

מה הקשר בין כימיה לפטיש?

פרופ' צ'רלס דיזנדרוק ואור גלנט, הפקולטה לכימיה ע"ש שולך, הטכניון, מכון טכנולוגי לישראל

כימיה היא המדע המרכזי בחקר הסביבה, החיים ואפילו היקום. מדענים ומהנדסים חייבים לחשוב ממה וכיצד הדברים עשויים/בנויים, מה הם היסודות המרכיבים את החומרים, ומהי האינטראקציה בינם לבין מקורות אנרגיה שונים. כימיה מהווה מרכיב חיוני בענפים רבים מתחומי המדעים המדויקים כגון ביולוגיה, רפואה, מדע והנדסה של חומרים, הנדסה אזרחית וסביבה ואף הנדסת חשמל, שבה הכימיה נדרשת בפיתוח רכיבים חשמליים של טלוויזיות ומחשבים.

עם זאת, ישנם תחומים אחרים שהקשר בינם לכימיה מצטייר כרופף. אחד מהם הוא המכניקה. מכניקה היא ענף המשתייך לעולם הפיזיקה אשר רוב מושגי היסוד הנמנים בו מטשטשים כאשר צוללים אל הרמה האטומית והמולקולרית. המכניקה של קורות ומשטחים בהנדסת מכונות מהווה חלק אינטגרלי מתוכנית הלימודים שבה מתייחסים אל החומר בדרך כלל כאל גוף שלם, או כאל גוף שמורכב מתת-יחידות הגדולות בכמה סדרי גודל מאלו של אטומים ומולקולות. כך מזניחים, למעשה, את ההתייחסות אל הכימיה שבבסיס המערכת. סטודנטים שלומדים מכניקה אינם נדרשים להבין או לחשוב על המבנה הכימי ועל התנהגותו של החומר בעת שפועלים עליו כוחות מכניים או שהכוחות המופעלים עליו מועברים דרך קשרים כימיים, קוולנטיים ולא קוולנטיים. גם כימאים רבים אינם מביאים בחשבון את התהליכים הכימיים המתרחשים כאשר פלסטיק נמתח או כאשר מסך של טלפון סלולרי נשבר. התייחסות ל"קורה" או ל"משטח" מסייעת לפתור בעיה הנדסית ומתמודדת עם ההשפעה הפיזיקלית בלבד, ללא התייחסות מספקת לתהליכים הכימיים אשר עשויים להוות גורם מכריע בעת בחינה מעמיקה של הבעיה. גם התעמקות נוספת במושגים מתקדמים מעט יותר, כמו דפורמציה פלסטית ואלסטית, מתייחסת באופן בסיסי לתהליכים המתרחשים ברמה האטומית, בלי להיכנס להבדלים הנובעים מהכימיה של המערכת שמצדה מושפעת במידה רבה מאותם כוחות מכניים המופעלים על המערכת.

במהלך מאות השנים שחלפו היסטוריונים וארכאולוגים אפיינו תקופות שונות בהיסטוריה דרך שימושם על ידי חומרים שהיו דומיננטיים בהשפעתם על האנושות כולה לאורך תקופה מסוימת. בעבר אלו היו תקופות האבן, הברונזה והברזל, ואילו כיום אנחנו חיים בעידן הפלסטיקה. פולימרים טבעיים וסינתטיים מרכיבים את רוב החומרים אשר בסביבתנו: בגדים, אריזות מזון, שולחנות, כיסאות, דלתות, משחקים ועוד. כמו כן ישנם חומרים הנמצאים בשימוש יומיומי אשר לא בהכרח נוטים לקשרם לתחום הפלסטיקה: שמפו, צבע, תוספי שמנים של מכוניות ועוד. כ-300 מיליון טון של פולימרים סינתטיים מיוצרים מדי שנה ומיליוני טונות של פולימרים טבעיים (נייר, גומי ועוד) נאספים. החומרים שאפיינו את העידנים הקודמים הם חומרים אי-אורגניים בעלי מבנה מסודר יחסית (גבישי) במצב המוצק; לעומתם חומרים פולימריים הם בעלי מבנה שונה, התנהגות אחרת, והם ניתנים למודיפיקציות על פי צורך, ומכאן יתרונותיהם הרבים. פולימרים בנויים ממולקולות ארוכות מאוד, בדרך כלל אורגניות, מתאפיינים בדיפוזיה איטית ומסוגלים להתקפל ולהיפתח. במצב המוצק רוב המולקולות אינן מסודרות (מצב אמורפי). בחלק מהפולימרים ישנם אזורים בעלי סדר מבני, אך הסדר הוא ברמה האזורית בלבד (אזור גבישי). בגבישים של מולקולות קטנות אפשר לייחס כל אטום למולקולה ספציפית, אך האזורים הגבישיים של הפולימרים עשויים להכיל חלקים משרשרות שונות. התנהגות הפולימרים מהווה אתגר עוד לפני שנוגעים בשאלת הכוחות המכניים המופעלים עליהם. לאחרונה החלו מהנדסי מכונות רבים להבין שהתכונות המכניות והדפורמציות שמתרחשות תחת מאמץ (תחת הפעלת עומס מכני) תלויות במבנה המולקולרי של החומר. אי לכך הם נדרשים לחזור אל הכימיה הבסיסית, האורגנית והתאורטית כדי לנסות ולמדל את האינטרקציות הכימיות בין האטומים ובין המולקולות. תאורטיקנים מצליחים לספק באופן מקורב הבנה די טובה בשאלה מדוע גומי הוא אלסטי וקבלר הוא קשיח, ומצליחים להבדיל בין התכונות המכניות של שלושת הסוגים של הפוליאיתילן. כיאה לתאורטיקנים טובים, הם מתכננים ניסויים אשר תומכים בהיפותזות שלהם או שוללים אותן באמצעות שימוש בציוד קלאסי לבדיקות מכניות. לאחרונה ניכרת התעמקות נוספת מצדם בתחום הכימיה הפיזיקלית ומדעי החומרים, כמו הרצת ניסויים על מולקולות בודדות ע"י מיקרוסקופ כוח אטומי (AFM).

למרות זאת, אנו הכימאים איננו מבחינים בהזדמנות המדהימה שניתנה לנו להשפיע על ההיבט הפיזיקלי בעולם הפולימרים, באותו סדר הגודל שבו השפענו על עולם הביולוגיה והרפואה. חשיבתנו, ידיעותינו ויכולותינו הן מהותיות להבנה ולפיתוח של תחום זה. מהנדסי מכונות מציעים ניסויים חדשים המבוססים על מבנים מולקולריים ברמה התאורטית, אך אינם מסוגלים לייצר חומרים אלו. בנוסף קיימות הרבה מאוד שאלות שהתאוריה העכשווית אינה מסוגלת עדיין לענות עליהן, ויש צורך בניסויים 'רטובים' על מנת לתת מענה טוב יותר. צורך מהותי הקיים בתחום זה הוא בחינת ההבדלים בין פולימרים טבעיים לסינתטיים וצמצום הפערים הקיימים ביניהם. הבנת ההבדלים עשויה לקדם אותנו לעבר דור חדש של חומרים ידידותיים יותר לסביבה ובעלי תכונות מכניות נעלות. כאשר יש צורך בפלסטיק עם תכונה מכנית (או אופטית או אחרת) ספציפית, הכימיה של הפלסטיק תיגזר לפי התכונה הרצויה. לדוגמה, לייצור צינורות מים נדרש פולימר עמיד מבחינה כימית וחזק מכנית, ולכן נעשה שימוש ב-PVC. עבור משחקים הבחירה היא בפולימר זול ובעל אלסטיות כמו הפוליאיתילן. כלומר, המונמר נבחר ומסונתז על פי התכונה הרצויה. נכון להיום התעשייה יודעת לספק מענה לצרכים הנדרשים, והטכנולוגיה המשתנה כל הזמן מביאה לפיתוח של פולימרים חדשים באופן תמידי באקדמיה ובתעשייה.

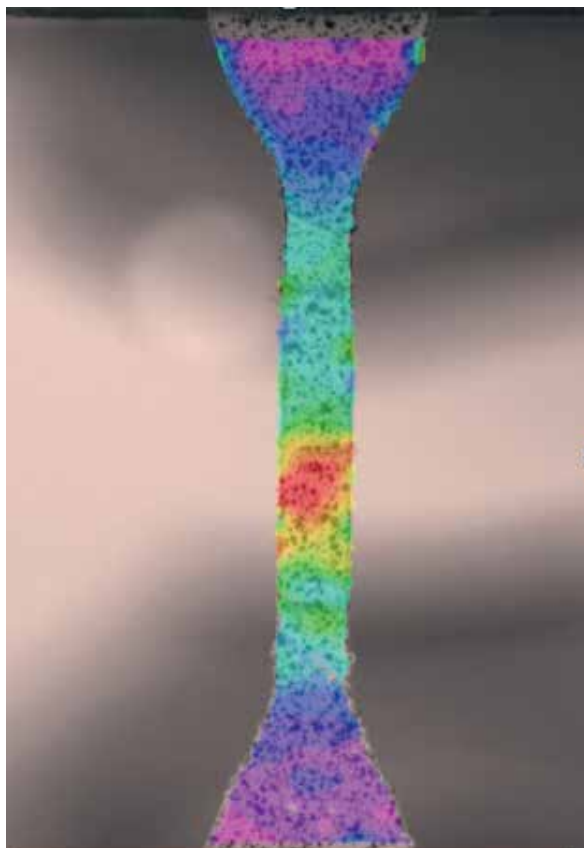
בטבע הדברים שונים. למערכות ביולוגיות קשה יותר לשנות את הכימיה הבסיסית, ולכן הן מוגבלות במונמרים שעומדים לרשותן. בטבע השימוש הוא בעיקר בחומצות אמינו, סוכרים, ולעיתים בחומרים אי-אורגניים כמו סידן. אם נגביל את עצמנו לחומרים העשויים מחומצות אמינו בלבד, נראה כי קיימים חומרים עם מגוון תכונות: מגלים רכים מאוד וחומרים אלסטיים מאוד ועד חומרים קשיחים מאוד - כל אלו מאותם אבני בניין. הטבע

משחק בכוחות תוך-מולקולריים ובין-מולקולריים כדי לשנות את תכונות החומר ללא הצורך לשנות את המונומר המרכיב אותו. לדוגמה, החומר המסוגל לספוג את מירב האנרגיה המכנית לפני שבירה, אינו פלדה או קבלר, אלא חומר המגיע מן הטבע (פולימר) והעשוי ברובו משלוש חומצות אמינו. זהו קור של עכביש אפריקני בעל קשיחות ואלסטיות גבוהה, שילוב של תכונות שאנחנו עדיין לא מסוגלים לקבל מפולימרים סינתטיים במעבדה. בדרך כלל כשהחומר קשיח - הוא שביר; ואם הוא אלסטי - אז הוא חלש. לרוב פולימר סינתטי אינו בעל תכונות של קשיחות ואלסטיות בו-זמנית, אלא רק בעל תכונה אחת מהשתיים, לעומת קור העכביש האפריקני, פולימר טבעי שהינו קשיח ואלסטי בו-זמנית.

אז מה חלקנו בזה? ככימאים סינתטיים בקבוצה שלנו בטכניון, אנו מנסים לתכנן, להכין ולאפיין מולקולות פולימרות לשם הבנת התכונות המכניות של חומרים בטבע שהם בעלי מבנה דומה, ובכך לפתח חומרים סינתטיים טובים יותר. בפרויקטים שונים, שהמשותף להם הוא הקשר בין הכימיה למכניקה, אנחנו מנסים לענות על כמה משאלות אלו:

1. מהם השינויים הכימיים שמתרחשים בפולימרים תחת מאמץ מכני?
2. איך אפשר לכוון את הכוחות המכניים בתוך מולקולות לקשרים כימיים ספציפיים?
3. כיצד סידור שרשרת הפולימר משפיע על תכונות מכניות של חומר פלסטיק?

כלל הפרויקטים מתחילים ברמה הכימית. אנחנו מדמיינים את השרשרות הפולימרות כחוטים או כחיבור של חוטים, שאפשר לעשותם חזקים יותר (קשרים קוולנטיים חזקים) או חלשים יותר (קשרים לא קוולנטיים), או לעשותם ארוכים או קצרים. מבחינתנו, החומרים הם אגרגטים של חוטים אשר "נדבקים" בקשרי ואן-דר ואלס או בקשרי מימן. כאשר עולה שאלת מחקר ספציפית, הסטודנטים מתכננים סדרה של "חוטים" או קבוצות של חוטים אשר יעזרו להם לענות על שאלותיהם. השלב הבא הוא הסינתזה. אנחנו מפרקים את החוטים לחלקים ומבצעים רטרו-סינתזה בדיוק כמו כל הכימאים הסינתטיים. אנחנו מכינים את המרכיבים השונים ובדרך כלל גם מבצעים פילמור לגדלים מוגדרים לפי הצורך. כאשר שרשרות הפולימר מוכנות, אפשר להרכיב לחומר פלסטיק מוצק או לבדוק את היציבות שלהן תחת כוחות מכניים בתמיסה. אנחנו מסוגלים לעקוב אחר שינויים המתרחשים בשרשרות הפולימר: כיצד המשקל המולקולרי המדויק שלו משתנה, גודל החלקיקים, הצמיגות ועוד. במצב המוצק אנחנו מבצעים בדיקות מכניות בדיוק כמו מהנדסי מכונות, כאשר החומרים שלנו תוכננו על ידינו ברמה המולקולרית ואיננו מוגבלים לבחירת חומרים שאפשר לקנות בתעשייה. השוואת קבוצה של חומרים כאשר אנו משנים רק פרמטר אחד - כמו אורך קשר, אנרגיית קשר, משקל מולקולרי, רמת קיפול, גבישיות וכו' - מאפשרת לנו להבין מדוע לחומרים פלסטיים סינתטיים וטבעיים יש תכונות ספציפיות אשר נובעות מהמבנה ומהסידור המולקולרי.



באדיבות המעבדה של פרופ' צ'רלס דיזנרוק
פיזור מאמץ בפולימר מטאקרילי עם צילובים תוך-מולקולריים
בעת בדיקה מכנית תחת אור מקוטב.

בהמשך לדימוי הפולימרים כחוסים, אם נמתח חוט חזק מדי - הוא ייקרע. כמו כן אם על שרשרת פולימרית יופעל כוח מכני - היא תיקרע בסופו של דבר לשתי שרשרות קצרות. ידוע כי ככל ששרשרת הפולימר ארוכה יותר, תהליך השבירה הזה מהיר יותר. באמצעות יכולתנו אנו שואפים לשלוט בדיוק רב במבנה ובארכיטקטורה של שרשרות הפולימר, ליצור חומרים חזקים יותר, וההשראה מגיעה מן הטבע.

גם גוף האדם מורכב מפולימרים טבעיים, למשל, מחלבונים. החלבון הגדול ביותר בגוף האדם הוא הטיטין, והוא זה שמאפשר את גמישות השרירים. לכן כיצד ייתכן שחלבון כה גדול שנמצא תחת כוח מכני (תנועת השריר) אינו נקרע והשריר אינו נהרס? הדבר מתאפשר מכיוון שהחלבון הענק מצולב (מקושר) דרך שני אתרים שונים שנמצאים על אותה שרשרת פולימר, עובדה הגורמת לחלבון להתקפל. צילוב כזה נקרא צילוב תוך-מולקולרי. בחלבון הטיטין הצילוב הזה הוא הפיך, ותחת כוח מכני הצילובים נקרעים, החלבון "נפרם" אך השרשרת עצמה אינה נקרעת לשניים. כשהכוח מוסר, הצילובים נוצרים מחדש, והחלבון מתקפל שוב. אנו הוספנו צילובים תוך-מולקולריים לפולימרים סינתטיים במטרה לבדוק אם גם הם יראו עמידות גבוהה יותר לכוח מכני בתמיסה - סביבה הדומה לפעילות החלבון טיטין. תוצאות הניסוי הראו בבירור שכבר עם הוספה של כמות מועטה של צילובים תוך-מולקולריים, הפולימר עמיד יותר משמעותית בפני הפעלת כוח מכני לעומת פולימר ללא צילובים. הוספת כמות גדולה של צילובים גרמה לפולימר להיות עמיד כמעט לחלוטין. אם משווים את העמידות של פולימר עם צילובים תוך-מולקולריים לזו של פולימר באורך זהה אך ללא צילובים, מגלים שככל שיש יותר צילובים, יש יותר אפשרויות שהכוח המופעל יקרע את הצילובים בלי לשבור את השרשרת הראשית. הבחנה גם שמצלבנים ארוכים יותר מעניקים עמידות גבוהה יותר לפולימרים בעת הפעלת כוח מכני עליהם.

הבנת התהליכים המתרחשים בשרשרות הפולימר תחת מאמץ מכני חיצוני, היא בעלת חשיבות רבה גם בחיי היומיום. לדוגמה - בשמני סיכה של מכוניות. שמני סיכה הם קריטיים בהפחתת שחיקה, קורוזיה והפסדי אנרגיה במערכות הכוללות משטחים נעים (למשל, מנועים). שתי דרישות בסיסיות משמנים כאלו: צמיגות ואופן השתנות הצמיגות עם שינוי הטמפרטורה, מושגות על ידי הוספת פולימרים הידועים כמייצבי צמיגות (Viscosity Modifiers) לפורמולציות של השמנים. במהלך העבודה צמיגותו של חומר הסיכה יורדת, ושיעור ירידת הצמיגות עם עליית הטמפרטורה עולה, עקב שבירה מכנית של הפולימרים לנוכח כוחות גזירה¹. האסטרטגיה העיקרית כיום למזעור שינויים אלה היא להגדיל את הנפח של הפולימר בשמן בלי להגדיל את אורך השרשרת הראשית, וזאת על ידי ארכיטקטורות לא ליניאריות כגון שרשרות מסועפות או כוכב. עם זאת פולימרים אלו עדיין אינם חסינים לחלוטין בפני שבירה מכנית. מצאנו כי קיפול מולקולת פולימר ליניארי לננו-חלקיק באמצעות קשרי צילוב תוך-מולקולריים, מעכב באופן דרמטי את שבירת שרשרת הפולימר, וכתוצאה מכך את איבוד תכונות הסיכה של השמן. יתרה מכך, תחת השפעת כוחות גזירה הפולימר המקופל נפתח ונפרש אט אט עקב שבירה בלתי הפיכה של הקשרים הקוולנטיים בתוכו, ותמיסות של פולימרים כאלה בשמן מראות עלייה קבועה בצמיגות עקב השפעת כוחות גזירה. בהתחשב בהיקף הייצור העצום של תעשיית מוצרי הסיכה, משפחה חדשה זו של משני צמיגות עשויה להוביל ליתרונות כלכליים וסביבתיים ניכרים. בעבודת המשך אנו בודקים אסטרטגיות שונות ליצירת קשרי צילוב תוך-מולקולריים. שימוש בקשרי צילוב הפיכים (למשל, קשרי מימן או קשרים קואורדינטיביים), שיכולים להיווצר מחדש לאחר שכירתם, עשוי ליצור מייצב צמיגות בעל תכונות ריפוי עצמי שיציג חסינות גבוהה אף יותר לכוחות גזירה.

כאשר ברצוננו לחקור פולימרים מוצקים ולא בתמיסה, התמונה קצת שונה. פולימרים במצב מוצק מתחלקים לשתי קבוצות עיקריות: תרמופלסטיים ותרמוסטטיים, השונים זה מזה בהתנהגות התרמית שלהם. חומרים תרמופלסטיים מורכבים משרשרות שאינן מחוברות זו לזו בקשרים קוולנטיים, ולכן יכולות לנוע באופן עצמאי, ללא תלות הדדית, עם מתן האנרגיה הדרושה. כתוצאה מכך חומרים אלו ניתנים לעיבוד והתכה בצורה הפיכה בתנאי שלא מתרחש שינוי כימי. לעומת זאת, בחומרים תרמוסטטיים השרשרות מחוברות זו לזו בקשרים קוולנטיים, ולכן אי אפשר להתיך או להמיס את החומר. משמעות הדבר היא שאי אפשר לעבד חומרים אלה לאחר הכנתם. לחומרים תרמוסטטיים יתרון שכן מצד אחד הם עמידים יותר תחת מאמצים, כלומר, התכונות המכניות שלהם משופרות, אך מצד שני לא ניתן למחזר אותם. כדי לשלוט היום על התכונות המכניות של חומר תרמופלסטי, נהוג להחדיר תוספים תוך כדי עיבודו. תוספים אלו משפיעים על האינטרקציות בין השרשרות ללא קישור קלוונטי. החיסרון בשיטה זו הוא שבתנאים קיצוניים, ולאורך זמן, תוספים אלו דולפים החוצה. במחקר שלנו אנו בוחנים כיצד קיפול שרשרת פולימר לינארית לננו-חלקיק משפיע על התכונות המכניות והתרמיות של החומר. מאחר שהחומר מורכב משרשרות בעלות צילוב תוך-מולקולרי בלבד, הוא נותר תרמופלסטי. אך מכיוון שהארכיטקטורה של השרשרת שונה מזו של שרשרת לינארית, החומר מתאפיין בתכונות מכניות שונות. ממצאי המחקר הראו כי ככל שהשרשרת מקופלת יותר, החומר נהיה שברירי יותר, אך החוזק האלסטי אינו מושפע באופן משמעותי מהקיפול. ההסבר לכך הוא שכתוצאה מהקיפול העצמי, מנענו מהשרשרות 'להסתבך' זו בזו, ולכן כאשר מופעל כוח מכני, הן מתנתקות ביתר קלות. בנוסף מצאנו כי העמידות של החומר הפולימרי להתרככות כתוצאה מחימום עולה ככל שהשרשרות מקופלות יותר, וזאת עקב 'ההתערבות' שלנו במבנה השרשרת אשר מגביל את תנועתה בעת השקעת אנרגיה תרמית. חומרים ביולוגיים שעשויים מחלבונים, כמו קור העכביש האפריקני שהוזכר קודם, הם בעלי תכונות מכניות טובות יותר מפולימרים סינתטיים, על אף שאינם יוצרים הסתבכויות בין השרשרות. ההבדל בין מבנים ביולוגיים אלו לבין הפולימרים שאנו מכינים במעבדה, הוא בין השאר בזה שקיימות אינטרקציות חזקות בין החלבונים המקנות תכונות מכניות טובות יותר. ברצוננו לחקות מבנה זה, ולכן אנחנו לומדים את ההשפעות של הקיפול העצמי על התכונות המכניות של החומר. בהמשך למחקר זה אנחנו מעוניינים לבחון אילו מודיפיקציות עלינו לבצע בשרשרות הפולימר כדי לשפר את האינטרקציות בין השרשרות ולכוון לתכונות מכניות רצויות.

לסיכום, הכימיה שעליה אנחנו מבססים את המחקרים המבוצעים במעבדתנו היא בבסיסה דומה, אך כל שינוי קטן מוביל למחקרים שונים ומגוונים אשר יסייעו לקדם ולשפר תחום שהולך ומתפתח - פולימרים ומכניקה.

¹ כוחות גזירה הם כוחות לא מישורים הדוחפים חלק מהגוף לכיוון אחד וחלק אחר של הגוף לכיוון הנגדי.