

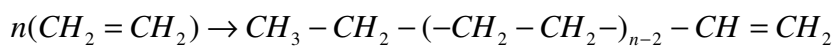
موضوع تحقیق :

شیمی فیزیک پلیمرها

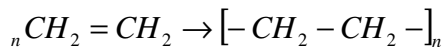
ساختمان شیمیایی مونومرها و پلی مرها

مفاهیم اساسی و نامگذاری پلی مرها

پلی مرها ترکیباتی هستند که از تکرار کم و بیش منظم تعداد زیادی از گروههای اتمی جور یا ناجور به وجود می آیند. این گروههای اتمی به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و زنجیرهای طویل خطی یا با شاخه های جانبی به وجود می آورند. پلی مرها را بر اساس ساختارشان به پلی مرهای آلی، معدنی و آلی-فلزی، تقسیم می کنند. مطالعات زیادی در باره پلی مرهای آلی انجام گرفت و به همین دلیل، پلی مرهای آلی بهترین مواد جهت بررسی نظم و ترتیب گروههای اتمی در ساختار پلی مر می باشند. ساده ترین پلی مر آلی پلی اتیلن است که از اتیلن (هیدروکربن سیر نشده) با استفاده از واکنشهای افزایشی به دست می آید. دو مولکول اتیلن با همدیگر ترکیب می شوند و تشکیل یک مولکول بوتن می دهند.



ماده اولیه اتیلن را مونومر می گویند و بوتن به دست آمده یک دیمراست. محصولات حاصل از ترکیب سه مولکول و چهار مولکول اتیلن را به ترتیب تریمر و تترامر می گویند. اگر n مولکول مونومر با همدیگر ترکیب شوند تشکیل یک پلی مر می دهند.



گروههای اتمی تکرار شونده را که هر یک از آنها باقیمانده یک مونومر هستند «واحدهای مونومری» می گویند. یک مولکول بزرگ مرکب از واحدهای تکراری را «ماکرومولکول» یا زنجیر پلی مر می خوانند. تعداد واحدهای تکراری در زنجیر پلی مر را درجه پلی مر شدن می نامند و با حرف n یا p نشان می دهند. حاصل ضرب درجه پلی مر شدن n و جرم مولکولی مونومر M_n برابر است با جرم مولکولی پلی مر.

درجه پلی مر شدن ممکن است از چند واحد تا 10000 - 5000 یا بیشتر تغییر کند. پلی مرهایی را که درجه پلی مر شدن آنها بسیار زیاد است «پلی مرهای سنگین» و پلی مرهای با درجه پلی مر شدن پایین را «اولیگومر» می گویند. ساختمان پلی مر معمولاً به صورت یک واحد مونومر نشان داده می شود.

یک ماکرومولکول ممکن است از مونومرهای جور یا مونومرهایی با ساختمان شیمیایی متفاوت تشکیل شده باشد، پلی مرهایی را که از مونومرهای جور تشکیل شده باشند «هوموپلی مر» و آنهایی را که از مونومرهای ناجور تشکیل شده اند «کو-پلی مر» می گویند. از ترکیب واحدهای مونومر با همدیگر پلی مرهای خطی، پلی مرهای شاخه ای یا ساختمان سه بعدی تشکیل می شود.

پلی مرهای خطی آنهایی هستند که ماکرومولکولهای آنها زنجیرهایی بلند با درجه بی تقارنی زیاد می باشند و اگر واحد مونومر را با A نشان دهیم ساختمان یک پلی مر خطی را می توان به صورت $-A-A-A-A-A-$ نشان داد.

پلی مر شاخه ای دارای زنجیری بلند به نام زنجیر اصلی و شاخه های جانبی است، تعداد و طول شاخه های جانبی متغیر است. پلی مرهای سه بعدی پلی مرهایی هستند با زنجیرهای بلند که به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر متصل می شوند و یک شبکه سه بعدی را به وجود می آورند.

کو-پلی مرها می توانند خطی - شاخه ای یا سه بعدی باشند . گهگاه پلی مرهای سه بعدی را اشتبهاً «مولکولهای سه بعدی» می خوانند . مولکول ، معمولاً کوچکترین ذره جسم است که دارای خواص شیمیایی آن جسم بوده و به طور مستقل وجود دارد. یک مولکول مرکب است از اتمهای جور یا ناجور که به وسیله پیوندهای شیمیایی، جزئی از کل را تشکیل داده و همیشه دارای اندازه مشخصی است .

در پلی مرهای خطی و شاخه ای تعریف مولکول حفظ می شود ولی در مورد ذره خیلی بزرگی به کار می رود که می توان آن را اندازه گیری کرد. در پلی مر سه بعدی تمام مولکولها با پیوند شیمیایی به یکدیگر اتصال دارند و اگر عبارت «مولکول سه بعدی» را به کار ببریم در این صورت کلمه «مولکول» بایستی به هر نقطه از پلی مر سه بعدی، صرفنظر از اندازه آن، گفته شود که درست نخواهد بود.

از این رو در شبکه های فضایی کلمه «مولکول» معنی فیزیکی خود را از دست می دهد و عبارت است از ترکیب نامنظم تعداد زیادی از اتمها در فضا.

واحدهای تکرار در زنجیر کو- پلی مر ممکن است نامنظم (تصادفی) یا به طور متناوب و منظم قرار گیرند. کو- پلی مرهایی را که مونومرهای آن در طول زنجیر به طور تصادفی تکرار می شوند «کو- پلی مر نامنظم» می گویند.

کو- پلی مرهای خطی را که در آنها هر یک از واحدهای مونومری تشکیل زنجیر طولی می دهد کو- پلی مرهای دسته ای می گویند.

کو- پلی های شاخه ای را که در آنها زنجیر اصلی از مونومر جور و شاخه های جانبی از مونومرهای ناجور باشند کو- پلی مر پیوندی می گویند.

پلی مرها را می توان براساس ساختمان زنجیر اصلی به دو دسته تقسیم کرد . پلی مرهای جور زنجیر و پلی مرهای ناجور زنجیر . شاخه های اصلی پلی مرهای جور زنجیر از اتمهای یکسان ، مانند کربن، گوگرد، فسفر و غیره تشکیل شده اند . اگر شاخه اصلی ماکرومولکول فقط از اتمهای کربن ساخته شده باشد به آن پلی مر زنجیر - کربنی گویند . شاخه اصلی پلی مرهای نوجور زنجیر از اتمهای مختلف به وجود آمده است .

طبقه بندی پلی مرها

توانایی یک عنصر در تشکیل یک ترکیب پلی مری به موقعیت آن عنصر در جدول مندلیف بستگی دارد.

عناصر گروه اول و عناصر یک ظرفیتی گروههای دیگر (هیدروژن، هالوژنها) قادر به تشکیل پلی مر نیستند ، عنصری قادر به تشکیل زنجیر خواهد بود که حداقل دو ظرفیتی باشد . عناصر دیگر می توانند پلی مرهایی با زنجیرهای جور و ناجور به وجود آورند که پایداری آنها به نیروی پیوند بین اتمی بستگی دارد.

پلی مر جور زنجیر نمی تواند از اکسیژن و ازت تشکیل شود. تمامی عناصر دیگر می توانند پلی مرهای جور زنجیر به وجود آورند. تعداد زیادی از عناصر می توانند در تشکیل ترکیبات پلی مری ناجور زنجیر شرکت کنند . انرژی پیوندی بین اتمهای ناجور بیشتر از انرژی پیوند بین اتمهای جور است . پیوند های قوی پیوندهایی هستند که بین بورواکسیژن یا نیتروژن، سیلیسیم و اکسیژن تشکیل می شود ، اینگونه پلی مرها اجسامی خیلی قوی با نقطه ذوب بالا می باشند.

همانطور که گفته شد پلی مرها را به آلی، معدنی و آلی - فلزی تقسیم می کنند ولی به سختی می توان این سه طبقه را به طور دقیق از هم جدا کرد چون ترکیبات زیادی وجود دارند که ساختمان آنها حد واسط بین این سه طبقه می باشد .

پلی مرهای آلی شامل ترکیباتی هستند که علاوه بر اتمهای کربن، دارای اتمهای هیدروژن، اکسیژن ، نیتروژن ، گوگرد و اتمهای هالوژن می باشند حتی اگر اکسیژن، نیتروژن یا گوگرد در زنجیر اصلی پلی مر باشند ، عناصر دیگر نیز ممکن است در مولکول پلی مر وجود داشته باشند بدون اینکه در زنجیر اصلی مستقر شوند یا مستقیماً به اتمهای کربن اتصال داشته باشند.

الف- ترکیباتی که زنجیر آنها از اتمهای کربن و اتمهای دیگر (به جز نیتروژن، گوگرد و اکسیژن) تشکیل شده اند.

ب- ترکیباتی که از زنجیرهای معدنی تشکیل شده اند و شامل گروههای جانبی متشکل از اتمهای کربن می باشند که مستقیماً به زنجیر متصل می شوند .

ج- ترکیباتی که زنجیر اصلی آنها از اتمهای کربن و زنجیرهای جانبی آنها از اتمهای دیگر (به جز نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و هالوژن) تشکیل شده اند که مستقیماً به اتمهای کربن زنجیر متصل می باشند.

پلی مرهای معدنی پلی مرهایی هستند که دارای اتمهایی غیر از اتم کربن می باشند. از اینکه کدامیک از ترکیبات معدنی بایستی جزو طبقه پلی مرها قرار گیرند، کاملاً روشن نیست ولی یکی از عوامل تعیین کننده، نوع و خصوصیات پیوند شیمیایی است برای مثال فلزات رادر طبقه پلی مرها قرار نمی دهند چون دارای پیوند فلزی هستند، به این معنی که ترکیب یونها در کریستال به وسیله الکترونهای آزاد متحرک انجام می گیرد. نمکها نیز جزو پلی مرها نیستند چون دارای پیوندهای شیمیایی یونی هستند که در محلولهای رقیق به یونها تجزیه می شوند.

ترکیبات پلی مری معدنی ، آنهایی هستند که زنجیرهایشان ترکیبی از اتمهای ناجور است که به وسیله پیوندهای شیمیایی به یکدیگر متصل اند و نیروهای ضعیفتر بین مولکولی نیز بین زنجیرها وجود دارد.

همانطور که گفته شده عناصر گروه اول تشکیل ترکیبات پلیمر نمی دهند ، عناصر گروه دوم (بریلیم ، کادمیم و غیره) تشکیل پلی مر ناجور زنجیر می دهند .

ترکیبات پلی مری ناجور زنجیر متشکل از عناصر گروه سوم و چهارم نیز دارای اهمیت می باشند .

اشکال بخصوص ساختمان پلی مر

پلی مر ممکن است منظم یا نامنظم ، از نظر شیمیایی یکنواخت (همگن) یا غیر یکنواخت (ناهمگن) و تک یا چند مولکولی باشد.

پلی مرهای منظم و نامنظم

پلی مری که واحد تکراری در زنجیر آن متناوباً ثابت بماند ، یعنی آرایش واحدها در فواصل طویل کامل باشد ، دارای ساختمان منظم، و در غیر این صورت دارای ساختمان نامنظم است . بی نظمی واحدهای تکراری در زنجیر ممکن است به چند دلیل باشد.

دردرجه اول ، بی نظمی ممکن است در نتیجه تکرار نامنظم واحدهای مشابه در طول زنجیر باشد.

دوماً از آنجایی که محلهای اضافه شدن زنجیرهای جانبی ، تعداد زنجیرهای جانبی و طول آنها متفاوت است بی نظمی ممکن است در نتیجه ایجاد زنجیرهای جانبی باشد.

سوماً بی نظمی ممکن است در نتیجه تکرار متناوب مونومرها با ساختمان شیمیایی متفاوت در طول زنجیر پلی مر باشد، این نوع بی

نظمی بیشتر در کو- پلی مرها دیده می شود.

نظم فضایی در پلی مرها بدین معنی است که تمامی واحدها و گروههای استخلافی دارای نظم مشخصی در فضا می باشند. بی نظمی واحدها یا گروههای استخلافی سبب پیدایش «پیکربندی» مانند ایزومرهای سیس و ترانس و L-D می گردد. ایزومر سیس و ترانس در پلی مرهایی وجود دارند که در زنجیر اصلی آنها پیوند دوگانه و در ایزومرهای ترانس به طور متناوب در دو طرف پیوند دوگانه قرار می گیرند.

هر دو ترکیب از نظر فضایی منظم هستند. چنانچه واحد تکراری در زنجیر پلی مر به طور تصادفی در وضعیتهای سیس و ترانس قرار گیرد از نظر فضایی بی نظم می باشد.

نوع دیگر پیکربندی ایزومر L-D می باشد که در نتیجه وجود یک اتم کربن نامتقارن در زنجیر پلی مر ایجاد می شود. تقارن به وسیله طول غیر یکسان و اختلاف پیکر بندی دو قسمت از زنجیرهای مولکولی که به هر اتم کربن در حضور دو استخلاف متفاوت A و B اتصال دارد ($R \neq R'$)، تعیین می شود. پلی مرهایی که در آن تمامی اتم کربن متقارن در طول زنجیر ماکرومولکول دارای پیکربندی یکسانی هستند را «پلی مرهای آیزوتاکتیک» می گویند. پلی مرهایی که ماکرومولکول های آنها از واحدهایی ساخته می شوند که در هر واحد اتم کربن نامتقارن دارای پیکر بندی مخالف یکدیگر می باشند را «پلی مرهای سیندیوتاکتیک» می گویند.

ناهمگنی در جرم مولکولی

مهمترین خصوصیات ترکیبات پلی مری جرم مولکولی زیاد و اندازه خیلی بزرگ مولکولهای آنهاست. در عمل پلی مری وجود ندارد که اندازه تمامی مولکولهای آن یکسان، یا درجه پلی مرشدن آنها یکسان باشد. در یک پلی مر، مجموعه ای از مولکولهای بزرگ، مولکولهای نسبتاً کوچک و مولکولهای متوسط وجود دارند. از این نظر، تمامی پلی مرها کم و بیش از نظر جرم مولکولی ناهمگن می باشند و به آنها پلی مولکول می گویند. به همین دلیل، برای پلی مرها جرم مولکولی متوسط به کار می برند. سری ترکیبات پلی مری با ساختمان شیمیایی یکسان و جرم مولکولی متفاوت راسری پلی مرهمرده می گویند.

سنتز پلی مرها

پلی مرهای مصنوعی از ترکیباتی با وزن مولکولی پایین، در اثر واکنشهای پلی مرشدن و پلی مرشدن تراکمی و همچنین در اثر تبدیل شیمیایی سایر پلی مرهای طبیعی و مصنوعی تهیه می شوند.

پلی مرشدن

پلی مرشدن واکنش اتصال مولکول های مونومر به همدیگر است و هیچگونه تغییری در ترکیب اولیه به وجود نمی آید. تمایزی بین پلی مرشدن مرحله ای و زنجیره ای وجود دارد.

پلی مرشدن زنجیری

نظریه پلی مرشدن زنجیری بر اساس نظریه واکنشهای زنجیری است.

پلی مرشدن زنجیری از ویژگیهای ترکیباتی است که دارای پیوندهای چندگانه (مانند اتیلن، ایزوبوتیلن، وینیل کلرید) یا حلقه های ناپایدار از اتمهای ناجور مانند اتیلن اکسید هستند. از خصوصیات واکنش های پلی مریزاسیون زنجیری این است که توسعه زنجیر سینتیکی با رشد زنجیر مولکولی همراه است.

واکنش پلی مرشدن زنجیری مرکب از سه مرحله اصلی است:

فعال سازی، یا آغاز واکنش، مولکول مونومر: (مولکول مونومر برانگیخته یا مرکز فعال)

2-

انتشار زنجیر (مولکول پلی مر فعال شده در حال رشد)

3-

پایان انتشار زنجیر (مولکول غیر فعال پلی مر)

عامل فعال سازی در واکنشهای پلی مر شدن زنجیری ممکن است یا رادیکال آزاد یا یک یون باشد و بنابراین به پلی مر شدن رادیکالی و یونی تقسیم می شود.

پلی مر شدن رادیکالی

در پلی مر شدن رادیکالی، اثرات شیمیایی یا فیزیکی سبب تولید رادیکال آزاد می گردد.

این رادیکال آزاد اولیه با پیوند دو گانه مولکول مونومر برانگیخته ترکیب و به آن اضافه می شود و در نتیجه، رادیکال جدیدی می دهد که قادر است واکنش را با مونومرهای دیگر ادامه دهد (انتشار زنجیر)

ماکرو رادیکال تولید شده ممکن است به چندین طریق به ماکرومولکول غیر فعال تبدیل شود: الف. ترکیب رادیکال اولیه

ب. ترکیب ماکرو رادیکال ها

ج. ترکیب یک ماکرو رادیکال با یک رادیکال اولیه

د. تسهیم نامتناسب: انتقال یک اتم هیدروژن از یک ماکرومولکول به ماکرومولکول دیگر و تشکیل دو ماکرومولکول که یکی از آنها دارای پیوند دو گانه است.

روشهای آغاز واکنش، فعال سازی یک مونومر و تبدیل آن به یک رادیکال نیاز به کاربرد انرژی دارد. این فرایند در اثر گرما، نور یا تابش یوننده یا با اضافه کردن رادیکال های آزاد یا مواد آغازگر که به راحتی تجزیه می شوند و تولید رادیکال های آزاد می نمایند، انجام می شود. بنابراین، با توجه به روش تشکیل رادیکال های آزاد پلی مر شدن ممکن است در اثر نور، گرما، تابش یا آغازش شیمیایی انجام گیرد.

پلی مر شدن گرمایی، پلی مری است که مولکول مونومر در اثر گرما فعال می شود. این روش بسیار مهم است چون در عمل فرایند پلی مر شدن اغلب در اثر گرما انجام می گیرد. قطبش گرمایی (در صورتی که مونومر خالص باشد) چندان امکان پذیر نیست و معمولاً تحت تاثیر کاتالیزورها یا آغاز کننده ها انجام می گیرد.

پلی مر شدن نوری، پلی مری است که مولکول مونومر در اثر جذب انرژی نوری فعال می شود. پلی مر شدن نوری ممکن است در دمایی انجام شود که آغاز پلی مر شدن در آن دما به روشهای دیگر امکان پذیر نباشد.

پلی مر شدن تابشی، مولکول مونومر در اثر تابش یوننده فعال می شود. این فرایند در اثر یک مکانیسم رادیکالی ادامه می یابد.

پلی مر شدن شیمیایی، یکی از معروفترین روشهاست که عبارت است از فعال سازی مولکول های مونومر به وسیله مواد شیمیایی که در اثر گرما تجزیه می شوند و تولید رادیکال های آزاد می نمایند. این گونه مواد شیمیایی شامل پروکسیدهای آلی و معدنی (هیدروژن اکسید، بنزیل پروکسید)، هیدروپراکسیدها و ترکیبات دی آزو است.

بنزیل پروکسید به سادگی در اثر گرما تجزیه می شود و تولید رادیکالهای آزاد می نماید.

این رادیکال ها به عنوان «مراکز فعال» عمل کرده و با مونومرها ترکیب می شوند.

در این حالت باقیمانده مولکول آغازگر تشکیل قسمتی از زنجیر پلی مر در حال رشد را می دهد. آغازش اکسایشی - کاهش می اغلب برای پلی مر شدن به کار می رود. در اینجا رادیکال های آزاد حاصل از واکنش اکسایشی - کاهش، پلی مر شدن را آغاز می

کنند. واکنشهای اکسایش - کاهش، بسیار کمتر از تجزیه گرمایی پراکسیدها به انرژی فعال سازی نیاز دارند و این موضوع سبب می شود که پلی مرشدن در دمای پایین تر انجام گیرد.

انتشار زنجیر، واکنشهای انتشار و پایان دهی به روش فعال سازی مونومر بستگی ندارد. انتشار زنجیر پلی مر، به وسیله افزایش مولکولهای مونومر به رادیکال های آزاد (تشکیل ماکرورادیکال ها) انجام می گیرد و واکنش انتشار زنجیر پلی مر تعیین کننده سرعت پلی مرشدن، جرم مولکولی پلی مر، ساختمان زنجیر پلی مر مثلاً شیوه افزایش مونومر (سر-به-دم یا سر-به-سر)، درجه شاخه شدن و غیره است.

واکنشهای پلی مرشدن زنجیری ممکن است با انتقال زنجیر وبا واکنش ماکرو رادیکال ها با پیوند های دوگانه در زنجیر پلی مر همراه باشند.

انتقال زنجیر، عبارت است از: ترکیب یک رادیکال در حال رشد پلی مر با یک مولکول سیر شده که در نتیجه به رشد زنجیر مولکولی پایان می دهد.

واکنشهای انتقال زنجیر معمولاً شامل ترکیب مراکز فعال با مونومر، پلی مر یا مولکولهای فعال می باشد. مراکز فعال جدید ممکن است در وسط زنجیر به وجود آیند که شاخه های جانبی را به وجود می آورند.

ترکیب رادیکال پلی مری (ماکرو رادیکال) با پیوند دوگانه در پلی مر شدن ترکیبات دی - ان مهم است.

این واکنش پلی مرهایی با شاخه های جانبی تولید می کند و تکرار زیاد آنها ساختارهای شبکه ای را به وجود می آورند.

پایان دهی زنجیر - پایان دهی زنجیر در نتیجه سیر شدن (غیر فعال شدن) ماکرو رادیکال ها صورت می گیرد که ممکن است در اثر ترکیب رادیکال های آزاد، تسهیم نامتناسب یا اتصال زنجیر باشد.

ترکیب رادیکال های آزاد عبارت است از سیر شدن دو ماکرو رادیکال یا یک ماکرو رادیکال و یک رادیکال آزاد با وزن مولکولی پائین.

تسهیم نامتناسب - عبارت است از انتقال یک اتم هیدروژن از یک ماکرو رادیکال به ماکرو رادیکال دیگر و تشکیل دو ماکرو رادیکال که یکی از آنها در انتهای خود دارای پیوند دوگانه است.

مواد شیمیایی که قادر باشند با رادیکال های آزاد واکنش داده و رشد زنجیر را پایان دهند، بازدارنده های پلی مرشدن نامیده می شوند. ترکیبات شیمیایی که فقط عوامل انتقال زنجیر هستند تاثیری بر سرعت پلی مرشدن ندارند ولی تعیین کننده جرم مولکولی پلی مر می باشند و آنها را منظم کننده یا پیراینده می گویند. این مواد را به مقدار اندک به مخلوط واکنش اضافه می کنند.

درجه خلوص مونومر آغازی: سرعت واکنشهای پلی مرشدن رادیکالی و خواص محصول به دست آمده نسبت به ناخالصی مونومری که ممکن است به عنوان آغازگر یا بازدارنده عمل کند بسیار حساس است، بنابراین برای تهیه پلی مر همگن با کیفیت خیلی خوب بایستی از مونومرهای بسیار خالص استفاده شود.

پلی مرشدن یونی

در پلی مرزاسیون یونی مراکز فعال آغاز کننده واکنش زنجیری، یونها هستند. پلی مرشدن یونی در حضور کاتالیزور انجام می شود و پلی مرشدن کاتالیزوری خوانده می شود.

با توجه به بار الکتریکی یون تشکیل شده، پلی مرشدن ممکن است کاتیونی یا آنیونی باشد.

پلی مرشدن کاتیونی ، یا کربونیوم : شامل تشکیل یک یون کربونیوم یک ترکیب قطبی با یک اتم کربن سه کووالانسی یا بار مثبت است . کاتالیزور های پلی مرشدن کربونیوم ترکیباتی هستند که قویاً خواص پذیرش الکترون دارند .

یک یون کربونیوم با یک مولکول مونومر واکنش می دهد و بار الکتریکی مثبتی را به وجود می آورد که رشد زنجیر در مراحل بعدی را سبب می شود. در نتیجه زنجیر در حال رشد خود یک کاتیون با جرم مولکولی در حال افزایش است ، مانند رشد زنجیر پلی استرن که در حضور $SnCl_4$ پلی مر می شوند .

پایان رشد زنجیر ظاهراً در نتیجه برخورد متقابل انتهای یون در حال رشد می باشد ، علاوه بر آن ، کاتالیزور شکسته می شود و از اینرو در پلی مرشدن کاتیونی ، کاتالیزور در ماکرو مولکول باقی نمی ماند .

پلی مرشدن آنیونی یا کربانیون : شامل تشکیل یک کربانیون ، ترکیبی با یک اتم کربن سه والانسی با بار منفی ، است . پلی مرشدن آنیونی در حضور کاتالیزورهایی انجام می گیرد که به سادگی الکترون تولید می کنند یعنی الکترون دهنده هایی مانند سدیم یا پتاسیم - آمید ، تری فنیل متیل سدیم و غیره پلی مرشدن به وسیله مکانیسم کربانیون با مونومرهایی صورت می گیرد که دارای گروههای استخلافی الکترونکاتیو در یکی از اتم های کربن متصل به پیوند دو گانه می باشند ، مانند اکریلونیتریل، متیل متاکریلات و غیره .

پتاسیم آمید در محیط آمونیاک مایع تجزیه می شود و آنیون به مولکول مونومر اضافه می شود . واکنش رشد زنجیر همواره با انتقال یک بار منفی در طول زنجیر انجام می شود و در نتیجه زنجیر در حال رشد همیشه یک آنیون در حال رشد است . واکنش زنجیری در نتیجه برخورد یک یون در حال رشد با یک مولکول حلال ، مانند مولکول آمونیاک پایان می یابد.

پلی مرشدن یونی ممکن است در حضور بیش از یک کاتالیزور (کمک کاتالیزور) ، مانند فلزات قلیایی و کلریدهای فلزات دارای ظرفیت متغیر انجام شود.

بزرگترین امتیاز پلی مرشدن آنیونی این است که واکنش پایان زنجیر به طور خودبخودی اتفاق نمی افتد و در نتیجه پلی مرهای تک مولکولی با جرم مولکولی زیاد در حضور ترکیبات فلزی قلیایی و عدم حضور ناخالصی ها ، که قادر به پایان رشد زنجیر هستند ، تشکیل می شوند . پلی مرشدن آنیونی روش جدیدی برای تولید پلی مرهای تک مولکولی است .

در پلی مرزاسیون آنیونی ، گروه پایانی یک ماکرو مولکول در حال رشد بسیار فعال و پایدار است . بنابراین پلی مرهای تولید شده به وسیله این روش دارای مراکز فعالی در انتهای زنجیر می باشند ، این مراکز ، قادرند پلی مرشدن مونومرها را آغاز کنند و به این پلی مرها ، «پلی مرهای زنده» می گویند . فرایند پلی مرشدن وقتی اتفاق می افتد که مونومر جدیدی به پلیمر زنده افزوده شود ، از چنین روشی برای تهیه «هم - پلی مرهای دسته ای» استفاده می شود.

پلی مرشدن فضاویژه

در پلی مرشدن فضاویژه پلی مرهایی با نظم فضایی تولید می شود . این پلی مرشدن ممکن است بامکانیسم یونی یا رادیکالی صورت گیرد. پلی مرشدن فضا ویژه را یک دانشمند ایتالیایی بنام ناتا کشف کرد.

هم - پلی مرشدن

هم - پلی مرشدن عبارت است از ترکیب دو یا چند مونومر با ساختمان مولکولی متفاوت . خواص پلی مرهای سنتز شده به وسیله هم - پلی مرشدن با تنظیم نسبت مونومر تغییر می کند . علاوه بر آن ، بعضی از ترکیبات سیر نشده قادر به پلی مرشدن جداگانه نیستند ، به آسانی با سایر ترکیبات سیر نشده پلی مر می شوند .

از فرایند هم - پلی مرشدن در تهیه پلی مرهای خطی ، شاخه ای و ساختارهای سه بعدی استفاده می شود . بنابراین اگر مولکل یکی از مونومرها دارای دو پیوند دوگانه باشد حتی اگر به مقدار اندک اضافه شود . پلی مرهای دارای پیوند عرضی تولید می گردد. این مونومرها را عوامل تولید کننده پیوند عرضی می گویند . برای مثال اگر مقدار کمی دی وینیل بنزن به استیرن اضافه شود . این دو تولید هم - پلی مری با پیوندهای عرضی ، غیر محلول و ذوب نشدنی می نمایند. به هر حال تشکیل پلی مر با پیوند عرضی در حین پلی مرشدن ممکن است مفید نباشد.

انواع پلی مرشدن

انواع پلی مرشدن عبارت اند از :

- 1- پلی مرشدن در فاز گاز
- 2- پلی مرشدن توده ای
- 3- پلی مرشدن در محلول
- 4- پلی مرشدن در امولسیون
- 5- پلی مرشدن در فاز جامد

پلی مرشدن در فاز گاز . عبارت است از پلی مرشدن مونومرها در حالت گاز . تشکیل پلی مر بر روی دیواره های ظرف واکنش شروع می شود و در سطح یا توده ذرات پلی مری تشکیل شده انجام می گیرد. پلیمریزاسیون در فاز گازی به ویژه برای تولید لاستیک سدیم - بوتادی - ان به کار می رود.

پلی مرشدن توده ای . عبارت است از پلی مرشدن مونومر مایع در فشار و دمای معین . اگر پلی مر تولید شده در مونومر محلول باشد ، ویسکوزیته محلول به تدریج در ضمن پلی مرشدن زیاد می شود اگر پلی مر در مونومر نامحلول باشد ، پلی مر به صورت پودر یا به صورت جسم متخلخل به دست می آید. پلی مرشدن توده ای در تهیه پلی بوتادی - ان ، پلی استیرن ، پلی کلروپروپن ، و پلی متیل متاکریلات و دیگر پلی مرها به کار می رود . معایب این روش این است که مبادله گرما بسیار ضعیف است . از آنجایی که پلی مرشدن ، یک فرایند گرمای است ، مبادله گرما ضعیف سبب افزایش دما در بعضی از نقاط محصول شده و در نتیجه توزیع جرم مولکولی در پلی مریکنواخت نخواهد بود . علاوه بر این ، در پلی مرشدن توده ای مونومر به طور کامل به پلی مر تبدیل نمی شود و وجود مونومر در پلی مر تاثیر زیادی بر خواص آن خواهد داشت .

پلی مرشدن در محلول . عبارت است از پلی مرشدن مونومرها در یک حلال مناسب (معمولاً حلال آلی) همراه با ماده آغاز کننده و پیراینده . دو نوع پلی مرشدن در محلول امکان پذیر است:

1- مونومر و پلی مر هر دو در حلال حل می شوند . پلی مرشدن در محلولی از پلی مر انجام می گیرد و این محلول را لاک می گویند و بهمین دلیل به «روش لاک» معروف است از این لاک ممکن است مستقیماً برای پوشش استفاده کرد یا اینکه پلی مر را در محلول رسوب می دهند .

2- مونومر در حلال حل می شود ولی پلی مر در آن حل نمی شود . در این حالت ، پلی مر در ضمن تشکیل رسوب از مایع جدا می شود.

در پلی مرشدن در محلول، پلی مرهایی با جرم مولکولی پایین تولید می شود و چندین مزیت بر پلی مرشدن توده ای دارد: همزدن شدید، مبادله گرما را بهتر انجام میدهد و به همین دلیل، پلی مر تولید شده دارای جرم مولکولی یکنواخت تر است و خیلی ساده تر از مونومر جدا می گردد.

پلی مرشدن در امولسیون. در اینجا مونومر مایع در محلول پخش می گردد ولی با آن مخلوط نمی شود و در نتیجه امولسیون تشکیل می گردد. معمولاً آب به عنوان محلول مناسب به کار می رود. امولسیون ها از نظر ترمادینامیکی ناپایدارند و در صورت غلیظ شدن آنها از ماده امولسیون کننده استفاده می شود. امولسیون کننده ها عوامل فعال در سطح هستند که در سطح تماس آب-مونومر جذب می شوند. وظیفه امولسیون کننده ها تشکیل لایه های جذبی است که از نظر مکانیکی پایدار بوده و مانع تشکیل قطرات مونومر یا پلی مر می شوند. از این رو موادی به عنوان امولسیون کننده مورد استفاده قرار می گیرند که دارای گروه قطبی و مولکول نسبتاً بزرگ هیدروکربن می باشند، مانند صابون ها (نمک های اسیدهای آلی سنگین).

امولسیون پلی مرها در آب را «لاتکس» سنتزی می نامند. از لاتکس به همان صورت استفاده می شود یا اینکه پلی مر به وسیله روشهای «منعقد کردن» از محلول جدا می گردد. روش منعقد کردن عبارت است از انعقاد ذرات پلی مر به کمک انواع الکترولیت.

پلی مرشدن در فاز جامد. بسیاری از مونومر نه تنها در فاز مایع بلکه در حالت بلورین در دمای پایینتر از نقطه ذوب، نیز قادر به پلی مرشدن هستند. این نوع پلی مرشدن در اثر تابش پروتوهای X یا γ ، الکترون های سریع، یا ذرات دیگر پر انرژی به بلورهای مونومر، آغاز می شود. شبکه بلوری مونومر ممکن است بر سرعت انتشار زنجیر، ساختمان ماکرو مولکول ها و طرز کنار هم قرار گرفتن آنها تاثیر بگذارد.

با نزدیک شدن به نقطه ذوب سرعت پلی مرشدن مونومر جامد سریعاً افزایش می یابد و اغلب از سرعت واکنش همان مونومر در فاز مایع در دمای بالاتر فراتر می رود. تصور می شود که این افزایش سرعت در نزدیکی نقطه ذوب، در نتیجه، تشکیل «فضاهای متحرک» در بلورهاست. اینها گروههایی از مولکول های مونومر دارای قابلیت تحرک نسبتاً زیاد می باشند که نظم آنها نسبت به یکدیگر حفظ شده است. ترکیب این دو خاصیت، انتشار سریع زنجیر در «فضاها» را ممکن می سازد.

پلی مرشدن تراکمی

پلی مرشدن تراکمی عبارت است از ترکیب چندین مولکول با ساختار مشابه یا نامشابه که اصولاً با تشکیل ماده ای ساده با جرم مولکولی پایین همراه است. مونومرهای اولیه باید دارای دو گروه عاملی باشند. تعداد گروههای عاملی ترکیبات تک عاملی، محصولات با وزن مولکولی پایین، دو عاملی، محصولات خطی یا حلقوی با وزن مولکولی بالا، و سه یا چهار عاملی پلی مرهای سه بعدی تولید می کنند.

از پلی مرشدن تراکمی الکل های دو عاملی پلی اترهای خطی تولید می گردد.

الکل های دو عاملی با اسیدهای کربوکسیلیک دو عاملی واکنش می دهند و پلی استرهایی را تشکیل می دهند.

پلی استرهای سیرنشده که به وسیله پلی مرشدن تراکمی الکل های دو عاملی با اسیدهای سیرنشده با انیدریدهای آنها (مالئیک انیدرید) تشکیل می شوند دارای اهمیت زیادی هستند.

از پلی مرشدن تراکمی اسیدهای کربوکسیلیک دو عامل با آمین های دو عاملی پلی آمیدها تولید می شوند.

***تبدیل های شیمیائی پلی مرها**

انواع واکنشهای شیمیایی در پلی مرها عبارت اند از :

- 1- تخریب
- 2- ایجاد پیوندهای عرضی
- 3- واکنشهای بین گروههای عامل
- 4- بازآرایی های بین مولکولی

در عمل این واکنشها اغلب به طور همزمان وقوع می یابند.

تخریب . تخریب عبارت است از واکنش گسستن پیوندهای شیمیایی در زنجیر اصلی ماکرو مولکول . با توجه به پیوند شیمیایی (کووالانسی یا یونی) سه نوع مکانیسم برای تخریب پلی مر ممکن است : رادیکالی ، یونی و رادیکالی - یونی . اگر پیوند بین اتم های زنجیر اصلی کووالانسی باشد، شکستن ماکرو مولکول ها منتهی به تشکیل ماکرو رادیکال های آزاد می شود.

با توجه به نوع عاملی که سبب گسستن پیوند در زنجیر اصلی می شود، بین تخریب فیزیکی و شیمیایی تفاوت گذاشته می شود . تخریب فیزیکی به تخریب گرمایی ، مکانیکی ، نورشیمیایی و تابش یوننده تقسیم می شود . تخریب شیمیایی در اثر عوامل مختلف شیمیایی مانند اکسایش هیدرولیز، الکلیز، اسیدولیز و آمینولیز صورت می گیرد.

مواد پلی مری در ضمن فرایند و در ضمن استفاده تحت تاثیر انواع عوامل تخریب کننده مانند مکانیکی ، گرمایی ، تابشی و غیره قرار می گیرند . در عمل چندین نوع مختلف از واکنش های تخریبی همزمان وقوع می یابند .

ماکرو رادیکال های تشکیل شده در ضمن تخریب پلی مر ممکن است در اثر واکنش هائی منتهی به تشکیل محصولات خطی ، شاخه ای یا ساختار سه بعدی شوند . ماکرو رادیکال های آزاد ممکن است آغاز کننده یک واکنش تخریبی باشند .

اگر واکنش در شرایطی صورت گیرد که ماکرو رادیکال های تشکیل شده غیر فعال شوند . در این صورت محصول نهایی دارای زنجیرهای کوتاهتر و جرم مولکولی کمتر خواهند بود . با توجه به شدت و مدت تخریب می توان ماکرو رادیکال هائی باندازه های متفاوت به دست آورد . از این رو تخریب با درجات مختلف ممکن است .

اثر نور و تابش یوننده

تخریب نور شیمیایی تحت تاثیر نور صورت می گیرد. درجه تخریب نور شیمیایی به طول موج نور فرابنفش ، شدت تابش ، شرایط آزمایش ساختمان پلی مر بستگی دارد . تابش نور فرابنفش به بعضی از پلی مرها (در دمای بالا) سبب واکنش های عکس پلی مری شدن و تولید مونومر می شود . این فرایند را نور کانت می گویند .

اخیرا مطالعه تخریب پلی مرها در اثر تابش پر انرژی اهمیت زیادی یافت . جذب اشعه β یا γ سبب برانگیختگی مولکول پلی مر و تجزیه آن به رادیکال های آزاد یا به یک رادیکال و یک یون می شود . طول عمر یون های تشکیل شده خیلی کوتاه است و بهمین دلیل تنها رادیکال های آزاد در انواع واکنش های شیمیایی شرکت می کنند . محصولات پایانی تخریب ممکن است پلی مر شاخه ای ، خطی ، یا ساختار دارای پیوند عرضی باشند .

تخریب اکسایشی

تخریب اکسایشی پلی مرها به وسیله اکسیژن هوا و سایر مواد اکسنده صورت می گیرد .

مقاومت یک پلی مر در مقابل مواد اکسنده به ساختمان پلی مر و به حضور گروهها و پیوندهای اکسیدشونده در ماکرومولکول بستگی دارد. ترکیبات ماکرومولکولی اکسیدشونده دارای زنجیر کربنی عبارت اند از: هیدروکربن های سیرنشده مانند لاستیک های طبیعی و بوتادین.

نور و گرما تخریب اکسایشی را تشدید می نماید. در ضمن اکسایش، پیوندهای دوگانه زنجیر اصلی، فعالتر از پیوند های دوگانه زنجیرهای جانبی گروه های وینیل می باشند. به همین دلیل، اکثر پلی ان های خطی تحت تاثیر تخریب اکسایشی قرار می گیرند. پلی ان های شاخه ای در نتیجه افزایش 1 و 2 دی-ان ها به دست می آیند. در اثر اکسایش تخریب نمی شوند ولی ساختار های سه بعدی تولید می کنند. اوزون یک اکسنده بسیار نیرومند است. اوزون لاستیک طبیعی را در نور به شدت تخریب می کند و باید این موضوع را در هنگام استفاده از لاستیک طبیعی بخاطر داشت.

ترکیبات پلی مری دارای زنجیر کربن سیرنشده در مقابل اکسایش مقاومترند. بنابراین، این پی مرها در دمای اطاق به وسیله اکسیژن هوا اکسیده نمی شوند ولی در دماهای بالا به وسیله اکسیژن هوا اکسید می شوند. وارد نمودن اتم های کلروفلوئور در پلی مرها، مقاومت آنها را در مقابل اکسایش، بالا می برند. پایدارترین پلی مرها، در مقابل اکسنده ها پلی تترافلوئورواتیلن است.

پایدار کردن پلی مرها

پایدار کردن پلی مرها در فرایند پلی مرها و استفاده از اشیاء پلی مری از اهمیت بسیاری برخوردار است. فراروش تنها شکل دادن به پلی مرنیست بلکه ایجاد جسمی است که کیفیت آن بستگی زیادی به فرایندهای شیمیایی ناشی از عمل مکانیکی، گرما، اکسیژن هوا، نور و غیره را دارد. این عمل سبب تخریب، اکسایش و پیوندهای عرضی می شوند. رادیکال آزاد حاصل از تخریب، وارد واکنش بعدی می شوند و محصولاتی با شاخه های جانبی و پیوندهای عرضی تولید می نمایند.

اکسایش گرمایی و تبدیل مکانیکی - شیمیائی در ضمن فرایند سبب پایین آمدن کیفیت جسم پلی مری می شوند. فرایند پلی مرها همیشه سبب تخریب آنها می شود و وظیفه تکنولوژیست تعدیل این واکنشهاست.

این عمل را به دو طریق می توان انجام داد: استفاده از مونومرهای بسیار خالص و با اضافه کردن مواد مخصوصی بنام پایدار کننده ها. اصولاً ترکیباتی که به عنوان پایدار کننده به کار می روند، پیراینده واکنشهای زنجیری تخریب پلی مر می باشند، مانند مواد شیمیایی ای که بارادیکال های آزاد ترکیب می شوند. مهمترین پدیده ای که در تخریب پلی مرها مورد بررسی قرار می گیرد فرایندهای اکسایشی زنجیر و تجزیه ماکرومولکول هاست. همانطور که در بالا نشان داده شد، تمامی تبدیل های مکانیکی شیمیایی و اکسایش گرمایی با مکانیسم واکنش زنجیری صورت می گیرند. به همین دلیل انواع ناخالصی های موجود در پلی مر که قادرند به سادگی شکسته و تولید رادیکال های آزاد یا یون ها نمایند، ممکن است به عنوان آغازگر های این فرایند ها عمل کنند.

از این رو فرایند پلی مرهایی که از مونومرهای ناخالص با پلی مرهایی کاملاً تصفیه نشده سنتز می شوند همواره دشوار است. ولی در دماهای بالا حتی در پلی مرهای ناخالص نیز فرایندهای ذکر شده وقوع می یابند.

*ساختار سوپر مولکولی پلی مرها

روشهای بررسی ساختار پلی مر

ساختار فیزیکی یک ماده به وسیله ارتعاش الکترومغناطیسی طول موجهای مختلف مورد مطالعه قرار می گیرد. در این مورد روشهای «چشمی» و تداخل - پراش وجود دارند. روشهای چشمی بر اساس استفاده از ارتعاشاتی استوار است که دارای طول موج λ باشد و این

طول موج بسیار کوچکتر از ابعاد ساختار عنصر مورد مطالعه می باشد. در این حالت، تمامی عناصر دیده می شوند و شکل، مرزها و ساختارهای خاص آنها که دارای ابعادی بزرگتر از طول موج λ می باشند تشخیص داده می شود. در روشهای چشمی معمولاً از میکروسکوپ نوری و الکترونی استفاده می شود.

روشهای تداخل امواج - پراش تخمین آرایش بسیاری از ذرات (عناصر) را ممکن می سازد. این روشها بر اساس استفاده از ارتعاشات الکترومغناطیس استوار است که طول موج آن برابر یا بزرگتر از اندازه ساختار عنصر مورد مطالعه می باشد.

میکروسکوپ نوری

در این روش یک جسم به وسیله میکروسکوپ نوری در نور منعکس شده یا عبور کرده از آن مورد مطالعه قرار می گیرد و تصویری بزرگ از جسم بر روی عدسی شیئی میکروسکوپ تشکیل می شود. مشاهده معمولی نمونه های پلی مر در میکروسکوپ نوری با نور ناقطبیده اطلاعات اندکی می دهد و این از اختلاف کوچک دانسیته های نوری انواع عناصر ساختاری حاصل می شود. نور قطبیده نتایج بهتری می دهد، زیرا تبلور و جهت گیری پلی مرها اثر شکست مضاعف ایجاد می کند. این اثر عبارت است از اختلاف بین بزرگترین و کوچکترین ضریب شکست نور که از داخل جسم بلورین عبور کرده باشد.

میکروسکوپ الکترونی

در میکروسکوپی الکترونی، منبع تابش که اشعه الکترونی تولید می کند کاتود است. ارتعاشها با یک طول موج معین که به پتانسیل شتاب دهنده (الکترونی که سرعت خروج الکترون ها از کاتود را تشدید می نماید) بستگی دارد، در فضا انتشار می یابند. میکروسکوپ الکترونی تجارتي جدید با پتانسیل شتاب دهنده 40 تا 150 کیلوولت قادر به تولید پرتوهای الکترومغناطیسی هستند. بنابراین با این میکروسکوپ های الکترونی، مطالعه ساختار عناصر پلی مرهای که ابعادشان بین چند آنگستروم تا چند میکرون است امکان پذیر خواهد بود. توان تفکیک میکروسکوپ الکترونی چندین آنگستروم است.

شبه میکروسکوپ نوری، تصویر بزرگ شده یک شی در میکروسکوپ الکترونی تشکیل می شود ولی به هیچوجه مانند یک تصویر گرفته شده به سویله یک دوربین معمولی نیست. برای تشریح تصاویر در میکروسکوپ الکترونی، دانستن قوانین برخورد دسته پرتو الکترونی به یک جسم ضروری است. در میکروسکوپ الکترونی، شی مورد آزمایش باید در شرایط خاصی تهیه گردد. قابلیت تشخیص دو نقطه در روی تصاویر به قدرت پخش کنندگی هسته اتم های مختلف بستگی دارد.

پرتو ایکس

اگر اندازه ساختار عناصر، کوچکتر از طول موج پرتو الکترومغناطیسی λ باشد و این عناصر تشکیل لایه هائی با فاصله d از یکدیگر بدهند که برابر با طول موج λ باشد، در این صورت پرتوهای منعکس شده تداخل می کنند و تعیین نظم و آرایش عناصر را ممکن می سازند ولی ابعاد آنها را نمی توان تعیین نمود.

طول موج پرتو ایکس تقریباً 0.1 تا 100 \AA است. طول موج پرتو ایکس به ماده ای که آنتی کاتود از آن ساخته می شود بستگی دارد. عملاً یک آنتی کاتود مسی برای مطالعه پلی مرها به کار می رود. صافی نیکل پرتوهایی را که دارای طول موج $1/54 \text{ \AA}$ می باشند جدا می کند.

طبق نظریه پرتو X، هر نقطه ای که به وسیله ارتعاشهای الکترومغناطیسی تحریک شود به عنوان یک مرکز تابش عمل می کند.

روش پرتو ایکس مطابق با یکی از بنیانگذاران آن انجام می گیرد.

1- روش لوئیس برای مطالعه تک بلورها با ابعاد نسبتاً بزرگ (بیشتر از یک میلی متر) به کار می رود. در این روش از ستونی از پرتو ایکس چند فام («سفید») با طول موجی که در دستگاه چهار معادله صدق می کند استفاده می شود. از این روش برای مطالعه تک بلورهای پلی مر استفاده نمی شود زیرا اندازه آنها بزرگ نیست.

2- مطابق با روش براگ، از اشعه تکفام (تنها با یک طول موج) برای مطالعه تک بور استفاده می شود در حالی که اصول نظری پراش با چرخش نمونه در حال عکسبرداری رعایت می شود. فیلم عکسبرداری که پرتوهای پراشیده بر روی آن ثبت می گردد در سطح یک استوانه در اطراف نمونه قرار دارد. ماکسیمم پراش وقتی پدید می آید که، در ضمن چرخش، جهات سطوح بلورنگاری با جهت پرتوهای تابش تشکیل زاویه θ بدهند که به وسیله معادله ولف-براگ تعیین می گردد.

3- مطابق با روش دبی، از پرتوهای ایکس تکفام و نمونه هایی به شکل پودر یا اجسام بلوری استفاده می شود. پرتوهای تابش تکفام به وسیله سطوح بلورهای نمونه چند پراکنده می شود و با چرخش نمونه نسبت به پرتوهای تابش می توان شرایط معادله ولف-براگ را برآورده نمود. پرتوهای بازتابیده با زاویه برابر با 2θ در طول خطوط یک ستون پخش می شوند. محل برخورد این ستون ها از پرتوهای تابیده با فیلم عکسبرداری که در پشت نمونه عمود بر پرتوها قرار دارد تولید سیستمی می نماید که مرکب از حلقه هائی است که شعاع آنها در حال رشد می باشد، هر یک از این حلقه ها دارای تمامی بازتابهائی است که دارای زاویه θ باشند. در قوس، متقارن نسبت به پرتوهای اولیه، از هر یک از منابع بر روی فیلم استوانه ای تولید می شوند که محورش عمود بر پرتوهای تابش (اولیه) می باشد. این طرح به نام «طرح پودر دبی» معروف است. روش دبی برای مطالعه ساختار پلی مرها دارای اهمیت بسیار زیادی است.

ساختار پلی مردهای بلورین

ساختار فیزیکی یک جسم ابتدا با ربط دادن آن به طبقه بلورن یا بی ریخت تخمین زده می شود. این عمل معمولاً با تحلیل پرتوهای ایکس صورت می گیرد همانطور که دیده ایم، طرح پرتو ایکس یک پلی مر بلورین دارای شمار معینی حلقه های متحدالمرکز مشخص می باشد. در طرح پرتو ایکس پلی مر بی ریخت یک یادو حلقه مبهم به نام هاله بی ریخت شکل ظاهر می شود.

یک حالت فوق العاده از نظم پلی مرهای بلورین عبارت است از تشکیل اجسام بلورین ایده آل، تک بلورها، که نظم و ترتیبی نسبی اتم ها در سرتاسر حجم جسم یکسان می باشد. در تمامی اجسام واقعی مقداری بی نظمی در آرایش ساده ترین عناصر ساختاری به صورت جابه جایی، انواع نقص و غیره وجود دارد، و در پلی مرها این بی نظمی ها ممکن است یا در نتیجه به هم خوردن نظم ساختار زنجیر باشد و یا در نتیجه این واقعیت که اتصال اتم ها و تشکیل زنجیر طویل مانع حرکت آزاد آنها گردد که برای تشکیل کریستال ایده ال ضروری است. بنابراین نواحی دارای نظم کمتر و بیشتر، همواره به طور متناوب در پلی مرها وجود دارند. چون هر یک از زنجیرهای ماکرومولکولی تشکیل دهنده این نواحی هستند بنابراین نواحی نمی توانند از یکدیگر جدا شوند، تشکیل فازهای جداگانه ای را نمی دهند، و تمامی ساختار پلی مر بلورین می تواند به صورت یک بلور ناقص یا به صورت مجموعه پیچیده ای از نواحی بلورین و بی ریخت در نظر گرفته شود. بنابراین طرحهای پرتو ایکس پلی مرهای بلورین، همواره دارای هاله وسیع بی ریخت همراه با حلقه های متحدالمرکز و واضح نواحی بی ریخت بلورین است.

***خواص تغییر شکل و استحکام مکانیکی پلی مرها**

کاربرد گسترده مواد پلی نری در مهندسی مدیون خواص مکانیکی ارزشمند ، به ویژه استحکام خوب همراه با تغییر شکل پذیری و قابل بازیابی بسیار آنها می باشد. مجموعه این خواص خوب از ساختار ویژه پلی مرها ناشی می شود ، یعنی حضور دو نوع پیوند که از نظر انرژی و طول بسیار متفاوت می باشند: پیوندهای شیمیائی قوی بین اتم ها در زنجیر و پیوندهای بین مولکولی ضعیف تر بین زنجیرها. برای مدتی طولانی خواص مکانیکی جامدات اصولاً با استفاده از مواد پلی کریستالین (فلزات) مورد مطالعه قرار می گرفت و در نتیجه این مطالعات قانونمندی های اصلی « شکستن » اجسام جامد به وجود آمد.

شکستن اجسام جامد عبارت است از : شکستن پیوندهای بین عناصر یک جسم که به شکستن و گسستن جسم به چند بخش منجر می شود . مقاومت یک جسم در مقابل شکستن را استحکام یا استحکام مکانیکی می گویند .

به نظر می رسد که استحکام مکانیکی بایستی به انرژی پیوندی بین عناصر جسم بستگی داشته باشد . به هر حال آزمایش نشان داده است که استحکام اجسام بلورین واقعی بعضی اوقات صدها مرتبه کوچکتر از مقادیر نظری ای است که از انرژی های پیوندی بین اتمی و بین یونی محاسبه شده اند . این رویداد به نواقص ساختاری بلورهای واقعی ، یعنی وجود تعداد زیادی نقصهای نقطه ای و شکاف ها ارتباط دارد. شکستگی در خطرناکترین نقطه (ناقص ترین نقطه) صورت می گیرد.

خواص تغییر شکل پلی مرها

خواص مکانیکی اجسام، معمولاً به وسیله ماشینهای اندازه گیری نیروی کشش یا دینامومترها مطالعه می شوند . بستگی کرنش به نیروی وارد شده که با این ماشینها به دست می آید را «منحنی تنش - کرنش» می گویند ، شکل این منحنی به تجمع و حالت های فاز پلی مر آزمایش شده بستگی دارد.

در ضمن تغییر شکل مقطع عرضی نمونه کاهش می یابد. بنابراین مقدار نیروممكن است با توجه به مقطع عرضی اولیه S یا با توجه به مقطع عرضی تغییر شکل یافته S در یک مقطع زمانی معین محاسبه شود . مقطع تغییر شکل یافته (S) با فرض اینکه حجم در ضمن تغییر شکل یافته نمونه می باشند .

نمونه تنش معینی ، که در ضمن تغییر شکل زیاد می شود، می شکند.

مقادیر استحکامی که از این طریق به دست می آیند خیلی زیاد می باشند . استحکام پلی مرهای جامد در گستره 500 و 1000 kgf/cm^2 می باشد . به هر حال نمایش استحکام مکانیکی تنها از جرم مولکولی آغاز می شود . با افزایش درجه پلی مرشدن استحکام جسم ابتدا افزایش و سپس در $n=600$ ثابت می شود .

اثر جهت گیری اولیه زنجیرها بر خواص تغییر شکل پلی مرها

یکی از معمولی ترین روشها برای استحکام بخشیدن به مواد پلی مری تغییر دادن ساختار آنها در حین فرایند کشیدن است . این فرایند سبب جهت گیری زنجیرها و ساختارهای فوق مولکولی می گردد. اگر پلی مر بی ریخت ، دارای ساختار مولکولی منظم باشد، ممکن است متبلور شود.

پلی مری که قبلاً در امتداد طول جهت یافته باشد ، خواص مکانیکی نایزوترابی از خود نشان خواهد داد ، یعنی نیروی شکستن برای تغییر شکل در امتداد جهت گیری بسیار زیاد است ، بسیار زیادتر از پلی مرهای جهت نیافته یا بسیار زیادتر از نیروی شکستن برای تغییر شکل عمود بر جهت گیری زنجیرها . از طرف دیگر افزایش طول به ازاء هر واحد طول یک نمونه جهت یافته در امتداد جهت گیری

بسیار کوچکتر از عمود امتداد بر جهت گیری می باشد. بدین دلیل که زنجیرهای کشیده شده دارای خاصیت انعطاف پذیری کمتری می باشند و بنابراین قابلیت افزایش طول آنها کمتر است .

بنابراین خواص مکانیکی پلی مرها با زنجیرهای جهت یافته نایزوتروپی می باشد ، و این در نتیجه جهت گیری زنجیرهای آنها می باشد. نایزوتروپی در اجسام پلی مری در فرایند ساخت (به طور مثال در ضمن فرایند کالندرینگ) ظاهر می گردد . یک جسم فرایند شده همواره در جهت کالندرینگ قوی تر از جهت عمود بر آن می باشد (اثر کالندر). نایزوتروپی در اجسام پلی مری در فرایند کشیده شدن سرد نیز مشاهده می شود .

پلی مرهای شیشه ای با زنجیرهای جهت یافته دارای گستره دمای کشسانی تحمیلی وسیعی می باشد. این مربوط است به این حقیقت که جهت گیری زنجیرها استحکام شکنندگی پلی مرها را بیشتر از کشسانی تحمیلی نهائی افزایش می دهد و بنابراین دمای شکنندگی آنها را کاهش می دهد . از آنجایی که جهت گیری زنجیرها عملاً تاثیری بر دمای تبدیل شیشه ای ندارد ، کاهش دمای شکنندگی سبب افزایش دمای کشسانی تحمیلی می گردد.

وقتی که پلی مرهای بلورین بسیار جهت یافته را تغییر شکل دهیم ، تنها تغییر شکل کشسان مشاهده می شود، یعنی این پلی مرها مانند یک جسم ترد می شکنند . بهر حال شکستن آنها با شکستن پلی مرهای جهت نیافته در دمای پایین ، بسیار متفاوت است که به قطعات کوچکی خرد می شوند . این پدیده در پلی مرهای جهت نیافته حتی در دمای پایین نیز مشاهده می شود.

مستحکم شدن پلی مرهای جهت یافته نه تنها ممکن است در حین ساخت ، بلکه در ضمن تغییر شکل نیز انجام می گیرد و این موضوع وقتی مشاهده می شود که پلی مرها در حالت کشسان کشیده شوند . استحکام این پلی مرها اصولاً در نتیجه توانائی آنها در متبلور شدن می باشد. بنابراین لاستیک هائی وجود دارند که در حتی در حالت پرنشده نیز خیلی قوی هستند و لاستیک های دیگری وجود دارند که با وجود داشتن گروههای قطبی در زنجیرهایشان بسیار ضعیف می باشند .

استحکام مکانیکی و طول عمر پلی مرها

استحکام عبارت است از توانایی جسم در تحمل تنش اعمال شده بدون اینکه بشکند . استحکام معمولاً به وسیله تنشی که سبب شکستن جسم می گردد مشخص می شود . این تنش را تنش شکستن یا استحکام کششی می گویند و بر حسب kgf/cm^2 یا kgf/cm^2 بیان می گردد .

استحکام کششی معمولاً از روی منحنی های تنش - کرنش تعیین می گردد . کمترین تنشی را که سبب شکستن نمونه می گردد معمولاً استحکام نهائی می گویند .

برای مدتی طولانی تصور می شد هنگامی که تنش اعمال شده تنش معمولی یا تنش برشی به مقدار معینی رسید جسم می شکند و در تنش کمتر از آن شکستن اتفاق نمی افتد .

در حال حاضر ثابت شده است که این پدیده صحیح نیست چون همه اجسام اگر در مدتی طولانی در معرض تاثیر تنشی کمتر از مقدار بحرانی قرار بگیرند خواهند شکست ، بدین معنی که استحکام کششی به مدت اعمال تنش بستگی دارد .

بستگی استحکام به زمان اعمال تنش استاتیکی را خستگی استاتیکی ، و به زمان اعمال تنش دینامیکی (تنش متغیر) خستگی دینامیکی می گویند . این هر دو پدیده را « مقاومت در مقابل تنش » می گویند .

این دو پدیده در حین تغییر شکل فلزات ، شیشه های سیلیکات ، پلاستیک ها ، الیاف ، لاستیک ها و دیگر مواد مشاهده می شوند .

در رابطه با این موضوع، مفهوم طول عمر جسم معرفی گردید. طول عمر عبارت است از: فاصله زمانی بین لحظه ای که تنش به جسم اعمال می شود و لحظه ای که جسم می شکند. این از خصوصیات اساسی خواص استحکامی تمامی اجسام می باشد. مطالعه در باره بستگی طول عمر به شرایط آزمایش طبیعت فیزیکی فرایند شکستن را نشان می دهد. دانستن طول عمر اجسام برای محاسبات مهندسی ضروری است.

بستگی استحکام به زمان در مطالعه طول عمر مواد پلی مری که در معرض تاثیر تنش استاتیکی قرار می گیرند بررسی شده است. نیروی شکستن طوری انتخاب می شود که طول عمر جسم مورد مطالعه بایستی 5 تا 10 برابر تغییر کند. نتایج به دست آمده نشان داده می شوند و نتیجه می شود که بستگی تنش به لگاریتم طول عمر τ یک خط مستقیم است: $\tau = Ae^{-\alpha\sigma}$ که: σ = نیروی وارده شده $A = \alpha$ ثابت و بنوع جسم بستگی دارند.

توجه کنیم که بستگی در موقعی که σ به صفر برسد بی ارزش می شود، در غیر این صورت وضعیت بی معنی به وجود می آمد که جسم بدون وارد شدن نیرو به آن تنها در یک مدت محدودی می تواند وجود داشته باشد. آزمایش نشان می دهد که وقتی که σ به صفر می رسد خط مستقیم به صورتی که منحنی در می آید و به محل تقاطع محور نزدیک می شود. به هر حال برای یک محدوده وسیعی از نیروهای داده شده لگاریتم τ در مقابل (σ) خطی باقی می ماند.

این نوع وابستگی طول عمر به تنش در گستره وسیعی از دما مشاهده می شود. هر چه دما پائینتر باشد شیب خط بیشتر است، یعنی مقادیر A و σ بزرگتر هستند. نتیجه می شود که در دماهای نسبتاً پایین $\log \tau$ در مقابل σ به وسیله یک خط با شیب بسیار زیاد نمایش داده می شود، یعنی تغییرات کوچک در تنش (σ) سبب تغییرات بسیار بزرگ یا بسیار کوچک $\log \tau$ می گردد و بنابراین تصور می شود که شکستن بلافاصله انجام می گیرد. این موضوع چگونگی درک مفهوم شکست بحرانی و استحکام نهایی را آسان می سازد.

طبیعت افت و خیز گرمایی در شکستن

طبیعت پیوندهای گسلنده

مطالعه سیستماتیک طول عمر اجسام که به وسیله ساختار و خواصشان از یکدیگر متفاوت می باشند، و تعیین پارامترهای استحکام u, τ, γ ، توسعه مفهوم «طبیعت سیستماتیک شکستن» و تئوری تاثیر گرما بر استحکام را ممکن ساخته است. بستگی طول عمر به نیرو به طور واضح نشان می دهد که شکستن فرایندی است که در طی زمان اتفاق می افتد، یعنی با یک سرعت معینی انجام می گیرد و طول عمر را می توان به عنوان کمیتی که با عکس سرعت متوسط v فرایند شکستن متناسب است در نظر گرفت. از معادله زورکوف نتیجه گیری می شود که طول عمر جسم به تنش اعمال شده و دما بستگی دارد: هر دو پارامتر در بخش نمایی معادله می باشند. از این رو فرض بر این است که انرژی گرمایی و دقیقاً تغییرات آن در فرایند شکستن بسیار مهم هستند، یعنی در نقطه ای از جسم که تغییرات گرمایی بزرگتر از انرژی پیوندی شود، آن پیوند می شکند. تنش اعمال شده تجمع این تغییرات در یک جهت معین را ممکن می سازد و انرژی فعالسازی شکستن کاهش می یابد.

یکی از نکات اساسی در این مفهوم عبارت است از طبیعت پیوندهائی که می شکنند. در صورت شکستن بلورهای اتمی یا یونی، پیوندهای بین اتم ها یا یون ها می شکنند. در پلی مرها دو نوع پیوند وجود دارد: پیوندهای شیمیایی و پیوندهای بین مولکولی که اختلاف آنها از یکدیگر در طول پیوند و مقدار انرژی پیوندی می باشد.

اثر عوامل متفاوت بر خواص مکانیکی پلی مرها

خواص مکانیکی پلی مرها نه تنها به حالت فاز و درجه جهت گیری زنجیرها بلکه به چندین عامل دیگر نیز بستگی دارد: اندازه و شکل ساختارهای فوق مولکولی، مقدار و نوع ماده پرکننده و چگالی پیوندهای عرضی در شبکه ها.

خواص الکتریکی پلی مرها

استفاده از پلی مرها به عنوان «دی الکتریک» در مهندسی دارای اهمیت زیادی است. انتخاب یکی پلی مر «دی الکتریک» در هر حالت به خواص دی الکتریک و دیگر خواص فیزیکی آن در گستره وسیعی از دما و فرکانس میدان الکتریکی بستگی دارد.

خواص الکتریکی «دی الکتریک»

خواص الکتریکی اساسی «دی الکتریک ها» عبارتند از: مقاومت ویژه حجمی، استحکام الکتریک، گذردهی یا ثابت دی الکتریکی و اتلاف دی الکتریک، انتخاب یک دی الکتریک برای هر منظور بخصوص به وسیله بستگی های این کمیت ها به دما و فرکانس میدان الکتریکی تعیین می شود.

مقاومت ویژه حجمی یا عکس آن، برق رسانندگی حجمی، به وجود بار الکتریکی آزاد (الکترون ها یا یون ها) و تحرک پذیری آنها بستگی دارد. یک دی الکتریک معمولاً دارای چندین بار الکتریکی آزاد است و بنابراین برق رسانندگی آن پایین است. با افزایش دما برق رسانندگی یک دی الکتریک در نتیجه افزایش تحرک پذیری بارهای آزاد زیاد می شود.

استحکام الکتریکی، برق رسانندگی یک «دی الکتریک» در محدود شدت میدان 10^5 تا 10^6 v/cm در دمای ثابت با افزایش شدت میدان الکتریکی زیاد می شود. بعد از اینکه اختلاف پتانسیل بین الکترودها به مقدار معینی رسید افزایش بیشتر برق رسانندگی سبب افزایش شدید جریان الکتریک یاز میان دی الکتریک، یعنی سبب شکسته شدن دی الکتریک می گردد. جسم خواص دی الکتریک خود را از دست می دهد، رسانا می شود و می شکند. شدت میدان دی الکتریک ای که سبب شکستن می گردد (E_b) را استحکام الکتریکی جسم دی الکتریک می گویند.

خواص الکتریک پلی مرها

برق رسانندگی - برق رسانندگی یک پلی مر K به وجود یون های آزاد که به طور شیمیایی با ماکرومولکول ها ارتباط نداشته باشند بستگی دارد. خود زنجیر مولکولی در انتقال بار الکتریکی شرکت نمی کند. بنابراین برق رسانندگی پلی مرها به حضور ناخالصیها با وزن مولکولی اندک، که به عنوان منابع یون ها عمل می کنند. بستگی زیادی دارد. تشکیل دهنده شیمیایی تنها اثر غیر مستقیمی بر تحرک پذیری یون ها دارد. با افزایش دما قدرت برق رسانندگی پلی مرها مطابق با قانون توانی زیاد می شود.

در دمای بالاتر از دمای تبدیل شیشه ای (T_g) تحرک پذیری یونی در نتیجه تحرک پذیری قابل ملاحظه واحدهای زنجیر افزایش می یابد و در نتیجه برق رسانندگی نیز زیاد می شود. قدرت شکنندگی دی الکتریکی به وسیله آزمایشات ثابت شده است که پلی مرها بدون ناخالصیهای قطبی دارای قدرت دی الکتریکی بالائی می باشند.

*خواص مکانیکی محلول ها و ژل های پلی مرها

پارامترهای رئولوژیکی محلول ها و ژل های پلی مرها

وقتی که یک حلال به یک پلی مر اضافه می گردد، دمای تبدیل شیشه ای (T_g) و دمای جاری شدن پلی مر کاهش می یابد. با توجه به مقدار حلال اضافه شده، یعنی غلظت محلول، پلی مر ممکن است شیشه ای، شبه - لاستیک یا مایع ویسکوز باشد. تغییر شکل

جاری شدن غیر قابل بازیابی محلول سیال اهمیت اساسی دارد ولی بهر حال تغییر شکل شبه - لاستیک همراه با تغییر شکل غیر قابل بازیابی ژل ها مهم می باشد. از این رو محلول و ژل های پلی مرها عموماً دارای خواص ویسکوز کشسان می باشند که پارامترهای اصلی آنها عبارتند از: ضریب ویسکوزیته و مدول برشی

ویسکوزیته یک محلول پلی مر و به دما بستگی دارد. به هر حال ویسکوزیته محلول به غلظت و نوع حلال و به میل ترکیبی حلال با پلی مر نیز بستگی دارد.

ساده ترین روش این است که فرض کنیم که ضریب ویسکوزیته محلول عبارت است از: مجموع ضرایب ویسکوزیته اجزای آن،

$$\eta = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2$$
 یعنی:

$$\eta_1, \eta_2, \eta = \text{ضرایب ویسکوزیته محلول و هر یک از اجزاء}$$

$$x_1, x_2 = \text{کسر مولی اجزاء در محلول}$$

بهر حال آزمایشات نشان می دهند که در محلول ایده آل رابطه به کار نمی رود. بستگی ویسکوزیته محلولی از دو مایع با وزن مولکولی پایین به ترکیب معمولاً به صورت خط مستقیم نیست بلکه به صورت منحنی است. در بعضی از سیستم ها با نسبت معینی از اجزای شرکت کننده، ویسکوزیته محلول ممکن است بیشتر از ویسکوزیته جزء ویسکوزتر یا کمتر از ویسکوزیته جزئی باشد که کمترین ویسکوزیته را دارد.

محلول رقیق پلی مر

ویسکوزیته مطلق، نسبی، کاهیده و واقعی

عبارت « رقیق » معمولاً در مورد محلول هایی به کار می رود که دارای بیشتر از یک گرم پلی مر در 100 ml محلول نباشند. در چنین غلظت هایی از اجسام دارای وزن مولکولی پائین، مولکول های حل شده عملاً با یکدیگر بر هم کنشی نخواهند داشت. در محلول پلی مرها به دلیل اندازه خیلی بزرگ ماکرومولکول ها و جهت جدا بودن کامل آنها از یکدیگر محلول های رقیق تری لازم می باشد. همانطوری که در بالا ذکر شد، مولکول های پلی مر حتی در محلول هایی که دارای 0/5 گرم پلی مر در 100 ml می باشند با یکدیگر بر هم کنش کرده و تشکیل مجتمع هایی را می دهند. بنابراین در مطالعه خواص محلول های حاوی ماکرومولکول های مجزا، همیشه باید نتایج را به محلول بینهایت رقیق ربط داد.

کاملاً واضح است که افزودن یک پلی مر بسیار ویسکوز به یک حلال با ویسکوزیته پایین سبب افزایش ویسکوزیته محلول خواهد شد. افزایش مقادیر بسیار کم پلی مر سبب افزایش شدید ویسکوزیته می گردد. ویسکوزیته حتی یک محلول خیلی رقیق پلی مری با وزن مولکولی زیاد ممکن است 10 تا 20 مرتبه بیشتر از ویسکوزیته حلال باشد.

محلول های غلیظ پلی مر

محلول هایی را معمولاً غلیظ می نامند که مولکول های جسم حل شده در آنها با یکدیگر برهم کنش داشته باشند. در محلول های پلی مر این برهم کنش سبب افزایش شدید ویسکوزیته در مقایسه با حلال خالص می گردد. فری عبارت غلیظ را برای محلول های پلی مر پیشنهاد می کند که ویسکوزیته نسبی آنها حداقل 100 باشد. پائینترین غلظت پلی مر در این محلول ها ممکن است جزیی از یک درصد برای زنجیرهای انعطاف ناپذیر 2 تا 10 درصد برای پلی مرهای دارای زنجیرهای انعطاف پذیر و وزن مولکولی پائین تغییر کند، بالاترین غلظت می تواند پلی مر رقیق نشده باشد. محلول های غلیظ را می توان به دو گروه محلول هایی با غلظت متوسط و محلول های

خیلی غلیظ تقسیم بندی کرد. محلول های خیلی غلیظ شامل محلول هایی می باشند که کسر حجمی پلی مر در حدود 0/3 یا بیشتر باشد. این محلول ها همچنین می توانند شامل سیستم های پلاستیک شده نیز باشند.

خواص رئولوژیکی یک ژل های پلی مر

انتقال محلول به ژل، یعنی ژل شدن، همیشه با رشد سریع ویسکوزیته با گذشت زمان مشخص می گردد. این در نتیجه تشکیل تدریجی پیوندهای عرضی قوی تری می باشد که به وسیله جنبش گرمایی و نیروهای برشی پائین نمی شکنند. بهر حال ژل ها با توجه به پیوندهای تشکیل شده که پیوندهای شیمیایی مابین مولکولی هستند دارای رفتار رئولوژیکی متفاوتی می باشند.

ژل های نوع اول - این ژل ها سیستم هایی با پیوندهای عرضی شیمیایی هستند که قادر به جاری شدن نیستند. این سیستم ها تنها تحت تاثیر نیروی خیلی زیاد با شکستن پیوندهای عرضی جاری می شوند. در این حالت قسمت های شکسته شده حرکت می کنند یعنی جاری شدن شیمیایی مشاهده می شود. ولی تحت تاثیر نیروهای معمولی و مماس کوچک ژل های نوع اول قادرند در معرض تغییر شکل های بسیار کشسان با بازیابی خیلی خوب قرار گیرند و مقدار این تغییر شکل کشسان به چگالی شبکه و مقدار تورم آن بستگی دارد. آزمایشات نشان می دهد که مقدار انبساط ژل با افزایش مقدار تورم کاهش می یابد، در این حالت ضریب C_2 در معادله مونی - ریولین کوچک می شود.

ژل های نوع دوم - ژل های نوع دوم بر خلاف محلول پلی مرها در نیروهای برشی کوچک به مقدار قابل ملاحظه ای جاری می شوند. بنابراین تصور محققین در گذشته که ژل های قادر به جاری شدن نیستند نتیجه گیری اشتباهی بود. ژل های نوع دوم قادر به جاری شدن هستند ولی این معمولا در مقدار نیروی برشی معینی انجام می گیرد که در نیروی پائین تر از آن ژل ها به صورت اجسام جامد کشسان عمل می کنند و در بیشتر از آن به صورت مایعات جاری. این نیروی برشی بنام نیروی برشی نهایی می باشد و مقدار آن به استحکام پیوندهای بین مولکولی مربوط می شود. بهر حال همانطور که دیدم اجسام دارای استحکام نهایی نیستند و تخریب یک جسم فرایندی است که طی زمان انجام می گیرد. این موضوع در مورد ژل های نوع دوم نیز صادق است.

* پلاستیکی کردن (نرم کردن)

تولید مواد پلی مر با خواص معین نه تنها شامل سنتز پلی مرها با ساختار شیمیایی متفاوت می باشد بلکه شامل خلق ساختارهای متفاوت نیز هست. یکی از روش های مهم اصلاح ساختار پلی مرها نرم کردن آنها می باشد. نرم کردن عبارت است از: اضافه نمودن انواع مایعات یا جامدات مختلف (پلاستیک سازها) به پلی مر به منظور بهبود کشسانی و مقاومت پلی مر در دمای پائین تر از نقطه انجماد آن و سهولت فراورش آن. از نظر تئوریک نرم کردن اصولا عبارت است از تغییر ویسکوزیته سیستم، افزایش انعطاف پذیری مولکول ها، و قابلیت تحرک ساختارهای فوق مولکولی.

اثر نرم کننده ها بر دمای تبدیل شیشه ای و جاری شدن

بسیاری از پژوهشگران تاثیر نرم کننده ها بر خواص پلی مرها را مورد مطالعه قرار دادند ولی نتایج این مطالعات را اغلب نمی توان مورد استفاده قرار داد چون نتایج به دست آمده بر مطالعه بعضی از خواص که زیاد هم نمی توانند قابل اعتماد باشد مبتنی است (مثلا اندازه گیری طول عمر یک فیلم تحت تاثیر خستگی پیچشی). نتایج عملی تنها وقتی به دست می آید که روش های تعیین دمای تبدیل شیشه ای (T_g) و دمای جاری شدن انجام گرفته باشد.

از آنجایی که حضور نرم کننده ها اغلب سبب بهتر شدن خواص کشسانی مواد پلی مری می گردد از این رو آنها را کشسان کننده نیز می گویند. در صنعت لاستیک این مواد را به منظور افزایش مقاومت لاستیک ها در دمای پائین اضافه می نمایند که آنها را ضد یخ زدن می گویند. نرم کننده هایی را که به منظور پائین آوردن دمای جاری شدن اضافه می گردد، تا فرآورش پلی مرها با سهولت بیشتری انجام بگیرد، « مواد نرم کننده » می گویند.

دمای تبدیل شیشه ای مقاومت پلی مرهای شبه - لاستیک را در دمای پائین تر از نقطه انجماد نشان می دهد. برای اینکه این مقاومت پلی مرها را زیاد کنیم، پائین آوردن دمای تبدیل - شیشه ای ضروری است. دمای جاری شدن تعیین کننده خواص تکنولوژیکی پلی مرهاست. یکی از معروفترین روش ها جهت فرآورش پلی مرها عبارت است از فرآورش آنها در حالت ویسکوز.

تأثیر نرم کننده ها بر خواص مکانیکی

پلاستیکی سازها تمامی خواص مکانیکی پلی مرها را تغییر می دهند و بنابراین کشسانی یک جسم پلی مر عبارت است از توانایی انجام تغییر شکل های برگشت پذیر بزرگ که با افزایش نرم کننده زیاد می شود. از این رو افزودن نرم کننده ها همیشه سبب زیاد شدن کشسانی می گردد. در سال های اخیر تصور می شد که استحکام پلی مر به طور دایم با افزودن مقدار نرم کننده کاهش می یابد ولی عملاً نشان داده شد که افزایش مقادیر کمی از نرم کننده عملاً استحکام مکانیکی پلی مر را افزایش می دهد ولی افزایش بیشتر مقدار نرم کننده سبب کاهش استحکام پلی وینیل کلرید، لاستیک نتریل و استیرن می گردد. بنابراین بستگی استحکام به غلظت نرم کننده شدید است. کاهش استحکام مکانیکی بدلیل وجود نرم کننده به موقعیت دمای شکنندگی تأثیر می گذارد. افزایش نرم کننده (T_g) را پائین می آورد و حتی اگر σ_{br} و شیب منحنی σ_f در مقابل T بدون تغییر بماند، T_{br} کاهش خواهد یافت. به هر حال استحکام پلی مرهای نرم شده همیشه پائینتر از استحکام پلی مرهای نرم نشده است. آزمایش نشان میدهد که در حضور نرم کننده منحنی های σ_f در مقابل T پربیش تر و بنابراین دمای شکنندگی (T_{br}) ممکن است زیاد شود. بنابراین مخلوطی از 385 قسمت وزنی نرم کننده (فتالات) در هر 100 قسمت پلی وینیل کلرید در دماهای بالا دارای خواص شبه - لاستیک می باشد. در صورتی که در دماهای پائین، شبیه شیشه شکنستی با وزن مولکولی پائین عمل می کند.

اثر نرم کننده بر خواص دی الکتریک

استفاده از پلی مرها به عنوان موادعایق به علت مقاومت الکتریکی زیاد، قابلیت هدایت پائین (ثابت دی الکتریکی)، تلفات دی الکتریک کوچک و مقاومت آنها در مقابل ولتاژهای زیاد ممکن است. افزایش نرم کننده ها تمامی این خصوصیات را کاهش می دهد، برای مثال ویسکوزیته پلی مر کاهش یافته و زمان آسایش نیز کم می شود و از این رو ماکسیمم زاویه اتلاف دی الکتریکی آن (ضریب توان) به طرف دماهای پائین تر انتقال می یابد. مقادیر مطلق زاویه تلفات و گذردهی به قطبیت نرم کننده یعنی به گذردهی خود بستگی دارد.

تئوری نرم شدن

در اولین بررسی تئوریک نرم شدن، این فرایند را به مکانیسم تبدیل - شیشه ای پلی مرها ربط دادند. فرض این بود که دمای تبدیل - شیشه ای (T_g) پلی مر قطبی به بر هم کنش گروههای قطبی در زنجیرهای مجاور یکدیگر مربوط می شود. نرم کننده یک چنین پلی مری یک مایع قطبی است. گروههای قطبی پلی مر به وسیله گروههای قطبی نرم کننده حل می شود و هر گروه قطبی در زنجیر پلی مر با یک یا دو مولکول نرم کننده قویا پیوند می خورد. گروههای قطبی در زنجیرهای مجاور به دلیل پوشیده شدن به وسیله مولکولهای

نرم کننده نمی توانند با یکدیگر برهم کنشی داشته باشند ، تعداد گروههای قطبی آزاد در زنجیر پلی مر کمتر می شود . از این رو طبق مکانیسم تبدیل شیشه ای پلی مر در دمای پائینتری وارد حالت شیشه ای می شود . اگر مولکول های نرم کننده از نظر اندازه بسیار متفاوت نبوده و دارای گروههای قطبی متفاوتی باشند هر کدام از این گروههای قطبی می توانند یک گروه قطبی زنجیر پلی مر را حل کنند .

***نفوذ پذیری پلی مر در مقابل گاز**

از پلی مرها اغلب به عنوان غلیظ کننده ها ، پوشش های محافظ ، فیلم ها یا ورنی ، چرم مصنوعی ، غشاء و غیره استفاده می شود . در همه این موارد عبور گازها و بخارها از مواد پلی مری نقش مهمی را بازی می کند . این خاصیت را نفوذپذیری پلی مر در مقابل گاز می گویند . دو مکانیسم اساسی برای نفوذ عمقی گازها در جامدات وجود دارد: نفوذ پذیری فاز و نفوذ پذیری دیفوزیونی ، نفوذپذیری فاز عبارت است از : عبور گاز یا بخار از میان بعضی از مجراهای مویینه ای باز موجود در یک جسم جامد ، به طور مثال از طریق سیستم تخلخل باز. در این حال گازها یا بخارهاییکه عبور می کنند حالت فازی خود را حفظ خواهند کرد . با توجه به اندازه تخلخل ، جریان گاز یا بخارهایی که عبور می کنند حالت فازی خود را حفظ خواهند کرد . با توجه به اندازه تخلخل ، جریان گاز ممکن است تابع قوانین متفاوتی باشد . نفوذ پذیری دیفوزیونی (پخشی) عبارت است از : جذب گاز یا بخار به وسیله یک پلی مر از کناره نمونه ، نفوذ اتم ها یا مولکول ها جسم جذب شده از میان لایه یک جسم و خارج شدن آنها از طرف مقابل . نفوذ پذیری دیفوزیونی به فرم خالص وقتی مشاهده می شود که گازها از میان غشاء های بدون منفذ و منافذ بسیار ریز عبور نمایند . اکثر حالات گازها و بخارها از داخل جسم خودبخود طبق مکانیسم های متعددی عبور می کند و بنابراین قدرت عبور گاز از مواد مختلف در گستره وسیعی تغییر می کند . نفوذ کنندگی گاز در پلی مرها حد واسط بین مایعات و جامدات معمولی است . مواد نساجی ، کاغذ و سرامیک ها دارای بیشترین نفوذ پذیری در مقابل گازها می باشند و مکانیسم اساسی همان نفوذپذیری فاز است . از آنجایی که فرایندهای جذب و پخش برای نفوذ پذیری دیفوزیونی (پخشی) مهم می باشند .

جذب گاز به وسیله پلی مرها

گاز ها شبیه بخارها می توانند در سطوح خارجی و داخلی پلی مرها جذب شوند یا اینکه می توانند در منافذ بسیار ریز و فضاهای کوچکتر آنها حل شوند . مقدار کل گاز جذب شده را می توان اندازه گرفت . برای مثال ، به وسیله ترازوی مک باین می توان غلظت گاز در پلی مر را محاسبه کرد . هر چه فشار جزئی گاز p در محیط بیشتر باشد غلظت گاز در پلی مر بزرگتر خواهد بود : $c = \sigma . p$ ضریب تناسب را (σ) ضریب جذب می گویند و عبارت است از سانتی متر مکعب گاز جذب شده در هر سانتی متر مکعب پلی مر در فشار جزئی یک اتمسفر و در دمای آزمایش

$$\left([\sigma] = \left[\frac{cm^3}{cm^3 atm} \right] \right)$$

اگر با پلی مرهای کشسان یا با پلی مرهای جامد بدون تخلخل کار کنیم ، که در این صورت تنها فرایند حل شدن گاز مشاهده می شود ، ضریب σ ، ضریب انحلال گاز معروف است . / شهریور ماه 1387 خورشیدی . تنظیم و ویرایش: امیر نعمتی .

سلام بر بنده و رسول خدا، حضرت محمد (ص)، سلام بر بنده و ولی خدا، حضرت علی (ع)، سلام بر کاملترین مخلوق و حجت خدا ، حضرت مهدی (عج).

Jadeye_tariki@yahoo.com

کتابخانه نیلوفر آبی: <http://nilofare-abi-lib.blogfa.com>

تارنگار نیلوفر آبی: <http://nilofare-abi.persianblog.ir>

سایت استاد محمد رضا یحیایی: <http://www.mry14mn.net> & <http://www.mry14mn.com> & <http://mry14mn.ir>