

# فصل دوم

مبانی ساختاری، پدیده

انتقال و وزن مولکولی

## ۱-۲: وزن مولکولی پلیمرها

وزن مولکولی مواد شیمیایی با توجه به وزن مولکولی عناصر تشکیل دهنده آن تعیین می گردد. در مواد ساده شیمیایی، وزن مولکولی معنی خاصی دارد. به عبارتی مقدار عددی آن ثابت و دقیق است. مثلاً وزن مولکولی هگزان  $C_6H_{14}$  که دارای ۶ اتم کربن و ۱۴ اتم هیدروژن است ۸۶ است. طولانی نمودن زنجیره کربنی با افزودن یک اتم کربن دیگر، هگزان را به یک ترکیب کاملاً متفاوت یعنی هپتان  $C_7H_{16}$  با وزن مولکولی ۱۰۰ تبدیل خواهد کرد. به عبارتی ساختمان شیمیایی ماده تغییر کرده و ماده جدید با خواصی متفاوت تشکیل خواهد شد.



در پلیمرها که از اتصال تعداد فراوان واحدهای تکرارشونده ساخته شده اند، وزن مولکولی تعریفی متفاوت دارد. مثلاً در پلی اتیلن که از تعداد واحدهای تکرارشونده بی شمار اتیلن ( $CH_2=CH_2$ ) با وزن مولکولی ۲۸ تشکیل شده است، با نگاهی ساده به نظر می رسد وزن مولکولی ضریبی از ۲۸ خواهد بود. در نتیجه با اتصال ۱۰۰۰ یا ۵۰۰۰ یا ۱۰۰۰۰ واحد تکرارشونده اتیلن به یکدیگر، پلی اتیلن هایی تولید خواهد گردید که وزن مولکولی این پلی اتیلن های فرضی به ترتیب ۲۸۰۰۰، ۱۴۰۰۰۰ و ۲۸۰۰۰۰ خواهد بود. در حالی که در مواد ساده حتی یک واحد تغییر در وزن مولکولی قابل قبول نبود.

اما در یک نمونه پلیمری سنتز شده غیر ممکن است که طول همه زنجیره های پلیمری موجود یکسان باشد؛ بنابراین آن نمونه حاوی زنجیره هایی با وزن های مولکولی متفاوت خواهد بود. به عبارتی تقریباً هرگز نمی توان نمونه ای از یک پلیمر مصنوعی یافت که در آن تمام زنجیره ها وزن مولکولی یکسانی داشته باشند. بنابراین وقتی درباره ی پلیمرها صحبت می کنیم، ناچار به بحث در مورد متوسط وزن های مولکولی هستیم. این متوسط، به روش های گوناگونی، قابل محاسبه است. این روش ها عبارتند از: میانگین عددی وزن مولکولی، میانگین وزنی وزن مولکول عددی، میانگین

گرانروی (ویسکوزیته) وزن مولکولی، و میانگین زد ( $Z$ ) وزن مولکولی؛ که ما در این ادامه فقط به توضیح میانگین عددی و میانگین وزنی وزن مولکولی می پردازیم.

## ۲-۱-۱: میانگین عددی وزن مولکولی

برای بیان وزن مولکولی پلیمرها به صورت میانگین عددی وزن مولکولی، ابتدا روش میان گیری شرح داده می شود. تصور کنید در یک نمونه فرضی پلیمر مولکول های بسیار فراوانی وجود دارد. این مولکول ها که از به هم متصل شدن مونومرها با تعداد متفاوت ساخته شده اند طبیعتاً دارای وزن مولکولی های متفاوت و در نتیجه طول متفاوت خواهند بود. برای تعیین میانگین عددی باید مولکول هایی را که دارای تعداد مونومرهای یکسان (اندازه های یکسان) هستند تفکیک نموده و هر اندازه را در یک دسته قرار داد. چنانچه کل تعداد مولکول های موجود در نمونه  $n$  عدد باشد که در دسته های مختلف تفکیک شده اند، در هر گروه  $n_i$  مولکول با وزن مولکولی یکسان وجود دارد، به نحوی که:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum n_i$$

اگر وزن مولکولی هر مولکول در دسته ۱ را با  $M_1$ ، وزن مولکولی هر مولکول در دسته ۲ را با  $M_2$  و ... و وزن مولکولی هر مولکول در دسته  $i$  را با  $M_i$  نشان دهیم، میانگین عددی وزن مولکولی از رابطه زیر حاصل می شود:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

## ۲-۱-۲: میانگین وزنی وزن مولکولی

برای تعیین میانگین وزنی وزن مولکولی همانند میانگین عددی باید مولکول هایی را که دارای تعداد مونومرهای یکسان (اندازه های یکسان) هستند تفکیک نموده و هر اندازه را در یک دسته قرار داد. واضح است که اگر وزن مولکولی هر دسته مساوی  $W_i = n_i M_i$  باشد، وزن مولکولی کل نمونه  $W = \sum n_i M_i$  است. پس می توان گفت سهم وزن هر دسته (کسر وزنی هر دسته) برابر است با  $X_i = \frac{W_i}{W} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}$ . در نهایت میانگین وزنی وزن مولکولی به صورت زیر محاسبه خواهد شد:

$$M_w = \sum X_i M_i = \frac{\sum n_i M_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

## ۲-۱-۳: درجه پلیمریزاسیون

به تعداد واحدهای تکرارشونده (مونومر) در مولکول های پلیمر یا همان  $n$  درجه پلیمریزاسیون  $D_p$  گفته می شود. اما با توجه به اینکه در یک نمونه پلیمر، مولکول هایی با طول های مختلف (درجه پلیمریزاسیون های مختلف) وجود دارند، برای درجه پلیمریزاسیون هم همانند وزن مولکولی یک مقدار میانگین می توان بیان کرد. بدیهی است این مقدار از تقسیم میانگین وزن مولکولی بر وزن مولکولی یک مونومر بدست می آید، که بسته به اینکه از میانگین عددی یا وزنی استفاده کنیم، درجه پلیمریزاسیون عددی یا وزنی تعریف می شود.

میانگین عددی درجه پلیمریزاسیون:

$$D_{pn} = \frac{M_n}{m}$$

میانگین وزنی درجه پلیمریزاسیون:

$$D_{pw} = \frac{M_w}{m}$$

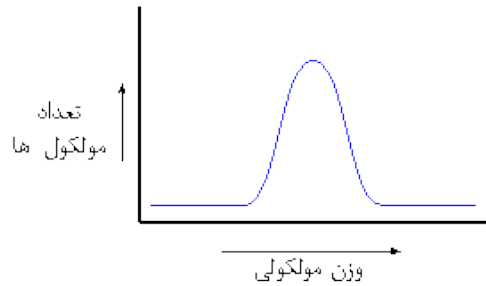
که در این روابط  $m$  وزن مولکولی یک واحد تکرار (مونومر) است.

## ۲-۱-۴: توزیع وزن مولکولی پلیمرها

چنانچه دو نمونه از یک نوع پلیمر داشته باشیم که هر دو دارای میانگین وزن مولکولی یکسانی باشند، آیا خواص آنها مشابه خواهد بود؟ پاسخ خیر است. نکته قابل توجه در این سوال این است که علیرغم یکسان بودن وزن مولکولی، بازه ای که این میانگین گیری ها در آن صورت گرفته است شاید یکسان نباشد. مثلاً چنانچه دو نمونه از یک پلیمر دارای میانگین وزن مولکولی فرضی ۵۰۰۰۰ باشد، علیرغم اینکه میانگین وزن مولکولی هر دو یکسان است، اما در یکی می تواند این میانگین مثلاً بین نمونه هایی با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰-۵۰۰۰ باشد و در دیگری میانگین نمونه هایی با وزن مولکولی ۷۰۰۰۰-۴۰۰۰۰ باشد. در نتیجه دانستن این نکته که میانگین عنوان شده از بین نمونه هایی با چه بازه ای از وزن مولکولی بوده است بسیار مهم می باشد. به عبارتی توزیع وزن مولکولی (MWD) در نمونه ها چگونه بوده است. توزیع وزن مولکولی در پلیمرها با رابطه زیر بیان می گردد:

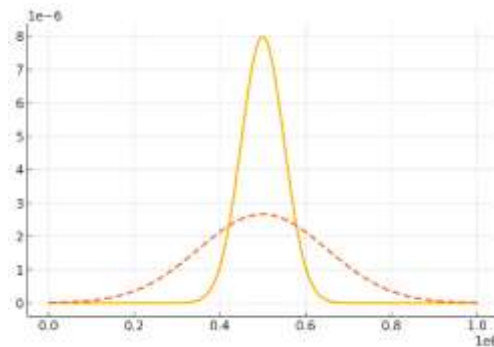
$$\text{Molecular Weight Distribution (MWD)} = \frac{M_w}{M_n}$$

نمودار توزیع وزن مولکولی نیز می تواند این پراکندگی وزن مولکولی را به خوبی نشان دهد.



عریض بودن نمودار نمایانگر پراکندگی وزن مولکولی در مولکول های مختلف پلیمر است و هرچه این نمودار باریکتر باشد توزیع وزن مولکولی و به عبارتی اختلاف وزن مولکولی مولکولهای پلیمر کمتر است. در پلیمرها همواره میانگین وزنی از میانگین عددی وزن مولکولی بزرگتر است ( $M_w > M_n$ ). در نتیجه مقدار MWD همواره از یک بیشتر بوده و می تواند حتی تا بیشتر از ۱۰ باشد. هر چه این مقدار به یک نزدیکتر باشد به این معنی است که طول زنجیره ها به هم نزدیک تر بوده و هر چه از یک فاصله می گیریم به معنی اختلاف بیشتر بین اندازه زنجیره مولکولهای مختلف (توزیع پهن وزن مولکولی) است.

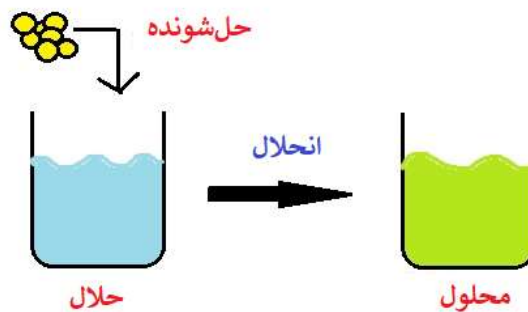
نتیجه: دو نمونه پلیمری می توانند دارای میانگین عددی وزن مولکولی یکسان ولی توزیع متفاوت باشند.



**نکته:** هر چه وزن مولکولی پلیمرها بیشتر باشد، استحکام مکانیکی آنها بالاتر است، اما شکل دهی آنها نیز سخت تر می شود. بنابراین در سنتز پلیمرها باید تلاش کنیم به یک وزن مولکولی بهینه دست یابیم، به نحوی که دارای استحکام مکانیکی قابل قبول بوده و امکان شکل دهی نیز داشته باشد.

## ۲-۲: محلول های پلیمری

هنگامیکه یک ماده ساده به حلال اضافه می شود، فرآیند حل شدن اتفاق می افتد. حل شدن یک پدیده فیزیکی است که به عوامل مختلفی مانند دما، سرعت همزدن، و ... بستگی دارد. اما فرآیند حل شدن وابستگی زیادی به زمان ندارد. به عبارتی حل شونده با سرعت خوبی در حلال حل شده و محلول بدست می آید. در محلول حاصله افزایش چشمگیری در ویسکوزیته مشاهده نمی شود و با افزودن مقدار بیشتر حل شونده تا زمانی که محلول به نقطه اشباع برسد در حلال حل می شود.



از طرفی هنگامی که یک ماده پلیمری به حلال خود اضافه می شود فرآیند حل شدن به صورت آنی اتفاق نمی افتد. بلکه این فرآیند نیاز به زمان دارد. با افزایش زمان پدیده متورم شدن که به دلیل نفوذ حلال به درون کلاف مولکول های پلیمری است اتفاق می افتد. پس از حل شدن کامل حل شونده در حلال ویسکوزیته محلول پلیمری به مقدار زیادی از ویسکوزیته حلال مصرفی بیشتر خواهد بود. علیرغم افزودن مقدار بسیار کم حل شونده به حلال این افزایش در ویسکوزیته قابل توجه است. در صورت افزودن مقدار بیشتر پلیمر فرآیند حل شدن مجدداً با متورم شدن شروع و با گذشت زمان مناسب اتفاق خواهد افتاد. نکته قابل توجه در محلول های پلیمری امکان حل کردن نامحدود پلیمر در حلال می باشد. به عبارتی محلول های پلیمری درای نقطه اشباع نبوده و حل شدن با افزایش ویسکوزیته و تشکیل ژل در حالتی که مقدار حل شونده زیاد باشد اتفاق می افتد.

هنگامیکه پلیمرها به حلال اضافه می شوند به دلیل ماهیت کلافی مولکول های پلیمری، نفوذ حلال به درون کلاف پلیمر آسان نخواهد بود. حلال در تلاش برای نفوذ و رخنه به درون کلاف و جدا کردن مولکولها از یکدیگر خواهد بود که این فرآیند نیاز به زمان دارد. به عبارتی این نفوذ آنی نخواهد بود. با نفوذ بیشتر حلال به فضای درون کلاف، حجم کلاف مولکول های پلیمری افزایش می یابد و پدیده متورم شدن اتفاق می افتد. با گذشت زمان، حلال برهمکنش

های بین مولکول ها را کمتر و کمتر کرده و متورم شدن بیشتر اتفاق می افتد تا جایی که حلال بتواند بر کلیه برهمکنش های بین مولکولی غلبه نموده و آنها را از حالت کلافی درهم پیچیده خارج و درون حلال به صورت محلول در آورد.

## ۲-۳: دمای انتقال شیشه ای $T_g$

پیش از اینکه به توضیح دما انتقال شیشه ای پردازیم، ذکر این مطلب لازم است که پلیمرها بر اساس ساختار کریستالی به سه دسته پلیمرهای آمورف (بی شکل)، بلورین و نیمه بلورین تقسیم بندی می شوند. پلیمرهای آمورف پلیمرهای جامد با نظم ساختاری کم، پلیمرهای بلورین پلیمرهای جامد با درجه بالایی از نظم ساختاری و صلیبت، و پلیمرهای نیمه بلورین پلیمرهای جامدی هستند که قسمتی از آنها منظم بوده و قسمتی بی شکل است.

آیا تا به حال سطلی پلاستیکی یا شیء پلاستیکی دیگری را در زمستان بیرون قرار داده اید و مشاهده نموده اید که در این شرایط، نسبت به تابستان، بسیار راحت تر ترک برمی دارد و می شکنند؟ این تجربه ی شما، پدیده ای است که به نام انتقال شیشه ای شناخته می شود. این انتقال، پدیده ای مختص پلیمرهاست و یکی از خواصی است که پلیمرها را منحصر به فرد می کند. برای هر پلیمر دمای خاص و منحصر به فردی وجود دارد که دمای انتقال شیشه ای،  $T_g$  نامیده می شود. وقتی پلیمر تا زیر  $T_g$  خود سرد شود، مثل شیشه، سخت و شکننده می شود. انتقال شیشه ای، انتقالی است که برای پلیمرهای آمورف رخ می دهد. زنجیرهای پلیمری می توانند به راحتی به اطراف حرکت کنند. در نتیجه، وقتی شما قطعه ای از پلیمر را بر می دارید و خم می کنید، مولکولها که متحرک هستند، می توانند حرکت کنند و بدون هیچ مشکلی به وضعیت های جدید منتقل شوند تا تنش اعمالی را حذف کنند. ولی اگر شما بخواهید نمونه ای از یک پلیمر را در زیر  $T_g$  آن خم کنید، زنجیرهای پلیمر نمی توانند به وضعیت های جدید منتقل شوند تا تنش وارده را حذف کنند. بنابراین یکی از این دو اتفاق رخ می دهد :

(الف) زنجیرها به اندازه ی کافی مقاوم هستند که در برابر نیروی اعمالی مقاومت کنند، و نمونه خم نمی شود؛

(ب) نیروی اعمال شده توسط شما برای زنجیرهای بی حرکت پلیمر بسیار زیاد است و آنها نمی توانند مقاومت کنند. در نتیجه نمی توانند برای حذف تنش حرکت کنند، و نمونه ی پلیمری در دست شما شکسته و یا خرد می شود.

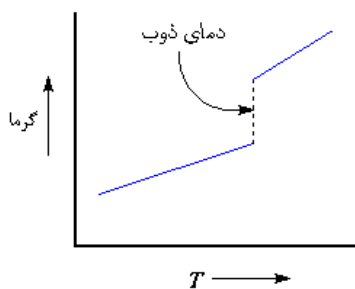
گاهی اوقات یک پلیمر  $T_g$  ای دارد که بالاتر از مقدار مطلوب ماست. در این حالت کافی است که ماده ای به نام نرم کننده، به آن اضافه کنیم. این ماده، مولکولی کوچک است که بین زنجیرهای پلیمر قرار می گیرد و سبب می شود آنها از هم فاصله بگیرند (افزایش حجم آزاد). وقتی که این پدیده رخ می دهد، زنجیرها راحت تر روی هم می لغزند،

و بنابراین نسبت به زمانی که فاقد نرم کننده بودند، در دمای پایین تری قادر به حرکت هستند. در نتیجه، از این طریق می توان Tg یک پلیمر را کاهش داد و پلیمری منعطف تر به دست آورد که کار با آن هم آسان تر است.

نکته قابل توجه در مورد پلیمرهای آمورف این است که هرچه دمای این پلیمرها را افزایش دهیم، این پلیمرها ذوب نمی شوند. بنابراین دمای ذوب برای پلیمرهای آمورف تعریف نمی شود. در واقع پدیده ی ذوب تنها در مورد پلیمرهای بلورین اتفاق می افتد، در حالی که انتقال شیشه ای مختص پلیمرهای آمورف است. اغلب پلیمرها هر دو ناحیه ی آمورف و بلورین را دارا می باشند و بنابراین نمونه ای واحد، می تواند هر دو دمای ذوب و دمای انتقال شیشه ای را نشان بدهد. با وجود این، زنجیرهایی که ذوب می شوند همان زنجیرهایی نیستند که پدیده ی انتقال شیشه ای در آنها رخ می دهد.

#### نکته: تفاوت دمای ذوب و دمای انتقال شیشه:

هنگامی که پلیمری بلورین را با سرعتی ثابت حرارت می دهید، دمای نمونه با سرعت ثابت افزایش می یابد. حال افزایش دما را تا جایی ادامه می دهیم که به دمای ذوب پلیمر برسیم. وقتی این اتفاق بیافتد، اگرچه شما همچنان حرارت دهی به پلیمر را ادامه می دهید، ولی دمای نمونه برای مدتی ثابت خواهد ماند. ثابت باقی ماندن دما تا زمانی ادامه می یابد که پلیمر کاملاً ذوب شود. سپس دمای پلیمر دوباره شروع به بالا رفتن می کند. افزایش دما به این دلیل متوقف می شود که ذوب، نیازمند انرژی است. تمام انرژی که شما به پلیمر بلورین در نقطه ی ذوب آن می دهید، صرف ذوب کردن پلیمر می شود و هیچ انرژی صرف بالا بردن دما نمی شود. این مقدار گرما، گرمای نهان ذوب نامیده می شود. وقتی تمام پلیمر ذوب شد، دما دوباره شروع به بالا رفتن می کند. اما این بار، افزایش دما با سرعت کمتری صورت می گیرد. پلیمر ذوب شده دارای ظرفیت گرمایی بالاتری نسبت به پلیمر بلورین جامد است، و از این رو می تواند انرژی بیشتری را جذب کند، و در عین حال، افزایش دمای کمتری را داشته باشد.





اما وقتی یک پلیمر آمورف را تا  $T_g$  گرم می‌کنید، پدیده‌ی متفاوتی رخ می‌دهد. در ابتدا که آن را حرارت می‌دهید، دما شروع به بالا رفتن می‌کند. با رسیدن به نقطه  $T_g$  ازدیاد دما متوقف نمی‌شود. هیچ گرمای نهانی متعلق به انتقال شیشه‌ای وجود ندارد، و افزایش دما ادامه می‌یابد.