

الباب الثالث

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات

obeikandi.com

الباب الثالث

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات

Polymerization And Polymerization Conditions and Molecular Weights of Polymers

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة إلى نوعين رئيسيين هما :
البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization والبلمرة غير المتجانسة
. Heterogeneous Polymerization

البلمرة المتجانسة Homogenous Polymerization

تتم هذه البلمرة عادة في وسط متجانس واحد كالمحاليل أو الصلب أو الغاز ، والطورين الأخيرين يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي. وتشتمل البلمرة المتجانسة على تقنيتين Techniques أساسيتين هما : بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل .

بلمرة الكتلة Bulk Polymerization

تتلخص هذه العملية بتسخين المونومير الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة Initiators ، ثم يسخن المونومير

إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج فى حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة ، فيتحول المونومير إلى بوليمر. إن بلمرة الكتلة ثلاث المونوميرات التى تكون بوليمراتها ذائبة فى مونومراتها كما هو الحال فى تحضير البولي ستايرين والبولي (مثيل ميثا اكريلات) وغيرهما ، من أمثلة ذلك هو تحضير بولي (كلوريد الفايينيل) وبولي (كلوريد الفايينيلدين) وبولي (اكلونتريل) وبولي (كلوروزاي فلورو اثيلين) حيث أنها جميعاً لا تذوب فى مونومراتها .

أن بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكتفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل وذلك لأن تفاعلات الإضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة Exothermic أكثر من تفاعلات التكتف Condensation reactions ، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة فى البوليمرات التكتفية .

بلمرة المحاليل Solution Polymerization

إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونوميرات الفايينيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة فى مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد Cooling medium ، كما أن البوليمر المتكون من عملية البلمرة يذوب فى المذيب ويكون المحلول الناتج ذو لزوجة متوسطة تسمح بالتحريك وسهل التبريد ، وتعد هذه الطريقة مفضلة عندما يراد تحضير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثال ذلك بعض البوليمرات المستخدمة فى صناعة الأصباغ واللواصق Adhesives ومواد الطلاء Coatings أو إضافات للأصباغ Dye additives ، أو استعمال محاليل البوليمرات لتحويلها إلى بوليمرات أخرى ، مثال ذلك محلول البولي (خلات الفايينيل) poly (vinyl

acetate) الذي يمكن تحويله إلى بولي (كحول الفايينيل) poly (vinyl alcohol) .

يجب اختيار المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث لا يشترك المحلول في التفاعل ، ويكون رخيص الثمن وغير سام ، إضافة إلى ثباته الكيميائي واعتدال درجة غليانه . كما ويجب أن يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومير والبادئ (Initiator) .

البلمرة غير المتجانسة Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومير في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة وتشمل هذه البلمرة على تقنيات عدة أهمها ما يأتي:

البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

يقصد بالبلمرة في العوالق ، البلمرة التي تجرى في الوسط المائي . يكون فيها المونومير منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطيرات صغيرة Droplets وبذلك فإن المحلول المتكون لا يكون حقيقياً وإنما عالقاً Suspension . أما البوليمر المتكون فيكون بهيئة طور صلب غير ذائب في الوسط المائي . وفي هذا النوع من البلمرة يكون البادئ مذاباً في المونومر داخل القطيرة الواحدة ، فتسلك كل قطيرة مونومير وكأنها بلمرة كتلة مصغرة لوحدها .

إن البوليمر المتكون في هذا النوع من البلمرة يكون بهيئة حبيبات بوليمرية صغيرة الحجم يسهل فصلها عن مزيج التفاعل بواسطة الترشيح ، ثم

يتم غسلها بالماء لغرض التخلص من المواد المثبتة للعالق ، وبعد تجفيف الحبيبات البوليمرية تصبح ملائمة لتصنيع البوليمرات . وقد اتبعت هذه الطريقة في تحضير العديد من البلاستيكات وعلى نطاق تجاري منها البولي ستايرين ، وبولي (مثيل ميثا اكريلات) ، وبولي (كلوريد الفايينيل) ، وبولي (كلوريد الفايينيل-دين) (Poly (vinylidene chloride) وبولي (اكريلونتريل) (Poly(acrylonitrile)).

البلمرة في المستحلبات Emulsion Polymerization

تشبه البلمرة في المستحلبات بلمرة العوالق من حيث سهولة تبريد مزيج التفاعل واستخدام الماء في الغالب كوسط للانتشار Dispersion medium ، إلا أنها تختلف كلياً عنها من حيث ميكانيكية البلمرة ومحتويات مزيج البلمرة . يتكون مزيج البلمرة المستحلبة من الوسط الانتشاري كالماء ، والبادئ الذي يكون عادة من النوع الذائب في الماء ، مثال ذلك بيرسلفات الامونيوم Ammonium persulphate وبعض مركبات الأزو وغيرها ، ويحتوى الوسط المائي على مادة مستحلبة Emulsifying-agent وتكون عادة محلولاً صابونياً .

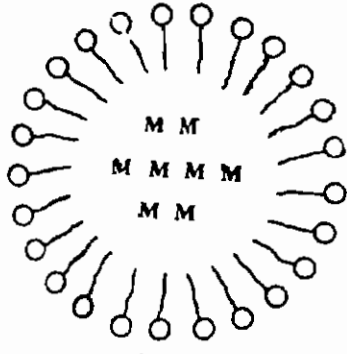
ووجد أن جزيئات المادة الصابونية ترتب نفسها على شكل جسيمات غروية صابونية Micelles مختلفة الحجم . وتكون نهايتها المحبة للماء Hydrophilic إلى الخارج ، ونهايتها الراضة للماء hydrophobic إلى الداخل . هنالك أنواعاً مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل :

1- كبريتات الالكيل

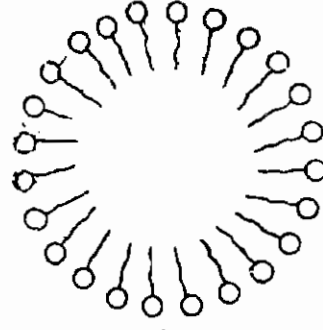
2- كبريتات الأريل Alkyl aryl sulphate

وتعد بعضها من المركبات المألوفة كمواد صابونية مثل كيريتات لوريل الصوديوم .

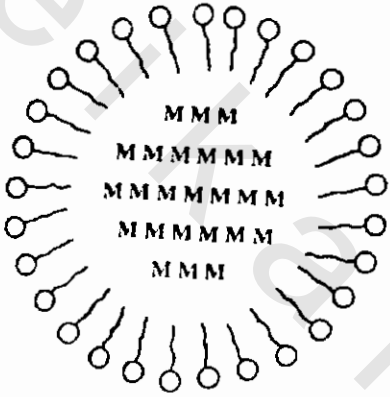
تستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفايثيل Vinyl Polymers على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستايرين ، وبولي (كلوريد الفايثيل) والمطاط الصناعي المعروف باسم مطاط الستايرين - بيوتاديين (SBR) Styrene-Butadiene Rubber .



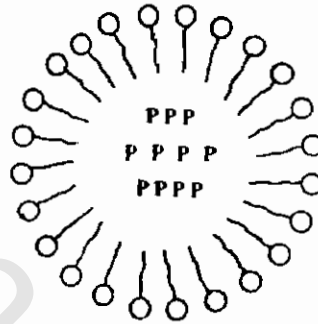
(ب) جسيمة غروية منتفخة بالمونومير



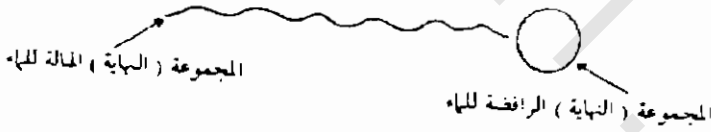
(أ) جسيمة غروية



(ج) نظيرة من المونومير يحاطة بجزئيات المادة المنحلبة



(د) جسيمة غروية منتفخة بدقائق البوليمر



أشكال تخطيطية تمثل البلمرة في الوسط المستحلب

البلمرة بين سطحي محلولين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكتفية كما في تحضير البولي استرات ، والبولي اميدات ، والبولي كاربونات

وغيرها . ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة عادة إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الأحماض Halides مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الأمين ، لتكوين البولي استرات والبولي اميدات على التوالي . تتم هذه البلمرة عادة بين مونوميرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج Immiscible بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدمين لإذابة المونوميرين كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً والآخر مذيب عضوي ، فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين .

البلمرة في الطور الغازي Gas phase polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الاستخدام في البلمرة ، وتتلخص بامرار المونومر أو المونومر الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق البنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب . ويمكن استخدام الطريقة هذه لبلمرة المونومرات المحتوية على مجموعة الفايثيل مثل كلوريد الفايثيل أو الاثيلين .

البلمرة الترسيبية Precipitation Polymerization

وهي حالة خاصة من حالات بلمرة المحاليل أو بلمرة الكتلة . إن البوليمر المتكون في هذه الطريقة يترسب لأنه لا يذوب في المونومر أو في المذيب . وعند ترسيب البوليمر يأخذ معه أحياناً بعض السلاسل المستمرة في النمو بعد الترسيب نظراً للاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة . من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستايرين في الكحولات والمثيل ميثا اكريلات في الماء ، وتحدث هذه العملية

أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفايثيل أو لكلوريد الفايثيلين حيث يترسب البوليمر الناتج بسبب عدم ذوبانه في المونومر .

ثانياً : الوزن الجزيئي للبوليمرات

إن مفهوم الوزن الجزيئي في البوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية أو اللاعضوية ، وذلك لأن السلاسل البوليمرية تتباين في أطوالها أي أنها سلاسل غير متجانسة من حيث الوزن الجزيئي ولهذا السبب يقصد بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية Average molecular weights وليس وزن جزيئي مطلق .

إن استخدام أجهزة مطياف الكتلة Mass-spectrometry تكون مناسبة فقط لتعيين الأوزان الجزيئية العالية جداً ، وأن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة Volatile في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن إستعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية ، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة . وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل الازموميترات Osmometers والطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء Light scattering ، وقياس اللزوجة Visometry ، والطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزي Ultracentrifugation . ويعبر عن الوزن الجزيئي للبوليمرات بدلالات مختلفة اعتماداً على خصائص بوليمرية معينة وعلى الطريقة المستخدمة في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر .

وتوجد الآن ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات ، وأبسطها وأكثرها تداولاً هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر ويرمز

له بـ \bar{M}_n Number Average molecular weight ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها .

أما النوع الثاني من الأوزان الجزيئية للبوليمرات فتستند إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها ويسمي هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعـدل الوزني للـوزن الجزيئي weight average molecular ويرمز له بـ M_w .

وهناك نوع ثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر ولذا يسمي أحياناً بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي Viscosity average molecular weight وهو أكثر دلالة على الوزن الجزيئي الحقيقي من \bar{M}_n ويرمز له بـ \bar{M}_v .

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها ، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب Colligative properties

1- انخفاض درجة التجمد

2- الارتفاع في درجة الغليان

3- الضغط الأزموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي \bar{M}_n لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية من فئة كل وزن جزيئي أي

أن \bar{M}_n هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية :

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن N_i هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i .

أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء Light Scattering أو على قوة الطرد المركزية Ultracentrifugation في تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها . ويمكن التعبير عن هذا النوع من الوزن الجزيئي بالتعبير الرياضي التالي :

$$M_w = \sum W_i M_i$$

حيث أن W_i يمثل الكسر الوزني weight fraction للجزيئات التي لها وزن جزيئي M_i نسبة إلى الوزن الكلي للجزيئات .

ويمكن التعبير عن \bar{M}_w بالتعويض عن قيمة W_i

$$\frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \text{التي تساوي}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i \cdot M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

أما المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي \bar{M}_v ، فيعتمد في تعيينه على قياس لزوجة المحلول ويعبر عنه رياضياً كما يلي :

$$\bar{M}_v = [\sum W_i N_i^a]^{1/a}$$

حيث أن W_i يمثل الكسر الوزني وبالتعويض عنه تحصل على

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^a}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a}$$

حيث أن a ثابت يتراوح قيمته بين 0.5-0.9 وعندما تصبح $a=1$ فيصبح عندئذ المعدل اللزوجي \bar{M}_v مساوياً للمعدل الوزني \bar{M}_n ،

لذلك فإن معدل الوزن الجزيئي اللزوجي يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_n وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي $\bar{M}_w < \bar{M}_v < \bar{M}_n$ ويسمى المعدل العددي \bar{M}_n للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي وتسمى النسبة \bar{M}_w / \bar{M}_n بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر (MWDR) Molecular weight distribution ratio .

أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار Narrow distribution أى أن السلاسل البوليمرية متقاربة فى الأطوال فعندئذ تصبح \bar{M}_w / \bar{M}_n قريبة من الواحد وتصبح قيم \bar{M}_w ، \bar{M}_v ، \bar{M}_n متساوية تقريباً .

التعيين الكمي للمجاميع النهائية فى السلاسل البوليمرية

End group-analysis

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي \bar{M}_n للبوليمرات التى تنتهي سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة وإن معظم طرق التحليل المتوفرة حالياً تقتصر على تعيين الأوزان

الجزئية المنخفضة نسبياً أى أقل من 25.000، وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية فى البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليلاً نسبياً الأمر الذي يصعب تحليله كميأ بدقة .

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبولي استرات التي تنتهي سلسلتها بمجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة المعايرة Titration وذلك بوزن كمية من البوليمر وإذابته فى مذيب مناسب قابل للامتزاج بالماء مثل الاسيتون أو الفيوران المهدرج ثم معايرة المحلول بمحلول قياسي Standard solution لقاعدة مناسبة مثل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينوفثالين كدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل . وبذلك يمكن تعيين عدد الملي مكافئات Milliequivalents للكاربوكسيل فى وزن معين من البوليمر .

أما عدد الملي مكافئات من الهيدروكسيل فيمكن تعيينها بتفاعل الأستلة Acetylation للبوليمر وذلك بمفاعلة كمية معلومة من حامض الخليك اللامائي مع وزن معين للبولي استر ثم تعيين كمية حامض الخليك المتحررة من التفاعل بالمعايرة مع قاعدة عيارية . كمية القاعدة اللازمة لمعادلة حامض الخليك المتحرر تكون مكافئة لمجاميع الهيدروكسيل فى البوليمر ، ومن هذه النتائج يمكن حساب المعدل العددي \bar{M}_n بالشكل الآتي :

$$\text{عدد مولات البوليمر/جم} =$$

عدد الملي مكافئات للكاربوكسيل + عدد الملي مكافئات للهيدروكسيل

$$\times 1000 \times 2 \times \text{وزن البوليمر بالجرامات}$$

المعدل العددي للوزن الجزيئي $\bar{M}_n =$ عدد مولات البوليمر / جرام

ويمكن تعيين مجاميع فعالة أخرى بطريقة المعايرة كمجاميع الأمينو في البولي أميدات ومجاميع الأيبوكسي Epoxy group في راتنجات الأيبوكسي Epoxy resin وغيرها . كما يمكن تعيين المجاميع النهائية في سلاسل البوليمر بالطرق الطيفية Spectroscopy أيضاً ، مثل تعيين مجاميع الهيدروكسيل أو الروابط المزدوجة أو مجاميع الكربوكسيل بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء كما يمكن الاستعانة بقياس النشاط الإشعاعي وتحليل العناصر Elemental analysis في تعيين المجاميع النهائية في سلاسل بوليمرية خاصة .

تعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w

Determination weight average molecular weight

تعتمد طرق قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي على كتلة الجزيئات وليس على عدد الجزيئات فالجزيئات الكبيرة تكون لها التأثير الجوهري على الوزن الجزيئي ، أما الجزيئات الصغيرة فيكون تأثيرها قليل جداً على هذا النوع من الوزن الجزيئي .

أولاً : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء :

Determination of \bar{M}_w by Light scattering

تعتمد هذه الطريقة على فقدان الإشعاع الضوئي جزءاً من طاقته بسبب الامتصاص Absorption أثناء مروره عبر المذيب أو المحلول وتتحول هذه الطاقة الممتصة إلى حرارة ، إضافة إلى ذلك فإن الضوء المار يعاني تشتتاً بسبب عدم التجانس الذي يحدث لمحلول البوليمر ويعتمد مقدار تشتت الضوء

على عدة عوامل منها تركيز المحلول واستقطابية الجزيئات المشتتة للضوء نسبة إلى جزيئات المذيب وحجم الجزيئات المشتتة للضوء . يتناسب تشتت الضوء مع مربع سعة التردد الإلكتروني Amplitude of electronic vibration للجزيئات .

من ناحية أخرى يعتمد قياس معامل الانكسار على تركيز المحلول وسعة التردد الإلكتروني وعليه يمكن استنتاج معامل السعة Amplitude factor بالربط بين المعادلات المعتمدة على تشتت الضوء ومعامل الانكسار ، حيث يمكن التعبير عن سعة Amplitude الضوء المتشتت كما يلي :

$$I_t = H_c M_w$$

حيث أن ثابت التناسب H الذي يعود إلى تغيير معامل الانكسار (n) مع التركيز c يساوي :

$$H = \frac{32\pi^3 n^2_0 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_0}$$

حيث :

t مقدار التعكر Turbidity الناجم عن الضوء المتشتت .

λ الطول الموجي للضوء الساقط .

N_0 عدد افوجادرو Avogadro's number .

dn/dc تغيير معامل الانكسار مع التركيز .

ثانياً تعيين \bar{M}_w بالطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية الخارقة

Determination of \bar{M}_w by Ultracentrifugation

تعتمد هذه الطريقة على القاعدة التي تقول بأن الجزيئات البوليمرية تحت تأثير القوى المركزية تتوزع حسب وزنها الجزيئي بالاتجاه العمودي على محور الدوران ، أى أن تحدث حالة إتزان بين الحركة البراونية Brownian motion ومجال القوى المركزية ويسمى هذا الانتشار أو التوزيع للجزيئات بالترسيد Sedimentation وأن سرعة الترسيد تتناسب مع الوزن الجزيئي .

ولقد وجد في هذه الطريقة يتم قياس تركيز محلول البوليمر باستمرار بواسطة قياس معامل الانكسار أو بالطرق الضوئية .

وهذه الطريقة لتعيين المعدل الوزني \bar{M}_w فتعتمد على تشغيل جهاز السنترفيوج Centrifuge بسرعة عالية نسبياً (أى بحدود 70.000 دورة في الدقيقة) ثم ربط العلاقة بين سرعة الترسيد ومعدل الوزن الجزيئي تسمى هذه الطريقة بطريقة سرعة الترسيد Sedimentation velocity method . وتتغير سرعة الترسيد بدلالة ثابت الترسيد S الذي يعتمد على كتلة الدقائق بواسطة العلاقة التالية :

$$S = \frac{1}{W^2 r} \frac{dr}{dt} = \frac{m(1 - \bar{v}\rho)}{f}$$

حيث أن m يمثل كتلة الجزيئة و f يمثل معامل الاحتكاك Frictional coefficient بالنسبة للبوليمرات الحلزونية Coiled polymers توجد هنالك

علاقة بين f ومعامل الانتشار Diffusion Coefficient عند التخفيف اللانهائي Infinite dilution :

$$D = \frac{KT}{f}$$

عندئذ يمكن حساب الوزن الجزيئي \bar{M}_w من المعادلة التالية :

$$\frac{D}{S} = \frac{RT}{\bar{M}_w(1-v\rho)}$$

تعتبر هذه الطريقة أكثر ملائمة لتعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي بالنسبة للبوليمرات الطبيعية الأحادية الانتشار مثل البروتينات وتعطي هذه الطريقة إضافة إلى قيم \bar{M}_w معلومات مفيدة عن انتشار الوزن الجزيئي .

تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (\bar{M}_v)

Determination of viscosity average molecular weight

يقصد باللزوجة بشكل عام المقاومة ضد الانسياب Flow resistance لجزيئات السائل من قبل بعضها البعض . نظراً لكون لزوجة المحاليل البوليمرية المخففة عالية نسبياً مقارنة بلزوجة محاليل المواد ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة فقد استغلت هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات ويسمى الوزن الجزيئي الناتج من هذه الطريقة بمعدل الوزن الجزيئي اللزوجي (\bar{M}_v) Viscosity average molecular weight إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبية Relative إذ أنها تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرق كمية معينة من المحلول للانسياب خلال انبوب شعري Capillary tube (t) نسبة إلى الوزن المستغرق لانسياب نفس الكمية

من المذيب (t_0) فى نفس درجة الحرارة وهناك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول ، أهمها ما يلي :

$$1- \text{ اللزوجة النسبية } (\eta_{rel}) \quad \frac{t}{t_0}$$

$$2- \text{ اللزوجة النوعية } (\eta_{sp}) \quad \frac{t}{t_0} - 1 = \frac{t^{\oplus} t_0}{t_0}$$

$$3- \text{ اللزوجة المختزلة } (\eta_{red}) \quad \frac{\eta_{spec}}{c} = \frac{t - t_0}{t_0 c}$$

4- العدد اللزوجي اللوغارتمي

$$\eta_{mh} = \frac{Ln \eta_{rel}}{c}$$

$$5- \text{ اللزوجة الجوهرية } [\eta] \quad \left(\frac{t - t_0}{t_0 c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

حيث أن t_0 هو الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المذيب و t هو الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المحلول ذو التركيز c .

ويتم قياس الوزن الجزيئي بهذه الطريقة بقياس الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المحلول ذو تراكيز مختلفة وذلك بتخفيف المحلول بإضافة كميات معينة من المذيب ومزج المحلول جيداً فى الجهاز .

وكما يجب أن تجرى هذه القياسات عندما يكون الجهاز مغموراً فى حمام ذو درجة حرارية ثابتة ($\pm 0.01^\circ \text{م}$) . ويرسم العلاقة البيانية بين اللزوجة المختزلة η_{red} والتركيز يمكن الحصول على علاقة بيانية . عندما تكون $c = 0$ نحصل على قيمة للزوجة الجوهرية $[\eta]$ ، ويمكن حساب الوزن الجزيئي للبوليمر من اللزوجة المحددة باستخدام معادلة مارك-هوينك . Mark-Huink

$$[\eta] = KM^a$$

حيث أن a و K ثوابت تعتمد على طبيعة البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة ويعبر عنها عادة بشكل أكثر عملياً كما يلي :

$$\log[\eta] = \log K + a \log \bar{M}_v$$

ويبين الجدول التالي قيم الثوابت a و K لبعض البوليمرات المهمة صناعياً .

جدول قيم الثوابت K و a لمعادلة مارك - هوينك لبعض البوليمرات

a	$K \times 10^4$	درجة الحرارة °م	المذيب	البوليمر
0.75	2.4	25	داي مثيل فورماسيد (DMF)	بولي (اكربونتريل)
2.6	32	25	ميثا - كريسول	نايلون - 6
0.70	0.62	30	سايكوهكسان	بولي (ايسوبيوتيلين)
0.70	0.75	25	اسيتون	بولي (ميثيل ميثاالكريلات)
0.76	0.55	25	بنزين	
0.79	0.60	20	كلوروفورم	
0.74	0.2	25	بنزين	بولي ستايرين
0.69	1.7	25	تولوين	
0.68	2.1	25	اسيتون	بولي (خلات الفايثيل)

الأسئلة

1 : قارن بين البلمرة المتجانسة Homogenous وغير المتجانسة من حيث :

أ : سهولة التبريد .

ب : الوزن الجزيئي للبوليمر المتكون .

ج : التكاليف الاقتصادية .

د : استخدامات البوليمر الناتج .

2 : لماذا تختلف البلمرة في العوالق عن البلمرة في المستحلبات .

3 : كيف تختلف مثبتات العوالق Suspension stabilizers عن المواد

المستحلبة Emulsifying agents في تأثيرها على سلوك البلمرة .

4 : كيف تعطل تكوين بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية في البلمرة المستحلبة .

5 : اشرح هذه العبارة شرحا وافيا :

"بلمرة الكتلة Bulk polymerization ملائمة لتحضير البوليمرات التكتفوية أكثر من تحضير بوليمرات الإضافة" .

6 : قارن بين مزايا ومساوي كلاً من طرق البلمرة الآتية :

1- بلمرة الكتلة

2- البلمرة في المحاليل

3- البلمرة في العوالق

4- البلمرة في المستحلبات .

7 : لماذا تعد بلمرة الكتلة صعبة في حالة تحضير بولي (كلوريد الفايثيل)؟

8 : ما المقصود بدرجة حرارة تفكك البوليمر ، وما تأثيرها على الوزن الجزيئي للبوليمر في بلمرة الكتلة .

9 : أشرح البلمرة في الطور الغازي والبلمرة الترسيبية .

10 : عند تجزئة نموذج من البولي ستايرين وجد ما يلي :

رقم الأجزاء	الكسر الوزني (W^i)	الوزن الجزيئي M^i
A	0.1	12,000
B	0.19	21,000
C	0.24	35,000
D	0.18	49,000
E	0.11	73,000
F	0.08	102,000
G	0.06	122,000
H	0.04	146,000

أ : ارسم منحنى الانتشار لهذا البوليمر ثم ناقش طبيعة منحنى التوزيع.

ب : أحسب المعدل العددي للوزن الجزيئي \bar{M}_n من هذا المنحنى .

ج : أحسب المعدل الوزني للوزن الجزيئي \bar{M}_w من هذا المنحنى .

د : أوجد نسبة انتشار الوزن الجزيئي في هذا البوليمر .

11 : نموذج من البولي ستايرين عند قياس وزنه الجزيئي اللزوي \bar{M}_v وجد

أن قيمة اللزوجة الجوهرية هي 118 سم³/جم أحسب الوزن الجزيئي

اللزوي لهذا البوليمر .

12 : عند تحضير محلول لنموذج من البولي اثيلين فى اورثوداى كلوروبنزين عند درجة 80 °م تركيزه 0.5 جم/100 مل ، وجد أن الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من محلول البوليمر يساوي 140 ثانية وأن الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب يساوي 80 ثانية . أحسب اللزوجة النسبية واللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة لهذا المحلول .

13 : علل ما يأتي :

أ : يعتبر الوزن الجزيئي اللزوي \bar{M}_v نسبياً وليس مطلقاً .
ب : لا تصلح طريقة الضغط البخاري الازموزي لتعيين الأوزان العالية جداً .
ج : لا تصلح طريقة الضغط الازموزي الغشائية لتعيين الأوزان الجزيئية المنخفضة .

د : يكون المعدل الوزني للوزن الجزيئي أكبر من المعدل العددي للوزن الجزيئي .

هـ : عند تجزئة وفصل البوليمرات بواسطة التنافذ الكروماتوجرافي GPC تخرج الجزيئات الكبيرة قبل الصغيرة من العمود والعكس هو الصحيح عند التجزئة بواسطة الاستخلاص التجزيئي .

14 : أذيب 1 جم من بولي (تيرفتالات الاثيلين) فى 25 مل من مذيب وعند معايرة الناتج مع محلول هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) وجد أنه يحتاج إلى 5 مل للوصول إلى نقطة التعادل . وقد وجد أنه عند معاملة 1 جم من البولي استر مع 20 مل من حامض الخليك اللامائي . وجد أن حامض الخليك الناتج من التفاعل يحتاج إلى 5.3 مل من هيدروكسيد الصوديوم (1 ع) أحسب المعدل العددي للوزن الجزيئي لهذا البوليمر .

15 : أذكر بإيجاز عيوب كل طريقة من طرق إيجاد الوزن الجزيئي للبوليمرات وأسباب ذلك .