

جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل - كلية العلوم

تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر زانتان سليلوز

رسالة تقدم بها
إحسان ضياء جواد البيرماني
بكلوريوس علوم فيزياء

إلى
مجلس كلية العلوم - جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

كانون الأول ٢٠٠٤ م

ذو القعدة ١٤٢٥ هـ

*Gamma Radiation Effect in
Some Physical Properties of
Polymer Xanthan Cellulose*

*A Thesis Submitted by
EHSSAN DHIAA JWAD AL-BERMANY
B.Sc. Physics – University of Babylon*

To
The Council of the College of Science at the
University of Babylon in Partial Fulfillment of
the Requirements of the Degree of Master
Science in Physics

December ٢٠٠٤

Tho Al-Kuda

١٤٢٥

شكر وتقدير

الحمد والشكر والفضل لله وحده لا شريك له واللهم صل على محمد وآل محمد كما صليت على إبراهيم وآل إبراهيم أنك لحמיד مجيد.

أود أن أتوجه بفائق التقدير والاحترام إلى أستاذي الدكتور عبد الكريم جواد رشيد البيرماني، وأتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الفاضل الدكتور فيصل علي مصطفى البصام لإشرافهما وإبدائهما التوجيهات السديدة في البحث.

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى رئاسة قسم الفيزياء -كلية العلوم- جامعة بابل وإلى أساتذة وموظفين وطلاب الدراسات في القسم لما أبدوه من مساعدة. وجزيل الشكر إلى رئاسة قسم الفلسفة والفيزياء الطبية (د. عبد الكريم البيرماني) -كلية الطب- جامعة بابل وإلى أساتذة القسم وموظفيه وأخص منهم السيد (سمير حسن النصراوي) لتقديمهم يد العون والمساعدة. وفائق الاحترام والشكر إلى منتسبي الورشة الزجاجية -كلية العلوم- جامعة بابل وأخص منهم السيد (علي سايب ناجي). وأتوجه بفائق التقدير إلى رئاسة قسم المايكروبايولوجي (د. محمد صبري) ورئاسة قسم الكيمياء -كلية الطب- جامعة بابل (د. مفيد جليل) والست (خولة عبد الحمزة) والسيد (أمجد حميد). والشكر لمشرف مختبر البيئة المتقدم-كلية العلوم (د. فكريت مجيد) وطلاب الدكتوراه والماجستير في المختبر. والشكر الجزيل للأستاذ (محمد حمزة المعموري) والست (فاطمة عبد الأمير) لتقديم المساعدة في إنجاز خطوات البحث. وأود أن أتقدم بكثير من الامتنان إلى السيد (ربيع داوود سلمان) من دائرة مستشفى الرصافة -مديرية الطب الذري- لتقديمه يد المساعدة مشكوراً. وأتوجه بخالص شكري وتقديري واعتزازي لكل من (أثير سايب وسيف محمد حسن وأمير خضير ورائد مجيد ومرضى شاكر وأياد وفواد فاضل ومحمود حسين وعلي حسين المرزوكي وعمار عباس).

الباحث

الإهداء

إلى الحبيب المصطفى ... محمد (ص)
إلى الولي المرتضى ... علي (ع)
إلى الزهراء وآل بيتها ... سفن النجاة (ع)

إلى قرّة عيني وسنين عمري ...

إلى من أضاء طريق مستقبلي ...
أبي وأمي

إلى شمعة لا تنطفئ ... ولأخ كبير القلب والعمر ...
عمي د. عبد الكريم

إلى من لهم عظمي وحببي ... أختي وأخي ...
ليث

إلى من لهم عظمي وحببي ... أختي وأخي ...
حسنا وأحمد

إحسان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿اللَّهُ نُورُ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ مَثَلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ
فِيهَا مِصْبَاحٌ الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا
كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا
شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ تَمْسَسْهُ
نَارٌ نُوْرٌ عَلَى نُورٍ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ وَيَضْرِبُ
اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ﴾.

صدق الله العلي العظيم

سورة النور
الآية (٣٥)

ABSTRACT

Some of physical properties of Xanthan cellulose dissolves in distilled water had been studied before and after irradiation by γ -rays using the source (Co^{60}) of energy (1.17 MeV) at rate (100 rad/min) for (10 minutes) for different concentration from (0.05%) to (1.0).

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.

These optical properties had been studied such as: refractive index by using refractometer and turbidity by using turbidimeter and from it the other properties were calculated such as: molar reflectance, polarizability, reflectance, coefficient of fineness, critical and Brewster angle.

The electrical properties such as: electrical conductivity and molar conductivity and degree of dissociation had been also measured.

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 impedance. All these measurements were carried at temperature (30°C).

All these results show that properties have exponential or linear increment with the increase of concentration except compressibility, Critical angle are decreasing with the increase of the concentration after and before irradiation.

B

After irradiation the results show that all these properties increasing except, compressibility, relaxation time, relaxation amplitude, molar conductivity, degree of dissociation, critical angle, degree of dissociation that were decreasing.

The increase and decrease of the all properties were due to union between two types from molecules polymer and solvent and formation complex, molecules, and also some change in molecules configuration have been happening and conformation in solutions and that irradiation caused the break the bounds between the polymer molecules and formation of crosslinking as a result to union the free that lead to increase viscosity molecules weight.

a

قرار المشرفين على الرسالة

نشهد أن إعداد هذه الرسالة الموسومة بـ "تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر زانثان سليولوز" قد جرى تحت إشرافنا في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة بابل، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع
المشرف: د. فيصل علي مصطفى البصام
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم/ جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠ / /

التوقيع:
المشرف: د. عبد الكريم جواد البيرماني
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية الطب/ جامعة بابل
التاريخ: ٢٠٠ / /

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د. طالب هادي قدوري
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: ٢٠٠ / /



ز

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نشهد أن الرسالة الموسومة بـ " تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر زانثان سليلوز " وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها ووجدنا أنها جديرة بالقبول بتقدير (جيد جداً) لنيل درجة الماجستير في الفيزياء.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. حارث إبراهيم جعفر
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم / جامعة بغداد
التاريخ: / / ٢٠٠

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. غالب عبد الوهاب الدهش
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية علوم البنات / جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. قاسم حسن كاظم
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. فيصل علي مصطفى البصام
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. عبد الكريم جواد رشيد البيرماني
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: كلية العلوم / جامعة بابل
التاريخ: / / ٢٠٠

مصادقة عميد كلية العلوم

التوقيع:

الاسم: د. عودة مزعل ياسر
المرتبة العلمية: أستاذ
التاريخ: / / ٢٠٠

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	قائمة المحتويات	
VI	قائمة الأشكال	
VIII	قائمة الجداول	
IX	قائمة الرموز	
XI	الخلاصة باللغة العربية	
الفصل الأول: المقدمة		
١	المقدمة	١-١
٢	البلمرة	٢-١
٣	تصنيف البوليمرات	٣-١
٣	التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات	١-٣-١
٤	التصنيف الكيميائي للبوليمرات	٢-٣-١
٥	قوى الأواصر الأولية الكيميائية في البوليمرات	٤-١
٧	قوى الأواصر الثانوية في البوليمرات	٥-١
٩	الخصائص الفيزيائية للبوليمرات	٦-١
٩	قابلية ذوبان البوليمرات	٧-١
١١	طرق تعيين الوزن الجزيئي وانتشاره	٨-١
١٣	الإشعاع النووي وتفاعله مع المواد	٩-١
١٤	تأثير الإشعاع النووي على البوليمرات	١٠-١
١٥	تغير الخصائص الكيميائية	١-١٠-١
١٩	تغير الخصائص الفيزيائية	٢-١٠-١

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٢٠	الموجات فوق السمعية ومصادرها	١١-١
٢١	تقنية النبضة	١٢-١
٢٢	العمل السابق	١٣-١
٢٨	الهدف البحث	١٤-١
الفصل الثاني: الخواص الفيزيائية للبوليمرات		
٢٩	الخصائص الريولوجية	١-٢
٢٩	اللزوجة القصية	١-١-٢
٣٠	اللزوجة النسبية	١-١-١-٢
٣١	اللزوجة النوعية	٢-١-١-٢
٣١	اللزوجة المختزلة	٣-١-١-٢
٣١	اللزوجة الذاتية	٢-١-٢
٣٢	نصف قطر الجزيئة الفعال	٣-١-٢
٣٤	المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي	٤-١-٢
٣٤	الخصائص البصرية	٢-٢
٣٤	الامتصاصية	١-٢-٢
٣٥	العمر الزمني الطبيعي	٢-٢-٢
٣٥	معامل الانكسار	٣-٢-٢
٣٦	الانعكاسية	٤-٢-٢
٣٦	الاستقطابية	٥-٢-٢
٣٧	العكورة	٦-٢-٢
٣٧	الانعكاسية المولارية	٧-٢-٢
٣٧	معامل الرقة	٨-٢-٢
٣٧	الزاوية الحرجة	٩-٢-٢
٣٨	زاوية بروستر	١٠-٢-٢
٣٨	الخواص الميكانيكية	٣-٢

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٣٨	سرعة الموجات فوق السمعية	١-٣-٢
٣٩	معامل امتصاص الموجات فوق السمعية	٢-٣-٢
٤١	الاسترخاء في السوائل	٣-٣-٢
٤١	الاسترخاء اللزوي	١-٣-٣-٢
٤٢	الاسترخاء الحراري	٢-٣-٣-٢
٤٢	الاسترخاء التركيبي	٣-٣-٣-٢
٤٢	الممانعة الصوتية النوعية	٤-٣-٢
٤٣	الانضغاطية	٥-٣-٢
٤٣	معامل المرونة	٦-٣-٢
٤٣	الخواص الكهربائية	٤-٢
٤٣	التوصيلية الكهربائية	١-٤-٢
٤٤	التوصيلية المولارية	٢-٤-٢
٤٤	درجة التفكك	٣-٤-٢
الفصل الثالث: الجانب العملي		
٤٥	المقدمة	١-٣
٤٥	المواد المستعملة	٢-٣
٤٧	تحضير النماذج	٣-٣
٤٧	عملية التشيع	٤-٣
٤٨	معدات قياس الخواص الريولوجية	٥-٣
٤٨	أداة الكثافة	١-٥-٣
٤٩	أدوات قياس اللزوجة	٢-٥-٣
٥٠	الأجهزة البصرية	٦-٣
٥٠	جهاز قياس معامل الانكسار	١-٦-٣
٥١	جهاز قياس العكورة	٢-٦-٣

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٥٢	منظومة قياس سرعة الموجات فوق السمعية	٧-٣
٥٤	الأجهزة الكهربائية	٨-٣
٥٤	جهاز قياس التوصيلية	١-٨-٣
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة والاستنتاجات		
٥٥	المقدمة	١-٤
٥٥	القياسات الريولوجية	٢-٤
٥٥	الكثافة	١-٢-٤
٥٦	زمن انسياب المحلول	٤-٢-٢
٥٧	الحسابات الريولوجية	٣-٤
٥٧	اللزوجة القصية	١-٣-٤
٦٠	اللزوجة الذاتية	٢-٣-٤
٦١	نصف قطر الجزيئة الفعال	٣-٣-٤
٦١	المعدل اللزوي للوزن الجزيئي	٤-٣-٤
٦٢	القياسات البصرية	٤-٤
٦٢	معامل الانكسار	١-٤-٤
٦٣	العكورة	٢-٤-٤
٦٥	الحسابات البصرية	٥-٤
٦٥	الاستقطابية	١-٥-٤
٦٥	الانعكاسية	٢-٥-٤
٦٥	الانعكاسية المولارية	٣-٥-٤
٦٦	معامل الرقة	٤-٥-٤
٦٨	الزاوية الحرجة	٥-٥-٤
٦٨	زاوية بروستر	٦-٥-٤

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٧٠	القياسات فوق السمعية	٦-٤
٧٠	سرعة الموجات فوق السمعية	١-٦-٤
٧١	حسابات الخواص فوق السمعية	٧-٤
٧١	زمن الاسترخاء	١-٧-٤
٧٢	معامل امتصاص الموجات فوق السمعية	٢-٧-٤
٧٣	سعة الاسترخاء	٣-٧-٤
٧٤	الانضغاطية	٤-٧-٤
٧٤	معامل المرونة	٥-٧-٤
٧٧	الممانعة الصوتية النوعية	٦-٧-٤
٧٨	القياسات الكهربائية	٨-٤
٧٨	التوصيلية الكهربائية	١-٨-٤
٧٩	حسابات الخواص الكهربائية	٩-٤
٧٩	التوصيلية المولارية	١-٩-٤
٨٠	درجة التفكك	٢-٩-٤
٨٢	الاستنتاجات	١٠-٤
٨٣	التوصيات والمقترحات	١١-٤
٨٤	المصادر	
A	الخلاصة باللغة الإنكليزية	

قائمة الأشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٥	تخطيطاً لأنواع مختلفة من السلاسل البوليمرية	١-١
١٠	تداخل جزيئات المذيب مع الجزيئات الكبيرة	٢-١
١٣	منحني توزيع الوزن الجزيئي لنموذج في البوليمر	٣-١
١٨	تأثير الإشعاعات المؤينة في المواد البلاستيكية	٤-١
١٨	عملية كسر السلاسل البوليمرية جراء التشعيع بأشعة كاما	٥-١
٤٦	التركيب الكيميائي لبوليمر زانثان سليولوز	١-٣
٤٨	طريقة تشعيع البوليمر	٢-٣
٤٨	مقياس اللزوجة لاستولد	٣-٣
٥١	جهاز قياس معامل الانكسار	٤-٣
٥١	جهاز قياس العكورة	٥-٣
٥٣	مولد ومستقبل الموجات فوق السمعية	٦-٣
٥٤	جهاز قياس التوصيلية الكهربائية	٧-٣
٥٦	تغير الكثافة مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١-٤
٥٨	تغيير اللزوجة القصية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٢-٤
٥٩	تغيير اللزوجة المختزلة مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٣-٤
٥٩	تغير اللزوجة النسبية مع التركيز المولاري قبل التشعيع وبعده	٤-٤
٦٤	تغير معامل الانكسار مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٥-٤
٦٤	تغير العكورة مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٦-٤
٦٧	تغير الانعكاسية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٧-٤

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
٦٧	تغير الانعكاسية المولارية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٨-٤
٦٩	تغير معامل الرقعة مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٩-٤
٦٩	تغير الزاوية الحرجة مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٠-٤
٧١	تغير سرعة الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١١-٤
٧٢	تغير زمن استرخاء الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٢-٤
٧٥	تغير معامل امتصاص الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٣-٤
٧٥	تغير سعة استرخاء الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٤-٤
٧٦	تغير الانضغاطية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٥-٤
٧٧	تغير الممانعة الصوتية النوعية للموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٦-٤
٧٩	تغير التوصيلية الكهربائية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٧-٤
٨١	تغير التوصيلية المولارية مع الجذر التربيعي للتركيز قبل التشعيع وبعده	١٨-٤
٨١	تغير درجة التفكك مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١٩-٤

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
٥٧	تغير زمن انسياب المحلول مع التركيز قبل التشعيع وبعده	١-٤
٦٠	تغير اللزوجة النوعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٢-٤
٦٢	مقارنة لقيم اللزوجة الذاتية وقيم المعدل اللزوي للوزن الجزيئي العملية والنظرية قبل التشعيع وبعده	٣-٤
٦٢	نصف قطر الجزيئة الفعال قبل التشعيع وبعده	٤-٤
٦٥	تغير الاستقطابية المولارية قبل التشعيع وبعده	٥-٤
٧٠	تغير زاوية بروستر مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٦-٤
٧٦	تغير معامل المرونة مع التركيز قبل التشعيع وبعده	٧-٤

قائمة المختصرات

الاسم (تعريف الرمز)	الرمز	الاسم (تعريف الرمز)	الرمز
اللزوجة الذاتية (dl/g)	$[\eta]$	عدد جزيئات البوليمر	N
الطول الموجي (nm)	λ	عدد جزيئات المونيمر	N.
ثابت بلانك (erg.sec)	h	الوزن الجزيئي	M
طاقة الفوتون الساقط (J)	E	المعدل العددي للوزن الجزيئي (gm/mol)	M_n
تردد الموجات فوق السمعية (Hz)	f	المعدل الوزني للوزن الجزيئي (s)	M_w
سمك البلورة (cm)	x	المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (s)	M_v
كثافة البلورة	ρ_c	الكثافة (gm/ml)	ρ
لزوجة الماء المقطر (sec)	η_0	ثابت التجاذب المولاري (كيلو سرعة)	E
زمن جريان الماء المقطر (sec)	t.	عامل الإذابة للمذيب $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	S_1
زمن جريان المحلول	t	عامل الإذابة للبوليمر $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	S_2
حجم الجزيئة الكروية	Φ	عدد مولات البوليمر	N_i
التركيز (gm/ml)	C	ثوابت خاصة لكل بوليمر	k, a
التركيز المولاري (mol/lit.)	C_m	اللزوجة القصية (gm/cm.s)	η_s
الحجم النوعي	V.	اللزوجة النسبية	η_{rel}
عدد أفكادرو (mol.^{-1})	N_A	اللزوجة الختلة (dl/g)	η_{red}
نصف قطر الجزيئة الفعال (cm)	r	اللزوجة النوعية	η_{sp}

الاسم (تعريف الرمز)	الرمز	الاسم (تعريف الرمز)	الرمز
سرعة الصوت	v	الامتصاصية	A
معامل امتصاص الموجات فوق السمعية	α	طول المسار الضوئي cm	L
التردد الزاوي	ω	معامل الامتصاص البصري (lit./mol.cm)	α_{op}
زمن الاسترخاء (sec)	τ	العمر الزمني الطبيعي (sec)	T_L
سعة الاسترخاء (sec ² /m)	D	شدة الضوء الساقط	I
الممانعة الصوتية النوعية	Z	معامل الانكسار	n
الانضغاطية	B	سرعة الضوء	c
التوصيلية الكهربائية (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)	X	الانعكاسية	R
الشحنة الكهربائية	q	معامل الرقعة	F
التوصيلية المولارية (ohm cm ⁻¹ .mol ⁻¹ .lit. ⁻¹)	Λ	الاستقطابية ($\frac{m^3.kg}{mol}$)	P
درجة التفكك	D.D.	العكورة	T
النسبة بين C_V و C_P	γ	الانعكاسية المولارية (m ² /mol)	R_m
سرعة الموجات فوق السمعية (m/sec)	V	الزاوية الحرجة (degree)	θ_c
		زاوية بروستر (degree)	θ_B

الخلاصة:

تضمن البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية لبوليمر (Xanthan Cellulose) المذاب في الماء المقطر قبل تشعيها بأشعة كاما من المصدر المشع (Co^{60}) ذي معدل طاقة مقدارها (1.22MeV) وبعده وبمعدل (100rad/ min) ولمدة (40min) وبجرعة إشعاعية مقدارها (4000rad). ومنها:

الخواص الريولوجية إذ اشتملت على قياس الكثافة وزمن انسياب المحلول ومن هاتين الخاصيتين تم حساب اللزوجة بأنواعها والمعدل الزوجي للوزن الجزيئي ونصف قطر الجزيئة الفعال. وحسبت الخواص البصرية التي اشتملت على قياس معامل الانكسار والتعكر ومن هذه الخواص البصرية تم حساب الاستقطابية والانعكاسية ومعامل الرقة والانعكاسية المولارية وزاوية بروستر والزاوية الحرجة.

كذلك درست الخواص الميكانيكية من خلال قياس سرعة الموجات فوق السمعية ولمختلف التراكيز ، وتم حساب معامل الامتصاص وزمن الاسترخاء وسعة الاسترخاء والانضغاطية ومعامل المرونة والممانعة الصوتية النوعية للموجات فوق السمعية.

كما تم دراسة الخواص الكهربائية التي اشتملت على قياس التوصيلية الكهربائية التوصيلية المولارية ودرجة تفكك البوليمر ، هذه الخواص جميعها قيست للحالتين قبل التشعيع عند درجة حرارة المختبر ($20^{\circ}C$) وبعده .

وقد أظهرت النتائج أن جميع الخواص المذكورة آنفاً تزداد زيادة خطية (Linear) أو زيادة آسية (Exponential) مع زيادة التركيز أما الزاوية الحرجة ودرجة التفكك والتوصيلية المولارية والانعكاسية المولارية والانضغاطية. حيث وجد أنها تتناقص مع زيادة التركيز.

أما تأثير التشعيع فقد لوحظت زيادة في قيم الخواص المذكورة أعلاه ماعدا الزاوية الحرجة ودرجة التفكك والتوصيلية المولارية ومعامل الامتصاص وسعة الاسترخاء وزمن الانضغاطية إذ تناقصت قيمها بعد التشعيع و بسبب التغيرات في الخواص حدث اتحاد نوعين من جزيئات البوليمر والمذيب وتكوين جزيئات معقدة (Complex Molecules) وكذلك حدوث تغيرات في هيئة توزيع الجزيئات (Configuration) وتشكيلاتها في المحاليل (Conformation) بالإضافة إلى التشعيع أدى إلى تكسر الأواصر بين جزيئات البوليمر وتكوين التشابك (Cross Linking) نتيجة لتوليد الجذور الحرة الذي أدى إلى زيادة في الوزن الجزيئي اللزوجي.



الفصل الأول

Introduction

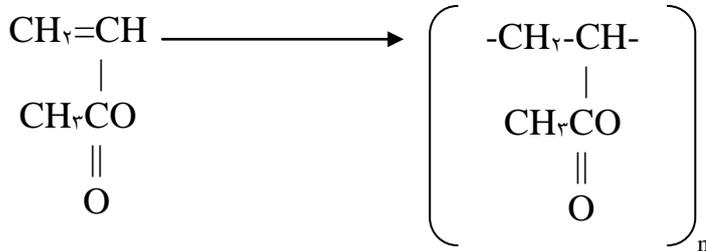
١-١ المقدمة:

بزغ علم البوليمر بعد الثلاثينيات من القرن التاسع عشر، أن لتسمية البوليمر مرادفاً هو الجزيئة الكبيرة (Macromolecule) ويتكون من أجزاء متعددة ويعتمد تركيبه على نوع الوحدة الأساسية المسماة بالمونيمر (Monomer) ويشار إلى هذه بالوحدة المتكررة. إن كلمة بوليمر مشتقة من اليونانية وتتكون من مقطعين بولي (poly) ويعني (متعدد) والمقطع (mer) يعني (الجزء) أي متعدد الأجزاء^(١). إن السلسلة البوليمرية تنتج من ارتباط كيميائي بين عدد كبير من المونيمرات وهذه الارتباطات تدعى بدرجة البلمرة. إن درجة البلمرة (D.P.) تساوي عدد جزيئات البوليمر (N) في أي لحظة من التفاعل مقسوماً على عدد جزيئات المونيمر (N₀) عند بدء التفاعل، وهي تمثل طول السلسلة^(٢).

$$D.P. = \frac{N}{N_0} \quad \text{Degree of polymerization} = D.P. \quad \dots\dots\dots (١)$$

١)

إن الوحدة البنائية لخلات الفانيل (Vinylacetate)^(١).



إذ (n) تمثل درجة البلمرة وتعد مقياساً للوزن الجزيئي للبوليمر (M_w)، إذ أن الوزن الجزيئي للبوليمر يساوي حاصل ضرب الوزن الجزيئي (M_v) للوحدة المتكررة مع درجة البلمرة (D.P.) حسب العلاقة^(٣)

$$M_w = D.P. * M_v \quad \dots\dots\dots (٢-١)$$

Polymerization

١-٢ البلمرة:

في سنة ١٩٢٩ حدد العالم كاروثيرس (W.H. Carothers) نوعين من البلمرة صنف على أساسهما البوليمرات وهما البلمرة التكثيفية (Condensation Polymerization) أو تفاعلات ذات النمو الخطوي (Step-reaction) وبلمرة الإضافة

(Addition Polymerization) أو تفاعلات ذات النمو المتسلسل (Chain-reaction). إن البلمرة هي عملية تحويل المواد ذات الوزن الجزيئي الواطئ إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية. تتميز البلمرة التكتفية بأنها تفقد جزيئة صغيرة في كل خطوة من خطوات التفاعل، بينما تفتقد بلمرة الإضافة هذه الميزة^(٤,١). تنشأ البوليمرات ذات النمو الخطوي (التكتفية) من بلمرة مونيمر واحد أو أكثر على شرط أن يحتوي كل مونيمر على مجموعتين دالتين (Functional Groups) في حالة تحضير البوليمرات الخطية (Linear Polymers) وأكثر من مجموعتين للبوليمرات المتشابكة (Crosslinking Polymers)، إن المونيمر يختفي في هذا النوع من الارتباط من المراحل الأولى من التفاعل مكونة جزيئات، فترتبط مع بعضها وتؤدي إلى تضاعف طول السلسلة، وهذا يؤدي إلى تكوين جزيئات بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية. يرافق تفاعلات هذا النوع تكوين جزيئات صغيرة كنواتج ثانوية، تعد هذه الطريقة من صنف التفاعلات العكسية، إذ يحصل توازن كيميائي بعد فترة من بدأ التفاعل ويتميز كذلك بوجود مجاميع رابطة بين الوحدات التركيبية. أما في الطريقة الثانية من البلمرة ذات النمو المتسلسل فتتسأ كل جزيئة عند بدأ التفاعل من مركز فعال ويتفاعل متسلسل واحد وفي وقت قصير جداً، إذ يحصل التفاعل عندما تضاف وحدة بنائية واحدة لكل تفاعل متسلسل للسلسلة النامية إذ يقل تركيز المونيمر تدريجياً كلما استمر التفاعل ويتكون البوليمر ذو الوزن الجزيئي العالي من المرحلة الأولى وأن زمن التفاعل تأثيره قليل في الوزن الجزيئي ولكنه يزيد حصيللة الإنتاج^(٣,٢). بينما في التفاعلات ذات النمو الخطوي، فأن جزيئة البوليمر تتكون من عدة تفاعلات منفصلة وإن الوزن الجزيئي في هذا النوع يزداد كلما استمرت عملية البلمرة. بينما يتوقف نمو السلسلة البوليمرية في تفاعل ذات النمو المتسلسل عند تفاعل جذران من الجذور الحرة إذ ينهي أحدهما الآخر ويختص هذا النوع من البلمرة بالمركبات التي تحتوي على أواصر مزدوجة أو ثلاثية بين ذرات جزيئاتها، كما في الاثلين $(CH_2=CH_2)$ والايروبوتيلين $((CH_3)_2C=CH_2)$.^(٦,٥,٤)

١-٣ تصنيف البوليمرات: *Polymers Classification*

١-٣-١ التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات:

Classification Dependent on the Drigin of Polymer

تصنف البوليمرات اعتماداً على مصادر ها إلى ثلاثة أصناف:

Natural Polymers

١. البوليمرات الطبيعية:

وهي منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية كالسليولوز والمطاط وغيرها. وتكون غالبية الثمن ويصعب الحصول عليها. هنالك ثلاثة أنواع رئيسة للبوليمرات الطبيعية. وهي: البولي سكريات والبروتينات والبولي نيوكليونيدات.^(١)

٢. البوليمرات الطبيعية المحورة: *Modified Natural Polymers*

وهي بوليمرات طبيعية تجري عليها بعض التعديلات كتغير في تركيبها الكيميائي بواسطة إدخال مجاميع جديدة في البوليمر أو تغير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على آخر صناعي ويصح العكس، ومن أمثلة هذا النوع القطن المطعم بألياف الاكريليك وخلات السليلوز (Cellulose Acetate) واسترات السليلوز (Cellulose Esters).^(٧,٢)

٣. البوليمرات المصنعة: *Synthetic Polymers*

تمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. تحضر من مركبات كيميائية بسيطة وتشمل البلاستيكات والألياف الصناعية والأصماغ وغيرها.^(٤,٣)

١-٣-٢ التصنيف الكيميائي للبوليمرات:

Chemical Classification of Polymers

هنالك ثلاثة أنواع اعتماداً على التركيب البنائي:

١. البوليمرات الخطية: *Linear Polymers*

إن الوحدة البنائية الأساسية لهذه البوليمرات تتمثل بجزئية واحدة في سلسلة معينة طويلة مرتبطة مع بعضها بشكل خطي، إذ لا تحتوي على تفرع ما عدا المجاميع الملتوية التي هي جزء من المونيمر ولا تعد تفرعاً،^(٨) كما في الشكل (١-١a).

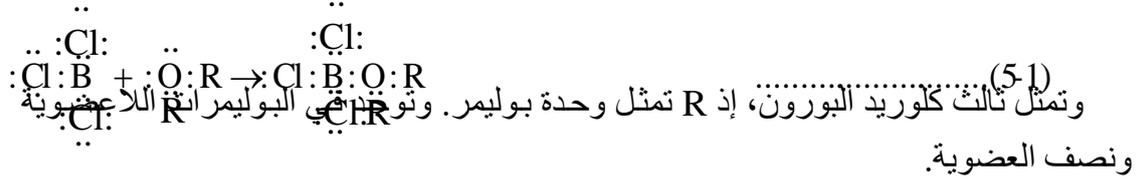
٢. البوليمرات المتفرعة: *Branch Polymers*

هنا السلسلة الطويلة تكون متفرعة، ويتميز هذا النوع بأن فروع ذات تركيب سلمي (Ladder Form Polymer) أو تركيب مشطي (Comb Polymer) أو تركيب صليبي (Cruci Form Polymer). وهذه التفرعات ذات أطوال مختلفة^(٤,٣)، كما في الشكل (١-١b,c,d).

٣. البوليمرات المتشابكة: *Crosslinked Polymers*

في هذا النوع تكون الأواصر الكيميائية متشابكة بعضها مع بعض بصورة معقدة. ويكون شكل السلسلة بثلاثة أبعاد تتكون من ارتباط سلاسل البوليمر مع بعضها بأكثر من موقع واحد، أو عند استعمال مونيمرات تحوي مجاميع فعالة بدلاً من أن تكون متضمنة على مجموعتين فعاليتين،^(٧) كما في الشكل (١-١e).

تنتج عن طريق هبة إحدى الذرتين المرتبطتين بالأصرة بزواج من الإلكترونات إلى الذرة الأخرى، وهي تشارك مع الأصرة التساهمية لتكوين مدار إلكتروني مستقر. وتعرف الذرة بالواهبة: (٥)



Metallic Bond

٤. الأصرة الفلزية:

في هذه الأصرة يكون عدد الإلكترونات التكافؤ قليلة جداً، إذ لا تستطيع توفير غيمة إلكترونية كاملة لكل الذرات فالأاصر المتكونة تتضمن ذرات ذات شحنة موجبة وتكون مغمورة في غيمة من الإلكترونات الطليقة الحركة. (٤)

١-٥ قوى الأواصر الثانوية في البوليمرات:

Secondary Bonds Forces in Polymer

أول من أوضح أن هنالك قوى تعمل ما بين الجزيئات هو العالم فاندرفالز وتعرف بقوى ما بين الجزيئات. أي إن الجزيئة الواحدة تتأثر بما يحيط بها من جزيئات^(١,٣,٤)، ومن أهم أنواعها:

١. قوى الاستقطاب: Dipole Force

عندما تكون الشحنات الكهربائية لذرات مختلفة في جزيئة ما متساوية لكنها مختلفة بالشحنة فتعرف بالجزيئة المستقطبة، وأن هذه الحالة سوف تولد الأقطاب وهو الذي يؤدي إلى تجاذب بين الجزيئات المستقطبة في سلسلة البوليمر، وتعتمد هذه القوى على درجة الحرارة بدرجة كبيرة.^(١)

٢. الأواصر الهيدروجينية: Hydrogen Bonds

أن لهذه الأصرة دوراً كبيراً في تعيين الصفات الفيزيائية للبوليمر. يكون للفلور والنيتروجين والأكسجين فقط سالبية كهربائية كافية لتكوين هذه الأصرة وتوجد بين الذرات المرتبطة بذرة هيدروجين من جهة وذرة حاوية على مزدوج إلكتروني من جهة أخرى إذ يكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين. إن طول الأصرة A° (٢.٤-٣.٢) وطاقتها (١٢.٦-٢٩.٤) كيلوجول/سعة.^(٣)

٣. قوى الانتشار: Dispersion Forces

تتولد من تغير في العزم القطبي للمجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن ومعدل العزم يساوي صفراً. يرجع سبب هذا التغيير في العزم القطبي إلى الوضعيات الإلكترونية المختلفة التي تتخذها الإلكترونات حول نواة كل ذرة لأن هذا يؤثر في توزيع الغيمة الإلكترونية للذرات المجاورة والذي يؤثر في حصول قوى تجاذب تدعى بقوى التجاذب الانتشارية. ومن الجدير بالذكر أن هذه القوى تختفي بوجود مجاميع كالجزيئات المستقطبة القوية.^(٤)

٤. قوى الحث: Induction Force

إن القوى ما بين الجزيئات التي تكون بين الأقطاب الثنائية المستحثة والأقطاب الثنائية الدائمة تسمى بقوى الحث. إن الجزيئات الكبيرة لها قابلية كبيرة على الاستقطاب بالحث بسبب حجمها على العكس من الجزيئات الصغيرة التي تكون صعبة الاستقطاب.^(١,٤)

٥. قوى فاندرفالز: Vander Waals Force

وتقسم على ما يأتي: (٣)

١-٥ : قوى فاندرفالز للجذب:

تنشأ هذه القوى عن تجاذب الجزيئات فيما بينها بسبب تكوين أقطاب كهربائية مؤقتة على الجزيئات. وأن قوى التماسك الناتجة عن تجاذب هذه الأقطاب ضئيلة نسبياً وتبلغ حوالي (٢) كيلو سعرة للمول وتسمى أحياناً بقوى لندن.

٢-٥ : قوى فاندرفالز للتنافر:

إن الذرات أو الجزيئات باعتبارها جسيمات تتجاذب فيما بينها حسب قانون نيوتن الخاص بالجذب. لكن يجب أن تتقارب في حدود معينة إذ تصل إلى حد يصبح أي تقارب إضافي يؤدي إلى التنافر والسبب تنافر القوى الموجبة للذرات.

٦-١ الخصائص الفيزيائية للبوليمرات:

Physical Properties of Polymers

إن الخواص التطبيقية المهمة للبوليمرات كدرجة الانصهار ودرجة الانتقال الزجاجي وقابليتها على التبلور والذوبان وامتصاص الأصباغ ومقاومتها للظروف البيئية المختلفة كالنتشق (Cracks) والتمزق و الخواص الميكانيكية والحرارية وغيرها يكون مسؤولاً عن التركيب الفيزيائي لتلك البوليمرات. إن هذه الخصائص تميز البوليمرات إذ يمكن من خلال دراستها إدخال كثير من التحسينات على البوليمرات كزيادة في مقاومتها الحرارية ورفع درجة إنصهارها وزيادة تشابكها وغيرها ، كذلك يمكن من جهة أخرى التخلص من الصفات غير المرغوبة في البوليمرات عن طريق التحكم بعدة عوامل كدرجة الحرارة والوزن الجزيئي ودرجة التشابك ونوع البلورة وغيرها ، إذ أن لهذه العوامل ارتباطاً وثيقاً بالخواص الفيزيائية للبوليمرات.^(٩,٨,٥)

٧-١ قابلية ذوبان البوليمر: *Polymer Solubility*

تذوب مادة في مادة أخرى إذا انفصلت ذرات أو جزيئات المادة المذابة بواسطة جزيئات المادة المذيبة. إذ تعرف الإذابة بأنها تداخل أيونات أو ذرات أو جزيئات المادة المذابة بين ذرات وجزيئات المادة المذيبة. بينما قابلية الذوبان تعرف بأنها كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب بدرجة حرارية معينة.

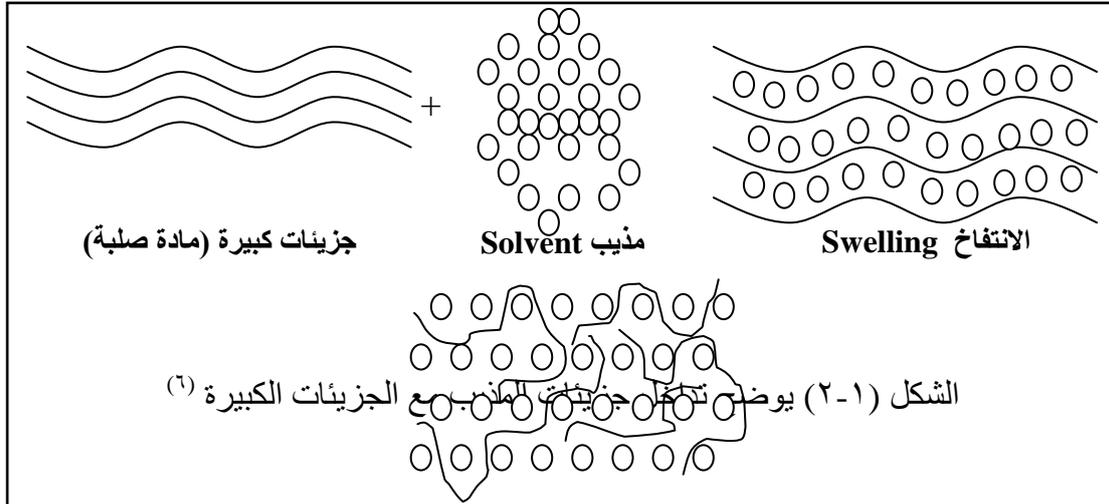
تكون عملية إذابة البوليمر بطيئة وتحدث بمرحلتين: الأولى إذ أن جزيئات المذيب تنفذ ببطء في داخل البوليمر مسببة تكون الحالة الهلامية المنتفخة للبوليمر بسبب الارتباطات التشابكية. أما إذا تم التغلب على هذه القوى بواسطة إدخال روابط قوية بين البوليمر والمذيب فتحدث عن ذلك المرحلة الثانية للإذابة إذ يتلاشى الهلام تدريجياً ويتحول إلى محلول حقيقي، ويمكن تعجيل هذه المرحلة بواسطة رج وتحريك السائل.^(١٠,١١)

تعتمد قابلية ذوبان البوليمرات في المذيبات على نوع المذيب ودرجة الحرارة وعلى الوزن الجزيئي للبوليمر ونوع المجاميع الفعالة. فإذا افترضنا أن $(S_1$ و $S_2)$ $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ هما معلمات الإذابة (Solubility Parameters) لكل من المذيب والبوليمر على التوالي فيمكن إيجاد S_2 من المعادلة:

$$S_2 = \frac{\rho \sum E}{M} \dots\dots\dots (٦-١)$$

إذ (ρ) الكثافة، (M) الوزن الجزيئي للبوليمر، (E) ثابت التجاذب المولاري (كيلو سعرة) وتحدث الإذابة إذا كان (ΔS) أقل من المقدار $(١.٧-٢)$ ولا تحدث الإذابة أن كان الفرق بين $(S_1$ و $S_2)$ أكبر من ذلك.^(١) تصعب دائماً إذابة جزيئات كبيرة جداً حتى في أكثر المذيبات ملائمة لأغراض الإذابة. إذ تحتاج جزيئات المادة السائلة وقتاً طويلاً للنفاذ بين الجزيئات الكبيرة كما

موضحة بالشكل (٢-١). وعندما يستطيع المذيب النفوذ بين تلك الجزيئات الكبيرة للمادة الصلبة فتنتفخ (Swelling) المادة الصلبة وتصبح أكثر مرونة.^(٦,٥)



٨-١ طرائق تعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات وانتشاره:

Determination methods of Polymer molecular weight & its Distribution

تعتمد معظم الخواص الفيزيائية للبوليمر على وزنه الجزيئي، إذ إن البوليمرات التي تكون أوزانها الجزيئية اقل من (١٠,٠٠٠)، لا تتسم بخصائص القوة أو المتانة، لذلك فإن البوليمرات المهمة صناعياً تكون أوزانها الجزيئية تتراوح عادة بين (٢٥٠٠٠-٨٠٠٠٠) ويعتمد على نوع البوليمر واستعمالاته^(٤). إن طرائق قياس الوزن الجزيئي للبوليمرات تكون أكثر تعقيداً وذلك لسببين أساسيين: أولهما في أي عملية بلمرة لا يمكن أن تكون جميع سلاسل البوليمر بالحجم نفسه لذلك يستوجب التعامل مع متوسط الوزن الجزيئي (تشذ عن القاعدة بعض البوليمرات الطبيعية التي توجد بأوزان جزيئية محدودة). وثانيهما أن طرائق التسحيح وغيرها تستعمل فقط لقياس الوزن الجزيئي للبوليمرات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وهنالك طرائق أخرى شائعة لقياس الأوزان الجزيئية الأعلى من (٤٠,٠٠٠) بطريقة قياس تشتت الضوء وطريقة التسحيح والطريقة الأكثر استعمالاً لتعيين الوزن الجزيئي تكون بوساطة قياس لزوجة المحلول. إن قيم الأوزان الجزيئية تعتمد على طريقة قياسها. وبما إن السلاسل البوليمرية لا تمتلك نفس درجة البلمرة، لذلك يؤخذ معدل الأوزان الجزيئية عند حساب الوزن الجزيئي^(٥,٣,١). وسنتناول بعض الطرائق المهمة ومنها:

قياس الوزن الجزيئي للبوليمر بوساطة الانخفاض بدرجة الانجماد أو بوساطة الارتفاع بدرجة الغليان أو بوساطة الضغط الازموزي تسمى القيمة الناتجة بالمتوسط العددي للوزن الجزيئي (\bar{M}_n) وذلك لأن هذه الطريقة تعتمد أساساً على عدد الجزيئات لكل وزن وبمعنى آخر أن (\bar{M}_n) تساوي نسبة وزن الجزيئات إلى مجموع عددها^(٤,٢).

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad \text{(number average molecular weight) } \dots (٧-١)$$

إذ أن (N_i) تمثل عدد الجزيئات التي وزنها الجزيئي (M_i)، وإن الطريقة الثانية تعرف بالمتوسط الوزني للوزن الجزيئي والتي تنتج عند قياس الوزن الجزيئي بوساطة تشتت الضوء أو بوساطة النبذ المركزي الفائق السرعة (Centerfugued Velocity) ويرمز لها (\bar{M}_w) (Weight Average Molecular) وتعتمد هذه الطرائق على الجزيئات ذات الحجم الكبير، إذ: ^(٣,١)

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \dots\dots\dots (٨-$$

١)

هنالك نوع آخر يعرف بالمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي (Viscosity Average Molecular Meight, M_v) تعتمد على قياس لزوجة محاليل البوليمر وتعطى بالعلاقة:^(٤)

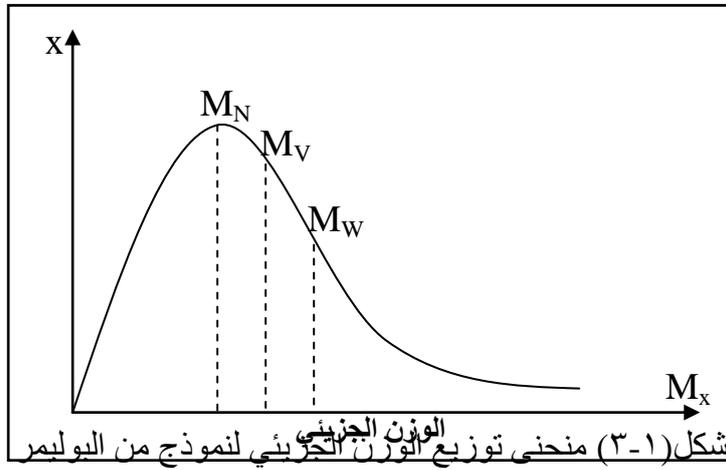
$$M_v = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \dots\dots\dots (٩-١)$$

إذ (α) ثابت يعتمد على طبيعة البوليمر والمحلول. كذلك فإن معادلة (Mark-Houwink Kohn) تستعمل لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات وتعطى بالصيغة^(١)

$$[\eta] = kM_v^a \dots\dots\dots (١٠-$$

١)

إذ $[\eta]$ تمثل اللزوجة الذاتية، وأن (k و a) ثوابت خاصة لكل بوليمر في مذيب معين ودرجة حرارة معينة. ويمكن توزيع الوزن الجزيئي كما في المخطط (٣-١).^(٤,١)



ويستدل على مدى توزيع الوزن الجزيئي للبوليمر باستخدام النسبة (M_w / M_n) وتدعى نسبة توزيع الوزن الجزيئي فعندما تقترب هذه النسبة من الواحد تكون معظم السلاسل متقاربة في أطوالها وحجمها. وأن زيادة هذه النسبة يدل على عدم تجانس الوزن الجزيئي.

٩-١ الإشعاع النووي وتفاعله مع المواد:

Effect of Radiation on Materials

إن العمليات الجارية تحت تأثير الأشعة النووية تعتمد على نوع البوليمر وطبيعة الإشعاع. إذ يمكن عند تنظيم شدة الإشعاع الساقط تغيير خواص المواد نتيجة لحدوث مجموعة من العمليات الفيزيائية والكيميائية في المادة عند اختراق الأشعة لها، لذلك تحصل تغيرات في ترتيب ذرات المادة وجزئياتها. إن الإشعاع النووي يتمثل بالجسيمات والأشعة الكهرومغناطيسية التي تنبعث من النواة وهي تشمل البروتونات والنيوترونات وجسيمات الفا وبيتا السالبة والموجبة وأشعة كاما.^(١٣،١٢) إذ أن هنالك تأثيرات عامة للتشعيع هي:^(١٤)

١. بتأثيرها في النوية وتحويلها إلى نوية مشعة وتعرف هذه بالنتائج غير النقية.

٢. إزاحة الذرات من الموقع الطبيعي في تركيب المواد والتي تستقر بين مواقع الذرات وقتياً أو دائماً أو تسبب تغيير الذرات غير المتشابهة في تركيب الشبكة وكذلك فراغات شبكية. وتحصل هذه من النيوترونات من خلال القنص (Capture) والانشطار (Fission).

أن أشعة كاما هي أشعة كهرومغناطيسية ناتجة من التفاعلات النووية تنبعث بشكل إشعاع أحادي الطاقة أو عدد قليل من طاقات منفردة متميزة من المصدر المشع. إن طول موجتها قصير يتراوح بين (٠.٠٣-٠.٠٠٣) nm. وهذا يعادل بوحدات الطاقة (٤٠-٤) MeV. إن جزء من أشعة كاما الساقطة على المحيط تمتص امتصاصاً كاملاً وأما الجزء غير الممتص فيحتفظ بطاقته الابتدائية، إذ لا تمتلك أشعة كاما مدى اختراق معروف في المحيط.^(١٧،١٦،١٥) تتفاعل أشعة كاما مع المادة بثلاث عمليات الأولى الظاهرة الكهروضوئية والثانية استطاره كومبتن والأخيرة إنتاج الزوج، هذه التفاعلات تعرف بتفاعلات أشعة كاما ذات الطاقة الواطئة مع الإلكترونات الذرية، أما تفاعل أشعة كاما ذات الطاقة العالية مع النواة فتسبب انبعثاً واحداً أو أكثر من مكونات النواة. إن من أهم مصادر هذه الأشعة هو (U^{٢٣٥}). وقد كان المصدر الرئيس لأشعة كاما

المستعمل في بادي الأمر هو عنصر الراديوم ثم استبدل أخيراً بالنظائر الصناعية كالكوبلت (Co^{60}) ونظير السيزيوم (Cs^{137}). إن نظير (Co^{60}) الاصطناعي هو الأكثر فائدة واستعمالاً كمصدر لأشعة كاما لأنه من أكثر مصادر الأشعة قوة في الاختراق إذ يحضر في المفاعل النووي بوساطة التفاعل الآتي^(١٥،١٦)



إذ (γ) تمثل أشعة كاما، (1_0n) تمثل النيوترونات.

ويبعث هذا النظير أشعة كاما بطاقتين (١.٧، ١.٣٣) MeV .

١-١٠ تأثير الإشعاع في البوليمرات:

Effect of Radiation on Polymers

إن تأثير الإشعاع النووي ذي الطاقة العالية في المواد البوليمرية يسبب حصول عمليات متعاقبة إذ تتحفز الجزيئات وتتأين وتنبعث إلكترونات بسرعة واطئة نسبياً والتي بدورها تؤدي إلى مهاجمة الجزيئات الأخرى وتولد أكبر عدد من الأيونات الجديدة. إذ يحصل نوعان من التفاعلات، الأول انحلال (Degradation) السلسلة الذي يؤدي إلى نقصان قوة الشد والاستطالة والثاني تشابك (Corsslinking) السلاسل التي تزيد قوة الشد وتقلل الاستطالة. هذه التفاعلات تحدث سوية لكن واحدة غالباً ما تكون سائدة اعتماداً على نوع البوليمر وطبيعة الإشعاع والمواد المضافة للبوليمر (Additives Material)^(١٧،١٨). بصورة عامة البوليمر الذي يحتوي على تراكم حلقية أروماتية (كالبولي ستايرين) يكون أكثر مقاومة لتأثير الإشعاع. أما البوليمرات الأليفاتية (Aliphatic) فتظهر درجة مقاومتها اعتماداً على مستوياتها غير المشبعة والمضطربة صناعياً وللأهمية الكبيرة للبوليمر فإن التشعيع له دور كبير في تحسين وتقليل عيوب الخواص الفيزيائية. وتقسم تأثيرات الإشعاع في البوليمرات إلى:

١-١٠-١ تغير الخصائص الكيميائية:

Change of Chemical Properties

عند تعرض البوليمرات إلى إشعاع نووي فإنه سوف يؤثر في الخصائص الكيميائية ويمكن تلخيص أهم تلك التأثيرات:

١. تحلل البوليمرات: Degradation of Polymers

كلمة التحلل بالمعنى الكيميائي الكلاسيكي تعني تكسير هيكل الجزيئة وبالنسبة للبوليمرات تعني نقصان الوزن الجزيئي. إن عملية الانحلال تكون سائدة في حالة شدة الإشعاع العالية وسبب ميل البوليمر نحو التحلل يعود لعدم وجود ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة

الكاربون الثلاثية إضافة إلى وجود أصرة كاربون-كاربون الضعيفة التي تؤدي إلى انشطار سلسلة البوليمر الرئيسية^(١٥,٢٠).



تمثل (R) الوحدة البنائية للبوليمر، (R*) طرفي السلسلة المقطوعة. كما أن وجود الأوكسجين يساعد على حدوث التحلل ليتكون البيروكسيد الذي يمنع اتحاد الجذور الحرة^(٥٠).



أن من الممكن تعجيل عملية الانحلال باستعمال الحرارة أو الضوء أو بوجود الشوائب. هنالك نوعان شائعان من أنواع عمليات تحلل البوليمرات^(٢٠) :

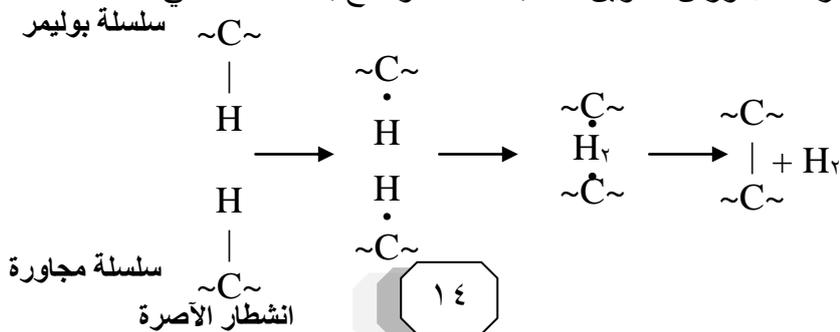
١. التحلل العشوائي: (Random Degradation)، إذ يحصل انفصال في السلسلة من نقاط عشوائية وبذلك تتكون أجزاء كبيرة عادة مقارنة مع الوحدات المونمرية.

٢. فض البلمرة المتسلسل (Chain Depolymerization)، يحدث نتيجة لانطلاق الوحدات المونمرية من نهاية السلسلة بصورة متعاقبة وذلك بتفاعل فض الامتداد (Depropagation). إن انحلال البوليمر يسبب بفقدان لدونته، ومطاوعته (Plasticity) وتغير تركيبه ويتغير الوزن الجزيئي للبوليمر أسياً مع جرعة الإشعاع^(٦٩,٧).

٢. التشابك: Crosslinking

إن التشابك مشابه لعملية اتحاد جذرين أو جزيئين من نفس النوع. ويؤدي الترابط العرضي إلى تقليل الحركة الجزيئية وبالتالي تقليل حركة دوران الجزيئات، والتي بدورها تعيق حركة السلاسل البوليمرية. إن للتشابك المتسبب عن التشعيع تأثيرات في صفات البوليمرات كجعلها لا تنصهر أو لا تذوب بسهولة ولكن تنتفخ بوجود المذيبات. إن درجة الانتفاخ (Swelling) تعتمد جزئياً على كثافة التشابك إذ كلما كانت واطئة إستعاد البوليمر خواصه الأصلية بعد زوال المؤثر أما إذا كانت درجة التشابك عالية فقد البوليمر خواصه المطاطية ويصبح صلباً وهشاً (Brittle). هنالك ثلاث عمليات رئيسة لميكانيكية التشابك (يشارك الجذر الحر بكل عملية)^(١٥,٧).

١. تفكك أصرة (C-H) من إحدى سلاسل البوليمر وتكون ذرة هيدروجين يتبعها أيون الهيدروجين أخرى من سلسلة مجاورة منتجة جزيئة هيدروجين بعدئذ يتحد جذرا البوليمر المتجاوران لتكوين التشابك. كما موضح بالمخطط الآتي:



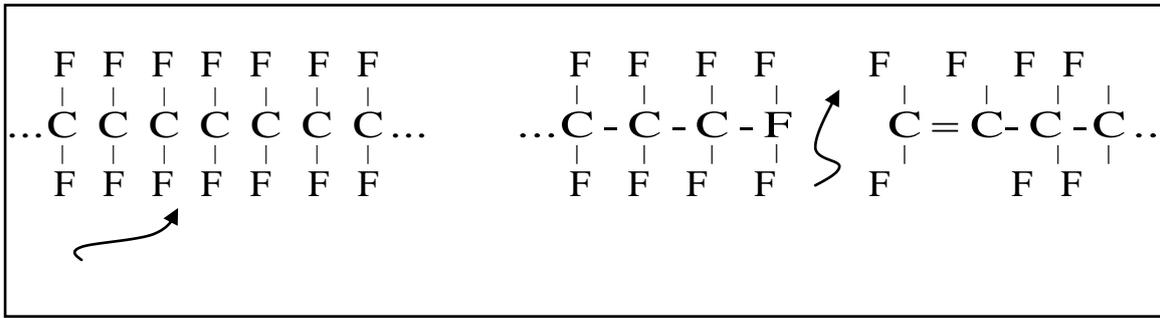
٢. تفاعل المجاميع غير المشبعة مع ذرات الهيدروجين لتكوين جذور بوليمرية باستطاعتها الاتحاد.

٣. هجرة مواقع الجذر الحر المتكون نتيجة تفكك أصرة (C-H) على طول سلاسل البوليمر في المحلول وتكوّن الهلام (Gel) أي إشارة لتكوين التشابك.^(١٢)

إن الكربون هو العنصر الرئيس في معظم البوليمرات وعندما تتعرض البوليمرات للتشعيع بوساطة النيوترونات أو الفوتونات، تسبب فصل السلسلة كما هو موضح بالشكل (٤-١). وأن طاقة الفوتون الساقطة واللازمة لكسر أو اصر كربون تكون مساوية لقوة أو اصر كربون-كربون (C-C) وقيمتها ($6.1 \times 10^{-19} \text{ J}$) إن الطول الموجي للفوتونات المسببة للتشابك هو ($3.26 \times 10^{-7} \text{ m}$) والذي يقع في مدى الموجات فوق البنفسجية حسب المعادلة:^(١٩)

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.62608 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}) \times (2.998 \times 10^8 \text{ m/sec})}{(6.1 \times 10^{-19} \text{ J})} = 3.26 \times 10^{-7} \text{ m} \dots\dots (١٤-١)$$

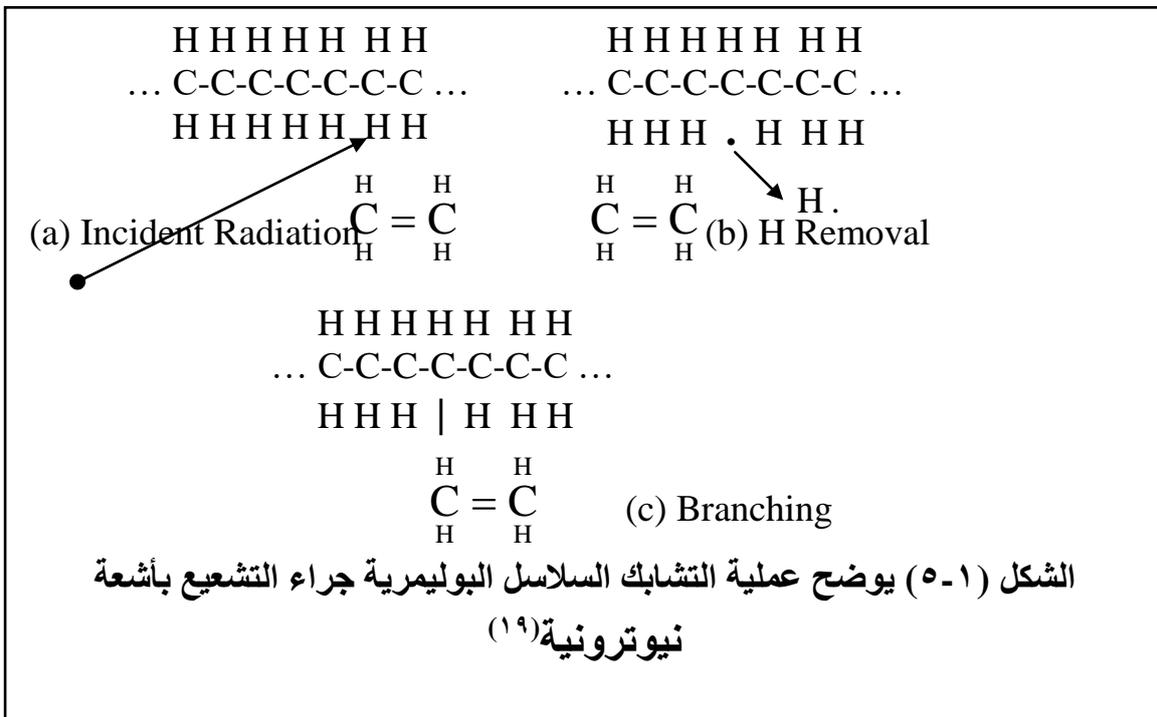
إذ أن فوتونات الطاقة العالية مثل كاما أو الأشعة السينية تستطيع أن تسبب هذه الحالة. كما يوضح الشكل (٥-١) حالة من حالات التشعيع والمسببة إلى تكون التفرعات في السلسلة.^(١٩)



(a) Incident Radiation

(b) Bond breakage (scission)

الشكل (٤-١) يوضح عملية كسر السلاسل البوليمرية جراء التشعيع بأشعة كاما^(١٩)



(a) Incident Radiation

(b) H Removal

(c) Branching

الشكل (٥-١) يوضح عملية التشابك السلاسل البوليمرية جراء التشعيع بأشعة

نيوترونية^(١٩)

٢-١٠-١ تغيير الخصائص الفيزيائية:

Change of Physical Properties

إن التركيب الفيزيائي للبوليمرات مسؤول عن كثير من الخواص التطبيقية والميكانيكية و الخصائص الحرارية مثل شفافيته ومرونتها وقابلية ذوبانها وغيرها. وهنالك طرائق لإضافة تحسينات على هذه الخواص من خلال فهم التركيب الفيزيائي للبوليمرات وإحداها تعريضها إلى الأشعة النووية. وتؤدي هذه في بعض الحالات إلى تقييد حركة سلاسل البوليمر وتصبح غير قابلة للذوبان في المذيبات وكذلك تؤدي إلى زيادة كبيرة في الوزن الجزيئي ودرجة الانصهار وامتلاكها صفة المطاطية، أو يصبح صلباً أو هشاً أو يزيد من مقاومتها للظروف البيئية^(١٥،٤،٢). إن للأشعة تأثيراً مهماً في لزوجة المحلول فأنها تصبح ذات قيمة عالية مع زيادة الوزن الجزيئي. أما قابلية الذوبان فأنها ذات علاقة عكسية مع الوزن الجزيئي، في حين أن بعض عمليات التشعيع تقلل من الوزن الجزيئي والخواص الأخرى اعتماداً على درجة الإشعاع ونوع البوليمر.^(١٦،١٥،١) ويلاحظ إن تشعيع المواد البلورية يعطي تغييراً في الخواص الكهربائية ومنها:^(٢٠)

١. إن أي تشعيع ينتج عنه عدم انتظام في تركيب المواد البلورية هذا ويسبب زيادة بالمقاومة الكهربائية.
٢. التشعيع يؤدي إلى تغير في لون البوليمر اعتماداً على درجة الحرارة التي عندها تمت عملية التشعيع.
٣. إن التشعيع بوساطة الفوتونات (كالمدى فوق بنفسجي التي يقع ضمنها أشعة كاما) يعد طاقة كافية لزيادة حاملات الشحنة وبالتالي زيادة التوصيلية الكهربائية.

١-١ الموجات فوق السمعية ومصادرها:

Ultrasonic Wave and Sources

إذا أثرت قوة ميكانيكية في جسم فإن الجزيئات تبدأ في التحرك حركة تذبذبية حول مركز اتزانها ثم تنتقل إلى ما يليه من الجزيئات ويتخذ هذا الاضطراب أشكالاً متعددة داخل الجسم تبعاً لطبيعة الجسم والقوة واتجاه القوة التي أحدثت الاضطراب. فالموجات الصوتية عبارة عن موجات ميكانيكية طولية تنتقل في الأجسام الصلبة والسوائل والغازات ويكون لها مدى كبير من التردد يتراوح هذا المدى بين (٢٠-٢٠٠٠٠) Hz) ويسمى بالمدى المسموع، فالموجات التي ترددها أعلى من (٢٠٠٠٠ Hz) تسمى موجات فوق السمعية (Ultrasonic Wave).^(٢١) إن الموجات فوق السمعية تتصف بنفس صفات الموجات الصوتية من حيث الاستطارة والامتصاص والانعكاس والحيود، وتنتشر هذه الموجات المستعرضة في حزم ضيقة بسبب قصر طولها الموجي فلا يظهر أي أثر ملموس لحيودها، كذلك يمكن توجيهها باتجاهات مختلفة، كما أن علو ترددها يكسبها طاقة عالية تتركز في حزم ضيقة تكون شدتها عالية.^(٢٢،٢٣) وكما أن هذه الموجات غير مسموعة مما جعلها مفضلة على الموجات السمعية. تقسم الموجات فوق السمعية إلى قسمين الأول يتضمن اهتزازات ذات طاقة واطئة يرتبط انتشارها بتأثير الوسط في الموجات أو تستعمل في اختبارات ثوابت المرونة وقياس السمك وكشف التصدع والقسم الآخر تعتمد تطبيقاتها على التغيير الحاصل للموجات في الوسط الناقل وتستعمل في عمليات التنظيف والتنقيب والعمليات الكيميائية ومعالجة الأمراض الخبيثة وتعرف بالموجات التي تتضمن اهتزازات ذات طاقة عالية.^(٢٤،٢٥) ويمكن الحصول على هذه الموجات من اهتزاز الأجسام ذات الأبعاد المناسبة التي تعطي ترددات أعلى من الترددات السمعية وعند مرور هذه الموجات خلال وسط ماء، ونتيجة لتذبذب هذه العناصر يحدث تضاعف في المحيط أثناء الحركة الأمامية للعنصر، ثم يحدث تخلخل في المحيط في أثناء حركة الرجوع، إذ تسبب اهتزاز جزيئات ذلك الوسط بشدة وهو أساس معظم التطبيقات التكنولوجية للموجات فوق السمعية.^(٢٥،٢٦)

إن أهم مولدات الموجات فوق السمعية هي بلورة الكوارتز التي تعطي رنيناً مع المجال الكهربائي المتردد الواقع عليها وتسمى هذه الظاهرة بالكهروضغطية (Piezoelectric Effect). تتولد الموجات فوق الصوتية أو تتسلم باستعمال ناقل الطاقة (Transducer) الذي يستعمل لتحويل الطاقة السمعية ونقلها من طاقة ميكانيكية إلى كهربائية وبالعكس بوساطة بلورة الكوارتز.^(٢٦،٢٧) ويتم فيها حصول استقطاب كهربائي بفعل إجهاد ميكانيكي وحدوث إجهاد ميكانيكي بفعل استقطاب كهربائي، كما يحدث اهتزاز رنيني في البلورة عند تردد معين يمكن حسابه من هذه الترددات لبلورة سمكها (X) من المعادلة:^(٢٧،٢٨)

$$f = \frac{1}{2X} \sqrt{\frac{K}{\rho_c}} \dots\dots\dots (١٥-١)$$

إذ (K) معامل المرونة (معامل يونك)، (ρ_c) كثافة البلورة. وتعد هذه الطريقة من أهم طرائق توليد الموجات فوق السمعية وهناك طرائق أخرى منها التأثير المغناطيسي.^(٢٧)

١٢-١ تقنية النبضة: *Pulse Technique*

لقد استطاع العالمان بيلام وكولت (Pellam & Calt) في عام (١٩٤٦). التوصل إلى أسلوب القياس بتقنية النبضة إذ تم تجهيز بلورة الكوارتز التي تعمل كمرسلة نبضة ذات فولتية جيبية، إذ تقوم هذه البلورة بتحويل النبضة الكهربائية إلى موجة ميكانيكية ترددها هو تردد النبضة وتنتشر خلال وسط العينة المراد دراستها^(٢٦,٢٣). ويعد أسلوب تقنية النبضة من أفضل الطرائق وأبسطها في قياس معامل امتصاص الموجات فوق السمعية المنتشرة خلال السوائل والأجسام الصلبة. إن هذه البلورة توضع داخل حاوية مصنوعة من الزجاج لتجنب تفاعل السائل مع جدران الإناء ولضمان كفاءة عالية في عكس الموجات وتستعمل عادة بلورتان من الكوارتز في القياسات تمثل الأولى الباعث للنبضات (Emitter) والأخرى المتسلم لها (Receiver). إن انتقال الطاقة خلال الوسط يتم بوقت قصير فلا تتولد حرارة، لذلك فمن الممكن أن تنتشر موجات ذات كثافة عالية من دون أن تؤثر في أسلوب القياس^(٢٥,٢٢,١٣). وهذه الطريقة تم استخدامها لدراسة هذا البحث.

١٣-١ العمل السابق: *Pervious Work*

لقد قام عدد كبير من الباحثين بدراسة البوليمرات وتأثير الإشعاع في بوليمرات مختلفة إذ:

قام Joseph و Hisuny^(٢٨) عام (١٩٥٩) بدراسة تأثير جسيمات بيتا الصادرة عن المصدر المشع (Sr^{90}) في البولي ستايرين وقد تبين من هذه الدراسة أن معدل الانحلال البوليمر يزداد بزيادة الإشعاع الساقط.

درس Harold و Emil^(٢٩) عام (١٩٦٦) لزوجة مثيل سيليلوز (MC) وكاربوكسي مثيل سيليلوز (CMC) المذابين في الماء عند درجة حرارة ($٢٥C^0$)، فلاحظوا زيادة اللزوجة مع زيادة تركيز البوليمرين.

وقام علوان^(٣٠) عام (١٩٧٩) بقياس جرعات أشعة كاما والنيوترونات السريعة والمهدأة والحرارية بطريقة التغيير في متوسط الوزن الجزيئي لنترات السليلوز، إذ استعملت لزوجة محاليل نترات السليلوز لتعيين متوسط الوزن الجزيئي للعينات المشعة بتعريض نترات السليلوز إلى نيوترونات انشطارية من المصدر Cf^{252} ولأشعة كاما الصادرة من المصدر Co^{60} وقد بينت النتائج إن النيوترونات السريعة وأشعة كاما تؤدي إلى انحلال في التركيب الجزيئي لنترات السليلوز وذلك في مدى من الجرعات الإشعاعية المختلفة.

درس سعد^(٣١) عام (١٩٧٩) تأثير الحزم الإلكترونية بواسطة المجهر الإلكتروني td عينات من بولي اثيلين عالي الكثافة وبولي اثيلين واطى الكثافة وكلوريد الفايثيل وبولي ستايرين، فوجد إن التشعيع يؤدي إلى حدوث ترابط بين جزيئات البوليمرات، وزيادة الوزن الجزيئي.

كما قام ميخائيل^(٣٢) (١٩٨٣) بدراسة تأثير جسيمات بيتا المنبعثة من مصدر السترونتيوم (Sr^{90}) في عينات من البولي ستايرين. فقد وجد أن زيادة التركيز تؤدي إلى زيادة خطية في اللزوجة كما أن متوسط الوزن الجزيئي يقل تحت تأثير جسيمات بيتا، كذلك وجد أن زيادة تدفق بيتا وزيادة درجة الحرارة للقياس تؤدي إلى انحلال سلاسل البوليمرات.

قام (Slodki)^(٣٣) عام (١٩٨٣) بدراسة بوليمر (Xanthan) كمادة مضافة للأغذية، إذ من خلال دراسة الصفات الريولوجية لهذا البوليمر فإنه يظهر قابلية في التحلل المائي والتي تتمثل بلزوجة عالية نسبياً مع انخفاض التركيز أعطته إمكانية استعماله في تحسين إعادة استخراج النفط.

قام Martin^(٣٤) وآخرون سنة (١٩٨٤) بدراسة أوضح فيها أن هنالك نوعين من البوليمرات يستعملان بصورة واسعة في مجالات تقليل الحركة الجزيئية للماء وعمليات تغطية النفط وهما البولي اكريلك اميد (PAMm) وزانثان بولي سكريات (XPS).

وفي عام (١٩٨٥) أوضح (Thrston)^(٣٥) أن التكتلات الجلاتينية في بوليمر زانثان (Xanthan) تستعمل في العمليات الثانوية لإعادة تكرير المنتجات النفطية والذي ينتج جل (Gel) يقلل عامل فقدان وهو ذو صلابة عالية نسبياً.

درس (Hassun)^(٣٦) عام (١٩٨٨) الخواص الاسترخائية للمحاليل المائية لمادة بولي اثيلين أوكسايد (PolythyleneOxide). باستعمال تقنية الموجات فوق السمعية وأظهرت النتائج زيادة الكثافة والسرعة واللزوجة مع زيادة التركيز أما زمن الاسترخاء فقد أظهر تناقصاً مع زيادة التركيز.

درس (Al-Ani)^(٣٧) عام (١٩٩٢) تغييرات الضغط باستعمال الموجات فوق الصوتية في السوائل ووجد انخفاض الانتشار بارتفاع الضغط أو بانخفاض الحرارة، ولاحظ أن طريقة الموجات فوق الصوتية تستعمل لتحديد بعض العوامل الجزيئية مع دقة قليلة.

وفي عام ١٩٩٣ قامت سعاد^(٣٨) بدراسة تأثيرات أشعة كاما في الخصائص الفيزيائية للمحاليل المائية لبولي فايثيل بايروليدون (PVPD) باستعمال تقنية الموجات فوق السمعية وكانت الجرعة الإشعاعية لأشعة كاما (3300 Rad) من مصدر Co^{60} وأظهرت النتائج زيادة في قيم سرعة الموجات فوق السمعية والكثافة واللزوجة ومعامل الامتصاص بزيادة التركيز، كما وجدت زيادة في نتائج قيم السرعة ومعامل الامتصاص والكثافة والممانعة الصوتية ومعامل المرونة بعد التشعيع ونقصان اللزوجة وزمن الاسترخاء ومتوسط الوزن الجزيئي.

درس (Al-Ani)^(٣٩) عام (١٩٩٤) الخواص الفيزيائية للبولي فاينيل كلورايد المذاب في ثلاثة مذيبات باستعمال تقنية الموجات فوق السمعية وأظهرت النتائج زيادة الكثافة والسرعة والممانعة الصوتية خطياً مع زيادة التركيز أما سعة الاسترخاء وزمن الاسترخاء والانضغاطية فأنها تنقص مع زيادة التركيز.

وقام (Al-Bermany)^(٢٤) عام (١٩٩٥) بدراسة الخصائص الميكانيكية والبصرية والكهربائية والريولوجية لبعض مشتقات السليلوز. وقد بين أن جميع هذه الخواص تزداد مع زيادة التركيز ماعدا الانضغاطية فقد أظهرت تناقصاً مع زيادة التركيز.

درس Mansor^(٤٠) عام (١٩٩٦) تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية للمحاليل المائية لبولي فاينيل الكحول (PVA) إذ أظهرت الدراسة أن معامل الانكسار أظهر زيادة ملحوظة تحت تأثير الإشعاع ، أما باقي الخصائص فقد أظهرت تناقصاً بعد التشعيع.

قام عباس^(٤١) عام (١٩٩٧) بدراسة أشعة كاما المنبعثة من مصدر Co^{60} المشع وبجرعة إشعاعية تتراوح (٥-٥٠٠ K Gray) في بعض العوازل الكهربائية البوليمرية، وقد أظهرت النتائج حصول تحلل في سلاسل بولي ميثاكريلات المثلث وبولي رباعي فلوريد اثيلين. بينما حصلت حالات تحلل وتشابك لسلاسل بولي كلوريد الفايينيل وبولي بروبيلين. كذلك وجد زيادة في التوصيلية الكهربائية والامتصاصية ومعامل الامتصاص الضوئي مع زيادة الجرعة الإشعاعية بينما يقل معامل الانكسار.

قام (Joshua)^(٤٢) عام (١٩٩٧) بدراسة تأثير أشعة كاما في الزجاج المقوى بالبلاستيك الحراري المزيث إذ تستعمل أشعة كاما كمادة معقمة لهذا الزجاج، وقد أوضح أنه على الرغم من بعض الصفات غير الحسنة لأشعة كاما إلا أنها ذات طاقة عالية تؤثر في الصفات الفيزيائية لبعض المواد كما أنها لا تسبب تأثيرات غير جيدة لذلك تكون مفضلة في التعقيم.

درس (Al-Bermany)^(٤٣) عام (١٩٩٨) تأثير أشعة كاما الصادرة من مصدر Cs^{137} في الخصائص الريولوجية لبولي فاينيل بايروليدون (PVP) لمدة (١٨٠ min) بمعدل إشعاعي (١٥٠ rad/min) وأظهرت النتائج أن هذه الخواص تزداد تحت تأثير أشعة كاما.

قام (Al-Bermany)^(٤٤) عام (١٩٩٨) بدراسة تأثير الموجات فوق السمعية في بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر (Resinex) وبينت النتائج أن هذه الخواص تزداد مع زيادة التركيز ماعدا الانضغاطية تتناقص مع زيادة التركيز.

وفي عام (١٩٩٨) درس سمير^(٤٥) تأثير أشعة كاما من مصدر (Co^{60}) في بعض الخواص الفيزيائية لمادتي كاربوكسي مثيل سليلوز عالي اللزوجة (CMC-HV) ووطى اللزوجة (CMC-LV)، وجد تناقصاً في الكثافة واللزوجة والمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ومعامل الانكسار ومعامل الامتصاص والانعكاسية والعكورة والانعكاسية المولارية وسرعة الموجات فوق السمعية والممانعة الصوتية ومعامل المرونة بعد التشعيع، أما سعة الاسترخاء

ومعامل الامتصاص للموجات فوق السمعية والتوصيلية المولارية ودرجة التفكك فقد أظهرت زيادة في قيمتها بعد التشعيع.

درس عبد الله ^(٤٦) عام (٢٠٠٠) تأثير أشعة كاما المنبعثة من المصدر (Co^{60}) في بعض الخواص الكهربائية والبصرية لأغشية الجرمانيوم العشوائية الرقيقة النقية والمطعمة بالانتيومون وقد حصل على نتائج لتأثير التشعيع ، إذ أدت إلى نقصان التوصيلية الكهربائية ولكنه يؤدي إلى زيادة في طاقتي التنشيط وكذلك في فجوة الطاقة البصرية.

قام (Terri) ^(٤٧) وآخرون عام (٢٠٠١) بدراسة وفحص بوليمر (Xanthan) باستعمال تقنية مجهر القوة الذرية (AFM)، إذ وجد أن تركيب هذا البوليمر يكون اهليجياً مضاعفاً عند وجود ملح في محلول البوليمر. بينما يكون تركيبه اهليجياً مفرداً عندما يحوي محلول البوليمر على الماء النقي.

وفي عام (٢٠٠١) درست الميالي ^(٤٨) الخصائص الفيزيائية لبولي ايزوبيوتيلين المذاب في التلوين والهبثان قبل تشعيعهما بأشعة كاما المنبعثة من المصدر المشع (Co^{60}) وبعد تشعيعهما وجدت أن جميع الخصائص تتناقض عند التشعيع ماعدا الانضغاطية والتوصيلية الكهربائية.

كما قام ^(٤٩) Al-Bermany وآخرون (٢٠٠٢) بدراسة استرخائية حول أشعة كاما على البولي ستارين باستعمال تقنية الموجات فوق الصوتية وبينت النتائج أن جميع الخواص الميكانيكية تزداد بزيادة سرعة الموجات فوق الصوتية مع زيادة التركيز ماعدا الانضغاطية. كذلك هذه الخواص لها قيم عالية نتيجة تشعيهها بأشعة كاما ماعدا الانضغاطية والممانعة الصوتية.

درس صالح ^(٥٠) عام (٢٠٠٣) تأثير أشعة كاما ودرجة الحرارة في بعض الخصائص الفيزيائية لمادة بولي ستايرين-بيوتادين ، وقد وجد من الدراسة زيادة واضحة في الخصائص جميعها للنماذج المشعة ماعدا الامتصاصية والزاوية الحرجة والانضغاطية إذ تقل عما عليه قبل التشعيع. وتتناقص جميع هذه الخصائص بزيادة درجة الحرارة ماعدا الامتصاصية والانضغاطية والتوصيلية فإنها تزداد بزيادة درجة الحرارة.

في عام (٢٠٠٣) ^(٥١) Al-Bermany بدراسة الخصائص الكهربائية لمحلول البوليمر (Resinex) المذاب في الماء المقطر وأظهرت النتائج أن جميع هذه الخواص تزداد مع زيادة التركيز، وأن هذا البوليمر ينتمي إلى مجاميع المبادلات الأيونية.

درس ^(٥٢) Bajpai وآخرون عام (٢٠٠٣) تأثير التشعيع بأشعة كاما والإلكترونات في بوليمر بولي فاينيل فورمل (PVF) وبوليمر بولي ميثاكريلات (PMMA) وقد وجد أن درجة التشابك تنشأ من أشعة كاما أكثر من الإلكترونات وأن حالات الانحلال سادت في حالة التشعيع بالإلكترونات بالمقارنة مع حالات التشعيع بأشعة كاما.

قام نجاح^(٥٣) (٢٠٠٤) بدراسة الظروف البيئية (الأشعة فوق البنفسجية والرطوبة ودرجة الحرارة) على الخواص الميكانيكية والحرارية لنماذج من أنابيب البولي إثيلين عالي الكثافة المدعم بأسود الكربون. بينت نتائج البحث إن الخواص الميكانيكية والحرارية للنماذج والمتمثلة بـ(الشد، معامل المرونة، متانة الانحناء، إجهاد القص، مقاومة الصدمة، الصلادة، الانضغاطية، الزحف ومعامل التوصيل الحراري) قد زادت قيمتها بعد تعرضها للإشعاع فوق البنفسجي (UV) عما كانت عليه قبل التأثير، لكن لوحظ انحدار في قيمتها بعد مرور ٢٠٠ و ٣٠٠ ساعة من التشعيع. كذلك لوحظ هنالك زيادة في قيم الخواص المذكورة سابقاً بعد تعرض النماذج للرطوبة عما هي عليه قبل التشعيع، أما تأثير درجة الحرارة في قيم الخواص سابقاً فإنها أدت إلى نقصانها بعد رفع درجة الحرارة من 23°C - 50°C عدا مقاومة الصدمة ومعامل التوصيل الحراري فإن هنالك زيادة في قيمتها بزيادة درجة الحرارة.

١٤-١ هدف البحث:

Aim of Research

دراسة مقارنة لبعض الخصائص الفيزيائية (الميكانيكية، الكهربائية، البصرية والريولوجية) لبوليمر زانثان سليلوز المذاب في الماء المقطر قبل التشعيع وبعده بأشعة كاما لغرض المساعدة في إيجاد البدائل لهذا البوليمر ومعرفة مدى قابلية المحاليل على تحمل التأثيرات الخارجية والإشعاع وتغيرها للخواص وإمكانية معرفة التشعيع كطريقة للحصول على أوزان جزيئية مختلفة بديله لنفس البوليمر، وللحصول على مواد بوليمرية ذات أوزان جزيئية عالية بوساطة التشعيع بدلاً عن المستوردة لغرض استعمالها في المجال النفطي الصناعي القطري.



الفصل الثاني

الخواص الفيزيائية للبوليمرات

٢-١ الخصائص الريولوجية:

Rheological Properties

وضح العالم شتودنكر عام (١٩٣٠) أن لزوجة المحلول هي وسيلة مهمة لتشخيص البوليمرات إذ تعد مقياساً للوزن الجزيئي للبوليمر. إذ أن لزوجة المحلول هي مقياس للحجم أو امتداد الجزيئات البوليمرية في الفضاء. إن محاليل البوليمرات تتميز بصفة فريدة عن محاليل المواد الأخرى بكونها أكثر لزوجة^(٤١).

Shear Viscosity (η_s)

٢-١-١ اللزوجة القصية:

اللزوجة القصية هي إحدى خواص السائل وتعبّر عن المقاومة التي تعانيها 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 واطئة الوزن الجزيئي إلى (10^{13}) للبوليمرات عالية الوزن الجزيئي^(٢١,٥). تقاس لزوجة المحلول المخفف عادة باستخدام جهاز مقياس اللزوجة ذي الأنبوبة الشعرية نوع أوستولد-فينسك (Ostwald-Fenske). 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:^(٢٤)

$$\eta_s = s / (dv / dx) \quad \dots \dots \dots (١-٢)$$

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:^(٢٧)

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} = \frac{t_s \rho_s}{t_0 \rho_0} \quad \dots \dots \dots (٢-٢)$$

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:

Relative Viscosity (η_{rel}) ١-١-١-٢ اللزوجة النسبية:

تحسب قيمة اللزوجة النسبية من المعادلة آتية: (٣)

$$\eta_{rel} = \frac{t_s}{t_0} = \frac{\eta_s}{\eta_0} \quad \dots\dots\dots (٣-٢)$$

إذ أن (η_s, η_0) تمثلان لزوجتي المذيب والمحلول على التوالي بوحدات البويس التي تتناسب مع زمن الجريان (t_s, t_0) خلال الأنبوب الشعري. إذ تعد كثافة المحلول المخفف مساوية لكثافة المذيب وتصبح عبارة عن نسبة زمن مرور كمية معينة من المحلول عبر أنبوبة شعيرية وبين الزمن المستغرق لمرور الكمية نفسها من المذيب بنفس درجة الحرارة كما يأتي: (٤,٥,٦).

$$\eta_{rel} = \frac{t_s}{t_0} \quad \dots\dots\dots (٤-٢)$$

Specific (η_{sp}) ٢-١-١-٢ اللزوجة النوعية:

Viscosity

هي النسبة لزيادة مقدار لزوجة المحلول نتيجة لذوبان البوليمر فيه ولزوجة المذيب النقي وتعطى بالعلاقة: (١)

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_s - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1 \quad \dots\dots\dots (٥-٢)$$

Reduced Viscosity (η_{red}) ٣-١-١-٢ اللزوجة المختزلة:

هي النسبة بين اللزوجة النوعية وتركيز المحلول (C) وتعرف أيضا بالعدد اللزوجي وتقاس بوحدات (dl/g). (٧)

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad \dots\dots\dots (٦-٢)$$

٢)

Intrinsic Viscosity [η] ٢-١-٢ اللزوجة الذاتية:

إن العالم اينشتاين عام (١٩٠٦) هو أول من وضع العلاقات الرياضية لقياسات اللزوجة ويعرف الاشتقاق باسمه: (٢٤)

$$\lim_{\Phi \rightarrow 0} \left[\frac{(\eta / \eta_0) - 1}{\Phi} \right] = \frac{\eta_{sp}}{\Phi} \dots \dots \dots (٧-٢)$$

إذ (η_0) لزوجة المذيب، (Φ) تمثل حجم الجزيئات الكروية. بسبب اعتماد اللزوجة على التركيز ولصعوبة قياس جزء الحجم الذي تشغله بوليمرات عالية الوزن الجزيئي فمن الضروري تعريف اللزوجة الذاتية بالعلاقة: (٣)

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \dots \dots \dots (٨-٢)$$

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C=0} \dots \dots \dots (٩-٢)$$

وتمثل العلاقة الأخيرة اللزوجة الذاتية، إذ يمثل التركيز (C) عدد الغرامات من العينة المذابة لكل (١٠٠) ملتر من المذيب. تحسب اللزوجة الذاتية عملياً من رسم اللزوجة المختزلة مع التركيز وتستننتج قيمتها عند تقاطع المنحني مع المحور العمودي عند التخفيف اللانهائي $(C=0)$. وهناك علاقة تمثل بمعادلة مارك-هونك (Mark-Hauwink) والتي تستعمل بكثرة لارتباطها بالوزن الجزيئي: (٢)

$$[\eta] = KM_v^a \dots \dots \dots (١٠-٢)$$

وتحسب اللزوجة الذاتية نظرياً من بعض العلاقات آتية: (٥٤)

$$\eta_{rel} = \left[1 + [\eta] \frac{C}{8} \right]^8 \dots \dots \dots (١١-٢) \quad \text{معادلة Philippoff}$$

$$\ln \eta_{rel} = [\eta]C \dots \dots \dots (١٢-٢) \quad \text{معادلة Arrhenus}$$

٣-١-٢ نصف قطر الجزيئة الفعال:

Effective Molecules Radius (r)

بسبب التواء السلاسل الطويلة المرنة للبوليمر على شكل لفات في المحاليل المخففة فهناك رأيان متعاكسان لتفسير هذه الأشكال الملتفة في أثناء السيولة الأولى تعد اللفة كتكوين يسمح بمرور المذيب من خلاله بسهولة وحرية والآخر باحتواء الجزء الملفوف على كمية معينة من المذيب في داخله وتتحرك معه سوية خلال الوسط. إذ يمكن افتراض مثل هذه اللفة على شكل لفة كروية ذات نصف قطر مؤثر، إذ اشتق نيوتن معادلة اللفات الكروية الآتية: (٥٥،٥)

$$\eta_{sp} = 2.5\Phi \quad \dots\dots\dots (١٣-٢)$$

حيث أن (Φ) تعطى بالعلاقة:

$$\Phi = C_m V_0 \quad \dots\dots\dots (١٤-٢)$$

حيث أن (V_0) يمثل الحجم النوعي في المحلول، (C_m) التركيز المولاري. وعلى أساس أن الجزيئات كروية لذا فإن حجمها $\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$ وهي تمثل حجم الجزيئة الواحدة، (r) قطر الجزيئة الفعال ولذلك فأن:

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A \quad \dots\dots\dots (١٥-٢)$$

إذ (N_A) عدد أفكادرو، ومن المعادلتين $(١٤-٢)$ و $(١٥-٢)$ نحصل على:

$$\Phi = C_m \left(\frac{4}{3}\pi r^3 N_A\right) \quad \dots\dots\dots (١٦-٢)$$

وبتعويض قيمة (Φ) في المعادلة $(١٣-٢)$ وكما يأتي:

$$\eta_{sp} = 2.5(4/3\pi N_A)r^3 C_m \quad \dots\dots\dots (١٧-٢)$$

وبتعويض (π/N_A) نحصل على:

$$\eta_{sp} = 6.3 * 10^{24} r^3 C_m \quad \dots\dots\dots (١٨-٢)$$

وهذه المعادلة تبين أن لزوجة البوليمر تعتمد على حجم البوليمر الذائب^(٤). ومن المعادلة $(١٨-٢)$ و $(١٧-٢)$ نحصل على:

$$\eta_{rel} = 1 + 6.3 * 10^{24} r^3 C_m \quad \dots\dots\dots (١٩-٢)$$

وبرسم مخطط بين اللزوجة النسبية (η_{rel}) و التركيز (C) نحصل على خط مستقيم ميله يعطى بالعلاقة الآتية:

$$\text{slope} = 6.3 \times 10^{24} r^3 \quad \dots\dots\dots (٢٠-$$

٢)

وبإعادة الترتيب تصبح المعادلة:

$$r = \sqrt[3]{\text{slope} / 6.3 \times 10^{24}} \quad \dots\dots\dots (٢١-٢)$$

وتستخدم هذه المعادلة لقياس نصف قطر الجزيئة الفعال.

٢-١-٤ المعدل اللزوي للوزن الجزيئي:

Viscosity-average molecular weight (M_v)

إن لزوجة المحاليل المخففة في الحقيقة هي إحدى طرائق قياس الوزن الجزيئي وأن أهميتها كطريقة لتعيين الوزن الجزيئي جاءت من سهولة التكنيك وحقيقة كونها ذات علاقة تجريبية مع الوزن الجزيئي ولعدة أنظمة بوليمرية ومن خلالها تنبأ شتودنكر عام (١٩٣٠) بأن اللزوجة المختزلة تتناسب مع الوزن الجزيئي مع تحويل طفيف إذ تعوض اللزوجة الأصلية بدلاً من المختزلة ويوضح بالمعادلة: (٥١)

$$[\eta] = KM_v^a \dots\dots\dots (١٠-٢)$$

يمكن إيجاد المعدل اللزوي للوزن الجزيئي عن طريق اللزوجة المعتمدة على زمن التدفق في مقياس اللزوجة اوستولد-فينسك، أن قيمة اللزوجة الذاتية تحسب كما ذكر سابقاً. (١)

٢-٢ الخصائص البصرية: *Optical Properties*

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.

إن طيف الأشعة فوق البنفسجية مفيد في تشخيص البوليمرات إذ أنها تعطي امتصاصاً مميزاً في مدى فوق البنفسجي-المرئي، كذلك هي مفيدة في تشخيص البوليمرات الحاوية على مضادات الأكسدة والمونيمرات غير المتفاعلة وتحليلها. (٥٢،٥٣) إن من أهم الخواص البصرية:

١-٢-٢ الامتصاصية: *Absorbance*

يسبب امتصاص المادة للأشعة الساقطة نشاطاً كترونيا 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 مستوي الطاقة الواطئ وبزيادة عدد فوتونات الأشعة الساقطة. إن احتمالية امتصاصية الفوتون تتناسب طردياً مع تركيز الجزيئات الممتصة وسمك النموذج وعلى ما يأتي: (٥٩)

$$\frac{dI}{I} = -KC_m dx \dots\dots\dots (٢٢-٢)$$

إذ (I) شدة الضوء الساقط، (dI) التغير في شدة الضوء الناتج من امتصاص سمك صغير مقداره (dx). ويأخذ التكامل للمعادلة السابقة نحصل على: (٥٩)

$$\ln \frac{I}{I_0} = 2.303 \log \frac{I}{I_0} = -KC_m L \dots\dots\dots (٢٣-٢)$$

حيث أن (L) يمثل طول المسار الضوئي. 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. (٤٥)

$$\log \frac{I}{I_0} = A = -\alpha_{op} C_m L \quad \dots\dots\dots (٢٤-٢)$$

إذ (α_{op}) معامل امتصاص الضوء، (C_m) التركيز المولاري، (A) الامتصاصية.

٢-٢-٢ العمر الزمني الطبيعي: *Nature Life Time (T_L)*

يمكن التعبير عن العمر الزمني للمستويات المثيجة في المنطقة الطيفية للموجات فوق البنفسجية وذلك باستخدام المعادلة (٥٧) :

$$T_L = \frac{10^{-4}}{\alpha_{op}(\max)} \quad \dots\dots\dots (٢٥-٢)$$

إذ $\alpha_{op}(\max)$ هو معامل الامتصاص البصري للموجات الكهرومغناطيسية.

٣-٢-٢ معامل الانكسار: *Refractive Index (n)*

يعرف معامل الانكسار على أنه النسبة بين سرعة الضوء (c) إلى سرعته (v) في أي وسط معين ولطول موجي معين، ويعطى بالمعادلة الآتية: (٥٨)

$$n = \frac{c}{v} \quad \dots\dots\dots (٢٦-٢)$$

إن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية واحدة بالفراغ وهي أكبر من سرعتها في الأوساط المادية، أن معامل الانكسار عدد مجرد وقيمه أكثر من الواحد ويتناسب طردياً مع كثافة الوسط ويعتمد على درجة الحرارة. إن معامل انكسار البوليمرات يعتمد بصورة رئيسة على طول سلسلة البوليمر والتركيب الجزيئي للبوليمر والطول الموجي الساقط على المادة. (٥٩،٤٠)

٤-٢-٢ الانعكاسية: *Reflectance (R)*

تعطى قيمة الانعكاسية بالنسبة للسقوط العمودي عند زاوية السقوط بالمعادلة: (٦٠)

$$R = \left[\frac{n-1}{n+1} \right]^2 \quad \dots\dots\dots (٢٧-٢)$$

٢)

ونعرف بأنها نسبة طاقة الضوء المنعكسة إلى طاقة الضوء الساقطة.

٥-٢-٢ الاستقطابية: *Polarization (P)*

من خلال التغير في معامل الانكسار مع التركيز يمكن حساب الاستقطابية، (٦١)

$$n^2 - n_0^2 = \frac{4\pi NP}{V} \dots\dots\dots (٢٨-٢)$$

إذ (N) تمثل عدد الجزيئات في وحدة الحجم (V)، (n, n₀) معامل انكسار المذيب والمحلول على التوالي. (P) الاستقطابية، ومن ميل معامل الانكسار مع التركيز المولاري يمكن الحصول على الاستقطابية وعلى ما يأتي:

$$P = \frac{(n + n_0)(n - n_0)V}{4\pi N} = \frac{N_0}{4\pi} \left[\frac{dn}{dc} \right] \frac{M}{N_A} \dots\dots\dots (٢٩-٢)$$

(M) الوزن الجزيئي، (N_A) عدد أفكادرو. وذلك عن طريق التقريب إذ $n_0 = (n + n_0)$ وبتعويض الحد الثاني $\frac{dn}{dc} = \left(\frac{n - n_0}{c} \right)$

٦-٢-٢ العكورة:

Turbidity (T)

إذا افترضنا أن شعاعاً شدته (I.) مر خلال وسط سمكه (X) ونتيجة لتشتت جزء من الضوء أصبحت شدته (I) إذ العكورة لها علاقة مهمة مع شدة الامتصاص التي تعطى بقانون لامبرت-بير لامتصاص الضوء، إذ: (٣٠)

$$I = I_0 e^{-Tx} \quad \dots\dots\dots (٣٠-$$

٢)

إذ تمثل (T) مقدار العكورة في المحلول، ويمكن أن تعطى بالعلاقة: (٣٢)

$$T = \frac{32\pi^3 n_0^2 (dn/dc_m)^2 MC_m}{3N_A \lambda^4} = HMC_m \quad \dots\dots\dots (٣١-$$

٢)

إذ أن H ثابت.

٧-٢-٢ الانعكاسية المولارية: *Molar Reflectance (R_m)*

تسمى العلاقة التي تربط الكثافة والوزن الجزيئي بالانعكاسية المولارية وهي تقاس بوحدات (m²/mole) وتعطى بالعلاقة: (٣٠)

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho} \quad \dots\dots\dots (٣٢-$$

٢)

وتعرف على أنها حاصل ضرب الانعكاسية النوعية في الوزن الجزيئي.

٨-٢-٢ معامل الرقة: *Coefficient of fineness (f)*

يعرف معامل الرقة على أنه مقياس لحدة أهداب التداخل، ويقاس من المعادلة: (٣٠)

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad \dots\dots\dots (٣٣-$$

٢)

حيث أن (R) الانعكاسية.

٩-٢-٢ الزاوية الحرجة: *Critical angle (θ_c)*

عندما تقترب الأشعة الساقطة من زاوية سقوط قدرها (٩٠°) مع العمود، فإن الأشعة المنكسرة تقترب من قيمة زاوية ثابتة لا يوجد بعد هذه الزاوية ضوء منكسر وهي الزاوية الحرجة. تعرف الزاوية الحرجة لسطح فاصل بين وسطين بصريين بأنها أصغر زاوية سقوط في

الوسط ذي معامل الانكسار الأكبر وينعكس عندها انعكاساً كلياً. بمعنى أنه لا يحدث أي فقدان للطاقة عند الانعكاس وتعطى بالعلاقة: (٦١، ٦٢)

$$\theta_c = \sin^{-1}(1/n) \quad \dots\dots\dots (٣٤-)$$

٢)

١٠-٢-٢ زاوية بروستر: (θ_B) Brewster angle

عند سقوط ضوء غير مستقطب على وسط عازل، هنالك دائماً شعاع منعكس وآخر منكسر. إن الشعاع المنعكس يكون مستقطباً جزئياً وأنه عند زاوية معينة فقط حوالي (٥٧°) للزجاج العادي، يكون مستقطباً استقطاباً استوائياً. لقد كان بروستر أول من اكتشف أنه عند زاوية الاستقطاب ($\Phi = 57^\circ$) هذه يكون الشعاعان المنعكس والمنكسر متعامدين، ومن هنا تستطيع ربط الاستقطاب بمعامل الانكسار بالعلاقات الآتية: (١٠، ٦٢)

$$\frac{\sin \theta}{\sin \varphi} = n \quad \dots\dots\dots (٣٥-)$$

٢)

ونظراً لأن زاوية الدوران = ٩٠° يكون لدينا.

$$\sin \varphi = \cos \theta$$

$$\frac{\sin \theta}{\sin \varphi} = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = n \quad \dots\dots\dots (٣٦-)$$

٢)

$$n = \tan \theta \quad \dots\dots\dots (٣٧-)$$

٢)

$$\theta_B = \tan^{-1}(n) \quad \dots\dots\dots (٣٨-)$$

٢)

٣-٢ الخواص الميكانيكية: *Mechanical Properties*

١-٣-٢ سرعة الموجات فوق السمعية: *Ultrasonic Velocity (V)*

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: (٢٢)

$$V = 1557 - 0.0245 (74-t)^2 \quad \dots\dots\dots$$

(٣٩-٢)

إذ (V) تمثل سرعة الصوت، (t) درجة الحرارة بوحدة (c°). إن أي تغيير في الضغط يحصل عند أي نقطة سيكون مصاحباً لتغير في كثافة السائل، ولهذا فإن جزيئات السائل ستغير موقعها

مقترية أو متباعدة بعضها عن بعض ولذلك سوف يتغير الضغط والكثافة بشكل سريع خلال السائل، إذ أن سرعة الموجات فوق السمعية تختلف باختلاف الوسط الناقل لها. ويمكن حساب سرعة الموجات فوق السمعية في الأوساط المختلفة بدلالة كثافة الوسط (ρ) ومعامل المرونة (k) وتسمى هذه العلاقة بصيغة نيوتن: (٢٣،٢٢)

$$V = \sqrt{k/\rho} \quad \dots\dots\dots (٤٠-$$

٢)

٢-٣-٢ معامل امتصاص الموجات فوق السمعية:

Absorption Coefficient of Ultrasonic Waves (α)

إن جسيمات أي وسط سوف تهتز حول مواقع اتزانها نتيجة لانتشار الموجات فوق السمعية في ذلك الوسط. إذ يقابل كل جسيم مهتز نوعاً من القوى المقاومة لتلك الحركة وتسبب حصول توهين (Attenuation) في حركته الاهتزازية تدريجياً مع الزمن. إن معامل الامتصاص يتأثر بعدة عوامل فيزيائية، ولذلك يمكن دراسة هذه العوامل عن طريق حساب معامل الامتصاص. نأخذ شريحة رقيقة من وسط ما سمكها (dx) على بعد (x) من نقطة الأصل ونفرض أنها واقعة بصورة عمودية على خط انتشار الموجة، ففي حالة كون التوهين منتظماً فإن الفقدان النسبي للطاقة (2α) لكل وحدة طول يعطى بالعلاقة الآتية: (٢٤،٢٢)

$$\frac{dE}{E} = -2\alpha dx \quad \dots\dots\dots (٤١-$$

٢)

إذ (E) تمثل كثافة الطاقة الابتدائية للموجة (α) معامل امتصاص الوسط. أن شدة الموجات الصوتية (I_v) تتناسب طردياً مع كثافة الطاقة لذا يكون لدينا ما يأتي:

$$\frac{dI_v}{I_v} = -2\alpha dx \quad \dots\dots\dots (٤٢-$$

٢)

وبتطبيق الشروط الحدودية ($I=I_0$) عندما ($X=0$) وعند تكامل المعادلة (٢٤-٢) نحصل على:

$$I_v = I_{v0} \exp(-2\alpha X) \quad \dots\dots\dots (٤٣-$$

٢)

إذ أن الشدة تتناسب طردياً مع مربع السعة فأن: (٢٢)

$$A = A_0 \exp(-\alpha X) \quad \dots\dots\dots (٤٤-$$

٢)

وبإعادة ترتيب المعادلة الأخيرة نحصل:

$$\alpha = \frac{-\ln A / A_0}{X} \dots\dots\dots (٤٥-$$

٢)

إذ (A.) السعة الابتدائية، (A) السعة المتناقصة على المسافة (X). يعبر عن الامتصاص بفقدان السعة لكل دورة كما يعبر عن فقدان الطاقة خلال الدورة الواحدة بعامل النوعية (Aquality Factor) (Q_m)، أو التناقص اللوغارتمي (d) على وفق العلاقة الآتية: (٢٢)

$$d = \alpha \lambda \dots\dots\dots (٤٦-$$

٢)

وكلاهما يستعمل لوصف سلوك الموجات الصوتية: (٥٤)

$$\frac{1}{Q_m} = \frac{d}{\pi} \dots\dots\dots (٤٧-$$

٢)

$$\therefore \frac{d}{\pi} = \frac{\alpha \lambda}{\pi} = \frac{2\alpha}{k} \dots\dots\dots (٤٨-$$

٢)

(k) يمثل متجه الموجة. إن الامتصاص الناشئ عن اللزوجة القصية والحرارة يسمى بمعامل الامتصاص الكلاسيكي (α_c) ويتناسب مع مربع تردد الموجات فوق السمعية ويعبر عنه بالعلاقة: (٢٢، ٢٤)

$$\alpha_c = \alpha_{vis} + \alpha_{th} \dots\dots\dots (٤٩-$$

٢)

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

و (α_{th}) معامل الامتصاص الناشئ من الانتقال الحراري من مناطق التضاغط إلى مناطق التخلخل نتيجة لمرور الموجات فوق السمعية في الوسط. (٢٢) لذا يكون معامل الامتصاص:

$$\alpha_c = \frac{8\pi^2 f^2 \eta_s}{3\rho V^3} + \frac{\delta(\gamma - 1)\omega^2}{2\rho C_v \gamma V^3} \dots\dots\dots (٥٠-٢)$$

(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 (2πf = ω) 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: (٢٢، ٣٦)

$$\alpha_c = \alpha_{vis} = \frac{8\pi^2 f^2 \eta_s}{3\rho V^3} \dots\dots\dots (٥١-$$

٢)

٢-٣-٣ الاسترخاء في السوائل: Relaxation in Liquids

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 ويرمز له بالحرف (t) (Relaxation Time). إن زمن الاسترخاء هو المعدل الزمني اللازم لقفز الجزيئات بين موقعين متماثلين يمكن أن تتميز بها وتكتسب الجزيئة طاقة كافية للتغلب على حاجز الطاقة ليحدث الانتقال، لذلك يعتبر زمن الاسترخاء مقياساً لسرعة تبديد طاقة الموجة. (٤٥،٢٩). ونتيجة لمرور الموجات فوق السمعية في السائل فإن العديد من العمليات تحصل وأهمها:

٢-٣-٣-١ الاسترخاء اللزوجي: Visco-Relaxation

إن الاحتكاك الداخلي بين طبقات السائل المتأخم بعضها لبعضها الآخر والناجمة عن التضاضعات والتخلخلات الحاصلة في السائل نتيجة تأثير الموجات تسبب تبديداً بالطاقة وتدعى هذه العملية بالاسترخاء اللزوجي. إن اللزوجة بين جزيئات الوسط تمتص جزء من الطاقة المنتشرة في ذلك الوسط. وتعد هذه ظاهرة استرخائية ويعطى زمن الاسترخاء بالعلاقة: (٤٤،٤٣،٢٢)

$$t = \frac{4\eta_s}{3\rho V^2} \dots\dots\dots (٥٢-$$

٢)

وتعرف النسبة (α / f^2) بسعة الاسترخاء (Relaxation Amplitude) وهي سعة الموجة فوق السمعية بعد عملية الاسترخاء، وتقل سعة الاسترخاء بزيادة التردد أي أنها تعتمد على طاقة الموجة وتعطى بالعلاقة: (٢٢)

$$D = \alpha / f^2 \dots\dots\dots (٥٣-$$

٢)

٢-٣-٣-٢ الاسترخاء الحراري: Thermal Relaxation

يتولد التوهين في طاقة الموجة عند مرورها في السوائل أحادية الذرة (Monatomic Liquid) (مثل الزئبق) بسببه الامتصاص هو ناتج عن اللزوجة والتوصيل الحراري، إذ يدل على زيادة في قيم الامتصاص بسبب الاسترخاء الحراري. وينشأ عند تغيير درجات الحرارة في مناطق السائل المختلفة بسبب التضاضعات والتخلخل. (٥٤،١٦)

٢-٣-٣-٣ الاسترخاء التركيبي:

Structural Relaxation

عند إمرار الموجات فوق السمعية في السائل الذي يوجد بحالتين ستعمل على حث جزيئات السائل للانتقال من الحالة الأولى وهي حالة الطاقة الواطئة التي تمثل الحالة المتوازنة التي تكون فيها معظم الجزيئات بتشكيل متباعد إلى الحالة الأخرى التي تمثل حالة عالية الطاقة، التي عندها يصبح التشكيل الهيكلي للسائل متقارباً، إذ تؤدي عملية إعادة ترتيب البناء للجزيئات المتجاورة إلى امتصاص جزء من الطاقة مما يسبب الإسراع في اضمحلال الموجة ويسمى هذا الاسترخاء بالاسترخاء الهيكلي أو التركيبي. (٢٢)

٢-٣-٤ الممانعة الصوتية النوعية:

Specific Acoustic Impedance (z)

تم حساب الممانعة الصوتية النوعية من العلاقة الآتية: (٢٢)

$$z = \rho V \quad \dots\dots\dots (٢-٤٥)$$

فتعرف على إنها حاصل ضرب كثافة (ρ) المحلول بسرعة الموجات فوق السمعية (V).

Compressibility (B)

٥-٣-٢ الانضغاطية:

ويمكن حساب الانضغاطية من معادلة لابلاس: (٥٤)

$$B = (\rho V^2)^{-1} \dots\dots\dots (٥٥-٢)$$

Bulk Modulus (k)

٦-٣-٢ معامل المرونة:

وهو مقلوب الانضغاطية وتعطى بالعلاقة الآتية: (٢٣)

$$k = B^{-1} = \rho V^2 \dots\dots\dots (٥٦-$$

٢)

Electrical Properties

٤-٢ الخواص الكهربائية:

١-٤-٢ التوصيلية الكهربائية:

Electrical conductivity (δ_c)

قال 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: (٦٣،٩)

$$X = Ae^{-\Delta u / RT} \dots\dots\dots (٥٧-$$

٢)

(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. (٢٠،٦) لذا فإن التوصيلية تعتمد على عاملين أساسيين هما حاملات الشحنة (n) وقابلية الحركة (Mobility) (M_x) حسب المعادلة (٥٤):

$$X = qnM_x \dots\dots\dots (٥٨-٢)$$

Molar conductivity (Λ)

٢-٤-٢ التوصيلية المولارية:

تعرف التوصيلية لإلكتروليت ما على أنها النسبة بين توصيلية المحلول إلى تركيز المحلول المولاري، كما في العلاقة الآتية (٦٣،٥٤):

$$\Lambda = \frac{X}{C_m} \dots\dots\dots (٥٩-٢)$$

٢-٤-٣ درجة التفكك: Degree of Dissociation (D.D.)

أول من وضع نظرية التحليل الكهربائي هو العالم ف.جرونوس إذ أوضح أن جسيمات المواد الذائبة تتألف من أجزاء موجبة وسالبة، وعمل علماء بعده على هذا المنوال حتى جاء العالم س.ارينيوس عام (١٨٨٧) وبنى فرضية التفكك الكهربائي، إذ أشار إلى أن جزيئات الأملاح والأحماض والقواعد أثناء ذوبانها بالماء تتعرض إلى تفكك تتحول جراءه إلى أيونات والماء بتفكيكه لجزيئات الجسم المذاب، يدخل مع الأيونات في مركبات غير ثابتة^(٢٢). وتمثل درجة التفكك الجزء المتفكك من مول واحد من المحلول في حالة الاتزان وتعطى بالعلاقة^(٦٤):

$$D.D = \Lambda / \Lambda_0 \dots\dots\dots (٦٠-٢)$$

(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)^(٦٤). إذ قيمة (Λ) أصغر من (Λ_0) أي درجة التخفيف حسب قانون استولد ($0 \leq D.D. \leq 1$)^(٥٩).



الفصل الثالث الجانب العملي

Introduction

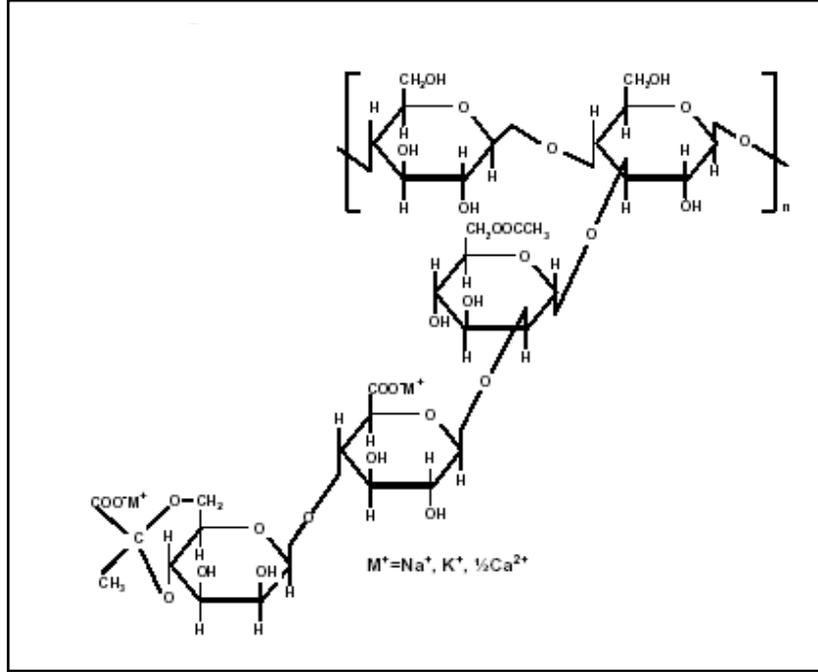
٣-١ المقدمة:

تم في هذا الفصل استعراض المواد المستعملة في البحث وتوضيح عملية التشيع بواسطة أشعة كاما فضلاً عن معلومات عن نوع الأجهزة والمنظومات المستعملة والجهة المصنعة وطريقة العمل والقياس.

Materials Used

٣-٢ المواد المستعملة:

يعد بوليمر (Xanthan Cellulose) نوعاً من أنواع سوائل الحفر المستعملة في حفر الآبار في قطرنا وهو مادة مستوردة صنعتها شركة (Messina) إذ يستعمل على شكل محاليل مائية^(٨١). وهو متعدد السكريات ذو وزن جزيئي عال مشتق من مواد طبيعية (الكاربوهيدرات). إن الوحدة الأساسية لهذا البوليمر هي السليلوز، ومشتق بصورة أساسية من سكر ثلاثي مع وجود سكريات طرفية متبادلة ويبين الشكل (٣-١) التركيب الكيميائي والفراغي لهذا البوليمر. أما طريقة تحضيره، فإنه ينتج من تخمر الكاربوهيدرات مثل الكلوكوز بواسطة بكتريا (*Xanthomonas Campestris*) هوائية وتحت ظروف بيئية معقمة وتكون قيمة (pH) والحرارة والأوكسجين مسيطراً عليها^(٧٠،٦٥). إذ بعد تعقيم الوسط السائل تزرع البكتريا تحت تلك الظروف، وبعد اكتمال عملية التخمر يلاحظ تكون البوليمر بصورة سطحية ويعزل من خلال عملية الترسيب باستعمال مادة ايزوبروبيل الكحول (Isopropyl Alcohol) من ثم يجفف ويخلط تحت ظروف معقمة^(٦٦،٦٧). أهم ما يميز هذا البوليمر هو إمكانية السيطرة على خواصه الريولوجية للمحلول المائي الذي له لزوجة عالية، ومحلولة يظهر خاصية مطاطية كاذبة (Pseudoplasticity) وتعريفها أن لزوجة السائل تقل مع زيادة معدل القص ولا تعود بشكل مباشر إلى اللزوجة الأصلية إلا عند إزالة الإجهاد،



شكل (٣-١) التركيب الكيميائي لبوليمر زانثان سليوز

وتعد هذه الخاصية مهمة جداً في عملية استخراج النفط. إذ أن حركة جيلاتين هذا البوليمر لها استعمالات في العمليات الثانوية لتغطية النفط، لأنه يكون جلاً ذا صلابة عالية جداً مما يقلل عامل فقدان في عمليات استخراج النفط (Losses Factor).^(٦٨,٣٥,٣٣) تم قياس نقاوة هذا البوليمر باستعمال جهاز قياس نقطة الانصهار (Melting Point) إذ وجدت عملياً بأنها تساوي (١٨٩°C)، أما القيمة النظرية فتساوي (١٩٠°C)^(٩٦,٥٧)، وبذلك تبلغ نقاوته (٩٩٪). يعد هذا البوليمر من المثخنتات (Thickening) وذا كفاءة عالية ويعطي استقرارية للمحلول وللخواص الريولوجية ضمن مدى واسع من درجات الحرارة. كذلك يؤثر في المحاليل الحامضية والقاعدية القوية، كما أنه مقاوم لمهاجمة الإنزيمات ويذوب في الماء الحار والبارد. لقد منحته هذه الصفات أهمية في العديد من الاستعمالات مثلاً كعامل سيطرة على لزوجة الأنظمة السائلة ولزيادة لزوجة بعض المواد وبصورة واسعة في التطبيقات الاستهلاكية والصناعية وكمانع لتجمع المواد الصلبة، علاوة على أن له تطبيقات صيدلانية كثيرة جداً ومنها الأقراص الطبية، ويستعمل بصورة واسعة وبكميات غير محددة كمادة مضافة (Additive Material) للمواد الغذائية والمشروبات والمنظفات وأغذية الحيوانات المصنعة ومواد التجميل (Cosmetics) ولإزالة الصدأ وصقل السيراميك والأصباغ المعتمدة على الماء وفي التطبيقات الكيميائية في المنتجات البحثية والصناعية وتطبيقات تقنية أخرى كثيرة.^(٧٠,٦٧,٦٦,٦٥)

٣-٣ تحضير النماذج: Samples Preparation

تعد مادة (Xanthan Cellulose) من البوليمرات السهلة الذوبان في الماء، إذ تم تحضير النماذج بوساطة إذابتها في الماء المقطر كونه مذيّباً جيداً لهذا البوليمر إضافة لعدم

خطورته، كذلك هو غير متلف للأجهزة، إذ تم تحضير أوزان مختلفة من البوليمر في جميع القياسات للخواص الفيزيائية قبل التشعيع وبعده وتم الحصول على المحاليل بإذابة هذه الأوزان في (100 ml) في الماء المقطر للحصول على تراكيز من (0.05-0.5) %، إذ تمت عملية الإذابة لجميع النماذج الموزونة في الحالة المشععة وغير المشععة وحسب العلاقة: (٥٥)

$$\text{التركيز} = \frac{\text{وزن المذاب} + \text{وزن المذيب} \times 100\%}{\text{وزن المذاب}}$$

(١-٣)

أما التركيز المولاري فقد تم حسابه من العلاقة:

$$\text{التركيز المولاري} = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{وزنه الجزيئي}} \times 1000$$

(٢-٣)

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

٣-٤ عملية التشعيع: Irradiation process

تمت عملية التشعيع باستخدام جهاز نوع (CIRUS)، الذي يحتوي على المصدر المشع (Co^{60}) للحصول على أشعة كما بطاقة قدرها (1.25 MeV). إذ وضع مسحوق البوليمر الذي يكون على شكل باوذر بمساحة قدرها (100 cm²) وعلى بعد (50 cm) من المصدر المشع وعلى عدة شرائح تعرف بـ (Phantom) والتي تعمل على تقليل فقدان الطاقة النووية، إذ كان معدل الإشعاع المسلط على البوليمر من مصدره (Co^{60}) هو (100 Rad/min) والمحسوب من المعادلة:

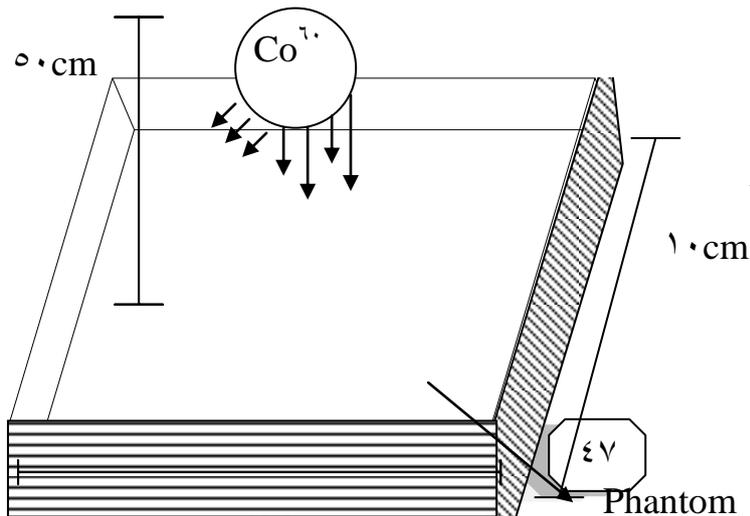
$$S = S_0 e^{-\lambda t} \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

حيث (S) فعالية المصدر المشع

و (S₀) الفاعلية عند التصنيع، λ ثابت الانحلال

و (t) الزمن الهائي

لفترة زمنية (40 min)، أي بجرعة إشعاعية قدرها (4000 rad) والشكل (٢-٣) يوضح طريقة التشعيع.



شكل (٢-٣) طريقة تشعيع البوليمر

٣-٥ معدات قياس الخواص الريولوجية:

Rheological Instruments

Density meter

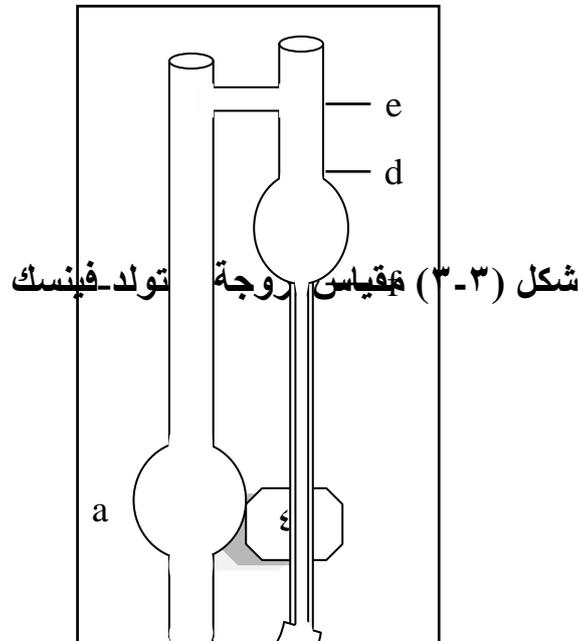
٣-٥-١ أداة الكثافة:

تم قياس الكثافة لكافة التراكيز باستعمال قنينة كثافة ذات سعة مقدارها (١٠ ml) وميزان إلكتروني مصنع من قبل شركة (Mettler Switzarland) بحساسية (٠.٠٠٠١).

٣-٥-٢ أدوات قياس اللزوجة: Viscosity Measuring System

وتشمل:

١. **مقياس اللزوجة (أستولد):** تم قياس اللزوجة لجميع تراكيز محلول البوليمر المذاب في الماء المقطر باستعمال أنبوبة شعيرية (Capillary Tube) على شكل حرف (U) والتي تدعى أنبوبة استولد-فينسك. كما موضح بالشكل (٣-٣) أما بالنسبة إلى طريقة العمل فتضمنت وضع حجم معين من المحلول في البصلة (a) ولقياس زمن الانسياب (Flow Time). يسحب السائل للساق الثانية بواسطة ساحة هواء إلى حد معين وليكن (e) ثم يترك ليسمح له بالجريان خلال الأنبوبة الشعيرية، ثم يسجل زمن الجريان ابتداءً من المستوي (d) إلى المستوي (f) بواسطة ساعة توقيت. وتطبق العملية للمذيب أولاً ومن ثم للمحاليل المشبعة وغير المشبعة عند درجة حرارة ثابتة مقدارها (٢٠°C) لكل القراءات ولتقليل نسبة الخطأ تم أخذ قراءات متعددة لكل حالة مع أخذ المعدل.



٢. **ساعة التوقيت:** وهي من نوع Her Wins سويسرية (Swiss) الصنع استعملت لقياس زمن انسياب المحلول البوليمري أو الماء المقطر في الأنبوبة الشعرية وهي ذات دقة مقدارها (0.0001 sec).

٣. **حوض مع ثرموستات:** حمام مائي معزول له عمق كافٍ لغمر جهاز قياس اللزوجة في الماء الذي يحويه ويقوم الخلط والثرموستات المثبتان في إحدى نهايتي الحوض بتهيئة الحرارة اللازمة للوسط. وللتأكد من قيمة هذه الحرارة، تم وضع محرار في أحد جانبي الحوض.

٣-٦ الأجهزة البصرية: *Optical Instruments*

٣-٦-١ جهاز قياس معامل الانكسار: *Refractometer*

تم قياس معامل الانكسار باستعمال جهاز نوع (ZEISS ١٣٧٤٣) كما وضح في الشكل (٣-٤)، حيث يقيس معامل انكسار المحاليل لقيم تراوحت بين (١.٣-١.٧١) وقد تمت معايرته بوساطة قياس معامل انكسار الماء المقطر عند درجة حرارة (٢٠°C) إذ وجدت تساوي (١.٣٣٢٩) وبمقارنتها مع القيمة القياسية (١.٣٣٣٠)^(٥٨)، وجد أن نسبة الخطأ في الجهاز تساوي (±٠.٠٠٠١)، أما طريقة العمل فتتم بوضع قطرتين أو ثلاث من المحلول البوليمري في المكان المخصص في الجهاز، ثم تحرك عتلة الإضاءة إلى أن تصبح الصورة من خلال منظار الجهاز مكونة من نصفين مظلم ومضيء يفصلهما خط فاصل ثم تقرأ قيمة معامل الانكسار على الشاشة المدرجة الداخلية، ولتثبيت درجة الحرارة تم ربط حمام مائي مع الجهاز.



شكل

٢-٦-٣ جهاز قياس التوربيديمتر Turbidimeter

استخدم الجهاز المصنوع من قبل شركة (Hach Chemical Company) موديل (٢١٠٠A) يعمل بفولتية (٢٢٠V) أمريكي المنشأ وخلاصة طريقة العمل هي وضع العينة المراد دراستها في أنبوبة اختبار خاصة بالجهاز الموضحة صورتها بالشكل (٣-٥) حيث توضع الأنبوبة في المكان المحدد لها، وأخذ القراءة من الجهاز. وقد تم تصفير الجهاز بعد كل قراءة من خلال مفتاح (Standers) الموجود في الجهاز.



٧-٣ منظور

Ultrasonic

nt

١. مولد ومستقبل الموجات فوق السمعية:

Ultrasonic Generator and Receiver

استعمل جهاز صنعه شركة (Phywe) يعمل بفولتية (220V) ويولد موجات فوق سمعية بتردد ثابت مقداره (26 KHz)، إذ يربط به مرسل النبضات الذي يحول النبضة الكهربائية إلى ميكانيكية تظهر بشكل اهتزازات يرسلها عن طريق السائل المراد دراسته ويكون المرسل والمستقبل أسطوانياً وقطرهما (2.2 cm) والمساحة المؤثرة للاهتزاز (5 cm²) ويعمل بظاهرة الكهروضغطية (Piezoelectric). أما المستقبل فيربط مع مستلم الموجات فوق السمعية الذي هو عبارة عن بلورة كوارتز (Quartz Crystal) أسطوانية الشكل بقطر (2.2 cm) مثبتة على قاعدة ميكانيكية متحركة. يغمر المستقبل داخل المحلول وبشكل متقابل وجهاً لوجه مع المرسل الملامس لجدار الحوض الزجاجي بعد ترطيبه بزيت الكلسترول لضمان الالتصاق التام إذ يتطابق مركزاهما وبتحريك البلورة مسافات معينة مقدارها (0.5 cm). ويتم تسجيل أزمان تأخر النبضة التي تظهر على شاشة الجهاز الرقمية بوحدات (مايكروثانية). يقيس الجهاز زمن التأخير إلكترونياً من فرق الزمن ما بين المولد والمستقبل. وقد تم معايرة الجهاز إلكترونياً من فرق الزمن ما بين المولد والمستقبل وذلك بحساب سرعة الموجات فوق السمعية في الماء المقطر وكان مقدارها (1480 m/sec) عند درجة حرارة (20°C)، وهذه قيمة مقارنة للقيمة القياسية (1480.5 m/sec) المحسوبة من المعادلة (2-39) والشكل (3-6) يوضح صورة الجهاز.



ج. ٢.

مغلق بطبقة من الفلين لحمايته من الاهتزازات الخارجية وتقليل تسرب الموجة، ومزود بجهاز تسخين وتبريد وخلاط للسيطرة على درجة الحرارة و يستوعب (١٥lit.) من الماء.

٣. حوض زجاجي:

يكون اسطواناني الشكل ذا سعة (١lit.)، إذ يغمر فيه مستلم موجات ويوضع الباعث على أحد جوانبه داخل الحوض المائي المذكور في الفقرة السابقة لضمان جعل درجة حرارة السائل ثابتة.

٨-٣ الأجهزة الكهربائية: *Electrical Instruments*

١-٨-٣ جهاز قياس التوصيلية الكهربائية: *Conductivity meter*

هو جهاز صنع شركة (HEL To Paris CSD٧) الفرنسية، يحتوي على خلية توصيل تم من خلالها قياس التوصيلية. إذ وضع المحلول البوليمري داخل بيكر صغير، ومن ثم وضعت خلية التوصيل داخل الوعاء بشكل تكون فيه أقطاب الخلية مغمورة كلياً. ومن ثم أخذت القراءات لجميع التراكيز المشبعة وغير المشبعة. حيث تمت معايرة الجهاز بأخذ القياسات على الماء المقطر ومقارنتها مع الجداول وكانت نسبة الخطأ في الجهاز هي (± 0.0001) إذ تمت هذه القياسات عند تردد ثابت مقداره (20 KHz) والشكل (٧-٣) يوضح جهاز قياس التوصيلية الكهربائية.





الفصل الرابع النتائج والمناقشة

Introduction

٤-١ المقدمة:

في هذا الفصل تم أخذ القياسات العملية وكذلك الحسابات النظرية لكل من الخصائص الريولوجية والبصرية والميكانيكية والكهربائية، كما نوقشت أسباب التغيرات التي تحدث في هذه الخواص سواء عند زيادة التركيز أو عند تأثير أشعة كما فيها.

٤-٢ القياسات الريولوجية:

Rheological Measurement

Density

٤-٢-١ الكثافة:

تم قياس الكثافة لتراكيز بوليمر زئان سليلوز قبل التشعيع وبعده بأشعة كما وكما هو موضح في الشكل (٤-١) 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^(٥٥)، وهذه الزيادة تتفق مع ما حصل عليه الباحثون (*Hassun et al.*^(٣٦، ٣٦)، سعاد^(٣٨)). والشكل (٤-١) يوضح أن الكثافة تزداد بعد التشعيع والسبب هو تكسر أو اصر البوليمر (Degradation) داخل المحلول وتكوين سلاسل فرعية متشابكة (Crosslinking) مما يؤدي إلى أشغال حيز أكبر لهذه الجزيئات في داخل المحلول^(٥٤). وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثون (سعد^(٣١)، سعاد^(٣٨)، عباس^(٤١)، Al-^(٤٩) (Bermmany et al.)).

شكل (١-٤) تغير الكثافة مع التركيز قبل التشعيع وبعده
٢-٢-٤ زمن انسياب المحلول:

تم تسجيل زمن انسياب المحلول لتراكيز مختلفة قبل التشعيع وبعده كما هو موضح بالجدول (١-٤) يلاحظ أن زمن الانسياب يزداد مع زيادة تركيز البوليمر في المحاليل وهذا ناتج عن زيادة قوى الاحتكاك ما بين جزيئات البوليمر لكون هذه الجزيئات تصبح كبيرة (Macromolecules) عند زيادة التركيز والتي تعيقها في أثناء الانسياب داخل الأنبوب الشعري^(٥) (لجهاز Ostwald)، وهذه النتيجة تتفق مع ما حصل عليه الباحثون Samir et al.^(٧٢) (Al-Bermany)^(٢٤). ونلاحظ من الجدول أن زمن الانسياب يزداد بعد تأثير أشعة كما والسبب يعود إلى أن أشعة كما أدت إلى تكسر الأواصر وزيادة التشابك العرضي وبالتالي زيادة الاحتكاك بين جزيئات البوليمر. وهذه النتائج تتفق مع النتائج التي حصل عليها الباحثون (عباس^(٥٤)، صالح^(٥٠)).

جدول (٤-١) يوضح تغير زمن انسياب المحلول مع التركيز للحالتين المشعة وغير المشعة

C% $\left[\frac{\text{gm}}{\text{ml}} \right]$	Flow time (Sec)	
	Non-radiated	Irradiated
٠	٨	٨
٠.٠٥	١٨	١٩
٠.١	٢٤	٣٤
٠.١٥	٣٧	٤٨
٠.٢	٨٨	٩٦
٠.٢٥	١٢٦	١٥٨
٠.٣	٣٥١	٣٦٤
٠.٣٥	٦٨٧	٩٦٤
٠.٤	١٨٤٠	٤٩٦٠
٠.٤٥	٧٢٦٠	١١٤٠٠
٠.٥	٢٨٨٤٠	١٠١٩١٠

٤-٣ الحسابات الريولوجية:

Rheological Calculation

Shear Viscosity

٤-٣-١ اللزوجة القصية:

تم حساب قيم اللزوجة القصية باستعمال المعادلة (٢-٢) والشكل (٤-٢) يوضح تغير اللزوجة القصية مع التركيز للحالتين قبل التشعيع وبعده 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^(٣٢,٢٤). وقد لوحظ أن هنالك زيادة ملحوظة في قيم اللزوجة عند التركيز (٠.١٥%) وما بعده وهذا السلوك يناظر ما حصل عليه الباحثون (العبادي^(٥٥)، Hassun et al.^(٨٢,٧١)، Al-Bermany^(٧٤)) وسبب ذلك يعود إلى زيادة تكوين الأواصر الهيدروجينية بين البوليمر المتفكك والماء التي تؤدي إلى تكوين تراكيب شبكية^(٨٣) ومن الشكل (٤-٢) نلاحظ أن قيم اللزوجة تزداد بعد التشعيع وسبب ذلك يعود إلى هجرة مواقع الجذر الحر المتكون نتيجة انشطار أصرة (C-H) من إحدى سلاسل البوليمر وتكون ذرة هيدروجين يتبعها سلب ذرة هيدروجين أخرى من سلسلة مجاورة منتجة جزيئة هيدروجين بعدئذ يتحد جذرا البوليمر المتجاوران لتكوين التشابك الذي بدوره يؤدي إلى زيادة اللزوجة. إذ تتفق النتائج مع ما حصل عليه الباحثون (خالدة^(٤٨)، Al-Bermany et al.^(٤٩)، صالح^(٥٠)) أما الأنواع الأخرى من اللزوجة مثل اللزوجة المختزلة والنسيية والنوعية فأنها تشابه

سلوك اللزوجة القصية كونها مشتقة رياضياً من اللزوجة القصية. وهي موضحة بالأشكال (٣-٤) و (٤-٤) والجدول (٢-٤).

شكل (٢-٤) تغير اللزوجة القصية مع التركيز قبل التشيع وبعده

شكل (٣-٤) تغير اللزوجة المختزلة مع التركيز قبل التشيع وبعده

شكل (٤-٤) تغير اللزوجة النسبية مع التركيز المولاري قبل التشيع وبعده

جدول (٢-٤) يوضح اللزوجة النوعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده

C% $\left[\frac{\text{gm}}{\text{ml}} \right]$	Specific Viscosity	
	Irradiated	Non-irradiated
٠.٠٥	٠.٨٧٥	١.٣٧٥
٠.١	٢	٣.٢٥
٠.١٥	٣.٦٢٥	٥
٠.٢	١٠	١١
٠.٢٥	١٤.٧٥	١٨
٠.٣	٤٢.٨٧٥	٤٤.٥
٠.٣٥	٨٤.٨٧٥	١١٩.٥
٠.٤	٢٢٩	٦١٨.٧٥
٠.٤٥	٩٠٦.٥	١٤٢٣
٠.٥	٣٦٠٤	١٢٧٣٦

Intrinsic Viscosity

٢-٣-٤ اللزوجة الذاتية:

تم تعيين قيم اللزوجة الذاتية عملياً من الرسم البياني بين اللزوجة المختزلة والتركيز كما في الشكل (٣-٤) وأن تقاطع المنحني مع المحور الصادي عندما تكون قيمة التركيز مساوية للصفر هي تمثل القيم العملية للزوجة الذاتية قبل التشعيع وبعده. وتم حساب قيمة اللزوجة الذاتية نظرياً بوساطة معادلة (Arrhenus) (١٢-٢) ومعادلة (philippoff) (١١-٢). إذ لوحظ وجود تقارب كبير بين القيم العملية والنظرية والجدول (٣-٤) يوضح تلك الحالتين المشععة وغير المشععة، إذ من خلال الجدول يمكن ملاحظة زيادة قيم اللزوجة الذاتية تحت تأثير التشعيع وسبب ذلك هو وتكوين عملية التشابك أو الترابط العرضي بين السلاسل البوليمرية الملتفة عشوائياً الذي بدوره يؤدي إلى زيادة حجم الجزيئة الذي يرتبط ارتباطاً وثيقاً باللزوجة الذاتية (٤٥،٥).

٤-٣-٣ نصف قطر الجزيئة الفعال: *Effective Molecular Radius*

تم حساب نصف قطر الجزيئة لهذا البوليمر باستعمال المعادلة (٢-٢١)، وتم تعويض ميل المستقيم للرسم البياني من الشكل (٤-٤)، والجدول (٤-٤) يوضح تغير قيم نصف قطر الجزيئة قبل التشعيع وبعده. وقد تم حساب ميلين لمنحني البوليمر أحدهما للتراكيز الخفيفة لغاية (٠.١٥%) والثاني للتراكيز العالية بعد التركيز (٠.١٥%) للحالتين المشععة وغير المشععة لذلك حسبت قيمتان لنصف قطر الجزيئة، ويعود سبب ذلك إلى التغير المفاجئ في قيم اللزوجة عند التركيز (٠.١٥%) بسبب تكوين تراكيب جيلاتينية والذي بدوره أدى إلى تغير مفاجئ في حجم الجزيئة، بمعنى آخر زيادة التركيز يؤدي إلى زيادة حجم جزيئات البوليمر وتكوين جزيئات معقدة عند التركيز (٠.١٥%) وما بعده وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثون (Al-^(٤٣) Bermny، صالح^(٥٠)، عباس^(٥٤)). أما تأثير التشعيع 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^(٥٤).

٤-٣-٤ المعدل اللزوي للوزن الجزيئي:

Viscosity-average molecular weight

تم حساب المعدل اللزوي للوزن الجزيئي من خلال تعويض قيمة اللزوجة الذاتية من الجدول (٣-٤) في المعادلة (١٠-٢) إذ أن قيم الثوابت هي ($k=2.85 \times 10^{-4}$, $a=0.8$)^(٦٩). والجدول يبين زيادة المعدل اللزوي للوزن الجزيئي بعد التشعيع إذ يعرف الوزن الجزيئي بأنه حاصل ضرب الوزن الجزيئي للوحدة البنائية الكيميائية الواحدة (Repeat unit) في درجة البلمرة^(٣٠). وبما أن الإشعاع يؤدي إلى تكوين عملية التشابك لجزيئات البوليمر وبالتالي زيادة درجة البلمرة التي بدورها تؤدي إلى زيادة الوزن الجزيئي^(٥٤). فإن هذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثون (صالح^(٥٠)، عباس^(٥٤)). كما أجريت مقارنة بين القيم العملية للوزن الجزيئي والقيم النظرية المحسوبة بوساطة معادلات (١١-٢) و (١٢-٢) إذ أظهرت النتائج توافقاً كبيراً كما هو موضح بالجدول (٣-٤).

جدول (٣-٤) يوضح مقارنة لقيم اللزوجة الذاتية وقيم المعدل اللزوي للوزن الجزيئي العملية والنظرية قبل التشعيع وبعده

Polymer	Intrinsic Viscosity [η] (dl/gm)			Polymer	Viscosity average Molecular weight (M_v)		
	Theor.	Exp.	Theor.		Exp.		
Xanthan	Arrhe.			Philip.		Xanthan	Arrhe.
Non-radiation	١٤.٤٥	١٤.٩٠	١٥	Non-radiation	٨٠٣٤٦١	٨١٣٧٤٠	٨٠٠٠٠٠
Irr.	٢٠.٠٥	٢٠.٠١	٢٠	Irr.	١١٣٩١١١	١١٤٨٢٢١	١١٤٢١٧١

جدول (٤-٤) يوضح نصف قطر الجزيئة الفعال قبل التشعيع وبعده

Effective radius (r) (cm)		
	High concentration	Low con.
Non.	5.1×10^{-8}	1.6×10^{-8}
Irr.	6.1×10^{-8}	1.7×10^{-8}

٤-٤ القياسات البصرية: *Optical Measurement*

٤-٤-١ معامل الانكسار: *Refractive Index*

تم قياس معامل الانكسار عملياً لكافة التراكيز قبل التشعيع وبعده والشكل (٤-٥) يوضح أن قيم معامل الانكسار تزداد زيادة خطية مع زيادة التركيز المولاري للبوليمر وسبب ذلك يعود إلى انه عند زيادة التركيز تزداد قيمة الكثافة وأن الكثافة هي دالة مهمة لحساب معامل الانكسار لذلك تزداد قيم معامل الانكسار بزيادة التركيز وهذا مشابه لما حصل عليه الباحثون (سمير^(٤٥))، العبادي^(٥٥)، Rajulu *et al.*^(٧٥). كما نلاحظ من الشكل السابق أن قيم معامل الانكسار تزداد بعد التشعيع وسبب ذلك يعود إلى أن النتائج التي حصلنا عليها هي زيادة قيم الكثافة بعد التشعيع لذلك يزداد معامل الانكسار حسب قانون سنيل للانكسار بين وسطين مختلفين في الكثافة ، وهذه النتائج تتفق مع نتائج الباحث (Mansor^(٤٠)).

٤-٤-٢ العكورة: *Turbidity*

تم قياس قيم العكورة لمختلف التراكيز قبل التشعيع وبعده والشكل (٤-٦) يوضح العلاقة بين العكورة والتركيز ومن خلال الشكل نلاحظ أن قيم العكورة تزداد مع زيادة التركيز وسبب ذلك يعود إلى زيادة ذوبان جزيئات البوليمر في المحلول التي بدورها تؤدي إلى زيادة قيم العكورة وهذا مشابه لما حصل عليه الباحثان (Al-Bermamy^(٢٤)، سمير^(٤٥)). ويوضح الشكل أيضاً أن قيم العكورة تزداد بعد التشعيع وسبب ذلك يعود إلى أن العكورة تعتمد بصورة أساسية على قيم الوزن الجزيئي للبوليمر، وبما أن الوزن الجزيئي ازداد نتيجة للتشعيع والمتأتي من زيادة عملية تشابك السلاسل البوليمرية بواسطة أشعة كما لذلك تزداد قيم العكورة وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه الباحثان (عباس^(٥٤)، العبادي^(٥٥)).

شكل (٥-٤) تغير معامل الانكسار مع التركيز المولاري قبل التشعيع وبعده

٥-٤ الحسابات البصرية: Optical Calculation

١-٥-٤ الاستقطابية:

Polarizability

تم حساب قيم الاستقطابية باستعمال العلاقة (٢-٢٩)، والجدول (٥-٤) يوضح تغير قيم الاستقطابية قبل التشعيع وبعده إذ تزداد الاستقطابية تحت تأثير الإشعاع، ويعود سبب ذلك إلى زيادة تكون الجذور الحرة نتيجة الإشعاع الذي بدوره يزيد من قيم الاستقطابية وبما أن المعادلة (٢-٢٩) تعتمد بصورة أساسية على الوزن الجزيئي وأن تأثير معامل الانكسار والتركيز يكون طفيفاً لذلك تزداد قيمة الاستقطاب. وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه الباحث (عباس^(٥٤)).

٢-٥-٤ الانعكاسية:

Reflectance

تم حساب قيم الانعكاسية من المعادلة (٢-٢٧) لتراكيز مختلفة قبل التشعيع وبعده والشكل (٤-٧) يوضح زيادة هذه القيم مع زيادة التركيز في كلتا الحالتين المشععة وغير المشععة سبب ذلك يعود إلى زيادة عدد جزيئات البوليمر في المحلول وبالتالي زيادة كثافة المحلول حيث إن الانعكاسية تعتمد اعتماداً كلياً على الكثافة وهذا يوافق ما حصل عليه الباحثون (AI^(٢٤) Bermny، سمير^(٤٥)، Mansor^(٤٦)، خالدة^(٤٨)).

جدول (٥-٤) يوضح تغير الاستقطابية المولارية قبل التشعيع وبعده

Polarizability $\left(\frac{\text{m}^3 \cdot \text{kg}}{\text{mol}} \right)$			
Non-radiation		Irradiation	
$\frac{dn}{dc}$	ρ	$\frac{dn}{dc}$	ρ
1.6×10^2	2.255×10^{-17}	1.44×10^2	2.89×10^{-17}

والشكل يوضح أن قيم الانعكاسية تزداد بعد التشعيع، والسبب يعود إلى عملية التشابك الحاصلة بين الجزيئات مما يؤدي إلى زيادة كمية الأشعة المنعكسة بواسطة جزيئات البوليمر المذابة في المحلول. كما أن هذه الخاصية تعتمد بالأساس على معامل الانكسار حسب العلاقة (٢-٢٧) لذلك فإن الانعكاسية تسلك سلوكاً مشابهاً لمعامل الانكسار. وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه الباحثان (عباس^(٥٤)، العبادي^(٥٥)).

Molar Reflectance

٣-٥-٤ الانعكاسية المولارية:

تم الحصول على قيم الانعكاسية المولارية من العلاقة (٢-٣٢) والشكل (٤-٨) يوضح تغيراً طفيفاً لقيم الانعكاسية المولارية مع زيادة التركيز لكلتا الحالتين المشععة وغير المشععة

وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثان (Al-Bermamy^(٢٤)، سمير^(٤٥)). إذ أن عملية التشابك أدت إلى زيادة لزوجة المحلول وبالتالي زيادة قيم المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي الذي أدى إلى زيادة قيم الانعكاسية المولارية بعد التشعيع وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثان (العبادي^(٥٥)).

٤-٥-٤ معامل الرقة: *Coefficient of Finess*

من خلال المعادلة (٣٣-٢) تم حساب قيم معامل الرقة للحالتين المشععة وغير المشععة كما هو موضح بالشكل (٩-٤) الذي يوضح زيادة معامل الرقة زيادة خطية مع زيادة التركيز والسبب أن معامل الرقة يعتمد بصورة أساسية على كمية الضوء المنعكس، إذ أن سلوك معامل الرقة يماثل سلوك الانعكاسية. وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثان (سمير^(٤٥)، Al-^(٧٦) Bermamy *et al.*). أما تأثير التشعيع فإنه أدى إلى زيادة قيم معامل الرقة بسبب زيادة كمية الضوء المنعكسة نتيجة لزيادة الكثافة بعد التشعيع. وهذا يناظر ما حصل عليه الباحثان (عباس^(٥٤)، العبادي^(٥٥)).

الشكل (٨-٤) تغير الانعكاسية المولارية مع التركيز قبل التشعيع وبعده

٤-٥-٥ الزاوية الحرجة:

Critical Angle

تم حساب الزاوية الحرجة من العلاقة (٢-٣٤) والشكل (٤-١٠) يوضح تغير قيم الزاوية الحرجة مع التركيز قبل التشعيع وبعده. فعند سقوط أشعة من وسط أعلى كثافة إلى وسط أقل كثافة سوف يحدث الانعكاس الداخلي الكلي إذا كانت زاوية السقوط أكبر من الزاوية الحرجة، وهذا يعني أن أي زيادة في كثافة الوسط تؤدي إلى زيادة معامل الانكسار، وبما أن الزاوية الحرجة ذات علاقة عكسية مع معامل الانكسار فإن أي زيادة في معامل الانكسار يسبب نقصاناً في الزاوية الحرجة. وهذا سبب تناقص قيم الزاوية الحرجة مع التركيز. وهذا يتفق مع نتائج الباحثين (Al-Bermany *et al.*)^(٢٤,٧٦)، Mansor^(٤٠)، صالح^(٥٠). ومن الشكل نلاحظ أن التشعيع أدى إلى زيادة قيم معامل الانكسار الذي بدوره يسبب نقصاناً في قيم الزاوية الحرجة وهذا مشابه لما حصل عليه الباحثان (خالدة^(٤٨)، صالح^(٥٠)).

٤-٥-٦ زاوية بروستر:

Brewster Angle

يمكن حساب زاوية بروستر من العلاقة (٢-٣٨) والجدول (٤-٦) يوضح زيادة قيم زاوية بروستر مع زيادة التركيز لكلا الحالتين المشعة وغير المشعة. إذ تعتمد قيم زاوية بروستر بصورة أساسية على معامل الانكسار إذ تكون ذات علاقة طردية مع معامل الانكسار وهذه النتائج تتفق مع نتائج الباحثين (Mansor^(٤٠)، سمير^(٤٥)، Al-Bermany *et al.*)^(٧٦). والجدول يوضح أن زاوية بروستر تزداد بعد التشعيع وسبب ذلك يعود إلى زيادة معامل الانكسار نتيجة للتشعيع وهذا مشابه لنتائج الباحثين (صالح^(٥٠)، عباس^(٥٤)).

الشكل (٩-٤) تغير معامل الرقة مع التركيز قبل التشعيع وبعده

جدول (٤-٦) يوضح تغير زاوية بروستر مع التركيز قبل التشعيع وبعده

C% $\left[\frac{\text{gm}}{\text{ml}} \right]$	Brewster angle (degree)	
	Non-radiated	Irradiated
٠.٠٥	٥٣.٠٦١٢	٥٣.١٢٩٤
٠.١	٥٣.١٢٥٢	٥٣.١٣١٤
٠.١٥	٥٣.١٢٧٣	٥٣.١٣٥٥
٠.٢	٥٣.١٢٣٢	٥٣.١٣٥٦
٠.٢٥	٥٣.١٣١٤	٥٣.١٣٧٦
٠.٣	٥٣.١٣٣٥	٥٣.١٣٩٧
٠.٣٥	٥٣.١٣٥٦	٥٣.١٤٠٧
٠.٤	٥٣.١٣٧٦	٥٣.١٤١٧
٠.٤٥	٥٣.١٣٩٧	٥٣.١٤٢٨
٠.٥	٥٣.١٤١٧	٥٣.١٤٣٨

٤-٦ القياسات فوق السمعية:

Ultrasonic Measurements

٤-٦-١ سرعة الموجات فوق السمعية: *Ultrasonic Velocity*

تم قياس سرعة الموجات فوق السمعية وذلك بقسمة المسافة التي تقطعها الموجة داخل محلول البوليمر على زمن التأخير (delay time) والشكل (٤-١١) 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 (Interaction) أدى إلى اتحاد نوعين من جزيئات البوليمر والمذيب مما أدى إلى تكوين جزيئات كبيرة (Macromolecular) داخل المحلول و التي تعمل على نقل الموجات الميكانيكية من مصدر الاضطراب على هيئة حزم موجية، مما أدى إلى زيادة السرعة خلافاً للسوائل البسيطة أو النقية (Purity)^(٢١). وتتفق هذه النتائج مع نتائج الباحثين (Hassun)^(٣٦)، Al-Ani^(٣٩)، Rajulu et al.^(٧٥)، ومن الشكل (٤-١١) نلاحظ أيضاً أن قيم سرعة الموجات فوق السمعية تزداد بعد التشعيع، 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 وهي مشابهة لنتائج الباحثين (سعاد)^(٣٨)، صالح^(٥٠)، عباس^(٥٤)، العبادي^(٥٥).

الشكل (٤-١١) تغير سرعة الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده

٤-٧ الحسابات الميكانيكية:

Mechanical Calculation

Relaxation time

٤-٧-١ زمن الاسترخاء:

تم حساب قيم زمن الاسترخاء باستعمال القيمة العملية المقيسة لكل من الكثافة واللزوجة والسرعة حسب العلاقة (٢-٥٢)، والشكل (٤-١٢) يوضح العلاقة بين زمن الاسترخاء والتركيز، إذ يلاحظ زيادة زمن الاسترخاء مع التركيز قبل التشعيع وبعده وكذلك نلاحظ هنالك زيادة مفاجئة لزمن الاسترخاء عند التركيز (٠.١٥%)، 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 التضغط والتخلخل نتيجة تأثير الموجات فوق السمعية وبذلك يزداد الزمن اللازم لإعادة الجزيئة المستثارة إلى وضعها الأصلي.^(٨) وهذه النتائج تشابه ما حصل عليه الباحثون (Al-Bermany^(٤٤)، خالدة^(٤٨)، Hassun *et al.*^(٧٧)). كما يلاحظ من الشكل أن زمن الاسترخاء يقل بعد التشعيع هنالك تغيير قليل في الأوزان القليلة لكن هنالك تغيير ملحوظ في القيمة ٠.٣ نتيجة لحصول عملية تشابك بين جزيئات البوليمر الذي يقيد من حركة هذه الجزيئات في مواقعها مما يؤدي إلى نقصان قيم زمن الاسترخاء. وتتفق هذه النتائج مع نتائج الباحثين (سعاد^(٣٨)، خالدة^(٤٨)).

٤-٧-٢ معامل امتصاص الموجات فوق السمعية:

Ultrasonic Absorption Coefficient

تم حساب قيم معامل الامتصاص للموجات فوق السمعية عند تراكيز مختلفة قبل التشعيع وبعده باستعمال المعادلة (٢-٥١) والشكل (٤-١٣) يوضح زيادة معامل الامتصاص مع زيادة التركيز، حيث أن معامل الامتصاص يعتمد على اللزوجة والتوصيلية الحرارية والتشتت وبما أن كلاً من التوصيلية الحرارية والتشتت تأثيرهما قليل في المعادلة (٢-٥٠) لذا يمكن إهماله لذلك فاللزوجة هي مسؤولة عن زيادة امتصاص الموجات فوق السمعية وفي بعض الأحيان يسمى معامل امتصاص اللزوجة^(٢٢). لذا فإن أي زيادة في اللزوجة تؤدي إلى زيادة في معامل الامتصاص إذ إن معامل الامتصاص يعتمد اعتماداً كبيراً على التركيز في المحلول^(٤٤). وهذا السلوك يتفق مع ما حصل عليه الباحثون (سعاد^(٣٨)، العبادي^(٥٥)، Hassun *et al.*^(٧٨,٧١)). ونلاحظ من الشكل السابق أن قيم معامل الامتصاص تقل بعد التشعيع بسبب أن الاسترخاء التركيبي (Structural Relaxation) الحاصل بين جزيئات البوليمر هو الذي يكون مسؤولاً عن النقصان في الامتصاص للموجات فوق السمعية من جزيئات البوليمر، وكذلك حدوث عملية التشابك التي تؤدي إلى عشوائية توزيع جزيئات البوليمر والمذيب وهذا ما تؤكد زيادة قيم سرعة الموجات فوق السمعية بعد التشعيع، لذلك تقل قيم معامل الامتصاص نتيجة لعشوائية التوزيع. وهذه النتائج تتفق مع نتائج الباحثين (خالدة^(٤٨)، Al-Bermany *et al.*^(٤٩)).

Relaxation Amplitude

٤-٧-٣ سعة الاسترخاء:

تم حساب قيم سعة الاسترخاء من العلاقة (٢-٥٣) والشكل (٤-١٤) 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 الاستثارة، بسبب عزم القصور الذاتي للجزيئة الكبيرة يكون كبيراً^(٤٥)، علاوة على أن سعة الاسترخاء تتناسب طردياً مع معامل الامتصاص كما موضح بالعلاقة السابقة، وهذه النتائج تتفق مع نتائج الباحثين (Hassun^(٧٧,٧٢,٣٦)، عباس^(٤١)، العبادي^(٥٥)) وعندما يكون التردد ثابتاً لكننا الحالتين لذلك من المتوقع زيادة سعة الاسترخاء لجزيئات المحلول عند زيادة معامل الامتصاص ونلاحظ من الشكل (٤-١٤) أيضاً أن سعة الاسترخاء تتناقص بعد التشعيع وإن زمن الاسترخاء يقل بعد التشعيع، أما قيم معامل امتصاص الموجات فوق السمعية من جزيئات البوليمر إنها تقل بعد التشعيع، يعني ذلك أن قوة اهتزاز جزيئات البوليمر تقل أيضاً لذا من المتوقع نقصان سعة الاسترخاء لهذه الجزيئات وزمن الاسترخاء أيضاً وتتفق هذه النتيجة مع ما حصل عليه الباحثون (خالدة^(٤٨)، صالح^(٥٠)، Hassun^(٨٢)).

Compressibility

٤-٧-٤ الانضغاطية:

تم الحصول على قيم الانضغاطية من العلاقة (٢-٥٥) وللحالتين المشععة وغير المشععة ، والشكل (٤-١٥) يوضح تغير قيم الانضغاطية مع التركيز للحالتين المشععة وغير المشععة ، إذ يوضح الشكل نقصان قيم الانضغاطية 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 الجزئيات^(٥٥). وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثون (الطيار^(٢٧)، سعاد^(٣٨)، Hassun^(٧٨)، Al-Ani^(٣٩)، Maffezzdi^(٨٠)).. وبما أن الانضغاطية تتناسب عكسياً مع السرعة كما هي موضحة في المعادلة (٥٥-٢) وبما أن سرعة الموجات ازدادت بعد التشعيع نتيجة لتقارب السلاسل البوليمرية عن طريق تشابكها فإنها تؤدي إلى نقصان الانضغاطية وهذا يتفق مع نتائج الباحثين (صالح^(٥٠)، نجاح^(٥٣)، عباس^(٥٤))

٤-٧-٥ معامل المرونة: *Bulk Modulus*

تم حساب قيم معامل المرونة لمختلف التراكيز حسب العلاقة (٥٦-٢)، والجدول (٧-٤) يوضح تغير قيم معامل المرونة مع زيادة التركيز، إذ نلاحظ من الجدول زيادة قيمها للحالتين المشعة وغير المشعة 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 وهذه النتيجة تتفق مع نتائج الباحثين (Al-Bermany^(٢٤)، خالدة^(٤٨)، صالح^(٥٠)، Hassun^(٧٣)).

الشكل (١٣-٤) تغير معامل امتصاص الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده

الشكل (١٤-٤) تغير سعة استرخاء الموجات فوق السمعية مع التركيز قبل التشعيع وبعده

الشكل (٤-١٥) تغير الانضغاطية مع التركيز قبل التشعيع وبعده
جدول (٤-٧) يوضح تغير معامل المرونة مع التركيز قبل التشعيع وبعده

C% $\left[\frac{\text{gm}}{\text{ml}} \right]$	Bulk Modulus (kg/m.sec ^٢)	
	Non-radiated	Irradiated
٠.٠٥	٢٥١١٣٦.٠	٣٥٦٦٦٨.٠
٠.١	٣٣٧١١٦٢.٥	٤٣٧.٣١.٠
٠.١٥	٤١٤٧٨٦٧.٥	٥٧٣١٢.٠.٠
٠.٢	٥٢٧٩٤٢.٠	٦٧٥٣٢٤.٠
٠.٢٥	٦٤٦٩٩٨٧.٥	٨٤٢٦٨٢.٠
٠.٣	٨٣٨٤٧٧.٠	١.٠٥٩٤١٨٧.٥
٠.٣٥	٩٥٩.٧٨.٠	١١٦.٠٦٢٤.٠
٠.٤	١.٠٢٢٩٧٦.٠	١٣٧٥٨٤٥.٠
٠.٤٥	١.٠٨٩.٠.٠.٠.٠	١٤٥٢٦٦٤.٠
٠.٥	١١٥٧١٥٦.٠	١٤٩١١٤٣٥

٤-٧-٦ الممانعة الصوتية النوعية:

Specific Acoustic Impedance

تم الحصول على قيم الممانعة الصوتية النوعية باستخدام العلاقة (٢-٥٤) والشكل (١٦-٤) يوضح زيادة قيم الممانعة للحالتين قبل التشعيع وبعده مع زيادة التركيز، وسبب ذلك يعود إلى زيادة عدد الجزيئات في المحلول الذي يؤدي إلى زيادة كثافة الوسط الناقل وبالتالي زيادة سرعة الموجات فوق السمعية لأن السرعة تزداد بشكل كبير مع زيادة التركيز^(٥٤) مما أدى إلى زيادة الممانعة الصوتية النوعية وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحثون (Al-Bermany^(٢٤)، Al-Ani^(٣٩)، Mansor^(٤٠)، سمير^(٤٥)). ومن الشكل نلاحظ أن قيم الممانعة الصوتية تزداد بعد التشعيع وسبب ذلك يعود إلى ارتباط الجذور الحرة في سلسلة البوليمر الذي أدى إلى زيادة التشابك العرضي وزيادة كثافة الوسط وبالتالي زيادة قيم الممانعة وهذا يتفق مع ما حصل عليه الباحثون (Al-Bermany *et al.*^(٤٩)، صالح^(٥٠)، عباس^(٥٤)).

٤-٨ القياسات الكهربائية: *Electrical Measurements*

Electrical Conductivity

٤-٨-١ التوصيلية الكهربائية:

تم قياس التوصيلية الكهربائية ولتركيز مختلف لمحاليل بوليمير زانثان سليولوز، والشكل (٤-١٧) يوضح علاقة التوصيلية مع التركيز قبل التشعيع وبعده بأشعة كاما، ومن الشكل نلاحظ أن التوصيلية تزداد بزيادة التركيز، وذلك لازدياد عدد الأيونات الموجودة في المحلول أن الزيادة في التركيز الأيوني ناشئ عن التغيير في التركيز الإلكتروني، وتميل المحاليل المائية إلى تكون الكتروليتات قوية التوصيل، وذلك لزيادة تأينها عند جميع التراكيز. (٨) AI- (٢٤، ٥١) Mansor، Bermany (٤٠)، العبادي (٥٥) ومن الشكل (٤-٢٠) نلاحظ أن قيم التوصيلية تقل بعد التشعيع، وسبب ذلك يعود إلى ظاهرة التشابك في جزيئات البوليمر والنتاج من ارتباط الجزيئات فيما بينها ونقصان عدد الأيونات الحرة التي تعد المسؤولة عن عملية التوصيلية وكذلك نتيجة لارتباط الإلكترونات الحرة وتكوين الأواصر (٨، ٦٤) كما أن ظاهرة التشابك لجزيئات البوليمر والنتيجة من التشعيع تؤدي إلى تكوين الزوج الأيوني (Ion Pair) بين السلاسل المتشابهة وهذا الزوج يقلل من المشاركة الفعلية في توصيلية المحلول (٨-٦٣)، لذلك تقل قيمة التوصيلية وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه الباحث (عبد الله (٤٦)).

٤-٩ الحسابات الكهربائية: *Electrical Calculation*

٤-٩-١ التوصيلية المولارية: *Molar Conductivity*

تم حساب قيم التوصيلية المولارية نظرياً من المعادلة (٢-٥٩) والشكل (٤-١٨) يوضح علاقة التوصيلية المولارية مع الجذر التربيعي للتركيز، إذ يلاحظ من الشكل 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^(٤٤) وكذلك إلى التغير في التأثيرات المتبادلة التي تحصل بين الأيونات، إذ أن كل أيون في المحلول محاط بعدد كبير من الأيونات المعاكسة له بالشحنة وتحت تأثير قوى خارجية على المحلول سوف تسبب حركة الأيون المركزي إلى الأمام للتخلص من هذا الجو الأيوني الذي يحاول إرجاع أو جذب الأيون بسبب الشحنة المعاكسة، فضلاً عن أن الأيون المركزي يتحرك إلى الأمام باتجاه الحيز الذي يحوي على زيادة من الأيونات التي تحمل نفس نوع شحنة الأيون المركزي مما يجعله يعاني تنافراً مع بقية الأيونات، وهذه تسبب إعاقة فعلية في حركة الأيون المركزي^(٨،٩) أما في حالة التراكيز الخفيفة فيصبح الجو الأيوني أقل مما يؤدي إلى زيادة التوصيلية في هذه التراكيز. وهذا هو سبب زيادة التوصيلية المولارية عند التراكيز الخفيفة^(٨،١٣) وهذه النتائج مشابهة لنتائج الباحثين (سمير^(٤٥)، خالدة^(٤٨)، Al-Bermany^(٥١)، عباس^(٥٤)). ونلاحظ من الشكل (٤-١٨) أن قيم التوصيلية المولارية تنقص بعد التشيع وسبب ذلك يعود إلى ترابط الجذور الحرة التي لها القابلية على الحركة عند تسليط أي مجال كهربائي مما أدى إلى تقييد حركة الأيونات ونقصان التوصيلية المولارية^(٦٣).

٤-٩-٢ درجة التفكك:

Degree of Dissociation

تم حساب قيم درجة التفكك أو الانحلال بعد الحصول على قيم التوصيلية المولارية عند التخفيف اللانهائي عندما ($C=0$) وذلك من خلال تقاطع المنحني في الشكل (٤-١٨) مع المحور الصادي وتعويضها بالمعادلة (٢-٦٠). إذ وجد أن قيمة التوصيلية المولارية تكون (2×10^6) و (1.7×10^6) للحالتين قبل التشعيع وبعده عند التخفيف اللانهائي على التوالي. الشكل (٢٢-٤) يوضح نقصان درجة تفكك البوليمر مع زيادة التركيز وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه الباحثون (Al-Bermany^(٢٤)، صالح^(٥٠)، سمير^(٤٥)) وسبب ذلك أن قانون استولد للتخفيف ينص على أن درجة التفكك للألكتروليتات تزداد مع زيادة درجة التخفيف للمحاليل ويمكن أن نحصل على حالة تفكك كاملة عندما يصل التخفيف إلى قيمة لانهاية^(٢٤)، والمحاليل المخففة جداً يمكن اعتبارها محاليل أليكتروليئية قوية إذ أن درجة التفكك تحدد بالمدى ($0 \leq D.D \leq 1$).

ونلاحظ من الشكل السابق نقصان درجة التفكك نتيجة للتشعيع وسبب ذلك يعود إلى أن التشعيع أدى إلى زيادة تشابك سلاسل البوليمر فيما بينها مما يصعب تفككها بواسطة المذيب والذي يؤدي إلى زيادة التماسك (قوة الترابط) وبالتالي نقصان قيم درجة تفكك هذه السلاسل البوليمرية وهذه النتائج تتفق مع ما حصل عليه الباحث (عباس^(٥٤)).

الشكل (١٨-٤) تغير التوصيلية المولارية مع الجذر التربيعي للتركيز قبل التشعيع وبعده

الشكل (١٩-٤) تغير درجة التفكك مع التركيز قبل التشعيع وبعده

٤-١٠ الاستنتاجات:

١. خلال الدراسة تبين أن هذه البوليمرات تظهر تغيراً مستمراً في خواصها الفيزيائية نتيجة الإشعاع.
٢. إن التشعيع بأشعة كاما أدى إلى زيادة الوزن الجزيئي نتيجة لحدوث عملية تشابك السلاسل البوليمرية.
٣. تم الحصول على نوع آخر من البوليمر (XC) طبقاً للقيم الجديدة للوزن الجزيئي والزوجية.
٤. بوساطة أشعة كاما يمكننا الحصول على أوزان جزيئية إذ يعد بديلاً عن صناعة بوليمرات ذات أوزان جزيئية مختلفة أو استيرادها.
٥. لوحظ أن أعلى قيمة لامتناص الأشعة الكهرومغناطيسية تقع ضمن منطقة الطيف (الفوق البنفسجية والمرئية) ضمن المدى (٢٠٩-٢٢٠) nm بينما تنفذ هذه الأشعة في مناطق الطيف الأخرى. يمكن اعتباره مادة ماصة جيدة للموجات فوق البنفسجية.
٦. لوحظ زيادة انعكاس الأشعة الكهرومغناطيسية في المحلول البوليميري نتيجة لتولد العكورة بسبب زيادة كثافة المحلول بعد التشعيع بأشعة كاما.
٧. إن عملية امتصاص وتوهين طاقة الموجات فوق السمعية تعتمد بصورة كبيرة على كل من طول السلسلة البوليمرية وتركيز المحلول.
٨. إن التشعيع أدى إلى نقصان التوصيلية الكهربائية بثبوت درجة الحرارة ويميل البوليمر إلى أن يكون عازلاً أكثر منه موصلاً قياساً بالمحاليل العادية.
٩. نلاحظ من قيم درجة التفكك أن ($D.D. < 1$) لذا نستنتج أن محاليل البوليمر تسلك سلوك الإلكترونات ضعيفة.
١٠. نقصان قابلية ذوبان البوليمر نتيجة الإشعاع وتكوين تشابك أدى إلى جعل البوليمر أكثر متانة وقوة.

٤-١١ التوصيات والمقترحات:

- من خلال تحليل النتائج هنالك توصيات ومقترحات مستقبلية نلخصها بما يأتي:
١. دراسة تأثير تغير مدى من الجرعة الإشعاعية في الخواص الميكانيكية والبصرية والريولوجية والكهربائية لبوليمر زانثان سليلوز (XC).
 ٢. دراسة تأثير تغير مدى من درجات الحرارة في الخواص الميكانيكية والبصرية والريولوجية والكهربائية لبوليمر زانثان سليلوز (XC).

٣. إمكانية استخدام ترددات مختلفة للموجات فوق السمعية ودراسة تأثيرات هذه الترددات في بعض الخصائص الميكانيكية.
٤. دراسة ثابت العزل والخواص الأخرى المتعلقة به كدالة لدرجة الحرارة والجرعة الإشعاعية ولأوزان جزيئية مختلفة لنفس البوليمر.
٥. تحضير أغشية رقيقة من هذا البوليمر بعد تشويبه بعناصر أخرى ودراسة الخواص الضوئية والكهربائية.
٦. دراسة تأثير إشعة ألفا وبيتا في الأغشية الرقيقة المحضرة من هذا البوليمر المستعملة في الكواشف.
٧. دراسة تأثير أشعة كاما في أنواع من البوليمرات واعتبارها طريقة جيدة في تغيير الخواص الفيزيائية للمواد.

المصادر

١. فريد بلييمر. "أساسيات علم البوليمر"، ترجمة د. صلاح محسن عليوي، ط ٢. ص: ٥٤٦-٢. ١٩٧١.
٢. مالكلوم ب.ستيفنس. "كيمياء البلمرة"، ترجمة قيس عبد الكريم إبراهيم، كاظم غياص اللامي جامعة البصرة-كلية العلوم، ص: ٤٧٤-٥٩. ١٩٨٤.
٣. بيرياي، ذنون محمد عزيز وال آدم، كوركيس عبد. "كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث"، جامعة بغداد- كلية العلوم، ص: ١٧١-٢٣. ١٩٨٩.
٤. ال آدم، كوركيس عبد و كاشف الغطاء، حسين. "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، جامعة البصرة- كلية العلوم، ص: ٣٣١-١٥. ١٩٨٣.
٥. تاكر، أنا.أ. ، "الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات"، ترجمة أكرم عزيز محمد، ص: ٣٣٠-٨. ١٩٨٤.
٦. جورجيو توركا، "الذوبانية والمذيبات"، ترجمة مهدي عبد المجيد، دار الحرية للطباعة، ص: ٣٢-٢٧. ١٩٨٤.
٧. الديري، فواز "الجزيئات الضخمة والصناعات البلاستيكية"، جامعة دمشق- كلية العلوم، ص: ٥٥-٨٥. ١٩٩٦.
٨. كيرييف، ف. ، "الكيمياء الفيزيائية"، الكتاب الثاني، ترجمة عيسى مسوح، ص: ٥١٦-٧٩٠. ١٩٧٩.
٩. Gerasimov, Prof. YA. CORR. Member, "Physical Chemistry V¹", pp ٢٠-١٣٠. ١٩٨٧.
١٠. عوض، هادي كاظم وسعيد، صالح محمد. "الأساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية". جامعة الموصل، ص: ٤٤-١٣٠. ١٩٨٦.
١١. George, S.; Knorgen M. and Thomas, S. "J. Memb. Sc.e.", ١٦١, ١, ١٩٩٩.
١٢. الجنابي، منذر يوسف و الهاشمي، سعدية محمود ، "الكيمياء الإشعاعية"، جامعة بغداد- كلية التربية الثانية- ابن الهيثم، ص: ٢٠٠-٢٠٧. ١٩٨٩.

١٣. الجنابي، موسى "الكون الذري"، منشورات منظمة الطاقة الذرية، الدار العربية، بغداد، ص:
١٠٨-١١٣. ١٩٨٧.
١٤. Knief, R.A. "Nuclear Energy Technology". McGraw-Hill., p. ٧٢. ١٩٨١.
١٥. سعيد، علي عبد الحسين، "الكيمياء الإشعاعية"، جامعة البصرة، ص: ١٨، ٢٨٠-٢٨٦.
١٩٨٣.
١٦. موري، ر.ل.، "الطاقة النووية" ترجمة د. منيب عادل خليل، ص: ٧٨-٢٣٨. ١٩٨٧.
١٧. Ishigaki, I. Yoshii; Makuuchi, K., and Tamura, N. "Radiation physics and Chemistry". Vol. ٣٩. No. ٦, pp ٥٢٧- ٥٣٣, ١٩٩٢.
١٨. Elsa Reichmans and James, H.O. Donuell. "The Effect of Radiation on High Technology Polymers". Acs Symposium Series, ١٩٩٠.
١٩. Vlanck, L.H. Van "Materials for Engineering Concepts and Application", Addison-Wesley, pp ٣٠-٩٠. ١٩٨٢.
٢٠. Vlack, L.H. Van. "Elements of Materials Science and Engineering", ٥th Ed., Addison-Wesley, pp ٦٥-١٠٣. ١٩٨٥.
٢١. شريف، إبراهيم إبراهيم، "الفيزياء (١)"، أستاذ الفيزياء- كلية الهندسة- جامعة بيروت ص:
١٣-٢٠٣. ١٩٨٣.
٢٢. Blitz, J. "Fundamental of Ultrasonic", ٢nd Edition. Butter Worthes, London, pp ٦٦-١٠٠. ١٩٦٧.
٢٣. حسون، صبحي كمال والخياط، بتول عبد، "الصوت والحركة الموجبة"، جامعة بغداد، ص:
٤٠-٧٥. ١٩٨٦.
٢٤. Al-Bermamy, A.K.J. "A Study of the Physical Properties of some Cellulose Derivative Polymers", Al-Mustansiryah University, Ph. D. Thesis, ١٩٩٥.
٢٥. البصام، فيصل علي مصطفى "تعيين الوزن الجزيئي للمواد البوليمرية الذائبة في الماء باستخدام تقنية الموجات فوق السمعية"، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية- كلية العلوم، ١٩٩٠.

٢٦. Beyer, R.T. and Letcher, S.V. "Physical Ultrasonic", Second Edition, New York, pp ١٠-٧٠. ١٩٦٩.
٢٧. الطيار، صباح خضر "دراسة تأثير المذيبات المختلفة على الخصائص الفيزيائية لمادة بولي كلوريد الفايثيل باستعمال تقنية الموجات فوق السمعية"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد- كلية التربية الثانية، ابن الهيثم، ١٩٩٠.
٢٨. Hisuny, P. and Joseph, W. "J.Am. Chem. Sci.", ٧٧, ٨٤٧, (١٩٥٩).
٢٩. Emil and Harlod, M. "Cellulose and Cellulose Derivative", John Wily and Sons, Inc., pp ١٣-٩٣. ١٩٦٦.
٣٠. علوان، فاضل حسين ، "قياس جرعات أشعة كاما والنيوترونات السريعة والمهدئة والحرارية بطريقة التغير في متوسط الوزن الجزيئي لنترات السليلوز"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد- كلية العلوم- ١٩٧٩.
٣١. فرج، سعد حلبوص ، "دراسة تهدم الإشعاع الإلكتروني للبوليمرات باستعمال المجهر الإلكتروني بنمط تشغيلي مختلف"، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية- كلية العلوم، ١٩٧٩.
٣٢. بني ، ميخائيل شيعا ، "تشعيع البولي ستايرين بجسيمات بيتا"، رسالة ماجستير- كلية العلوم- جامعة بغداد، ١٩٨٣.
٣٣. Soldki, M.E. "Production, Composition and Biodegradation of Xanthan Gum", publ. by Bartlesville Energy Technology Cent. P ٣-٥, ١٩٨٣.
٣٤. Martin, F.D. and Kuntamukkula M.S., "J. Pollymeric Material Scienice and Engineering" V. ٥١, pub. Asc pp ٤٦٦-٤٧٠, ١٩٨٤.
٣٥. Thurston, G.B., "Aiche J.", Pub. by Aiche New York Pap ٥٢b, ٢٥p, ١٩٨٦.
٣٦. Hassan, S.K. "Acta Polymerica J.", V. ٣٩, N. ١١, p ٦٦٤, ١٩٨٨.
٣٧. Al-Ani, S.K.J., "Acustica J.", V. ٧٥, pp. ٢٧٦- ٢٧٨, ١٩٩٢.

٣٨. عبد المجيد، سعاد مصلح الدين ، "دراسة تأثير أشعة كاما على بعض الخصائص الفيزيائية لبعض البوليمرات الذائبة في الماء (بولي فاينيل باريليرون PVDP)". باستخدام تقنية الموجات فوق السمعية، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية- كلية العلوم، ١٩٩٣.
٣٩. Al-Ani, S.K. "College of Education J"., V. ١, N. ١, ١٩٩٤.
٤٠. Mansoe, B.A. "The Effect of Gamma Rays on some Physical Properties of Aqueous Solution of Polyvinyl Alcohol (PVA)", Al-Mustansiryah University, M.Sc., Thesis, ١٩٩٦.
٤١. السعدي، عباس جواد عبد "دراسة تأثير أشعة كاما على الخواص الفيزيائية لبعض العوازل الكهربائية البوليمرية"، اطروحة دكتوراه، جامعة بغداد- كلية التربية، ابن الهيثم، ١٩٩٧.
٤٢. Joshua, E.M., "Medical Plastics and Biomaterials Magazim", Bsh M. MPB, p٤٩, January. ١٩٩٧.
٤٣. Al-Bermany, A.K.J., "Babylon University J.", Vol. ٣, No. ٣, ١٩٩٨.
٤٤. Al-Bermany, A.K.J., "Babylon Univ. J.", Vol. ٣, No. ٥, ١٩٩٨.
٤٥. النصاروي، سمير حسن هادي "تأثير أشعة كاما على بعض الخصائص الفيزيائية لكاربوكسي مثيل سليلوز عالي اللزوجة وواطئ اللزوجة"، رسالة ماجستير – كلية العلوم- جامعة بابل، ١٩٩٨.
٤٦. عاشور، عبد الله سعيد ، "تأثير أشعة كاما على الخواص الكهربائية والبصرية لأغشية الجرمانيوم العشوائية الرقيقة النقية والمطعمة بالانتيمون"، رسالة ماجستير، جامعة بابل- كلية العلوم، ٢٠٠٠.
٤٧. Terri A. Camesano and Kevin J. Willeinson, "Biomacromolecules J." ٢, P. ١١٨٤- ١١٩١, ٢٠٠١.
٤٨. الميالي، خالدة حسين "تأثير أشعة كاما على بعض الخواص الفيزيائية لبولي ايزوبيوتلين"، رسالة ماجستير، جامعة بابل- كلية العلوم، ٢٠٠١.

٤٩. Al-Bermamy, A.K.J.; Al-Bassam, F.A. and Al-Mamory M.H. "Babylon Univ. J.", V. ٧, No. ٣, ٢٠٠٢.
٥٠. العامري، صالح حسون "تأثير أشعة كاما ودرجة الحرارة في بعض الخصائص الفيزيائية لبولي ستايرين بيوتاديين"، رسالة ماجستير، جامعة بابل- كلية العلوم، ٢٠٠٣.
٥١. Al-Bermamy, A.K.J., "Babylon Univ. J.", V. ٨, No. ٣, ٢٠٠٣.
٥٢. Bajpai, R.; N.B. Dhagat; R. Katare; P. Agrawal and S.C. Datt, "Bull. Mater. Sci.", V. ٢٦, N. ٤, ٢٠٠٣.
٥٣. المسعودي، نجاح كاظم عليان ، "دراسة تأثير الظروف البيئية في متراكبات البولي اثيلين عالي الكثافة المدعم بأسود الكربون"، رسالة ماجستير، كلية العلوم- جامعة بابل. ٢٠٠٤.
٥٤. النعماني، عباس هادي "تأثير أشعة كاما في بعض الخصائص الفيزيائية لمادتي هيدروكسي اثيل سيليلوز ومثيل سيليلوز"، رسالة ماجستير، جامعة بابل- كلية العلوم، ٢٠٠٠.
٥٥. العبادي، زياد "دراسة تأثير أشعة كاما على الخواص الفيزيائية لبولي ستايرين"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد- كلية التربية الثانية، ابن الهيثم، ١٩٩٥.
٥٦. Danial and Alberty, "Physical Chemistry", ٤th Edition, John, W. and Sons, Inc, pp ٤٤-٩٤. ١٩٧٥.
٥٧. Norbet, M. and Leons, L., "Cellulose and Cellulose Derivatives", Vol. V, Part. V, John, W. and Sonc, Inc., ١٩٧١.
٥٨. Garl zesis. "Operating Instruction Abbe-Refroctometer". West Germany oberkochen, pp ٣-٢٥. ١٩٨٥.
٥٩. الشربيني، حسن والخياط، بتول وحسون، صبحي كمال ، "البصريات الفيزيائية"، كلية التربية، جامعة بغداد، ص: ٣٦-٦٣. ١٩٨٢.
٦٠. Grant, R. Fowels, "Interoduction to Modern Optics", Holt Rinehart and Winston, Inc., Second Edition, pp ٧٠-١٦٠. ١٩٧٥.
٦١. فرانسيس أ. جنكيز وهارفي إ. هواين، "أساسيات البصريات" ترجمة أ.د عبد الفتاح أحمد الشاذلي وآخرون، الطبعة العاشرة، ص: ٥٨-٦٧٥. ١٩٨١.

٦٢. Sears, F.W. "Optics", Addition-Wesley Publish in Company, Inc., Third Edition. ١٩٦٤.
٦٣. J.Robbins ، "الأيونات في المحلول"، ترجمة د.طارق عبد الكاظم و د.علي محمد وهيفاء عبد المجيد وفوزي عبد الأمير، ص: ٣٨-٧٩. ١٩٨٣.
٦٤. حنا ، ادمون ميخائيل ، "الكيمياء الكهربائية"، الطبعة الأولى، دار الحكمة للطباعة والنشر- بغداد ص: ١٥-٢٥. ١٩٩٢ .
٦٥. Ian, Sutherland, S. "Microbiology to Day" Vol. ٢٩, pp. ٧٠-٧١, May. ٢٠٠٢.
٦٦. Norton, I.T.; Goodall, D.M.; Frangou, S.A.; Morris, E.R.and Recs, D.A., " J. Mol. Biol.", ١٧٥, ١٩٨٤.
٦٧. Ineson, A. Chapman and Hallpubilshars, "Thickening and Gelling Ageuts for Food", pp ٩٠-١٢٠. ١٩٩٢.
٦٨. Anon, "Society of Petroleum Eng. of AIME J.". Pub. by Soc. of Pc. Eng. of AIME. USA, P. ٤٨٢, ١٩٨٥.
٦٩. Robert, L.D., "Hand Book of Water Soluble Irns and Resins". Mc Graw Hill, Inc. ١٩٨٠.
٧٠. Jeannes, A. Pittsley, J.E. Senti, F.R., "J. Appl. Pol. Sci.", ٥, ٥١٩, ١٩٦١.
٧١. Hassun, S.K. and Rahman, S. "Iraqi J. of Sci.", V. ٣٠, N. ٣, p ٤٢٦, ١٩٨٩.
٧٢. Al-Bermany, A.K. and Samir, H.H., "Bab. Univ. J." V. ٤, N. ٣, ١٩٩٨.
٧٣. Subhi, K.H. and Suad O. IsA, "Iraqi J. Sci." V. ٣١, N. ٣, ١٩٩٠.
٧٤. Al-Bermany, A.K. "Bab. Univ. J." V. ٣, N. ٨, ٢٠٠٣.
٧٥. Rajulu, A.V. and Raddy, R.L. "J. Bolymeric Mater"., ٥, ٤٦٧, ٢٠٠٠.
٧٦. Al-Bermany, A.K.J.; Al-Nesrawy, S.H.H. and Al-Geaafvy N, B.H. "Babylon University J.", V. ٩, N. ٣, ٢٠٠٣.

٧٧. Hassun, S.K.; Hussoin, K.H. and Hassan, N.A. " Acta Poly: J.", V. ٤١, N. ٨, pp ٤٣٨-٤٤١, ١٩٩٠.
٧٨. Hassun, S.K.; Hussain, H. and Hassan, N.A. "Acta Polymerica J.", V. ٤١, N. ٨, ١٩٩٠.
٧٩. Hassun, S.K. and Rahman "Acta Polymerica", V. ٣٩, N. ١١, ١٩٨٨.
٨٠. Maffezzoli, A. "A. Tarzia and D. Cannoletta, Mcromol". Symp. ١٣٦, ١٤٩, ١٩٩٩.
٨١. Messina, Incorporated "Product Data", Travis suite ٧٤٠ LBB DaHas, Tcxas, p ٤. ١٩٨٢.
٨٢. Hassun, S.K.; Hassan, N.A. and Faisel, A. "Engineering Tech. J." ١٢, N. ١٠, ١٩٨٩.
٨٣. Dunbar, J.H.; North, A.M.; Pethrich, R.A. and Poh, P.T. "Polymer", p ٦٦٤, ١٩٨٠.