# دراسة تغيرات الأوزان الجزيئية (Mw ـ Mv) في أثناء عمليات التشكيل لعدد من البوليمرات وفق ترسيم كول ـ كول تحت تأثير درجات الحرارة والترددات الديناميكية المختلفة

**فواز الديري، عدنان شحادة، فايز فلوح، نزار فلوح وأحمد نظام الدين**

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – الجمهورية العربية السورية

تاريـخ الإيداع ١٩٩٩/٠٥/٢٢

قبل للنشـر في ١٩٩٩/٠٩/٠٦

## الملخص

درسنا تغيرات Mw و Mv بدلالة ترسيم كول ـ كول تحت تأثير درجات الحرارة والتـرددات الديناميكيـة المختلفة لعدد من البوليمرات: البولي بروبيلان PP إيزوتاكتيك والبولي بوتن PB والبولي أميد ـ ١٢ PA-١٢ والبولي إتيلان مرتفع الكثافة HDPE والبولي فينيل كلوريد PVC.

استخدمنا مقياس ريومتر نظام الدكتور كيبس لتعيين اللزوجة المحددة .η تحت تأثير زاوية تشوه °٢، ومقياس اللزوجة لإبل هود لتعيين اللزوجة المميزة [η].

وضعنا العلاقة التجريبية التالية: Mw = X . Mv (١)

حيث: Mw ـ معدل الوزن الجزيئي الوزني وMv ـ معدل الوزن الجزيئي اللزوجي و X ـ ثابت.

عينا الثابت X اعتماداً على قيم Mw و Mv المحددة بتعيين اللزوجة المحددة .η باستخدام ترسيمات كول ـ كول، واللزوجة المميزة [η] على الترتيب لأربعة من البوليمرات المدروسة، وهي: البولي بروبيلان إيزوتاكتيك والبولي بوتن والبولي أميد ـ ١٢ والبولي إتيلان مرتفع الكثافة، ووجدنا أنه يساوي ١,٠٧٥٣ وبالتالي تأخذ العلاقة (١) الشكل: Mw = ١,٠٧٥٣. Mv (٢)

تأكدنا من صحة هذه العلاقة على مثال البولي فينيل كلوريد بتعيين معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw له بطريقة اللزوجة المحددة .η، وحساب Mv من العلاقة ٢، ولقد أظهر تعيين معـدل الـوزن الجزيئـي اللزوجي Mv للبولي فينيل كلوريد بطريقة اللزوجة المميزة [.η] تطابقاً جيداً بين القيم المحسوبة بالعلاقة ٢، والمحددة بالتجربة.

**الكلمات المفتاح:** البولي بروبلين، البولي بوتن، البولي أميد ـ ١٢ البولي إتيلان مرتفع الكثافة، البولي فينيل كلوريد.

# Study of the Molecular Weight (Mw, Mv) Variations During the Formation of Some Polymers According to Cole - Cole Represntations Under Variable Temperature, Dynamic Frequencies

**Fawaz- Al Deri; Adnan Chehadeh; Fayez Fallouh; Nizar Fallouh; and Ahmad Nizam Aldine**

**Department of Chemistry -Faculty of science- Damascus University-Syria**

**Received ٢٢/٠٥/١٩٩٩**

**Accepted ٠٦/٠٩/١٩٩٩**

## Abstract

**The molecular weight (Mw, Mv) variations according to Cole - Cole representations were studied by applying variable temperature degrees, dynamic frequencies on a number of polymers: polypropylene (PP) isotactic, polybutene (PB), polyamide-١٢ (PA-١٢), high density polyethylene (HDPE).**

**The rheometer system of Kepes was used to determine the Newtonian viscosity (η.) under a deformation angle (٢°) and an Abel-Hood viscometer was used to determine the intrinsic viscosity [η].**

**An empirical formula was suggested and used: Mw = X. Mv (١)**

**where: Mw - The weight average molecular weight, Mv - The viscosity average molecular weight, X - constant.**

**Then the constant (X) was calculated by using Mw and Mv, which were determined from the Newtonian viscosity (η.) by using Cole - Cole representations and the intrinsic viscosity [η] for four polymers PP, PB, PA-١٢ and HDPE. and it was found to be X = ١,٠٧٥٣. So that formula (١) became:**

**Mw = ١,٠٧٥٣ . Mv (٢)**

**In order to test the reliability of this formula it was applied on polyvinyl chloride by determining its weight average molecular weight Mw by using the Newtonian viscosity (η.) method and calculating Mv from formula (٢). The determination of the viscosity average molecular. weight Mv of the polyvinyl chloride by using the intrinsic viscosity [η], showed good agreemenl between the calculated values according to formula (٢) and those experimentally determined values.**

**Key words:** Variation of molecular weights of Polymers, polyproplene, polybutene, polyamide-١٢. high density polyethylene and polyvinyl chloride.

## المقـدمـة

يتم تشكيل البوليمرات بطرائق الحقن والبثق والسحب والـنفخ، وهـي فـي الحالـة المنصهرة، مما يسبب جريان تفاعلات تحطيم ميكانيكية وحرارية لهذه البوليمرات أثنـاء عمليات التشكيل، الأمر الذي ينعكس على الخواص الميكانيكيـة والفيزيائيـة للمنتجـات النهائية.

إن معرفة هذه التغيرات تُعد أمراً مهما في توقع الخواص المذكورة للمنـتج النهـائي، وبالتالي توفير الظروف اللازمة لإنتاج سلع بمواصفات ثابتة، باستعمال دفعات مختلفة من المواد الأولية.

بما أن الخواص الميكانيكية والفيزيائية تتأثر بالوزن الجزيئـي، فمواصـفات السـلع النهائية تتأثر بدورها بمجموع العوامل التي ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالوزن الجزيئي، كالقوى بين سلاسل البوليمر ودرجة الانصهار، وحرية الحركة الموضـعية للسلاسـل ومرونـة السلاسل البوليمرية ودرجة الانتقال الزجاجي (التزجج)؛ فتزداد درجة الانصهار بازديـاد الوزن الجزيئي وبالعكس، كما أنها ترتفع بازدياد القوى بين السلاسل البوليمريـة نتيجـة لاحتوائها زمراً قطبية، أو لوجود روابط هدروجنية بينها، أو لبنيتها الخطية. ويؤدي عـدم انتظام السلاسل البوليمرية إلى خفض درجة الانصهار، وبالعكس.

إن التغيرات الطارئة على الوزن الجزيئي نتيجة الاجهادات الإستاتيكية أو الديناميكيـة أو درجات الحرارة تقود إلى خفض مرونة السلاسل البوليمرية، وبالتالي خفـض درجـة الانصهار والكثافة، ومن ثم خفض متانة الشد والاستطالة؛ كما تترافق بالتغيرات الحاصلة للوزن الجزيئي تغيرات محسوسة لدرجة الانتقال الزجاجي (التزجج) Tg، وما يتبعهـا مـن تغيرات في الحجم النوعي، والسعة الحرارية، ومعامل المرونة [١]، حيث تزداد درجة الانتقال الزجاجي بزيادة الوزن الجزيئي، مما يعكس ذلك على متانة السلاسـل ومرونتهـا، وتنـاظر السلسلة البوليمرية، وطبيعة تشابكها، وقطبية البوليمر، ودرجة التفرع [٣].

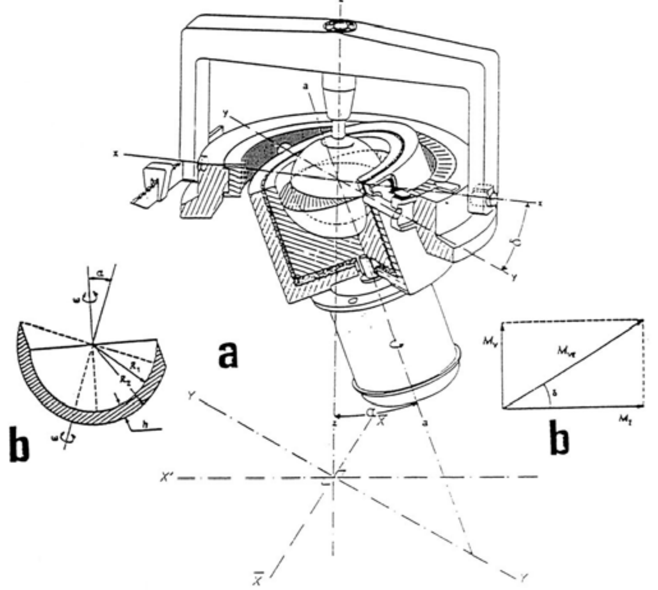
إن معرفة التغيرات التي تطرأ على الوزن الجزيئي تلقي بضوئها على مواصـفات السـلع النهائية كالخواص الفيزيائية والميكانيكية والريولوجية والكيميائيـة، وشـروط التشـكيل بتقانات البثق والحقن والكبس [٣].

## مـواد البحث وطرائقـه

أجرينا الدراسة بوساطة ريومتر نظام الـدكتور كيـبس (الشـكل١). [٤] و[٥] و[٦] ومقياس اللزوجة لإبل هود [٧].

درست اللزوجة .η المحددة، تحت ترددات ضمن المجـال[HZ] ٢٠ -١٠$^{-٣}$ وزاويـة تشوه α تساوي ٢°، عند درجات الحرارة: (C̊) ٢٤٦ - ١٨٦ بالنسـبة للبـولي بـروبيلن

إيزوتاكتيك، و(C̊) ٢١٦ - ١٤٦ بالنسبة للبولي بوتن، و(C̊) ٢٤٠ - ٢٠٠ بالنسبة للبولي أميد ـ ١٢ و (C̊) ٢٢٦ – ١٤٠ بالنسبة للبولي إتيلن مرتفع الكثافة، وكـذلك عنـد درجـات الحرارة (C̊) ١٩٠ – ١٦٠ بالنسبة للبولي فينيل كلوريد.




**الشكل (١)**

ودرست اللزوجة المميزة [η]، باستخدام مقياس إبل هود، وبحضور محلات مناسـبة للبوليمرات المدروسة، كما في الجدول ١.

**الجدول (١) قيم الثوابت α و κ للمواد المدروسة.**

| المرجع | المحل | C̊ | κ | α | المواد |
|---|---|---|---|---|---|
| ٨ | ديكالين | ١٣٥ | ١،٦ . ١٠ ^-٢^ | ٠،٧٧٠ | PP |
| ٩ | ديكالين | ١٣٥ | ٤٠. ١٠ ^-٣^ | ٠،٧٢٠ | PB |
| ١٠ | حمض النمل | ٢٥ | ٢،٢٦. ١٠ ^-٢^ | ٠،٨٢٠ | PA - ١٢ |
| ١١ | ديكالين | ٧٠ | ٣،٨٧. ١٠ ^-٣^ | ٠٧٣٨ | HDPE |
| ١٢ | حلقي هكسانون | ٢٥ | ٢،٦٩. ١٠ ^-٢^ | ٠،٧٢٠ | PVC |

البوليمرات: PP وPB وPA-١٢ وHDPE المستعملة في الدراسة من إنتاج الشـركة الفرنسية C.D.F-Chimie، في حين أن البولي فينيل كلوريد PVC المدروس، من المـواد الأولية المستخدمة في الشركة الأهلية للمنتجات المطاطية والبلاستيكية في دمشق.

## النتائج العملية

### الخواص الديناميكية، وترسيم كول ـ كول

درسنا الخواص الديناميكية باستخدام جهاز ريومتر نموذج دكتور كيبس. ويستند مبـدأ القياس إلى تمحور نصفي كرة تسمحان للمادة المدروسة الانزلاق فـي حالـة الـدوران، وقياس انفعال القص الجيبي والعزم المتولد في أي نقطة على هذه المادة، وقمنا بحسـاب الجزء الحقيقي η′ للزوجة المركبة η، الذي يمثل سلوكية اللزوجة فـي المـادة، وكـذلك الجزء الوهمي η″ الذي يمثل سلوكية المرونة، وفق العلاقات التالية [١٣].

$$\eta = \eta' - j\,\eta'' \qquad (٣)$$

$$\eta' = M_v \,.\, C_v \qquad (٤)$$

$$\eta'' = M_E \,.\, C_v \qquad (٥)$$

**حيث:** Cv ثابت يتعلق بالجهاز، Mv و $M_E$ العزوم عند الجزئين الحقيقي والوهمي للزوجة على التوالي أثناء القياس.

تبين الأشكال ٢ و٣ و٤ و٥ و٦ ترسيم كول ـ كول لتحولات الجزء الوهمي η″ بدلالة الجزء الحقيقي η′ عند درجات الحرارة المدروسة، وسرعات زاوية متنوعة للبـوليمرات: البولي بروبيلن إيزوتاكتيك، والبولي بوتن والبولي أميد ـ ١٢، والبـولي إيـتلن مرتفـع الكثافة، والبولي فينيل كلوريد على الترتيب.

ولقد وجدنا أن هذه التحولات تتبع سلوكية قطاع من الدائرة، يقطع محور السينات عند الترددات المعدومة، وهو ما يمثل قيمة اللزوجة المحددة. η لكل درجة حرارة معينة [١٤] [١٥].

تبين الجداول ٢ و٣ و٤ و٥ قيم اللزوجة .η للمواد المدروسة عند درجـات الحـرارة المختلفة، لكل بوليمر على حدة.

**الجدول (٢) قيم اللزوجة المحددة .η للبولي بروبيلن إيزوتاكتيك (PP).**

| ع | ١٨٦ | ١٩٦ | ٢٠٦ | ٢١٦ | ٢٢٦ | ٢٣٦ | ٢٤٦ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| اللزوجة المحددة (Pa.s) .η | ١٢٢٠٠ | ١١٣٠٠ | ٨٠٠٠ | ٧٠٠٠ | ٦١٠٠ | ٥٥٠٠ | ٤٣٠٠ |

**الجدول (٣) قيم اللزوجة المحددة .η للبولي بوتن (PB)**

| ع | ١٤٦ | ١٥٦ | ١٦٦ | ١٧٦ | ١٨٦ | ١٩٦ | ٢٠٦ | ٢١٦ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| اللزوجة المحددة (Pa.s) .η | ١٦٩٠ | ١٤٩٠ | ١٤٧٠ | ١٠٧٠ | ٨١٠٠ | ٧١٠٠ | ٤٨٠٠ | ٤١٠٠ |

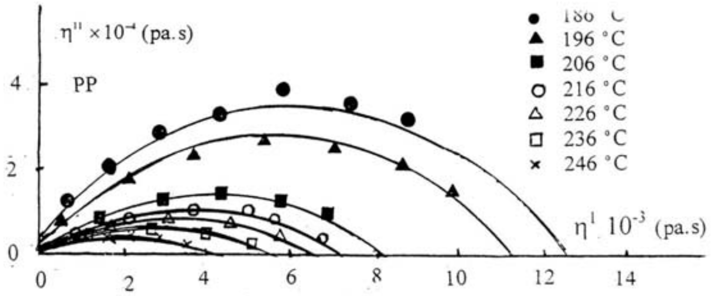
| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | ٠ | ٠ | ٠ | ٠ | |

**الجدول (٤) قيم اللزوجة المحددة η. للبولي أميد – ١٢ (PA - ١٢)**

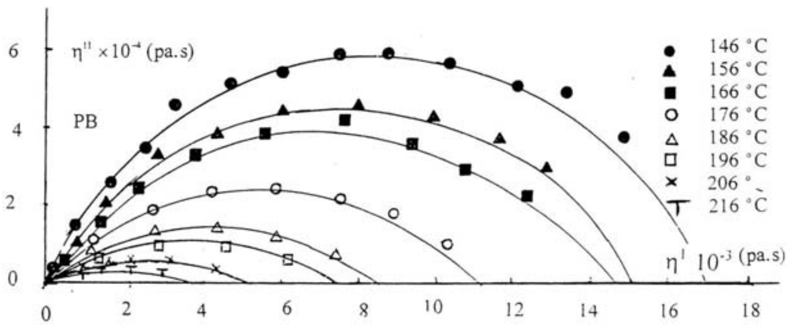
| ٢٤٠ | ٢٣٠ | ٢٢٠ | ٢١٠ | ٢٠٠ | ºC |
|---|---|---|---|---|---|
| ٤٠٠٠ | ٦٣٠٠ | ٨٥٠٠ | ١١٥٠٠ | ١٦٠٠٠ | اللزوجة المحددة (Pa.s) .η |

**الجدول (٥) قيم اللزوجة المحددة η. للبولي إيتان مرتفع الكثافة (HDPE)**

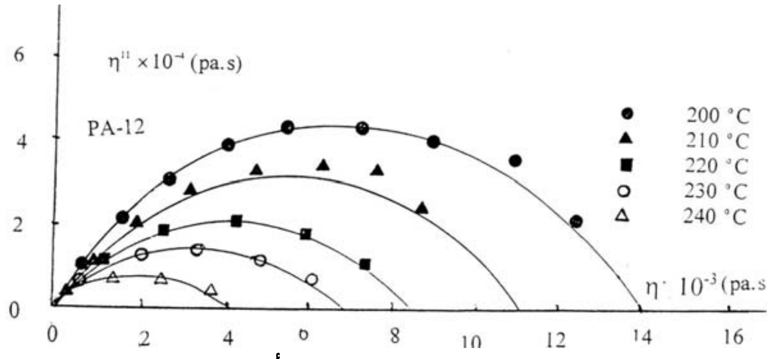
| ٢٠٠ | ١٨٠ | ١٦٠ | ١٤٠ | ºC |
|---|---|---|---|---|
| ٨٥٠ | ٢٦٠٠ | ٤٩٠٠ | ٨٥٥٠ | اللزوجة المحددة (Pa.s) .η |



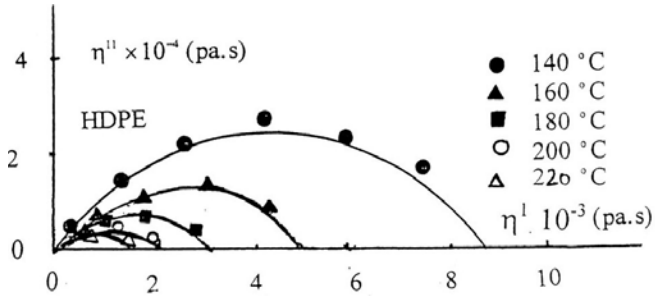

**الشكل (٢) ترسيم كول – كول للبولي البروبيلين PP**



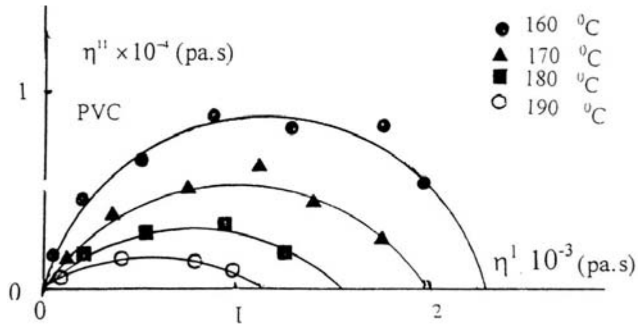

**الشكل (٣) ترسيم كول – كول للبولي بوتين PB**




**الشكل (٤) ترسيم كول ـ كول للبولي أميد ـ PA-١٢**




**الشكل (٥) ترسيم كول ـ كول للبولي إيتيلين مرتفع الكثافة HDPE**




**الشكل (٦) ترسيم كول ـ كول للبولي فينيل كلوريد (PVC)**

استخدمنا لتعيين معدل الوزن الجزيئي اللزوجي Mv مقياس اللزوجة لإبل هود، فحددنا اللزوجة النسبية $\eta_r$ ثم اللزوجة المميزة [η]، ومن علاقة ماركوفينغ حسبت قيم معدل الوزن الجزيئي اللزوجي Mv [١٦].

$$[\eta] = K . M_v^{\alpha} \quad (٦)$$

حيث: α و K ثابتان ريولوجيان، ويورد الجدول (١) قيمهما لجميع البوليمرات المدروسة.

وباستخدام قيم اللزوجة المحددة .η التي عينت بيانياً، كما أسلفنا، والواردة في الجداول ٢ و٣ و٤ و٥، قمنا بحساب معدل الوزن الجزيئي الوزنيMw من العلاقة التالية [١٧].

$$\eta_{\cdot} = A.\, M_w^{٣،٤} \qquad (٧)$$

وذلك بعد استنتاج قيمة الحد A في هذه العلاقة، كما يلي:

$$\eta_{\cdot} = ١٠^{-٩}.\, Z_w^{٣،٤} \qquad (٨)$$

وأن Zw يرتبط بـ Mw بالعلاقة:

$$Mw = w.\, Zw \,/\, \text{عدد حدود الحلقة المونومرية} \qquad (٩)$$

**حيث:** w ـ الوزن الجزيئي للمونومر.

ونجد من العلاقة (٩) أن:

$$Zw = \frac{Mw.\,\text{عدد حدود الحلقة المونومرية}}{W} \qquad (١٠)$$

وبتبديل قيمة Zw من (١٠) في (٨)، نجد ما يلي:

$$\eta_{\cdot} = \frac{Mw^{٣،٤}..(\text{عدد حدود الحلقة المونومرية})^{٣،٤}}{W^{٣،٤}} \qquad (١١)$$

وبإعادة ترتيب العلاقة السابقة نجد ان.

$$\eta_{\cdot} = \frac{١٠^{-٩}..(\text{عدد حدود الحلقة المونومرية})^{٣،٤}}{W^{٣،٤}}\,.\, M_W^{٣،٤} \qquad (١٢)$$

وتبين الجداول ٦ و ٧ و ٨ و ٩ قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw، ومعدل الوزن الجزيئي اللزوجي Mv، والمعدل الوزني لعدد الحدود في السلسلة Zw لكل من البولي بروبيلن (PP) والبولي بوتن (PB) والبولي أميد ـ ١٢ والبولي إتيلن مرتفع الكثافة (HDPE) على الترتيب.

**الجدول (٦) قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw، واللزوجي Mv، والمعدل الوزني لعدد الحدود في السلسلة للبولي بروبيلن.**

| ℃ | ١٨٦ | ١٩٦ | ٢٠٦ | ٢١٦ | ٢٢٦ | ٢٣٦ | ٢٤٦ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mw g/mol | ٩٨٨٦٨ | ٩٦٦٦٤ | ٨٧٣٢٨ | ٨٣٩٦٤ | ٨٠٦٣٤ | ٧٨٢١٥ | ٧٢٧٥٣ |
| Mv g/mol | ٩١٩٤٧ | ٨٩٨٩٨ | ٨١٢١٥ | ٧٨٠٨٦ | ٧٤٩٩٨ | ٧٢٧٣٩ | ٦٧٦٦٠ |
| Zw | ٧٠٦٢ | ٦٩٠٤ | ٦٢٣٧ | ٥٩٩٧ | ٥٧٥٩ | ٥٥٨٦ | ٥١٩٦ |

**الجدول (٧) قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw، واللزوجي Mv، والمعـدل الـوزني لعـدد الحدود في السلسلة للبولي بوتن.**

| C̊ | ١٤٦ | ١٥٦ | ١٦٦ | ١٧٦ | ١٨٦ | ١٩٦ | ٢٠٦ | ٢١٦ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Mw g/mol | ١٠٨٨١٣ | ١٠٤٨٥٦ | ١٠٠٠١٠ | ٩٥١٢٦ | ٨٧٦٤٨ | ٨٤٣١٥ | ٧٥١٤٥ | ٧١٧٤١ |
| Mv g/mol | ١٠١١٩٦ | ٩٧٥١٦ | ٩٢٩٩٧ | ٨٨٤٦٧ | ٨١٥١١ | ٧٨٤١٢ | ٧٩٨٨٤ | ٦٦٧١٩ |
| Zw | ٧٧٧٢ | ٧٤٨٩ | ٧٤٦٠ | ٦٧٩٤ | ٦٢٦٠ | ٦٠٢٢ | ٥٣٦٧ | ٥١٢٤ |

**الجدول (٨) قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw، واللزوجي Mv، والمعـدل الـوزني لعـدد الحدود في السلسلة للبولي أميد ـ ١٢**

| C̊ | ٢٠٠ | ٢١٠ | ٢٢٠ | ٢٣٠ | ٢٤٠ |
|---|---|---|---|---|---|
| Mw g/mol | ١١٥٩٠٠ | ١٠٥١٧٣ | ٩٦٢٢٦ | ٨٨١١١ | ٧٧٠٩٢ |
| Mv g/mol | ١٠٧٧٨٧ | ٩٧٨١٠ | ٨٨٤٩٠ | ٨١٩٤٣ | ٧١٦٩٥ |
| Zw | ٧٦٤٨ | ٦٩٤٠ | ٦٣٤٩ | ٥٨١٤ | ٥٠٨٧ |

**الجدول (٩) قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw، واللزوجي Mv، والمعـدل الـوزني لعـدد الحدود في السلسلة للبولي إتيلين مرتفع الكثافة.**

| C̊ | ١٤٠ | ١٦٠ | ١٨٠ | ٢٠٠ |
|---|---|---|---|---|
| Mw g/mol | ٨٩٠٥٢ | ٧٥٦٠٢ | ٦٢٧٤٦ | ٤٥١٦٢ |
| Mv g/mol | ٨٢٨١٨ | ٧٠٣٠٩ | ٥٨٣٥٣ | ٤٢٠٠٠ |
| Zw | ٦٣٦٠ | ٥٤٠٠ | ٤٤٨١ | ٣٢٢٥ |

استخدمنا قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw، ومعدل الوزن الجزيئـي اللزوجـي Mv، الواردة في الجداول السابقة ٦ و٧ و٨ و٩ لوضع العلاقة التجريبية التالية بينهما:

$$Mw = x. Mv \qquad (١٣)$$

**حيث:** X ـ ثابت تجريبـي تم الحصول عليه بتقسيم القيم Mw على قيم Mv الموافقة ويبينها الجدول ١٠

**الجدول (١٠) حساب قيمة الثابت التجريبي × في العلاقة (١٣)**

| البـولـيـمـر | قيم X = $\frac{Mw}{Mv}$ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | $\frac{Mw}{Mv}$ | المتوسط |
| البولي بروبيلان | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | | ١,٠٧٥ |
| البولي بوتن | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ |
| البولي أميد | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | | | | ١,٠٧٥ |
| البولي أتيلان مرتفع الكثافة | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | ١,٠٧٥ | | | | | ١,٠٧٥ |
| متوسط قيم X | ١,٠٧٥ | | | | | | | | |

يتضح من الجدول ١٠ أن متوسط قيمة الثابت X في العلاقة (١٣) يساوي ١،٠٧٥٣، وبالتالي تأخذ العلاقة (١٣) الشكل:

$$Mw = ١,٠٧٥٣. Mv \quad (١٤)$$

تأكدنا من صحة العلاقة (١٤) بتعيين قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw للبـولي فينيل كلوريد بطريقة اللزوجة المحددة η. (الجدول ١١) المعينة من ترسـيمات كـول ـ كول، تحت تأثير درجات الحرارة المختلفة (الشكل٦) وحساب قيم معدل الوزن الجزيئـي اللزوجي Mv من هذه العلاقة ومقارنتها مع القيم الموافقة المحـددة تجريبيـاً، بطريـق اللزوجة المميزة [η] (الجدول ١٢).

**الجدول (١١) قيم اللزوجة المحددة η. للبولي فينيل كلوريد**

| ºC | ١٦٠ | ١٧٠ | ١٨٠ | ١٩٠ |
|---|---|---|---|---|
| اللزوجة المحددة η. (Pa.s) | ٢٣٢٠ | ١٩٣٠ | ١٥٠٣ | ١٠٧٥ |

**الجدول (١٢) قيم معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw وقيم معدل الوزن الجزيئي اللزوجـي Mv المحسوبة من العلاقة (١٤)، والمعينة بطريقة اللزوجة المميزة [η.]، والمعـدل الوزني لعدد الحدود في السلسلة للبولي فينيل كلوريد**

| ºC | ١٦٠ | ١٧٠ | ١٨٠ | ١٩٠ |
|---|---|---|---|---|
| Mw g.mol ⁻ ¹ | ٩٠٣٦٤ | ٨٥٥٤١ | ٧٩٤٧٤ | ٧١٩٧٩ |
| Mv المحسوبة بالعلاقة (١٤) . g. mol ⁻ ¹ | ٨٤٠٣٦ | ٧٩٥٥١ | ٧٣٩٠٩ | ٦٦٩٣٨,٥ |
| Mv المعينة بالتجربة بطريقة اللزوجة المميزة [η] g. mol ⁻ ¹ | ٨٤٠٣٨ | ٧٩٥٥٣ | ٧٣٩١٠ | ٦٦٩٤٠ |
| Zw | ٤٣٣٧ | ٤١٠٦ | ٣٨١٤ | ٣٤٥٥ |

يظهر الجدول (١٢) تطابقاً جيداً بين قيم معدل الوزن الجزيئي اللزوجي Mv المعينـة تجريبياً والمحسوبة بالعلاقة (١٤)، مما يمكن من تعميم هذه العلاقـة علـى البـوليمرات الأخرى.

## النتائـــج

ـ عينت اللزوجة المحددة η. للعينات المدروسة، وفق ترسيم كول ـ كـول، ولقـد وجدنا أن اللزوجة المحددة η. تنخفض بارتفاع درجة الحرارة، كما عين معـدل الـوزن الجزيئي الوزني Mw وفق تغيرات اللزوجة بدلالة درجات الحرارة.

ـ عينت اللزوجة المميزة [η] وحساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي Mv.

ـ تم بيان إمكان ربط معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw ومعدل الـوزن الجزيئـي اللزوجي Mv، بعلاقة تجريبية من الشكل: Mw = ١،٠٧٥٣. Mv

ـ إن تعيين معدل الوزن الجزيئي الوزني Mw يمكن من تحديد اللزوجة المميزة [η]، وبالتالي تعيين طاقات تنشيط الانسياب في الحالة المنصهرة، الأمر الذي يمكن من معرفة التغيرات الطارئة على البوليمرات عند درجات الحرارة المختلفة، ولا سيما المرتفعة منها، وبالتالي يقودنا إلى الاستدلال على التغيرات التي تـنعكس علـى الخـواص الفيزيائيـة والميكانيكية للسلع المصنعة، أو بمعنى آخر يقودنا للتنبؤ بشروط عمليات التشكيل النهائية.

## REFERENCES


١. Anderson, A. J., Dawes, E. A. Microbial Re., ٥٤ (١٩٩٠) ٤٥٠.
٢. Sharma, R., & Ray, R. A., j. Macromol. Sci.-Rev., C٣٥ (٢) (١٩٩٥) ٣٢٧.
٣. King, P. P., J. Chem. Tech. Biotechnol. ٣٢ (١٩٨٢) ٢.
٤. A. Kepes, Etude rhéologique des Polyméres, Mazingarbe (France) ٣٠ Octobre ١٩٧٦.
٥. T. E. R. Jones, K.Walters, Brit. J. Phys. ٢ (١٩٦٩) ٨١٥.
٦. M.yamamoto, Communication Privée, Société Contraves, Zurich (suiss).
٧. J. F. May, Techniques de L'ingénieur, Plastiques. ٥ (١٩٨٥) ٣٦١٧.
٨. F. C. Bawden, N.W. Prie, Unpul. Advan. Enzymol ٥,١ (١٩٤٥).
٩. O. Bodman, D,Kanz; G.V. Schulz, Makromol. Chem. ٤١ (١٩٦٠) ٢٢٥.
١٠. M. Kurata; Y.Tsunashima; M.iwama; K.kamaday Viscosity molecular Weight relationships and Unperturbed dimensions of Linear Chain molecules, in "Polymer hand book" ; P. IV-٢٧, J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds. John Wiley and Sons. new york (١٩٧٥).
١١. T. Skedberg, I,B,Eriksson, J.Am. Chem. Soc. ٥٥. ٢٨٣٤. (١٩٣٣).
١٢. M. Mikaliev and M.Natov. Techniques de l'ingénieur, Plalstiques. P-١٨ (١٩٦٦).
١٣. J.Delale; R.Genillon; J.F.MAY et Setytre. Eur. Poly. J. vol ١٩ N. ٦ (١٩٨٣) ٤٨٧.
١٤. J. Guillet; A. Maazouz et J. F. May. Eur. Polym. J. vol. ٢١ No ١٢ (١٩٨٥) ١٠٢٧.
١٥. K.S. Cole et R. H. Cole. J. Chem. Phys., ٩ (١٩٤١) ٣٤١.
١٦. R. S. Lenk. Polymer Rheology. Applied Seince. LTD . London (١٩٧٨) ٣٧.
١٧. C.Carrot. These, Université Jean Monnet, Saint - Etienne, France (١٩٩٠) ٧٠.