



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



## تحضير خليط بوليمري مدعم بمادة لاعضوية ودراسة بعض خصائصه الفيزيائية

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

تقدمها

**نهى عقيل محمد صالح**

بكالوريوس علوم فيزياء ٢٠١٠ م

**بإشراف**

أ.د. صباح انور سلمان

٢٠٢١ م

١٤٤٢ هـ



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



*Preparation of Polymer Blend reinforced with an  
inorganic Material and the study of some of its physical  
properties*

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*

*Nuha Aqeel Mohammed Saleh*

B. Sc. in Physics (2010)

*Supervised by*

*Prof. Dr. Sabah Anwer Salman*

*2021 A.D.*

*1442 A.H.*

## (1-1) المقدمة

## Introduction

يرتبط تاريخ البوليمرات بتطور الإنسان، إذ استخدمها في صناعة الملابس وفي صناعة الأصباغ والأصماغ واستعملت فيما بعد في الوقاية من الماء كما في الإسفلت المستخدم في طلاء القوارب [1].

أما بدايات الدراسات المخبرية للبوليمرات ترجع إلى بداية القرن العشرين وبالتحديد إلى دراسات العالم (Staudinger) (1920) الرائدة في دراسة السلاسل الجزيئية الطويلة الداخلة في تركيب البوليمر لتكوّن الحجر الأساس في بناء علم البوليمرات [2].

وقد نال موضوع البلمرة (Polymerization) والبوليمرات انتباه الأوساط العلمية والصناعية، وقد شخّص عدد من الباحثين البوليمرات ووسائل دراسة خصائصها وتصنيعها مما أدى إلى تحسينها وزيادة مجال استخدامها في مختلف جوانب الحياة، فقد دخلت البوليمرات في إنتاج معظم المواد الصناعية من ألعاب الأطفال وهياكل السيارات و الطائرات، كما برز استخدام البوليمرات في تصنيع الخلايا الشمسية والخلايا الكيميائية، وقد صنفت عدد من البوليمرات ضمن العوازل حيث استخدمت في مجال الصناعات الالكترونية لإنتاج مواد مفيدة كألواح الدوائر الالكترونية ومواد العزل الكهربائي وطلاء الاسلاك الكهربائية والتوصيلات الكهربائية وهي استخدامات تلائم الطبيعة العازلة لاغلب البوليمرات، ونظراً إلى ما تتصف به عدد من البوليمرات من درجات حرارة وإجهاد عاليين فقد أصبحت بديلاً لكثير من معادن البناء التقليدية، في حين برز استخدام البوليمرات المسلحة في البناء الجاهز والعزل الحراري والصوتي الجيد ومقاومتها للظروف الجوية [3].

## (2-1) البوليمرات

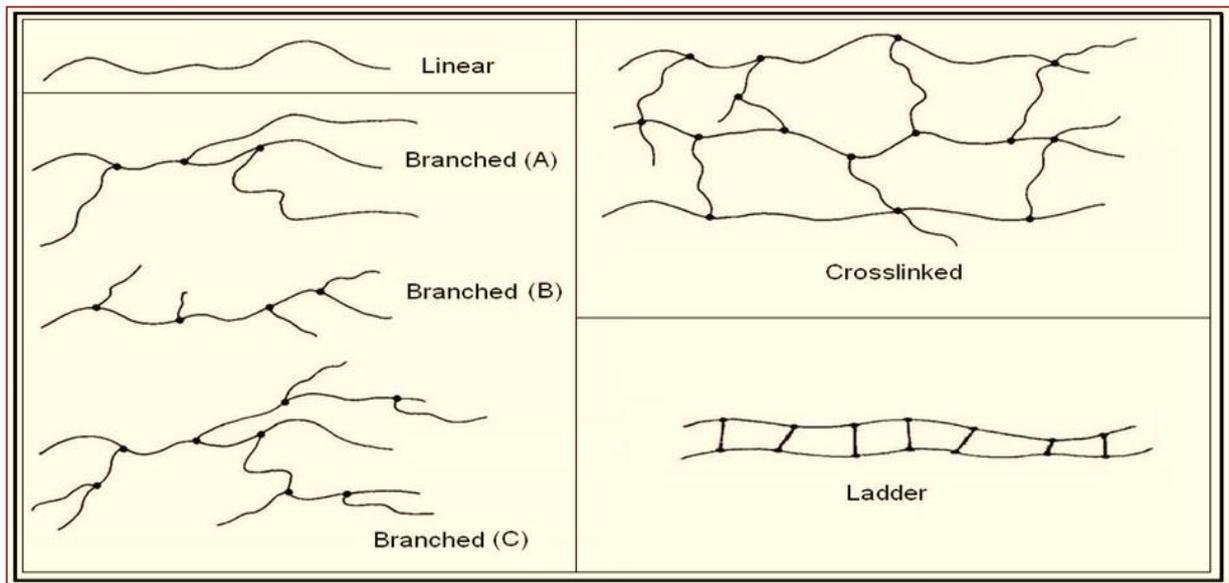
## Polymers

علم البوليمر يعرف بأنه علم الجزيئات الكبيرة والتي تبنى بتكرار وحدات كيميائية صغيرة تدعى بالمونيمرات (Monomers) وكل واحدة تمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر، ترتبط هذه الوحدات البسيطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة ونظراً لذلك فهي عادة تتمتع بوزن جزيئي عالٍ مقارنة بالمركبات الأخرى [4,5]. وعدد المونيمرات التي تتكون منها السلسلة البوليمرية تدعى بدرجة البلمرة (Degree of Polymerization) [6].

يأتي مصطلح البوليمر (Polymer) من أصل لاتيني يتكون من جزئين الأول (Poly) تعني متعدد والثاني (mer) بمعنى وحدة أو جزء مما يعني أن البوليمر مبلمر في السلسلة البوليمرية، ان الاواصر التي

ترتبط الجزيئات البوليمرية مع بعضها هي بصورة عامة أو اصر تساهمية (Covalent Bonds) وتوجد قوى جزيئية داخلية تعرف بالقوى الثانوية أو قوى فاندر فالز (Vander Waal's Forces) [4].

تكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة، ولهذه القوى تأثير بالغ حول معظم الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات، ويمكن تقسيم البوليمرات وفقا لشكل 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 سلمي (Ladder) أو تكون التفرعات متشابكة فيدعى بالبوليمر المتشابك (Cross-Linked Polymer) [4]، وكما موضح في الشكل (1-1).



الشكل (1-1): اشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر [7].

وتعتمد صفات البوليمر على درجة البلمرة (Degree of Polymerization (Dp)) وتعرف بأنها عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية فإذا كانت درجة البلمرة (Dp) قليلة أي تتراوح بين (10) إلى (20) عندئذ يطلق أسم اوليكومير (Oligomer) على هذا النوع من البوليمر، أما البوليمرات الصناعية الشائعة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين (Dp=100) للصموغ والمعاجين اللاصقة و (Dp=1000) أو أكثر للمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية الصلبة وعليه فإن درجة البلمرة مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر بمعرفة درجة البلمرة (Dp) والوزن الجزيئي للمونيمر باستخدام العلاقة الآتية [6]:

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

وللبوليمرات صفات كثيرة أهمها [8]:

- 1- إنها ذات كلفة قليلة و تمتاز بسهولة القوالب وسهولة الإعداد او التصنيع إذ انها لا تتطلب معالجات لاحقة.
- 2- هي من المواد المرنة وخفيفة الوزن.
- 3- بعضها لها مقاومة (كهربائية وحرارية) واطئة ومعامل مرونة واطئ.
- 4- ذات تراكيب أكثر تعقيداً من المعادن والسيراميك.
- 5- تميز بعضها بثبات اللون وشفافيته.
- 6- تمتاز بعض البوليمرات بمقاومتها للحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة والمحاليل الملحية.
- 7- ذات كثافة قليلة ومقاومة نوعية عالية ومقاومة عالية للتآكل جعلها مهمة جداً للتطبيقات التي لا تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية جداً.
- 8- تمتاز بان لها مقاومة كيميائية أقوى من المعادن، لكن التعرض طويل الامد إلى الأشعة فوق البنفسجية وبعض المذيبات يتسبب في تحليل (Degradation) خصائص البوليمر.
- 9- أمتصاص واطئ للرطوبة وصفات كهربائية جيدة.

## Polymerization

### (1-3) البلمرة

إن عملية البلمرة هي من العمليات الكيميائية الأساسية، وتعرف على أنها عملية تحويل الجزيئات الصغيرة ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونيمرات) الى مواد ذات اوزان جزيئية عالية من دون حدوث اي تغيير في التركيب الاساسي للجزيئات [9]. ويتم خلالها ربط وحدات المونومير بعضها مع بعض لتكوين البوليمر، اذ قام العالمان فلوري (Flory, 1953) وكارثيرس (Carthers, 1940) بتقسيم عمليات البلمرة الى مجموعتين هما [10,11].

## Condensation Polymerization

### (1-3-1) البلمرة التكثيفية

يحدث تفاعل التكثيف بين جزيئين تحتويان على مجاميع وظيفية متعددة وتنتج جزيئة وتستمر هذه التفاعلات إلى أن تستنفذ احدى المتفاعلات كلياً، وتتصف البلمرة التكثيفية بأنها تفقد جزيئة صغيرة في كل خطوة من خطوات التفاعل [10]، وتكون سرعة التفاعل في هذا النوع من البوليمرات أعلى ما يمكن في بداية التفاعل وذلك لوجود المواد المتفاعلة بأعلى تركيز، بعدها تتخفف سرعة التفاعل مع الزمن مثل بوليمر بولي استر [12].

## Addition Polymerization

### (1-3-2) بلمرة الاضافة

تسمى أيضا تفاعلات النمو المتسلسل (Chain – Growth Polymerization) أي أنها ارتباطات متتالية لجزيئات المونيمر، تمر عملية النمو المتسلسل بثلاثة مراحل مختلفة تعرف المرحلة الأولى بمرحلة البدء (Initiation)، ويتم في هذه المرحلة توليد المركز الفعال والذي يكون أيوناً أو مادة تحمل الكترولاً 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 الأخيرة (Termination) [9,13]، إذ يتوقف نموها عند تفاعل جذرين من الجذور الحرة حيث ينهي أحدهما الآخر [14] وسرعة التفاعل في هذا النوع من البوليمرات تزداد من الصفر وتصل إلى النهاية العظمى بعد مدة قصيرة من الزمن ومن ثم تثبت عند حالة الاستقرار مثل البولي إيثيلين المنخفض الكثافة [5,15].

## Texture of Polymers

### (1-4) بنية البوليمرات

البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية تعتمد على نوع الروابط التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية وبسبب الدوران حول الأصرة المنفردة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر فالسلاسل البوليمرية ستأخذ وضعيات هندسية (Conformations) مختلفة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أو منصهر [14]. أن إمكانية الحركة الموضعية لأجزاء معينة من سلسلة البوليمر وظهور مواضع هندسية مختلفة تحدد الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر، مثل مرونة المطاط وصلابة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (Vulcanization) لغرض زيادة صلابته وتقليل مرونته إلا مثالا لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية، إن الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتماداً كلياً على درجة الحرارة، يكون منصهر البوليمر على شكل سائل لزج، يكون متحركاً بسبب سلاسل البوليمر التي تتحرك بحرية والتي تكونت فيه. عن طريق تحويل البوليمر إلى منصهر تحت تأثير التسخين التقليدي. ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم و ثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. وعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (Molding) فعند خفض حرارة المنصهر تنقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية [9]. إذ يرافق 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 تنقيد 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 [14].

## Polymers Classification

### (1-5) تصنيف البوليمرات

#### (1-5-1) التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

### Classification Depending on the Origins of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث مصادرها إلى ثلاثة أصناف رئيسية [14]:

#### Natural Polymers

#### 1- البوليمرات الطبيعية

هذه بوليمرات تقسم إلى قسمين وهما بوليمرات عضوية وبوليمرات غير عضوية، البوليمرات العضوية مصدرها منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك السليلوز والنشأ والصبغ العربي والقطن والمطاط الطبيعي والحريز والصوف والجلد وغيرها، وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها مما جعل استخداماتها محدودة نسبياً والبوليمرات غير عضوية مصدرها مثل الألماس والرمل والكرافيت [14].

#### Modified Natural Polymers

#### 2- البوليمرات الطبيعية المحورة

هي بوليمرات طبيعية تجري عليها بعض التحويرات كتغيير في تركيبها الكيميائي عن طريق إدخال مجاميع جديدة، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيها أو بتطعيم بوليمر طبيعي باخر صناعي والعكس [9]. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة الصوف الصناعي والقطن المطعم بألياف الأكريليك وخلات السليلوز واسترات السليلوز وغيرها [10].

#### Synthetic Polymers

#### 3- البوليمرات المصنعة

هي البوليمرات يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشمل الألياف الصناعية والاصباغ والبلاستيكات المختلفة وغيرها [9].

### (2-5-1) التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات

#### Classification Depending on the Chemical Nature of the Polymers

تقسم هذه البوليمرات الى ثلاثة أنواع بالاعتماد على التركيب البنائي [14]:

**1- البوليمرات العضوية Organic Polymers:** تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية تحتوي على ذرات الهيدروجين والنيتروجين و الاوكسجين والكبريت والهالوجينات بالاضافة لذرات الكربون وتكون هذه الذرات جزءاً مهماً من البوليمرات وهي من اكثر البوليمرات اهمية في الصناعة [15].

**2- البوليمرات اللاعضوية Inorganic Polymers:** تتكون هذه البوليمرات عادة من مركبات لا عضوية اي لا وجود لذرات الكربون فيها، وتتكون سلسلتها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون فقط أو النيتروجين أو الفوسفور والنيتروجين معا أو البورون والنيتروجين، وتمتاز بمقاومتها العالية للحرارة [16]. كذلك تمتلك هذه المركبات تركيباً شبيكياً ثلاثي الأبعاد (Three -Dimensional Network) ومثال على هذا النوع هو اوكسيد المغنيسيوم (MgO) [17].

**3- البوليمرات العضوية – اللاعضوية:** ان هذا النوع من البوليمرات تحتوي سلسلتها الرئيسية على ذرات عناصر اخرى اضافة الى الكربون او قد تتكون السلسلة الرئيسية من ذرات لا عضوية لكن تفرعاتها الجانبية تحتوي على ذرات الكربون متصلة اتصالاً مباشراً بالسلسلة الرئيسية [18]. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة، و من الأمثلة على هذا الصنف البولي سلفون [4].

### (3-5-1) التصنيف المعتمد على تكنولوجيا البوليمرات

#### Classification Depending on the Polymers Technology

صنفت البوليمرات وفقاً لخصائص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين الى [14]:

##### Thermoplastic Polymers

##### 1- البوليمرات المطاوعة للحرارة

هي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجة حرارة المختبر تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فالحرارة تحولها الى منصهرات، وعندما تقترب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition Temperature ( $T_g$ )) تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحولها إلى منصهرات لزجة، وعند خفض درجة الحرارة تسترجع حالتها الصلبة القوية وتستخدم معظم هذه البوليمرات

في صناعات البلاستيك والالياف الصناعية [19]. والذي يميز هذا النوع من البوليمرات عن البوليمرات المتصلبة حرارياً هو إمكانية إعادة تدويرها (Recycled) واستخدامها مرة أخرى مثل بولي اثلين وبولي ستايرين وتمتاز بقابليتها على التمدد والاستطالة ومقاومتها العالية للاجهاد والكسر [20].

## Thermosets Polymers

### 2- البوليمرات المتصلدة حرارياً

هي بوليمرات ذات ارتباط تشابكي إذ يؤدي التشابك إلى إعاقة إعادة تبلور الجزيئات وزيادة الطاقة اللازمة لتحريك مقاطع السلاسل لذلك تكون هذه البوليمرات ذات درجة انتقال زجاجي ( $T_g$ ) عالية وإن من أهم صفات هذه المواد إنها غير ذائبة وغير قابلة للانصهار وريئة التوصيل للحرارة والكهربائية [21]، تحدث البلمرة في هذا النوع من البوليمرات نتيجة لارتباط جزيئاتها بأواصر كيميائية قوية، ونتيجة لقوة الاصرة التساهمية فإن اللدائن المتصلبة لا تلين بتأثير الحرارة إلا إذا تم تسخينها إلى درجة حرارة مرتفعة وكافية لكسر الأواصر مما يؤدي إلى التفحم (Char) [22]. وبذلك فهي مادة ذات ليونة قليلة وتكون هشّة، ومنها البولي أستر غير المشبع والأبيوكسي، 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 قوالب خاصة) [23].

## Elastomers Polymers

### 3- البوليمرات المطاطية

هي عبارة عن بوليمرات ذات سلاسل طويلة ومستقيمة بدون أي روابط متشابكة تقريباً في سلسلة البوليمر وتتميز هذه البوليمرات بقدرتها على التمدد والتقلص على الرغم من إمكانية تصنيفها على أنها مواد بلاستيكية إلا أن سلوكها قد يكون له خصائص المطاط وتمتاز أيضاً بانخفاض درجة انتقالها الزجاجي ( $T_g$ )، وتظهر هذه البوليمرات انفعال أعلى عند تعرضها للاجهاد، ويمكنها استعادة أبعادها الأصلية بعد تخفيف الاجهاد، تعتمد قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة على تركيب الجزيئات البوليميرية ذات السلاسل الطويلة المرنة المتواجدة ملتفة على بعضها بصورة عشوائية إذ إن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمير أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة ومن أمثلتها المطاط الطبيعي والبولي يورثان (Polyurethane) [4].

#### 4 - الألياف

#### Fibers

هذا الصنف من البوليمرات يتميز بمواصفات خاصة مثل القوة والمتانة وقابليتها على التبلور ويجب ان تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب باتجاه محور الليف لكي تكسبها القوة والمتانة و يجب ان تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لتتراصف باتجاه محور الليف، ومن أمثلتها السليلوز والنايلون (Nylon) والأكريلك والبولي أسترات الخطية [24].

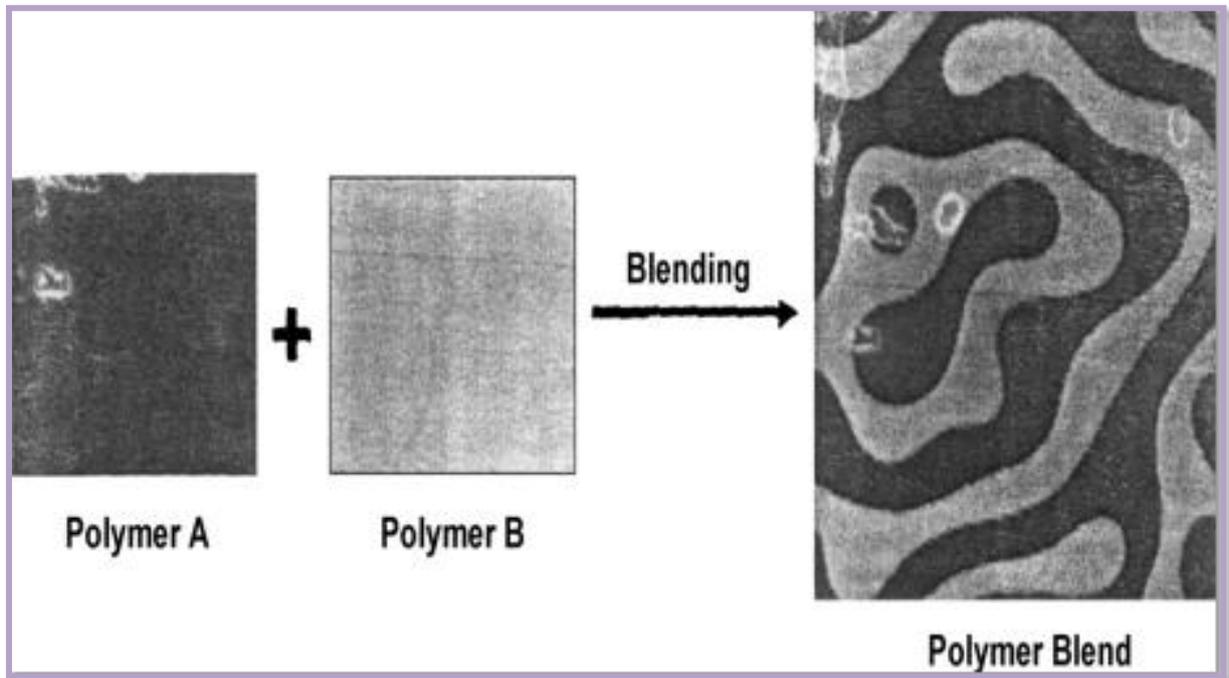
#### (6-1) الخلائط البوليمرية

#### Polymer Blends

تعرف الخلائط البوليمرية على أنها مزيج لنوعين أو أكثر من البوليمرات الممزوجة فيزيائياً، وتتكون الخلائط من اواصر تساهمية بينها، ويكون للمزيج الناتج خصائص تتناسب مع نسبة المكونات الأساسية اضافة الى امتلاكه خصائص ميكانيكية [4,16]. وان عملية خلط بوليمرين معاً لتكوين مركب معقد تختلف خصائصه اختلافاً كبيراً عن خصائص البوليمرات المنفردة المكونة لها وكثيراً 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 [25]. 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) [18]. مثال على ذلك يتم خلط بولي بيوتادايين مع البولي ستايرين بنسب قليلة للحصول على مرونة للبولي ستايرين الهش [6]. ومن اهم أسباب اعتماد الخلائط هي [26]:

1- تعتبر الطريقة الأسهل والأرخص لإنتاج مواد البوليمر بمواصفات جيدة مقارنة بالطرق المتطورة الأخرى، لأنها تتطلب خلطاً جيداً قبل الصب.

2- يمكن التحكم في بنية البوليمر وخاصة (الراتنج) والذي من خلاله نستطيع الحصول على المواد بالمواصفات الصناعية المطلوبة وبتكلفة أقل. الشكل (1-2) يوضح خليط بوليمرين.



الشكل (2-1): صورة توضيحية لخليط بوليمرين [27].

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

#### Classification of Polymer Blends Depending on Homogeneity Condition

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

الخلائط البوليمرية المتجانسة تحتوي على درجة انتقال زجاجي (Tg) لمزيج من بوليمرين أو أكثر ويكون الخليط قابلاً للذوبان تماماً واحداً في الآخر [28] ويعد الخليط متجانساً عندما يكون 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:

$\Delta G$ : التغير في الطاقة الحرة.

$\Delta H$ : التغير في الأنتالبية للخليط.

أي أن قيمة الطاقة الحرة إما أن تكون سالبة أو تساوي صفراً، ويعد الخليط المتجانس معدلاً لخصائص البوليمرين المخلوطين [27].

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

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

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

عندما يكون البوليمران غير متجانسين (Immiscible) من الممكن تحضير مزيج 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. ولكن من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية، يمكن الكشف عن حالة الانفصال على مستوى البناء الدقيق.

يمكن تحويل الخلائط غير المتجانسة إلى خلائط بوليمرية متوافقة بوساطة عملية تدعى التوافق (Compatibilization) التي تعمل على تحسين المواصفات، ان التوافقية للخلطات البوليمرية (Compatibility of Polymer Blends) لا تستخدم لوصف سلوك بوليمري بطور واحد بينما تستخدم لوصف الإلتصاقية الجيدة بين المكونات وهي تعطي معدلاً للخصائص الميكانيكية و سهولة الخلط [28].

اذ ينتج منها خليط ذو خصائص مميزة وهذه الخصائص تكون مثالية بالنسبة لخصائص المادتين المخلوطين، ان عملية 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 [27,29].

### (8-1) طرق تحديد التوافقية للخلطات البوليمرية

#### Determination of Polymer Blends

هناك عدة طرق لتحديد التوافقية للخلطات البوليمرية أهمها [11,30]:

- 1- تحديد درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) للخليط. عندما تظهر درجة انتقال زجاجي ( $T_g$ ) واحدة معنى ذلك ان الخليط متوافق (Compatible)، أما في حالة ظهور درجتى انتقال زجاجي ( $T_g$ ) للخليط فذلك يعني بأن الخليط غير متوافق (Incompatible).
- 2- القياسات الميكانيكية - الحركية والفيزيائية.

تُستخدم هذه القياسات بكثرة لتحديد توافقية الخلطات البوليمرية فإذا أبدت الخصائص الميكانيكية زيادة ملحوظة معنى ذلك ان الخليط متوافق، أما إذا اظهرت تناقصاً ملحوظاً عن خصائص المركبات الداخلة في الخليط فهذا يدل على عدم التوافق.

3- الفحوصات المجهرية واستطارة الاشعة السينية لزوايا صغيرة.

## Compolsite Materials

### (9-1) المواد المترابطة

هي المواد الناتجة من جمع او ربط مادتين او اكثر لا تتفاعلا كيميائياً ولكنهما تتأصرا فيزيائياً لتكوين مادة جديدة تمتاز بصفات تختلف عن صفات المواد المكونة لها من الناحية العملية وهي الكثافة القليلة والمتانة العالية للمنتج المُصنع، فضلاً عن خصائص سطحية مثل مقاومة التآكل ليملك كل نوع خصوصية في الأداء والخصائص والتطبيق تميزه عن الأنواع الأخرى لذلك فإنه نظراً لأن المواد المترابطة تجمع بين خصائص مادتين أو أكثر، فإن خصائصها مناسبة للعديد من التطبيقات الصناعية، وبالتالي تحتل مكانة بارزة بين المواد الهندسية المختلفة متجاوزة أو مقلدة من مساوي كل مادة إضافة الى ذلك الإمكانية الفريدة في التحكم بخصائصها سواء عن طريق نوع ونسب المواد الأولية المكونة لها أو من خلال هندستها وطرائق تصنيعها [31].

## Classification of Composite Materials

### (10-1) تصنيف المواد المترابطة

المواد المترابطة تصنف اعتماداً على المادة الأساس إلى ثلاثة مجاميع رئيسية هي [32]:

### 1- مواد مترابطة ذات اساس بوليمري (PMC) Polymers Matrix Composites

المواد المترابطة ذات الأساس البوليمري تعتبر واحدة من أكثر أنواع المواد المترابطة شيوعاً، فقد زاد الاهتمام بها بشكل كبير في الآونة الأخيرة، إذ استخدمت في تطبيقات عدة ابتداءً من تصنيع القوارب، وأجزاء من الطائرات لكونها ذات كلفة اقل ولما تتميز به من خفة وزن ومتانة عالية، هذا النوع من المواد المترابطة يتكون من مواد بوليميرية مثل راتنج الايبوكسي و راتنج البولي أستير، ومن اسباب استخدام هذه المواد المترابطة هي [33]:

1- يمكن تشكيلها في أشكال واحجام مختلفة.

2- لاتصدأ ولا تتآكل و ذات كلفة واطئة.

3- تتميز بمقاومتها للرطوبة والمواد الكيميائية.

4- تكون عازلة جيدة للحرارة والكهربائية.

5- نفاذيتها للغازات والسوائل تكون قليلة.

6- مقاومتها للصدمة و الصلادة عالية.

## 2- مواد متراكبة ذات أساس معدني (MMC) Metal Matrix Composites

تعد المادة الأساس في هذا النوع مادة فلزية ذات مطيلية (Ductile) وتصنع هذه المواد المتراكبة إما بصهر المادة الأساس ومزجها مع طور التدعيم أو استخدام مسحوق للمادة الأساس ومزجها مع مادة التدعيم وكبسهما معاً في قوالب خاصة أو 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 أكثر من الأنواع الأخرى لعدم حدوث التكسر فيها بسرعة (Fast Fracture) مثل المعادن أو السبائك المرنة التي تمتلك معامل مرونة (Elastic Modulus) كبير، ومن مساوئ هذه المواد أنها تكون ذات كلفة اقتصادية عالية والمواد المستخدمة في هذا النوع من المواد المتراكبة يمكن أن تكون أليافاً مستمرة مثل كربيد السليكون أو غير مستمرة أو شعيرات أو قد تكون دقائق مثل مساحيق المعادن كالنحاس [34].

## 3- مواد متراكبة ذات أساس سيراميكي (CMC) Ceramic Matrix Composites

المادة الأساس في هذا النوع من المتراكبات عبارة عن مادة سيراميكية إذ يتم التدعيم فيها باستعمال المساحيق أو الحبيبات أو الألياف مثل الزركونيا ( $ZrO_2$ ) و كربيد السيليكون (SiC) و نتريد السليكون ( $Si_3N_4$ ) وتكون مواد هشة (Materials Brittle) لا تبدي استعداد للطرق أو السحب وذلك على الرغم من امتلاكها عدد جيد من الخواص الميكانيكية المتميزة مثل ارتفاع الصلادة ومقاومتها للتأكسد عند درجات الحرارة، ويتصف هذا النوع من المواد المتراكبة بما يلي [34]:

- 1- تتحمل الإجهادات العالية.
- 2- تكون مقاومتها للتأكسد عالية و ذا متانة عالية أيضاً.
- 3- ذات معامل تمدد حراري منخفض.
- 4- تتميز بقدرتها على تحمل درجات الحرارة المرتفعة، لذلك يمكن استخدامها في التطبيقات التي تصل درجات الحرارة فيها أكثر من ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ).

يتم تصنيف المواد المتراكبة أيضاً وفقاً لأشكال مواد التدعيم إلى [5]:

## 1- مواد متراكبة مدعمة بالألياف Fibers Reinforced Composite Materials

إن المواد المتراكبة المدعمة بالألياف تلعب دور كبير في تحسين الخواص الميكانيكية بشكل عام وفي زيادة مقاومة الشد بشكل خاص، والسبب هو أن المقاومة العالية للألياف تجعلها تتحمل الجزء الأكبر من الحمل الخارجي المسلط، بينما تقوم المادة الأساس بنقل الإجهاد وإيصاله إلى الألياف [35]. وتتكون

الألياف 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، وأن مادة الليف يمكن أن تكون بشكل الياف فلزية مثل اسلاك النحاس والتنتكستن أو الياف سيراميكية مثل الياف الزجاج وكاربيد السيليكون أو بوليميرية مثل الياف الكربون [11].

## Laminated Composite Materials

### 2- مواد متراكبة مدعمة بالطبقات

تتكون مادة التدعيم من الطبقات (Layers) من مواد مختلفة وهي على الأقل ما بين مادتين مختلفتين ترتبطان سوية (Reinforci)، تتكون المادة المتراكبة ذات الطبقات من أطوار مرتبة وفقاً لنمط هندسي مصمم حسب الهدف منه فمثلاً تكون على شكل سلسلة متعاقبة من الطبقات أو على شكل نسق آخر يسمى بالشطيرة (Sandwich) إذ يمكن أن تعطي هذه المواد تحسناً واختلافاً كبيراً في الخصائص الناتجة مقارنة بخصائص أطوارها الداخلية وقد تحتوي الطبقة المنفردة على نفس مكونات الطبقة الأخرى كما قد تكون مغايرة تماماً [19]. قد يسمح استخدام هذا النوع من المواد المتراكبة 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) و العزل 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 [36,37].

## Particules Reinforced Composite Materials

### 3- مواد متراكبة مدعمة بالجسيمات

هناك نوعان لهذه المتراكبات هما:

#### True Particles Reinforcing

#### a- التدعيم بالجسيمات الفعلية

يشبه هذا النوع من التدعيم المواد المتراكبة المدعمة بالتشتت، لكن الاختلاف هو أن قطر الدقائق فيها أكبر من (1 Micron) والتراكيز الحجمية تتراوح % (20-40)، والتدعيم بالدقائق الفعلية يعتمد على قوة الترابط بين المادة الأساس والدقائق، يجب توزيع هذه الدقائق بالتساوي في المادة الأساس للحصول على مواد متراكبة متجانسة وهي على أنواع وأشكال مختلفة فقد تكون كروية أو قشرية أو ابرية

أوخطية، 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 [38,39].

#### b- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتت Dispersion Reinforced Composite Materials

يكون هذا النوع من المواد المتراكبة ناتج عن دقائق مستمرة صغيرة الحجم موزعة 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)، إذ أن توزيع الدقائق المشتتة في المادة الأساس للمادة المتراكبة يكون بشكل عشوائي لذلك تكون مقاومة المادة وخصائصها الأخرى متماثلة عادة في جميع الاتجاهات، هذه الدقائق تتميز باستقرارها 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 ( $Al_2O_3$ ) [40].

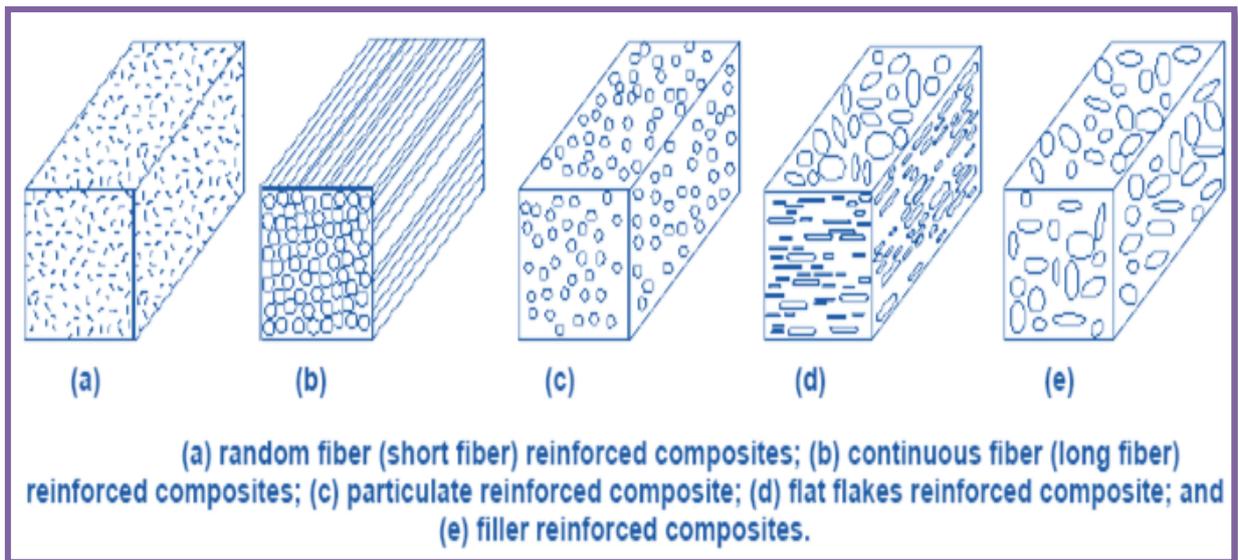
#### 4- مواد متراكبة مدعمة بالقشور Flakes Reinforced Composite Materials

يمكن استخدام مواد متراكبة مدعمة بالقشور لتحضير المواد المركبة وتحسين خواص المادة الأساس المستخدمة وبالتالي يتسع نطاق تطبيقها صناعياً، ويمكن استخدامها أيضاً لتصنيع مركبات كالزيولايت وسليكات الألمنيوم [41].

#### 5- مواد متراكبة مدعمة بالحشوات Fillers Reinforced Composite Materials

مواد متراكبة مدعمة بالحشوات ذات الأساس البوليمري يجب أن تتحمل الاحتكاك والأحمال الميكانيكية لذلك يجب تقويتها بحشوات التي قد تكون طبيعية مثل نشارة الخشب أو تجارية مثل أسود الكربون والطلق [41].

يمكن توضيح هذا التصنيف بالشكل (1-3).



الشكل (3-1): مواد متراكبة مدعمة بأشكال مختلفة من مواد التدعيم [42].

## Components of Composite Materials (11-1) مكونات المواد المتراكبة

تتكون المواد المتراكبة من جزئين أساسيين هما:

### Matrix Material (1-11-1) المادة الأساس

تعد المادة الأساس الجزء الاساسي في المادة المتراكبة الذي يحيط ويحافظ على مواد التدعيم لذلك فهي تمثل المادة الرابطة، اذ تعمل على ربط وتماسك مادة التدعيم لتكوين نظام متراكب ومتماسك يمكنه تحمل القوى الخارجية المؤثرة فيه، كما تعمل على نقل القوى والإجهادات الخارجية إلى مواد التدعيم، ومن الوظائف الاخرى التي تقوم بها المادة الأساس هي التغلغل بين مواد التدعيم فتفصل 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، وتتميز المادة الأساس بكونها مادة ذات معامل مرونة قليل وصلادة ومقاومة منخفضة مقارنة بمادة التدعيم. يمكن ان تكون المادة الأساس مادة بوليمرية أو معدنية أو سيراميكية ، اذ يتم اختيارها بناءً على خصائص كثافتها، وموصلتها الحرارية والكهربائية، وقابلية التمدد الحراري ودرجة الانصهار ودرجة الشفافية أو العتامة وسهولة تشكيلها وكلفتها الواطئة نسبياً [33,43].

## Polyvinyl Alcohol (PVA)

### (1-1-11-1) بولي فاينيل الكحول

وهو بوليمر صناعي عديم الرائحة وقابل للذوبان في الماء يصنع من خلات الفاينيل الأحادية (Vinyl Acetate Monomer) بواسطة اخضاعها باللمرة والتحلل الجزئي عن طريق اذابته في الماء، والسماح للماء بالتبخر يتكون غشاء شفاف ذو لدانة عالية ومقاوم للتمزق، وان ذوبانية البوليمر تعتمد على درجة التحلل الجزئي وقابلية الاصرة الهيدروجينية [44]، ويقسم بوليمر الـ (PVA) المتوفر تجاريا الى نوعين هما البولي فاينيل الكحول التام التحلل بالماء (Fully Hydrolyzed) (PVA) والبولي فاينيل الكحول الذي يتحلل جزئيا بالماء (Partially Hydrolyzed) (PVA) بلإعتماد على عدد مجاميع الخلات (Acetate Groups) في العمود الفقري للبوليمر. أن الاستقرار الكيمياوية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الاعتيادية مع امتلاكه خصائص فيزيائية وكيميائية ممتازة أدت الى استخدامه في التطبيقات العملية بشكل واسع في الطب و مواد التجميل والاذنية والصناعات الصيدلانية والتغليف. كما يستخدم بوليمر (PVA) بشكل اساسي في منتجات الالياف والافلام مثل الطلاءات الورقية (Paper Coating) [45,46]. يمتلك ميزة التصاق عالية وكثافته تتراوح  $(1.19-1.31\text{g/cm}^3)$ . وان الكميات الكبيرة من بوليمر (PVA) تكون خطيرة و خصوصا اذا تم مزجها مع الماء، ويكون غير سام طالما هو غير محروق او ذائب بالنار. ومن مزايا هذا البوليمر المقاومة الميكانيكية العالية [44].

## Polycvinyl Pyrrolidone (PVP)

### (2-1-11-1) بولي فاينيل بايرونلون

هذا المركب اكتشف سنة (1930) من قبل الباحث (I. G.Larben) اذ تم استخدامه في الحرب العالمية الثانية بشكل واسع كمادة شبه غروية تستخدم كبديل للدم أو البلازما لزيادة كمية البلازما في حالات الجروح والحروق والصدمات بعدها تم تصنيعه بشكل واسع في الولايات المتحدة الأمريكية [47]. ويعتبر الـ (PVP) من البوليمرات المتجانسة وسريعة الذوبان في الماء والمذيبات العضوية الاخرى مثل الكحوليات والامينات والهيدروكربونات الكلورة والاميدات ويعود السبب في ذلك الى ان (PVP) يمتلك مجموعة وظيفية محبة للماء فضلا عن امتلاكه مجموعات وظيفية كارهة للماء وبذلك يصعب الحصول على (PVP) خالٍ من الماء تماما لأنه ماص للرطوبة بشكل كبير (High Hygroscopice) [48]. وأن مقدار (0.5 mol) من الماء يمكنه إذابة (Per-Monomer 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 الاس الهيدروجيني المتعادل

وذو فعالية سطحه عالية. ويوجد هذا البوليمر بشكل مسحوق أبيض وبأوزان جزيئية مختلفة تتدرج (100.0000-11000g/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. نظرا لخصائصه الجزيئية وتفاعلاته الكيميائية الواسعة النطاق فقد تم استخدام هذا البوليمر في العديد من الصناعات المهمة مثل (مواد التجميل والزينة والاصباغ والادوية والصناعات الغذائية) [48].

## Reinforcement Materials

### (2-11-1) مواد التدعيم

تعد مواد التدعيم الجزء الذي يقوي المادة المترابطة دون التأثير على التركيب الجزيئي للمادة الأساس [43]. اذ تعمل مواد التدعيم على تحسين العديد من الخصائص، بما في ذلك التوصيل الحراري 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 [49,50]، كما انها تصنف إلى الياف (Fibers) أو دقائق (Particles) أو قشور (Flakes) أو صفائح (Plates) او على هيئة شبكة من هذه المواد (التهجين ما بين الانواع)، أو يمكن تصنيفها إلى طبيعية او غير طبيعية او كونها عضوية أو غير عضوية أو تكون مواد طبيعية مطعمة باخرى صناعية وبالعكس [4,43].

## Chloride Manganese

### (1-2-11-1) كلوريد المنغنيز

كلوريد المنغنيز هو مركب كيميائي له الصيغة  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  ويكون على شكل بلورات زهرية اللون، وهو مادة غير عضوية. توجد هذه المادة الكيميائية غير العضوية في شكل لا مائي، بالإضافة إلى ثنائي هيدرات  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  ورباعي هيدرات  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ، مع كون رباعي الهيدرات هو الشكل الأكثر شيوعاً. مثل العديد من أنواع (Mn II) مع شحوب اللون الذي يميز المجمعات المعدنية الانتقالية ذات التكوينات عالية الدوران ذي الترتيب الالكتروني  $d^5$ . يمكن تحضير كلوريد المنغنيز عن طريق معالجة معدن المنغنيز أو كربونات المنغنيز (II) بحامض الهيدروكلوريك [51].

## Interface and Bondin

### (3-11-1) السطح البيني و قوة التلاصق

السطح البيني يعرف بانه السطح الذي يربط بين مواد التقوية والمادة الأساس إذ يمكن ان يكون هنالك نوع من الاستمرارية للخواص الميكانيكية و الفيزيائية والكيميائية وعدم الاستمرارية يقصد به هو وجود اختلاف في التركيب البلوري ومعامل المرونة والكثافة وفي معامل التمدد الحراري كما ان آلية نقل

الاجهاد من المادة الاساس الى مواد التقوية هي المبدأ الأهم لتقوية مادة الاساس بمواد ذات معامل مرونة ومقاومة عاليين تعتمد بالاساس على قوة الربط بين هذه المواد اذ بانعدام هذا الربط لا يكون هنالك نقلا للاجهاد وبالتالي تسلك مواد التقوية كفجوات داخل المادة الاساس [52]، بالإضافة الى ان سلوك السطح البيني يؤثر على فشل المادة والشغل اللازم لتشققتها وتمزقها [53].

## Previous Works

### (12-1) الدراسات السابقة

يتضمن هذا الجزء مراجعة شاملة وواسعة لمدى واسع من البحوث ودراسات تم إنجازها في مجال بحثنا ومن أبرز هذه الدراسات:

❖ قام الباحثان (Abed and Habeeb) عام (2013) بدراسة الخصائص البصرية للمركبات (PVA-PVP-CrCl<sub>2</sub>)، تمت دراسة تأثير إضافة كلوريد الكروم (CrCl<sub>2</sub>) على الخواص البصرية لمركب (PVA-PVP) وتم تحضير العينات بإضافة CrCl<sub>2</sub> إلى بولي فينيل الكحول وبولي فينيل البيروليدون بنسب وزنية مختلفة. تم تسجيل أطياف الامتصاص في مدى الطول الموجي (200 - 1100) nm. تم تحديد معامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر ومعامل الخمود ومعامل الانكسار وثابت العزل (الحقيقي والتخيلي) [54].

❖ قام الباحث (Abdelrazek et al.) عام (2013) بدراسة تأثير كلوريد المنغنيز (MnCl<sub>2</sub>) على الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية (PVA/PVP)، تم تحضير أغشية بولي فينيل الكحول (PVA)/ بولي فينيل البيروليدون (PVP) المدعمة بـ MnCl<sub>2</sub> باستخدام تقنية الصب. تم تحديد الميزة الغير متبلورة للمترابكات المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، وتم العثور على المنطقة الواقعة تحت شدة الذروة وأن الذروة تتناقص مع زيادة تركيز MnCl<sub>2</sub> بسبب التفاعل بين الخليط البوليمري و MnCl<sub>2</sub>، ويشير هذا إلى تناقص درجة التبلور في مادة الأساس (الخليط البوليمري). يظهر مطياف فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) الى التغييرات الهيكلية بشكل كبير داخل مادة الأساس (الخليط البوليمري)، وهذا بدوره يشير إلى وجود تعقيد بين الخليط البوليمري الأصلي والمادة المدعمة. أن الامتصاص البصري يشير إلى اختلاف في كل من فجوة الطاقة البصرية والشدة بكمية مختلفة من المادة المدعمة. يُظهر الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) توزيعاً متجانساً للمادة المدعمة داخل مادة الأساس (الخليط البوليمري). وخصوصاً عند الأغشية المدعمة ذات التراكيز العالية

من  $MnCl_2$ ، حيث ظهرت حبيبات كبيرة ومجموعات حبيبية موزعة بشكل عشوائي على السطح وهذا يشير إلى أن هذه الحبيبات قد تكون من  $MnCl_2$  [55].

❖ قام الباحث (Patil et al.) عام (2014) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكوبلت وبمدى نسبة وزنية (0 - 42) wt% باستخدام طريقة صب الملول، وقد 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 أغشية 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%). وكما لوحظ أن طاقة التنشيط التي تم الحصول عليها تقل من (4.1eV) عند النسبة الوزنية (1.5wt%) إلى (3.1wt%) عند النسبة الوزنية (1.9wt%) [56].

❖ قام الباحث (Ahmed) عام (2014) بدراسة الخصائص البصرية للخلائط البوليمرية [PVA:PVP] بنسب وزنية [50:50], [75:25], [90:10], [100:0] وكذلك للمركبات البوليمرية (PVA/CoCl<sub>2</sub>) والمركبات البوليمرية على أساس الخليط البوليمري (PVA/PVP/CoCl<sub>2</sub>) وبنسب وزنية مختلفة من CoCl<sub>2</sub> ((0,5.9,11,1,20)wt%) وتمت عملية التحضير باستخدام طريقة الصب، حيث أجريت القياسات البصرية لجميع العينات في درجة حرارة الغرفة ضمن مدى الأطوال الموجية (200-900)nm، وقد شملت الدراسة التغيرات في قيم فجوة الطاقة البصرية وحافة الامتصاص وعرض ذيل الحزمة، إذ وجد أن الانتقالات البصرية هي انتقالات غير مباشرة وأن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد وتنخفض بعد إضافة CoCl<sub>2</sub> إلى الخليط [57].

❖ درست الباحثة (Al-Ramadhan et al.) عام (2014) الخصائص البصرية لمركبات الفضة النانوية لاغشية الخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسب وزنية مختلفة من مادة الفضة النانوية ((0,1,2,3,4,5)wt%) بسمك (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 أن الامتصاص لجميع الأغشية يقل بزيادة الطول الموجي بينما يزداد بزيادة تركيز الفضة النانوية، وكذلك فإن سلوك النفاذية كان مختلفاً باختلاف التركيز حيث ازدادت بزيادة الطول الموجي [58].

❖ درس الباحث (Abdelrazak et al.) عام (2014) الخصائص الطيفية والعزلية الكهربائية للخليط البوليمري [ PVA: PVP ] المدعم بتراكيز مختلفة من (ICl<sub>2</sub>) وبنسب وزنية مختلفة ((0,1,3,7,10)wt%) المحضر بطريقة الصب، اذ درس الخصائص الطيفية (UV-VIS) قبل وبعد التشعيع بأشعة غاما. وكما درس التوصيلة الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{ac}$ ) ضمن المدى الترددي (42Hz-5MHz) تحت مدى مستقر لدرجة الحرارة (300-400)K، وقد اظهرت النتائج التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{ac}$ ) ان ثابت العزل الخيالي يعتمد على القيم الواطئة للتردد إذ يزداد ثابت العزل الخيالي بزيادة درجة الحرارة [59].

❖ قام الباحث (Baraker et al.) عام (2015) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح CdCl<sub>2</sub> وبنسب وزنية مختلفة ((1-40) wt%) باستخدام تقنية صب المحلول. وتم دراسة الخصائص البصرية باستخدام التحليل الطيفي الضوئي (UV-Vis-NIR) ودراسة كل من الخصائص الحرارية باستخدام المسعر الحراري التفاضلي (DSC) والخصائص الكهربائية (D.C). اذ تم تحليل طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية كميًا لإعطاء المعلمات البصرية وقد لوحظ ان عرض حزم الامتصاص تكون متوسطة (قبل حافة الامتصاص الأساسية) بسبب تكوين طاقة في الفجوة الممنوعة للخليط البوليمري [PVA:PVP]. وقد لاحظ ان قيمة فجوة الطاقة البصرية هي (2.9 eV) عند النسبة الوزنية (0.5 wt%) وان قيمة فجوة الطاقة البصرية تزداد لتصل الى (3.5 eV) عند النسبة الوزنية (1.8 wt%) بسبب مستويات التدعيم الناجمة عن التدعيم بملح CdCl<sub>2</sub>. واطهرت الدراسة الكهربائية للتيار المستمر زيادة في طاقة التنشيط من (2.8 eV) عند النسبة الوزنية (0.5 wt%) الى (3.5 eV) عند النسبة الوزنية (4.4 wt%) وبعدها نقل طاقة التنشيط وصولاً الى (2.4 eV) عند النسبة الوزنية (11.2 wt%) [60].

❖ قام الباحث (Ravindra et al.) عام (2015) بدراسة الخصائص الحرارية والشد 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 بأضافة (Vanillin) قد أثر بشكل كبير على أغشية الخلائط (PVA/PVP) حيث أدت إضافة (Vanillin) الى تقليل كلا من متانة الشد ومعامل يونك، وأن متانة الشد لأغشية 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<sub>g</sub>) تستقر عند (185 °C) [61].

❖ درس الباحث (Hemalatha et al.) عام (2015) الخصائص العزلية الكهربائية والتحليلات الطيفية للضوء المرئي- فوق البنفسجي (UV-VIS) للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بكبريتات النحاس ( $\text{CuSO}_4$ )، إذ حضرت الأغشية بطريقة الصب ونسب وزنية مختلفة من كبريتات النحاس ( $\text{CuSO}_4$ ) 0, (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) wt%))، إذ أظهرت 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) [62].

❖ قام الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2016) بدراسة البنية التركيبية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكاديوم الاحادي ( $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) بنسب وزنية مختلفة من (0.5wt%) الى (45wt%) والمحضر بطريقة صب المحلول، إذ تمت دراسة البنية التركيبية باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) وحيود الأشعة السينية (XRD)، كما درست كل من الخصائص البصرية والكهربائية والحرارية باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC). وقد كشفت صور (SEM) النمو الذاتي للبنية النانوية في اشكال كروية نانوية وقضبان نانوية عند النسبة الوزنية من (0.5 wt%) الى (2.2 wt%)، وكشف فحص (XRD) تكوين قمم حادة اضافية متراكبة على نمط غير متبلور للخليط البوليمري [PVA:PVP]، وهذا يعزى الى الطبيعة البلورية الناجمة عن التدعيم بالأملاح، ويظهر فحص (AFM) ارتفاع يشبه الهياكل نتيجة التدعيم بسبب زيادة خشونة السطح، إذ ان عند النسبة الوزنية (35 wt%) من  $\text{CdCl}_2$  فإن سطح الغشاء يصبح املسا، ووجد ان العينة تكون عشوائية تماما عند النسبة الوزنية (21.5 wt%) [63].

❖ قام الباحث (Zidan et al.) عام (2016) بدراسة الخصائص الكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المضاف له نسب وزنية مختلفة (0.000, 0.001, 0.005, 0.015, .025wt%) من صبغة الميثيل الازرق (Methylen Blue) والمحضر بطريقة الصب، حيث درس ثابت العزل الكهربائي كدالة لدرجة الحرارة (303K-373K) والتردد ضمن المدى (50Hz-3.5MHz)، وقد أظهرت النتائج ان قيمة ثابت العزل الكهربائي تتناقص بزيادة التردد وزيادة ثابت العزل الكهربائي بزيادة درجة الحرارة إذ وجد ايضا ان قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{a.c}$ ) تزداد مع زيادة التردد [64].

❖ درس الباحث (Ramesan et al.) عام (2016) الخصائص العزلية الكهربائية والحرارية والميكانيكية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المضاف له بروتين الـ (Sericin) كمادة تدعيم بنسب وزنية مختلفة

تم دراسة الخصائص الحرارية للخليط وللمترابكات من خلال استخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، وكذلك دراسة الخصائص العزلية الكهربائية المتمثلة بثابت العزل الكهربائي وظل الفقد للخليط وللمترابكات، حيث أظهرت النتائج زيادة درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) بعد إضافة مادة الـ (Sericin) مقارنة بالخليط النقي، وأظهرت نتائج القياسات الكهربائية العزلية والتي أجريت بمدى ترددي ( $1 \times 10^2 \text{Hz} - 1 \times 10^6 \text{Hz}$ ) وبدرجة حرارة الغرفة، أن المعلمات الكهربائية العزلية (ثابت العزل - ظل الفقد) تزداد أثناء التدعيم مقارنة مع الخليط النقي، كما أظهرت نتائج الاختبارات الميكانيكية المتمثلة بقوة الشد زيادة في القيم بعد التدعيم مقارنة مع الخليط النقي [65].

❖ قام الباحث (Mohammed et al.) عام (2017) بدراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية خليط بولي فينيل الكحول (PVA) وبولي أثلين كلايكول (PEG) مع كلوريد المنغنيز بتراكيز وزنية مختلفة ( $0, 2, 4, 6, 8, 10 \text{ wt}\%$ ) والمحضرة بطريقة الصب. تم تحديد نوع حاملات الشحنة وتركيزها ومعامل هول وتبين أن الأغشية المحضرة عند كل النسب الوزنية هي من نوع معامل هول السالب. من القياسات الكهربائية المستمرة تبين أنه عند زيادة درجة الحرارة تزداد المقاومة الكهربائية والتوصيلية الكهربائية المستمرة تزداد للمترابك بزيادة تراكيز المادة المضافة ودرجة الحرارة وطاقة التنشيط تقل للمترابك مع زيادة تركيز كلوريد المنغنيز. الخواص الكهربائية المتناوبة بينت أن ثابت العزل وعامل الفقد للمترابك تقل مع زيادة التردد [66].

❖ قام الباحث (Basha et al.) عام (2017) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] كغشاء بوليمري ومدعم بأوكسيد الكرافين النانوي (GO) لتحضير مترابكات بوليمرية على أساس خليط بوليمري بنسب وزنية مختلفة ( $0.1, 0.2, 0.3 \text{ wt}\%$ ) وباستخدام طريقة الصب، درست الخصائص العزلية الكهربائية والخصائص الحرارية من خلال استخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، وأظهرت النتائج أن درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) انخفضت عما هي عليها في غشاء الخليط النقي اعتماداً على نسبة التدعيم وأن 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 [67].

❖ قام الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2017) بتحضير ودراسة الخصائص الكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكاديوم ( $\text{CdCl}_2$ ) بنسب وزنية مختلفة من ( $0.5 \text{ wt}\%$ ) إلى ( $40 \text{ wt}\%$ ) والمحضرة 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 (303-318) [68].

❖ قامت الباحثة (Sharba) عام (2018) بدراسة تأثير جزيئات كبريتيد الكاديوم (CdS) بنسب وزنية مختلفة على الخصائص الكهربائية للخليط البوليمري (PVA-PVP). تم تحضير جميع العينات كأغشية بطريقة صب المحلول. أظهرت النتائج التجريبية أن ثابت العزل الكهربائي يزداد مع زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط وتركيز المادة المدعمة، وايضا ان ثابت الفقد العزلي يقل مع زيادة التردد بينما يزداد مع زيادة تركيز كبريتيد الكاديوم وتزداد الموصلية الكهربائية مع زيادة المادة المدعمة والتردد للمركبات (PVA-PVP- CdS) [69].

❖ درس الباحث (Choudhary) عام (2018) الخصائص الحرارية والعزلية الكهربائية لمترابكات نانوية من مادة الالومينا النانوية ( $Al_2O_3$ ) بنسب وزنية مختلفة ((0,1,3,5)wt%) على اساس الخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسبة (50/50) كأغشية بوليمرية محضرة بطريقة الصب، اذ درس الخصائص العزلية الكهربائية ضمن نطاق المدى الترددي (20Hz-1MHz) فوجد ان قيمه السماحية العزلية تقل خطيا بزيادة التردد وقيمتها تتراوح (2.8-3.8) ووجد ان قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{a.c}$ ) تساوي ( $10^{-12}$  S/cm)، بينما أظهرت نتائج الفحص الحراري باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC) ان درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) تزداد بزيادة نسبة التدعيم بالمادة النانوية بينما تقل 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 اعلى من الخليط البوليمري لوحده [70].

❖ درس الباحثان (Veena and Lobo) عام (2018) الخصائص الحرارية للخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسبة [1:1] المحضر بطريقة الصب والمدعم بمادة  $KMnO_4$  بنسب وزنية مختلفة ((0,0.012, 0.3, 1, 3.4)wt%)، أظهرت 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 [71].

❖ درس الباحثان (Hammannavar and Lobo) عام (2018) الخصائص البصرية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بنترات الرصاص ( $Pb(NO_3)_2$ ) بنسب وزنية مختلفة والمحضر بطريقة صب

المحلول، إذ تمت دراسة الخصائص البصرية باستخدام الطيف المرئي (UV-Vis) و (FTIR) وطيف رامان، أظهرت هذه الدراسة فجوة الطاقة البصرية للانتقال 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%) [72].

❖ درس الباحث (Rajesh et al.) عام (2019) تأثير ثلاثي أكسيد الموليبيدينوم النانوي ( $MoO_3$ ) بتراكيز وزنية مختلفة (0, 2, 4, 8, 12, 16 wt%) على الخصائص التركيبية والبصرية والميكانيكية والعزلية والحرارية لمزيج [PVA:PVP] بنسبة (50/50) والمحضر بطريقة الصب. أجريت الدراسات التركيبية باستخدام FTIR و XRD وتمت دراسة الخواص البصرية باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية. لوحظ أن فجوة الطاقة للأغشية تتناقص مع زيادة تركيز المادة المدعمة، ووجد ان معامل يونغ يبلغ (1477.73 Mpa) للخليط البوليمري عند النسبة الوزنية (12wt%) من  $MoO_3$ ، ويشير تحليل AFM إلى أن خشونة السطح للأغشية تزداد عند زيادة التدعيم بجسيمات  $MoO_3$  النانوية، وتزداد موصلية التيار المستمر من ( $7.19 \times 10^{-8}$  S/cm) للخليط البوليمري النقي إلى ( $5.49 \times 10^{-7}$  S/cm) لخليط ال [PVA:PVP] عند النسبة الوزنية (12wt%) من  $MoO_3$ ، وتم العثور على الاستقرار الحراري للأغشية [73].

❖ قام الباحث (Irfan et al.) عام (2020) بدراسة الخواص التركيبية والكهربائية لأغشية الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعمة بفلوريد الصوديوم (NaF) والمحضرة بتقنية صب المحلول. من خلال إجراء فحص ال XRD و FTIR تم تأكيد انخفاض درجة تبلور خلائط البوليمر بسبب إضافة NaF والتفاعل بين PVA و PVP و NaF وكذلك تم تأكيد تكوين خلائط PVA و PVP و NaF، أجري الفحص الكهربائي العازل للأغشية المحضرة في درجة حرارة الغرفة في مدى التردد (50 Hz) إلى (5 MHz) ووجد أن ثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon$ ) يتناقص مع زيادة التردد وزيادة التوصيل الكهربائي لمزيج البوليمر المدعم بإضافة NaF. تتمتع الأغشية المحضرة بإمكانية التطبيقات في أجهزة تخزين الطاقة [74].

❖ درس الباحث (Rajeh et al.) عام (2020) الخصائص التركيبية والبصرية والحرارية والكهربائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بنسب وزنية مختلفة من جسيمات الكرافين النانوية (Gr NPs) والمحضر بطريقة الصب. يظهر تحليل فوريير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) التعقيد بين

المادة البوليمرية والمادة المدعمة، وتتغير قيمة فجوة الطاقة مع زيادة تركيز الكرافين وهذا يشير إلى وجود مجمعات نقل الشحنات تنشأ بين مصفوفة البوليمر والكرافين، بينما أظهرت أطياف حيود الأشعة السينية (XRD) إلى الذوبان الكامل للكرافين في المنطقة غير المتبلورة للمزيج مما أدى إلى انخفاض التبلور مع وجود مرحلة غير متبلورة غنية في البوليمر، ويُظهر الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) توزيعًا متجانسًا للمادة المدعمة داخل المصفوفة البوليمرية، ويُظهر القياس الحراري للمسح التفاضلي (DSC) والتحليل الوزني الحراري (TGA) أنه تم تحسين الاستقرار الحراري للعينات المحضرة مع زيادة تركيز المادة المدعمة ويوضح مخطط الموصلية أن الموصلية تزداد حتى النسبة الوزنية (0.8 wt%) من الكرافين وتؤدي الزيادة الإضافية في تركيز الكرافين إلى انخفاض الموصلية [75].

### Aim of the study

### (13-1) الهدف من الدراسة

تحضير متراكب ذا أساس من الخليط البوليمري (PVA:PVP) والمدعم بملح كلوريد المنغنيز ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) بطريقة الصب و بنسب وزنية مختلفة (10, 20, 30, 40, 50 wt%)، ودراسة تأثير النسبة الوزنية المضافة من كلوريد المنغنيز ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) على بعض الخصائص البصرية والتي تضمنت قياس فجوة الطاقة البصرية وبعض الخصائص الحرارية المتضمنة فحص (معامل التوصيل الحراري (k) و درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) ودرجة الانصهار البلورية ( $T_m$ )). وبعض الخصائص الكهربائية العزلية التي تضمنت فحص ثابت العزل الكهربائي وكذلك بعض الخصائص الميكانيكية التي تضمنت اختبار (الشد والصلادة والصدمة) للخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي.