

تأثير درجة الحرارة على بعض الخواص الميكانيكية والريولوجية لبولي

هيدروكسي اثيل سليولوز عالي اللزوجة

م.إحسان ضياء البيرماني م. شيماء هادي خضير م.م.علي رزاق عبد الرضا
جامعة بابل – كلية التربية – ابن حيان

الخلاصة :

تم دراسة الخواص الميكانيكية و الريولوجية لبولي هيدروكسي اثيل سليولوزعالي اللزوجة (HEC H.L.) المذاب في الماء المقطر وبتراكيز مختلفة ، لكون هذا البوليمر له تطبيقات صناعية عديدة ومنها استخدامه كمساحيق في التجميل وكمواد تنظيف وغيرها، لذا تم تعريضه لدرجات حرارة مختلفة (20°C , 30°C , 40°C , 50°C) بهدف معرفة خواصه وتحمله للظروف البيئية .

تم قياس الخواص الميكانيكية من خلال استخدام الموجات فوق السمعية عن طريق جهاز مولد ومستقبل الموجات فوق السمعية ذو تردد (26 KHz) ولتراكيز مختلفة (من 0.1 الى 0.8) gm% لهذا البوليمر ومن هذه القياسات تم حساب الخواص الميكانيكية التالية معامل امتصاص الموجات فوق السمعية وزمن الاسترخاء وسعة الاسترخاء والانضغاطية ومعامل المرونة والممانعة الصوتية التي يبديها هذا البوليمر وقد اشتملت قياسات الخواص الريولوجية على الكثافة واللزوجة القصية وانواعها والتي قيست بواسطة استخدام مقياس لزوجة استولد ومعدل الوزن الجزيئي اللزجي ونصف قطر الجزيئة الفعال . وقد أظهرت النتائج أن جميع الخواص المذكورة أنفاً تزداد زيادة خطية (Linear) أو زيادة أسية (Exponential) مع زيادة التركيز ماعدا الانضغاطية وجد انها تتناقص مع زيادة التركيز .

وأظهرت النتائج ان البوليمر عند درجات حرارة مختلفة ادى الى تحسين خواصه الريولوجية والميكانيكية حيث ان تسخين البوليمر عند درجة حرارة (40°C) ادى الى تكسر الاواصر وتكوين حالة التشابك أذ ازدادت الكثافة وسرعة الموجات وقلت الانضغاطية. وإن تسخين محلول البوليمر ادى الى زيادة قابلية ايوناته على التنافر الكهربائي (electro static repulsion) وهي الصفة المميزة لاستخدام البوليمر كمسحوق تنظيف وأظهرت النتائج ان تسخين البوليمر ادى الى زيادة وزنة الجزيئي وتماسكه (تقسية اواصر البوليمر) مما يجعله افضل في مجل بحثنا وبالتالي تحسين خواصه لملائمة ومقاومة الظروف البيئية .

Temperature Effect in Some Mechanical and Rheological Properties for Poly (Hydroxyethyl cellulose) high viscosity

Abstract:

Some of mechanical and rheological properties of poly Hydroxyethyl cellulose dissolves in distilled water for different concentration from (0.1%) to (0.8%)gm/ml concentrations in temperature (20°C , 30°C 40°C , 50°C) had been studied.

With respect to the mechanical properties, the ultrasonic velocity had been measured by ultrasonic waves system of frequency (26 KHz), other properties had been calculated such as: absorption coefficient of ultrasonic wave, relaxation time, compressibility, relaxation time, bulk modulus, relaxation amplitude and specific acoustic impedence. All these measurements were carried at different temperature (20°C , 30°C, 40°C , 50°C).

These properties are rheological properties such as: shear viscosity and its different Kinds, Viscosity average molecular weight, effective molecular radius and density where the viscosity was measured by using Ostwald viscometer.

The results show that properties have exponential or linear increment with the increase of concentration except compressibility decreasing with the increase of the concentration at different temperature.

Result shows that heating polymer for different temperatures inhances its mechanical and rheological properties. Heating at (40 °C) caused degradation to polymer chains and forming cross

linking and this process lead to increase the values of density and compressibility, then reduces sweat gland activity present in human skin when using this polymer as cosmetics, and heating polymer solutions leads to increase ions ability to forming electro static repulsion and this repulsion responsible for using this polymer as detergent materials. Results show that heating this polymer lead to increase molecular weight and increasing its solidification against the environment.

١- المقدمة:

يمتاز بولي هيدروكسي اثيل السليلوز (Hydroxyethyl cellulose, HEC) كسائر مشتقات السليلوز بامكانية السيطرة على خواصه الريولوجية، حيث انه ذو لزوجة عالية وايضا يمتاز بخاصية المطاطية الكاذبة التي هي صفة اساسية في استخدامه في عملية استخراج النفط. حيث ان عمليات الحفر تؤدي الى توليد حرارة نتيجة للاحتكاك مع طبقات التربة وبذلك فان اضافة المحلول المائي من هذا البوليمر يؤدي الى تقليل الاحتكاك المتولد نتيجة للزوجته العالية. وهو احد انواع البوليمرات المستخدمة كسوائل حفر والمستعملة في حفر آبار النفط وهو مادة مستوردة من قبل شركة (Messina) حيث يستعمل على شكل محاليل مائية مثل (مثل السليلوز وكاربوكسي مثيل السليلوز وغيرها) وهو احد مشتقات البوليمرات السليلوزية المستخدمة ايضاً كسوائل حفر وعلى شكل محاليل مائية^(١).

ان بوليمر (HEC) يستخدم في حالات تقليل الحركة الجزيئية للماء في عمليات تغطية النفط بحيث ان التراكيز العالية منه تؤدي الى تكوين مركبات جلاتينية لها استعمالات في العمليات الثانوية لاستخراج النفط من بلكونه يقلل الاحتكاك فانه ايضاً يقلل تسرب النفط في الفجوات الناتجة من حفر الآبار ويعتبر كعامل لتقليل فقدان (Losses Factor) النفط المستخرج^(٢). ان حركات التجلط الناتجة من استخدام البوليمر والتي تستعمل في العمليات الثانوية لاعادة تكرير المشتقات النفطية ونتيجة لتكوين محلول البوليمر كمركب جيلاتيني عند زيادة تأثير الاجهاد الخارجي عليه فيعتبر هذا البوليمر من المثخنات^(٣).

حيث ان هذه الخاصية اضافة الى خاصية اللزوجة العالية اعطته كفاءة عالية واستقرارية للمحلول وللخواص الريولوجية ضمن مدى واسع من درجات الحرارة الناتجة من عمليات الحفر. وايضاً هذا البوليمر يؤثر في المحاليل القاعدية والحامضية القوية ومقاوم للانزيمات ومنحته هذه الصفات تطبيقات صناعية عديدة حيث يستخدم بصورة واسعة لتجمع المواد الصلبة وفي بعض صناعات الاغذية الجلاتينية وله تطبيقات صيدلانية كثيرة ومنها الاقراص الطبية المغلفة للمركبات الكيماوية ويستعمل كمادة مضافة للمواد الغذائية والمشروبات والمنظفات وغذاء الحيوانات ومواد التجميل (cosmetic)^(٤). وان البوليمرات الالفانية أي التي لها القابلية على الاذابة في الماء من ضمنها بوليمر (HEC) تظهر استجابة للاشعاع ودرجات الحرارة من خلال تعرضها له^(٥).

وهدف الدراسة هو تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية لبوليمر (HEC) لجعله يتحمل درجات الحرارة العالية الناتجة من مكائن الحفر لاستخراج النفط واستعمالاته كمنظفات وهذا يأتي بتعريض البوليمر لدرجات حرارة مختلفة لغرض تقسية او اصر البوليمر والحصول على افضل خواص حرارية وميكانيكية تتلائم مع ظروف الحفر والظروف البيئية^(٦,٧).

٢- الجانب النظري :

١-٢ الخصائص الريولوجية

اللزوجة هي إحدى خواص السائل وتعتبر عن المقاومة التي تعانها جزيئات السائل عند حركتها. إذ عند انسياب سائل هادئ على سطح أفقي معين، فإن طبقة السائل الملاصقة للسطح تكون ساكنة وأن الطبقة التي تعلوها أقل سرعة منها ولذا فهي تعوق حركتها والطبقة التي تعلوها أكثر منها سرعة ولذا فهي تدفعها على الحركة لهذا فإن السائل يكون تحت تأثير قوتين متضادتين. اعتماداً على طبيعة المواد ودرجات حرارتها أما اللزوجة في الحالة المائعة بالنسبة للبوليمرات تتراوح بين بضعة آلاف للبوليمرات واطنة الوزن الجزيئي إلى (1013) للبوليمرات عالية الوزن الجزيئي^(٨,٧).

إن أول تعبير رياضي عن انسياب السائل داخل الأنبوب الشعري وضعه العالم نيوتن، إذ عرف اللزوجة بأنها النسبة بين جهد القص (Shear Stress) ومعدل القص إذ^(٩):

$$\eta_s = s / (dv / dx) \quad (1)$$

إذ (dv) سرعة المائع بين نقطتين تفصلهما المسافة (dx) وأن جهد القص (s) هو القوة المسلطة بصورة مماسية على وحدة مساحة السطح ويعرف معدل القص (dv / dx) بمنحدر سرعة المائع الجاري. حسب العلاقة التجريبية الآتية يمكن حساب

اللزوجة للمحلول بقياس زمن الجريان لحجم معين من المحلول خلال أنبوبة أوستولد- فينسك ومقارنته بالزمن اللازم لجريان الحجم نفسه من مادة قياسية (كالماء المقطر) إذ أن^(١٠):

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{t_s \rho_s}{t_0 \rho_0} \quad (2)$$

حيث t_s, t_0 زمن الجريان للماء المقطر والمحلول على التوالي.

ρ_s, ρ_0 كثافة الماء المقطر والمحلول على التوالي.

η_s, η_0 اللزوجة القصية للماء المقطر والمحلول على التوالي.

تقاس اللزوجة القصية بوحدة (g/cm.s) وتسمى بالبويس (poise) وهناك أنواع أخرى من اللزوجة هي:

اللزوجة النسبية وتحسب قيمتها من المعادلة الآتية^(٨):

$$\eta_{rel} = \frac{t_s}{t_0} = \frac{\eta_s}{\eta_0} \quad (3)$$

واللزوجة النوعية تعطى بالعلاقة^(١٠):

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_s - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad (4)$$

واللزوجة المختزلة وتقاس بوحدة (dl/g)^(١١):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (5)$$

واللزوجة الذاتية^(٩):

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C=0} \quad (6)$$

إذ يمثل التركيز (C) عدد الغرامات من العينة المذابة لكل (100) ملتر من المذيب. تحسب اللزوجة الذاتية عملياً من رسم اللزوجة المختزلة مع التركيز وتستننتج قيمتها عند تقاطع المنحني مع المحور العمودي عند التخفيف اللانهائي وتحسب اللزوجة الذاتية نظرياً من بعض العلاقات الآتية^(١٢):

$$\eta_{rel} = \left[1 + [\eta] \frac{C}{8} \right]^8 \quad (7) \quad \text{معادلة Philippoff}$$

$$\ln \eta_{rel} = [\eta] C \quad (8) \quad \text{معادلة Arrhenus}$$

واستخدمت المعادلة أدناه لحساب نصف قطر الجزيئة الفعال^(١٠):

$$r = \sqrt[3]{\text{slope} / 6.3 \times 10^{24}} \quad (9)$$

إن لزوجة المحاليل المخففة في الحقيقة هي إحدى طرائق قياس الوزن الجزيئي وأن أهميتها كطريقة لتعيين الوزن الجزيئي جاءت من سهولة التكبير وحقيقة كونها ذات علاقة تجريبية مع الوزن الجزيئي ولعدة أنظمة بوليمرية ومن خلالها تنبأ شتودنكر عام (1930) بأن اللزوجة المختزلة تتناسب مع الوزن الجزيئي مع تحويل طفيف إذ تعوض اللزوجة الأصلية بدلاً من المختزلة ويوضح ذلك بالمعادلة^(١٠،٧) :

$$[\eta] = kM_v^a \quad (10)$$

يتم حساب الوزن الجزيئي اللزوي (M_v) من المعادلة اعلاه حيث ان (k و a) هي ثوابت خاصة باذابة البوليمر وتختلف من بوليمر الى اخر بالنسبة الى (HEC) فإن ($a=0.9$) و ($k=2.2*10^{-3}$) يمكن إيجاد المعدل اللزوي للوزن الجزيئي عن طريق اللزوجة المعتمدة على زمن التدفق في مقياس اللزوجة استولد-فينسك.

٢- ٢ الخواص الميكانيكية:

إن سرعة الموجات فوق السمعية تقل لمعظم السوائل النقية بزيادة درجة حرارة الوسط، كذلك وجد من العلاقة التجريبية أن سرعة الصوت في الماء تتغير مع درجة الحرارة حسب العلاقة الآتية^(١٣) :

$$v = 1557 - 0.0245(74 - t)^2 \quad (11)$$

إذ (v) تمثل سرعة الصوت، (t) درجة الحرارة بوحدة ($^{\circ}C$). ويمكن حساب سرعة الموجات فوق السمعية في الأوساط المختلفة بدلالة كثافة الوسط (ρ) ومعامل المرونة (k) وتسمى هذه العلاقة بصيغة نيوتن^(١٤،١٣) :

$$V = \sqrt{k/\rho} \quad (12)$$

وان هذه المعادلة لا تصح لجميع الحالات لان سرعة الصوت تعتمد على قوى التماسك بين جزيئاته . إن الامتصاص الناشئ عن اللزوجة القصية والحرارة يسمى بمعامل الامتصاص الكلاسيكي (α_c) ويعبر عنه بالعلاقة^(١٣،٩) :

$$\alpha_c = \alpha_{vis} + \alpha_{th} \quad (13)$$

إذ (α_{vis}) معامل الامتصاص الناشئ عن اللزوجة.

و (α_{th}) معامل الامتصاص الناشئ من الانتقال الحراري من مناطق التضغط إلى مناطق التخخل نتيجة لمرور الموجات فوق السمعية في الوسط^(١٣) لذا يكون معامل الامتصاص:

$$\alpha_c = \frac{8\pi^2 f^2 \eta_s}{3\rho V^3} + \frac{\delta(\gamma - 1)\omega^2}{2\rho C_p \gamma V^3} \quad (14)$$

(γ) تمثل النسبة بين الحرارة النوعية عند ضغط ثابت (C_p) والحرارة النوعية عند حجم ثابت (C_v)، (δ) التوصيلية الحرارية، (f) تردد الموجات فوق السمعية حيث أن ($2\pi f = \omega$) التردد الزاوي. أن جزء من عملية الامتصاص يحول طاقة الموجات فوق السمعية إلى حرارة مباشرة، وفي معظم السوائل فإن الامتصاص الناتج عن الحرارة يكون ذا كمية صغيرة جداً إذ يمكن إهمالها لذلك تصبح العلاقة السابقة على ما يأتي^(١٥،١٣) :

$$\alpha_c = \alpha_{vis} = \frac{8\pi^2 f^2 \eta_s}{3\rho V^3} \quad (15)$$

إن حدوث أي تغير فجائي في المنظومة يؤدي بها إلى السير إلى حالة موازنة جديدة تدعى هذه الظاهرة بالعملية الاسترخائية. وهذه العملية تحدث خلال زمن معين يعرف بزمن الاسترخاء والذي يعطى بالعلاقة^(١٦،١٣) :

$$t = \frac{4\eta_s}{3\rho V^2} \quad (16)$$

وتقل سعة الاسترخاء بزيادة التردد أي أنها تعتمد على طاقة الموجة وتعطى بالعلاقة⁽¹³⁾ :

$$D = \alpha / f^2 \quad (17)$$

تم حساب الممانعة الصوتية النوعية من العلاقة الآتية⁽¹³⁾ :

$$z = \rho V \quad (18)$$

ويمكن حساب الانضغاطية من معادلة لابلاس⁽¹³⁾ :

$$B = (\rho V^2)^{-1} \quad (19)$$

وان معامل المرونة وهو مقلوب الانضغاطية وتعطى بالعلاقة الآتية⁽¹⁴⁾ :

$$k = B^{-1} = \rho V^2 \quad (20)$$

٣- الجزء العملي :

٣-١ تحضير النماذج :

تم تحضير أوزان مختلفة من البوليمر بإذابة هذه الأوزان في (100 ml) في الماء المقطر للحصول على المحاليل بتركيز (٠.١-٠.٨%) gm/ml ، إذ تمت عملية الإذابة لجميع النماذج الموزونة في وحسب العلاقة⁽¹⁷⁾ :

$$\text{التركيز} = (\text{وزن المذاب} \setminus (\text{وزن المذاب} + \text{وزن المذيب})) \times 100\% \quad (21)$$

وتمت الاستعانة بجهاز المحرك المغناطيسي الدوار (Magnetic Stirrer) لتسريع عملية ذوبان البوليمر في الماء المقطر وللحصول على محلول متجانس.

٣-٢ الأجهزة المستخدمة :

- استخدام جهاز مولد ومستقبل الموجات فوق السمعية (Ultrasonic Generator and Receiver) موديل (CSI) المصنع من قبل شركة (Phywe) والذي يعطي تردد ثابت مقداره (26 KHz) وابعاد الاسطوانة المستخدمة (١٠ سم قطرها - ٢٠ سم ارتفاعها) عرضية .

- استخدام قنينة الكثافة بسعة (30 ml) وبلاستعانة بجهاز ميزان حساس مصنع من قبل شركة (metter switzerland) بحساسية (0.0001) .

- تم قياس اللزوجة وذلك باستعمال انبوية (ostwald) .

٤- النتائج و المناقشة :

تم حساب قيم اللزوجة القصية باستعمال المعادلة (2) والشكل (1) يوضح تغير اللزوجة القصية مع التركيز ولمختلف الدرجات الحرارية (20°C , 30°C , 40°C , 50°C) ونلاحظ أن قيم اللزوجة تزداد مع زيادة تركيزه وسبب ذلك يعود إلى تحويلها إلى شكل معقد مما يؤدي إلى تكوين سلاسل بوليمرية ذات جزيئات كبيرة الحجم نتيجة لزيادة تركيز البوليمر في المحلول وبالتالي تؤدي إلى زيادة قوى الاحتكاك الدورانية والانتقالية بين جزيئات البوليمر والمذيب⁽¹⁾ .

تم قياس الكثافة للتركيز ولمختلف الدرجات المسلطه وكما موضح في الشكل (2) الذي تزداد فيه قيم الكثافة مع زيادة التركيز وسببها يعود إلى زيادة كتلة المحلول والانتفاخ الحاصل في جزيئات البوليمر نتيجة لذوبانها في الماء المقطر وبالأخص البوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي⁽¹⁸⁾ .

أما الأنواع الأخرى من اللزوجة مثل اللزوجة المختزلة والنسبية والنوعية فأنها تشابه سلوك اللزوجة القصية كونها مشتقة رياضياً من اللزوجة القصية. وهي موضحة بالأشكال (3) و (4) و (5).

تم تعيين قيم اللزوجة الذاتية عملياً من الرسم البياني بين اللزوجة المختزلة والتركيز كما في الشكل (3) وأن تقاطع المنحني مع المحور الصادي عندما تكون قيمة التركيز مساوية للصفر هي تمثل القيم العملية للزوجة الذاتية. وتم حساب قيمة اللزوجة الذاتية نظرياً بواسطة معادلة (Arrhenus) (8) ومعادلة (philippoff) (7). إذ لوحظ وجود تقارب كبير بين القيم العملية والنظرية والجدول (1) يوضح تلك القيم ولمختلف الدرجات الحرارية ، إذ من خلال الجدول يمكن ملاحظة زيادة قيم

اللزوجة الذاتية تحت تأثير زيادة درجات الحرارة وسبب ذلك هو تكوين عملية التشابك أو الترابط العرضي بين السلاسل البوليمرية الملتفة عشوائياً الذي بدوره يؤدي إلى زيادة حجم الجزيئة الذي يرتبط ارتباطاً وثيقاً باللزوجة الذاتية^(٨).

تم حساب نصف قطر الجزيئة لهذا البوليمر باستعمال المعادلة (9) ، وتم تعويض ميل المستقيم للرسم البياني من الشكل (4) ، والجدول (2) بوضوح تغير قيم نصف قطر الجزيئة ، وقد تم حساب قيمتين للبوليمر أحدهما للتراكيز الخفيفة لغاية (0.3%) والثاني للتراكيز العالية بعد التركيز (0.3%) للحالات المختلفة من درجات الحرارة . لذلك حسب قيمتان لنصف قطر الجزيئة، ويعود سبب ذلك إلى التغيير المفاجئ في قيم اللزوجة عند التركيز يسبب تكوين تراكيب جيلاتينية والذي بدوره أدى إلى تغيير مفاجئ في حجم الجزيئة،

بمعنى آخر زيادة التركيز يؤدي إلى زيادة حجم جزيئات البوليمر وتكوين جزيئات معقدة عند التركيز (0.3%) وما بعده. أما تأثير زيادة درجة الحرارة فيتبين من خلال زيادة طول السلسلة البوليمرية بسبب تشابك السلاسل البوليمرية الملتفة على شكل كتلة كروية فإن زيادة طول السلسلة تؤدي إلى كبر اللفة الكروية وبالتالي زيادة نصف قطر الجزيئة الفعال^(٩).

تم حساب المعدل اللزوي للوزن الجزيئي من خلال تعويض قيمة اللزوجة الذاتية من الجدول (1) في المعادلة (10). والجدول (3) يبين زيادة المعدل اللزوي للوزن الجزيئي بعد زيادة درجات الحرارة والتي تؤدي إلى تكوين عملية التشابك لجزيئات البوليمر وبالتالي زيادة درجة البلمرة التي بدورها تؤدي إلى زيادة الوزن الجزيئي^(١٠) . كما أجريت مقارنة بين القيم العملية للوزن الجزيئي والقيم النظرية المحسوبة بوساطة معادلات (8) و (9) إذ أظهرت النتائج توافقاً كبيراً كما هو موضح بالجدول (3).

تم قياس سرعة الموجات فوق السمعية وذلك بقسمة المسافة التي تقطعها الموجة داخل محلول البوليمر على زمن التأخير والشكل (6) يوضح العلاقة بين سرعة الموجات فوق السمعية مع التركيز إذ نلاحظ أن هذه سرعة الموجات فوق السمعية تزداد كلما ازداد التركيز وسبب ذلك هو أن التفاعل أدى إلى اتحاد نوعين من جزيئات البوليمر والمذيب مما أدى إلى تكوين جزيئات كبيرة (Macromolecular) داخل المحلول والتي تعمل على نقل الموجات الميكانيكية من مصدر الاضطراب على هيئة حزم موجية، مما أدى إلى زيادة السرعة خلافاً للسوائل البسيطة أو النقية (Purity)^(١١).

نلاحظ أيضاً أن قيم سرعة الموجات فوق السمعية تزداد بعد زيادة درجات الحرارة ، وسبب ذلك تكون الشكل الهلامي الذي يشير إلى تكون عملية التشابك وبدورها تؤدي إلى تقارب جزيئات البوليمر وتقليل الفراغات بين جزيئات البوليمر وجعل الوسط ناقلاً لهذه الموجات .

وتم حساب قيم زمن الاسترخاء باستعمال القيمة العملية المقاسة لكل من الكثافة واللزوجة والسرعة حسب العلاقة (16)، والشكل (7) يوضح العلاقة بين زمن الاسترخاء والتركيز، إذ يلاحظ زيادة زمن الاسترخاء مع التركيز ومع زيادة درجة الحرارة وسببه يعود لتكون جزيئات معقدة (Complex) وتغيير في حجم هذه الجزيئات إذ أشرنا سابقاً إلى أن نصف قطر الجزيئات يزداد عند هذا التركيز، وبذلك يزداد زمن الاسترخاء،

أما زيادة زمن الاسترخاء بشكل عام مع زيادة التركيز فيفسر بزيادة حجم السلاسل البوليمرية مما يؤدي إلى زيادة الاحتكاك الداخلي بين طبقات السائل الناتجة من التضاعط والتخلخل نتيجة تأثير الموجات فوق السمعية وبذلك يزداد الزمن اللازم لإعادة الجزيئة المستتارة إلى وضعها الأصلي.

كما يلاحظ من الشكل أن زمن الاسترخاء يزداد بعد زيادة درجات الحرارة هنالك تغيير قليل في الأوزان القليلة لكن هنالك تغيير ملحوظ نتيجة لحصول عملية تكسر الاواصر قبل عملية التشابك بين جزيئات البوليمر الذي يزيد حرية حركة هذه الجزيئات في مواقعها مما يؤدي إلى زيادة قيم زمن الاسترخاء.

تم حساب قيم سعة الاسترخاء من العلاقة (17) والشكل (8) يوضح العلاقة بين سعة الاسترخاء والتركيز إذ يلاحظ من الشكل أن سعة الاسترخاء تزداد مع زيادة التركيز والسبب يعود إلى كبر المسافة التي تقطعها الجزيئة في أثناء عملية الاستتارة، بسبب عزم القصور الذاتي للجزيئة الكبيرة يكون ، وعندما يكون التردد ثابتاً لكل الحالات لذلك من المتوقع زيادة سعة الاسترخاء لجزيئات وأيضاً أن سعة الاسترخاء تتناقص بعد زيادة درجة الحرارة وإن زمن الاسترخاء يزداد يقل بعد زيادة درجات الحرارة ، يعني ذلك أن قوة اهتزاز جزيئات البوليمر تزداد أيضاً لذا من المتوقع زيادة سعة الاسترخاء لهذه الجزيئات وزمن الاسترخاء أيضاً

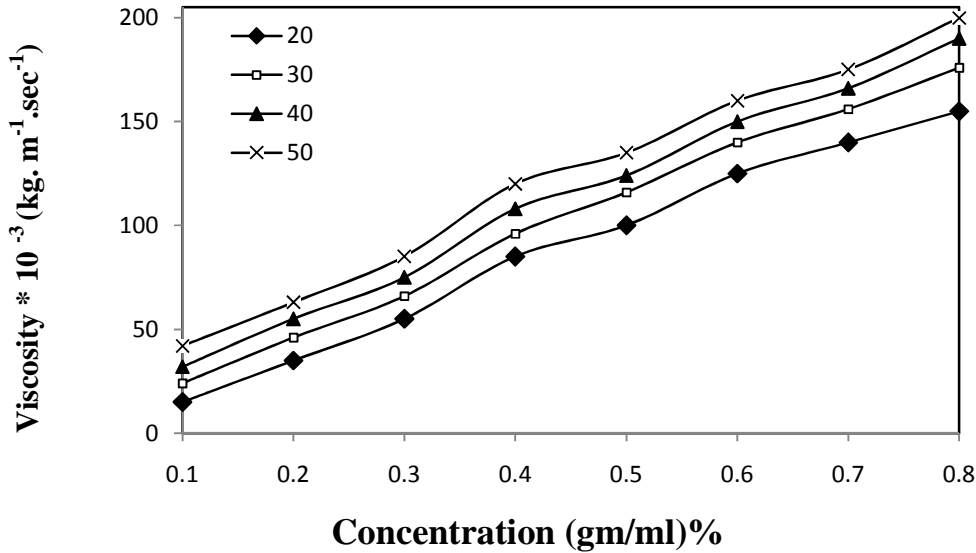
تم الحصول على قيم الانضغاطية من العلاقة (19) والشكل (9) إذ يوضح نقصان قيم الانضغاطية مع التركيز لجميع الحالات مع زيادة التركيز، وسبب ذلك يعود إلى اندماج نوعين من الجزيئات التي أدت بدورها إلى تجمع السلاسل البوليمرية المتقاربة بعضها مع بعض نتيجة اندماج نوعين من الجزيئات^(١٢).

وبما أن الانضغاطية تتناسب عكسياً مع السرعة كما هي موضحة في المعادلة (19) وبما أن سرعة الموجات ازدادت بعد زيادة درجات الحرارة نتيجة لتقارب السلاسل البوليمرية عن طريق تشابكها فإنها تؤدي إلى نقصان الانضغاطية .

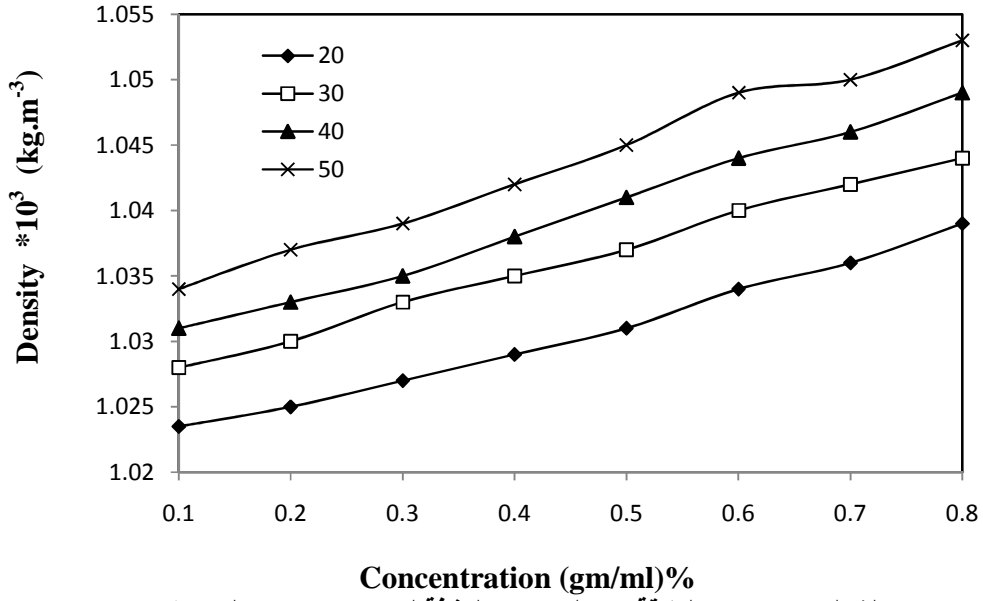
باستخدام العلاقة (18) والشكل (10) يوضح زيادة قيم الممانعة لجميع الحالات مع زيادة التركيز، وسبب ذلك يعود إلى زيادة عدد الجزيئات في المحلول الذي يؤدي إلى زيادة كثافة الوسط الناقل وبالتالي زياد

ة سرعة الموجات فوق السمعية لأن السرعة تزداد بشكل كبير مع زيادة التركيز^(١٠)، مما أدى إلى زيادة الممانعة الصوتية النوعية ومن الشكل نلاحظ أن قيم الممانعة الصوتية تزداد بعد زيادة درجات الحرارة وسبب ذلك يعود إلى ارتباط الجذور الحرة في سلسلة البوليمر الذي أدى إلى زيادة التشابك العرضي وزيادة كثافة الوسط وبالتالي زيادة قيم الممانعة .

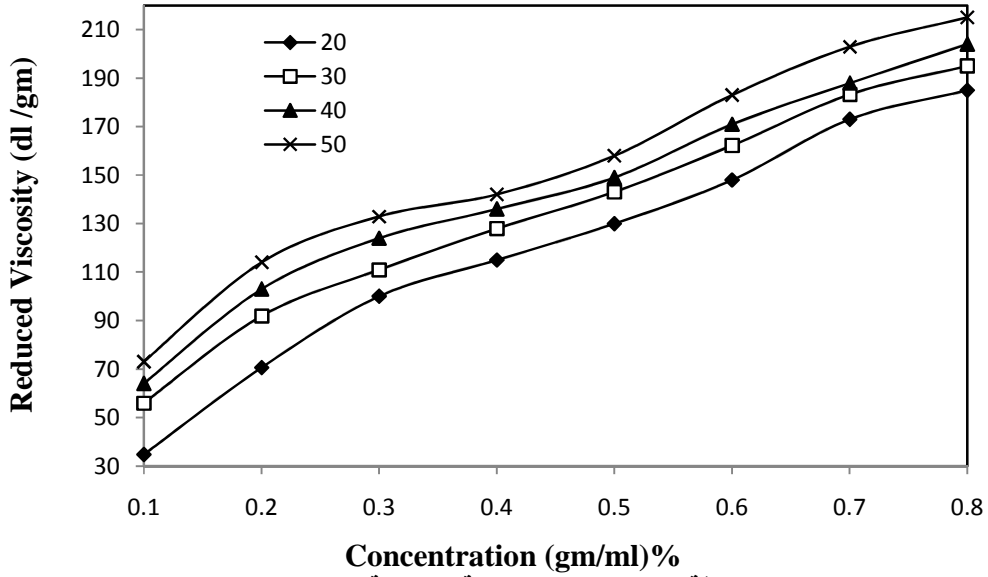
تم حساب قيم معامل المرونة لمختلف التراكيز حسب العلاقة (20)، و الشكل (1١) يوضح تغير قيم معامل المرونة مع زيادة التركيز، إذ نلاحظ من الجدول زيادة قيمها عند زيادة درجة الحرارة وسبب ذلك من خلال العلاقة السابقة يلاحظ اعتماد معامل المرونة على سرعة الموجات فوق السمعية بصورة رئيسة لذلك فمن المتوقع سلوك معامل المرونة نفس سلوك سرعة الموجات فوق السمعية .



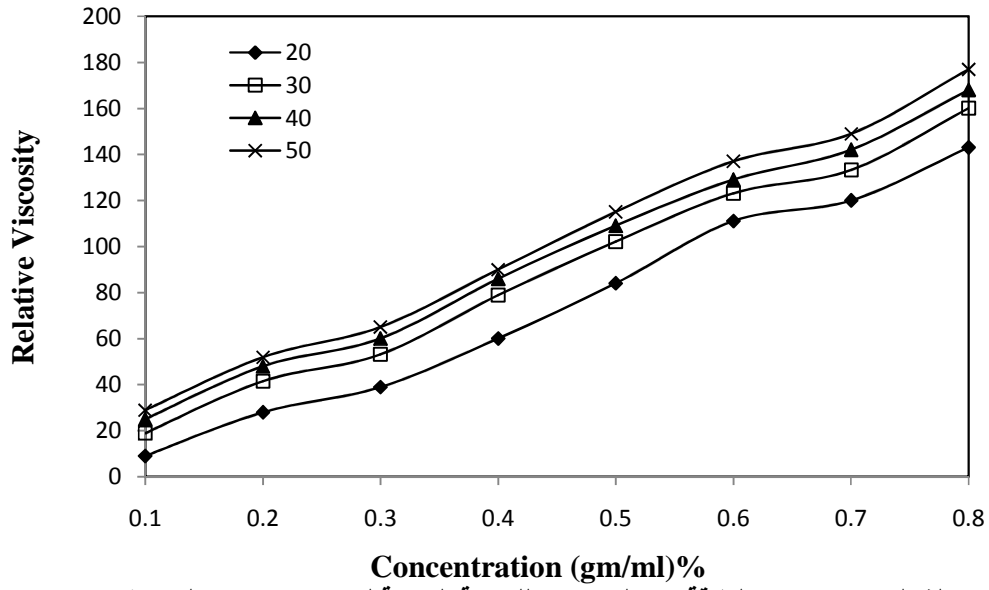
الشكل (١) يوضح العلاقة بين التركيز و اللزوجة القصية لمدى من درجات الحرارة



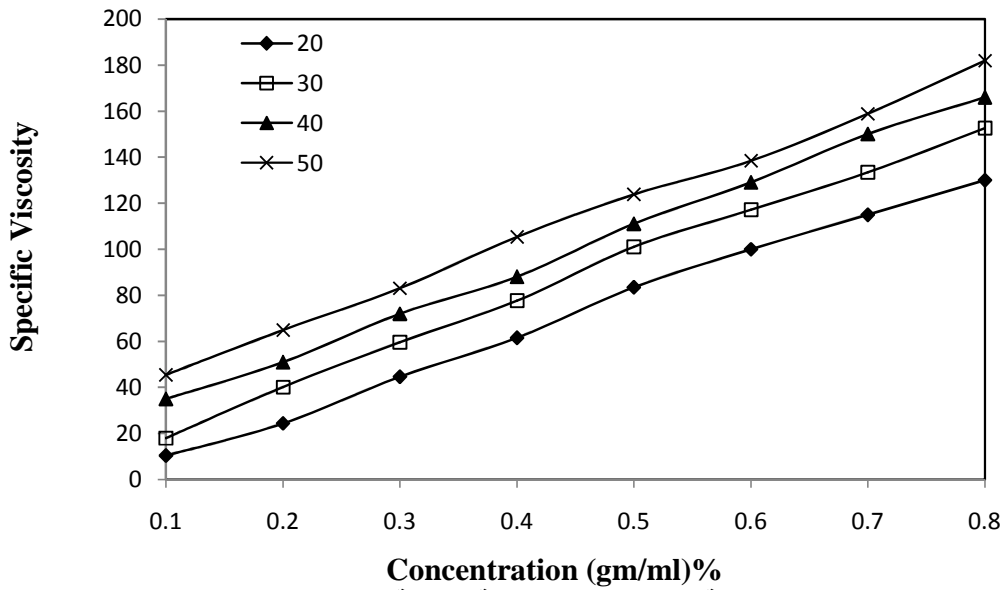
الشكل (٢) يوضح العلاقة بين التركيز و الكثافة لمدى من درجات الحرارة



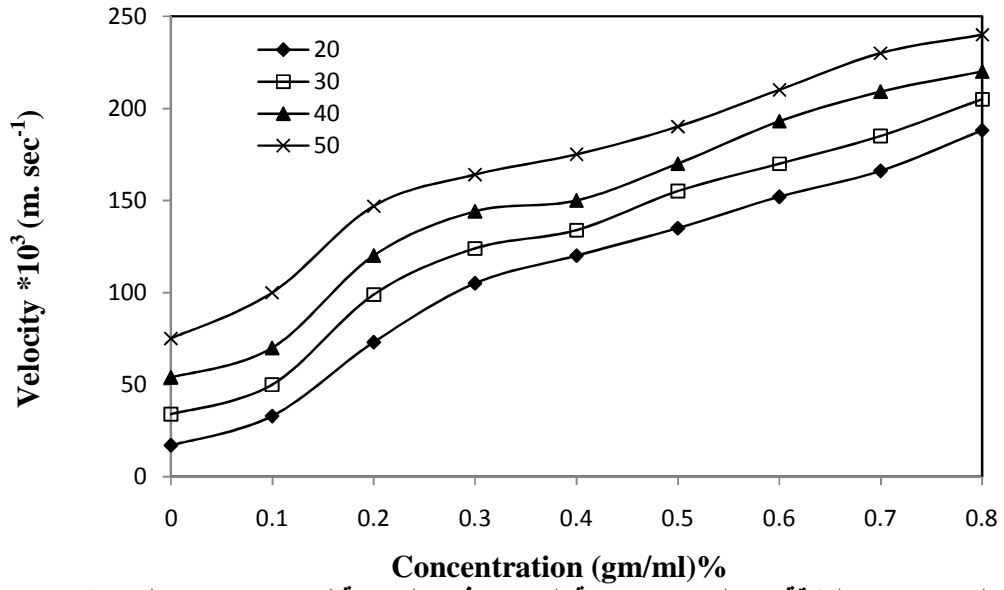
الشكل (٣) يوضح العلاقة بين التركيز و اللزوجة المختزلة لمدى من درجات الحرارة



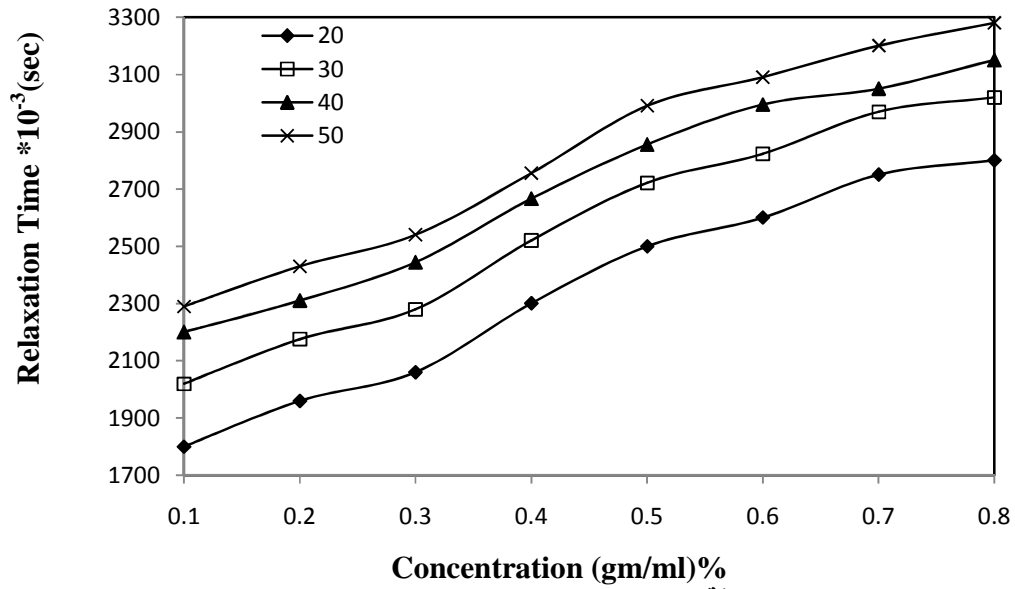
الشكل (٤) يوضح العلاقة بين التركيز و اللزوجة النسبية لمدى من درجات الحرارة



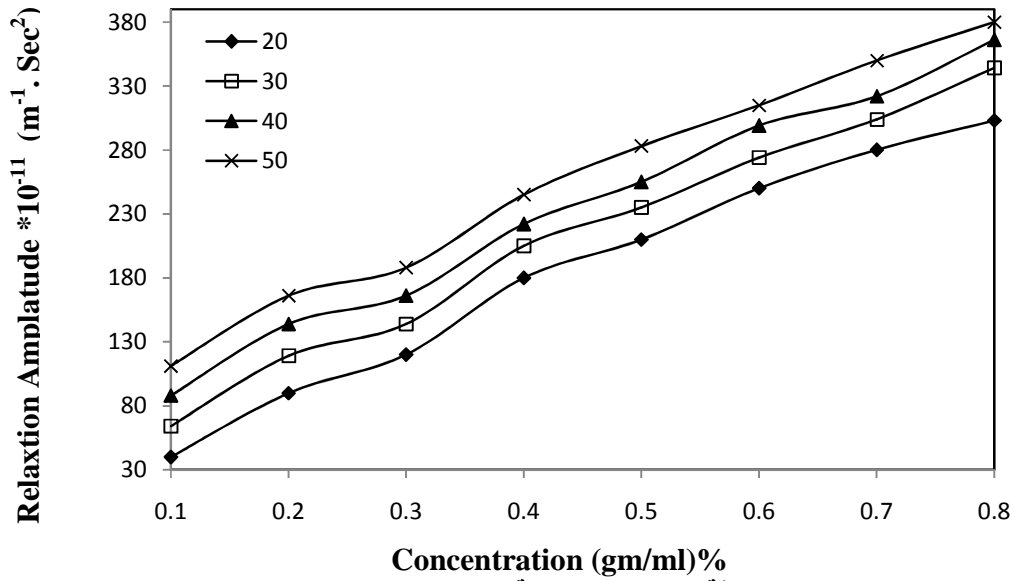
الشكل (٥) يوضح العلاقة بين التركيز و اللزوجة النوعية لمدى من درجات الحرارة



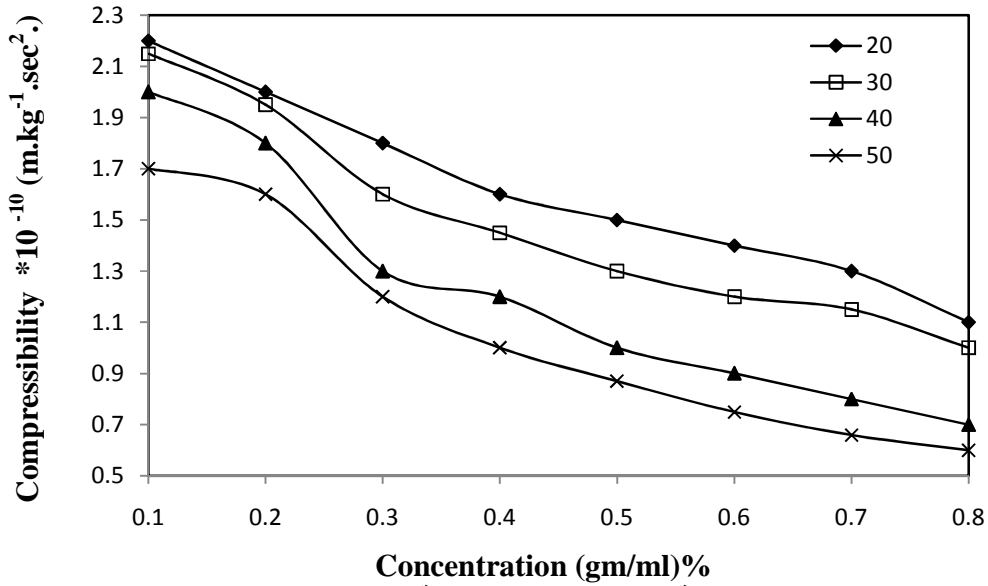
الشكل (6) يوضح العلاقة بين التركيز و سرعة الموجات فوق الصوتية لمدى من درجات الحرارة



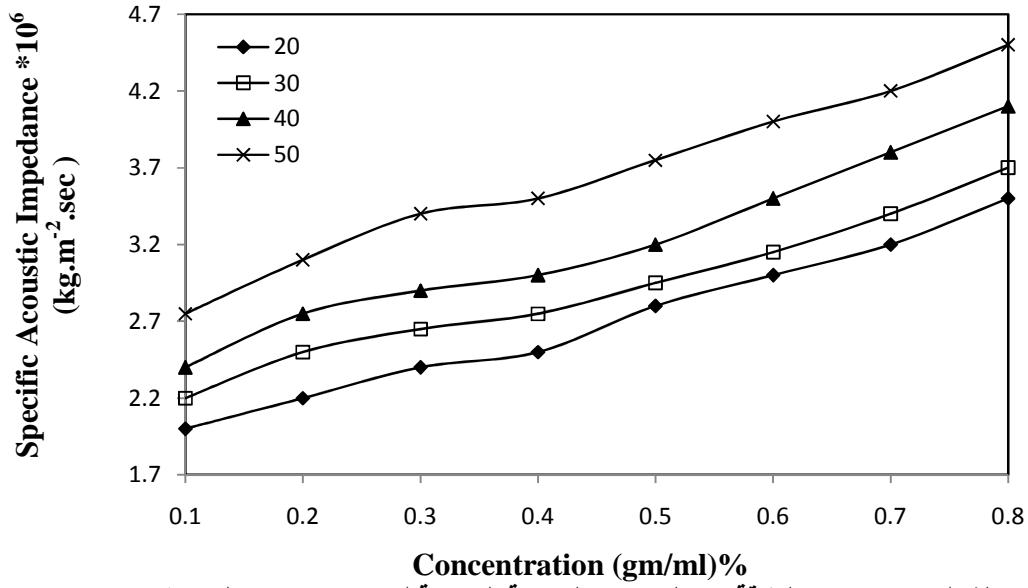
الشكل (7) يوضح العلاقة بين التركيز و زمن الاسترخاء لمدى من درجات الحرارة



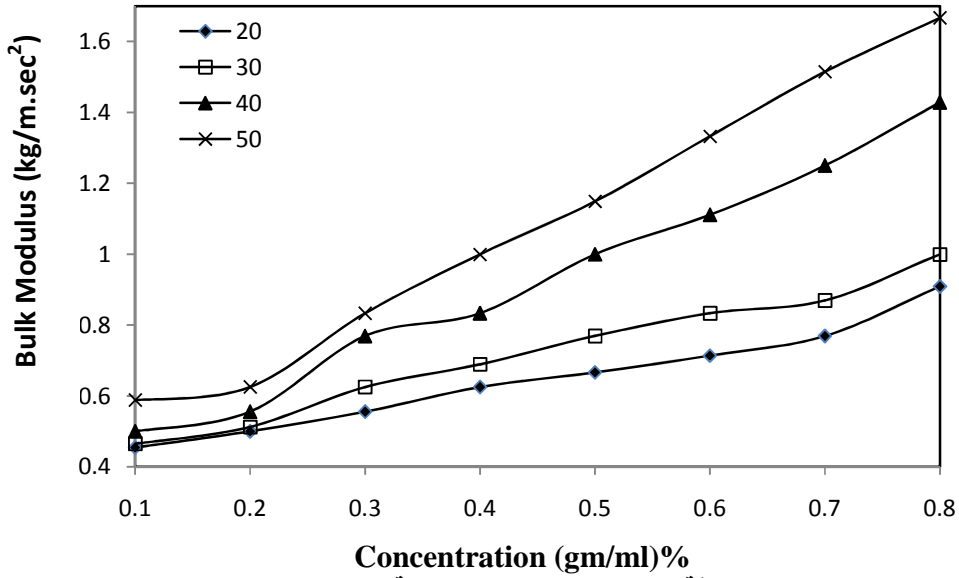
الشكل (8) يوضح العلاقة بين التركيز و سعة الاسترخاء لمدى من درجات الحرارة



الشكل (9) يوضح العلاقة بين التركيز و الانضغاطية لمدى من درجات الحرارة



الشكل (10) يوضح العلاقة بين التركيز و الممانعة الصوتية لمدى من درجات الحرارة



الشكل (11) يوضح العلاقة بين التركيز و معامل المرونة لمدى من درجات الحرارة

جدول (1)

يوضح مقارنة لقيم وقيم المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي العملية والنظرية لمدى من درجات الحرارة

Polymer	Intrinsic Viscosity $[\eta]$ (dl/gm)		
	Theoretical		Experimental.
HEC	Arrhenus Equation	Philipoff Equation	
20°C	5.0 ⁹	5.0 ⁴	5
30°C	12.0 ⁸	12.0 ³	12
40°C	30.05	30.012	30
50°C	42.02	42.01	42

جدول (2)

نصف قطر الجزيئة الفعال لمدى من درجات الحرارة

HEC	Effective radius (r) (cm)	
	High concentration	Low con.
20°C	$8.1 \cdot 10^{-29}$	$1.04 \cdot 10^{-29}$
30°C	$9.2 \cdot 10^{-29}$	$1.1 \cdot 10^{-29}$
40°C	$10.3 \cdot 10^{-29}$	$2.1 \cdot 10^{-29}$
50°C	$11.8 \cdot 10^{-29}$	$2.9 \cdot 10^{-29}$

جدول (3)

يوضح مقارنة لقيم وقيم المعدل اللزوي للوزن الجزيئي العملية والنظرية لمدى من درجات الحرارة

Polymer	Viscosity average Molecular weight (M_v)		
	Theoretical.		Experimental.
HEC	Arrhenus Equation	Philipoff Equation	
20°C	4200	4207	4186
30°C	18203	18174	18181
40°C	49610	49610	49580
50°C	67772	67757	67742

5- الاستنتاجات:

1. خلال الدراسة تبين أن هذه البوليمرات تظهر تغيراً مستمراً في خواصها الفيزيائية نتيجة لزيادة درجة الحرارة .
2. تم الحصول على نوع آخر من البوليمر (HEC) طبقاً للقيم الجديدة للوزن الجزيئي واللزوجة.
3. بوساطة زيادة درجة الحرارة يمكننا الحصول على أوزان جزيئية جديدة نتيجة لحدوث عملية تشابك السلاسل البوليمرية إذ يعد بديلاً عن صناعة بوليمرات ذات أوزان جزيئية مختلفة أو استيرادها.

٤. إن عملية امتصاص وتوهين طاقة الموجات فوق السمعية تعتمد بصورة كبيرة على كل من طول السلسلة البوليمرية وتركيز المحلول.

٥. نقصان قابلية ذوبان البوليمر نتيجة زيادة درجة الحرارة وتكوين تشابك أدى إلى جعل البوليمر أكثر قوة و متانة.

المصادر:

1. Messina Incorporated, "product Data " Travis suite 520 LB2 Dalias , Trxas, 2004.
2. Marcila, R.; Sanchez-Paniaqua, M.; Lopez-Ruiz et al.," J Polym Sci Pol Chem." , 44, 13, 3958. 2, 2006.
3. Dragunski, D. C.; Pawlicka, A. et al., "Mol. Cryst. Liq. Cryst." , 447, 433, 2006.
4. Machado, G.O., Yonashiro, M.;Pawlicka, A., "Nonlinear optics & Quantum Optics" ,2003.
5. Dragunski, D. C.; Pawlicka, A. , " Mol. Cryst. Liq. Cryst." , 374, 561, 2002.
6. Gabriel Alonso J., Jose Luis Rivera A., Ana Maria Mendoza M., and Maria Leonor Mendez H.," e-Polymers" no. 150, 2007.
7. Gilmaro O., Robert E. Agnaiszka P. , "e-polymers J." No. 115, 2007.
8. Bering ton J., Hukerby T., " Eur. Polymer J." 42, 1433, 2006.
9. Larez C., Sanehez, J., "polymer Bull. J." 55, 2005.
10. Hassun S.K. and Najin,"Brithis polymer J." vol.66, pp 192-205, 2005.
11. Cristobal L., Toel , S., Enriqe M., "e-polymers J." No.14, 2008.
12. Kim, M.G.,"Appl. polymer. Sci." 89,1896, 2003.
13. Hossein A., Jalil , M., Hamid Y., "e-polymers J" No.90, 2008.
14. Al-Ani , S. J.," Acustica J." vol.83.pp 213-225, 2006.
15. lamb, J., 2007, "physical Acoustics" vol.2, Jhon W. and sonsinc. New York.
16. Curti, E., campanha , S., " Macro mol. Sci." A431,4, 2006.
17. Danial and Alberty," physical chemistry" 3 th Edition mc . Graw Hill, 2007.
18. Antun, R., Jasna , R., James S.,"e-polymers J." No.36, 2008.
19. Gilmaro O. Machado;, Robert E.Prud'homme and Agnieszka Pawlicka" e Polymers" no. 15, 2007.