

الفصل الأول

المواد اللدائنية (المتبلمرة)

POLYMERIC MATERIALS

1-1 المقدمة

لقد استخدمت اللدائن الموجودة طبيعياً والمستخرجة من النباتات والحيوانات لقرون عديدة، وقد تضمنت هذه المواد الخشب، المطاط، القطن، الصوف، الجلد، والحريز. ان الأنواع الأخرى لللدائن الطبيعية كالبروتين والإنزيمات والنشا والسليولوز، كانت مهمة في العمليات الحيوية والفسلجية للنباتات والحيوانات. لقد أدت تقنيات البحث العلمي الحديثة إلى إيجاد البنية الجزيئية لهذه المجاميع من المواد وتطوير العديد من اللدائن، حيث تم تصنيعها من جزيئات عضوية صغيرة. ان العديد من اللدائن المفيدة كالمطاط والألياف هي لدائن مُصنعة (لدائن اصطناعية).

إن تاريخ اكتشاف اللدائن (المواد المتبلمرة) كان قد بدأ في عام 1833 م عندما تم اكتشاف المطاط الصلب من قبل تشارلز كوديبير، تبعته التطورات التي أجريت على السليلويد (Celluloid) (مادة لدائنية مصنوعة بصورة أساسية من السيلليوز) من قبل العالم جون ويزلي في عام 1886 م. في عام 1909 م قام علماء كيميائيين من بلجيكا و أمريكا، بمزج الفينول و الفورمالدهايد و حصلوا على مادة صناعية سميت بالبكلايت (Bakelite).

ان اللدائن أو البلاستيك هو الاسم الشائع للبوليمرات: وهي مواد اصطناعية كبيرة الوزن الجزيئي و تصنع من سلاسل طويلة تتألف من الكربون و عناصر أخرى. كل وحدة في السلسلة يطلق عليها بالمونومير، وهي مواد كيميائية يتم إنتاجها من النفط الخام والغازات التي أساسها الكربون. فاللدائن غالباً ما تُسمى بالراتنج (Resin) عندما تكون كمادة أولية قبل التشكيل، و هي المادة الشائعة في عمليات التصنيع الحديثة. ان المصطلح لدائن يشير عادةً إلى المواد العضوية الإصطناعية المصنوعة من مواد كيميائية والتي تُسمى بالمونوميرات. المونومير (كالأثيلين) يتفاعل مع جزيء مونومير آخر مكوناً سلسلة طويلة من مجاميع متكررة مكونة للبوليمر (كالبولي أثيلين). يستعمل المصطلح بوليمر في بعض الأحيان (تعني كلمة بولي في اللغة اليونانية عديد، ومير تعني الأجزاء) للإشارة إلى المادة التي تتألف من العديد أو الكثير من آلاف الجزيئات التي ترتبط ببعضها البعض مكونتاً جزيئاً معقداً وكبيراً. ان مثل هذه السلاسل الطويلة للجزيئات تتألف من ذرات عناصر الأوكسجين، الهيدروجين، النيتروجين، الكربون، السيلكون، الفلور، و الكبريت.

يبدأ تكوين اللدائن من الغاز (المونومير)، ثم يتحول إلى الحالة السائلة، ثم يتم تشكيلها بواسطة الحرارة أو بالحرارة و الضغط حتى تصبح في الحالة الصلبة في شكلها النهائي. ان إضافة مواد أخرى لتقوية اللدائن سينتج عنها صنف جديد من المواد تسمى بالمواد المركبة. هنالك أنواع كثيرة من اللدائن حيث إنها تعتمد على نوع المونومير المختار، طول سلاسل البوليمر، و نوع المركب المعد للإضافة و قد تم تطوير كل نوع من اجل أغراضاً خاصة.

يتم إضافة مواد أخرى لللدائن أثناء عملية التصنيع، كالصبغات لإكسابه اللون، المذيبات، المزيّنات، الملدنات، والحشوات، والغرض منها هو لتقليل كلفة التصنيع

ولتقليل الانكماش ولتحسين المقاومة الحرارية وإكسابه المقاومة ضد الصدمات، أو لتعزيز الخواص الأخرى المرغوبة للمنتج.

2-1 المواد اللدائنية (Polymeric Materials)

ان اللدائن مادة صناعية (Synthetic) كبيرة الوزن الجزيئي و تتألف غالبيتها من وحدات كيميائية عضوية متكررة، فهناك أنواعاً كثيرةً من عائلات اللدائن، وتتوفر بأصناف عديدة لكي تناسب مختلف متطلبات الإنتاج. لا توجد مادة لدائنية واحدة في الطبيعة تستطيع أن تغطي بالكامل كل المتطلبات، لذلك فان المفاضلة بينهم في الغالب ستكون ضروريةً. فلكل عائلة هناك خواص معينة وتطبيقات و تقنيات تصنيع مختلفة، وتختلف الخواص حتى في نفس العائلة الواحدة. فعلى سبيل المثال، هنالك أكثر من 400 نوع مختلف من البولي أنيلين، كل نوع يختلف قليلاً عن الأنواع الأخرى. ان هذا الاختلاف بين أعضاء العائلة الواحدة لللدائن يشابه الاختلاف الموجود بين أنواع الصلب الكربوني المختلفة.

من الممكن صناعة المنتجات من الراتنج اللدائنية بسرعة و بأبعاد ذات سماحات متقاربة و نهاية سطحية (تشطيب) ممتازة. وغالباً ما يستعاض عن المعادن باللدائن، خاصةً عندما تكون العوامل التالية مهمة مثل خفة الوزن، الرطوبة أو مقاومة التآكل الكيميائي أو مقاومة العزل الكهربائي. فهذه المواد يمكن أن تصنع أما شفافة أو ملونة، وتميل إلى امتصاص الاهتزازات والصوت و عملية تصنيعها غالباً ما تكون أسهل من المعادن. هنالك اليوم أنواعاً مختلفة من اللدائن في الإنتاج الاقتصادي وتبدي مجالات واسعة في الخواص الفيزيائية.

إن استخدام اللدائن محدود بسبب قلة صلابتها (Strength) وقلة مقاومتها للحرارة، وقلة استقرارية أبعادها وغالباً كلفة موادها عالية. فبالمقارنة مع المعادن فهي أكثر ليونة (Softer) وأقل مطولية وأكثر قابلية على التشوه تحت تأثير

الأحمال وتتحلل في درجات حرارية منخفضة. هنالك أنواع عديدة من اللدائن التي تكون قابلة للاشتعال و تتضرر بضوء الشمس. ولحسن الحظ إن هنالك توافقاً جيداً بين العديد من خواصها و لا تنفرد عادةً اللدائن بخاصية جيدة واحدة فقط. في معظم الحالات سنستخدم مصطلح بوليمر عوضاً عن المصطلح لدائن (بلاستيك) وكلاهما غير دقيق. لان اللدائن هي مواد ليست لدنة في درجة حرارة الغرفة، أما البوليمرات فيمكن أن يتألف البوليمر من مواد مختلفة تصنع بطريقة البلمرة (Polymerization) مع تكرار الجزيئات المختلفة (وهذا يتناقض مع معنى كلمة بوليمر).

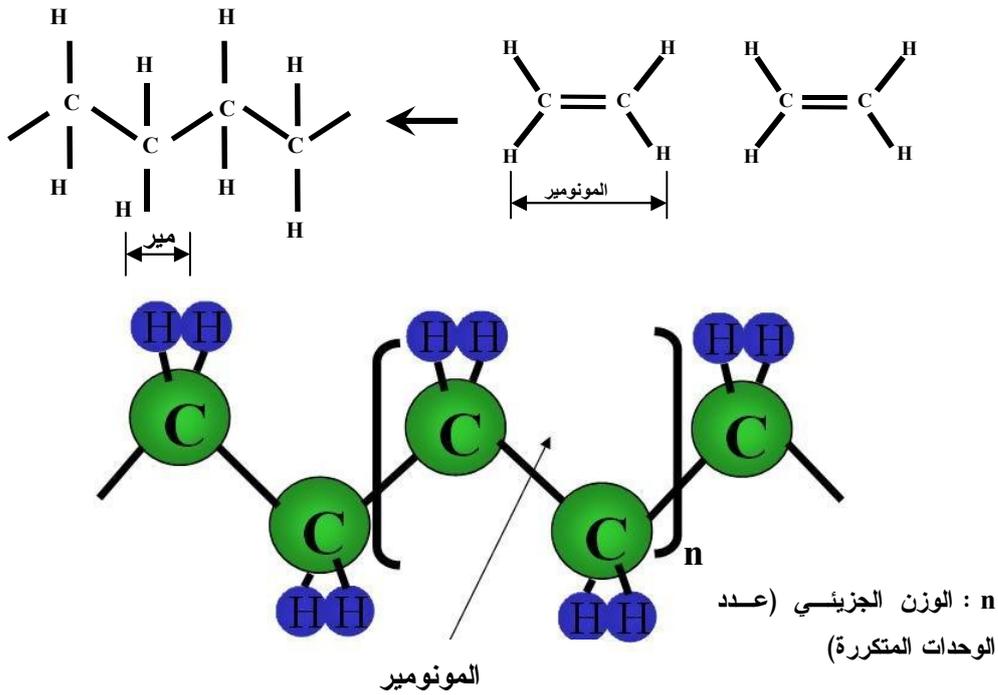
إن تعريف (ASTM) في الفقرة (D883) لللدائن بأنها مواد تتألف مكوناتها الأساسية من مواد عضوية لها وزن جزيئي كبير، تكون صلبة في حالتها النهائية و تكون ذات انسيابية بحيث يمكن تشكيلها في بعض مراحل التصنيع أو أثناء عمليات التشكيل وذلك للحصول على الشكل المطلوب.

3-1 المواد الخام (Raw Materials)

ان الجزيء الأساسي لللدائن هو الكربون وترتبط به ذرات العناصر الأخرى كالهيدروجين، الأوكسجين، النيتروجين، الكلور لتشكل الجزيئات. أما المواد الخام التي تستخدم لإنتاج اللدائن فهي البترول و الغازات المكونة. ان المواد الخام للمركبات اللدائنية تتمثل بمختلف المنتجات الزراعية و المعادن و العديد من المواد العضوية، متضمنةً مواداً كالبترول، الفحم، الغاز، الحجر الجيري، السيليكا، و الكبريت. وخلال عملية التصنيع، تضاف مواد أخرى لإجراء بعض التعديلات اللازمة عليه.

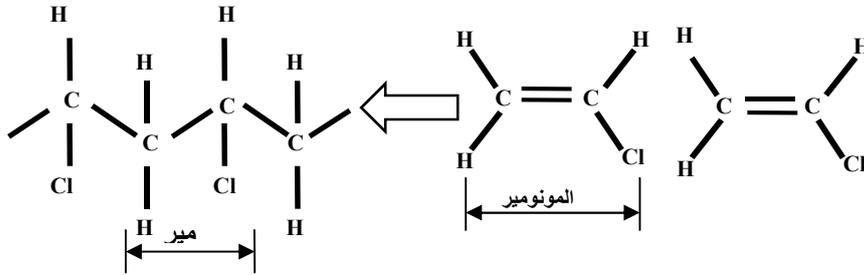
4-1 جزيئات البوليمر (Polymer Molecules)

إن تكوين جزيء البوليمر هو عبارة عن تكرار لوحدّة الأصل المسماة بالمير (Mer) لذلك فإن مصطلح بوليمر يعني متعدد الأصل. يتم الحصول على المير من جزيئات منفردة تدعى مونومير (Monomer)، و يحدث الترابط فيما بين هذه الجزيئات بعد حدوث انتقال اليكتروني فيها مكونةً جزيئة البوليمر الكبيرة. إن أبسط نوع لجزيئة البوليمر تتمثل بالبولي أثيلين $(C_2H_4)_n$ ، حيث أن وحدته الأصل (المير) هي الأثيلين، وهو مركب هيدروكربوني له شكل التركيب المبين في الشكل (1-1).



شكل (1-1) بلمرة الأثيلين، كل خطوة تتمثل في كسر الرابطة الثنائية وتكوين رابطتين أحاديتان.

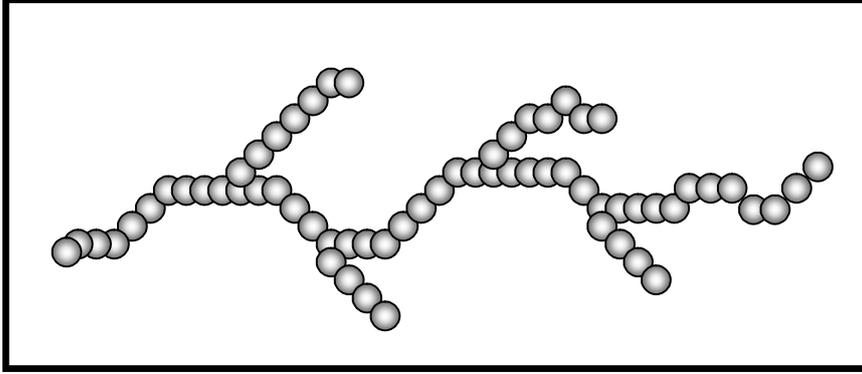
حيث يحدث تغييراً كيميائياً في الترابط الإلكتروني فيسمح بتكوين المير دون حدوث تغييراً في التركيب الذري للمونومير، ثم تترايط الميرات فيما بينها مكونة جزيئة البولمي أثيلين. لذلك فان جزيء البوليمر سيتألف من سلسلة من ذرات الكربون، كل واحدة من هذه الذرات ستكون مترابطة مع ذرتي هيدروجين. أن تكون التراكيب العديدة لجزيئات البوليمرات الأخرى ستكون مشابه تماماً لتركيب البولمي أثيلين، فمثلاً عند استبدال مونومير الأثيلين بمونومير كلوريد الفينيل (C_2H_3Cl)، سيكون الناتج هو بولي فينيل كلورايد والمعروف بالـ(بي في سي) (PVC). وسيكون هنالك اختلافاً واحداً من ناحية واحدة فقط في تركيب الاخير عن تركيب البولمي أثيلين، هو أنه كل ذرة كلور ستزيح ذرة هيدروجين أخرى وفي جانب واحد من السلسلة الرئيسية وكما موضح في الشكل (1-2).



شكل (1-2) بلمرة كلوريد الفينيل كما هي الحالة في البولمي أثيلين، ضرورة وجود آصرة مزدوجة.

أن السلسلة في كثير من المواد المتبلّمة هي في الحقيقة تكون أكثر تعقيداً، فمثلاً في البوليمر الطبيعي (السليوز) تكون عبارة عن اتحاد معقد لمجموعة ذرات الهيدروجين و الأوكسجين والكربون وبتهيز السلسلة الرئيسية لجريء البوليمر بالتشعبات (Branches)، سيكون باستطاعة كيمائي البلمرة تغيير الظروف التي

سيحدث فيها التبلر، وبإمكانه أرغام هذه التشعبات على تكوين مسافات ذات نسق جيد و التحكم في أطوالها كما مبين في الشكل (3-1).



شكل (3-1) سلسلة بوليمر متفرع كل كرة ● تمثل وحدة جزيئة البوليمر.

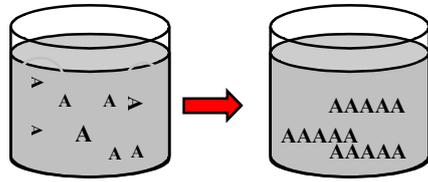
لذا سيكون باستطاعة كيميائي البلّرة إنتاج جزيئتي بوليمر متطابقتان في التركيب الكيميائي و مختلفتان في الخواص لأن الشكل البنائي لتلك الجزيئتين يمكن ان يتغير.

5-1 كيف تُصنَعُ جزيئات البوليمر (Polymerization Reaction)

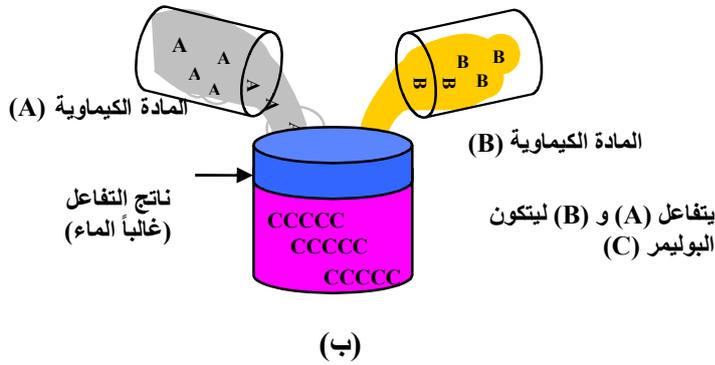
تتألف البوليمرات من سلاسل طويلة من جزيئات متكررة، و هنالك طريقتين رئيسيتين يمكن ان تحصل فيها هذه الجزيئات الفردية على الارتباط ببعضها البعض، فمن الممكن ان تكون الجزيئات متصلة فيزيائياً كصفيرة الخرز في خيط المسبحة، أو ان يكون اتصال الجزيئات نتيجةً لحدوث تفاعل كيميائي. الأول يسمى بالبلّمة بالإضافة (Addition Polymerization) والثاني يسمى بالبلّمة بالتكثيف (Condensation Polymerization). بالبلّمة بالإضافة فان المادة الابتدائية

سكون مونومير على شكل محلول، أو مستحلب (Emulsion)، أو بخار أو حتى شحنة غير معبأة (Bulk) و سيكون البوليمر الناتج من عملية البلورة له نفس الوحدات (Units) المتكررة كالمونومير الابتدائي.

في عملية البلورة بالتكثيف، سكون الجزيئات المتكررة في سلسلة البوليمر الناتج مختلفة عن المادة الابتدائية المستخدمة. ويستخدم الماء غالباً في عمليات التفاعل الكيماوي، لذلك يستخدم مصطلح التكثيف. و الشكل (1-4) يوضح هاتين الطريقتين للبلورة. من الواضح أن هذين التفاعلين ليسا بهذه البساطة كما موضحاً بالشكل (1-2). فعادةً ما نحتاج إلى مُحفِّز (Catalyst) في شكل ما لكي نبدأ تفاعلي البلورة بالإضافة أو بالتكثيف.



بوليمر يتكون من تكرر الوحدات (A) المونومير (A)
(أ)



شكل (1-4) تفاعل البلورة؛ (أ) بالإضافة؛ (ب) بالتكثيف.

تتكون المواد المتبلّمة عندما يتم الترابط بين الجزيئات الصغيرة تساهمياً عند نهايتيهما مكونة سلسلة طويلة من الجزيئات. ولإجبار المونومير على هذا النوع من الترابط، يقوم كيمائي البلمرة بإزالة إلكترونات واحداً من كل الذرات التي تقع في النهاية لينتج المير. وهناك طريقتين شائعتين يستطيع بواسطتهما الكيمائي أن يجبر المونومير على فقدان هذا الإلكترون وهما البلمرة بالإضافة و البلمرة بالتكثيف واللذان سننترق إليهما فيما بعد.

أثناء عملية التبلر، من الضروري ان يتم التحكم الدقيق في الوقت و درجة الحرارة و الضغط و نوع العامل المُحفّز، حيث تتحكم هذه العوامل بنوع جزيئة البوليمر المنتج و طولها وإذا رغبتنا بحجم تشعباتها أيضاً. من الناحية العملية أن كل عملية بلمرة ستحتاج لعامل مساعد، فقد استخدم العالم ليو باكيلاند (Leo Backeland) الحامض كعامل مساعد في إنتاج بوليمر فورميدهيد الفينول. وفي كثير من الطرق التجارية لإنتاج البوليمرات، تعمل الجزيئات المعقدة كعامل مساعد.

6-1 أوضاع الترابط على المير (الوظيفية) (Functionality)

لإتمام عملية البلمرة، يجب أن يكون هنالك أعداد كافية من الروابط في المونومير والتي يمكن كسرها لغرض الترابط مع الميرات الأخرى والتي قد يكون لها نفس التركيب الكيمائي أو قد تختلف عنه، ويطلق على هذا العدد من الروابط التي يمتلكها المونومير بالوظيفية (Functionality). فيجب أن يكون المونومير ثنائي الوظيفية على الأقل لحدوث البلمرة، أي يجب أن يكون قادراً على التفاعل مع جزيئي مونومير متجاورين على الأقل لكي يتم تكرار بناء الجزيئة مكونة جزيئات ذات حجم كبير. لذا فان الأثيلين المستخدم بصورة واسعة في إنتاج البولي أثيلين و البولي فينيل كلورايد، هو مونومير ثنائي الوظيفية لأن الرابطة الثنائية للكربون

بإمكانها الانفصال $(C = C) \leftarrow (-C - C-)$ والتفاعل مع المونوميرات المتجاورة. أن شرط توفر الثنائية في الوظيفية هو ليس مقتصرًا على الرابطة الثنائية للكربون فقط، بل بالإمكان لروابط مثل $(N-H)$ في الأمين، و $(O-H)$ في الكحول، و $(C-OH)$ في الحامض، التفاعل أيضاً والدخول في تفاعلات البلمرة. وفي حاله كون جزيئات المونومير ثلاثية الوظيفية (Trifunctional) أو أكثر فإن ذلك سيؤدي من خلال عملية البلمرة إلى تشكيل شبكة مترابطة أو مادة تتصلب بالتسخين تسمى بالثرموستتك (البوليمرات المتصلبة بالحرارة) (Thermosetting).

تمثل درجة البلمرة (Degree of Polymerization) (DP) عدد الميرات الموجودة في جزيء البوليمر، أو معدل طول الميرات، وتقاس بواسطة قسمة الوزن الجزيئي للبوليمر على الوزن الجزيئي للمير. وتعتبر درجة البلمرة احد العوامل المهمة لأنه كلما كان حجم هذه الجزيئات كبيراً كلما نتج عنها روابط ذات صلابة أعلى و سترتفع درجتي الانصهار أو اللينة. من الجدير بالذكر ان هنالك دائماً اختلافاً في درجة البلمرة (DP) عند قياسها لأي بوليمر ويعود السبب في ذلك الى اختلاف أطوال السلاسل في البوليمر، حيث ان هذه السلاسل لا تنمو بنفس الوقت . أن زمن النمو لكل سلسلة يكون متغيراً كذلك، ويمكن ان يقاس هذا الاختلاف ويعبر عنه إحصائياً.

عموماً، يمكن تعريف البلمرة بأنها عملية كيميائية ينتج على أثرها مركب جديد وزنه الجزيئي يعادل أضعاف الوزن الذري للمادة الأصلية.

7-1 البلمرة (Polymerization)

تتألف البوليمرات من سلاسل طويلة من جزيئات تكرر نفسها، و هنالك طريقتان أساسيتان تحصل من خلالها الجزيئات الفردية على الارتباط ببعضها البعض،

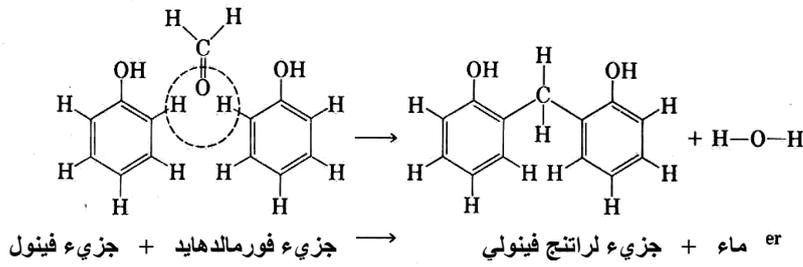
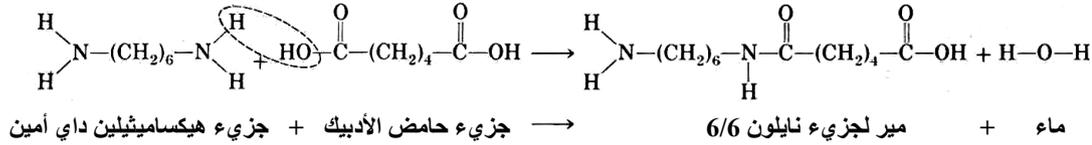
الطريقة الأولى تسمى البلمرة بالإضافة (Addition Polymerization) ،حيث هنا اثنين أو أكثر من المونوميرات المتشابهة ستتفاعل مباشرة لتكون سلسلة طويلة من الجزيئات، أما الطريقة الثانية فتسمى البلمرة بالتكثيف (Condensation Polymerization) ، حيث هنا يتم الترابط بين اثنين أو أكثر من المونوميرات الغير المتشابهة لتكون سلسلة طويلة من الجزيئات بالإضافة إلى ظهور ناتج عرضي هو الماء.

1-7-1 البلمرة بالتكثيف (Polymerization by Condensation)

خلال عملية تفاعل البلمرة بالتكثيف يفقد كل مونومير ذرة واحدة أو مجموعة ذرات في كل نهاية مكونة للمير. فتكون لذرات النهاية المتكونة حديثاً لكل مير الكترولونات متوفرة للترابط مع البعض الأخر مكونة جزيئات كالماء (كنتاج عرضي) وبالتالي استخدمت هذه التسمية لتفاعلات البلمرة بالتكثيف. في هذه الطريقة يتم ارتباط جزيئين مختلفين أو أكثر ليكونا جزيء جديد وهذا الأخير سيبدأ بالنمو. هذا النوع من التفاعل يمكن أن ينتج عنه إما جزيء على شكل سلسلة، كالنايلون 6/6 ، أو بنية شبكية، كالفينول-الفورمالدهايد (الشكل 1-5).

يكون تكوين البوليمرات الخطية بالتكثيف بصورة عامة، ذي درجة بلمرة أقل مما هو عليه في البنية الشبكية. وفي الحقيقة غالباً ما تتكون البنية الشبكية من جزيء ضخم جداً لذلك تفقد درجة البلمرة كل معنى لها. فالسلاسل تكون بصورة عامة أقوى من الشبكات لان عناصر العمود الفقري للسلسلة يربط بين ذرات الكربون وكذلك الترابط بين السلاسل يكون أعظم بسبب الروابط الهيدروجينية. من المواد الشائعة والمصنعة بواسطة البلمرة بالتكثيف هي النايلون و البكليت. أن للتبلر بالتكثيف نزعة للتوقف قبل حصول جزيئات البوليمر على الوقت الكافي للنمو إلى الطول المطلوب. وفي أثناء النمو نقل حركة الجزيئات مع احتمال التداخل فيما

بينها مشكلةً العديد من المتبلرات القصيرة. ولكن في حالة النايلون، قد يصل طول الجزيئات إلى الطول المطلوب قبل أن تتداخل مع بعضها البعض، و لهذا فان الخواص الجيدة لهذا البوليمر قد تم المحافظة عليها. الشكل (5-1) يبين كيفية تكوين بوليمر النايلون.



شكل(5-1) طريقة تكوين بوليمري النايلون والفينول. في النوع الأخير (الفينول)، البلمرة الكثيرة سينتج عنها البنية الشبكية. (ملاحظة: ان تفاعل الفينول - فورمالدهايد يكون أكثر تعقيداً مما مبين أعلاه، فهو يشمل خطوات وسطية عديدة).

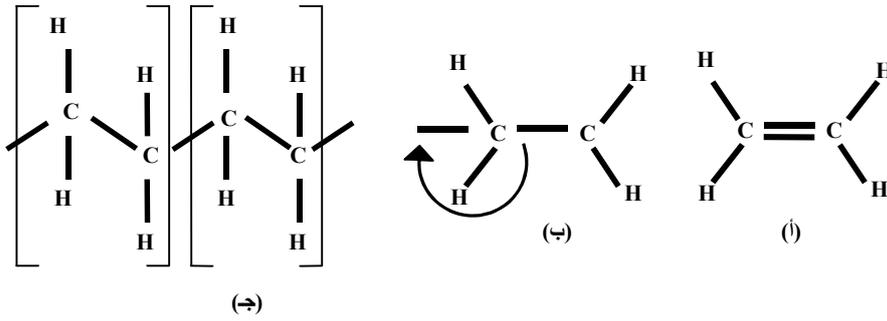
في العديد من الحالات للمواد المتبلرة، يجب أن يتألف طول هذه السلاسل من آلاف المونوميرات للحصول على الخواص المنشودة.

2-7-1 البلمرة بالإضافة (Polymerization By Addition)

تختلف البلمرة بالإضافة عن البلمرة بالتكثيف، حيث في الأولى لا يتم فقدان أي ذرة، فالميرات تتكون بواسطة إعادة تركيب الروابط ضمن كل مونومير للذرات

الموجودة في نهاية المدارات بحيث تكون جاهزة للترابط مع الميرات الأخرى مكونةً سلسلةً طويلةً بإضافة الميرات لبعضها البعض و بالتالي تعرف هذه الطريقة بالبلّمة بالإضافة.

تقتصر البلّمة بالإضافة على التفاعلات بين المونوميرات التي يكون فيها على الأقل زوج واحد من الذرات المشتركة بأكثر من زوج من الالكترونات مع ذرات أخرى، أي بمعنى آخر، أن هنالك رابطة مزدوجة بين بعض الذرات. أن هذا النوع من الجزيئات يتكون بشكل أساسي في المركبات الغير المشبعة كالأثيلين و كلوريد الفينيل و الستيرين.



شكل (1-6) البلّمة بالإضافة (بولي أثيلين): (أ) المونومير، (ب) المير، (ج) جزيء البوليمر.

ان اتجاه الترابط بين ذرات الكربون يكون متناوباً لأن السحب الالكترونية حول الذرات المترابطة كلياً ستتأفر مع بعضها البعض نتيجةً لتشابه شحناتها. تتكسر الروابط المزدوجة في عملية البلّمة بالإضافة، ولكن ترتيب ذرات الجزيء يبقى على حاله فيسبب ذلك انحرافاً في الروابط الالكترونية والذي بدوره سيؤدي الى أن تكون لذرات النهاية مدارات غير مشبعة، مما يمكنها من الترابط مع الميرات

المماثلة لها والتي يكون فيها التركيب الأليكتروني قد أعيد ترتيبه بشكل مماثل. يبين الشكل (1-6) كيفية تغير الترابط في جزيئات الأثيلين لتكوين البولي أثيلين. إن عملية إعادة ترتيب الإليكترونات بعدد أقل من الروابط المزدوجة سيجعل من التركيب أكثر استقراراً و سينتج عن ذلك تحرير للطاقة. فلو سمح للبلمرة أن تستمر إلى ما لا نهاية فقد تصبح جزيئات البوليمر طويلة للغاية لذلك جرت العادة على أن تضاف كميات قليلة من الشوائب لإيقاف نمو البوليمر ولكن الطريقة الشائعة الاستخدام الآن هي إضافة العوامل الكيماوية.

8-1 مقارنة بين البلمرة بالإضافة والبلمرة بالتكثيف

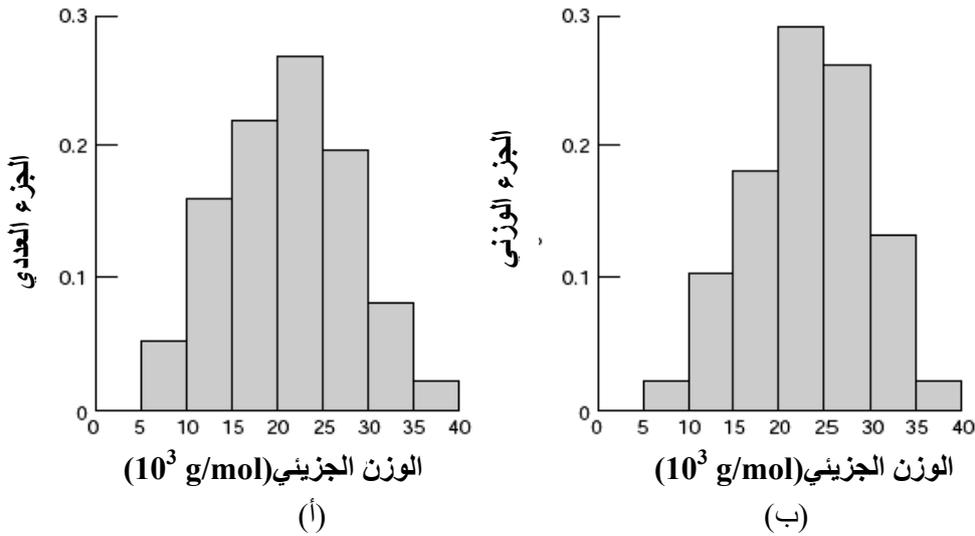
- ✗ بما ان البلمرة بالتكثيف تتم على شكل خطوات كما ذكرنا ذلك سابقاً، لذلك و بسبب الفرق في سرعة التفاعلات (Reaction Kinetics) فهي أبطأ كثيراً من البلمرة بالإضافة.
- ✗ يتكون في البلمرة بالتكثيف ناتجاً عرضياً (By Products) ويجب ان يتم تكثيفه ومنه اشتقت التسمية.
- ✗ تكون السلاسل أكثر متانة في عملية البلمرة بالتكثيف بسبب العناصر الموجودة في السلسلة الرئيسية المترابطة بين ذرات الكربون. والتجاذب بين السلاسل يكون أكبر بسبب الترابط الهيدروجيني.
- ✗ عندما يتوجب على كيميائي البلمرة ان يصنع جزيئات بوليمر طويلة فهو يستخدم طريقة البلمرة بالإضافة.

9-1 الوزن الجزيئي (Molecular Weight)

ان أهم ما تمتاز به اللدائن هو انها تتألف من سلاسل طويلة جداً والوزن الجزيئي لها كبير جداً. فخلال عملية البلمرة والتي فيها يتم صنع الجزيئات

الماكروية (Macromolecules) من الجزيئات الصغيرة، لا تنمو السلاسل بنفس الأطوال فينتج عن ذلك اختلافاً في أطوال السلاسل أو أوزانها الجزيئية. بالإمكان تحديد معدل الوزن الجزيئي والذي يمكن إيجاده عن طريق قياس الخواص الفيزيائية المختلفة كاللزوجة والضغط التناظري (Osmotic Pressure).

هنالك طرائق عديدة يمكن بواسطتها تحديد معدل الوزن الجزيئي. فلتحديد معدل الوزن الجزيئي \bar{M}_n ، يتم تحديده بتقسيم السلاسل إلى مجموعة من مديات للأحجام ومن ثم إيجاد النسبة المئوية لأطوال السلاسل لكل طول (شكل 1-7أ).



شكل (1-7) التوزيع الحجمي الجزيئي الافتراضي (أ) الأجزاء العددية للجزيئات؛ (ب) الأجزاء الوزنية للجزيئات.

ان الرقم الذي يمثل معدل عدد الوزن الجزيئي يمكن ان نعبر عنه بالمعادلة التالية:

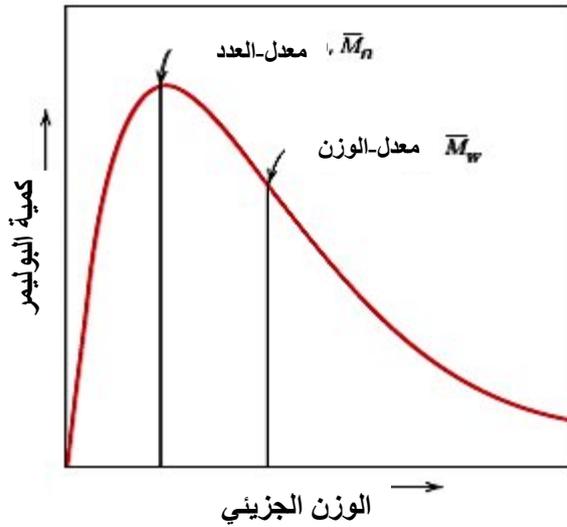
$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \dots\dots\dots(1-1)$$

حيث أن (M_i) يمثل متوسط الوزن الجزيئي لمدى الحجم (i) و (x_i) هو جزء العدد الكلي للسلاسل ضمن مدى الحجم المطابق.

يعتمد معدل وزن-الوزن الجزيئي \bar{M}_w على وزن جزء من الجزيئة ضمن مديات الحجم المختلفة (الشكل 1-7-ب) ويحسب بالمعادلة التالية:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \dots \dots \dots (2-1)$$

حيث أن M_i تمثل متوسط الوزن الجزيئي ضمن المدى الحجمي، و w_i تمثل جزء الوزن الجزيئي ضمن نفس المدى الحجمي. يمكن إجراء حسابات كل من معدل العدد الجزيئي ومعدل الوزن الجزيئي بحسب المثال (1-1). ان التوزيع الشائع للوزن الجزيئي على طول معدلات الوزن الجزيئي هو كما مبين في الشكل (1-8).



شكل (1-8) توزيع الوزن الجزيئي الشائع في البوليمرات.

وتستخدم درجة البلمرة (Degree of Polymerization) كأحدى الطرائق البديلة للتعبير عن معدل حجم السلسلة في البوليمرات، ويرمز لها بـ (n) وهي تمثل معدل عدد وحدة المير في السلسلة.

ويمكن تحديد درجة البلمرة من معدل العدد (n_n) أو من معدل الوزن (n_w) وذلك بحسب المعادلات التالية:

$$n_n = \left(\frac{\overline{M}_n}{m} \right) \dots\dots\dots(3.1)$$

$$n_w = \left(\frac{\overline{M}_w}{m} \right) \dots\dots\dots(4.1)$$

حيث أن $(\overline{M}_w$ و $\overline{M}_n)$ هما معدل العدد والوزن الجزيئي كما تم تعريفهما سابقاً و \overline{m} هي الوزن الجزيئي للمير. في حالة البوليمرات المشتركة (Copolymers) والتي تمتلك عادةً زوج من الميرت أو أكثر، فإن \overline{m} يتم إيجادها بحسب المعادلة التالية:

$$\overline{m} = \sum f_j \cdot m_j \dots\dots\dots(5.1)$$

حيث ان (f_j) و (m_j) هما جزء السلسلة والوزن الجزيئي للمير (j) .

مثال (1-1):

أفرض ان التوزيع للوزن الجزيئي والمبين في الشكل (1-7) هو للبولي فينيل كلورايد (PVC). احسب لهذه المادة :

- أ- معدل عدد الوزن الجزيئي.
- ب- معدل عدد درجة البلمرة.
- ج- معدل وزن الوزن الجزيئي.

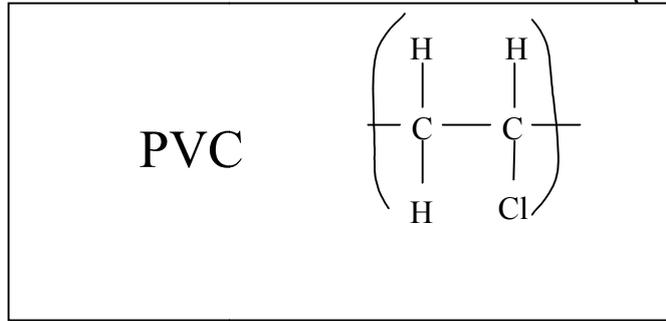
الإجابة:

أ- البيانات الضرورية للحساب هي كما مأخوذة من الشكل (1-7-أ) وممثلة بالجدول (أ). وبحسب المعادلة (1-1) فان مجموع جميع القيم لـ (x_i) من العمود الأيمن سيعطي معدل عدد الوزن الجزيئي والذي هو في هذه الحالة (21150 g/mol).

جدول (أ)ات المستخدمة لحساب العدد لمع دل ال وزن الجزيئ ي للمثال (1-1).

Molecular Weight Range (g/mol)	Mean M_i (g/mol)	x_i	$x_i M_i$
5,000–10,000	7,500	0.05	375
10,000–15,000	12,500	0.16	2000
15,000–20,000	17,500	0.22	3850
20,000–25,000	22,500	0.27	6075
25,000–30,000	27,500	0.20	5500
30,000–35,000	32,500	0.08	2600
35,000–40,000	37,500	0.02	750
			$\bar{M}_n = 21,150$

ب- لإيجاد معدل عدد درجة البلمرة (المعادلة 1-3)، فمن الضروري أولاً ان نحسب وزن جزيء المير الواحد للبي في سي (PVC) ، حيث ان كل مير سيتألف من ذرتي كربون وثلاث ذرات هيدروجين وذرة كلور واحدة (شكل مثال 1-1).



شكل مثال (1-1) مير البي في سي.

بالإضافة الى ذلك فان الأوزان الذرية للكربون والهيدروجين والكلور هي (35.45 , 1.01, 12.01 g/mol) بحسب الترتيب. لذلك فان للبي في سي:

$$\bar{m} = 2(12.01 \text{ g/mol}) + 3(1.01 \text{ g/mol}) + 35.45 \text{ g/mol}$$

$$\therefore \bar{m} = 62.5 \text{ g/mol}$$

$$n_n = \left(\frac{\bar{M}_n}{\bar{m}} \right) = \left(\frac{21150 \text{ g/mol}}{62.5 \text{ g/mol}} \right) = 338$$

ج- الجدول (ب) يبين البيانات لمعدل وزن الوزن الجزيئي كما تم أخذها من الشكل (1-7-ب). ان حاصل ضرب $(w_i M_i)$ للأحجام العديدة هي كما مدرجة في العمود الذي على اليمين، مجموعها (المعادلة 1-2) سيمكننا من تحديد (\bar{M}_w) بمقدار (23200 g/mol).

جدول (ب) البيانات المستخدمة لحساب وزن معدل وزن الجزيئي للمثال (1-1).

Molecular Weight Range (g/mol)	Mean M_i (g/mol)	w_i	$w_i M_i$
5,000-10,000	7,500	0.02	150
10,000-15,000	12,500	0.10	1250
15,000-20,000	17,500	0.18	3150
20,000-25,000	22,500	0.29	6525
25,000-30,000	27,500	0.26	7150
30,000-35,000	32,500	0.13	4225
35,000-40,000	37,500	0.02	750
			$\bar{M}_w = 23,200$

تتأثر العديد من خصائص اللدائن بقيمة الوزن الجزيئي، وأحد هذه الخصائص هي درجة حرارة الانصهار أو درجة حرارة الليونة، حيث تزداد درجة الانصهار بزيادة الوزن الجزيئي (لقيمة \bar{M} لغاية 100,000 g/mol). في درجة حرارة الغرفة، اللدائن ذات الأوزان الجزيئية لغاية (100 g/mol) تتواجد بشكل سوائل أو غازات. أما اللدائن التي تمتلك أوزاناً جزيئية في حدود الـ (1000 g/mol) فهي تكون شمعاً صلباً (كشمع البارافين) والرتجات اللينة. اللدائن الصلبة والتي هي

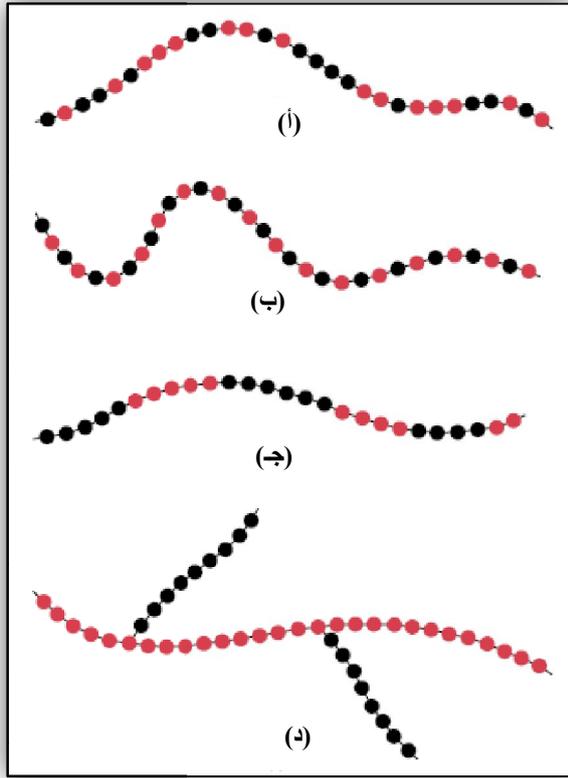
محل الأهتمام هنا غالباً ما تمتلك وزناً جزيئياً ما بين (10,000) ولغاية ملايين عديدة من (g/mol).

10-1 أشكال وأسلوب بناء جزيئات البوليمر

(Shapes and Architecture of Polymer Molecules)

بأستطاعتنا أن نحصل على الخواص المطلوبة للبوليمر عن طريق التحكم في تصميم شكل و أسلوب بناء جزيئات البوليمر، ومن الطرق المستخدمة لهذا الغرض هي:

1. باستخدام مجموعة من الميريات عوضاً عن نوع واحد، وتدعى بالمواد المتبلّمة المشتركة (Copolymers)، فمثلاً يمكن ان تترابط ميريات كلوريد الفينيل (Vinyl Chloride) وميريات أسيتات الفينيل (Vinyl Acetate) لتكون جزيء بوليمر. كما ويمكن ان نسيطر على تتابع الميريات كما في الشكل (1-9).



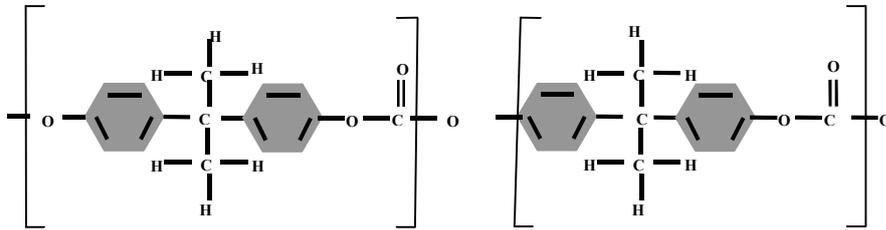
شكل (1-9) ترتيب البوليمرات المشتركة

- أ. نوعان مختلفان من الميراث ترتيبهما بالتناوب
- ب. نوعان مختلفان من الميراث تم ترتيبهم بصورة عشوائية
- ج. نوعان مختلفان تم ترتيبهم بهيئة مجاميع بنائية
- د. نوعان مختلفان مطعمان بشكل تشعبات

2. إذا حلت ذرات كربونية حلقيّة محل ذرات الكربون في السلسلة الرئيسية فإن السلسلة ستزداد متانة ويكون الناتج جزيئات بوليمر متحولة إلى كتل متبلّمة قوية و صلدة. إحدى أنواع اللدائن المطورة حديثاً يدعى بالبولي كاربونيت (Polycarbonate) والمعروف تجارياً باسم ليكسان (Lexan)

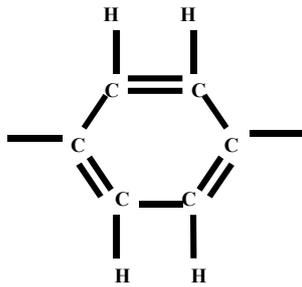
وهو من الصلابة بحيث يمكنه ان يتحمل ضربات المطرقة وله مجموعة حلقيّة الشكل في السلسلة الرئيسيّة لجزيء البوليمر كما مبين في الشكل (10-1).

3. يمكن إحلال الحلقات الكربونية المعقّدة محل ذرات الهيدروجين في السلسلة الرئيسيّة. فمثلاً في حالة البولي ستايرين يمكن لحققة البنزين في مونومير الستايرين ان تحل محل ذرة واحدة من ذرات الهيدروجين في مونومير الأثيلين، مما يجعل المادة المتبلّرة أكثر صلادة وصلابة ومتانة وذي درجة ليونة أعلى من تلك التي للبولي أثيلين كما مبين في الشكل (11-1).



(أ)

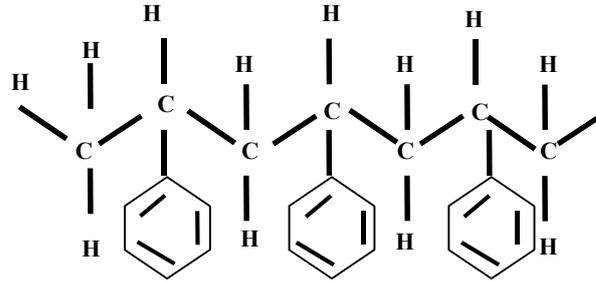
شكل (10-1): (أ) زوج من ميرات جزيء البولي كربونيت حيث ان وجود حلقة البنزين تزيد السلسلة صلابة وقوة. (ب) التركيب الذري للوحدات السداسية الشكل (حلقات البنزين)



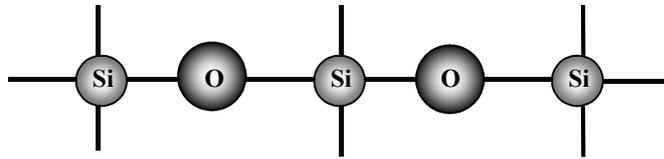
(ب)

4. يمكن تجهيز التشعّبات لجزيئات البوليمر ومن أهم الأمثلة على ذلك هو البولي أثيلين المتشعّب. حيث يمكن لذرات الكربون في السلسلة الرئيسيّة ان تعتبر كذرات لبداية التشعّب الجانبي والذي تشابه ميراته لميرات جزيء البوليمر.

5. إمكانية استخدام مونومير غير عضوي. ففي جزيئات البوليمر التي تم التحدث عنها سابقاً تتكون السلسلة الرئيسية عادةً من مادة عضوية، أي بمعنى آخر تتألف بشكل أساسي من ذرات الكربون أو من مجاميع لذرات الكربون. أن قابلية البوليمرات العضوية لتحمل درجات الحرارة العالية محدودة بالإضافة إلى كونها فعالة كيميائياً. أما بوليمرات السليكون المبينة في الشكل (1-12) تعتبر الأكثر استقراراً كيميائياً فهي لها القدرة على تحمل درجات الحرارة العالية وتعتبر عوازل حرارية فائقة الجودة.



ج ش زي عله (1-11) ليمر الب و لي سد تاليسيلاسد ل
الجانبية لها تشبه حلقات البنزين وتمنح الجزيء قوة و متانة.



شكل (1-12) السليكون، وهو كالكربون يحتوي على أربعة اليكترونات في مداره الخارجي.

11-1 أنواع البوليمرات (Types of Polymers)

يمكن تصنيف البوليمرات نسبة إلى خصائص درجات الحرارة العالية (Elevated Temperature Characteristics) أو العائلات الكيميائية (Chemical Families).

ان جميع البوليمرات الاصطناعية في الطبيعة هي أما من نوع الترموبلاستيك (اللدائن الحرارية) أو من نوع الترموستك (اللدائن التي تتصلب بالتسخين)، وهذا يعني أن بعض البوليمرات ينصهر وينساب عندما يسخن إلى درجة حرارية مرتفعة و النوع الآخر يتصلب أو يتبلر بعملية التسخين. ان لدائن الترموبلاستيك سوف تنصهر عند درجات الحرارة العالية و هذا النوع من اللدائن يمكن أن يعاد تسخينه عدة مرات ومن ثم استخدامه مرة أخرى. ان معظم مصانع اللدائن تعمل حالياً على إعادة استخدام اللدائن (التدوير) للمنتجات اللدائنية القديمة بعد تقطيعها وتنظيفها من الشوائب. بالجانب الآخر فان لدائن الترموستك حالما يتم تصنيع جزء منها أما بواسطة الترابط المستعرض (Cross linking) أو البلمرة (Polymerization) باستخدام الحرارة و الضغط أو عملية التحفيز (Catalyzing Operation) فإنها سوف تتصلب ولا يمكن صهرها بالتسخين و غالباً ما يحدث لها تقحم (Char) أو تحترق أو في بعض الحالات تتسامى (Sublime). أي ان هذا النوع من اللدائن يستخدم لمرة واحدة فقط ولا يمكن إعادة استخدامه. ابتدائياً إذا كان البوليمر من نوع الترموبلاستيك أو الترموستك فانه سيحدد بمعرفة طبيعة المونومير والروابط بين السلاسل. كما سوف نرى في تقنيات التشكيل، فان خواص مواد الترموبلاستيك و الترموستك لها تأثير كبير على ما يمكن عمله مع البوليمر من الناحية الهندسية.

المعنى الآخر الرئيسي لتصنيف البوليمرات هو العائلات الكيميائية والذي نعني به انه يمكن تصنيف أنواعاً مختلفة من البوليمرات بتغير المجموعات الاستبدالية

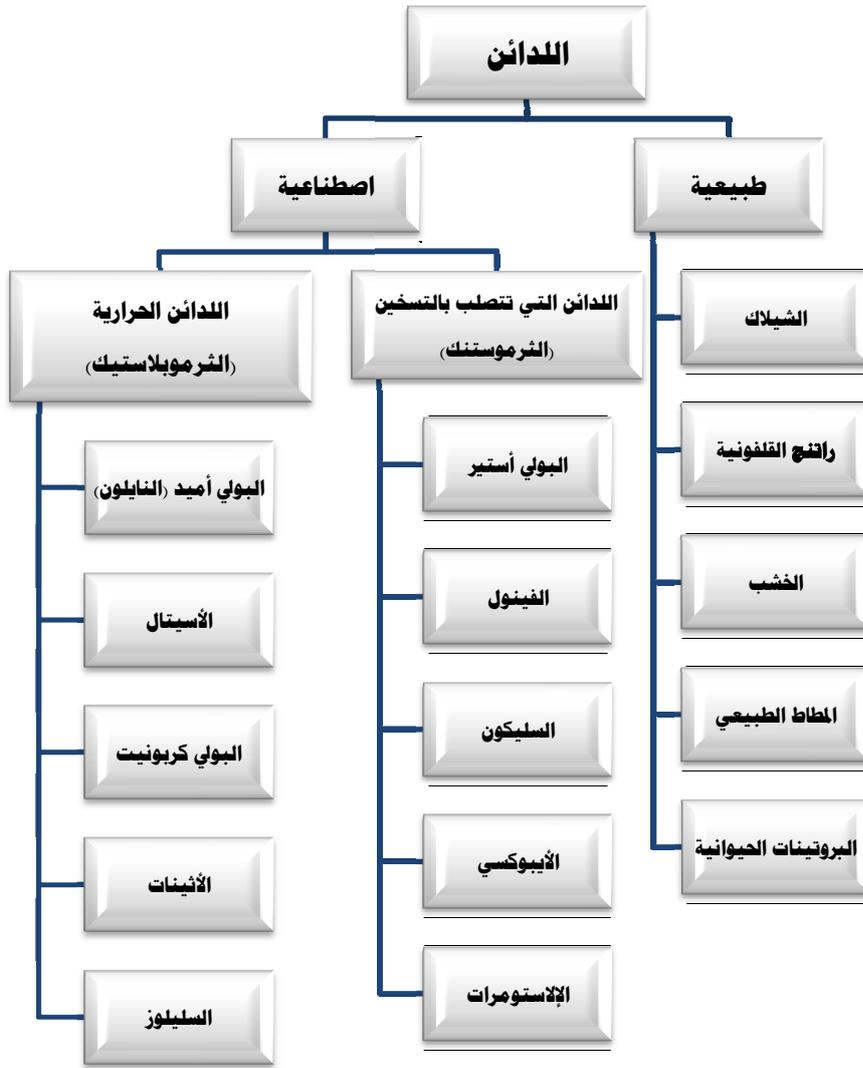
لبعض المونوميرات الأساسية (مثلاً استبدال ذرة الكلور لذرة هيدروجين يغير البولي أثيلين إلى بولي فينيل كلورايد).

ان التصنيف المبين في الشكل (1-13) يمثل التصنيف العام لللدائن، ومن الجدير بالذكر أن هذا المخطط لا يحتوي على جميع اللدائن الهندسية لأن عائلات جديدة قد تظهر يوماً في الصناعة بواسطة كيميائيو البلمرة. لكن اللدائن المدرجة هي الشائعة حالياً. اللدائن الطبيعية لا تستخدم في التصميم. من المناسب ان تدرج اللدائن الاصطناعية تحت صنفين رئيسيين هما: اللدائن الحرارية (الثرموبلاستيك) (Thermoplastic) وهي النوع الذي يُلدن أو يتلين بالحرارة، واللدائن التي تتصلّب بالتسخين (الثرموستتك) (Thermosetting) وهذا النوع يمكن استخدامه لمرة واحدة فقط.

فاللدائن الحرارية (الثرموبلاستيك) هي مبلمرات خطية وتتكون من جزيئات ضخمة مستقيمة أو جزيئات متفرعة، و كذلك يمكن ان تلين بالتسخين و تتصلد بالتبريد. ويمكن تكرار تسخين و تبريد البوليمر الواحد ما دام انه لم يسخن الى درجة التفكك. ويعزى ذلك الى ان سلاسل هذا البوليمر ترتبط فقط بواسطة القوى البين جزيئية والضعيفة نسبياً (قوى فان دار فال) و التي تسمح لسلاسل البوليمر بالتحرك و الانزلاق بسهولة تحت أي تغيرات حرارية ولو كانت قليلة. ويعتمد مقدار هذه القوى البين الجزيئية على طول السلسلة (الوزن الجزيئي) وعلى المجموعات القطبية الواقعة على السلسلة و على طريقة حشو و ترتيب هذه السلاسل.

اما اللدائن التي تتصلّب بالتسخين (الثرموستتك)، وتسمى ايضاً بالبوليمرات المتقاطعة أو الشبكية فهي تُلدن أو تلين عند بدأ التسخين ثم تتحول الى راتنج (Resin) غير قابل للانصهار مع استمرار التسخين.

ويعزى ذلك إلى أن اللدائن التي تتصلب بالتسخين (الثرموسستك) وقبل استخدامها النهائي، تتألف من سلاسل خطية ذات مجموعات عديدة نشطة أو قد تمتلك روابط مزدوجة موزعة على طولها وقادرة على تكوين وصلات عرضية (Cross Links) مع استمرارية تفاعل البلّمة. ويحدث ذلك أما بالتسخين أو بإضافة مواد مساعدة خاصة حيث ينتج عن ذلك روابط شبكية ثلاثية الأبعاد مما يجعل البوليمر غير قابل للانصهار أو الذوبان. ويحدد عدد وطول هذه الوصلات العرضية و كذلك توزيعها، مقدار الصلابة للتركيب الشبكي الناتج في الأبعاد الثلاثة. وحيث أن هذه الوصلات العرضية هي روابط تساهمية قوية، فإنه لا يمكن كسرها إلا في درجات الحرارة العالية والتي يتحلل عندها البوليمر بالكامل. فهذا النوع من اللدائن والذي يتصلب بالتسخين و الذي يتميز بامتلاكه وصلات عرضية كاملة، غير قابل للانصهار أو الذوبان في جميع التطبيقات العملية، ولا يمكن إعادة صهره أو صياغته مرة ثانية.



شكل (1-13) مخطط يبين أنواع اللدائن.

12-1 أشكال جزيئات البوليمر (Polymer Molecule Forms)

على الرغم من ان معظم جزيئات البوليمر طويلة و رقيقة إلا إنها تختلف من حيث الكيفية التي تمتد فيها في الفضاء. وبصورة عامة يمكن أن تتخذ الجزيئات ثلاثة أشكال رئيسية:

أ. الجزيئات المستقيمة نوعاً ما أو القصيبية (Fairly Straight or Rodlike)

ب. الجزيئات الملتفة عشوائياً (Randomly Coiled)

ج. الجزيئات الحلزونية (Helical)

هنالك عوامل كثيرة تحدد الشكل أهمها موقع الذرات أو مجموعة الذرات المتصلة بالسلسلة الرئيسية. وغالباً ما تكون هذه الذرات محاطة بسحب سالبة الشحنة وتحاول ان تنفر من بعضها البعض، خاصةً عندما تكون هنالك مجموعة كبيرة من الذرات المتصلة بالسلسلة الرئيسية، و بالطبع توجد هنالك قوى جذب بين الذرات في جزيء البوليمر وان شكل الجزيء هو نتيجة تعادل هذه القوى. كلما ازدادت قوة التجاذب كلما ازدادت الجزيئات صلابةً و صلادةً.

والأنواع الثلاثة العامة التي يوجد عليها الترتيب البوليمري هي:

1. الترابط المستعرض (Cross Linkage)

2. اللاشكلي (غير المتبلور) (Amorphous)

3. المتبلور (Crystalline)

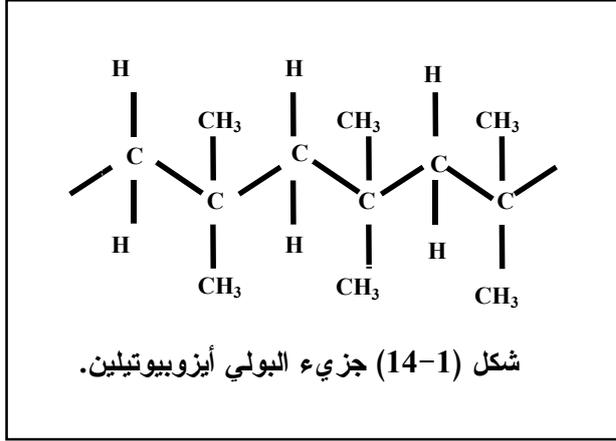
1-12-1 الجزيئات المتناظرة (Symmetrical Molecules)

في الغالب تكون هنالك حرية للدوران لذرات الكربون في السلسلة الرئيسية وعندما تدور، تحمل الذرات الجانبية إلى مواقع جديدة حول السلسلة الرئيسية. أن ذرات الكربون تحاول الدوران إلى وضع بحيث تجعل الذرات الجانبية بترتيب يكون فيه التناظر في أدنى حالاته.

في بعض الجزيئات المتناظرة كجزيء البولي أثيلين، يحدث هذا في نمط المعوّج (Trans)، إذ تشكل ذرات الكربون طريقاً متعرجاً (Zigzag Road) وتترتب عليه بخط مستقيماً نوعاً ما، حيث يصطف كل زوج آخر من ذرات الهيدروجين المترابطة مع ذرة الكربون بنفس الوضع حول السلسلة الرئيسية. بهذا الترتيب تكون ذرات الهيدروجين متباعدة عن بعضها البعض كتباعدهم في جزيء البولي أثيلين، أنظر الشكل (1-2).

وفي حالة انحراف السلسلة (أي إذا توجب على السلسلة أن تدور يميناً أو يساراً)، ستصبح ذرات الهيدروجين أقرب لبعضها البعض مما هو عليه في النمط المعوّج، وعليه تكون الطاقة اللازمة لمسك الجزيء بهذه الوضعية أكبر. نظراً لكون جزيئات البولي أثيلين مستقيمة نوعاً ما و صلبة لذلك فهي تصطف بطريقة مشابهة تماماً لاصطفاف المعكرونة في صندوق.

في الجزيئات المتناظرة الأخرى، عند اخذ الطاقة بنظر الاعتبار، قد يفضل كلا النمطين المنحرف و المعوّج (Trans and Skewed). والمثال النموذجي على هذه الحالة هو جزيء البولي أيزوبوتيلين (Polyisobutylene) والمعروف بمطاط البيوتيل (Butyl Rubber) حيث ان جزيء هذا البوليمر يشبه جزيء البولي أثيلين مع إحلال مجموعة (CH₃) محل كل زوج آخر من ذرات الهيدروجين المتأصرة مع السلسلة الرئيسية. وتكون قوى التنافر بين مجاميع (CH₃) متساوية في جميع الأشكال، جزيء البوليمر يدور ويلتوي عشوائياً أما الى اليمين أو اليسار ويلتف بالاتجاه الذي يبدي التغير (أنظر الشكل 1-14).

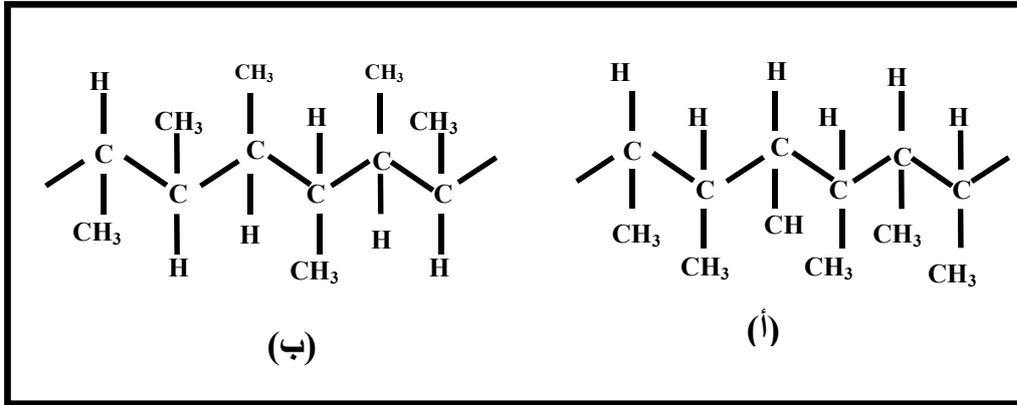


يتطلب تغيير اتجاه وحدة واحدة من جزيء البولي أيزوبوتيلين من اعوجاجاً يمينياً إلى اعوجاجاً يسارياً أو إلى النمط المتعرج، إلى طاقة قليلة جداً لتغيير. تتكون القطعة الواحدة من البولي أيزوبوتيلين من مجموعات كبيرة من الجزيئات الملتفة حول بعضها البعض. عندما نقوم بشد قطعة من البولي أيزوبوتيلين يقل عدد الأشكال الملتفة بين نقاط التشابك، وعند إزالة الشد ترجع القطعة إلى الشكل الأصلي. البوليمرات التي لديها هذا السلوك تدعى بالإلاستمرات (Elastomers). ويستخدم مطاط البيوتيل استخداماً واسعاً في صنع إطارات السيارات.

2-12-1 الجزيئات الغير المتناظرة (Asymmetrical Molecules)

في هذا النوع من الجزيئات يجوز لذرة في السلسلة الرئيسية أن تترابط مع ذرة أثقل أو مجموعة ذرات على جانب واحد فقط. البولي بروبيلين (Polypropylene) مثلاً تحتوي كل ذرة كربون أخرى في السلسلة الرئيسية على ذرة هيدروجين في جانب واحد ومجموعة (CH₃) على الجانب الآخر. تكون المونوميرات عند تبلورها بالطرائق الاعتيادية، أتاكتك بولي بروبيلين (Atactic

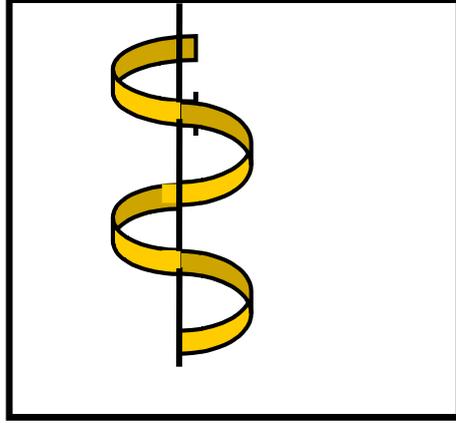
Polypropylene حيث تترتب مجاميع (CH₃) عشوائياً على جانبي الجزيء. كما يلتف الجزيء عشوائياً لأن مجاميع (CH₃) تبعد بمسافات متساوية في كل الأشكال كما هو الحال مع البولي أيزوبيوتيلين. لذلك فإن الأتاكتك بولي بروبيلين هو ألستمر (Elastomer). بالانتقاء الجيد للعامل المساعد، يستطيع الكيماوي التحكم بالبلمرة لجزيئات البولي بروبيلين بحيث تتكون جميع مجاميع (CH₃) على جانب واحد من سلسلة البوليمر، وبذلك يتكون الأيزوتاكتك بولي بروبيلين (Isotactic Polypropylene، الشكل (1-15)).



شكل (1-15): (أ) أيزوتاكتك بولي بروبيلين، لاحظ ان مجاميع H-C-H واقعة على جانب واحد من السلسلة الرئيسية: (ب) أتاكتك بولي بروبيلين، المجاميع موزعة عشوائياً على جانبي السلسلة.

إن أكثر الأشكال استقراراً يحصل عليه عند التقاف سلسلة الجزيء باتجاه ثابت مكونةً حلزوناً منتظماً، وهذا التركيب يشبه النابض المتمدّد (Stretched Spring). حيث أن جزيئات البوليمر ستشبه القضيب الحلزوني وتكون قويةً ويمكن ان تترتب بشكل صفوف جنباً الى جنب لتكون أليافاً قويةً. الشكل (1-16) يوضح

كيفية تكوين الحلزون عندما تكون حلقات البنزين للبولي ستارين على جهات متعكسة من السلسلة الرئيسية.



شكل (16-1) حلزون البولبي ستارين.

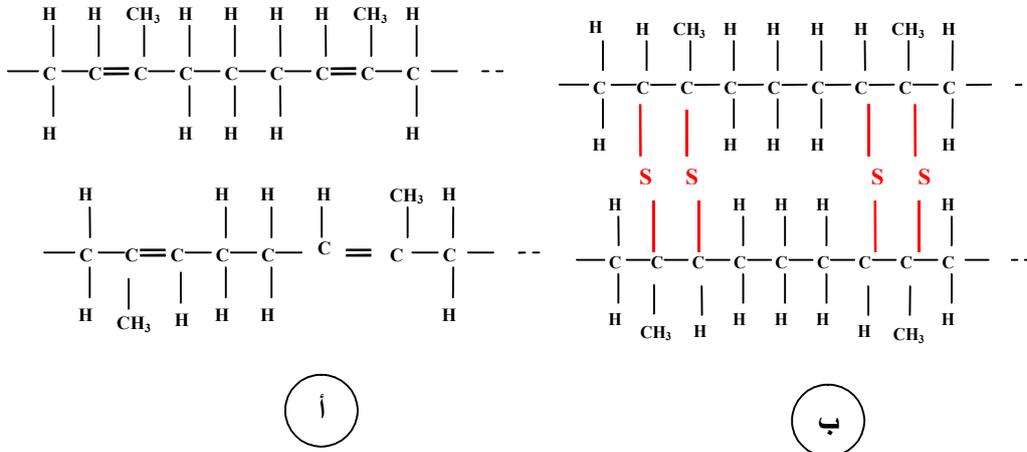
13-1 معالجة تصليد البوليمرات (الفلكنة) (Vulcanization)

أكتشف العالم تشارلز جودبير (Charles Goodyear) في عام 1846م طريقة لمعالجة المطاط لغرض تصليده، حيث تسمح هذه الطريقة للمطاط بالاحتفاظ بخواصه تحت جميع الظروف المناخية. لقد نجح باستخدامه لهذه الطريقة (الفلكنة) في تحويل المطاط الخام وهو لدن ثرموبلاستيكي الى مطاط مفلكن من نوع لدن الثرموستيك.

فالفلكنة هي مصطلح يستخدم في صناعة المطاط ليشير إلى العمليات المختلفة للترابط المستعرض. يمتلك المطاط المفلكن شكلاً غير طبيعياً من الترابط المستعرض بسبب إضافة ذرات إضافية إلى كتلة جزيئات البولبي أيزوبرين وذلك نتيجة لربط جزيئات البوليمر بصورة مستعرضة.

يتحول خام المطاط (غير المفلكن) إلى مادة لينة و دبقّة عند تسخينه نتيجةً لتمكن جزيئات البوليمر من الانزلاق فوق بعضها فوق.

يعجن الكبريت في المطاط الخام الساخن خلال عملية الفلكنة، قبل قولبته بالضغط إلى الشكل النهائي عند درجات الحرارة العالية. فخلال عملية الضغط هذه ستتكرر بعض الروابط المزدوجة الموجودة بين ذرات الكربون في السلسلة الرئيسية من جزيء البوليمر مما سيمنح بعض ذرات الكربون بالترابط مع ذرات الكبريت، ونتيجةً لإمكانية الترابط بين ذرات جزيئات البوليمر المختلفة مع نفس ذرة الكبريت سينشأ الترابط المستعرض كما موضح في الشكل (1-17).



شكل (1-17) فلكنة المطاط الطبيعي. كسر الأواصر المزدوجة في جزيئات البوليمر ثم استخدام الشواغر المدارية لربط ذرات الكبريت، يجب التحكم بكمية الكبريت المضافة للحصول على العدد المطلوب من مناطق الترابط.

يقوم المُنتج عادةً بتغيير عدد الروابط وذلك بالتحكم بكمية الكبريت المضافة إلى المطاط الساخن، فكلما ازداد الترابط المستعرض كلما ازداد المطاط صلادة وقوة. فمثلاً ان المطاط المستخدم في صناعة الأشرطة المطاطية يحتوي على (4%)

كبريت في حين ان المطاط المستخدم في صناعة كرات البولينج (Bowling) يحتوي على (40%) كبريت.

يفقد المطاط مرونته عند تعرضه للحرارة أو أشعة الشمس (أي بوجود طاقة تنشيط)، و بوجود الأوكسجين في الهواء، حيث سيعمل الأخير كعامل ترابط مما يؤدي تحوله إلى مادة صلبة قابلة للكسر. ولهذا السبب تضاف مواد مضادة للتأكسد إلى المطاط قبل عملية القولبة لتحول دون ذلك. ومن الجدير بالذكر ان للزيوت تأثير ضار على المطاط لأنها تجعله ينتفخ مما يسهل نفاذ الأوكسجين إليه مؤدياً إلى تدهوره.

14-1 قوى التجاذب في بوليمرات الترموبلاستيك

(Attractive Forces in Thermoplastics Polymers)

إن الرابطة الوحيدة الموجودة بين جزيئات البوليمر من نوع الترموبلاستيك هي قوى فان دير فال (Van Der walls Forces) و هي روابط ضعيفة لذلك تتمكن الجزيئات من الانزلاق فوق بعضها البعض عند تسخينها. لذا يمكن قولبة هذا النوع من اللدائن مرة أخرى لعدداً غير محدود بالتسخين ومن هنا جاءت التسمية بالترموبلاستيك.

أن لقوى الجذب لبعض بوليمرات الترموبلاستيك قطبية مؤقتة فقط بينما في أنواع أخرى تكون جزيئات البوليمر دائمة القطبية، لذا تكون الأولى أضعف من الثانية وتلين عند درجات حرارية أقل.

1-14-1 القطبية المؤقتة (Temporary Polarity)

في هذا النوع تزداد قوى الجذب و تقوى الرابطة كلما كبر جزيء البوليمر. بالإمكان إضعاف قوى الجذب بين جزيئات هذا النوع من البوليمرات بواسطة

التفرعات (Branches)، فتؤدي الأخيرة الى زيادة المسافة بين جزيئات البوليمر. وبالتحكم بحجم وعدد التفرعات يستطيع كيمائي البوليمر من إنتاج:

1. **البولي أثيلين الكثير التفرع:** وهو مادة مرنة وطيّعة ويستخدم في مجال واسع في صنع القناني التي تحتوي على الخردل (Mustard) وصابون غسيل الشعر (Shampoo) اللتين يستعمل فيهما الضغط لإخراج محتوياتهما.

2. **البولي أثيلين الغير المتفرع:** وهو أقوى نسبياً ويستعمل لصنع القناني التي تحتوي على المحاليل المبيضة (Bleach) للأغراض المنزلية.

3. **البولي أثيلين متوسط التفرع:** وخواصه وسط بين الاثنين، ويستخدم في صناعة جالونات المياه و سلال الغسيل.

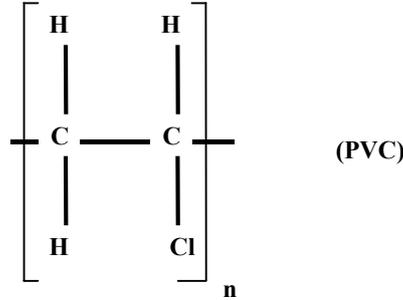
ان أفضل طريقة للتعرف على المدى الذي يقوم به التفرع بمنع جزيئات البوليمر من الاقتراب من بعضها البعض هو بمقارنة الكثافة، فعلى سبيل المثال ان للبولي أثيلين المتفرع وزناً نوعياً مقداره (0.91) بالمقارنة مع النوع الغير المتفرع الذي يكون (0.96).

2-14-1 القطبية الدائمة (Permanent Polarity)

تمتلك الكثير من جزيئات بوليمرات الثرموبلاستيك قطبية دائمية. فمثلاً في البولي كلوريد الفينيل (PVC)، شكل (1-18)، تحل ذرة كلور محل ذرة الهيدروجين الأخف وزناً، على جانب واحد من جوانب السلسلة الرئيسية لبوليمر الأثيلين جاعلةً من ذلك الجانب قطباً لأن الشحنة الموجبة الأكبر ستجذب الأليكترونات مما يؤدي الى اكتسابه شحنة سالبة.

بسبب ترابط جزيئات البوليمر القطبية بشدة أكبر من الجزيئات اللاقطبية، لذا فهي أكثر صلادة وصلابة ودرجات حرارة ليونتها أعلى. ان الرابطة الوثيقة بين

جزيئات البوليمر ستجعل قلبية البوليمرات القطبية صعبة في الغالب، لذا تضاف مادة خاملة تدعى بالمُلدّن (Plasticizer) لزيادة لدونة البوليمرات، وبذلك يستطيع المُنتج ان يتغلب على هذه الصعوبة.



شكل (18-1) جزيء البولي فينيل كلورايد (PVC) .

إن أحد الأمثلة الملفتة للنظر على اللاقطبية هو بوليمر التترا فلورو أثيلين والمعروف تجارياً بالتفلون، حيث يشبه هذا البوليمر البولي أثيلين من حيث التركيب. أن الفرق بين جزيئات هذين البوليمرين يعزى إلى إحلال ذرات الفلور محل كافة ذرات الهيدروجين. ويتميز التفلون بالإضافة الى كونه لا قطبي، بالرابطه الكبيرة جداً بين ذرات الكربون والفلور.

ان جزيئات هذا البوليمر تقاوم حتى تكوين الروابط المؤقتة مع المواد الأخرى، ولا يلتصق بها شيء، بمعنى آخر تتزلق جميع المواد بيسر فوق التفلون. إن أهم الاستعمالات المثيرة لهذا البوليمر هو في أكساء قاعات التزلج بدلاً من الجليد، وأواني القلي لتسهيل عملية تنظيفها. تمتلك هذه المادة مقاومة ضد التأثير بالمواد العضوية لذلك تستخدم في المختبرات كحشيات (Gaskets) و أنابيب توصيل للمذيبات العضوية. أما استخدامها في التطبيقات الطبية فهي تستخدم في ترقيع طبلة

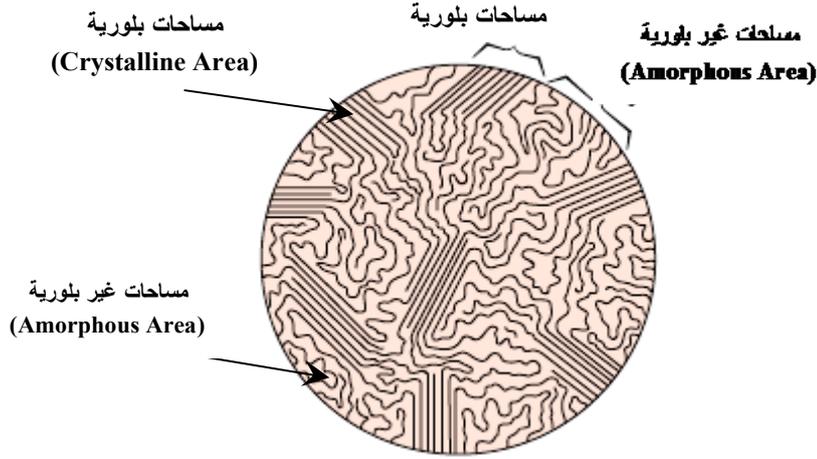
الأذن وفي صناعة الصمامات القلبية الاصطناعية. ونتيجةً لما تمتلكه هذه المادة من خمولاً كيميائياً، تكسى بعض عبوات تحضير العقاقير الطبية و الأدوية بطبقة من التفلون لمنعها من التلوث بأكاسيد المعادن.

ان البوليمرات المستخدمة في صناعة المواد اللاصقة يجب ان تمتلك درجة كبيرة من القطبية.

15-1 التبلور في المواد المتبلورة (Crystallization in Polymers)

ان معنى مصطلح التبلور في المواد المتبلورة له معنى مختلف عما هو معروف في الفلزات و الأملاح. فالفلزات والأملاح تتألف من مجموعة من البلورات تفصلها عن بعضها البعض الحدود الحبيبية (Grain Boundaries)، أما المواد المتبلورة فتتألف من مساحات غير بلورية (لا شكلية) مجاورة للمساحات البلورية، شكل (1-19). بالإضافة إلى ذلك يمكن لسلسلة البوليمر في المساحة المتبلورة أن تمتد إلى المساحة الغير المتبلورة ومن ثم إلى مساحة متبلورة أخرى. ومن الجدير بالذكر إن هنالك تشوهات في بلورة البوليمر تفوق بكثير عن تلك الموجودة في الفلزات والأملاح.

يعتقد فيزيائيو البلورة بان معظم بلورات البوليمر الناتجة من تجمد المادة المنصهرة ستكون عبارة عن كريات صغيرة (Spherulites) ويمكن أن يعزى ذلك إلى الطبيعة اللزجة للكتلة السائلة والتي تحول دون تكون البلورات على الترتيب الشبكي المحدد للبلورات الجزيئية الأخرى.



شكل (1-19) جزء من كرية مادة متبلرة تظهر فيها مساحات متبلورة وغير متبلورة (لا شكلية)

عند تصويرنا للمواد المتبلرة باستخدام الضوء المستقطب (Polarized Light) سنلاحظ إنها تتكون من تركيب حبيبي كروي الشكل ويتراوح حجم كل حبيبة فيها من (1 - 100) مايكرون.

ونتيجة لكون الشكل البلوري هو أفضل أشكال المادة استقراراً في الطبيعة، لذلك سنؤدي المساحات المتبلورة في المواد المتبلرة إلى ازدياد صلابتها وقوتها بالإضافة إلى درجة حرارة ليونتها. وبما إن الذرات في البوليمر المتبلور ستكون محشوة بكفاءة أكبر عما في البوليمر غير المتبلور، لذا فهي أكثر عتمة. ويمكن ملاحظة ذلك التأثير عند مقارنة عبوة الشامبو النصف شفافة والمصنوعة من البولي أثيلين المتفرّع وذو درجة التبلور المنخفضة بعتمة القنينة المصنوعة من البولي أثيلين الغير المتفرّع والمستخدم لحفظ السائل المبييض.

ينعدم التبلور في البوليمرات من نوع الترموستك لذلك تستخدم الكثير منها في صنع الحلّي بسبب شفافيتها المتألقة.

لا تمتلك بلورات البوليمر درجات انصهار محددة وهي بذلك تتصرف عكس الأنواع البلورية الأخرى من الفلزات والأملاح، ويعزى ذلك إلى كون سلاسل جزيئات البوليمر المكونة للبلورة تختلف كثيراً في الحجم. لذا ستصبح بعض مساحات البلورة أكثر حركةً من المساحات الأخرى التي تكون ذات درجات حرارية منخفضة. فالأجزاء التي تتمكن من الحركة بدرجات حرارية منخفضة ستحصل على طاقة كافية تمكنها من بلوغ العشوائية، وبذلك تتلين الكتلة المتبلرة قبل أن تبلغ حالة السيولة.

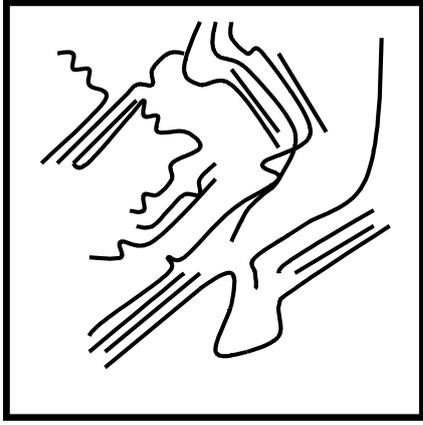
أن قابلية جزيئات البوليمرات على تكوين البلورات تتغير تغيراً كبيراً اعتماداً على تراكيبها. فمثلاً جزيئات البوليمر الطويلة السلسلة والمتناظرة، لحد ما، تتبلور بسهولة، بينما التي تكون سلاسلها غير منتظمة تكون صعبة التبلور.

16-1 البوليمرات الموجهة (Oriented Polymers)

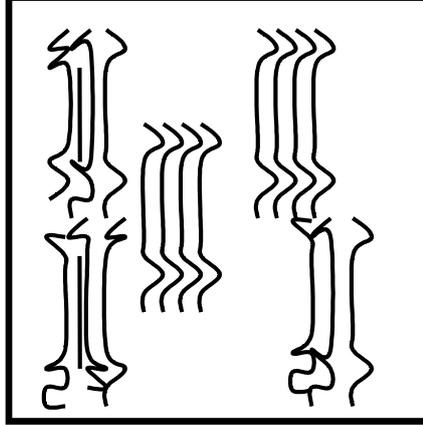
ان بعض بوليمرات الترموبلاستيك لا تكون أنماطاً بلورية في العادة ويُلجأ إلى القولية الميكانيكية للحصول على درجة من التنظيم (Order). تحاول العديد من جزيئات بوليمرات الترموبلاستيك عند توترها نتيجةً لعملية السحب أو الضغط، ان تصف نفسها موازية لبعضها البعض بأسلوب بلوري بعض الشيء كما مبين في الشكل (1-20).

ان الدرجة العالية من الانتظام سينتج عنها دائماً نقصان في الطاقة المطلوبة لترابط الجزيئات والتي بدورها تزيد من الأستقرارية، لذا فان عملية القولية ستقوي هذه البوليمرات. يمكن أن نكسب العديد من المواد المتبلرة ذات النزعة للتبلور، متانة إضافية بواسطة توجيه مجاميع البلورات أثناء عملية القولية. حيث ستصطف مجاميع البلورات في هذه العملية بحيث تكون موازية لبعضها البعض. وبسبب كون الترابط التساهمي بين الذرات في السلسلة هو أقوى ترابط في المواد المتبلرة، فهو

سيمنح قوة إضافية في اتجاه التوجيه. لذلك عندما يرغم النايلون بالخروج من فتحة ضيقة من القالب أثناء عملية بثقه ، سيمتلك الخيط المنبثق صلابة كبيرة جداً في اتجاه السحب.



أ



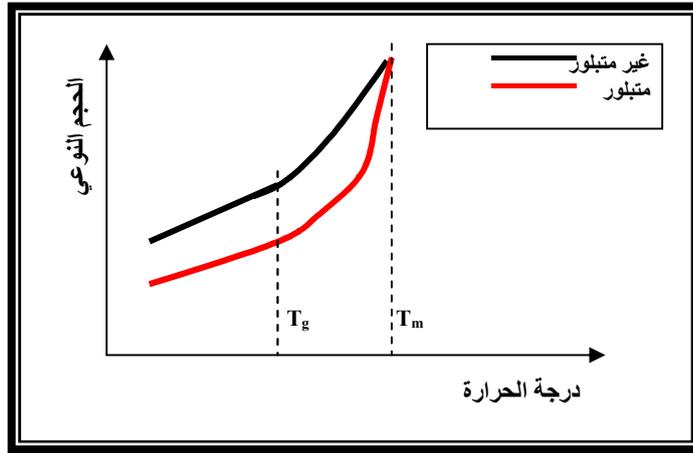
ب

شكل (1-20): (أ) كتلة متبلورة متبلورة جزئياً تبين المجاميع المتبلورة وهي موجهة باتجاهات مختلفة؛ (ب) نفس الكتلة المتبلورة نرى فيها مجاميع البلورات بعد عملية توجيهها بنفس الاتجاه بواسطة القولية الميكانيكية.

17-1 درجات حرارة التحول (Transition Temperature)

هنالك درجتى حرارة مميزتان، ستظهران عند تسخين البوليمرات هما: درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g)، ودرجة الانصهار (T_m) التي تُعرف بأنها الدرجة الحرارية التي تختفي عندها المكونات أو الكتل المتبلورة، وتعتمد كلا الدرجتان الحراريتان على تركيب و تاريخ البوليمر.

يبقى الزجاج المنصهر لداً عندما يبرد الى درجة حرارة أقل من درجة الانصهار في مدى معين من درجات الحرارة، يتصلب بعدها عند بلوغه لدرجة حرارية معينة يطلق عليها درجة حرارة التحول (Transition Temperature). خلال عملية تبريد لمادة ثرموبلاستيكية غير متبلورة (لا شكلية) نلاحظ حدوث نفس هذه الظاهرة ولذلك يطلق عليها بدرجة حرارة التحول الزجاجي. ان هذه الخاصية يبينها الشكل (1-21). حيث نلاحظ فيه العلاقة بين الحجم النوعي (حجم غرام واحد) مع تغير درجة الحرارة. ونستطيع ان نلاحظ ان هنالك تقلص حاد عن درجة الانصهار اذا كانت المادة متبلورة. أما في حالة المادة المتبلرة غير متبلورة، فان الحجم يقل بسرعة أكبر ولفترة تكون فيها درجة الحرارة أقل من درجة حرارة الانصهار. يصبح حجم التقلص صغيراً عندما تكون درجة الحرارة أقل من درجة حرارة التحول الزجاجي.



شكل (1-21) درجة حرارة التحول الزجاجي لنوعين من البوليمرات، أحدهما متبلور والآخر غير متبلور.

ونستطيع كتابة العلاقة الرياضية التي تربط بين درجة حرارة التحول الزجاجي ودرجة الانصهار للمبلمرات المتبلورة بالشكل التالي:

$$0.5 T_m < T_g < 0.67 T_m$$

وتكون النسبة : $0.5 \frac{T_g}{T_m}$ في حالة المبلمرات المتماثلة ، بينما تكون النسبة

$0.67 \frac{T_g}{T_m}$ في حالة المبلمرات الغير متماثلة مثل البروبيلين (Propylene).

ومن الجدير بالذكر ان إضافة الملدنات الى البوليمرات تؤدي الى تخفيض درجة التحول الزجاجي.

18-1 خواص البوليمرات عند درجات الحرارة المحيطة

(Properties of Polymers at Ambient Temperature)

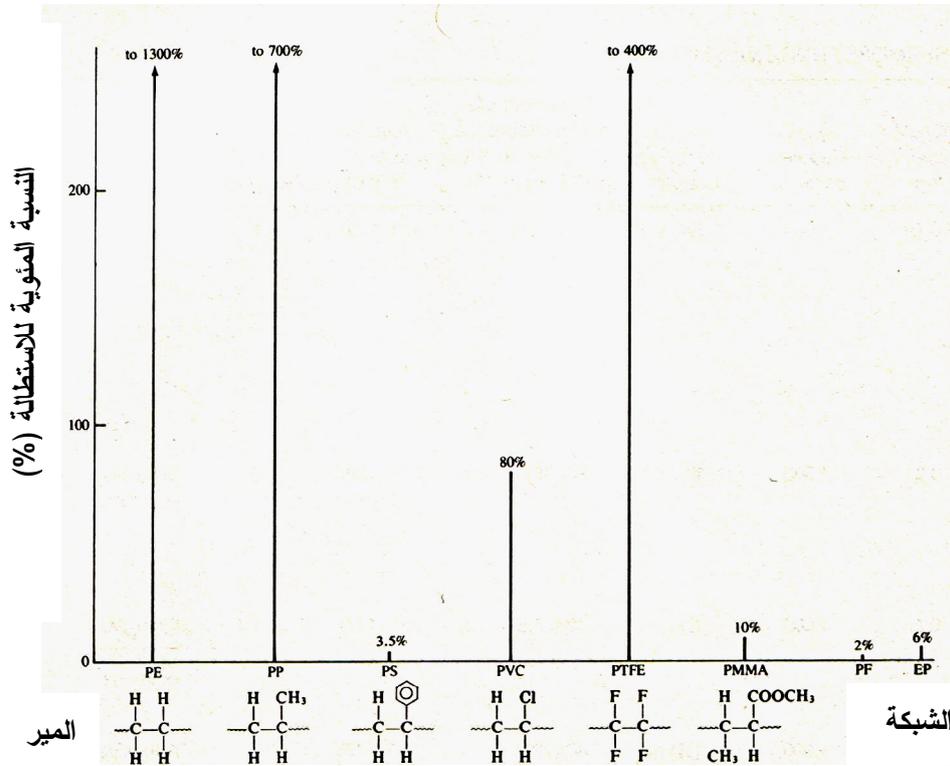
الجدولان (1-1) و (2-1) يبينان البنية الهيكلية والخواص المهمة للبوليمرات. ولتسهيل مناقشة الشكلين (22-1) و (23-1) الذين يوضحان الرسوم البيانية لإجهاد الشد و الاستطالة عند درجة حرارة (21°C) ، اللذان تم قياسهما في الاختبار خلال فترة زمنية قصيرة. الشكلين يوضحان كذلك تأثير استبدال ذرات الهيدروجين في البنية الأساسية للبولي أثيلين.

فعندما تُستبدل ذرة هيدروجين واحدة في المير بـ (CH₃) ، Cl ، بنزين ، أو مجموعة أكريليك ، فأن صلابة البوليمر ستزداد. ولكن عندما تُستبدل جميع ذرات الهيدروجين بذرات الفلور ، فأن قوى التجاذب بين الجزيئات ستتخفف ولا تتحسن صلابته.

لقد تم وضع بنيتين شبكيتين في الجدول (وهما الفوميلدهايد-فينول و الأيبوكسي) حتى تكون مصدر للمقارنة في الخواص. أن معظم المواد المتبلرة من نوع الترموبلاستيك تُظهر استطالة عالية عند درجة حرارة (21°C). ولكن في

البوليمرات التي تمتلك مجاميع معقدة ستتطلب درجات حرارية أعلى لتُظهر السلوك المطولي (Ductile Behavior). أما المواد المتبلّمة من نوع الترموستك فهي بصورة عامة تبدي استطالة قليلة.

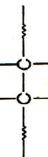
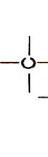
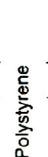
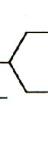
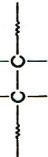
أن أعلى قيمة لمعامل المرونة يوجد في بنية بوليمرات الترموستك ذات البنية الشبكية، كما هو متوقع (لاحظ الجدول 1-2). انه من المهم ان نلاحظ انه حتى عند القيم العالية، لليوريا-ميلامين (Urea-Melamine) والذي معامل مرونته $(10.35 \times 10^3 \text{MPa})$ ، وهو أقل بكثير عن معامل المرونة للصلب الكربوني والذي يبلغ $(200 \times 10^3 \text{MPa})$. لذلك فمن المتوقع بان يحدث في اليوريا-ميلامين انحرافاً أكبر مما في الصلب عند تعرضهما لنفس الإجهاد؛ هذه الخاصية يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار في تصميم المركبات.



شكل (1-22) مدى النسبة المئوية للاستطالة في حالة الشد لمجموعة مختارة من

البوليمرات عند درجة حرارة الغرفة.

جدول (1-1) خواص بوليمرات الترموبلاستيك.

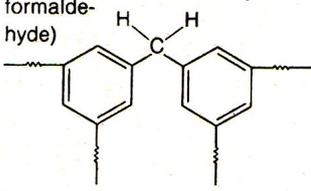
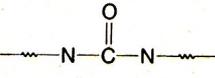
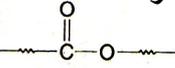
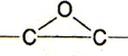
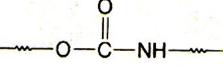
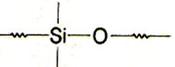
Name and Structure ^a	Use, per-cent	Price, ^b dollars/lb	Tensile Strength, ^c psi	Percent Elongation, ^c	Rockwell Hardness, R	Impact, ^d ft-lb	Modulus, ^e psi x 10 ³	Specific Gravity	Coefficient of Expansion, (°F) ⁻¹ x 10 ⁻⁶ [(°C) ⁻¹ x 10 ⁻⁶]	Heat Distortion, ^f °F (°C)	Burning Rate, ^g in./min	Typical Applications
Polyethylene High density Low density 	13 19	0.32 to 0.38 0.30 to 0.41	4,000 2,000	15 to 100 90 to 800	40 10	1 to 12 16	120 25	0.95 0.92	70 (120) 100 (180)	120 (49)	1 1	Clear sheet, Bottles
Polypropylene 	11	0.35 to 0.39	5,000	10 to 700	90	1 to 11	200	0.91	50 (90)	150 (66)	1	Sheet, pipe, Coverings
Polystyrene 	9	0.37 to 0.42	7,000	1 to 2	75	0.3	450	1.05	38 (68.5)	180 (82)	1	Containers, foams
Polyvinylchloride (rigid) 	15	0.24 to 0.30	6,000	2 to 30	110	1	400	1.40	30 (54)	150 (66)	<1	Floors, fabrics
Polytetrafluoroethylene (Teflon) 	<1	3.00	2,500	100 to 350	70	4	60	2.13	55 (99)	270 (132)	0	Chemical ware, seals, bearings, gaskets

تكملة للجدول (1-1)

ABS, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	3	0.55	4,000 to 7,000	20 to 80	95	1 to 10	300	1.06	50 (90)	210 (99)	1	Luggage, telephones
Polyamides (6/6 nylon)	1	0.90	11,800	60	118	1	410	1.10	55 (90)	220 (104)	Low	Fabric, rope, gears, machine parts
$\begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$												
Acrylics (Lucite)	1	0.55	8,000	5	130	0.5	420	1.19	40 (72)	200 (93)	1	Windows
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$												
Acetals	<1	0.70	10,000	50	120	2	520	1.41	44 (79)	255 (124)	1	Hardware, gears,
Cellulosics	<1	0.55 to 0.70	2,000 to 8,000	5 to 40	50 to 115	2 to 8	500 to 4,000	1.25	75 (135)	115 to 190 (46 to 88)	1.4	Fibers, films, coatings, explosives
Polycarbonates	<1	1.10	9,000	110	118	14	350	1.2	25 (45)	275 (135)	<1	Machine parts, propellers
$\begin{array}{c} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R} \end{array}$												
Polyesters	2	0.45	8,000	300	117	1	340	1.3	33 (60)	130 (56)	Low	Magnetic tape, fibers, films
$\begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \end{array}$												

^a A continuing bond is indicated by ---. R may be any complex molecule. In general, hydrogen atoms are not shown.
^b 1984 prices for PE, PP, PS, and PVC. Remainder approximated from 1980 prices.
^c Multiply by 6.9×10^{-3} to obtain MN/m² (MPa) or by 7.03×10^{-4} to obtain kg/mm².
^d Multiply by 0.138 to obtain kg-m.
^e Loaded at 264 psi, 1.82 MN/m² (MPa), gives severe deflection.
^f Multiply by 2.54 to obtain cm/min.

جدول (2-1) خواص بوليمرات الترموستك.

Name and Structure ^a	Use, percent	Price, ^b dollars/lb	Tensile Strength, ^c psi	Percent Elongation	Rockwell Hardness, R
Phenolics (phenol-formaldehyde) الفينولات 	6	0.35	7,500	0	125
Urea-melamine اليوريا-ميلامين 	4	0.50	7,000	0	115
Polyesters البولي يستر 	3	0.35	4,000	0	100
Epoxy الأيوكسي 	1	0.63	10,000	0	90
Urethanes اليورثين 	4	—	5,000	—	—
Silicones السليكون 	<1	1.35	[1,000] 3,500	[400] 0	89

Properties are for glass-filled silicone.

^a A continuing bond is indicated by —. R may be any complex molecule. In general, hydrogen atoms are not shown.

^b 1984 prices approximated from 1980 values.

^c Multiply by 6.9×10^{-3} to obtain MN/m² (MPa) or by 7.03×10^{-4} to obtain kg/mm².

^d Multiply by 0.138 to obtain kg-m.

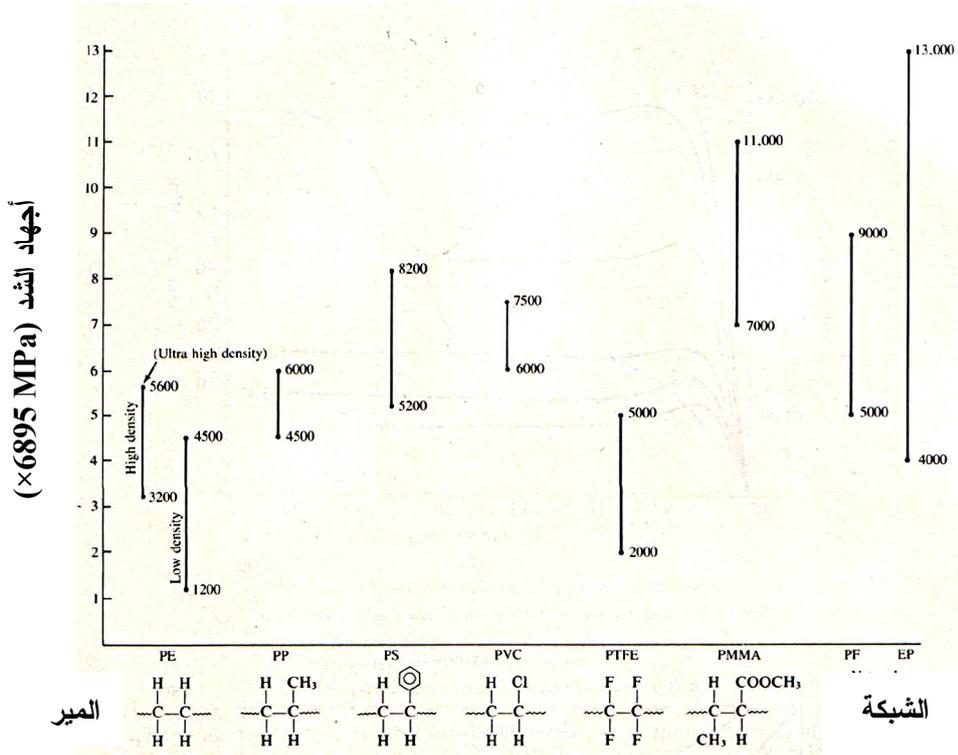
^e Loaded at 264 psi 1.82 MN/m² (MPa).

^f Multiply by 2.54 to obtain cm/min.

تكملة للجدول (2-1)

Impact, ^d izod, ft-lb	Modulus, ^c psi × 10 ³	Specific Gravity	Coefficient of Expansion, (°F) ⁻¹ × 10 ⁻⁶ [(°C) ⁻¹ × 10 ⁻⁶]	Heat Dis- tortion, ^e °F (°C)	Burning Rate, ^f in./min	Typical Applica- tions
0.3	1,000	1.4	45 (81)	300 (149)	<1	Electrical equipment
0.3	1,500	1.5	20 (36)	265 (129)	0	Dishes, laminates
0.4	1,000	1.1	42 (75.5)	350 (177)	1.4	Fiberglass composite, coatings
0.8	1,000	1.1	40 (72)	350 (177)	1	Adhesives, fiberglass composite, coatings
—	—	1.2	32 (57.5)	190 (88)	<1	Sheet, tubing, foam, elastomers, fibers
0.3	1,200	[1.25] 1.75	[280 (250)] 20 (36)	360 to 900 (177 to 482)	<1	Gaskets, adhesives, elastomers

البيانات بين الأقواس هي للإستمرات



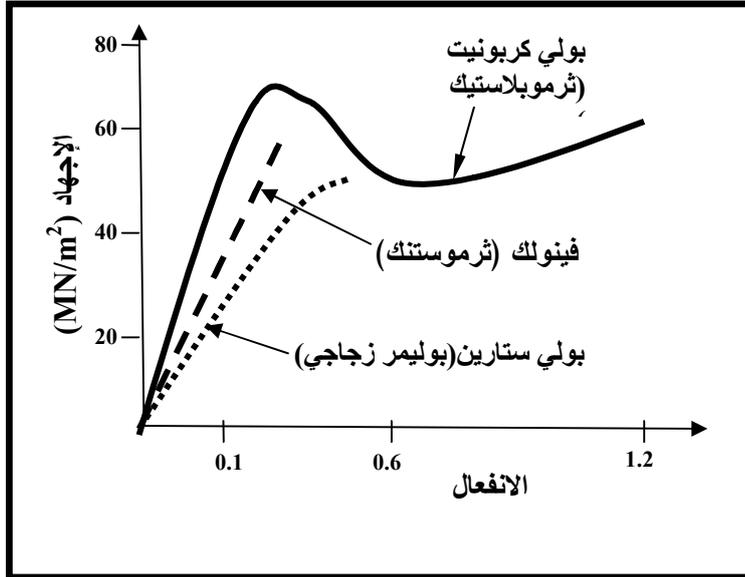
شكل(1-23) مدى إجهاد الشد لمجموعة مختارة من البوليمرات عند درجة حرارة الغرفة.

19-1 اختبار الشد لللدائن (Tensile Test of Polymers)

يطبق اختبار الشد لللدائن بطريقة مشابهة للمعادن وذلك لمعرفة المقاومة للحمل الأستاتيكي واللدونة. ونتيجةً لاعتماد الخواص المرنة للزجة للبوليمرات على الوقت بصورة كبيرة ، فان القراءات المحصلة من اختبار الشد لا نستطيع ان نطبقها في التصميم لأجزاء البوليمر بصورة موثوق بها كما في المعادن، بل يجب ان نُكَبِّرَ أو نستبدل بالكامل بقراءات الزحف (Creep) ، والتي تعطي التغير في الخواص مع الوقت تحت تأثير الحمل. وبالرغم من ذلك، تتوفر قراءات تعطي معلومات لمعظم

البوليمرات وتعطي معلومات مفيدة عن المقاومة لتحميل لفترة قصيرة ومقياس كبير لخصائص التشوهات.

هنالك وصف لاختبار الشد للدائن موجود في طرق الاختبار القياسية الأمريكية (ASTM D638). من الممكن ان تكون عينة الاختبار بأشكال مختلفة، فقد تكون على شكل ليفة (Fibre) أو صفيحة أو رقائق أو أنبوب أو عمود. إن طرق الاختبار القياسية الأمريكية (ASTM) تحدد أبعاداً خاصة لعينات الاختبار، لكن في التجارب العملية يمكن أن نختار أي حجم مناسب للمنتج أو لعملية القولية. تعتبر قراءات اختبار الشد في المعادن غير حساسة نسبياً الى معدل سرعة السحب (الشد)، بينما اللدائن تكون أكثر حساسية.



شكل (24-1) مخطط الإجهاد-الانفعال لبعض المواد المتبلرة.

من الممكن ان يأخذ مخطط الإجهاد-الانفعال للبوليمرات أشكالاً عديدة كما مبين في الشكل (1-24). فالبوليمر الزجاجي يمكن ان يظهر منطقة كبيرة للمرونة، ومنطقة صغيرة من المطولية كما في البولي ستارين (Polystyrene). تظهر بوليمرات الترموستنك قليلاً من التشوه اللدن، وتتصرف بمرونة غالباً الى غاية إجهاد الكسر (مثل راتجات الفينول). العديد من البوليمرات الجزئية التبلور أو الجزئية الغير متبلورة، تتصف بظاهرة السحب-البارد أو التخصّر (Necking).

في المنطقة التي تكون فيها الإجهادات منخفضة ستكون العلاقة خطية وميل الخط يمثل معامل المرونة. إن المنحني سيكون غير مستقيماً تماماً، حيث سيقبل الميل كلما زاد الإجهاد نتيجة للتأثير المرن اللزج وسيحدث الزحف أثناء إجراء الاختبار.

20-1 السلوك الميكانيكي للبوليمرات

(Mechanical Behavior of Polymers)

ان السلوك العام لشكل المنحني لبوليمر يتعرض إلى إجهادات مختلفة يمكن تمثيله بنمط هذه النماذج: حيث يتألف من ثلاثة مناطق رئيسية هي:

أ. منطقة الاستجابة المرنة (Elastic Response)

إن تسليط أي حمل يؤدي إلى حدوث استطالة للروابط التساهمية ضمن سلاسل البوليمر. ويمكن تمثيل السلوك الميكانيكي في هذه المنطقة بنابض. حيث سيستطيل النابض (الذي يُمثّل هنا أواصر الكربون-الكربون) حالما يتم تسليط الحمل عليه، ويرجع إلى طوله الأصلي عندما يزال الحمل.

ب. منطقة الاستجابة المرنة اللزجة (Viscoelastic Response)

تكون جزيئات البوليمر ملتفة (Coiled) عادةً، في المناطق غير المتبلورة (اللاشكالية) (Amorphous). عندما يتعرض البوليمر للإجهاد ستحاول هذه

الجزيئات ان تستقيم وتقاوم بتأثير اللانظام للحركة الحرارية للذرات. سيحدث تمدد بطيء للسلاسل الطويلة للجزيئات في فترة زمنية معينة، وعند إزالة الحمل فأنها ستنتف مرة أخرى وبيطيء أيضاً راجعةً إلى حالتها المستقرة. إن النظام الميكانيكي الذي يصف هذه المنطقة هو نظام النابض والمخمّد المربوطين على التوازي. فعند تسليط الحمل فان المقاومة للزجة للمخمّد هي التي ستقاوم القوة. يحدث بعض الانسياب مع مرور الزمن، وباستطالة المنظومة يبدأ النابض بتحمل جزء من الحمل. في نهاية الأمر سوف يتحمل النابض الحمل كله وسيحصل توازن في التمدد. عندما يتم إزالة الحمل الخارجي من على المنظومة، سترجع ببطيء إلى طولها الأصلي. أن مقدار فتح المنظومة هو دالة لثابت النابض ولزوجة مائع المخمّد. إن خصائص الوقت لكي تستعيد هذه المنظومة (37%) من طولها الحقيقي بعد إزالة الحمل يعرف بوقت الاسترخاء.

ج. منطقة الانسياب اللزج (Viscous Flow)

في بوليمرات الثرموبلاستيك، يمكن للجزيئات أن تتزلق فوق بعضها البعض إذا كان التشابك الجزيئي ليس كبيراً في العدد. إن مثل هذه الحركة تكون غير عكسية وتسبب تشوه دائم.

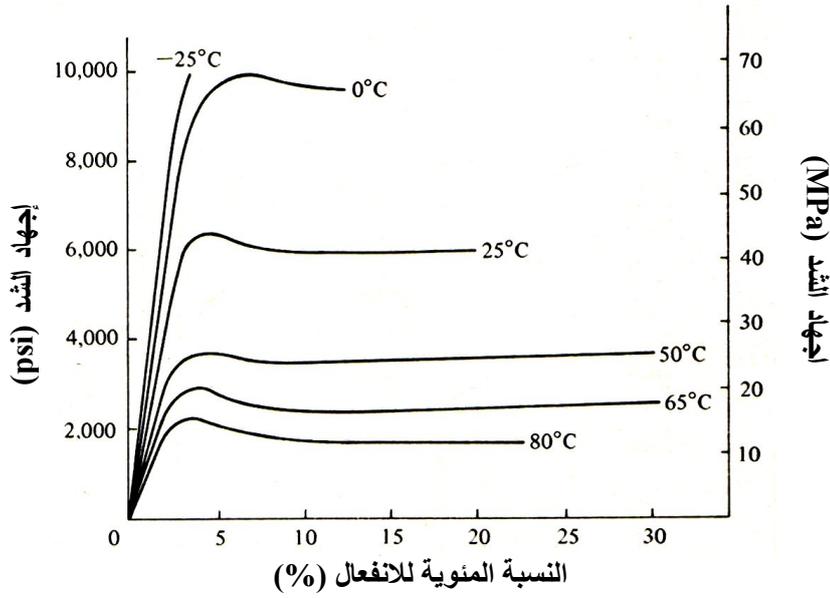
هذا الانسياب يشبه عملية فتح بطيئة لمخمّد تحت تأثير حمل مساط. أن استطالة النموذج الكلية تحت تأثير الحمل ستمثل مجموع الاستطالات المستقلة للمناطق الثلاثة في النموذج. إن شكل المنحني الناتج عن الاستطالة-الوقت عند التحميل الثابت (منحني الزحف) له نفس شكل قراءات الزحف العملية. إن الرجوع إلى الأبعاد الأصلية عند رفع التحميل يحدث نتيجةً للرجوع الآني للانفعال المرن والاستعادة البطيئة للانفعال المرن اللزج.

21-1 تأثير الزمن ودرجة الحرارة

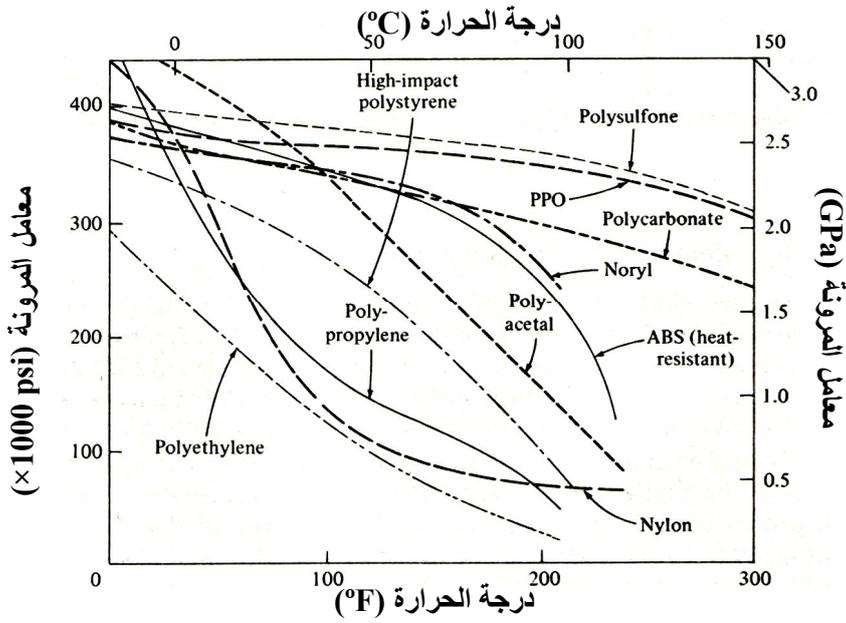
(Effect Of Time and Temperature)

عند إجراء اختبار الشد على عينة من أسيات السليلوز عند درجات حرارية مختلفة (شكل 1-25)، فإننا سنجد الصلابة العالية والسلوك الهش (Brittle) عند درجات الحرارة المنخفضة، والصلابة المنخفضة والسلوك المطوي (Ductile) عند درجات الحرارة العالية. ان تغير معامل المرونة مع تغير درجات الحرارة لمجموعة من البوليمرات يمكن ان نلاحظها في الشكل (1-26). ربما نستطيع تمثيل هذا السلوك والذي هو الشائع في بوليمرات الترموبلاستيك، بالرسم التخطيطي المبين في الشكل (1-27). ان الخصائص عند درجات الحرارة المنخفضة ولبعض المواد المتبلّمة، يكون فيها السلوك زجاجياً وتخضع لقانون هوك (يتناسب الإجهاد مع الانفعال تناسباً طردياً وبعلاقة خطية). عند الاقتراب من درجات الحرارة العالية، يتم التغلب على الروابط بين الجزيئات بواسطة التهيج الحراري (Thermal Agitation) ويصبح الانسياب لزجاً.

يعتمد تأثير واستجابة البوليمرات عند تعرضها للإجهادات، اعتماداً كبيراً على درجة الحرارة وفي مدى يفوق كثيراً عما يحدث في المعادن والسيراميك. فإذا كانت المادة المتبلّمة من نوع ترموبلاستيك، سنلاحظ ان هنالك أربعة مناطق ممكن تحديدها (مناطق رئيسية للسلوك المرن اللزج) وهي:



شكل (1-25) تأثير درجة الحرارة على منحنى الإجهاد-الانفعال لأسياتات السليلوز.



شكل (1-26) تأثير درجة الحرارة على خواص البوليمرات المختلفة.

أ. المنطقة الزجاجية (Glassy Region)

تكون حركة الجزيئات قليلة في درجات الحرارة المنخفضة، حيث تكون مقيدة بالحركة الاهتزازية للذرات المنفردة خلال الجزيء. يكون جزيء البوليمر صلب (Stiff) ومعامل المرونة لأغلب اللدائن الزجاجية هو في حدود $(E = 3 - 5 \times 10^9 \text{ N/m}^2)$. ان المنطقة الثانية ستؤثر تأثيراً كبيراً على معامل المرونة وفي الكثير من البوليمرات، مما يؤدي الى حدوث تغير حاد في قيمة المعامل ضمن مديات صغيرة لدرجة الحرارة.

ب. المنطقة الانتقالية (Transition Region)

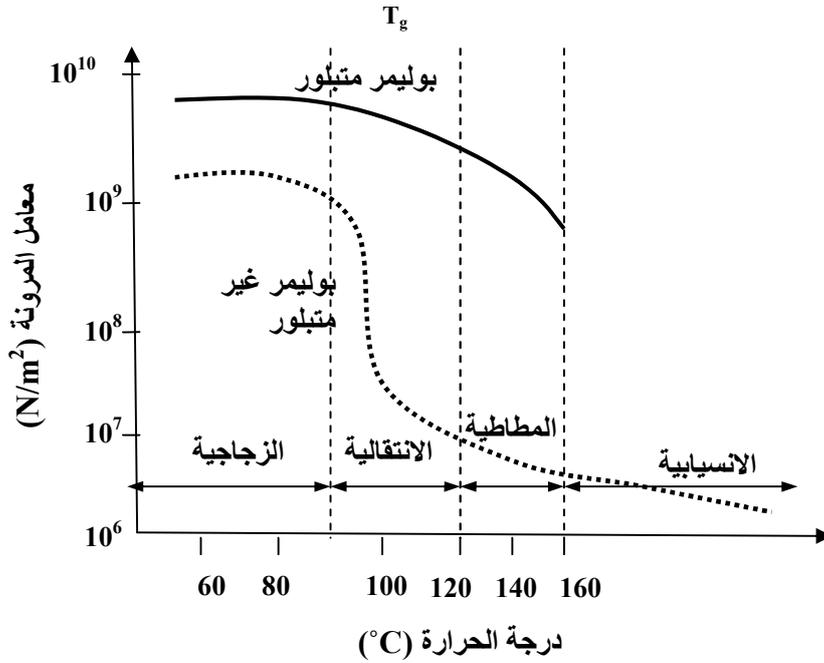
عندما تزداد درجة الحرارة، يزداد معدل الاهتزازات وتبدأ عندها الحركة لمجموعة من الذرات. ان هذا الانتقال إلى مقياس الحركة الكبيرة، يحدد درجة حرارة التحول الزجاجي عند التسخين. في هذه المنطقة، ينخفض معامل المرونة بشدة ويعتمد اعتماداً كبيراً على درجة الحرارة. الخواص الميكانيكية للبوليمر في هذا المدى من درجة الحرارة في حالة بحيث ان هذه المنطقة يشار إليها بالمنطقة الجلدية (Leathery Region).

ج. منطقة السلوك المطاطي (Rubbery Behavior Region)

يسبب المدى الكبير من التقاف الجزيئات (Coiling)، تمدد كبير ومطاطية تحدث بطواعية في درجة حرارية أعلى من درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) . في هذه المنطقة ستكون قيمة معامل المرونة في حدود $(1 - 10 \times 10^6 \text{ N/m}^2)$. عندما تحتوي المادة المتبلرة على روابط مستعرضة، فان هذه المنطقة ستستمر حتى أثناء زيادة الحرارة الى ان تبدأ بالتحلل الكيميائي (Decomposition).

د. المنطقة الانسيابية (Flow Region)

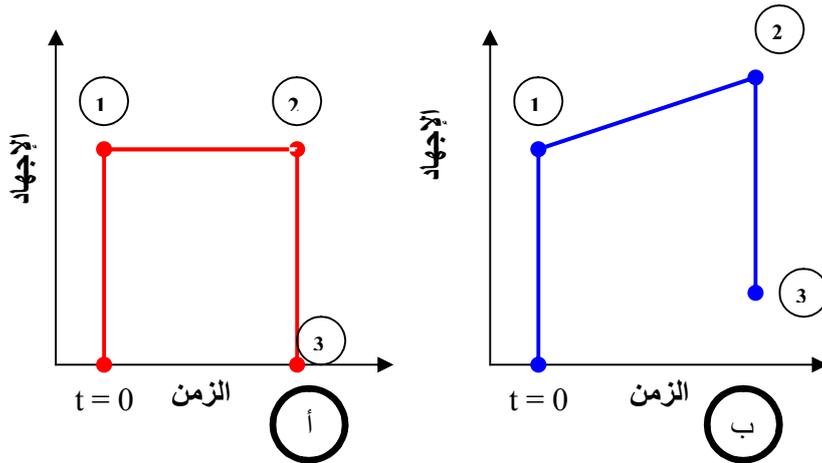
عندما تزداد درجة الحرارة فان حركة الجزيئات تحدث بسرعة أكبر ويصبح تأثير النفاذ السلسل أقل تأثيراً مما يؤدي الى السلوك المائي. هذا السلوك بصورة عامة يمكن ان نغيره تغييراً كبيراً عند زيادة تعقيد كيميائية البوليمر.



شكل (1-27) تغير معامل المرونة للبوليمر مع تغير درجات الحرارة.

ان المصطلح الذي يصف العلاقة التي تربط بين الزمن-الانفعال-درجة الحرارة في البوليمرات هو المرونة اللزجة. ان العلاقة ستكون تركيبة من خصائص المرونة والانسياب اللزج وهذه هي ليست المرة الأولى التي نقابل بها هذه الظاهرة فهي موجودة في لزوجة الزجاج وكذلك عند درجة حرارة التحول الزجاجي.

عند تسليط الحمل على المواد الصلبة المثالية ضمن المنطقة المرنة، فإننا سنحصل على النتائج المبينة في الشكل (1-28 أ). فعندما يسقط الإجهاد عند الزمن ($t = 0$) ، فإن الانفعال المقابل سيحدث عند النقطة (1). ان مقدار هذا الانفعال ستعتمد على قيمتي الإجهاد ومعامل المرونة (الانفعال = الإجهاد/معامل المرونة). سيبقى الانفعال ثابتاً مع الزمن (النقطة 2). وعندما يزال الحمل فان جميع الانفعال المرن سيُستعاد (Recovered) (النقطة 3). ان الصلب الكربوني على سبيل المثال سوف يبدي مثل هذا السلوك عند درجة حرارة الغرفة دون ان يتأثر فترة تسليط الحمل. الآن سنتناول البوليمرات التي ربما سيحدث فيها بعض الانسياب المرن اللزج عند درجة حرارة الغرفة (شكل 1-28 ب). فعند التحميل ($t = 0$) ، فان الانفعال سيزداد الى النقطة (1). ستتفاعل المادة بشكل مرن بسبب كون التحميل صغيراً وسيستطيع النموذج المختبر ان يعود بالانفعال الى الصفر في حالة إزالة الحمل. ولكن مع مرور الزمن سيزداد الانفعال الى النقطة (2) حتى لو كان الحمل ثابتاً. وعند إزالة



شكل (1-28) عندما تُحمّل المادة في الحالة المرنة، ربما ترجع الى شكلها الأصلي حيث الانفعال صفراً كما في الحالة (أ) أو ربما تظهر سلوكاً مرناً لزجاً مع تبقي بعض الانفعال كما في الشكل (ب).

الحمل هذه المرة، سيحصل بعض التشوه الدائم أو اللدن (النقطة 3).

سوف لن نشاهد هذه الظاهرة أبداً إذا لم نبقي العينة تحت تأثير الحمل لفترة طويلة. نعتقد أن الاستجابة المرنة للزجة تعكس قابلية المواد لتعديل الإجهاد المسلط عليها. هذا فيما إذا أبقينا الانفعال ثابتاً على المادة، فإن الإجهاد سينخفض مع مرور الزمن. هنالك عدد من البوليمرات يبدون هبوطاً في الإجهاد بشكل أسي وحسب المعادلة التالية:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\lambda}$$

حيث أن:

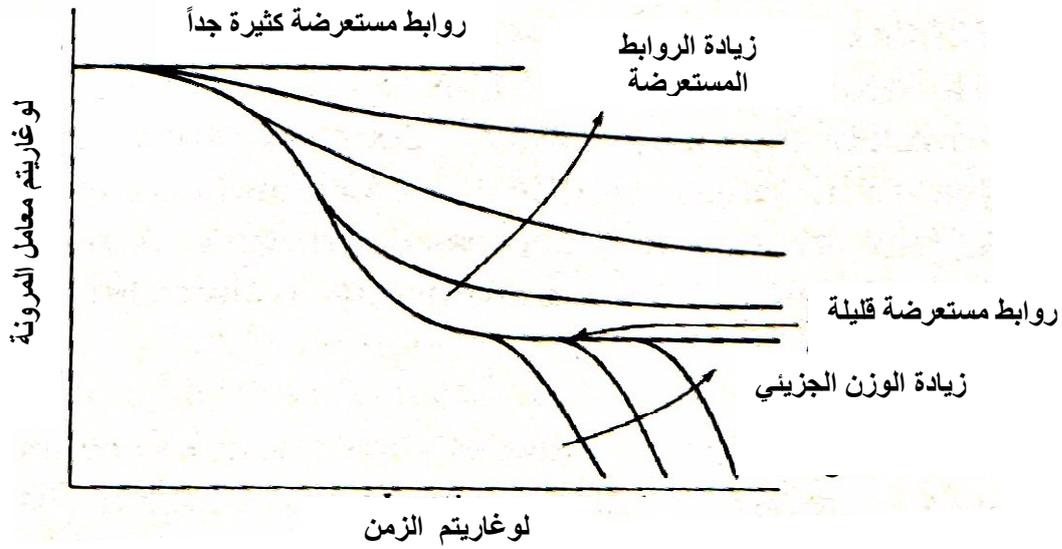
σ : الإجهاد عند الزمن (t)

σ_0 : الإجهاد عند الزمن (0)

λ : زمن الاسترخاء، وهو الزمن اللازم لتخفيض الإجهاد الى (1/e) من قيمته الأصلية.

في البوليمرات المشتركة (Copolymers) والتي لها مقاطع طويلة من الجزيئات والتي تنصرف كل على حدة كبوليمر منفرد، سنلاحظ في هذه الحالة ان هنالك منطقتين متميزتين لانخفاض المعامل عند درجة الحرارة المقابلة لدرجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) لكل من المكونات التي تتألف منها المواد المتبلمرة المشتركة. بالطبع ان البوليمرات البلورية (Crystalline) لها درجة انتظام اكبر في التعبير الذي يحدث مع درجة الحرارة كما مبين في الشكل (1-25)، ولا تُظهر تغيراً مفاجئاً مصاحباً للانتقال الزجاجي. ان معامل المرونة في البوليمرات

البلورية هو مشابه الى البوليمرات الزجاجية عند درجات الحرارة الواطئة ويقل بالتدرج بزيادة درجة الحرارة مع عدم وجود تغير في درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g). البوليمرات الجزئية غير البلورية (اللاشكالية) و الجزئية التبلور، يحدث فيها انخفاض أقل في المعامل عند درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) مما في البوليمرات الغير المتبلورة (اللاشكالية): كلما زادت نسبة التبلور كلما قل وأصبح أكثر تدرجاً في درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g).



شكل (1-29) تأثير الروابط المستعرضة على معامل المرونة.

أما تأثير الروابط المستعرضة على الخواص العامة للبوليمرات فيمكن ملاحظتها في الشكل (1-29). فكلما ازدادت الروابط المستعرضة، فإن المديان الانسيابي والمطاطي سيميلان الى الاختفاء. في حالة المطاط الطبيعي فان هنالك مرونة عظيمة مع فقط نسبة مئوية قليلة من الترابط المستعرض، لكن زيادة الترابط

المستعرض الي (70-80%) من المتوفر، فإننا سنحصل على مطاط صلد وهش كالذي يستعمل في صناعة المشط وبعض البطاريات.

1-22 إعداد البوليمرات للاستعمال (Polymer Processing)

تتألف صناعة اللدائن من المصنعين الذين ينتجون الراتنجات والمواد الكيماوية والمصنّعون (Fabricators). ينتج المصنعون المواد الخام، والتي تتضمن المساحيق، الحبيبات (Granular)، السوائل، والأشكال القياسية مثل الصفائح، القضبان، الأنابيب، الأسطوانات واللدائن الطبقي (Laminates). يقوم المصنّع بتجهيز المنتج لتوزيعه على المصانع والمستهلكين. في أغلب الحالات، من الضروري ان نخلط ونحضّر المواد الخام للإنتاج النهائي.

يُطلق على هذه الخطوة بالتركيب (Compounding) أو التشكيل المُسبق (Preforming). وتتألف عملية إعداد البوليمرات للاستخدام من سلسلة إضافات لمواد تُضاف الي المواد المتبلّمة لزيادة استغلالها بالطريقة الأمثل كما مبين في الجدول (1-3). من النادر ان تستعمل معظم البوليمرات كمواد راتنجية عضوية صرفة، بل إنها تُعدّل و تُركّب مع مواد مختلفة تُضاف إليها للحصول على الخصائص المطلوبة و المرغوبة لاستعمالات معينة. وتسمى عملية اختيار المواد المضافة هذه و دمجها في المبلر بالتركيب (Compounding). يتعرض الخليط الناتج، بعد إجراء عملية التركيب، لعمليات مختلفة من التشكيل و الانتهاء بالشكل المرغوب فيه. وفيما يلي عرضاً لبعض هذه العمليات:

جدول رقم (1-3) الإضافات الشائعة لللدائن.

المادة المُضافة	أسماء المواد والغرض من إضافتها
الحشوات (Fillers) ثقلي ل الكلف	ة أو لزيوتشادة الطوقدقي لايثقي الخشد ب، الك وارترز، الحج ر الجبري، القطن، المساحيق المعدنية، الجرافيت، الألياف، وألياف الخرق.
داعمة (Reinforcements)	للصلابة الفيزيائية. وتشمل السايزل* (Sisal)، نبتة الجوتة (Jute) الزج اج، الجرافيت، الشعيرات (Whiskers)، السيراميك، النايلون، القطن والألياف.
تضد اف لبتض (Flame Retardants)	قابلي الهفت وتشلفند راق مل أليج. الفوسفات (Phosphate Ester) ومركبات الأنتمون.
المثبتات (Stabilizer)	تضد اف ل الحف اظ علم ون الألكفندة أو الت دهور أئد ماء الاسه تخدهم ابون الزنك يضاف الى الفينيل و الفينول (Phenols) الى السترين.
مانع الشحنه (Antistatic)	تضاف لعمليخنتجة الكهرباني ة على المس حايق ذ لال العمليات وعندما تستدعي الضرورة يضاف أمين .
الصبغات (Colorants)	تضاف لتحسن منظر المنظر المنج للمسد تهلك بضد افلالا وافلوظم مع ال راتنج أو لة ففقايسكافيات معيذة وتخلط البلاستيك في مكان الحقن والبثق. الأمل ولبق وفرصكضبغاتوية وغي ر عظمولونويةاقف دتكون م واد صلبة او سائلة. العديد من الرتجات يتم تلويينها مسبقاً.
المزلقات (Lubricants) حسد ن	لعملية افة لبتسد هيلها لعملي ة الت دفع في القالدوتثب. مل الشد مع ، الزنك، أستيرات الكالسيوم (Calcium Stearates)
الملدنات (Plasticizer)	تضاف لتحسين المرونة والشكل النهائي لفينيل يعتبر من المواد القصيفة جداً لذلك تضاف إليه الأفتاليت (Phthalate).
ة مواد ن الأشد عة الف و (Ultraviolet Protector)	تضاف الى الفينيل، السد تيرين، الب ولى يس ترااليد الفجاجية لة لتحسد بين عم ر جليغ. تج المع رطاشد لفقء أمس. هد الكوليد ون الأمثل ة على الم واد الواقية.

ات الله

الحمائم

* الألياف البيضاء التي تُصنع منها الحبال

(1) التركيب (Compounding)

وهي عملية يتم فيها تعديل خواص المبلر بواسطة خلطه مع مكونات أخرى مثل راتنج المبلرات، الملدنات، الحشوات، عوامل التقوية، المثبتات المختلفة، المُصبّغات، المزلقات، مانعات اللهب وعوامل التقاطع الجزيئي. وتستخدم هذه العملية عندما تكون هنالك حاجة إلى مبلرات جديدة تمتلك مواصفات خاصة.

(2) تهجين المبلرات (Blending of Polymers)

وهي عملية تهجين أو توليف البوليمرات بواسطة خلط أو مفاعلة متبلرين أو أكثر من المتبلرات الراتنجية (الرزنية)، للحصول على ناتج له خصائص مُحسّنة، وخاصةً لمقاومة الصدمات. عندما تكون المبلرات متوافقة مع بعضها البعض فإنها تكون محلولاً جامداً. تقع درجة حرارة التحول الزجاجي للنظام الناتج بين درجتي التحول إذا كانا المبلرين متجانسين. أما إذا كانا مختلفين في طبيعتهما الكيماوية بمقدار كبير، فإن درجة حرارة التحول الزجاجي للمبلر الناتج ستكون أقل من درجتي التحول الزجاجي للمبلرين المتوافقين. من الأمثلة على المبلرات المهجنة الغير المتجانسة هي المبلرات الزجاجية-الهشة ذات الأهمية الصناعية مثل مزج البولي ستارين مع المطاط لإعطاء نظام يتميز بمتانة كبيرة ومقاومة عالية للصدمات.

(3) الملدنات (Plasticizer)

يعتبر التبلور في الكثير من الراتنجات الاصطناعية أمراً غير مرغوب فيه دائماً، لأنه يُصعب قولبتها و يفقدها الشفافية، نتيجةً لتقريب جزيئات البوليمر من بعضها البعض. لهذه الأسباب تضاف مواد ذات أوزان جزيئية منخفضة (300 تقريباً) إلى

الكتلة المتبلرة قبل قولبتها، يطلق عليها الملدنات (Plasticizer). فبواسطة انتشار هذه المادة بين جزيئات الكتلة المتبلرة فستجعلها ليّنة وطّيعة وتمنعها من التبلور. ان الملدنات ستسمح لجزيئات البوليمر الطويلة من التحرك بسهولة فوق بعضها البعض عند تعرضها للإجهاد. يمكن تشبيه هذه العملية بإضافة الماء إلى الطين لجعله أكثر لدونة و تسهيل قولبته. فالملدن يخفض من درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) للمبلمرات اللاشكلية (الغير البلورية) ويقلل كذلك من درجة التبلور للمبلمرات المتبلورة. ان كمية الملدنات المضافة تعمل على ضبط الخواص النهائية للمواد المتبلرة. في العديد من الحالات فان المواد التي تستخدم كملدنات لها درجة غليان عالية وتكون مواد عضوية. فعلى سبيل المثال من الممكن ان نزيد من سهولة حركة السلاسل بواسطة استخدام البوليمرات المشتركة وذلك عن طريق استخدام بوليمر يمتلك جزيئات كبيرة، وهذا يؤدي الى توسيع المسافة بين السلاسل، بالتصرف بطريقة مشابهة لإضافة الملدنات المزقة.

لقد أُستخدم الكافور (Camphor) كمادة ملدنة بإضافتها إلى السليلويد (Celluloid) المُصنع من النتروسيليلوز (وهي مادة بلورية في العادة)، والذي استخدم بصورة واسعة في صناعة الأفلام السينمائية ولكن لكونه مادةً شديدة الاشتعال، تم استبداله اليوم بأسيئات السليلوز لأنه أكثر أماناً.

هنالك ثلاثة أنواع من المواد التي تستخدم كملدنات وهي:

1. الزيوت النباتية
2. مواد كيميائية مونمرية ذات درجة غليان عالية
3. بوليمرات راتنجية ذات وزن جزيئي منخفض

أن أحد أهم عيوب استخدام الملدنات هو انتشارها خلال الكتلة المتبلّمة وتبخرها مما يجعلها غير طيِّعة، وبمرور الزمن ستؤدي إلى تصدع المادة المتبلّمة. عندما يتم إضافة كميات كبيرة من الملدن إلى الكتلة المتبلّمة، يؤدي ذلك إلى أن يكون التآصر بين الجزيئات الصغيرة فقط مما يجعل المادة المتبلّمة سائلة.

4) الحشوات (Fillers)

هنالك نسبة عالية من اللدائن تُصنع بحشوات، فهذه المواد تزيد من صلابة ومتانة المادة وتُحسن من استقرارية أشكالها وتقلل من تكاليف إنتاجها. أن ميكانيكية

جدول (4-1) المواد المستخدمة كحشوات وتأثيراتها.

التأثير	الحشوة (Filler)
يزيد من الصلابة لكن له تأثير معاكس على امتصاص الرطوبة	دقيق الخشب (Wood Flour)
لاية والجساعة ويزيد من درجة رالقس وه الحراري ويجعله مادة حاكه (Abrasive)	الأسبستوس (Asbestos)
تزيد من مقاومة الصدمات لكنها تقلل من الخصائص الكهربائية ومقاومة الماء	الأنسجة القصيرة (Chopped Fabric)
تزيد الصلابة وتقلل من المطولية وتجعله مادة حاكه.	الألياف الزجاجية (Fibre Glass)
تزيد من الصلابة وتقلل من المطولية وتجعله مادة حاكه.	غير العضوية (Inorganic Fillers)
يُحسن من الخصائص الاحتكاكية	ديسلفايد المولبدنيوم (Molybdenum Disulfide)
تزيد من الصلابة والجساعة، لكن خصائصه من الخصائص الاحتكاكية.	الفلوروكربون (Fluorocarbon)
تقلل من الوزن الكلي وتزيد من المتانة وريكون مادة حاكه: والجرافيت الكربوني يُحسن من الخصائص الاحتكاكية.	الكربون (Carbon)
تقلل من وزن الكهربي وتزيد من نسبة تدفق البوليوليمر موصلًا كهربائياً.	المساحيق المعدنية (Metal Powder)

الحشوات في تحسين الصلابة هي بعملها كعوائق أو حواجز أمام حركة سلاسل البوليمر، فإذا أرادت هذه السلاسل ان تتحرك فعليها التغلب على هذه الموانع. من الأمثلة على المواد التي تضاف إليها الحشوات، الراتجات الفينولية و الأميينية، والتي في الغالب تُحشى بمواد كدقيق الخشب أو السيليلوز قصير الألياف أو مسحوق المايكا أو الأسبستوس.

تضاف الحشوات الى البوليمرات لأسباب عديدة، فمثلاً تضاف المزلقات (Lubricants) في أشكال بوليمرات أخرى لتحسين خصائص مقاومة الاحتكاك. تضاف في بعض الحالات مواد غير عضوية خاملة لكي تحسن من استقرارية الأبعاد. وإذا كانت الحشوة الغير العضوية لا تسمح للخليط بالنفاذ، فإننا سنلاحظ تأثيراً واضحاً في تقليل خصائص الخليط الامتصاصية للبوليمر.

الجدول (1-2) يبين مجموعة من المواد المستخدمة كحشوات وتأثيرها على اللدائن.

5) المثبتات والمواد الأخرى (Stabilizer and Other Additives)

هنالك مواد تضاف إلى المبلمرات للمساعدة على الاستقرار تسمى بالمثبتات، فهي تمنع تحلل أو تلف المواد المتبلرة وذلك من جراء تعرضها إلى ضوء الشمس والجو وعوامل بيئية خارجية مختلفة. فمثلاً لمنع التفسخ الكيميائي الضوئي لراتج البولي أثيلين، يضاف إليه أسود الكربون الذي يقوم بحجز الضوء المسلط عليه. تضاف مواد أخرى كذلك لتمنح البوليمر مقاومة للتأكسد أو لكبح التأكسد مثل مركبات (الفينول، الأمينات العطرية، الكيتون وغيرها).

6) مانعات اللهب (Flame Retardants)

تتأثر غالبية المبلّرات التي توجد بشكل نقي باللهب، فإذا أردنا زيادة مقاومة المبلّمر للهب فإننا غالباً ما نستخدم عدداً من المواد المضافة مثل مركبات الأنتمون.

7) عوامل الترابط المستعرض (Crosslinking Agents)

وقد اشرنا إليها سابقاً (الفلكنة أحد الأمثلة على ذلك).

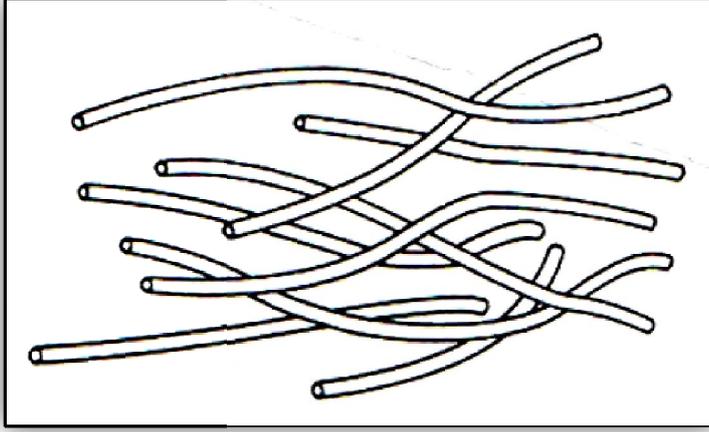
23-1 ميكانيكيات التقوية في اللدائن

باستثناءات قليلة، فإن التقوية هي مهمة كيميائي البلمرة. فليس هنالك معالجات حرارية يمكن إجراؤها على اللدائن لتحسين خواصها. على المصمم ان يكون متفهماً للعوامل الأساسية التي تتحكم في تصنيع اللدائن وبالتالي إيجاد الخواص المطلوبة فيه.

1) البوليمرات الخطية (Linear Polymer)

من المهم جداً ان نعرف بأن للوزن الجزيئي للبوليمرات تأثيراً كبيراً على خواص اللدائن بصورة عامة. فزيادة الوزن الجزيئي للبوليمرات تزيد من مقاومته في الشد والانضغاط. وبنفس الطريقة فإن تركيب البوليمرات المشتركة (Copolymerization) والتخليط (Alloying)، هي عمليات تحسن من الخواص الميكانيكية. في بعض الأحيان ممكن ان يحتوي التخليط أو البوليمرات المركبة (Composite Polymers) على بوليمر ذو خصائص ضعيفة، والتي ستؤثر سلباً على الخواص الميكانيكية، لكنه ربما يضاف ليُحسن من خاصية التزليق أو خصائص الاحتكاك، إن إضافة الفلوروكربون لأنواع عديدة من البوليمرات هو أحد الأمثلة على ذلك. إن العامل الأكثر أهمية في مسؤولية الحصول على الصلابة

العالية (High Strength) والجساءة في البوليمرات، هي قوة الترابط بين سلاسل البوليمرات. ان ايسط البوليمرات الثرموبلاستيكية تمتلك سلاسل مستقيمة. هنالك شبكة ثلاثية الأبعاد لسلاسل البوليمر حيث ان كل سلسلة تتصرف كسلسلة لحالها. هذا يعني ان هنالك عرض قليل لسلسلة، لكن طول كبير. مثل هذا الهيكل موضحاً في الشكل (1-30).

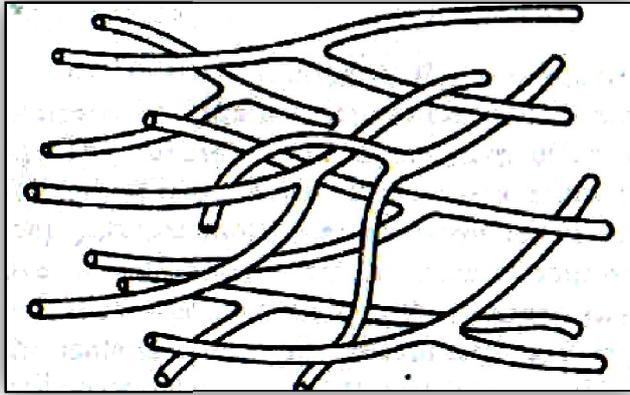


شكل (1-30) رسم تخطيطي لسلاسل البوليمرات في البوليمرات الخطية.

ان القوى الرابطة بين هذه السلاسل هي قوى فان دير فال، روابط هيدروجينية، أو تفاعل مجموعة قطبية (Polar Group). في البوليمرات الخطية تكون سلاسل البوليمر مرنة عادةً الى درجة أن هذه السلاسل تستطيع من الالتفاف حول بعضها البعض (كضفيرة) وتقع في مستوى واحد في الفضاء وتشبه في ذلك المعكرونة (Spaghetti). بسبب ترتيب سلاسلها العشوائي فإنها عادةً تكون ذات طبيعة غير بلورية (لا شكلية).

2) البوليمرات المتفرّعة (المتشعبة) (Branched Polymers)

إذا كانت عملية التفرّع مقصودة أو عن طريق الصدفة أثناء عملية البلمرة، فإن استمرار نمو السلاسل بصورة مستمرة سيحدث تزامن في نمو سلسلتين، فيقال إنه هيكل متفرّع. هذا المفهوم مبين في الشكل (1-31). يزيد التفرّع من صلابة وقوة السلاسل، لأن تشويه البوليمر في هذه الحالة سيتطلب حركة أكثر للسلاسل والتي تكون مضمفورة ومنتشابكة أكثر مما في البوليمرات الخطية. ان العديد من الإلاستومرات أو المطاط الصناعي يمتلك نفس هذا النوع من الهيكل، وهذا هو سبب امتلاكها المقاومة العالية واستطاعتها التمدد بمقدار كبير دون حدوث الكسر.

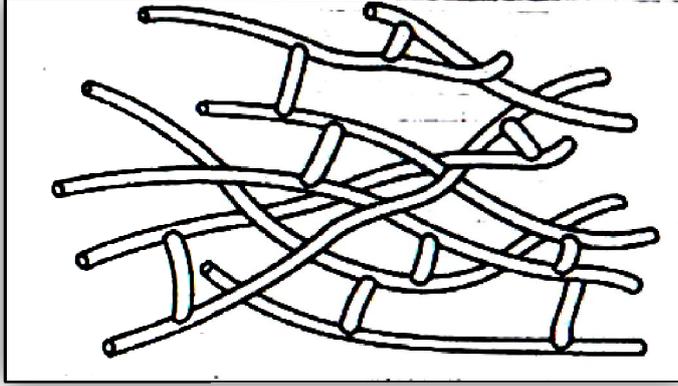


شكل (1-31) رسم تخطيطي لسلاسل البوليمرات

3) الترابط المستعرض (Cross-Linking)

إذا استطعنا خلال عملية تفاعل البلمرة من ان نربط بين السلاسل ببعضها البعض، فإننا سنحصل على هيكل قوي جداً وجاسيء. هذا ما سيحدث في الحقيقة لمعظم بوليمرات الترموستنك. ظاهرة الترابط المستعرض تشمل روابط ابتدائية بين سلاسل البوليمر كما مبين في الشكل (1-32).

ان البوليمر المتكون عادةً لا يمكن إعادة صهره بسبب الروابط القوية جداً بين السلاسل. ان التفاعل بين السلاسل كالتفرع والترابط المستعرض، لا يحدثان في نفس المدى في أنواع البوليمرات المختلفة. فبعض البوليمرات ربما ستتفرع بقلّة والآخري ستتفرع بكثرة. نفس الشيء يحدث للتفاعل المستعرض، فكلما زادت جساءة البوليمر، قلت الذوبانية وقلت استجابة البوليمر للانصهار.



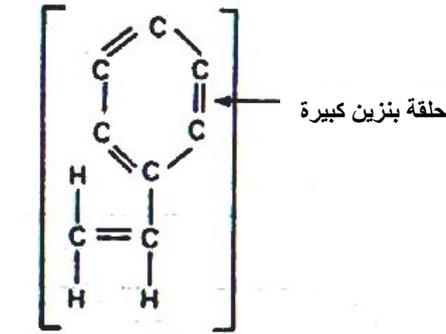
شكل (1-32) رسم تخطيطي لسلاسل البوليمرات مترابطة بشكل مستعرض.

ان معظم بوليمرات الترموستك تمتلك هذا النوع من الترابط وتستطيع ان تتحمل درجات الحرارة العالية لغاية (204 °C)، بينما البوليمرات الخطية والتي يكون هيكلها أقل تعقيداً تنصهر عند درجة حرارة أعلى من (121 °C).

4) تصلب السلاسل (Chain Stiffening)

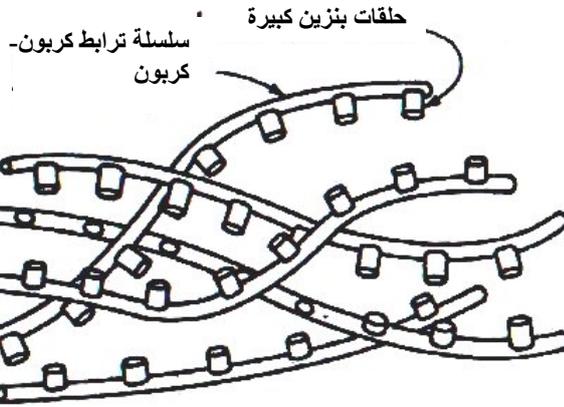
تختلف طريقة تقوية البوليمر هنا عن الطرق السابقة لتقوية السلاسل، فهنا تحدث بسبب إحلال مجموعة كبيرة من الذرات محل ذرة في سلسلة البوليمر. لقد أوضحنا سابقاً كيف ان سلاسل البوليمرات الخطية ممكن أن تُضفر (تصبح على شكل ضفيرة) حول بعضها البعض.

ان رابطة الكربون-كربون ستعمل كنقطة مفصلية لحركة السلسلة أثناء التثبي. أفرض الآن ان البوليمر له مونومير كبير وغير متماثل، فان قابلية السلسلة للمرونة ستتضرر. ان البولي ستيرين هو مثال على هذا النظام كما مبين في الشكل (1-33). البولي ستيرين المستخدم في صناعة لعب الأطفال، يكون هيكله جاسيء ونسبياً هش. ومرة أخرى فإن الهيكل الأساسي لسلسلة هو نفس هيكل البولي أثيلين (الطري والمطيلي). ان وجود حلقات البنزين الكبيرة في مونومير البولي ستيرين سيسبب انخفاضاً في قابلية الحركة للسلاسل وهذا سيؤدي الى زيادة الجساءة.



Polystyrene Monomer

مونومير البولي ستيرين

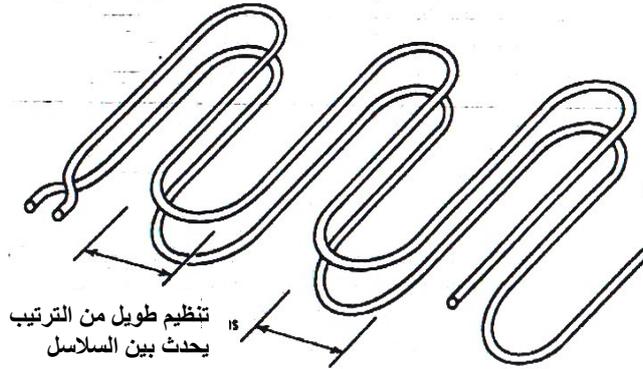


شكل (1-33) التقوية نتيجة لتصليب السلاسل.

5) البلورية (Crystallinity)

على العكس من عمليات التقوية السابقة، يمكن السيطرة على التبلور بدرجةٍ ما بواسطة المُصنِّع. فمن الممكن تحريضه من خلال عمليات القولبة بواسطة التوجيه الميكانيكي والإشعاعي. لقد أشرنا سابقاً بأن نسبة كبيرة من البوليمرات هي غير بلورية (لا شكلية) في الطبيعة حيث أنها لا تمتلك الترتيب المنتظم للشببيكات والذرات، كما في المعادن والسيراميك المتبلور. هذه الجملة يجب إعادة صياغتها الآن، بما ان العديد من البوليمرات الهندسية، عندما تحلل بتقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction Technique)، فإنها تظهر درجة عالية من البلورية. بكلمة أخرى، ليس جميع الذرات التي تصنع منها سلاسل البوليمر تكون عشوائية الترتيب. فمن الممكن الحصول على البنية البلورية عندما تميل سلاسل البوليمر الى الاصطفاف، كما مبين في الشكل (1-34).

لكن ما يزال هنالك جدل حول طبيعة ترتيب سلاسل البوليمر في البوليمرات المتبلورة. لقد تم الحصول على دلائل البلورية بدراسة حيود الأشعة السينية. المواد الغير البلورية بالكامل كما في السائل سوف تظهر نموذج عام (Diffuse Pattern) فقط، على فلم الحيود للأشعة السينية.



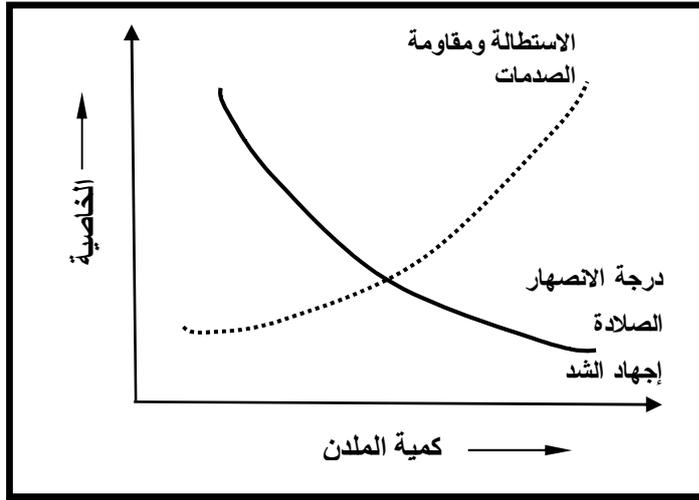
شكل (1-34) الترتيب المنتظم في سلاسل البوليمرات والذي يؤدي الى التبلور.

أما المواد البلورية فإنها سوف تُظهر نقاط أو خطوط على الفلم، لقد أمكن الحصول على نماذج حيود حادة للعديد من البوليمرات، لذلك فإنها تشير إلى أن البلورية تظهر بترتيب سلاسل البوليمر بانتظام. ان دراسة الخواص الميكانيكية و التغير في الحجم تشير إلى انه يمكن للبلورية أن تظهر في بعض البوليمرات بواسطة التبريد البطيء من الحالة المنصهرة. في بعض الأحيان من الممكن ان يصبح البوليمر متبلوراً أثناء القولية، كما أشرنا إلى ذلك سابقاً. سكاكين وشوكات البولي ستيرين والتي تستخدم لمرة واحدة في النزهات والحفلات، هي غالباً بلورية بسبب ان البوليمر المنصهر ينساب في أسفل القالب باتجاه المحور الطويل للجزء. هذه العملية تساعد على تصفيف سلاسل البوليمر.

من الناحية العملية فان البلورية تزيد من درجة الانصهار، تقلل من الذوبانية (Solubility) في المذيبات، تقلل مقاومة الصدمات، وبصورة عامة تُحسن من خواص المتعلقة بالمقاومة الأخرى.

6) اللدنات (Plasticization)

اللدنات هي كما اشرنا سابقاً، مزلاقات تضاف الى البوليمرات لتحسن خاصية المتانة (Toughness) والمرونة (Flexibility). وغالباً ما يكون لديها تأثير سلبي على الصلابة كما مبين في الشكل (1-35).



شكل (1-35) التأثير العام للملدنات على خواص البوليمرات.

7 الحشوات (Fillers)

لقد أتضح ان تركيب مواد هندسية أخرى مع البوليمرات سيؤدي الي تغيير كبير في خواصها الميكانيكية والفيزيائية. ان ميكانيكية عمل الحشوات في التقوية (كما أوضحنا ذلك في سابقاً) هو في تقليل قابلية الحركة لسلاسل البوليمر. حيث ستعمل كحواجز أو مصدّات يجب على السلاسل أن تعبرها لكي تتحرك تحت تأثير الإجهاد.

بصورة عامة فان معظم الحشوات غير العضوية ستزيد من الصلابة. وكقانون عام، الحشوات التي تكون أصلد من البوليمر فأنها سوف تحسن من معدلات البلى اذا كان الجزء في حالة انزلاق مع معدن (احتكاك).

أسئلة الفصل

1. وضح ما هو فعل الترابط المستعرض، الحشوات، والتفرع في تصلّب البوليمرات؟
2. أرسم الهيكل الجزيئي للبولي أنيلين و PVC.
3. علل ما يأتي:
 - أ. انفجار خرطوم الماء في مشع السيارة.
 - ب. يمكن لكيميائي البلمرة بالتحكم في تركيب المواد المتبلّمة.
 - ج. للزيوت تأثير ضار على المطاط.
 - د. لا يُرغب بالتبلور في الكثير من البوليمرات الصناعية.
 - هـ. ينشأ في البوليمرات الزجاجية تشقق تحت تأثير حمل الشد.
 - و. يمكن لبوليمرات الترموبلاستيك ان تعاد قولبتها بالتسخين لعدد غير محدود من المرات بينما لا يمكن ذلك لبوليمرات الترموستيك.
 - ز. تُصنع نسبة عالية من البوليمرات بحشوات.
 - ح. استخدام الضغط في عملية الفلكنة.
 - ط. إضافة مواد تُدعى بالملدنات الى الكتلة المتبلّمة قبل قولبتها.
 - ي. عندما يرغم النايلون المبتوق بالخروج من فتحة صغيرة خلال قالب، يكون الخيط المبتوق قوي جداً في اتجاه السحب.
 - ك. يفضل العاملون بقولية البوليمرات التعامل بالبوليمرات الترموبلاستيكية.
 - ل. لا توجد درجة انصهار محددة للبوليمرات خلافاً لما هو موجود في المعادن.
 - م. تعتبر الوظيفية مهمة لحدوث عملية البلمرة.

- ن. يتضرر المطاط عند تعرضه للحرارة والزيوت.
4. اجب بعلامة صح (✓) امام العبارة الصحيحة وعلامة خطأ (x) أمام العبارة الخاطئة، وصحح الخطأ أينما وجد.
1. في عملية فلكنة المطاط يستطيع المنتج تغيير عدد الروابط بالتحكم بكمية الكبريت المضافة الى المطاط البارد. ()
 2. يمكن بواسطة القولية الميكانيكية توليد درجة من التنظيم في بعض راتنجات الترموستك التي لا تكون أنماطاً متبلورة في العادة. ()
 3. يُلدّن النتروسيليز بالكافور للحصول على السيليلويد. ()
 4. ان إضافة الألياف الزجاجية كحشوات للبوليمرات تزيد من مقاومتها وتزيد من مطيليتها. ()
 5. يختلف التبلر بالإضافة عن التبلر بالتكثيف في كون في الأول لا يتم اكتساب أي ذرة. ()
 6. في عملية البلمرة بالتكثيف تتكسر الروابط المزدوجة ولكن الترتيب للذرات يبقى على ما هو عليه. ()
 7. ان قابلية جزيئات البوليمر على تكوين البلورات تتغير كثيراً اعتماداً على حجم جزيء البوليمر. ()
 8. يجب اختيار الملدن المستخدم في الطلاء بمواصفات خاصة وهي أن تكون درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g) أكبر قليلاً من درجة حرارة الغرفة لكي لا تكون طبقة الطلاء صلبة. ()
5. وضح كيف تتم عملية اختبار الشد في البوليمرات وما هي المعوقات التي تحول الى عدم دقتها؟ وما هي الأشكال التي يمكن أن يأخذها مخطط الإجهاد-الأنفعال.
6. قارن بين البلمرة بالإضافة والبلمرة بالتكثيف؟ وما هي الفائدة الرئيسية من البلمرة بالإضافة؟

7. كيف يستخدم كيميائي البلّمة:
- أ. البوليمرات المشتركة،
 - ب. حلقات الكربون في السلسلة الرئيسية،
 - ج. حلقات الكربون كمجاميع جانبية،
 - د. التفرع،
- لإنتاج مواد متبلّمة بالخواص المطلوبة؟
8. أشرح تأثير التبلور في المواد المتبلّمة على:
- أ. درجة حرارة الليونة.
 - ب. الشفافية.
 - ج. المقاومة الميكانيكية.
9. ما هو تأثير درجة الحرارة على معامل المرونة لبوليمر ثرموبلاستيكي غير متبلور (لا شكلي). وضح ذلك معزراً أجابتك بالرسم؟