الوزن الجزيئي للبوليمرات

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.

ان 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: مهم

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

* الأزموميترات (Osmometers).
* الطرق العديدة المعتمدة على تشتت الضوء (Light scattering).
* قياس اللزوجة (Viscometry).
* الطرق المعتمدة على قوة الطرد المركزية (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: مهم جدا جدا

توجد ثلاثة أنواع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات:

*** المعدل العددي للوزن الجزيئي : (Number average molecular weight) $(\overline{M}_n)$**

وهو أبسطها وأكثرها تداولاً ويرمز له بـ $(\overline{M}_n)$ ويعتمد هذا النوع من الوزن الجزيئي على عدد السلاسل الجزيئية دون الاهتمام بأوزانها. ويسمى المعدل العددي للوزن الجزيئي في بعض الأحيان بالمعدل الحسابي هو النسبة بين الوزن الكلي للبوليمر إلى العدد الكلي للجزيئات البوليمرية

مهم

$$(\overline{M}_n) = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

حيث أن

Ni: هو عدد الجزيئات التي لها وزن جزيئيMi

إن قيم الأوزان الجزيئية المختلفة للبوليمر تتباين بتباين الطرق المتبعة في تعيينها, الطرق المعتمدة على الخواص الكمية للمركب:

١- انخفاض درجة التجمد

٢- ارتفاع درجة الغليان

٣-الضغط الأزموزي

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

*** المعدل الوزني للوزن الجزيئي: Weight average molecular weight ($\overline{M}_w$)**

ويستند هذا النوع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات إلى أوزان أو كتل السلاسل البوليمرية وليس عددها . أما عند استعمال الطرق المعتمدة على تشتت الضوء أو على قوة الطرد المركزية في تعين الوزن الجزيئي للبوليمر فإن هذه الطرق تعين ما يسمى بالمعدل الوزني للوزن الجزيئي $\overline{M}_w$ وذلك لاعتماد الطريقتين على كتلة الجزيئات وليس عددها

مهم

$$(\overline{M}_w) = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

*** المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي:(Viscosity average molecular weight) ($\overline{M}_v$)**

وهو يعتمد احيانا على لزوجة محاليل البوليمر لذلك سمي بهذه التسمية وهو أكثر دلالة على الوزن الحقيقي من ($\overline{M}_n$) ويرمز له بالرمز ($\overline{M}_v$).

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

مهم

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

(a) ثابت يتراوح قيمته بين :0.9 –0.5

أوعندما تصبح (a = 1) يصبح عندئذ المعدل اللزوجي ($\overline{M}_v$) مساوياً للمعدل الوزني ($\overline{M}_w$).

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

وبشكل عام تتدرج القيم الثلاثة للوزن الجزيئي للبوليمر بالشكل التالي:

$$(\overline{M}_n) < (\overline{M}_v) < (\overline{M}_w)$$

أوتسمى النسبة $\frac{(\overline{M}_w)}{(\overline{M}_n)}$ **بنسبة انتشار الوزن الجزيئي للبوليمر** Molecular weight distribution ratio (MWDR)

فاذا كانت مساوية الى واحد فأن البوليمر متجانس الوزن الجزيئي

واذا كان اكبر من واحد فالبوليمر يكون ذات جزيئات كبيرة الوزن الجزيئي قليلة العدد

واذا كان اصغر من واحد فالبوليمر يكون ذات جزيئات صغيرة الوزن الجزيئي وكثيرة العدد

حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات

تختلف البوليمرات عن جزئيات المركبات ذات الوزن الجزيئي الصغير في أن الأخيرة عبارة عن مواد متبلورة تبلوراً كاملاً بنسبة (١٠٠%) في أن جزيئات البوليمرات تحتوي على مناطق متبلورة ومناطق غير متبلورة وليس هناك أي بوليمرات تصل فيها درجة التبلور الى (١٠٠%). لهذا السبب فإن البوليمرات شبه المتبلورة هذه عند درجات حرارة أقل من درجة حرارة الإنصهار لا يكون لها قوام صلب ولكن يكون لها قوام جلدي أو مطاطي. وعند تسخينها تزيد درجة حرارتها تدريجياً حتى يتم تحولها الى الحالة السائلة حين تصل إلى درجة الإنصهار. أما المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير فإنها تظل عند تسخينها في الحالة الصلبة المتبلورة إلى أن تصل إلى درجة حرارة الإنصهار وعندها يتحول المركب فجأة من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة بدون المرور بأي حالة متوسطة. وتمثل حالة البوليمر المرحلية والتي يتخذ فيها قواماً طرياً قبل الإنصهار حالة تلين فيها المناطق غير المتبلورة في البوليمر، مع بقاء المناطق المتبلورة صلبة كما هي، وبزيادة درجة التسخين فإن المناطق المتبلورة تبدأ كذلك في الإنصهار ويتحول كل البوليمر إلى الحالة السائلة.

التحول الحراري عند خفض درجة الحرارة

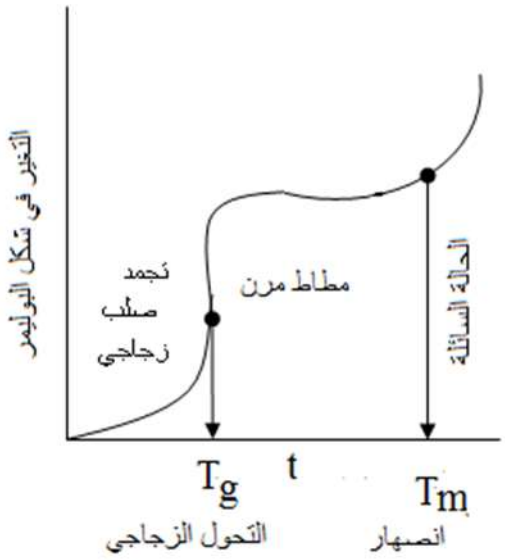
وجد أنه إذا خفضت درجة الحرارة التي يتعرض لها بوليمر صلب (جلدي) (بالتبريد التدريجي لعينة البوليمر) فإنه يحدث عند الوصول الى درجة حرارة معينة تجمد المناطق غير المتبلورة في البوليمر وتتسبب في أن يتحول البوليمر إلى حالة زجاجية صلبة (ولكنها غير متبلورة وتسمى درجة الحرارة المنخفضة التي يتحول فيها البوليمر إلى الحالة الزجاجية بدرجة حرارة الزجاج (T_g).

وبذلك، فإن البوليمر: **مهم جدا جدا مع الرسم**

* عبارة عن مادة صلبة قاسية (زجاج) عند درجة حرارة أقل من درجة حرارة الزجاج (T_g):

* يكون للبوليمر قوام جلدي أو مطاطي عند درجة حرارة أعلى من درجة الزجاج وأقل من درجة الإنصهار.

* يكون البوليمر في صورة سائل كثيف (مرتفع اللزوجة) عند درجة حرارة أعلى من درجة الإنصهار (T_m).



وبطريقة اخرى يمكن التعبير عن حالات الإنتقال بالحرارة في البوليمرات بأن للبوليمرات حالتي انتقال بالحرارة: مهم جدا

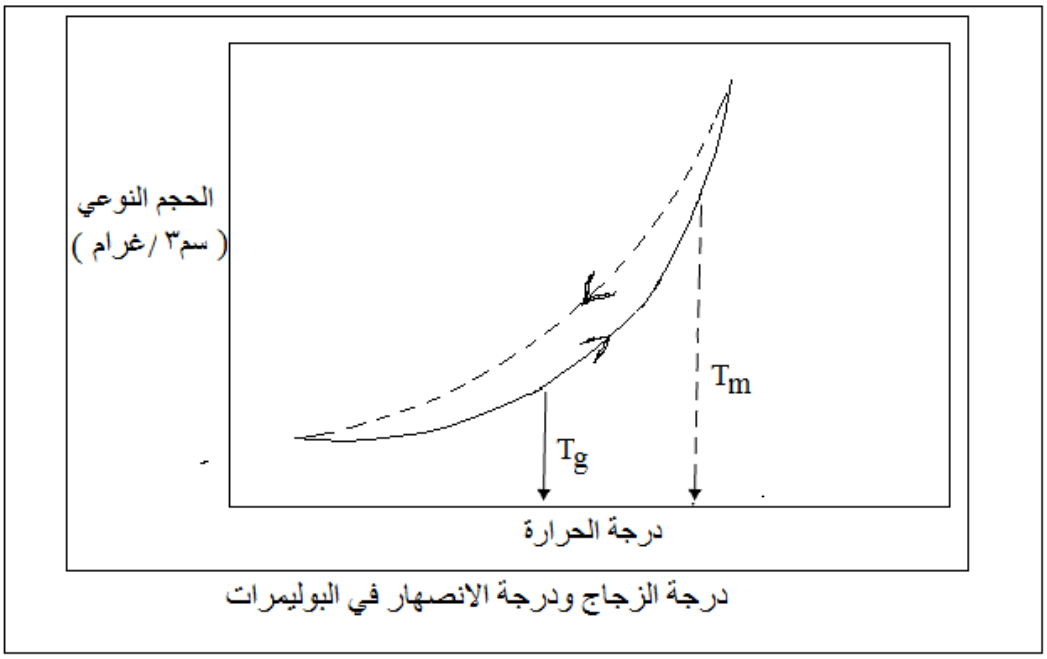
الاولى: حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق غير المتبلورة ودرجة الحرارة هذه هي درجة الزجاج (T_g).

الثانية: حالة انتقال من الدرجة الأولى، وهي تعبر عن حالة انتقال حراري للمناطق المتبلورة في البوليمر ودرجة الحرارة التي يتم فيها أو عندها الإنتقال هي درجة الإنصهار (T_m).

الإختلاف بين حالة الإنصهار في البوليمرات وحالة الإنصهار في المركبات العادية:

١- انصهار البوليمر لا يتم عند درجة حرارة واحدة محددة مثل المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير ولكن تتم عملية الإنصهار على مدى قصير من درجات الحرارة.

٢- مسار الزيادة في الحجم النوعي للبوليمرات بالتسخين والانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة يختلف عن مسار النقص في الحجم النوعي بخفض درجة الحرارة (التبريد) والانتقال من الحالة السائلة الى الحالة الصلبة. وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة عدم التطابق بين المسارين (Hysteresis) كما يتضح في الشكل ادناه:



درجة الزجاج ودرجة الانصهار في البوليمرات

درجة حرارة الزجاج: Glass Transition مهم التعريف

تعرف درجة حرارة الزجاج بأنها درجة الحرارة (مدى درجات الحرارة) التي عندها ينتقل البوليمر بالتبريد من مادة قوامها جلدي إلى مادة زجاجية قاسية. وهذه الحالة كما سبق أن ذكرنا حالة انتقال من الدرجة الثانية وهي ميزة تميز البوليمرات عن المركبات العادية ذات الوزن الجزيئي الصغير. ويرجع هذا كما ذكر سابقاً لاحتواء البوليمرات على مناطق غير متبلورة.

وعند درجة الزجاج يتم تحول فجائي في معظم صفات البوليمر ومنها الكثافة (Density) أو الحجم النوعي(Specific volume). ولذلك فهي تمثل نقطة التغيير المفاجيء في علاقة الحجم النوعي أو الكثافة مع التغيير في درجة الحرارة). وتستخدم طريقة قياس التغيير في الحجم النوعي مع خفض درجة الحرارة لتعيين درجات الزجاج للبوليمرات المختلفة.

س/عرف درجة الانتقال الزجاجي ؟

س/ماهي حالات التحول الحراري في جزيئات البوليمرات؟