

چگونگی بلوری شدن یک مخلوط امتزاج پذیر نیم بلوری

Crystallization Behaviour of a Semi - Crystalline Miscible Blend

شمس الدین رستمی

مرکز تحقیقات مواد ICI ویلتون، میدلزبرو، انگلستان

شیمیایی این گونه پلیمرها را بهبود بخشید.

نظریه مربوط به تشکیل، رشد و شکل شناسی بلورها تقریباً قدیمی بوده و به طور مفصل بحث شده است [1]. در اینجا تنها به این نکته اکتفا می شود که اکثر بلورهای پلیمری شامل یک لایه به ضخامت حدود 100 \AA تا 1000 \AA می باشند که این ضخامت را با حرف n نشان می دهند (شکل ۱). در این ساختار لایه‌ای زنجیرهای پلیمر به صورت تا شده (folded) و مرتب در کنار هم قرار می گیرند و دو لایه منظم بلوری را یک لایه بی شکل معروف به ناحیه بین لایه‌ای (interlamellar region) از هم جدا می کند. ضخامت این لایه متفاوت است و معمولاً با افزایش درصد بلوری کاهش می یابد و گاهی در حدود 50 \AA تا 200 \AA می باشد.

واژه‌های کلیدی:

بلورینگی، مخلوطهای پلیمری، تعادل، دمای ذوب، نقطه ذوب

چکیده

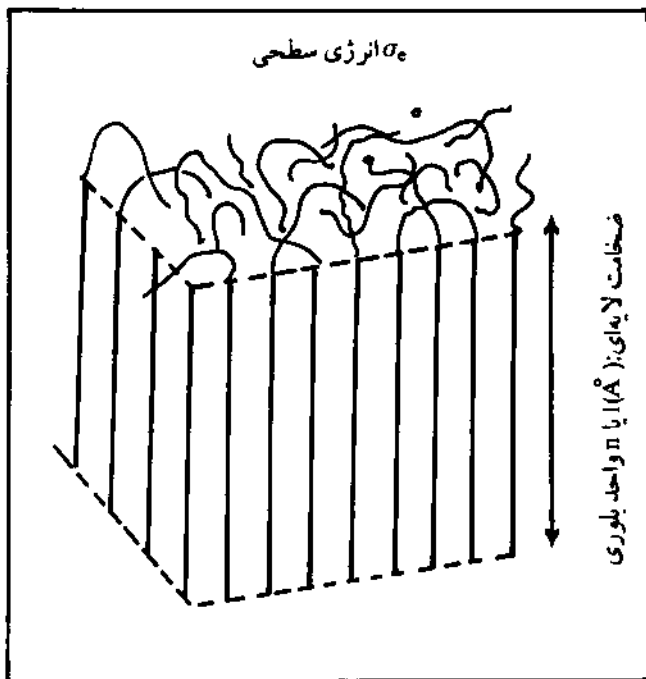
یک مدل نظری برای توجیه رفتار بلوری شدن در یک مخلوط پلیمر نیم بلوری و بی شکل که از نظر ترمودینامیکی امتزاج پذیرند، ابداع شده است. با این مدل سرعت رشد و نیم زمان برای تبلور ماکسیمم پیش بینی می شود و در هر مخلوط دماهای ذوب مشاهده شده به دماهای ذوب تعادلی مربوط می گردد. برای این منظور، یک معادله کاملی به دست آمده است که شامل سهمهای شکل شناسی، آنتروپی و آنتالپی می باشد.

مقدمه

وجود بلورهای پلیمری در پلیمرهای نیم بلوری گرماترم باعث بهبود خواص مکانیکی، فیزیکی و افزایش مقاومت آنها در برابر حلالهای شیمیایی می شود. این بلورها شبکه‌های سه بعدی تشکیل می دهند که در دماهای بالا ذوب می شوند تا خاصیت گرماترمی پلیمر را حفظ کنند و در دماهای پایینتر دوباره تشکیل می شوند. استفاده صنعتی از پلیمرهای نیم بلوری (شیشه پلی اتیلن (PE)، پلی پروپیلن (PP)، نایلونها (Nylons)، پلی استرهای آروماتیک و پلی آریل کتونها) در مقایسه با پلیمرهای بی شکل به علت مزایای زیادی که دارند روبرو افزایش است. گرچه اغلب بالا رفتن درجه بلورینگی در این پلیمرها موجب کاهش مقاومت آنها در برابر ضربه و کاهش انحلال پذیری آنها در محلولهای شیمیایی می شود، ولی به علت برتریهای زیاد آنها این معایب کمتر مورد توجه قرار می گیرد.

بلورهای پلیمری در محدوده دماهای معینی (T_g و T_m) تشکیل می شوند. بررسی نحوه و سرعت تشکیل بلورها و درجه بلورینگی و همچنین ساختار بلوری این مواد بی شک از نقطه نظر عملی اهمیت دارد، زیرا با کنترل این پارامترها می توان خواص فیزیکی، مکانیکی و

σ_e انرژی سطحی



شکل ۱ - طرح ساختار تیفه‌ای یک لایه بلوری

Key Words: crystallinity, polymer blends, equilibrium, melting temperature, melting point

در دماهای بین Tg و Tm با یکدیگر مقایسه کنیم. شکل ۲ تغییرات مدول این گونه پلیمرها را نسبت به تغییرات دما نشان می‌دهد. این نتایج توسط دستگاه تجزیه گرمایی مکانیکی دینامیک (dynamic mechanical thermal analyzer) با سرعت افزایش دمای ۲°C/min و در فرکانس ۱۰ HZ به دست آمده است. چنانکه ملاحظه می‌شود این گونه پلیمرهای نیم بلوری قسمتی از مدول خود را در دماهای بالاتر از Tg حفظ می‌کنند که استفاده از آنها را در دماهای نسبتاً بالا ممکن می‌سازد. ولی، پلیمرهای بی شکل نظیر پلی اتیلن سولفون (PES) با فرمول شیمیایی $[-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O]_n$ تقریباً تمامی مدول خود را در دماهای بالاتر از Tg از دست می‌دهند و شروع به نرم شدن می‌کنند.

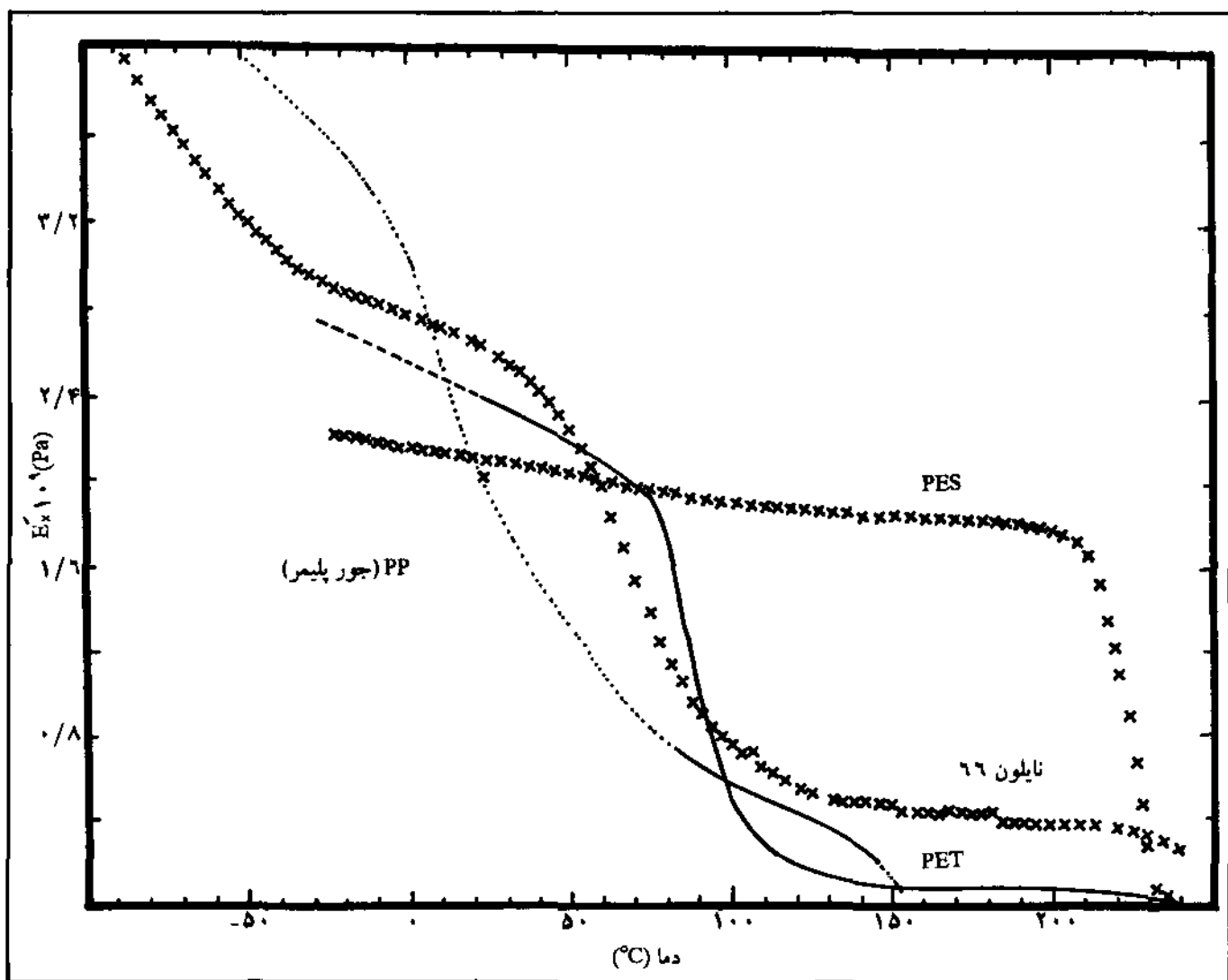
نتایج و بحث

مخلوطهای پلیمری

همان گونه که پیشینان ما در صدد تهیه آلیاژهای فلزی با خواص مناسبتر از

خاطر نشان می‌شود که این مدل ساده تشکیل و رشد بلورهای پلیمری تمامی خواص تثبیت شده پلیمرها را توجیه نمی‌کند. در مدل سدلر (Sadler) که به تازگی برای رشد بلورهای پلیمری ارائه شده است رشد لایه‌های بلوری از طریق چسبیدن زنجیرها به سطوح جانبی هسته‌های اولیه بلوری انجام می‌گیرد. طبق نظر وی آن دسته از زنجیرها که از نظر انرژی مناسب باشند در سطح بلور جذب شده باقی می‌مانند و رشد می‌کنند و آن دسته از زنجیرها که انرژی آنها مناسب نباشد پس از جذب شدن بلافاصله از سطح بلور جدا می‌گردند. به این ترتیب، رقابت جذب و دفع و رشد بلور تا آنجا ادامه می‌یابد که لایه بلوری از نظر آنتروپی در حد معینی قرار گیرد. هر گاه مقدار آنتروپی بلور از آن حد معین پایین رود، رشد بلور متوقف می‌شود [2,3].

پس از این بحث بسیار مختصر درباره نحوه تشکیل بلورهای پلیمری جا دارد که اهمیت وجود آنها را در بالا نگهداشتن مدول پلیمرهای نیم بلوری نظیر پلی پروپیلن، نایلون ۶۶ و پلی اتیلن ترفتالات



شکل ۲ - تغییرات مدول مکانیکی چند پلیمر نیم بلوری و یک پلیمر بی شکل (PES) نسبت به دما

فلزات متفاوت بودند، پژوهشگران اخیر هم در پی مخلوط کردن پلیمرهای متفاوت با یکدیگرند به امید آنکه بتوانند مخلوطهای جدیدی با خواص بهتر یا خواص حد واسط پلیمرهای اولیه به دست آورند.

مخلوط کردن پلیمرها با یکدیگر از نظر صنعتی بدان علت اهمیت دارد که هزینه تهیه یک مخلوط با مخلوط کردن پلیمرهای موجود خیلی کمتر از هزینه تولید یک پلیمر جدید است. ولی، از نظر علمی این مسئله بسیار پیچیده تر از آن است که به نظر می رسد. علت اصلی پیچیدگی این است که پلیمرها زنجیرهای نسبتاً طولانی دارند و برعکس فلزات تغییرات در آتروپی آنها پس از مخلوط شدن بسیار ناچیز است و در نتیجه ثبات و پایداری مخلوطهای حاصل به مقدار زیادی بستگی به تغییرات در آنتالپی آنها دارد. از این توضیح ساده به آسانی می توان نتیجه گرفت که آن دسته از پلیمرهایی که عاملهای شیمیایی مناسب برای واکنشهای فیزیکی یا شیمیایی نسبتاً انرژی زا دارند، راحت تر مخلوط می شوند و آن گروه از زنجیرهای پلیمری که فاقد چنین عاملهای شیمیایی مناسب باشند در اثر مخلوط شدن به احتمال زیاد به صورت دو فاز متفاوت از یکدیگر جدا می گردند. حد جدایی بین دو زنجیر متفاوت بستگی به نیروهای دافعه بین آنها دارد. وجود چنین نیروهای دافعه ای باعث ایجاد یک سطح مشترک (interface) بین دو فاز جدا شده از یکدیگر می شود که این سطح مشترک بیشتر خواص فیزیکی و مکانیکی مخلوط را تحت الشعاع قرار می دهد. آثار این سطح مشترک و مسائل نظری مربوط به آن را در مقاله های دیگری بررسی خواهیم کرد و در اینجا تنها به تقسیم بندی مخلوطهای پلیمری اکتفا می کنیم.

مخلوطهای امتزاج ناپذیر: در این گروه از مخلوطها، دو پلیمر اولیه به هر نسبتی که با هم مخلوط شوند از یکدیگر جدا می شوند و بسته به درصد حجمی دو پلیمر یکی از آنها به صورت فاز اصلی در می آید که پلیمر دیگر را به عنوان یک فاز پراکنده در خود جای می دهد. به عنوان مثال، مخلوط پلیمرهای پلی اتیلن - پلی متیل متاکریلات (PE-PMMA) و پلی پروپیلن - پلی کربنات (PP-PC) را می توان نام برد. در برخی موارد و به ویژه در حالتی که درصد حجمی دو پلیمر مصرفی معادل باشد ممکن است مخلوطی با ساختار فاز به هم پیوسته (co-continuous phase) حاصل شود. در این نوع مخلوطها که در حال تعادل دینامیکی می باشند، انرژی سطح مشترک آنها را می توان با معادله کلی زیر توصیف کرد:

$$\Delta G - \sum \phi_i \Delta \mu_i = \gamma A \quad (1)$$

در این معادله γ انرژی سطح مشترک (interfacial energy) و A مساحت سطح ذره پراکنده شده می باشد. ϕ_i کسر حجمی و $\Delta \mu_i$ تغییرات پتانسیل شیمیایی هر یک از اجزای سازنده مخلوط است.

بدیهی است که در این حالت $\Delta G > 0$ بوده و سیستم از نظر ترمودینامیکی نامتعادل است. در چنین شرایطی ساختار مخلوط تاثیر بسیار مهمی بر خواص نهایی آن دارد.

هرچقدر مقدار عددی γ زیادتر باشد، درجه امتزاج ناپذیری در پلیمر بیشتر است. معمولاً مخلوط حاصل از یک پلیمر اولفینی و یک پلیمر قطبی که حامل عاملهای قطبی شیمیایی است، امتزاج ناپذیر بوده و انرژی سطح مشترک آنها بیشتر می باشد. مخلوطهای امتزاج ناپذیر حاصل از مخلوطهای دو پلیمر قطبی معمولاً دارای انرژی سطح مشترک کمتری است. به عنوان مثال، انرژی سطح مشترک چند مخلوط پلیمرهای امتزاج ناپذیر در جدول ۱ مقایسه شده است.

جدول ۱ - انرژی سطح مشترک چند مخلوط امتزاج ناپذیر [4]

انرژی سطح مشترک (N/m)		مخلوط الف
در حالت جامد ج	در حالت مذاب ب	
1.0×10^{-2}	1.2×10^{-2} (۷۸۰°C)	PP-PET
1.5×10^{-2}	1.7×10^{-2} (۷۸۰°C)	PP-NYLON
1.09×10^{-2}	$1/8 \times 10^{-2}$ (۱۹۰°C)	PS-PMMA
-	$1/1 \times 10^{-2}$ (۱۴۰°C)	PE-PP
-	$5/1 \times 10^{-2}$ (۱۸۰°C)	(L)PE-PS
-	$9/1 \times 10^{-2}$ (۱۹۰°C)	(B)PE-PEO

الف) (L)PE (پلی اتیلن (عظمی)، (B)PE (پلی اتیلن (شاخه ای)، PS (پلی استیرن و PEO (پلی اتیلن اکسید است.

ب) این مقادیر از راه آزمایش در دماهای مشخص شده به دست آمده اند.

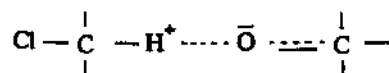
ج) این مقادیر از راه محاسبه که در مرجع ۴ ارائه شده است به دست آمده اند.

مخلوطهایی که مقدار انرژی سطح مشترک آنها از حدود 10^{-2} N/m تجاوز کند از نظر خواص مکانیکی ضعیف اند و ساختار آنها باید تغییر یابد تا مخلوطهای نسبتاً مفیدتری حاصل شود. برای تغییر و کنترل ساختار این گونه مخلوطها معمولاً از امولسیون کننده ها (emulsifiers) یا سازش دهنده های پلیمری (polymeric compatibilizers) استفاده می شود. اغلب، این گونه پلیمرهای امولسیون کننده که به مقدار ۱ تا ۵ درصد وزنی به مخلوط اضافه می شوند از کوپلیمرهای متقارن حاصل از پلیمرهای اولیه یا از کوپلیمرهایی تشکیل می شوند که با عاملهای شیمیایی مناسب قادر به واکنش فیزیکی یا شیمیایی با هر یک از فازها می باشند.

مخلوطهای نیم امتزاج پذیر: این گروه از آمیزه های پلیمری یک فاز یکخواخت در دمای پایین (بالا) دارند و معمولاً در دماهای بالاتر (پایینتر) دو زنجیر پلیمرهای متفاوت از یکدیگر جدا می شوند تا فازهای جدیدتری را تولید کنند. بدیهی است که این گونه مخلوطها یک نمودار تغییر فازی دارند که اغلب از نوع دمای محلول بحرانی پایینتر، LCST (Lower Critical Solution Temperature)، است. به عنوان مثال،

آزمایشها را بررسی و توجه کند و پیش بینیهای تازه تری ارائه دهد وجود ندارد.

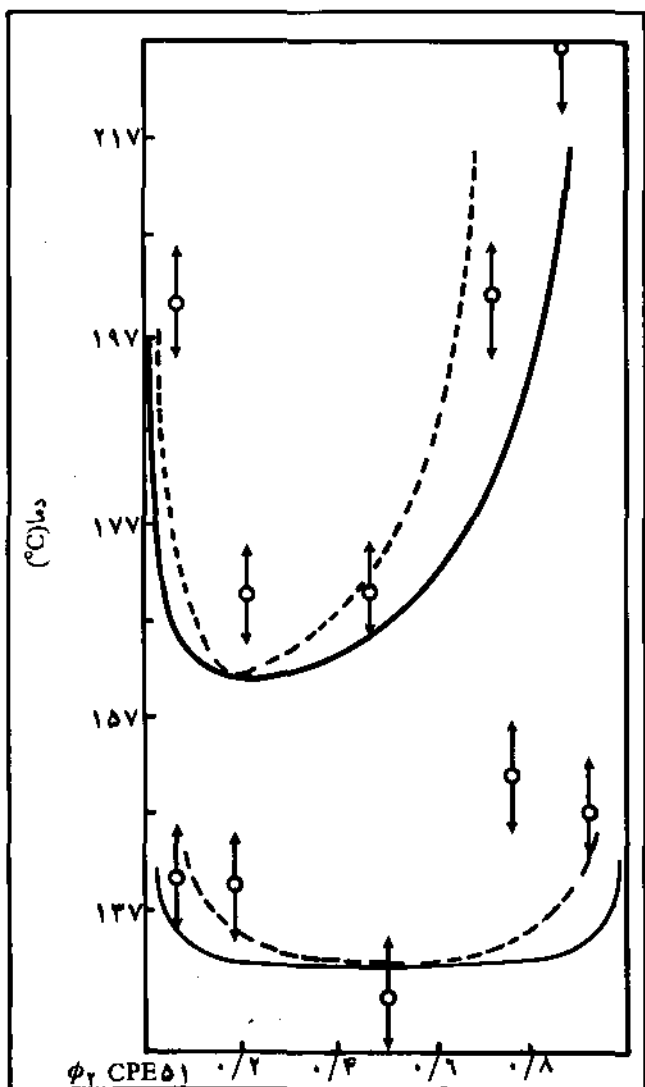
می توان از مخلوطهای CPE (پلی اتیلن کلردار) - PMMA نام برد. شکل ۳ نمودار فازی مخلوطهای حاصل از اختلاط این دو پلیمر را نشان می دهد. این پلیمرها در دمای پایین امتزاج ناپذیرند و مخلوط پلیمری ایجاد می کنند، ولی در دماهای بالا پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده بین دو گروه شیمیایی موجود گسته و در نتیجه پلیمرها از یکدیگر جدا می شوند. پیوند هیدروژنی موجود بین این دو پلیمر به صورت زیر پیشنهاد می شود:



در نتیجه گستن پیوندهای هیدروژنی یاد شده در دماهای بالا که موجب تغییراتی در آنتالپی و آنتروپی مخلوطها می شود یک نمودار تغییرات فازی حاصل می گردد که آن را می توان با روشهای متفاوت آزمایشی به دست آورد. به علاوه، امروزه می توان نمودار را با استفاده از نظریه های پیشرفته موجود، مانند معادله حالت فلوری (Flory's equation of state) ترسیم و تایید کرد. به عنوان مثال، نتایج حاصل از اندازه گیری نقطه ابری شدن (cloud point temperature) برای مخلوطهای CPE-PMMA (با ۵۱ درصد وزنی کلر که تقریباً همانندی برای PVC است) در شکل ۳ نشان داده شده است. در همین شکل بیندال (Binodal) و اسپیندال (Spinodal) هایی که به طور نظری برای همین مخلوطها به دست آمده برای مقایسه ارائه شده است [5,6].

مخلوطهای امتزاج پذیر وقتی دو پلیمر متفاوت با هم مخلوط شوند و یک فاز جدید درست کنند که با تغییرات دما پایدار بماند، مخلوط امتزاج پذیر ایجاد شده است. مخلوطهای امتزاج پذیری که از دو پلیمر بی شکل حاصل می شوند خود نیز بی شکل اند، زیرا ضریب شکست نور آنها در تمامی ابعاد یکسان است و در نتیجه شفاف دیده می شوند ولی، اگر یکی از پلیمرهای سازنده مخلوط نیم بلوری و دیگری بی شکل باشد، مخلوط امتزاج پذیری که ایجاد می شود می تواند نیم بلوری یا بی شکل باشد. به عنوان مثال، مخلوطهای حاصل از مخلوط کردن PS و PPO (پلی فنیلن اکسید) که شفاف اند و آلیاژهای به دست آمده از اختلاط PVDF (پلی وینیلیدن فلوراید) و PMMA که معمولاً نیم بلوری می باشند مگر آنکه مقدار PMMA از حدود ۸۰ درصد وزنی بیشتر باشد [7] و همچنین مخلوطهای حاصل از مخلوط کردن PEI (پلی اتر ایمید) و PEEK (پلی اتر اتراکتون) نیم بلوری می باشند، مگر آنکه مقدار PEEK کمتر از ۴۰ درصد وزنی باشد [8].

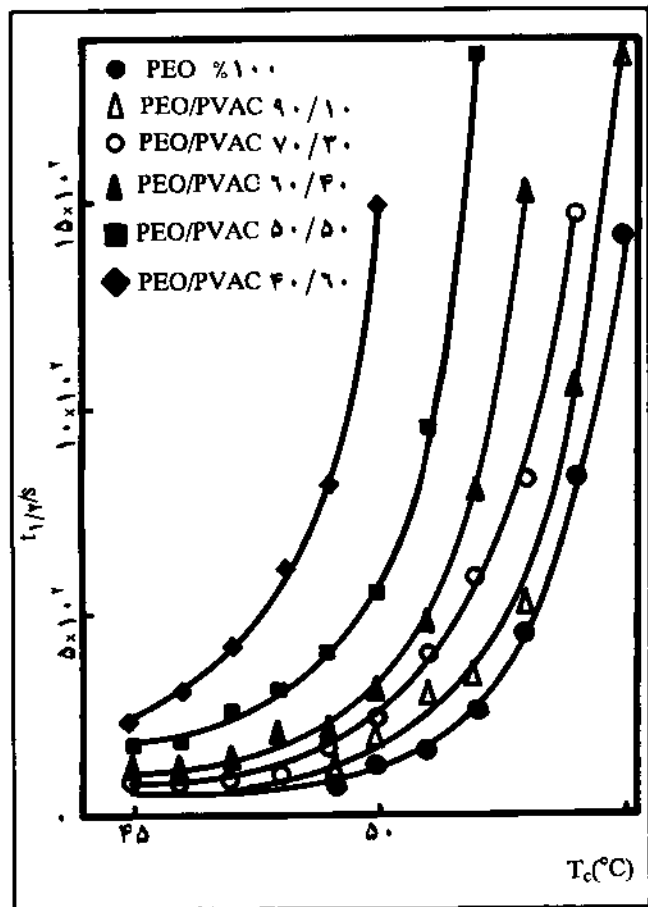
افزودن یک پلیمر بی شکل به یک پلیمر نیم بلوری که نتیجه آن مخلوطهای امتزاج پذیر باشد باعث تغییرات بسیار وسیعی در خواص بلوری پلیمر نیم بلوری می شود که هدف در اینجا بررسی نظری این آثار است. اشاره می شود که نتایج آزمایشی نسبتاً فراوانی برای این نوع مخلوطها وجود دارد ولی یک مدل کامل و دقیق نظری که بتواند نتایج این



شکل ۳ - نمودار فازی برای مخلوطهای نیم امتزاج پذیر PMMA-CPE. در این شکل (۶) دمای ابری شدن را که با آزمایش به دست آمده است نشان می دهد و (-) نشان دهنده اسپیندال و (---) نشان دهنده بیندال است که از راه محاسبه به دست آمده اند. PMMA در شکل الف دارای $\bar{M}_w = 1/44 \times 10^6$ و در شکل ب دارای $\bar{M}_w = 26/4 \times 10^6$ پلی استیرن استاندارد است.

به عنوان مثال، نشان داده شده است که ضخامت لایه های بلوری پلی وینیلیدن فلوراید در مخلوطهای با افزایش درصد وزنی ترکیب اخیر کاهش می یابد [7]. همچنین ضخامت لایه بی شکل محدود بین دو لایه بلور در این مخلوطها افزایش می یابد. همچنین معلوم شده است که سرعت رشد (G) هسته های بلوری در مخلوطهای با PMMA کاهش یافته و زمان لازم برای تبلور نیم حجمی (time for half volume)

تعریف شوند و پس از آن موضوع مخلوطها مورد بحث قرار گیرد. در دمای ذوب مشاهده شده که با وسایلی نظیر گرماسنجی روبشی دفرانسیلی، DSC، قابل اندازه گیری است قسمت اعظم بلورها ذوب می شوند. این دما با حرف T_m نشان داده می شود. دمای ذوب ترمودینامیکی قابل اندازه گیری نیست و به دمای ذوب یک بلور کامل و بی نهایت بزرگ مربوط می شود. این دما را با حرف T_m^* نشان می دهند. حال چگونگی ارتباط این دو دما برای یک جور پلیمر نیم بلوری بررسی می شود.



شکل ۵- زمان لازم برای رشد حجمی بلور در PEO و مخلوط امتزاج پذیر آن با PVAC

بدیهی است که تغییرات انرژی آزاد برای هر مول از واحدهای بلوری، ΔG_u ، را در پلیمرهای نیم بلوری می توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta G_u(T_m) = \Delta H_u - T_m \Delta S_u \quad (2)$$

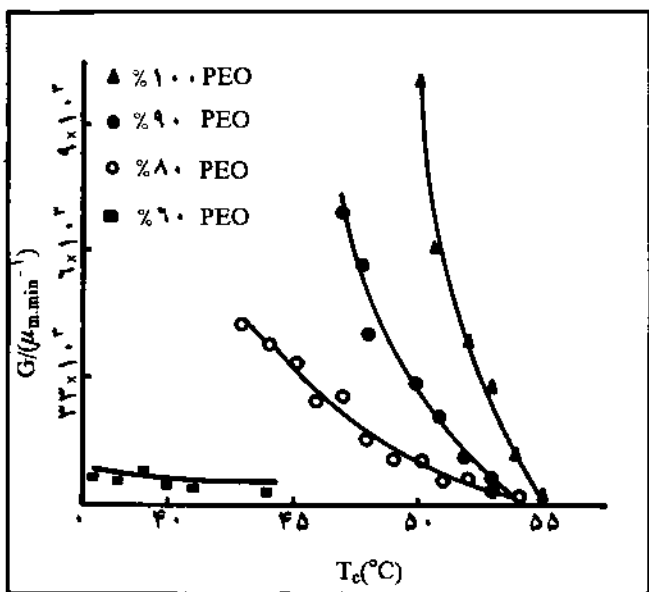
که ΔH_u گرمای ذوب ویژه و ΔS_u تغییرات آنروپی در حالت ذوب شدن می باشد. در حالت تعادل ترمودینامیکی تغییرات انرژی آزاد بلورها بنابه تعریف صفر است.

$$\Delta G_u(T_m^*) = \Delta H_u - T_m^* \Delta S_u \equiv 0 \quad (3)$$

و از آنجا:

$$\Delta S_u = \frac{\Delta H_u}{T_m^*} \quad (4)$$

crystallization $t_{1/2}$ بلورهای PEO در مخلوطهایش با پلی وینیل استات (PVAC) افزایش می یابد. نتایج یاد شده در شکل های ۴ و ۵ به ترتیب نشان داده شده است [9].



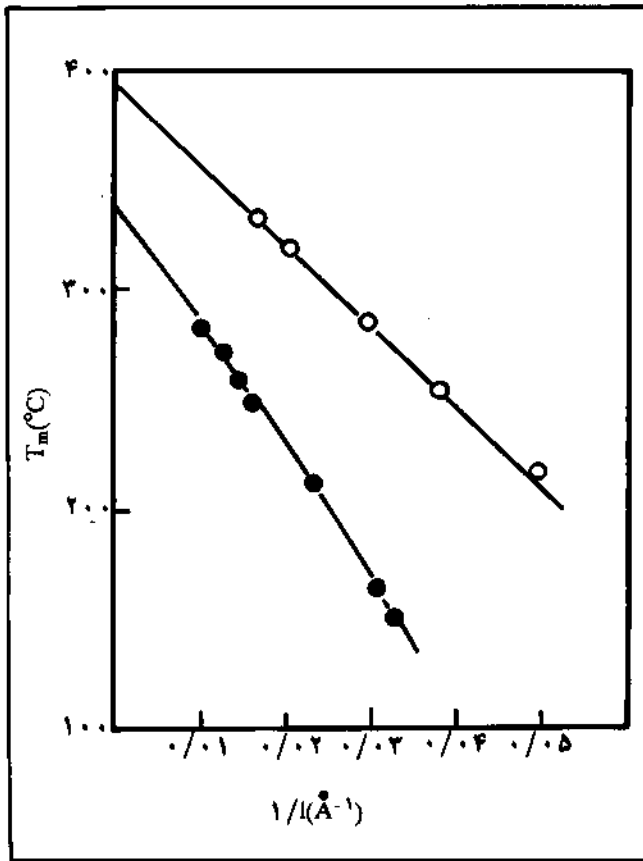
شکل ۴- سرعت رشد خطی بلورهای PEO در دماهای متفاوت تبلور امتزاج پذیر آن با PMMA

پژوهشگران متعددی نزول نقطه ذوب بلورهای پلیمری را در چنین مخلوطهایی گزارش کرده اند و در برخی موارد این تغییرات را جهت به دست آوردن سایر اطلاعات، نظیر انرژی واکنشهای احتمالی بین زنجیرهای پلیمر بی شکل و پلیمر نیم بلوری، به کار برده اند [10]. همان گونه که اشاره شده است [10] نظریه های موجود، به ویژه معادله معروف فلوری که نقطه ذوب بلورها را در مخلوطها به نقطه ذوب بلورها در پلیمر اولیه ربط می دهد، در اکثر موارد قادر به توجیه نتایج آزمایش نیست، تا بدان جا که گروهی اعلام کرده اند [11] پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی موجود برای توجیه رشد بلورها در مخلوطهای امتزاج پذیر احتیاج به تجدید نظر مبرم دارد. این تصحیحات در مقاله حاضر مورد بررسی قرار می گیرد و معادله های جدیدی برای توجیه خواص ترمودینامیکی بلورها در مخلوطهای امتزاج پذیر ارائه می شود. باید خاطر نشان ساخت که معادله های حاصل در قسمتهای زیر فقط برای مخلوطهایی معتبر است که از نظر ترمودینامیکی امتزاج پذیرند. در این معادله ها از نشانه ۱ برای پلیمر بی شکل، و ۲ برای پلیمر نیم بلوری و b برای مخلوط استفاده می شود.

دمای ذوب بلورها در مخلوطهای امتزاج پذیر

ضروری به نظر می رسد که ابتدا دمای ذوب مشاهده شده (که قابل اندازه گیری است) و دمای ذوب ترمودینامیکی در پلیمرهای نیم بلوری

مانده است و اگر جواب آن مثبت باشد صحت معادله ۶ مورد تردید واقع خواهد شد.



شکل ۶ - تغییرات دمای ذوب بلوری بر حسب عکس تغییرات ضخامت لایه بلوری برای PEEK (●) و PET (○)

در این قسمت مخلوطهای نیم بلوری امتزاج پذیری بحث می‌شوند که در آنها زنجیر دیگری در فاز بی شکل (فاز محدود بین دو لایه بلوری) پلیمر نیم بلوری جایگزین شده است (شکل ۷). در چنین حالتی زنجیرهای جایگزین شده نه تنها بر محیط اطراف خود اثر می‌گذارند، بلکه زنجیرهای بلوری را نیز به طور پیوسته تحت تاثیر خود قرار می‌دهند و درصدد آن هستند که زنجیرهای قابل بلور شدن را از لایه‌های بلوری خارج سازند و به فاز بی شکل اضافه کنند. این عمل باعث تغییراتی در حالت ترمودینامیکی فاز بلوری می‌شود. تغییرات انرژی آزاد یک واحد بلوری در چنین مخلوطهای امتزاج پذیر به ترتیب زیر تعریف می‌شود:

$$n_b \Delta G_{ub}(T) = n_b \Delta G_u(T) + \Delta G_M \quad (7)$$

یا

$$\Delta G_{ub}(T) = \Delta G_u(T) + \Delta G_M \quad (8)$$

ΔG_M تغییرات انرژی حاصل در فاز بی شکل و ΔG_M تغییرات پتانسیل

ولی، در دمای ذوب مشاهده شده بلورها از نظر ترمودینامیکی در حالت تعادل ایده آل خود نیستند و تغییرات انرژی آزاد آنها معادل دو برابر تمام انرژی سطحی یک لایه بلوری می‌باشد، یعنی:

$$\Delta G_u(T_m) = \Delta H_u - T_m \Delta S_u \equiv 2\sigma_e/n \quad (5)$$

در این معادله n تعداد واحدهای قابل بلور شدن است که معادل همان ضخامت لایه بلوری است و σ_e انرژی سطحی بلورهای تا شده بر حسب زول بر سانتی متر مربع می‌باشد.

اگر فرض شود که ΔS_u بین دماهای T_m و T_m^* تقریباً یکسان است و مقدار آن از معادله ۴ در معادله ۵ جایگزین شود، نتیجه یک معادله اساسی و کلی است که دو نقطه ذوب تعریف شده را به هم ربط می‌دهد:

$$T_m = T_m^* \left(1 - \frac{2\sigma_e}{n\Delta H_u} \right) \quad (6)$$

چنانکه ملاحظه می‌شود هرچه ضخامت لایه بلوری، n ، زیادتر شود، مقدار T_m به T_m^* نزدیکتر می‌گردد. بنابراین، با رشد تدریجی لایه‌های بلوری و اندازه‌گیری نقطه ذوب آنها می‌توان تغییرات T_m را بر حسب $1/n$ رسم کرد که طبق معادله ۶ یک خط مستقیم به دست می‌آید و نقطه برخورد آن با محور T نقطه ذوب ترمودینامیکی را معین می‌کند. بدیهی است که شیب خط حاصل معادل $2\sigma_e/\Delta H_u$ است که اگر مقدار ΔH_u تعیین شده باشد، انرژی سطحی لایه بلوری نیز قابل محاسبه است. بسیاری از پژوهشگران با استفاده از معادله ۶، T_m^* چندین پلیمر نیم بلوری را تعیین کرده‌اند. به عنوان مثال، پلی اتیلن ترفتالات (PET) و پلی اتر اترکون که از این راه به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است [12]. در این شکل تغییرات دمای ذوب بلوری (T_m) بر حسب عکس تغییرات ضخامت لایه ($1/l$) رسم شده است.

دانستن T_m^* بیشتر از نظر علمی اهمیت دارد و از نظر عملی تنها بدان معنی است که در دماهای پایتتر از T_m^* تمامی هسته‌های بلوری کاملاً ذوب نشده‌اند و در صورت خنک شدن به سرعت بلورهای جدیدی تشکیل می‌دهند.

برخی پژوهشگران [1] اشاره کرده‌اند که معادله ۶ صد درصد عمومی نیست و موارد استثنا وجود دارد که تبدیل یک شکل بلوری به شکل دیگر را علت آن فرض کرده‌اند.

به تازگی دانشمندان [14] مجموعه آزمایشهای جالبی برای رشد بلورها در فشارهای بالا تا حدود دو هزار اتمسفر انجام داده و نشان داده‌اند که رابطه T_m^* با $1/n$ در مواقعی که n کوچک باشد خطی است، ولی هنگامی که n از حد معینی تجاوز کند به صورت غیرخطی در می‌آید که باعث کاهش مقدار T_m^* می‌گردد. تغییر شکل بلوری را در فشارهای بالا نیز به ثبت رسانده‌اند، ولی در فشارهای پایتتر، حدود دو اتمسفر و کمتر، این تغییر شکل ملاحظه نشده است. حال این سؤال پیش می‌آید که آیا واقعاً این تغییر شکل بلورها در فشارهای پایین و اتمسفر وجود دارد و ما تاکنون قادر به کشف آن نبوده‌ایم. این سؤالی است که فعلاً بدون جواب

شیمیایی آن برای هر مول از واحدهای بلوری می باشد. نشانه b اشاره بر مخلوط دارد.

$$\Delta S_u + \Delta S_M = \frac{\Delta H_u + \Delta H_M}{T^*_{mb}} \quad (13)$$

که در این معادله ΔS_M آنتروپی مولی جزئی مخلوط است.

همچنین معادله ۸ در حالت $T = T_{mb}$ که تغییرات انرژی آزاد در سیستم به انرژی سطوح بلوری محدود می گردد به ترتیب زیر در می آید:

$$\Delta H_u - T_{mb} \Delta S_u + \Delta G_M \equiv \gamma (\sigma_e/n)_b \quad (14)$$

$$\Delta H_u - T_{mb} \frac{\Delta H_u}{T^*_{mb}} + \Delta G_M = \gamma (\sigma_e/n)_b \quad (15)$$

$$T_{mb} = T^*_m \left(1 - \frac{\gamma \sigma_{eb}}{\Delta H_u n_b} + \frac{\Delta G_M}{\Delta H_u} \right) \quad (16)$$

ΔS_M در عمل بسیار ناچیز است و اگر فرض کنیم که به سمت صفر می رود، آن گاه از معادله های ۱۳ و ۱۴ و ۱۵ خواهیم داشت:

$$T_{mb} = T^*_{mb} \left(1 - \frac{\gamma \sigma_{eb}}{\Delta H_u n_b} + \frac{\Delta G_M}{\Delta H_u} \right) \quad (17)$$

معادله های ۱۱، ۱۶ و ۱۷ معادله هایی کلی بوده و نخستین بار است که ارائه می شوند.

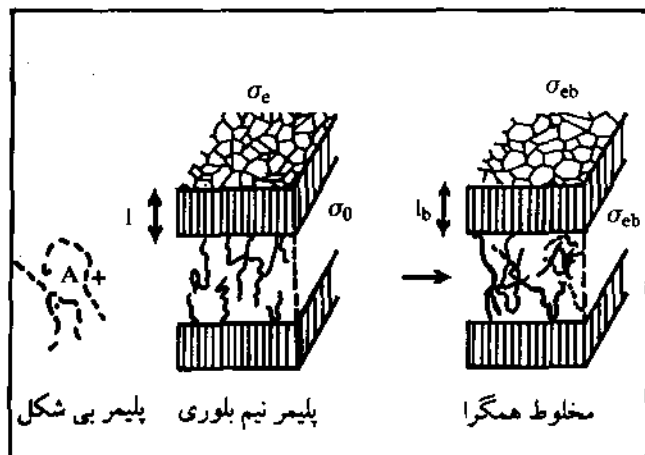
حال اگر مقدار ΔS_M قابل صرف نظر کردن نباشد، آن گاه از معادله ۱۳ و ۱۵ خواهیم داشت:

$$\Delta H_u + \Delta h_M - T_{mb} \left(\frac{\Delta H_u + \Delta h_M}{T^*_{mb}} \right) = \gamma (\sigma_e/n)_b \quad (18)$$

$$T_{mb} = T^*_{mb} \left[1 - \frac{\gamma \sigma_{eb}}{n_b} \cdot \frac{1}{\Delta H_u + \Delta h_M} \right] \quad (19)$$

این معادله برای ارتباط دادن نقطه ذوب ترمودینامیکی به نقطه ذوب اندازه گیری شده برای مخلوطهای نیم بلوری امتزاج پذیر یک معادله جامع است. در صورت مقایسه معادله ۱۹ با معادله ۶ و در نظر گرفتن اینکه در مخلوطهای امتزاج پذیر مقدار Δh_M اغلب منفی ولی از ΔH_u خیلی کمتر است، به آسانی معلوم می شود که $T_{mb} < T_m$ خواهد بود. این امر موجب نزول نقطه ذوب بلوری در مخلوطهای امتزاج پذیر می گردد.

چنانکه ملاحظه می شود معادله های ۱۶، ۱۷، ۱۹ دارای جمله $\gamma \sigma_{eb} / \Delta H_u n_b$ می باشند که این جمله به ساختار لایه بلوری (شکل شناسی بلوری) ارتباط دارد و به سادگی نمی توان آن را نادیده گرفت. معادله های قبلی ارائه شده که این جمله در آنها نادیده گرفته شده است در عمل دچار اشکال شده اند [10] و باید تصحیحات جدی در آنها به عمل آید تا قابل استفاده باشند. ولی، معادله های بالا جامع اند گرچه پیدا کردن جمله هایی نظیر σ_{eb} که به درصد حجمی آمیزه ها نیز بستگی دارد کار بسیار وقتگیری است. از این نظر معادله ۱۱ که دو نقطه ذوب ترمودینامیکی را به هم ربط می دهد و از تاثیرات شکل شناختی برکنار است از نظر مؤلف ارزش عملی بیشتری دارد. علاوه بر نتایجی که قبلاً از این معادله استنتاج شد یکی دیگر از موارد استفاده مهم این معادله را مورد



شکل ۷- شکل لایه های بلوری و لایه بی شکل در پلیمرهای نیم بلوری قبل از اضافه شدن پلیمر بی شکل A و بعد از افزایش پلیمر A که در درون لایه بی شکل جایگزین می شود.

بدیهی است که تغییرات انرژی در حالت تعادل ترمودینامیکی (یک اتمسفر فشار و $T = T^*_{mb}$) صفر است:

$$\Delta G_{ub}(T^*_{mb}) = \Delta H_u - T^*_{mb} \Delta S_u + \Delta G_M \equiv 0 \quad (9)$$

$$\Delta H_u - T^*_{mb} \cdot \frac{\Delta H_u}{T^*_m} = -\Delta G_M \quad (10)$$

$$T^*_{mb} = T^*_m \left(1 + \Delta G_M / \Delta H_u \right) \quad (11)$$

معادله بالا دمای ذوب ترمودینامیکی بلورهای موجود در مخلوطهای امتزاج پذیر را به دمای ذوب ترمودینامیکی همان بلورها در پلیمر نیم بلوری اولیه ربط می دهد. در این معادله اگر $T^*_{mb} \equiv T^*_m$ خواهد شد که در عمل نیز چنین است (Δh_M گرمای مولی جزئی مخلوط می باشد). در مخلوطهای امتزاج پذیر مقدار ΔG_M غالباً منفی و از نظر عددی بسیار کوچک است و طبیعتاً تابعی از غلظت پلیمرهای به کار رفته نیز می باشد. چون تفاوت بین این دو نقطه ذوب اغلب کوچک و پیدا کردن آن از نظر عملی بسیار وقتگیر و مشکل است، برخی پژوهشگران تجربی معتقدند که $T^*_m = T^*_{mb}$ است و کمتر به دنبال تعیین آن می روند. ولی، از جنبه های نظری چنانکه نشان داده شد واقعاً چنین نیست و تفاوتی بین این دو نقطه ذوب وجود دارد.

رابطه دیگری که از نظر عملی اهمیت فراوانی دارد ارتباط بین T_{mb} و T^*_{mb} آن است. بدین جهت سعی می شود رابطه بین این دو نقطه ذوب به دست آید. در حالت تعادل ترمودینامیکی که $T_m = T^*_{mb}$ است معادله ۸ لزوماً به شکل زیر در می آید:

$$\Delta G_{ub} \equiv 0 = \Delta H_u - T^*_{mb} \Delta S_u + \Delta G_M \quad (12)$$

در صورتی که بتوان از طریق تجربی دمای نقطه ذوب ترمودینامیکی جور پلیمر نیم بلوری را تعیین کرد و همین پارامتر را در مخلوطهای امتزاج پذیر آن اندازه گرفت، به بیان دیگر اگر T_m^* و T_{mb}^* معلوم باشد، آن گاه می‌توان معادله ۱۱ را مورد استفاده قرار داد و پارامتر بسیار مهم ΔG_M را محاسبه کرد. از روی ΔG_M می‌توان سایر پارامترهای ترمودینامیکی مخلوطها را به دست آورد. به عنوان مثال، در جدول ۲ مقادیر محاسبه شده ΔG_M برای مخلوطهای امتزاج پذیر PMMA-PEO که با استفاده از معادله ۱۱ محاسبه شده نشان داده شده است. در این جدول مقادیر T_m^* و T_{mb}^* از مرجع استخراج شده است. اشاره می‌شود که در این محاسبات $\Delta H_u = 4 \text{ cal/gr}$ است و از PEO با وزن مولکولی ۱۴۵۰۰۰ و PMMA با وزن مولکولی ۲۹۷۰۰ استفاده شده است.

جدول ۲ - دمای ذوب ترمودینامیکی بلورهای پلی اتیلن اکسید خالص و مخلوطهای آن با پلی متیل متاکریلات

ΔG_M (J/gr)	T_{mb}^* (K)	T_m^* (K)	درصد وزنی PMMA	درصد وزنی PEO
۰	-	۳۴۵/۳	۰	۱۰۰
-۰/۶۲۶	۳۴۴/۲	-	۳	۹۷
-۱/۳۰۹	۳۴۳/۰	-	۱۵	۸۵
-۱/۶۵۰	۳۴۲/۴	-	۳۰	۷۰

همان طور که نتایج ارائه شده در این جدول نشان می‌دهد مقدار ΔG_M برای مخلوطهای همگرا منفی است و از نظر کمی با افزایش غلظت پلیمر بی شکل PMMA افزایش می‌یابد.

اگر مقدار ΔG_M محاسبه شده بالا در معادله ۸ جایگزین شود، به آسانی معلوم می‌گردد که تغییرات انرژی آزاد برای مخلوطهای امتزاج پذیر با افزایش غلظت PMMA، بیشتر از جور پلیمر نیم بلوری است و این تغییرات انرژی حاصل موجب تغییرات شدید در نحوه رشد بلورها و زمان لازم برای رشد آنها خواهد بود. برای اینکه این مطلب قدری روشتر شود ابتدا معادله رشد خطی بلورها را بررسی می‌کنیم.

سرعت رشد خطی بلورها در پلیمرهای نیم بلوری معمولاً توسط دو جمله سینتیکی و انرژیکی توصیف می‌شود، به ویژه معادله زیر در این زمینه بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است [1]:

$$G = G^0 \exp\left(-\frac{C_1}{T - T_g + C_2}\right) \exp\left(-\frac{U}{RT} \frac{1}{\Delta G_u(T)}\right) \quad (20)$$

که در آن

$$\Delta G_u(T) = \Delta H_u - T \frac{\Delta H_u}{T_m^*} = \Delta H \left(\frac{T_m^* - T}{T_m^*}\right) \quad (21)$$

و اگر آن را در معادله ۲۰ جایگزین کنیم خواهیم داشت:

$$G = G^0 \exp\left(-\frac{C_1}{T - T_g + C_2}\right) \exp\left(-\frac{C_p T_m^*}{T(T_m^* - T_m)}\right) \quad (22)$$

که در این معادله G^0 یک ضریب معادله است و به طور معکوس با M_n پلیمر نیم بلوری ارتباط دارد. $C_2 = 450 \text{ K}$ و $C_1 = 52 \text{ K}$ ضرایب ثابتی هستند که از معادله WLF به دست آمده‌اند.

$$C_p = \frac{4 \sigma_e \sigma_0}{R \Delta H_u} \quad (23)$$

که $\sigma_e \sigma_0$ حاصلضرب انرژیهای لایه‌ای و سطحی بلورهای تا شده است. اگر در معادله ۲۰ به جای ΔG_u مقدار ΔG_{ub} از معادله ۸ جایگزین شود، خواهیم داشت [13]:

$$G_b = G^0_b \left(\frac{1}{M_n}\right) \exp\left(-\frac{C_1}{T - T_{gb} + C_2}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{C_p T_{mb}^*}{T [T_{mb}^* - T_m + T_{mb}^* (\Delta G_M / \Delta H_u)]}\right) \quad (24)$$

که در این معادله

$$C_p = \frac{4 (\sigma_e \sigma_0)_b}{R \Delta H_u} \quad (25)$$

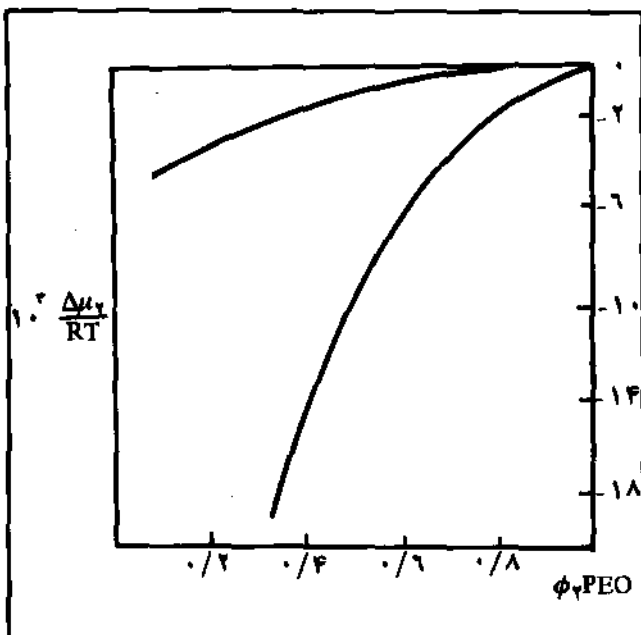
این معادله جدید به آسانی نشان می‌دهد که برای مقادیر $\Delta G_M < 0$ سرعت رشد بلورها در مخلوطهای امتزاج پذیر کمتر از جور پلیمر نیم بلوری است. این موضوع در عمل برای چندین سیستم از مخلوطهای امتزاج پذیر PEO توسط سایر محققین نشان داده شده است [9]، ولی برای نخستین بار است که به طور نظری و به وسیله معادله ۲۴ بیان می‌گردد.

همان گونه که پیش از این اشاره شد و در این معادله نیز توضیح آن آمد، مقدار ΔG_M می‌تواند حتی بیشتر منفی شود تا جایی که امتزاج پذیری ترمودینامیکی بر ضرورت تشکیل ذره‌های بلوری ترجیح داده شود و در چنین شرایطی رشد بلورها متوقف خواهد شد. به بیان دیگر، جمله دوم معادله ۲۴ کم‌کم به سمت صفر میل می‌کند که باعث توقف رشد بلورها خواهد شد.

حال اگر نتایج کمی حاصل از معادله ۱۱ و پیش‌بینیهای کیفی به دست آمده از معادله ۲۴ مورد قبول باشد، بدون شک این نتیجه حاصل می‌شود که زمان لازم برای تبلور نیم حجمی $(1/2)$ بلورها در مخلوطهای بلوری بیشتر از جور پلیمر اولیه خواهد بود. علت این است که تمایل زنجیرهای پلیمر بلوری به مخلوط شدن با زنجیرهای پلیمر دوم بیشتر است تا با زنجیرهای هم نوع خود و الزاماً زمان تبلور بیشتری لازم است تا جور پلیمر نیم بلوری از بلورها را در مخلوطهای امتزاج پذیر در مقایسه با جور پلیمر نیم بلوری اولیه رشد داد. این مسئله در مرجع ۱۳ با تفصیل بررسی شده است ولی در اینجا فقط نتیجه حاصل بیان می‌شود:

$$(1/2)_b = \frac{1}{G_b} \left(\frac{3 \ln 2}{4 \ln 0.6}\right)^{1/2} + t_0 \quad (26)$$

معادله و نحوه حل آن در مقاله‌های قبلی با جزئیات به چاپ رسیده است [6,10,13]. این معادله برای مخلوط PES-PEO حل شده [13] و نتایج در شکل ۸ ارائه شده است.



شکل ۸ - تغییرات پتانسیل شیمیایی برای هر مول PEO در مخلوط امتزاج پذیر آن با PES و در دمای ۲۵°C. منحنی بالایی پتانسیل شیمیایی ترکیبی و منحنی پایینی پتانسیل شیمیایی اضافی را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

هنگامی که یک پلیمر نیم بلوری با یک پلیمر بی شکل مخلوط‌های امتزاج پذیر تشکیل می‌دهد، زنجیرهای پلیمر بی شکل در فاز محدود بین دو لایه بلوری قرار می‌گیرند و وجود این زنجیرهای بی شکل باعث تغییرات نسبتاً شدید در نحوه تشکیل و رشد، سرعت رشد و ذوب بلور خواهد شد. به طور خلاصه می‌توان نتیجه گرفت که در یک مخلوط امتزاج پذیر متشکل از یک پلیمر بی شکل و یک جور پلیمر نیم بلوری موارد زیر قابل پیش بینی است:

- | | | |
|------------|---|-----|
| مخلوط | جور پلیمر نیم بلوری | |
| T_{mb} | T_m | ۱ - |
| T_{mb}^* | T_m^* | ۲ - |
| G_b | G | ۳ - |
| $l_{1/2}$ | $l_{1/2}$ | ۴ - |
| L_b | L | ۵ - |
| | درصد بلورها در جور پلیمر < درصد بلورها در مخلوط | ۶ - |

در این مقاله سعی شده است تا روابط ترمودینامیکی جدیدی به

مقدار G_b در این معادله به وسیله معادله ۲۴ داده شده است. بدیهی است که هر چه G_b کمتر شود $b(1/2)$ بیشتر خواهد شد. N_{0b} نیز چگالی هسته‌های بلوری در مخلوط برحسب تعداد هسته‌ها در یک μm است.

تعیین Δh_M و Δg_M

براساس اصول ترمودینامیک کلاسیک Δg_M برابر است با تغییرات پتانسیل شیمیایی برای یک مول از واحدهای بلوری در مخلوط‌های امتزاج پذیر یا به بیان دیگر:

$$\Delta g_M \equiv \Delta \mu_{12} \equiv \Delta \mu_{12}^{(ترکیبی)} + \Delta \mu_{12}^{(باقیمانده)} \quad (27)$$

برای ساده شدن موضوع، ابتدا مقدار $\Delta \mu_{12}$ را از مدل شبکه‌ای فلوری (Flory's Lattice Model) قرض می‌گیریم. براساس این نظریه:

$$\Delta \mu_{12} = \frac{RTV_u}{V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{r_2} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \phi_1 \right] + \frac{RTV_u}{V_1} \chi_{12} \phi_1^2 \quad (28)$$

که V_1 حجم یک مول از پلیمر بی شکل است. بدیهی است وقتی $\Delta \mu_{12}$ برحسب جزء حجمی پلیمرهای سازنده مخلوط امتزاج پذیر داده شده باشد، باز روی آن می‌توان مقدار χ_{12} (انرژی برهم کنشی آنتالپی برحسب ژول بر سانتی متر مکعب) را برحسب جزء حجمی ϕ_1 به دست آورد. همان طور که اشاره شد χ_{12} تابعی از جزء حجمی است و عملاً بهتر است که به جای آن از تابعی به نام X_{12} که مستقل از جزء حجمی است در این محاسبات استفاده کرد تا با مشکلاتی نظیر آنچه پژوهشگران قبلی با آن روبرو بوده‌اند [10,11] مواجه نشد.

بهترین و ساده‌ترین راه حل این است که Δg_M را از یکی از نظریه‌های جدید معادله‌های حالت مخلوط‌های امتزاج پذیر، به عنوان مثال نظریه حالت فلوری، قرض بگیریم. بنابراین نظریه جدید:

$$\Delta g_M \equiv \frac{RTV_u}{V_1} \left[\frac{\ln \phi_2}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1 \right] + \frac{P_2^* V_2^* V_u}{V_1} \left[3 \bar{T}_2 \ln \frac{\bar{v}_2^{1/3} - 1}{\bar{v}_2^{1/3} - 1} + \frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}} + \bar{P}_2 (\bar{v} - \bar{v}_2) \right] + \frac{V_2^* V_u}{V_1} \cdot \frac{S_2}{S_1} (X_{12} - T \bar{v} Q_{12}) \quad (29)$$

که در آن P_2^* فشار مربوط به حجم تعریف شده پلیمر ۲، V_2^* حجم واندروالسی منهای حجم اشغال نشده، \bar{T}_2 دمای کاهش یافته پلیمر ۲، \bar{v}_2 حجم کاهش یافته پلیمر ۲، \bar{v} حجم کاهش یافته مخلوط امتزاج پذیر، \bar{P}_2 فشار کاهش یافته پلیمر ۲، Q_{12} انرژی برهم کنش آنتروپی ($Scm^{-2}K^{-1}$) است. نخستین جمله در این معادله از آنتروپی ترکیبی (combinatorial entropy) دو زنجیر حاصل می‌شود و جمله دوم از آنتروپی اضافی یا باقیمانده (excess or residual entropy) به دست می‌آید و سرانجام جمله سوم از تغییرات آنتالپی مخلوط شدن دو زنجیر ناشی می‌شود. این

دست آید که بتواند نتایج آزمایشهای موجود را به طور کمی بیان کند. به علاوه، مورد استفاده کیفی برخی از معادله‌های ارائه شده تشریح و سعی شده است تا راه حلی که توسط آن بتوان این معادله‌ها را به کاربرد و خواص سایر مخلوطها را توصیف کرد نشان داده شود.

مراجع

- [1] J.D.Hoffman, G.T.Davies, J.I.Lauritzen, "Treatise on Solid State Chemistry" Plenum Press 1976.
- [2] D.M.Sadler and G.H.Gilmer: Polymer, 25, 1446, 1984.
- [3] G.Godbeck-Wood and D.M.Sadler: Molecular Simulations 84, 2858, 1989.
- [4] S.H. Wu "Polymer Interfaces and Adhesion" Dekker Publishers, 1986.
- [5] D.J.Walsh, S.Rostami, Polymer Vol.26, pp48 (1985).
- [6] D.J.Walsh/S, Rostami, Advances in Polymer Science Vol.70, 1985.
- [7] W.Ullman and J.H.Wendorff, Composite Science and Technology, Vol.23, 97 (1985).
- [8] J.E.Harris and L.M.Robeson, Journal of Applied Science Vol.35, 1877 (1988).
- [9] S.Cimmino, M.Martiscelli and C.Silvester, Macromol.Chem. Vol.16 pp.147 (1988).
- [10] D.Walsh, S.Rostami, V.B.Singh, Macromol.Chem. Vol.186 pp145 (1985).
- [11] G.C.Alfonso, T.P.Russell, Macromolecules, Vol.19, pp1143 (1986).
- [12] D.J.Blundell and B.N.Osborne, Polymer, Vol.24, pp953 (1983).
- [13] S.Rostami, Polymer, Vol.31 pp899 (1990).
- [14] A.Keller, Biennial Polymer Physics Conference University of Leecs, September 1991.

John Kinsey Gillham

جان کینزی گیلهام

گرماسختها که بیش از گرمانرهای مصارف عام، تجارتی شده بودند، از پلاستیکهای اصلی قبل از جنگ جهانی دوم بودند. ولی، به دلیل شرایط اقتصادی مواد و ساخت، گرماسختها در مقیاس وسیع توسط گرمانرهای اقتصادی‌تر جایگزین شدند. با وجود این، فروش گرماسختها در سال ۱۹۸۵ در آمریکا بیشتر از ۵ میلیون تن بود. کاربرد نهایی به خواص ویژه‌ای که در گرمانرهای رقیب یافت نمی‌شود، و به آزمایشهای جدید و اطلاعاتی بستگی دارد که درباره این مواد به دست می‌آید. کاربرد مهم ویژه این مواد با کامپوزیت‌های ماتریس گرماسختی است که با الیاف تقویت شده‌اند و در این کاربرد است که به عنوان مواد ساختاری جانشین فلزات

می‌شوند.
دکتر جان کینزی گیلهام و همکارانش در دانشگاه پرینستون بیشترین سهم را در ابداع روش شناسی و نظریه جدید آزمایش دارند. وی فرایند پخت را به چهار مرحله افزایش گرانروی (گاهی همراه با جدایی فازها)، ژل شدن، شیشه‌ای شدن و تجزیه خلاصه کرده است. با استفاده از نمودارهای تبدیل دما زمان (TTT - temperature - time transformation)، امکان کنترل و اصلاح خواص گرماسختها وجود دارد. نمودار TTT چهار حالت موجود ماده یعنی مایع، لاسیتیک، شیشه ژله‌ای نشده و شیشه ژله‌ای شده را به پدیده‌های ژل شدن و شیشه‌ای شدن مربوط می‌کند. دکتر گیلهام همچنین تکنیک تجزیه حرکت پیچشی، TBA (torsional braid analysis)، را ابداع کرد. این تکنیک تجزیه‌ای بررسی دقیق پلیمرها را در حالت‌های مختلف برای به دست آوردن منحنیهای TTT ممکن می‌سازد. TBA، که به صورت تجاری نیز قابل دسترس است، نخستین تکنیک تجزیه‌ای مکانیکی دینامیک کاملاً خودکار است. روش TBA به عنوان یک پاندول پیچشی کلاسیک برای شناسایی نمونه‌های جامد نیز به کار می‌رود. وی همچنین پیرولیز پلیمرها را در یک راکتور لوله‌ای بررسی کرد. در این روش از یک کروماتوگراف جرمی برای جداسازی اجزای سازنده استفاده می‌شود. در مرحله بعد این اجزاکه هنوز در فاز بخارند توسط طیف سنجی IR شناسایی می‌شود. وی همچنین تشکیل شکافهای حلزونی و مارپیچی را در اطراف رشته‌های بامدول بالا که در پلیمرهای بی شکل دارای پیوند عرضی جای گرفته‌اند بررسی کرد. جان در ۷ اوت ۱۹۴۰ در لندن متولد شد. وی درجات لیسانس و فوق لیسانس را به ترتیب در ۱۹۵۲ و ۱۹۵۷ از دانشگاه کمبریج گرفت و درجه Ph.D. را از دانشگاه مک گیل در ۱۹۵۹ دریافت کرد و از سال ۱۹۵۸ تبعه آمریکا شد.

وی از ۱۹۵۱ تا ۱۹۶۴ به عنوان شیمیدان پژوهشگر در استخدام شرکت سیانامید آمریکا بود و از ۱۹۶۴ تا ۱۹۶۵ به عنوان شیمیدان پژوهشگر میهمان در دانشگاه پرینستون کار می‌کرد و از آن زمان عضو هیئت علمی پرینستون است.

دکتر گیلهام عضو چند انجمن و مؤسسه علمی آمریکایی (از جمله شیمی، مهندسان شیمی، شیمیدانان، فیزیک) و مؤسسه پلاستیک و لاستیک لندن و انجمن مهندسان پلاستیک است. وی مؤلف ۱۲۰ مقاله در مجلات علمی است. وی به عنوان یکی از دو ویراستار کتاب ورزینهای گرماسخت اصلاح شده با لاستیک، بود که توسط انجمن شیمی آمریکا به چاپ رسید. شماره اکتبر ۱۹۷۹ مجله Polymer Engineering and Science به پژوهش وی اختصاص داده شد. استاد گیلهام جوایز بسیاری از جمله انجمن شیمی آمریکا، انجمن تجزیه گرمایی آمریکای شمالی، اتحادیه انجمنهای تکنولوژی پوششها و مؤسسه مهندسان برق و الکترونیک را دریافت کرده است.

Polymer News (1988)

Vol.13, No.8