



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الفيزياء



دراسة تأثير التدعيم بملحي النيكل والكادميوم على بعض الخصائص الفيزيائية للخليط البوليمري (PVA-PVP)

رسالة مقدمة الى
مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الفيزياء

تقدمها

رنا سعد محمود

بكالوريوس علوم فيزياء 2004 م

بإشراف

أ.د. نبيل علي بكر

أ.د. صباح انور سلمان

2019 م

1441 هـ



*Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Diyala
College of Science
Department of Physics*



**Study of the Effect of Nickel and Cadmium Salts
Reinforcement on Some Physical Properties of
[PVA–PVP] Polymer Blend**

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science-University of Diyala
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of
Science in Physics

by

Rana Saad Mahmood

B. Sc. in Physics (2004)

Supervised by

Prof. Dr. Sabah Anwer Salman

Prof. Dr. Nabeel Ali Bakr

2019 A.D.

1441 A.H.

(1-1) المقدمة

Introduction

تشكل البوليمرات (Polymers) مواد مهمة في مجال الصناعات الحديثة لما تتميز به من صفات جعلتها تفوق المواد التقليدية المستخدمة، إضافة الى رخص تكاليف تحضير الكثير منها فهي غير قابلة للصدأ والتآكل، خفيفة الوزن ولها خصائص ميكانيكية جيدة. وقد نال موضوع البلمرة (Polymerization) والبوليمرات اهتمام الأوساط العلمية والصناعية، وقد شغل عدد من الباحثين البوليمرات ووسائل دراسة خصائصها وتصنيعها مما أدى إلى تحسينها وزيادة مجال استخدامها في مختلف جوانب الحياة. فقد دخلت البوليمرات في انتاج معظم المواد الصناعية من لعب الأطفال وهياكل السيارات والطائرات، كما برز استخدام البوليمرات في صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الكيمائية، وقد صنفت عدد من البوليمرات ضمن العوازل حيث استخدمت في مجال الصناعات الالكترونية لإنتاج مواد مفيدة كألواح الدوائر الالكترونية ومواد للعزل الكهربائي وطلاء الأسلاك الكهربائية والتوصيلات الكهربائية، وهي استخدامات تلائم الطبيعة العازلة لأغلب البوليمرات، ونظرا إلى ما تتصف به عدد من البوليمرات من درجات حرارة وإجهاد عاليين، فقد أصبحت بديلا لكثير من معادن البناء التقليدية، في حين برز استخدام البوليمرات المسلحة في البناء الجاهز و للعزل الحراري والصوتي الجيد ومقاومتها للظروف الجوية [1].

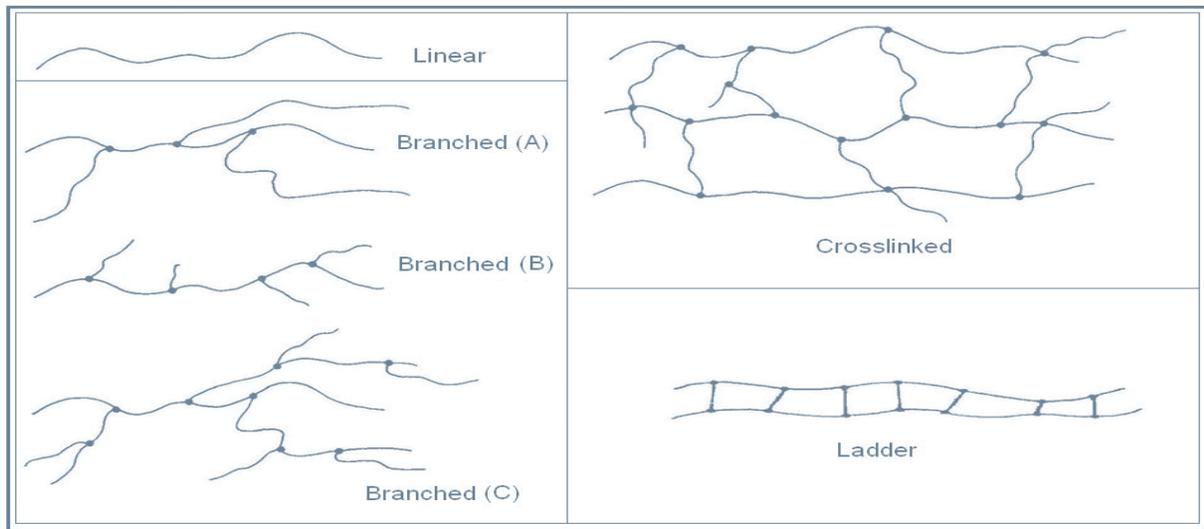
(2-1) البوليمرات

Polymers

يعرف علم البوليمر بأنه علم الجزيئات الكبيرة والتي تدعى بالمونيمرات (Monomers) وكل واحدة تمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر، وترتبط هذه الوحدات البسيطة بعضها مع بعض بأواصر كيميائية مكونة من سلاسل جزيئية طويلة ونظراً لذلك فهي عادة تتمتع بوزن جزيئي عالٍ مقارنة بالمركبات الأخرى [2,3]، ويسمى عدد المونيمرات التي تكون السلسلة البوليمرية بدرجة البلمرة (Degree of Polymerization) [4].

يأتي مصطلح البوليمر (Polymer) من أصل لاتيني يتكون من مقطعين الاول (Poly) بمعنى متعدد والثاني (mer) بمعنى وحدة أو الجزء أي أن البوليمر يكون متعدد الوحدات لذلك فإن (mer) تمثل الوحدة التكرارية في السلسلة البوليمرية. ان الاواصر التي تربط الجزيئات البوليمرية مع بعضها هي بصورة عامة أواصر تساهمية (Covalent Bonds) وتوجد قوى جزيئية داخلية تعرف بالقوى الثانوية او قوى فاندرفالز

(Vander Waal's Forces)، وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة، ولهذه القوى تأثير بالغ على معظم خصائص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. ويمكن تقسيم البوليمرات اعتماداً على شكل السلاسل، فقد تكون جزيئات البوليمر مرتبطة ببعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر الناتج بالبوليمر الخطي (Linear Polymer) وقد تكون السلاسل متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (Branched Polymer) وقد تكون ذات تركيب سلبي (Ladder) أو تكون التفرعات متشابكة فيدعى بالبوليمر المتشابك (Cross-linked Polymer) [2]، كما موضح في الشكل (1-1).



الشكل (1-1): اشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر [5].

وتعتمد صفات البوليمر على درجة البلمرة (Degree of Polymerization (D_p)) وتعرف بأنها عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية فإذا كانت درجة البلمرة (D_p) قليلة أي تتراوح بين (10 إلى 20) عندئذ يطلق اسم أوليكمير (Oligomer) على هذا النوع من البوليمر، أما البوليمرات الصناعية الشائعة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين ($D_p=100$) للصبوغ والمعاجين اللاصقة و ($D_p=1000$) أو أكثر للمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية الصلبة وعليه فإن درجة البلمرة مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر إذ يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر بمعرفة درجة البلمرة (D_p) والوزن الجزيئي للمونيمر باستخدام العلاقة البسيطة الآتية [4]:

الوزن الجزيئي للبوليمر = $D_p \times$ الوزن الجزيئي للمونيمر (1-1)

بعض الصفات العامة للبوليمرات:

تظهر البوليمرات صفات كثيرة أهمها [6]:

- 1- إنها ذات كلفة قليلة وسهلة الإعداد او التصنيع.
- 2- تعد من المواد المرنة.
- 3- تمتاز بانها خفيفة الوزن.
- 4- بعضها لها مقاومة (كهربائية وحرارية) واطئة ومعامل مرونة واطئ.
- 5- ذات تراكيب أكثر تعقيداً من المعادن والسيراميك.
- 6- بعضها تمتاز بثبات اللون وانها ذات شفافية.
- 7- بعض البوليمرات تمتاز بمقاومتها للحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة والمحاليل الملحية.
- 8- أن درجة حرارة الاستخدام تكون واطئة ومحددة مقارنة بالمعادن والسيراميك.
- 9- تمتاز بان لها مقاومة كيميائية أكثر من المعادن، لكن عند التعرض طويل الامد إلى الأشعة فوق البنفسجية وبعض المذيبات يتسبب في تحليل (Degradation) خصائص البوليمر.

Polymerization

(3-1) البلمرة

تعد عملية البلمرة من العمليات الكيميائية الاساسية، وتعرف على أنها عملية تفاعل يتم خلالها ربط وحدات المونومير بعضها مع بعض لتكوين البوليمر، ويتم فيها تحويل المواد ذات الوزن الجزيئي الواطئ إلى مواد ذات أوزان جزيئية عالية [7]، وفي سنة (1929) حدد العالم كاروثيرس (Carothers) نوعين من البلمرة صنف على أساسهما البوليمرات وهما [7,8]:

Condensation Polymerization

(1-3-1) البلمرة التكثيفية

يحدث تفاعل التكثيف بين جزيئين تحتويان على مجاميع وظيفية متعددة وهذا ينتج جزيئة اكبر تحتوي على مجاميع وظيفية متعددة وتستمر هذه التفاعلات إلى أن تستنفذ واحدة من الجزيئين كلياً، وتتصف البلمرة التكثيفية بأنها تفقد جزيئة صغيرة في كل خطوة من خطوات التفاعل [7]، وتكون سرعة التفاعل في هذا

النوع من البوليمرات أعلى ما يمكن في بداية التفاعل وذلك لوجود المواد المتفاعلة بأعلى تركيز، بعدها تنخفض سرعة التفاعل مع الزمن مثل بوليمر بولي استر [9].

2-3-1) بلمرة الاضافة

تعرف بلمرة الاضافة أو النمو المتسلسل بأنها ارتباطات متتالية لجزيئات المونيمر. وتتم عملية النمو المتسلسل بثلاث مراحل مختلفة تعرف المرحلة الاولى بمرحلة البدء (Initiation). ويتم في هذه المرحلة توليد المركز الفعال والذي يكون ايوناً أو مادة تحمل الكترونات غير مزدوج ويدعى بالجذر الحر (Free Radical)، أما في المرحلة الثانية فينمو المركز الفعال عن طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة وتسمى بمرحلة النمو (Propagation)، وتتكون السلسلة البوليمرية النامية في المرحلة الاخيرة أو مرحلة الانتهاء (Termination) [7,10]، إذ يتوقف نمو السلسلة البوليمرية عند تفاعل جذرين من الجذور الحرة إذ ينهي أحدهما الآخر [11]. و سرعة التفاعل في هذا النوع من البوليمرات تزداد من الصفر وتصل الى النهاية العظمى بعد مدة قصيرة من الزمن ومن ثم تثبت عند حالة الاستقرار مثل البولي إيثيلين المنخفض الكثافة (LDPE) [9,12].

4-1) تصنيف البوليمرات

Polymers Classification

1-4-1) التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification Depending on the Origins of Polymers

تصنف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة اصناف رئيسة [11]:

Natural Polymers

1- البوليمرات الطبيعية

تقسم هذه البوليمرات إلى بوليمرات من مصدر عضوي وتعد هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك السليلوز والنشأ والصمغ العربي والقطن والمطاط الطبيعي و الحرير و الصوف و الشعر و الجلد وغيرها، وتكون هذه البوليمرات غالبية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها لذلك فان استخداماتها محدودة نسبياً. وبوليمرات من مصادر غير عضوية مثل الألماس والرمل [11].

Modified Natural Polymers

2- البوليمرات الطبيعية المحورة

هي بوليمرات معاد تصنيعها من بوليمرات طبيعية وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجرى عليها بعض التحويلات أما بتغيير تركيبها الكيميائي كأدخال مجاميع جديدة في البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي والعكس. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة الصوف الصناعي والقطن المطعم بألياف الأكريليك وغيرها [7].

Synthetic Polymers

3- البوليمرات المصنعة

هي البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشتمل على البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي والألياف الصناعية وغيرها [8].

(2-4-1) التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات

Classification Depending on the Chemical Nature of the Polymers

هنالك ثلاثة أنواع من البوليمرات اعتماداً على التركيب البنائي [11]:

1- **البوليمرات العضوية:** تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية أو أنها ناتجة من مصدر عضوي. وهذه أكثر البوليمرات أهمية في الصناعة في الوقت الحاضر [13].

2- **البوليمرات غير العضوية:** تتكون هذه البوليمرات عادة من مركبات غير عضوية. وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون فقط أو النيتروجين أو الفوسفور والنيتروجين معاً أو البورون والنيتروجين، وتمتاز بمقاومتها العالية للحرارة ولفعال المواد الكيميائية [8].

3- **البوليمرات العضوية – غير العضوية:** يشتمل هذا الصنف على البوليمرات التي تتكون من وحدات تركيبية تحتوي على بعض العناصر المعدنية إضافة إلى وجود بعض المجاميع العضوية. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة، و من الأمثلة على هذا الصنف البولي سلفون [2].

(1-4-3) التصنيف المعتمد على تكنولوجيا البوليمرات

Classification Depending on the Polymers Technology

تصنيف البوليمرات وفقاً لخصائص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين الى [11]:

Thermoplastic Polymer

1- البوليمرات المطاوعة للحرارة

هي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجة حرارة المختبر ولكنها تلين بالحرارة وتتحول إلى ما يشبه العجينة بحيث يمكن تغيير هيئتها باليد، وإذا زادت درجة الحرارة أكثر فإن المادة اللينة تنصهر وتسيل وتسمى بالبوليمرات المطاوعة للحرارة، وعند التبريد تمر المادة بجميع المراحل السابقة حيث تتصلب تدريجياً حتى تعود مرة أخرى لتأخذ الحالة الصلبة، وتستخدم معظم هذه البوليمرات في صناعات البلاستيك والألياف الصناعية. ويتضمن هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة، فبتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات، وعندما تقترب درجة الحرارة من درجة انتقالها الزجاجية (T_g) تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها وتتحول إلى منصهرات لزجة، وعند خفض درجة حرارة المنصهر تسترجع حالتها الصلبة القوية مثل بولي فاينيل الكحول (PVA) [12].

Thermosets Polymers

2- البوليمرات المتصلدة حرارياً

يشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين ولكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (تتصلب بفعل الحرارة و الضغط في أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في قالب خاصة) و تسمى بـ بوليمرات التيرموست مثل الايبوكسي [14].

Elastomers Polymers

3- البوليمرات المطاطية

هي البوليمرات التي لها صفات متميزة كالاستطالة وقابليتها على التمدد والتقلص مثل المطاط الطبيعي [13].

Fibers

4- الألياف

يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة كالقوة والمتانة وقابليته على التبلور ويجب ان تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب باتجاه محور الليف لكي تكسبها القوة و المتانة و يجب ان تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لكي يمكنها أن تتراصف باتجاه محور الليف. من اهم بوليمرات هذا الصنف هي النايلون (Nylon) (البولي اميدات) والبولي استرات الخطية والاكريلك والبولي بروبيلين.

(5-1) بنية البوليمرات

Texture of Polymers

إن البنية الهندسية (Texture) للسلاسل البوليمرية تعتمد على نوع الأواصر التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية، وقد تأخذ السلاسل البوليمرية وضعيات هندسية (Conformations) مختلفة بسبب الدوران حول الأصرة المنفردة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر [11]. إن إمكانية حدوث الحركة الموضعية لبعض أجزاء السلاسل البوليمرية وظهور الوضعيات الهندسية المختلفة للسلاسل البوليمرية تحدد طبيعة خصائص البوليمر الفيزيائية والميكانيكية كمرونة المطاط وصلادة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (Vulcanization) لغرض زيادة صلادته وتقليل مرونته إلا مثالا لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية. إن الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتماداً كلياً على درجة الحرارة. ويكون منصهر البوليمر بهيئة سائل لزج قابل للحركة والتنقل وذلك بسبب السلاسل البوليمرية حرة الحركة المتكونة فيه. ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم و ثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. وعند تبريد المنصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (Molding) وعند خفض حرارة المنصهر تتقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية [7]. ويرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية فيتحول البوليمر من منصهر لزج إلى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة الذي يحدث عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition Temperature (T_g)) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي (T_g) سوف تتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلبة هشة. أما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي (T_g) فيمتاز بالمرونة [11].

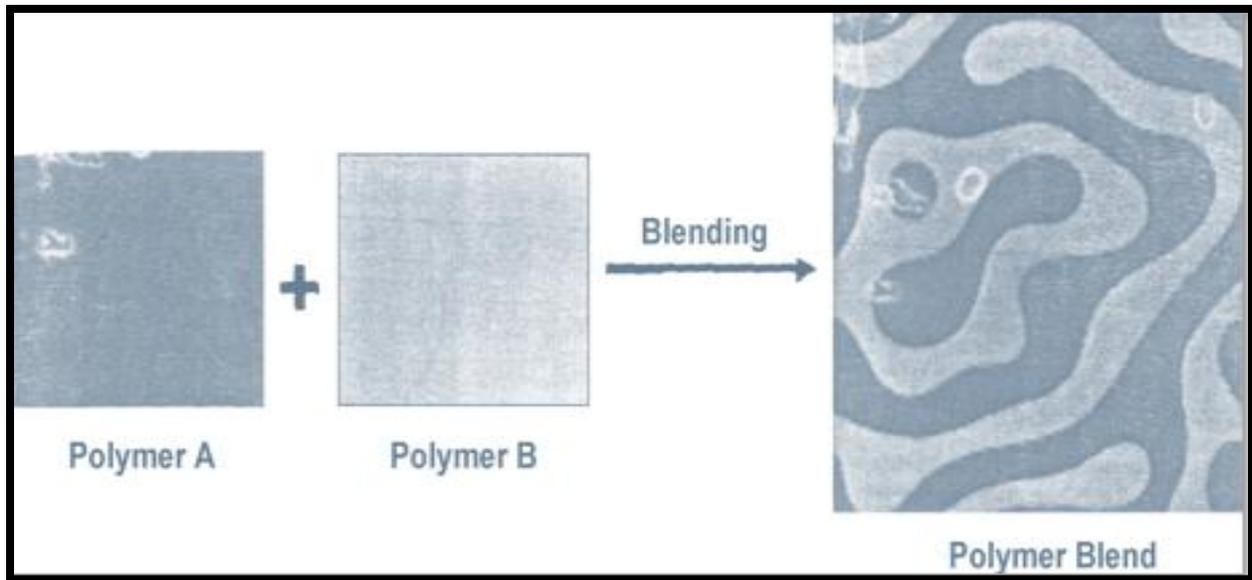
(6-1) الخلائط البوليمرية

Polymer Blends

تعرف الخلائط البوليمرية على إنها مزيج لنوعين أو أكثر من البوليمرات مزجاً فيزيائياً. وتتكون الخلائط من أواصر تساهمية بينها ويكون للمزيج الناتج خصائص تتناسب تبعاً لنسب المكونات الأساسية إضافة إلى امتلاكه خصائص ميكانيكية مرغوبة [2,15]. ويمكن ان تؤدي عملية مزج بوليمرين معاً لتكوين خليط معقد تختلف خصائصه كثيراً عن خصائص البوليمرات المنفردة المكونة لها، وكثير من الخلائط تعد

أقل جودة من العنصرين المكونين لها، ولكن هناك الكثير من الخلائط التي تمتلك خصائص وسط (Intermediate) أو تفوق خصائص العناصر المكونة لها [16]. وتظهر الخلائط سلوكاً واسعاً ومتغيراً من السلوك الهش (Brittle) للبوليمرات إلى السلوك المرن (Flexible)، فهي بذلك تظهر تحسناً ملحوظاً في المتانة (Toughness) ومقاومة الصدمة (Impact Strength) [17]. فعلى سبيل المثال يتم خلط بولي بيوتاديين مع البولي ستايرين بنسب قليلة للحصول على مرونة للبولي ستايرين الهش [4]. ومن اهم الأسباب التي أدت إلى إعتقاد الخلائط هي [18]:

- 1- تعد أسهل وأرخص طريقة لإنتاج مواد بوليمرية بمواصفات جيدة مقارنة مع الطرائق المتطورة الأخرى إذ أنها تحتاج إلى مزج جيد قبل الصب بالقالب.
- 2- يمكن التحكم في بنية البوليمر وخاصة (الراتنج) والذي من خلاله نحصل على مواد ذات مواصفات صناعية مرغوبة وبكلفة أقل. والشكل (2-1) يوضح خليط بوليمرين.



الشكل (2-1): صورة توضيحية لخليط بوليمرين [19].

(7-1) تصنيف الخلائط البوليمرية اعتماداً على حالة التجانس

Classification of Polymer Blends Depending on Homogeneity Condition

(1-7-1) الخلائط البوليمرية المتجانسة Homogeneous Polymer Blends

هي الخلائط التي تحتوي على درجة انتقال زجاجي (T_g) واحدة لخليط من بوليمرين أو أكثر ويكون الخليط قابلاً للذوبان تماماً واحداً في الآخر [20]. ويعد الخليط المتجانس عندما يكون الخليط على المستوى الجزيئي ويسلك سلوك طور واحد (Single Phase) والطاقة الحرة له تحقق الشرط الآتي:

$$\Delta G_{mix} \approx \Delta H_{mix} \leq 0 \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

إذ ان:

ΔG : التغير في الطاقة الحرة.

ΔH : التغير في الأنثالبية للخليط.

أي أن قيمة الطاقة الحرة إما أن تكون سالبة أو تساوي صفراً، ويعد الخليط المتجانس معدلاً لخصائص البوليمرين المخلوطين [20].

(2-7-1) الخلائط البوليمرية غير المتجانسة Heterogeneous Polymer Blends

تتألف من بوليمرين لا يمكن خلطهما معاً في المستوى الجزيئي وبذلك يتصرف كل منهما تصرفاً مستقلاً ويبقى كل بوليمر محتفظاً بدرجة إنتقاله الزجاجية والطاقة الحرة تحقق الشرط الآتي:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} > 0 \quad \dots\dots\dots(3-1)$$

عندما يكون البوليمران غير متجانسين (Immiscible) من الممكن تحضير خليط للأثنين بوساطة المزج إن كانا في الحالة السائلة أو مزج المنصهرات (Melt Mixing) وبعد أن يتصلب المزيج يكون متجانساً (Homogeneous) فالمكونات لا يمكن أن تنفصل بسهولة بسبب اللزوجة العالية للنظام. و لكن يمكن الكشف عن حالة الإنفصال على مستوى البناء الدقيق بوساطة دراسة الخصائص الفيزيائية.

يمكن تحويل الخلائط غير المتجانسة إلى خلائط بوليمرية متوافقة بوساطة عملية تدعى التوافق (Compatibilization) التي تعمل على تحسين المواصفات. ان التوافقية للخلاطات البوليمرية (Compatibility of Polymer Blends) لا تستخدم لوصف سلوك بوليمري بطور واحد بينما تستخدم لوصف الالتصاقية الجيدة بين المكونات و هي تعطي معدلاً للخصائص الميكانيكية و سهولة الخلط [21]. وينتج منها خليط ذو خصائص مميزة وهذه الخصائص تكون مثالية بالنسبة لخصائص المادتين المخلوطتين. وعملية التوافق هي عملية تحويل لخصائص الخليط غير المتجانس (Immiscible Blend) وذلك بوساطة استخدام بوليمر مشترك (Copolymer) أو مادة بوليمرية تساعد على ربط الطورين إلى بعضهما بقوة أكثر، واغلب الاحيان يستخدم كبوليمر لنفس مادة البوليمرين غير الممتزجين [18,23].

(8-1) طرق تحديد التوافقية للخلاطات البوليمرية

Determination of Polymer Blends Compatibility

توجد طرق عديدة لتحديد التوافقية للخلاطات البوليمرية أهمها [22-24]:

- 1- تحديد درجة الانتقال الزجاجي (T_g) للخليط.
في حالة ظهور درجة انتقال زجاجي (T_g) واحدة معنى ذلك ان الخليط متوافق (Compatible)، أما في حالة ظهور درجتى انتقال زجاجي (T_g) للخليط فمعنى ذلك أن الخليط غير متوافق (Incompatible).
- 2- القياسات الميكانيكية - الحركية والفيزيائية.
تستعمل هذه القياسات بكثرة لتحديد توافقية الخلاطات البوليمرية فإذا أبدت الخصائص الميكانيكية زيادة ملحوظة معنى ذلك ان الخليط متوافق، أما إذا أبدت تناقصاً ملحوظاً عن خصائص المركبات الداخلة في الخليط فهذا يدل على عدم التوافق.
- 3- الفحوصات المجهرية واستطارة الاشعة السينية لزوايا صغيرة.

Composite Materials

(9-1) المواد المترابطة

هي تلك الأنظمة الناتجة عن اشتراك مادتين أو اكثر غير قابلة على التداوب او التفاعل التام فيما بينها أي لا تؤدي إلى تكوين مادة كيميائية جديدة، حيث تمثل كل مادة طوراً منفصلاً في النظام لغرض

الحصول على مواد جديدة ذات خصائص فيزيائية تختلف عن خصائص مكوناتها الداخلة في تشكيلها وتكون أكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية [25]. وعليه يمكن تصنيف المواد المتراكبة إلى طورين رئيسيين هما الطور الاول والذي يمثل المادة الأساس (Matrix Material) أو ما يسمى بالطور المستمر (Continuous Phase) و الطور الثاني والمتمثل بطور التدعيم (Reinforcement Phase)، وعليه تعتمد خصائص المادة المتراكبة بصورة عامة على خصائص الأطوار الداخلة في تكوينها والكسر الحجمي للأطوار المكونة لها وطبيعة السطح البيني بينها وهندسة طور التقوية [26]. ان من أهم العوامل التي جعلت المواد المتراكبة تتفوق على المواد التقليدية الاعتيادية هو الكلفة والإنتاج بالجملة وأن تكون ذات تحمل طويل الأمد وكثافة واطئة نسبياً والمقاومة والجساءة فنسبة المتانة إلى الوزن عالية، ويمكن تصميمها بشكل هندسي خاص، فضلاً عن خصائص سطحية مثل مقاومة التآكل ليمتلك كل نوع خصوصية في الأداء والخصائص والتطبيق تميزه عن الأنواع الأخرى [27]. لذلك نالت المواد المتراكبة مكانة مرموقة بين المواد الهندسية المختلفة في السنوات الاخيرة نظراً لما تمتلكه من خصائص تناسب العديد من التطبيقات الصناعية، اذ تجمع بين خصائص مادتين أو أكثر متجاوزة أو مقللة من مساوئ كل مادة فضلاً عن الإمكانية الفريدة في التحكم بخصائصها سواء عن طريق نوع ونسب المواد الأولية المكونة لها أو من خلال هندستها وطرائق تصنيعها [25].

Classification of Composite Materials (10-1) تصنيف المواد المتراكبة

تصنف المواد المتراكبة بالاعتماد على المادة الأساس إلى ثلاث مجاميع رئيسية هي [28]:

1- مواد متراكبة ذات مادة اساس بوليمرية (PMC)

تعد المواد المتراكبة ذات الأساس البوليمري واحدة من أكثر أنواع المواد المتراكبة شيوعاً، فقد زاد الاهتمام بهذه المواد بشكل كبير في الآونة الأخيرة، اذ استخدمت في تطبيقات عدة ابتداءً من تصنيع القوارب، وأجزاء من الطائرات لما تتصف به من خفة الوزن و المتانة العالية، هذا النوع من المواد المتراكبة يتكون من مواد بوليميرية مثل راتنج الايبوكسي و راتنج البولي أستر، ومن الأسباب التي أدت الى استخدام هذه المواد المتراكبة هي [29]:

- 1- يمكن تشكيلها بأشكال واحجام مختلفة.
- 2- لا تصدأ ولا تتآكل.

- 3- تقاوم الرطوبة والمواد الكيميائية.
- 4- عازلة جيدة للحرارة والكهربائية.
- 5- قلة نفاذيتها للغازات والسوائل.
- 6- مقاومتها للصدمة و الصلادة عالية.
- 7- كلفتها واطئة.

2- مواد متراكبة ذات مادة أساس معدنية (MMC)

المادة الأساس في هذا النوع عبارة عن مادة فلزية ذات مطيلية (Ductile) وتصنع هذه المواد المتراكبة إما بصهر المادة الأساس ومزجها مع طور التدعيم او استخدام مسحوق للمادة الأساس ومزجها مع مادة التدعيم وكبسهما معاً في قوالب خاصة او بالطلاء الكهربائي لمادة التدعيم بواسطة المادة الأساس. من محاسن هذه المواد المتراكبة استخدامها في درجات الحرارة العالية ومقاومتها للتلف عند تعرضها للأوساط العضوية ويتم استخدامها اكثر من الأنواع الأخرى لعدم حدوث التكسر فيها بسرعة (Fast Fracture) مثل المعادن او السبائك المرنة التي تمتلك معامل مرونة (Elastic Modulus) كبير، ومن مساوئها أنها تكون ذات كلفة اقتصادية عالية، والمواد المستخدمة في هذا النوع من المواد المتراكبة ممكن ان تكون اليافاً مستمرة مثل كربيد السليكون أو غير مستمرة أو شعيرات، او قد تكون دقائق مثل مساحيق المعادن كالنحاس [30].

3- مواد متراكبة ذات مادة أساس سيراميكية (CMC)

المادة الأساس في هذا النوع من المتراكبات عبارة عن مادة سيراميكية مثل الزركونيا (ZrO_2) و كربيد السليكون (SiC) و نتريد السليكون (Si_3N_4)، ويتصف هذا النوع من المواد المتراكبة بما يلي:

- 1- تحملها للإجهادات العالية.
- 2- مقاومتها للتأكسد عالية ومتانتها عالية ايضاً.
- 3- معامل تمددها الحراري واطئ.
- 4- لها القدرة على تحمل درجات الحرارة المرتفعة، اذ يمكن استخدامها في التطبيقات التي تصل درجات الحرارة فيها أكثر من ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) [30].

وكذلك تصنف المواد المتراكبة بالاعتماد على أشكال مواد التدعيم إلى [3]:

Fibers Reinforced Composite Materials

1- مواد متراكبة مدعمة بالألياف

إنّ التدعيم بالألياف له دور كبير في تحسين الخصائص الميكانيكية بشكل عام وفي زيادة مقاومة الشد بشكل خاص، والسبب يعود إلى أن الألياف تحمل الجزء الأكبر من الحمل الخارجي المسلط بسبب مقاومتها العالية، في حين أن المادة الأساس ستعمل على نقل الإجهاد وإيصاله إلى الألياف [31]، والألياف تتكون من نوعين إما بشكل ألياف طويلة أو بشكل ألياف قصيرة ضمن المادة الأساس وترص بالاتجاه نفسه أو بشكل عشوائي، وتكمن أهمية التدعيم بالألياف بأنها تزيد من مقاومة الشد ومقاومة الصدمة وتحسن في الخصائص الميكانيكية بشكل عام، أن مادة الليف يمكن أن تكون بشكل الياف فلزية مثل اسلاك النحاس والتنكستن، أو الياف سيراميكية مثل الياف الزجاج وكاربيد السيليكون، أو بوليميرية مثل الياف الكربون [22].

Laminated Composite Materials

2- مواد متراكبة مدعمة بالطبقات

مادة التدعيم تتألف من طبقات (Layers) من مواد مختلفة وهي في الأقل ما بين مادتين مختلفتين ترتبطان سوياً، تتكون المادة المتراكبة الطباقية من أطوار مرتبة على وفق نسق هندسي صُمم حسب الهدف منه، إن استخدام هذا النوع من المواد المتراكبة يسمح للمصممين باستخدام أفضل الخصائص لكل طبقة من أجل الحصول على مادة متراكبة ذات صفات جيدة منها مقاومة البلى (Wear Strength) و الوزن الخفيف (Light Weight) و مقاومة التآكل (Corrosion Strength) و المتانة (Toughness) و الجساءة (Stiffness) والعزل الحراري والصوتي وغيرها من الصفات التي يمكن التحكم بها عن طريق التدعيم بطبقات من مواد متنوعة، إذ يمكن أن تعطي هذه المواد تحسناً واختلافاً كبيراً في الخصائص الناتجة مقارنة بخصائص أطوارها الداخلية وقد تحتوي الطبقة المنفردة على مكونات الطبقة الأخرى نفسها كما قد تكون مغايرة تماماً [31,32].

Particulated Reinforced Composite Materials

3- مواد متراكبة مدعمة بالدقائق

يوجد صنفان لهذه المتراكبات هما:

True Particles Reinforcing

a- التدعيم بالدقائق الفعلية

هذا النوع من التدعيم يكون مشابهاً للمواد المتراكبة المدعمة بالنتشتت، ولكنها تختلف عنها في كون قطر الدقائق فيها أكبر من (1 Micron) والتراكيز الحجمية تتراوح % (20-40)، التدعيم بالدقائق الفعلية يعتمد على قوة الترابط بين المادة الأساس والدقائق، وان هذه الدقائق يجب ان تكون موزعة بالتجانس داخل المادة

الأساس للحصول على مواد متراكبة متجانسة وهي على أنواع وأشكال مختلفة فقد تكون كروية أو قشرية أو ابرية أو خطية، ويعتمد تحسين خصائص المواد المتراكبة على خصائص الحشوات نفسها، ومن هذه الدقائق الفعلية استخدام دقائق الكربون لتدعيم المطاط وكريات الزجاج (Glass Spheres) التي لها استخدام واسع مع البوليمرات لإنتاج متراكبات أقوى تكون ذات صلابة أعلى من البوليمرات وحدها [33,34].

b- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتت

Dispersion Reinforced Composite Materials

هذا النوع من المواد المتراكبة يكون ناتجاً عن توزيع دقائق مستمرة ذات أحجام صغيرة في المادة الأساس أو عن طريق التشتت، وتعرف بأنها دقائق صغيرة تعمل عند درجات الحرارة العالية على إعاقة حركة الإنخلاعات وهي ذات اقطار بحدود (0.1 Micron)، أن توزيع الدقائق المشتتة في المادة الأساس للمادة المتراكبة يكون بشكل عشوائي لذلك تكون مقاومة المادة وخصائصها الأخرى متماثلة عادة في جميع الاتجاهات، وتتميز هذه الدقائق بإستقرارها الحراري العالي وصلادتها وعدم قابليتها للذوبان مع المادة الأساس وتضاف هذه الدقائق بنسبة وزنية لا تتجاوز (15%) من وزن المادة المتراكبة ككل، ومثال على هذه الدقائق هو أكاسيد الفلزات مثل أكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) [35].

Flakes Reinforced Composite Materials

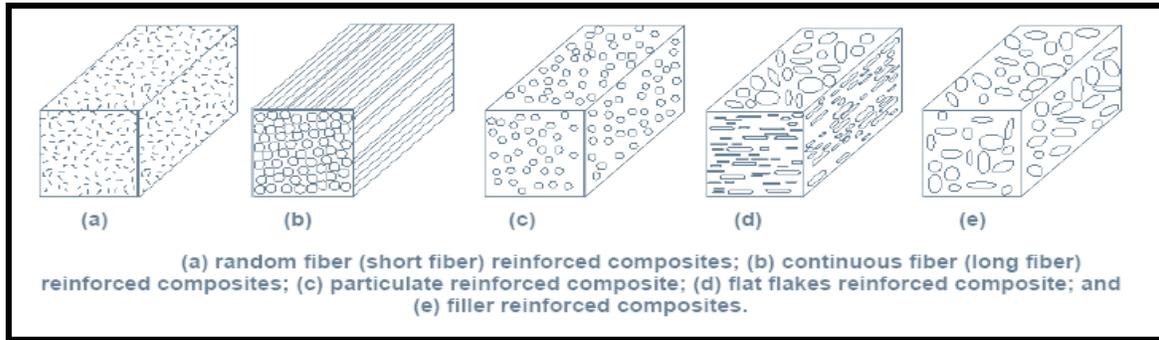
4- مواد متراكبة مدعمة بالقشور

يمكن استخدامها لتحضير مواد مركبة وتحسين خواص مادة الاساس المستخدمة وبذلك يتسع مجال تطبيقها صناعيا وايضا يستخدم لتصنيع بعض المركبات كالزبولاييت وسليكات الالمنيوم [36].

Fillers Reinforced Composite Materials

5- مواد متراكبة مدعمة بالحشوات

المواد المركبة ذات الاساس البوليمري يجب ان تتحمل الاحمال الميكانيكية والاحتكاك، لذا تتم تقويتها بحشوات، هذه الحشوات قد تكون طبيعية مثل نشارة الخشب او تجارية مثل اسود الكربون والطلق [36]. ويمكن توضيح هذا التصنيف بالشكل (1-3).



الشكل (3-1): مواد متراكبة مدعمة بأشكال مختلفة من مواد التدعيم [37].

Components of Composite Materials

(11-1) مكونات المواد المتراكبة

تتكون المواد المتراكبة من جزئين أساسيين هما:

Matrix Material

(1-11-1) المادة الأساس

وهي الجزء الأساس في المادة المتراكبة الذي يحيط ويحافظ على مواد التدعيم لذلك فهي تمثل المادة الرابطة، حيث تعمل على ربط وتماسك مادة التدعيم لتكوين نظام متراكب متماسك يمكنه تحمل القوى الخارجية المؤثرة فيه، وكذلك تعمل على نقل القوى والإجهادات الخارجية إلى مواد التدعيم، ومن الوظائف الأخرى حيث تقوم المادة الأساس بالتغلغل بين مواد التدعيم فتعمل على فصل ارتباط مواد التدعيم أو منع بعضها عن بعض مباشرة فضلاً عن قيامها بالمحافظة على مواد التدعيم من الضرر الناتج عن الظروف الجوية وتغير درجات الحرارة والأكسدة والتآكل، وتتصف المادة الأساس بكونها مادة ذات معامل مرونة قليل وذات صلادة ومقاومة منخفضة مقارنة بمواد التدعيم. يمكن ان تكون المادة الأساس مادة بوليمرية أو معدنية أو سيراميكية، ويتم اختيارها على أساس ما تتمتع به من خصائص الكثافة وقابليتها للتوصيل الحراري والكهربائي وقابلية التمدد الحراري ودرجة الانصهار ودرجة الشفافية أو العتامة وسهولة تشكيلها وكلفتها الواطئة نسبياً [38,29].

Polyvinyl Alcohol (PVA)

(1-1-11-1) بولي فاينيل الكحول

هو بوليمر صناعي قابل للذوبان في الماء وعديم الرائحة، يصنع من خلاصات الفاينيل الاحادية (Vinyl Acetate Monomer) بواسطة اخضاعها بالبلمرة و التحلل الجزئي، وعن طريق اذابته في الماء والسماح للماء بالتبخر يتكون غشاء شفاف ذو لدانة عالية ومقاوم للتمزق، وان ذوبانية

البوليمر تعتمد على درجة التحلل الجزيئي وقابلية الاصرة الهيدروجينية [39]، ويمكن تقسيم بوليمر (PVA) المتوفر تجاريا الى نوعين هما البولي فاينيل الكحول التام التحلل بالماء (Fully Hydrolyzed (PVA)) والبولي فاينيل الكحول الذي يتحلل بالماء جزئيا (Hydrolyzed Partially (PVA)) وذلك اعتمادا على عدد مجاميع الخلات (Acetate Groups) في العمود الفقري للبوليمر. أن الاستقرار الكيميائية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الاعتيادية مع امتلاكه خصائص فيزيائية وكيميائية ممتازة أدت الى استخدامه في التطبيقات العملية بشكل واسع في الطب ومواد التجميل، الاغذية، الصناعات الصيدلانية والتغليف. ويستخدم بوليمر (PVA) بشكل رئيس في منتجات الالياف والافلام مثل الطلاءات الورقية (Paper Coating) [40,41]. ويمتلك أيضا ميزة التصاق عالية و كثافته تتراوح $(1.19-1.31\text{g/cm}^3)$. وان الكميات الكبيرة من بوليمر (PVA) تكون خطيرة و خصوصا اذا مزجت مع الماء، ويكون غير سام طالما هو غير محروق او ذائب بالنار. ومن مزايا هذا البوليمر المقاومة الميكانيكية العالية [39].

Polycvinyl Pyrrolidone (PVP)

(2-1-11-1) بولي فاينيل بايرونلدون

اكتشف هذا المركب سنة (1930) من قبل الباحث (I. G.Larben) واستخدم في الحرب العالمية الثانية بشكل واسع كمادة شبيه غروية تستخدم كبديل للدم أو البلازما لزيادة حجم بلازما الدم في حالات الجروح والحروق والصدمات بعدها تم تصنيعه بشكل واسع في الولايات المتحدة الأمريكية [42]. يعد الـ (PVP) من البوليمرات المتجانسة وسريعة الذوبان في الماء والمذيبات العضوية الاخرى مثل الكحوليات والامينات والهيدروكاربونات الكلورة والاميدات والسبب في ذلك يعود الى ان (PVP) يمتلك مجموعة وظيفية محبة للماء فضلا عن امتلاكه إملاكه مجموعات وظيفية كارهة للماء وبذلك يصعب الحصول على (PVP) خالٍ من الماء تماما لأنه ماص للرطوبة بشكل كبير (High Hygroscoptic) [43]. وإن مقدار (0.5 mol) من الماء يمكنه إذابة (per-Moonomer Unit) من هذا البوليمر وهذا ما يشبه كثيرا عملية الـ (Hydration) للبروتينات في الدم، ومحلولة مستقر وشبه غروي وحامضي بعض الشيء ومتعادل الشحنة في درجات الأس الهيدروجيني المتعادل وذو فعالية سطحه عالية، ويتوفر هذا البوليمر بشكل مسحوق أبيض وبأوزان جزيئية مختلفة تتدرج $(100.0000-11000\text{g/mol})$ وينصهر بدرجة (300) درجة سيليزية و له القابلية على تكوين معقدات مع مركبات مختلفة ذائبة وغير ذائبة بالماء مثل الأدوية والسموم الكيميائية وبعض العناصر الثقيلة.

ونظرًا لمواصفاته الجزيئية وتفاعلاته الكيميائية الواسعة استخدم هذا البوليمر في الكثير من الصناعات المهمة مثل (مواد التجميل والزينة والاصباغ والادوية والصناعات الغذائية) [42].

(2-11-1) مواد التدعيم Reinforcement Materials

هي الجزء الذي يعمل على تقوية المادة المترابطة من دون أن تؤثر على التركيب الجزيئي للمادة الأساس [38]. وتعمل مواد التدعيم على تحسين الكثير من الخصائص ومنها تحسين التوصيلية الحرارية وانخفاض معامل التمدد الحراري والتقلص وزيادة الأمد العمري وزيادة الصلادة ومقاومة البلى وتعديل الخصائص الكهربائية وزيادة المقاومة الكيميائية ومقاومة المذيبات وإضفاء اللون للمادة، وتكون مواد التدعيم إما بوليمرية أو سيراميكية أو معدنية [44,45]، وتصنف إلى الياف (Fibers) أو دقائق (Particles) أو قشور (Flakes) أو صفائح (Plates) أو بهيئة شبكة من هذه المواد (التهجين ما بين الأنواع)، أو قد تصنف مواد التدعيم إلى طبيعية أو غير طبيعية أو كونها عضوية أو غير عضوية أو تكون مواد طبيعية مطعمة بأخرى صناعية وبالعكس [2,38].

(1-2-11-1) كلوريد الكاديوم Cadmium Chloride

كلوريد الكاديوم المائي هو مركب كيميائي له الصيغة $CdCl_2 \cdot H_2O$ ويكون على شكل بلورات بيضاء، وللمركب كلوريد الكاديوم انحلالية كبيرة في الماء مقدارها حوالي (1400 g/L)، ولبلوراته خاصية استرطاب عالية فهي تتسيل عند التماس مع الرطوبة، يوجد منه شكل مائي مرتبط مع جزيئين ونصف من الماء $CdCl_2 \cdot 2(1/2)H_2O$ أي ان كل جزيئين من المركب مرتبطة مع خمس جزيئات ماء، يحضر كلوريد الكاديوم من التفاعل المباشر بين عنصري الكلور والكاديوم عند درجات حرارة مرتفعة أو من اثار حامض الهيدروكلوريك على فلز الكاديوم مختبريا لتحضير مركبات الكاديوم العضوية والتي كانت مستخدمة من اجل تحضير الكيتونات وكلوريد الأستيل الا انها استعيضت بمركبات النحاس العضوية الأقل سمية [46].

(2-2-11-1) كلوريد النيكل Nickel Chloride

كلوريد النيكل المائي هو مركب كيميائي له الصيغة $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ويكون الشكل اللامائي منه على شكل قشور بنية اللون ماصة للرطوبة وكثافته 3.55 g/cm^3 ، ودرجة حرارة الانصهار له (1001°C). يوجد كذلك في الشكل المائي $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ كبلورات باللون الاخضر ماصة للرطوبة كثافته 1.92

g/cm^3 . كلوريد النيكل يذوب في الماء وفي الكحول وفي أيروكسيد الأمونيوم. ويستخدم كلوريد النيكل كعامل هام في الترسيب الكهربائي للمعادن (Electroplating) كما يستخدم كمادة كيميائية بسيطة. تستخدم حبيبات النيكل أو مخلفات العامل الوسيط من النيكل في تحضير هذا الملح. إذ يتم وضع حبيبات النيكل في المفاعل ثم يضاف حامض الهيدروكلوريك بتركيز (20%) ويتم تسخين خليط التفاعل بالبخار المباشر الى $(60-80\text{ }^{\circ}\text{C})$ ومع اتمام التفاعل يتم ترشيح الخليط وتركيزه وتبريده ثم ترشيحه بالطرد المركزي ثم تجفيفه وتعبئته والسائل المستخدم يتم تدويره وإعادة استخدامه [46].

Hybrid Composites

(12-1) المترابكات الهجينة

ان مصطلح المواد المترابكة الهجينة يطلق على المواد المترابكة التي تتكون من نوعين او اكثر من مواد التدعيم ضمن المادة الاساس. ان مصطلح الهجين (Hybrid) يطلق على المترابكات المتقدمة التي تتكون من مزيج متنوع من مواد التدعيم كأن تكون المادة الاساس مدعمة بالألياف والدقائق معا وذلك للحصول على مادة جديدة ذات صفات جيدة، مثل المقاومة أو المتانة المتوازنة وانحاء متوازن. أن الغرض من استخدام نوعين أو اكثر من مواد التدعيم في المواد المترابكة الهجينة هو امكانية السيطرة على الكلفة الاقتصادية التي تعد عاملا مهما في الصناعات الكبيرة فمثلا يمكن الاستعانة بألياف الزجاج رخيصة الثمن مع الياف الكربون باهضة الثمن. ان استخدامات المواد المترابكة الهجينة بدأت بصناعة السيارات والأدوات الرياضية ثم تطورت لتشمل صناعة أجزاء من الطائرات وذلك لامتلاكها خصائص مثالية وهي [47]:

- 1- مقاومة عالية للكلال (High Fatigue Resistance).
 - 2- مقاومة لدرجات الحرارة العالية (High Temperature Resistance).
 - 3- مقاومة الظروف البيئية (Weathering Resistance).
 - 4- مقاومة كيميائية عالية (High Chemical Resistance).
- من الممكن تصنيف المترابكات الهجينة بالنسبة لتركيبها كالاتي [47,48]:

Sandwich Hybrids

1- الهجان الشطائرية

تعرف ايضا بهجانن (القشرة- اللب Shell- Core) والتي تكون فيها احدى مادتي التدعيم محشورة بين طبقتين من مادة التدعيم الاخرى.

Interplay or Laminted Hybrids

2- الهجانن الطبقيّة او الصفاحية

تتكون من نوعين مختلفين أو أكثر من طبقات المترابكات ذات الاتجاه الواحد مرصوفة بترتيب معين (ترصف فيها الطبقات بصورة متعاقبة).

Interply or Tow by Tow Hybrids

3- الهجانن ضمن الطبقيّة

في هذه الهجانن تخلط جديلة احدى المواد مع جديلة من مادة اخرى بطريقة معينة أو بطريقة عشوائية.

Intimately Mixed Hybrids

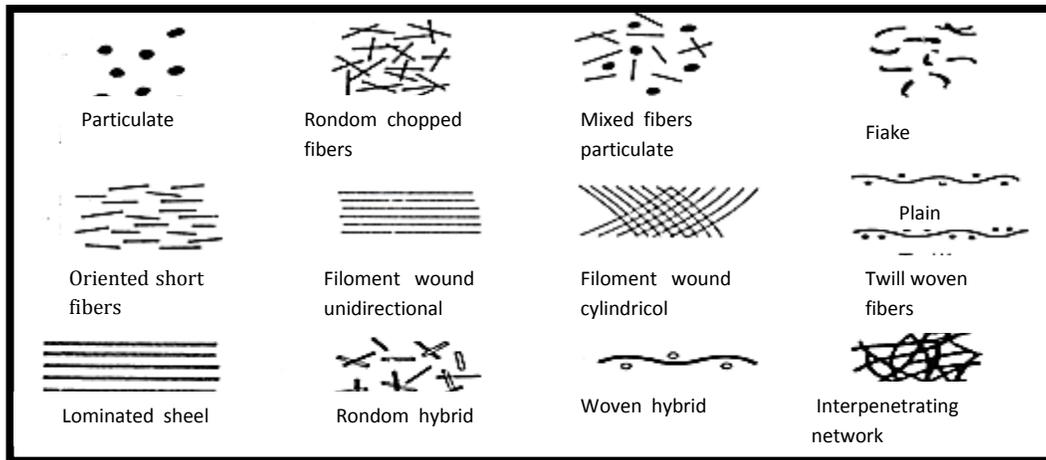
4- الهجانن المخلوطة جيدا

تصنع هذه الهجانن بخلط الالياف جيدا لضمان عدم وجود تركيز لاحد الالياف في منطقة معينة.

5- الانواع الاخرى من الهجانن كتلك التي تصنع من الاضلاع (Ribs) والحجابات الرقيقة (Thin Veils)

او التي تنتج عن مزج الانواع المذكورة انفا.

الشكل (4-1) يوضح الاشكال المختلفة لمواد التدعيم الاحادية والهجينة [49].



الشكل (4-1): الاشكال المختلفة لمواد التدعيم الاحادية والهجينة [49].

Previous Works

(12-1)الدراسات السابقة

يتناول هذا البند عرضاً موجزاً لبحوث ودراسات تم إنجازها في مجال بحثنا ومن أبرز هذه الدراسات:

❖ درس الباحث (Sengwa et al.) عام (2009) الخصائص العزلية الكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المحضر بطريقة الصب مع دراسة تأثير إضافة الاطيان النانوية كمتراكب بوليمري نانوي، ودرست التوصيلية الكهربائية (AC,DC) للمتراكبات ضمن مدى ترددي (20Hz – 1MHz) وبدرجة حرارة (30 °C)، إذ اظهرت النتائج بأن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) تتناقص مع زيادة التردد بينما أظهرت التوصيلية الكهربائية المستمرة ($\sigma_{d.c}$) تغيراً بشكل مفاجئ بعد زيادة نسبة التدعيم بالأطيان النانوية [50].

❖ قام الباحث (Rajeswari et al.) عام (2011) بدراسة الخصائص العزلية للخلائط البوليمرية [PVA:PVP] بنسب وزنية مختلفة والمحضرة بطريقة الصب وباستخدام (DMSO) كمذيب للخلائط المذكورة وبمدى درجة حرارة (300K-372K) ومدى تردد (42Hz-1MHz)، واطهرت النتائج ان اعظم توصيلية كهربائية متناوبة للنسبة [30:70] كانت تساوي ($1.58 \times 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$)، كما تبين ان التوصيلية الكهربائية المتناوبة اصبحت قيمتها تساوي ($5.49 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) عند درجة حرارة (373 K) وقد وجد ان طاقة التنشيط تتراوح قيمتها (0.53 eV – 0.78eV) [51].

❖ قام الباحث (Mudigoudra et al.) عام (2012) بدراسة السلوك الحراري للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بـ (Chitosan) وبنسب وزنية مختلفة ((0.4,1.2,2,6,12)wt%) كغشاء بوليمري و المحضر بتقنية الصب. إذ اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من خلال استخدام المسعر الحراري التفاضلي (DSC) زيادة في درجة الانتقال الزجاجي (T_g) مع زيادة نسبة اضافة (Chitosan) الى الخليط بينما سلكت درجة الانصهار البلورية (T_m) سلوكاً متبايناً عند نسبة الإضافة نفسها [52].

❖ قام الباحث (Gökmeşe et al.) عام (2013) بتحضير الخليط بوليمري [PVA:PVP] ومتراكبات الالياف النانوية (Iodine,Chitosan) على اساس الخليط البوليمري باستخدام طريقة الصب

وبنسب وزنية مختلفة من مواد الالياف المذكورة (5wt% and 10wt%) ودراسة خصائصها الحرارية باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، وظهرت النتائج ان الخليط بدون (Chitosan) هو ماص للحرارة عند درجة حرارة (214 °C) و (291 °C) وتظهر قمم التحلل عند درجة حرارة (430 °C) وان اضافة (Chitosan) يؤدي الى زيادة التشابك في التركيب للخليط البوليمري وان كل الالياف النانوية تمتلك قمم ماصة للحرارة ضمن المدى الحراري (200-225) °C، وان درجة الانصهار البلورية (T_m) كذلك لها قمم ماصة للحرارة عند درجة حرارة (291 °C) و (430 °C)، وان إضافة (Iodine) له كفاءة ربط عالية وتشكيل عشوائية كبيرة في التركيب [53].

❖ درس الباحث (Ahmed) عام (2014) الخصائص البصرية للخلائط البوليمرية [PVA:PVP] بنسب وزنية [100:0], [90:10], [75:25], [50:50] وكذلك للمترابكات البوليمرية (PVA/CoCl₂) والمترابكات البوليمرية على اساس الخليط البوليمري (PVA/PVP/CoCl₂) وبنسب وزنية مختلفة من CoCl₂ ((0,5.9,11.1,20) wt%) وتمت عملية التحضير باستخدام طريقة الصب، إذ اجريت القياسات البصرية لجميع العينات في درجة حرارة الغرفة ضمن مدى الاطوال الموجية (200-900)nm، وقد شملت الدراسة التغيرات في قيم فجوة الطاقة البصرية وحافة الامتصاص وعرض ذيل الحزمة، اذ وجد ان الانتقالات البصرية هي انتقالات غير مباشرة وان قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد وتنخفض بعد اضافة CoCl₂ إلى الخليط [54].

❖ قام الباحث (Patil et al.) عام (2014) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكوبلت وبمدى نسب وزنية (0- 42) wt% باستخدام طريقة صب المحلول، حيث تم دراسة كل من الخصائص البصرية باستخدام التحليل الطيفي (UV-Visible) والخصائص التركيبية المتمثلة بـ (FTIR) و (XRD) والخصائص الحرارية والكهربائية. إذ تم الحصول على اغشية شبه بلورية بمتوسط حجم بلوري صغير. وتقل فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح من (4.6 eV) عند النسبة الوزنية (1.5wt%) إلى (4 eV) عند النسبة الوزنية (35 wt%). ولوحظ أن طاقة التنشيط التي تم الحصول عليها تقل من (4.1 eV) عند النسبة الوزنية (1.5wt%) إلى (3.1wt%) عند النسبة الوزنية (1.9wt%) [55].

❖ درست الباحثة (Al-Ramadhan et al.) عام (2014) الخصائص البصرية لمتراكبات الفضة النانوية لاغشية الخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسب وزنية مختلفة من مادة الفضة النانوية ((0,1,2,3,4,5) wt%) بسلك (120mm) والمحضرة بطريقة الصب، إذ درست الخصائص الطيفية (UV-VIS) ضمن مدى طيفي (200nm-900nm) وحسبت فجوة الطاقة للانتقالات المسموحة والممنوعة، وظهرت النتائج تناقص تلك القيم بزيادة تركيز الفضة النانوية، وكذلك تضمنت الدراسة دراسة الامتصاصية والنفاذية ومعامل الامتصاص، وظهرت النتائج ان الامتصاص لجميع الاغشية يقل بزيادة الطول الموجي بينما يزداد بزيادة تركيز الفضة النانوية، وكذلك فان سلوك النفاذية كان مختلفا باختلاف التركيز حيث ازدادت بزيادة الطول الموجي [56].

❖ درس الباحث (Abdelrazak et al.) عام (2014) الخصائص الطيفية والعزلية الكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بتراكيز مختلفة من (ICl₂) وبنسب وزنية مختلفة ((0,1,3,7,10)wt%) والمحضر بطريقة الصب، إذ درس الخصائص الطيفية (UV-VIS) قبل وبعد التشعيع بأشعة غاما، وكذلك درس التوصيلة الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) ضمن المدى الترددي (42Hz-5MHz) تحت مدى مستقر لدرجة الحرارة (300-400)K، وظهرت نتائج التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) اعتماد ثابت العزل الخيالي على القيم الواطنة للتردد إذ يزداد ثابت العزل الخيالي بزيادة درجة الحرارة [57].

❖ قام الباحث (Pandey et al.) عام (2014) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بـ CdCl₂ وبنسب وزنية مختلفة باستخدام تقنية الصب، إذ تم تأكيد التركيب المضطرب وتقييم تباعد الطبقة البيينية (d) باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) وتم تحديد الاواصر الايونية بين البوليمر والملح باستخدام تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، إذ لوحظت قمة (FTIR) عند (3402.43 cm⁻¹) وذلك عند اضافة (PVP) في المتراكب (PVA/CdCl₂) والتي توضح الالتقاء بين البوليمرات. ونلاحظ وجود الكثير من الايونات الساطعة وتغير في المورفولوجي لمختلف النسب الوزنية من CdCl₂ باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) [58].

❖ قام الباحث (Baraker et al.) عام (2015) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح $CdCl_2$ وبنسب وزنية مختلفة ((1-40)wt%) باستخدام تقنية صب المحلول. وتم دراسة الخصائص البصرية باستخدام التحليل الطيفي الضوئي (UV-Vis-NIR) وكذلك دراسة كل من الخصائص الحرارية باستخدام المسعر الحراري التفاضلي (DSC) والخصائص الكهربائية (D.C). وتم تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية كميًا لإعطاء المعلمات البصرية ف لوحظ ان عرض حزم الامتصاص تكون متوسطة (قبل حافة الامتصاص النهائية) بسبب تكوين طاقة في الفجوة المحرمة للخليط البوليمري [PVA:PVP]. ولوحظ ان قيمة فجوة الطاقة البصرية هي (2.9 eV) عند النسبة الوزنية (0.5 wt%) وتزداد قيمة فجوة الطاقة البصرية لتصل الى (3.5 eV) عند النسبة الوزنية (1.8 wt%) بسبب مستويات التدعيم الناجمة عن التدعيم بملح $CdCl_2$. واطهرت الدراسة الكهربائية للتيار المستمر زيادة في طاقة التنشيط من (2.8 eV) عند النسبة الوزنية (0.5 wt%) إلى (3.5 eV) عند النسبة الوزنية (4.4 wt%) ثم تقل طاقة التنشيط وصولاً إلى (2.4 eV) عند النسبة الوزنية (11.2 wt%) [59].

❖ قام الباحث (Ravindra et al.) عام (2015) بدراسة الخصائص الحرارية والشدة لـ (PVA/PVP/Vanillin) المحضر بطريقة الصب، وكان الهدف من دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية هو التحقق من ارتباط أغشية الخلائط (PVA/PVP/Vanillin) مع معدل أوزان مختلفة. وأظهرت نتائج الخصائص الميكانيكية والحرارية أنه بإضافة مركب الـ (Vanillin) قد أثر بشكل كبير على أغشية الخلائط (PVA/PVP) حيث أدت إضافته الى تقليل كلا من متانة الشد ومعامل يونك، و أن متانة الشد لاغشية الخلائط (PVA/PVP/Vanillin) قلت بالمقارنة مع غشاء (PVA) النقي. أما النتائج الحرارية فأنها تشير الى أن جميع مكونات الخليط قابلة للاختلاط وأن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تستقر عند (185 °C) [60].

❖ قام الباحث (Hemalathl et al.) عام (2015) بدراسة الخصائص العزلية الكهربائية والتحليلات الطيفية للضوء المرئي- فوق البنفسجي (UV-VIS) للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بكبريتات النحاس ($CuSO_4$)، إذ حضرت الأغشية بطريقة الصب وبنسب وزنية مختلفة من كبريتات النحاس ($CuSO_4$) (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 wt%)، إذ اظهرت دراسة (UV-VIS) أن أعظم قيمة

لفجوة الطاقة البصرية هي عند النسبة الوزنية (0.2wt%) وان قيم فجوة الطاقة البصرية كانت متباينة في القيمة وكذلك أعظم توصيلية كهربائية متناوبة ($\sigma_{a.c}$) كانت في النسبة الوزنية نفسها وضمن المدى الترددي (50Hz-5MHz) [61].

❖ درس الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2016) البنية التركيبية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكاديوم الاحادي ($CdCl_2.H_2O$) وبنسب وزنية مختلفة من (0.5wt%) الى (45wt%) والمحضر بطريقة صب المحلول، إذ تمت دراسة البنية التركيبية باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) وحيود الاشعة السينية (XRD)، ودرست كل من الخصائص البصرية والكهربائية والحرارية باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC). كشفت صور (SEM) عن نمو ذاتي للبنية النانوية في اشكال كروية نانوية وقضبان نانوية عند النسبة الوزنية من (0.5 wt%) الى (2.2 wt%)، وكشف فحص (XRD) عن تكوين قمم حادة اضافية متراكبة على نمط غير متبلور للخليط البوليمري [PVA:PVP]، وهذا يعزى إلى الطبيعة البلورية الناجمة عن التدعيم بالأملاح، ويظهر فحص (AFM) ارتفاع يشبه الهياكل نتيجة التدعيم بسبب زيادة خشونة السطح، حيث أنه عند النسبة الوزنية (35 wt%) من $CdCl_2$ فإن سطح الغشاء يصبح املسًا، ووجد أن العينة تكون عشوائية تمامًا عند النسبة الوزنية (21.5 wt%) [62].

❖ درس الباحث (Zidan et al.) عام (2016) الخصائص الكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المضاف له نسب وزنية مختلفة ((0.000, 0.001, 0.005, 0.015, 0.025)wt%) من صبغة الميثيل الازرق (Methylen Blue) والمحضر بطريقة الصب، إذ درس ثابت العزل الكهربائي كدالة لدرجة الحرارة (303K-373K) والتردد ضمن المدى (50Hz-3.5MHz)، واطهرت النتائج تناقص في قيمة ثابت العزل الكهربائي بزيادة التردد وزيادة ثابت العزل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة ووجد ايضًا أن قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) تزداد مع زيادة التردد [63].

❖ قام الباحث (Ramesan et al.) عام (2016) بدراسة الخصائص العزلية الكهربائية والحرارية والميكانيكية للخليط البوليمري [PVA:PVP] وإضافة بروتين الـ (Sericin) كمادة تدعيم للخليط البوليمري المحضر بطريقة الصب وبنسب وزنية مختلفة (0.9% , 0.6% , 0.3% , 0%) ، إذ درس الخصائص الحرارية للخليط وللمتراكبات من خلال استخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، كما درس الخصائص العزلية الكهربائية المتمثلة بثابت العزل الكهربائي وظل

الفقد للخليط و للمتراكبات، إذ أظهرت النتائج ان درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تزداد بعد اضافة مادة الـ (Sericin) مقارنة بالخليط النقي، وأظهرت نتائج القياسات الكهربائية العزلية والتي اجريت بمدى ترددي ($1 \times 10^2 \text{Hz} - 1 \times 10^6 \text{Hz}$) وبدرجة حرارة الغرفة، ان المعلمات الكهربائية العزلية (ثابت العزل - ظل الفقد) تزداد اثناء التدعيم مقارنة مع الخليط النقي، وكذلك أظهرت نتائج الاختبارات الميكانيكية المتمثلة بقوة الشد زيادة في القيم بعد التدعيم مقارنة مع الخليط النقي [64].

❖ قام الباحث (Basha et al.) عام (2017) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] كغشاء بوليمري و دعم بأوكسيد الكرافين النانوي (GO) لتحضير متراكبات بوليمرية على أساس خليط بوليمري بنسب وزنية مختلفة ((0.1, 0.2, 0.3)wt%) وباستخدام طريقة الصب، درست الخصائص العزلية الكهربائية والخصائص الحرارية من خلال استخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، وأظهرت النتائج ان درجة الانتقال الزجاجي (T_g) انخفضت عما هي عليها في غشاء الخليط النقي اعتمادا على نسبة التدعيم و أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) تزداد بقيم تتراوح $1 \times 10^{-4} - 2.12 \times 10^{-6} \text{S cm}^{-1}$ للأغشية المحضرة بعد التدعيم بـ GO مقارنة مع غشاء الخليط النقي [65].

❖ درس الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2017) التغييرات في التركيب الكيميائي للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكاديوم (CdCl_2) وبنسب وزنية مختلفة من (0.5wt%) الى (10.2wt%) والمحضر بطريقة صب المحلول، إذ تمت دراسة التغييرات في التركيب الكيميائي باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) والتحليل الطيفي لرامان والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) و المجهر الالكتروني الماسح (SEM)، وتم تأكيد دمج مادة التدعيم مع الخليط باستخدام مطيافية (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (EDS). أظهرت اطياف الامتصاص البصري (UV-Vis) لأغشية الخليط البوليمري المدعم بكلوريد الكاديوم بنسب وزنية مختلفة من (0.5 wt%) الى (2.2 wt%) سنام امتصاص بارز مع قمة عند الطول الموجي 370 (nm) وحزم طاقة وسيطة ناتجة عن تفاعل CdCl_2 مع جزيئات الخليط البوليمري [PVA:PVP] [66].

❖ قام الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2017) بتحضير ودراسة الخصائص الكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكاديوم (CdCl_2) وبنسب وزنية مختلفة من (0.5wt%) إلى (40wt%) وتم تحضير الخليط البوليمري بطريقة صب المحلول. تضمنت الخصائص

الكهربائية قياس التيار الكهربائي المباشر (D.C) المعتمد على درجة الحرارة، وتم تحليل البيانات الكهربائية (D.C) باستخدام نموذج (Variable Range Hopping (VRH)) في نطاق درجات الحرارة المتفاوتة K(303-318) [67].

❖ قام الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2018) بتحضير ودراسة الخصائص الحرارية لكوريد الكاديوم ($CdCl_2$) للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكاديوم ($CdCl_2$) وبنسب وزنية مختلفة باستخدام طريقة صب المحلول، إذ تمت دراسة الخصائص الحرارية باستخدام المسعر الحراري التفاضلي (DSC) لمستويات تراكمية تتراوح بين (0.0wt%) الى (50.5wt%)، وظهرت نتائج الفحوصات لـ (T_g) مراحل عدة من التحلل في درجات حرارة تتجاوز ($100^\circ C$) مما يشير الى أن دمج $CdCl_2$ يؤدي الى تدهور التنشيط الحراري للخليط البوليمري [PVA:PVP] الذي يرجع الى ذوبان المناطق البلورية في عينات توليفية للخليط البوليمري [PVA:PVP] مع $CdCl_2$ وحدوث التحلل الحراري في مراحل مختلفة [68].

❖ درس الباحث (Choudhary) عام (2018) الخصائص الحرارية والعزلية الكهربائية لمتراكبات نانوية من مادة الالومينا النانوية (Al_2O_3) بنسب وزنية مختلفة ((0,1,3,5)wt%) على اساس خليط بوليمري [PVA:PVP] بنسبة (50/50) كأغشية بوليمرية محضرة بطريقة الصب، إذ درس الخصائص العزلية الكهربائية ضمن نطاق المدى الترددي (20Hz-1MHz) فوجد ان قيمة السماحية العزلية تنخفض خطيا بزيادة التردد وقيمتها تتراوح (2.8-3.8) ووجد أن قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac}) تساوي (10^{-12} S/cm)، بينما نتائج الفحص الحراري باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC) اظهرت أن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تزداد بزيادة نسبة التدعيم بالمادة النانوية بينما تنخفض قيمتها عند النسبة الوزنية (3 wt%) بسبب تشتت المادة النانوية في الخليط البوليمري، أما درجة الانصهار البلورية (T_m) فتزداد بزيادة نسبة التدعيم وتنخفض عند النسبة الوزنية (5 wt%) وجميع هذه القيم هي أعلى من الخليط البوليمري لوحده [69].

❖ درس الباحثان (Veena and Lobo) عام (2018) الخصائص الحرارية للخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسبة [1:1] والمحضر بطريقة الصب والمدعم بمادة $KMnO_4$ بنسب وزنية مختلفة ((0, 0.012, 0.3, 1, 3.4)wt%)، وأظهرت نتائج الفحص الحراري باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، أن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تزداد بزيادة نسبة التدعيم بـ $KMnO_4$ وأن درجة

التفكك تزداد بزيادة مستوى التدعيم والسبب في ذلك تشكل تعقيدات مختلفة بواسطة تفاعل $KMnO_4$ مع الخليط البوليمري [70].

❖ درس الباحثان (Hammannavar and Lobo) عام (2018) الخصائص البصرية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بنترات الرصاص ($Pb(NO_3)_2$) وبنسب وزنية مختلفة والمحضرة بطريقة صب المحلول، إذ تمت دراسة الخصائص البصرية باستخدام الطيف المرئي (UV-Vis) و (FTIR) وطيف رامان، أظهرت هذه الدراسة حزم الطاقة البصرية بسبب الانتقال غير المباشر المسموح والانتقال المباشر المسموح وكذلك طاقة التنشيط (E_a) للانتقالات البصرية، ودرست التغييرات الكيميائية الجزيئية للخليط البوليمري عند اضافة مادة التدعيم $Pb(NO_3)_2$ ، ولوحظ نقص في شدة الضوء عند النسبتين الوزنيتين (2.7 wt%) و (7.6 wt%) [71].

❖ قام الباحث (Salman et al.) عام (2019) بدراسة الخصائص الحرارية لغشاء بوليمر (PVA) النقي واغشية الخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسب وزنية مختلفة والمحضرة بطريقة صب المحلول، وتمت دراسة تأثير النسبة الوزنية للخليط البوليمري [PVA:PVP] على معامل التوصيل الحراري ودرجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار البلورية (T_m) باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC). وقد اظهرت النتائج العملية ان معامل التوصيل الحراري للخليط البوليمري [PVA:PVP] يتصرف بشكل غير منتظم بالمقارنة مع بوليمر [PVA] النقي عند زيادة النسبة الوزنية لبوليمر (PVA) النقي في الخليط البوليمري [PVA:PVP]. وفي هذه الدراسة ايضا، تم اعداد محلول متراكب بوليمري نانوي (PVA-PVP-Ag)، إذ تم اختبار بكتريا (E.Coli and Proteus) في حساسيتها لهذا المحلول، واطهرت النتائج العملية أن المحلول البوليمري النانوي المذكور فعال للغاية في انهاء وتنشيط البكتريا المذكورة [72].

Aim of the Study

(14-1) الهدف من الدراسة

تهدف الدراسة الحالية الى:

1- تحضير متراكبات ذات اساس من الخليط البوليمري [PVA:PVP] مدعمة بملحي كلوريد الكاديوم ($CdCl_2 \cdot H_2O$) وكلوريد النيكل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) بطريقة الصب (Casting Method) وبنسب وزنية مختلفة.

2- تحضير متراكبات هجينة ذات اساس من الخليط البوليمري [PVA:PVP] مدعمة بملحي كلوريد الكاديوم ($CdCl_2 \cdot H_2O$) وكلوريد النيكل ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) معا بطريقة الصب وبنسبة وزنية معينة.

3- دراسة بعض الخصائص البصرية والحرارية والكهربائية (الخصائص العزلية) والميكانيكية لأغشية المتراكبات كافة.