

إستقصاء تأثير مدى من درجات الحرارة في بعض الخصائص البصرية و الكهربائية

لبوليمر كاربوكسي مثيل سليولوز عالي اللزوجة

إحسان خياء جواد البيرماني

جامعة بابل / كلية التربية

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة الخواص البصرية و الكهربائية لبوليمر كاربوكسي مثيل سليولوز (CMC H.V). المذاب في الماء المقطر وبتركيز (١ % - ٠,٢%) gm/ml عند درجات حرارة $25^{\circ}C, 35^{\circ}C, 45^{\circ}C$. بالنسبة للخواص البصرية حيث تم عمليا قياس الامتصاصية باستخدام جهاز (Cintra ٥) و التعكس بواسطة جهاز (Turbidity meter) وكذلك معامل الانكسار بجهاز (Refractor meter) ومن خلال هذه الخواص تم حساب معامل الامتصاص البصري والانعكاسية ومعامل الرقة والعمر الزمني الطبيعي والزوايا أَلحرجة وزاوية بروستر . وقد أظهرت النتائج أن جميع الخواص المذكورة آنفاً تزداد زيادة خطية (Linear) أو زيادة آسية (Exponential) مع زيادة التركيز أما الزوايا أَلحرجة ومعامل الرقة وجد أنها تتناقص مع زيادة التركيز. أما تأثير تغير درجة الحرارة فقد لوحظ بأنه يظهر من خلال زيادة نتائج القيم مع زيادة درجة الحرارة ماعدا الزاوية أَلحرجة.

أما بالنسبة للخواص الكهربائية حيث تم قياس التوصيلية الكهربائية باستخدام جهاز (Conductivity meter) نوع (٨٠٠ elpha) و التوصيلية المولارية ودرجة التفكك وأظهرت النتائج بان جميع هذه الخواص تتناقص بصورة آسية مع زيادة التركيز ما عدا التوصيلية الكهربائية . أما تأثير تغير درجة الحرارة فقد لوحظ بأنه يظهر من خلال زيادة نتائج القيم مع زيادة درجة الحرارة ماعدا درجة التفكك.

Study The Effect OF Temperature Degrees Range In Some Optical Properties And Electrical Properties For Polymer (Carboxymethyl Cellulose) High Viscosity

Abstract:

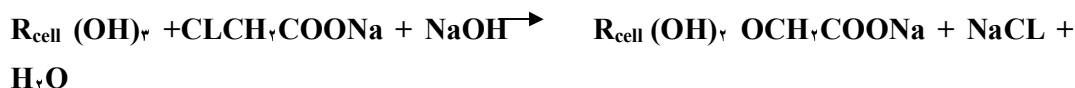
Optical and electrical properties had been studies in this research for Carboxymethyl cellulose(CMC H.V.) dissolved in water for (٠,٢ to ١) gm/ml concentrations in temperature ($25^{\circ}C, 35^{\circ}C, 45^{\circ}C$) . With respect to the optical properties experimentally measured the absorption by (Cintra ٥), the refractive index by (refract meter) and the turbidity by (turbidity meter) from this property can calculated, coefficient of absorption, reflectance, coefficient of finesses ,Natural life time, Brewster angle and critical angle. This results appeared that these properties are increasing linearly or exponentially , except the critical angle and coefficient of finesses decrease with increasing the concentration, but all these properties are increasing with temperature increasingly ,except the critical angle .

The electrical conductivity had been measured by conductivity meter type (elpha ٨٠٠) and from it can calculated molar conductivity and degree of dissociation. these properties are decreasing exponentially with increasing the concentration, except the electrical conductivity . while the results appeared that these properties are increasing with increase temperature, except the degree of dissociation.

١ - المقدمة :

Introduction

يعد بوليمر كاربوكسي مثيل سليولوز (CMC H.V.) نوعاً من أنواع سوائل الحفر المستعملة في حفر الآبار في قطرنا وهو مادة مستوردة صنعتها شركة (Messina) كما يستخدم هذا البوليمر في زيادة إنتاج النفط في المكامن , إذ يستعمل على شكل محاليل مائية (Messina ١٩٨٢). تصنف مادة (CMC H.V.) ضمن البوليمرات الخطية الأيونية, وهو احد مشتقات السليولوز الذائبة في الماء. ونظراً لتطبيقات هذا البوليمر الواسعة فيوجد (٢٥٠) نوعاً من مادة (CMC H.V.) يصنعها أكثر من (٥٠) منتج حيث أن القدرة الإنتاجية لهذه المصانع هي (٢٠٠) طن أي (٣٥٠٠٠) طن سنوياً ويصل الوزن الجزيئي لبعض أنواعه إلى (١٠٠٠٠٠٠) مليون . حيث يستخدم على شكل محاليل غروية مائية (WATER-soluble colloide) (النصراوي, ١٩٩٨ & Robert, ١٩٨٠). كما تم قياس نقاوة هذا البوليمر (CMC H.V.) وذلك باستخدام جهاز قياس نقطة الانصهار (melting point) حيث وجدت عملياً بأنها تبلغ نقاوتها حوالي (٩٩٪) وان جميع محاليل (CMC H.V.) تمتلك خاصية المطاطية الكاذبة (PSEUDOPLASTIC) أي عند تسليط معدل أجهاد معين (shear rate) على هذه البوليمرات فإن لزوجتها تقل مع زيادة هذا الإجهاد وهذه الحالة تدعى بالمطاطية الكاذبة (Robert, ١٩٨٠). إما بالنسبة إلى صناعة أو تحضير (CMC H.V.) مختبرياً فتتضمن معاملة السليولوز مع هيدروكسيد الصوديوم المائي بواسطة التفاعل مع (CLH₂COONa) (sodium chloro acetate) كما في المعادلة الآتية (النصراوي, ١٩٩٨ & Emil et. al. ١٩٦٦):



. لذلك فان هدف البحث هي المساعدة في دراسة الخواص المختلفة لهذا البوليمر وإيجاد البدائل له المستخدمة في إنتاج النفط وتحسين خواصه باتجاه يهدف الجانب العلمي و العملي.

٢- الخواص البصرية :

عند سقوط الضوء على مادة ما فإن عدة تفاعلات تبدأ بسبب تفاعل الأشعة الساقطة مع المادة إذ تبدأ بامتصاص الفوتون الذي يعمل على تهيج الجزيئات المثارة. ويسبب امتصاص المادة للأشعة الساقطة نشاطاً الكترونياً قد يؤدي إلى تفكك جزيئاتها إذا كانت قيمة الطاقة الممتصة أكبر من قيمة تفكك إحدى الأواصر أو انتقالها إلى مستوى طاقة أعلى إذ أن احتمالية الامتصاص تزداد بزيادة تركيز المادة في مستوى الطاقة الواطئ وبزيادة عدد فونونات الأشعة الساقطة.

إن من المناسب استعمال معادلة لامبرت- بير في مختلف المديات الطيفية كالأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة الحمراء وغيرها ويشترط أن يكون الضوء المستعمل أحادي اللون (Al-Bermamy, ٢٠٠٢):

$$\log \frac{I}{I_0} = A = -\alpha_{op} C_m L \quad \dots\dots\dots (١)$$

إذ (L) يمثل طول المسار الضوئي و (α_{op}) معامل امتصاص الضوء و (C_m) التركيز المولاري و (A) الامتصاصية. ويتم حساب قيم معامل الامتصاص للموجات الكهرومغناطيسية من العلاقة التالية (Danial, ١٩٨٠):

$$\alpha_{op} = \text{Slope} / L \quad \dots\dots\dots (٢)$$

يمكن التعبير عن العمر الزمني للمستويات المثيجة في المنطقة الطيفية للموجات فوق البنفسجية باستخدام المعادلة (Norbet, ١٩٧١) :

$$T_L = \frac{10^{-4}}{\alpha_{op}(\text{max})} \quad \dots\dots\dots (٣)$$

ويعرف معامل الانكسار على أنه النسبة بين سرعة الضوء (c) إلى سرعته (v) في أي وسط معين ولطول موجي معين، ويعطى بالمعادلة الآتية (Mansore, ١٩٩٦):

$$n = \frac{c}{v} \quad \dots\dots\dots (٤)$$

(M) الوزن الجزيئي، (N_A) عدد أفكادرو.

كما تعطى قيمة الانعكاسية بالنسبة للسقوط العمودي عند زاوية السقوط بالمعادلة:

$$R = \left[\frac{n - 1}{n + 1} \right]^2 \quad \dots\dots\dots (٥)$$

ويعرف معامل الرقة على أنه مقياس لحدة أهداف التداخل، ويقاس من المعادلة:

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad \dots\dots\dots (٦)$$

$$\theta_c = \sin^{-1}(1/n) \quad \dots\dots\dots (٧)$$

θ_c هي الزاوية أخرجته و θ_B هي الزاوية بروستر (Grant, ١٩٧٥):

$$\theta_B = \tan^{-1}(n) \quad \dots\dots\dots (٨)$$

Electrical Properties

٣ - الخواص الكهربائية:

Electrical conductivity

١ - التوصيلية الكهربائية:

٣

اثبت العالم اللتوني ف. جرونوس عام (١٨٠٥) أن جسيمات المواد المذابة تتألف من أجزاء موجبة وسالبة، وأن هذه الأجزاء تتوجه بشكل قانوني تحت تأثير المجال الكهربائي وهي توضع على هيئة سلاسل يتجه فيها الجزء الموجب من كل جسيم نحو الكاثود، بينما الجسيمات السالبة نحو الأنود. إن التركيب الكيميائي للبوليمر ذو تأثير محدد في حركة الأيونات إذ تزداد توصيلية البوليمرات بزيادة درجات الحرارة اعتماداً على المعادلة (Gerasimov, ١٩٨٧) :

$$X = Ae^{-\Delta u / RT} \quad \dots\dots\dots (٩)$$

(A) ثابت يعتمد بصورة حقيقية على معكوس الحرارة $(A\alpha \frac{1}{T})$ ، ثابت الغازات العامة، (Δu) طاقة التنشيط. وتعتمد التوصيلية بصورة أساسية على وجود الأيونات الحرة غير المرتبطة كيميائياً مع الجزيئات الكبيرة، وفي حقيقة الأمر أن هذه الجزيئات الكبيرة لا تشارك في التوصيلية لذا فإن التوصيلية تعتمد على عاملين أساسيين هما حاملات الشحنة (n) وقابلية الحركة (Mobility) (M_x) حسب المعادلة:

$$X = qnM_x \quad \dots\dots\dots (١٠)$$

وان التوصيلية المولارية لإلكتروليت ما على أنها النسبة بين توصيلية المحلول إلى تركيز المحلول المولاري ، كما في العلاقة الآتية(النعماني,٢٠٠٠):

$$\Lambda = \frac{X}{C_m} \quad \dots\dots\dots (١١)$$

أن جزيئات الأملاح والأحماض والقواعد أثناء ذوبانها بالماء تتعرض إلى تفكك تتحول جراه إلى أيونات والماء بتفكيكه لجزيئات الجسم المذاب، يدخل مع الأيونات في مركبات غير ثابتة . وتمثل درجة التفكك الجزء المتفكك من مول واحد من المحلول في حالة الاتزان وتعطى بالعلاقة(حنا,١٩٩٢):

$$D.D = \Lambda / \Lambda_0 \quad \dots\dots\dots (١٢)$$

(Λ_0) تمثل التوصيلية المولارية عند التخفيف اللانهائي، ويتم الحصول عليها من رسم العلاقة البيانية بين الجذر التربيعي للتركيز (\sqrt{C}) والتوصيلية المولارية (Λ) وأن نقطة تقاطع المنحني مع محور الصادات تمثل (Λ_0) . إذ قيمة (Λ) أصغر من (Λ_0) أي درجة التخفيف حسب قانون استولد $(0 \leq D.D. \leq 1)$ (النعماني,٢٠٠٠).

٤- الجزء العملي :

٤-١ تحضير النماذج :

تم تحضير أوزان مختلفة من البوليمر في جميع القياسات للخواص الفيزيائية وتم الحصول على المحاليل بإذابة هذه الأوزان في (١٠٠ml) من الماء المقطر للحصول على تراكيز من (١-٢,٠) %، إذ تمت عملية الإذابة لجميع النماذج الموزونة وحسب العلاقة (العبادي ، ١٩٩٥):

$$\text{التركيز} = \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المذاب} + \text{وزن المذيب}} \times ١٠٠\% \quad \dots\dots\dots (١٣)$$

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

٥- القياسات :

- جهاز قياس الامتصاصية : تم قياس الامتصاصية باستعمال جهاز نوع (Cintra ٥) مصنع من قبل شركه (GBC Scientific Equipment) ألماني المنشأ ويعمل ضمن مدى المنطقة فوق البنفسجية والمرئية. حيث يتراوح الطول الموجي الذي يعمل فيه بين (١٨٠-١٢٠٠) نانو متر.
- جهاز قياس معامل الانكسار: تم قياس معامل الانكسار باستعمال جهاز نوع (ZEISS ١٣٧٤٣) ألماني المنشأ، حيث يقيس معامل انكسار المحاليل لقيم تراوحت بين (١,٧١-١,٣) (Garl zesis, ١٩٨٥).
- جهاز قياس العكورة : استخدم الجهاز المصنع من قبل شركة (Hach Chemical Company) موديل (٢١٠٠A) يعمل بفولتية (٢٢٠V) أمريكي المنشأ .
- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية : هو جهاز نوع (alpha ٨٠٠) صنع شركة (Coorteloud Ltd .In Dover England).

٦- النتائج والمناقشة:-

تم حساب الامتصاصية عمليا ولكافة التراكيز عند درجات الحرارة المختلفة والشكل (١) يوضح الزيادة في قيم الامتصاصية مع زيادة التركيز وسبب ذلك يعود إلى أن التركيز يتناسب طرديا مع الامتصاصية حسب العلاقة (١) لأنه بزيادة التركيز يزداد عدد ذرات المادة مما يؤدي إلى زيادة امتصاص الذرات. كذلك نلاحظ من الشكل أعلاه هنالك زيادة في قيم نتائج عند زيادة درجات حرارة والسبب يعود إلى تكسر أواصر البوليمر حيث يتوقع تحفيز الحرارة للأوكسجين على الاتحاد مع البوليمر لتكوين البيروكسيد (العامري، ٢٠٠٣) .

الشكل (٢) يوضح تغير القيم معامل الانكسار مع زيادة التركيز ودرجة الحرارة ونلاحظ أن القيم تزداد زيادة خطية مع زيادة التركيز. كذلك هنالك زيادة للقيم مع زيادة مدى درجات الحرارة لان زيادة التركيز تسبب زيادة الكثافة وان الأخيرة هي دالة مهمة في حساب معامل الانكسار.

والشكل (٣) يوضح قياس قيم العكورة لمختلف التراكيز حيث نلاحظ زيادتها مع زيادة التركيز وسبب ذلك يعود إلى زيادة نوبان جزيئات البوليمر في المحلول، أما زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة قيم العكورة لان درجات الحرارة تؤدي إلى تكسر الأواصر الضعيفة إذ تتفاعل المجاميع غير المشبعة للأواصر المزدوجة مع ذرات الهيدروجين مكونة جذور بوليميرية استطاعتها الاتحاد مع غيرها وتكوين عملية تشابك لسلاسل البوليميرية. إن الجدول (١) يوضح زيادة لقيم معامل الامتصاص من العلاقة (٢) حيث (L) هو المسار الضوئي خلال المحلول (عرض خلية الجهاز) ويساوي (١ cm) ويعزى ذلك لزيادة حجم الجزيئات في المحلول وبالتالي زيادة القيم معامل الامتصاص. وتوضح النتائج إن هنالك نقصان في قيم العمر الزمني الطبيعي الموضحة بالجدول (٢) نتيجة زيادة درجة الحرارة حيث انه يتناسب عكسيا مع معامل الامتصاص حسب المعادلة (٣).

أما الشكل (٤) يوضح الانعكاسية المحسوبة من المعادلة (٥) حيث نلاحظ تغير قيم الانعكاسية تغيرا خطيا مع زيادة التركيز ويعود سبب ذلك إلى أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة كثافة البوليمر وبذلك فان كمية الأشعة المنعكسة من جزيئات البوليمر و المذيب بصورة اكبر وهي مشابه لمعامل الانكسار من حيث السبب وكذلك التغير بدرجات الحرارة.

يحسب معامل الرقة من العلاقة (٦) الموضح بالشكل (٥) حيث نلاحظ نقصان قيمها لان معامل الرقة يعتمد بالأساس على كمية الأشعة المنعكسة التي تسبب تكسر الاواصر . كذلك تم حساب قيم زاوية بروسر

والزاوية الحرجة من المعادلتين (٨) و (٧) الموضحتين بالشكلين (٦) و (٧) على التوالي , وهما يسلكان سلوك يعتمد على معامل الانكسار لأنه المتغير الأساسي في المعادلتان أعلاه. أن سلوك هذه الخواص تتوافق مع (Al-Bermay et al, ٢٠٠٢ & Al-Bermay et al. ٢٠٠٣ , العامري , ٢٠٠٣ , Al-Bermay et al. ٢٠٠٣ & Rajulu. et al., ٢٠٠٣) .

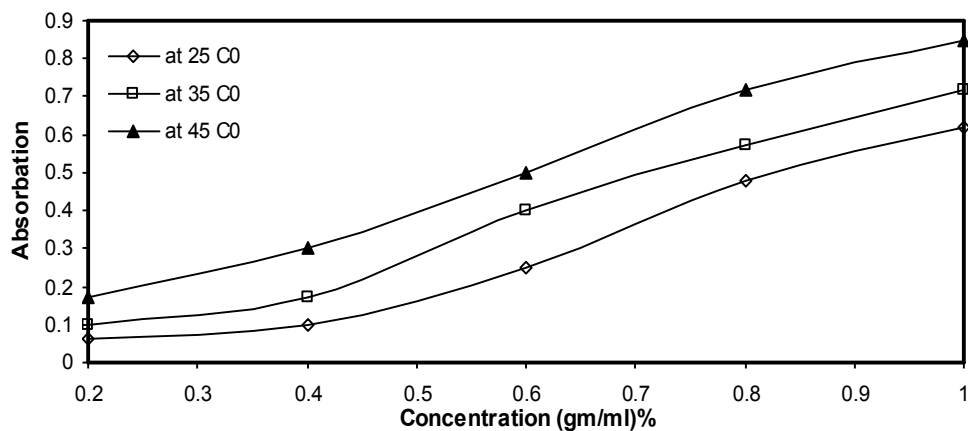
أما بالنسبة للمخطط البياني (٨) فهو يوضح العلاقة بين التوصيلية الكهربائية والتركيز عند درجات حرارة مختلفة حيث نلاحظ زيادة التوصيلية الكهربائية مع زيادة التركيز ويعود سبب ذلك إلى زيادة عدد الايونات الحرة والايونات بصورة منتظمة عند زيادة التركيز مما يؤدي إلى حدوث اضطراب أو تفاعل بين جزيئات المذيب والمذاب وبذلك تزداد التوصيلية, وعند رفع درجة الحرارة إلى (٣٥) أو (٤٥) سليزي لوحظ زيادة في قيم التوصيلية وسبب ذلك يعود إلى زيادة الايونات داخل المحلول البوليمري نتيجة لتهدم بعض الأصرة من جراء اكتساب طاقة حرارية بسبب زيادة درجة الحرارة (حنا, ١٩٩٢). كما تم حساب التوصيلية المولارية ودرجة التفكك من العلاقتين (١١) و (١٢) على التوالي الموضحتان بالشكلين (٩) و (١٠) حيث يبينان تغير كلا من التوصيلية المولارية ودرجة التفكك مع درجة الحرارة كما أن سلوك هذه الخواص يرتبط بالتوصيلية الكهربائية, حيث كما تتوافق النتائج مع (٢٠٠٣, العامري & Al-Bermay et al., ٢٠٠٠).

جدول (١) يوضح معامل الامتصاص

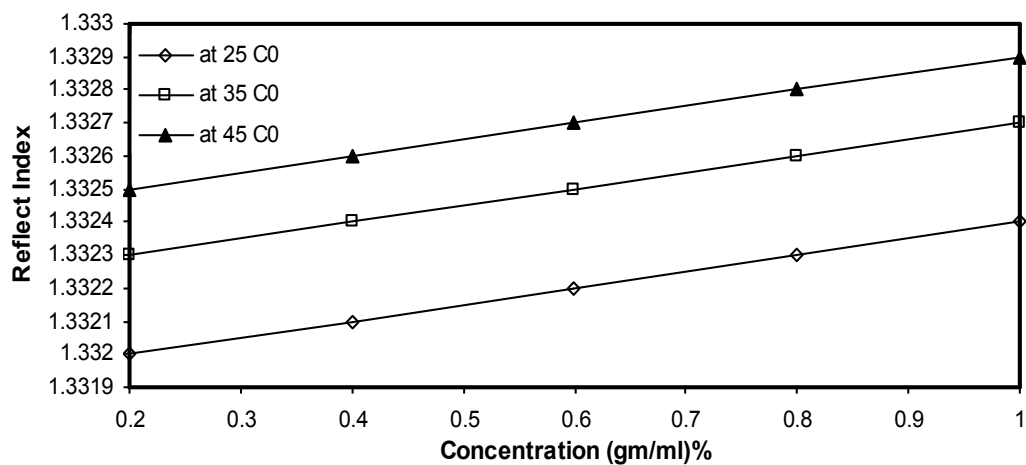
Absorption Coefficient (α_{op}) (lit/mol . cm)	
At ٢٥ c°	٠,٩٥
At ٣٥ c°	١
At ٤٥ c°	١,٠٥

جدول (٢) يوضح زمن العمر الطبيعي

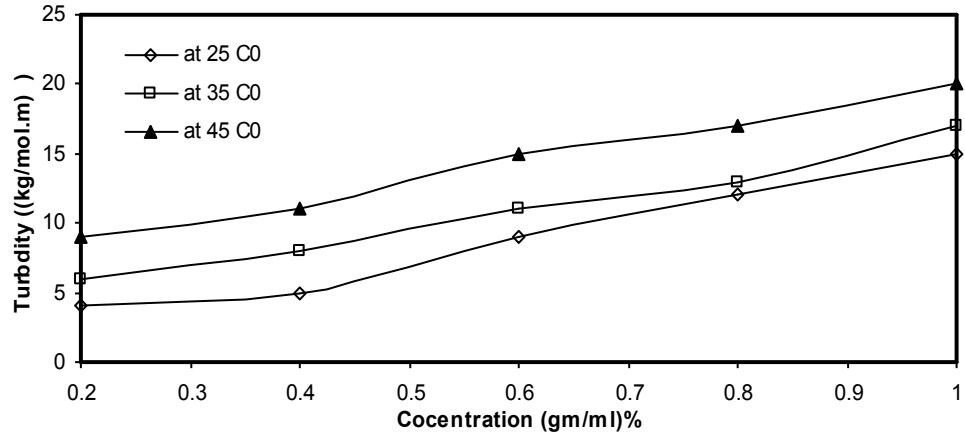
Natural Life Time (TL) (sec)	
At ٢٥ c°	$١,٠٥ \times ١٠^{-٤}$
At ٣٥ c°	١×١٠^{-٤}
At ٤٥ c°	$٠,٩٥ \times ١٠^{-٤}$



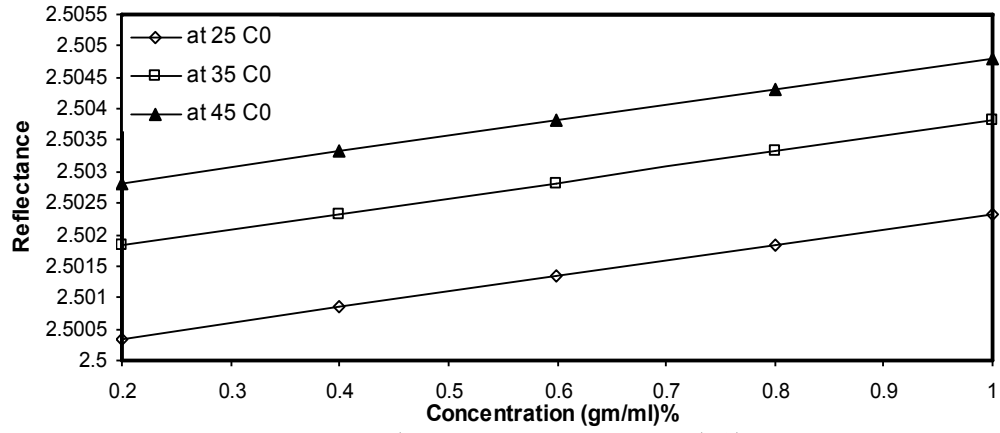
الشكل (1) يوضح تغير الامتصاصيه مع التركيز



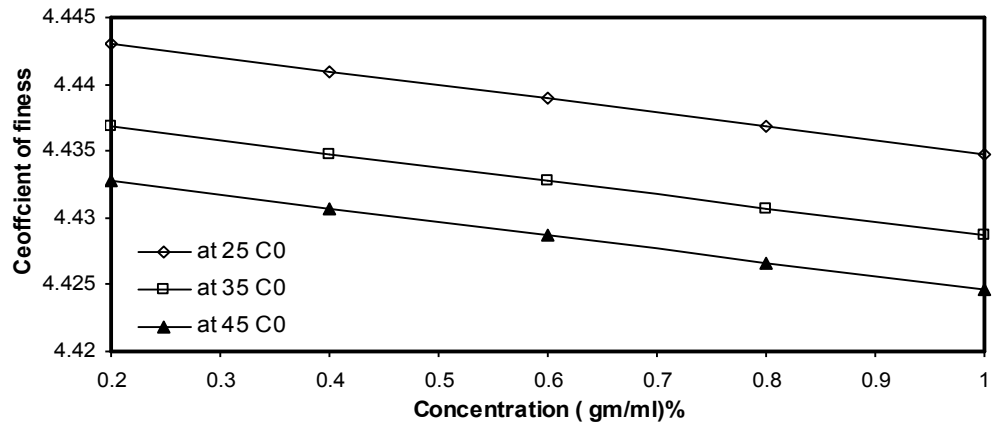
الشكل (2) يوضح تغير معامل الانكسار مع التركيز .



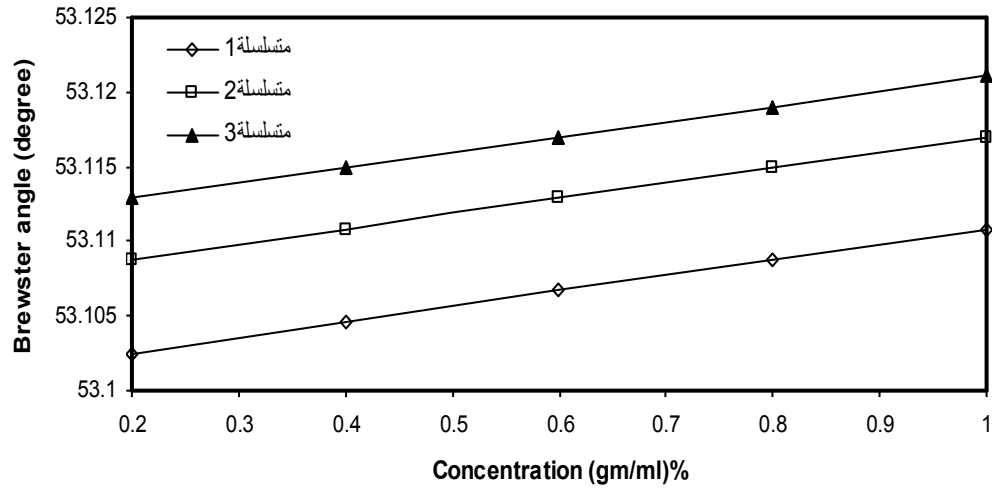
الشكل (3) يوضح تغير التعكرية مع التركيز .



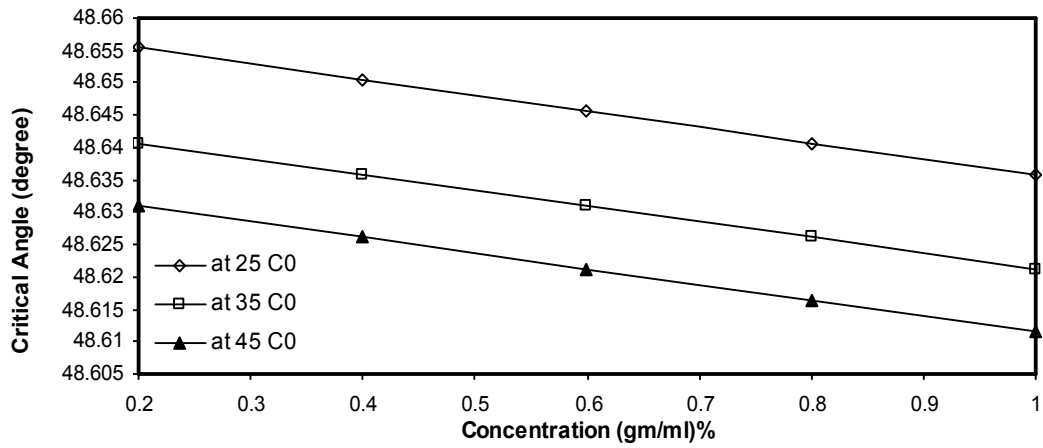
الشكل (4) يوضح تغير الانعكاسية مع التركيز.



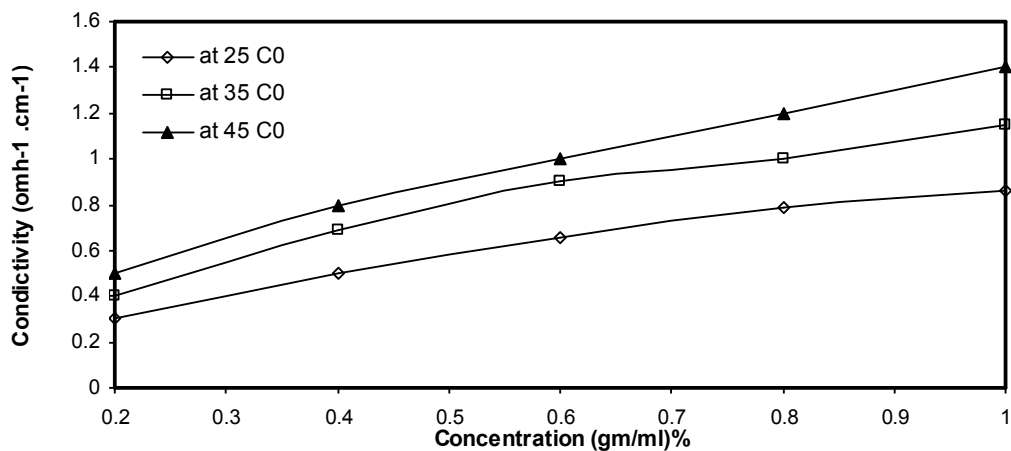
الشكل (5) يوضح تغير معامل الرقة مع التركيز



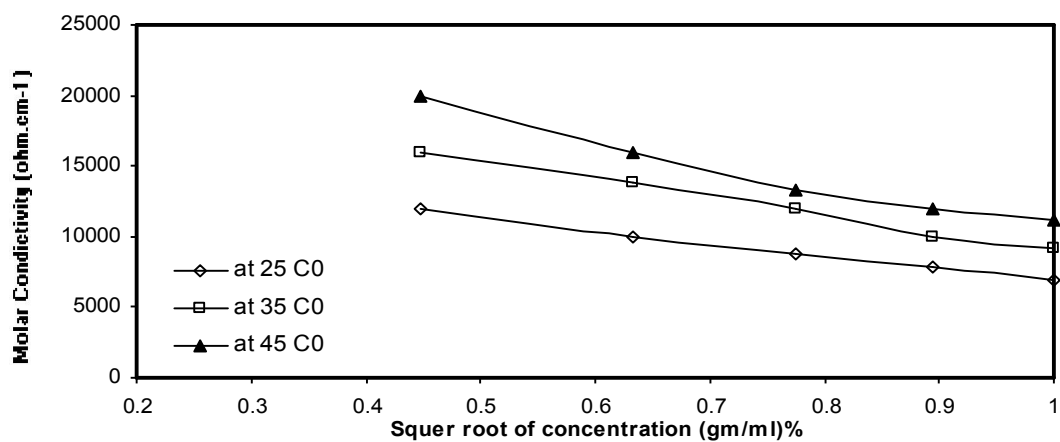
الشكل (6) يوضح تغير زاوية بروستر مع التركيز



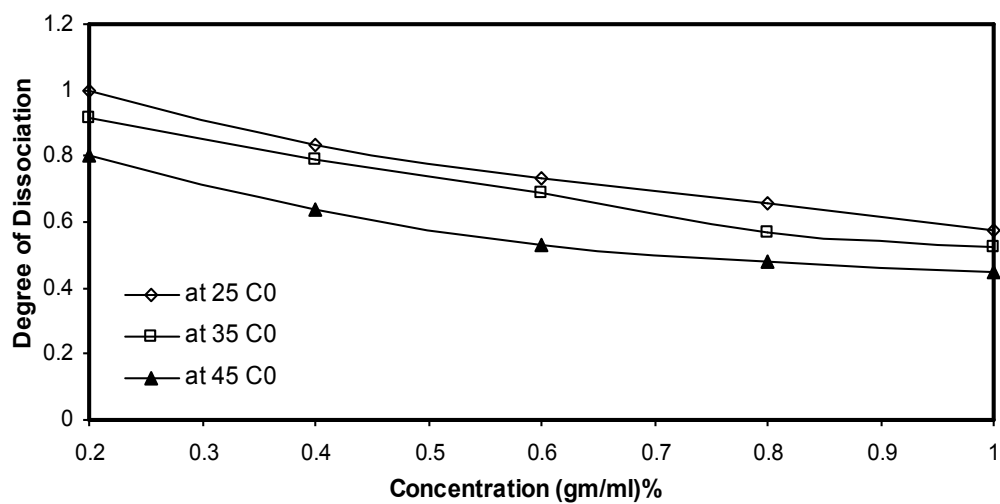
الشكل (7) يوضح تغير الزاوية الحرجة مع التركيز.



الشكل (8) يوضح تغير التوصيلية الكهربائيه مع التركيز



الشكل (9) يوضح تغير التوصيليه المولاريه مع الجذر التربيعي للتركيز .



الشكل (10) تغير درجه التفكك مع التركيز .

الاستنتاجات :

١. خلال الدراسة تبين أن هذه البوليمرات تظهر تغيراً مستمراً في خواصها الفيزيائية نتيجة زيادة درجة الحرارة .
٢. نقصان قابلية ذوبان البوليمر نتيجة زيادة درجة الحرارة وتكوين تشابك أدى إلى جعل البوليمر أكثر متانة وقوة.
٣. لوحظ زيادة انعكاس الأشعة الكهرومغناطيسية في المحلول البوليمري نتيجة لتولد العكورة بسبب زيادة كثافة المحلول بعد زيادة درجة الحرارة .
٤. إن زيادة درجة الحرارة أدى إلى زيادة التوصيلية الكهربائية وبميل البوليمر إلى أن يكون موصلاً أكثر منه عازلاً قياساً بالمحاليل العادية.
٥. نلاحظ من قيم درجة التفكك أن ($D.D. < 1$) لذا نستنتج أن محاليل البوليمر تسلك سلوك الإلكترونات ضعيفة.

المصادر باللغة العربية :

- العبادي، زياد، ١٩٩٥ "دراسة تأثير أشعة كاما على الخواص الفيزيائية لبولي ستايرين"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد- كلية التربية الثانية، ابن الهيثم.
- النصراوي، سمير حسن هادي ١٩٩٨ "تأثير أشعة كاما على بعض الخصائص الفيزيائية لكاربوكسي مثيل سيليلوز عالي اللزوجة وواطئ اللزوجة"، رسالة ماجستير - كلية العلوم- جامعة بابل.
- النعماني، عباس هادي ٢٠٠٠ "تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لمادتي هيدروكسي اثيل سيليلوز ومثيل سيليلوز"، رسالة ماجستير، جامعة بابل- كلية العلوم.
- العامري، صالح حسون، ٢٠٠٣ "تأثير أشعة كاما ودرجة الحرارة في بعض الخصائص الفيزيائية لبولي ستايرين بيوتاديين"، رسالة ماجستير، جامعة بابل- كلية العلوم.
- حنا ، ادمون ميخائيل ، ١٩٩٢ "الكيمياء الكهربائية"، الطبعة الأولى، دار الحكمة للطباعة والنشر- بغداد ص: ١٥-٢٥.

المصادر باللغة الانكليزية :

- Al-Bermamy, A.K.J. . and Al-Nesrawy, S.H.H, ٢٠٠٢ "Babylon Univ. J.", V. ٧, No. ٣.
- Al-Bermamy, A.K.J.; Al-Nesrawy, S.H.H. and Al-Geaafvy N, B.H. , ٢٠٠٣ "Babylon University J.", V. ٩, N. ٣.
- Al-Bermamy, A.K.J., , ٢٠٠٣ "Babylon Univ. J.", V. ٨, No. ٣.
- Danial and Alberty, ١٩٨٠ "Physical Chemistry", ٥th Edition, John, W. and Sons, Inc, pp ٩٤-٩٤.

- Emil and Harlod, M. ١٩٦٦ "Cellulose and Cellulose Derivative", John Wily and Sons, Inc., pp ١٣-٩٣.
- Grant, R. Fowels, ١٩٧٥ "Introduction to Modern Optics", Holt Rinehart and Winston, Inc., Second Edition, pp ٧٠-١٦٠.
- Gerasimov, Prof. YA. CORR. Member, ١٩٨٧ "Physical Chemistry V١", pp ٢٠-١٣٠..
- Garl zesis, ١٩٨٥. "Operating Instruction Abbe-Refractometer". West Germany oberkochen, pp ٣-٢٥..
- Messina, ١٩٨٢ ,Incorporated "Product Data ", Travis suite ٢٤٠ LBB DaHas , Texas, p ٤.
- Mansore , B.A., ١٩٩٦ "The Effect of Gamma Rays on some Physical Properties of Aqueous Solution of Polyvinyl Alcohol (PVA)", Al-Mustansiriyah University, M.Sc., Thesis
- Norbert, M. and Leons, L., ١٩٧١ "Cellulose and Cellulose Derivatives", Vol. V, Part. V, John, W. and Sonc, Inc
- Robert, L.D., ١٩٨٠ "Hand Book of Water Soluble Inrs and Resins". Mc Graw Hill, Inc..
- Rajulu, A.V. and Raddy, R.L. , ٢٠٠٠ "J. Polymeric Mater"., ٥, ٤٦٧.