

Experimental (2)

تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر

Determination of molecular weight polymer

Keywords: Intrinsic viscosity, Specific viscosity

الجانب النظري

هناك عدة طرق يمكن من خلالها ايجاد الوزن الجزيئي للبوليمر ومن هذه الطرق طريقة قياس اللزوجة (**Viscosity measurement method**) حيث عرفت هذه الطريقة عام 1930 من قبل ستاودنكر Staudinger وتعتمد في الاساس على العلاقة الطردية بين لزوجة المحلول وحجم جزيئات البوليمر، وقد جعلت سهولة القياس والتطبيق أن تكون هذه الطريقة من أهم الطرق المستخدمة في تحديد الوزن الجزيئي للبوليمرات. وقبل البدء ببيان طريقة العمل لابد من إشارة إلى بعض المصطلحات المستعملة في التعبير عن اللزوجة.

1- اللزوجة النسبية **Relative viscosity**

ويعبر عنها كما يلي:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

حيث أن:

η = معامل اللزوجة للمحلول (أو اللزوجة المطلقة للمحلول).

η_0 = معامل اللزوجة للمذيب (أو اللزوجة المطلقة للمذيب).

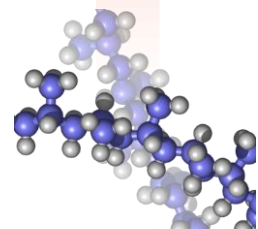
t = زمن مرور المحلول عبر الانبوبة الشعرية في مقياس اللزوجة.

t_0 = زمن مرور المذيب المستعمل عبر الانبوبة الشعرية في مقياس اللزوجة في نفس الظروف.

2- اللزوجة النوعية **Specific viscosity**

والتي يعبر عنها بالمعادلة

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$



3- اللزوجة المختزلة Reduced viscosity

وتسمى أيضاً بالعدد اللزوي ويعبر عنها بالمعادلة

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_{rel} - 1}{C}$$

حيث أن C هي التركيز ويعبر عنه بعدد الغرامات لكل 100 سم³ من المحلول وحيث ان لزوجة المحلول تتناسب طردياً مع التركيز ، لذلك فعند التخفيف الى مالانهاية نحصل على مايسمى باللزوجة الذاتية أو الجوهرية أو المحددة.

4- اللزوجة الذاتية Intrinsic viscosity

والتي يعبر عنها رياضياً بالعلاقة التالية

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

حيث ان $[\eta]$ هي اللزوجة الذاتية أو الجوهرية أو المحددة

ومن علاقة مارك - هونيك (Mark & Houwink) يمكن ايجاد الوزن الجزيئي للبولمر من العلاقة

التالية

$$[\eta] = K \cdot M_v^a$$

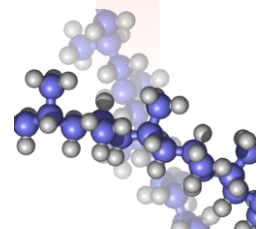
حيث ان M_v هو معدل الوزن الجزيئي اللزوي للبوليمر M.wt. Viscosity average

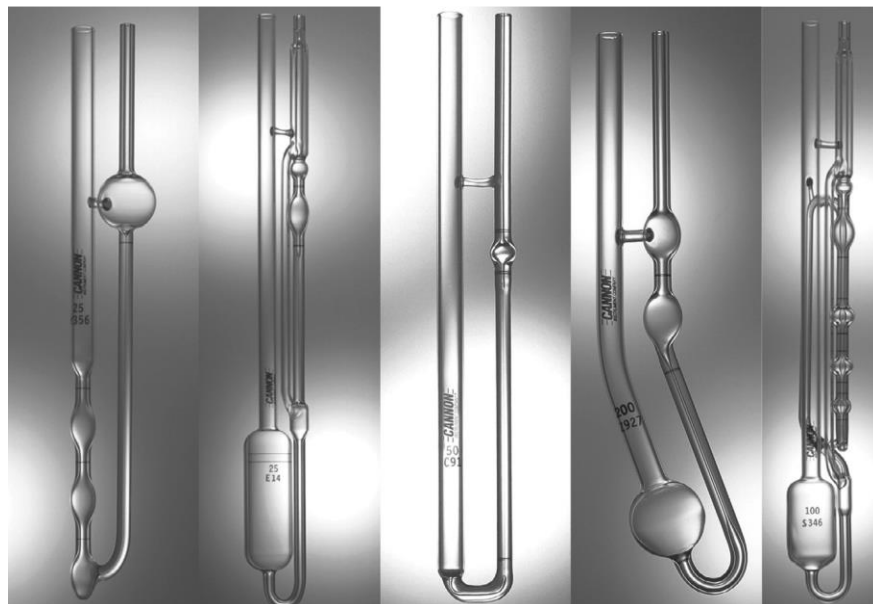
K هو ثابت يعتمد على البوليمر والمذيب المستعمل وكذلك درجة الحرارة

a هو ثابت يعتمد على التشكيل الفراغي لجزيئة البوليمر

الجانب العملي

الادوات اللازمة: تتالف من حمام مائي لتثبيت درجة حرارية معينة، ساعة توقيت، مقياس اللزوجة من نوع جهاز اوستوالد (المحور) Modified Ostwald viscometer وهناك أشكال متنوعة من مقياس اللزوجة وكما مبين في الشكل (1).



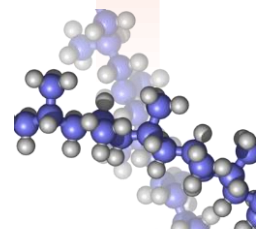


الشكل (1)

طريقة العمل

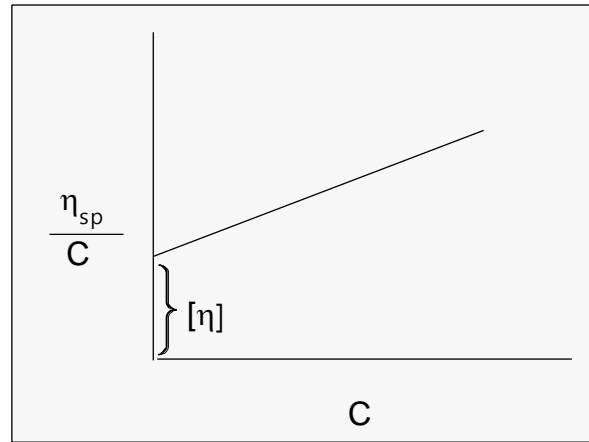
يوضع مقياس اللزوجة المغسول والمجفف بصورة عمودية داخل الحمام المائي ثم توضع حوالي 25 سم³ من المذيب داخل مقياس اللزوجة من الشعبة العريضة ، يترك الجهاز لفترة خمس دقائق لكي تثبت درجة حرارة المذيب على نفس درجة حرارة الحمام المائي ، بعدها وبواسطة انبوب مطاطي يتم سحب المذيب الى مستوى اعلى من مستوى الاشارة العليا الموجودة على الشعبة الشعرية ، ثم يترك لينزل ويحسب الزمن الذي استغرقه المذيب حتى اجتيازه الاشارة السفلى في الشعبة الشعرية ويمثل هذا الزمن بعد اعادة قياسه لاكثر من مرة t_0 . بعد ذلك يفرغ جهاز مقياس اللزوجة من المذيب ويوضع فيه اقل كمية من محلول البوليمر (تركيز حوالي 5% غم/سم³) وبعد تركها لفترة حوالي 5 خمس دقائق يقاس زمن نزول المحلول وتعاد العملية لاكثر من مرة ويكون هذا الزمن هو t_1 .

بعد ذلك تتم عملية تخفيف للمحلول داخل جهاز مقياس اللزوجة حوالي 5سم³ من المذيب الى المحلول وتخلط جيدا ويترك جهاز مقياس اللزوجة لفترة زمنية لكي تستقر درجة حرارة المحلول ثم يقاس زمن نزول المحلول ويكون هذا الزمن t_2 ، وبنفس الطريقة تتم القياسات بعد اجراء 5-6 عمليات تخفيف وقياس الزمن. بعد انتهاء عمليات القياس يفرغ جهاز مقياس اللزوجة ويغسل بكمية من المذيب ، ثم تنظم النتائج كما مبين في الجدول التالي :



Con. g%	t(sec)	$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$	$\frac{\eta_{sp}}{C}$
0	t_0			
1	t_1			
2	t_2			
3	t_3			
4	t_4			
5	t_5			

ترسم العلاقة بين $\frac{\eta_{sp}}{C}$ والتركيز C ثم تعيين قيمة $[\eta]$ في منطقة تقاطع النقاط مع محور $\frac{\eta_{sp}}{C}$ وكما مبين في الشكل (2) ثم يحسب الوزن الجزيئي حسب معادلة مارك هونيك.



الشكل (2)

Table 5.1. Mark-Houwink Parameters for Various Polymers and Solvents^a

Polymer	Solvent	Temperature/°C	K/(cm ³ /gm)	α
Atactic polystyrene	Benzene	25	.034	0.65
Atactic polystyrene	Toluene	25	0.00848	0.748
Atactic polystyrene	Cyclohexane	28	.108	0.479
Poly(isobutylene)	Benzene	25	0.083	0.53
Poly(isobutylene)	Toluene	25	0.087	0.56
Poly(isobutylene)	Cyclohexane	25	0.040	0.72
Atactic polypropylene	Benzene	25	0.027	0.71
Atactic polypropylene	Toluene	30	0.0218	0.725
Atactic polypropylene	Cyclohexane	25	0.016	0.80
Poly(vinyl alcohol) ^b	Water	25	0.0002	0.76

^a From J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, New York, 1975.

^b P. J. Flory and F. S. Leutner, *J. Polym. Sci.*, 3, 880 (1948).

