



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



تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمترابك (CMC-PVP) البوليمري المطعم بثنائي أكسيد القصدير النانوي

رسالة مقدمة الى
مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الفيزياء

من قبل

سعد شندوخ حبيب

بكالوريوس تربية فيزياء 2009 م

بإشراف

أ.م.د. محمد حميد عبدالله

2021 م
تشرين الاول

1443 هـ
ربيع الاول



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



Preparation and Study of Some Physical Properties of the Polymeric Composite (CMC-PVP) doped with Tin Oxide Nanoparticles

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

Saad Sh.Habeeb

B. Sc. in Physics (2009)

Supervised by

Assist. Prof. Dr.

Muhammad Hameed Abdul-Allah

2021 A.D.

1443 A.H.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((ذَلِكَ فَضْلُ اللَّهِ يُؤْتِيهِ مَن يَشَاءُ
وَاللَّهُ ذُو الْفَضْلِ الْعَظِيمِ))

صدق الله العظيم

(سورة الجمعة/الآية الرابعة)

الخلاصة

تم في هذا العمل تحضير أغشية بوليمرية (CMC) و الخليط (CMC60%-PVP40%) النقية والمدعمة بجسيمات ثنائيأوكسيد القصدير SnO_2 النانوية باستخدام طريقة صب المحلول. استخدمت الطريقة الكيميائية (محلول-هلام) (Sol-Gel) التي تتميز بانها طريقة بسيطة و واطئة الكلفة وغير سامة لتحضير جسيمات ثنائي أوكسيد القصدير SnO_2 النانوية عالية التبلور والنقاوة ، ودراسة تأثير كل من درجة حرارة الكلسنة ($400, 600, 800$) °C ونسب الإضافة الوزنية (2, 4, 6 wt%) لجسيمات ثنائي أوكسيد القصدير SnO_2 النانوية على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية والحرارية لأغشية الخليط البوليمري (CMC-PVP) المحضرة.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح الحصول على جسيمات شبه كروية متبلورة ونقية لثنائي أوكسيد القصدير SnO_2 النانوي بتركيب بلوري رباعي الزوايا نوع-روتيل وبمعدل حجم جسيمات (64.44 nm) عند درجة حرارة الكلسنة (800 °C)، إذ تبين ان كل من درجة التبلور، والحجم البلوري وحجم الجسيمات لثنائي أوكسيد القصدير SnO_2 المحضر تزداد مع زيادة درجة حرارة الكلسنة، في حين ان كثافة الانخلاعات تنخفض مع زيادة درجة حرارة الكلسنة. بينت نتائج مطياف الأشعة تحت الحمراء التفاعل الجيد بين جسيمات ثنائي أوكسيد القصدير المحضر والخليط البوليمري (CMC-PVP) ضمن الأغشية البوليمرية المترابطة النانوية. من جانب آخر بينت نتائج التحلل الحراري-الوزني هناك عدة مناطق لنقصان الوزن وان المتفاعلات الداخلة في تحضير جسيمات ثنائي أوكسيد القصدير النانوي تتطابق تقريباً عند درجة حرارة (727 °C).

تم دراسة طيف النفاذية والانعكاسية ضمن مدى الطول الموجي (1100 – 190) nm، بينت النتائج إن إضافة جسيمات ثنائي أوكسيد القصدير النانوي إلى الخليط البوليمري (CMC-PVP) أدى إلى خفض نسبة النفاذية وهذا الانخفاض يزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية ويقل مع زيادة الطول الموجي، بينما ان نسبة الانعكاسية تزداد عند اضافة الجسيمات النانوية ومع زيادة محتوى الجسيمات وتنخفض مع زيادة الطول الموجي للضوء الساقط، لوحظ أيضاً ان نسبة النفاذية تنخفض وان نسبة الانعكاسية تزداد مع زيادة درجة حرارة الكلسنة. ان معامل الامتصاص للأغشية يزداد عند اضافة جسيمات SnO_2 النانوي ومع زيادة محتوى الجسيمات، في حين ان فجوة الطاقة للأغشية تنخفض عند إضافة الجسيمات النانوية ومع زيادة محتوى الجسيمات ، إذ حقق الغشاء (CMC-PVP) المدعم بنسبة (6 wt%) من جسيمات أوكسيد القصدير المكلسن عند (800 °C) اوطى قيمة لفجوة الطاقة (3.92 eV) وان الانتقالات الالكترونية للأغشية هي أنتقالات الكترونية غير مباشرة، بينما ان قيم معامل الامتصاص ترتفع مع زيادة درجة حرارة الكلسنة وان قيم فجوة الطاقة للأغشية النانوية تنخفض مع زيادة درجة الحرارة. أظهرت النتائج أيضاً ان قيم كل من معامل الانكسار ومعامل الخمود والجزء الحقيقي والخيالي

لثابت العزل الكهربائي للأغشية المحضرة تزداد عند إضافة جسيمات ثنائي أكسيد القصدير SnO_2 النانوية ومع زيادة محتوى الجسيمات النانوية ودرجة حرارة الكلسنة.

من جانب آخر اظهرت نتائج الخصائص الكهربائية بأن قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة للأغشية المحضرة تزداد عند اضافة جسيمات SnO_2 النانوية ومع زيادة كل من تردد المجال الكهربائي المسلط ودرجة حرارة الكلسنة ، بينما ان قيم ثابت العزل الكهربائي تزداد مع زيادة كل من محتوى جسيمات SnO_2 النانوية ودرجة حرارة الكلسنة لكنها تنخفض مع زيادة التردد، ، في حين ان عامل الفقد العزلي للأغشية المحضرة ينخفض عند اضافة الجسيمات النانوية ومع زيادة كل من درجة حرارة الكلسنة والتردد، إذ حقق الغشاء (CMC-PVP) المدعم بنسبة (6 wt%) من جسيمات ثنائي اوكسيد القصدير النانوية المكلسنة عند ($800\text{ }^\circ\text{C}$) اعلى توصيلية كهربائية متناوبة ($8.3786*10^{-5}\text{ S/m}$) عند التردد (5 MHz) واعلى ثابت عزل كهربائي (4.309) عند التردد (1 MHz) وأوطأ قيمة لمعامل الفقد العزلي (0.0858) عند التردد (5 MHz).

كذلك اظهرت نتائج دراسة تأثير اضافة جسيمات ثنائي أكسيد القصدير SnO_2 النانوي ودرجة حرارة الكلسنة على التوصيلية الحرارية للأغشية المحضرة بان قيم معامل التوصيل الحراري للأغشية المحضرة تزداد بشكل ملحوظ عند اضافة الجسيمات النانوية إلى الخليط البوليمري، وكذلك مع زيادة محتوى الجسيمات وارتفاع درجة حرارة الكلسنة، إذ حقق الغشاء (CMC-PVP) المدعم بجسيمات أكسيد القصدير بنسبة (6 wt%) المكلسنة عند ($800\text{ }^\circ\text{C}$) اعلى قيمة لمعامل التوصيل الحراري (0.061716 W/m.K).

Abstract

In this work, the pure (CMC) and the blend (CMC60%-PVP40%) polymeric films were prepared and reinforced with SnO₂ nanoparticles using the solution casting method. The chemical (Sol-Gel) method, as a simple, low-cost, and non-toxic method was used to prepare high crystalline and pure Tin oxide SnO₂ nanoparticles, to study the effect of calcination temperature (400, 600, 800) °C and the adding ratios (2, 4, 6 wt%) of tin oxide SnO₂ nanoparticles on the structural, optical, electrical and thermal properties of (CMC-PVP) polymeric blend.

The results of X-ray diffraction and scanning electron microscopy revealed that crystalline and pure SnO₂ nanoparticles like semi-spherical shapes were obtained with a tetragonal crystalline structure - rutile type with an average particle size of (64.44 nm) at calcination temperature (800 °C), where the crystallization degree, crystalline size and particle size of prepared SnO₂ increase with increasing calcination temperature, while the dislocation density decreases with increasing calcination temperature. The results of FTIR showed good interactions between the tin oxide nanoparticles and the (CMC-PVP) polymeric blend within the polymeric nanocomposite films. On the other hand, the results of TGA demonstrated that there are several weight loss areas attributed to the reactants that are involved in tin oxide preparation volatilize at a temperature of (727 °C).

The transmittance and reflectance spectra were studied within the wavelength range (190-1100) nm , the results showed that the adding of tin oxide nanoparticles to the polymeric blend (CMC-PVP) led to a decrease in the transmittance ratio, while the reflectance ratio increased. In addition, the transmittance and reflectance values depend on the nanoparticles content and wavelength, it was also noticed that the transmittance ratio decreases, and the reflectance ratio increases with the increase in the calcination temperature. The absorption coefficient of the films increases when adding SnO₂ nanoparticles

and with the increase of the particle content, while the energy gap of the films decreases with the increase of nanoparticle content. Calcined tin oxide at (800 °C) achieved the lowest energy gap value (3.92 eV), the electronic transitions of the films are indirect, the absorption coefficient rises with the increase in the calcination temperature, while the energy gap decreased with the temperature. The results also demonstrated that the refractive index, extinction coefficient, real and imaginary part of the dielectric constant increased with the nanoparticles content and calcination temperature.

On the other hand, the electrical properties results showed that the alternating electrical conductivity values of the prepared films increased with the nanoparticles content, the frequency of the applied electric field, and the calcination temperature, while the values of the dielectric constant increase with both the SnO₂ content and the calcination temperature, but it decreases with increasing the frequency, while the dielectric loss factor of prepared films decreases with the SnO₂ content, calcination temperature, and the frequency. The (CMC/PVP) film reinforced with (6 wt%) of tin oxide nanoparticles calcined at (800°C) achieved the highest AC electrical conductivity (8.3786×10^{-5} S/m) at the frequency (5MHz) and higher Dielectric constant (4.309) at the frequency (1 MHz) and the lowest value of the dielectric loss factor (0.0858) at the frequency (5 MHz).

The thermal conductivity coefficient of the prepared films significantly increased when SnO₂ nanoparticles were added to the polymeric blend, as well as with the nanoparticles content and calcination temperature. The (CMC-PVP) film reinforced with (6 wt %) of tin oxide nanoparticles calcined at (800 °C) recorded the highest value of the thermal conductivity coefficient (0.061716 W/mK).

الشكر والعرفان

الحمد لله حق حمده والصلاة والسلام على من لا نبي من بعده وعلى اله وصحبه اجمعين الى يوم الدين اما بعد

اتقدم بجزيل الشكر والعرفان لعمادة كلية العلوم – جامعة ديالى المتمثلة بالسيد عميد الكلية أ.د. تحسين حسين مبارك الذي تغلبت انسانيته على القوانين والتعليمات الوضعية في تذليل كل الصعوبات والمعوقات ، وكذلك رئاسة قسم الفيزياء من اساتذة وتدرسيين واداريين وعاملين وكلا باسمه وعنوانه وفي مقدمتهم أ.د. زياد طارق خضير و أ. أسعد احمد كامل و أ.م.د. جاسم الخالدي و أ.د. نبيل علي بكر و أ.د. صباح انور و أ.م.د. عمار عايش و أ. فراس الحديدي و أ.م.د. جاسم محمد منصور، وكذلك كل العاملين في مكتبة كلية العلوم – جامعة ديالى، واخص بالذكر الاستاذ عدنان والاستاذ رأفت.

كما اتقدم بالشكر والعرفان للأستاذ المساعد الدكتور محمد حميد عبدالله المشرف على رسالتي والذي كان له البصمة في قلبي قبل رسالتي لما قدمه من نصح وتوجيهات خلال فترة بحثي.

وكذلك اقدم شكري الى م.م. مروة رشيد جوامير و م.م. علي صلال العاملين في مختبرات كلية العلوم – جامعة ديالى.

واقدم شكري وتقديري للأساتذة العاملين في وزارة العلوم والتكنولوجيا – دائرة بحوث المواد ومختبراتها واخص بالذكر د. مصطفى زيد عبدالله ، والى جميع زملائي في الدراسة والعمل وخاصة الاستاذ محمد برهان البالاني لما قدموه لي من مساعده ونصح خلال فترة دراستي.

ومن الله التوفيق

الاهداء

أقدم ما جمعت هذه السطور والمفردات وما حوت هذه الوريقات
البسيطة لوجه الله تعالى الذي أنعم علينا بنعمة البصيرة.
إلى النبي الأمي (ﷺ) الذي كان فرداً فأصبح أمة
إلى النفوس الطاهرة التي نالت شرف الشهادة
إلى روح والدي و والدي رحمهما الله
إلى زوجتي العزيزة وأولادي الاعزاء
إلى أخواني الغالين على قلبي

1-1 مقدمة (Introduction)

إن كثير من التطبيقات التكنولوجية والصناعات الحديثة غير الاعتيادية تحتاج إلى مواد لها مزيج من الخواص ، إذ أصبحت الحاجة الى مواد بدائل ذات إستعمالات صناعية عدة ويجب أن تمتاز هذه المواد البدائل بمواصفات وخواص نوعية عالية وذات تكلفة واطئة من الناحية الإقتصادية ولذلك تم أنتاج مواد تعرف بالمواد المترابكة [1].

وعلى الرغم من إستعمال المواد المترابكة منذ القدم لكنها أصبحت في الوقت الحاضر من المواد الضرورية جداً في كثير من التطبيقات الصناعية الحديثة، وأحدثت المواد المترابكة قفزة نوعية ودخلت في حيز الصناعة بشكل يضاهاي المواد الأخرى كالفلزات وسبائكها وذلك بسبب إمتلاك المواد المترابكة الخواص الميكانيكية والكهربائية والحرارية والبصرية العالية التي تلائم العديد من التطبيقات الصناعية [2].

وتعد المواد المترابكة ذات الأساس البوليمري من المواد الحديثة التي لها دوراً أساسياً في معظم التطبيقات الهندسية والتكنولوجية ، إذ أن أستعمال هذه المواد يجب أن يصاحبه أمتلاكها متانة جيدة واداء تقنياً عالياً وذلك كي تقاوم الإجهادات الخارجية المؤثرة والظروف الخارجية المؤثرة بها كدرجة الحرارة والضغط والرطوبة وغيرها، ولهذا السبب أزداد توجه العلماء والباحثين المختصين لتحضير مثل هذه المواد ودراستها والتعرف على خواصها تبعاً لخواص المواد الداخلة في تحضيرها وغيرها من العوامل المؤثرة الأخرى [3].

تعدُّ الأغشية البوليمرية الرقيقة المدعمة واحدة من الفروع المهمة للمواد المترابكة التي أسهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية . إن المادة الصلبة تصبح غشاءً عند تحضيرها على شكل طبقات مرسبة على أساس صلب بالطرائق الفيزيائية أو الطرائق الكيميائية ، ويستعمل مصطلح الغشاء الرقيق لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لايتعدى سمكها المايكرون الواحد [4].

1-1-1 البوليمرات (Polymers)

يزداد الطلب على البوليمرات يوماً مقارنَةً مع المعادن والسيراميك ويتوسع بمعدل أسرع مع زيادة التوسع الأقتصادي وذلك لما تمتلكه من صفات مميزة كثبات اللون، والشفافية وخواص العزل الكهربائي والحراري ومقاومة التآكل. وتكون البوليمرات على نوعين، اما بوليمرات طبيعية مثل اللكتين والمطاط او بوليمرات صناعية مثل الأيبوكسي والبولي أستر و الكاربوكسيل ميثيل سيليلوز (CMC) و بولي فينيل بيروليدون (PVP) وغيرها [5].

والبوليمرات العضوية هي مواد خاملة (Inert Materials) وخفيفة الوزن (Light Wight) وعموماً تمتلك درجة عالية من اللدونة، فعند مقارنتها مع المعادن فأنها تكون ذات كثافة واطئة وأستطالة

كبيرة (stretch) عندما يكون هناك تدرج في درجات الحرارة ، و عليه فأن خصائصها تعتمد بشكل كبير جداً على درجة الحرارة لذلك فانها قد تكون ذات متانة (Toughness) ومرونة (Flexibility) عند درجة حرارة الغرفة وذات هشاشة (Brittle) عند درجة حرارة منخفضة [6].

كلمة البوليمر لاتينية الأصل وهي مركبة من مقطعين هما (Poly) وتعني متعدد و(mer) وتعني الجزء او الوحدة، لذلك البوليمر (Polymer) تعني متعدد الأجزاء ولغرض السهولة تستعمل كلمة بوليمر بدلاً من متعدد الأجزاء [6,7].

وبالوليمر عبارة عن جزيئات كبيرة تتكون من جزيئات كيميائية صغيرة مرتبطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية مكونة السلاسل البوليمرية الطويلة، وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة بالمونومير (Monomer). الذي يمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر (Polymer) [8].

يتרכب الشكل العام الأساسي للبوليمر من سلاسل مستقيمة أو على هيئة سلاسل متفرعة أو تركيب شبكي مترابط لذلك يمكن تقسيم البوليمرات اعتماداً على شكل السلاسل الى [9]:

● البوليمرات الخطية (Linear Polymer)

تتألف من سلسلة طويلة من الذرات التي ترتبط مع مجموعة جانبية ومن أمثلتها كربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) (Carboxymethyl cellulose)، و بولي فينيل بيروليدون (PVP) (Polyvinylpyrrolidone). ويمكن عدها من المواد التي لها قابلية على التشكيل بالأنحاء واللي.

● البوليمرات المتفرعة (Branched Polymer)

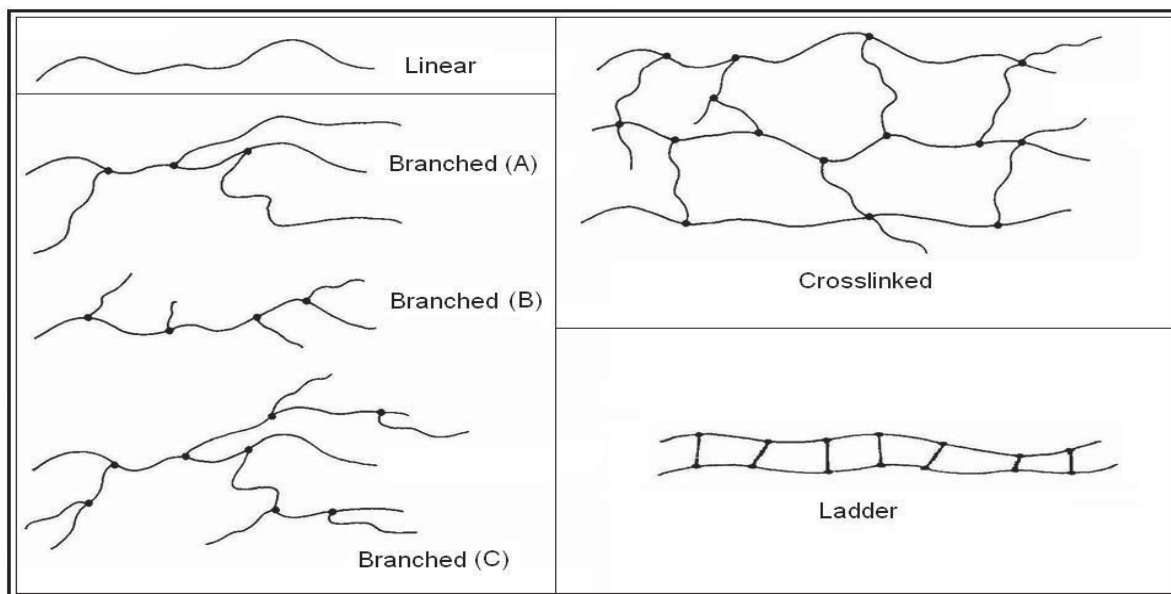
تتألف من تفرعات جانبية تتشابه في تركيبها وترتبط مع السلسلة الرئيسة، هذه التفرعات بالأمكان حدوثها في البوليمرات الخطية أو أي نوع آخر من البوليمرات ومن أمثلتها، البولي ستايرين، والبولي بروبيلين.

● البوليمرات التشابكية (Cross – Linked Polymers)

هي جزيئات من سلسلة واحدة مرتبطة بأواصر كيميائية مع سلسلة أخرى وهذا التشابك للسلاسل الجزيئية ينتج عن شبكة ثلاثية الأبعاد (Three- Dimensional Network) اذ تجعل انزلاق الجزيئات الواحدة على الأخرى أكثر صعوبة ومن ثم تنتج بوليمرات قوية وذات جساءة وصلابة .

● البوليمرات السلمية (Ladder Polymers)

تتألف من سلسلتين من البوليمرات الخطية التي ترتبط في تناسق تتابعي منتظم، تكون أكثر صلابة من ناحية التركيب مقارنة مع البوليمرات الخطية الأعتيادية وتعد من المواد ذات المقاومة الجيدة للحرارة . الشكل (1-1) يبين انواع البوليمرات اعتمادا على طبيعة شكل السلاسل البوليمرية [10] .



الشكل (1-1) : انواع السلاسل البوليمرية [10].

وكذلك تصنف البوليمرات بالاعتماد على خواصها التطبيقية واستعمالاتها العملية إلى الأصناف

الآتية:

❖ البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermoplastic Polymers):

تمتلك هذه البوليمرات التركيب الجزيئي أحادي أو ثنائي الأبعاد (سلاسل أحادية أو ثنائية الأرتباط)، إذ ترتبط السلاسل الطويلة ذات الجزيئات المتشابكة معاً بواسطة قوى ثانوية ضعيفة تدعى قوى فاندروالز (Van der Waals Forces). كما موضح في الشكل (1-2- a) [11].

إنّ هذا الصنف من البوليمرات تتغير صفاته بتأثر درجة الحرارة ، إذ عندما يتم تسخين هذه المادة فإن قوى الترابط بين الجزيئات تصبح ضعيفة لذلك فإن المادة تصبح ذات مرونة عالية أما عند درجات الحرارة العالية فإن الأواصر الثانوية بين السلاسل ستضعف أكثر وتكون المادة بشكل منصهر لزج والتسخين عملية معكوسة أي ان المادة ترجع الى حالتها الأصلية عند التبريد لكنها لا تحتفظ بنفس الخواص فالتسخين يقلل من بعض خواصها [5, 11].

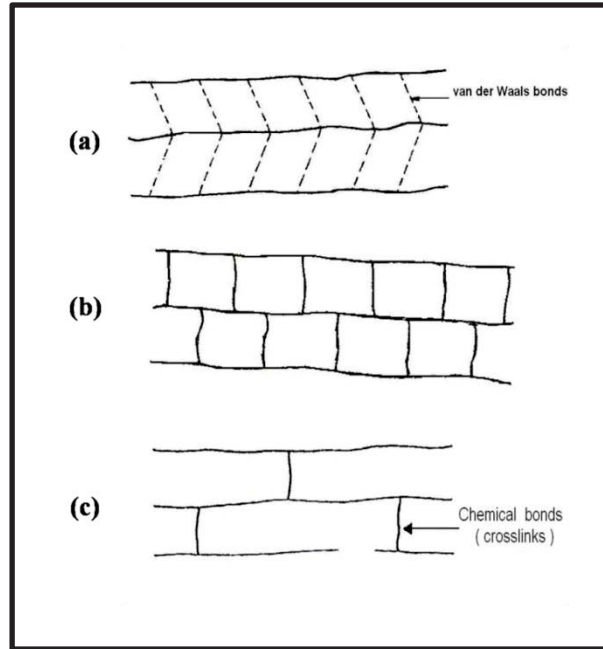
❖ البوليمرات المتصلدة بالحرارة (Thermosetting Polymers):

تتميز هذه البوليمرات بأنها ذات تركيب جزيئي ثلاثي الأبعاد اي ذات ارتباط تشابكي (Cross-Links)، هذه البوليمرات تتألف من جزيئات ترتبط معاً في تركيب وبدرجة تشابك عالية لذلك نرى ان الخصائص الميكانيكية تعتمد على:

- 1- الوحدات الجزيئية التي تصنع الشبكة.
- 2- طول الأرتباط التشابكي.
- 3- كثافة الأرتباط التشابكي.

تكون عادة الراتنجات المتصلدة بالحرارة موحدة الخواص (isotropic) إذ أن اغلب خصائصها المميزة تستجيب للتسخين، ترتبط السلاسل مع بعضها بأواصر كيميائية قوية لا يمكن كسرها بسهولة [2]، وكما موضح في الشكل (b-2-1) [12].

والبوليمرات المتصلبة بالحرارة تمتلك قوة وجساءة أكثر من تلك البوليمرات المطاوعة للحرارة وبصورة عامة يمكن أن تستعمل عند درجات حرارة عالية (استقرارية حرارية عالية)، وقليلة الأنكماش (استقرارية في الأبعاد العالية)، وجساءة عالية، ومقاومة جيدة للزحف، وتمتلك كثافات واطئة وخواص عزل حرارية وكهربائية عالية، تستعمل بصورة واسعة جداً في المتراكبات وفي التطبيقات الهندسية التركيبية ومن الأمثلة على هذه البوليمرات : راتنجات الأيبوكسي، وراتنجات الفينول فورمالديهايد، وراتنجات البولي أستر [6, 11].



الشكل (2-1) : انواع البوليمرات بالاعتماد على خواصها التطبيقية [12].

❖ البوليمرات المرنة المطاطية (Elastomers):

تتألف هذه البوليمرات من سلاسل جزيئية خطية مع وجود تشابك قليل بين السلاسل ، كما في الشكل (c-2-1) إذ تمتلك صفات متميزة كالاستطالة (Elongations) وقابليتها على التمدد والتقلص (Resilience) . وان قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على مرونة الجزيئات ذات السلاسل الطويلة الموجودة في حالات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية إذ أن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة، هناك أنواع مختلفة من البوليمرات المستعملة صناعياً بمثابة بوليمرات مرنة [10].

إذ تظهر هذه البوليمرات إنفعالاً كبيراً جداً عندما تتعرض للأجهاد إلا أنها تسترجع أبعادها الأصلية عند ازالة الأجهاد ، وتتميز البوليمرات المرنة بأخفاض درجة انتقالها الزجاجية (Tg) [10].

1-1-2 الخلائط البوليمرية (Polymer Blends)

تعرف الخلائط البوليمرية على أنها مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجا فيزيائياً، ودون وجود أواصر تساهمية بين كلا البوليمرين تربط أحدهما بالآخر وتكون للمزيج الناتج خواص ميكانيكية مرغوبة. ان عملية مزج بوليمرين معا قد تؤدي إلى تكوين مركب معقد وذو خواص تختلف كثيراً عن خواص البوليمرات المنفردة المكونة له. وان هناك الكثير من الخلائط البوليمرية التي تمتلك خواص وسط أو تفوق خواص العناصر المكونة لها، في حين تكون جودة بعض الخلائط البوليمرية اقل من أي من العناصر المكونة لها [13].

1-1-2-1 تصنيف الخلائط البوليمرية (Polymer Blends Classification)

يمكن تصنيف الخلائط البوليمرية تبعاً لنوع البوليمر المستعمل إلى:

■ خلائط المطاط

المطاط الصناعي لا يمتلك في معظم الأحيان الصفات الصناعية المطلوبة، لذا فإنه يخلط عادة مع أنواع طبيعية أخر أثناء التصنيع، ويستعمل حوالي 75 % من المطاط المعروف بوصفه سبائك مزدوجة وليس بوصفه بوليمرات منفردة مثل سبائك المطاط الطبيعي مع مطاط النتريل.

■ خلائط البوليمرات المطاوعة للحرارة

تحضر سبائك البوليمرات المطاوعة للحرارة لغرض تحويل بعض الصفات مثل مقاومة الصدمة ومقاومة الاحتكاك، وسهولة التشكيل، وعلى هذا الأساس فإن سبائك البوليمر المطاوعة للحرارة تسد الفراغ بين البوليمرات المطاوعة للحرارة ذات الاستهلاك الاقتصادي والبوليمرات عالية الثمن، ومن الأمثلة على ذلك سبائك بولي اوكسي مثيلين مع بولي نترافلورواثيلين.

■ خلائط المطاط والبوليمرات المتصلدة حرارياً

تؤدي إضافة المطاط إلى البوليمرات المتصلدة حرارياً إلى زيادة قابلية الاستطالة وتقليل معامل المرونة وقوة الشد إلى حد كبير ويصبح البوليمر المتصلد حرارياً اقل تقصفاً مع نقصان درجة الانتقال الزجاجي (Tg). ان هذا التحول الفيزيائي للبوليمرات المتصلدة حرارياً بإضافة كمية من المطاط له فائدة اقتصادية وصناعية كبيرة، ومثال على ذلك خلائط الايبوكسي ومطاط البولي يوريثان [8, 10].

إن المواد المترابطة المصنعة من البوليمرات بوصفها مادة أساس (المواد المترابطة البوليمرية) من المواد الحديثة التي تكون ذات أهمية كبيرة في مختلف التطبيقات الهندسية والتقنية، لذلك فمن الضروري التطرق الى بعض المفاهيم الأساسية للمواد البوليمرية [3].

1-1-3 المواد المتراكبة (Composite Materials)

هي تلك الأنظمة الناتجة من الأتحاد الفيزيائي لمادتين أو اكثر، حيث تمثل كل مادة طوراً منفصلاً في النظام، بهدف الحصول على مواد جديدة ذات خواص وتراكيب مناسبة ما بين خواص المواد الأولية الداخلة في تحضير المادة المتراكبة وتتجاوز الصفات غير المرغوب فيها لتكون أكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية [14].

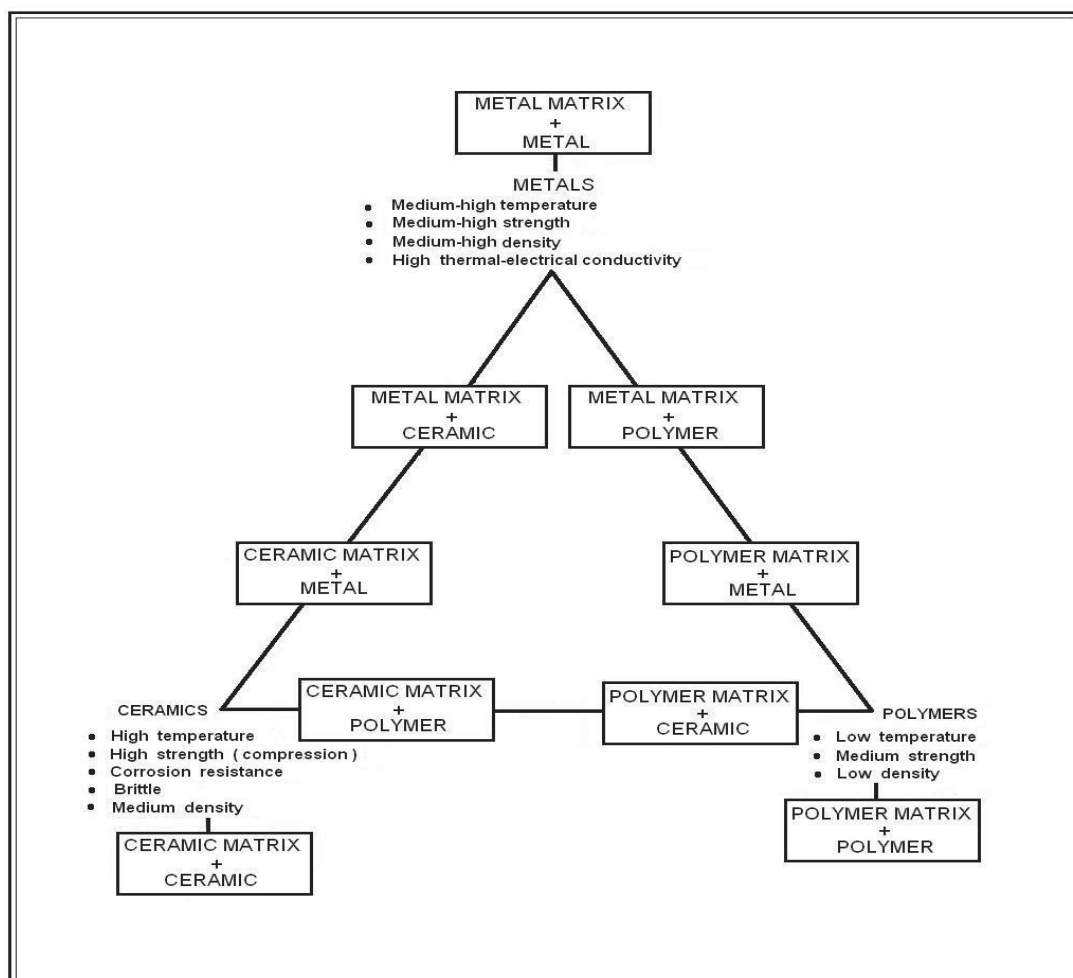
وغالباً تحدث بعض التفاعلات الكيميائية أثناء التشغيل عند منطقة السطح البيني وعندئذ ربما يوجد طور واحد مختلفاً عن أطوار المواد الأولية، لكن في حالات عدة تبقى الأطوار الأساسية دون تغيير [14].

وقد تكون المواد الداخلة في تشكيل هذه المواد عضوية، او غير عضوية أو معدنية وفي أشكال هندسية متنوعة

هناك ثلاث نقاط تحدد صفات المواد المتراكبة وهي:

1. المادة الأساس.
 2. مواد التدعيم.
 3. السطح البيني وقوة التلاص.
- يمكن تصنيف المواد المتراكبة بالأعتماد على نوع المادة الأساس إلى:
1. المتراكبات ذات الأساس البوليمري.
 2. المتراكبات ذات الأساس المعدني.
 3. المتراكبات ذات الأساس السيراميكي.

الشكل (3-1) يبين انواع المواد الداخلة في تشكيل المواد المتراكبة (Composite Materials) [15].



الشكل (3-1) : المواد الداخلة في تشكيل المواد المترابكة [15].

إنّ المواد المترابكة المصنعة من البوليمرات بوصفها مادة أساس (المواد المترابكة البوليمرية) من المواد الحديثة التي تكون ذات أهمية كبيرة في مختلف التطبيقات الهندسية والتقنية [15]. تتشكل المواد المترابكة من المادة الأساس (Matrix Material) والمادة المدعمة (Reinforcement Materials) لذلك فمن الضروري التطرق الى بعض المفاهيم الأساسية للمواد المترابكة.

1-3-1-1 المادة الأساس (Matrix Material)

هي المادة الرابطة للمواد الداخلة في تركيب المواد المترابكة (مواد التدعيم). وتمثل المادة الأساس الطور المستمر في المادة المترابكة إذ تعمل بوصفها قالباً يضم الأطوار الأخرى فهي تعمل على ربط وتماسك مواد التدعيم معاً لتكوين نظام تركيبى متماسك يمكنه تحمل القوى الخارجية المؤثرة عليه. والمادة الأساس ممكن ان تكون مادة بوليمرية، وسيراميكية أو معدنية [16].

تقوم المادة الأساس بنقل القوى والأجهادات إلى مواد التدعيم، ومن الوظائف الأخر التي تقوم بها المادة الأساس هي المحافظة على مواد التدعيم من ظروف التجوية وتغير درجات الحرارة والأكسدة والتآكل [16].

يتم اختيار المادة الأساس بالاعتماد على عدة عوامل.

1. سهولة تصنيع او تجميع هذه المادة.

2. كلفة المادة.

3. توافقها او مدى ملائمتها لمواد التدعيم.

ذات خصائص فيزيائية جيدة مثل : الكثافة والتوصيلية الحرارية والكهربائية والتمدد الحراري ودرجة الأنصهار والتلين والشفافية [17].

تستخدم البوليمرات بصورة واسعة في السنوات الأخيرة كمادة اساس (Polymeric Matrix) في تطبيقات واسعة كالمحسّسات (Sensors)، البطاريات (Batteries)، والمحفزات (Catalysts) وتطبيقات طبية وبيولوجية أخرى، إذ تم ملئ البوليمرات بالعديد من الحشوات الطبيعية او الصناعية من اجل الحصول على الخصائص المرغوبة مثل زيادة التوصيلية الكهربائية او الحرارية، زيادة المقاومة الميكانيكية. البوليمرات عدة التي تستخدم كأساس منها كربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) (Carboxymethyl cellulose)، و بولي فينيل بيروليديون (PVP) (Polyvinylpyrrolidone) [18].

1-1-3-1-1 كربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) (Carboxymethyl cellulose)

كربوكسي ميثيل السليلوز (CMC) هو بوليمر حيوي مشتق من السليلوز، وهو الأكثر وفرة في العالم نتيجة حالته المتجددة. كربوكسي ميثيل السليلوز (CMC) عبارة عن بولي السكاريد (polysaccharide) الخطي ذو السلاسل الطويلة، إذ يتكون من وحدات (β -D-glucopyranose) مرتبطة بواسطة روابط جليكوسيدية (β -1,4-glycosidic). يفتقر السليلوز إلى بعض الخصائص مثل ضعف الذوبان في المذيبات الشائعة بالإضافة إلى ضعف مقاومة التجعد وضعف ثبات الأبعاد (poor dimensional stability) [19]. يستخدم CMC في العديد من المجالات التطبيقية كالصناعية والغذائية والطبية. يعد CMC أحد أهم مشتقات السليلوز وهو ملح الصوديوم في كربوكسي ميثيل السليلوز. يتكون عن طريق عملية الكربوكسي ميثيل (carboxymethylation of the hydroxyl group) لمجموعة الهيدروكسيل في السليلوز. يعد CMC أهم المشتقات القابلة للذوبان في الماء، ويتميز بالعديد من التطبيقات كالمحسّسات، الدوائر الكهربائية، المحفزات وكذلك في الصناعات الغذائية ومستحضرات التجميل والأدوية والمنظفات وغيرها [20]، نظراً لأن بوليمر CMC يمتلك مجموعة واسعة من التطبيقات، فإن قابليته السريعة للذوبان (High Solubility) وطبيعته العشوائية (Amorphous Structure) وإنخفاض خصائصه الكهربائية تقيد التطبيق في مجال الدوائر الكهربائية كالمحسّسات (Sensors) والخلايا الشمسية (Solar Cells)، كذلك في مجال معالجة المياه (Water

(Treatment) [21]، من أجل تحسين هذه الخصائص، يتم مزج بوليمر CMC وربطه مع بوليمرات أخرى.

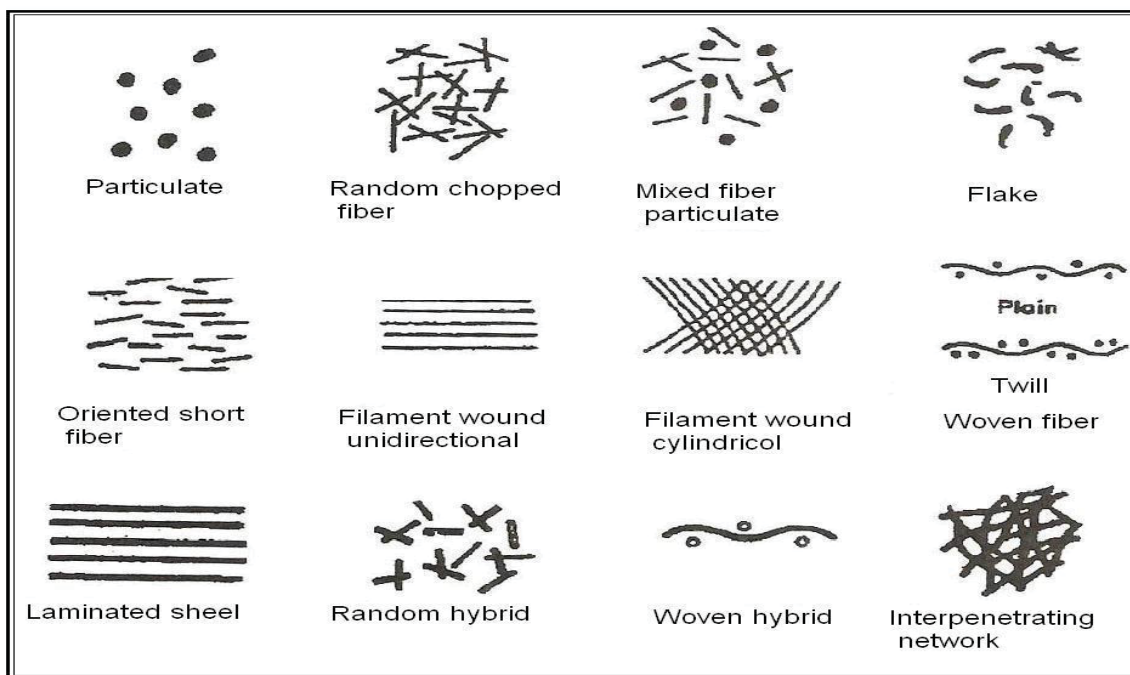
2-1-3-1-1 بولي فينيل بيروليديون (PVP) (Polyvinylpyrrolidone)

بوليمر PVP عبارة عن بوليمر حيوي (Biopolymer) قابل للذوبان في الماء وفي مذيبات قطبية أخرى. يتم استخدام بوليمر PVP في العديد من التطبيقات المتخصصة مثل مادة مضافة للبطاريات (Substance of Batteries) وإنتاج السيراميك (Ceramic Production) والألياف الزجاجية (Fiber glass). كذلك يتم استخدامه في عدة تطبيقات أخرى مثل معجون الأسنان والدهانات ومحلول العدسات اللاصقة، كما أنها تستخدم لتحسين خاصية مقاومة الضوء (Photoresists) لأنابيب الكاثود، وإنشاء الأغشية في الدوائر الكهربائية، وقنوات تنقية المياه، وفي الخلايا الشمسية غير العضوية (Inorganic Solar Cells) [22, 23, 24].

يهتم الباحثين ببوليمر PVP اهتماماً خاصاً بسبب خصائصه الكهربائية الجيدة، وسهولة المعالجة، والتوصيل الكهربائي المعتدل، وخصائص جيدة لنقل الشحنة. بوليمر PVP هو بوليمر غير متبلور و يمتلك درجة انتقال زجاجي عالية (High Glass Transition) بسبب وجود مجموعة (Pyrrolidone) الصلبة، والتي من المعروف أنها تشكل معقدات مختلفة مع العديد من المواد غير العضوية كأكاسيد المعادن [25, 26].

2-3-1-1 مواد التدعيم (Reinforcement Materials)

هناك العديد من المواد تضاف الى المادة الأساس (Matrix Material) لغرض تحسين وتطوير المنتج النهائي (المادة المترابكة). هذه المواد تعمل على تدعيم (Reinforcement) المادة الأساس، وقد تكون مادة سيراميكية (Ceramics) او معدنية (Metals) أو لدائنية (Polymers)، وتتصف بصورة عامة بالمقاومة العالية (High Strength) أما مطيلتها (Ductile) فهي متنوعة فقد تكون عالية أو منخفضة اعتماداً على نوع المادة والغرض المستعملة لأجله، وتصنف اعتماداً على الشكل والأبعاد إلى: ألياف (Fibers)، أو جسيمات (Particles) أو قشور (Flakes) وغيرها، أو بهيئة خليط من هذه المواد (التهجين مابين الأنواع)، الشكل (4-1) يبين انواع مواد التدعيم الداخلة في تشكيل المواد المترابكة [14]. إنَّ صفات المواد المترابكة ذات الأساس البوليمري (Polymeric Composites) تحددها صفات المواد المضافة (Additives Materials) إلى البوليمر وطبيعة تركيبها وطبيعة التداخل ما بين البوليمر والمواد المضافة، كذلك النسبة المئوية الوزنية أو الحجمية للمواد المضافة تؤدي دوراً كبيراً في التأثير على الخواص الكهربائية والحرارية والضوئية والتركيبية والميكانيكية للمادة المترابكة ذات الأساس البوليمري [27].



الشكل (4-1) : انواع مواد التدعيم الداخلة في المواد المتراكبة [5].

يتم تحضير المتراكبات البوليمرية النانوية من بوليمر (Polymer) أو خليط من البوليمرات (Polymeric Blends) يحتوي على مواد غير عضوية (Inorganic Materials) نانوية كمادة مالئة ذات أشكال هندسية محددة. تعد الحشوات النانوية (Nanofillers) مكونات أساسية أثناء تحضير المتراكبات البوليمرية النانوية إذ تتميز الجسيمات النانوية بمساحات سطحية عالية (High Surface Area) أي سطوح بينية كبيرة بين المادة الأساس والمادة المدعمة، تشتتت الجسيمات النانوية بصورة جيد ضمن المادة الأساس، مما يغير الحركة الجزيئية (Molecular Mobility) ومما يؤدي إلى خصائص بصرية وحرارية وكهربائية فريدة للمتراكبات البوليمرية النانوية [28, 29, 30].

يعد التدعيم بالجسيمات النانوية (Nanoparticles) العضوية (Organic) أو غير العضوية (Inorganic) أحد أهم المواد النانوية المستخدمة في تدعيم المادة الأساس لما تتميز به من تشتت متجانس (Homogeneous Dispersion) داخل المادة الأساس مما يؤدي إلى خصائص منتظمة للمادة المتراكبة المصنعة. هناك العديد من الجسيمات النانوية (Nanoparticles) المستخدمة كحشوات والتي يتم اختيارها على أساس الخصائص المرغوب بها للمنتج النهائي (المادة المتراكبة). تتضمن الجسيمات النانوية (Nanoparticles) مقياس نانوي في جميع الأبعاد الديكارتية الثلاثة، إذ هناك اختلاف في الخواص الفيزيائية والكيميائية (Physical and Chemical Properties) بين المواد النانوية والمواد الغير نانوية. تحتوي الجسيمات النانوية على العديد من الخصائص المميزة منها مساحة السطح العالية إلى نسبة الحجم. تختلف الجسيمات المعدنية النانوية في أحجامها. لذلك، يتم تصنيعها بطرق كيميائية متعددة، مما يؤدي إلى تأثيرات كبيرة على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكهربائية للمتراكبات.

ان التدعيم باستخدام الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن (Metal Oxides Nanoparticles) يعدُّ من الطرق الجيدة المستخدمة في السنوات الاخيرة من اجل تحسين الخصائص التركيبية والكهربائية والبصرية والحرارية للمادة الاساس، هناك انواع مختلفة لأكاسيد المعادن المستخدمة كمادة مدعمة منها اوكسيد القصدير SnO_2 النانوي، اوكسيد السيلينيوم SeO_2 النانوي، اوكسيد الخارصين ZnO النانوي وغيرها من الاكاسيد المعدنية [31, 32, 33].

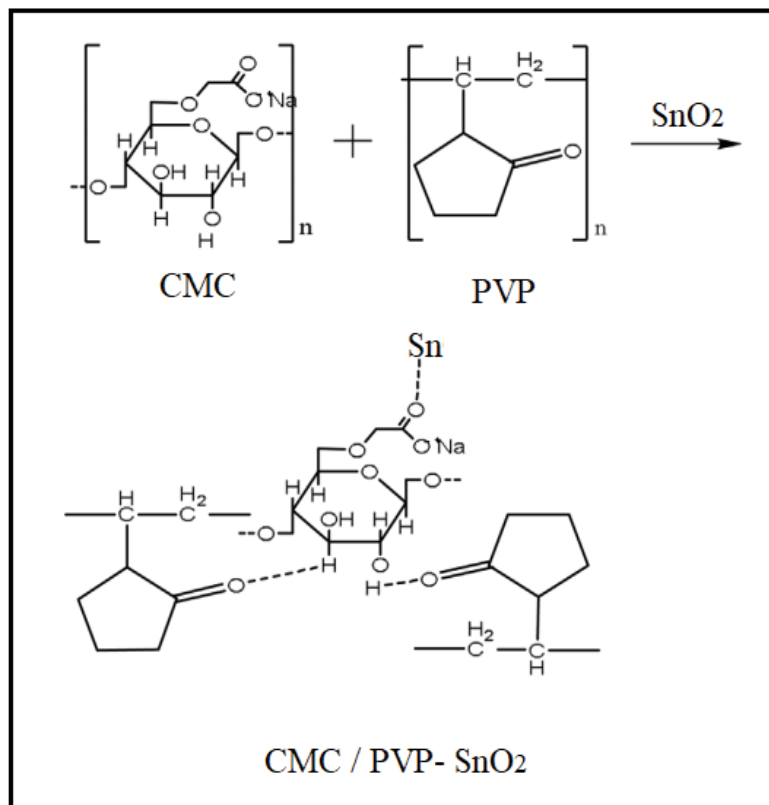
1-1-2-3-1-1 جسيمات ثنائي اوكسيد القصدير SnO_2 النانوي

يعد ثنائي اوكسيد القصدير SnO_2 النانوي من المواد الشبه موصلة التي جذبت الكثير من العناية من قبل الباحثين وذلك بسبب تطبيقاتها التكنولوجية الواسعة وخصائصها المتميزة، تتميز جسيمات ثنائي اوكسيد القصدير SnO_2 باحجامها النانوية الصغيرة إذ ان الخواص الكهربائية والضوئية والتحفيزية والمغناطيسية للمواد تعتمد بصورة كبيرة على حجم الجسيمات (Particle Size)، بالإضافة إلى تركيب المادة وشكلها، إذ ان مع نقصان حجم الجسيمات هذا يؤدي الى تغير فجوة الطاقة لأشباه الموصلات. تنزايد الأبحاث الحديثة حول ثنائي اوكسيد القصدير النانوي شبه الموصل بسبب النطاق الواسع لتطبيقاته بما في ذلك مستشعرات الغاز (Gas Sensors) والترانزستورات (Transistors) والأقطاب الكهربائية (Electric Electrodes) والمحفزات (Catalysts) والأجهزة الكهروضوئية (Photovoltaic Devices) وأجهزة الاستشعار الضوئية (Photosensors) وغيرها. يكتسب اوكسيد القصدير النانوي أهمية إضافية نظرا لدرجة الشفافية العالية ضمن الطيف المرئي (Visible Light). وكذلك يتميز بتفاعل فيزيائي وكيميائي قوي، وثبات حراري عالي. يوجد ثنائي اوكسيد القصدير في حالتين من حالات الأكسدة 2^+ و 4^+ ، لذلك من الممكن أن يكون هناك نوعان من اوكسيد القصدير وهما اوكسيد القصدير نوع ستانوس SnO و اوكسيد القصدير نوع الستانيك SnO_2 ، من بين هذين الأوكسيدات يكون اوكسيد القصدير SnO_2 أكثر استقرارا [34, 35].

يتم تصنيع جسيمات ثنائي اوكسيد القصدير SnO_2 النانوية بطرق مختلفة ومن هذه الطرق، طريقة سول-جل (Sol-Gel method)، وتقنية الميكروويف (Microwave Technique)، وطريقة الترسيب (Co-precipitation Method)، إذ يتم الحصول على اشكال واحجام وتراكيب مختلفة لجسيمات اوكسيد SnO_2 القصدير النانوي والذي يؤثر بصورة مباشرة على الخصائص النهائية للجسيمات النانوية [36].

من الأمثلة على المواد المترابطة البوليمرية (Polymeric Composite Materials) المدعمة بالجسيمات النانوية، المادة المترابطة المكونة من الخليط البوليمري (CMC-PVP) كمادة أساس والمدعم بجسيمات اوكسيد النحاس (CuO) النانوية الشبه موصلة من النوع (P-type) التي تستخدم على نطاق واسع نتيجة وفرة المواد الاولية التي تدخل في إنتاجها، طبيعتها غير السامة وخصائصها الكهربائية

والبصرية المتميزة [37]. الشكل (5-1) يعرض مخطط يوضح الية تفاعل جسيمات ثنائي اوكسيد القصدير SnO_2 النانوي مع الخليط البوليمري المكون من (CMC-PVP) ضمن المادة المترابطة (Composite Material).



الشكل (5-1) : مخطط الية تفاعل جسيمات ثنائي اوكسيد القصدير SnO_2 النانوي مع الخليط البوليمري (CMC-PVP).

3-3-1-1 السطح البيني وقوة التلاصق (Interface and Bonding Force)

إن مصطلح (Interface) يعرف على أنه سطح يكوّن منطقة معروفة إلى حد ما ويشبه هذا السطح في العديد من النواحي للحدود الحبيبية الموجودة في المواد ذات الطور الواحد، أي بمعنى أن المادة الاساس ومواد التدعيم كل على حدة تمثل طوراً بحد ذاته، أن سلوك المادة المترابطة هو نتيجة لاتحاد سلوك كل من المادة الاساس ومواد التدعيم والسطح البيني بينهما، لذا من المهم أن نشير الى أهمية منطقة السطح البيني لاي نظام مترابك [38].

تقاس قوة السطح البيني بوساطة اختبارات بسيطة مثل اختبار الإنحناء ثلاثي النقط او اختبار إجهاد القص بين الطبقات (Inter Laminar Shear Stress) (ILSS)، أن سلوك السطح البيني يؤثر على كيفية فشل المادة والشغل اللازم لتشققها وتمزقها، والتصاق السطح البيني هو الالتصاق الذي تكون به السطوح البينية عند الاطوار او العناصر محافظة على نفسها بوساطة القوى بين الجزيئات وتشابك السلسلة او كليهما عبر السطح البيني، ويؤدي تركيب وخواص السطح البيني دوراً مهماً في تحديد

الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمواد المترابطة، إذ أن الاجهاد الذي يسלט على المادة الاساس ينتقل عبر السطح البيني الى مواد التدعيم كالالياف والدقائق، ويعتمد السطح البيني على نوع الربط (Bond) بين المادتين، ومن اهم أنواع ربط السطح البين [39]، وهناك آليات عدة ممكن عن طريقها يمكن معرفة طبيعة الربط بين المادة الأساس والمادة المدعمة وهي [40 , 41] :

▪ **الامتزاز والترطيب (Adsorption and Wetting) :**
يعتمد على قوة الجذب الفيزيائية عندما يقترب سطحان متجاوران من بعضهما بصورة كافية، فيحصل ترطيب السطوح الصلبة بوساطة السوائل.

▪ **الانتشار البيني (Inter Diffusion) :**
يتم بانتشار الجزيئات لأحد السطوح إلى داخل الشبكة الجزيئية للسطح الأخر في حالة الألتصاق القوي (أي عندما يكون الترابط قوياً بين المادة الأساس والمادة المدعمة فأن الفشل لا يكون عند السطح الفاصل بل يكون أما في المادة الأساس او المادة المدعمة).

▪ **الجذب الكهروستاتيكي (Electrostatic Attraction) :**
هذه النظرية تفترض أنه نتيجة تفاعل اللاصق (Adhesive) والملصق (Adherent) فسوف تتكون طبقة مزدوجة مشحونة بسبب أن كل مادة تمتلك شبكة من الشحنات مختلفة عن الأخرى وبذلك يتكون التآصر الأيوني.

▪ **الربط الكيميائي (Chemical Bonding) :**
هو اقوى أنواع الربط للسطح البيني، ولإجل الحصول على سطح بيبي ذو متانة تقارب متانة المواد المترابطة يتم اللجوء الى هذا النوع من الربط، ومن أهم انواعه هو ربط التفاعل (Reaction Bonding) ويحدث هذا النوع نتيجة انتقال الجزيئات او الذرات من مادة إلى أخرى.

▪ **الربط الميكانيكي (Mechanical Bonding) :**
يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكلا المادتين (مادة الأساس والتدعيم)، فقد تحتوي إحدى المادتين على ثقوب او شقوق او نتوءات تتغلغل او تتداخل بالمادة الأخرى، أن خشونة السطح بين المادتين وتأثير الاحتكاك تعدّ من العوامل المهمة التي تؤثر على هذا النوع من الربط وبهذا يكون الربط الميكانيكي ضعيفاً بصورة عامة.

2-1 الدراسات السابقة (Literature Review)

لقد حازت الإغشية البوليمرية (Polymeric Films) المدعمة بالمواد النانوية اهتمامات عدة من الباحثين في مجال التطبيقات الصناعية لهذه المواد ذات الخصائص المتميزة، فقد قام العديد من الباحثين على تحضير و دراسة هذا النوع من المواد المترابطة، وجاءت بحوثهم العلمية من اجل تسليط

الضوء على هذه المواد و المتغيرات التي تؤثر على الخصائص النهائية للمنتج و اختيارها وطريقة الخلط وتأثيرها على الخواص الفيزيائية والكيميائية وفيما يلي إشارة لبعض البحوث المنجزة في هذا المجال:

❖ درس الباحث (M. Ravi) وجماعته عام (2011) الخصائص التركيبية والكهربائية لإغشية بوليمرية مكونة من بوليمر PVP كمادة أساس (Matrix) المدعم بنسب مختلفة (5, 10, 15 wt%) من جسيمات ملح بيربرومات البوتاسيوم ($KBrO_4$) والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting). اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) والاشعة تحت الحمراء (FTIR) التراكب (الترابط) الجيد بين المادة الاساس والجسيمات المدعمة، وان درجة التبلور (Crystallization Degree) للاغشية المحضرة تنخفض مع زيادة محتوى جسيمات بيربرومات البوتاسيوم ($KBrO_4$). التوصيلية الكهربائية للاغشية المحضرة تزداد مع زيادة تركيز الجسيمات المدعمة، حيث ان نسبة التدعيم (15%) حققت اعلى قيم للتوصيلية الكهربائية، في حين ان ثابت العزل الكهربائي (ϵ') ينخفض مع زيادة قيم التردد للمجال الكهربائي المسلط [39].

❖ درس الباحث (T. M. Thi) عام (2012) تأثير إضافة بوليمر (PVP) بنسب حجمية مختلفة (20, 40, 60 v/v%) على الخصائص التركيبية والبصرية لجسيمات ($ZnS:Ni0.3\%$) النانوية المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي. بينت النتائج ان زيادة نسبة بوليمر (PVP) لا يؤثر على التركيب البلوري، وان بوليمر (PVP) يعمل طبقة خاملة حول جسيمات ($ZnS:Ni0.3\%$) النانوية نتيجة تكون اصرة بين ذرة النتروجين ضمن بوليمر (PVP) وايون الخارصين Zn^{+2} وهذا بدوره يمنع تكثف الجسيمات النانوية. ان زيادة نسبة بوليمر (PVP) لها تاثير فعال على تحسين الخصائص البصرية للجسيمات النانوية المحضرة. ان قيم الامتصاصية ومعامل الامتصاص تنخفض مع زيادة نسبة بوليمر (PVP) وان فجوة الطاقة تزداد مع زيادة نسبة البوليمر المضافة [40].

❖ قام الباحث (A. Abdel-Gali.) وجماعته عام (2014) بدراسة تأثير إضافة نسب وزنية مختلفة (1, 15 wt%) من جسيمات أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوي المحضر بطريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel) على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لإغشية بوليمر (CMC) كمادة أساس والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting). إن إضافة جسيمات أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوية أدى إلى زيادة درجة التبلور (Crystallization Degree) للأغشية المحضرة، بالإضافة إلى التوزيع المنتظم للجسيمات النانوية على سطح المادة الأساس. بينت النتائج انخفاض قيم فجوة الطاقة مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية المضافة وخاصة عند محتوى الجسيمات (15 wt%)، وإن فجوة الطاقة تتحول من غير المباشره في حالة بوليمر (CMC) إلى فجوة طاقة مباشره في حالة المتراكبات (CMC/TiO_2) النانوية. إن قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) تزداد بصورة ملحوظة مع زيادة التردد في حين ان اضافة الجسيمات النانوية كان لها تأثير متفاوت على التوصيلية الكهربائية المتناوبة، بالإضافة إلى ذلك

فان قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وثابت العزل الكهربائي الفقد (ϵ'') تنخفض بشكل ملحوظ عند اضافة جسيمات TiO_2 النانوية وعند زيادة التردد [41].

❖ درس الباحث (El Sayed) عام (2015) الخصائص التركيبية والكهربائية لمتراكبات بوليمرية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) مكونة من خليط بوليمري (CMC/PVA) بنسبة خلط وزنية (20:80 wt%) كمادة أساس المدعم بجسيمات اوكسيد الكوبلت Co_3O_4 النانوية المحضرة بطريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel) بنسب وزنية مختلفة (0.3, 0.6, 0.9 wt%). أظهرت النتائج انتشار جيد للجسيمات النانوية ضمن الأغشية المحضرة وزيادة خشونة السطح مع زيادة نسبة الجسيمات النانوية. إن قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة للأغشية المحضرة تزداد عند إضافة جسيمات Co_3O_4 النانوية، إذ حقق الغشاء المدعم بنسبة (0.9 wt%) أعلى قيمة للتوصيلية الكهربائية المتناوبة، وهذه القيم تزداد ايضا مع زيادة كل من محتوى الجسيمات وتردد المجال الكهربائي المسلط، من جانب آخر فإن قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وثابت العزل الكهربائي الفقد (ϵ'') تزداد عند إضافة الجسيمات النانوية وتنخفض مع زيادة قيم التردد. ان اضافة جسيمات اوكسيد الكوبلت Co_3O_4 النانوية ادى الى تحسين الخصائص الكهربائية، وشبه الموصل و العزل الكهربائي للخليط البوليمري (CMC/PVA) الاساس [42].

❖ قام الباحث (El Fewaty) وجماعته عام (2016) بدراسة تأثير إضافة بوليمر (CMC) بنسبة وزنية (20 wt%) وجسيمات أوكسيد القصدير SnO_2 النانوية المحضرة بطريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel) بنسب وزنية مختلفة (0.5, 1, 1.5 wt%) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية الخليط البوليمري (PEG/PVA) بنسبة وزنية (60:40 wt%) المحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting). إن إضافة بوليمر CMC وجسيمات أوكسيد القصدير النانوية أدى الى الارتباط الجيد بين مكونات المادة المترابكة ($PEG60\%/PVA20\%/CMC20\%-SnO_2$) والتحكم بالخواص البصرية والتركيبية للمادة الاساس (PEG/PVA). إن إضافة بوليمر CMC أدى إلى زيادة كل من درجة التبلور والنفاذية وفجوة الطاقة ومعامل الانكسار وخفض ثابت العزل الكهربائي للمادة الاساس (PEG/PVA)، في حين إن إضافة جسيمات اوكسيد القصدير SnO_2 النانوية أدى إلى خفض كل من درجة التبلور وقيم النفاذية وفجوة الطاقة وزيادة قيم معامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي للخليط البوليمري (PEG/PVA/CMC). إن إضافة جسيمات SnO_2 النانوية أدى إلى تحسين السلوك شبه الموصل للخليط البوليمري [43].

❖ درس الباحث (A. HASHIM) وجماعته عام (2017) الخصائص الكهربائية والحرارية لمتراكبات بوليمرية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) مكونة من الخليط البوليمري (CMC/PVP) كمادة أساس بنسبة خلط وزنية (78/22 wt%) المدعم بجسيمات اوكسيد المغنيسيوم MgO النانوية بنسب خلط وزنية مختلفة (0, 2, 4, 6 wt%). بينت النتائج ان قيم كل من ثابت العزل الكهربائي و ثابت العزل الكهربائي الفقد تزداد مع زيادة محتوى جسيمات اوكسيد المغنيسيوم MgO

النانوية في حين هذه القيم تنخفض مع زيادة التردد للمجال الكهربائي المسلط، بينما ان قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات والتردد. ان إضافة جسيمات أكسيد المغنسيوم MgO النانوية أدى إلى تحسين الخصائص الحرارية للأغشية المحضرة [44].

❖ قام الباحث (Habeeb) وجماعته عام (2017) بتحضير متراكبات بوليمرية نانوية بطريقة صب المحلول (Solution Casting) والمكونة من خليط بوليمري (PVA/PVP) كمادة اساس والمدعم بنسب وزنية مختلفة (0, 3, 6, 9, 12 wt%) من جسيمات أكسيد الإيتريوم Y_2O_3 النانوي. اظهرت النتائج ان الجسيمات النانوية عند النسبة (12%) تشكل شبكة مستمرة (Contineous Network) داخل المادة الاساس، في حين ان جسيمات أكسيد الإيتريوم Y_2O_3 النانوية تتوزع بصورة عشوائية (Random) على شكل تجمعات (Aggregates) على سطح المادة الاساس. ان قيم الامتصاصية ومعامل الامتصاص، ومعامل الخمود، ومعامل الانعكاس، والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي للأغشية المحضرة تزداد مع زيادة محتوى جسيمات أكسيد الإيتريوم Y_2O_3 النانوي، بينما تنخفض قيم فجوة الطاقة والنفاذية مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية. التوصيلية الكهربائية المستمرة للأغشية المحضرة تزداد مع محتوى الجسيمات النانوية المضافة بالمقارنة مع غشاء (PVA/PVP) الغير مدعم [45].

❖ قام الباحث (Youssef) وجماعته عام (2017) بدراسة الخصائص التركيبية والحرارية والضوئية لمتراكبات بوليمرية نانوية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting)، مكونة من الخليط البوليمري (CMC/PVA) كمادة اساس بنسب خلط (60:40 v/v %) و (50:50 v/v %) على التوالي، المدعمة بجسيمات أكسيد الخارصين ZnO النانوية بنسب وزنية مختلفة (2, 4, 6 wt%) والمحضرة بالطريقة الحرارية-المائية (Hydrothermal Metod). من النتائج التي تم الحصول عليها تبين ان المتراكب المدعم بالجسيمات النانوية والمحضر باستخدام النسبة (50:50 v/v%) من الخليط البوليمري (CMC/PVA) امتلك افضل خصائص تركيبية وحرارية وضوئية. إن إضافة جسيمات ZnO النانوية أدى إلى زيادة الاستقرار الحرارية (Thermal Stability) من (230 °C) الى (280 °C)، وهذه الاستقرارية تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية إذ سجل الغشاء المدعم بنسبة (6%) أعلى استقرار حراري. من جانب آخر تبين إن نسبة الامتصاصية (Absorbion Ratio) للأشعة الساقطة تزداد بزيادة نسبة جسيمات ZnO النانوية لجميع الأغشية المحضرة [46].

❖ درس الباحث (M.S. El-Bana) وجماعته عام (2018) الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية بوليمرية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) منفردة مكونة من بوليمر (CMC) وهجين من الخليط البوليمري (CMC/PVP) بنسبة حجمية (70:30 v/v%) المدعم بجسيمات أكسيد الرصاص (PbO) النانوي المحضرة بطريقة (محلول- هلام) (Sol-Gel) بنسب وزنية (2, 4 wt%). أظهرت نتائج الخصائص التركيبية الحصول على تركيب متبلور (Crystalline)

(Structure) وتوزيع جيد (homogeneous distribution) للجسيمات النانوية داخل الاغشية المحضرة، في حين إن الخصائص البصرية بينت إن قيم النفاذية وفجوة الطاقة لغشاء (CMC) المنفرد تزداد عند اضافة البوليمر (PVP) وتنخفض مع زيادة محتوى جسيمات (PbO) النانوية. اما الخصائص الكهربائية أظهرت إن قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) ومعامل الفقد (ϵ'') تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية المضافة بينما ثابت العزل الكهربائي (ϵ') ينخفض مع زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط ويزداد مع زيادة محتوى جسيمات (PbO) النانوية، إن إضافة جسيمات اوكسيد الرصاص (PbO) النانوي يؤدي إلى زيادة السلوك شبه الموصل للاغشية المحضرة [47].

❖ درس الباحث (Khalaf Arat) في عام (2018) الخصائص الكهربائية والبصرية لمتراكبات نانوية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) مكونة من الخليط البوليمري (CMC/PVP) كمادة اساس بنسبة خلط وزنية (55:45 wt%) المدعم بجسيمات اوكسيد الرصاص (PbO_2) النانوية بنسب وزنية مختلفة (0, 1.5, 3, 4.5 wt%). بينت النتائج ان قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة، الامتصاصية والثابت البصرية (معامل الانكسار ، معامل الخمود ، الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي) تزداد مع زيادة محتوى جسيمات (PbO_2) النانوية، في حين ان قيم فجوة الطاقة البصرية تنخفض مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية المضافة [48].

❖ قام الباحث (Al-Attiyah) وجماعته عام (2018) بدراسة الخصائص التركيبية والكهربائية لمتراكبات بوليمرية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) مكونة من خليط بوليمري ثلاثي (CMC/PVP/PVA) بنسب خلط وزنية (30:30:40 wt%) المدعم بجسيمات اوكسيد الرصاص (PbO_2) النانوي بنسب خلط وزنية (0, 2, 4, 6, 8 wt%). بينت النتائج التركيبية التوزيع المتجانس (Homogeneous Distribution) و التفاعل الجيد بين الخليط البوليمري الثلاثي وجسيمات (PbO_2) النانوية، وعند نسبة الاضافة (8%) شكلت هذه الجسيمات النانوية شبكة مستمرة داخل الخليط الثلاثي (مسارات موصلة)، وهذا أدى إلى زيادة التوصيلية الكهربائية للاغشية المدعمة مع زيادة محتوى جسيمات (PbO_2) النانوية [49].

❖ درس الباحث (N. S. Alghunaim) عام (2019) تأثير إضافة جسيمات اوكسيد النحاس CuO النانوي بنسب وزنية مختلفة (0.1, 0.2, 0.4, 0.6 wt %) إلى اغشية الخليط البوليمري المكون من (CMC/PVP) المحضر بطريقة صب السائل (Solution Casting) على الخواص التركيبية والكهربائية. بينت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) و اختبار الأشعة تحت الحمراء (FTIR) الحصول على خصائص تركيبية متميزة عن طريق زيادة التبلور (Crystallinity) للاغشية المحضرة عند إضافة جسيمات (CuO) النانوية وارتباطها مع المادة الاساس (CMC/PVP). الخصائص البصرية اظهرت انخفاض قيم كل من ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وثابت العزل الفقد (ϵ'') مع زيادة كل من محتوى الجسيمات (CuO) النانوية والتردد وهذا يرجع إلى تاثيرات الاستقطاب (Polarization) داخل المادة

حتى الوصول إلى قيم ثابتة عند الترددات العالية، في حين ان عامل فقد يزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية نتيجة زيادة التوصيلية للأغشية المحضرة [37].

❖ درس الباحث (Habeeb) وجماعته عام (2019) الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية النانوية لمتراكبات محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) والمكونة من خليط بوليمري (CMC/PVP) كمادة اساس مدعم بنسب وزنية مختلفة (1.5, 3, 4.5, 6%) من جسيمات أكسيد الحديد (Fe_2O_3) النانوية المحضرة بطريقة الترسيب (Co-Precipitation Method). بينت النتائج ان جسيمات أكسيد الحديد النانوية تتوزع بشكل شبكة متجانسة ومستمرة داخل الخليط البوليمري عند نسبة التدعيم (6%). إن كل من الامتصاصية، ومعامل الامتصاص، ومعامل الخمود، والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لجسيمات أكسيد الحديد (Fe_2O_3) النانوي، في حين إن فجوة الطاقة (Energy Gap) والنفاذية تنخفض مع زيادة النسبة الوزنية للجسيمات النانوية. التوصيلية الضوئية (Optical Conductivity) لجميع العينات تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية وذلك نتيجة زيادة المستويات الموضعية (localized levels) في فجوة الطاقة [50].

❖ قام الباحث (M.A.Morsi) وجماعته في عام (2019) بدراسة تأثير اضافة جسيمات الذهب Au النانوية المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي بنسب وزنية مختلفة (2, 4, 8, 16 wt%) على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للخليط البوليمري المكون من (CMC/PVA) كمادة أساس بنسب خلط وزنية (30:70 wt%) والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting). إن إضافة جسيمات الذهب (Au) النانوية أدى الى تكوين بنية شبه بلورية (Semi-crystalline) لهذه العينات وان درجة التبلور تنخفض مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية داخل تركيب الخليط البوليمري (CMC/PVA)، بالإضافة الى ذلك بينت النتائج التفاعل والإرتباط الجيد بين مكونات المادة المترابطة. تنخفض قيم كل من ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وثابت العزل الفقداني (ϵ'') عند اضافة الجسيمات النانوية وعند زيادة قيم التردد للمجال الكهربائي المسلط، في حين ان قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية والتردد، وان قيم فجوة الطاقة للأغشية المدعمة تنخفض مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية نتيجة تشكل ناقلات شحنة بين المجاميع الفعالة للخليط البوليمري (CMC/PVA) الأساس وجسيمات Au النانوية، إن قيم الإمتصاصية ومعامل الامتصاص تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية [51].

❖ قام الباحث (Gaabour) عام (2020) بدراسة الخواص التركيبية والكهربائية والحرارية لمتراكبات بوليمرية متكون من الخليط البوليمري (CMC/PVP) كمادة أساس والمتضمن نسب مختلفة (0.15, 0.3, 0.45, 0.6 wt%) من جسيمات أكسيد السيلينيوم (SeO_2) النانوية المحضرة بواسطة طريقة الترسيب (Co-precipitation Method). تم تحضير اغشية (CMC/PVP) المدعمة بالجسيمات النانوية (Nanoparticles Film) بواسطة تقنية صب المحلول (Solution Casting). اثبتت النتائج

التفاعل الجيد بين الجسيمات النانوية (SeO_2) المحضرة والخليط البوليمري، بالإضافة إلى إن إضافة هذه الجسيمات النانوية أدى إلى زيادة الاستقرار الحراري (Thermal Stability) للمادة المترابطة وان زيادة نسبة الجسيمات المدعمة يؤدي إلى زيادة الأستقرار الحراري. أشارت نتائج الاختبارات الكهربائية إلى انخفاض قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') (Dielectric Constant) لجميع النماذج عند الترددات العالية، إذ سجلت اعظم قيم لثابت العزل الكهربائي (ϵ') وعامل الفقد (ϵ'') عند اوطى تردد، وكلاهما ينخفض مع زيادة التردد [52].

❖ قام الباحث (Abd-Elmageed) وجماعته في عام (2020) بتحضير المترابكات البوليمرية بطريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel) المكونة من بوليمر (CMC) كمادة أساس والمدعم بجسيمات الخارصين (Zn) النانوية بنسبة وزنية (0.5 wt%) ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية. أظهرت النتائج خصائص تركيبية متميزة عن طريق التفاعل الجيد بين جسيمات الخارصين (Zn) النانوي و البوليمر (CMC). ان التدعيم بجسيمات الخارصين النانوية أدى إلى زيادة كل من نسبة الامتصاصية ومعامل الامتصاص، معامل الانعكاس، والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل وخفض فجوة الطاقة ومعامل الفقد لغشاء (CMC) المحضر [53].

❖ درس الباحث (Alsulami) وجماعته عام (2021) الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لمترابكات بوليمرية محضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) مكونة من الخليط البوليمري (CMC/PEO) بنسب خلط وزنية (70:30 wt%) المدعم بخليط من الجسيمات المكون من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوي و أنابيب الكربون النانوية ($SWCNT/TiO_2 - 8:92$ wt%) بنسب خلط وزنية (0.4, 1.6, 3.2, 4.8 wt%). أظهرت النتائج التفاعل النشط بين الجسيمات النانوية والمادة الأساس بالإضافة إلى خفض درجة التبلور للأغشية المحضرة عند إضافة جسيمات أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوي. ان نسبة الامتصاصية ومعامل الامتصاص تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية المضافة، في حين ان قيم فجوة الطاقة (Energy Gap) تنخفض بصورة ملحوظة مع زيادة نسبة الجسيمات النانوية المضافة بالمقارنة مع الأغشية النقية، من جهة أخرى فإن اضافة الجسيمات النانوية أدى إلى زيادة كل من التوصيلية الكهربائية والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي، ان نسبة الاضافة (3.2 %) من الجسيمات النانوية امتلكت افضل خواص بصرية وكهربائية بالمقارنة مع الاغشية النقية (CMC/PEO) [54].

❖ قام الباحث (L. Gaabour) عام (2021) بدراسة تأثير اضافة نسب وزنية مختلفة من أكسيد الكروم (Cr_2O_3) النانوي (0, 0.2, 0.4, 0.6 wt%) على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية الخليط البوليمري (CMC/PEO) بنسبة خلط وزنية (50:50 wt%) كمادة أساس. بينت نتائج الفحوص التركيبية التفاعل الجيد بين الجسيمات النانوية والخليط البوليمري الأساس نتيجة الارتباط بين مجموعة الهيدروكسيل (OH) ضمن المادة الأساس وايون الكروم (Cr^{+3})، وان درجة التبلور للأغشية المحضرة

تنخفض عند إضافة هذه الجسيمات النانوية ومع زيادة محتوى الجسيمات النانوية. إن الإمتصاصية ومعامل الامتصاص للاغشية المحضرة تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية المضافة، في حين إن قيم فجوة الطاقة تنخفض بشكل ملحوظ مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية بالمقارنة مع المادة الاساس ، من جانب آخر فأن قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة كل من محتوى الجسيمات نتيجة زيادة عدد حاملات الشحنة (Charge Carriers) وتردد المجال الكهربائي المسلط، وان قيم كل من ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وثابت العزل الكهربائي الفقداني (ϵ'') تزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية وتنخفض مع ارتفاع قيم التردد [55].

3-1 الهدف من الدراسة (The Aim of Study)

الهدف من الدراسة الحالية هو استخدام طريقة تحضير بسيطة (Simple Preparation) واطئة الكلفة (Low-cost) وغير سامة (Non-toxic) لتحضير جسيمات ثنائي أوكسيد القصدير (SnO_2) النانوي عالي التبلور والنقاوة (High Crystallization and Purity) بواسطة طريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel method)، واستخدام هذه الجسيمات شبه الموصلة لتحضير أغشية بوليمرية متراكبة نانوية (Polymeric Nanocomposites Films) مكونة من خليط بوليمري من كاربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) و بولي فينيل بيروليدون (PVP) بنسبة خلط وزنية (CMC60:PVP40 wt%) كمادة أساس والمدعمة بجسيمات ثنائي أوكسيد القصدير (SnO_2) النانوي، ودراسة تأثير كل من درجة حرارة الكلسنة (Calcination Temperature Effect) ونسبة إضافة (Addition Ratio) جسيمات ثنائي أوكسيد القصدير (SnO_2) النانوي على الخصائص التركيبية (Structral) والبصرية (Optical) والكهربائية (Electrical) والحرارية (Thermal) للاغشية البوليمرية المتراكبة والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting). من اجل دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص التركيبية لجسيمات ثنائي اوكسيد القصدير (SnO_2) تم إختيار ثلاث درجات حرارة كلسنة مختلفة وهي $400, 600, 800$ °C ، بالإضافة إلى دراسة تأثير نسب الإضافة الوزنية (2, 4, 6 wt%) للجسيمات النانوية على الأداء النهائي (Final Performance) للاغشية النانوية المتراكبة، وذلك من اجل الحصول على أغشية بوليمرية نانوية مرنة (Flexible Film) بمواصفات مرغوب بها وامكانية إستخدامها في التطبيقات الكهربائية (Electrical Applications).