مجلة جامعة بابل / العلوم الصرفة والتطبيقية / العدد (1) / المجلد (25) : 2017

دراسة بعض الخصائص الريولوجية والكهربائية لخلائط بوليمرية من بوليمرات صناعية

سناء سالم نجم

كلية التربية الأساسية – جامعة بابل

aldhnssh@yahoo.com

الخلاصة

حضّر في هذا البحث خليط (PVA–CMC–PEG) ذا أساس بوليمري وهو كاربوكسي مثيل سايلوز (CMC) بعد تقويته بالبولي فينيل الكحول (PVA) والبولي اثيلين كلايكول (PEG) وبتراكيز مختلفة(2.2 , 2.6 , 3 , 3.4 , 3.8 , 4.2 g/mL). لقد اشتملت الدراسة بعض الخصائص الريولوجية على الكثافة واللزوجة القصية والنسبية والنوعية والمختزلة . أما الخصائص الكهربائية فتضمنت قياس التوصيلية الكهربائية ومن ثم حساب التوصيلية المولارية ودرجة التفكك. وقد أظهرت النتائج أن جميع الخصائص المذكورة تزداد زيادة خطية مع زيادة التركيز . ماعدا اللزوجة المختزلة والتوصيلية المولارية ودرجة التفكك حيث وجد أنها تتناقص مع زيادة التركيز.

الكلمات المفتاحية: الخلائط البوليميرية ، الخصائص الريولوجية

Abstract

In this research we have prepared (PVA-CMC-PEG) blends based on polymeric material which is Carboxymethyl Cellulose (CMC) and doped by Polyvinyl Alcohol (PVA) and Polyethylene Glycol(PEG) with different concentrations of blends

(2.2 , 2.6 , 3 , 3.4 , 3.8 , 4.2 g/mL) .The research deals with some of the rheological properties such as the density, shear viscosity, relative viscosity,

specific viscosity and reduced viscosity. As to the electrical properties ,which include measuring electrical conductivity and calculating other properties such as molar conductivity and degree of dissociation .The results showed that all properties have linear increase with the increase of the concentration ,whereas reduced viscosity, molar conductivity and degree of dissociation decrease with the increase of the concentration.

Keywords: Polymer Blends, Rheological Properties

1 – المقدمة Introduction

تعد البوليمرات من أهم نواتج الصناعة الكيميائية ، حيث دخلت في تفاصيل الحياة اليومية للفرد وحلت محل العديد من المواد التقليدية، فمنذ الحرب العالمية الثانية ولحد ألان تتسابق الدول في أنتاج العديد من أنواع البوليمرات الصناعية والمتراكبات المحضرة منها ونظراً للحاجة لبوليمرات عالية الانجاز لذلك تغيرت تركيز الدراسات الحديثة في مجال علم البوليمر من تطوير بوليمرات متجانسة جديدة إلى تطوير خلائط بوليمرية جديدة. حيث أصبح علم الخلائط البوليميرية Polymer Blends أكثر أهمية في العقود الأخيرة لاسيًما في المجالات الاقتصادية والتجارية وان نجاح تقنية الخلائط البوليميرية كان له صدى واسع في العالم، فالخليط البوليميري يعرف على انه مزيج من اثنين أو أكثر من البوليمرات وتتم عملية تحضيره بواسطة مزج البوليمرات في الحالة السائلة أو في الحالة الصلبة أو في الطور المنصهر[Grum, *et al.,*1997] . والخليط يسمى أما ثانوياً "Binary" ،أو ثلاثياً "Ternary" ،أو رباعياً "Quaternary" اعتمادا على عدد المكونات البوليمرية التي يتكون منها [Awham,2006]. إن الهدف من تحضير خلائط بوليميرية هو الحصول على صفات جديدة (super properties)لايمكن إيجادها في البوليمرات المنفردة وأن تحضير الخلائط البوليمرية يعتمد بصورة كبيرة على قابلية امتزاج البوليمرات (Miscibility) وكذلك للحصول على مواد بوليميرية تمتلك خصائص ميكانيكية وكهربائية وبصرية جيدة .هناك عدة طرائق يمكن اعتمادها في تحضير الخلائط البوليمرية مثل طريقة

الحالة الصلبة التي بموجبها يخلط البوليمر الأول وهو في الحالة الصلبة (مسحوق) مع البوليمر الثاني وهو على شكل مسحوق أيضا ومن ثم يذابان معا في المذيب المناسب حيث أن هذه الطريقة هي أكثر الطرائق استخداما في الصناعة إما الطريقة الثانية فهي طريقة الحالة السائلة أو طريقة التفاعل ، حيث يخلط البوليمر الأول مع بوليمر ثاني في الطور السائل ، إذ تتم بلمرة البوليمر الثاني من خلال البوليمر الأول بعد عملية الخلط [Freed,2005].

2- الجزء النـظري Theoretical Part

2-1 الخصائص الريولوجية Rheological Properties

تعد اللزوجة من الظواهر المهمة في المواد بشكل عام ومنها المواد البوليميرية , ولقد عرفت لزوجة المحلول مقياساً للوزن الجزيئي للبوليمر منذ العمل الأولي لشتودنكر (Staudinger) عام 1930م , إذ تكون لزوجة المحلول أساساً لمقياس حجم أو امتداد الجزيئات البوليميرية في فضاء المحلول [Bilmeyer,1971] . إن محاليل البوليمرات تتميز بصفة فريدة عن محاليل المواد الأخرى بكونها أكثر لزوجة.

تعرف اللزوجة القصية (η_s) Shear Viscosity بأنها أحدى خواص السائل وتعبر عن المقاومة التي تعانيها جزيئات السائل عند حركتها، وإن اللزوجة العالية هي من الصفات المميزة للمحاليل البوليميرية التي تكون أكبر بكثير من لزوجة المذيب نفسه وذلك بسبب حجم جزيئات البوليمر الكبير وأبعاد جزيئاته في المحلول [Bajpai, *et al.,* 2008]. حيث تفسر لزوجة المحاليل للبوليمرات بأنها نتيجة لاحتكاك جزيئات البوليمر مع جزيئات المذيب عند حركتها دورانيا وإنتقاليا في المحلول, كذلك احتكاك جزيئات المذيب مع بعضها عند حركتها. تعرف اللزوجة النسبية (η_{rel}) Relative Viscosity بانها النسبة بين لزوجة المحلول البوليمري إلى لزوجة المذيب النقي كما في المعادلة الآتية [Diaa *et al.,* 2010]:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_s}{\eta_o} \quad ---(1)$$

η_s, η_o اللزوجة القصية للماء المقطر والمحلول على التوالي.

أما اللزوجة النوعية (η_{sp}) Specific Viscosity فهي النسبة بين مقدار الزيادة في لزوجة المحلول نتيجة لذوبان البوليمر فيه ولزوجة المذيب النقي وتعطى بالمعادلة:

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_s - \eta_o)}{\eta_o} = \eta_{rel} - 1 \quad ---(2)$$

أما النسبة بين اللزوجة النوعية وتركيز المحلول(C) فتعرف باللزوجة المختزلة (η_{red}) Reduced Viscosity وتعطى بالمعادلة [Wiley,2002]:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad ---(3)$$

2-2 الخصائص الكهربائية Electrical Properties

تعرف التوصيلية الكهربائية (σ)Electrical Conductivity بأنها عملية انتقال الشحنات الكهربائية من موقع إلى آخر في وسط ما تحت تأثير مجال كهربائي ويكون التوصيل أيونيا في البوليمرات نظرا للحركة الحرة لأيونات الشوائب فيها. إن التركيب الكيميائي للبوليمر ذا تأثير محدد في حركة الأيونات إذ تزداد توصيلية البوليمرات بزيادة درجات الحرارة اعتماداً على المعادلة [Al- Bermany ,2003]:

$$\sigma = \Psi e^{-\Delta u / RT} \quad ---(4)$$

(Ψ) ثابت يعتمد بصورة حقيقية على معكوس الحرارة ($\Psi \alpha \frac{1}{T}$)، (R) الثابت العام للغازات ، (Δu) طاقة التنشيط. وتعتمد التوصيلية بصورة أساسية على عاملين أساسيين هما حاملات الشحنة ($\overline{n}$) وقابلية الحركة (Mobility) (μ) بحسب المعادلة [Aneli1, *et al.,*2011]:

$$\sigma = q\overline{n}\mu \quad ---(5)$$

تعرف التوصيلية المولارية (Λ)Molar conductivity على أنها النسبة بين التوصيلية الكهربائية للمحلول إلى تركيز المحلول المولاري، كما في المعادلة الآتية [Capuano *et al.,* 2007]:

$$\Lambda = \frac{\sigma}{C_m} \quad ---(6)$$

تمثل درجة التفكك(D.D.) Degree of Dissociation الجزء المتفكك من مول واحد من المحلول في حالة الاتزان وتعطى بالعلاقة [Shekaari & Kazempour, 2010]

$$D.D = \Lambda / \Lambda_0 \quad ---(7)$$

(Λ_0) تمثل التوصيلية المولارية عند التخفيف اللانهائي، ويتم الحصول عليها من رسم العلاقة البيانية بين الجذر ألتربيعي للتركيز ($\sqrt{C}$) والتوصيلية المولارية , وأن نقطة تقاطع المنحني مع محور الصادات تمثل (Λ_0). إذ قيمة (Λ) أصغر من (Λ_0) حسب قانون استولد للتخفيف ($0 \leq D.D. \leq 1$) أي ان درجة التفكك تساوي واحد للإلكتروليتات القوية,وتساوي صفراً للإلكتروليتات الضعيفة [Al- Amiree , 2003].

3 - الجزء العملي Experimental Part

3-1 المواد المستخدمة

أ- المادة الأساس (Matrix Material) : أن المادة الأساس المستعملة هي كاربوكسي مثيل سليلوز Carboxymethyl Cellulose حيث تصنف مادة كاربوكسي مثيل السليلوز عالي اللزوجة (CMC High viscosity) ضمن البوليمرات الخطية الأيونية , يمتاز بأنه يذوب في الماء ويمتلك درجة انصهار (227 ºC) ويكون على شكل مسحوق صلب ابيض رائحته معتدلة غير سام .

ب- مواد التقوية (Reinforcing Material) : تم استخدام مادتين بوليمريتين هما:

١- بولي فينيل الكحول Polyvinyl Alcohol :يمتاز بولي فينيل الكحول (PVA) بأن له القابلية على الذوبان في الماء وهو مقاوم لفعل المذيبات والزيوت، ويكون على شكل حبيبات لونها ابيض وهو مادة غير سامة تبلغ درجة انصهاره (230ºC) .

٢- بولي اثيلين كلايكول Polyethylene Glycol: يصنف البولي اثيلين كلايكول (PEG) من البوليمرات الخطية أما مميزاته فيمتاز بأنه يذوب في الماء والايثانول ويمتلك درجة انصهار (54-58°C)، ويكون على شكل صلب ابيض رائحته معتدلة غير سام .

3-2 تحضير الخلائط البوليمرية Preparation of Polymer blends

حضرت عدة خلائط من بوليمرات (PVA-CMC-PEG) بواسطة إذابة أوزان معينة منها في حجم (250 ml)من الماء المقطر كونه مذيباً جيداً لهذه البوليمرات وعدم خطورته على الأجهزة. إذ تم الاستعانة بجهاز الهزاز المغناطيسي(Magnetic stirrer) في عملية الخلط للحصول على خليط أكثر تجانسا وبدرجة حرارة (50 ºC) لمدة (45 min) وبلغت التراكيز المحضرة %(0.22 ,0.26, 0.3 ,0.34, 0.38. 0.42 g/mL) . بعد ذلك تم تبريد الخلائط إلى درجة حرارة الغرفة وأجريت عليها بعض القياسات الريولوجية والكهربائية .وحسبت التراكيز لهذه الخلائط بحسب العلاقة التالية [Al-Bermany, 2011]:

$$\text{التركيز} = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{الحجم (mL)}} \times 100\%$$

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{وزنه الجزيئي}} \quad \frac{1}{\text{حجم المحلول بالتر}}$$

3-3 القياسات

قيست الكثافة لكافة التراكيز باستعمال قنينة كثافة ذات سعة مقدارها (25 ml) وميزان الكتروني مصنع من قبل شركة (Mettler Switzerland) بحساسية (±0.01). قيست لزوجة كافة التراكيز باستعمال مقياس لزوجة من نوع (Rheocalc viscometer) ألماني المنشأ وكذلك قيست التوصيلية الكهربائية باستخدام جهاز قياس التوصيلية (DDS-307W) بريطاني المنشأ.

4-النتائج والمناقشة Results and discussion

4-1 الحسابات الريولوجية Rheological Calculations

يوضح الشكل(1) الزيادة الخطية في قيمة الكثافة مع زيادة التركيز لخليط (PVA-CMC-PEG) ويعزى سبب ذلك إلى زيادة كتلة الخليط لوحدة الحجم والى الانتفاخ الحاصل في جزيئات البوليمر داخل الخليط نتيجة لتداخل جزيئات المذيب مع جزيئات البوليمر . وهذه الزيادة تتفق مع ما حصل عليه الباحث [Al-Bermany, 2011].

تم إيجاد قيم اللزوجة القصية ولتراكيز مختلفة لخليط (PVA-CMC-PEG) والشكل(2) يوضح تغير اللزوجة القصية مع التركيز, ونلاحظ أن قيم اللزوجة تزداد مع زيادة التركيز وسبب ذلك يعود إلى تحويل الجزيئات إلى شكل معقد(Complex) مما يؤدي إلى تكوين سلاسل بوليميرية ذات جزيئات كبيرة الحجم نتيجة لزيادة تركيز البوليمر في الخليط وبالتالي يؤدي إلى زيادة قوى الاحتكاك الدورانية والانتقالية بين جزيئات البوليمر والمذيب [النعماني،2000].

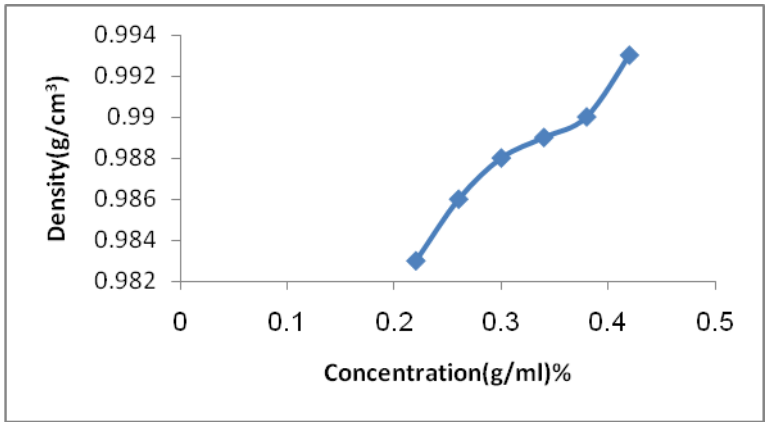
أما الأنواع الأخرى للزوجة مثل اللزوجة النسبية والنوعية فإنها تتبع سلوك اللزوجة القصية نفسه من حيث السلوك أو التغير كونها مشتقة من اللزوجة القصية. تم الحصول على قيم اللزوجة النسبية والنوعية باستخدام المعادلتين(1) و(2) على التوالي والنتائج موضحة بالأشكال (3) و(4) كذلك حسبت اللزوجة المختزلة لخليط (PVA–CMC–PEG) باستخدام المعادلة (3) والشكل(5) يبين نقصان قيم اللزوجة المختزلة مع زيادة التركيز وذلك لان اللزوجة المختزلة تتناسب عكسيا مع التركيز وبما أن التركيز في تزايد فأن اللزوجة المختزلة سوف تقل وهذه النتيجة تتفق من حيث السلوك مع ماحصل علية الباحث [AL–Moussawi, 2015].

4–1 الحسابات الكهربائية Electrical Calculations

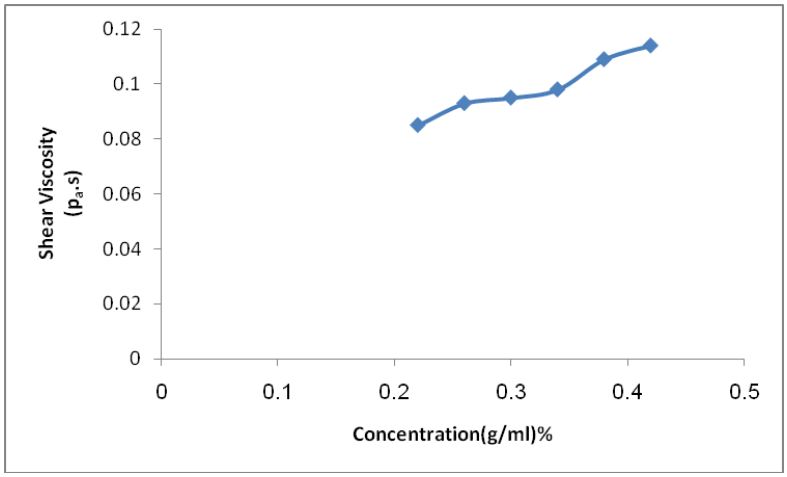
قيست التوصيلية الكهربائية ولتراكيز مختلفة لخليط (PVA–CMC–PEG) ومن الشكل (6) نلاحظ أن التوصيلية تزداد بزيادة التركيز ويعود سبب ذلك إلى انه زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة عدد الايونات والالكترونات الحرة بصورة منتظمة والتي تؤدي إلى زيادة الاستقطاب الكهربائي داخل المحلول وبذلك تزداد التوصيلية الكهربائية[Al– Bermany, 2003].

وباستخدام المعادلة (6) حسبت التوصيلية المولارية للخليط والشكل (7) يوضح نقصان قيم التوصيلية المولارية مع زيادة التركيز، وسبب ذلك يعود إلى أن المحاليل المخففة لا يحدث فيها تفاعل بين الجزيئات، والتنافر الكهروستاتيكي المتولد يؤدي إلى نقصان الترابط الجزيئي بين جزيئات البوليمر والمذيب التي تؤدي إلى زيادة أبعاد البوليمر وبالنتيجة إلى إبطاء حركة الأيونات وهذا لا يحصل في التراكيز العالية [حنا, 1992].

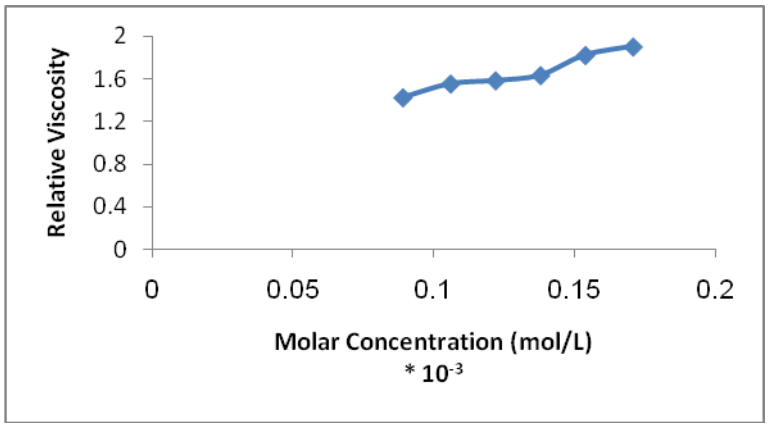
وبعد الحصول على قيم التوصيلية المولارية عند التخفيف اللانهائي عندما (C=0) حسبت درجة التفكك باستخدام المعادلة (7). ومن الشكل (8) نلاحظ نقصان درجة التفكك مع زيادة التركيز وسبب ذلك أن قانون استولد للتخفيف ينص على أن درجة التفكك للإلكترونيات تزداد مع زيادة درجة التخفيف للمحاليل ويمكن أن نحصل على حالة تفكك كاملة عندما يصل التخفيف إلى قيمة لانهائية ، إذ إن درجة التفكك تحدد بالمدى ($0 \le D.D \le 1$) . وتتفق هذه النتيجة من حيث السلوك مع ما حصل عليه الباحث [حمد، 2014] .



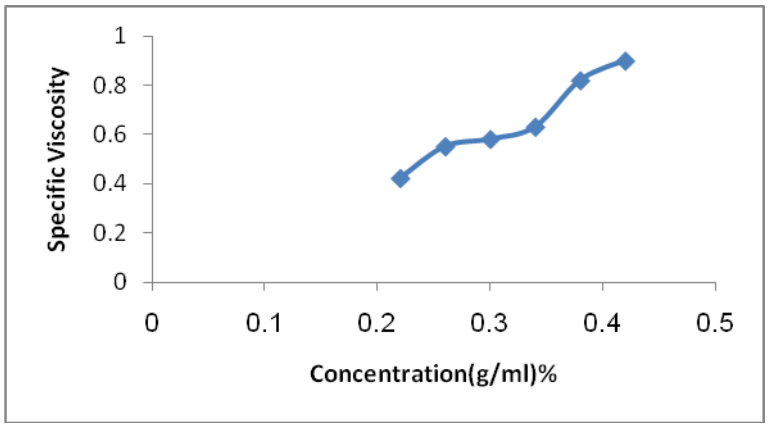
الشكل(1) تغير الكثافة مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)



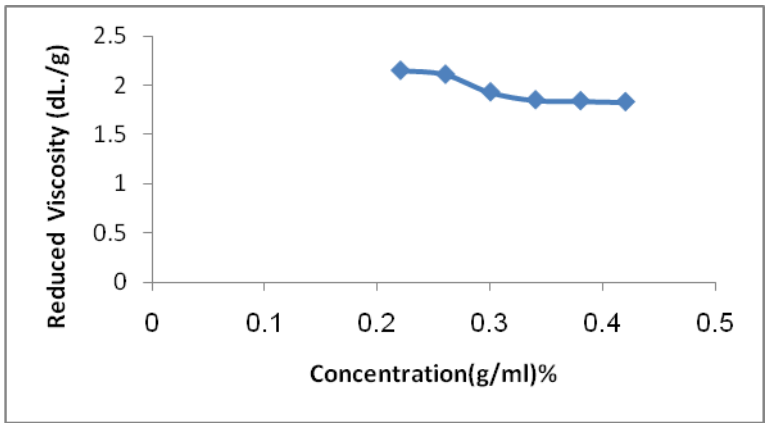
الشكل(2) تغير اللزوجة القصية مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)



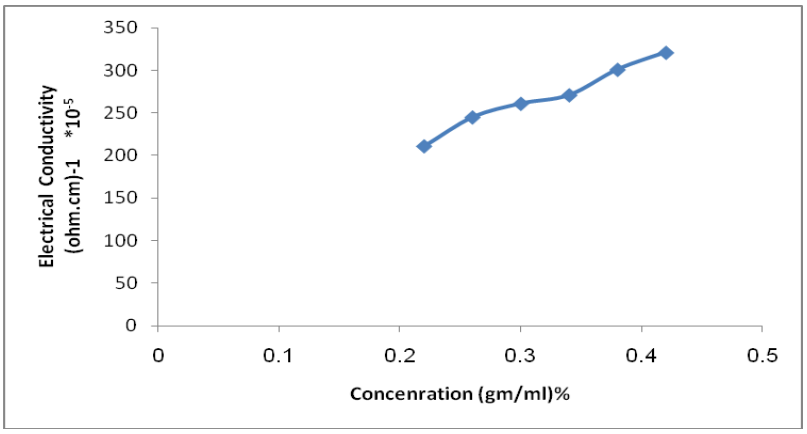
الشكل(3) تغير اللزوجة النسبية مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)



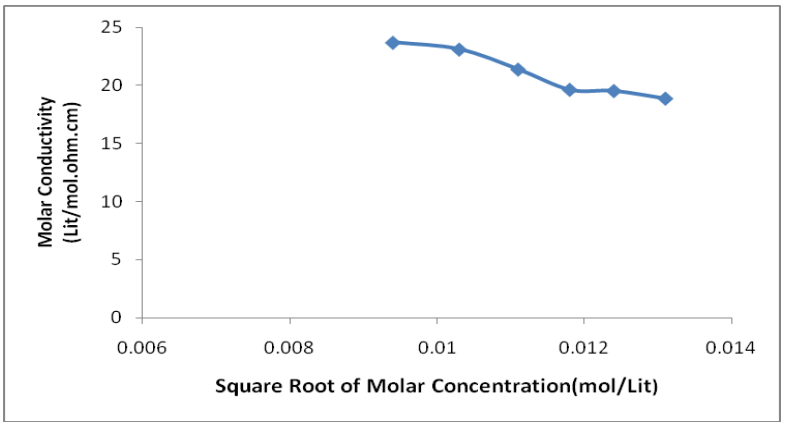
الشكل(4) تغير اللزوجة النوعية مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)



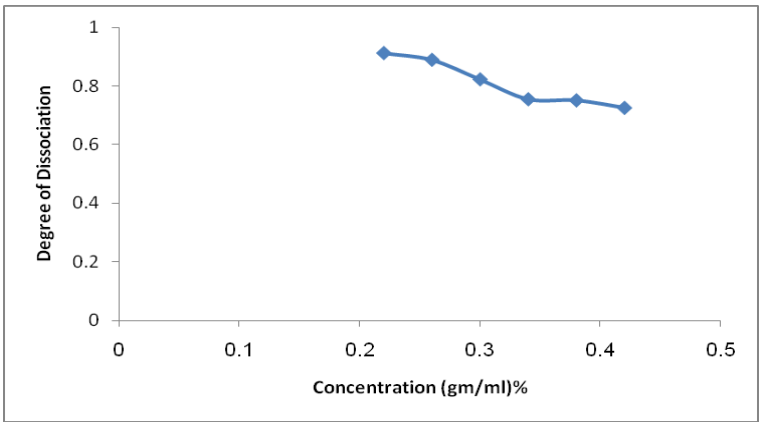
الشكل(5) تغير اللزوجة المختزلة مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)



الشكل(6) تغير التوصيلية الكهربائية مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)



الشكل (7) تغير التوصيلية المولارية مع الجذر التربيعي للتركيز المولاري لخليط (PVA–CMC–PEG)



الشكل (8) تغير درجة التفكك مع التركيز لخليط (PVA–CMC–PEG)

الاستنتاجات Conclusions

في ضوء البحث الحالي أستنتج مايلي:

١- أن هذه البوليمرات تظهر تغيراً مستمراً في خصائصها الريولوجية والكهربائية نتيجة لاضافة (PVA–PEG) إلى (CMC) لذلك يمكن الإفادة منها في الكثير من التطبيقات الصناعية المختلفة.

٢- أن إضافة (PVA–PEG) أدى إلى زيادة لزوجة (CMC) وبذلك يمكن الحصول على لزوجة مختلفة لكل تغير في تركيز (PVA–PEG) وهذا يعني الحصول على تطبيقات صناعية جديدة لبوليمر (CMC).

٣- أن إضافة (PVA–PEG) إلى (CMC) أدى إلى زيادة التوصيل الكهربائي للخليط وبذلك يمكن زيادة التوصيلية الكهربائية بزيادة التركيز المضاف لذا يمكن استخدامه في الدوائر الالكترونية.

المصادر العربية

النعماني، عباس هادي (2000)، "تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لمادتي هيدروكسي اثيل سيليلوز ومثيل سليلوز"، رسالة ماجستير، جامعة بابل– كلية العلوم.

حمد، شيماء حسين نوفل (2014)" تأثير إضافة بوليمر مثيل السليلوز على بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فينيل الكحول وإمكانية تطبيقاتهِ الصناعية" رسالة ماجستير، جامعة بابل– كلية العلوم .

حنا ، ادمون ميخائيل (1992)، "الكيمياء الكهربائية"، الطبعة الأولى، دار الحكمة للطباعة والنشر – بغداد

References

AL-Moussawi, A.H.K. (2015). "Effect of Adding Polyacrylamide on some Physical Properties of Polyvinyl Alcohol and its Ability for Industrial Applications)", M.Sc. Thesis, College of Science, Babylon University.

Al- Bermany A.K.J. (2003), " Electrical Properties of Resinex Polymer Babylon University Journal", Vol. 8, No. 3.

Al- Bermany A.K.J. (2011), "Study of some mechanical and rheological properties of PVA/$FeCl_3$ by ultrasonic", International journal of Advanced Scientific and Technical Research, Vol.2,No.1, PP. 222.

Abd Al-Amiree S.H.(2003)," Effect of Gamma Ray and Temperature on Some Physical Properties of Poly Styrene- Butadien (SBR)", M.Sc. Thesis , College of Science , Babylon University.

Aneli1, J. ; Zaikov G. and Mukbaniani O. (2011)," Electrical Conductivity of Polymer Composites At mechanical Relaxation", Chemistry and Chemical Technology",Vol.5 , No. 2, PP.188.

Awham M.H. (2006) " Development and study of Blended –Base Polymer composites " , Ph.D Thesis , School of Applied Science –University of Technology .

Bajpai, A.K.; Shukla, S.K.; Bhanu, S.; Kankane S. (2008)," Responsive polymers in controlled drug delivery", Progress in Polymer Science, Vol.33, PP. 1088.

Bilmeyer F. W. (1971) ," Textbook of polymer science", 2nd Edition. Joihn Wiley & Sons. Inc. New York.

Capuano F.; Mangiapia G. and Ortona O. (2007)," Sodium Chloride Molar Conductance in Different Poly (ethylene glycol)–Water Mixed Solvents ", J Solution Chem ,Vol. 36, PP. 617.

Diaa, E. Hadi , S. Rasack A. (2010)," Temperature Effect in Some Mechanical and Rheological Properties for HEC high viscosity", Journal of Scientific Karbala, Vol.8, No.1, PP. 235.

Freed K.F. (2005), "Phase Behavior of Polymer Blend", Springer-Verilog Berlin Heidelberg, Vol.183, PP.1.

Grum, N.O.; Buckie C.P. and buek, C.B. (1997)"Principles of Polymer Engineering " 2nd Edition , Oxford.

Shekaari H. and Kazempour A. (2010)," Solution Properties of Ternary D-Glucose +1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate +Water Solutions at 298.15 K", J Solution Chem. Vol.40 , PP.1582.

Wiley J. (2002)," Polymer Solutions", Polytechnic University, Brooklyn, New York.