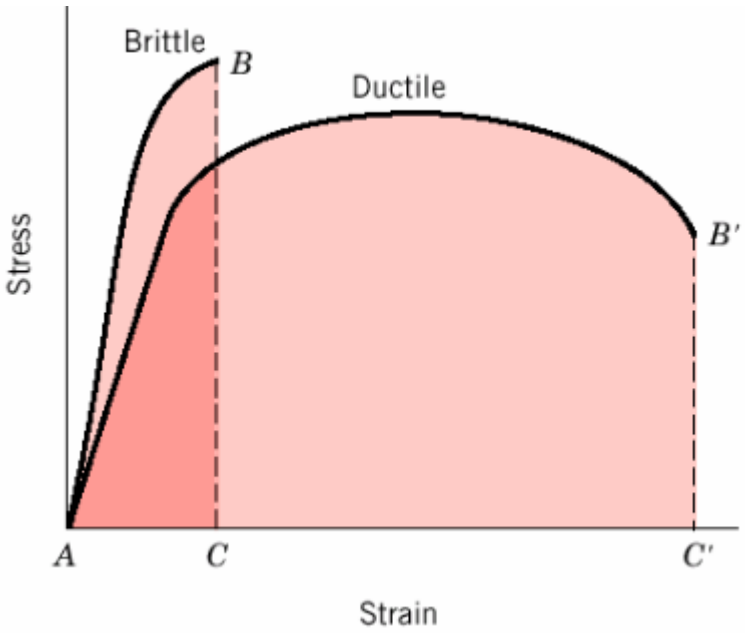
Aoهي مساحة العينة المشوهه قبل وبعد تسليط القوة

A, هي مساحة العينة المشوهه بعد تسليط القوة

$$\%RA = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100$$

درجة التحمل Toughness

وهي تمثل كمية اقصى قوة شد يمكن ان يتحملها البوليمر وبعدها ينقطع و التي تمثلها المساحة تحت منحني الشد والاستطالة حتى نقطة القطع



$$\int_0^{\varepsilon f} \sigma \, d\varepsilon$$

من المعروف ان منحني الاجهاد والمطاوعة يكون بخمسة انواع حسب نوع البوليمر وهي:

من المعروف ان منحني الاجهاد والمطاوعة يكون بخمسة انواع حسب نوع البوليمر وهي:

١- **البوليمرات الهشة Brittle** تتميز هذه البوليمرات بدرجة تماسك عالية ولة درجة متوسطة لتحمل قوى الشد

٢- **لالبوليمرات صلدة القوية** Hard & tough يمتاز بدرجة تماسك وتحمل عالية مثل البلاستك المرن

٣-**البوليمرات الصلدة المتينة (المطاط)** Soft and tough
يمتاز بدرجة تماسك منخفظه وتحمل عالية

٤-بوليمرات المرنة القوبة Hard and strong يمتاز بدرجة تماسك عالية وهشة لا تتحمل الش[

٥-الضعيفة اللينة soft ويمتاز بدرجة تماسك منخفظه وتحمل منخفة

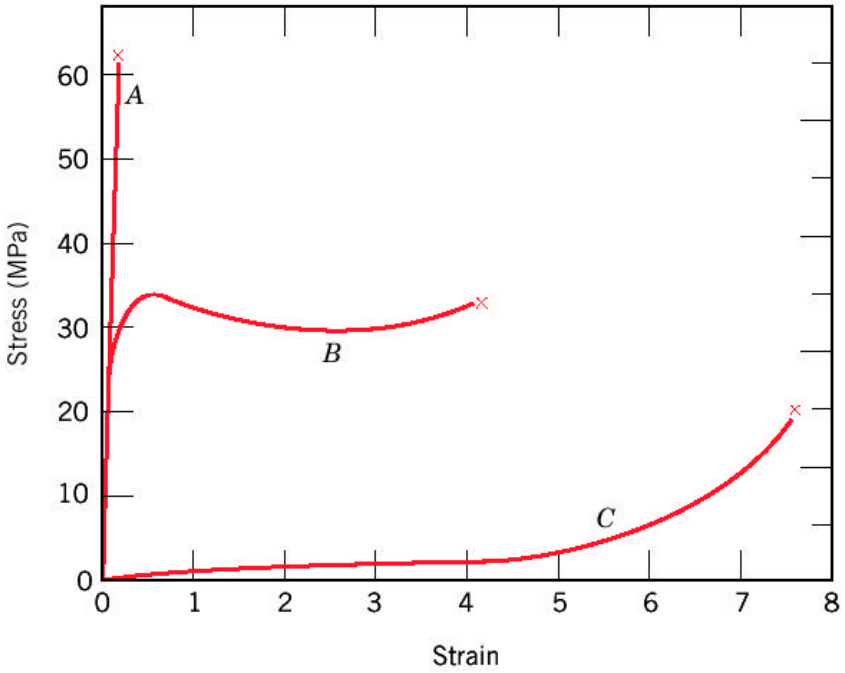
من المعروف ان منحني الاجهاد والمطاوعة يكون بخمسة انواع حسب نوع البوليمر وهي:

الثلاثة الرئيسية منها بالشكل

-1-هش بوليمر A

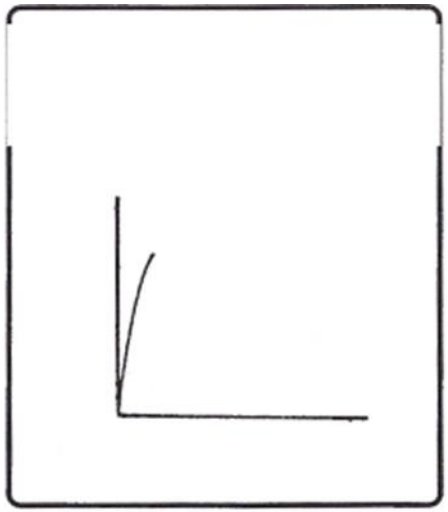
٢: صلدة قوية بلاستيك بوليمر B

٣: صلدة متينةالمطاط ، C



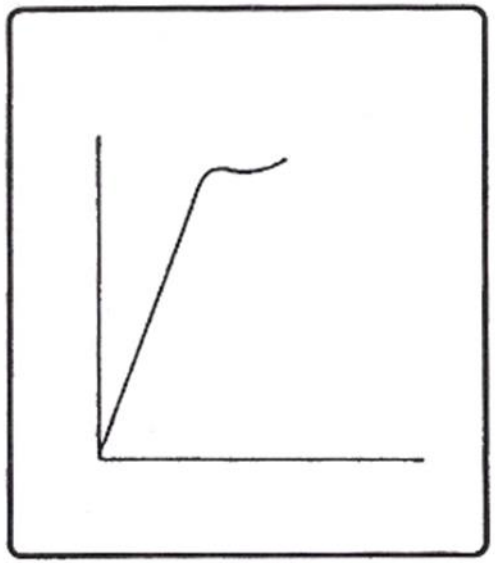
البوليمرات الهشة Brittle

تتميز هذه البوليمرات بدرجة تماسك عالية ولة درجة متوسطة لتحمل قوى الشد



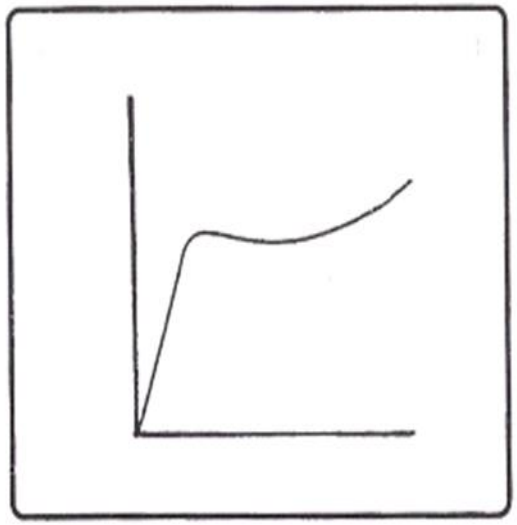
: بوليمر له درجة تماسك عالية وله درجة متوسطة لتحمل الشد.

بوليمرات المرنة القوية Hard and strong : يمتاز بدرجة تماسك عالية جدا ولكنة هش ولا يحمل قوة الشد



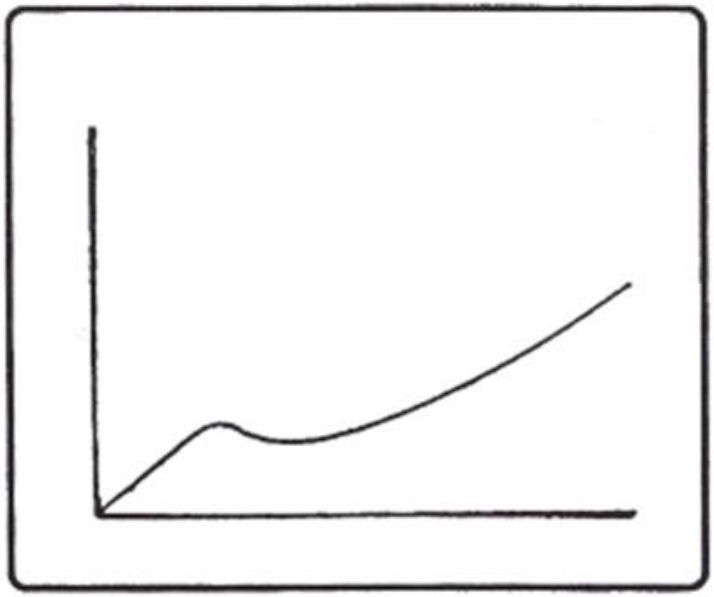
: بوليمر له درجة تماسك عالية جداً ولكنه هش لا يتحمل الشد

البوليمرات صلدة القوية Hard and tough : يمتاز بدرجة تماسك وتحمل عالية مثل البلاستك المرن



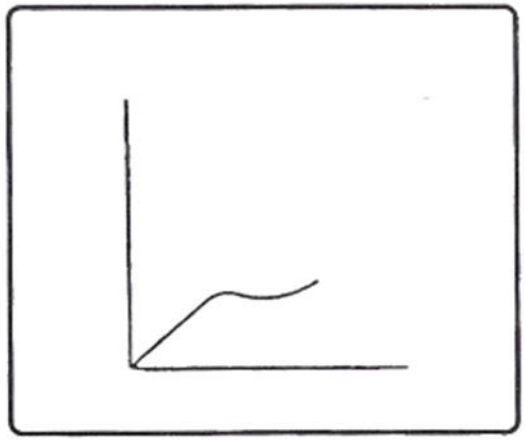
: بوليمر له درجة تماسك عالية ودرجة عالية لتحمل الشد

البوليمرات الصلدة المتينة Soft and tough المطاط : يمتاز بدرجة تماسك منخفظه وقوة تحمل عالية



وليمر له درجة تماسك منخفضة ولكن له درجة عالية لتحمل الشد

الضعيفة اللينة soft : ويمتاز بدرجة تماسك منخفضه و قوة تحمل منخفضة



بوليمر له درجة تماسك منخفضة ودرجة منخفضة لتحمل الشد

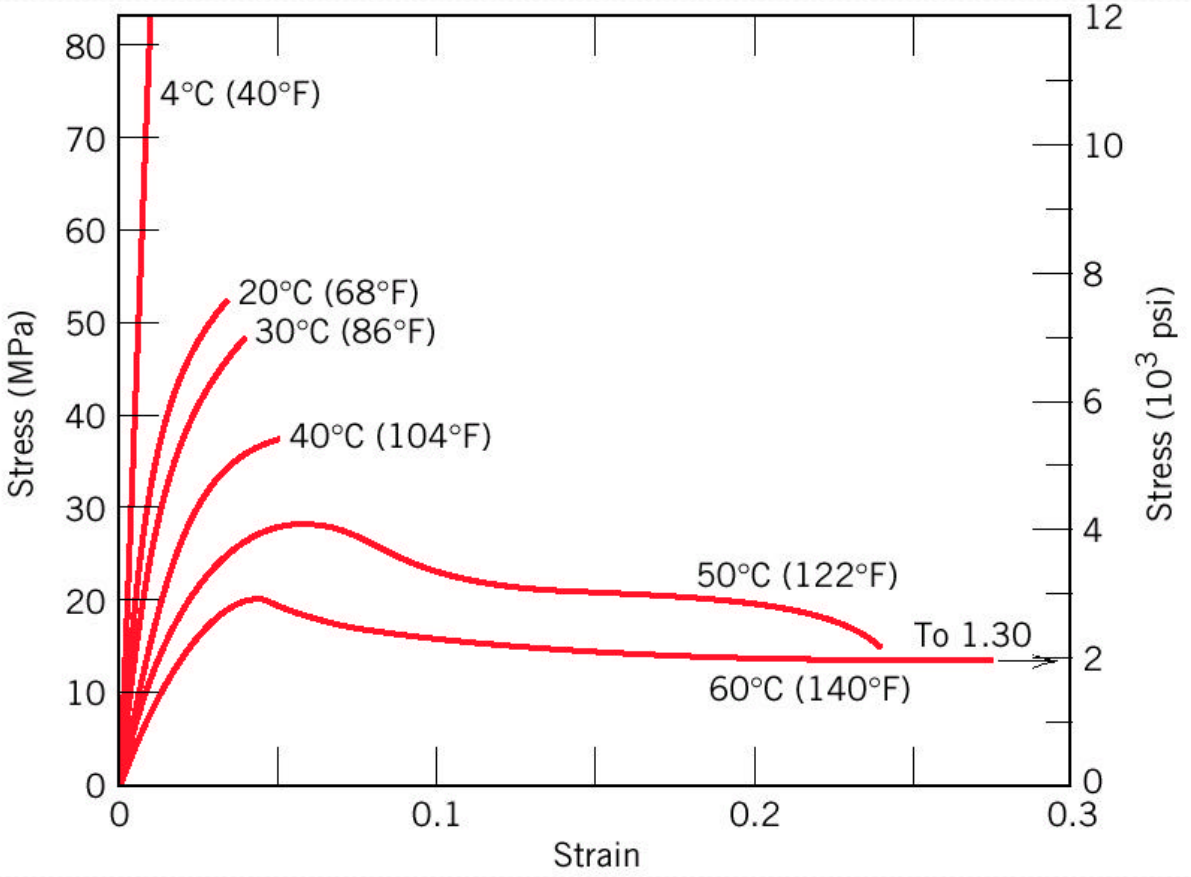
تأثير درجة الحرارة على المواد

تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى:

١- انخفاض في معامل المرونة

٢- تقليل قوة الشد

٣ - زيادة الليونة



قياسات أخري للخواص الميكانيكية

١) اختبار إضعاف البوليمر Fatigue

عند تعريض عينة البوليمر الى قوة ميكانيكية دورية معادة Cyclic فإن العينة تقطع عند قوة أقل بكثير من القوة اللازمة لقطع العينة عند تعريض العينة لقوة الشد بطريقة الشد المستمرة في مرة واحدة.

ويعزى إضعاف العينة بالقوة الدورية إلى امتصاص العينة (والتي لا تكون لها صفات مطاطة كاملة) **لطاقة التشغيل**، ويؤدي ذلك الى رفع درجة حرارة العينة وهذا يؤدي بدوره الى تلف وقطع العينة بسرعة.

٢) اختبار مقاومة الصدمة Impact Strength

وفي هذا الإختبار تعرض العينة الى خبطة مفاجئة من بندول له ثقل معين وتتسبب هذه الخبطة في تمزق العينة. وتحدد قوة الصدمة

- **أولها يسمى بالتمزق الهش** (brittle breaking) ويحدث في المواد التي يحدث لها تلف دائم قبل نقطة التمزق.
- والثاني يسمى بالتمزق الإطراقي (ductile breaking)، **ويحدث في البوليمرات أو في المواد التي تكون لها صفات مطاطية حتى نقطة التمزق**. لذلك فإن التمزق الإطراقي لا يصاحبه تلف دائم للأجزاء المقطوعة.

٣) اختبار مقاومة التمزق Tear Resistance

- **بقطع العينة بسكين حاد ثم شد طرفي القطع بجهاز خاص لإتمام تمزق العينة وقياس القوة اللازمة لذلك.**

٤) اختبار الصلابة Hardness Test

وهذه الخاصية **تعبر عن خليط من الصفات مثل مقاومة الاختراق بالإضافة الى مقاومة الخدش.** وتقاس خاصية الصلابة للبوليمرات بتعريض العينة الى إبرة اختراق تحت ثقل ثابت لمدة معينة.

٥) اختبار مقاومة الاحتكاك Abrasion Resistance

وهذا الإختبار يعرض العينة الى الاحتكاك أكثر من مرة على عجلة مثبت عليها صنفرة أو الى تيار من المواد المصنفرة. ودرجة مقاومة الاحتكاك تقاس بنسبة فقد الوزن نتيجة للتلف الكبير الذي يحدث للعينة نتيجة لعمليات الاحتكاك. وفي حالات أخرى عديدة تقاس درجة مقاومة الاحتكاك بالعلامات التي تظهر على سطح العينة مثل فقد اللمعان أو ظهور أماكن معتمة على العينات الشفافة.

٦) اختبار الشد والاسترخاء Stress Relaxation

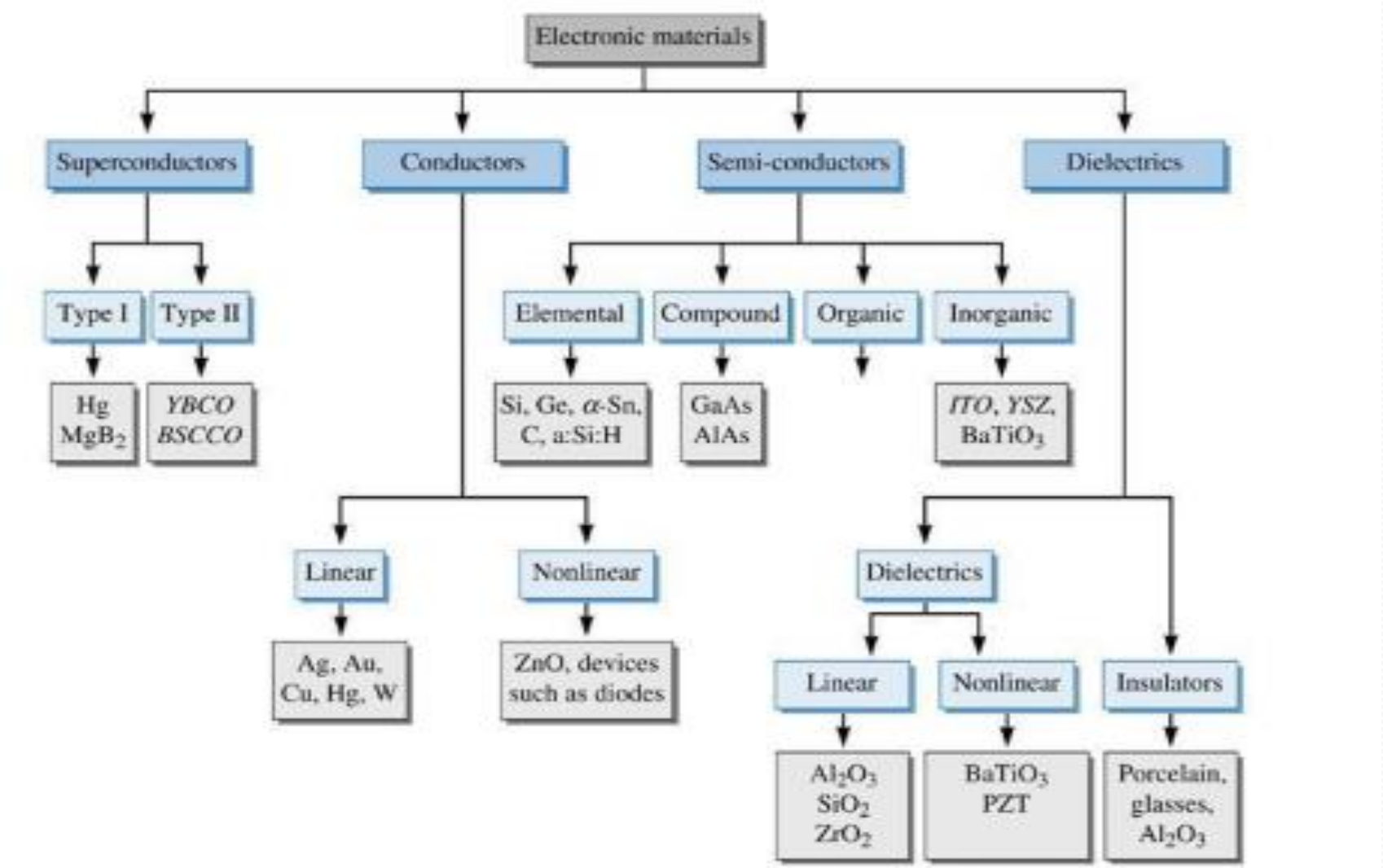
وفي هذا الإختبار تشد عينة البوليمر الى استطالة معينة (Extension) وبعدها توقف عملية الشد ويلاحظ تناقص التوتر المتولد في العينة مع الزمن حتى تصل العينة الى حالة اتزان.

electrical properties

physical properties of enginering materials

electrical properties;thermal properties; magnetic properties; and optical properties.

The electrical behaviors of engineering materials are diverse, their uses in electrical applications



Electrical properties
الخواص الكهربائية

التوصيل الكهربائي نوعين هما
١.التوصيل الالكتروني
٢.التوصبل الايوني

في التوصيل الكهربائي وتشمل اغلب لمواد مثل المعادن فأن حاملات الشحنة الرئيسية هي الكترونات ا ما في المواد الشبة الموصلة والبوليمرات الموصلة فانة حاملات الشحنة الرئيسة هي اما هي الالكترونات أوالفجوات

اما في التوصيل الايوني (البلورات الايونية) فانة حاملات الشحنة هي الايوبcation كتيون او الايونات السالبة هي الأنيونanions

التوصيل الاكهربائيElectrical conduction

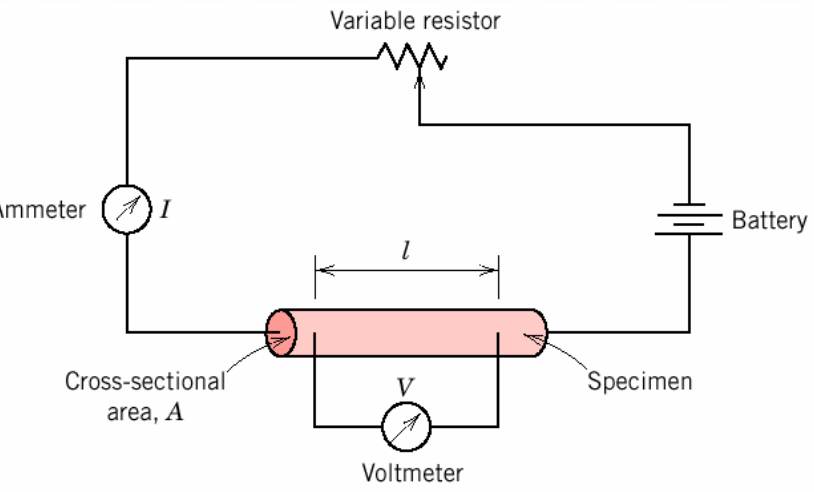
س.كم من الاكترونات موجودة بالمادة يعني كثافة حاملات الشحنة.

قانون اوم $I \sim V$

$$I=RV$$

$$R \sim L/A$$

$$R= \rho L/A$$

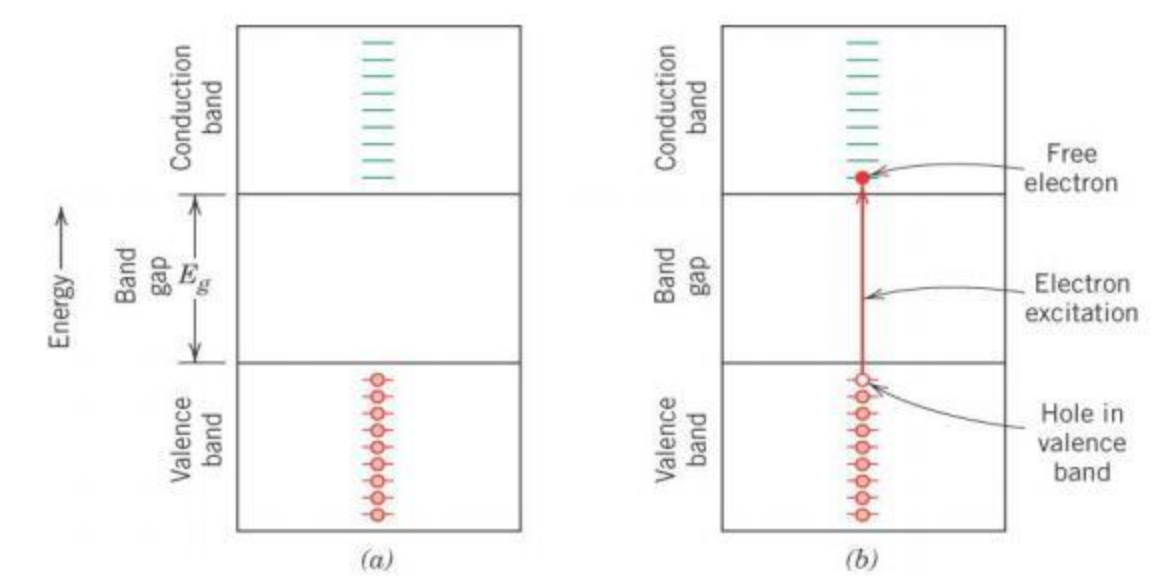


R المقاومة المقاسة للمادة

ρ هي المقاومة النوعية

$$\rho=AR/L \ =VA/IL \qquad (ohm.cm)$$

The mechanism of conductivity



electrical conductivity التوصيلية الكهربائية σ

$\sigma = 1/\rho$

$= L/AR$ **S/cm** , $(\text{Ohm.cm})^{-1}$, $= \quad = \frac{L}{A}\frac{I}{V}$

the current density كثافة التيار J

$J = I/A$

$E = V/L$

$$J = \sigma E$$

كثافة التيار J يمكم ان تكتب

$J = nq\upsilon$

n عدد الالكترونات $carri/cm^3$

q شحنة الالكترون C (1.6×10^{-19})

υ سرعة الالكترونات drift velocity

حركية الإلكترونات mobility $(cm^2/V.s)$ μ

$\mu = \upsilon/E$

$\sigma = \sum_i n_i q \mu_i$

للمعادن

$$\sigma = \sum_i n_i q \mu_i$$

لأشباه الموصلات والبوليمرات الموصلة

$$\sigma = \sum_i n_i q \mu_i$$

$$\sigma = n_e qe \mu_e + n_h qh \mu_h$$

للمواد الايونية

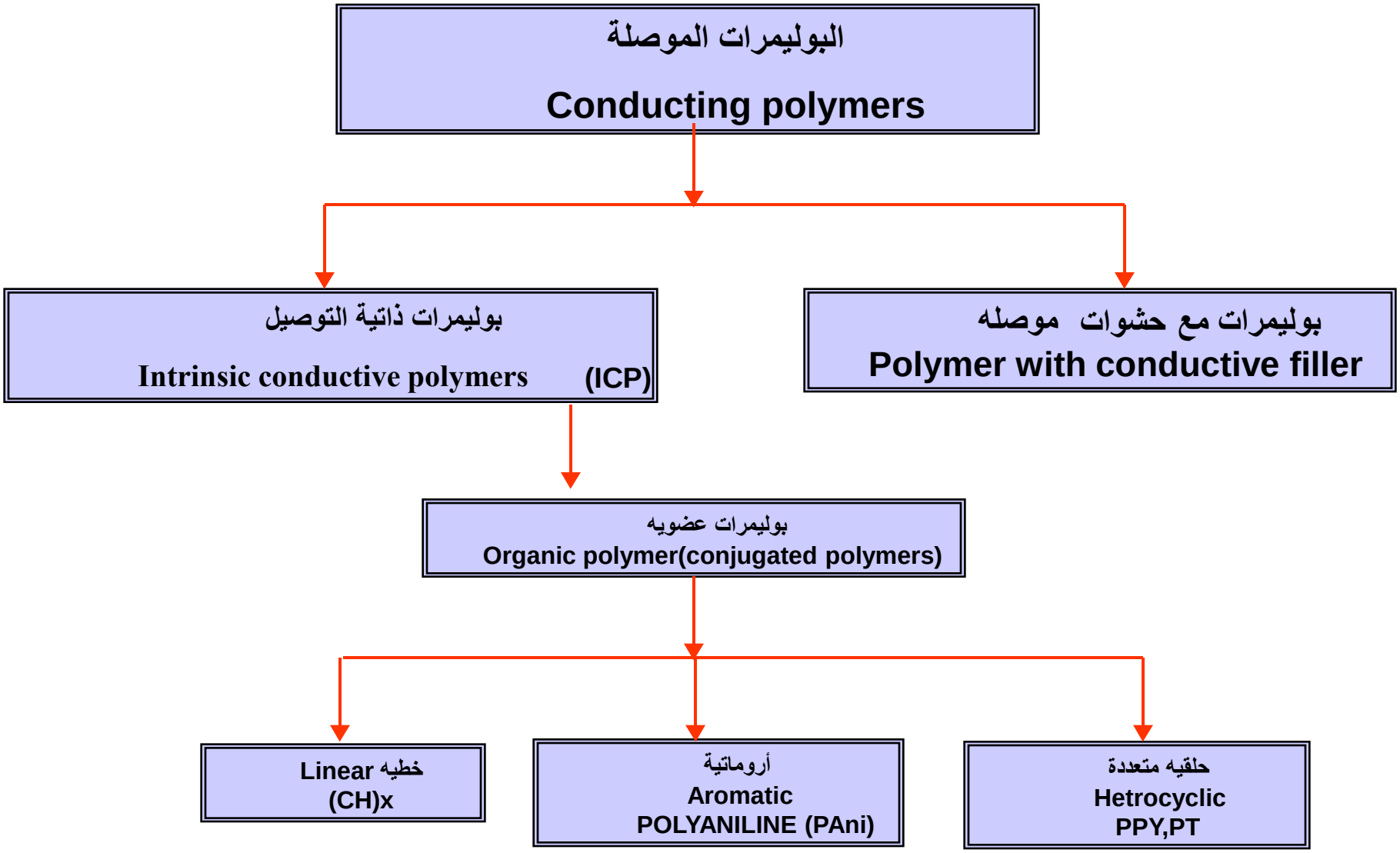
$$= \sigma_{electronic} + \sigma_{ionic}$$

$$\sigma = n_e q_e \mu_e + n_{ion} q_{ion} \mu_{ion}$$

$$\mu_{ion} = \frac{qD_{ion}}{K_B T}$$

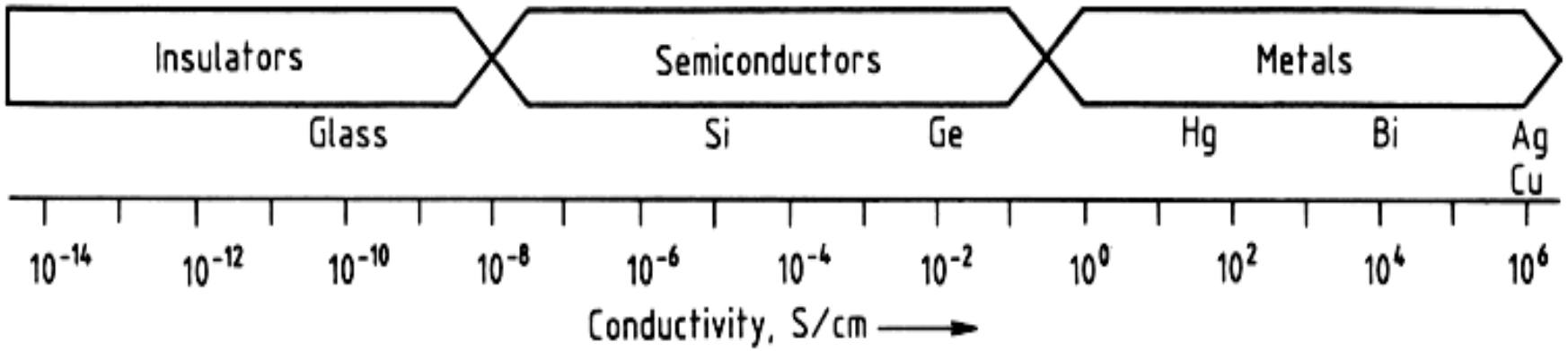
D معامل انتشار الايونات

البوليمرات الموصلة
Conducting polymers


البوليمرات الموصلة
Conducting polymers
بوليمرات ذاتية التوصيل
Intrinsic conductive polymers (ICP)
بوليمرات مع حشوات موصله
Polymer with conductive filler
بوليمرات عضويه
Organic polymer(conjugated polymers)
Linear خطيه
(CH)x
أروماتية
Aromatic
POLYANILINE (PAni)
حلقيه متعددة
Hetrocyclic
PPY,PT

Conducting polymers conductivity

Conductivity between(10^{-10} - 10^{5}) S/cm



البوليمرات الموصلة

تعتبر المواد البوليمرية مواد عازلة Insulator حتى عام ١٩٧٧ التي تم فيه اكتشاف البوليمرات الموصلة Conducting Polymers وذلك بتحويلها إلى بوليمرات موصله بالتشويب Doping .

الشروط التي يجب توفرها لتحويل البوليمر من عازل الى موصل .

١- احتوائها على ذرات الكاربون المرتبطة مع بعضها بآصرة مزدوجة C=C ومتعاقبة Conjugate System .

٢- لها جهد تأين قليل (Low Ionization Potential)

٣١- لفة إلكترونية عالية (High Electron Affinity)

طاقة الانتقال البصرية المنخفضة (Low energy Optical Transitions)

اهمية البوليمرات العضوية او الموصلة

تعد البوليمرات الموصلة الحجر الاساس للعديد من العلوم الحديثة والتي تؤول اليها التطور التكنولوجي المعاصر لاسيما في مجالات الالكترونيات الرقمية Digital electronics مثل

الثنائي البوليمري والثنائي الباعث للضوء (LED)

ترانزستور تاثير المجال (FET)

وخزن الطاقة energy storage مثل بطاريات القابلة للشحن

وشاشات العرض والخلايا الشمسية

التحسس الكيميائي Chemical sensing مثل المتحسسات الطبية والمتحسسات الغاز ومتحسسات الرطوبة

شروط تحويل البوليمر العازل الى موصل

لتحويل البوليمرات العازلة الى موصله يكون بطريقة الاكسدة والاختزال وتعرف بالتشويب لذلك احتوائها على ذرات كاربون المرتبطة مع بعضها بآصرة مزدوجة (C=C) ومتعاقبة

التشويب بالبوليمرات

االتشويب بالبوليمرات تحدث بطريقة الاكسدة والاختزال

عملية الاكسدة تحدث في البوليمرات التي لها جهد تاين قليل ،أي ازالة الكترون من الاصرة المزدوجة وينتج من ذلك شحنة موجبة والتي سرعان ما يحدث تشويه حول الشحنة الموجبة داخل السلسلة البوليمرية هذا يكون ما يسمى البولأرون Polaron ذي شحنة موجبة ويكون غير مستقر اذ سرعان ما يرتبط مع آيون سالب من الوسط الالكتروليتي ويكون بوليمر مشوب نوعP_type كما في المعادلة التالية:-

$P^o - e^- \rightarrow P^+$

$P^+ + A^- \rightarrow (P^+A^-)$

حيث ان P^o هو بوليمر عازل متعادل

P^+ بوليمر فاقد اليكترون

A^-ايون سالب

P^+A^- بوليمر مشوب نوع P-type

- أما عملية الاختزال فتحدث في البوليمرات الني لها الفه الكترونيه عاليه أي اضافة الكترون الى السلسلة البوليمريه والتي ينتج عنها بولارون ذو شحنه سالبه ويكون غير مستقرا حيث سرعان ما يرتبط بأيون موجب كتيون (cation) لتكوين بوليمر مشوب نوع (n) n-type.

$$P^{o}+e^{-} \rightarrow P^{-}$$
$$P^{-}+M^{-} \rightarrow (P^{-}M^{+})$$

M^{+} ايون موجب
$P^{-}M^{+}$ بوليمر مشوب نوع N-type

طرق تشويب البوليمرات

الطريقة الكيميائية: وهي بواسطة تعرض البوليمر العازل الى بخار المواد الكيميائية المراد تشويبها مثل اليود او عن طريق غمر البوليمر العازل بمواد التشويب مثلا حامض الكبريتيك H_2SO_4 HBF_4, $HClO_4$,

الطريقة الكهروكيميائية: يحصل التشويب داخل خلية كهروكيميائية المستخدمة في عملية البرمر الكهروكيميائية (وهي الاقطاب والمونمر والمحلول الالكتروليتي المراد تشويب المادة به) وتختلف عنها بعدم وجود المونمر .

حيث يلصق البوليمر المراد تشويبة باحد الاقطاب والقطب الاخر بلاتين.

عند التشويب بنوع P يربط البقطب الملصق علية البوليمر بالقطب الموجب

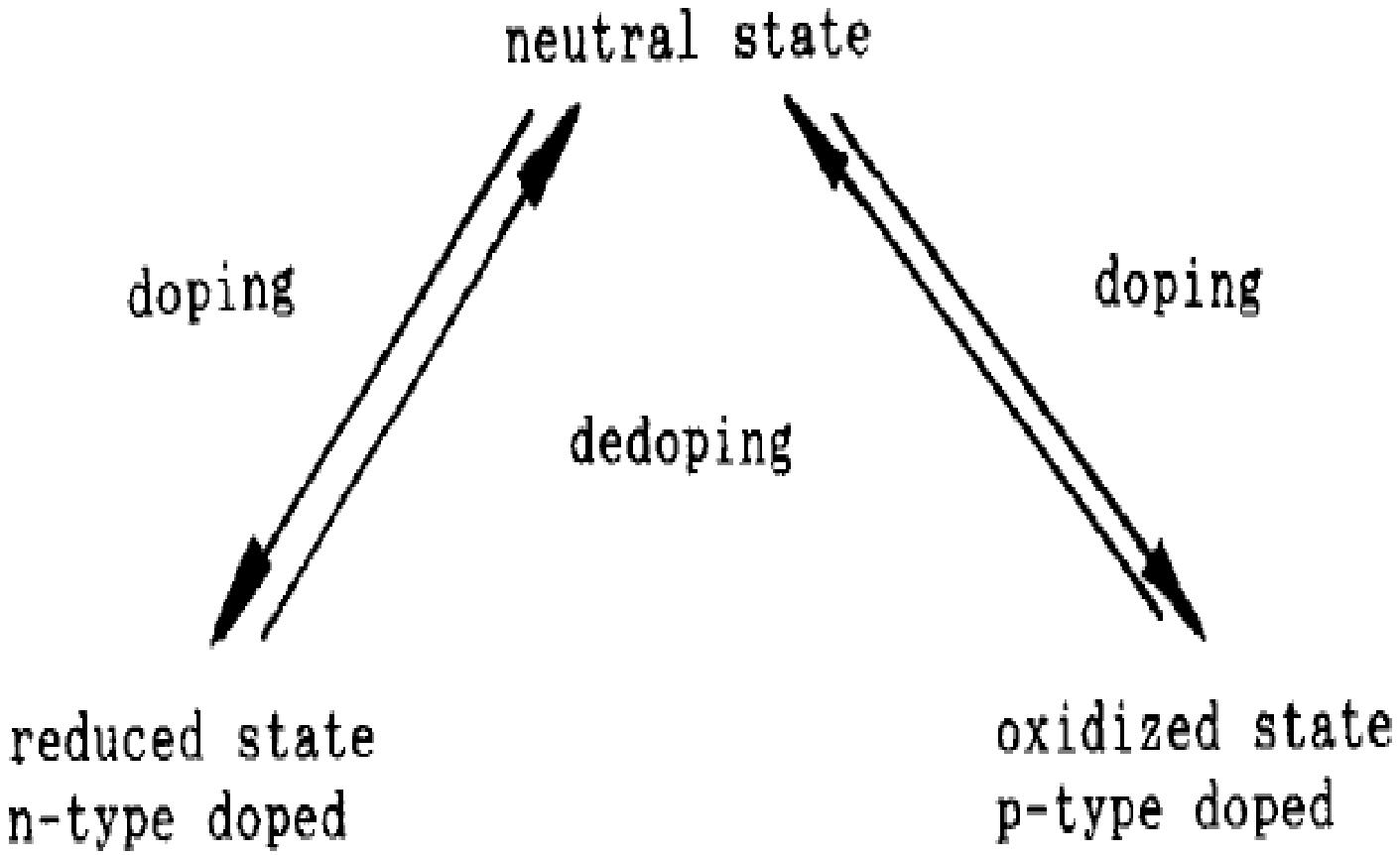
اما عن التشويب نوع N فيتم بنفس الطريقة القطب يربط بالطرف السالب من البطارية

Compensation
التعويضات

تختلف البوليمرات الموصلة (العضوية) عن اشباه الموصلات (الغير عضوية) في تحويل البوليمر الموصل الى العازل بطريقة تسمى Compensation وهي عكس عملية التشوب

وتحصل عند تعرض البوليمر المشوب(p-typeoxidatively)الى الإلكترون المانحين أو العكس البوليمر المشوب (N-type (reductively الى الإلكترونات متقبلة

تشكل هذه القدرة على التنقل بين الحالات المشحونة وغير مشوبة وهذة تعتبرلأساس لتطبيق البوليمر في البطاريات القابلة لإعادة الشحن


neutral state
doping
doping
dedoping
reduced state
n-type doped
oxidized state
p-type doped

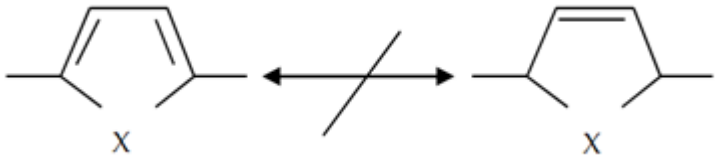
الميكانيكية التوصيل في البوليمرات

ان الميكانيكية التوصيل في البوليمرات تعتمد على الحالة الارضية للبوليمر (Ground State)
فهي نوعين وهما :

١) البولمرات ذات حالة ارضية منحلة (Degenerate Ground State)

مثال على البوليمرات ذات الحالة الارضية منحلة البولي الاستيلين .

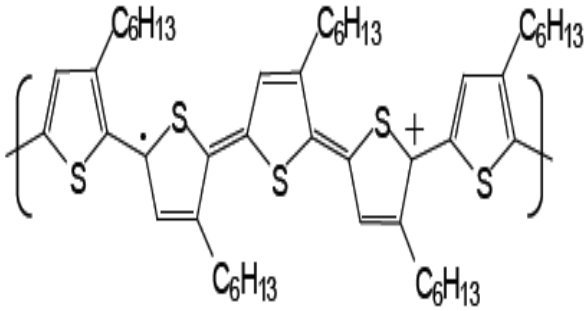
٢) البوليمرات ذات الحالة الارضية الغير منحلة (non Degenerate Ground State) مثل البولي الثايوفين والبولي بايرول والبولي انلين ومعواتهم و اغلب البوليمرات الحلقية .



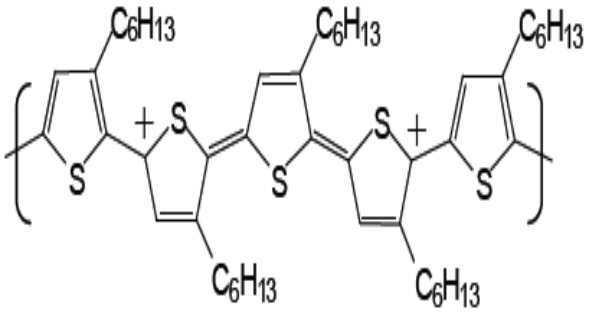
البوليمر الحلقي X=S,O,NH (nondegenerate ground state)

في هذه الحالة فأن الطاقة في الاتجاهين لاتكون متساوية وعملية التوصيل تحصل بواسطة البولارون ويمكن تحقيقه بواسطة عملية الاكسدة (p-type)سحب الكترون من السلسلة البوليميرية التي تؤدي الى تكوين (أيون موجب) فضلاً عن حدوث تشوه داخل السلسلة البوليميرية أن الايون الموجب مع التشوه الحاصل يؤدي الى تكوين البولارون ((Polaron وعند سحب الكترون آخر من البوليمر فأنه يتكون البولارون الثنائيbipolaron

ان البولورنات تحمل شحنة (±e) ويظهر برم(½)اما البولورونات الثنائية فانها عديمة البرم spinless spin = 0 وتحمل شحنة مزدوجة (± 2e) . الشكل يظهر كل من البولورون والبولورن الثنائي بولي الكايل ثايوفين

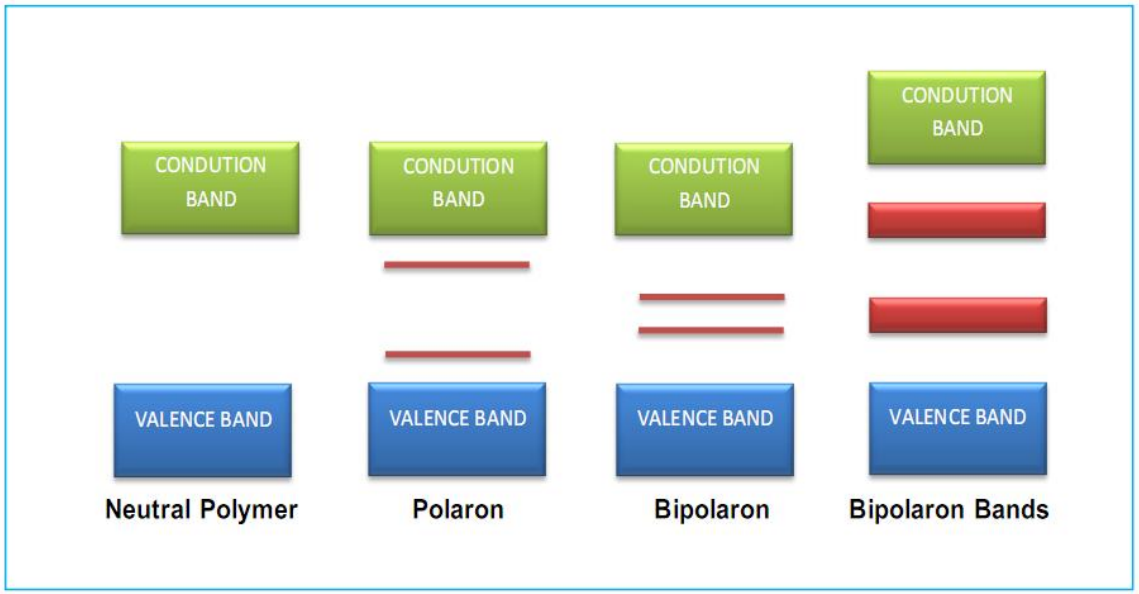


Polaron



Bipolaron

يبين الشكل التالي عندما يكون البوليمر عازلاً فأن البوليمر يتكون من حزمة التوصيل (C.B) وحزمة التكافؤ (V.B) وفجوة الطاقة . اما عند التشويب الواطئ يتكون البولارون داخل فجوة الطاقة (Polaron) . سرعان مايحدث تأين للبولارون و يتكون البولارونات ثنائية (bipolarons) وعند زيادة التشويب فأن البولارونات الثنائية bipolarons تندمج مع بعضها مكونة حزم بولارونية داخل فجوة الطاقة



التوصيلية الكهربائية

ترتبط التوصيليه (σ) بثلاثة عوامل رئيسيه هي:

شحنة الحاملات (q)، والتحركيه الاليكترونيه (μ)، وتركيز حاملات الشحنه الحره (n)، والتي يمكن صياغتها كما في المعادله التاليه

$$\sigma = \sum_i \mu_i n_i q_i$$

حيث ان Σيمثل جميع انواع التوصيل التي يمكن ان تحدث داخل البوليمر، سواء كان توصيل اليكتروني (حاملات الشحنه الرئيسيه الاليكترونات أو الفجوات) او توصيل ايوني (حاملات الشحنه ايونات موجبه cation او ايونات سالبه anion).

في حالة البوليمرات الموصله فان التوصيل هو توصيل اليكتروني أي بواسطة الاليكترونات في حالة البولارون السالب او بواسطة الفجوات في حالة البولارون الموجب، حيث ان q في المعادلة التالية هي شحنة الاليكترون تساوي و$1.6x10^{-19}$وهذه تعتبر قيمه صغيره جدا، والحركية في البوليمرات μ دائما هي قليلة ومعقده وتكون اقل مما هي في اشباه الموصلات، لذا فان العامل المهم الذي تعتمد عليه التوصيلية هو تركيز حاملات الشحنة n والذي يعطى بالمعادلة:

$$n = g(E)e^{-(E-E_f)/K_BT}$$

حيث ان E_f هي دالة فيرمي، K_B ثابت بول تزمان، T درجة الحرارة المطلقة، g(E) هي كثافة الحالات (Density of States)، Ea=(E-Ef) وهي طاقة التنشيط.
لذلك فان التوصيلية الكهربائية في البوليمر الموصل هي:

$$\sigma(E) = q\mu g(E) e^{-E_a / K_B T}$$

$$\sigma(E) = \sigma_0 e^{-E_a / K_B T}$$

حيث ان $\sigma_0 = q\mu g(E)$ و هو ثابت خاص بالمادة، لذلك فأن التشويب هو الذي يزيد من تركيز حاملات ألشحنه أي ينتج حالات موضعيه (Localized States) داخل فجوة الطاقة وأن الاختلاف في البوليمر الموصل هو أن مستويات الطاقه المتولدة في فجوة الطاقة للبوليمر الموصل ناتجة عن توليد البولارون (Polaron) والبولارون الثنائي (Bipolaron) عند التراكيز ألواطئه، أما في التراكيز العاليه فأن البولارونات ألثنائيه تندمج مع بعضها البعض مكونه حزم بولارونيه داخل فجوة الطاقة وهذه الحزم الثانوية الجديدة هي ألمسؤوله عن التوصيل الكهربائي في البوليمرات.