



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



## تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكبات بوليمر مدعم بمساحيق أملاح معدنية

رسالة مقدمة الى

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

من قبل

د.ح. نضيفه جاسم

بكالوريوس علوم فيزياء 2016 م

بإشراف

أ.د. صباح انور سلمان

2018 م

١٤٣٩ هـ



*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 polymer composites filled with  
metal salts powders**

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*

**Duaa Naseef Jasim**

B. Sc. in Physics (2016)

*Supervised by*

**Prof. Sabah Anwer Salman (Ph.D.)**

**2018 A.D.**

**1439 A.H.**

## Introduction

### (1-1) المقدمة

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

## Composite Materials

### (2-1) المواد المترابطة

بالنظر إلى إمتلاك المواد المترابطة بعض الخصائص التي تتناسب مع العديد من التطبيقات الصناعية لهذا أصبحت ذات مكانة مرموقة بين المواد الهندسية المختلفة [2]، وتعرف المواد المترابطة بأنها تلك الأنظمة الناتجة من اشتراك مادتين أو أكثر، إذ تمثل كل مادة طورا منفصلا في النظام، وذلك للحصول على مواد جديدة مختلفة في خصائصها عن خصائص المواد الأولية الداخلة في تحضير المادة المترابطة بحيث تتجاوز الصفات غير المرغوب فيها لتصبح أكثر ملاءمة للتطبيقات الصناعية ويقصد بالصفات المرغوبة للمواد المترابطة بأنها عبارة عن صفات المكونات الأساسية للمادة المترابطة التي تعتمد على كل من [3]:

- 1- المادة الأساس (Matrix Material).
- 2- مواد التدعيم (Reinforcement Materials).
- 3- السطح البيني وقوة التلاصق (Interface and Bonding).

**Materix Material****(1-2-1) المادة الأساس**

المادة الأساس هي إحدى مكونات المادة المتراكبة ووظيفتها الأساسية هي [4,5]:

- 1- ربط مادة التدعيم.
  - 2- نقل الحمل إلى مواد التدعيم.
  - 3- المحافظة على مواد التدعيم من الظروف الجوية والتغير في درجات الحرارة والأكسدة والتآكل.
- وقد يكون اختيار المادة الأساس على أساس تحسين الخصائص الكهربائية أو الحرارية أو سهولة التشكيل.... الخ [2].
- إن مادة الأساس تتصف في اغلب الأحيان بأنها منخفضة الكثافة وذات صلادة ومقاومة منخفضة مقارنة بمواد التدعيم [6]. إذ يمكن أن تصنف المادة المتراكبة بالاعتماد على مادة الأساس الى:

**Metallic Composites (MMC)****1- المتراكبات المعدنية**

المادة الأساس في هذا النوع عبارة عن 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 مساوئها أنها تكون ذات كلفة اقتصادية عالية، والمواد المستخدمة في هذا النوع من المواد المتراكبة ممكن ان تكون اليفافاً مستمرة مثل كربيد السليكون أو غير مستمرة أو شعيرات، أو قد تكون دقائق مثل مساحيق المعادن كالححاس [7].

**Ceramic Composites (CMC)****2- المتراكبات السيراميكية**

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

- 1- تحملها للإجهادات العالية.
- 2- مقاومتها للتأكسد عالية ومتانتها عالية ايضاً.
- 3- معامل تمددها الحراري واطئ.

4- لها القدرة على تحمل درجات الحرارة المرتفعة، إذ يمكن استخدامها في التطبيقات التي تصل درجات الحرارة فيها أكثر من (1500 °C) [7].

### 3- المتراكبات البوليمرية Polymeric Composites (PMC)

تعد المواد المتراكبة ذات الأساس البوليمري واحدة من أكثر أنواع المواد المتراكبة شيوعاً، فقد زاد الاهتمام بهذه المواد بشكل كبير في الآونة الأخيرة، إذ استخدمت في تطبيقات عديدة ابتداءً من تصنيع القوارب، وأجزاء من الطائرات لما تمتاز به من خفة الوزن و المتانة العالية، هذا النوع من المواد المتراكبة يتكون من مواد بوليميرية مثل راتنج الايبوكسي و راتنج البولي أستر، و من الأسباب التي أدت الى استخدام هذه المواد المتراكبة هي [8]:

1- يمكن تشكيلها بأشكال واحجام مختلفة.

2- لا تصدأ ولا تتآكل.

3- تقاوم الرطوبة والمواد الكيميائية.

4- عازلة جيدة للحرارة والكهربائية.

5- قلة نفاذيتها للغازات والسوائل.

6- مقاومتها للصدمة و الصلادة عالية.

7- كلفتها واطنة.

### Polymers (1-1-2-1) البوليمرات

تعرف بأنها مواد عضوية تتركب من جزيئات طويلة تتكون بالتكرار لنوع واحد أو عدة أنواع من وحدات صغيرة تدعى المونومير (Monomer) الذي يمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر، وتمتاز البوليمرات بخصائص كثيرة منها [9,10]:

1- سهولة القولية، إذ انها لا تتطلب معالجات لاحقة.

2- ذات كثافة قليلة و مقاومة نوعية عالية و مقاومة عالية للتآكل جعلها مهمّة جدًّا للتطبيقات التي لا تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية جدًّا.

3- قليلة الموصلية الحرارية، ومعامل تمددها الحراري أقل بكثير من المعادن.

4- أمتصاص واطئ للرطوبة و صفات كهربائية جيدة.

5- تمتاز بثبات اللون وذات شفافية لذا تستعمل بديلاً للزجاج في بعض التطبيقات.

ولكن مع كل هذه المميزات إلا أن لها بعض المساوئ في استعمالاتها من أهمها أنها ذات معامل مرونة قليل ومتانة واطئة، تعمل في درجات حرارة واطئة، وأن الأواصر التي تربط بين جزئيات البوليمير هي بشكل عام أواصر تساهمية (Covalent Bonds)، فضلاً عن وجود قوى جزئية داخلية تسمى بقوى فاندرفالز (Vander Waals Forces)، ويكون ارتباط جزئيات البوليمير مع بعضها بعضاً مكونة سلسلة، لذلك يمكن تقسيم البوليمرات بالاعتماد على شكل السلاسل الى [11,12]:

### 1- البوليمرات الخطية Linear Polymers

الوحدات التركيبية في هذه البوليمرات مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل، وقوى الربط بين الأواصر هي قوى ربط فاندرفالز، وتكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى وتمتاز بخصائصها الميكانيكية المرغوبة مثل: بولي أثيلين و النايلون وبولي كلوريد الفينيل وبولي فينيل الكحول.

### 2- البوليمرات المتشابكة Cross-linked Polymers

قوى الربط التي تربط السلاسل في هذه البوليمرات هي قوى الربط التساهمية، وتتحقق في بعض الاحيان من خلال إضافة ذرات أو جزيئات التي تقوم بدورها بتشكيل الربط التساهمي بين السلاسل، وأن العديد من أنواع المطاط يمتلك هذا التركيب، وأن لدرجة التشابك تأثير كبير على صفات البوليمر الميكانيكية والفيزيائية فبازدياد درجة التشابك تقل الصفات المطاطية.

### 3- البوليمرات المتفرعة Branched Polymers

هي البوليمرات التي تتألف من تفرعات جانبية تتشابه في تركيبها وترتبط مع السلسلة الرئيسية، هذه التفرعات بالامكان حدوثها في البوليمرات الخطية أو أي نوع اخر من البوليمرات، من أمثلتها البولي ستايرين والبولي بروبيلين.

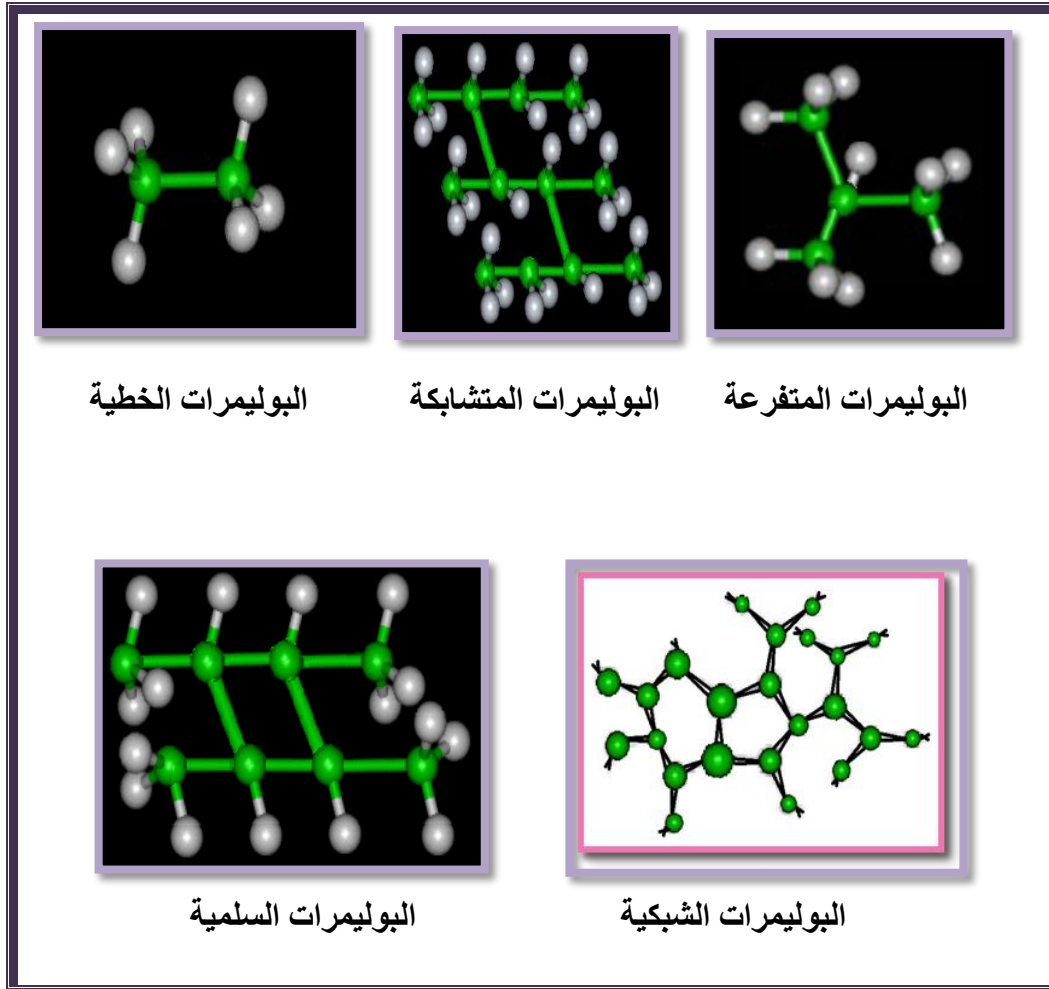
### 4- البوليمرات السلمية Ladder Polymers

تتألف هذه البوليمرات من سلسلتين اثنتين من البوليمرات الخطية المربوبة بصورة منتظمة وتكون البوليمرات السلمية أقل صلادة من نظيرتها الخطية.

### 5- البوليمرات الشبكية Network Polymers

وهي شبكات ثلاثية الأبعاد تحتوي على درجة تشابك عالية لتعطي البوليمرات صلادة وقوة مثل اللدائن المتصلدة بالحرارة (Thermosetting Plastic) التي تتحلل او تحترق بدلا من انصهارها وتكون ذات ثلاث مجاميع فعالة (TriFunctional Mers) و مثال عليها:

الايوكسي و الفينول فورمالديهايد [10,11]، الشكل (1-1) يوضح أنواع تراكييب السلاسل البوليمرية [11].



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

## Classification of Polymers

### (2-1-2-1) تصنيف البوليمرات

تصنف البوليمرات الى تصنيفات عديدة وهي:

أولاً: بالاعتماد على مصادر البوليمرات

### Classification Based on Sources

وتشمل [11]:

### 1- البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

تُعد هذه البوليمرات منتجات طبيعية نباتية او حيوانية ومن الامثلة على ذلك: السليلوز و النشأ و الصمغ العربي و القطن و المطاط الطبيعي و الحرير و الصوف و الشعر و الجلد وغيرها. إنّ صعوبة الحصول على هذه البوليمرات تعود الى كلفتها العالية ولهذا استخداماتها محدودة.

### 2- البوليمرات المصنعة (المحضرة) Synthetic Polymers

وهذه تشمل البوليمرات التي يجري تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل هذه البوليمرات الاغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعيا، وتشمل البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي والألياف الصناعية وغيرها.

### 3- البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers

وتشتمل هذه على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليها بعض التحويلات اما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة من البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه او بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي وبالعكس ومن الأمثلة على ذلك: خلات السليلوز و القطن المطعم بألياف الاكربليك.

ثانياً: بالاعتماد على ميكانيكية التفاعل (التصنيف الكيميائي للبوليمرات)

## Chemical Classification of Polymers Based on the Reaction Mechanism

وتشمل [11]:

### 1- بلمرة الاضافة Addition Polymerization

وهي بلمرة ذات النمو المتسلسل (Chain Growth)، في هذا النوع من البلمرة ترتبط المونوميرات (Monomers) مع بعضها لتشكيل البوليمر بصورة متعاقبة ولا يكون مصحوبا بنواتج ثانوية، ويمكن تغيير بلمرة الاضافة بوجود مادة حافزة أو عوامل مساعدة [13]. وتكون المونوميرات المستخدمة عادة لتحضير هذه البوليمرات غير مشبعة (Unsaturated) ويتم الأرتباط بين جزيئات المونومير نتيجة لأنتفاخ الأواصر المزدوجة الموجودة فيها اما بشكل جذور حرة او بشكل أيونات.

### 2- بلمرة التكثيف Condensation Polymerization

وهي بلمرة ذات النمو الخطوي (Step Growth)، تتكون هذه البوليمرات عن طريق تكثيف



المونوميرات الحاوية على مجموعتين فعاليتين (Funcational Groups) او أكثر، ويحدث التفاعل على شكل مراحل أو خطوات ويكون التفاعل مصحوبا بنواتج ثانوية [13].

ثالثا: بالاعتماد على التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

## Classification of Polymers Based on Technological Aspects

وتشمل [11]:

### Thermoplastic Polymers

### 1- البوليمرات المطاوعة للحرارة

وهي بوليمرات ذات سلاسل طويلة بتفرع صغير أو سلاسل خطية (Linear Chains) تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فالحرارة تحولها الى منصهرات وعندما تقترب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها وتتحول الى منصهرات لزجة وعند خفض درجة الحرارة تسترجع حالتها الأصلية، أي إن هناك امكانية لاعادة تدويرها واستخدامها أكثر من مرة مثل بولي اثيلين و بولي ستايرين و بولي بروبيلين والنايلون وغيرها من المواد، وتمتاز بأنها ذات قابلية للتمدد والاستطالة، صلابتها عالية ومقاومتها عالية للاجهادات والكسر.

### Thermoset Polymers

### 2- البوليمرات المتصلدة حراريا

وهي من البوليمرات ذات الارتباط التشابكي، ومعظم هذه المواد تكون بشكل راتنجات سائلة تتحول الى مواد صلبة اكثر هشاشة من البوليمرات المطاوعة للحرارة بالتشابك الكيميائي والتي يمكن الحصول عليها بدرجة حرارة معينة والتخلص من الاجهادات ومن ثم الحصول على افضل النتائج، وتمتاز بالاستقرار الحراري العالي بسبب الربط التشابكي الكثيف بين الجزيئات، وهي غير بلورية وذات درجات انتقال زجاجي عالية، لاتذوب في جميع المذيبات ولكنها تميل الى الانتفاخ في المذيبات القوية و تكون رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية [13]، مثل راتنجات البولي استر و راتنجات الايبوكسي.

### Elastomer Polymers

### 3- البوليمرات المطاطية

وهي من البوليمرات ذات السلاسل الجزيئية الخطية و لكن مع وجود تشابك قليل بين السلاسل. وتصنف البوليمرات المطاطية حسب تركيب السلاسل البوليمرية الى وجود ذرة كاربون فقط في العمود الفقري للسلسلة البوليمرية مثل المطاط الطبيعي أو سلاسل بوليمرية بدون وجود ذرات الكاربون في العمود الفقري مثل ذرة الاوكسجين كما في أوكسيد بولي بروبيلين، و تمتلك البوليمرات المرنة صفتين مهمتين هما [14]:

1- درجة انتقالها الزجاجي ( $T_g$ ) تكون أوطى من درجة حرارة الاستعمال.

2- تكون جزيئات موادها ذات التواء عالٍ جداً.

#### 4- الألياف

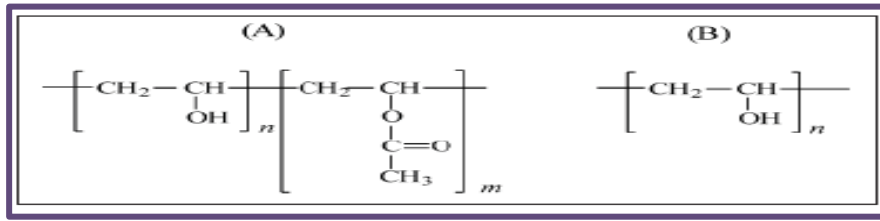
#### Fiber

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

#### Poly Vinyl Alcohol (PVA)

#### (3-1-2-1) بولي فينيل الكحول

وهو بوليمر صناعي قابل للذوبان في الماء عديم الرائحة، يصنع من خلات الفينيل الاحادية (Vinyl Acetate Monomer) بواسطة اخضاعها باللمرة و التحلل الجزيئي، وعن طريق اذابته في الماء والسماح للماء بالتبخر يتكون غشاء شفاف ذو لدانة عالية ومقاوم للتمزق، ان ذوبانية البوليمر تعتمد على درجة التحلل الجزيئي وقابلية الاصرة الهيدروجينية [15]، ويمكن تقسيم بوليمر (PVA) المتوفر تجاريا الى نوعين هما البولي فينيل الكحول تام التحلل بالماء (Fully Hydrolyzed (PVA)) والبولي فينيل الكحول الذي يتحلل بالماء جزئيا (Partially Hydrolyzed (PVA)) وذلك اعتمادا على عدد مجاميع الاستيت (Acetate Groups) في العمود الفقري للبوليمر كما موضح في الشكل (2-1). أن الاستقرار الكيميائية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الاعتيادية مع امتلاكه خصائص فيزيائية وكيميائية ممتازة أدت الى استعماله في التطبيقات العملية بشكل واسع في الطب ومواد التجميل و الاغذية و الصناعات الصيدلانية والتغليف. ويستعمل بوليمر (PVA) بشكل رئيس في منتجات الالياف والافلام مثل الطلاءات الورقية (Paper Coating) [16,17]. ويمتلك ميزة التصاق عالية و كثافته تتراوح  $(1.19-1.31)g/cm^3$ . وان الكميات الكبيرة من بوليمر (PVA) تكون خطيرة و خصوصا اذا مزجت مع الماء، ويكون غير سام طالما هو غير محروق او ذائب بالنار. ومن مزايا هذا البوليمر المقاومة الميكانيكية العالية [14].



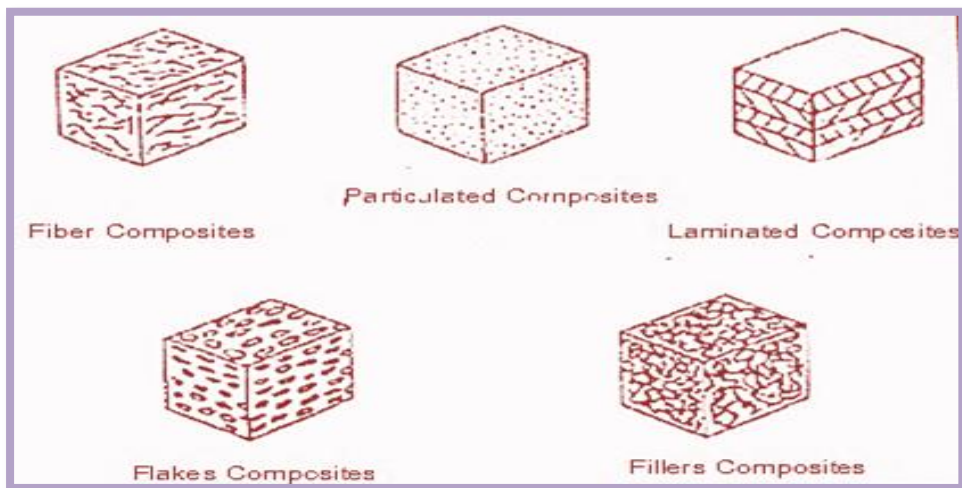
الشكل (2-1): الصيغة التركيبية لبولي فينيل الكحول [18]

(A) تحلل مائي جزئي (B) تحلل مائي كلي.

### Reinforcement Materials

### (2-2-1) مواد التدعيم

أن مصطلح الاضافات أو مواد التدعيم يستخدم لوصف المواد التي تنتشتت طبيعياً في المادة الأساس دون أن تؤثر في التركيب الجزيئي للمادة الأساس [18]. وتعمل مواد التدعيم على تقوية المادة الأساس أيضاً، وقد تكون سيراميكية أو معدنية أو بوليميرية، وتمتاز بكونها ذات مقاومة عالية (High Strength) ومطيليتها عالية أو واطئة حسب نوع المادة والغرض المستعمل لأجله، وتكون إما بشكل دقائق (Particales) أو ألياف (Fibers) أو حشوات (Fillers) أو قشور (Flakes). وتختلف مصادر مواد التدعيم فمنها ما يأتي من المواد المعدنية الطبيعية أو المواد العضوية وغير العضوية التركيبية [19,20]، والشكل (2-1) يوضح أنواع المواد المتراكبة حسب أشكال مواد التدعيم المستعملة في تصنيعها [21].



الشكل (3-1): أنواع المواد المتراكبة [3].

## (1-2-2-1) تصنيف المتراكبات حسب نوع مادة التدعيم

**Classification of Composites According to Reinforcement Material****1- المواد المتراكبة المدعمة بالألياف****Fibers Reinforced Composite Materials**

إنّ التدعيم بالألياف له دور كبير في تحسين الخصائص الميكانيكية بشكل عام وفي زيادة مقاومة الشد بشكل خاص، والسبب يعود إلى أن الألياف تحمل الجزء الأكبر من الحمل الخارجي المسلط بسبب مقاومتها العالية، في حين أن المادة الأساس ستعمل على نقل الإجهاد وإيصاله إلى الألياف [20]، والألياف تتكون من نوعين إما بشكل ألياف طويلة أو بشكل ألياف قصيرة ضمن المادة الأساس وترص بالاتجاه نفسه أو بشكل عشوائي، وتكمن أهمية التدعيم بالألياف بأنها تزيد من مقاومة الشد ومقاومة الصدمة وتحسن من الخصائص الميكانيكية بشكل عام، أن 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 [21].

**2- المواد المتراكبة المدعمة بالطبقات****Laminates Reinforced Composite Materials**

مادة التدعيم تتألف من طبقات (Layers) من مواد مختلفة وهي في الأقل ما بين مادتين مختلفتين ترتبطان سوياً، تتكون المادة المتراكبة الطباقية من أطوار مرتبة على وفق نسق هندسي صُمم حسب الهدف منه، إن استخدام هذا النوع من المواد المتراكبة يسمح للمصممين بإستعمال 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) و المتانة (Toughness) و الجساءة (Stiffness) والعزل الحراري والصوتي وغيرها من الصفات التي يمكن التحكم بها عن طريق التدعيم بطبقات من مواد متنوعة، حيث 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 [20,22].

## 3- المواد المترابطة المدعمة بالجسيمات

**Particles Reinforced Composite Materials**

يوجد صنفان لهذه المترابكات:

**True Particles Reinforcing****a- التدعيم بالدقائق الفعلية**

هذا النوع من التدعيم يكون مشابهاً للمواد المترابطة المدعمة بالتشتت، ولكنها تختلف عنها في كون قطر الدقائق فيها أكبر من (1 Micron) والتراكيز الحجمية تتراوح % (20-40)، التدعيم بالدقائق الفعلية يعتمد على قوة الترابط بين المادة الأساس والدقائق، وان هذه الدقائق يجب ان تكون موزعة بالتجانس داخل المادة الأساس للحصول على مواد مترابطة متجانسة وهي على أنواع وأشكال مختلفة فقد تكون كروية أو قشرية أو أوبرية أو خطية، ويعتمد تحسين خواص المواد المترابطة على خواص الحشوات نفسها، ومن هذه الدقائق الفعلية استخدام دقائق الكربون لتدعيم المطاط وكريات الزجاج (Glass Spheres) التي لها استخدام واسع مع البوليمرات لإنتاج مترابكات أقوى تكون ذات صلابة أعلى من البوليمرات وحدها [23,24].

**b- المواد المترابطة المدعمة بالتشتت****Dispersion Reinforced Composite Materials**

هذا النوع من المواد المترابطة يكون ناتجا عن توزيع دقائق مستمرة ذات أحجام صغيرة في المادة الأساس أو عن طريق التشتت، وتعرف بأنها دقائق صغيرة تعمل عند درجات الحرارة العالية على إعاقة حركة الإنخلاعات وهي ذات اقطار بحدود (0.1 Micron)، أن توزيع الدقائق المشتتة في المادة الأساس للمادة المترابطة يكون بشكل عشوائي لذلك تكون مقاومة المادة وخصائصها الأخرى متماثلة عادة في جميع الاتجاهات، وتتميز هذه الدقائق باستقرارها الحراري العالي وصلادتها وعدم قابليتها للذوبان مع المادة الأساس وتضاف هذه الدقائق بنسبة وزنية لا تتجاوز (15%) من وزن المادة المترابطة ككل، ومثال على هذه الدقائق هو أكاسيد الفلزات مثل أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) [25].

## (1-2-3) السطح البيئي وقوة التلاصق (الترابط)

**Interface and Bonding Force**

يعرف السطح البيئي على انه السطح الرابط بين مواد التدعيم و المادة الاساس ،اذ يكون هناك نوع من عدم الاستمرارية للخصائص الميكانيكية و الفيزيائية. ويقصد بعدم الاستمرارية هو وجود اختلاف في التركيب البلوري و معامل المرونة والكثافة و معامل التمدد الحراري الى غير ذلك [13]. إن آلية نقل القوة من المادة الاساس الى مواد التدعيم هي المبدأ الاساس لتدعيم المادة الاساس بمواد ذات معامل مرونة ومقاومة عالية تعتمد بالدرجة الاساس على قوة الربط بين هذه المواد، اذ بانعدام هذا الربط لا يكون هناك نقل للقوة وبالتالي تتصرف مواد التدعيم بوصفها فجوات داخل المادة الاساس، فضلا عن ان السلوك السطح البيئي يؤثر في كيفية فشل المادة و الشغل اللازم لتشققتها و تمزقها. ان خصائص سلوك السطح البيئي و الكيفية التي يتصرف بها تعتمد بالدرجة الاساس على امكانية و قابلية المادة الاساس على تبليل مواد التدعيم (في حالة كون المادة الاساس سائلة في أثناء تصنيع المواد المترابكة)، وهذه الخاصية تسمى بقابلية التبليل (Wetting Ability)، ويمكن تعريفها بأنها المدى الذي يمكن للسائل عنده أن ينتشر على سطح صلب [26]. ويعتمد السطح البيئي على نوع الربط (Bond) بي المادتين، ومن أهم أنواع الربط:

**Mechanical Bonding****1- الربط الميكانيكي**

يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكلتا المادتين (مادة الأساس والتدعيم)، فقد تحتوي إحدى المادتين على ثقوب أو شقوق أو نتوءات تتغلغل أو تتداخل بالمادة الأخرى، إن خشونة السطح بين المادتين وتأثير الاحتكاك تعدّ من العوامل المهمة التي تؤثر في هذا النوع من الربط وبهذا يكون الربط الميكانيكي ضعيفاً بصورة عامة.

**Chemical Bonding****2- الربط الكيميائي**

وهو اقوى أنواع الربط للسطح البيئي، ولأجل الحصول على سطح بيئي ذي متانة تقارب متانة المواد المترابكة يتم اللجوء الى هذا النوع من الربط، ومن أهم انواعه هو ربط التفاعل (Reaction Bonding) ويحدث هذا النوع نتيجة انتقال الجزيئات أو الذرات من مادة إلى أخرى.

## Literature Survey

## (3-1) الدراسات السابقة

♠- درس (Chan et al.) عام (2005) الخصائص الميكانيكية والتوصيفات المورفولوجية لأغشية متراكبات (PVA-Carbon nanotubes (CNTs)). الأغشية المترابطة (PVA-CNTs) تم تحضيرها باستخدام طريقة الصب. نتائج أختبارات الشد من حيث معامل يونك، قوة الأغشية و متانتها بيّنت أن الخصائص الميكانيكية لهذه المترابكات قد تحسنت بشكل ملحوظ بالمقارنة مع غشاء (PVA) النقي. إنّ قياسات المسعر الحراري التفاضلي (DSC) قد بيّنت قمة أنصهار كبيرة والمساحة تحت قمة الانصهار تزداد مع زيادة تركيز (CNTs)، والتي قد تشير الى زيادة بلورية (PVA) كنتيجة لتفاعل البوليمر مع (CNTs) [27].

♠- درس (Abdelrazek و Abdelaziz) عام (2006) تأثير اضافة خليط من المواد المدعمة ( $MnCl_2$ ,  $AgNO_3$ ) في الخصائص التركيبية والبصرية لبوليمر (PVA)، حيث تمت عملية تحضير العينات باستخدام طريقة الصب. وقد وجد أن الخصائص التركيبية والكيميائية تتأثر بشدة عند اضافة نسب مختلفة من المواد المدعمة، و بين الخصائص البصرية و أنّ فجوة الطاقة تقل مع زيادة تركيز المواد المدعمة و حصول زيادة و نقصان في طاقة أورباخ [28].

♠- درس (Labidi and Djebaili) عام (2008) الية أمتصاص (PVA) على (الكالسايت / الماء) بوجود أوليت الصوديوم (SOI)، حيث حضّرت الاغشية بطريقة الصب، وكذلك درسا سلوك الامتصاص لـ (PVA) على محلول كاربونات الكالسيوم ( $CaCO_3$ ) تحت تأثير (SOI)، حيث حضرت الاغشية بطريقة الصب أيضاً، و التفاعل تحقق بأمتصاص كمية من طيف تحويل فورير للاشعة تحت الحمراء (FTIR)، حيود الاشعة السينية (XRD) وجهد (Zeta)، لوحظ زيادة أمتصاصية (PVA) بوجود (SOI) وحصل ذلك بسبب الشدّ السطحي المعقد للبوليمر وهذا الشد السطحي أثر في تركيب الطبقات الماصة للبوليمر وهذه الحقيقة أثبتت من خلال قياسات الامتصاصية بحساب السمك لطبقات الامتصاص للبوليمر على سطح ( $CaCO_3$ ) بوجود أو بغياب (SOI)، أن التفاعل بين ايونات الاوليت و (PVA) هو تفاعل فيزيائي (بواسطة الاصرة الهيدروجينية) [29].

♠- درس (Ghapur et al.) عام (2009) الخصائص التركيبية والفيزيائية لمترابكات (PVA-TiO<sub>2</sub>) المحضّرة بطريقة الصب، وبيّنوا أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة

( $\sigma_{a.c}$ ) للبوليمر تزداد مع اضافة نسب مختلفة من المادة المدعمة، كذلك درسوا طيف النفاذية للمتراكبات وبيّنوا أن نفاذية البوليمر تقل باضافة نسب مختلفة من اوكسيد التيتانيوم [30].

♠- درس (Abdullah et al.) عام (2010) بعض الخصائص البصرية لبوليمر (PVA) المدعم بملح ( $AlI_3$ ) والمحضر بطريقة الصب. وتوصلوا الى أن الانتقالات الكترونية هي مباشرة وغير مباشرة وان فجوة الطاقة تقل مع زيادة تركيز المادة المدعمة ولجميع الانتقالات [31].

♠- درس (Nasar et al.) عام (2010) الخصائص الحرارية والميكانيكية والتركيبية للمتراكبات البوليميرية ((PVA) مع المواد غير العضوية) المحضرة بطريقة الصب، إذ تم اختيار نظامين من كبريتات الصوديوم وكبريتات الليثيوم بتراكيز مختلفة. حيث تم تنقية الاغشية وتجفيفها في درجة حرارة الغرفة، ووجد أن معامل التوصيل الحراري لكلا النظامين يعتمد على الطبيعة العالية لتراكيز الاملاح المضافة للمتراكبات الصناعية. إذ أن معامل التوصيل الحراري لـ (كبريتات الصوديوم-PVA) و (كبريتات الليثيوم-PVA) يقل مع زيادة التركيز للأملاح المضافة، وايضا حللت المتراكبات بواسطة حيود الاشعة السينية (XRD) حيث أوضحت القواعد التركيبية لها. ودرست الخصائص الميكانيكية مثل متانة الشد ومعامل يونك وأظهرت النتائج أن متانة الشد تقل مع زيادة التركيز للأملاح المضافة لكلا النظامين [32].

♠- درس (Kumar et al.) عام (2014) الخصائص التركيبية و البصرية والميكانيكية للمتراكبات النانوية (البوليمر (PVA) المدعم بأوكسيد الخارصين (ZnO) النانوي) والمحضرة بطريقة الصب. لقد أظهرت نتائج القياسات التركيبية ان عامل التبلور للمتراكبات النانوية يتأثر بالتفاعل الذي يحدث بين السلسلة الرئيسية للـ(PVA) والجسيم النانوي (ZnO). تضمنت الخصائص البصرية دراسة الامتصاصية ومعامل الخمود، حيث بينت النتائج زيادة الامتصاصية و معامل الخمود بزيادة تركيز (ZnO) في حين تقل فجوة الطاقة بزيادة تركيز (ZnO). نتائج الفحوصات الميكانيكية أظهرت زيادة الصلابة (معامل المرونة) أي زيادة قوة المتراكبات النانوية و كذلك زيادة قوة الشد والاستطالة عند اضافة البنى النانوية (ZnO) [33].

♠- درس (Chandrakala et al.) عام (2014) الخصائص الكهربائية والبصرية و التركيبية والمورفولوجية للمتراكبات النانوية (البوليمر (PVA) المدعم بأوكسيد الخارصين (ZnO) وأوكسيد السيريوم ( $Ce_2O_3$ ) النانويان) و التي حُضرت بطريقة الصب. و أظهرت نتائج القياسات الكهربائية



بأن سماحية العزل و خسارة العزل و التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{a.c}$ ) لك (PVA) تزداد بزيادة حشوة ( $ZnO-Ce_2O_3$ ) و التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{a.c}$ ) للمركبات النانوية تزداد بزيادة التردد. وقد أظهرت نتائج القياسات البصرية و التي تضمنت قياس طيف النفاذية ظهور ثلاث قمم بارزة عندة 253nm و 257 و 278) في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (220-300nm) للمركبات النانوية [34].

♠- درس (Li et al.) عام (2014) إمكانية تحسين الخصائص الميكانيكية والحرارية لمركبات (PVA) المدعمة بالألياف النانوية السليلوزية الخيطية (NCF) والمحضرة بطريقة الصب. تم أعداد الألياف النانوية السليلوزية الخيطية باستخدام الموجات فوق الصوتية. وتم التحقق من مساهمة الألياف النانوية السليلوزية الخيطية في تحسين الاستقرار الحراري والخصائص الميكانيكية لأغشية (PVA). أظهرت (NCF) ارتفاعاً في البلورية بنسبة (73.9%) بالمقارنة مع غشاء (PVA) النقي ذي بلورية مقدارها (61.5%)، وكان لـ (NCF) أقطار تتراوح بين (50-120) nm. ووجد بأن عند تركيز (6%) من (NCF) فسوف يؤدي الى أفضل استقرار حراري، و أفضل نفاذية للضوء وأفضل الخصائص الميكانيكية لمركبات (PVA/NCF). وأظهرت المركبات أيضاً نفاذية للضوء المرئي بنسبة (73.7%)، وتحسنت بدرجة كبيرة قوة الشد ومعامل يونك، إذ كانت القيم أكبر بـ (2.8) و (4.8) مرات على التوالي من تلك التي يملكها غشاء (PVA) النقي [35].

♠- درس (Luo et al.) عام (2015) تأثير نترات الألمنيوم ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) على الخصائص البلورية والحرارية والميكانيكية لأغشية (PVA) المحضرة بطريقة الصب، وأن التفاعل بين ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) و (PVA) تم فحصه بواسطة مطياف تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) وأن تأثير ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) على الخصائص البلورية والحرارية والميكانيكية لـ (PVA) درست بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، التحليل الحراري الوزني (TGA) وأختبار الشد على التوالي. وتشير النتائج الى أن ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) تستطيع ان تتفاعل مع مجموعة الهيدروكسيل لسلسلة (PVA). من خلال حيود الأشعة السينية (XRD) درست بلورية (PVA) ووجد أنها تتحطم بواسطة ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ )، وأظهرت الدراسة من خلال المسعر الحراري التفاضلي (DSC) أن ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ ) تستطيع أن تزيد من مرونة سلاسل (PVA) وتقلل درجة

الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) لـ (PVA). أما اختبار الشد أظهر انه بعد إضافة  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O)$  فإن متانة الشد لاغشية (PVA) تقل مع زيادة بالاستطالة حد الكسر، وظهرت جميع النتائج أن  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O)$  هي ذات كفاءة عالية على أغشية (PVA) بعد التلدين [36].

♠- درس (Alhamdany et al.) عام (2016) تأثير تركيز يوديد النحاس (CuI) النانوي في الخصائص التركيبية و البصرية للمترابكات النانوية (PVA:CuI) بنسب وزنية wt% (0,1,3,5,7,9 and 20) والمحضرة بطريقة الصب. أشارت النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) تكوين جسيمات (CuI) المكعبة. تم دراسة تأثير تركيز (CuI) على الخصائص البصرية لأغشية (PVA) ضمن مدى الأطوال الموجية (190-1100)nm وتبين أن الانتقالات المباشرة المسموحة كانت أكثر احتمالاً للمترابكات النانوية (PVA:CuI). وتشير النتائج التي تم الحصول عليها من حافة الامتصاص ان فجوة الطاقة تتناقص و كالتالي eV (4.05-3.89) مع زيادة تركيز (CuI) [37].

♠- درس (Mohamed) عام (2016) تأثير كلوريد المنغنيز ( $MnCl_2$ ) بتركيز مختلفة ((0,2,4,6,8 and 10) wt%) في الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية (PVA:PEG) النقية التي حُضرت بطريقة الصب. الخصائص البصرية تضمنت دراسة الامتصاصية و معامل الامتصاص و معامل الانكسار و معامل الخمود و ثابت العزل الحقيقي والخيالي، بيّنت النتائج زيادة هذه الثوابت البصرية بزيادة تركيز ( $MnCl_2$ ). وان فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة و غير المباشرة المسموحة تقل بزيادة تركيز ( $MnCl_2$ ) [38].

♠- درس (Guo) عام (2017) تأثير الإشعاع بحزمة الالكترن في الخصائص الميكانيكية و الحرارية للمترابكات البايولوجية (PVA) المدعم بمحاليل القش القابلة للتحلل بالكامل) و المحضرة بطريقة الصب. وتم التحقيق من تأثير الإشعاع بحزمة الالكترن باستخدام  $N,N$  ميثلين أكريلاميد كمتحسس أشعاعي في الخصائص الميكانيكية والحرارية للمترابكات البايولوجية. أظهرت النتائج أنه عندما كانت الجرعة الأشعاعية ضمن (50 kGy)، فإن الخصائص الميكانيكية والحرارية للمترابكات البايولوجية يمكن تحسينها بدرجة كبيرة من خلال الإشعاع بحزمة الالكترن بالإضافة الى تحسين

السطح البيئي وذلك بتكوين تركيب شبكي مستقر ومترابط، وعندما تكون الجرعة الإشعاعية أعلى من القيمة المثالية (50 kGy) فإن خصائص المتراكبات البايولوجية الشاملة تدمر تماما [39].

♠- درس (Salman et al.) عام (2017) تأثير التدعيم بأملح الألمنيوم على بعض الخصائص الميكانيكية لأغشية بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA)، حيث تم تحضير أغشية (PVA) النقية و المدعمة بأملح الألمنيوم ( $AlCl_3, Al(NO_3)_3$ ) وبنسب وزنية % (3,7,11,15)wt بطريقة الصب. وقد تم التحقق من تأثير التدعيم بأملح الألمنيوم على بعض الخصائص الميكانيكية (الصلادة و متانة الشد) لأغشية (PVA)، حيث أظهرت النتائج ان الصلادة تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لأملح الالمنيوم بينما أظهر اختيار الشد سلوكا غير منتظم لكل من (متانة الشد والاستطالة حد الكسر و معامل يونك) بعد التدعيم بنسب وزنية مختلفة من أملاح الالمنيوم مقارنة مع غشاء (PVA) النقي [40].

♠- درس (Chodhary) عام (2018) الخصائص الحرارية و العزلية الكهربائية لمتراكبات نانوية مكونة من مادة الالومينا النانوية ( $Al_2O_3$ ) بنسب وزنية مختلفة على أساس خليط بوليمري (PVA/PVP) بنسبة وزنية (50:50) كأغشية بوليمرية محضرة بطريقة الصب، إذ درس الخصائص العزلية الكهربائية ضمن نطاق المدى الترددي (20Hz-1MHz) فوجد أن قيمة السماحية العزلية تنخفض خطيا بزيادة التردد وقيمتها تتراوح (2.8-3.8) و وجد ان قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{a.c}$ ) تساوي ( $10^{-12}S/cm$ )، بينما نتائج الفحص الحراري باستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC) أظهرت أن درجة الانتقال الزجاجي ( $T_g$ ) تزداد بزيادة نسبة التدعيم بالمادة النانوية بينما تنخفض قيمتها عند النسبة الوزنية (3wt%) بسبب تشتت المادة النانوية في الخليط البوليمري، أما درجة الانصهار ( $T_m$ ) فتزداد بزيادة نسبة التدعيم بالمادة النانوية وتنخفض قيمتها عند النسبة الوزنية (5wt%) وهي أعلى من درجة الانصهار ( $T_m$ ) للخليط البوليمري [41].

## The Aim of the Study

## (4-1) الهدف من الدراسة

- 1- إمكانية تحسين بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) من خلال إضافة مساحيق أملاح معدنية له متمثلة بملحي خلات الخارصين  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  و كلوريد المنغنيز  $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  و بنسب وزنية مختلفة.
- 2- تحضير أغشية من بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) النقية والمدعمة بملحي خلات الخارصين  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  و كلوريد المنغنيز  $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  بطريقة الصب و بنسب وزنية مختلفة ((0, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15) wt%).
- 3- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية (البصرية و الميكانيكية و الحرارية و الكهربائية) لأغشية بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) النقية و المدعمة بملحي خلات الخارصين  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  و كلوريد المنغنيز  $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  و بنسب وزنية مختلفة.
- 4- لأجل زيادة إمكانية تحسين بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) تم إضافة له نسبة وزنية مقدارها (15wt%) من ملحي خلات الخارصين  $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  و كلوريد المنغنيز  $(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  معا.