

دراسة تأثير الجرعة المختلفة من أشعة كاما على بعض الخصائص الريولوجية والبصرية لبولي أكريل أميد (PAAM)

أنيس عبد المنعم محمد

جامعة ذي قار / كلية العلوم / قسم الفيزياء

الخلاصة:

يتضمن هذا البحث دراسة الخصائص الريولوجية والبصرية لمادة "بولي أكريل أميد" (PAAM) كمحلول، وذلك قبل وبعد تشعيع المادة بثلاث جرعة إشعاعية مختلفة من أشعة كاما. قسم مسحوق المادة إلى أربع عينات متساوية، حيث استخدمت العينة الأولى لدراسة الخصائص قبل التشعيع، بينما شععت العينات الثلاث الأخرى بـ (2000, 4000, 6000) rad من جرعة أشعة كاما على التوالي. بعد ذلك تم اذابة عينات المادة الأربع في الماء المقطر وتحضير تراكيز من (1-6%) لكل عينة، وبذلك أصبح مجموع التراكيز (24) تركيزاً.

أظهرت النتائج أن قيم جميع هذه الخصائص الريولوجية والبصرية تزداد خطياً بزيادة تركيز المحلول قبل وبعد التشعيع وتزداد كذلك بزيادة الجرعة الإشعاعية بعد التشعيع، وذلك بسبب التشابك الحاصل في سلاسل البوليمر، عدا الزاوية الحرجة فانها أظهرت سلوكاً معاكساً تماماً لهذه الخصائص.

الكلمات المفتاحية: أشعة كاما، PAAM، الخصائص الريولوجية، الخصائص البصرية.

Abstract:

This research includes a study of the rheological and optical properties for material "Poly Acryl Amide" (PAAM) as a solution before and after irradiating it by three different doses of gamma rays. The material powder is divided into four equal samples. The first sample was used for the study of the properties before irradiation, while the other three samples are irradiated with (2000, 4000, 6000) rad of gamma rays doses respectively. Afterward, the four samples of the material were dissolved in the distilled water and prepared concentrations about (1-6%) for each sample. Therefore, the total number of the concentrations became (24) concentration.

The results show that the values of all these rheological and optical properties increase linearly with the increasing of the solution concentration before and after irradiation and also increase with the increasing of radiation dose after irradiation, which related it to the crosslinking yields in the polymer chains, except the critical angle which shows exactly opposite behavior of these properties.

Keywords: gamma rays, PAAM, rheological properties, optical properties.

1- المقدمة: Introduction

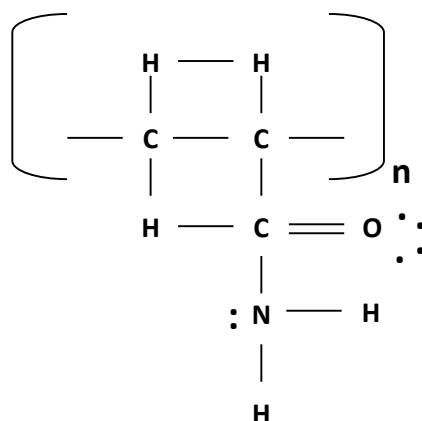
إن استخدام البوليمر في أي من المجالات العملية والتكنولوجية يستوجب دراسة خواصه التي لها علاقة بهذه الاستخدامات [1]، حيث إن معرفة التركيب الفيزيائي للبوليمرات يزودنا بالكثير من الخواص التطبيقية كالشفافية والمرونة والكثير من الخواص الميكانيكية المختلفة التي تتطلبها الاستخدامات العملية لهذه البوليمرات

[2]. فمن معرفة وفهم الخصائص الفيزيائية مع التركيب الكيميائي للبوليمرات يمكن ادخال الكثير من التحسينات على البوليمرات بطرائق كيميائية أو تكنولوجية ومن ثم يعكس التخلص من المساويء الموجودة في البوليمرات [3].

تؤدي الأشعة المؤينة الى احداث تغيرات كبيرة في صفات البوليمرات نتيجة لحدوث مجموعة من العمليات الفيزيائية والكيميائية في المادة عندما تخترقها الأشعاعات المؤينة حيث إن الاشعاع المؤين يغير ترتيب الذرات والجزيئات في تركيب المادة، مما يؤدي الى تغير خواص المادة. وتتعلق طبيعة العمليات الجارية تحت تأثير الاشعاع بنوع البوليمرات أو طبيعة الاشعاع.

أن اشعة كاما (γ -rays) هي إشعاع كهرومغناطيسي ذات طول موجي قصير جداً ، وتكون ناتجة عن انحلال الذرات المشعة. ويعتمد امتصاص أشعة كاما من قبل المادة على طاقة فوتون كاما وعلى كثافة المادة [4]. يعد نظير الكوبلت -60 من أكثر العناصر المستخدمة كمصدر لأشعة كاما إذ تعد أشعة كاما المنبعثة من Co-60 من أكثر الأشعة قوة في الاختراق ، ويثبت نظير الكوبلت اشعة كاما بطاقتين (1.17) و (1.33) ميكا الكترون فولت [5].

لقد حظيت بولي أكريل أمايد (PAAM) ومشتقاتها باهتمام متزايد خلال السنوات الماضية والى وقتنا هذا بسبب تطبيقاتها الواسعة في المجالات الصناعية والحياتية وبالأخص في مجالات الاستخدامات الطبية. الصيغة الكيميائية العامة له:



شكل رقم (1): الصيغة الكيميائية لمادة بولي أكريل أمايد (PAAM) [6]

ففي المجالات الصناعية تستخدم هذه البوليمرات ومشتقاتها في معالجة المياه (Water treatment)، التعدين (Mining)، استخراج النفط (Oil recovery)، وفي صناعة البوليمرات المتصلبة حرارياً (Thermosetting)، فضلاً عن ذلك تستخدم بوصفها مواد مانعة للاكسدة [6] ومواد محورة (Modifiers) لخواص البوليمرات المختلفة. ومؤخراً تم استخدامها في بلمرة تطعيم السطوح [7] ويستعمل (PAAM) عاملاً مثخناً للمواد ومواد مزغبة [8].

كما تستخدم طبيياً في مجال صناعة الأنسجة الحية الطرية (Soft tissues)، وفي صناعة القرنية الصناعية للعين (Artificial corneas)، أو صناعة العدسات اللاصقة، وفي صناعة الأنسجة الخاصة بتغطية الحروق [9].

ولقد وجدت علاقة بين التركيب الكيميائي لمشتقات الأكريل أمايد المعوضة والبوليمرات الناتجة عنها وبين التجانس البايولوجي. إذ أن هذه المشتقات فعالة للاستخدامات الطبية ولاسيما تلك التي تتبلر بالجذور الحرة لما تمتلكه من خصائص ملائمة لهذا المجال. ومع ذلك فإن تطبيقاتها تكون مفيدة نتيجة لخصائصها الميكانيكية الضعيفة من قوة الشد الضعيفة ومقاومتها للضغط وقلة استطالتها [10].

والأكريل أمايد من البوليمرات المذابة في الماء وهو لا يشبه المونومير وغير سام لاحتوائه على نسبة من النتروجين نظرياً (19.7%) وتبلغ نسبة احتوائه على مجاميع الهيدروكسيد (3.6%) وهذه الأخيرة تمنح البوليمر تقنية بخواص متعددة الاقطاب. وتتراوح لزوجة الـ (PAAM) عند درجة حرارة (25°C) بحدود $(10-5000) \times 10^{-3}$ (Poise) [8].

2- الجانب النظري: Theoretical part

أولاً: الخصائص الريولوجية: Rheological Properties

تعد الكثافة (Density) من الخصائص الفيزيائية المهمة للبوليمر حيث تعطي فكرة واضحة عن المسافات بين جزيئاته، وتحدد كثافة البوليمر بواسطة مقياس الكثافة أو باستخدام تقنية الكثافة [11]. وتم استخدام العلاقة الآتية لقياس الكثافة [12]:

$$\rho_s = m_s / v_s \dots\dots\dots (1)$$

حيث ان: ρ_s هي كثافة المحلول و m_s هي كتلة المحلول أما v_s فيمثل حجم المحلول.

أما اللزوجة (Viscosity) فهي خاصية أخرى من خصائص السائل والتي تعبر عن المقاومة التي تعانها جزيئات السائل عند حركتها [13]. وتقسم لزوجة المحاليل الى:

لزوجة القص (Shear Viscosity (η_s) ويمكن الحصول على لزوجة القص من المعادلة الآتية [14]:

$$\eta_s = \eta_o \times (t_s \rho_s / t_o \rho_o) \text{ poise} \dots\dots\dots (2)$$

$$1 \text{ poise} = 10^{-1} \text{ kg/m.sec} = 1 \text{ g/cm.sec}$$

t_s, t_o = زمن سريان كمية من المحلول البوليمري والمذيب (الماء المقطر) من طول معين من انبوبة أوستولد Ostwald.

ρ_o, ρ_s = كثافة المحلول البوليمري والمذيب (الماء المقطر) على التوالي.

η_o, η_s = لزوجة المحلول البوليمري والمذيب على التوالي بـ Poise.

أما اللزوجة النسبية (Relative Viscosity (η_{rel}) فهي النسبة بين لزوجة المحلول (η_s) الى لزوجة الماء المقطر (المذيب) (η_o) وتتناسب طردياً مع نسبة زمن سريان المحلول المخفف الى زمن سريان المذيب (t_o) في طول معين من الانبوبة الشعرية وليست لها وحدات [15]. أي أن:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_s}{\eta_o} = t_s \rho_s / t_o \rho_o \dots\dots\dots (3)$$

بينما اللزوجة النوعية (Specific Viscosity (η_{sp}) فيمكن الحصول عليها من اللزوجة النسبية وحسب المعادلة الآتية [16]:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \dots\dots\dots (4)$$

ثانياً: الخصائص البصرية: Optical Properties

ان معامل الانكسار (Refractive Index (n) هو عبارة عن النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في ذلك الوسط ويعبر عنه رياضياً [17]:

$$n = c / v \dots\dots\dots (5)$$

حيث c هي سرعة الضوء في الفراغ و v سرعة الضوء في الوسط.

أما الانعكاسية (R) Reflectivity فهي النسبة بين شدة الضوء المنعكس الى شدة الضوء الساقط ويمكن حسابها من العلاقة الآتية [15]:

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n} \right)^2 \dots\dots\dots (6)$$

أما معامل الرقة (F) Coefficient of Finesse أو ما يعرف بـ (Airy Function) فيتم حسابه بالاعتماد على الانعكاسية من العلاقة [18]:

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \dots\dots\dots (7)$$

بيد أن كل من الزاوية الحرجة (Critical Angle θ_C) و زاوية بروستر (Brewster Angle θ_B) فيمكن إيجادها عن طريق المعادلتين التاليتين [19]:

$$\theta_C = \sin^{-1} (1/n) \dots\dots\dots (8)$$

$$\theta_B = \tan^{-1} (n) \dots\dots\dots (9)$$

3- الجانب العملي: Experimental Part

أولاً: تشعيع العينات:

لقد تم تشعيع العينات باستخدام المصدر المشع Co^{60} , حيث وضعت عينات المادة في مساحة قدرها $cm^2 (32 \times 32)$ وبمعدل اشعاع قدره (36 rad/min) وقد تم تشعيع المادة بثلاث جرعات اشعاعية مختلفة, بحيث شععت العينة الأولى لمدة (55.33 min) للحصول على عينات مشعة بمقدار (2000 rad), وشععت العينة الثانية لمدة (111.7 min) للحصول على عينات مشعة بمقدار (4000 rad), أما العينة الثالثة فقد شععت لمدة (166.40 min) للحصول على عينات مشعة بمقدار (6000 rad).

ثانياً: تحضير المحاليل:

تم تحضير المحاليل باضافة أوزان معينة من البوليمير من g (1-6) الى (100 ml) من الماء المقطر, فقد استخدم الميزان الالكتروني الحساس نوع (Sartorius) الذي يتحسس الى أربع مراتب عشرية لغرض قياس كتل المادة المراد تحضير المحاليل منها. وقد استخدمت العلاقة الآتية لاستخراج التراكيز الوزنية:

$$\text{كتلة المذاب (g)} \times 100 = \frac{\text{التركيز الوزني \%}}{\text{كتلة المذاب (g) + كتلة المذيب (g)}} \dots\dots\dots (10)$$

أو بحساب عدد غرامات المادة المذابة في حجم محدد من المذيب [20].

ثالثاً: الأجهزة المستعملة في القياس:

جهاز التشعيع:

تم تشعيع العينات باستخدام جهاز التشعيع نوع (CIRUS) بمعدل طاقة (1.25 Mev) وباستخدام المصدر المشع Co^{60} .

مقياس الكثافة:

استخدمت قنينة الكثافة ذات السعة (25 ml) لقياس كثافة المحاليل, وتكون على شكل ورق زجاجي تسد فوهته بسداد زجاجي. وقد تم تعيين كتل المحاليل باستخدام الميزان الالكتروني الحساس نوع (Sartorius) الأنف الذكر.

مقياس اللزوجة:

تم قياس اللزوجة للتراكيز الوزنية باستخدام مقياس لزوجة أوستولد (Ostwald Viscometer) وهو عبارة عن أنبوبة زجاجية على شكل حرف U تحتوي حجرتين اسطوانيتين. يوضع حجم معين من المحلول في هذه الأنبوبة الزجاجية من إحدى جهتيها ثم يسحب من الجهة الأخرى بواسطة ضاغطة، ثم يترك السائل ينساب راجعا" خلال الأنبوبة الزجاجية الشعرية والتي يبلغ قطرها (0.6 mm) حيث يتم حساب زمن انسياب المحلول خلال نقطتين محددتين على الأنبوبة الشعرية بواسطة ساعة توقيت الكترونية. وتعاد الطريقة نفسها للمحاليل المشبعة وغير المشبعة. ولتقليل نسبة الخطأ تم أخذ عدة قراءات لكل تركيز ثم يؤخذ معدلها.

مقياس معامل الانكسار:

تم قياس معامل الانكسار باستخدام الجهاز (Abbe's- refractometer) صنع انكلترا من قبل Bellingham and Stanley Limited والذي يعمل بضوء مصباح التنكستن ويعطي قيمة معامل الانكسار بشكل مباشر ضمن الحدود (1.3- 1.7). طريقة القياس تكون بوضع قطرة من محلول البوليمر في مكانها المخصص، بعد ذلك يتم تسليط حزمة ضوئية عليها ثم نحرك عتلة الاضاءة الى أن تصبح الصورة واضحة مكونة من نصفين مظلم ومضيء يفصلهما خط فاصل، ومن مطابقة هذا الخط على النقطة المركزية تتم قراءة معامل الانكسار.

4- النتائج والمناقشة: Results and Discussion

بالنسبة للخصائص الريولوجية فقد تم قياس كل من كثافة المحلول وزمن الانسياب عمليا، وبعد ذلك تم حساب اللزوجة بأنواعها رياضيا. الشكل (2) يوضح زيادة في قيم كثافة المحلول بزيادة تركيز المادة المذابة قبل وبعد التشعيع والسبب في ذلك يعود الى الانتفاخ الحاصل في جزيئات البوليمر داخل المحلول نتيجة لتداخل جزيئات المذيب مع جزيئات البوليمر (PAAM). أما الزيادة في الكثافة بعد التشعيع مع زيادة الجرعة الاشعاعية فيعود الى تشابك سلاسل البوليمر مكونة بذلك سلاسل أكثر طولاً داخل المحلول شاغلة حيزاً صغيراً [5].

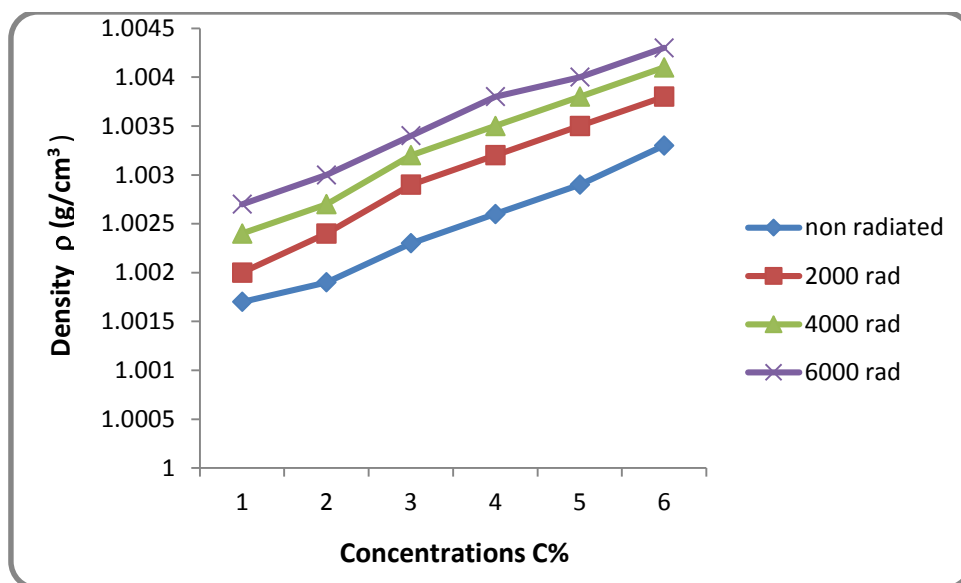
ويمثل الشكل (3) رسماً بيانياً لزمن انسياب المحلول مع تركيز البوليمر المذاب، ويلاحظ الزيادة في زمن الانسياب في حالة زيادة التركيز قبل وبعد التشعيع ويعزى سبب الزيادة في زمن الانسياب بعد زيادة التركيز الى زيادة قوى الاحتكاك بين جزيئات البوليمر بسبب كبر حجم هذه الجزيئات (الانتفاخ) والتي تعيقها عن الانسياب داخل الانبوب الشعري. أما زيادة جرعة التشعيع فقد ادى الى زيادة قيم زمن الانسياب بفعل زيادة كثافة المحلول، ومن ثم زيادة قوى الاحتكاك بين جزيئات البوليمر وجدران الانبوب من جهة، وبين جزيئات البوليمر من جهة أخرى [21].

ويوضح الشكل (4) تغير قيم اللزوجة القصية مع التركيز ومع تغير التشعيع بالنسبة للنماذج المشبعة وغير المشبعة بجرع مختلفة من أشعة كاما. ويلاحظ من الشكل زيادة قيم اللزوجة القصية مع زيادة التركيز للبوليمر المذاب في الماء المقطر قبل التشعيع وبعده والسبب في ذلك هو زيادة عدد وحجم الجزيئات وبالتالي زيادة قوى الاحتكاك الدورانية والانتقالية بين جزيئات البوليمر وجزيئات المذيب [21]. أما سبب الزيادة في قيم اللزوجة القصية بفعل زيادة التشعيع فيعود الى زيادة تشابك السلاسل البوليمرية [11]. ولما كانت اللزوجة النسبية مشتقة أصلا من اللزوجة القصية حسب المعادلة رقم (3)، واللزوجة النوعية مشتقة من اللزوجة النسبية حسب المعادلة (4)، فقد أظهرتا سلوكا مشابها تماما للزوجة القصية متمثلا بالشكلين (5) و (6) على التوالي.

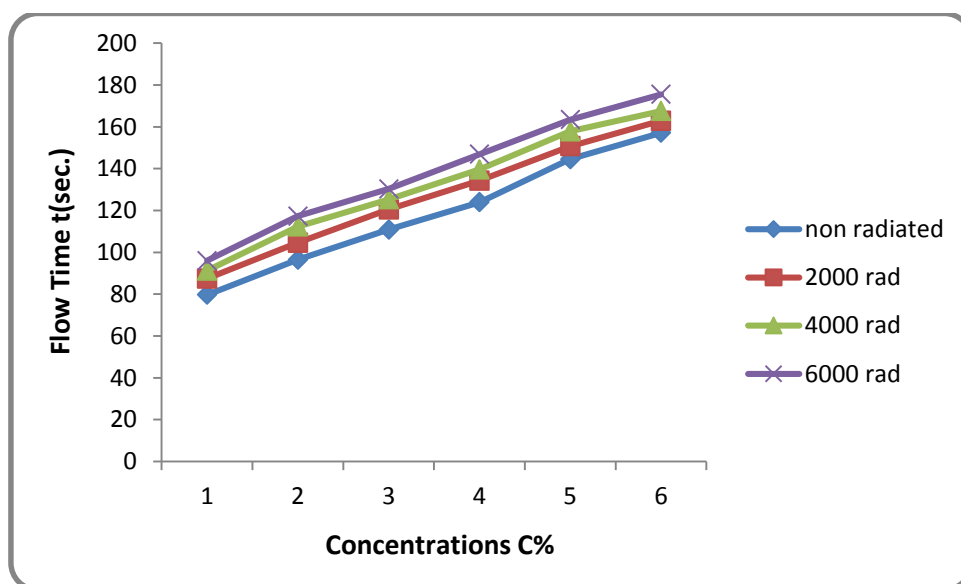
بالنسبة للخصائص البصرية فقد تم قياس معامل الانكسار عمليا، وبعد ذلك تم حساب المتغيرات البصرية الأخرى رياضيا. حيث بين الشكل رقم (7) زيادة خطية في قيم معامل الانكسار مع كل من زيادة كل من التركيز وجرعة التشعيع وذلك بسبب زيادة كثافة المحلول [18].

ان معامل الانكسار هو المتغير الاساسي في معادلة حساب كل من الانعكاسية و زاوية بروستر، معادلة رقم (6) و (9)، ولذلك أظهرتا سلوكين مشابهيين تماما لسلوك معامل الانكسار متمثلا بالشكلين البيانيين (8) و (11) على التوالي. أما الشكل رقم (9) فهو يمثل زيادة خطية واضحة لمعامل الرقعة مع زيادة كل من التركيز وجرعة الاشعاع، لأنه يعتمد على الانعكاسية حسب المعادلة رقم (7)، ولذلك فهما يشتركان بنفس السلوك أيضا.

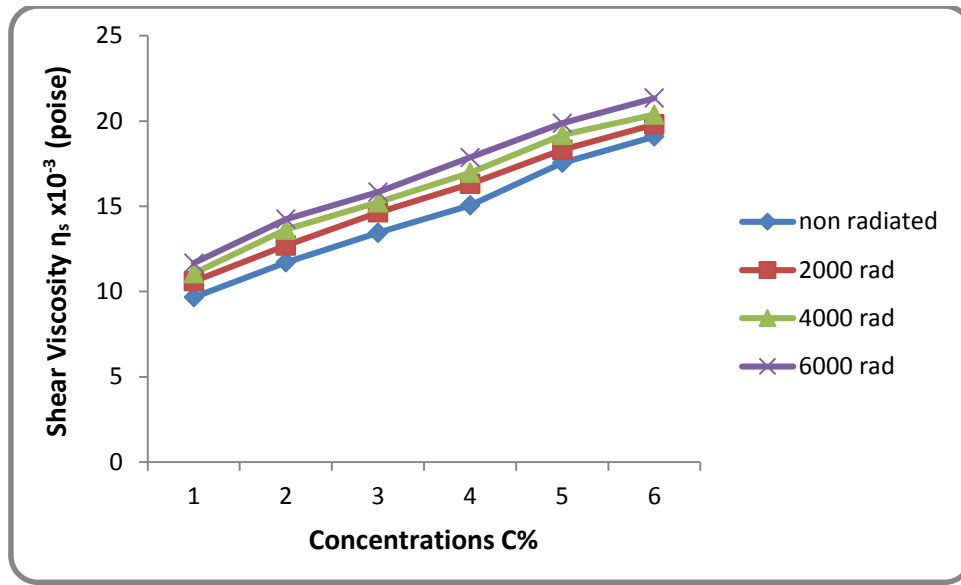
غير أن قيم الزاوية الحرجة هي الوحيدة التي أظهرت سلوكا معاكسا تماما لسلوك معامل الانكسار متمثلا بالشكل (10)، لأن الأخير يمثل المقام لمعادلة الزاوية الحرجة، وهي المعادلة رقم (8).



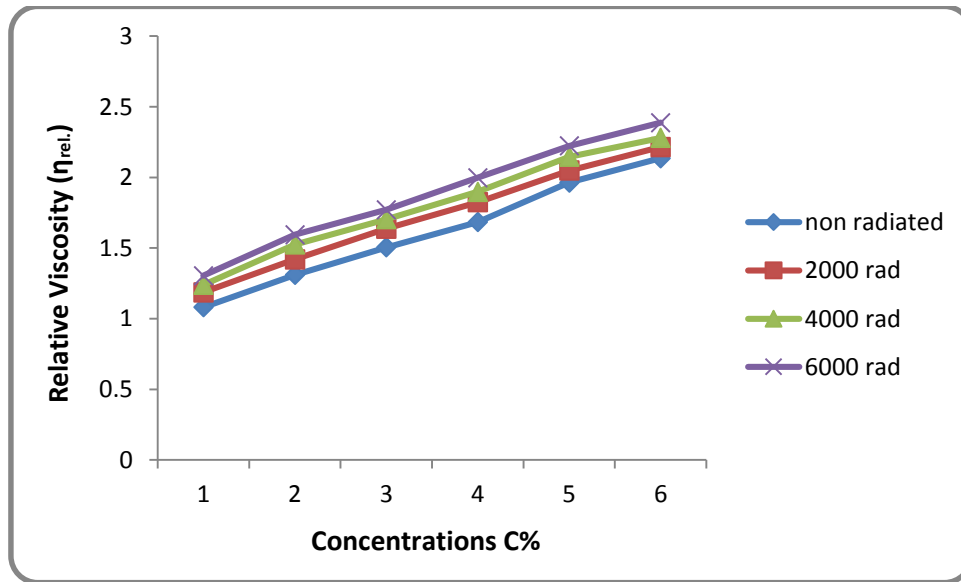
شكل رقم (2): تغير الكثافة مع التركيز.



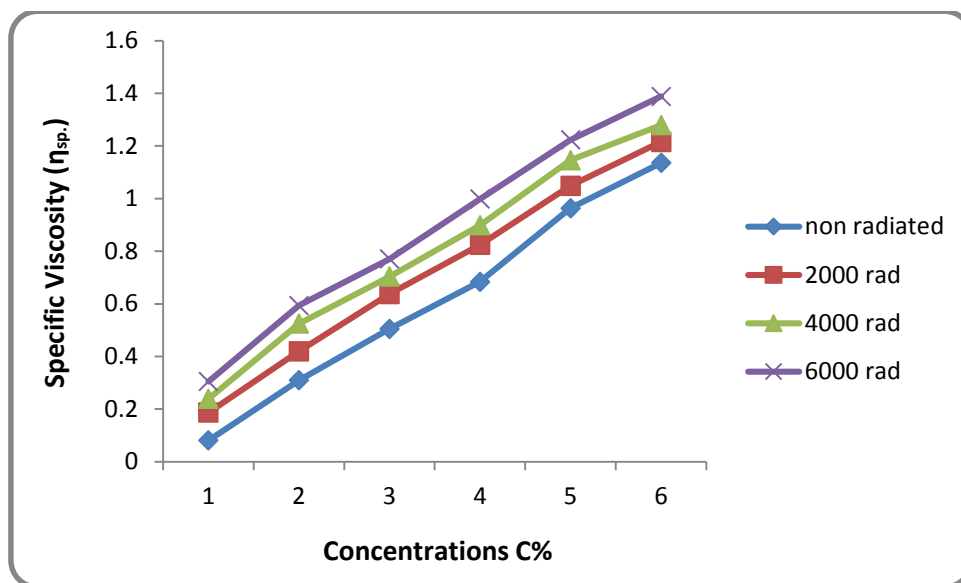
شكل رقم (3): تغير زمن الانسياب مع التركيز.



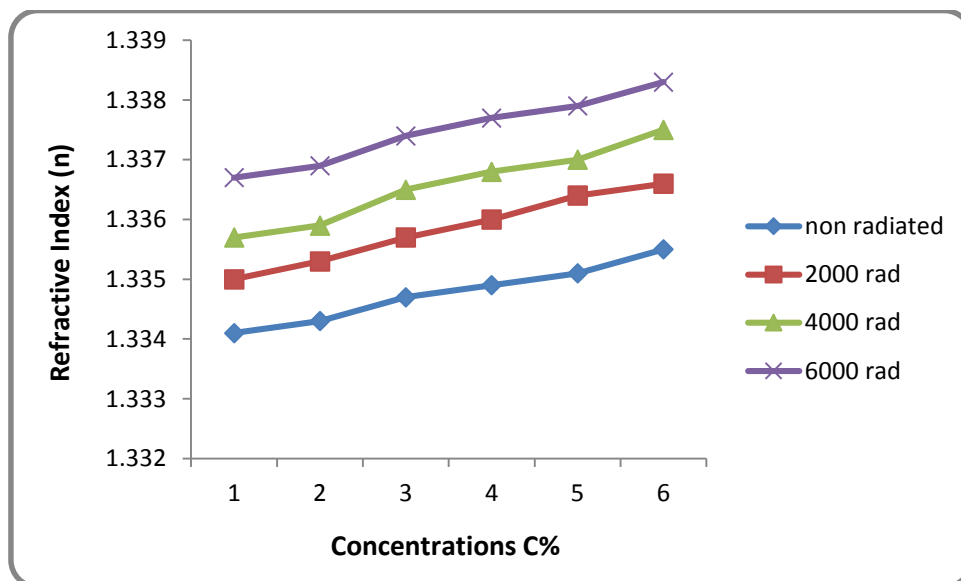
شكل رقم (4): تغير اللزوجة القصية مع التركيز.



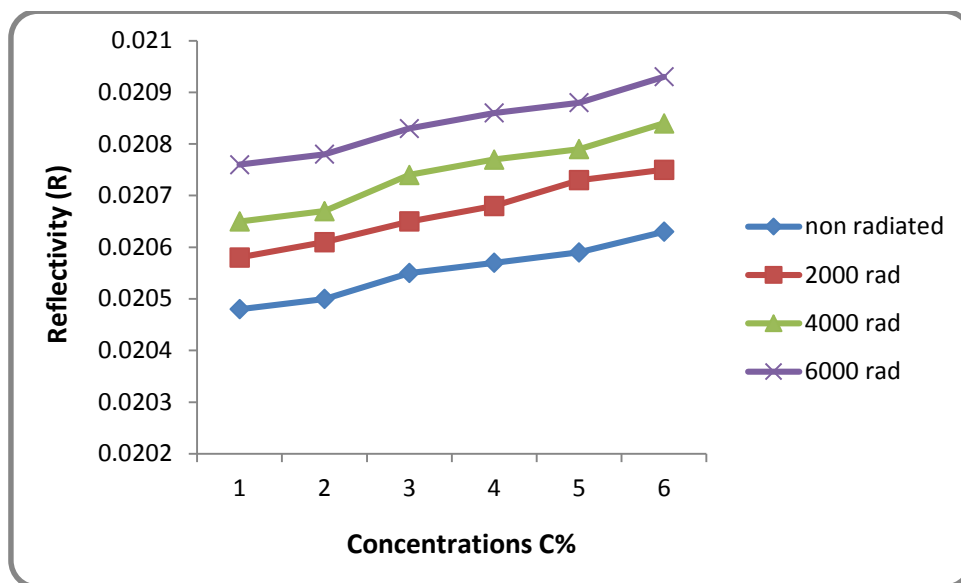
شكل رقم (5): تغير اللزوجة النسبية مع التركيز.



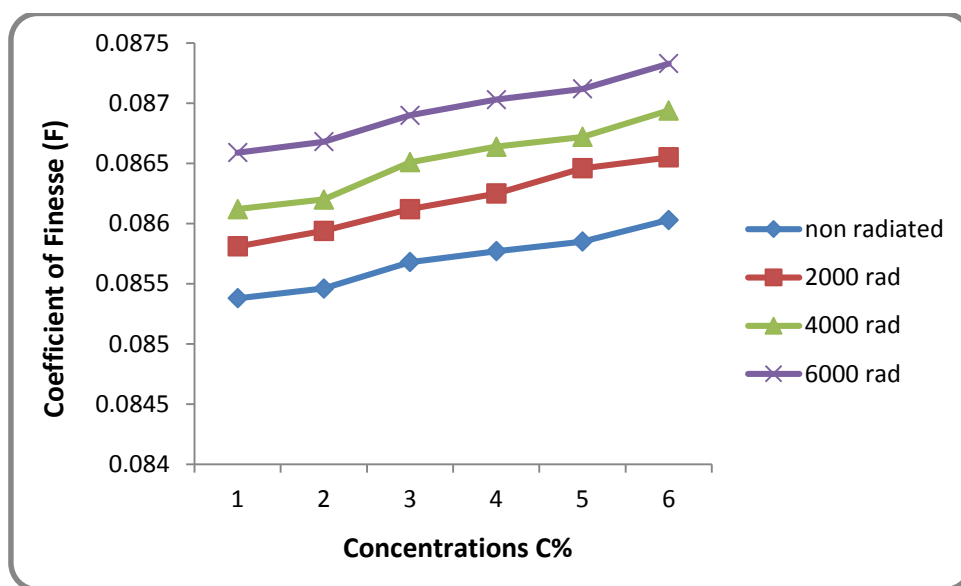
شكل رقم (6): تغير اللزوجة النوعية مع التركيز.



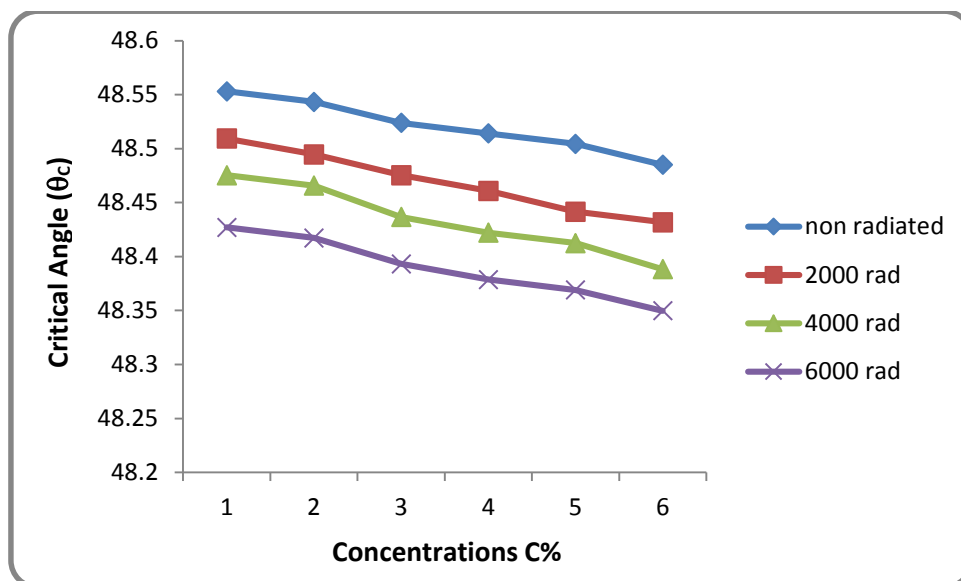
شكل رقم (7): تغير معامل الانكسار مع التركيز.



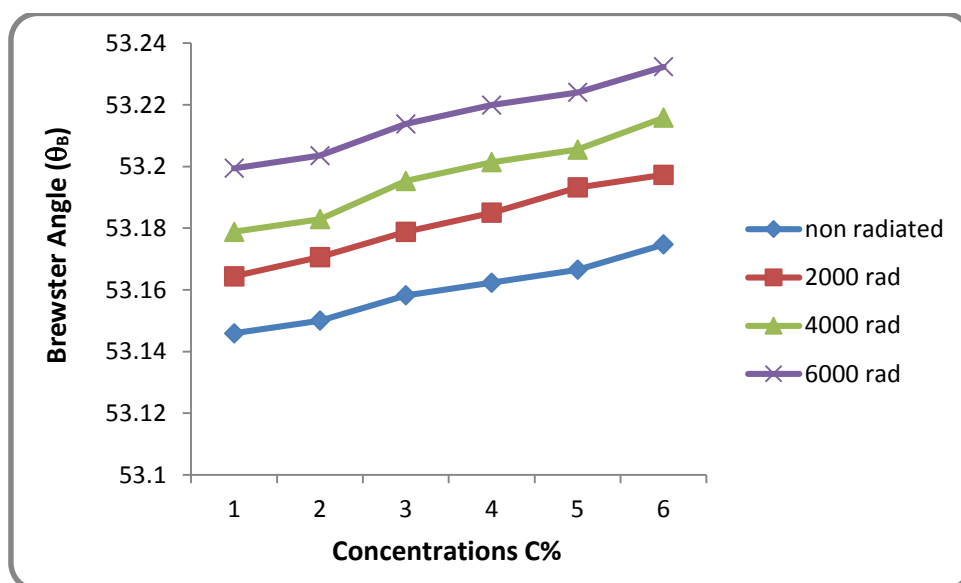
شكل رقم (8): تغير الانعكاسية مع التركيز.



شكل رقم (9): تغير معامل الرقة مع التركيز.



شكل رقم (10): تغير الزاوية الحرجة مع التركيز.



شكل رقم (11): تغير زاوية بروستر مع التركيز.

5- الاستنتاجات: Conclusions

بالنسبة للخصائص الريولوجية, فإن التشابك الحاصل للبوليمر بسبب التشعيع أدى الى زيادة صلابة المادة البوليمرية ونقص قابلية ذوبانها في الماء, وبالتالي زيادة تحملها للظروف الخارجية, وخاصة في مجال الصناعة. أما بالنسبة للخصائص البصرية, فإن التشعيع أدى الى تقليل عملية تشتت الضوء من خلال زيادة معامل الانكسار بسبب التشابك الحاصل, وبالتالي فإن هذا سيزيد من امتصاصية البوليمر للضوء.

من خلال الرسوم البيانية, يظهر أن تأثير زيادة جرعة الاشعاع يكون متقاربا نوعا ما في الخصائص الريولوجية, ومتباعدة بعض الشيء في الخصائص البصرية. وبشكل عام فإن التشعيع بأشعة كاما قد حسن من الخصائص الريولوجية والبصرية للبوليمر المستخدم.

المصادر: References

- [1] ذنون محمد بيربادي, كوركيس عبد آل آدم: "كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدثه", جامعة الموصل, (1989).
- [2] فريد بلمبير: "أساسيات علم البوليمر", الطبعة الثانية, ترجمة صلاح محسن عليوي, جامعة الموصل, كلية العلوم, (1971).
- [3] كوركيس عبد ال آدم, حسين كاشف الغطاء: "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات", جامعة البصرة, (1983).
- [4] موسى الجنابي: "الكون الذري", منشورات منظمة الطاقة الذرية, الدار العربية, بغداد, (1987).
- [5] سعاد مصلح الدين عبد المجيد: "دراسة تأثير أشعة كاما على الخصائص الفيزيائية لبعض البوليمرات الذائبة في الماء (بولي فاينيل بايروليدون (PVPD) باستخدام تقنية الموجات فوق السمعية", رسالة ماجستير, كلية العلوم, الجامعة المستنصرية, (1993).
- [6] F. Billmeyer: "text book of polymer", 3rd. ed., Wiley N.Y., USA, (1985).
- [7] V. Herman: "Polyolefins structure and properties", Elsevier publishing company, Amsterdam (1966).
- [8] Fred W. Bilmeyer: "Textbook of polymer science", 2nd ed., John Wiley & Sons. Inc., New York (1971).
- [9] M. F. Refojo; Surv. Ophthalmol; 16, 529, (1972).
- [10] K. Ulbrich; M. Iivsky; K. Dusek; J. Kopecek: Eur. Polym. J.; 13, 579, (1977)
- [11] أنا. أ. تاكر: "الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات", ترجمة أكرم محمد عزيز, جامعة الموصل, (1984).
- [12] B. P. Levitt: "Findlay's Practical Physical Chemistry", 9th Ed., London, (1973).
- [13] Robert A. Alberty: "Physical Chemistry", Fifth edition, (1978).
- [14] Findlay's Practical: "physical Chemistry", B.P. Levitto, J. A. Kitchener, Imperial London College, (1975).

[15] W. A. Arthur: "Textbook of Physical Chemistry", University of Southern California, (1973).

[16] J. L. Sydney: "Physical Principles and Techniques of Protein Chemistry", University of Melbourne, Part. B. ACADEMIC, Press Inc., New York, (1970).

[17] S. Glasston: "Test Book of physical chemistry", second Edition, Macmillan and company Limited, Inc, (1951).

[18] G. R. Fowles: "Introduction to Modern Optics", 2nd. Ed., Holt, Rinhart and Winston, Inc., U.S.A., (1975).

[19] Danial and Alberty: "Physical Chemistry", 4th Edition, John, W. and Sons, (1975).

[20] R. A. Al-Berty: "Physical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., Ed. 7, (1987).

[21] نجيبة عبد الله الحمداني: "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات الالكتروليتية بولي اثيلين أمين، بولي حامض الفوسفوريك، بولي حامض الاكريليك الذائبة في الماء", أطروحة دكتوراه، الجامعة المستنصرية، كلية التربية، (1996).