

تأثير الموجات فوق السمعية في بعض الخصائص الريولوجية والميكانيكية للمطاط الصناعي نوع (Buna) .

خالد حسين حبيب الميالي
قسم الفيزياء - كلية التربية للبنات - جامعة الكوفة

شيماء هادي خضير الربيعي
قسم الفيزياء - كلية التربية - جامعة بابل

عبد الأمير عرط
قسم الفيزياء - كلية التربية الأساسية - جامعة بابل

الخلاصة :

تم في هذا البحث تعيين بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر مطاط إل Buna المذاب بتركيزات مختلفة في الهبتان عند درجة حرارة 30°C ، حيث تم قياس كثافة ولزوجة المحاليل البوليمرية، وحساب المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي للبوليمر عند نفس الدرجة الحرارية .
وقيست سرعة الموجات فوق السمعية لتركيزات مختلفة للبوليمر باستخدام تقنية الموجات فوق السمعية ذات تردد (26kHz) وفي درجة حرارة 30°C وعين معامل الامتصاص وزمن الاسترخاء وسعة الاسترخاء وكذلك الانضغاطية ومعامل المرونة والممانعة الصوتية النوعية للبوليمر المذاب في الهبتان .
إن وجود تأثيرات متبادلة بين كل من جزيئات البوليمر والمذيب انعكست على زيادة خطية أو اسية في قيم الخواص الفيزيائية المذكورة مع زيادة تركيز البوليمر في المحلول ، على العكس من ذلك تتناقص قيم الانضغاطية بزيادة تركيز البوليمر .

Effect of Ultrasonic Waves on Some Mechanical and Rheological Properties of Industrial Rubbers type (Buna) .

Abstract

Ultrasonic absorption, velocity, viscosity, density, adiabatic compressibility, relaxation time and relaxation amplitude measurements are reported on plastic Buna polymer solutions in common solvent Heptane with deferent concentrations using pulsed ultrasonic apparatus technique operating at 26 kHz and 30°C , also the molecular weight ($\overline{M}_v$) has been measured at the same temperature .

The results show exchange interactions of polymer-polymer macromolecules and polymer-solvent molecules appeared as increment in values of velocity, density, viscosity, and absorption coefficient ,relaxation time and relaxation amplitude values with increasing polymer concentrations. In contrast the compressibility was found decreases with increasing of concentration of this polymer.

1-المقدمة :

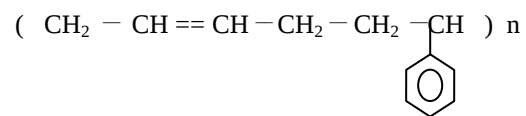
السلسلة مع اقل تفاعلات معرقة للأصرة الأساسية في السلسلة .

تعتمد معظم خصائص البوليمرات على أوزانها الجزيئية إذ إن قوة البوليمرات ومرونتها تعود إلى تداخل وتشابك السلاسل البوليمرية الطويلة بعضها مع بعض [1,2,3] ، فالبوليمرات المناسبة للاستعمالات المطاطية يجب أن تكون أوزانها الجزيئية عالية جداً بينما تكون اللواصق ذات أوزان منخفضة [4,5] .

هناك عدة طرق لتعيين معدل الوزن الجزيئي وتوزيعه ويعد المعدل اللزجي للوزن الجزيئي من أسهل هذه الطرق لاعتماده على زمن التدفق اللازم لنزول حجم معين من المحلول في مقياس اللزوجة [1] .

إن سرعة الموجات فوق السمعية وزمن الاسترخاء وسعته تكون ذات أهمية في دراسة التغيرات التركيبية المرافقة لعمليات المزج وتساعد في دراسة التفاعلات الجزيئية [5] ، وتقنية النبضة من أهم الطرق المستخدمة في قياس سرعة الموجات فوق السمعية في السوائل والأجسام الصلبة ويقوم عملها على أساس تسليط نبضة جيبية لنقل الطاقة الذي يكون في حالة تماس مع العينة المراد دراستها إذ يقوم بتحويل النبضة الكهربائية إلى سمعية تنتشر في العينة [6,7]، حيث يوضع المستقبل على مسافة معلومة .

إن المطاط بنوعيه الرئيسيين الطبيعي أو الصناعي هو جزيئات هيدروكربونية كبيرة تحتوي على أواصر مزدوجة وخلال عملية التصنيع المختلفة تضاف له مواد مختلفة لتحسين مواصفاته الفيزيائية وكذلك تضاف إليه مواد كيميائية لتسهيل عملية العجن أو خفض الكلفة أو زيادة مقاومة المطاط للظروف الجوية (2,3) . بسبب التطور الكبير الذي طرأ على تكنولوجيا إنتاج المطاط الصناعي أخذت كمية المطاط الصناعي تفوق المطاط الطبيعي [1] ، أما من الناحية الكيميائية فإن المطاط الصناعي (SBR) يتكون من وحدات الستايرين والبيوتاديين ذي التركيب الكيميائي :



ويعد مطاط SBR في الوقت الحاضر أهم أنواع المطاط الصناعي على الإطلاق وأكثرها إنتاجاً في العالم والسبب في ذلك هو استقرار أسعاره عالمياً وملائمته من حيث علاقة الأداء بالكلفة [3,2] . يتصف مطاط SBR بمقاومته الجيدة للالتواء، ومقاومته للشقوق الابتدائية وكذلك بمقاومته الجيدة للاحتكاك وقد جعلته هذه الخواص مفيداً في عدة تطبيقات هندسية وصناعية أهمها صناعة إطارات السيارات وكثير من المنتجات الأخرى [4,2] .

إن أهمية دراسة مطاط إل (buna) ليست بسبب أهميته الصناعية بل لأنه مثال على تركيب

Experimental Part

2-الجزء العملي

Materials

(1) المواد

استعمل بوليمر المطاط (Buna) وهو مادة مطاطية شفافة ، تم استخدام المطاط الصناعي (SBR1502) والجدول (1-1) يبين المواصفات المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة إطارات بابل [8] . وأستعمل المذيب العضوي الهبتان C_7H_{16} ذو النقاوة 97% كمذيب لإذابة البوليمر المذكور ، تم تحضير تراكيز مختلفة لمحاليل البوليمر وذلك بإذابة أوزان معينة في (100 مل من الهبتان وللإسراع من عملية الإذابة استعمل جهاز المحرك

CHARACTERISTICS	REQUIREMENTS
Specific gravity	0.95
Volatile matter	0.75 Maximum
Ash at 550	1.5 Maximum
ETA Extract	4.75 – 7.75
Soap	0.5 Maximum
Bound styrene	23.5 +1.0 Maximum
Organic acid	4.7- 7.2
Viscosity ML(1+4)100°C	52 + 3

المغناطيسي الدوار (Magnetic Stirrer) .

جدول (1) المواصفات المعتمدة من قبل الشركة العامة لصناعة إطارات بابل للمطاط الصناعي (SBR 1502) تركي المنشأ .

2) قياس الكثافة Densit measurement

قيست كثافة المحاليل البوليمرية ولمختلف تراكيز البوليمر باستعمال قنينة كثافة ذات سعة 25 ml وميزان رقمي نوع (Sartorius) حساس لغاية 0.0001 gm وذلك بتعين الكتلة لحجم 25 ml في الميزان الحساس.

3) قياسات اللزوجة Viscosit measurement

تم قياس لزوجة كافة المحاليل البوليمرية باستعمال مقياس لزوجة نوع (Oswald Viscometer) وساعة توقيت ذات دقة (0.001sec)، وللحفاظ على درجة الحرارة استعمل حمام مائي يحتوي على منظم لدرجة الحرارة .

M تمثل المعدل اللزوي للوزن الجزيئي و
 a, K ثوابت خاصة لكل بوليمر
 η, η_0 تمثل لزوجة المذيب والمحلل
 البوليمري على التوالي .
 v سرعة الموجات فوق السمعية .
 T زمن التأخير للموجات فوق الصوتية ،
 X المسافة التي تبعتها البلورة .

4-النتائج والمناقشة Results and discussion

يوضح الشكل (1) الزيادة الخطية في قيمة الكثافة مع زيادة التركيز للمحلل البوليمري ويعزى ذلك إلى زيادة كتلة المحلل لوحدة الحجم وإلى الانتفاخ الحاصل في جزيئات البوليمر داخل المحلل نتيجة لتداخل جزيئات المذيب مع جزيئات البوليمر و تظهر النتائج بأنها ذات تطابق جيد مع القياسات العملية للعديد من الباحثين [7,6] .

حسبت اللزوجة المختزلة باستعمال العلاقة (1) والشكل (2) يوضح تغيرها بشكل أسي مع التركيز ويعزى ذلك إلى زيادة عدد الجزيئات وحجمها وبالتالي زيادة قوى الاحتكاك الداخلي وكما لاحظناها [10,9] . بعد ذلك حسبت اللزوجة الذاتية (Intrinsic viscosity) وذلك من تقاطع المنحني مع المحور العمودي في الشكل (2) وبتطبيق العلاقة (2) حُسب المعدل اللزوي للوزن الجزيئي فوجد انه يساوي $a = 0.67$ ($K = 0.00054$, علما إن 73547.74) [11] . والجدول (2) يوضح مقارنة للقيمة العملية

Polymer	Intrinsic Viscosity gm / dl		Viscosity average polymer	
	Theor	Exp.	Theor.	Exp.
Buna	.			
	0.984	0.9596	78000	73547.74

والنظرية للزوجة الذاتية والمعدل اللزوي للوزن الجزيئي للبوليمر.

جدول (2) مقارنة للقيم العملية والنظرية للزوجة الذاتية والمعدل اللزوي للوزن الجزيئي

الشكل (3) يوضح زيادة سرعة الموجات فوق السمعية بزيادة تركيز البوليمر في المحلل ويعزى ذلك إلى زيادة التشابك كما هو واضح من منحنى الكثافة واللزوجة الناتج من اتحاد نوعين من جزيئات البوليمر والمذيب مما أدى إلى تكوين جزيئات كبيرة (Macromolecule) داخل المحلل والتي تعمل على نقل الموجات الميكانيكية من مصدر الاضطراب على

4) القياسات فوق السمعية Ultrasonic Measuremen

تم قياس سرعة الموجات فوق السمعية المنتشرة خلال السوائل باستخدام تقنية النبضة، وتتكون من جهاز صنع شركة (PHYWE) الألمانية يعمل بفولتية (220 V) ويولد موجات فوق سمعية بتردد ثابت (26 kHz)، حيث يغمر مرسل ومستلم الجهاز في المحلل بشكل يجعلهما متقابلين ويحرك المستلم مسافات ثابتة مع تسجيل أزمان تأخير النبضة .

وللسيطرة على درجة الحرارة استخدم جهاز الثرموستات من صنع شركة (Phywe) يعمل بفولتية (220) فولت ويتكون من حوض مغلف بطبقة من الفلين لحمايته من الاهتزازات الخارجية مزود بجهاز تسخين وتبريد وخلط . وتمت القياسات عند درجة حرارة (30)°م .

3-الحسابات النظرية Theoretical

تم حساب اللزوجة المختزلة η_{red} وزمن الاسترخاء τ وسعة الاسترخاء $\frac{\alpha}{f^2}$ والانضغاطية β ومعامل المرونة K والممانعة الصوتية النوعية Z ومعامل امتصاص الموجات فوق السمعية α باستعمال العلاقات الآتية [7,3]:

$$\eta_{red} = (\frac{\rho t}{\rho_0 t_0} - 1) / c \quad \dots\dots(1)$$

$$[\eta] = K M^a \quad \dots\dots(2)$$

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{8\pi\eta}{3\rho v^3} \quad \dots\dots(3)$$

$$\tau = \frac{4\eta}{3\rho v^2} \quad \dots\dots(4)$$

$$Z = \rho v \quad \dots\dots(5)$$

$$\beta = (\rho v^2)^{-1} \quad \dots\dots(6)$$

$$K = \rho v^2 \quad \dots\dots(7)$$

$$v = \frac{X}{T} \quad \dots\dots(8)$$

حيث ρ, ρ_0 تمثل كثافة المذيب والمحلل البوليمري على التوالي .

t, t_0 تمثل زمن انسياب المذيب والمحلل البوليمري على التوالي .

C, C_m تمثل التركيز والتركيز المولاري على التوالي .

عملية الامتصاص لطاقة الموجات فوق السمعية نتيجة التباطؤ في نقل الطاقة بين التشكيلات المختلفة المتكونة ، حيث إن إمرار الموجات فوق السمعية يعمل على حث الجزيئات للانتقال من الحالة الطبيعية المتوازنة إلى الحالة العالية للطاقة والتي يصبح عندها التشكيل الهيكلي للسائل متقارب (مضغوط) ، وتؤدي عملية إعادة ترتيب بناء الجزيئات المتجاورة إلى امتصاص جزء من الطاقة مما يسبب الإسراع في اضمحلال الموجة .

References

6--المصادر

- 1- كوركيس عبد ال ادم، حسين كاشف الغطاء، " تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، جامعة البصرة - كلية العلوم، 1983.
- 2- أكرم عزيز، محمد، "كيمياء اللدائن"، جامعة الموصل - كلية العلوم، 1993.
- 3 - F. Blmeer, "Fundamental of polymer Sciences" Joho wily and sons, Inc., 1971.
- 4 - Bell, W., Daly, North, A..M., Pethrick, R.A..and Teik, P.B., "Chem., Faraday Trans ", 2, 75, 1452 (1979).
- 5- Jong R.B., "Ultrasonic Velocity and Absorption Measurements in Binary Solutions" "Journal of the Korean Physical Society", 41, 1, 171-174 (2002).
- 6 - V.K. syal, Anita Chauhan and Suvarcha Chauhan , "Ultrasonic velocity, viscosity and density studies of poly (ethylene glycols)(PEG - 8,000, PEG - 20,000) in acetonitrile (AN) and water (H2O) mixtures at 250C", " J. Pure Appl. Ultrason", 27, 61-69, (2005).
- 7 - S.H.Abood, K.H.Habeb , "Effect of gamma ray on some physical properties of poly styrene – butadien by using ultrasonic ", "Al- Kufa J. ", 14, 1, 76, (2006).
- 8 - P. Johnson , Rubber World , 180, 47, (1979).
- 9 - Massoumeh F., "Density Dependence of the Viscosity and Excess Volume of Aqueous Solutions of Polyvinylpyrrolidone",

هيئة حزم موجية ، والذي أدى إلى زيادة السرعة خلافا للسوائل البسيطة أو النقية كما لاحظها كل من [6,5]. استعملت العلاقة (3) لحساب معامل الامتصاص للموجات فوق السمعية عند تراكيز مختلفة والشكل (4) يوضح زيادة معامل التوصيل مع زيادة التركيز، إذ يعتمد معامل التوصيل على اللزوجة والتوصيلية الحرارية والتشتت وبما إن كلا من التوصيلية الحرارية والتشتت تأثيرهما قليل لذا يمكن إهماله لذلك فاللزوجة هي مسؤولة عن زيادة امتصاص الموجات فوق السمعية وكانت النتائج متوافقة نوعاً ما مع ما توصل إليه الباحث [12].

حسبت قيم زمن الاسترخاء باستعمال العلاقة (4) والشكل (5) يوضح زيادة قيم زمن الاسترخاء مع زيادة التركيز، و يفسر ذلك إلى إن زيادة حجم السلاسل البوليمرية يؤدي إلى زيادة الاحتكاك الداخلي بين طبقات السائل الناتجة من التضاضط والتخلخل نتيجة تأثير الموجات فوق السمعية وبذلك يزداد الزمن اللازم لإعادة الجزيئة المستثارة إلى وضعها الأصلي .

يوضح الشكل (6) تغير سعة الاسترخاء التي حسبت باستخدام العلاقة (3) مع تغير التركيز ويلاحظ من الشكل، إن سعة الاسترخاء تزداد مع زيادة التركيز ويعود سبب ذلك إلى كبر المسافة التي تقطعها الجزيئة في أثناء عملية الاستثارة وكما لاحظها [12,7].

وتم الحصول على قيم الممانعة الصوتية النوعية باستخدام العلاقة (5) والتي توضح العلاقة الطردية بين سرعة الموجات فوق السمعية والممانعة الصوتية النوعية ، ونلاحظ من الشكل (7) زيادة قيم الممانعة مع زيادة التركيز، وذلك بسبب زيادة كثافة الوسط الناقل مع زيادة التركيز وبالتالي زيادة سرعة الموجات فوق السمعية .

وباستخدام العلاقة (6) تم الحصول على قيم الانضغاطية ويلاحظ من العلاقة إن الانضغاطية تتناسب عكسياً مع مربع السرعة لذلك فإن زيادة السرعة ستؤدي إلى نقصان في قيمة الانضغاطية وهذا واضح في الشكل (8).

وحسب معامل المرونة باستخدام العلاقة (7) والشكل (9) يوضح زيادة معامل المرونة مع زيادة التركيز بسبب اعتماد معامل المرونة على سرعة الموجات فوق السمعية بصورة رئيسية وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحثان [13,12].

5-الاستنتاجات:

Conclusion

من خلال العمل الحالي يمكن استنتاج الآتي :

1. التداخل بين نوعين من جزيئات البوليمر والمذيب أدى إلى زيادة حجم الجزيئات وتكوين تراكيب معقدة بين جزيئات البوليمر.
2. الاسترخاء الهيكلي (Structural Relaxation) هو المسؤول عن حصول

“Acta Chim. Slov.”53 ,219–222 (2006) .

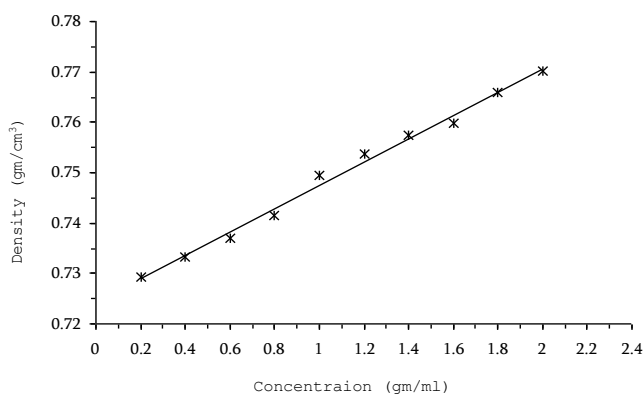
10 -

R.vadamalar,P.mani,R.balakrishnan and V.arumugam , Evaluation of Excess Free Volume and Internal Pressure in Binary Mixtures of Methyl Methacrylate(MMA) with Alcohols , "E-Journal of Chemistry.", **6(1)** , 261- 269, (2009) .

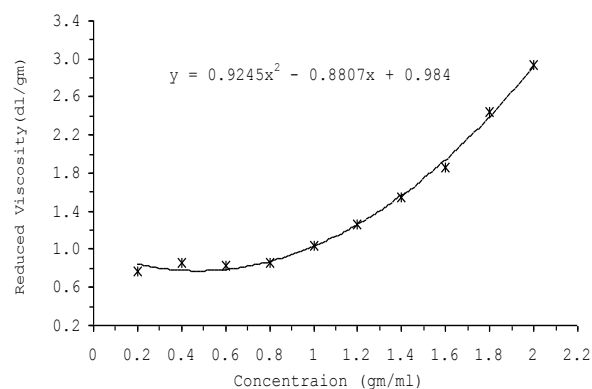
11 -C.Robert,"Hand Book of Chemistry and Physics",57th Edition ,CRC.press (1977).

12 -Hassun,S.,Rahman,K., “Ultrasonic Study of Molecularer association of high Impact Polystyrene Solutions in Toluene ”, “Iraqi J. Sci.”, **30**, 3 , 24 ,(1990).

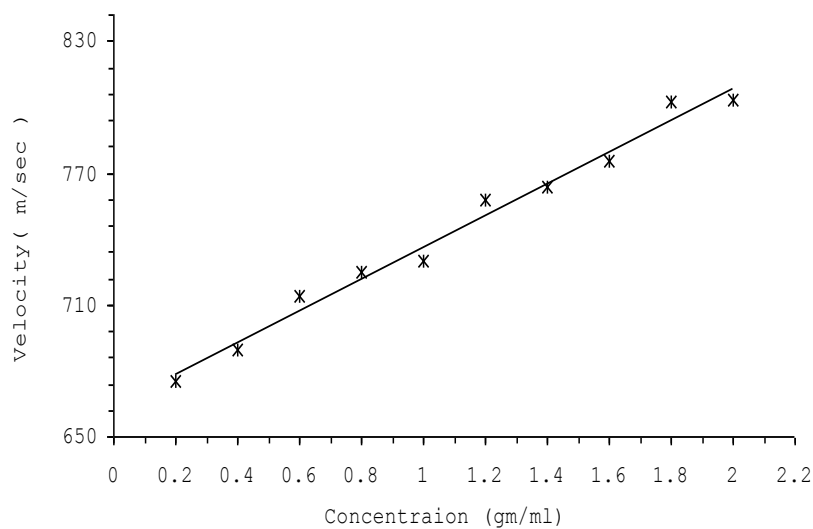
13 -Khalida,H.H.,“Study of Structural and Visco-Relaxation of Polycarbonates Solutions by Ultrasonic Technique”, “*Journal of Al-Qadisiya of Pure Sciences*”, 9, 3, 118-122, (2004).



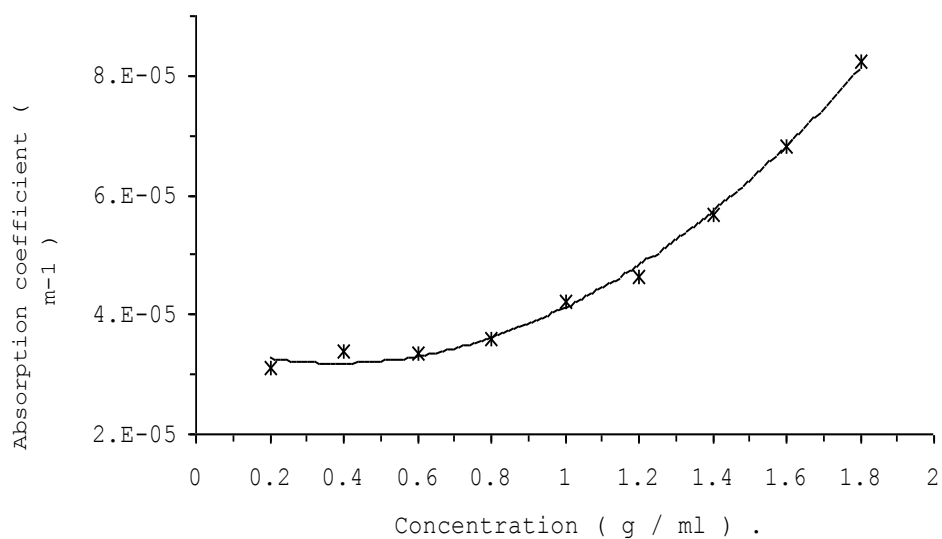
شكل (1) يوضح العلاقة بين الكثافة والتركيز البوليمر



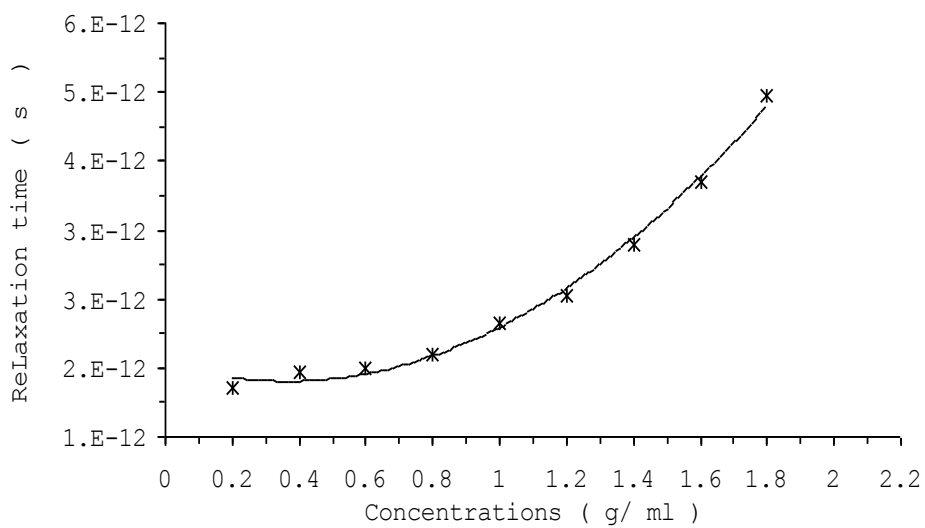
شكل (2) العلاقة بين اللزوجة المخفضة والتركيز البوليمر



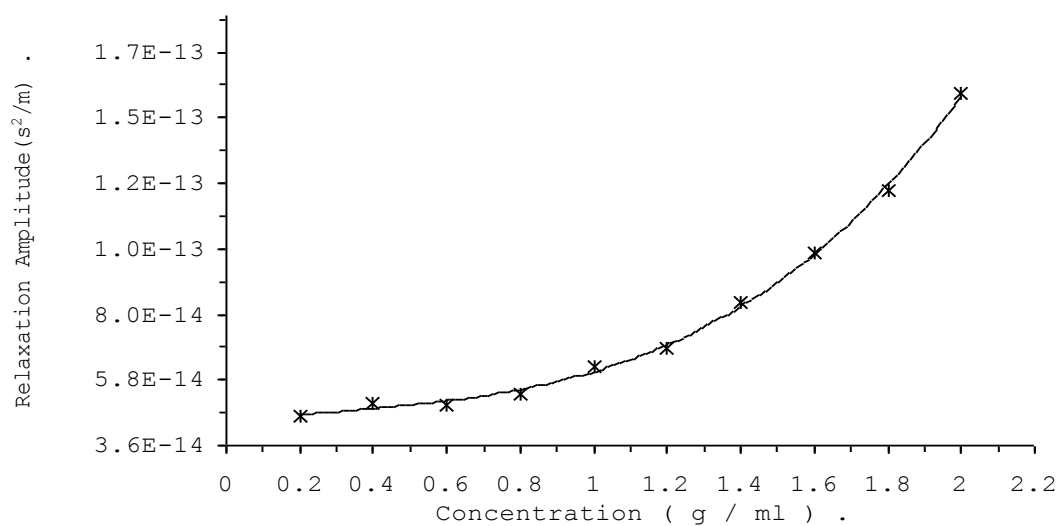
شكل (3) يوضح العلاقة بين سرعة الموجات فوق الصوتية مع التركيز البوليمر



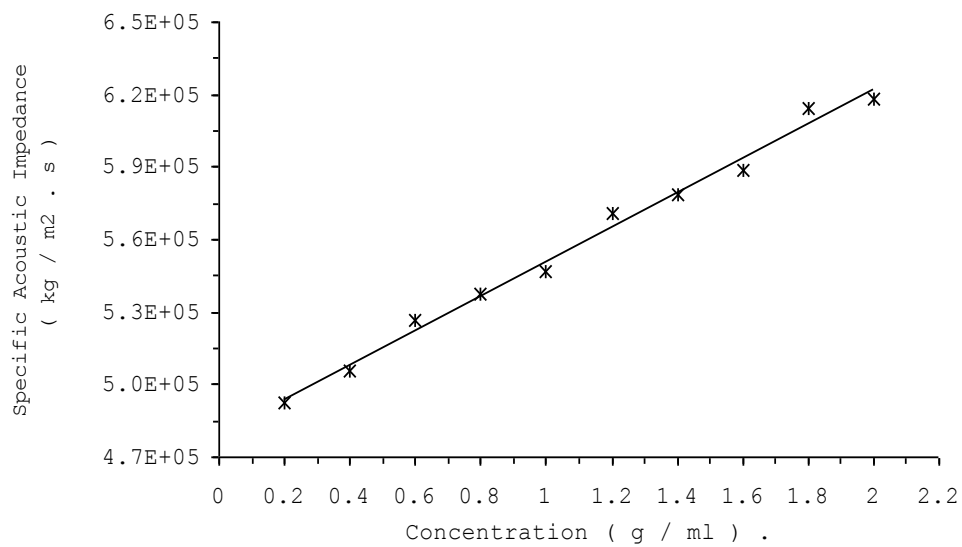
شكل (4) يوضح تغير معامل امتصاص الموجات فوق الصوتية مع التركيز



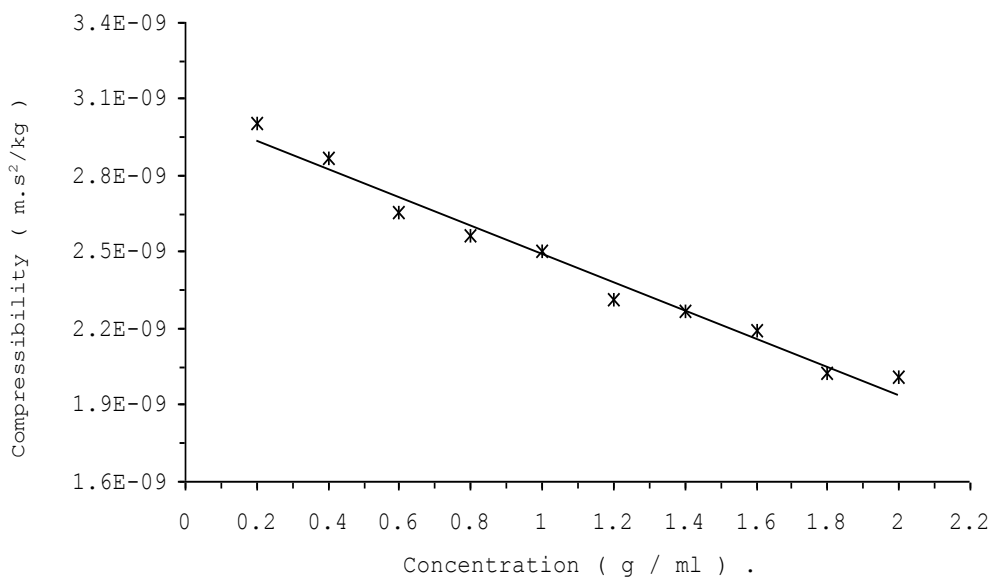
شكل (5) يوضح تغير زمن الاسترخاء مع التركيز



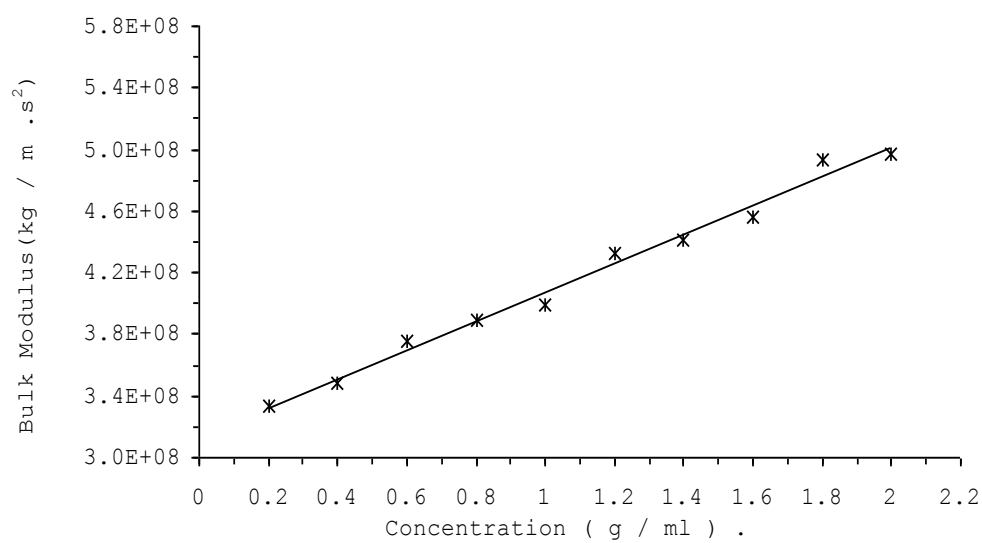
شكل (6) يوضح تغير سعة الاسترخاء مع التركيز



شكل (7) يوضح تغير المعاوقة الصوتية الذائبة مع التركيز



شكل (8) يوضح تغير الانضغاطية مع التركيز



شكل (9) يوضح تغير معامل يونك مع التركيز