

**(Q70) مهم تعريف Crystallization, Melting, and Glass Transition Phenomena in Polymers****1) Crystallization: تعريف-**

**Crystallization is the process by which, upon cooling, an ordered (i.e., crystalline) solid phase is produced from a liquid melt having a highly random molecular structure.**

An understanding of the mechanism and kinetics of polymer crystallization is important because the degree of crystallinity influences the mechanical and thermal properties of these materials. For polymers, upon cooling through the melting temperature, nuclei form wherein small regions of the tangled and random molecules become ordered and aligned in the manner of chain-folded layers. At temperatures in excess of the melting temperature, these nuclei are unstable due to the thermal atomic vibrations that tend to disrupt the ordered molecular arrangements. Subsequent to nucleation and during the crystallization growth stage, nuclei grow by the continued ordering and alignment of additional molecular chain segments; that is, the chain-folded layers remain the same thickness, but increase in lateral dimensions.

ظواهر التبلور والانصهار والتحول الزجاجي في البوليمرات:-

1) **تعريف التبلور:-** التبلور هو العملية التي يتم من خلالها، عند التبريد، إنتاج طور صلب منتظم (أي بلوري) من سائل منصهر ذي بنية جزيئية عشوائية للغاية. يُعد فهم آلية وحركية تبلور البوليمرات أمرًا بالغ الأهمية لأن درجة التبلور تؤثر على الخواص الميكانيكية والحرارية لهذه المواد. بالنسبة للبوليمرات، عند التبريد إلى ما دون درجة الانصهار، تتشكل نوى حيث تصبح مناطق صغيرة من الجزيئات المتشابكة والعشوائية منتظمة ومتراصة على شكل طبقات مطوية. عند درجات حرارة أعلى من درجة الانصهار، تكون هذه النوى غير مستقرة بسبب الاهتزازات الذرية الحرارية التي تميل إلى تعطيل الترتيبات الجزيئية المنتظمة. بعد التبلور وأثناء مرحلة نمو التبلور، تنمو النوى من خلال استمرار انتظام وترصاف أجزاء إضافية من السلاسل الجزيئية؛ أي أن الطبقات المطوية تحافظ على نفس السماكة، ولكنها تزداد في الأبعاد الجانبية.

**2) Melting: تعريف- The melting of a polymer crystal corresponds to the transformation of a solid material, having an ordered structure of aligned molecular chains, to a viscous liquid in which the structure is highly random This phenomenon occurs, upon heating, at the melting temperature Tm.**

melting of polymers takes place over a range of temperatures. In addition, the melting behavior depends on the history of the specimen, in particular the temperature at which it crystallized. The thickness of chain-folded lamellae will depend on crystallization temperature; the thicker the lamellae, the higher the melting temperature. Impurities in the polymer and imperfections in the crystals also decrease the

٢) **الانصهار:-** يُشير انصهار بلورة البوليمر إلى تحول مادة صلبة ذات بنية منتظمة من سلاسل جزيئية مترابطة إلى سائل لزج ذي بنية عشوائية للغاية. تحدث هذه الظاهرة عند التسخين، عند درجة حرارة الانصهار  $T_m$ . ويحدث انصهار البوليمرات ضمن نطاق واسع من درجات الحرارة. إضافة إلى ذلك، يعتمد سلوك الانصهار على تاريخ العينة، ولا سيما درجة الحرارة التي تبلورت عندها. ويعتمد سُمك الصفائح المطوية على درجة حرارة التبلور؛ فكلما زاد سُمك الصفائح، ارتفعت درجة حرارة الانصهار. كما تساهم الشوائب الموجودة في البوليمر والعيوب في البلورات في خفض درجة حرارة الانصهار.

**3) Glass Transition Temperature ( $T_g$ ):** تعريف مهم This is the temperature at which an amorphous polymer changes from a brittle, glassy solid state to a soft, elastic state, or vice versa, as a result of increased movement of the polymer chains. It is an important indicator of the polymer's mechanical and thermal properties and is used to determine its range of use.

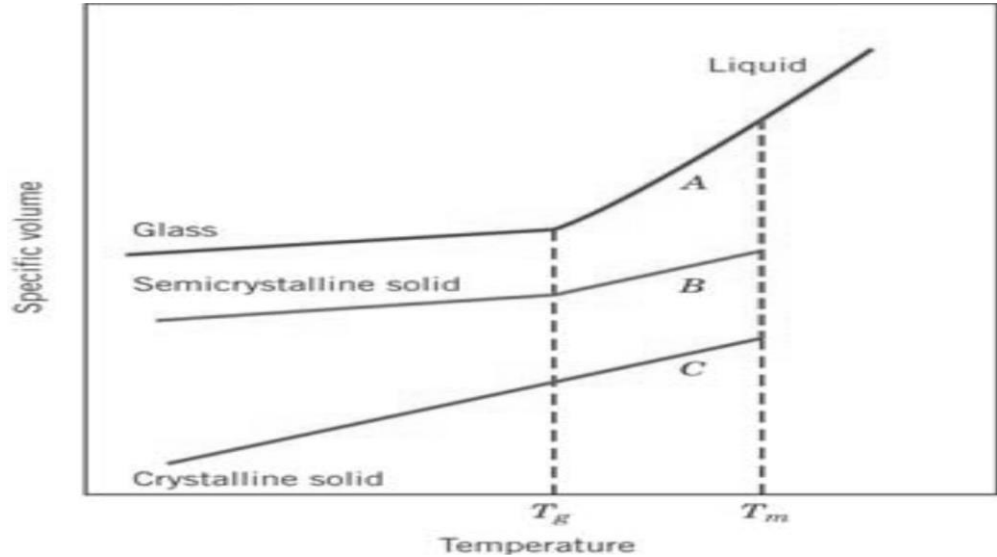
The **glass-liquid transition**, or **glass transition**, is the gradual and reversible transition in amorphous materials (or in amorphous regions within semicrystalline materials), from a hard and relatively brittle "glassy" state into a viscous or rubbery state as the temperature is raised. The **glass-transition temperature**  $T_g$  of a material characterizes the range of temperatures over which this glass transition occurs. It is always lower than the melting temperature,  $T_m$ , of the crystalline state of the material.  $T_g$  is unique to plastic polymers and it's different from polymer to polymer depending on the polymer chain structure and whether the polymer is amorphous or semi-crystalline. For amorphous polymers, it's a transitional temperature of polymer chain stiffness or mobility from glassy state to flexible state. In other words,  $T_g$  is the temperature when the molecules within a polymer chain begins to be in motion; when a plastic polymer begins to soften. This phenomenon can be illustrated with a modulus and temperature curve where modulus is a measure of stiffness.

If the  $T_g$  of a polymer is well above the room temperature, the polymer is glassy or brittle at room temperature providing characteristics such as high stiffness, dimensional stability, high temperature resistance, and low impact resistance. On the other hand, if the  $T_g$  is well below the room temperature, the polymer is flexible or rubbery at room temperature providing higher toughness, elongation, impact resistance, and low creep resistance.

Some polymers are used above their glass transition temperatures, and some are used below the  $T_g$  depending on the application. Polycarbonate (PC), for instance, is used below its  $T_g$  of  $150^\circ\text{C}$  which is well above room temperature. Note that due to its unique chemical bond, PC is both a stiff and tough polymer providing great impact resistance below its  $T_g$ . If PC is exposed to above  $150^\circ\text{C}$ , it will become flexible due to polymer chain mobility. Polyisoprene or natural rubber, on the other hand, is used above its  $T_g$  of  $-75^\circ\text{C}$  which is well below room temperature. If natural rubber is exposed to less than  $-75^\circ\text{C}$ , it will be in the glassy state. As demonstrated here, a plastic product is flexible at room temperature if its  $T_g$  is below room temperature and rigid at room temperature if its  $T_g$  is above room temperature.

Amorphous polymers such as polycarbonate (PC), polystyrene (PS), and thermoplastic elastomers (TPE) soften gradually as the temperature increases. Amorphous polymer

molecules are randomly dispersed at all temperatures and therefore, do not have a true melting temperature point. They soften gradually until molten. Semi-crystalline polymers such as polypropylene (PP) has a true melt temperature ( $T_m$ ). Semi-crystalline polymer contains both the amorphous and crystalline structure; therefore, experiences both  $T_g$  and  $T_m$ . Between  $T_g$  and  $T_m$ , semi-crystalline polymers will provide lower creep resistance but higher impact resistance.



يوضح الشكل: منحنيات الحجم-درجة الحرارة الخاصة بالبوليمر

Figure shows :Specific volume-temperature curves for polymer.

(3) درجة حرارة التحول الزجاجي ( $T_g$ ): هي درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر غير المتبلور من حالة صلبة زجاجية هشّة إلى حالة ليّنة مطاطية أو العكس، نتيجة زيادة حركة السلاسل البوليمرية، وتعدّ مؤشراً هاماً على خصائص البوليمر الميكانيكية والحرارية وتستخدم لتحديد نطاق استخدامه.

ويُعرف التحول الزجاجي، أو التحول من الحالة الزجاجية إلى الحالة السائلة، بأنه تحول تدريجي وعكسي في المواد غير المتبلورة (أو في المناطق غير المتبلورة داخل المواد شبه المتبلورة)، من حالة صلبة وهشة نسبياً تُسمى "الزجاجية" إلى حالة لزجة أو مطاطية مع ارتفاع درجة الحرارة. تُحدد درجة حرارة التحول الزجاجي ( $T_g$ ) للمادة نطاق درجات الحرارة التي يحدث عندها هذا التحول. وهي دائماً أقل من درجة انصهار المادة،  $T_m$ ، في حالتها البلورية.

تُعدّ  $T_g$  خاصية فريدة للبوليمرات البلاستيكية، وتختلف من بوليمر لآخر تبعاً لبنية سلسلة البوليمر وما إذا كان البوليمر غير متبلور أو شبه متبلور. بالنسبة للبوليمرات غير المتبلورة، تُمثل  $T_g$  درجة حرارة انتقالية لصلابة أو حركة سلسلة البوليمر من الحالة الزجاجية إلى الحالة المرنة. بعبارة أخرى،  $T_g$  هي درجة الحرارة التي تبدأ عندها جزيئات سلسلة البوليمر بالحركة؛ أي عندما يبدأ البوليمر البلاستيكي بالتلين. يمكن توضيح هذه الظاهرة بمنحنى معامل المرونة ودرجة الحرارة، حيث يمثل معامل المرونة مقياساً للصلابة. إذا كانت درجة حرارة التحول الزجاجي ( $T_g$ ) للبوليمر أعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة، يكون البوليمر زجاجياً أو هشاً عند درجة حرارة الغرفة، مما يمنحه خصائص مثل الصلابة العالية، والثبات الأبعاد، ومقاومة درجات الحرارة العالية، ومقاومة الصدمات المنخفضة. من ناحية أخرى، إذا كانت درجة حرارة التحول الزجاجي أقل بكثير من درجة حرارة الغرفة، يكون البوليمر مرناً أو مطاطياً عند درجة حرارة الغرفة، مما يمنحه متانة واستطالة ومقاومة صدمات أعلى، ومقاومة زحف منخفضة.

تُستخدم بعض البوليمرات فوق درجة حرارة التحول الزجاجي، بينما تُستخدم أخرى تحتها، وذلك حسب التطبيق. على سبيل المثال، يُستخدم البولي كربونات (PC) تحت درجة حرارة التحول الزجاجي البالغة 150 درجة مئوية، وهي أعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة. تجدر الإشارة إلى أنه نظراً لرابطته الكيميائية الفريدة، يُعد البولي كربونات بوليمراً صلباً ومتيناً، مما يوفر مقاومة صدمات عالية تحت درجة حرارة التحول الزجاجي. إذا تعرض البولي كربونات لدرجة حرارة أعلى من 150 درجة مئوية، فإنه يصبح مرناً نتيجة لحركة سلاسل البوليمر.

. من ناحية أخرى، يُستخدم البولي إيزوبرين أو المطاط الطبيعي عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) البالغة -75 درجة مئوية، وهي أقل بكثير من درجة حرارة الغرفة. إذا تعرض المطاط الطبيعي لدرجة حرارة أقل من -75 درجة مئوية، فإنه يكون في الحالة الزجاجية. وكما هو موضح هنا، يكون المنتج البلاستيكي مرناً عند درجة حرارة الغرفة إذا كانت درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) أقل من درجة حرارة الغرفة، وصلباً عند درجة حرارة الغرفة إذا كانت درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) أعلى من درجة حرارة الغرفة.

تتلين البوليمرات غير المتبلورة، مثل البولي كربونات (PC) والبوليستيرين (PS) واللدائن الحرارية المرنة (TPE)، تدريجياً مع ارتفاع درجة الحرارة. تتوزع جزيئات البوليمر غير المتبلور عشوائياً عند جميع درجات الحرارة، وبالتالي، ليس لها درجة حرارة انصهار حقيقية. تتلين هذه البوليمرات تدريجياً حتى تنصهر. أما البوليمرات شبه المتبلورة، مثل البولي بروبيلين (PP)، فلها درجة حرارة انصهار حقيقية (Tm). يحتوي البوليمر شبه المتبلور على كل من البنية غير المتبلورة والبنية المتبلورة؛ لذلك، يمر بكل من درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة الانصهار (Tm). بين درجتَي حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة الانصهار (Tm)، توفر البوليمرات شبه المتبلورة مقاومة أقل للزحف، ولكنها توفر مقاومة أعلى للصدمات.

**Table 15.2 Melting and Glass Transition Temperatures for Some of the More Common Polymeric Materials**

Material	Glass Transition Temperature [°C (°F)]	Melting Temperature [°C (°F)]
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

الجدول للاطلاع

(Q71) **Characteristics of Tg** : Tg depends upon the following:

- 1.Chain length of the polymer.
2. The extent of cross- linking of the polymer.
3. The rate of heating and cooling.
4. Tg of linear polymer is fairly high than cross- linked polymer.
5. Tg decreases with cross-linking in a particular temperature.
6. The glass transition temp (Tg) and melting temp (Tm) of a polymer depends on chain geometry , and chain flexibility and molecular aggregates.

خصائص درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg): تعتمد درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) على ما يلي:

1. طول سلسلة البوليمر.
2. درجة التشابك في البوليمر.
3. معدل التسخين والتبريد.
4. تكون درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) للبوليمر الخطي أعلى نسبياً من البوليمر المتشابك.
5. تنخفض درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) مع زيادة التشابك عند درجة حرارة معينة.
6. تعتمد درجة حرارة التحول الزجاجي (Tg) ودرجة حرارة الانصهار (Tm) للبوليمر على هندسة السلسلة، ومرونة السلسلة، والتجمعات الجزيئية.

**Glass –Transition Temperature and Copolymers:**

(تعريف البوليمرات المركبة مهم) **Copolymer:- is a mixture of two homo polymers The Tg value of individual homo polymer is the ratio of the two components.**

**The empirical relation of glass transition temperature of the copolymer is:**

$$\frac{I}{T_g(AB)} = \frac{WA}{T_g(A)} + \frac{WB}{T_g(B)} \dots\dots\dots(i)$$

Tg (A), Tg (B): Glass transition temperatures of the homo polymers A‘ and B‘ respectively.

Tg (AB):Glass transition temperature of the copolymer.

WA, WB: Weight fractions of the respective monomer components of the copolymer.

**درجة حرارة التحول الزجاجي والبوليمرات المشتركة:**

البوليمر المشترك: - هو خليط من بوليمرين متجانسين قيمة Tg لكل بوليمر متجانس هي نسبة المكونين.

$$\frac{I}{T_g(AB)} = \frac{WA}{T_g(A)} + \frac{WB}{T_g(B)} \dots\dots\dots(i)$$

العلاقة التجريبية لدرجة حرارة التحول الزجاجي للبوليمر المشترك هي:

**(Tg(B ،Tg(A):** درجتا حرارة التحول الزجاجي للبوليمرين المتجانسين 'A و'B على التوالي.

**(Tg(AB):** درجة حرارة التحول الزجاجي للبوليمر المشترك. WA ، WB: النسب الوزنية لمكونات المونومر في البوليمر المشترك.

**Polymer Coatings:-الطلاءات البوليمرية-**

**(Q71) مهم تعداد** Coatings are frequently applied to the surface of materials to serve one or more of the following functions:

- (1) to protect the item from the environment that may produce corrosive or deteriorative reactions;**
- (2) to improve the item’s appearance; and**
- (3) to provide electrical insulation.**

Many of the ingredients in coating materials are polymers, the majority of which are organic in origin. Many common coatings are latexes.

**Latex** is a stable suspension of small insoluble polymer particles dispersed in water. These materials have become increasingly popular because they don’t contain large quantities of

organic solvents that are emitted into the environment—that is, they have low volatile organic compound (VOC) emissions. VOCs react in the atmosphere to produce smog.

الطلاءات البوليمرية:- تُستخدم الطلاءات بشكل متكرر على أسطح المواد لأداء وظيفة واحدة أو أكثر من الوظائف التالية:

(1) حماية المنتج من العوامل البيئية التي قد تُسبب تفاعلات تآكلية أو مُتلفة. (2) تحسين مظهر المنتج. (3) توفير العزل الكهربائي.

تتكون العديد من مكونات مواد الطلاء من البوليمرات، ومعظمها من أصل عضوي. وتُعدّ العديد من الطلاءات الشائعة من اللاتكس.

اللاتكس:- عبارة عن معلق مستقر من جزيئات بوليمرية صغيرة غير قابلة للذوبان مُنتشرة في الماء. وقد ازدادت شعبية هذه المواد لأنها لا تحتوي على كميات كبيرة من المذيبات العضوية التي تُطلق في البيئة، أي أنها تُصدر كميات قليلة من المركبات العضوية المتطايرة. تتفاعل المركبات العضوية المتطايرة في الغلاف الجوي مُسببة الضباب الدخاني.

بوليمرات الأغشية الرقيقة :-: FilmsPolymers تعريف او تكلم عن(Q72)

Polymeric materials have found widespread use in the form of thin films. Films having thicknesses between 0.025 and 0.125 mm (0.001 and 0.005 in.)

Important characteristics of the materials produced and used as films include (low density, a high degree of flexibility, high tensile and tear strengths, resistance to attack by moisture and other chemicals, and low permeability to some gases, especially water vapor). Some of the polymers that meet these criteria and are manufactured in film form are polyethylene, polypropylene, and cellophane.

الأغشية الرقيقة:- تُستخدم المواد البوليمرية على نطاق واسع في شكل أغشية رقيقة، بسماكة تتراوح بين 0.025 و0.125 ملم (0.001 و0.005 بوصة).

تشمل الخصائص المهمة للمواد المُنتجة والمُستخدمة في صناعة الأغشية: الكثافة المنخفضة، والمرونة العالية، وقوة الشد والتمزق العالية، ومقاومة الرطوبة والمواد الكيميائية الأخرى، وانخفاض نفاذية بعض الغازات، وخاصة بخار الماء.

ومن البوليمرات التي تستوفي هذه المعايير وتُصنع على شكل أغشية: البولي إيثيلين، والبولي بروبيلين، والسيلوفان.

Foams:- مهم تعريف او تكلم عن(Q73)

Foams are plastic materials that contain a relatively high volume percentage of small pores and trapped gas bubbles Both thermoplastic and thermosetting materials are used as foams. these include

The foaming process is often carried out by incorporating into the batch of material a blowing agent that, upon heating, decomposes with the liberation of a gas. Gas bubbles are generated throughout the now-fluid mass, which remain in the solid upon cooling and give rise to a sponge like structure. The same effect is produced by dissolving an inert gas into a molten polymer under high pressure. When the pressure is rapidly reduced, the gas comes out of solution and forms bubbles and pores that remain in the solid as it cools.

الرغوة: الرغوة مواد بلاستيكية تحتوي على نسبة عالية نسبيًا من المسام الصغيرة وفقاعات الغاز المحتبسة. تُستخدم كل من المواد البلاستيكية الحرارية والمواد المتصلبة حراريًا في صناعة الرغوة؛ وتشمل هذه المواد...

تتم عملية الرغوة عادةً بإضافة عامل نفخ إلى خليط المادة، والذي يتحلل عند التسخين مُطلقًا غازًا. تتولد فقاعات الغاز في جميع أنحاء الكتلة السائلة، وتبقى في المادة الصلبة عند التبريد، مما يُعطيها بنية إسفنجية. ويتحقق التأثير نفسه بإذابة غاز خامل في بوليمر منصهر تحت ضغط عالٍ. عند خفض الضغط بسرعة، يخرج الغاز من المحلول ويُشكّل فقاعات ومسامًا تبقى في المادة الصلبة أثناء تبريدها.