خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها

مدرس: دکتر محمد میرجلیلی

Mirjalili

منابع

۱- شیمی پلیمر - جلد اول
ترجمه: دکتر عباس شکروی، دکتر اردشیر خزایی- ناشر: دانشگاه تربیت معلم- ۱۳۷۶

۲- شیمی فیزیک پلیمرها
ترجمه: دکتر موسی قائمی، دکتر عباسعلی رستی- ناشر: انتشارات دانشگاه مازندران- ۱۳۷۱

۳- سنتز پلیمرها
ترجمه: دکتر فرامرز افشار طارمی، مهندس سعید پورمهدیان- ناشر: دانشگاه صنعتی امیرکبیر- ۱۳۷۵

۴- بسپارها- شیمی و فیزیک مواد جدید
ترجمه: غلامرضا بخشنده، کاظم سبحان منش- ناشر: مرکز نشر دانشگاهی تهران- ۱۳۶۷

۵- تکنولوژی پلیمرها
تالیف: دکتر وحید حدادی اصل- ناشر: دانشگاه صنعتی امیرکبیر- ۱۳۸۰

۶- مبانی تخریب و پایدارسازی پلیمر
ترجمه: دکتر هما عاصم پور- ناشر: دانشگاه صنعتی امیرکبیر- ۱۳۸۱

Mirjalili

سرفصل درس

- ۱ـ تعاريف اوليه مربوط به خواص مكانيكي مانند نيرو، تنش، تغيير طول، مدل هاي مختلف تعاريف اوليه مربوط به خواص نوري، الكتريكي.
- ۲ـ مقدمه اي بر رابطه ساختمان، خواص و كاربرد مواد پليمرها.
- ۳ـ ساختمان دروني مولكولي، تركيب شيميايي مولكول پليمر، وجود مونومر ها در تركيب نهايي پليمرها.
- ۴ـ ساختمان مولكولي، اندازه مولكول و شكل آن، قابليت فرآيند نمودن، خواص مكانيكي، خواص حرارتي، خواص الكتريكي، خواص نوري، خواص شيميايي، ميزان خواص.
- ۵ـ قابليت انعطاف مولكولي، ساختمان مولكولي و رابطه آن با قابليت انعطاف مولكولي و خواص حاصل از آن و كاربرد آن.
- ۶ـ ساختمان بين مولكولي، حالت هاي آمرف، بلوري، آرايش يافتگي.
- ۷ـ اتصال هاي بين مولكولي، نيروهاي توزيع لندن، ديپلهاي القايي، ديپلهاي دائمي، پيوندهاي هيدروژني، تبلور، پيوندهاي يوني، اتصال هاي عرضي.
- ۸ـ ساختمان مجتمع مولكولي، همگوني شيميايي و ناهمگوني فيزيكي ساختمان هاي كوچك.
- ۹ـ بررسي مواد پليمري و كاربرد آن.
- ۱۰ـ بررسي خستگي، پارگي، سايش، سختي، خزش، افت استرس، ويسكوالاستيسيتي خطي، تئوري انطباق زمان و درجه حرارت تاثير حرارت بر خواص مكانيكي.

Mirjalili

فصل اول

اصول بنیادی

Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

ما در عصر پلیمر زندگی می کنیم.
پلاستیک ها، قیرها، لاستیک ها، پوشاک، چسب ها، کائوچو، پروتئین و سلولز این ها همگی اصطلاحات جدیدی در فرهنگ عصر ما، و گوشه ای از دنیای جالب و پر جاذبه شیمی پلیمر می باشند.

نمونه های بی شماری از پلیمرهای مصنوعی را می توان ذکر کرد:

- پلی استرها و الیاف نایلونی و الیاف محکم و با دوام پلی آمید برای لباس های ضد گلوله کم وزن
- پلی اتیلن پلاستیکی که در تولید بطری های شیر بکار می رود
- پلاستیک پلی اورتان که در ساخت قلب مصنوعی بکار رفته است
- لاستیک که برای تایرهای اتومبیل قابل استفاده است

Mirjalili

تعریف

پلیمرها مولکول های بزرگی هستند که از واحدهای تکراری ساده تشکیل شده اند.

ماکرومولکول مترادف با پلیمر می باشد

پلیمرها از مولکول های ساده ای به نام مونومر «قمست واحد» ساخته شده اند.
تعدادی از مونومرها، به همراه واحد پلیمری مربوطه در واکنش زیر نشان داده شده اند.

(۱-۱) اتیلن $CH_2=CH_2 \longrightarrow -[CH_2CH_2]-$

(۱-۲) تترافلوئورواتیلن $CF_2=CF_2 \longrightarrow -[CF_2CF_2]-$

(۱-۳) استایرن

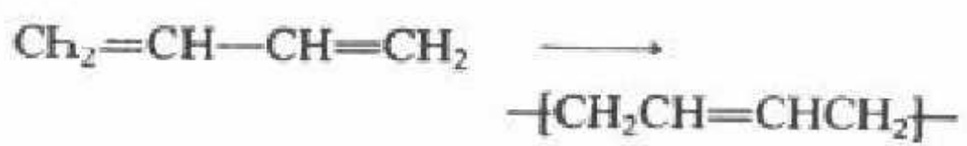
(پلیمریزاسیون اضافی)

Mirjalili

متیل متاکریلات

(۴-۱)

۱،۳-بوتادی‌ان



(۵-۱)

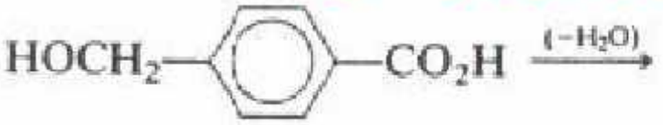
اتیلن اکسید

(۶-۱)

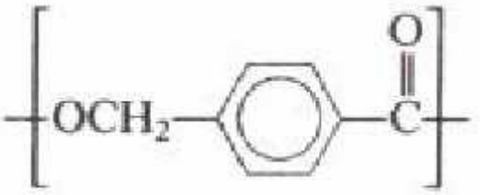
اتیلن گلیکول

(۷-۱)

(پلیمریزاسیون تراکمی)



۴-هیدروکسی متیل بنزوئیک اسید



(۸-۱)

(پلیمریزاسیون تراکمی)

Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

-باید توجه داشت که شش ترکیب اول این هشت مثال، واحدهای پلیمری را نشان می دهند که شامل اتم هایی هستند که در مونومرهای مربوطه به کار رفته اند.

- در صورتی که نمونه آخر اتم های کمتری را شامل می شوند که این به دلیل آن است که در فرایند پلیمر شدن یک محصول فرعی (آب) ایجاد شده است

پنج ترکیب اول به وسیله پلیمر شدن ترکیب هایی که شامل پیوندهای دوگانه اند، تهیه شده اند و معمولاً به عنوان پلیمرهای افزایشی (پلیمریزاسیون اضافی)، نامیده شده اند، دو محصول آخری پلیمرهای تراکمی (پلیمریزاسیون تراکمی) می باشند.

Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

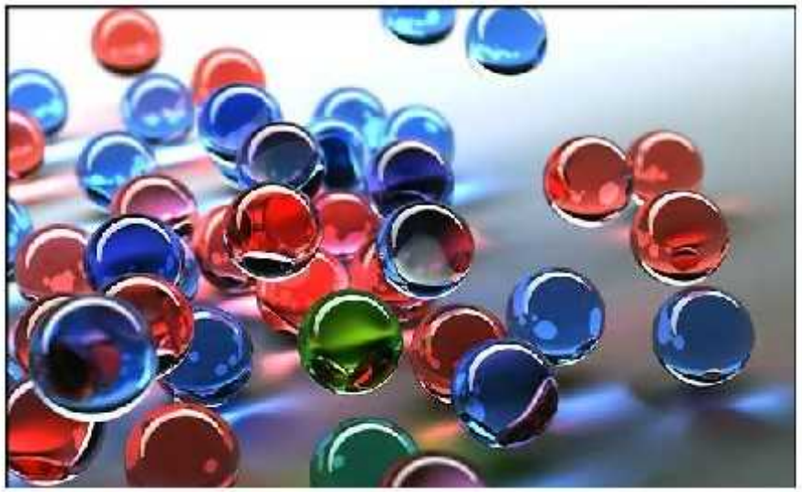
اولین پلیمرمصنوعی که در مقیاس تجاری استفاده شده ← رزین فنل فرمالدئید

که در اوایل سال های ۱۹۰۰ توسط شیمیدان بلژیکی توسعه و تکامل پیدا کرد
(او کسی بود که موفقیت های قابل توجهی با اختراع کاغذهای حساس به نور به دست آورده بود)،
این ماده در سطح تجارتی به نام بیک لایت (Bakelite) معروف شد.

پلیمرهای دیگر

- رنگ های آلکیل (پلی استر)
- لاستیک پلی بوتادی ان

در همان زمان معرفی شدند



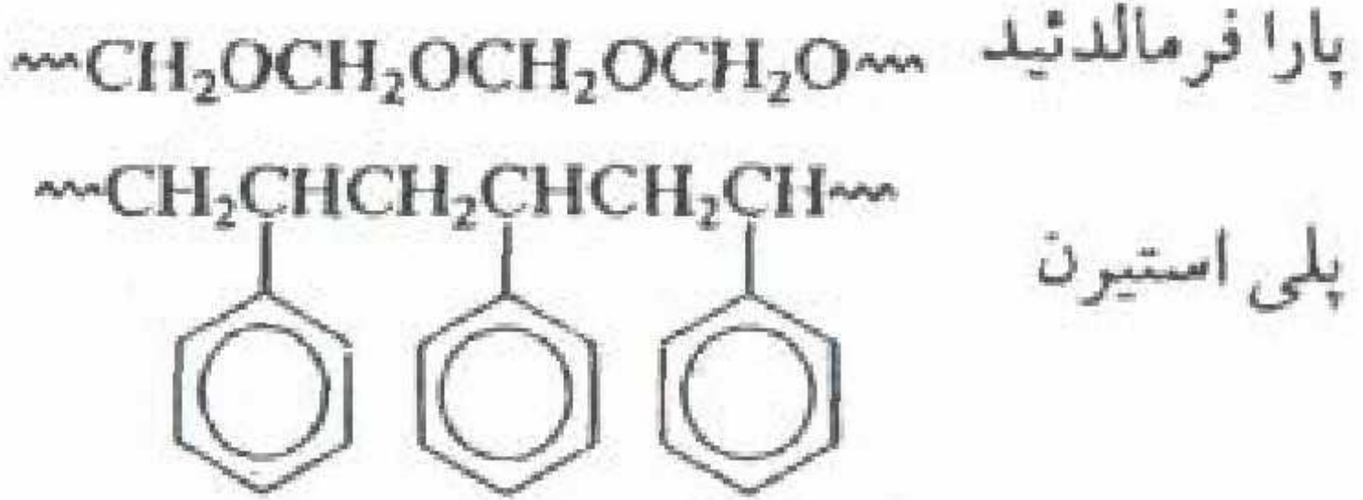
Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

نظریه غالب این بود که همانند گلوئیدها، پلیمرها نیز انبوهی از مولکول های کوچک اند، ولی به وسیله نیروی ثانویه مرموزی به همدیگر متصل شده اند.

در حقیقت نظریه انبوه بودن بدون هیچگونه مقاومتی تسلیم نظریه ارائه شده توسط شیمیدان آلمانی به نام هرمان استادینگر شد.

استادینگر ساختارهای زنجیری خطی پارا فرمالدهید و پلی استیرن را پیشنهاد کرد.



Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

- استادینگر همچنین اصطلاح ماکرومولکول را پیشنهاد کرد.
- استادینگر به دلیل همین مشارکت، در سال ۱۹۵۳ جایزه نوبل شیمی را دریافت کرد.
- در سال ۱۹۳۰ کار برجسته شیمیدان آمریکایی به نام **والاس هیوم کاروترز** نظریه های استادینگر را بر یک مبنای آزمایشگاهی بنا نهاد که همین عمل به توسعه تجاری تهیه:

لاستیک نئوپرن و **الیاف نایلونی (پلی آمید)** منتهی شد.

جنگ جهانی دوم منتهی به پیشرفت های قابل ملاحظه ای در شیمی پلیمر، به ویژه در تکامل لاستیک مصنوعی شد، و این زمانی بود که لاستیک طبیعی نواحی خاور دور برای متفقین غیرقابل دسترس بود.

Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

در سال های اخیر یک سری پیشرفت های مهم در علم پلیمر مشاهده شده است:

- پلیمرهایی که دارای پایداری بسیار عالی در مقابل حرارت و اکسید کننده می باشند
- پلاستیک های مهندسی، پلیمرهایی هستند که برای جایگزین شدن با فلزات طراحی شده اند.
- الیاف آروماتیک بسیار قوی، که با تکنولوژی بلور مایع تولید شده اند
- پلیمرهای غیرقابل اشتعال که حداقل دود و گازهای سمی را در هوا منتشر می کنند

Mirjalili

مقدمه و تاریخچه

پلیمرهایی که برای طیف وسیعی از کاربردهای پزشکی، از اتصالات قابل جدا شدن گرفته تا اندام های مصنوعی به کار می روند

پلیمرهای هادی، پلیمرهایی که جریان الکتریسیته قابل مقایسه با فلات را از خود عبور می دهند

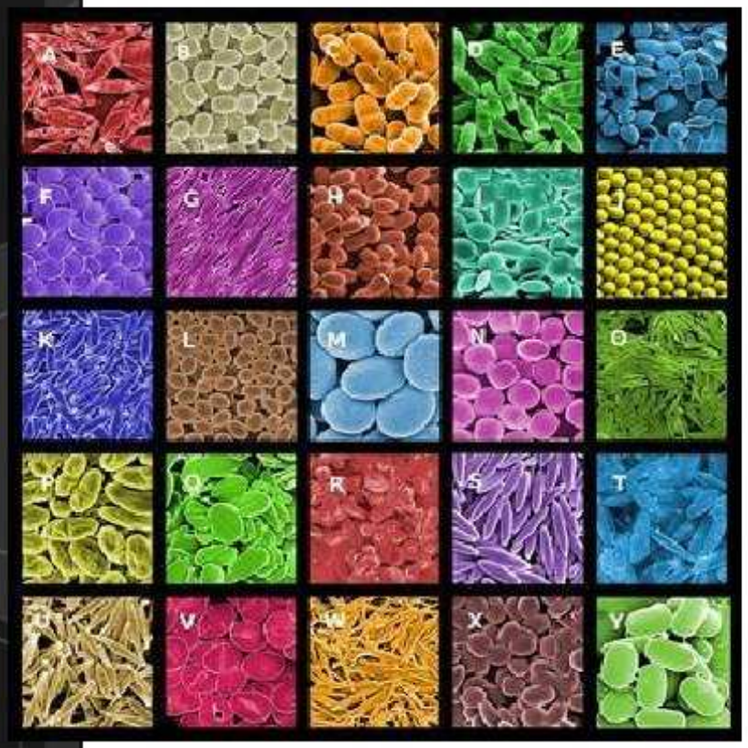
پلیمرهای قابل جزء به جزء شدن و شکسته شدن، که نه تنها موجب کاهش حجم ضایعات پلاستیک می شوند، بلکه موجب کنترل پخش داروها یا مواد شیمیایی کشاورزی می شوند.

Mirjalili

تعاریف

واژه پلیمر برای مولکول های درشت بکار می رود، ماکرومولکولی که ساختار آن به مونومر یا مونومرهایی که در تهیه آنها بکار می روند، وابسته می باشد.

اگر تعداد کمی از مونومرها به هم متصل شوند، پلیمری با وزن مولکولی کم حاصل شده که الیگومر (کلمه یونانی Oligos یعنی «کم») نامیده می شود.



از آنجایی که همه پلیمرهای مصنوعی از اتصال مونومرها به وجود می آیند

یک واحد شیمیایی معین چندین بار تکرار خواهد شد

Mirjalili

در صورتی که کوچکترین واحدهای تکراری به عنوان واحدهای پایه تلقی شده باشند (واحدهای تکراری گاهی واحدهای مونومری نامیده می شوند)،
گروه های انتهایی شامل واحدهای ساختاری اند که زنجیرهای پلیمری به آنها ختم می شوند.

CH3CH2-[-CH2CH2-]-CH=CH2

اتیلن $CH_2=CH_2 \longrightarrow -[CH_2CH_2]-$ (۱-۱)

تترافلوئورواتیلن $CF_2=CF_2 \longrightarrow -[CF_2CF_2]-$ (۱-۲)

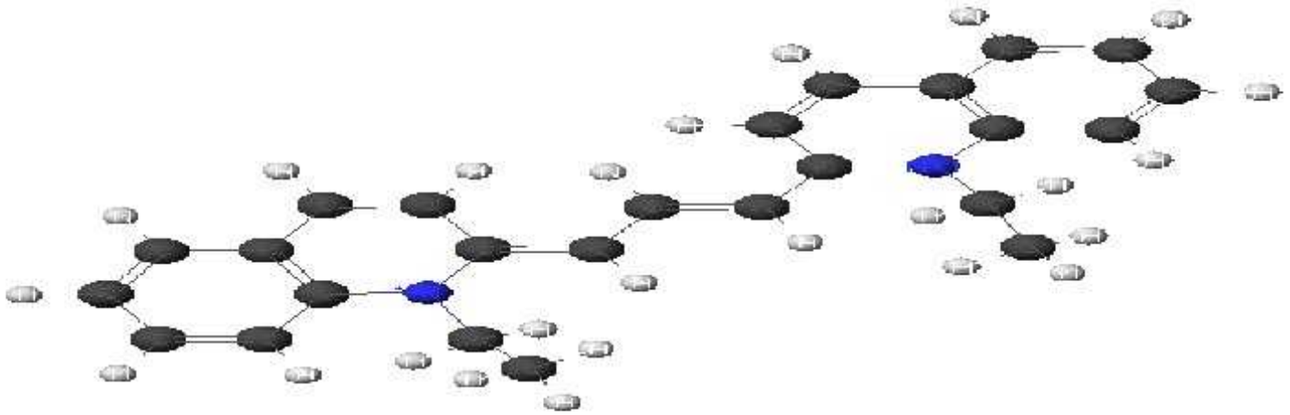
استایرن (۱-۳)

Mirjalili

در حالتی که مونومرها به وسیله یک گروه اتیلن یا یک گروه وینیل (مانند مونومرهای وینیل)، برای مثال در واکنش های (۱-۱) و (۱-۴) و واکنش (۱-۵) پلیمریزه می شوند، یا مونومرهایی که به وسیله واکنش های حلقه گشا (۱-۶) پلیمریزه شوند، واحدهای تکراری شامل همان اتم های مونومر می باشند.

بنابراین، وزن مولکولی مونومر و واحدهای تکراری برابرند.

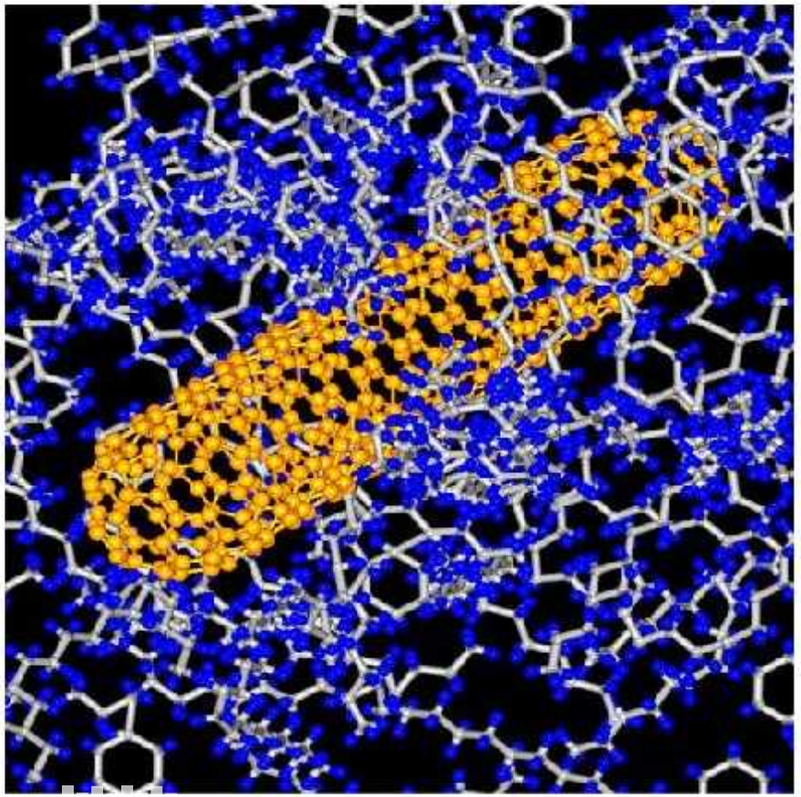
برای پلیمرهایی که از مونومرهای دو عاملی یا چند عاملی که در آنها یک محصول فرعی تشکیل شده است، حاصل می شوند- مانند واکنش های (۱-۷)، (۱-۸) و (۱-۱۰)، واحدهای تکراری شامل تعداد اتم های کمتری نسبت به مونومرها می باشند.



Mirjalili

لازم به ذکر است که پلیمرهای زنجیری (یا اسکلت زنجیری) حاصل از پلیمرهای وینیل فقط شامل تعدادی اتم های کربن بوده و اتم ها یا گروه های دیگر به آن متصل می باشد، **چنین پلیمرهایی به نام پلیمرهای زنجیری یکنواخت نامیده می شوند.**

پلیمرهای زنجیری غیر یکنواخت شامل دو یا چند اتم غیر از اتم های اسکلت زنجیر اصلی می باشند.



Mirjalili

اگر پلیمر از یک مونومر ساده A تهیه شده باشد، در این صورت محصول ایجاد شده بنام پلیمر یکنواخت (**هموپلیمر**) نامیده می شود.

هموپلیمر —A—A—A—A—A—A—A—A—

Mirjalili

-اگر در تولید پلیمر بیش از یک نوع مونومر بکار گرفته شده باشد، محصول **کوپلیمر** نامیده می شود.

- اگر مونومرهای **A** و **B** با هم پلیمریزه شوند، در ساختار پلیمر ایجاد **چهار آرایش** احتمالی امکان پذیر است.

۱- اگر دو واحد ساختاری به صورت یک در میان در یک آرایش خطی قرار بگیرند، محصول ایجاد شده **کوپلیمر متناوب (Alternating Copolymer)** نام دارد،

۲- اگر توزیع به صورت تصادفی باشد، محصول بنام **کوپلیمر تصادفی (Random)** نامیده می شوند.

Mirjalili

انواع کوپلیمرها

کوپلیمر متناوب

۱- اگر دو واحد ساختاری به صورت یک در میان در یک آرایش خطی قرار بگیرند، محصول ایجاد شده **کوپلیمر متناوب** نام دارد.

کوپلیمر متناوب —A—B—A—B—A—B—A—B—

کوپلیمر تصادفی

۲- اگر توزیع مونومرها به صورت تصادفی باشد، محصول بنام **کوپلیمر تصادفی** نامیده می شوند.

کوپلیمر تصادفی —A—A—B—A—B—B—A—B—

کوپلیمر دسته ای

۳- اگر توزیع بلوکهای مونومری **A** و **B** به صورت با هم باشد، محصول بنام **کوپلیمر دسته ای (Block Copolymer)** نامیده می شوند.

کوپلیمر دسته‌ای —A—A—A—A—B—B—B—B—

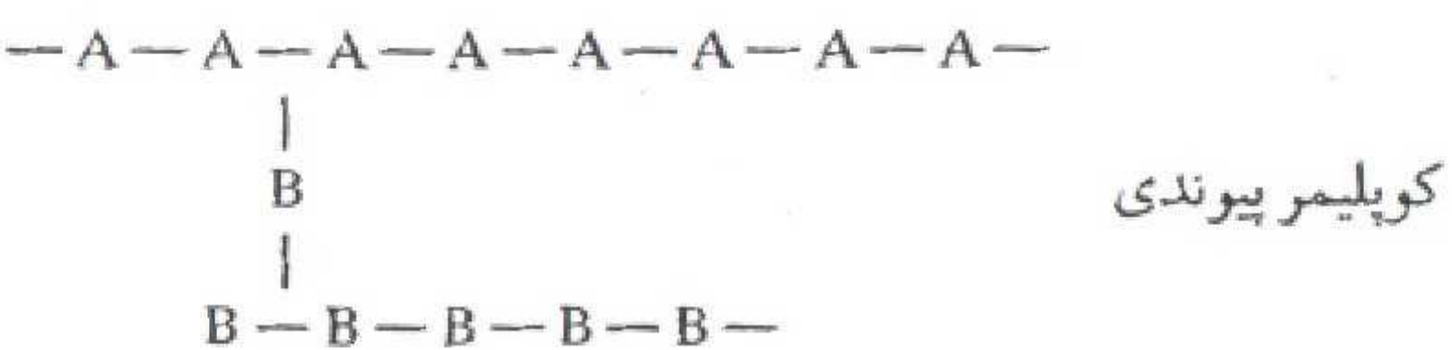
Mirjalili

انواع کوپلیمرها

کوپلیمر پیوندی

۴- یک آرایش دسته ای غیر خطی نیز امکان پذیر است که اصولاً شامل پلیمر اصلی است که یک پلیمر دیگر از آن منشعب شده است.

این نوع پلیمر **کوپلیمر پیوندی (Graft Colopymer)** نامیده می شود.

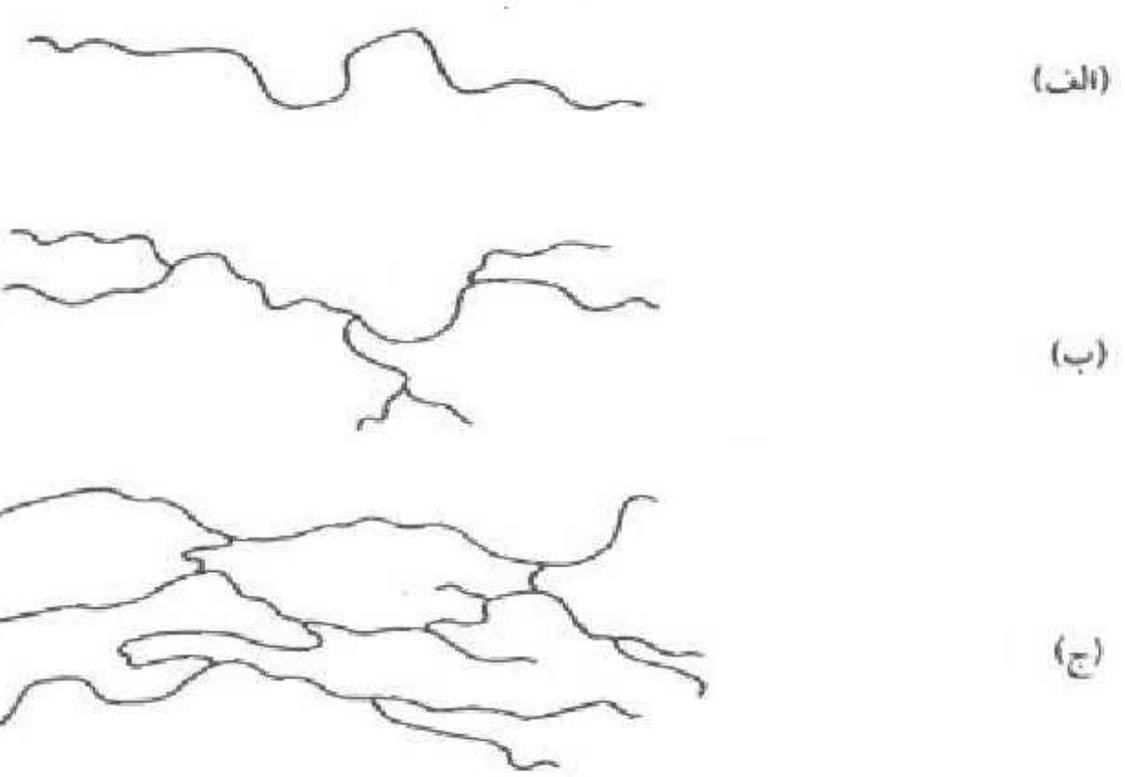


کوپلیمر پیوندی

Mirjalili

همچنین می توان پلیمرها را به صورت پلیمرهای **خطی، شاخه ای و مشبک** توصیف کرد.

الف- نوع خطی، پلیمری است که دارای شاخه نمی باشد و این شامل پلیمرهایی نیز می شود که دارای گروه های آویزان به زنجیر اصلی می باشد.



کوپلیمر پیوندی مثالی از پلیمرهای شاخه دار است.

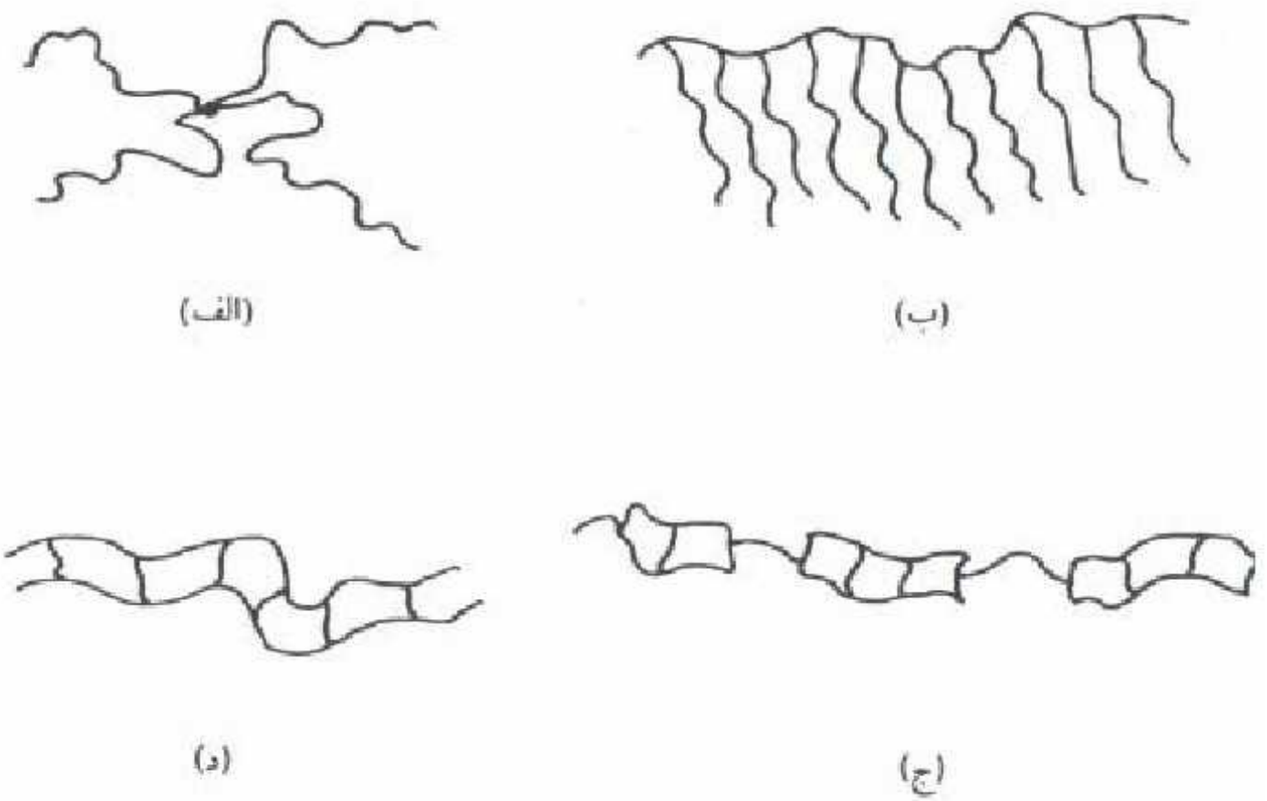
شکل ۱-۱ نمایش انواع پلیمرها: (الف) خطی، (ب) شاخه‌ای و (ج) مشبک.

Mirjalili

ب- انواع غیر عادی پلیمرهای شاخه دار:

۱- پلیمرهای ستاره ای شامل سه یا تعداد بیشتری پلیمرهای زنجیری هستند که از یک واحد ساختاری مرکزی ناشی می شود.

۲- پلیمرهای شانه ای شامل شاخه های آویزان می باشند (که ممکن است دارای طول برابر یا نابرابر باشند)



شکل ۱ـ۲ نمایش پلیمرهای (الف) ستاره‌ای، (ب) شانه‌ای، (ج) نردبانی و (د) نیم نردبانی

Mirjalili

انواع غیر عادی پلیمرهای شاخه دار:

۳- پلیمرهای نردبانی

ساختار حلقه های از پهلو بهم چسبیده تکراری منظم

-پلیمرهای نیم نردبانی

- و یا تمام نردبانی

پلیمر تمام نردبانی

پلیمر نیم نردبانی

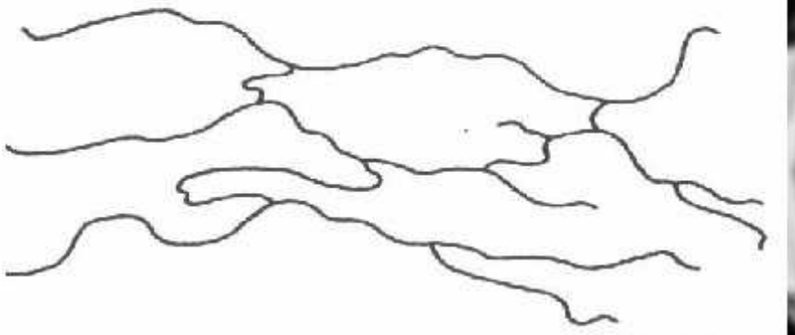
Mirjalili

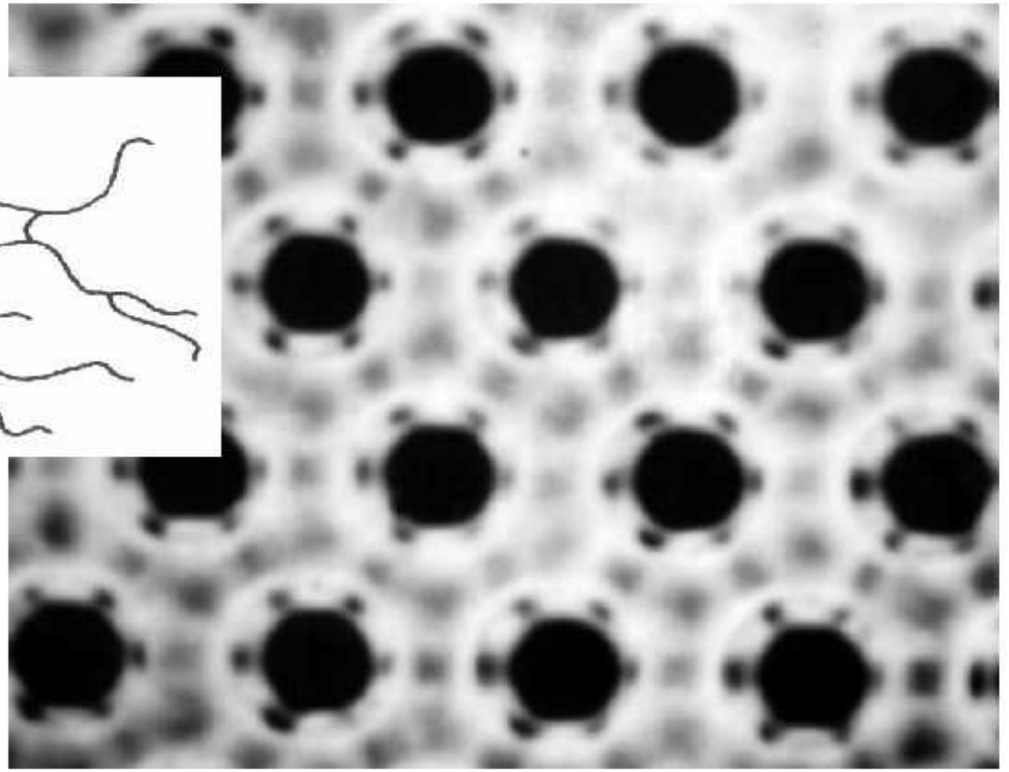
ج-پلیمرهای مشبک معمولاً به نام پلیمرهایی با اتصال متقاطع نامیده می شوند.

به علت اتصال متقاطع، زنجیرهای پلیمری توانایی خود را در سیال بودن از دست داده و ماده به میزان قابل توجهی حالت جامد بودن خود را حفظ می کند.

این نوع پلیمرها **نه ذوب** و **نه سیال** می شوند، بنابراین:

نمی توانند در قالب ریزی ها استفاده شوند.





Mirjalili

پلیمرهای مشبک اصطلاحاً سخت شونده حرارتی یا گرما سخت (Thermoset) نامیده می شوند.

- هنگامی که پلیمرهای زنجیری به همدیگر متصل می شوند،
- یا وقتی که **مونومرهای چند عاملی** بجای مونورمرهای دو عاملی استفاده می شوند،

پلیمرهای مشبک حاصل می شوند.

برای مثال، می توان از ولکانیزه شدن لاستیک نام برد که مولکول های خطی لاستیک به وسیله اتم های گوگرد به هم متصل شده اند.

Mirjalili

پلیمرهایی که مشبک نمی باشند (خطی یا شاخه ای) معمولاً در برخی از حلال ها محلول می باشند و در بیشتر مواقع ذوب و سیال می شوند.

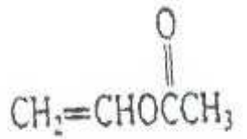
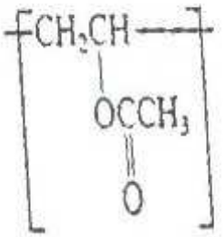
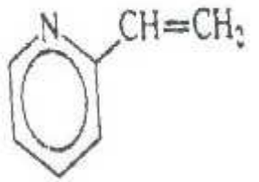
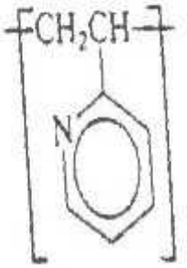
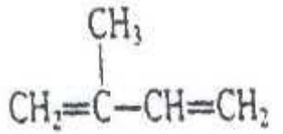
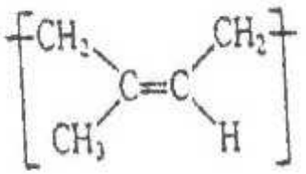
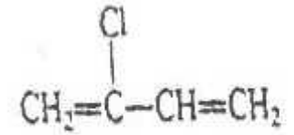
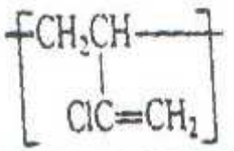
چنین موادی ترموپلاستیک (Thermoplastic) نامیده می شوند.

Mirjalili

جدول ۱-۲ نمایش نامگذاری پلیمرهای وینیل

ساختار مونومر	نام مونومر	واحد تکراری پلیمر	نام منبع	نام IUPAC*
$CH_3CH{=}CH_2$	پروپیلن	$-[CH_2CH(CH_3)]-$	پلی پروپیلن	پلی (پروپیلن)
$CH_2{=}CHCl$	وینیل کلرید	$-[CH_2CH(Cl)]-$	پلی(وینیل کلرید)	پلی(۱-کلرواتیلن)
$CH_2{=}C(CH_3)_2$	ایزوبوتیلن	$-[CH_2C(CH_3)_2]-$	پلی‌ایزوبوتیلن	پلی (۱و۱-دی‌متیل اتیلن)
$CH_2{=}CHCN$	آکریلو نیتریل	$-[CH_2CH(CN)]-$	پلی آکریلو نیتریل	پلی (۱-سیانو اتیلن)
$CH_2{=}C(CH_3)CO_2CH_3$	متیل متاکریلات	$-[CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)]-$	پلی (متیل متاکریلات)	پلی [۱-(متوکسی کربونیل) -۱-متیل اتیلن]

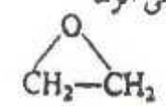
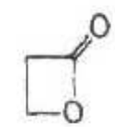
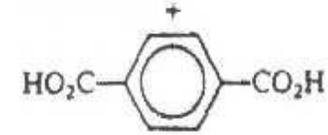
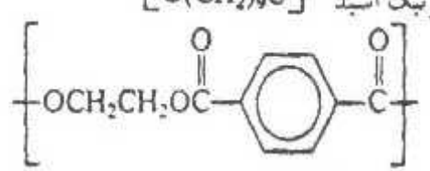
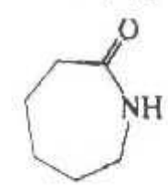
Mirjam

وینیل استات		پلی (وینیل استات)		پلی (۱-استوکسی اتیلن)
۲-وینیل پیریدین		پلی (۲-وینیل پیریدین)		پلی [۱-(۲-پیریدینیل) اتیلن]
ایزوپرن		سیس - او۴-پلی ایزوپرن		سیس - پلی (۱-متیل - ۱-بوتنیلن)
کلروپرن		۳و۴-پلی کلروپرن		پلی [(۱-کلرو وینیل) اتیلن]

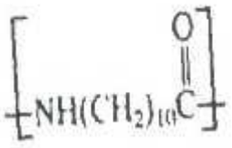
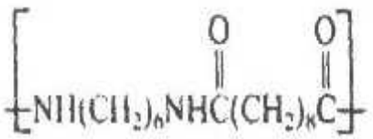
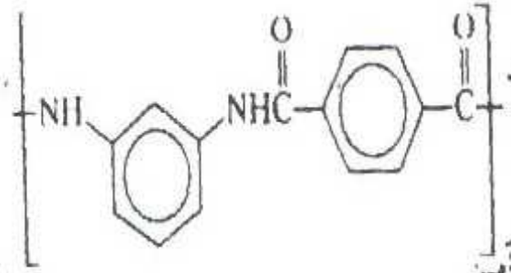
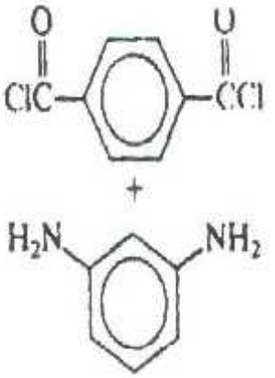
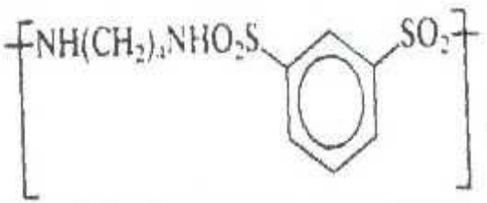
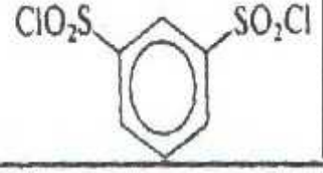
(* IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry.

Mirjalili

جدول ۱-۳ نمایش نامگذاری پلیمرهای غیروینیلی

ساختار مونومر	نام مونومر	واحد تکراری پلیمر	نام منبع	نام IUPAC*
پلی اترها				
	اتیلن اکسید	$-[CH_2CH_2O]-$	پلی (اتیلن اکسید)	پلی (اکسی اتیلن)
$HOCH_2CH_2OH$	اتیلن گلیکول	$-[CH_2CH_2O]-$	پلی(اتیلن گلیکول)	پلی (اکسی اتیلن)
CH_2O	فرمالدهید	$-[CH_2O]-$	پلی فرمالدهید	پلی (اکسی متیلن)
CH_3CHO	استالدهید	$-[CHO(CH_3)]-$	پلی استالدهید	پلی (اکسی اتیلیدن)
پلی استرها				
	بتا - پروپیولاکتون	$-[OCH_2CH_2C(=O)]-$	پلی (بتا - پروپیولاکتون) یا پلی (۳- پروپیونات)	پلی [اکسی (۱- اکسی تری متیلن]
$HO(CH_2)_9CO_2H$	۱۰- هیدروکسی دکانوئیک اسید	$-[O(CH_2)_9C(=O)]-$	پلی (۱۰ - دکانوآت)	پلی [اکسی (۱- اکسودکا - متیلن)]
$HOCH_2CH_2OH$ + 	اتیلن گلیکول + ترفتالیک اسید		پلی (اتیلن ترفتالات)	پلی (اکسی اتیلن - اکسی ترفتالویل)
پلی آمیدها				
	کاپرولاکتام	$-[NH(CH_2)_5C(=O)]-$	پلی کاپرولاکتام یا نایلون ۶	پلی [ایمینو (اکسوهگزا متیلن)]

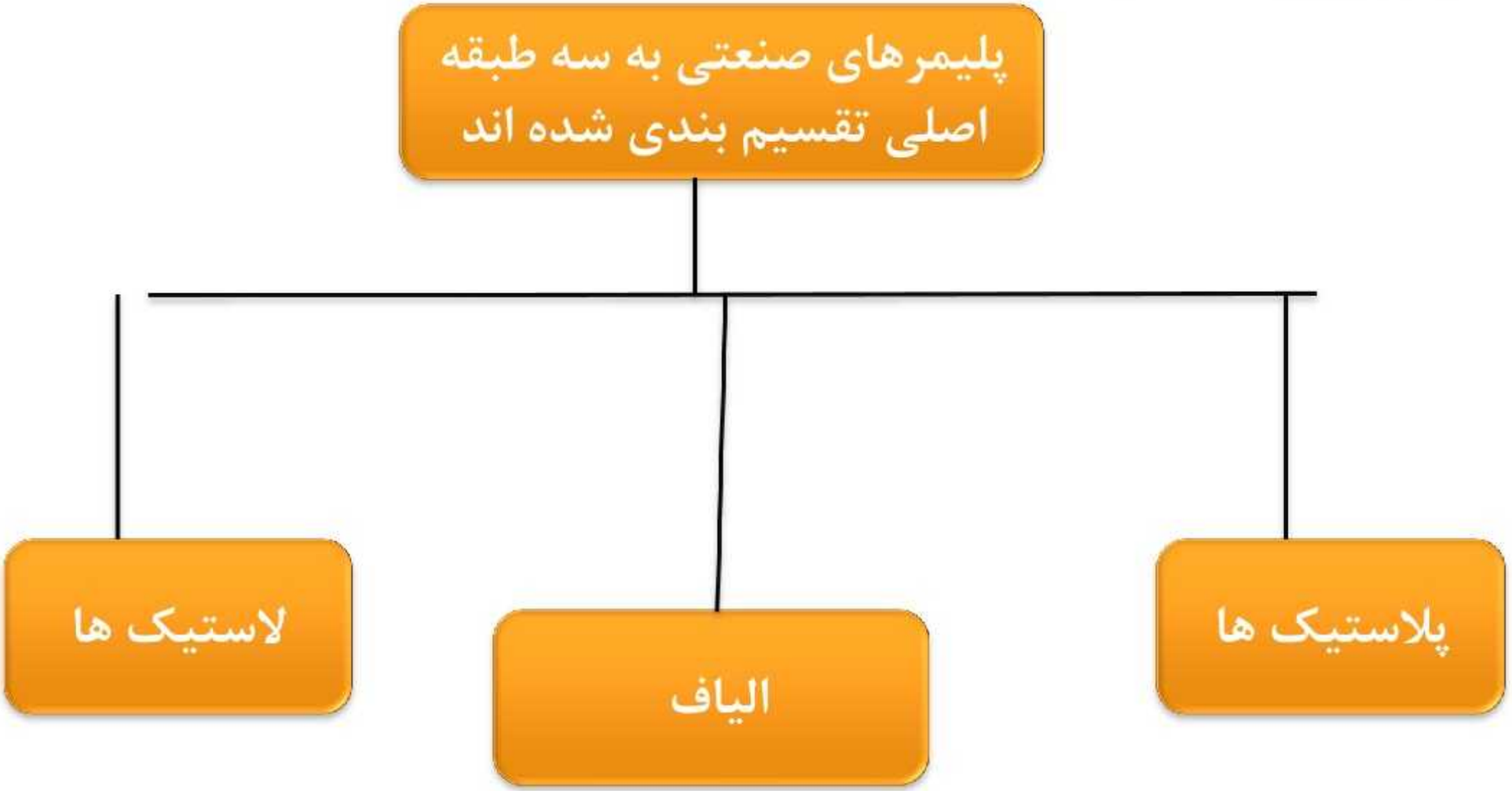
Mirjalil

پلی [ایمینو (۱۱-اکسواُن دکا منیلن)]	پلی (۱۱-اُن دکانو آمید) یا نایلون ۱۱		۱۱-آمینو اُن دکانوئیک اسید	$H_2N(CH_2)_{10}CO_2H$
پلی (ایمینو هگزا منیلن ایمینو سباسویل)	پلی (هگزا منیلن سباکامید) یا نایلون ۶۱۰		هگزا منیلن دی آمین + سباسیک اسید	$H_2N(CH_2)_6NH_2$ + $HO_2C(CH_2)_8CO_2H$
پلی (ایمینو - ۱و۳- فنیلن ایمینو ترفتالویل)	پلی (متا - فنیلن - ترفتالامید)		ترفتالویل کلرید + متا - فنیلن دی آمین	
پلی (سولفونیل - ۱و۳- فنیلن سولفونیل ایمینو تترا منیلن ایمینو)	پلی (تترا منیلن - متا بنزن سولفونامید)		تترا منیلن دی آمین + متا - بنزن دی سولفونیل کلرید	$H_2N(CH_2)_4NH_2$ + 

Mirjalili

پلیمرهای صنعتی

یکی از مهمترین مسائلی که دانشجویان شیمی و پلیمر با آن مواجه اند، ارتباط دادن فرمول های شیمیایی و اصول فیزیکی آنها به واقعیت: کاربردی صنعت شیمیایی و محصولات برای مصرف کننده می باشد.



Mirjalili

پلیمرهای صنعتی

تفاوت اساسی این سه نوع پلیمر به مقدار زیادی به خاصیت مکانیکی آنها به نام **مدولوس(Modulus)** بستگی دارد، **که اصطلاح رایج تر آن همان سختی می باشد.**

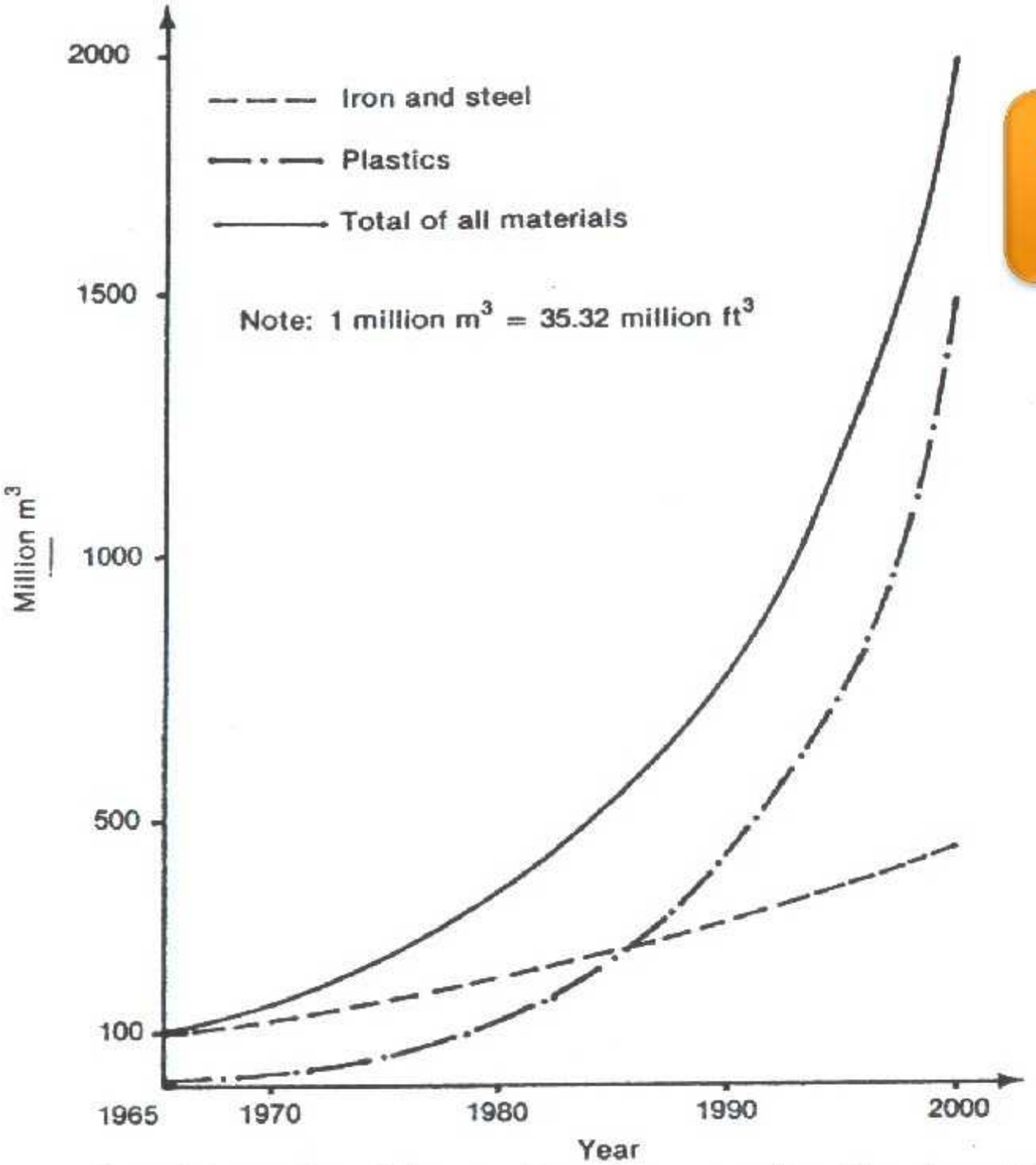
الیاف دارای بالاترین سختی

و

لاستیک ها دارای کمترین سختی می باشند.

Mirjalili

نمودار رشد صنعت پلیمر



شکل ۱ـ۵ مصرف جهانی مواد برحسب میلیون متر مکعب. [چاپ مجدّد با اجازهٔ ناشر]

Mirjalili

پلاستیک ها

پلاستیک ها بر اساس ارزش اقتصادی و استفاده نهایی به دو طبقه اصلی تقسیم می شوند

پلاستیکهای کالا

پلاستیک های کالا بر اساس هزینه کم و حجم زیاد آنها مشخص می شود.

آنها قابل مقایسه با فولاد و آلومینیم در صنایع فلزی می باشند. آنها بیشتر در ساختن مواد مصرفی مانند فیلم های بسته بندی مورد استفاده قرار می گیرند، همچنین در وسائل بادوام قابل استفاده هستند.

پلاستیکهای مهندسی

پلاستیک های مهندسی از نظر هزینه بیشتر و از نظر حجم کمتر می باشند، اما از نظر خواص مکانیکی و دوام، بسیار بالاتر می باشند. **آنها از نظر کاربرد کاملاً قابل رقابت با فلزها، سرامیک و شیشه می باشند.**

Mirjalili

پلاستیک های کالا

پلاستیک های کالا شامل ۴ گروه مهم پلیمرهای ترموپلاستیک است:

نوع	نام اختصاری	موارد استعمال
پلی اتیلن سبک	LDPE	بسته بندی، فیلم، عایق سازی سیم وکابل، اسباب بازی ها، بطری های قابل انعطاف، ظروف خانگی، پوششها.
پلی اتیلن سنگین	HDPE	بطری ها، لوله، صفحه، عایق سازی سیم وکابل.
پلی پروپیلن	PP	قطعات اتومبیل و لوازم آشپزخانه، طناب، پرده سازی، فرش، فیلم.
پلی (وینیل کلرید)	PVC	ساختمان، لوله غیرقابل انعطاف، کف سازی، عایق سازی سیم و کابل، فیلم و صفحه.
پلی استیرن	PS	بسته بندی (به صورت اسفنجی و فیلم)، عایق سازی از نوع اسفنجی، لوازم و ظروف آشپزخانه، ظروف خانگی، اسباب بازی ها.

Mirjalili

پلیمرهای ترموپلاستیک

پلی اتیلن به محصولاتی با وزن مخصوص پائین (کوچکتر از ۹۴/۰ گرم بر سانتی متر مکعب-ساختار خطی) و دانسیته بالا (بزرگتر از ۹۴/۰ گرم بر سانتی متر مکعب- ساختار شاخه ای) تقسیم می شود.

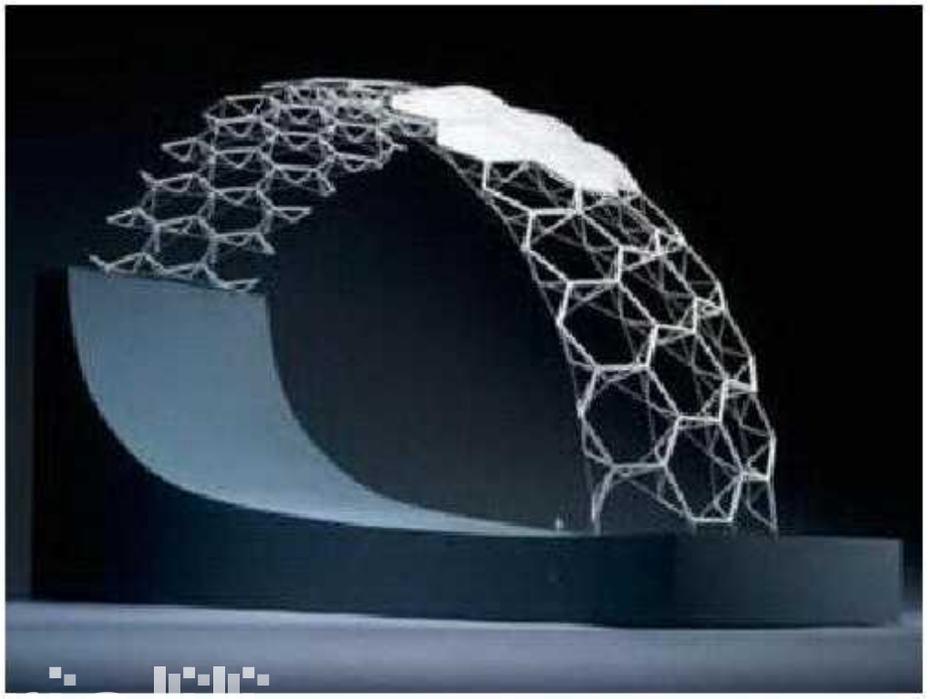
این تفاوت دانسیته ناشی از ساختار است.

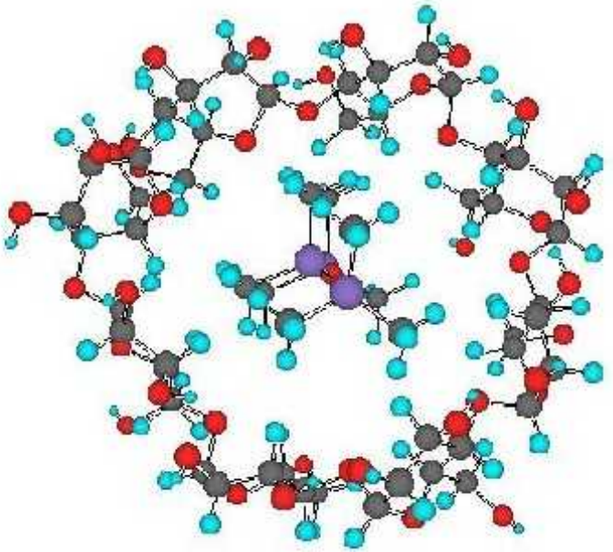
پلاستیک های کالا در حدود ۹۰٪ محصولات ترموپلاستیک را تشکیل می دهند، باقی آنها در بین کوپلیمرهای استیرن- بوتا دی ان و آکریلونیتریل- بوتادی ان- استیرن (ABS)، پلی آمیدها و پلی استرها تقسیم شده است.

Mirjalili

پلاستیک های مهندسی

بازارهای متعدد و با وسعت های زیادی در پلاستیک های مهندسی وجود دارند، اما اصولاً این پلاستیک ها در زمینه **نقل و انتقال** (اتومبیل، کامیون ها، هواپیما ...)، **نمونه های مصرفی** (خانه سازی، ظروف، ...)، **زمینه های کالاهای الکتریکی و الکترونیک** (ماشین های اداری و تجارتی، کامپیوترها)، **صنایع ماشین های سنگین و مواد مصرفی** به کار رفته اند. پلاستیک های مهندسی بر اساس رشد سریع بازار، افزایش مصرفی معادل ۱۰٪ در سال داشته و در آینده خواهند داشت.





Mirjalili

پلاستیک های مهندسی اصلی

تقریباً همه پلاستیک هایی که تا به حال شرح داده شده، از نوع ترموپلاستیک هستند.

نوع	نام اختصاری
استال (پلی فرمالدهید)	POM
پلی آمید	-
پلی (آمیدایمید)	PAI
پلی آکریلات	-
پلی کربونات	PC
پلی اتر اترکتن	PEEK
پلی اترایمید	PEI
پلی ایمید	PI
پلی (فنیلن اکسید)	PPO
پلی (فنیلن سولفید)	PPS
پلی سولفون	-

Mirjalili

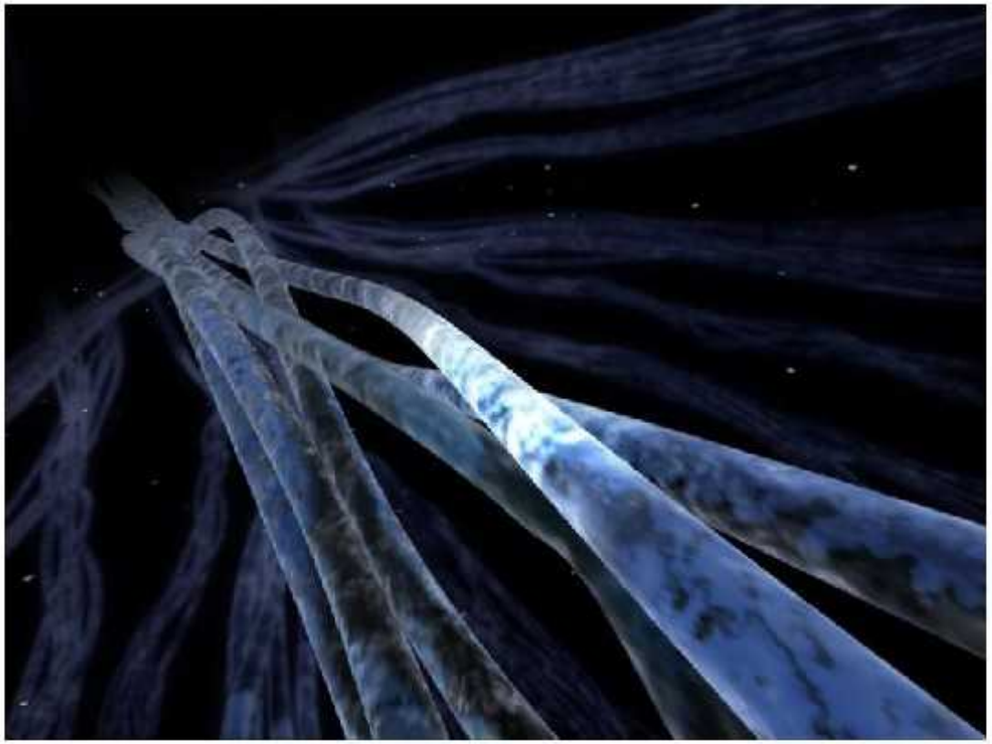
پلاستیک های ترموست

نوع	نام اختصاری	موارد استعمال
فنل فرمالدهید	PE	وسائل الکتریکی، قطعات اتومبیل، چسب های Particle bandbinde ،Polywood
اوره- فرمالدهید	UF	وسائل مشابه با پلیمرهای PE، همچنین بکارگیری در الیاف، پوشش ها
پلی استر غیر اشباع	-	ساختمان، قطعات اتومبیل، بدنه قایق، وسائل زیر دریایی، مقاومت در مقابل خورندگی، مخازن، لوله، غیره ...
اپوکسی	-	وسائل الکتریکی و الکترونی، کف سازی های صنعتی، مواد پوشش و زیرسازی شاهراه ها
ملامین- فرمالدهید	MF	مشابه با پلیمرهایUF، وسائل تزئینی، لباس شب

Mirjalili

الیاف

الیاف به دلیل داشتن قدرت زیاد، سختی، قابلیت خوب برای طویل شدن (قابلیت کشیده شدن)، پایداری خوب در مقابل حرارت، قابلیت پیچ خوردن و امکان تبدیل شدن به نخ و خواص دیگر به عنوان نخ **منسوجات یا طناب، کابل، نخ لاستیک چرخ و غیره** مورد استفاده قرار گیرند.



یک سری از خواص دیگر الیاف:

رنگ پذیری،
مقاومت شیمیایی،
مقاومت نسبت به تورم و چسبندگی،
جذب رطوبت،

Mirjalili

الیاف

الیاف طبیعی :

الیاف سلولزی:
پنبه، کتان، کنف، چتایی، رامی، سی سال

الیاف پروتینی:
پشم، ابریشم، تارعنکبوت

الیاف معدنی:
آزبست

الیاف ساخت بشر :

الیاف بازیافتی:
(بازیافتی سلولزی و بازیافتی پروتینی)

الیاف مصنوعی

Mirjalili

الیاف ساخت بشر اصلی

نوع	توصیف
سلولزی	سلولز استات
ریون استات	سلولز بازیابی شده
ریون غلیظ	غیر سلولزی
پلی استر	اصولاً پلی (اتیلن ترفتالات)
نایلون	شامل نایلون ۶۶، نایلون ۶ و انواع دیگر پلی آمیدهای آلیفاتیک و آروماتیک
اولفین	شامل پلی پروپیلن و کوپلیمرهای وینیل کلرید، با مقدارهای کمتری از آکریلونیتریل، وینیل استات، یا وینیلیدن کلرید (کوپلیمرهای شامل بیش از ۸۵٪ وینیل کلرید به نام الیاف Vinyon خوانده شده اند).
آکریلیک	حاوی حداقل ۸۰٪ آکریلونیتریل، شامل الیاف Modacrylic به عنوان اصلاح Comprisingآکریلونیتریل و حدود ۲۰٪ وینیل کلرید یا وینیلدن کلرید

Mirjalili

لاستیک ها (الاستومرها)

لاستیک ها یا الاستومرها، پلیمرهایی با خاصیت:
ارتجای، قابلیت کشش و انقباض سریع

بیشتر آنها دارای ساختار مشبک می باشند.

- در سال های اخیر انواع مهمی از الاستومرهای غیرمشبک که به عنوان الاستومرهای ترموپلاستیک خوانده شده اند، تکامل یافته اند.
- این مواد خواص الاستومری خود را یونی یا پیوندهای ثانویه حفظ می کنند.

Mirjalili

لاستیک های طبیعی در شکل های متفاوت وجود دارند،
اما مهمترین آنها از :
سیس ۱،۴ - پروپیل ایزوپرن ساخته شده اند.

کائوچوی مصنوعی، محصولی است که تولید آن از کائوچوی طبیعی در سال های ۱۹۵۰به بعد پیشی گرفته است، (جدول ۸).
الاستومرهای ترموپلاستیک که قبلاً به بازارهای دنیا راه یافته اند، ترجیحاً از این مواد ساخته شده اند.

استیرن بوتادی ان، پلی بوتا دی ان و اتیلن- پروپیلن در حدود ۷۰٪ کل محصول را تشکیل می دهند.

Mirjalili

انواع لاستیک سنتزی اصلی

جدول (۸)

نوع	توصیف
استیرن- بوتادی ان	کوپلیمر دو مونومر در انواع نسبت ها بسته به خواص مورد دلخواه، به نام SBR برای لاستیک استیرن- بوتادی ان
پلی بوتادی ان	تقریباً به طور کامل شامل پلیمر سیس- ۱ و ۴ می باشد.
اتیلن- پروپیلن	اصولاً از واحدهای اتیلن و پروپیلن با مقادیر کمی از یک دی ان برای ایجاد نقاط غیر اشباع ساخته شده است.
پلی کلروپرن	اصولاً ترانس-۱ و ۴- پلیمر، اما همچنین برخی از پلیمرهای سیس-۱ و ۴ و ۱ و ۲- همچنین به عنوان پلیمرنئوپون شناخته شده است.
پلی ایزوپرن	اکثراً پلیمر سیس ۱و۴، بعضی اوقات به نام «لاستیک سنتزی طبیعی» خوانده می شود.
نیتریل	کوپلیمر آکریلونیتریل و بوتادی ان
بوتیل	کوپلیمر ایزوبوتیلن و ایزوپرن، فقط با مقادیر کمی از مورد اخیر.
سیلیکلون	شامل ساختار اصلی معدنی با وجود مقادیر متناوب اکسیژن و اتم های سیلیکون متیله شده، همچنین به نام پلی سیلیکان خوانده می شود .
یورتان	الاستومرهای تهیه شده به وسیله اتصال های پلی اتری از طریق گروه های یورتان

Mirjalili

روکش ها و چسب ها

- روکش ها و چسب ها قدمت طولانی و قدیمی دارند.
- از آنجایی که اولین هنرمندان تاریخ خاک رس را برای رنگ آمیز دیوار غارها مورد استفاده قرار داده اند، علم روکش ها و پوشش ها به تدریج تکامل یافت.

با توسعه پلیمرهای مصنوعی در قرن بیستم، صنعت روکش ها از پلی استرهای جلا دهنده (Alkyd) قدیمی منشعب شد، و رنگ ها در سال های ۱۹۲۰ معرفی شدند، که نسبت به رنگ های لاتکس قدیمی تر که شامل پلیمرهای قابل امولسیون در آب هستند، بهتر بودند.

Mirjalili

روکش ها و چسب ها

- ابتدا رنگ های دیواری لاتکس بر اساس کوپلیمرهای استیرن- بوتادین ساخته شده اند،
- سپس رنگ های بهتر لاتکس با بکار گرفتن پلی (وینیل استات) و انواع پلی آکریلات استرها ساخته شدند.

Mirjalili

روکش ها و چسب ها

- چسب ها نیز تاریخچه مشابهی دارند و منشـأ آنها در قدیم قیر، صمغ طبیعی و رزین و حتی خون بوده است.

- چسب های نشاسته و نیترات سلولز بعداً به دست آمده اند.

- چسب ها نیز مانند روکش ها حاصل تکامل پلیمرهای مصنوعی می باشند.

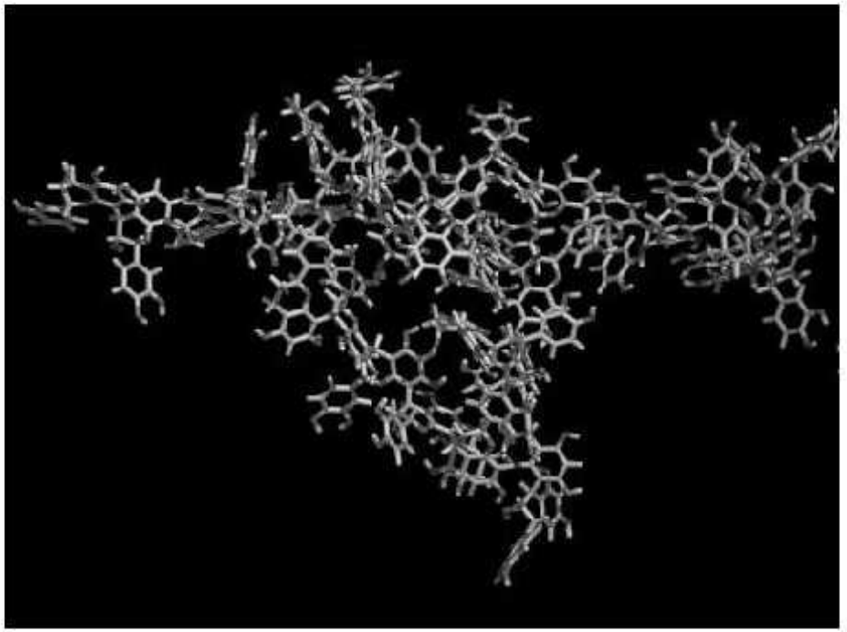
- در مراحل بعدی به طور نهایی سیانو آکریلات ها و غیره به دست آمده اند،

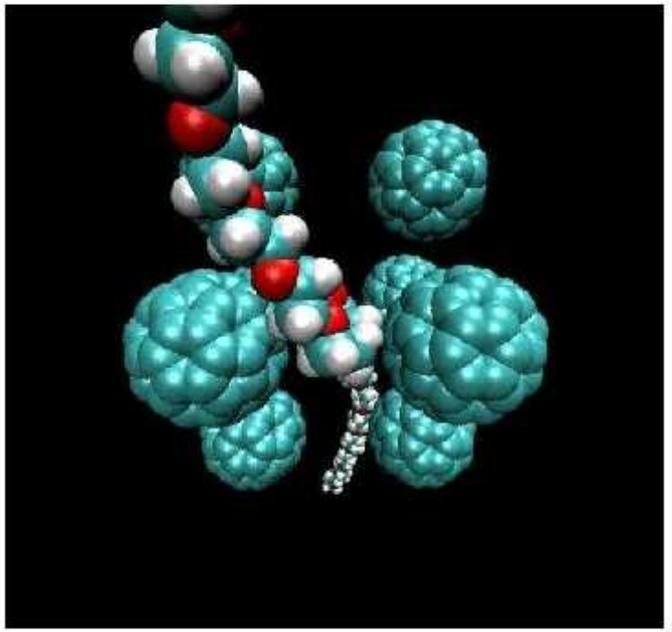
Mirjalili

روکش ها و چسب ها

- در سال های اخیر صنعت چسب ها از سایر پلیمرهای مهم از جمله تعدادی از پلیمرها با مقاومت بالا در برابر حرارت برای استفاده در سفینه های فضایی به کار رفته اند.

-در صنایع چسب ها و روکش ها بیش از استفاده از پلیمرها، از مواد کمپلکس استفاده می شد که فرمولاسیون آنها شامل حلال های پایدار کننده، پر کننده ها و انواع دیگری از افزودنی ها بوده است.





Mirjalili

وزن مولکولی و محلولهای پلیمر

فصل دوم

Mirjalili

میانگین عددی و میانگین وزنی وزن مولکولی

وزن مولکولی یک متغیر بسیار مهم می باشد

زیرا

به طور مستقیم با خواص فیزیکی پلیمر ارتباط دارد.

- به طور کلی هر چه وزن مولکولی بزرگتر باشد، پلیمر سخت تر است.
- همچنین پلیمرها با وزن مولکولی خیلی بزرگ موجب مشکلاتی در فرآیندها می شوند.

چیزی که تحت عنوان وزن مولکولی مطلوب تعریف می شود، به ساختار شیمیایی پلیمر و کاربرد مورد نظر بستگی دارد.

در این مبحث ما با تعاریف وزن مولکولی، روش های تعیین وزن مولکولی و روش های تعیین توزیع وزن های مولکولی در یک نمونه پلیمر سروکار داریم.

Mirjalili

میانگین عددی و میانگین وزنی وزن مولکولی

برخی پلیمرها به طور عمدی با وزن مولکولی کم تهیه می گردند (حتی به صورت الیگومر) تا مرحله فرآیند سازی اولیه را تسهیل کنند، و وزن مولکولی در مرحله بعدی افزایش می یابد.

- به هر حال به طور کلی، وزن مولکولی پلیمرها در طیفی از حداقل هزار تا یک میلیون متغیر می باشد.
- وزن مولکولی بستگی به ساختار شیمیایی و کاربرد پلیمر دارد.

پلیمرهای وینیلی از هر نوع واردات تجارتی، معمولاً دارای وزن مولکولی در گستره 10^5 تا 10^6 می باشند.

پلیمرهایی که گروه های عاملی خیلی قطبی دارند، مانند: پلی آمیدها ممکن است دارای وزن مولکولی کمی با گستره ۱۵۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ باشند.

Mirjalili

روشهای تعیین وزن مولکولی ترکیب های ساده (غیر پلیمری)

- طیف سنجی جرمی
- کاهش نقطه انجماد
- افزایش نقطه جوش

Mirjalili

میانگین عددی و میانگین وزنی وزن مولکولی

هر جا که گروه همهای عاملی وجود داشته باشند جهت تعیین وزن مولکولی:

تیتراسیون

برای مثال، خنثی شدن اکی والان های صابونی شدن

به هر حال تعیین وزن مولکولی پلیمرها، به دو علت عمده بسیار پیچیده تر می باشد

اول اینکه در هر فرآیند پلیمریزاسیون، رشد تمام زنجیرهای در حال رشد به طور یکسان غیرممکن است

دوم اینکه، تکنیک های کاهش نقطه انجماد و افزایش نقطه جوش و تیتراسیون فقط برای پلیمرهایی با وزن مولکولی کم قابل استفاده می باشند

Mirjalili

میانگین عددی و میانگین وزنی وزن مولکولی

تکنیک های معمولی طیف سنجی جرمی به منظور شناسایی اجزای تولید شده به طور وسیع در حوزه پلیمرها استفاده نشده اند.

زیرا ← از شرایط لازم این روش: قابل تبخیر بودن نمونه است.

تکنیک هایی که برای تعیین وزن مولکولی پلیمر استفاده می شوند، بیشتر شامل اسمومتری – پخش نور و فراسانتریفوژ می باشند.
اگر چه تیتراسیون (آنالیز گروه انتهایی)، کاهش نقطه انجماد و افزایش نقطه جوش در برخی کاربردها استفاده می شوند، راحت ترین روشی که به طور روزمره برای اندازه گیری وزن های مولکولی به کار می رود شامل اندازه گیری ویسکوزیته محلول می باشد.

اما ← این روش، روش قطعی نیست و فقط می تواند همراه یکی از روش های اندازه گیری مولکولی مطلق به کار گرفته شود.

Mirjalili

میانگین عددی و میانگین وزنی وزن مولکولی

روش هایی که بر اساس آنالیز گروه انتهایی یا خواص تجمعی (کولیگاتیو) (کاهش نقطه ذوب، افزایش نقطه جوش و فشار اسمزی) انجام می شوند، منتهی به عددی می شود که به نام میانگین عددی وزن مولکولی شناخته شده است، چون تعداد مولکول های هر وزنی، از نمونه شمرده شده اند.

وزن مولکولی کلی یک نمونه پلیمری، **W** ، عبارت از مجموع وزن های هر ذره مولکولی می باشد.

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

که در آن **N** و **M** به ترتیب تعداد مول ها و وزن مولکولی هر ذره **i** می باشد.

میانگین عددی وزن مولکولی، $\overline{M}_n$ ، عبارت از وزن نمونه در یک مول می باشد.

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Mirjalili

محلول های پلیمر

حل کردن یک **پلیمر** بر خلاف حل کردن ترکیب هایی با وزن مولکولی کم به دلیل ابعاد وسیع متنوع حلال و مولکول های پلیمر با یکدیگر، متفاوت می باشند.

انحلال در دو مرحله صورت می گیرد:

ابتدا مولکول های حلال به شبکه پلیمر نفوذ می کنند تا به شکل متورم شده و توده سولواته شده ای بنام ژل تبدیل شوند

در مرحله دوم، ژل می شکند و مولکول ها در محلول پراکنده می شوند. حلالیت اغلب یک فرآیند آهسته است

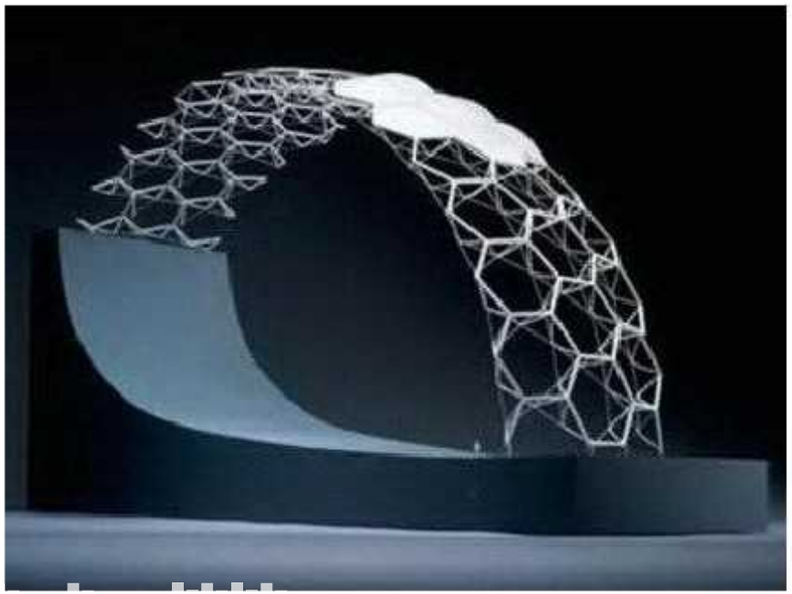
Mirjalili

محلول های پلیمر

در حالی که برخی پلیمرها در حلال های ویژه ای به سرعت حل می شوند

پلیمرهای دیگر ممکن است دوره های طولانی گرم کردن در دماهای نزدیک به نقطه ذوب پلیمر را لازم داشته باشند.

پلیمرهای مشبک حل نمی شوند، اما معمولاً در مجاورت حلال متورم می شود.
حتی برخی از پلیمرهای خطی با همه کوشش ها برای حل کردن آنها حل نمی شوند، بنابراین، فقدان حلالیت لزوماً به این مفهوم نیست که پلیمر از نوع مشبک است.



چگونه یک حلال انتخاب می شود؟

ساده ترین روش رجوع به کتاب راهنمای پلیمر (Handbook) می باشد که به طور وسیع حلال ها و غیر حلال ها برای تعدادی از پلیمرها را ارائه می کند.

Mirjalili

- مطالعات جزئی حلالیت پلیمر با استفاده از اصول ترمودینامیک به ارتباط نیمه تجربی برای پیش بینی حلالیت منتهی شده است.
- فرآیند انحلال بر مبنای رابطه انرژی آزاد زیر است:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

- وقتی که یک پلیمر به طور خود بخود حل می شود، **انرژی آزاد محلول**، ΔG ، منفی می باشد.
- آنتروپی محلول، ΔS ، به طور تغییر ناپذیری مثبت است که از افزایش تحرک هم پیکر (صورت بندی) زنجیرهای پلیمر ناشی می شود.
- **بنابراین، بزرگی آنتالپی محلول، ΔH، علامت ΔG را تعیین می کند.**

Mirjalili

توزیع وزن مولکولی

توزیع وزن مولکولی یک ویژگی مهم برای پلیمرها می باشد

زیرا

مانند وزن مولکولی، به طور مؤثر بر خواص پلیمر اثر می گذارد.

مانند پلی استیرن با وزن مولکولی پایین که به صورت متفاوتی از پلی استیرن با وزن مولکولی بالا عمل می کند، یک نمونه از پلی استیرن که محدوده وزن مولکولی پایینی دارد خواص متفاوتی از آن که یک محدوده وسیع دارد، دارا می باشد،
حتی اگر وزن های مولکولی میانگین در نمونه یکسان باشد.

Mirjalili

ساختار شیمیایی مورفولوژی پلیمرها

و

فصل سوم

Mirjalili

مقدمه

اگر در مورد خواص مطلوب پلاستیک سئوال شود، احتمالاً می توان از خواصی چون دوام، استحکام و سختی پلاستیک نام برد.

بسته به نوع کاربرد، قابلیت عبور نور، شفافیت، مقاومت در مقابل هوا، گرما و آتش نیز از این گونه خواص هستند. انتظار می رود یک پلیمر سازنده الیاف دارای خواصی چون کشش پذیری، رنگ پذیری و قابلیت ریسندگی باشد.

لاستیک باید دارای حالت ارتجاعی باشد و به همین ترتیب برای انواع پلیمرهای دیگر، چون این خواص پلیمرها است که می توانند آنها را از نظر تجارتی حائز اهمیت سازد.

بدون شک اثر ساختار شیمیایی بر روی خواص پلیمر یکی از مهمترین جنبه های شیمی پلیمر است

Mirjalili

در این مبحث مورفولوژی پلیمر- ساختار، آرایش و فرم فیزیکی مولکول های پلیمر و چگونگی ارتباط مورفولوژی با ساختار شیمیایی بررسی می گردد.

خواص حرارتی و مکانیکی پلیمرها به جهت یابی مولکولی (مورفولوژی) و ساختار شیمیایی مربوط است.

دو نوع مورفولوژی مشخصه پلیمرهاست:

بی شکل
Amorphous

یک حالت فیزیکی خاصی است که مولکول ها فاقد هر گونه نظم مولکولی و آرایش یافتگی می باشند.

بلوری
Crystalline

به حالت هایی گفته می شود که مولکول های پلیمری در یک ترتیب باقاعده یا آنالوگ ها در جهت خاص و یا شبکه بلوری به شکل خاص انباشته شده و به طور کلی مشابه جامدهای غیر پلیمری می باشند.

Mirjalili

وزن مولکولی و نیروهای درون مولکولی

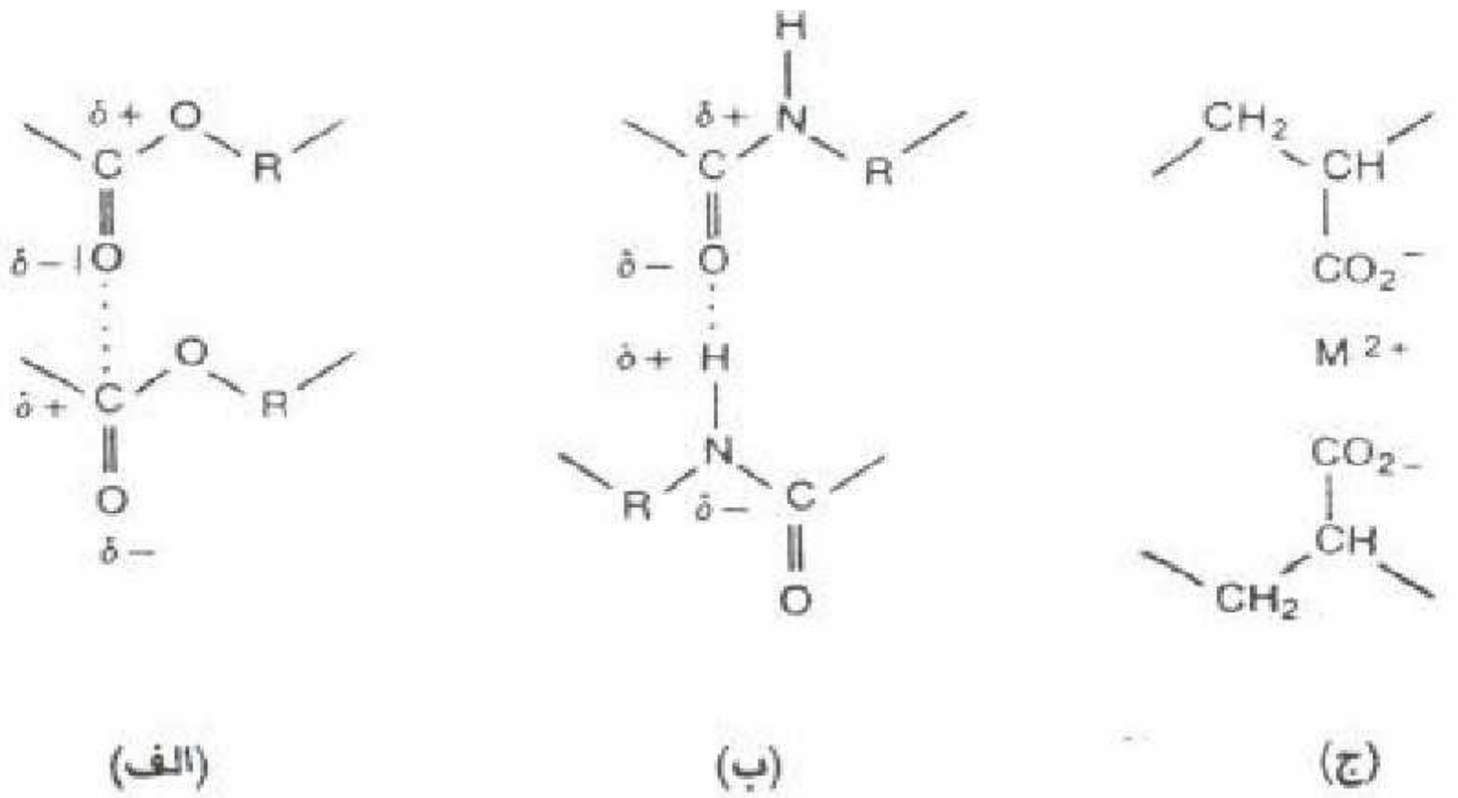
خواص نهایی هر پلیمر چه پلاستیک چه لیف یا لاستیک، حاصل از ترکیب وزن مولکولی و ساختار شیمیایی می باشد.

پلیمرها قبل از اینکه دارای خواص مکانیکی مفیدی باشند، باید دارای وزن مولکولی خاصی باشند، و
وزن مولکولی خاص مورد لزوم به میزان وسیعی با ساختار شیمیایی ارتباط دارد.

- خواص مکانیکی از نیروهای مؤثر بین مولکول ها نتیجه می شود.

Mirjalili

تعدادی از این نیروهای درون مولکولی در شکل زیر نشان داده شده است



الف- دو قطبی- دو قطبی در پلی استر، ب- پیوند هیدروژنی در پلی آمید، ج- یونی در یک پلیمر شامل گروه کربوکسیل

Mirjalili

وزن مولکولی و نیروهای درون مولکولی

برهم کنش های القائی (دو قطبی های القائی) خیلی ضعیف تر از آنهایی هستند که شرح داده شده اند. به هر حال هر چه وزن مولکولی افزایش بیشتری می یابد، از اهمیت بیشتری برخوردار می شوند.

عدم پایداری پلاریته گروه استر و بر هم کنش دو قطبی- دو قطبی به طور مشابه، هر دوی پلی استرها و پلی آمیدها مشخصه های قدرت، در وزن مولکولی پایین تری از پلی اتیلن را نشان می دهند.

در وزن مولکولی حدود ۱۰۰۰۰ پلی اتیلن بیشتر شبیه به یک ماده جامد نرم و چسبناک مانند واکس رفتار می کند، درحالی که پلی آمیدها در وزن های مولکولی در محدوده ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ سخت و شکننده می باشند.

Mirjalili

وزن مولکولی و نیروهای درون مولکولی

نیروهای بین مولکولی با افزایش فاصله به طور خیلی سریع کاهش می یابند

لذا

این منطقی است که مولکول های پلیمر قادرند حداکثر نیروی چسبندگی را داشته باشند

این پدیده با کشیدن یک طناب لاستیکی می تواند نشان داده شود. در حالتی که کشیده نشده باشد مولکول های لاستیک به طور نامنظم پراکنده شده اند و زنجیره های پلیمری لاستیک ضریب پیوستگی کوچکی دارند، و مقاومت کمی را در مقابل نیروی بکار برده شده از خود نشان می دهد.

Mirjalili

وزن مولکولی و نیروهای درون مولکولی

نیروهای بین مولکولی با افزایش فاصله به طور خیلی سریع کاهش می یابند

- نیروهای بین مولکولی همچنین در مجاورت با حلال های آلی بسیار حساس می باشند.
- به هر جهت مولکول ها در اثر کشیده شدن در روی یک محور مشترک به صف در می آیند که باعث می شود آنها بتوانند مؤثرتر و بهتر در کنار هم قرار گیرند.
- وقتی که طناب لاستیکی به میزان ۶۰۰٪ کشیده شود یک ضریب حدود ۲۰۰۰ بار بزرگتر از حالت کشیده نشده دارد و در مقابل حلال ها به مقدار قابل ملاحظه ای مقاومتر است.

Mirjalili

حالت بی شکل - آمورف

تعریف

حالت بی شکل، حالت خاصی از پلیمرها در حالت جامد است که بنا به دلائل ساختاری تمایلی به بلوری شدن از خود نشان نمی دهند.

این خاصیت همه پلیمرهاست که در دمای بالای نقاط ذوبشان مشاهده می شود

به جز شرایط خاص که در آن بلورهای مایع ممکن است تشکیل شود

اگر یک پلیمر مذاب حالت آمورف طبیعی خودش را در ضمن سرد شدن به حالت جامد حفظ کند این مرحله به نام **شیشه ای شدن** نامیده می شود (بر خلاف متبلور شدن)

در حالت بی شکل شیشه ای شدن، پلیمر به شیشه شبیه است

بی شکل می تواند در مقیاس مولکولی به صورت یک ظرف ماکارونی پخته شده تشبیه گردد.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

تفاوت عمده بین حالتهای جامد و بی شکل مایع

در حالت جامد جنبش مولکولی به ارتعاش ها و چرخش های خیلی کوتاه محدود می شود.
در حالی که در حالت مذاب مقدار قابل ملاحظه ای از حرکتهای Segmental یا آزادی صورت بندی ناشی از چرخش پیوندهای شیمیایی وجود دارد.

زمانی که پلیمر بی شکل به درجه مشخصی از چرخش آزاد می رسد، می تواند تغییر شکل دهد.

اگر

آزادی قابل ملاحظه ای وجود داشته باشد، پلیمر جاری و سیال می شود و مولکولها سریع روی یکدیگر به حرکت در می آیند.

علم تغییر شکل و جاری شدن رئولوژی نامیده می شود و اهمیت اساسی در کاربردهای صنعتی دارد. به زبان سنتی، رئولوژی بیشتر مورد توجه خاص مهندسین یا فیزیکدانان بوده است.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

لازمه تغییر شکل یک پلیمر یا حرکت آن بکار بردن نیرو است.

اگر نیرویی به ساختار پلیمری اعمال شده و سپس حذف شود

مولکول های پلیمر سریعاً به حالت قبلی بر می گردند

یعنی به حالت (پیکربندی) یا آرایش اصلی مطلوب خود بر می گردد که این فرآیند به نام حالت استراحت نامیده می شود.

به عبارت دیگر مایع آمورف یک کمیت الاستیکی از خود نشان می دهد.
این حالت الاستیکی در مولکول حاصل می شود.
زیرا، مولکول ها ترتیب ترمودینامیکی مطلوب را از دست داده اند.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

- اگر نیرویی که بکار برده می شود، ثابت و به تدریج وارد شود، مولکول ها یک جریان یک طرفه و برگشت ناپذیری را شروع می کنند.
- به علت وجود اثرات پیچیدگی زنجیر و اصطکاک جریان مایع بسیار چسبنده خواهد بود.

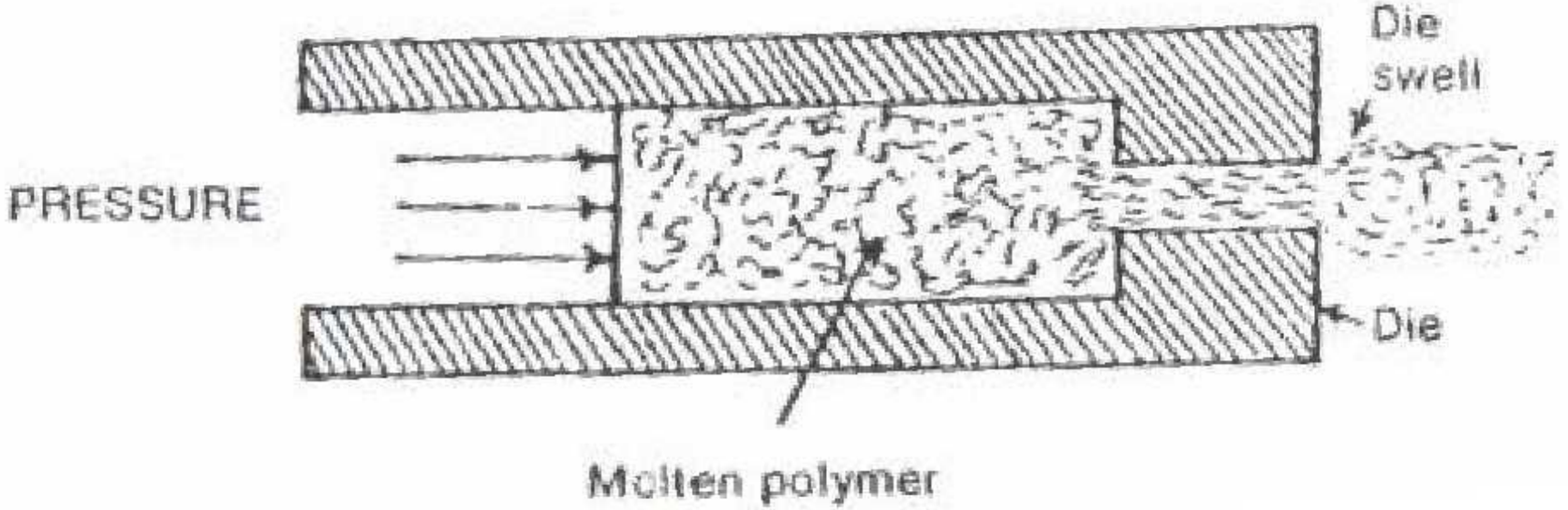
مجموعه این خواص شامل خاصیت ارتجاعی (الاستیسیته) و جریان ویسکوز (چسبنده) دلیل این است که:

چرا پلیمرها به عنوان مواد ویسکوالاستیک مطرح می شوند.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

- نتیجه منطقی حالت ویسکوالاستیک (الاستیسیته) در شکل زیر نشان داده شده است.
- این شکل **پلیمر مذابی** را که در داخل یک (روزنه Die) یا قالب باریک تحت تأثیر نیرو قرار گرفته نشان می دهد.



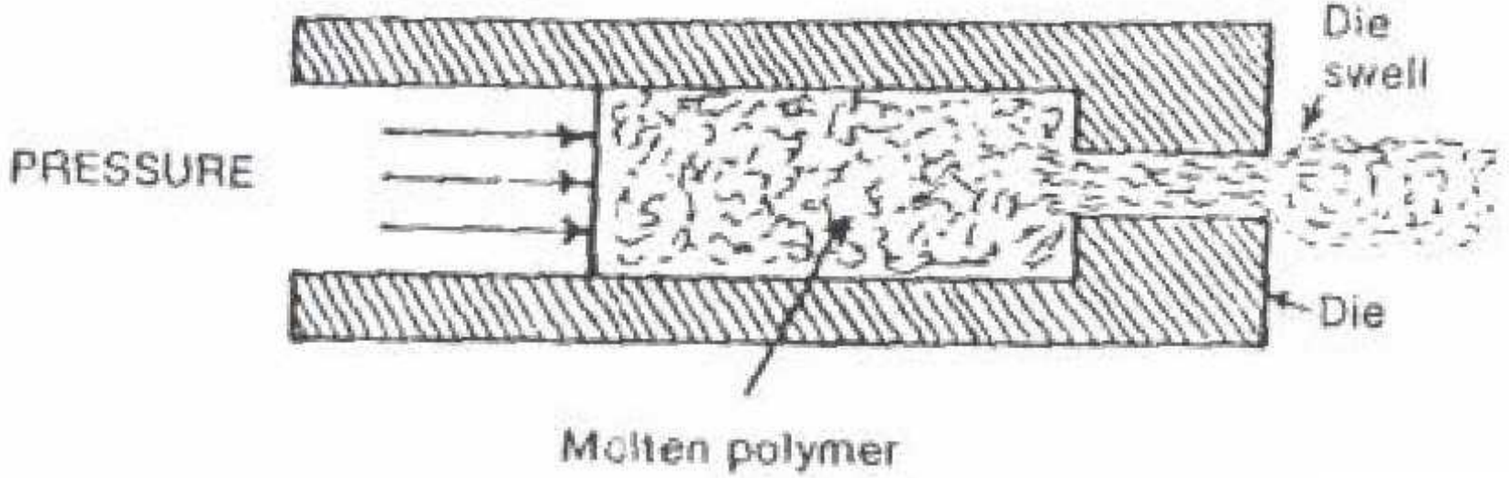
Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

همچنان که مولکول ها به طور سریع از میان روزنه عبور می کنند، فشرده می شوند.

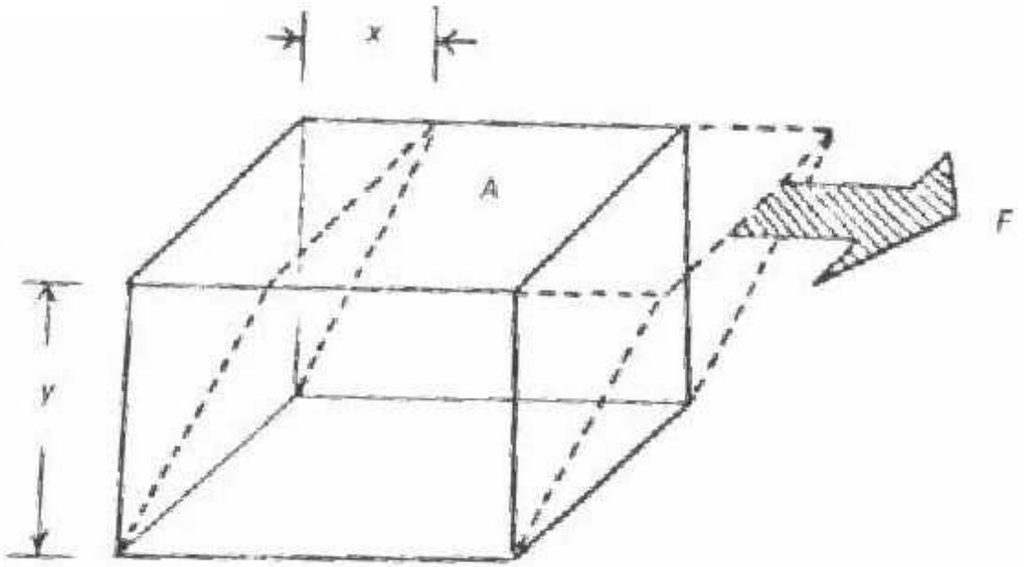
وقتی که پلیمر از روزنه خارج می شود فشار وارده بر آن کاهش می یابد، نتیجه کاهش در فشار این است که مولکولها به میزانی دوباره به بی نظم می شوند. لذا ضخامت پلیمر مذاب خارج شده بیشتر از پهنای روزنه خروج پلیمر خواهد بود.

این پدیده که (Die Swell) خوانده می شود باید توسط مهندسینی که ماشین مربوط به فرآیند پلیمر را طراحی می کند، مورد توجه قرار گیرد.



Mirjalili

نیروهای گوناگونی در تغییر شکل پلیمر به کار برده می شوند.
اما آنچه که بیشتر مورد توجه قرار می گیرد، نیروی برشی می باشد.
برش (Shear) نیرویی است که در جهتی موازی با سطح به کار برده می شود.



شکل ۳-۳ نمایش یک برش (فشار تنش)

$$\tau = \frac{F}{A}$$

تنش برشی (τ) به عنوان نیرو (F) (دین یا نیوتن) در واحد سطح (A) بر حسب سانتیمتر مربع (یا متر مربع) بیان می شود.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

اگر فشار بر روی قطعه ای از گرافیت وارد شود، لایه های گرافیت، که بوسیله پیوندهای ثالثی به همدیگر اتصال دارند،

مانند

کارت های بازی بر روی یکدیگر می لغزند. این همان خاصیتی است که گرافیت را به عنوان یک (لغزنده) **Lubricant** خوب مطرح می سازد.

وقتی که یک پلیمر در حالت مذاب قرار دارد، فشار موجب جریان یافتن زنجیره ها بر روی دیگری می شود.
همین عمل وقتی که یک پلیمر مذاب به هم زده می شود یا تحت فشار قرار می گیرد، نیز اتفاق می افتد.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

اینکه مولکول با چه سرعتی جریان یابد،
تابعی است از:
- **دما** (دارای چه مقدار انرژی سینتیک باشند)،
- **وزن مولکولی** (چه مقدار دارای پیچیدگی مولکولی باشند)
- **ساختار مولکولی** (نیروی بین مولکولی دارای چه قدرتی باشد)

- برای شکل دادن به یک پلاستیک و یا پیچاندن زنجیرههای مولکول های پلیمرهای لیف ساز، **هر چه روانی بهتر و بیشتر باشد**، سریع تر شکل می گیرد و فرآیند به صرفه تر می شود.

ویسکوزیته چه در محصول و چه در حالت پلیمر ذوب شده، خود معیاری برای اندازه گیری مقاومت در مقابل جریان است.

Mirjalili

کشش برشی Shear Strain γ ، مقدار تغییر شکل یک سطح نسبت به صفحه دیگر می باشد.

$$\gamma = \frac{X}{Y}$$

مقاومت در مقابل برش، **مدول برشی** (G) نامیده می شود و نسبت تنش برشی به کشش برشی می باشد.

$$G = \frac{\tau}{\gamma}$$

سرعت برشی γ^{o} ، که همچنین گرادیان سرعت نیز نامیده می شود، سرعتی که در آن صفحات (یا مولکول ها در یک مایع آمورف) نسبت به یکدیگر جریان می یابند می باشد.

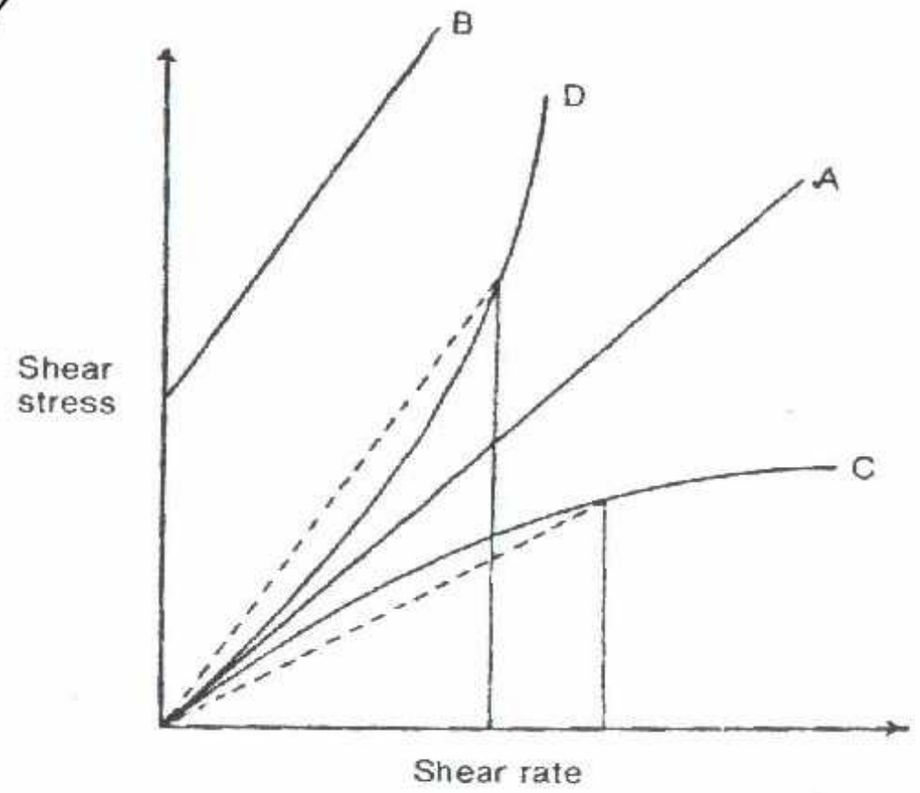
$$\gamma^{0} = \frac{d\gamma}{dt}$$

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

اگر تنش برشی با همان نسبت سرعت برشی افزایش یابد، مایع به نام **مایع نیوتنی** نامیده می شود (ایده آل)،
زیرا از قانون ویسکوزیته نیوتن پیروی می کند.
که ثابت نسبیت η همان ویسکوزیته می باشد

$$\tau = \eta \gamma^{\circ}$$



شکل ۳-۴ انواع رفتار برش: (A)نیوتنی، (B)بینگهام نیوتنی، (C)برش نازک شدن (شبه پلاستیک) و (D)برش ضخیم شدن.

انحرافات از رفتار نیوتنی در جریانات پلیمری (Polymer Flow) معمول می باشد.

یک نوع از این انحرافات وقتی که به مقاومت اولیه در مقابل جریان فائق آید حاصل می شود،

اما

به مجرد اینکه جریان شروع شود از رفتار نیوتنی پیروی می شود. این چنین مایعی **سیال بینگهام نیوتن** نامیده می شود.

(به یاد بینگهام نیوتن) که پایه گذار تئوری رئولوژی بوده، نامگذاری شده است

Mirjalili

$$\tau = \tau_c + \eta \dot{\gamma}$$

τ_C تنش بحرانی یا فشار آستانه می باشد که برای شروع جریان نیاز می باشد.

چه چیز موجب رفتار از نوع بینگهام است؟

به احتمال زیاد این رفتار ناشی از برخی آرایش های ساختاری زنجیرههای کریستالی و نیروهای پیوندی نوع دوم است که باید بوسیله اعمال یک تنش اولیه (τ_C) بهم ریخته شود، قبل از اینکه مولکول ها شروع به جریان (سیال شدن) نمایند.

Mirjalili

از دیگر انحرافهای غیر نیوتنی که اتفاق می افتد، جایی است که تنش برشی به تناسب سرعت برشی افزایش نمی یابد

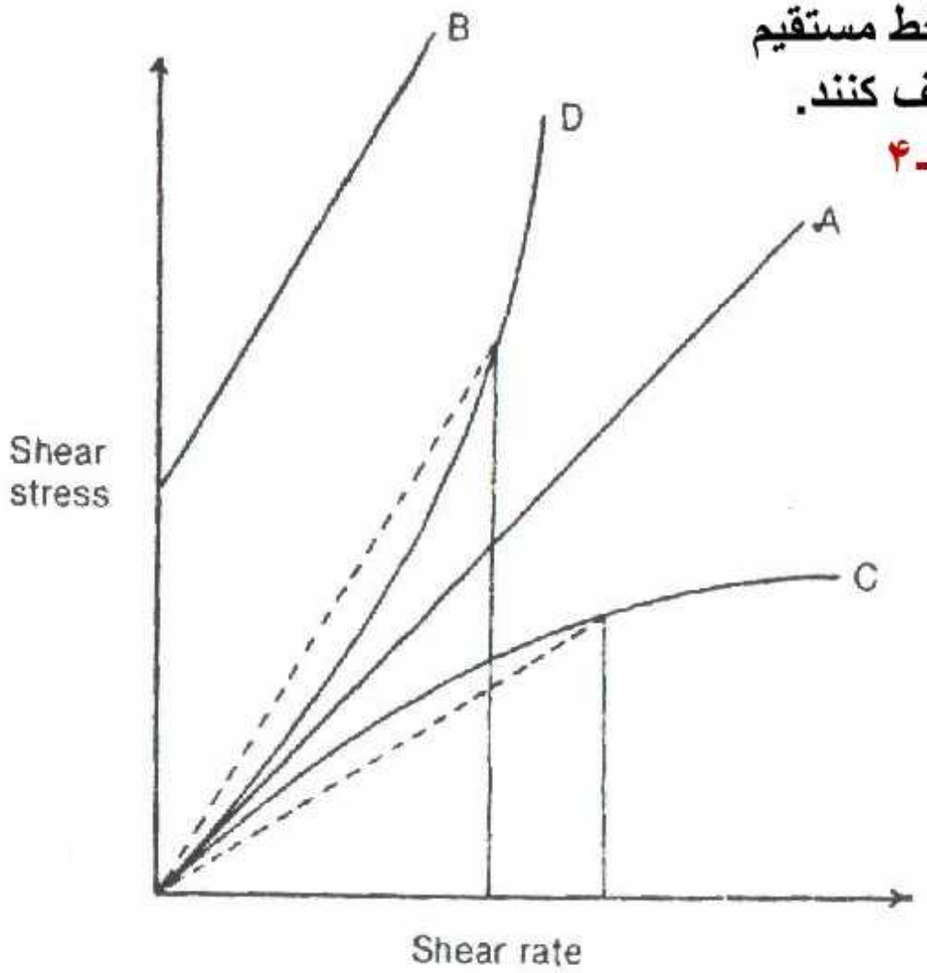
ممکن است انحراف در جهت
نازک شدن (که شبه پلاستیک نامیده شده) یا
ضخیم شدن (Dilatant) باشد.

معمول ترین حالت برای پلیمرها، نازک شدن برش است.
همان طوری که انتظار می رود یک سیال بینگهام نیز ممکن است نازک شدن یا ضخیم شدن غیر نیوتنی را از خود نشان دهد.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

در حالت هایی از جریان غیر نیوتنی این مرسوم شده است که ویسکوزیته را به عنوان شیب یک خط مستقیم رسم شده از مبدأ در امتداد منحنی تعریف کنند.
(به وسیله خطوط نقطه چین در شکل ۳-۴ نشان داده شده است).
که سرعت برش در یک نقطه مشخص نتیجه می شود.



شکل ۳-۴ انواع رفتار برش: (A)نیوتنی، (B)بینگهام نیوتنی، (C)برش نازک شدن (شبه پلاستیک) و (D)برش ضخیم شدن.

Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

در ارتباط با جریان غیر نیوتنی نازک شدن برش، رفتار مایعات تیکسوتروپیک Thixotropic (دگرروانی) را داراست که خواص ژل مانند یا ویسکوزیته بالا در فشار کم دارد،

اما موقعی که هم زده می شود رقیق و نازک می شود و بیشتر قابل کار کردن با آن می شود.

(رنگ های تجارتی معمولاً تیکسوتروپی هستند).

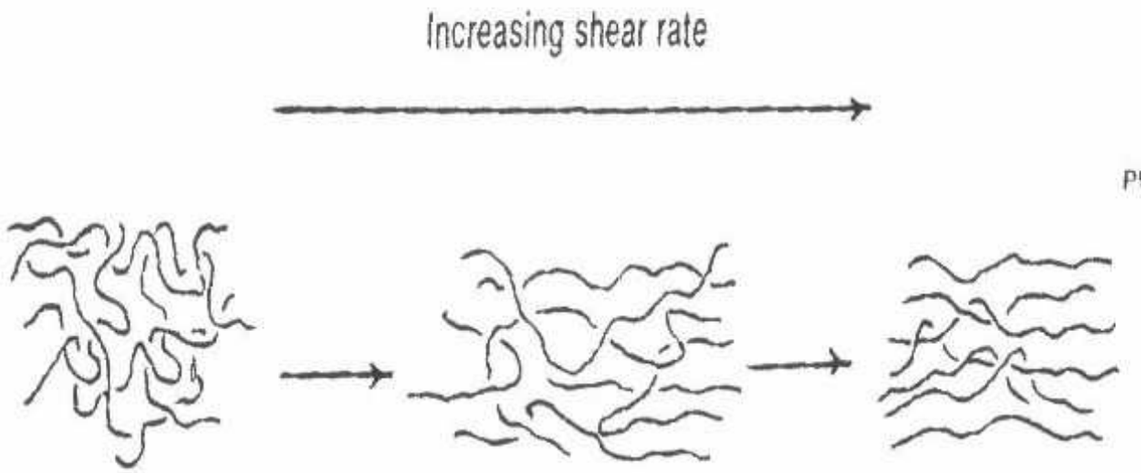
تفاوت اساسی بین این دو این است که:

نازک شدن بستگی به سرعت برش دارد. در حالی که رفتار تیکسوتروپی به سرعت برش بستگی نداشته، اما در یک سرعت برش ثابت، به زمان وابسته است.

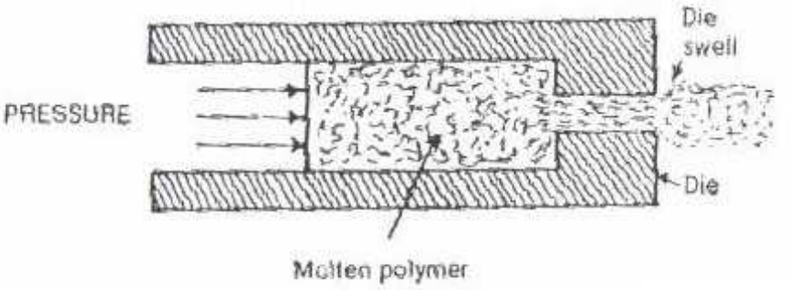
Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

شکل زیر نشان می دهد که مولکول ها وقتی که به سرعت از طریق روزنه عبور می کنند در حال منظم شدن یا عدم آشفتگی هستند.
که متعاقباً در ناحیه خروجی روزنه عمل دوباره به هم ریختن اتفاق می افتد.
(این پدیده به صورت نمودار در شکل ۳-۶ نشان داده شده است)،



شکل ۳-۶ برش نازک شدن حاصل از عدم آشفتگی



Mirjalili

حالت بی شکل- رئولوژی

- اگر سرعت برش به اندازه کافی **افزایش** یابد، **گسیختگی** زنجیره مولکولی ممکن است با **کم** شدن وزن مولکولی **اتفاق بیفتد**.

- **ضخیم شدن برش** که خیلی کمتر معمول است، وقتی که **افزایش** در شبکه **مولکولی** در نتیجه افزایش **سرعت برش** حاصل می شود، ممکن است دیده شود.

برای مثال، آرایش مولکول ها که به طور قابل ملاحظه ای منظم می باشند، ممکن است غیر منظم تر شود.

در نتیجه بیشتر آشفته می شوند وقتی که سرعت برش افزایش می یابد.

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

یکی از مهمترین خواص حالت آمورف پلیمر در ضمن عبور از حالت جامد به مایع می باشد.

دمای تغییر شیشه ای (T_g)

Glass Transition Temperature

Second Order Transition Temperature

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

یکی از مهمترین خواص حالت بی شکل رفتار پلیمر در ضمن عبور از حالت جامد به مایع می باشد:

اگر یک پلیمر با ساختار شیشه ای بی شکل حرارت داده شود

انرژی سینتیک مولکول ها افزایش می یابد.
به هر حال هنوز جنبش پلیمر به حرکت های ارتعاشی و چرخشی کوچک محدود می شود.
این حرکت ها تا زمانی که پلیمر ساختار شبه شیشه ای دارد حفظ می شوند.

هر چه دما افزایش بیشتری می یابد به نقطه ای نزدیک می شود که می تواند تغییرات عمده یابد، پلیمر خاصیت شیشه ای خود را از دست می دهد و بیشتر خواص الاستیک پیدا می کند.

دمایی که در آن این تغییر انجام می شود به نام دمای انتقال شیشه ای (T_g) نامیده می شود

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

- اگر حرارت دادن ادامه پیدا کند پلیمر خواص الاستومری خود را از دست می دهد و به یک مایع قابل سیال شدن تبدیل می شود.

- نیازی نیست که اهمیت تغییر شیشه ای مجدداً مورد تأکید قرار گیرد.

دمای تبدیل شیشه ای یکی از خواص اصلی است که با

خواص پلیمر

و

نوع فرآیندهای قابل انجام بر پلیمر

در ارتباط می باشد.

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

چه اتفاقی در سطح مولکولی در دمای انتقال شیشه ای رخ می دهد؟

همان طوری که انتظار می ورد این مرحله گذار با جنبش مولکولی وسیع تر و درجه آزادی چرخشی بیشتر همراه است و نتیجه آن جنبش بیشتر واحدهای زنجیری می باشد.

پیش بینی شده است که زنجیرهای بین ۲۰ تا ۵۰ اتمی در T_g دارای چنین جنبشی می باشند.

روشن است برای این که جنبش افزایش یابد، فضای ما بین اتم ها باید افزایش یابد که به زبان دیگر منجر به **افزایش حجم آزاد** (Free Volume) می شود.

دمایی که در آن این تغییر در حجم مخصوص انجام می گیرد، معمولاً می تواند به عنوان معیاری از اندازه T_g مورد استفاده قرار گیرد.

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

تغییراتی که در ماهیت ماکروسکوپی در مرحله تغییر شیشه ای اتفاق می افتد:

-تغییر آنتالپی، که به وسیله کالریمتری اندازه گیری می شود.

-استحکام به طور محسوسی کاهش می یابد، و این کاهش به راحتی به وسیله اندازه گیری های مکانیکی مشخص می شود.

-ضریب انکسار و

- هدایت حرارتی نیز تغییر می کند.

چه چیزی دمای شیشه را تعیین می کند؟

-روشن است که ساختار شیمیایی از مهمترین آنهاست.

- حتی T_g یک پلیمر ممکن است به دلیل وجود عواملی مثل اکسایش یا قرار گرفتن در معرض نور UV با زمان تغییر کند.

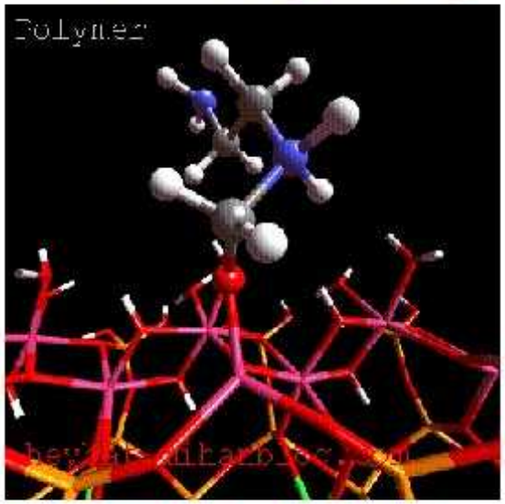
- عامل دیگر همان وزن مولکولی است. هر چه وزن مولکولی بزرگتر باشد، تعداد کمتری از نقاط پایانی زنجیر وجود دارد، که منجر به حجم آزاد کمتری می شود.

T_g پلی استیرن برای مثال، حدود $40^{\circ}C$ در یک Mn برابر ۳۰۰۰ و به حدود $100^{\circ}C$ برای وزن مولکولی ۳۰۰۰۰۰ افزایش می یابد.

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

با توجه به اینکه T_g تابعی از آزادی چرخش است، هر چه که چرخش را محدود می کند منجر به افزایش T_g می گردد.
هر ترکیب دارای پیوندهای ساده کربن- کربن می تواند در شکل های متعددی از صورتبندی وجود داشته باشد، مگر اینکه آزادی چرخش از بین رفته باشد.



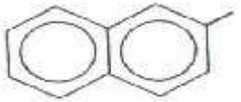
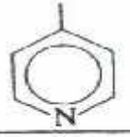
در هر صورت برای پلیمرها با جانشین شدن گروه های بزرگتر روی اسکلت اصلی پلیمر، آزادی چرخش کمتر می شود و T_g افزایش می یابد.

افزایش T_g

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

جدول ۳-۱ دمای انتقال شیشه (Tg) نماینده پلیمرهای وینیلی (الف)

شماره	پلیمر	R	T_g(°C)
۴	پلی اتیلن	H	-۲۰
۵	پلی پروپیلن	CH_3	۵
۶	پلی (۱- بوتن)	CH_3CH_2	-۲۴
۷	پلی (۱- پنتن)	n-C_3H_7	-۴۰
۸	پلی (۱- هگزن)	n-C_4H_9	-۵۰
۹	پلی (۱- هپتن)	n-C_5H_{11}	-۳۱
۱۰	پلی (۱- دِکِن)	n-C_8H_{17}	-۴۱
۱۱	پلی (۱- دودکن)	n-$C_{10}H_{21}$	-۶
۱۲	پلی (۳- متیل -۱- بوتن)	$CH(CH_3)_2$	۵۰
۱۳	پلی (۴- متیل -۱- پنتن)	$CH_2CH(CH_3)_2$	۲۹
۱۴	پلی (۳،۳- دی‌متیل -۱- بوتن)	$C(CH_3)_3$	۶۴
۱۵	پلی (۵- متیل -۱- هگزن)	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	-۱۴
۱۶	پلی(۴،۴- دی‌متیل -۱- پنتن)	$CH_2C(CH_3)_3$	۵۹
۱۷	پلی (وینیل - n - بوتیل اتر)	O-C_4H_9-n	-۵۵
۱۸	پلی (وینیل - ترسیوبوتیل‌اتر)	O-C_4H_9-t	۸۸
۱۹	پلی (وینیل کلرید)	Cl	۸۱
۲۰	پلی (وینیل الکل)	OH	۸۵
۲۱	پلی استیرن	C_6H_5	۱۰۰
۲۲	پلی (۲- وینیل نفتالن)		۱۵۱
۲۳	پلی (۴- وینیل پیریدین)		۱۴۲

(الف)- اطلاعات از Rutherfond, Lee[13a]

دمای انتقال شیشه ای

اولین گروه در جدول ۳-۱ شامل پلیمرهایی با **افزایش طول شاخه جانبی** می باشد.

با افزایش طول شاخه جانبی فضای آزاد بیشتر شده و Tg کاهش می یابد.

-ضمناً اثر اندازه گروه مستقر بر زنجیر اصلی در مقایسه پلی پروپیلن (۵) با پلی استیرن (۲۱) و پلی (۲- وینیل نفتالن) (۲۲) با کاهش آزادی چرخش و افزایش Tg روشن است.

جدول ۳-۱ دمای انتقال شیشه (Tg) نماینده پلیمرهای وینیلی(الف)

شماره	پلیمر	R	T_g(°C)
۴	پلی اتیلن	H	-۲۰
۵	پلی پروپیلن	CH_3	۵
۶	پلی (۱- بوتن)	CH_3CH_2	-۲۴
۷	پلی (۱- پنتن)	n-C_3H_7	-۴۰
۸	پلی (۱- هگزن)	n-C_4H_9	-۵۰
۹	پلی (۱- هپتن)	n-C_5H_{11}	-۳۱
۱۰	پلی (۱- دِکِن)	n-C_8H_{17}	-۴۱
۱۱	پلی (۱- دودکن)	n-$C_{10}H_{21}$	-۶
۱۲	پلی (۳- متیل -۱- بوتن)	$CH(CH_3)_2$	۵۰
۱۳	پلی (۴- متیل -۱- پنتن)	$CH_2CH(CH_3)_2$	۲۹
۱۴	پلی (۳،۳- دی‌متیل -۱- بوتن)	$C(CH_3)_3$	۶۴
۱۵	پلی (۵- متیل -۱- هگزن)	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	-۱۴
۱۶	پلی(۴،۴- دی‌متیل -۱- پنتن)	$CH_2C(CH_3)_3$	۵۹
۱۷	پلی (وینیل - n - بوتیل اتر)	O-C_4H_9-n	-۵۵
۱۸	پلی (وینیل - ترسیوبوتیل‌اتر)	O-C_4H_9-t	۸۸
۱۹	پلی (وینیل کلرید)	Cl	۸۱
۲۰	پلی (وینیل الکل)	OH	۸۵
۲۱	پلی استیرن	C_6H_5	۱۰۰
۲۲	پلی (۲- وینیل نفتالن)		۱۵۱
۲۳	پلی (۴- وینیل پیریدین)		۱۴۲

(الف)- اطلاعات از [13a]Rutherfond, Lee

دمای انتقال شیشه ای

گروه دوم در جدول ۳-۱ (۱۲-۱۶) شامل گروه های جانشینی انشعابی است.

جدول ۳-۱ دمای انتقال شیشه (Tg) نماینده پلیمرهای وینیلی(الف)

شماره	پلیمر	R	T_g(°C)
۴	پلی اتیلن	H	-۲۰
۵	پلی پروپیلن	CH_3	۵
۶	پلی (۱- بوتن)	CH_3CH_2	-۲۴
۷	پلی (۱- پنتن)	n-C_3H_7	-۴۰
۸	پلی (۱- هگزن)	n-C_4H_9	-۵۰
۹	پلی (۱- هپتن)	n-C_5H_{11}	-۳۱
۱۰	پلی (۱- دکن)	n-C_8H_{17}	-۴۱
۱۱	پلی (۱- دودکن)	n-$C_{10}H_{21}$	-۶
۱۲	پلی (۳- متیل -۱- بوتن)	$CH(CH_3)_2$	۵۰
۱۳	پلی (۴- متیل -۱- پنتن)	$CH_2CH(CH_3)_2$	۲۹
۱۴	پلی (۳،۳- دی‌متیل -۱- بوتن)	$C(CH_3)_3$	۶۴
۱۵	پلی (۵- متیل -۱- هگزن)	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	-۱۴
۱۶	پلی(۴،۴- دی‌متیل -۱- پنتن)	$CH_2C(CH_3)_3$	۵۹
۱۷	پلی (وینیل - n - بوتیل اتر)	O-C_4H_9-n	-۵۵
۱۸	پلی (وینیل - ترسیوبوتیل‌اتر)	O-C_4H_9-t	۸۸
۱۹	پلی (وینیل کلرید)	Cl	۸۱
۲۰	پلی (وینیل الکل)	OH	۸۵
۲۱	پلی استیرن	C_6H_5	۱۰۰
۲۲	پلی (۲- وینیل نفتالن)		۱۵۱
۲۳	پلی (۴- وینیل پیریدین)		۱۴۲

(الف)- اطلاعات از [13a]Rutherfond, Lee

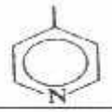
مقایسه پلیمرها در گروه اول که ایزومرهای ساختاری می باشند، به طور واضح نشان می دهد که انشعاب، T_g را به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد.

دمای انتقال شیشه ای

گروه سوم در این گروه افزون بر عامل اندازه، پلاریته روی T_g اثر می گذارد،

همان طوری که به وسیله پلی (وینیل کلرید) (۱۹) و پلی (وینیل الکل) (۲۰) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱ دمای انتقال شیشه (T_g) نماینده پلیمرهای وینیلی (الف)

شماره	پلیمر	R	T_g(°C)
۴	پلی اتیلن	H	-۲۰
۵	پلی پروپیلن	CH_3	۵
۶	پلی (۱- بوتن)	CH_3CH_2	-۲۴
۷	پلی (۱- پنتن)	n-C_3H_7	-۴۰
۸	پلی (۱- هگزن)	n-C_4H_9	-۵۰
۹	پلی (۱- هپتن)	n-C_5H_{11}	-۳۱
۱۰	پلی (۱- دکن)	n-C_8H_{17}	-۴۱
۱۱	پلی (۱- دودکن)	n-$C_{10}H_{21}$	-۶
۱۲	پلی (۳- متیل -۱- بوتن)	$CH(CH_3)_2$	۵۰
۱۳	پلی (۴- متیل -۱- پنتن)	$CH_2CH(CH_3)_2$	۲۹
۱۴	پلی (۳،۳- دی‌متیل -۱- بوتن)	$C(CH_3)_3$	۶۴
۱۵	پلی (۵- متیل -۱- هگزن)	$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	-۱۴
۱۶	پلی(۴،۴- دی‌متیل -۱- پنتن)	$CH_2C(CH_3)_3$	۵۹
۱۷	پلی (وینیل - n - بوتیل اتر)	O-C_4H_9-n	-۵۵
۱۸	پلی (وینیل - ترسیوبوتیل‌اتر)	O-C_4H_9-t	۸۸
۱۹	پلی (وینیل کلرید)	Cl	۸۱
۲۰	پلی (وینیل الکل)	OH	۸۵
۲۱	پلی استیرن	C_6H_5	۱۰۰
۲۲	پلی (۲- وینیل نفتالن)		۱۵۱
۲۳	پلی (۴- وینیل پیریدین)		۱۴۲

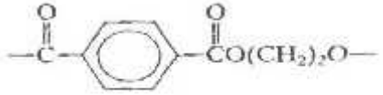
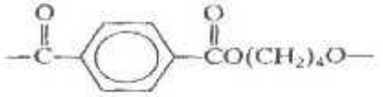
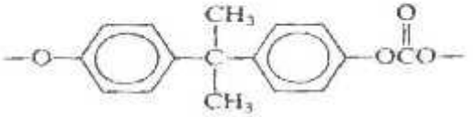
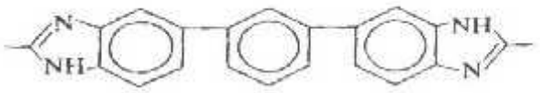
(الف)- اطلاعات از Rutherfond, Lee [13a]

Mmjeamm

دمای انتقال شیشه ای

جدول ۳-۲ T_g تعدادی از پلیمرهای غیر وینیلی را نشان داده است.
مقایسه پلی استرها و پلی آمیدهای با ساختارهای مشابه (۲۵ و ۲۹) اهمیت **پیوند هیدروژنی** را نشان می دهد.
- همچنین اثر قابل ملاحظه سخت کردن زنجیر به وسیله حلقه بنزن اهمیت زیادی دارد.
پلی استرهای ۲۴ را با ۲۶ و ۲۵ را با ۲۷ مقایسه نمائید.

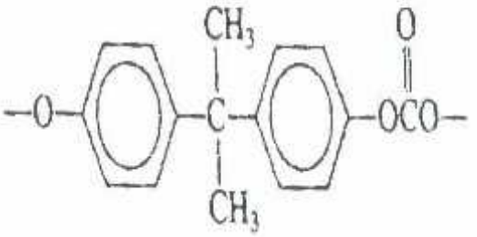
جدول ۳-۲ دمای انتقال شیشه (T_g) پلیمرهای غیروینیلی

شماره	پلیمر	T_R(°C)
۲۴	$-C(CH_2)_4CO(CH_2)_2O-$	-۶۳
۲۵	$-C(CH_2)_4CO(CH_2)_4O-$	-۱۱۸
۲۶		۶۹
۲۷		۸۰
۲۸		۱۴۹
۲۹	$-C(CH_2)_4CNH(CH_2)_6NH-$	۵۷
۳۰	$-C(CH_2)_4CNH(CH_2)_{10}NH-$	۵۰
۳۱	$-NH(CH_2)_5C-$	۷۷
۳۲	$-NH(CH_2)_{10}C-$	۴۶
۳۳		۴۲۹

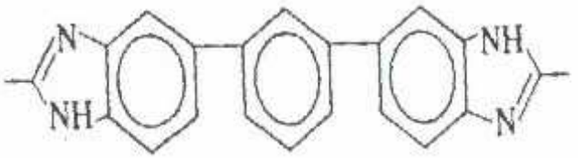
Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

- Tg بالای نمونه شماره ۲۸
- (یک نوع ویژه از پلی استر به نام پلی کربنات) به دلیل کاهش بیشتری در قابلیت انعطاف اسکلت اصلی زنجیره پلیمری می باشد.

۲۸  ۱۴۹ T_g

- یک نمونه پلیمری که چرخش به شدت در آن محدود شده است، همان پلی بنزایمیدازول غیر نردبانی (۳۳) می باشد.

۳۳  ۴۲۹ T_g

Mirjalili

دمای انتقال شیشه ای

ارائه قوانین کلی در ارتباط با **اثر استریوشیمی** (شیمی فضایی) روی Tg هنوز امکان پذیر نشده است.

جدول ۳-۳ دمای انتقال شیشه (T_g) پلیمرهای دی‌ان

پلیمر	T_g(°C) سیس	ترانس
۱و۴- پلی‌بوتادی‌ان[1]	-۱۰۲	-۵۸
۱و۴- پلی‌ایزوپرن[2]	-۶۷	-۷۰
۱و۴- پلی‌کلروپرن	-۲۰	-۴۰

در حقیقت در مورد ۱- ۴ پلی ایزوپرن، مشخص شده که تفاوت خیلی کم بین ایزومرهای سیس و ترانس وجود دارد. حتی وقتی که تنوع در مورفولوژی ایجاد می شود.

برای اینکه یک پلیمر به عنوان یک پلاستیک مفید واقع شود، دمای انتقال شیشه ای آن باید به طور مناسبی بالاتر از دمای محیط یا محیطی باشد که در آن به کار برده می شود.

Mirjalili

شیمی فضایی (استرئوشیمی)

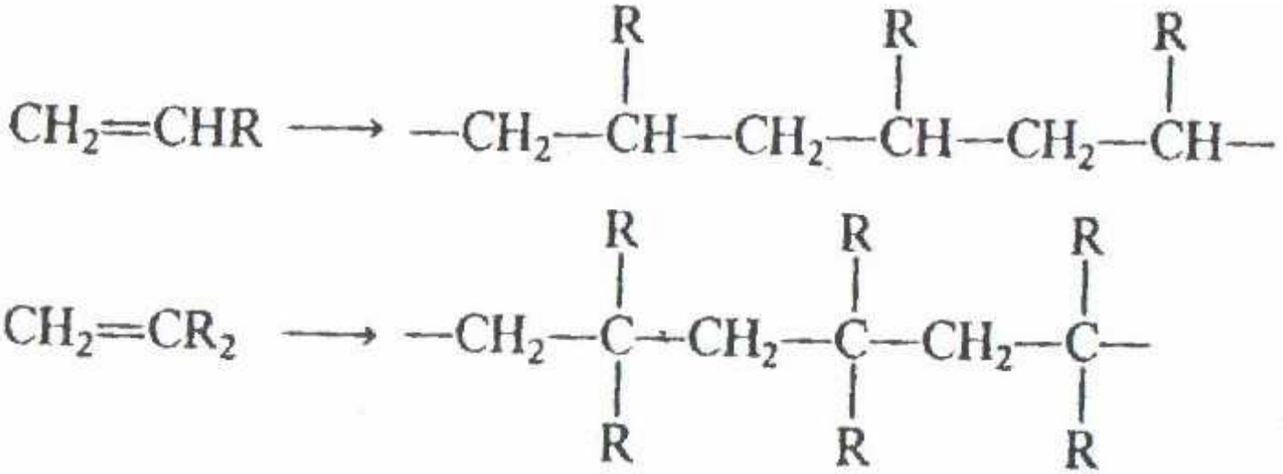
پیش از اینکه مورفولوژی کریستالیزاسیون را بررسی کنیم، لازم است که یکی از مهمترین عوامل ساختاری را که به بلوری شدن منجر می شود به نام نظم فضایی در نظر بگیریم.

زیگلر و ناتا در سال ۱۹۶۳ جایزه نوبل را در شیمی برای اهمیت کارشان در این قسمت دریافت کردند.

Mirjalili

مهمترین مونومرهای وینیلی که تک استخلافی ($CH_2=CHR$) یا ۱-۱ دو استخلافی ($CH_2=CR_2$) هستند از نظر تجارتی اهمیت دارند، که در آن گروه های R ممکن است یکسان یا متفاوت باشند.

افزون بر آن، این چنین مونومرهایی پلیمری شدن سر به دم را متحمل می شوند.
این پلیمرها گروه های جانشینی را روی اتم های کربن به صورت یک در میان دارند.



Mirjalili

شیمی فضایی (استرئوشیمی)

این را نمی توان گفت

که واحدهای سر به سر یا دم با دم تشکیل نمی شود، آنها تشکیل می شوند، اما در بیشتر نمونه ها، خیلی کم در سرتاسر ساختار پلیمر شرکت می کنند.

از مونومرهای تهیه شده از نوع $CH_2=CHR$ دو نوع آرایش نظم فضائی امکان دارد تولید شود:

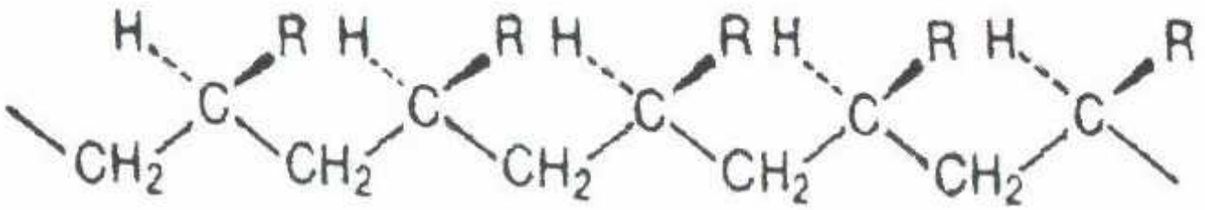
- در آن هر مرکز کایرال دارای پیکربندی یکسان می باشد — ایزو تاکتیک
- در آن مرکزهای کایرال به صورت یک در میان قرار گرفته اند — سندیوتاکتیک

Mirjalili

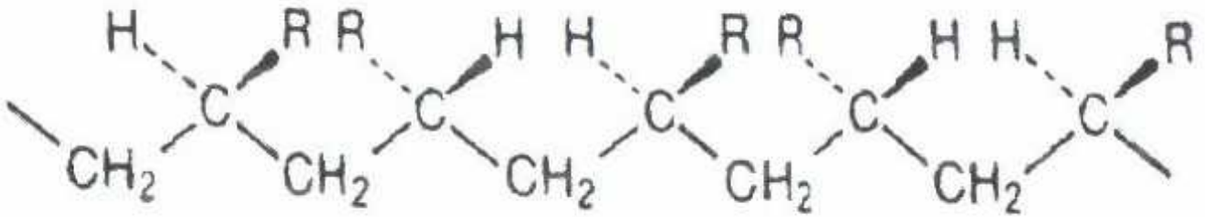
شیمی فضایی (استرئوشیمی)

- یک توزیع کاملاً اتفاقی از منومرها نیز وجود دارد که به نام **اتاکتیک** یا **هتروتاکتیک** معروف است.
- دو آرایش با نظم فضائی مرتب به صورت رشته های **زیگزاگ** در زیر نشان داده شده است:

ایزوتاکتیک



سندیوتاکتیک



Mirjalili

شیمی فضایی (استرئوشیمی)

مقدار نظم فضایی بستگی به عوامل گوناگونی دارد:

پیوند دوگانه مونومر سیس یا ترانس باشد

پیوند دوگانه در ضمن پلیمر شدن به صورت سیس یا ترانس باز شود

نوع آغازگر، دمای پلیمر شدن و پلاریته حلال از عواملی هستند که در نظم فضائی مؤثرند.

Mirjalili

با توجه به اینکه نظم فضایی به بلوری شدن منجر می شود، آیا باعث ایجاد T_g بالاتر نیز می شود؟

تجربیات نشان می دهد که معمولاً برای یک پلیمر معین فرم سندیوتاکتیک دارای T_g بالاتری نسبت به ایزوتاکتیک می باشد.

همان طوری که داده ها در جدول ۳-۴ نشان می دهد، T_g اتاکتیک معمولاً برابر یا بزرگتر از T_g سندیوتاکتیک است.

جدول ۳-۴ دمای انتقال شیشه (T_g) پلیمرها با نظم متفاوت [الف]

پلیمر	$T_R(C)$ سندیوتاکتیک	آتاکتیک	ایزوتاکتیک
پلی (متیل متاکریلات)	۱۰۵	۱۰۵	۳۸ -
پلی (اتیل متاکریلات)	۶۵	۶۵	۱۲
پلی(ترسیو ـ بوتیل متاکریلات)	۱۱۴	۱۱۸	۷
پلی پروپیلن [ب]	-۴	-۶	-۱۸
پلی استیرن	ج ۱۰۰		ج ۹۹

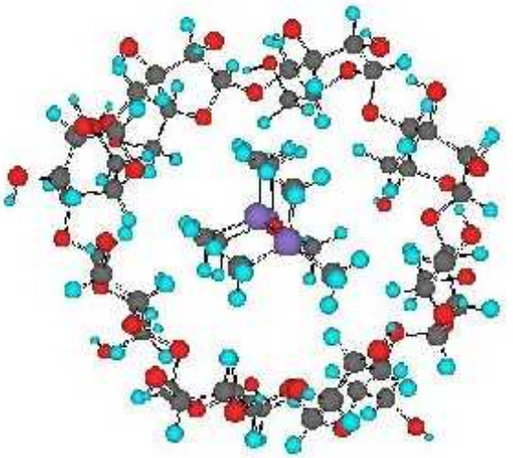
Mirjalili

کریستالی

تعریف

زمانی که یک پلیمر دارای:

- ساختار بسیار منظم فضایی با شاخه های کم یا بدون شاخه،
- یا وقتی که شامل گروه های بسیار قطبی می باشد،
شامل بر هم کنش های دو قطبی- دو قطبی قوی شده،
می تواند به شکل بلوری ظاهر شود.



Mirjalili

کریستالی

- در مدل میسل ریشکدار (Fringed micelle) قابلیت کریستالی شدن با معرفی چنین نواحی منظمی که به نام هسته های کریستالی نامیده می شود، مشخص می گردد.
- در این مدل هر زنجیر پلیمری از طریق یک تعداد از هسته های بلوری، رشد یافته و طویل می شود.

شکل ۳ـ۱۶ نمایش شماتیک یک ماتریکس پلیمر که ناحیهٔ کریستالی را نشان می‌دهد

Mirjalili

کریستالی

- روشهای ایجاد نواحی کریستالی:

۱- سرد کردن پلیمر مذاب،
۲- تغییر محلول های پلیمری،
۳- حرارت دادن پلیمر تحت خلأ یا در اتمسفر بی اثر برای جلوگیری از اکسایش در یک دمای ویژه و سپس سرد کردن آرام آن- سرد کردن مجدد. (Annealing)

۴- در تعدادی از نمونه ها عمل متبلور کردن ممکن است با کشیدن یک نمونه پلیمری در بالای دمای تغییر شیشه آن انجام شود، که این فرآیند به نام کشیده شدن (Drawing) معروف است.

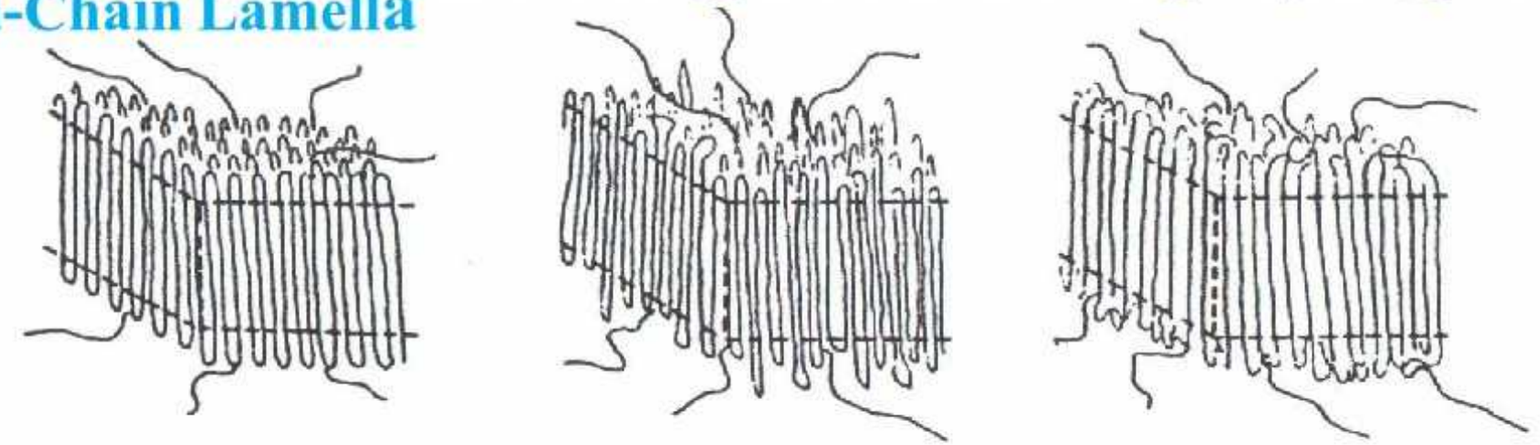
Mirjalili

کریستالی

- مطالعات تک کریستالهای پلیمری با استفاده از روش پراش پرتو ایکس ساختار شبه صفحه ای را نشان می دهد که در حدود $100^{\circ}A$ ضخامت داشته و شامل رشته های پلیمری تا شده روی یکدیگر می باشد، که بلوک ها عمود بر صفحه کریستالی قرار گرفته اند.

این ساختار به نام مدل لاملا تاشده معروف است.

Folded-Chain Lamella



(الف) (ب) (ج)

شکل ۳-۱۷ مدل زنجیر تاخورده: (الف)- قسمت‌های تاخورده مجاور منظم، (ب)- قسمت‌های تاخورده مجاور نامنظم، (ج)- قسمت‌های غیرمجاور بهم برگشته (پیچاپیچ).

نظم فضایی به طور اتوماتیک به کریستالی منجر نمی شود، یک پلیمر با نظم فضایی مذاب ممکن است در اثر سریع خنک شدن، در حالت بی شکل نیمه پایدار به صورت جامد درآید.

Mirjalili

کریستالی

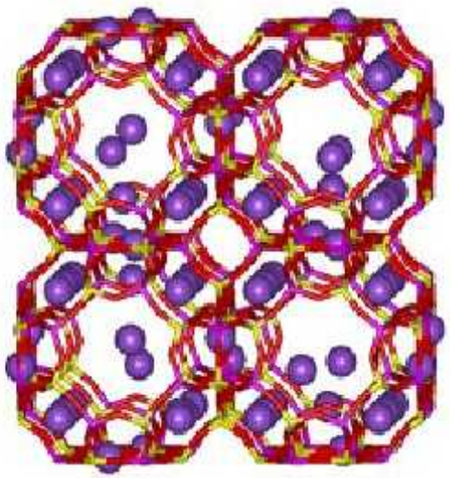
هسته زایی ← شروع کریستالی شدن

هسته زایی ممکن است:

۱- به طور تصادفی در مجموعه ماتریکس اتفاق بیافتد، وقتی که مولکول های پلیمر در طول یکدیگر قرار می گیرند (هسته زایی یکنواخت)

۲- در سطح تماس یا مجاورت با یک ناخالصی خارجی اتفاق بیفتد.

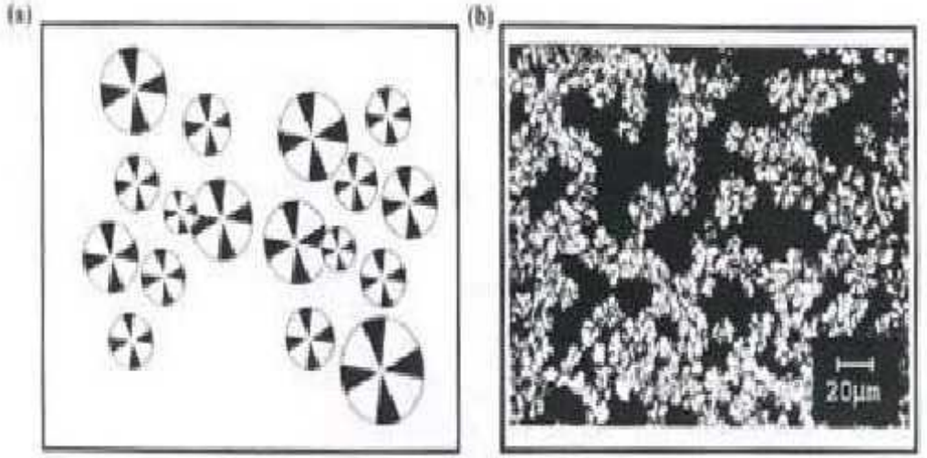
شاید منظور از اضافه کردن عامل هسته زا مثل سیلیس ایجاد هسته زایی غیر یکنواخت باشد.



Mirjalili

کریستالی

- اسفرولیتها (گویچه ها) به صورت خوشه هایی در الگوهای شعاعی مرتب شده اند. مورفولوژی اسفرولیتیکی معمولاً وقتی که هسته زایی در پلیمر مذاب یا در محلول های پلیمرهای غلیظ، تحت هیچ تنش یا فشاری نباشند، اتفاق می افتد.



Spherulites

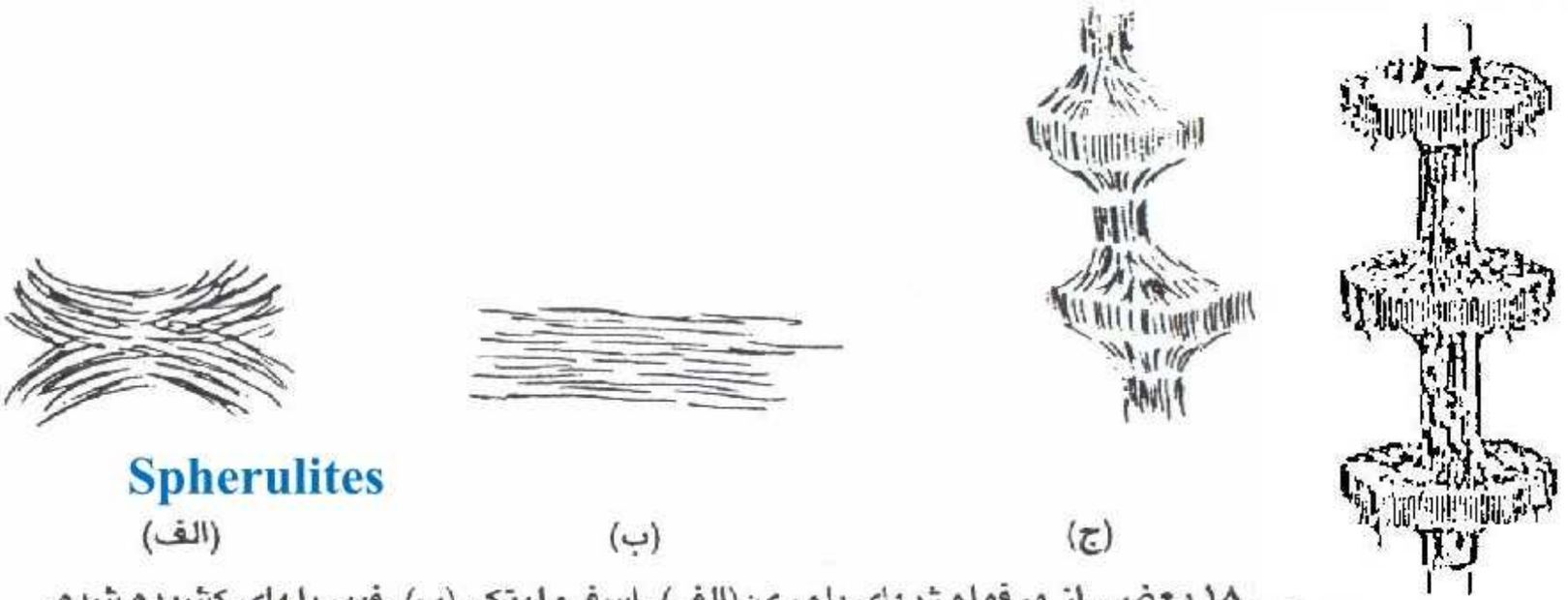
شکل ساختار گویچه ای در پلیمرهای لیفی،
a- حالت خیالی،
b- مشاهده شده در ذوب مجدد،
کریستالی شدن مجدد الیاف پلی استر،
c- مشاهده شده در ذوب مجدد،
کریستالی شدن مجدد فیلم پلی پروپیلن

Mirjalili

کریستالی

- اعمال نیروهای کششی موجب تغییر مورفولوژی اسفرولیتیک به مورفولوژی فیبریل کشیده شده می شود.
- بلورینگی شبه محوری که معمولاً در ضمن متبلور شدن در محلول ها یا مذابهای هم زده شده حاصل می شود، به وسیله رشد بلور روی بلور دیگر تشخیص داده می شود، که به نام مورفولوژی شش کباب معروف است و شامل رشد لاملا روی فیبریل بلند است.

Shish-kabab Morphology



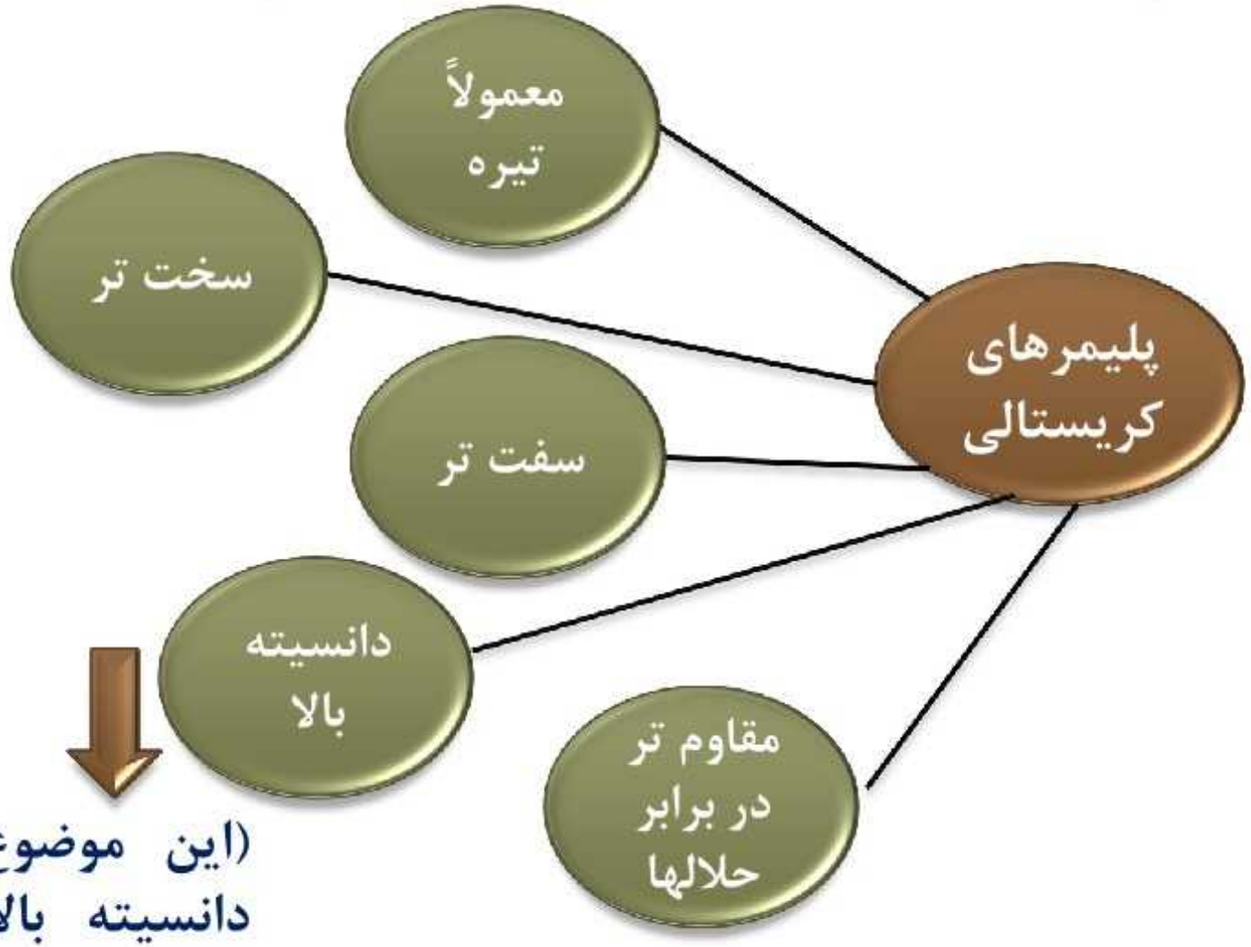
Spherulites

(الف) (ب) (ج)

۱۸ـ بعضی از مرفولوژیهای بلوری: (الف)ـ اسفرولیتک، (ب)ـ فیبریلهای کشیده شده، (ج)ـ شبه محوری (شش کباب)

Mirjalili

کریستالی



(این موضوع یادآوری بحث پلی اتیلن با دانسیته بالا و دانسیته پایین می باشد، پلی اتیلن خطی با دانسیته بالا دارای درجه بالایی از نظم و حالت نیمه بلوری می باشد).

- خواص مکانیکی از قدرت چسبندگی بزرگتر حاصل از نیروهای مؤثر بین مولکولی، بین مولکول های فشرده شده می باشد.
- کدر بودن از پخش نور به وسیله ذرات کریستالی کوچک ناشی می شود.

Mirjalili

کریستالی

چون پلیمرهای کریستالی در مقابل حلال ها مقاوم تر می باشند

۱- کسری از یک نمونه که حل نمی شود، ممکن است به عنوان معیاری از درجه کریستالی بودن یا آرایش یافتگی تلقی شود.

۲- روش های دیگر اندازه گیری درصد کریستالی بر اساس اندازه گیری دانسیته، پراش اشعه ایکس، طیف سنجی و اندازه گیری های حرارتی استوار است.

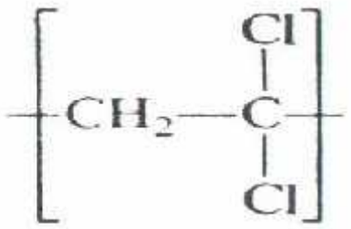
برخلاف پلمیرهای آمورف که به تدریج در یک گستره وسیع دمایی بالای دمای انتقال به صورت مایع در می آیند،
پلیمرهای کریستالی (یا نیمه کریستالی) در گستره باریک دمایی ذوب می شوند که ممکن است به وسیله آنالیز حرارتی یا به وسیله روش شکست مضاعف زیر یک میکروسکوپ قطبی کننده مشاهده شود.

Mirjalili

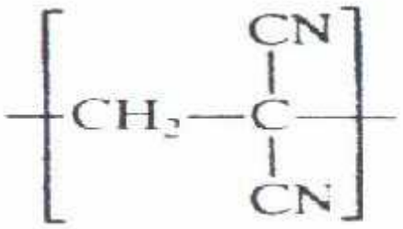
کریستالی

اهمیت نظم فضایی

در افزایش درصد کریستالی در پلیمر شدن رادیکال آزاد وینیل دی ان کلرید (۱، ۱- دی کلرواتن) و وینیل دی ان سیانید (۱، ۱- دی سیانواتن) برای تولید پلیمرهای به شدت کریستالی ۴۷ و ۴۸ دیده می شود.



۴۷



۴۸

تحت شرایط مشابه، آنالوگ های تک استخلافی وینیل کلرید و آکریلونیتریل یک پلمیر ناهمسان (Atactic) با درجه کریستالی خیلی کم تولید می کنند.

Mirjalili

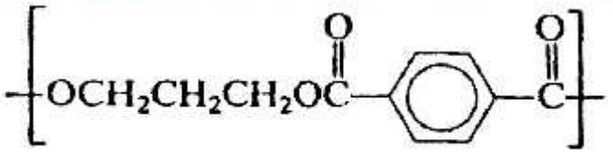
کریستالی

- به طور مشابه، پلی استرها ۴۹ و ۵۱ کریستالی هستند، در حالی که پلی استر (۵۰) که شامل یک کربن کایرال است، بلوری نمی باشد.

- نظم فضایی همیشه شرط اولیه برای کریستالی شدن نمی باشد.

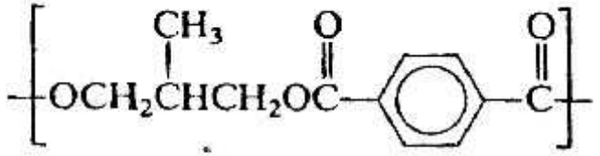
پلی (وینیل الکل) ناهمسان، نیمه کریستالی می باشد، زیرا اندازه کوچک گروه OH- اجازه می دهد که آن در شبکه بلور با اتم های هیدروژن وارد شود.

شده است.



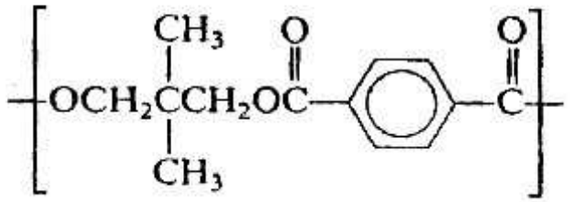
49

(۲۲۰°C نقطه ذوب) بلوری



50

غیربلوری



51

(۱۴۰°C نقطه ذوب) بلوری

از نقطه نظر خواص پلیمر،

بلورینگی به خاطر اثر آن روی خواص مکانیکی دارای اهمیت بسیار زیاد است.

Mirjalili

کریستال مایع

تعریف

کریستالهای مایع، نه مایع خالص هستند و نه جامد خالص، از این رو از آنها به عنوان حالت چهارم (Forth State) ماده یاد شده اند.

- مایعات خالص، Isotropic هستند که مولکولهایشان فاقد نظم می باشد.
- مواد کریستالی Anisotropic هستند.
- حالت **کریستال مایع**، زمانی که مولکول ها در یک آرایه کریستالی مرتب می شوند در حالی که هنوز در حالت مایع قرار دارد، اتفاق می افتد.
- به عبارت دیگر، مایع رفتار Anisotropic از خود نشان می دهد.
- نواحی منظم شده در مایع به نام مزوفازها نامیده می شوند.

Isotropic **Mesophases** Anisotropic

Mirjalili

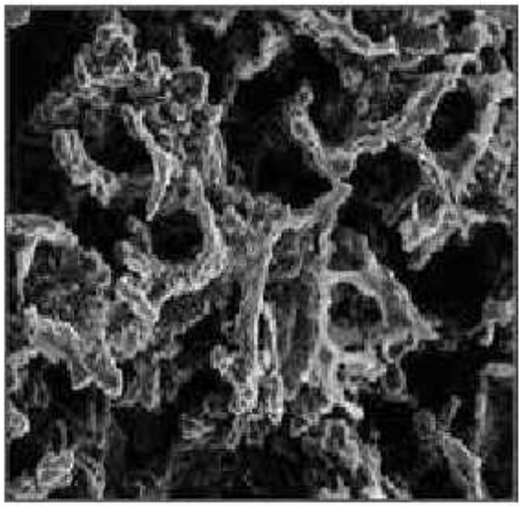
کریستال مایع

- همان طوری که انتظار می رود مولکول هایی که تمایل به تشکیل مزوفازها را دارند، آنهایی هستند که دارای یک سختی نسبی، زنجیرهای طویل و ساختار شبیه دیسک (Disk Like) هستند.

کرستالهای مایع، خواص ویژه ای را از خود نشان می دهند که در حالت های مایع یا بلورهای جامد کشف شده است.

مثال

-مورفولوژی آنها ممکن است تحت تأثیر میدان های الکتریکی یا مغناطیسی قرار گیرد.



- گاهی اوقات رنگ آنها با دما تغییر می کند.
- برخی از آنها چرخش نوری قابل ملاحظه ای را از خود نشان می دهند.
- همزمان آنها ضمن دارا بودن خواص سیالیت مایعات، ویژگی جامدات کریستالی را نیز از خود نشان می دهند.

Mirjalili

کریستال مایع

- کریستالهای مایع لیوتروپیک تحت تأثیر حلال تشکیل می شوند.

- کریستالهای مایع ترموتروپیک در حالت مذاب تشکیل می شوند.

Mirjalili

- طبقه بندی پلیمرهای نامتجانس

(Classification of Anisotropic Polymers)

- انواع پلیمرهای نامتجانس:
- ۱- پلیمرهای لیوتروپیک (Lyotropic)
- ۲- پلیمرهای ترموتروپیک (Thermotropic)

- پلیمرهای لیوتروپیک

آنهایی هستند که عکس العمل محلول هایشان وابسته به نوع حلال و تغییرات غلظت است.

بسیاری از پلیمرهای حلقوی پلی آمیدها، پلی ایمیدها و پلیمرهای هتروسیکلیک با واحدهای تکراری زنجیر گسترده، نماینده هایی از پلیمرهای لیوتروپیک می باشند.

Mirjalili

کریستال مایع

- **پلیمرهای ترموتروپیک:**

آنهایی هستند که رفتارهای مذاب شان مانند کریستال های مایع در عکس العمل با تغییرات دما است.

- **آنها اغلب منحصر به فرد بوده و بسیاری از پلی استرهای حلقوی دارای واحدهای تکراری مزوجنیک (Mesogenic) در این گروه قرار دارند.**

- **پلیمرهای ترموتروپیک همچنین گاهی به عنوان پلیمرهای کریستال مایع (LCP) شناخته شده اند.**

Mirjalili

کریستال مایع

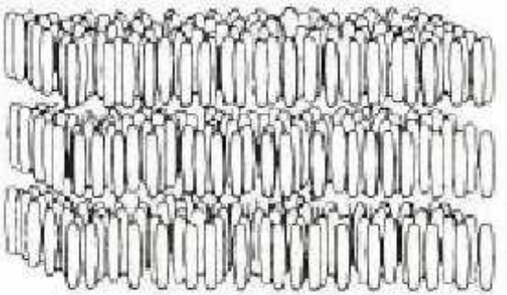
این دسته بندی ها به شاخه های بیشتری تقسیم می شوند؛

- کریستال های مایع ترکیباتی با وزن مولکولی کم و دارای سه فاز کلی می باشند:

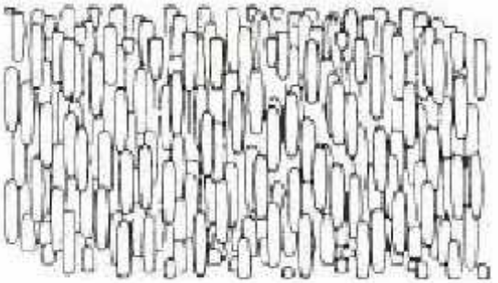
1- Smectic

2- Nematic

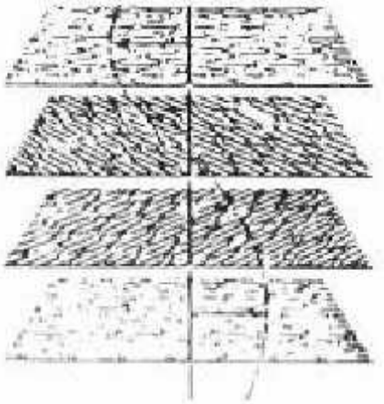
3- Cholesteric



A) Smectic



B) Nematic



C) Cholesteric

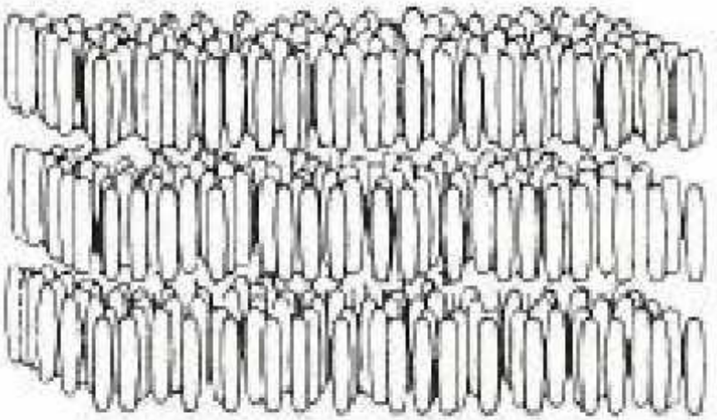
ساختار فازی پلیمرهای کریستال مایع

Mirjalili

حالت Smectic

به عنوان لایه ای از صابون شناخته می شود و شامل ساختاری لایه ای از درشت مولکولهای آرایش یافته است.

این حالت با توجه به تفاوت های جزیی در کیفیت نوریشان به گروه های سکمن (Sackman) و دموس (Demus) تقسیم می شوند[۲۶] .



A) Smectic

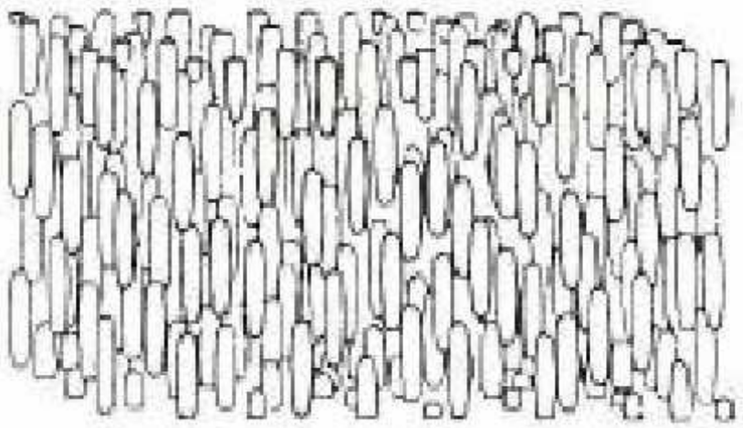
Mirjalili

حالت Nematic

به عنوان یک الگوی ریسمانی شناخته می باشد و شامل نواحی درشت مولکولی به خوبی آرایش یافته است.

به طور کلی ساختار آرایش یافته Nematic هنگامی که تحت یک منبع نور پلاریزه (A Polarized Light Field) قرار می گیرد، به صورت یک نسج از ریسمان ها به نظر می رسد.

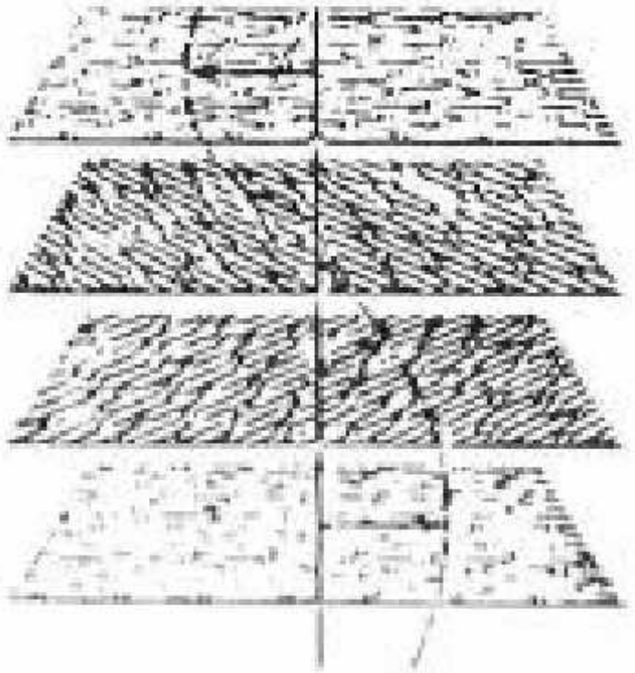
B) Nematic



Mirjalili

حالت Cholesteric

- زیر گروهی از حالت Nematic است و شامل لایه هایی از مولکول های Nematic که هر لایه به دور لایه های مجاور پیچیده و یک ساختار مارپیچی برجسته به وجود آورده است.



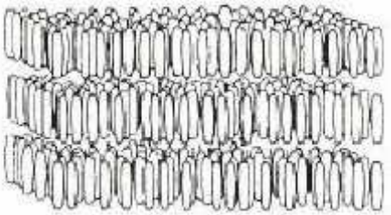
C) Cholesteric

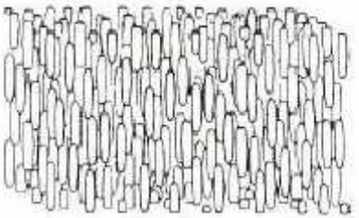
Mirjalili

کریستال مایع

- خصوصیت پلیمرهای نامتجانس بستگی به متغیرهای زیر دارد:
- دما، غلظت، محلول، حلال و ساختار مولکولی
- یک سیستم ترموتروپیک در طول مدت حرارت دادن از حالت جامد کریستالی به حالت Smectic، حالت Nematic، و نهایتاً حالت Isotropic که فازهای انتقالی ساده ای هستند در خواهد آمد، مگر اینکه تجزیه صورت گیرد.
- این فازهای انتقالی با افزایش درجه حرارت به شرح زیر قابل برگشتند:

جامد کریستالی ⟺ Smectic ⟺ Nematic ⟺ Isotropic



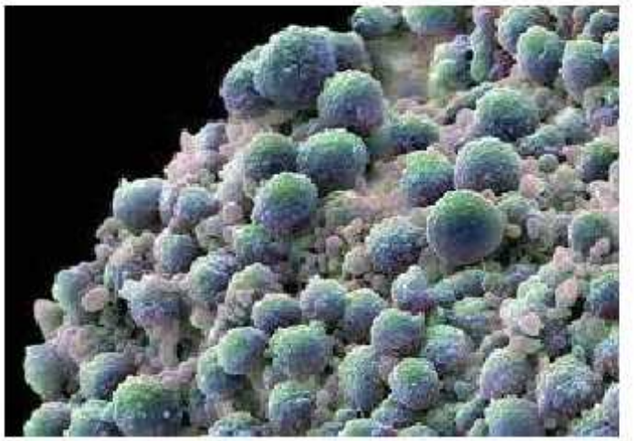


Mirjalili

کریستال مایع

بر اساس اینکه چطور مولکول ها در مزوفاز منظم می شوند؛
از نقطه نظر کاربردهای پلیمر، دو خاصیت از کریستالهای مایع جلب توجه کرده است:

۱- اثر منظم روی ویسکوزیته
۲-توانایی پلیمر به کسب پیکربندی منظم در حالت جامد



Mirjalili

کریستال مایع

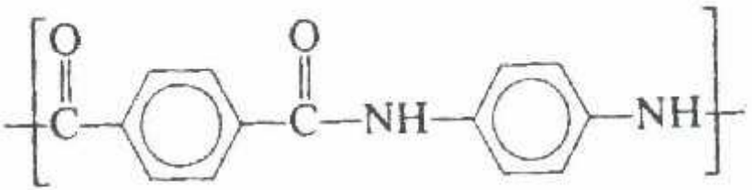
ویسکوزیته پایین تر

آمادگی بیشتر پلیمر به ساختن پلاستیک یا مناسب بودن آن در تولید لیف است.

همچنین نظم یافتن مولکول های پلیمر در حالت مذاب که در ضمن سرد شدن به دست می آید، خواص مکانیکی تکامل یافته ای را ایجاد می کند و از اهمیت یکسانی برخوردارند.

بنابراین، رفتار کریستال مایع به طور متوسط از نقطه نظر فرآیند و خواص از مزایای خوبی برخوردار می باشد.

پلی آمید آروماتیک ۵۵ یک پلیمر کریستال مایع لیوتروپیک است که به طور تجارتی در دسترس است.



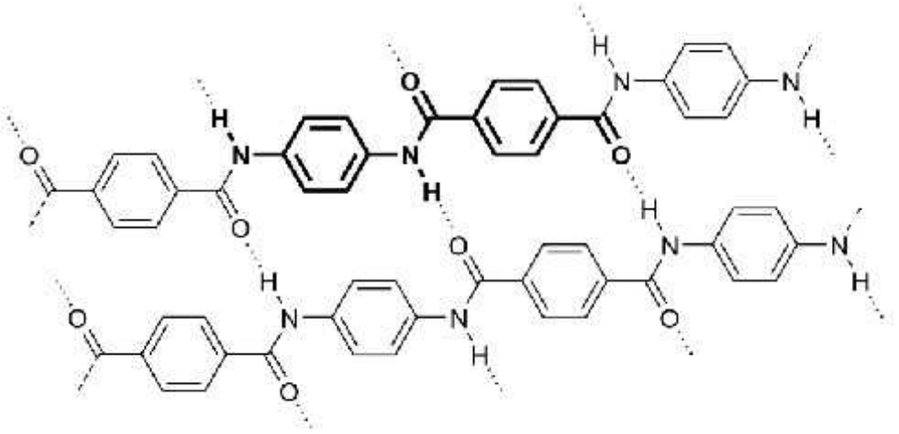
۵۵

Mirjalili

کریستال مایع

قدرت الیاف kevlar برای مثال، بیشتر از فولاد می باشد، در حالی که دانسیته اش خیلی کمتر می باشد.

بیشتر محصولات kevlar به عنوان نخ در لاستیک ماشین (تایر) بکار می رود، این پلیمر همچنین در تولید لباس های مخصوص مانند لباسهای ضد گلوله نیز بکار می رود.
یک نوع صفحه ضد گلوله با وزن سبک شامل ۱۸ لایه از پوشش مواج kevlar تولید شده است.

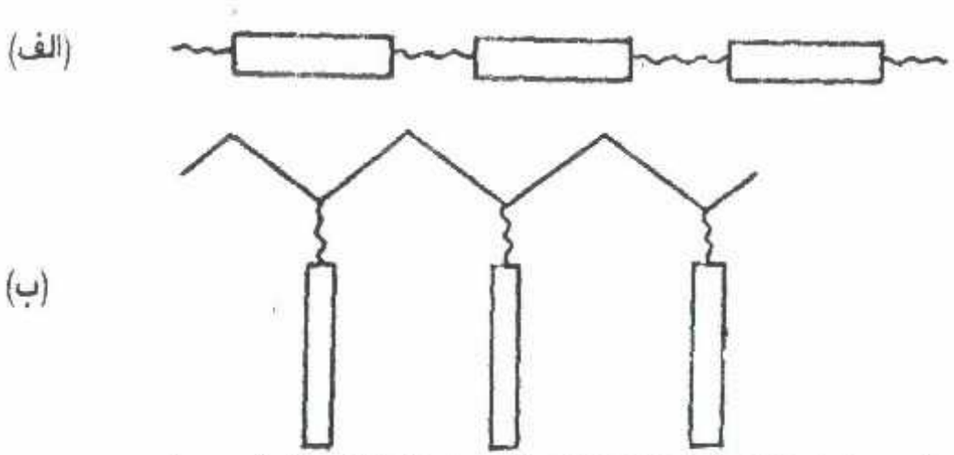


Mirjalili

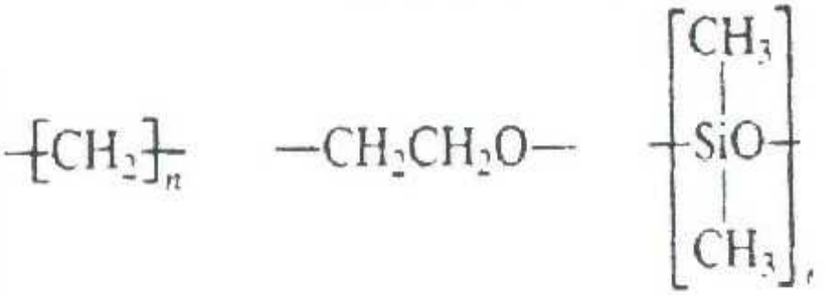
کریستال مایع

- مشکلات عمده در انواع پلیمرهای سخت که رفتار کریستال مایع از خود نشان می دهد، آنهایی هستند که **نقطه ذوب خیلی بالا** داشته و **حل شدن** آنها در حلال های آلی نیز معمولاً **مشکل** می باشد.

- **یکی از راه های حل این مشکلات** جدا کردن گروه های اسکلت اصلی سخت (مزوژن) است که در ایجاد مزوفازها نقش دارند، با استفاده از **جدا کننده های** قابل انعطاف **Flexible spacers mesogens** مثل ۵۶ و ۵۷ و ۵۸ یا **متصل کردن مزوژن ها با جدا کننده های** قابل انعطاف به اسکلت اصلی پلیمر.



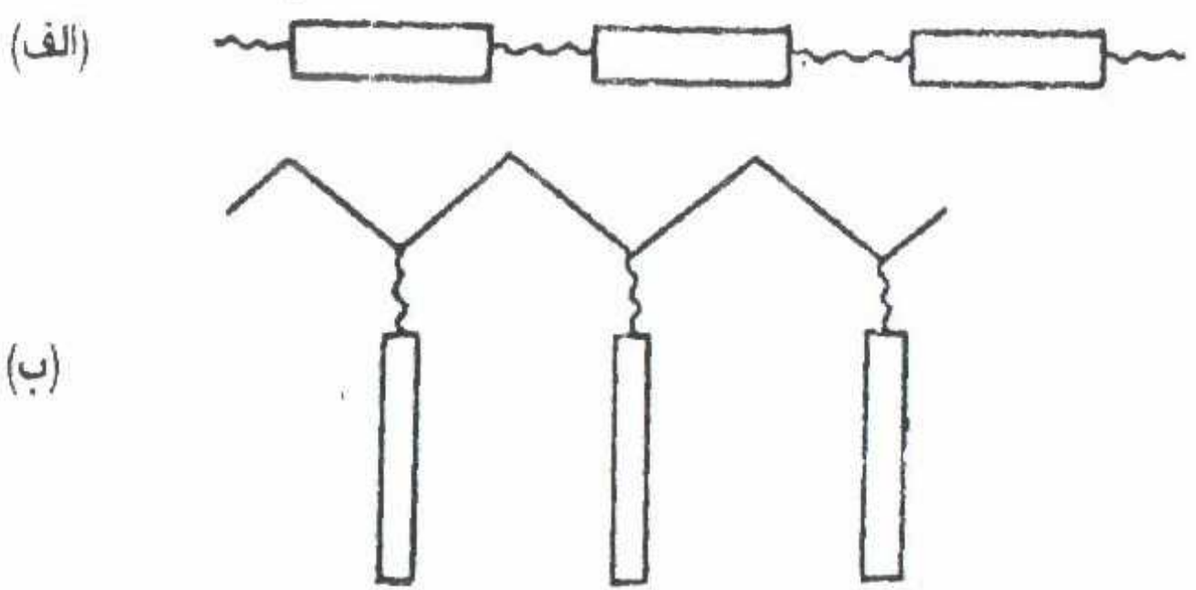
شکل ۳-۲۰ نمایش گروهها مزوژنیک (▭) و فضاهای قابل انعطاف (∿) در (الف)- ساختار اصلی یا استخوانبندی پلیمرها، (ب)- شاخه جانبی پلیمرهای بلوری مایع.



۵۶ ۵۷ ۵۸

Mirjalili

اگر چه استفاده از جدا کننده های انعطاف پذیر پلیمر را نرمتر می کنند، ولی می توانند معمولاً به خواص مکانیکی خسارت وارد کنند.



شکل ۳ـ۲۰ نمایش گروهها مزوژنیک (▭) و فضاهای قابل انعطاف (﹏) در (الف)ـ ساختار اصلی یا استخوانبندی پلیمرها، (ب)ـ شاخه جانبی پلیمرهای بلوری مایع.

Mirjalili

شبکه ای شدن شیمیایی

-مشخص ترین مکانیسم برای کاهش آزادی مولکولی مشبک شدن شیمیایی در زنجیرهای پلیمر از طریق ایجاد:

پیوندهای کووالانسی یا یونی با یکدیگر برای تشکیل یک شبکه سه بعدی می باشد.

- برخی اوقات از عبارت curing برای اتصال عرضی استفاده می شود.

مشبک شدن ممکن است از راه های متفاوتی انجام شود:

۱- مشبک شدن از طریق پلیمر شدن با استفاده از مونومرهای چند عاملی به جای مونومرهای دو عاملی

۲- مشبک شدن در فرآیندی جداگانه بعد از اینکه پلیمر خطی (یا شاخه دار) تشکیل شده است

شبکه ها ممکن است شامل همان شکل های ساختاری مانند زنجیرهای اصلی باشند، و یا ممکن است به طور کامل ساختار متفاوتی داشته باشند.

Mirjalili

شبکه ای شدن شیمیایی

پلیمر مشبک شده که به وسیله حلال تورم یافته (ژل- Gel)

- اگر قبلاً قابل حل بوده، دیگر پلیمر بیشتر حل نخواهد شد.
- در مجاورت حلال، یک پلیمر مشبک (دارای اتصال عرضی) وقتی که مولکول های حلال در شبکه نفوذ می کنند متورم می شود.

-در بحث پلیمرهای مشبک موضوع دانسیته اتصال عرضی به میان آورده شود.

- به عبارت دیگر دانسیته عبارت است از تعداد واحدهای مونومری مشبک شده در زنجیر اصلی . دانسیته اتصال عرضی (Γ) با رابطه زیر تعریف می شود:

$(\overline{M_n})_o$ میانگین عددی وزن مولکولی پلیمر غیر مشبک

$$\Gamma = \frac{(\overline{M_n})_0}{(\overline{M_n})_c}$$

$(\overline{M_n})_c$ میانگین عددی وزن مولکولی میان اتصالات عرضی

Mirjalili

شبکه ای شدن شیمیایی

- هر چه **دانسیته شبکه بیشتر** باشد:
- **پلیمر سخت تر** است و دانسیته های خیلی بالای اتصالات عرضی منجر به شکنندگی می شوند.
- **زیرا مشبک شدن جنبش واحدها را کاهش می دهد و این بندرت در افزایش دمای تحول شیشه بکار می رود.**
- **الاستومرها** با داشتن دانسیته شبکه خیلی پایین:

در حدود یک اتصال عرضی در هر ۱۰۰ واحد مونومری

با قابلیت انعطاف بالائی از رشته های اصلی که اجازه تغییر شکل های بزرگی را می دهند، مشخص می شوند.

رفتار الاستومری به خواص زیر بستگی دارد:

۱- ساختار پلیمر

۲- دانسیته اتصال عرضی

۳- مورفولوژی وزن مولکولی

Mirjalili

شبکه ای شدن فیزیکی

- وقتی شیمیدان های پلیمر از عبارت شبکه ای شدن استفاده می کنند، همواره منظورشان اتصال عرضی شیمیایی کووالانسی می باشد.
- وقتی پلیمری مشبک شد، دیگر نمی تواند **حل شده**، **ذوب** و **قالب ریزی** شود.
- پلیمرهای مشبک را نمی توان دوباره بازیابی کرد،
- شیمدانها راه هایی را برای رفع این مشکل بررسی کرده اند؛

۱- از طریق روش های حرارتی شبکه ها:
یعنی اتصالات شیمیایی در اثر حرارت شکسته شده و در اثر سرد شدن دوباره شکل می گیرند.
اتصالات عرضی یونی در این طبقه قرار می گیرند.

۲- وارد کردن پیوندهای ثانویه قوی ما بین زنجیرهای پلیمر:
به طوری که پلیمر خواص یک ماده ترموست را نشان دهد، در حالی که حالت ترموپلاستیک خود را حفظ کرده است.
پلیمرهای بلوری در این طبقه قرار می گیرند.

Mirjalili

مخلوط های پلیمری

تعریف

طبق تعریف هر **مخلوط فیزیکی** از دو یا چند پلیمر متفاوت یا کوپلیمرها که با پیوندهای کووالانسی با هم اتصال **ندارند**، یک **مخلوط پلیمر** نامیده می شود.

- مفهوم پلیمرهای مخلوط شده مفهومی جدید نیست.
- صنعت لاستیک سازی آن را ده ها سال است که استفاده کرده است.
- در سال های اخیر به هر جهت تقاضای زیادی برای پلاستیک های مهندسی و الاستومرهای مخصوص و الیاف مطرح شده است، یک سری دلایل اقتصادی قوی برای این مسئله موجود می باشد.
- تکامل یک پلیمر جدید برای رفع یک نیاز خاص یک ارزش کاری گرانبها است.

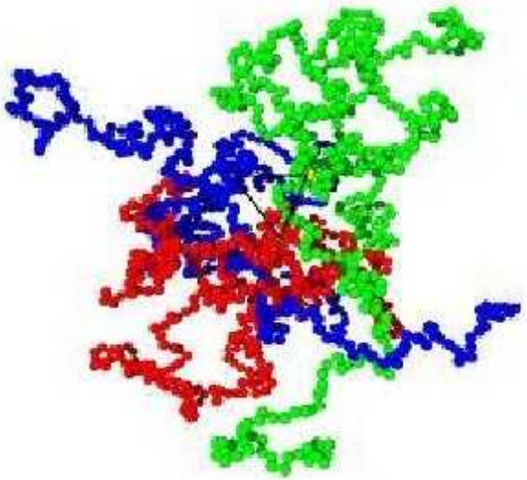
- اگر این خواص مطلوب بتوانند به سادگی به وسیله مخلوط کردن دو یا چند پلیمر موجود، فراهم شود یک مزیت و سودآوری آشکاری حاصل می شود.

Mirjal

مخلوط های پلیمری

-مخلوط های غیرقابل امتزاج کدر هستند و T_g مجزا که مشخصه هر یک از اجزاء تشکیل دهنده است را از خود نشان می دهند.

- مخلوط های امتزاج پذیر معمولاً شفاف هستند و دمای انتقال شیشه ای آنها یک T_g منفرد حد واسط بین دو جزء مربوطه می باشد.



– قابلیت امتزاج شرط اولیه برای مطلوبیت در سطح تجارتی نمی باشند.

-مخلوط های پلیمر هموژن از نقطه نظر پیش بینی خواص یا شاخص های فرآیند مناسب تر و آسانتر می باشند.

پیش بینی خواص مخلوط های چندتایی پلیمر غیرقابل امتزاج بسیار پیچیده تر می باشد.

Mirjalili

جدول ۳-۶ انواع مخلوطهای پلیمری

نوع	تعریف
۱- مخلوطهای مکانیکی	پلیمرهائی که بترتیب در دماهای بالای T_g یا T_m برای پلیمرهای بی‌شکل و نیمه‌بلوری مخلوط شده‌اند.
۲-مخلوطهای مکانیکی-شیمیایی	پلیمرهائی که در سرعت‌های برش که کافی برای شکسته شدن (جدا شدن) بالا می‌باشند، مخلوط شده‌اند. رادیکالهای آزاد حاصل شده برای تشکیل مخلوطهای پیچیده شامل اجزاء دسته و پیوندی، ترکیب می‌شود.
۳- مخلوطهای Solution-Cast	پلیمرهائی که در حلال معمولی حل شده‌اند و حلال حذف می‌شود.

Mirjalili

انواع مخلوط های پلیمری

۴ـ مخلوطهای لاتکس (Latex)	تعلیق و پخشهای خوب پلیمرها در آب (Latexes) مخلوط شده‌اند، و پلیمرهای مخلوط شده بهم متصل شده‌اند.
۵ـ مخلوطهای شیمیائی، پلیمرهائی که بهمدیگر نفوذ کرده‌اند (IPN).	پلیمر شبکه‌ای بوسیله مونومر متفاوت بلعیده شده، سپس مونومر، پلیمریزه شده و شبکه‌ای می‌شود.
۶ـ پلیمر نیمه نفوذی (Semi-IPN)	مونومر چندعاملی که با پلیمر ترموپلاستیک مخلوط شده است، سپس مونومر برای ایجاد پلیمر نهائی پلیمریزه شده است (همچنین بنام شبه IPN نامیده می‌شود).
۷ـ پلیمرهائی که بطور همزمان در همدیگر نفوذ کرده‌اند (SIN)	مونومرهای متفاوت که مخلوط شده‌اند، سپس بطور همزمان هم پلیمریزه شده و شبکه‌ای شده‌اند، اما بوسیله مکانیزم‌های غیر برهم‌کنش کننده.
۸ـ شبکه‌های الاستومری که در همدیگر نفوذ کرده‌اند (IEN)	مخلوط‌های پلیمری لاتکس که پس از بسته شدن بصورت شبکه‌ای در می‌آیند.

Mirjalili

- **مسئله عمده** در رابطه با مخلوط های غیرقابل امتزاج:

جاذبه ضعیف در مرز فازها می باشد،

که می توانند به علت خواص مکانیکی ضعیف با وارد شدن فشار از یکدیگر جدا شوند.

Mirjalili

برای تکامل سازگاری بین فازهای غیرقابل امتزاج یک سری راه های هوشیارانه اتخاذ شده است:

۱- تشکیل **شبکه های قابل نفوذ در یکدیگر**

در یک چنین مواردی پلیمرها، به وسیله شبکه سه بعدی با یکدیگر قفل و محکم شده اند.

این پدیده به عنوان پیوند توپولوژیکی (Topological Bonding) نامیده می شود.

چنین مخلوط هایی هنوز قابل جداسازی از یکدیگر بوده و به صورت میکرودومین ها در می آیند که بر اساس درجه غیرقابل امتزاج بودن، اندازه آنها تغییر می کند.

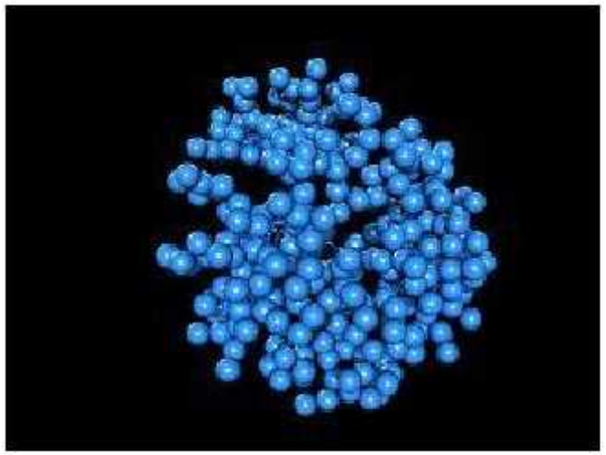
۲- وارد کردن **سازشگر کننده ها** (Compatibiliters) در مخلوط برای تکامل و توسعه چسبندگی ما بین فازها

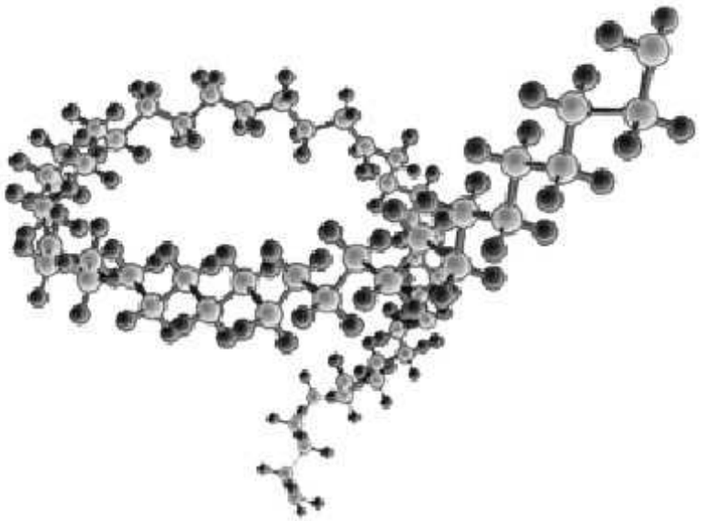
Mirjalili

مخلوط های پلیمری

- از نقطه نظر تجاری موفق ترین راه برای ایجاد سازش بین مخلوط های پلیمر ایجاد کوپلیمرهای پیوندی در مخلوط می باشد که در متصل کردن فازهای غیرقابل امتزاج به یکدیگر کمک می کنند. پلاستیک های ABS (آکریلونیتریل- بوتادی ان- استیرن) مثالی از این روش می باشند.

کنترل مناسب مورفولوژی فاز اهمیت بیشتری در مخلوط های غیرقابل امتزاج دارند.





Mirjalili

ساختار شیمیایی و خواص پلیمرها

فصل چهارم

Mirjalili

مقدمه

ساختار شیمیایی در شکل پذیری پلیمر مؤثر است

از نظر خواص مکانیکی

ارتباط میان ساختار شیمیایی و شکل پذیری از اهمیت زیادی برخوردار است

خواص دیگر

خواص حرارتی

خواص شیمیایی

خواص الکتریکی

به مقدار قابل ملاحظه ای به شکل پلیمر و ساختار شیمیایی بستگی دارند.

Mirjalili

خواص مکا نیکی

۱. یک نمونه پلیمر خطی شامل یک واحد تکراری یکسان و گروه های انتهایی مجزا را در نظر بگیرید.

۲. در وزن مولکولی پایین، گروه های انتهایی به طور قابل توجهی در ساختار عمومی شرکت دارند و این در خواصی مثل دانسیته، ضریب شکست و طیف جذبی آشکار می شود.

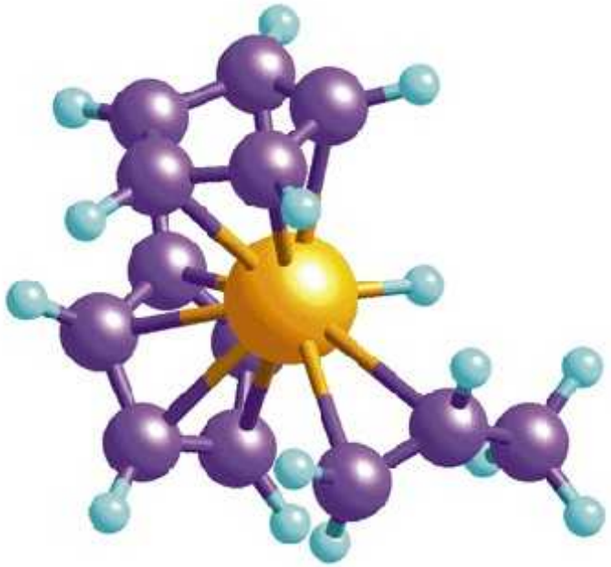
۳. وقتی که وزن مولکولی برای مثال ۱۵۰۰۰ باشد، غلظت گروه های انتهایی قابل چشم پوشی می شود و این خواص مستقل از افزایش بیشتر در وزن مولکولی ثابت می مانند.

۴. این موضوع در مورد خواص مکانیکی که بستگی به نیروهای بین مولکولی دارد صادق نمی باشد

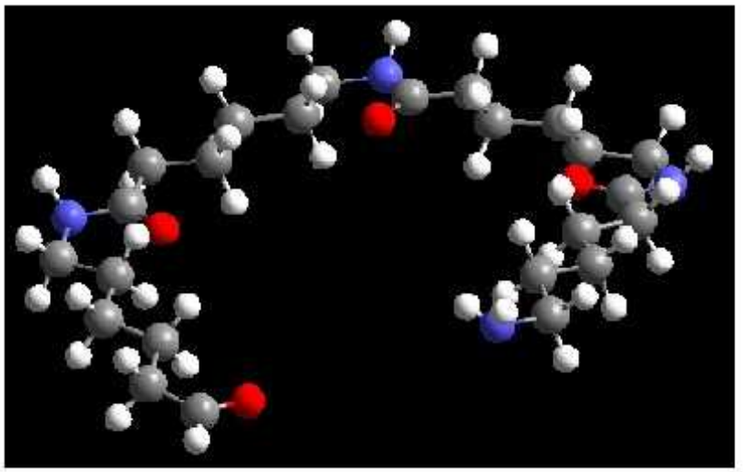
۵. خواص مکانیکی در یک محدوده وسیعی به وزن مولکولی بستگی دارد.

Mirjam

خواص مکانیکی



برای یک پلی اولفین مثل پلی اتیلن، که در آن نیروهای پراکنده عامل مهم خواص مکانیکی اند رسیدن به چنین سطحی، با وزن مولکولی نسبتاً زیاد (بالای 10^5) اتفاق می افتد.

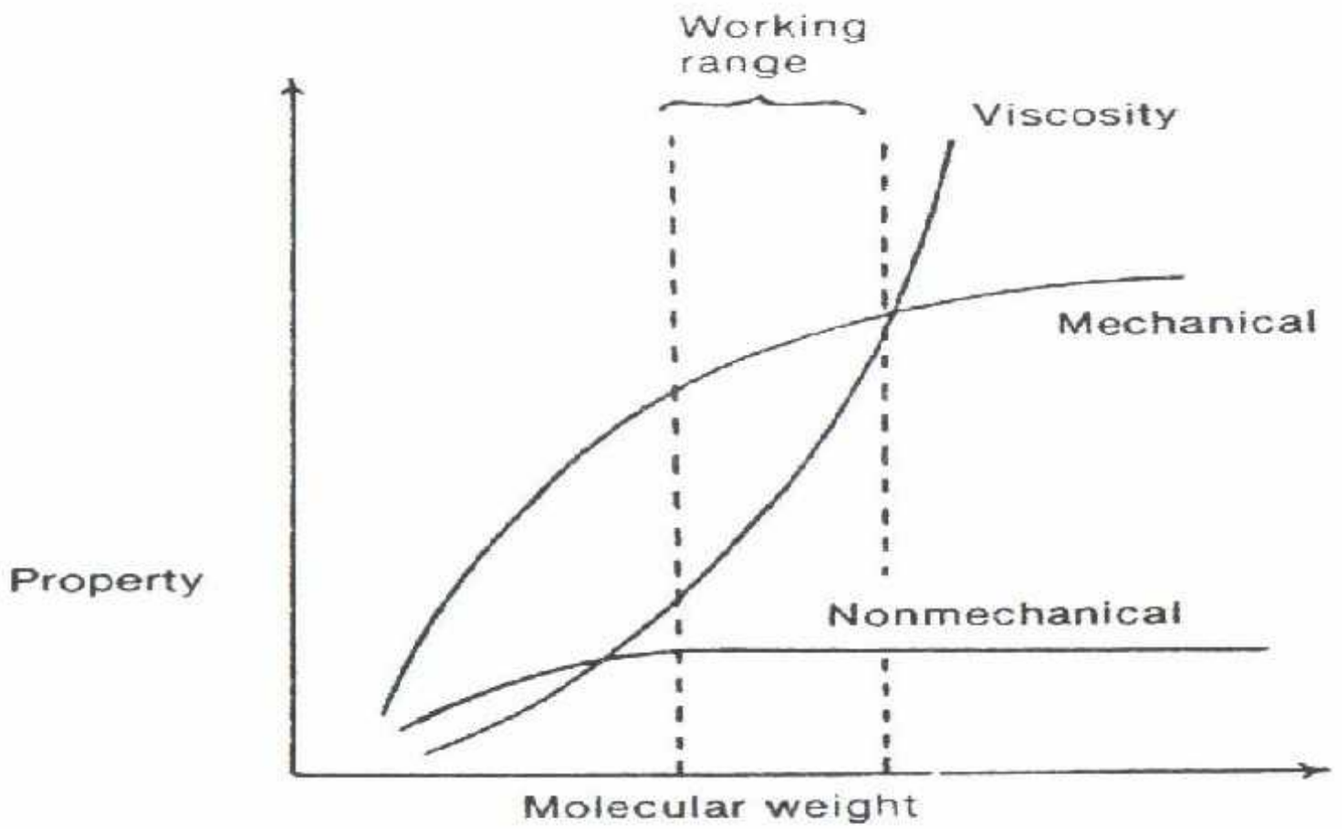


در حالی که با پلیمرهای خیلی قطبی مثل پلی آمیدها دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب، در وزن مولکولی پایینی در حدود ۲۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ اتفاق می افتد.

Mirjalili

خواص مکا نیکی

این وابستگی خواص به وزن مولکولی برای یک پلیمر فرضی در شکل زیر نشان داده شده است



محدوده عملی پلیمرهای تجارتی که در شکل نشان داده شده است در یک وزن مولکولی هستند که خواص مکانیکی خوبی با ویسکوزیته عملی و قابل کار کردن را ارائه می دهند.

Mirjalili

خواص مکا نیکی

گرچه خواص دیگر مثل:

- مقاومت در مقابل شعله،
- پایداری حرارتی
- مقاومت شیمیایی، مربوط به کاربردهای تخصصی تر هستند، همه پلیمرها، صرف نظر از مورد استفاده شان باید یک محدوده مشخصی از خواص مکانیکی مناسب برای کاربرد را داشته باشند.

در میان خواص با اهمیت برای تولید کننده های پلیمر خواص زیر از همه مهمترند:

- نیروی کشش Tensile،
- تراکم Compressive،
- قدرت انعطاف پذیری Flexural Strength (و تغییرات مربوط)
- مقاومت در مقابل فشردگی Impact Resistance

خواص مربوطه شامل سفتی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر پارگی هستند.

Mirjalili

خواص مکانیکی

این خواص دقیقاً به چه چیزهایی اشاره می کنند؟

قدرت کششی به مقاومت در برابر شکستگی یا گسیختگی اشاره دارد.

به عبارت دیگر

- قدرت تراکمی، بر خلاف قدرت کششی می باشد، یعنی حدی که نمونه قبل از اینکه به هم ریخته شود، می تواند فشرد شود.

-یکی از خواص مکانیکی مورد توجه دیگر، موضوع فرسودگی است، یعنی چقدر یک نمونه در برابر کاربرد متناوب مربوط به:
قدرت کشش،
انعطاف
یا تنش فشاری
مقاومت می کند.

Mirjalili

خواص مکانیکی

قدرت کشش با کشیدن یک باریکه (قطعه) پلیمری با ابعاد یکنواخت معین می شود.

تنش یا قدرت کشش، عبارت از نیروی به کار برده شده **F**، تقسیم بر مقطعی به مساحت **A**

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

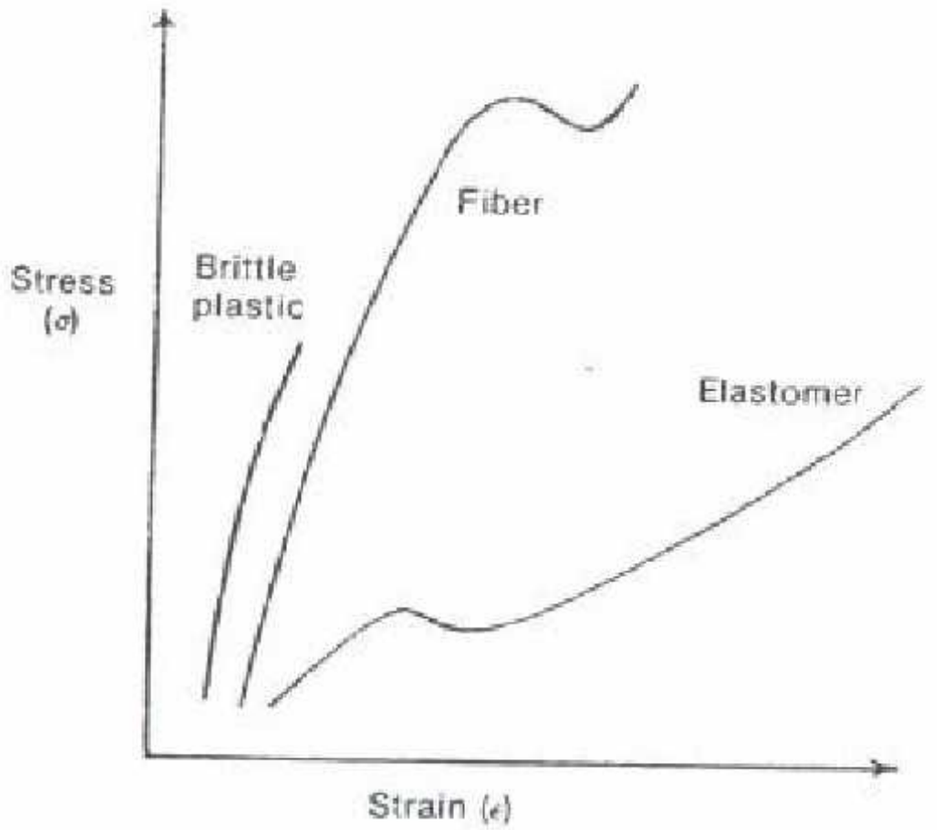
بر حسب واحدهای دین در هر سانتیمتر مربع **(CGS)** یا نیوتن بر هر متر مربع **(SI)**، یا پوند در هر اینچ مربع که برابر با **Psi** در سیستم انگلیسی

ازدیاد طول، عبارت از تغییرات طول نمونه بر طول اولیه

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Mirjalili

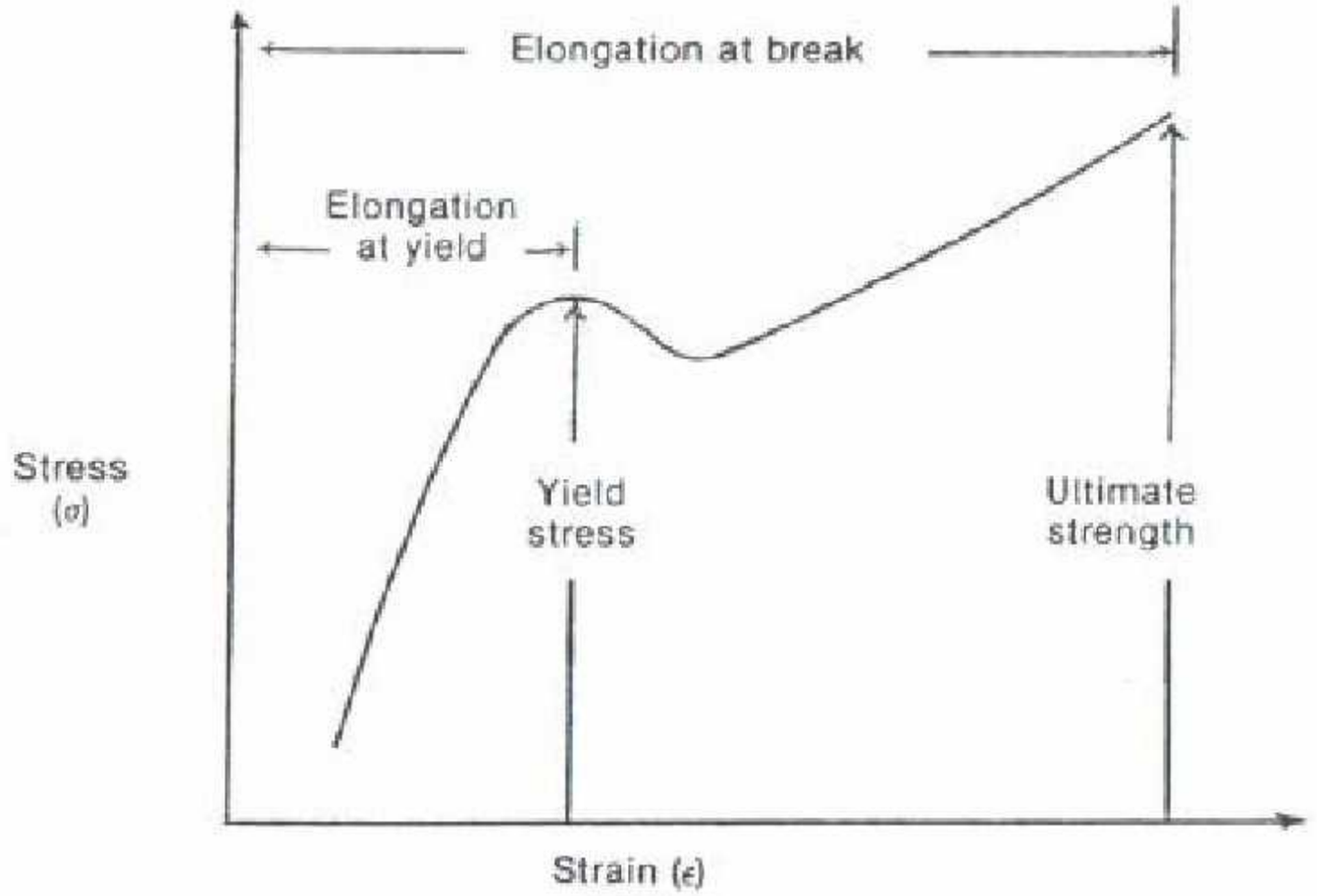
یک روش تشخیص میان الیاف، پلاستیک ها و الاستومرها معمولاً اغلب بر حسب منحنی های تنش – کرنش می باشد.



رفتار مشخصه تنش- کرنش پلیمرهای مختلف

Mirjalili

رفتارهای تنش – کرنش در شکل های فوق در دمای ثابت نشان داده شده است ولی در هر حال خواص مکانیکی به دما وابسته اند.



منحنی کلی تنش – کرنش برای یک نمونه ترموپلاستیک

Mirjalili

خواص مکانیکی

علاوه بر وابستگی دمایی، دو خاصیت مهم دیگری وجود دارد که وابستگی زمانی دارند:

لغزیدن (خزش- Creep) (جریان سرد)

خزش مقیاسی است برای تغییر در کشش وقتی که یک نمونه پلیمر تحت یک تنش ثابت قرار می گیرد.

استراحت تنشی Stress Relaxation

استراحت تنشی اشاره می کند به کاهش در تنش وقتی که یک نمونه به سرعت تا حد کشش ثابت ازدیاد طول می یابد.

هر دو پدیده فوق ویژگیهای مواد ویسکو الاستیکی هستند و از رها شدن مولکول های پلیمر ناشی می شوند. لغزیدن و تنش استراحت از نظر **تولید کننده های پلاستیک** برای خواص مکانیکی طویل مدت اهمیت دارند.

Mirjalili

پایداری حرارتی

وقتی مواد آلی در دمای بالا حرارت داده می شوند، به تشکیل ترکیب های آروماتیک تمایل پیدا می کنند:

پلیمرهای آروماتیک در مقابل دماهای بالا مقاوم می باشند.

انواع وسیعی از پلیمرها که واحدهای تکراری آروماتیک دارند در سال های اخیر توسعه و تکامل داده شده اند، و این به دلیل نیاز صنایع هوا و فضا به موادی هستند که باید در برابر دمای بالا پایداری فوق العاده ای از خود نشان می دهند.

Miriallili

پایداری حرارتی

برای اینکه یک پلیمر به عنوان پلیمر مقاوم در برابر حرارت و مقاوم در برابر گرما تلقی شود، نباید:

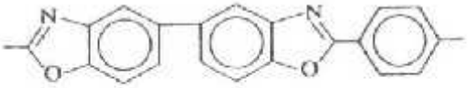
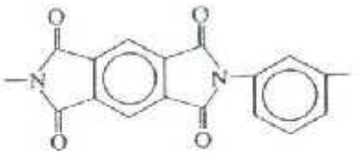
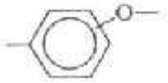
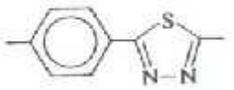
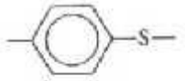
-زیر دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه شود

- باید خواص مورد نیاز و سودمند خود را تا دمای نزدیک دمای تجزیه حفظ کند.

همان طور که انتظار می رود، چنین پلیمرهایی باید دارای حالت گذار شیشه ای بالا و دمای ذوب بالایی باشند.

Mirjalili

نمونه پلیمرهای مقاوم در برابر گرما همراه دماهای اولیه تجزیه شان

نوع	ساختار	دمای تجزیه(°C) ب
پلی (پارا - فنیلن)		۶۶۰
پلی بنزیمیدازول		۶۵۰
پلی کوئینوزالین		۶۴۰
پلی اگزازول		۶۲۰
پلی ایمید		۵۸۵ج
پلی (فنیلن اکسید)		۵۷۰
پلی تیادی آزول		۴۹۰
پلی (فنیلن سولفید)		۴۹۰

الف - اطلاعات از Korshar

ب - شرایط نیتروژن مگر اینکه مشخص شده باشد.

ج - شرایط هلیم

Mirjalili

پایداری حرارتی

پایداری حرارتی تابعی از انرژی پیوندی است

وقتی که دما به نقطه ای برسد که در آن انرژی ارتعاشی باعث گسیخته شدن پیوند شود

پلیمر شکسته می شود

در مورد **واحدهای تکراری حلقوی**، شکستگی یک پیوند در یک حلقه باعث پایین آمدن وزن مولکولی نمی شود، و احتمال شکست دو پیوند در یک حلقه، کم است

بنابراین، انتظار می رود پلیمرهای نردبانی یا نیمه نردبانی پایداری حرارتی بالاتری نسبت به پلیمرهای زنجیر باز داشته باشند.

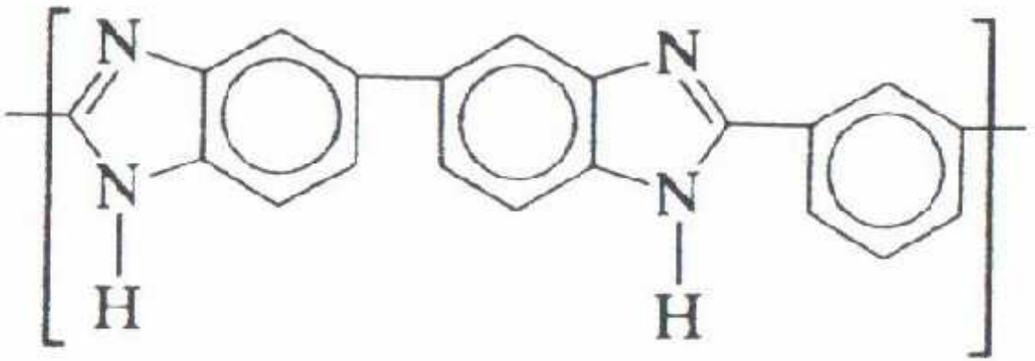
تجزیه در هوا (**مقیاسی از پایداری ترمواکسیداسیون پلیمر**)، معمولاً یک مکانیسم متفاوتی را دنبال می کند، ولی بهرحال، وجود اکسیژن در بیشتر موارد تأثیر کمی روی دمای تجزیه اولیه دارد،

بنابراین گسیختگی پیوند ابتدا یک فرآیند حرارتی است تا یک فرآیند اکسایشی.

Mirjalili

پایداری حرارتی

گونه های وسیعی از پلیمرهای آروماتیک و آلی فلزی مقاوم در برابر گرما توسعه و تکامل داده شده اند.
پلیمرهای آروماتیک به خاطر اسکلت ساختار سختشان دماهای حالت گذار شیشه ای T_g بسیار بالا، ویسکوزیته بالا و قابلیت حلالیت کم دارند، و بنابراین سخت تر از انواع دیگر پلیمرها هستند.

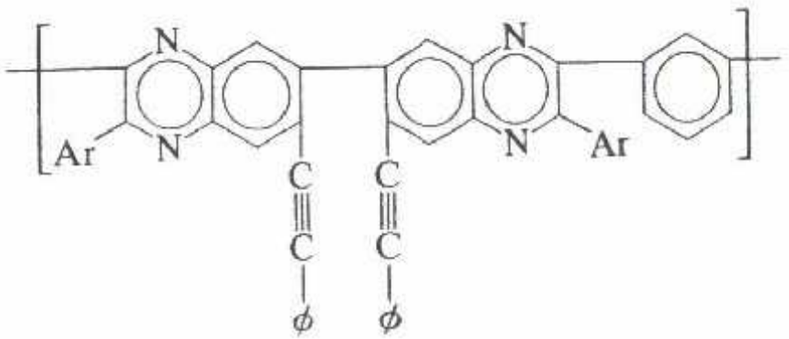


PBI Celanese

پلی بنزیمیدازول از جمله پلیمرهایی با پایداری حرارتی بالا مناسب برای تهیه الیاف بکار رفته در لباس فضا نوردان است.

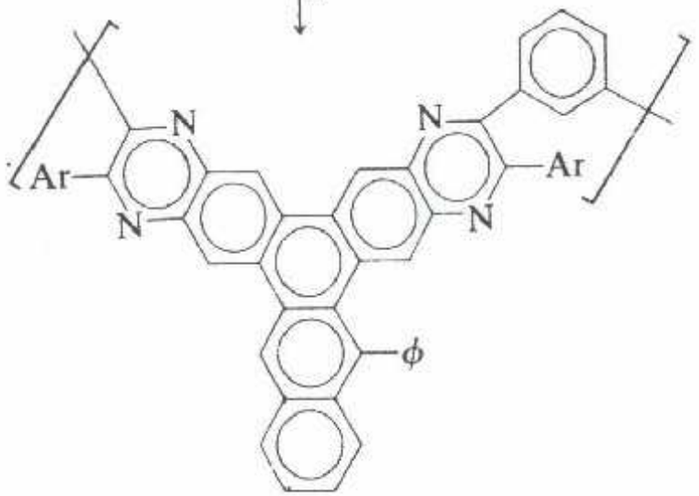
Mirjalili

پایداری حرارتی



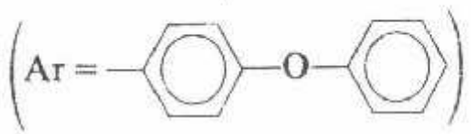
$T_g = 215°C$

3



$T_g = 265°C$

4



ورود به اسکلت با گروههای فعال که در اثر گرما وارد واکنش افزایش حلقه ای بین مولکولی می شوند، راهی دیگر برای تولید پلیمرهای مقاوم حرارتی است.

افزایش Tg پلی کوئی نوزایلن بوسیله افزایش حلقه ای درون مولکولی

Mirjalili

پایداری حرارتی

- مهمترین و پر محصول ترین راه از نقطه نظر توسعه تجارتی، سنتز الیگومر آروماتیک یا پلیمرهایی است که با گروههای پایانی فعال پوشش داده شده اند.

الیگومرهایی که انتهای آنها پوشانده شده اند، در دمای نسبتاً پایین ذوب می شوند و در انواع حلال ها نیز حل می شوند.

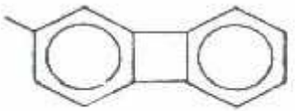
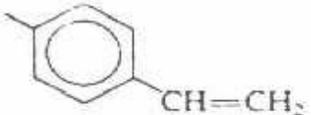
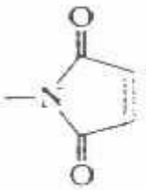
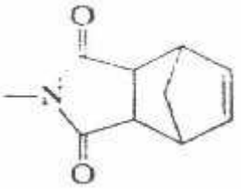
در موقع حرارت دادن این مواد به پلیمرهای شبکه ای پایدار تبدیل می شوند.

گروههای انتهایی نمونه در جدول صفحه بعد نشان داده شده اند.

شیمی تشکیل پلیمر شبکه ای معمولاً شامل واکنش های افزایشی حلقه ای یا پلیمر شدن افزایش گروههای انتهایی هستند.

Mirjalili

گروههای عاملی پایانی فعال برای تبدیل الیگومرهای آروماتیک به پلیمرهای شبکه ای

نوع	ساختار
اتینل	—C≡CH
فنیل اتینیل	—C≡Cϕ
فنیل بوتادی اینیل	—C≡C—C≡Cϕ
فنیل بوتینیل	—C≡C—CH=CHϕ
دی فنیلن	
استیریل	
مالیمید	
نادیمید (۵-نوربورنن - ۲و۳ - دی کربوکسیمید)	
سیانات	—OCN
N - سیانو اوره	—NHCNHCN (O above C)

Mirjalili

اشتعال پذیری و مقاومت در مقابل اشتعال

از آنجایی که پلیمرهای تهیه شده به روش های مصنوعی در ساختار و نقل و انتقال ها به طور روزافزونی مورد استفاده قرار می گیرند

کوشش های قابل ملاحظه ای برای تولید پلیمرهای غیر قابل اشتعال انجام گرفته است، و همچنین برای درک مکانیسم انتشار و پخش شعله و خاموش کردن شعله کوشش های زیادی انجام شده است

برخی پلیمرها به طور ذاتی غیر قابل اشتعال هستند:

مثال

۱- پلی (وینیل کلرید) و دیگر پلیمرهایی که به میزان زیادی هالوژنه هستند.
۲- پلی کربنات ها و پلی اورتان ها، تا وقتی که منبع شعله وجود دارد، می سوزند، اما وقتی که شعله از محل دور می شود، سوختن متوقف خواهد شد. چنین پلیمرهایی را خود اطفاء (خود خاموشی) می نامند.

Mirjalili

ا شتعال پذیری و مقاومت در مقابل ا شتعال

بیشتر پلیمرها به آسانی می سوزند

مراحل سوختن

۱-یک منبع گرمای خارجی دمای پلیمر را به نقطه ای می رساند که در آن پلیمر شروع به تجزیه شدن می کند

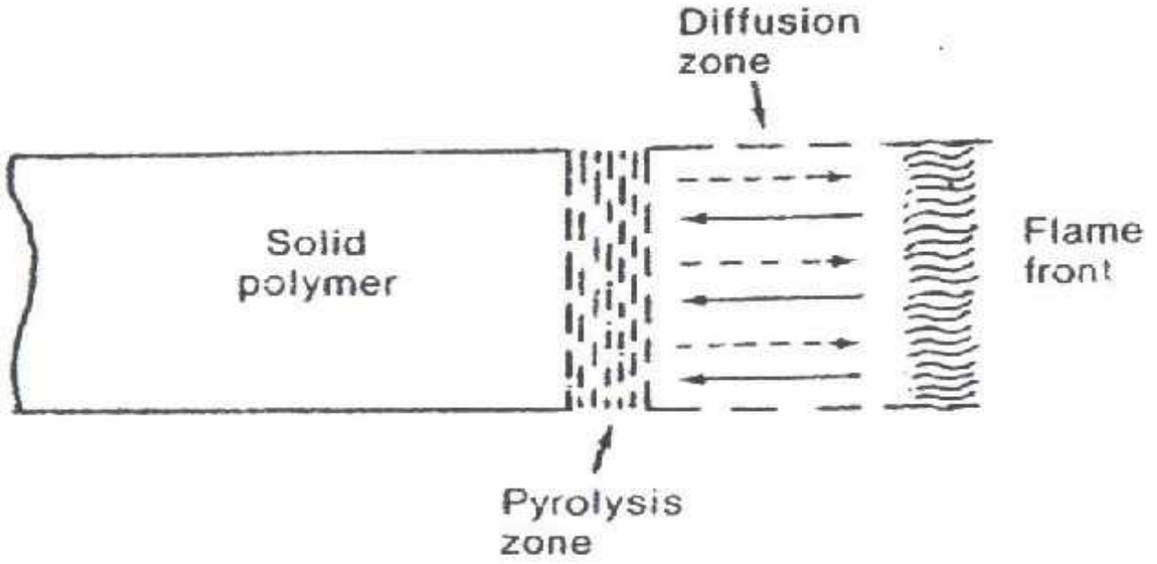
۲- گازهای قابل احتراق تولید می شود. به مجرد اینکه گازها آتش می گیرند،

۳-دما بالا می رود تا اینکه گازهای قابل احتراق به اندازه کافی و سریع برای ادامه احتراق آزاد شود و بتواند تا زمانی که اکسیژن کافی در دسترس است سوخته و فرایند تجزیه را همراهی کند.

Mirjalili

اشتعال پذیری و مقاومت در مقابل اشتعال

- در برخی پلیمرها، مثل **پلی استیرن** و **پلی متیل متاکریلات** ممکن است گازهای قابل احتراق به خاطر دپلیمر شدن زنجیر پلیمر (شکسته شدن پلیمر) بر اثر گرما، شامل مقدار زیادی منومر باشد.
- منومر به محصولات قابل احتراق با وزن مولکولی کمتر شکسته می شود که شامل هیدروژن است و به سوی شعله منتشر می شود.
- در جایی که دپلیمر شدن اتفاق نمی افتد، اکسایش سطح نقش تولید گازهای قابل احتراق را به عهده دارد.



شکل ۴ـ۱۱ نمایش احتراق پلیمر، ←---- نفوذ گاز، ← جریان حرارت

مشابه یک سیکل بسته است که در آن احتراق گازهای انتشار یافته گرما تولید می کند، که برای باقی نگه داشتن عمل پیرولیز برگردانده می شود.

Mirjalili

راههای بالا بردن مقاومت در مقابل شعله برای پلمیرها:

۱- تأخیر انداختن فرآیند احتراق در فاز بخار

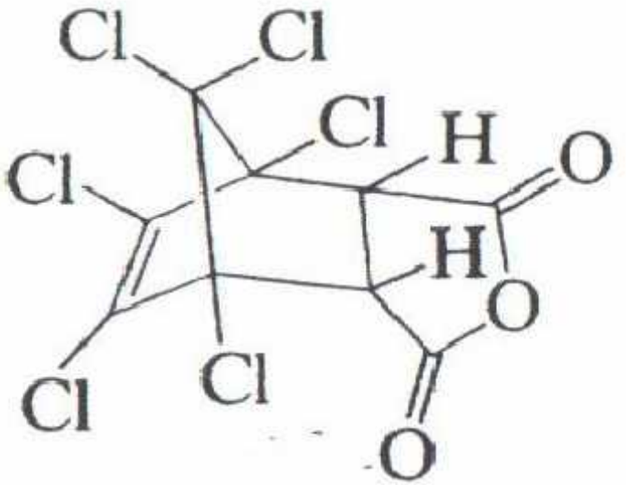
۲- ایجاد ذغال «char» در منطقه پیرولیز شدن

۳- اضافه کردن موادی که یا تجزیه می شوند و **گاز غیر قابل اشتعال** تولید می کنند و یا به طریق حرارت گیری (اندوترمیکی) منطقه پیرولیز را سرد می کنند

Mirjalili

۱- تأخیر انداختن فرآیند احتراق در فاز بخار

در فاز بخار ← با یک سری از واکنش های انتشاری رادیکالی و انتقال های رادیکالی کمپلکس عمل احتراق اتفاق می افتد



ولی بهرحال، ممکن است احتراق کند شود و این برای به **تله افتادن رادیکال های پلیمر** می باشند، و این به علت ترکیب هایی است که غلظت رادیکال ها را در فاز بخار کاهش می دهند.

ترکیب های هالوژنه به ویژه در این مورد مؤثر می باشند، زیرا هیدروژن هالیدی که آزاد شده است با رادیکال های آزاد واکنش کرده و اتم های هالوژن با فعالیت کمتر را تولید می کنند.

Mirjalili

۲- ایجاد ذغال «char» در منطقه پیرولیز شدن

تشکیل ذغال در سطح قابل اشتعال را به عنوان یک سد یا مانع برای جلوگیری از نفوذ محصولات گازی به شعله بکار می برند و برای محافظت سطح پلیمر، از سرعت جریان گرما می کاهد.

پلیمرهای آروماتیک یک تمایل طبیعی برای تشکیل ذغال دارند، که باعث می شود قابلیت اشتعال پلیمر پایین آید.

Mirjalili

ا شتعال پذیری و مقاومت در مقابل ا شتعال

شاخه ای شدن ممکن است تشکیل ذغال را افزایش دهد.

-قرار دادن گروههای کلرومتیل به پلی استیرن سرعت سوختن پلیمر اولیه را با ایجاد پلیمرهای شاخه ای در ضمن پیرولیز کاهش می دهد.

-قابل ملاحظه است که بعضی از افزودنیهای خاص مثل ترکیب های شامل **فسفر** نیز تشکیل ذغال را افزایش می دهند.

-ترکیب های فسفر، برای مثال، در کاهش قابلیت اشتعال سلولز با انجام عمل آب زدایی یا آب گیری، به منظور تشکیل ترکیب های غیر اشباع که نتیجتاً به ذغال شاخه ای، پلیمریزه می شوند، مؤثر می باشند.

الیاف سلولزی به ویژه پنبه به وسیله پیوند با مونومرهای شامل فسفر در برابر شعله مقاوم می شوند. کم کننده های شعله که تشکیل ذغال کربناسیوس را افزایش می دهند، **کاهش دهندگان شعله** نامیده می شوند.

Mirjalili

۳- اضافه کردن موادی که یا تجزیه می شوند و گاز غیر قابل اشتعال تولید می کنند و یا به طریق حرارت گیری (اندوترمیکی) منطقه پیرولیز را سرد می کنند

استفاده از ترکیب هایی مثل آلومینیوم اکسید آبپوشیده

$Al_2O_3.3H_2O$

راه سومی برای کاهش قابلیت اشتعال است، که به منظور سرد کردن منطقه پیرولیز به طریق اندومتریک، آب تولید می کند.

- سدیم بی کربنات، که برای تشکیل کربن دی اکسید تجزیه می شود و به نوبه خود گازهای قابل احتراق را رقیق می کند.

Mirjalilli

مقاومت شیمیایی

یکی از مشکلاتی که کارخانه های روغن با تانک های ذخیره بزرگ مواد نفتی با آن رو به رو هستند، **زنگ زدن کف فلزی تانک ها** است.

برخی کمپانی ها این مشکل را با پوشاندن کف تانک ها به وسیله اسپری و یا پوشش ساختاری شیشه ای پلی استر غیر اشباع جبران کرده اند.

پوشش پلاستیکی سخت به طور قابل ملاحظه ای طول عمر تانک ها را بالا می برد و از هزینه زیاد جایگزین کردن کف تانک ها با استیل جلوگیری می کند، علیرغم این حقیقت که اسکلت پلیمر شامل گروههای استر قابل هیدرولیز می باشند.

Mirjamm

مقاومت شیمیایی

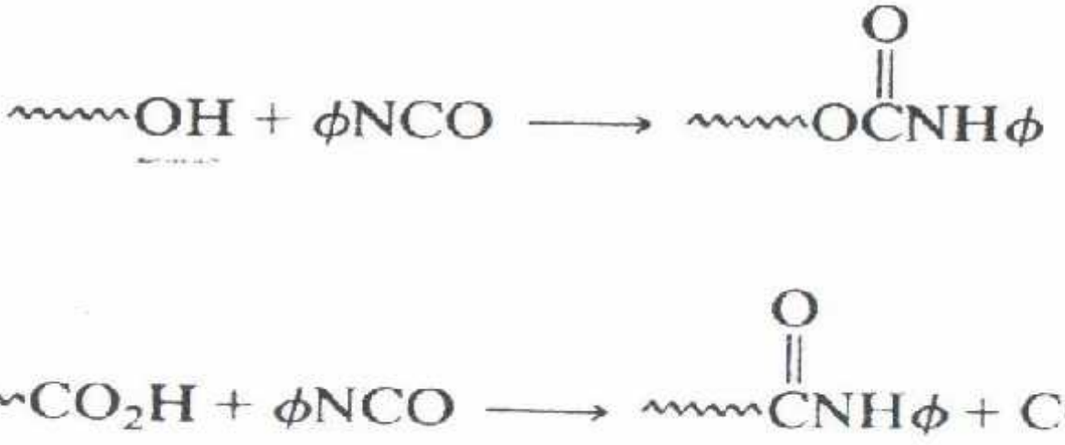
- همه پلی استرها پایداری هیدرولیکی خوبی ندارند، و کسانی که کف تانک ها را می پوشانند، روشن است که یک پلیمری را که ثابت شده **در برابر آب و مواد شیمیایی مقاوم** است، انتخاب می کنند.
- در مورد پلی استرها، دو راه عمده استفاده می شود تا ممانعت فضایی را در اطراف گروه استری، افزایش دهد:
- ۱- افزایش دادن ممانعت فضایی در اطراف گروه های استری
- ۲- کاهش مقدار گروههای استری در هر واحد طول زنجیر

هر دو طبیعت هیدروفوبیک پلی استرها را افزایش می دهند.

Mirjalili

مقاومت شیمیایی

نگرش دیگر عبارت است از کاهش دادن طبیعت هیدروفیلیک گروههای انتهایی می باشد. برای مثال، **فنیل ایزوسیانات:**
گروه های هیدروکسیل پلی استرها را به اورتان ها و کربوکسیل را به آمید تبدیل می کند.



این مثال ها نشان می دهند که چگونه یک نوع پلیمر می تواند با کاربرد مستقیم اصول شیمی نسبت به خوردگی بیشتر مقاوم شود.

Mirjalili

مقاومت شیمیایی

-فلوئور به طور مؤثر یک صفحه مقاوم در برابر آب ایجاد می کند، که اسکلت فسفر نیتروژن را محافظت می کند.

-یک کوپلیمر اتیلن کلروتری فلورواتیلن به عنوان پوشاننده مقاوم شیمیایی برای کابل های زیرزمینی شناخته شده است.

- شکل پذیری پلیمر نیز یک عامل متغیر مهم در مقاومت شیمیایی است. پلیمرهای بلوری بدون شک از ترکیب های مشابه آمورفشان مقاومت بیشتری دارند، زیرا زنجیرهای نزدیک بهم فشرده، نفوذ پذیری را کاهش می دهند.
- به طور مشابه، پلیمرهای شاخه ای مقاومت در مقابل حلال را بالا می برند.
- صنعتی که در آن پلیمرهای شاخه ای به ویژه از نقطه نظر مقاومت شیمیایی اهمیت دارند، میکرو الکترونیک ها هستند.

Mirjalili

تنزل پذیری

تعریف استعداد تخریب و شکسته شدن به قطعات کوچکتر

- بیشتر پلیمرها بسیار پایدارند، در حقیقت همین خاصیت است که اجازه می دهد آنها با مواد شکننده ای مثل شیشه و فلز رقابت کنند.
-تحقیق روی افزایش طول عمر پلیمرهای ویژه ای صورت گرفته است.
-عمر طولانی می تواند مشکلاتی ایجاد کند. در سال های اخیر طرفداران حفظ منابع طبیعی به مقدار قابل ملاحظه ای توجه خود را به مواد زاید و مصرف مجدد پلیمرها معطوف داشته اند.

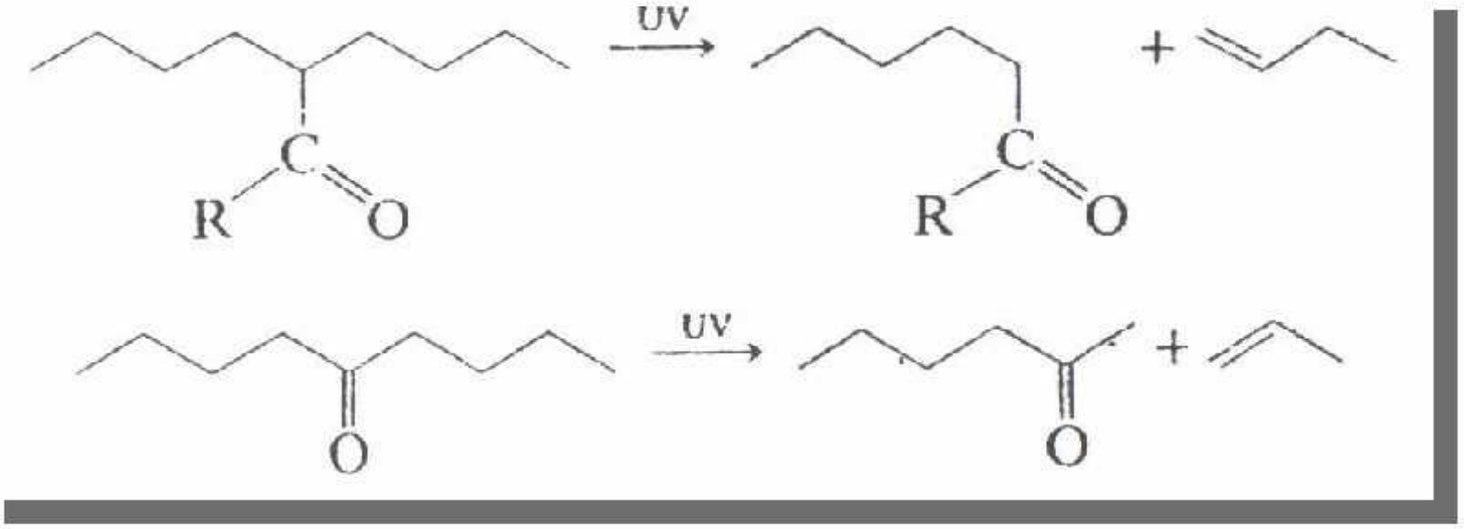
هم اکنون توجه محققین به شکنندگی پلیمرها معطوف شده است، یعنی به دنبال سنتز پلیمرهایی هستند که تحت تأثیر عوامل محیطی مانند خورشید و موجودات ذره بینی خاک قابل شکسته شدن به ذرات کوچکتر باشند.

Mirjalili

تنزل پذیری

پلیمرها می توانند از لحاظ **فوتوشیمیایی** با پیوستن گروههای کربونیل که اشعه فرابنفش را جذب می کنند، تخریب شوند.

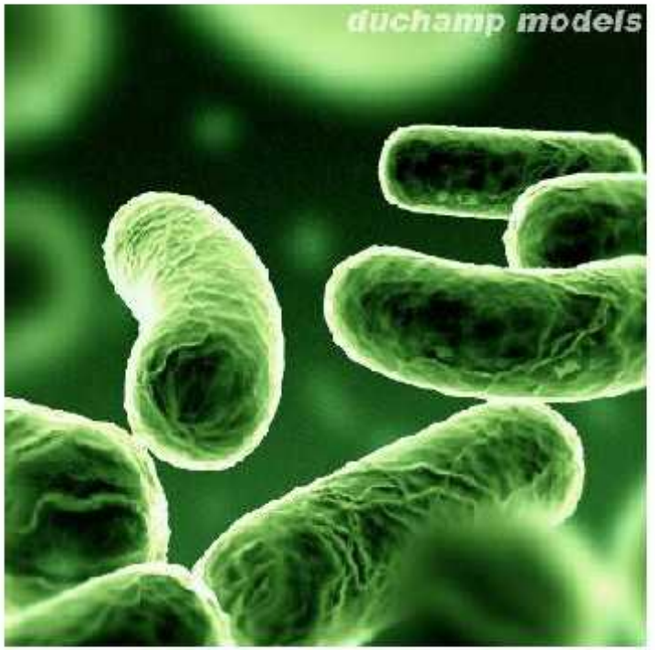
- این گروهها می توانند حالت های تحریک شده کافی برای شکسته شدن پیوندها را بپذیرند. چنین فرآیندهایی به نام واکنش های نوع دوم Norrish نامیده می شوند.



Mirjalili

تنزل پذیری

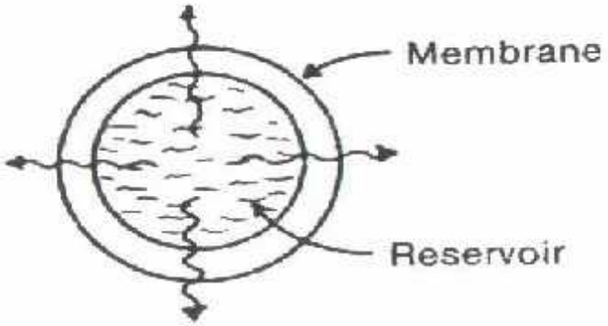
- میکروارگانیسم ها با کاتالیزور فرآیند هیدرولیز و اکسید کردن، پلیمرها را تخریب می کنند، هر چه وزن مولکولی سبک تر باشد، راحت تر تخریب می شوند.
- یک ترکیب حساس در برابر نور و گروه هایی که قابل هیدرولیز هستند در تخریب پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا در محیط طبیعی مؤثرترند.



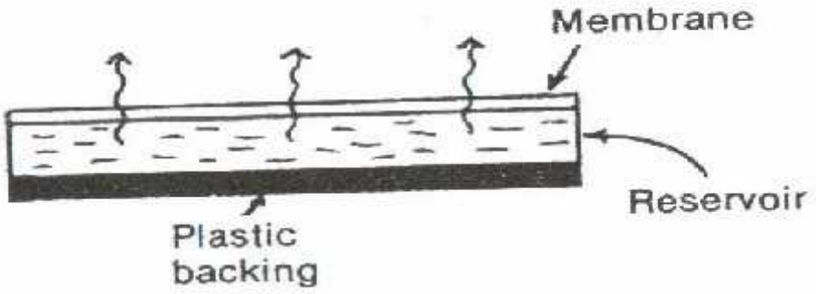
Mirjam

تنزل پذیری

- **مواد دارویی پوشش دار (کپسولی) سال های زیادی است که در دسترس می باشند.**
- روش های نواری که انتقال قطعه ای نامیده می شوند. برای آزاد کردن داروها از طریق پوست مورد استفاده قرار گرفته اند، برای مثال، نیتروگلیسیرین برای معالجه آنژین یا اسکوپولامین برای مبارزه با ناخوشی.
- وسایل ماتریکس پلیمری که شامل برخی پلیمرهای قابل تخریب می باشند دارو را در سطح صدمه دیده و یا تحت مطالعه آزاد می کنند.
- پلی استرهای قابل تخریب پیش از این به عنوان نخ بخیه جراحی نامرئی مورد استفاده قرار گرفته اند.



(الف)



(ب)

شکل ۴ـ۱۳ وسائل آزاد کردن غشاء کنترل شده: الف) داخل کپسول کردن میکرو. ب) قطعه باریک (نوار)

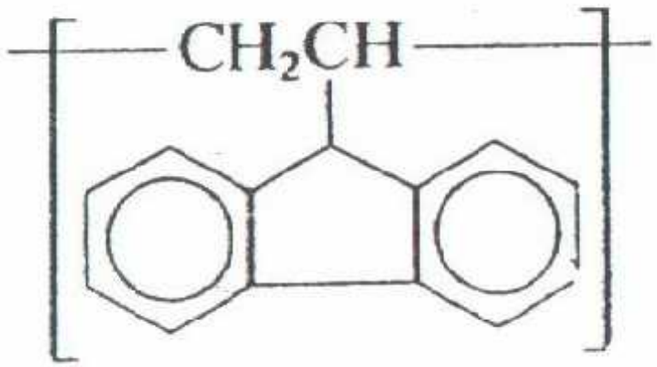
Mirjalili

هدایت الکتریکی

- بیشتر پلیمرها، عایق های خوبی هستند.

برخی از آنها مانند:

پلی (N- وینیل- کربازول) هادی فوتون هستند، یعنی الکتریسیته را به راحتی به مقدار کمی تحت تأثیر نور هدایت می کند، و در صنعت عکاسی الکتریکی (فتوکپی) مورد استفاده قرار گرفته اند.



بعضی از پلیمرها برای ایجاد زغال تحت پیرولیز قرار می گیرند که هدایت متوسطی را از خود نشان می دهند.

Mirjalili

هدایت الکتریکی

یک کشف بزرگ در سال ۱۹۷۰ در راستای تولید پلیمرهای رسانا عبارت است از تولید:

- پلی (نیترید گوگرد) $-[S=N]-$

- پلی استیلن $-[CH=CH]-$

- که می توانند با هدایت بالایی در مجاورت افزودنی های ویژه ای به نام دوپان ساخته شوند.

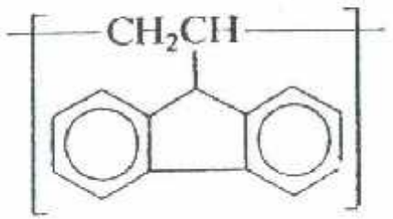
Mirjalili

هدایت الکتریکی

جنبه های ساختاری ویژه ای برای تأثیر موضوع رسانایی شناخته شده اند، که عبارتند از:

عدم استقرار

غیر مستقر بودن یک سیستم مزدوج طویل، معمولاً برای یک ماده رسانا ضروری است، ولی بهرحال، بار الکتریکی ممکن است در برخی موارد از طریق گروههای معلق انتقال یابد.



Doping

دوپان ها ممکن است پذیرنده الکترون باشند مانند آرسنیک، پنتا فلورید یا هالوژن، یا دهنده الکترون مانند فلزات قلیایی.

- رسانایی بسته به غلظت دوپان تغییر می کند. عمل (Doping) ممکن است همچنین در نوآرایی پیوندهای دوگانه پلیمرهای غیر مزدوج (برای مثال پلی ایزوپرن) به صورت یک حالت رسانای مزدوج مؤثر باشد.

Mirjalili

هدایت الکتریکی

موفولوژی

خاصیت رسانا بودن تحت تأثیر عوامل کنفیگوراسیونی و کنفورماسیونی و همچنین بلوری شدن قرار می گیرد. خاصیت رسانایی فیلم استیلن در اثر کشیدن جهت مسیر مولکولی به طور مؤثری افزایش می یابد

Soliton

واحد هدایت فرضی پلی استیلن. محلول ممکن است خنثی باشد (رادیکال)، مثبت (کربوکاتیون) یا منفی (کربانیون) باشد.

Mirjalili

هدایت الکتریکی

- رسانایی σ معمولاً در واحدهای $Ohm^{-1}\ cm^{-1}$ بیان می شود.
- مواد تحت عنوان **نارسانا**، **نیمه رسانا** و **رسانا** طبقه بندی می شوند.

- برای عایق $(\sigma < 10^{-8} ohm^{-1}cm^{-1})$
- نیمه رسانا $(\sigma = 10^{-7} - 10^{-} ohm^{-1}cm^{-1})$
- رسانا $(\sigma > 10^{2} ohm^{-1}cm^{-1})$
- پلی (نیترو سولفور) معمولی $-[S=N]-$ قابلیت رسانایی در حدود $100\ Ohm^{-1}\ cm^{-1}$ دارد، گرچه در یک دمای خیلی پایین (<۰/۳k) فوق رسانایی از خود نشان می دهد.
- رسانایی ذاتی پلی استینها $۱/۷\times۱۰^{-۹} ohm^{-۱}cm^{-۱}$ برای ایزومر سیس

و $4/4\times10^{-5} ohm^{-1}/cm^{-1}$ نیمه رسانای ضعیف برای ایزومر ترانس است.

Mirjalili

افزودنی ها

در واقع هر پلیمری که در سطح تجارتی استفاده می شود شامل ترکیبی از افزودنی ها می باشد:

برای تغییر خواص پلیمرها

- این گروه از رنگدانه ها و عطرهای مورد استفاده برای زیبایی تا پلاستیک ها برای تصحیح خواص مکانیکی را شامل می باشند.

برای افزایش قابلیت انجام فرآیندها

این گروه عبارت است از مواد شوینده که برای جلوگیری از چسبیدن به ماشین ها بکار می روند تا ترکیب هایی که ساختار شیمیایی را تغییر می دهند، مانند موادی که موجب چند شاخه ای شدن می شوند.
مواد افزودنی ممکن است کاملاً قابل امتزاج یا استحکام دهنده کاملاً غیر قابل امتزاج باشند. برخی مواقع مواد افزودنی قیمت را کاهش می دهند.

برخی ها در بیش از یک طبقه بندی ظاهر شده اند، برای مثال، پلاستیک کننده ها باعث افزایش انعطاف می شوند، اما ویسکوزیته مواد ذوب شده را نیز برای آسان کردن قالب ریزی یا انحنا دادن کاهش می دهند

Mirjalili

افزودنی ها

طبقه بندی افزودنی های مهم تجارتی بر اساس عملشان

نوع	اثر
اصلاح کننده های خاصیت مکانیکی	
پلاستیک کننده	باعث انعطاف پذیری می شوند
اصلاح کننده های فشردگی	موجب افزایش و تکمیل قدرت فشردگی می شوند
پرکننده های تقویت کننده	خصال قدرت را افزایش می دهند
مواد هسته زائی	حالت بلوری را اصلاح می نمایند
اصلاح کننده های خاصیت سطح	
مواد ایجاد لغزش و ضد مسدود کننده که از چسبیدن فیلم و صفحه جلوگیری می نمایند.	از چسبیدن به ماشین در ضمن فرآیند جلوگیری می کنند
روان کننده ها، روغن ها	از ساکن بودن بر روی سطح جلوگیری می کنند
مواد ضد ساکن شدن	پیوند بین پلیمر و پر کننده را پایدار می نمایند
مواد جفت کننده	پخش شدن پر کننده را پایدار می نمایند
مواد مرطوب کننده	موجب پخش قطرات رطوبت بر روی فیلم می شوند
مواد ضد مه	
اصلاح کننده های خاصیت شیمیایی	
متوقف کننده های آتش	اشتعال پذیری ار کاهش می دهند
پایدار کننده های ماوراء بنفش	پایداری نور را تکمیل می نمایند

Mirjalili

افزودنی ها

نوع	اثر
ضد اکسید کننده ها	از تنزل از طریق اکسیداسیون جلوگیری می نمایند
ضد کپک ها	از کپک زدن جلوگیری می نمایند
اصلاح کننده های خاصیت مواد زیبایی	
رنگ و رنگدانه ها	در رنگ دادن مشارکت می نمایند
خوش بو کننده	بوی خوش می افشانند
بوگیرها	از پخش بو جلوگیری می کنند
مواد هسته زایی	انتقال نور را تکمیل می نمایند
اصلاح کننده های انجام فرآیندها	
پلاستیک کننده ها	ویسکوزیته ذوب را کاهش می دهند
روغن ها و لغزنده کننده ها	در ضمن فرآیند ماشینی از چسبندگی جلوگیری می نمایند

افزودنی های مهم تجارتی

Mirjalili

تنزل پذیری

نوع	اثر
افزودنی های ضد سختی	از چروک خوردن و جمع شدن جلوگیری می نمایند
مواد ضخیم کننده	ویسکوزیته محلول های پلیمری یا پخش شدن را افزایش می دهند
پایدار کننده های گرما	از تنزل در ضمن فرآیند جلوگیری می نمایند
مواد ضد اسفنجی کننده	اسنفجی شدن را کاهش می دهند
مواد باد کننده	اسفنج های پایدار را می سازند
مواد امولسیون کننده	اولسیون های پلیمری را پایدار می نمایند
مواد شبکه ای کننده	پلیمر را شبکه ای می کنند
بالا برنده ی کیفیت	شبکه ای شدن را تسریع می نمایند

افزودنی های مهم تجارتی

Mirjalili

افزودنی ها

پلاستیک کننده هائی که اغلب مورد استفاده قرار می گیرند:

آروماتیک

دی- ۲- اتیل هگزن فتالات
دی- نرمال- اوکتیل فتالات
دی- ایزو- اوکتیل فتالات
دی- ایزو- دسیل فتالات
دی- نرمال- تری دسیل فتالات
تری- ۲- اتیل هگزیل تری ملی تات

آلیفاتیک

دی- ۲- اتیل هگزیل آدی پات
دی- ۲- اتیل هگزیل سباکات
دی- ۲- هگزیل آزلات

Mirjalili

افزودنی ها

پلاستیک کننده هائی که اغلب مورد استفاده قرار می گیرند:

اپکسی

روغن بذرک (تخم کتان) اپوکسیدی شده
روغن سویا اپوکسیدی شده

پلیمری

پلی (آلکیلن آدی پات ها، سباکات ها، یا آزلات ها)

کاهش دهنده آتش

پارافین های کلره شده
فسفات استرها

Mirjalili