

الفصل الحادي عشر

عمليات البلمرة وظروفها

والوزن الجزيئي للبوليمرات

Polymerization Conditions and
Molecular Weights of Polymers

الفصل الحادي عشر

عمليات البلمرة وظروفها والوزن الجزيئي للبوليمرات Polymerization Conditions and Molecular Weights of Polymers

يمكن تقسيم طرق وظروف البلمرة الى نوعين رئيسيين هما :

- (١) البلمرة المتجانسة (homogeneous polymerization)
- (٢) البلمرة غير المتجانسة (heterogeneous polymerization)

أولاً : البلمرة المتجانسة

Homogeneous Polymerization

تتم عملية البلمرة عادة في وسط متجانس واحد كالمحال أو الصلب أو الغاز، والطوران الأخيران (الصلب والغاز) يعتبران ذو أهمية محدودة على النطاق الصناعي.

تتضمن البلمرة المتجانسة على تقنيتين أساسيتين هما :
بلمرة الكتلة وبلمرة المحاليل.

أ) بلمرة الكتلة (bulk polymerization)

تتلخص هذه العملية بتسخين المونومر الذي يكون عادة بهيئة سائل بوجود كميات ضئيلة من العوامل البادئة (initiators)، ثم

يسخن المونومر إلى درجة حرارة معينة وذلك بوضع المزيج في حمام مثبت لدرجة الحرارة إلى أن تحدث البلمرة بالسرعة المطلوبة، فيتحول المونومر إلى بوليمر.

إن بلمرة الكتلة تلائم المونومرات التي تكون بوليمراتها ذائبة في مونومراتها كما هو الحال في تحضير البولي ستيرين والبولي (ميثيل ميثا أكريلات) وغيرهما، من أمثلة ذلك : تحضير بولي (كلوريد الفينيل) وبولي (كلوريد الفينيلدين) وبولي (أكريلونتريل) وبولي (كلوروزاي فلورو إيثيلين) حيث أنها جميعاً لا تذوب في مونومراتها.

إن بلمرة الكتلة ملائمة لتحضير البوليمرات التكثيفية أكثر من البوليمرات ذات النمو المتسلسل وذلك لأن تفاعلات الإضافة بصورة عامة تمتاز بتحرير حرارة شديدة (exothermic) أكثر من تفاعلات التكثيف (condensation reactions)، وبالتالي فإن عملية التبريد تكون أكثر سهولة في البوليمرات التكثيفية.

ب) بلمرة المحاليل Solution Polymerization

إن هذه الطريقة مناسبة لبلمرة مونومرات الفينيل وذلك لسهولة التبريد وانتقال الحرارة المتولدة في مزيج البلمرة إلى الوسط المبرد (cooling medium)، كما أن البوليمر المتكون من

عملية البلمرة يذوب في 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 في 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 الفينيل) (poly(vinyl acetate) الذي يمكن تحويله إلى بولي (كحول الفينيل) (poly(vinyl alcohol).

يجب اختيار المذيب المناسب عند البلمرة في المحاليل بحيث :

- لا يشترك المحلول في التفاعل
- يكون رخيص الثمن
- غير سام
- ثابت كيميائياً.
- معتدلة درجة غليانه.

■ أن يكون مذيباً مناسباً لكل من البوليمر والمونومر والبادئ (initiator).

ثانياً : البلمرة غير المتجانسة

Heterogeneous Polymerization

تتضمن هذه البلمرة وجود أكثر من طور في وسط البلمرة فقد يكون المونومر في حالة غازية ووسط البلمرة في الحالة السائلة والبوليمر المتكون قد يكون في الحالة الصلبة.

وتشمل البلمرة غير المتجانسة على تقنيات عدة أهمها ما يلي

أ) البلمرة في العوالق Suspension Polymerization

يقصد بالبلمرة في العوالق، البلمرة التي تجري في الوسط المائي. يكون فيها المونومر منتشراً في الوسط المائي على هيئة قطرات 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 مونومر 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 ستيرين، وبولي (ميثيل ميثا أكريلات)، وبولي (كلوريد الفينيل)، وبولي (كلوريد الفينيلدين) (poly (vinylidene chloride) وبولي (أكريلونتريل) (poly (acrylonitrile)

ب) 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 الأمونيوم (ammonium persulphate) وبعض مركبات الأزو وغيرها، ويحتوي 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 (الكارهة) للماء (hydrophobic) إلى الداخل.

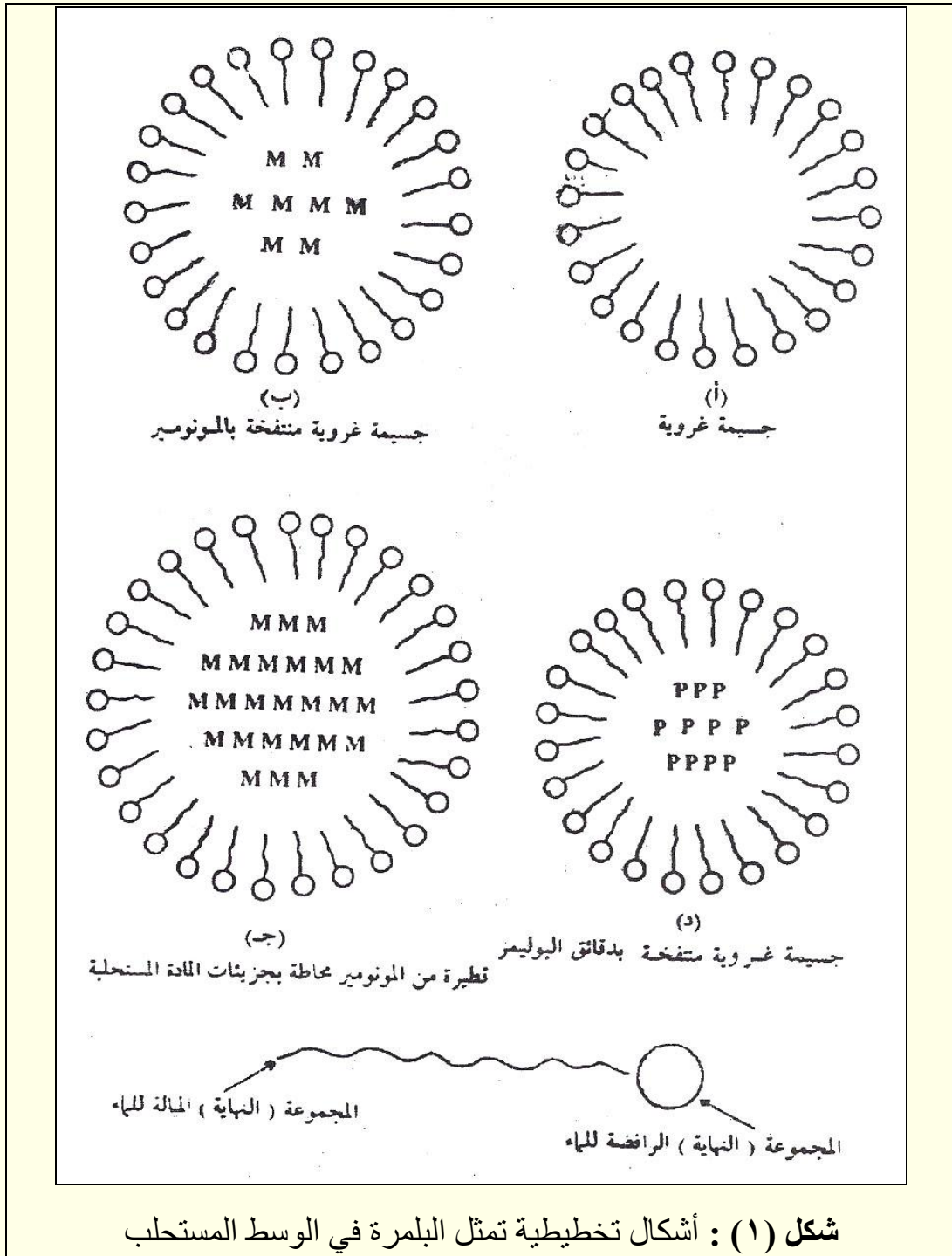
هناك أنواع مختلفة من هذه المواد المستحلبة قد تكون أيونية مثل :

(١) كبريتات الألكيل

(٢) كبريتات الأريل (alkyl aryl sulphate)

(٣) الفوسفات.

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



تستخدم هذه الطريقة لتحضير العديد من بوليمرات الفينيل (vinyl polymers) على النطاق الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستيرين، وبولي (كلوريد الفينيل) والمطاط الصناعي المعروف باسم مطاط الستيرين – بيوتاديين (styrene-butadiene rubber (SBR)).

ج) البلمرة بين سطحي محلولين Interfacial Polymerization

تستعمل هذه الطريقة بكثرة في تحضير العديد من البوليمرات التكتفية كما في تحضير البولي أسترات، والبولي أميدات، والبولي كربونات. ولهذه الطريقة أهمية خاصة إذ يمكن تحضير البوليمرات عند درجات حرارة عادية إلا أنها تقتصر فقط على تفاعلات البلمرة السريعة كتفاعلات هاليدات الأحماض (halides) مع الكحولات الثنائية الهيدروكسيل أو مع المركبات الثنائية الأمين، لتكوين البولي أسترات والبولي أميدات على التوالي.

طريقة البلمرة بين سطحي محلولين :

تتم هذه البلمرة عادة بين مونومرين يكونان بشكل محلولين مختلفين الواحد عن الآخر وغير قابلين للامتزاج (immiscible) بسبب عدم امتزاج السائلين المستخدممين لإذابة المونومرين كأن يكون أحدهما وسطاً مائياً والآخر مذيب عضوي. فتتم البلمرة عادة عند ملتقى سطحي السائلين.

د) البلمرة في الطور الغازي

Gas Phase Polymerization

إن هذه الطريقة قليلة الإستخدام في البلمرة، وتتلخص بإمرار المونومر أو المونومر الغاز إلى غرفة التفاعل وتبدأ البلمرة بواسطة إمرار أشعة فوق بنفسجية فيتكون البوليمر حالاً مكوناً ضباباً لا يلبث أن يترسب. ويمكن استعمال الطريقة هذه لبلمرة المونومرات المحتوية على مجموعة الفينيل مثل كلوريد الفينيل أو الإيثيلين.

هـ) 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 لاحتمال الضعيف لانتهائها وهي محاطة بسلاسل جزيئية بوليمرية قليلة الحركة. من الأمثلة المعروفة على هذه الطريقة بلمرة الستيرين في الكحولات والميثيل ميثا أكريلات في الماء، وتحدث هذه العملية أثناء بلمرة الكتلة لكلوريد الفينيل أو لكلوريد الفينيليدين 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، وإن قسماً من هذه الأجهزة قد لا تصلح لتعيين الأوزان الجزيئية التي تتطلب أن تكون المادة هذه متطايرة (volatile) في درجات حرارية مناسبة وعليه فإن استعمالها في تعيين الأوزان الجزيئية للبوليمرات قليل الأهمية، نظراً لأن البوليمرات تكون عادة غير متطايرة.

طرق تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات

وتستخدم في تعيين الأوزان الجزيئية العالية للبوليمرات طرق وأجهزة عديدة مثل :

- الأزموميترات (osmometers)
 - والطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (light scattering)
 - وقياس اللزوجة (viscometry)
 - 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.

أنواع الأوزان الجزيئية للبوليمرات :

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

- أبسطها وأكثرها تداولاً هو المعروف بالمعدل العددي للوزن الجزيئي للبوليمر (number average (molecular weight)) ويرمز له بـ (\bar{M}_n) . 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 ويسمى هذا النوع من الأوزان الجزيئية بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي. weight average molecular (\bar{M}_w)
- وهناك نوع ثالث من الوزن الجزيئي يعتمد على لزوجة محاليل البوليمر، ولذلك يسمى أحياناً بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (viscosity average molecular weight) وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقي من (\bar{M}_n) ويرمز له بالرمز (\bar{M}_v) .

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها، الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب (colligative properties) :

(١) انخفاض درجة التجمد

(٢) ارتفاع درجة الغليان

(٣) الضغط الأزموزي

وتستخدم لتعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي (\bar{M}_n) لأن هذه الطرق تعتمد أساساً على حساب عدد السلاسل البوليمرية فئة كل وزن جزيئي أي أن (\bar{M}_n) هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية :

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

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 :

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i$$

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 التي تساوي :

$$W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

وبالتالي فإن (\bar{M}_w) :

$$\begin{aligned} \therefore W_i &= \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \\ \therefore \bar{M}_w &= \sum W_i M_i \\ \Rightarrow \bar{M}_w &= \frac{\sum N_i M_i M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \end{aligned}$$

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

$$\bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a \right)^{1/a}$$

حيث أن :

W_i : يمثل الكسر الوزني.

a : ثابت يتراوح قيمته بين (0.5 – 0.9).

وبالتعويض عن (W_i) في المعادلة $(\bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a \right)^{1/a})$ بالقيمة

$$\left(W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \right) \text{ نحصل على :}$$

$$\therefore W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

$$\therefore \bar{M}_v = \left(\sum W_i N_i^a \right)^{1/a}$$

$$\Rightarrow \bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

وعندما تصبح $(a = 1)$ يصبح عندئذ المعدل اللزوجي (\bar{M}_v)

مساوياً للمعدل الوزني (\bar{M}_w) .

لذا فإن معدل الوزن الجزيئي الزوجي (\bar{M}_v) يكون دائماً أقل من المعدل الوزني للوزن الجزيئي (\bar{M}_w).

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي : ($\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$).

ويسمى المعدل العددي \bar{M}_n للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي.

وتسمى النسبة $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر

.molecular weight distribution ratio (MWDR)

أما عندما يكون البوليمر ضيق الانتشار (narrow distribution) أي أن السلاسل البوليمرية متقاربة

في الأطوال فعندئذ تصبح النسبة $\left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}\right)$ قريبة من الواحد

وتصبح قيم ($\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$) متساوية تقريباً.

التعيين الكمي للمجاميع النهائية في السلاسل البوليمرية End Group Analysis

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي (\bar{M}_n) للبوليمرات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع كيميائية قابلة للتحليل الكمي بطرق كيميائية أو فيزيائية مناسبة وإن معظم طرق التحليل المتوفرة حالياً تقتصر على تعيين الأوزان الجزيئية المنخفضة نسبياً أي أقل من (25,000)، وذلك لأن تركيز المجاميع النهائية في البوليمرات العالية الوزن الجزيئي يكون قليل نسبياً الأمر الذي يصعب تحليله كميّاً بدقة.

يمكن تعيين المعدل العددي للوزن الجزيئي للبولي أسترات التي تنتهي سلاسلها بمجاميع الكربوكسيل والهيدروكسيل القابلتان للتحليل الكمي بواسطة المعايرة (titration) وذلك كما يلي :

- وزن كمية من البوليمر وإذابته في مذيب مناسب قابل للإمتزاج بالماء مثل الأسيتون أو الفيوران المهدرج
- ثم معايرة المحلول بمحلول قياسي (standard solution) لقاعدة مناسبة مثل هيدروكسيد الصوديوم باستخدام الفينولفثالين كدليل لتعيين نقطة انتهاء التفاعل. وبذلك يمكن

تعيين عدد الملي مكافئات (milliequivalents) للكربوكسيل في وزن معين من البوليمر.

أما عدد الملي مكافئات من الهيدروكسيل فيمكن تعيينها بتفاعل الأستلة Acetylation للبوليمر وذلك كما يلي :

- مفاعلة كمية معلومة من حامض الخليك اللامائي مع وزن معين للبولي أستر
- ثم تعيين كمية حامض الخليك المتحررة من التفاعل بالمعايرة مع قاعدة عيارية.

إن كمية القاعدة اللازمة لمعادلة حمض الخليك المتحرر تكون مكافئة لمجاميع الهيدروكسيل في البوليمر، ومن هذه النتائج يمكن حساب المعدل العددي (\bar{M}_n) بالشكل الآتي :

$$\text{number of moles of Polymers/garm} = \frac{\text{number of mequivalents of carboxyl} + \text{number of mequivalents of hydroxyl}}{\text{Weight of Polymer in grams} \times 2 \times 1000}$$

وبالتالي فإن المعدل العددي للوزن الجزيئي (\bar{M}_n) يساوي :

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\text{Number of moles of Polymers / gram}}$$

ويمكن تعيين مجاميع فعالة أخرى بطريقة المعايرة كمجاميع الأمينو في البولي أميدات، ومجاميع الإيبوكسي (epoxy groups)

في راتنجات الإيبوكسي (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 أطياف الأشعة تحت الحمراء كما يمكن الإستعانة 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 كتل 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 سرعة التردد الإلكتروني (amplitude of electron vibration) للجزيئات. ومن ناحية أخرى يعتمد قياس معامل الإنكسار على تركيز المحلول وسعة التردد الإلكتروني و عليه 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 :

$$t = H_c M_w$$

حيث أن :

H : ثابت التناسب الذي يعود الى تغيير معامل الإنكسار (n) مع التركيز (c) ويساوي :

$$H = \frac{32 \pi^3 n_o^2 (dn/dc)^2}{3 \lambda^4 N_o}$$

حيث :

T : مقدار التعكر (turbidity) الناجم عن الضوء المتشتت.

λ : الطول الموجي للضوء الساقط

N_o : عدد أفوجادرو (Avogadros' number)

dn/dc : تغيير معامل الإنكسار مع التركيز.

ثانياً : قياس المعدل الوزني للوزن الجزيئي (\bar{M}_w) بالطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية الخارقة Determination of (\bar{M}_n) 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، أي أن تحدث حالة اتزان 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 الإنكسار أو بالطرق الضوئية.

وهذه الطريقة لتعيين المعدل الوزني (\bar{M}_w) تعتمد على تشغيل جهاز السنترفيوج (centrifuge) بسرعة عالية نسبياً (أي 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 التركيز بدلالة ثابت التركيز (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 : كتلة الجزيئة

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 (\bar{M}_w) من المعادلة التالية :

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

تعتبر هذه الطريقة أكثر ملائمة لتعيين المعدل الوزني للوزن الجزيئي بالنسبة للبوليمرات الطبيعية الأحادية الانتشار مثل

البروتينات وتعطى هذه الطريقة إضافة الى 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 بمعدّل الوزن الجزيئي اللزوجي viscosity average molecular weight (\bar{M}_w). إن هذه الطريقة في قياس الوزن الجزيئي هي نسبية (relative) إذ أنهما تعتمد على قياس الزمن الذي تستغرقه كمية معينة من المحلول للانسياب خلال أنبوب شعري (t) (capillary tube) نسبة إلى الوزن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المذيب (t_0) في نفس درجة الحرارة. وهناك تعابير متعددة تستخدم للتعبير عن لزوجة المحلول أهمها :

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

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

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

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} : \text{العدد اللزوي اللوغاريتمي (4)}$$

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

حيث أن :

t_0 : هو الزمن المستغرق لانسياب كمية معينة من المذيب

t : الزمن المستغرق لانسياب نفس الكمية من المحلول ذي

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 في الجهاز.

وما يجب أن تجرى هذه القياسات عندما يكون الجهاز مغموراً في حمام ذي درجة حرارية ثابتة ($\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$). 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)

$$[\eta] = K M^a$$

حيث أن :

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

$$[\eta] = K M^a$$

$$\log [\eta] = \log (K M^a)$$

$$\log [\eta] = \log K + \log M^a$$

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

ويبين (جدول ١) قيم الثوابت a و K لبعض البوليمرات المهمة
صناعياً.

جدول (١) : قيم الثوابت K و a لمعادلة مارك – هوينك لبعض البوليمرات

a	$K \times 10^4$	درجة الحرارة (°C)	المذيب	البوليمر
0.75	2.4	25	داي ميثيل فورماسيد (DMF)	بولي (أكريلونتريل)
2.6	32	25	ميثا – كريسول	نايلون-6
0.70	0.62	30	سايكلو هكسان	بولي (ايسوبيوتيلين)
0.70	0.75	25	أستون	بولي (ميثيل ميثا أكريلات)
0.76	0.55	25	بنزين	
0.79	0.60	20	كلوروفورم	
0.74	0.20	25	بنزين	بولي ستيرين
0.69	1.7	25	تولوين	
0.68	2.1	25	أستون	بولي (خلات الفينيل)