



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



تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للمترابك النانوي (PVA/TiO₂) وتطبيقاته الحيوية

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

من قبل

فراس حيدر ابراهيم

(بكالوريوس تربية فيزياء 2006 م)

بإشراف

أ.م.د. الفتاح احمد محمود

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

هُوَ الَّذِي بَعَثَ فِي الْأُمِّيِّينَ رَسُولًا مِّنْهُمْ يَتْلُو عَلَيْهِمْ آيَاتِهِ
وَيُزَكِّيهِمْ وَيُعَلِّمُهُمُ الْكِتَابَ وَالْحِكْمَةَ وَإِن كَانُوا مِن قَبْلُ لَفِي
ضَلَالٍ مُّبِينٍ

صدق الله العلي العظيم

سورة الجمعة، الآية 2

الاهداء

الى من رضا الله من رضاها.. الى من الجنة تحت اقدامها وأكرمني ربي بوجودها
إلى القلب الذي أحاطني بحبه والشفاه التي أكثرت الدعاء لي الى درة حياتي

"امي الحبيبة"

إلى خيمة الأمان والمحبة ورضا الله من رضاه .. إلى ينبوع الأبوة الحقّة

"والدي العزيز"

الى من توّازرني وتقويني .. الى من عانت من أجلي الكثير .. إلى الظل في اليوم الحرور
ومتكأي عند الشدائد .. إلى رفيقة دربي وسندي في حياتي

"زوجتي الغالية"

الى شموعي ونور عيني .. الى من يدخل الفرحة الى قلبي
الى فلذات كبدي الى من ارى الحياة أجمل بوجودهم

"اولادي الاعزاء"

الى روح ابي الروحي الطاهرة

"عمي أبو عقيل "

إلى من أرى التفاؤل بعينهم .. والسعادة في وجوههم .. إلى شعلة الذكاء والنور
الى من ترفرف قلوبهم كالعصافير لفرحتي عهدا ووفاء

"أخوتي وأخواتي"

الى اساتذتي الكرام

إلى أهلي وارضي التي فيها ولادتي قريتي (الزاوية)
والى كل صديق وجدت فيه روح الأخوة الصادقة

إليكم جميعا اهدي هذا الجهد المتواضع

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم.....

الحمد لله الذي جعل الحمد مفتاحاً لذكره، وخلق الاشياء ناطقة بحمده والصلاة والسلام على نبيه محمد واله الطيبين الطاهرين وصحبه الغر الميامين.

وبعد..... يسرني وانا انجز هذا الجهد المتواضع من القاء نظرة تحمل كل تقدير وامتنان والشكر الجزيل الى كل من أسهم في انجاز بحثي هذا بصيغته النهائية، فتحية وفاء تعجز عنها ابلاغ عبارات الشكر والتقدير الى استاذتي الفاضلة أ. م. د. الفت احمد محمود، لأشرافها على مراحل اتمام هذا البحث من خلال توجيهاتها العلمية السديدة ومقترحاتها القيمة التي اغنت هذا البحث.

كما يطيب لي ان اشكر عمادة كلية للعلوم – جامعة ديالى والمتمثلة بالسيد عميد الكلية الدكتور الفاضل (أ. د. تحسين حسين مبارك) ، والى رئاسة قسم الفيزياء واساتذة الدراسات العليا. وطلبتها ومنتسبيها كافة في قسم الفيزياء وخص بالذكر زملاء الدراسة الأخ الكبير رافد محمود ونبيل خليل ومثنى لطيف وضحى حسن واکرام مهدي وسلمى سلمان.

واتقدم بخالص الشكر و التقدير لجميع موظفي مكتبة الكلية قسم الفيزياء لما ابده من مساعدة في استعارة الكتب والاطاريح طول مدة البحث ، كما اتقدم بالشكر والتقدير الى العاملين في مختبرات كلية العلوم في جامعة ديالى وبأخص بالذكر م. م علي صلال ,واقدم شكري وتقديري للأستاذة العاملين في وزارة العلوم والتكنولوجيا – دائرة بحوث المواد ومختبراتها وخص بالذكر د. مصطفى زيد عبد الله ومن الوفاء تقديم الشكر لأفراد عائلتي لما عانوه معي طيلة الدراسة وإعداد الرسالة ووقوفهم معي فجزاهم الله خير الجزاء, أدو ان اشكر جميع اصدقائي وخص بالذكر الصديق الصدوق حسين صبحي عبدالرحمن لما قدمه من عون ومساعدة طيلة دراستي .

كما أتقدم بالشكر والتقدير الى ادارتي مستشفى المقدادية العام ومستشفى الزهراء في المقدادية ومنسبيها وخص الدكتور أسامة شعبان والدكتور علي مهدي ومسؤولو مختبر فلاح حسن ومحمد حميد وليد ياس والأستاذ احمد داود

واخيرا وليس آخرا، واختم قلبي سائلاً الباري جلت قدرته لكل من ذكرتهم، ولكل من فاتني ان اذكرهم، ولكل من تمنيت لو استطعت لذكرتهم، التوفيق والسداد منه (تعالى) انه ولي التوفيق.

فراس

الخلاصة

لتحضير مترابك نانوي تم تحضير مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وبطوريه الروتايل (Rutile) والانتاس (Anatase) باستخدام الطريقة الكيميائية محلول-هلام (Sol - Gel), اذ تم حرق رباعي أكسيد كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) كمادة أساس مع الاثنانول النقي بدرجتي الحرارة ($650^\circ C$, $850^\circ C$)، ودراسة تأثير درجة الحرارة الكلسنة لجسيمات (TiO_2) على الخصائص التركيبية و المورفولوجية ودراسة تأثيره على تثبيط لثلاثة انواع من البكتيريا (*E. Coli - Strptococcus - Staphylococcus mutan*) للمادة النانوية المحضرة .

أظهرت نتائج ظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) ونتائج المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) والمجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) الحصول على جسيمات شبه كروية (قرنابيب) متبلورة ونقية لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي بتركيب بلوري رباعي الزوايا نوعي - (الانتاس ، الروتايل). وان هيكل TiO_2 كان طور الانتاس عند درجة حرارة الكلسنة $650^\circ C$ وبمعدل حجم جسيمات (21.4 nm) في حين كانت طور الروتايل بمعدل (30.41 nm) عند درجة حرارة الكلسنة ($850^\circ C$)، إذ تبين ان كل من درجة التبلور، والحجم البلوري وحجم الجسيمات لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 المحضر تزداد مع زيادة درجة حرارة الكلسنة، في حين ان كثافة الانخلاعات تنخفض مع زيادة درجة حرارة الكلسنة. ومن قياسات فورير للاشعة تحت الحمراء (FTIR) تم تحديد قمم الاواصر الاهتزازات الانحنائية لكل من (O - Ti- O) و (Ti - O) و (Ti - OH) التي ظهرت عند المنطقة ($1000-400cm^{-1}$).

تم تحضير اغشية من بوليمر بولي فينيل الكحولي (PVA) النقية والمُدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية باستعمال طريقة الصب المحلول، ودراسة تأثير كل من درجة حرارة الكلسنة ($650^\circ C$, $850^\circ C$) ونسب الإضافة الوزنية (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1 %wt) لجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 بطوري الانتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوية على الخصائص البصرية والحرارية والكهربائية لأغشية البوليمرية (PVA) المحضرة.

تناول البحث دراسة طيف النفاذية ضمن مدى الطول الموجي (1200 – 198) nm، تشير النتائج إن إضافة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بطوري الانتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوي إلى البوليمري (PVA) النقي أدى إلى خفض نسبة النفاذية وينتج هذا انخفاض في النفاذية مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية وتقل مع زيادة الطول الموجي، بينما تزداد نسبة الامتصاصية بزيادة الجسيمات النانوية المضافة وتنقص مع زيادة الطول الموجي للضوء الساقط، لوحظ ايضاً ان نسبة النفاذية

للأغشية بوليمرية المترابطة (PVA/TiO₂Anatase) اقل من أغشية بوليمرية المترابطة (PVA/TiO₂ Rutile). ان معامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود للأغشية يزداد عند اضافة جسيمات النانوي ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوية بطوري، بين ان معاملات (الامتصاص، الانكسار، الخمود) للأغشية بوليمرية المركبة (PVA/TiO₂Anatase) اكبر من للأغشية بوليمرية المركبة (PVA/TiO₂ Rutile)، في حين ان فجوة الطاقة للأغشية تنقص مع زيادة محتوى الجسيمات، إذ حقق الغشاء (PVA/TiO₂Anatase) المدعم بنسبة (1 %wt) من جسيمات TiO₂ النانوية طور الانتاس المكلسن عند (650°C) اوطى قيمة لفجوة الطاقة (2.71eV) وان الانتقالات الالكترونية للأغشية هي أنتقالات الكترونية غير مباشرة.

من جانب اخر اظهرت نتائج الخصائص الكهربائية بأن قيم ثابت العزل الكهربائي وقيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة للأغشية المحضرة تزداد عند اضافة جسيمات TiO₂ بطوري (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوي ومع زيادة درجة حرارة الكلسنة، اذ ان التوصيلية الكهربائية تزداد مع زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط وثابت العزل الكهربائي تنخفض مع زيادة التردد، إذ حقق للأغشية بوليمرية المترابطة (PVA/TiO₂ Rutile) المكلسنة عند (850°C) اعلى توصيلية كهربائية متناوبة وثابت عزل كهربائي من للأغشية بوليمرية المترابطة (PVA/TiO₂Anatase).

كذلك اظهرت نتائج دراسة تأثير جسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية بطوري الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂ Rutile) النانوي ودرجة حرارة الكلسنة على التوصيلية الحرارية للأغشية المحضرة بان قيم معامل التوصيل الحراري تزداد عند اضافة الجسيمات النانوية إلى البوليمري (PVA)، وكذلك مع زيادة محتوى الجسيمات وارتفاع درجة حرارة الكلسنة، إذ حقق الغشاء (PVA/TiO₂ Rutile) المدعم بجسيمات (TiO₂ Rutile) بنسبة (1 %wt) المكلسنة عند (850°C) اعلى قيمة لمعامل التوصيل الحراري (0.05993W/m.K).

وتم اختبار تأثير جسيمات التيتانيوم المحضرة مع ومن دون الأموكسيسيلين كعامل مضاد للبكتريا باستخدام ثلاثة انواع من البكتريا (*E. Coli* – *Strptococcus mutan* - *Staphylococcus*). بينت النتائج ان ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO₂ مع ومن دون الأموكسيسيلين وبطوريه الانتاس والروتيل ذوات فعالية مضادة للبكتريا، وان كل من جسيمات (TiO₂ Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوي مع وبدون الأموكسيسيلين كان لها تأثير اكبر على البكتيريا الاشريكية القولونية (*E. coli*) السالبة. أظهر الاختبار تركيز محلول النانوي طور (TiO₂ Anatase) أدى الى زيادة فعالية في قتل وتنشيط لجميع أنواع البكتيريا.

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الخلاصة	
I-III	المحتويات	
IV-VI	قائمة الرموز	
VII	قائمة المختصرات	
VIII	قائمة الجداول	
IX-XII	قائمة الاشكال	
الفصل الاول: (المقدمة وبعض المفاهيم الأساسية والدراسات السابقة)		
1	المقدمة	(1-1)
2	تقنية النانو	(2-1)
2	مميزات ومبادئ تقنية النانو :	(3-1)
3	طرق الوصول الى حجم النانو	(4-1)
3	تقنية الصعود من الاسفل الى الاعلى	(1-4-1)
3	تقنية الهبوط من الاعلى الى الاسفل	(2-4-1)
4	المواد النانوية	(5-1)
6	ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2)	(6-1)
9	طرائق تحضير الدقائق النانوية	(7-1)
9	طريقة سول – جيل	(1-7-1)
10	فوائد تقنية المحلول الهلام (Sol –Gol)	(2-7-1)
11	مساوي تقنية المحلول الهلام (Sol –Gol)	(3-7-1)
11	تحضير المحلول	(4-7-1)
11	الدبق والتعتيق	(5-7-1)
12	التجفيف	(6-7-1)
12	التلدين بالاحتراق	(7-7-1)
13	العوامل المؤثرة في المحلول الهلام (Sol –Gol)	(8-1)
13	المذيب	(1 -8-1)
13	درجة الحرارة	(2 -8-1)
13	الزمن	(3 -8-1)
13	التهيج	(4 -8-1)
14	الدراسات السابقة	(9-1)
21	الهدف من الدراسة	(10-1)

الفصل الثاني: (الجزء النظري)		
الصفحة	الموضوع	التسلسل
22	المقدمة	(1-2)
22	المفاهيم الأساسية للبوليمرات	(2-2)
24	تصنيف البوليمرات	(3-2)
25	حسب الطبيعة الكيميائية للبوليمرات	(1-3-2)
27	بالاعتماد على تجانس البوليمرات	(4-2)
29	المواد المترابطة	(5-2)
29	مكونات المواد المترابطة	(1-5-2)
29	المادة الاساس	(1-1-5-2)
30	بولي فاينيل الكحولي	(1-1-1-5-2)
31	مواد التدعيم (التقوية)	(2-5-2)
31	تصنيف المواد المترابطة على اساس التدعيم	(6-2)
33	السطح البيني وقوة التلاصق	(7-2)
34	الخصائص التركيبية والمورفولوجية	(8-2)
34	حيود الاشعة السينية (XRD)	(1-8-2)
36	قانون براك	(1-1-8-2)
37	المعلومات التركيبية	(2-1-8-2)
38	المجهر الالكتروني النافذ (TEM)	(2-8-2)
39	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	(3-8-2)
40	تحويل فورير للاشعة تحت الحمراء (FTIR)	(4-8-2)
42	الخواص البصرية	(9-2)
42	حافة الامتصاص الاساسية	(1- 9-2)
44	النفاذية	(2-9-2)
44	الامتصاصية	(3-9-2)
45	الثوابت البصرية	(4-9-2)
45	معامل الامتصاص	(1-4-9-2)
46	معامل الانكسار	(2-4-9-2)
46	معامل الخمود	(3-4-9-2)
47	الخصائص الكهربائية العزلية	(10-2)
53	الخواص الحرارية	(11-2)
53	التوصيلية الحرارية	(1-11-2)
55	اختبار الفعالية البايولوجية	(12-2)
56	اختبار انتشار الاكار	(1-12-2)
56	منطقة التثبيط	(2-12-2)
57	البية قتل البكتيريا	(3-12-2)

الفصل الثالث: (الجزء العملي)		
الصفحة	الموضوع	التسلسل
59	المقدمة	(1-3)
61	المواد المستخدمة	(2-3)
61	المادة الاساس	(1-2-3)
62	المادة المدعمة	(2-2-3)
62	تحضير جسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية	(3-3)
65	تهيئة القوالب	(4-3)
66	تحضير النماذج	(5-3)
66	تحضير الاغشية البوليمرية النقية والمدعمة بجسيمات TiO_2 النانوية	(1-5-3)
70	الاجهزة المستخدمة	(6-3)
70	الاجهزة الفحوصات التركيبية	(1-6-3)
70	جهاز حيود الاشعة السينية (XRD)	(1-1-6-3)
71	المجهر الالكتروني النافذ (TEM)	(2-1-6-3)
72	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	(3-1-6-3)
73	جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء.	(4-1-6-3)
74	جهاز الفحوص البصرية	(2-6-3)
75	جهاز الفحوص الكهربائية	(3-6-3)
76	جهاز الفحوص الحرارية	(4-6-3)
76	جهاز التوصيلية الحرارية	(1-4-6-3)
77	اختبار الفعالية البيولوجية	(7-3)
الفصل الرابع: (النتائج والمناقشة)		
79	المقدمة	(1-4)
79	الخصائص التركيبية	(2-4)
79	اختبار الحيود الاشعة السينية (XRD)	(1-2-4)
82	نتائج المجهر الالكتروني النافذ (TEM)	(2-2-4)
85	نتائج المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE- SEM)	(3-2-4)
88	مطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR)	(4-2-4)
90	الخصائص البصرية	(3-4)
90	طيف النفاذية	(1-3-4)
93	طيف الامتصاصية	(2-3-4)
95	معامل الامتصاصية	(3-3-4)
97	فجوة الطاقة الانتقال غير المباشر المسموح	(4-3-4)
100	معامل الانكسار	(5-3-4)
102	معامل الخمود	(6-3-4)
104	الخصائص الكهربائية	(4-4)
104	ثابت العزل الكهربائي	(1-4-4)
107	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	(2-4-4)
110	خصائص الحرارية	(5-4)
113	نتائج والمناقشة اختبار الفعالية الحيوية	(6-4)
121	الاستنتاجات	(7-4)
124	المشاريع المستقبلية	(8-4)

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
E_g	فجوة الطاقة	eV
I_o	شدة الشعاع الساقط	$\text{eV/m}^2.\text{s}$
I_t	شدة الشعاع النافذ	$\text{eV/m}^2.\text{s}$
E_p	طاقة الفوتون	eV
T	النفاذية	-
A	الامتصاصية	-
R	الانعكاسية	-
E_g^{opt}	فجوة الطاقة البصرية للانتقال الالكتروني غير المباشر	eV
A	الامتصاصية	nm
λ	الطول الموجي للأشعة الساقطة	-
t	سمك الغشاء	μm
S	مساحة سطح الغشاء	cm^2
Q	كمية الحرارة المنتقلة	J
K	معامل التوصيل الحراري	W.m/K
T_A, T_B, T_C	تمثل درجة حرارة القرص (A, B and C) في تجربة قرص لي	$^{\circ}\text{C}$
E	كمية الطاقة لوحدة المساحة في الثانية الواحدة	$\text{W.m}^2/\text{K}$
D	سمك القرص	m
R	نصف قطر القرص	m
V	فرق الجهد على طرفي ملف المسخن	V
I	التيار الكهربائي المار في ملف المسخن	A
\bar{M}_w	معدل الوزن الجزيئي	g/mol
q_i	الشحنة المخزونة	Coulmb
ϵ_o	سماحية الفراغ	Farad/m
d_{dis}	المساحة الفاصلة بين اللوحين	m
A	المساحة السطحية	m^2
C_o	السعة بوجود الفراغ	Farad
$\sigma_{a.c}$	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	S/m
ϵ'	ثابت العزل الكهربائي	$\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$

الوحدة	المعنى	الرمز
Farad/m	سماحية المادة العازلة	ϵ
Farad	السعة بوجود مادة عازلة	C'
-	ثابت العزل الكهربائي	ϵ_r'
V/m	شدة المجال الكهربائي المسلط	\vec{E}
-	الاستقطابية الالكترونية	α_e
-	الاستقطابية الايونية	α_i
-	الاستقطابية الاتجاهية	α_d
D	عزم ثنائي القطب الالكتروني	\vec{m}_e
D	عزم ثنائي القطب الايوني	\vec{m}_i
D	عزم ثنائي القطب الاتجاهي	\vec{m}_d
J/K	ثابت بولتزمان	K_B
K	درجة الحرارة المطلقة الابتدائية والنهائية على التوالي	T_1, T_2
C/m ²	الاستقطاب الايوني	\vec{P}_i
C/m ²	الاستقطاب الالكتروني	\vec{P}_e
C/m ²	الاستقطاب الاتجاهي	\vec{P}_d
C/m ²	استقطاب الشحنة الفراغية	\vec{P}_s
N	القوة	F
\AA	ثوابت الشبكة	a
nm	معدل الحجم البلوري	D
m ⁻²	كثافة الانخلاعات	δ
-	عدد البلورات	N_o
\AA	المسافة بين المستويات البلورية	d_{hkl}
\AA	معاملات ميلر	hkl
cm ⁻¹	كثافة مادة الغشاء	k

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
PVA	بولي فاينيل الكحول
TiO ₂	ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي
CMC	المتراكبات السيراميكية
PMC	المتراكبات البوليمرية
PMMA	بولي ميثيل ميثاكريلات
UV	الاشعة فوق البنفسجية
VIS	الاشعة المرئية
XRD	حيود الاشعة السينية
TEM	المجهر الالكتروني النافذ
SEM	المجهر الالكتروني الماسح
FTIR	تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء
NPs	جسيمات النانوية
CNC	بلورات السليلوز النانوية
Zno	اوكسيد الزنك
Ni	النيكل
Wt%	وزن المادة النانوية
PH	الرقم الهيدروجيني (الحامضية) للمحلول
nm	نانو متر

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
3	الطرق المختلفة لتحضير جسيمات النانو.	(1-1)
5	تصنيف المواد النانوية.	(2-1)
6	ثنائي أكسيد التيتانيوم البلوري الانتاس والروتايل والبروكايت.	(3-1)
7	اشكال التركيب البلوري a- اناتاس b- روتايل c- بروكايت .	(4 -1)
10	مراحل عملية سول – جل .	(5-1)
12	عملية السول – جل .	(6-1)
24	اشكال مختلفة من تراكيب السلاسل الجزئية البوليمرية.	(1-2)
26	انواع البوليمرات بالاعتماد على خواصها التطبيقية .	(2-2)
28	صورة توضيحية لخليط بوليمرين.	(3-2)
32	امثله متنوعه للترتيب الهندسي للمترابكات .	(4-2)
35	الية التشخيص بالاشعة السينية .	(5-2)
35	حيود الاشعة السينية (XRD) لمواد (a) عشوائي (b) متبلور (c) احادي البلورة.	(6-2)
36	قانون براك والمستويات البلورية .	(7-2)
39	المكونات الاساسية للمجهر الالكتروني النافذ (TEM).	(8-2)
40	المكونات الاساسية للمجهر الالكتروني الماسح الباعث (FE-SEN) .	(9-2)
41	منطقة الطيف (IR) لمجاميع مهمة في البوليمر.	(10-2)
44	مناطق حافة الامتصاص الاساسية (a) الامتصاص العالي (b) الامتصاص الاسي (c) الامتصاص الواطئ .	(11-2)
53	انواع الاستقطاب (a) الالكتروني (b) الايوني (c) الاتجاهي (d) البيني .	(12-2)
55	جهاز قياس التوصيلية الحرارية- قرص لي .	(13-2)
56	اختبار انتشار قرص اكار .	(14-2)
60	مخطط الخطوات العملية المتبعة في الجزء العملي .	(1-3)

الصفحة	العنوان	الشكل
61	(a)المظهر الخارجي بولي كحول الفايثيل(PVA) (b)الصيغة التركيبية.	(2-3)
63	الية تشكيل الجسيمات TiO_2 النانوية.	(3-3)
64	الخطوات العملية للتفاعل الكيميائي للتحضير بطريقة محلول هلام لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي.	(4-3)
67	(a)صور غشاء(PVA) شفاف نقي وغشاء المترابك (b) PVA/ TiO_2 Anatase و (c) PVA/ TiO_2 Rutil .	(5-3)
68	الخطوات العملية لتحضير غشاء بوليمر نقي من بوليمر(PVA).	(6-3)
68	استعراض الخطوات العملية لتحضير الاغشية النانوية المترابكة (PVA/ TiO_2 Anatase) و (PVA/ TiO_2 Rutil) .	(7-3)
69	مخطط الفحوصات والاختبارات المنجزة.	(8-3)
70	جهاز حيود الاشعة السينية (XRD).	(9-3)
71	جهاز المجهر الالكتروني النافذ (TEM).	(10-3)
72	(a)جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM). (b) مبدأ العمل.	(11-3)
73	مطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) .	(12-3)
74	جهاز مطياف (UV-VIS) .	(13-3)
75	جهاز فحص خصائص الكهربائية (LCR Metter) .	(14-3)
76	جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) .	(15-3)
78	استعراض الخطوات العملية لتنشيط وتثبيط البكتيريا .	(16-3)

الصفحة	العنوان	الشكل
80	انماط حيود الاشعة السينية لثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO ₂) بطوري (a). الانتاس المكلسنة عند درجة حرارة (650°C)، (b). الروتايل والمكلسنة عند درجة حرارة مختلفة (850°C).	(1-4)
83	(a) و(b) صور (TEM) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (650°C) (c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO ₂ Anatase) بمقياس (100nm).	(2-4)
84	(a) و(b) صور (TEM) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (850°C) (c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO ₂ Rutile) بمقياس (100nm).	(3-4)
86	(a) و(b) صور (FE-SEM) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (650°C) (c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO ₂ Anatase) بمقياس (100nm).	(4-4)
87	(a) و(b) صور (FE-SEM) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (850°C) (c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO ₂ Rutile) بمقياس (100nm).	(5-4)
89	طيف الاشعة تحت الحمراء لجسيمات واطوار لثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO ₂ النانوي والمكلسنة بدرجات الحرارة مختلفة °C (650, 850) على التوالي	(6-4)
92	النفاذية لغشاء PVA النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة نفاذية بين الطورين عند نسبة الوزنية %wt(1g)	(7-4)
94	الامتصاصية لغشاء PVA النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة امتصاصية بين الطورين عند نسبة الوزنية %wt(1g)	(8-4)
96	معامل الامتصاصية لغشاء PVA النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة معامل الامتصاصية بين الطورين عند نسبة الوزنية %wt(1g)	(9-4)
99	قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لغشاء بوليمري (PVA) النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم بطوري (a) الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) الروتايل (TiO ₂ Rutile) وبنسب وزنية مختلفة والمكلسنة بدرجات الحرارة °C (650,850) على التوالي.	(10-4)
101	معامل الانكسار لغشاء PVA النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة معامل الانكسار بين الطورين عند نسبة الوزنية %wt(1g).	(11-4)

103	معامل الخمود لغشاء PVA النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة معامل الخمود بين الطورين عند نسبة الوزنية % (1g)wt.	(12-4)
106	ثابت العزل الكهربائي لغشاء البوليمر (PVA) النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة الثابت العزلي بين الطورين عند نسبة الوزنية % (1g)wt.	(13-4)
109	التوصيلة الكهربائية المتناوبة (σ _{a.c}) لغشاء البوليمر (PVA) النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO ₂ Rutile) (c) مقارنة التوصيلية المتناوبة بين الطورين عند نسبة الوزنية % (1g)wt.	(14-4)
111	قيم معامل التوصيل الحراري لغشاء البوليمر (PVA) النقي والاغشية المركبة (PVA/TiO ₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم بطورين (a) الانتاس (TiO ₂ Anatase) (b) الروتايل (TiO ₂ Rutile) وبنسب وزنية مختلفة والمكلسنة بدرجات الحرارة °C (650,850) على التوالي .	(15-4)
114	(a) صور اختبار الفعالية الحيوية لجسيمات (TiO ₂ Anatase النانوي على بكتيريا E . coli (S1) و <i>Strptococcus mutans</i> (S2) و (S3) (b) صور اختبار الفعالية الحيوية لجسيمات (TiO ₂ Rutile النانوي) على بكتيريا E . coli (X1) و <i>Strptococcus mutans</i> (X2) و <i>Staphylococcus</i> (X3).	(16-4)
116	الفعالية البايولوجية لجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم لطوري (a). (TiO ₂ Anatase) و (b). (TiO ₂ Rutil) بتراكيز مختلفة 200 μg mL ⁻¹ و 400 و 600. على أنواع مختلفة من بكتيريا <i>E. coli</i> و <i>Streptococcus aureus</i> .	(17-4)
118	صور اختبار الفعالية الحيوية لجسيمات (A) TiO ₂ Anatase و (B) TiO ₂ Rutile النانوي مع الاموكسيسيلين على بكتيريا <i>E. coli</i> (F1) و (F2) و <i>Strptococcus mutans</i> (F3).	(18-4)
120	الفعالية البايولوجية لجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم لطوري (TiO ₂ Anatase) و (TiO ₂ Rutile) النانوي عند تركيز 600 μg mL ⁻¹ . (a) النقي بدون الاموكسيسيلين (b) مع الاموكسيسيلين لأنواع مختلفة من البكتيريا (<i>E.Coli -Strptococcus mutans -Staphylococcus</i>)	(19-4)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
2	مبادئ ومميزات تقنية النانو.	(1-1)
4	طرق تحضير النانو تكنولوجي	(2-1)
8	بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التركيبية وثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2	(3-1)
61	بعض خواص بوليمر بولي الفايثيل (PVA).	(1-3)
62	المواد الاولية التي تم استخدامها في تحضير ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي	(2-3)
65	مخطط الابعاد القياسية للقوالب	(3-3)
81	حسابات حيود الاشعة السينية لاوكسيد التيتانيوم (TiO_2) نوع روتايل المكلسن عند درجة حرارة ($850\text{ }^\circ\text{C}$).	(1-4)
81	حسابات حيود الاشعة السينية لاوكسيد التيتانيوم (TiO_2) نوع Anatase المكلسن عند درجة حرارة ($650\text{ }^\circ\text{C}$).	(2-4)
97	القيم العظمى القيم كل من النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص (α) لعشاء (PVA) المدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم للطورين الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) وبنسبة ووزنية مختلفة.	(3-4)
100	قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لعشاء البوليمري (PVA) النقي المدعمة بثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) وبنسبة ووزنية مختلفة والمكلسنة بدرجات الحرارة ($650, 850\text{ }^\circ\text{C}$) على التوالي.	(4-4)
112	قيم معامل التوصيل الحراري لعشاء البوليمر (PVA) النقي المدعمة بجسيمات اوكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) وبنسبة ووزنية مختلفة والمكلسنة بدرجات الحرارة ($650, 850\text{ }^\circ\text{C}$) على التوالي .	(5-4)
115	مناطق التثبيت ب (mm) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم لطوري الانتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile).	(6-4)
118	مناطق التثبيت ب (mm) لجسيمات لثنائي اوكسيد التيتانيوم لطوري (TiO_2 Anatase) و (TiO_2 Rutile) النانوي مع أموكسيسيلين.	(7-4)



الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

Introduction
and
Literature review



Introduction

(1-1) المقدمة

لقد فتحت تقنية النانو آفاقًا جديدة في مختلف مجالات العلوم والهندسة وأصبحت ذات أهمية كبيرة في مختلف التطبيقات الطبية والصناعية والتجارية والعسكرية ... إلخ. كما يعد علم النانو من أهم مجالات علم المواد، حيث يرتبط بجميع مجالات العلوم الفيزيائية والكيميائية وغيرها. وتشمل تقنية النانو دراسة الظواهر واصل المواد في المقياس النانوي [1, 2]. وقد اعطى ريتشارد فينمان (Richard Feynman) العالم الفيزيائي الشهير تصورًا ثاقبًا خلّاقًا حول تقنية النانو، عندما قال عبارته الشهيرة هناك متسع كبير في قاع الغرفة (There's plenty of room at the bottom) في اثناء محاضراته التاريخية التي ألقاها في حفل أقامته الجمعية الأمريكية للفيزياء في عام 1959، فانطلقت ثورة تقنية النانو للجسيمات الصغيرة وتطور في مجالات مختلفة [3, 4].

يقصد بالنانو الشيء الدقيق بحجمه (الاشياء المتناهية في الصغر)، ومقياس النانومتر غالبًا ما يكون من أبعاد الذرة، ويرمز لها بـ (nm) ويستخدم مصطلح النانو حديثًا من اجل الدلالة على اختصاصات التقنية التي تعمل ضمن هذا المجال والتي غالبًا ما تكون في كيمياء السطوح او صناعة شبه الموصلات. تتطلب العديد من التطبيقات التكنولوجية غير الاعتيادية والصناعات الحديثة مواد ذات خصائص مختلطة ، حيث أصبحت الحاجة إلى المواد البديلة استخدامات صناعية متعددة ، ويجب أن تتمتع هذه المواد البديلة بمواصفات عالية الجودة وخصائص منخفضة التكلفة اقتصاديًا ، وهذا هو سبب إنتاج مواد تسمى المتراكبة [5].

وعلى الرغم من استخدام المواد المركبة منذ العصور القديمة، فقد أصبحت مواد ضرورية للغاية في العديد من التطبيقات الصناعية الحديثة اليوم، واما المركبات النانوية القائمة على البوليمر هي إحدى المواد المتقدمة التي تم استخدامها على نطاق واسع في مختلف التطبيقات الهندسية والصناعية نظرًا لخصائصها ميكانيكية وكهربائية وحرارية وبصرية عالية. مثل تصنيع أجزاء لهياكل الطائرات والرادارات، وكذلك بعض المكونات في مجال طب الأسنان وأجهزة الكمبيوتر المحمول. بما في ذلك قدرة العزل الكهربائي العالية لحماية التيار في موصلات التسرب منخفضة التكلفة مقارنة بالسبائك والمعادن الأخرى [6].

تعتبر أغشية البوليمر المقوى أحد الفروع المهمة للمواد المتراكبة، والتي سهلت تطوير أبحاث أشباه الموصلات وفهمًا واضحًا لخصائصها الفيزيائية العديدة. يتم تحضير المادة الصلبة كغشاء رقيق

على شكل طبقة مترسبة على أساس صلب بالطرق الفيزيائية أو الكيميائية ، ويستخدم المصطلح غشاء رقيق لوصف طبقة أو طبقات من ذرات مادة لا يكون سمكها غير كافٍ أكثر من ميكرومتر [7].

(2-1) تقنية النانو: The Nano Technilque

هي التقنية التي تعطينا القدرة على التحكم المباشر بالمواد ، ويبدو ان مفهومها يدل على الجسيمات التي يقل حجمها عن (100nm) التي تعطى للمادة خصائص وسلوكيات جديدة، حيث ان تقنية النانو هي أبعاد اقل كثيرا من ابعاد الخلايا الحية و البكتيريا [8].

(3-1) مميزات ومبادئ تقنية النانو:

Features and Principles of Nanotechnology

توجد العديد من المبادئ التي تتميز بها تقنية النانو عن التقنيات الاخرى لدينا، وهي سبب اهتمام الباحثين بالوصول إلى هذا الشكل و الحجم النانوي [9] ، و جدول (1-1) يوضح أهم المبادئ والمميزات لتقنية النانو والغرض منها:

جدول (1 - 1): مبادئ ومميزات تقنية النانو [9].

الميزة	المبدأ
القدرة على بناء أي مادة لأن الذرة هي وحدة البناء لكل المادة.	القدرة على التحكم بتحريك الذرات المنفردة وإعادة ترتيبها بدقة
اكتشاف خصائص مميزة لمادة يستفاد منها في الكثير من المجالات التطبيقية والاختراعات	الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة عند مقياس النانو متر (nm) تختلف عن الخصائص الاصلية للمادة عند مقياسها الطبيعي.
ربط العلوم وتشجيع الجميع من مختلف التخصصات العلمية على دخول مجالاتهم والتفاعل مع بعضهم البعض.	تعتمد تقنية النانو على مبادئ الكيمياء والفيزياء وعلم الأحياء والهندسة الكهربائية والإلكترونية.
جعل الخيال العلمي واقع حقيقي.	تتوقف تقنية النانو على الأبحاث العلمية التي تتصف في امكانية تطبيقاتها المفيدة والاختراعات

(4-1) طرق الوصول الى حجم النانو: How to reach The naoscale

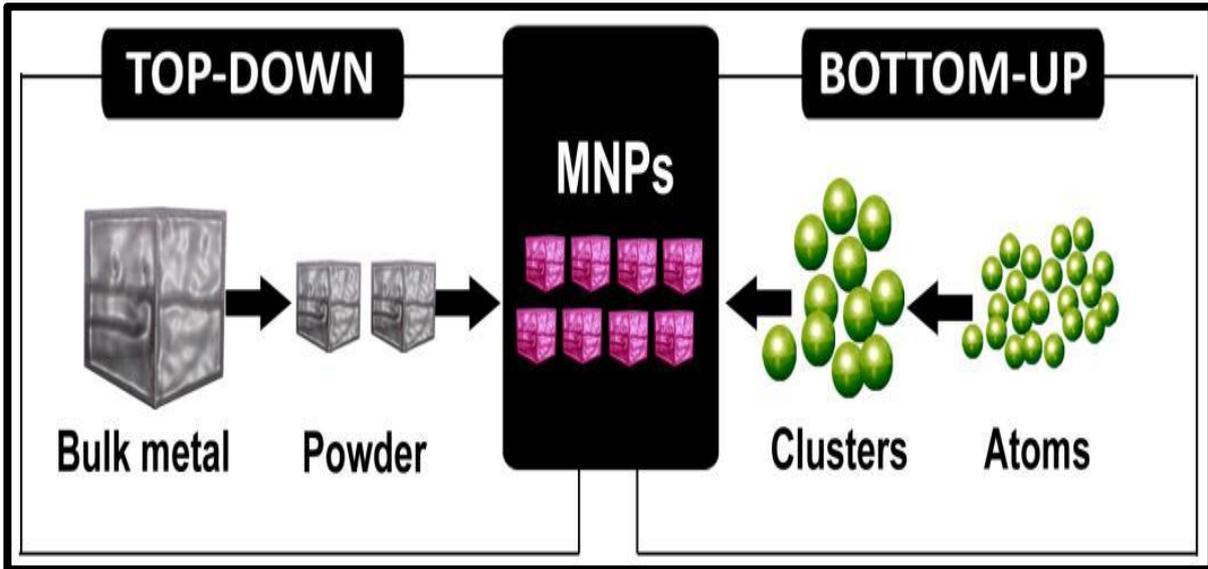
ان اجود طرق تحضير مواد النانو تكنولوجي هي طريقة تقنية الصعود من الاسفل إلى الاعلى (Bottom- up Approach) وتقنية الهبوط من الاعلى إلى الاسفل (Top – Down Approach).

(1-4-1) تقنية الصعود من الأسفل إلى الأعلى: Bottom-Up Approach

يتم تحضير مادة النانو من خلال بنائها , انطلاقا من الجزيئات و الذرات المنفردة وذلك بالقدرة على التحكم المباشر فيها، وتعد من التقنيات بعيدة المدى بحيث يتم ترتيبها مع بعضها البعض حتى تصل الى الشكل والحجم المرغوب، وهذه تشبه عملية بناء الجدار ويوجد العديد من طرق التصنيع التي تتبع هذه المبادئ ومن أهمها طريقة محلول – هلام (Sol-Gel) وترسيب البخار الكيميائي (CVD) [10].

(2-4-1) تقنية الهبوط من الاعلى الى الاسفل Top – Down – Approach

تقطع المادة أولاً (Bulk)، بمعنى الحجم، حتى تصل إلى الحجوم النانوية المقياس، حيث تصنع الجسيمات النانوية من جزيئات أكبر عن طريق النحت، أو الطحن ، أو التكسير ، أو بطرق أخرى. والهدف من هذه التقنية الحصول على نظام هندسي جديد نانومتري ينتج عن ذلك تلوث قليل [11]. الأشكال (1-1) توضح طريقتين مختلفتين لتحضير الجسيمات النانوية.



شكل (1-1): طريقتين مختلفتين لتحضير جسيمات النانو [12]

الجدول (2-1): طرق تحضير النانو تكنولوجي , تقنية الهبوط من اعلى لأسفل (Bottom- up Approach) وتقنية الصعود من اسفل الى الأعلى (Top – Down – Approach) [13].

تقنية الهبوط من اعلى لأسفل Bottom- up	وتقنية الصعود من الاسفل الى الاعلى Top – Down
تبدأ من حجم محسوس من المادة	تبدأ المادة بذرة او جزيء.
تستعمل تقنيات كالحفر الضوئي الطاحن الاستئصال الليزري .	تستعمل طرق كيميائية كطريقة السائل الهلامي
يتم فصل الجسيمات الى اجزاء أصغر فأصغر.	يتم دمج الجسيمات في تركيب أكبر فأكبر.
تصل لحجم (100nm) تقريبا	تصل الطريقة من أسفل لأعلى الى حجم (1nm).

Nano Materials

(5-1) المواد النانوية

يراد بها المواد التي يمكن انتاجها بحيث يكون مقاييس احد ابعادها او ابعاد حبيباتها الداخلية (1- 100) nm ولصغر حجمها يكون لها سلوكا بحيث يكون هذا السلوك مختلفا عن سلوك المواد التقليدية التي تتميز بالأحجام الكبيرة حيث تكون ابعادها أكبر من (100nm) اذ تتوفر فيها خصائص يستحيل ان تتوفر مجتمعة في المواد التقليدية، اذ تتنوع المواد النانوية حيث تكون مختلفة باختلاف نسبها بحيث تكون مواد عضوية او غير عضوية او مواد طبيعية او مصنعة .

وتتلخص الية استخدام النانو في إعادة ترتيب الذرات التي تتكون منها المواد ،اذ ان تغير الترتيب الذري للمادة سوف يعمل على تغير الناتج منها الى مقدار كبير جدا ولقد حلت النانو في الوقت الحاضر بديلا عن الميكروية حيث يمكن بتشكيل الاجهزة الالكترونية والكهروميكانيكية النانوية تقليل حجم كل الاجهزة التي يتم استخدامها بما يعادل الف مرة عن حجم اجهزة الميكرو بحيث يقود الى تغيير صفات هذه الاجهزة [14]. ويتم تصنيف المواد طبقا لعدد ابعادها الغير موجودة في نطاق النانو أي تنقسم الى أربعة اقسام أضاف مصدر [4, 15]:

أولاً: المواد النانوية صفرية الأبعاد (Zero-Dimension Nanomaterials (0D)

تلك المواد التي تكون جميع أبعادها أصغر من (100nm). من الأمثلة على هذه المواد الـ (النقاط الكمومية) التي دخلت مؤخراً في صناعة الترانزستور وبعض خلايا الطاقة الشمسية [16].

ثانياً: المواد النانوية ذات البعد الواحد (One dimension Nanomaterials (1D)

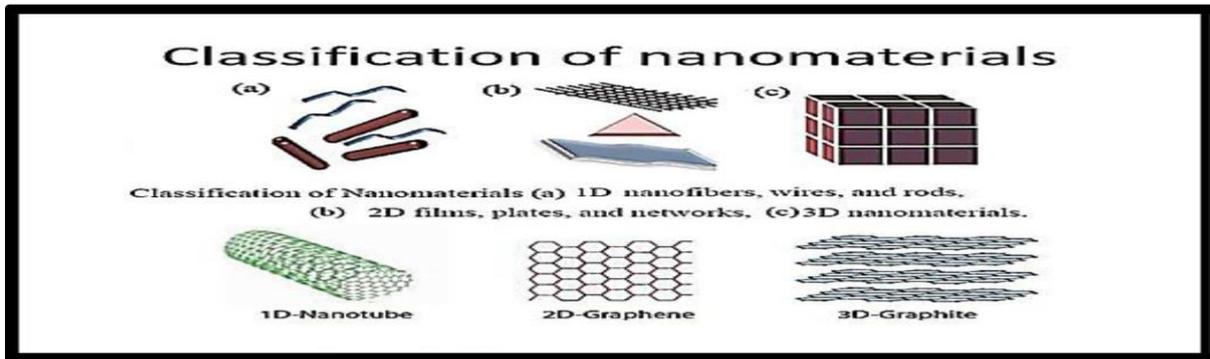
تلك المواد التي لها بعد نانوي واحد فقط حيث تقع في هذه الفئة كل المواد التي يقل أحد مقاييس أبعادها عن (100nm) من أمثلة هذه المواد الرقائق أو الأغشية كالمواد النانوية التي تستعمل في اعمال طلاء الأسطح (Nano Coating Surface) كطلاء أسطح المنتجات الفلزية وذلك لحمايتها من التآكل بالصدأ. يمكن صناعة مواد اشباه الموصلات المختلفة على سبيل المثال رقائق السيليكون حيث يتم توظيفها في صناعة الخلايا الشمسية.

ثانياً: المواد النانوية ذات البعدين (Dimension Nanomaterials (2D)

يراد بها المواد التي يقل مقياس بعدين من أبعادها عن (100) nm كأنايب الكربون النانوية والالیاف النانوية أيضاً الاسلاك النانوية (Nanowires) حيث لها القدرة على التوصيل الحراري والكهربائي أيضاً ومن المتوقع استعمال الاسلاك النانوية وذلك في تصنيع مكونات الخلايا الشمسية وايضا اجهزة الاستشعار والاجهزة الالكترونية الدقيقة.

ثالثاً: مواد نانوية ثلاثية الأبعاد (Three Dimension Nanomaterials (3D)

يقصد بها المواد التي تكون على هيئة حبيبات أو مساحيق بحيث تكون فائقة النعومة وذلك مثل اكاسيد الفلزات والتي تدخل في مجال صناعة الالكترونيات وأيضاً صناعة الطلاء والأجهزة الطبية وكذلك صناعة الأدوية ومن هذه الأكاسيد أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وأكسيد الزنك (ZnO) وكذلك أكسيد السيليكون (SiO_2) والشكل (2-1) يوضح تصنيف المواد النانوية.



الشكل (2-1): تصنيف المواد النانوية [17].

(6-1) ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO₂) Titanium dioxide

هي مادة تنتمي الى عائلة (اوكسيدات المعادن الانتقالية) وتسمى تجاريا (تيتانيا) وتستخدم كصبغة بيضاء في الاصباغ واللدائن ، الورق اذ تمثل أهم استعمالاته في القطاع الصناعي، ولكون (TiO₂) زهيد الثمن ومستقر كيميائياً، وفضلا عن انه غير ضار لذلك يستحق أكبر قدر من العناية في البحث ومجال الصناعة [18]. ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO₂) في الحقيقة هو شبه موصل واحد من مجموعة اشباه الموصلات الشفافة (TOCs) التي تتميز بشفافية عالية في المنطقة المرئية والامتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية[19].

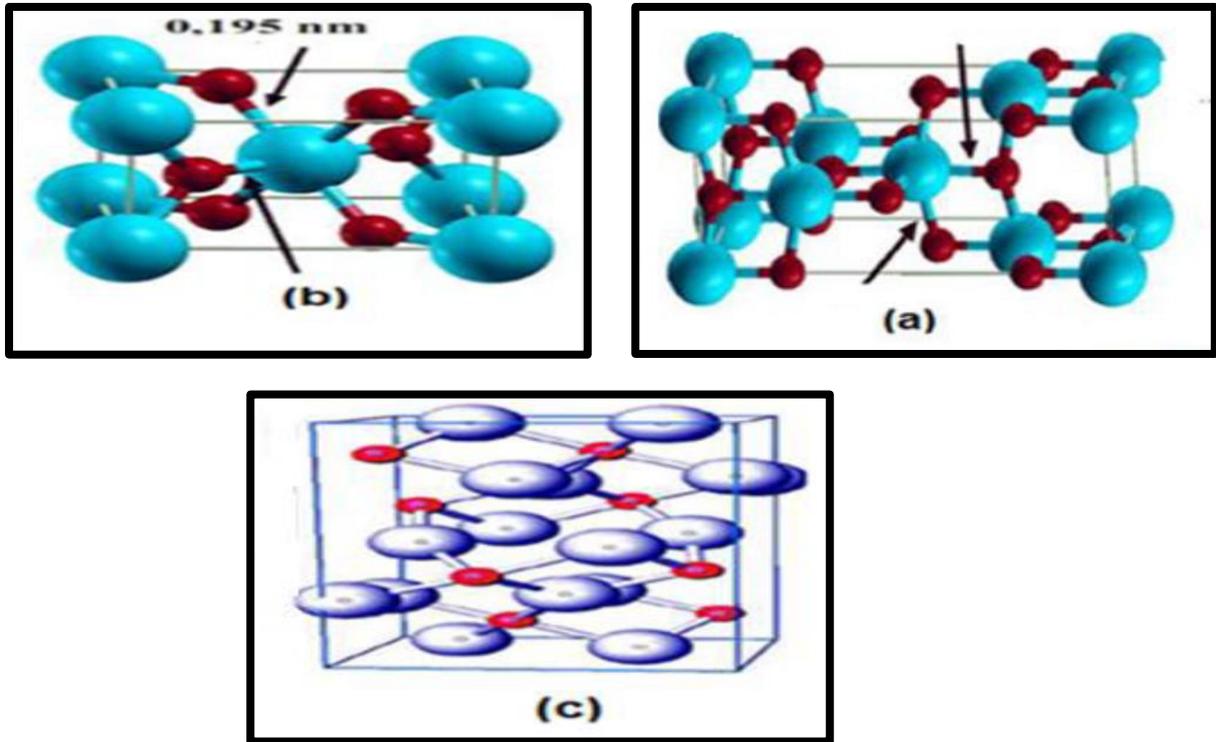
عرف ثنائي اوكسيد التيتانيوم منذ زمن القدم اذ استخدم كمبيض في تطبيقات مختلفة وقد تم مؤخراً استخدام تقنيات مختلفة في تصنيع بلورات نانوية لثنائي اوكسيد التيتانيوم ، اذ يتم التحكم بحجمها وذلك بتغيير عدد من المتغيرات من خلال عملية التحضير اذ تزداد المساحة السطحية المستخدمة لغشاء ثنائي اوكسيد التيتانيوم وذلك بتصغير حجم البلورة النانوية وعلى هذا الاساس تزداد التوصيلية الحرارية للغشاء، ان زيادة المساحة السطحية وكذلك زيادة الصلابة تمثلان ميزتان تجعلان من الغشاء المكون من بلورات (TiO₂) أكثر ملائمة لتطبيقات حديثة ، ولعل من أهمها استخدام مواد محفزة ضوئياً وذلك لغرض التطوير بمجالات مختلفة كتنقية الماء والهواء، وانشاء سطوح مضادة للبكتيريا، وكذلك سطوح التنظيف الذاتي وغيرها [20]، كما يعد رابع أشهر عنصر وفير في القشرة الأرضية اذ يشكل حوالي 0.632% من كتلة الأرض [21].

أن لثنائي اوكسيد التيتانيوم له ثلاث حالات للتأكسد هي (+4, +3, +2) والأوسع شيوعاً هي حالة الأوكسدة (+4) وكما ان قيمة PH للكمية (100g/l) عند 20 °C هو (7) وكثيرا ما يتكون بالأشكال الاتية: روتاييل (Rutile)، البروكايت (Brookite) والانتاس (Anatase) [22]. والشكل (3-1) تمثل TiO₂ البلوري الانتاس والروتاييل والبروكايت .



الشكل(3-1): ثنائي اوكسيد التيتانيوم البلوري الانتاس والروتاييل والبروكايت [23]

الانتاس (Anatase) هو عادة ما يوجد بشكل صغير وأيضاً معزول ونجده على شكل بلوري (Cristal) وله اربع من الحافات التي تشترك بالمجسم الثماني ولا يشترك بزوايا الاوكسجين ل TiO_2 ويسمى أنتاس وقد حددها العالم (R.J.Hony) في عام 1801 م , وانتاس هي كلمة تنسب للعالم الاغريقي اناتاس والذي يعني الامتداد و التشابه وعلى ذلك يعود الى طول المحور السيني اذا ما قورن بالروتايل. الانتاس هو غير مستقر حرارياً في درجات الحرارة العالية اذ يتحول الى الروتايل [23]. والروتايل (Rutile) : يتكون بدرجات الحرارة العالية من $1000-550^{\circ}C$ اذ يعتمد على المعالجة الحرارية [24]. ويعتد (TiO_2) جيداً في التحفيز الضوئي (Photocatalytic) وذلك نسبة الى التهجين الالكتروني وأيضاً الانبعاث الالكتروني المحفز وكذلك الفجوات الموجبة تكون بطيئة مقارنة بالتحفيز الضوئي للمعادن الأخرى. في حين الروتايل (Rutile) له فجوات طاقة تكون أقل من الأنتاس ولهذا فان معدل الامتصاص يكون أوسع للأطوال الموجية. اذ ان الأنتاس بالتحفيز الضوئي (Photocatalytic) يحصل باقل نسبة تطعيم [25]. والشكل (1-4) يوضح اشكال التركيب البلوري (TiO_2) .



الشكل (1-4): اشكال التركيب البلوري a- أنتاس b- روتايل c- بروكايت [26].

جدول (3-1) بعض الخصائص الفيزيائية و التركيبية لثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO₂ [19, 25, 27].

الخصائص	TiO ₂ Rutile	TiO ₂ Anatse	الخاصية
الفيزيائية	مسحوق	مسحوق	الحالة
	ابيض صلب	ابيض صلب	المظهر
	4.13 g/cm ³	3.79 g/cm ³	الكثافة
	1825 °C	1825 °C	نقطة الانصهار
	2500-3000 °C	2500-3000 °C	نقطة الغليان
	114	31	ثابت العزل الكهربائي
	Rutile 2.73 للطور	Anatase 2.52 للطور	معامل الانكسار
	415nm	390nm	امتصاص الضوء (الامتصاصية)
	3.0eV للطور Rutile	Anatase 3.2eV للطور	فجوة الطاقة
التركيبية	79.88 g/mol	79.88 g/mol	الوزن الجزيئي
	Tetragonal a=b ≠ c	Tetragonal رباعي a=b ≠ c	التركيب البلوري
	a=4.5936 c=2.9587	a=3.784 c=9.515	ثوابت الشكيبية (A ^o)
	1.980-1.949	1.937-1.965	طول الاصرة (A ^o)Ti-O
	4	2	الجزيئة
	77.0° 105°	77.7° 92.6°	زوايا الاصرة -O Ti-O

(7-1) طرائق تحضير الدقائق النانوية:

Methods for preparing nanoparticles

توجد عدة طرق تعمل على تحضير الدقائق النانوية كطريقة التبخير وأيضاً طريقة الانتشار وطريقة المحاليل (الهيدرو- حراري) وطريقة التبخير وكذلك الطريقة الميكروية وطريقة الاكسدة المباشرة وطريقة تقنية المحلول الهلام (Sol-Gel) [28].
وعليه سوف نركز على تقنية المحلول الهلام على اعتبار كونها هي التقنية التي استخدمت في البحث.

Sol-Gel method

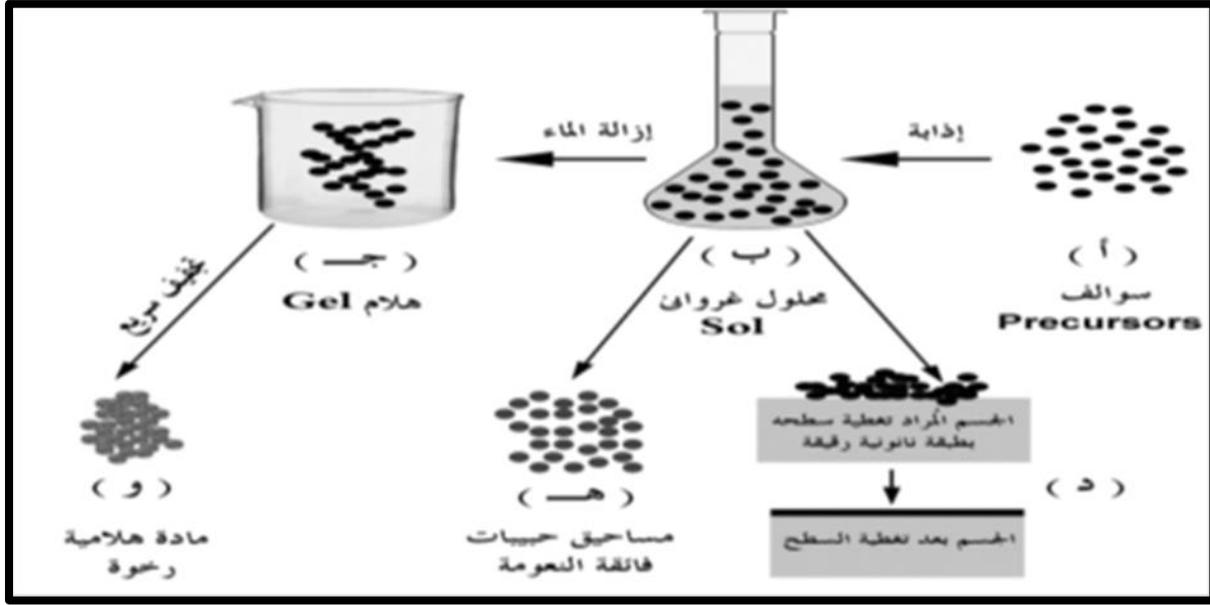
(1-7-1) طريقة سول-جيل

ان تقنية المحلول هلام هي الطريقة التي من خلالها ينتقل بها النظام من الطور السائل الغروي الى طور الجيلاتيني الصلب. حيث يشكل أولاً المادة الاولية (precursor) مع كحول او ماء وبواسطة طريقة التفاعل و التكثيف (Hydrolysis و Condensation) لتكوين المحلول [29].

المحلول (Sol): هي عبارة عن عملية تفريق الجزيئات الصلبة في سائل اذ يؤدي الى تعلق الجزيئات فيه، وعلية يمكن القول بانه عبارة عن محلول غروي (Colloidal).

إن المحلول الغروي يتم تحضيره بواسطة إذابة معقدات أيونات معدنية وذلك في مذيب عضوي مناسب، ومن ثم عن طريق التحلل المائي، اذ يتشكل المحلول على هيئة أكسيد فلز غروي / هيدروكسيد. بعد عملية التسخين، حيث يتم تحويل محلول سائل إلى هلام اذ تشكل جزيئات أكسيد الفلز أو الهيدروكسيد الى شبكة بوليمرية تحيط بالمذيب. وبعد ذلك، يتم تسخين الهلام عند درجات حرارة تكون أعلى ويتم تبخير المركبات العضوية أو تحللها، مما يسمح للمواد الصلبة غير العضوية بالتبلور.

الجيلاتين (Gel): عبارة عن مادة صلبة جيلاتينية تتشكل خصائصها ما بين خصائصها من الطراوة والضعف الى المتانة والقساوة وهي الحالة التي يكون بسببها كل من السائل والصلب متفرقاً وعلية يمكن القول بانها شبكة صلبة مستمرة ثلاثية الابعاد مسامية تحيط بالطور السائل المستمر بمعنى انه عبارة عن مركب هلامي [30]. والشكل (1-5) يوضح مراحل عملية (سول - جل).



الشكل(5-1): مراحل عملية (سول - جل) [31].

(2-7-1) فوائد تقنية المحلول الهلام (Sol-Gel):

تمتلك تقنية المحلول الهلام فوائد عديدة:

- 1- الاستعمال الذي يمتاز عن بقية المنظومات بالتحكم الأسهل بالشكل الهندسي المعقد في حالة الهلام.
- 2- سهولة الطلاء للسطوح الواسعة.
- 3- قابلية التصنيع بأوجه مختلفة ومواد مختلفة.
- 4- تجانس جيد.
- 5- ذات سمك أقل.
- 6- خصائص بصرية عالية.
- 7- لا يتطلب تفريغ الهواء بالمعالجة.
- 8- معالجة حرارية منخفضة.
- 9- عالي النقاوة [32].

(3-7-1) مساوي تقنية المحلول الهلام (Sol – Gel):

هناك مساوي باستعمال تقنية المحلول الهلام (Sol – Gel):

a- طول الفترة الزمنية في التحضير.

b- صعوبة التعامل مع المادة الناتجة بعد تكتلها.

c- صعوبة التفاعلات الكيميائية تشهد صعوبة وخاصة بنمو الحبيبات [33].

Preparation of Sol

(4-7-1) تحضير المحلول

في هذه الخطوة يتم خلط الكحول مع المادة الاولية (Precursor) وذلك بنسب مناسبة، كما يتم إضافة (ماء أو حامض) كعامل مساعد وذلك عندما تبدأ عملية التحليل المائي (Hydrolysis Process)، وعملية التفاعل (Hydrolysis reaction) اذ تتضمن استبدال مجموعة الكوكسيد OR (alkoxide) مع مجموعة OH، وان الصيغة العامة لتفاعل التحلل المائي: [34].



اذ ان n هو عدد مجموعة الكوكسيد وحيث تعتمد على ذرة مركزية. وفي هذه الحالة فان معدن (Ti) يتحلل، طبقاً للمعادلة الآتية:



ومن التفاعل ينتج (Ti – O – Ti) باصرة موجبة وينتج الكحول + ماء



Gelation and Aging

(5-7-1) الدبق والتعتيق

في هذه الخطوة نماذج (TiO₂) المكثف حيث تستمر لتتجمع معا مشكلة تشكيل مفكك (غير مترابط) وذلك على شكل شبكة ثلاثية الابعاد وعند ترك هذه الشبكة لوقت من الزمن

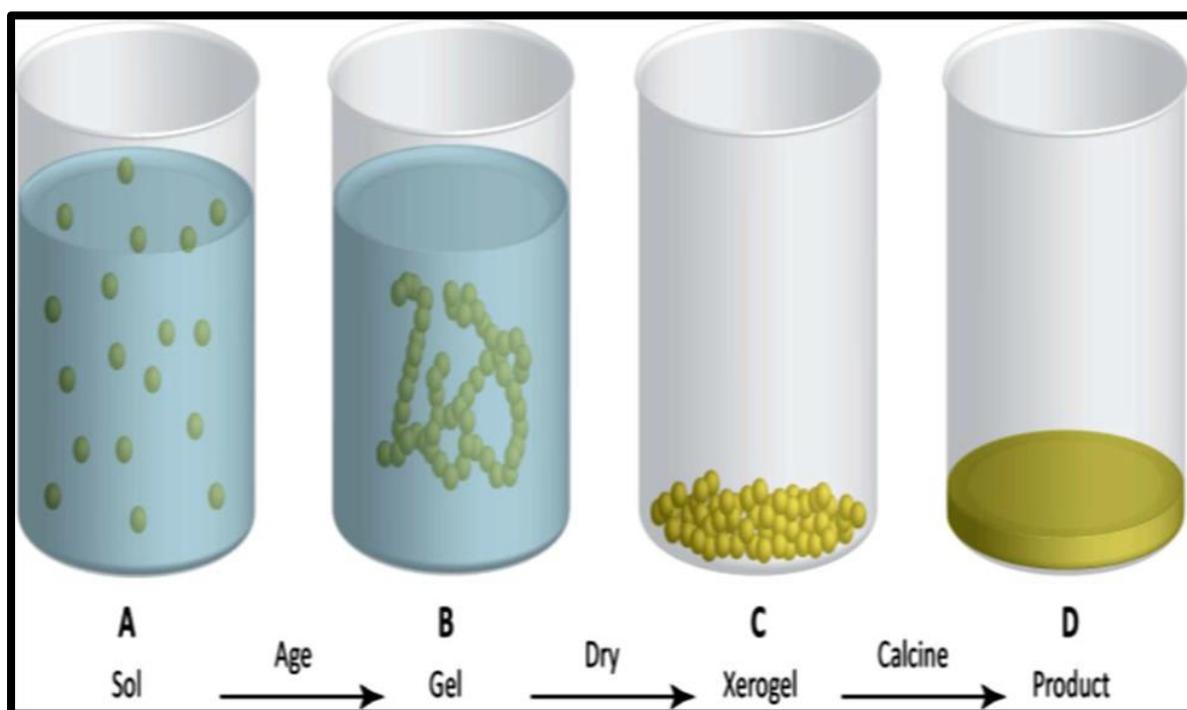
(التعتيق) فأنها تتكثف. ففي هذه المرحلة تتكون الشبكة مع مذيب الماء والكحول يزال خلال التفاعل كما في الشكل (B 6-2).

(6-7-1) التجفيف Drying

ان عمر السول يسمح له بالجفاف وايضا إزالة الرطوبة وحيث يزال أغلب الكحول والماء وان الماء يعلق بالقالب (المنظومة). النتائج للمواد تعرف بـ Xerogel أو (الهلامية الجافة)، أو الجل الصفري، وهذه كلمة اغريقية يراد بها جاف [35].

(7-7-1) التلدين بالاحتراق Annealing By Calcination

ان الجيلاتين الصفري (Xerogel) يتميز بكونه ذا متانة ميكانيكية ضعيفة وغير بلوري ومن اجل الوصول الى ترتيب بلوري. يتكاثف (densify) ويلدن في درجات حرارة عالية بعملية تدعى الكلسنة وعادة حول درجة الحرارة (500°C) ليكون مادة متبلورة ومكثفة كما في الشكل (B 6-2) [36].



الشكل (6-1): عملية السول- جل [36].

(8-1) العوامل المؤثرة في المحلول الهلام (Sol – Gel):**Solvent****(1-8-1) المذيب**

يمكن ان تتجمع الجزيئات معاً من اجل تشكيل جسيمات نانوية مع المذيب حيث تكون قادرة على ان تبقى عالقة اذ لا تترسب أسفل السائل يضاف الى ذلك انه يمكن للمذيب ان يؤدي دوراً في مساعدة الجسيمات النانوية للاتصال معاً، وبسبب ذلك فان المذيب يحدث فرقاً واسعاً في ضمان ان تتشكل شبكة الهلام.

Temperature**(2-8-1) درجة الحرارة**

ان حركة التفاعلات الكيميائية المختلفة التي تتشارك في تكوين الجسيمات النانوية وتجميعها في شبكة هلام تتسارع بزيادة درجة الحرارة وهذا بحد ذاته يعني ان وقت تشكيل الهلام يكون متأثراً بدرجة الحرارة وإذا كانت درجة الحرارة منخفضة جداً فقد يستغرق اسابيع او أشهر في حين إذا كانت درجة الحرارة مرتفعة بشكل مناسب فان التفاعلات التي تنظم الجسيمات النانوية معاً في شبكة هلام سوف تحدث بسرعة. وليست جميع المواد النانوية بحاجة الى رفع درجة الحرارة اذ ان هناك قسم من التفاعلات تحدث عند درجات حرارة منخفضة اي بمعنى يتم وضع المادة خلال التفاعل في حمام ثلجي [37].

Time**(3-8-1) الزمن**

يعتمد الزمن على نوع الهلام الذي يراد تصنيعه، وبشكل عام فإن التباطؤ هو أحسن للمحلول الجيلاتيني فاذا ما سمح للهلام كي يتشكل ببطيء فإنه عادة ما يكون له هيكل أكثر انتظاماً وهذا بحد ذاته يعني في كثير من الاحيان تكوين هلاماً قوياً.

Agitation**(4-8-1) التهيج**

المهم في المواد الهلامية هو التأكد من ان التفاعلات الكيميائية في المحلول سوف تحدث بشكل موحد ومنتظم من خلال خلط السول ، اذ تأخذ جميع الجزيئات امدادات كافية من المواد الكيميائية التي تحتاجها من اجل التفاعل للمضي قدماً بشكل صحيح [38].

(9-1) الدراسات السابقة

Literature Review

تحظى الأغشية البوليميرية (Polymeric Films) المدعمة بالمواد النانوية باهتمام الباحثين في مجال التطبيقات الصناعية لهذه المواد ذات الخصائص المختلفة، من حيث الخصائص النهائية للمنتج واختيارها وطرق الخلط وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية والكيميائية. كذلك يتناول هذا البند عرضاً موجزاً لبحوث ودراسات تم إنجازها في مجال بحثنا ومن أبرز هذه الدراسات:

❖ حضر الباحث (Haider et al.) عام (2013) مسحوق ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية (TiO_2) من رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) ومحلول الايثانول النقي بنسبة (1:10) عند درجة حرارة الغرفة وبدون اضافات. المحلول - جل المحضر يجفف ويكلسن عند درجات مختلفة $^{\circ}C$ (550-600) على التوالي. اظهرت خصائص التركيب ومورفولوجيا الحجم الحبيبي و السطح للجسيمات (TiO_2) النانوية باستخدام جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) والخصائص البصرية (فجوة الطاقة) باستخدام جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية (UV- Vis) ويتكون مسحوق ثنائي اوكسيد التيتانيوم عند $500^{\circ}C$ طور الأنتاس (Antase) وذو فجوة طاقة (3.45 eV). تبينت النتائج طور الحجم الحبيبي لجسيمات التيتانيوم النانوية التي تم الحصول عليها كانت بمدى (3-30) nm. أظهرت الجسيمات النانوية TiO_2 المُصنَّعة بالتراكيز (3-10 و 5-10) g/mL نشاطاً مضاداً للبكتيريا فائقاً مع نوعين من البكتيريا، الإشريكية القولونية (*E-coli*) والمكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*) على التوالي. وتعد جزيئات TiO_2 النانوية أكثر فاعلية كعوامل مضادة للبكتيريا (*E-coli*) [32].

❖ درس الباحث (Ahmad et al.) عام (2014) تأثير إضافة جسيمات TiO_2 النانوية على الخصائص المورفولوجية والحرارية لأغشية المترابطة PVA / TiO_2 . تبين عند إضافة جسيمات TiO_2 النانوية في مصفوفة للبولي فينيل كحول (PVA) يقلل التبلور الأساسي للبولي فينيل كحول، ويحفز مناطق بلورية جديدة، و تعديل التبلور الكلي للأغشية النانوية التركيبية بسبب التفاعل بين الجسيمات النانوية (PVA و TiO_2) تعزيز صلابه سلاسل البوليمير , بالإضافة الى ذلك تم تحسين الاستقرار الحراري للغشاء عند إضافة جسيمات TiO_2 النانوية [39].

❖ حضر الباحثان (Hayle and Gonfa) عام (2014) مساحيق TiO_2 بطريقة محلول-هلام (Sol-Gel) ودراسة تأثير درجة الحرارة على الخواص التركيبية للمواد النانوية. باستخدام محلول $TiCl_4$ المضاف في ماء منزوع الأيونات وبإضافة الإيثانول مع التحريك القوي لمدة نصف ساعة عند درجة حرارة الغرفة. تم الحصول على محلول الهلام ثم تم تجفيفه باستخدام فرن عند $200^{\circ}C$ لمدة أربع

ساعات. بعد ذلك، يتم كلسنة الجل المجفف عند (250°C, 400°C, 600°C) باستخدام فرن لمدة أربع ساعات لكل منهما. تميزت المواد النانوية المُصنَّعة TiO₂ بواسطة XRD، المجهر الإلكتروني للإرسال (TEM)، تم فحص متوسط حجم الجسيمات من مسحوق TiO₂ النانوي المُصنَّع من TEM باستخدام الرسوم البيانية عند درجات حرارة التكلس (600, 400, 250)°C على التوالي. تبين متوسط الحجم كالتالي (8.55 ± 0.25) nm و (13.82 ± 0.41) nm و (36.06 ± 2.03) nm على التوالي. يوضح XRD حجم الجسيمات بدرجة عالية من التبلور والنقاء وهو ما يتوافق جيداً مع نتيجة TEM. كان حجم جزيئات المادة النانوية TiO₂ المُصنَّعة (9.22nm , 14.33nm , 36.72nm) عند درجات حرارة التكلس البالغة (600, 400, 250)°C وعلى التوالي محسوبة من نتيجة XRD [40]

❖ حضر الباحث (Haider et al.) عام (2015) جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية TiO₂ عن درجة حرارة (25 °C) وبطريقة محلول-هلام (Sol-Gel) وباستخدام رباعي كلوريد التيتانيوم (TiCl₄) كمادة أولية والإيثانول، بعد التفاعل يتكون الجل ثم يجف ويتعرض الى كلسنة بدرجات حرارة مختلفة. ظهرت النتائج بأن طور الأنتاس هو الطور الوحيد الذي يكون عند (500°C) وعند زيادة درجة حرارة الكلسنة الى (900°C) يتحول الطور الى الروتال. وتم توصيف الجسيمات النانوية بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) لمعرفة التركيب الطوري والمجهر الإلكتروني النافذ (SEM) لقياس حجم الجسيمات النانوية. تم المقارنة ما بين جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بطوريها الأنتاس والروتال. تبين ان الحجم البلوري للجسيمات النانوية انه يقع ما بين (15-70) nm لطور الأنتاس عند (500°C) وللروتال عن (900°C). أظهرت فحوصات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) قمم المط والاهتزازات الانحنائية ما بين (400-700) nm [41].

❖ حضر (Priyanka et al.) عام (2016) مساحيق من جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي بطريقة محلول-هلام (Sol-Gel) تمييز جسيمات NPS TiO₂ النانوي بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) باستخدام جهاز المجهر الماسح الإلكتروني (SEM) تم النشاط المضاد للميكروبات لعينات الجسيمات TiO₂ المكلسنة عند درجات الحرارة مختلفة (400, 600, 800) °C على التوالي. تم ملاحظة فعالية جسيمات النانوية TiO₂ بتراكيز مختلفة (150, 200, 250) µg/mL⁻¹ على التوالي ضد انواع من البكتيريا موجبة الجرام (*Streptococcus* و *Staphylococcus aureus*) والبكتيريا سالبة الجرام (*Bacillus subtilis* و *pneumonia* و *Proteus vulgaris*) و (*Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa*). تشير العينات بواسطة (SEM) الى ان

حجم النانوي (76) nm , ونتائج XRD ان الحجم البلوري للجسيمات النانوية (6nm) عند درجة (400) عند زيادة درجة الكلسنة الى (600) ازداد الحجم الى (33 nm) لطور الأنتاس عند (500°C) وللروتايل عن (900°C) ذو حجم البلوري (33 nm). أظهرت الدراسة ان فعالية (TiO₂) النانوية طور الأنتاس لها تأثير مضاد للبكتريا لجميع أنواعها , واكثر فعالية من طور الروتايل , وتزداد الكفاءة المضادة للبكتريا عند زيادة تركيز محاليل TiO₂ [42].

❖ حضر الباحثان (Shehap and Akil) عام (2016) اغشية كحول البولي فينيل (PVA) النقية و المدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بنسب وزنية مختلفة (1.25, 2.5, 5, 7.5, 10 TiO₂/PVA) wt% باستخدام تقنيات صب المحلول (Solution Casting). تم فحص الخصائص البصرية UV-Visible. تم استخدام أطيف الامتصاصية والنفاذية والانعكاس لتحديد الثوابت البصرية. تشير النتائج إلى أن فجوة النطاق البصري و النفاذية تتناقص مع زيادة محتوى (TiO₂) ، بينما يزداد معامل الامتصاصية عند اضافة جسيمات (TiO₂) لغشاء بوليمر (PVA) [43].

❖ حضر الباحث (Serdar) عام (2016) الأغشية البوليمرية النانوية PVA / TiO₂ و PMMA / TiO₂ . تم تحضير الدقائق نانوي بتقنية محلول-هلام (Sol-Gel). تم تحديد الخصائص البصرية للأغشية بواسطة مقياس الطيف الضوئي (UV-VIS) للأغشية النقية والمدعمة. تم دراسة تأثير جزيئات TiO₂ النانوية على التبلور والبنية المجهرية. وجد أن جسيمات TiO₂ النانوية تزيد من تبلور المركبات النانوية. وجد أن نفاذية الأغشية تزداد مع زيادة الطول الموجي لكل من أغشية PMMA / TiO₂ و PVA / TiO₂. تم الحصول على نفاذية أعلى من حوالي 90% لنقي PMMA و PVA أعلى من (250) nm من الطول الموجي، فإن نفاذية PMMA / TiO₂ و PVA / TiO₂ تقل من عند اضافة جسيمات TiO₂. تم دراسة خصائص التوصيلية الكهربائية المتناوبة وجد أن توصيل التيار المتردد (AC) يزداد بزيادة التردد وزيادة محتوى TiO₂ النانوي المضاف. اظهر قياس العزل الكهربائي أن وجود جسيمات TiO₂ النانوية يؤثر بشكل كبير على خصائص العزل الكهربائي وموصلية التيار المتناوب ولجميع العينات TiO₂ . بالإضافة الى ذلك ، لوحظ زيادة العازل الكهربائي عند زيادة نسب وزنية لجسيمات TiO₂ النانوية في مصفوفات PMMA و PVA [44].

❖ درس الباحث (Liwen Mu et al.) عام (2017) تأثير التفاعل بين الجسيمات في سلاسل البوليمر مثل الرابطة الهيدروجينية في معامل التوصيل الحراري. تم فحص الموصلية الحرارية لأغشية PVA النقية بذاتها بأوزان جزيئية مختلفة ومزجها مع PEG و PVP. تبين ان الاغشية PVA النقية

ذات الوزن الجزيئي المنخفض بموصلية حرارية أعلى بسبب سلاسل البوليمر ذات الكثافة الأقل ، وسهولة التفاعل لتشكيل شبكة حرارية مستمرة. ثم تم فحص الموصلية الحرارية لـ PVA النقي اظهرت قيم التوصيل الحراري مبعثرة على نطاق واسع بين (0.1 إلى 0.4) W/m.K [45].

❖ حضر الباحث (Catauro et al .) (عام 2018) جسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوية بطريقة محلول-هلام (Sol-Gel)، وهي تقنية مثالية لتحضير المواد النانوية عند درجة حرارة مختلفة. تم فحص التركيب الكيميائي لجسيمات TiO_2 النانوية المُصنَّعة بعد كل معالجة حرارية، من أجل دراسة وجود المراحل المختلفة المتكونة بين الجسيمات النانوية. تم استخدام التحليل الطيفي FTIR و XRD لتمييز الهياكل المختلفة. تشير نتائج هذه التحليلات إلى أن زيادة درجة حرارة التكليس تؤدي إلى تكوين أطوار بلورية مختلطة بمحتوى مختلف من مراحل Anatase و Rutile. تشير النتائج FTIR ان موقع وشكل الحزم يعتمد على وجود رابطة الماء الضعيفة والتي تم من التأكد من وجودها عند 1650cm^{-1} . تبين ان قمم الاهتزاز الانحنائي لكل من ($O-Ti-O$, $Ti-O$, $Ti-$) هي مسؤولة عن الحزم التي ظهرت عند $1000-400\text{cm}^{-1}$ وأكدت وجود محتوى مختلف من المرحتين البلوريتين لثنائي أكسيد التيتانيوم [46].

❖ درس الباحث (Mohammed et al.) عام (2019) الخواص البصرية لمحلول بولي فينيل الكحول (PVA) النقي والمدعم بجسيمات اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) واوكسيد الخارصين (Zno) النانوية على التوالي. تم تشخيص الخواص البصرية بواسطة طيفي النفاذية والامتصاصية. ولحساب فجوة الطاقة للانتقال المباشر حيث وجد زيادة في فجوة الطاقة لمحلول TiO_2/PVA ونقصان في التوصيلية البصرية بالمقارنة مع المحلول Zno/ PVA. وتبينت ان عملية التدعيم اثرت على كل من قيم معامل الانكسار و معامل الخمود و العزل الكهربائي ثابت [47].

❖ حضر الباحث (Z. N. Jameel et al.) عام (2019) مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) باستخدام طريقة المحلول الغروي وحيث تم تسخين رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) كمادة اولية مع الايثانول وبدرجات حرارة مختلفة $^{\circ}C$ (400, 450 , 900). ذات الخصائص التركيبية للمواد النانوية المحضرة درست بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الالكتروني الماسح ذي الباعث المجالي (FESEM) ، مطياف الأشعة فوق البنفسجية الطيفي (U v- Vis). اظهرت نتائج XRD إلى أن هيكل TiO_2 كان طور الأنتاس في درجات حرارة $^{\circ}C$ (400،450) والروتايل في $^{\circ}C$ (900) وبينت نتائج المجهر الالكتروني الماسح ذي الباعث المجالي (FESEM) لطور Anatase ان الشكل البلوري يظهر على شكل كروي او متعدد السطوح وتكتلا من التجمعات النانوية الناتجة. وكانت فجوة

الطاقة الأنتاس والروتايل $(3.17-2.8)eV$ على التوالي. وتم اختيار تأثير مسحوق التيتانيوم كعامل مضاد للبكتريا [48].

❖ حضر الباحث (Morad et al.) عام (2020) اغشية بوليمرية للمركبات النانوية (PVA/TiO_2) باستخدام تقنية صب المحلول (Solution Casting)، بينما تم تحقيق تخليق جزيئات TiO_2 النانوية بطريقة محلول -هلام (Sol-Gel). تم التحكم في أطوار TiO_2 النانوية من Anatase و Rutile فقط من خلال التحكم في وقت ودرجة حرارة عملية الكلسنة، تم فحص الخواص البصرية لأغشية PVA/TiO_2 المركبة، تبينت تحسين الامتصاص البصري لمصفوفة PVA عن طريق إضافة مراحل مختلفة (TiO_2). ان عينية المترابك (PVA- Anatase) هي الخاصية المميزة حيث تتميز اعلى امتصاص بصري وادنى فجوة الطاقة [49].

❖ حضر الباحث (El-Desoky et al.) عام (2020) جسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوية باستخدام تقنية محلول-هلام (Sol-Gel). من خلال التحكم في درجة حرارة الكلسنة، تم تحقيق من الهياكل المختلفة لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوي لطوري (Anatase و Rutile) والتي تعتبر تقنية جيدة لتحويل الأطوار. يبدأ من طور Anatase عند درجة حرارة $250^\circ C$ وينتهي بالروتايل عند $850^\circ C$. تم تحضير اغشية PVA / TiO_2 نانوي مع أطوار TiO_2 المختلفة بواسطة طريقة صب محلول عند درجة حرارة الغرفة. تم تأكيد البنية المجهرية لجسيمات TiO_2 النانوية وتأثيرها على الطور المتبلور PVA عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) ومسح المجهر الإلكتروني (SEM). تم فحص الوظائف TiO_2 بواسطة مطياف فورييه الأشعة تحت الحمراء. يعرض طبيعة تكتل لجسيمات TiO_2 النانوية. تمت دراسة مقارنة موصلية التيار المستمر لأغشية المترابكة، تبين مقارنة النتائج ان الطور الروتايل الموصلية (PVA / TiO_2 Rutile) اعلى من الطور (PVA / TiO_2 Anatase) [50].

❖ درس الباحث (Sh.I.Elkalashy et al.) في عام (2020) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية جسيمات ($PVA-Ni$) النانوية، بواسطة مقياس حيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، تم فحص الخصائص البصرية لأغشية ($PVA-Ni$)، بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis). تبين نتائج التركيبية التأكد من الطبيعة شبه البلورية لغشاء PVA. اما الشكل السطحي لأغشية البوليمر تغير من أملس إلى خشن مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر. أظهرت النتائج التحليل الطيفي عند زيادة تركيز جسيمات النيكل النانوية في مصفوفة البوليمر تؤدي الى انخفاض فجوات النطاق البصري وزيادة معامل

الانكسار ومعامل الخمود لأغشية البوليمر. كما تزداد الخواص العازلة الضوئية والتوصيلية الضوئية ، مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية النانوية [51].

❖ حضر الباحث (Mohamad M. Ahmad) في عام (2021) الجسيمات النانوية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) باستخدام طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) بسيطة واقتصادية. كان الحجم البلوري لجزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية (18.3nm) ، وهو ما أكدته تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) وتم التأكد من الجسيمات النانوية. تم تأكيد التشكيل الكروي للشكل طور أنتاس (Anatase) عن طريق المسح المجهر الإلكتروني (SEM). تبين ان فجوة الحزمة (3.2eV) ، والتي تم قياسها باستخدام تحليل UV-DRS. تم تأكيده من خلال تحليل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ان الرابطة بين المعدن والأكسجين من خلال القمم عند cm^{-1} (485 و 606) .

❖ درس الباحث (Khashan et al .) عام (2021) تقييم النشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات (TiO_2 NPs) النانوي مع أنواع مختلفة من البكتيريا مثل *Escherichia coli* و *Pseudomonas aeruginosa* و *Staphylococcus aureus* و *Proteus vulgaris* باستخدام الطريقة السائلة. تم العثور على الفعالية المثلى لـ (TiO_2 NPs) النانوي ضد الإشريكية القولونية (*E. coli*) عند تركيز ($1000\mu gmL^{-1}$). بالإضافة الى ذلك ، فإن إضافة (TiO_2 NPs) النانوي ($1000\mu gmL^{-1}$) مع وجود أموكسيسيلين له تأثير اكبر على نمو الإشريكية القولونية (*E. coli*) والمكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*) ، كما تم قياس منطقة التثبيط بواسطة مسطرة طريقة انتشار الحفر (ثقوب) [52].

❖ حضر الباحث (Ezati et al.) عام (2022) جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) و ثنائي أكسيد التيتانيوم المشبع بالنحاس ($Cu-TiO_2$) باستخدام طريقة المحلول الغروي (Sol-Gel) واستخدامهما حشو نانو لإعداد أغشية التعبئة والتغليف الوظيفية القائمة لغشاء بوليمر CMC. كان ($Cu-TiO_2$) عبارة عن جسيمات كروية ذات حجم نانوي. تبين ان TiO_2 والجسيمات النانوية المشبعة Cu- TiO_2 كان لهما توافق جيد مع CMC وتم توزيعهما بالتساوي في مصفوفة بوليمر CMC لتشكيل غشاء مترابك. لم يظهر الغشاء المضاف إلى TiO_2 أي أهمية النشاط المضاد للبكتيريا ، ولكن الغشاء المضاف ($Cu-TiO_2$) أظهر نشاطاً عالياً مضاداً للجراثيم ضد البكتيريا المسببة للأمراض المنقولة بالغذاء [53].

❖ درس الباحث (Liuet et al.) عام (2022) طرق لتعديل لكحول البولي فينيل PVA مقاوم للماء وتطبيقها كأغشية مقاومة للماء. تم استخدام طرق التعديل المتعددة اتجاهاً لتعديل لملىء الفجوات

بجسيمات النانوية ، وتعديل مزيج البوليمر المشترك ، وتعديل الارتباط المتبادل الكيميائي، تم زيادة تحسين أداء الغشاء PVA ، عن طريق إضافة المواد النانوية أكبر لملء الفجوات لـ PVA ، مما يؤدي إلى مزيد من وظائف الأغشية ، وبالتالي تم زيادة أهميتها في قابلية التطبيق الطبي. ، حماية البيئة ، وتكاليف المعالجة ، والعديد من العوامل الأخرى [54].

❖ حضر الباحث (Joseph Raj et al .) عام (2022) أغشية TiO_2 nano-crystallinethin عالية الشفافية بتقنية بسيطة طلاء محلول هلام (Spin- Coating) تمت دراسة تأثير عدد الطبقات على الخصائص الفيزيائية لأغشية TiO_2 الرقيقة عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) ، مقياس التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis). ، يؤكد تحليل XRD أن TiO_2 له بنية طور Anatase مع اتجاه مفضل لـ (101) اتجاهي ، بينما تباينت قيم حجم البلورة مع عدد الطبقات في النطاق (16-19) nm. تُظهر الاغشية شفافية بصرية عالية، تشير النتائج إلى انخفاض طاقة الفجوة الضوئية للأغشية مع زيادة عدد الطبقات من (3.67 eV) إلى (3.52eV) .

❖ حضر الباحث (Zeribi et al.) عام (2022) اغشية (PVA/CNC/TiO₂) كحول البولي فينيل (PVA) مع بلورات السليلوز النانوية (CNC) وثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) بتركيزات مختلفة وتمييزها في هذه الدراسة، لاكتشاف تطبيقاتها في مجال الطب الحيوي. يتم تطبيق طريقة التحلل المائي الحمضي لاستخراج CNC من ألياف نفايات قشر البازلاء (PPWF) وتم تحديد أحجامها. لتوصيف الخصائص الفيزيائية الحيوية والمجهرية والميكانيكية. من خلال تحليل SEM و FTIR، تم تأكيد التوزيع الموحد والدمج الناجح لـ CNC و TiO_2 مع (PVA). من نمط حيود الأشعة السينية للأغشية، يمكن ملاحظة أن التبلور زاد مع إضافة CNC و طور الروتايل TiO_2 . كما تحسنت قوة الشد للأغشية بشكل كبير مع تقوية CNC وزيادة محتوى TiO_2 في الأغشية. تشير نتائج هذه الدراسة إلى أن أغشية PVA / CNC / TiO_2 لديها كفاءة أفضل لاستخدامها في التطبيقات الطبية الحيوية [55].

(9-1) الهدف من الدراسة

The Aim of The study

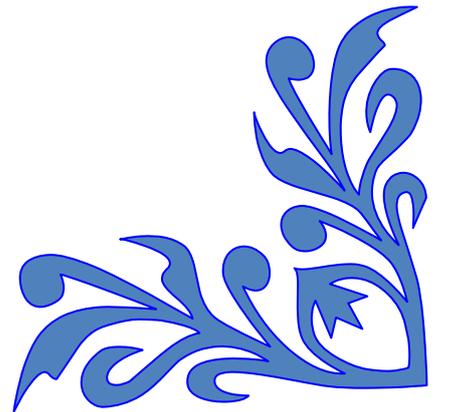
- لدراسة الخصائص الفيزيائية للمترابك النانوي ولغرض الوصول الى الهدف أجرينا العمل التالي
- 1- تحضير الدقائق النانوية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2 NPs) وبطوريه الأنتاس (Anatase) والروتايل (Rutile) بدرجة حرارة كلسنة مختلفة (650 , 850) °C على التوالي باستخدام طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) طريقة بسيطة وواطئة الكلفة وغير سامه وتكون جسيمات (TiO_2 NPs) عالي التبلور والنقاوة ودراسة تأثير درجة حرارة الكلجنة على الخصائص التركيبية والمورفولوجيا.
 - 2- استخدام هذه الجسيمات شبه الموصله لتحضير اغشية البوليمر المترابكة وبطريقة صب المحلول (Solution Casting) والمكونة من (PVA / TiO_2 NPs) المدعمة بنسب وزنية مختلفة (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1wt%) من جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم بطوريه الأنتاس (Anatase) والروتايل (Rutile) ودراسة تأثير كل من درجة حرارة الكلجنة ونسبة الإضافة على الخصائص الفيزيائية لها (الخصائص البصرية ، الخصائص الكهربائية ، الخصائص الحرارية) . وذلك من اجل الحصول على اغشية بوليمرية نانوية مرنة بمواصفات مرغوب بها وإمكانية استخدامها في التطبيقات الكهربائية .
 - 3- استخدام الدقائق النانوية ثنائي أكسيد التيتانيوم بطوريه كمضاد للبكتيريا (*Anti-bacterial*) وتطبيقه على بكتيريا (*E. coli*) و(*Streptococcus*) و(*Staphylococcus*) ومعرفة تأثيره على هذه الأنواع.



الفصل الثاني

الجزء النظري

Theoretical concept



Introduction

(1-2) المقدمة

يتضمن هذا الفصل على مقدمة مبسطة حول المفاهيم الأساسية والعامّة للبوليمرات وتم تناول حول المواد المترابطة وبالإضافة الى ذلك تناولنا الثوابت ايضا والقوانين والعلاقات البصرية والكهربائية والحرارية والاشارة لبعض التطبيقات الطبية الخاصة بالمواد النانوية المحضرة.

(2-2) المفاهيم الأساسية للبوليمرات

The Basic Concepts of Polymers

الاصل في كلمة بوليمر (Polymeros) يعود الى اللغة الاغريقية اذ تتكون من جزئين الا وهما بولي (Poly) وتعني متعدد ومن ميز (Meros) وتعني جزء . ومن مميزات البوليمرات هو ارتفاع اوزانها الجزيئية اذ يمكن ان تتراوح ما بين 1000 الى اكبر من 100000 . والبوليمرات أما تكون طبيعية كالمطاط الطبيعي والحريير أو قد تكون مصنعة كالمطاط الصناعي والبولي أثلين. ويمكن الحصول على البوليمرات المصنعة عن طريق تفاعلات كيميائية تسمى بالبلمره (polymerization). ويراد بالبلمره بانها عملية الربط ما بين وحدات كيميائية صغيرة تدعى المونومرات (Monomers) من اجل تكوين جزيئات كبيرة تدعى البوليمر (Polymer) , فالبوليمرات هي مركبات كيميائية كبيرة تتكون من عدد كبير جدا من المجاميع الذرية التي ترتبط ببعضها بأواصر كيميائية مؤلفة سلاسل طويلة [56]. ان الاواصر التساهمية تعمل على ربط الجزيئات البوليميرية مع بعضها البعض مضافا الى ذلك وجود قوى جزيئية داخلية تدعى قوى فاندرفالز , اذ تكون هذه القوى ما بين السلاسل البوليميرية او بين أجزاء السلسلة الواحدة , حيث تؤثر على جميع خصائص البوليمرات الميكانيكية والفيزيائية .

واسباب استخدام البوليمرات في الكثير من التطبيقات [57] هي:

- قابليتها على التشكيل.
- سهولة القولية.
- امتصاصيتها للرطوبة قليلة.
- عازليه كهربائية جيدة.
- خفيفة الوزن.
- مقاومة للتآكل وايضا لا تكون صلبة.
- يمكن تشكيلها في درجات حرارة منخفضة.

لها مقاومة كيميائية تمتاز بكونها أكثر من المعادن، واثناء تعرضها لفترة طويلة للأشعة ما فوق البنفسجية وبعض المذيبات وبالتالي يتسبب في تحليل (Degradation) خصائص البوليمر.

• قليلة التكلفة.

Classification of Polymers

(3-2) تصنيف البوليمرات

يمكن تصنيف البوليمرات حسب مصادرها إلى [58]: -

Natural Polymers

1- البوليمرات الطبيعية

وهي عبارة عن منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية من أمثلتها: السليلوز، القطن، المطاط الطبيعي، الصمغ العربي، الحرير، الصوف، الجلد وغيرها.

Synthetic Polymers

2- البوليمرات المصنعة

وتشمل البوليمرات التي يمكن الحصول عليها من خلال مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الاغلبية العظمى من البوليمرات ذات الأهمية الصناعية ومن أمثلتها: البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي وأيضا الألياف الصناعية وغيرها.

Modified Natural Polymers

3- البوليمرات الطبيعية المحورة

عبارة عن بوليمرات طبيعية تجري عليها بعض التحويرات وذلك بعدة طرق من خلال إدخال مجاميع جديدة من البوليمر، او عن طريق تغيير بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه وذلك بتطعيم بوليمر طبيعي على بوليمر صناعي وبالعكس من امثلة ذلك: القطن المطعم بألياف الاكريلك , خلات السليلوز.

يتكون الشكل العام الأساسي للبوليمرات من هيكل شبكة خطية أو متفرعة أو مترابطة ، لذلك

يمكن تصنيف البوليمرات وفقاً لشكل السلاسل [59]:

Linear Polymers

• البوليمرات الخطية

تكون فيها الوحدات التركيبية مرتبطة مع بعضها البعض على شكل خطي مستمر وتكون القوى ما بين الاواصر هي قوى فاندرفالز وان هذه البوليمرات لها القابلية على التبلور أكثر من بقية الانواع الاخرى حيث تمتلك خواص ميكانيكية مرغوب بها مثل النايلون وبولي اثلين وبولي كحول الفاينيل.

Cross-linked Polymer

• البوليمرات المتشابكة

يراد بها البوليمرات التي تكون فيها قوى الربط هي القوى التساهمية ما بين السلاسل والكثير من انواع المطاط له هذا التركيب حيث درجة التشابك لها تأثير واضح على خصائص البوليمر الميكانيكية والفيزيائية وذلك كلما زادت درجة التشابك فان الصفات المطاطية تقل. اما إذا لم تكن درجة التشابك كبيرة

ففي هذه الحالة تكون من خلال ربط السلاسل مع بعضها البعض وذلك بواسطة سلاسل جانبية كي تكون شبكة ثنائية الأبعاد.

• البوليمرات المتفرعة

Branched Polymers

تتألف من تفرعات جانبيه اذ تكون متشابهة في تركيبها وترتبط بالسلسلة الرئيسية حيث ان هذه التفرعات بالإمكان ان تحصل في البوليمرات الخطية والتي منها البولي بروبيلين والبولي ستايرين . ويمكن ان تنتج البوليمرات المتفرعة من استعمال مونيمرات متعددة المجاميع الفعالة او لحدوث التفاعلات الجانبية، وتتميز بكون كفاءة التعبئة منخفضة قياسا مع السلاسل الخطية، بمعنى ان كثافتها واطئة.

• البوليمرات السلمية

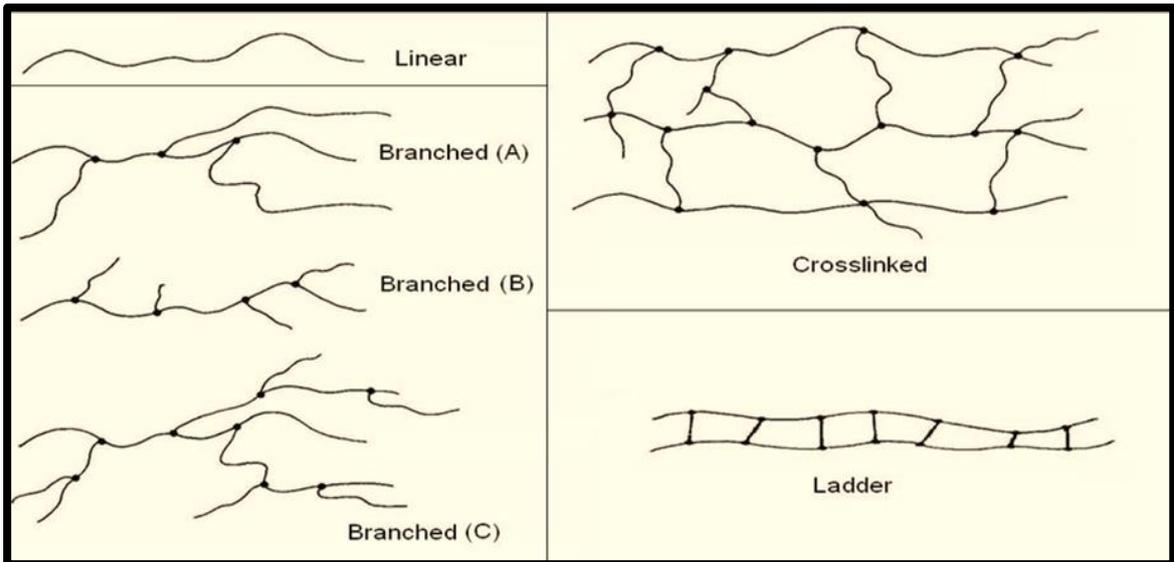
Ladder Polymers

تتألف من سلسلتين من البوليمرات الخطية التي تكون مربوطة بشكل منتظم اذ ان هذه البوليمرات تمتاز بكونها اقل صلادة من البوليمرات الخطية.

• البوليمرات الشبكية

Network Polymers

تكون هذه الشبكة ثلاثية الأبعاد فهي تحتوي على درجة تشابك كبيرة وذلك لتكسب البوليمرات صلادة وقوة والتي تحترق عوضا من ان تنصهر وتعتبر هذه المواد ذات مقاومة جيدة للحرارة. الشكل (1-2) يبين انواع البوليمرات اعتمادا على طبيعة شكل السلاسل البوليمرية [60].



الشكل (1-2): اشكال مختلفة من تراكيب السلاسل الجزيئية البوليمرية [60].

(1-3-2) حسب الطبيعة الكيميائية للبوليمرات

Depending on the chemical Nature of Polymers

وتضم [58]:

Organic Polymers

a- البوليمرات العضوية

يراد بها البوليمرات التي يتم تحضيرها عن طريق مركبات عضوية او يتم انتاجها من مصدر عضوي مثل املاح البولي اسيد العضوية.

Inorganic Polymers

b- البوليمرات غير العضوية

هي البوليمرات التي يتم انتاجها من مركبات غير عضوية، حيث تكون مقاومتها للحرارة عالية ولتعمل المواد الكيميائية كبولي اوكسيد السيليكون.

Organic-Inorganic Polymers

c- البوليمرات العضوية غير عضوية

هي البوليمرات التي تتركب من وحدات تركيبية اذ تحتوي على بعض العناصر المعدنية يضاف الى ذلك وجود بعض المجاميع العضوية ومن أبرز مميزاتا مقاومتها الجيدة للحرارة مثل بوليمرات السيليكون.
وكذلك يمكن ان تصنف البوليمرات على اساس استعمالاتها العملية وخواصها التطبيقية إلى الأصناف الآتية:

Thermoplastics Polymers

❖ البوليمرات المطاوعة للحرارة

يتناول هذا الصنف البوليمرات التي تتغير صفاتها من خلال تأثرها بالحرارة اذ تتحول الى منصهرات، اثناء اقتراب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (Tg) تصل الى درجة المرونة فتزداد مرونتها حتى تتحول إلى منصهر لزج، مع انخفاض درجة حرارة المنصهر يبدأ وضعها الأصلي بالرجوع مرة ثانية. وتستثمر هذه الخاصية في عمليات تصنيع هذا النوع من البوليمرات، من الامثلة عليها: البولي أثلين (Polyethylene) والبولي بروبلين (Polypropylene) والبولي ستايرين (Polystyrene). كما موضح في الشكل (2-2-a)[61].

ومن مميزات البوليمرات المطاوعة للحرارة [62]:

1. لها صلادة عالية.
2. قابليتها للتمدد والاستطالة.
3. مقاومتها عالية لإجهادات الكسر.
4. تكون خواصها متباينة، اذ انها تعتمد على الظروف وذلك من خلال عملية الصب أو التجميد.

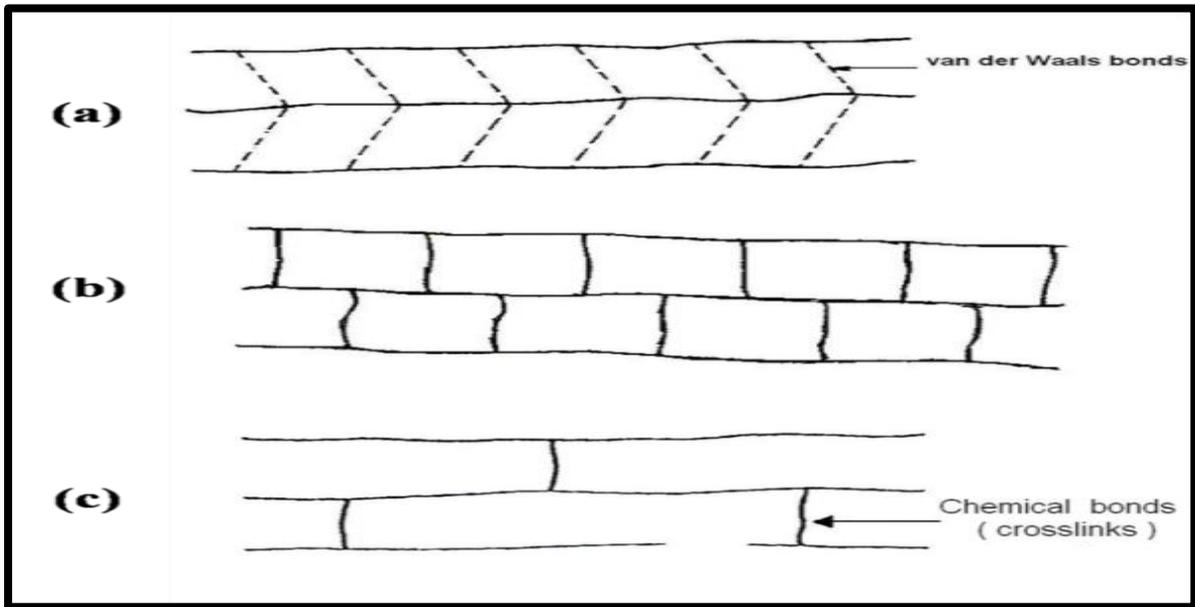
Thermosets Polymers

❖ البوليمرات المتصلدة حراريا

هي البوليمرات التي تتكون من جزيئات متشابكة، ومعظم هذه المواد تكون بشكل راتنجيات سائلة اذ انها تتحول الى مواد صلبة تكون أكثر هشاشة من البوليمرات المطاوعة للحرارة بالتشابك الكيميائي، اذ يمكن الحصول عليها من خلال درجة حرارة معينة. تحدث البلمرة في هذا النوع من البوليمر نتيجة ارتباط جزيئاته بروابط كيميائية قوية، وبسبب قوة الروابط التساهمية، لا تنعم اللدائن الصلبة تحت تأثير الحرارة ما لم يتم تسخينها لدرجة حرارة عالية بما يكفي كسر الروابط، مما أدى إلى الكربنة (Char) [63]. وكما موضح في الشكل [61](b-2-2).

ومن خصائص البوليمرات المتصلدة حراريا [60]:

1. الاستقرار الحراري العالي وذلك بسبب الربط التشابكي الكثيف.
2. امتلاكها درجات انتقال زجاجي عالية ($T_g > 300^\circ\text{C}$).
3. رديئة التوصيل الحراري والكهربائي.
4. رديئة الذوبان في المذيبات الشائعة، غير انها تميل إلى الانتفاخ في المذيبات القوية.
5. تمتلك قوة (Strong) وجساءة (Stiffness).



الشكل (2-2) : انواع البوليمرات بالاعتماد على خواصها التطبيقية [61].

Elastomers Polymers

❖ البوليمرات المرنة المطاطية

تكون هذه البوليمرات ذات سلاسل خطية طويلة مع وجود تشابك قليل في السلاسل البوليميرية , وكما موضح في الشكل (2-2-c) اذ انها تمتاز بقابليتها على التمدد والتقلص , فهي تعتبر مواد بلاستيكية الا انها تتميز بمواصفات المطاط, كما ان درجة انتقالها الزجاجي منخفضة (T_g) , ولها القدرة على استرجاع أبعادها الأصلية بعد زوال الاجهاد , كما ان قابلية هذا النوع لإظهار مميزات المرونة تكون متركز في تركيب الجزيئات البوليميرية والتي لها سلاسل طويلة مرنة موجودة على شكل صور ملتفة على بعضها بصورة غير منتظمة غير أن متوسط المسافة بين طرفي جزيئية البوليمير يكون أقل بكثير من المسافة وذلك عندما تكون في صورة مستقيمة ومن امثلتها البولي يورثان (Polyurethane) [64].

Fibers

❖ الالياف

يمتاز هذا النوع من البوليمرات بعدة مواصفات منها مثل المتانة والقوة والقابلية على التبلور , وتتمتع بخواص ميكانيكية وفيزيائية جيدة وكذلك تحملها لدرجات الحرارة [$160^{\circ}\text{C} < T_g < 260^{\circ}\text{C}$] اذ تكون سلاسلها خيطية مرتبة وهذا ما يجعلها تكسب مقاومة حرارية وميكانيكية جيدة , وتضم البوليمرات المستعملة لصناعة الخيوط التي تستخدم في صناعة الأقمشة والفرش , ومن امثلتها السليلوز والنايلون والأكريلك والبولي أستر الخيطية [65].

(4-2) بالاعتماد على تجانس البوليمرات

Based on the Homogeneity of Polymers

Homo polymer

1- البوليمرات المتجانسة

تكون فيها الوحدات التركيبية من نوع واحد، فعلى سبيل المثال البولي اثلين يكون محتويا على نوع واحد من الوحدات التركيبية الا وهي وحدات الأثيلين (-CH₂-CH₂-) .

Copolymers

2- البوليمرات المشتركة

تتألف السلاسل البوليميرية من أنواع عديدة من الوحدات التركيبية، فهي تتكون بسبب استخدام أكثر من مونومر واحد، مثل ستارين-بيوتادين (-CH₂-CH=CH-CH₂-) اذ استخدم كوسيلة من اجل السيطرة على المادة الناتجة. وتصنف البوليمرات المشتركة وذلك بالاعتماد على طريقة ترتيب المونومر على طول سلسلة البوليمر الى [66].

Composite Polymers

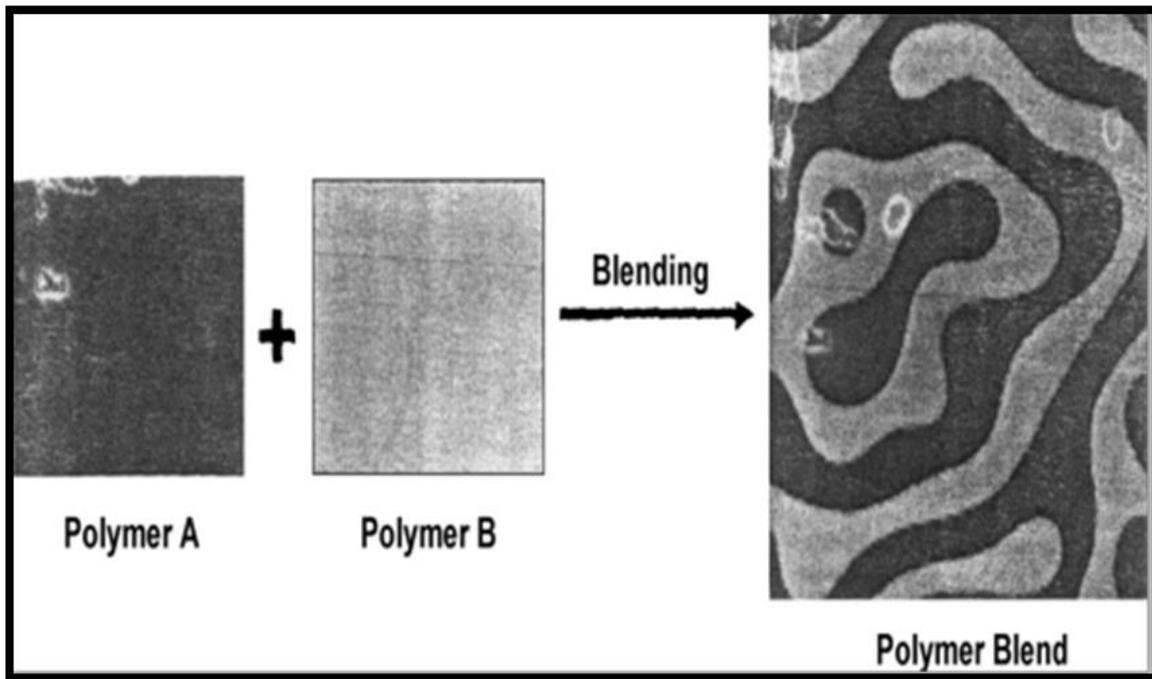
3- البوليمرات المركبة

تتكون من نوعين او ربما أكثر من المكونات، وتكون غالباً متضمنة على طورين بمعنى أنها غير متجانسة (Heterogeneous) في المدى المجهرى على الأقل. مع اضافة مكونات اخرى الى البوليمر فهو يعمل على تغيير بعض خصائصه وذلك بإدخال صفات جديدة الى البوليمر كالبولي إيثيلين المقوى بألياف الزجاج.

Polymer Blends

4- الخلائط البوليمرية

تتكون من خلال مزج نوعين او ربما أكثر من البوليمرات مزجاً فيزيائياً، اذ يكون للمزيج المتكون خواص ميكانيكية مختلفة. فهي تشتمل على طورين او أكثر مثل البولي ستيرين القابل للتمدد. وبالإمكان ان تؤدي عملية مزج بوليمرين سوية لتكوين مركب معقد تكون خصائصه مختلفة كثيراً عن خصائص البوليمرات المنفردة المكونة لها، وهناك الكثير من الخلائط تعد أقل جودة من العنصرين المكونين لها، غير ان هناك الكثير من الخلائط التي تمتلك خصائص وسط (Intermediate) أو تفوق خصائص العناصر المكونة لها [67].



الشكل (2-3): صورة توضيحية لخليط بوليمرين [68].

Composite Materials

(5-2) المواد المترابطة

هي تلك الانظمة التي تنتج عن اشتراك مادتين أو اكثر ليست قابلة على التداوب والتفاعل التام بينها بمعنى لا تؤدي إلى تكوين مادة كيميائية جديدة، اذ تمثل كل مادة طوراً منفصلاً في النظام وذلك للحصول على مواد جديدة ذات خصائص فيزيائية تكون مختلفة عن خصائص مكوناتها الداخلة في تشكيلها حيث تكون أكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية [69]. وعلى هذا الاساس يمكن تصنيف المواد المترابطة على طورين رئيسيين الأول منها والذي يمثل المادة الأساس (Matrix Material) أو ما يسمى بالطور المستمر (Continuous Phase) والثاني منهما والمتمثل بطور التدعيم (Reinforcement Phase)، حيث تعتمد خصائص المادة المترابطة بشكل عام على خصائص الاطوار التي تدخل في تكوينها والكسر الحجمي للأطوار المكونة لها وأيضا طبيعة السطح البيني بينها وهندسة طور التقوية [70].

ولعل من أهم العوامل التي جعلت المواد المترابطة متفوقة على المواد التقليدية الاعتيادية هو الكلفة والإنتاج بالجملة حيث تكون ذات تحمل طويل الأمد وأيضا كثافة واطئة نسبياً والمقاومة والجساءة اذ ان نسبة المتانة إلى الوزن عالية، وبالإمكان تصميمها بشكل هندسي خاص، فضلاً عن خصائص سطحية وذلك مثل مقاومة التآكل من اجل ان يمتلك كل نوع خصوصية في الأداء والخصائص والتطبيق وذلك ليميزه عن بقية الأنواع الأخرى [71]. على هذا الاساس نالت المواد المترابطة قيمة مرموقة بين المواد الهندسية المختلفة في الاعوام الاخيرة وذلك لما تمتلكه من خصائص تلائم العديد من التطبيقات الصناعية، وذلك تجمع بين خصائص مادتين أو ربما أكثر متجاوزة أو مقلدة من مساوي كل مادة بالإضافة الى الإمكانية الفريدة في التحكم بخصائصها سواء كانت عن طريق نوع ونسب المواد الأولية المكونة لها أو عن طريق هندستها وطرائق تصنيعها [69].

Components of Composite Materials (1-5-2) مكونات المواد المترابطة

تتكون المواد المترابطة من عنصرين اساسيين وهما.

Matrix Material

(1-1-5-2) المادة الأساس

وهي المادة العاملة على ربط مواد التدعيم وأيضا نقل القوى اليها، حيث يطلق عليها احيانا بالمادة الرابطة، فهي تكون اما فلزا او سيراميك او بوليمرا. ويمكن ان تعتبر المادة الاساس الطور المستمر في المادة المترابطة. فالتعبير الدقيق المتكامل للمواد المترابطة وتركيبها الكيميائي ونوع اطوارها يمكن ان يأتي من التطبيق المطلوب، وهذا ما ساعد في اختيار المادة الاساس. ولعل من ابرز مميزات المادة الاساس هو ربط مادة التقوية مع بعضها البعض،

وكذلك نقل الإجهاد وأيضا توزيعه على مادة التقوية , وكذلك حماية مادة التقوية من عملية تلف السطح الناتج عن مؤثرات ميكانيكية او ربما تفاعل كيميائي مع الوسط الخارجي المحيط بها [62].

(1-1-1-5-2) بولي فاينيل الكحول Polyvinyl Alcohol (PVA)

وهو بوليمر صناعي يتميز بقابليته على الذوبان في الماء وعديم الرائحة, حيث يصنع من خلات الفاينيل الاحادية (Vinyl Acetate Monomer) من خلال اخضاعها بالبلمرة و التحلل الجزئي, وأيضا عن طريق اذابته في الماء والسماح للماء بعملية التبخر يتكون غشاء شفاف ذات لدانة عالية ومقاوم للتمزق, كما ان ذوبانية البوليمر تكون معتمدة على درجة التحلل الجزئي وقابلية الاصرة الهيدروجينية [72].

وبالإمكان تقسيم بوليمر (PVA) المتوفر تجاريا على نوعين أولهما البولي كحول الفاينيل تام التحلل بالماء ((Fully Hydrolyzed (PVA) والبولي كحول الفاينيل الذي يتحلل بالماء جزئيا ((Partially Hydrolyzed (PVA) ويتم ذلك على عدد مجاميع الخلات (Acetate Groups) للعمود الفقري للبوليمر. أن الاستقرار الكيميائية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الطبيعية مع امتلاكه مميزات فيزيائية وكيميائية ممتازة عملت على استعماله في التطبيقات العملية بصورة واسعة في الطب ومواد التجميل، الاغذية، وأيضا الصناعات الصيدلانية والتغليف. ويستخدم بوليمر (PVA) بشكل عام في منتجات الالياف والاعشبة مثل الطلاءات الورقية (Paper Coating) [73, 74]. حيث يمتلك أيضا ميزة التصاق كبيرة وكثافته تتراوح ما بين (1.31-1.19gm/cm³) كما ان الكميات الكبيرة من بوليمر (PVA) تمتاز بالخطورة وخصوصا إذا مزجت مع الماء، حيث يكون غير سام لظالما غير محروق او مذاب بالنار. ولعل من مزايا هذا البوليمر المقاومة الميكانيكية العالية [72]. تم استخدام كحول بولي فاينيل على نطاق واسع كمادة مصفوفة بوليمر لتجميع المركبات النانوية نظراً لقدرتها على تشكيل الاغشية، والتوافق الحيوي، وكفاءة التكلفة. الصيغة الكيميائية لـ PVA هي $[CH_2-CH(OH)]_n$ ، حيث يُظهر n عدد البلمرة. يحتوي على مجموعات هيدروكسيل تفاعلية ، والتي تسهل تشتت النانوفيلرز بشكل جيد [75].

Reinforcement Materials (2-5-2) مواد التدعيم (التقوية)

هي المواد التي تقوم بتقوية المادة الاساس وحيث تمتلك مقاومة عالية (High-Strength) ومطيلية واطنة (Low Ductility), حيث وتكون على عدة أشكال فهي أما بشكل ألياف (Fibers) أو دقائق (Particles) أو حشوات (Fillers) أو قشور (Flakes) أو على شكل شبكة من مواد زجاجية أو فلزية وأيضا كاربونية, من اجل إنتاج المواد المترابطة [62].

(6-2) تصنيف المواد المترابطة على اساس التدعيم:

Classification of Composite Materials Based on the Reinforcement

اما التصنيف على اساس طور التدعيم ,اذ انه يعتمد بشكل اساسي على الشكل الهندسي للتدعيم وتصنف المواد المترابطة الى اربعة مجاميع [76]:

a – المواد المترابطة المدعمة بالتشتت

Dispersion Reinforced Composite Materials

هي مواد ناتجة من تشتت جسيمات مستمرة تحتوي حجوم صغيرة في المصفوفة الاساس وبالإمكان ان تعرف بانها جسيمات صغيرة تعمل عند درجات الحرارة العالية على اعاقه حركة الانخلاعات واقطارها بحدود (0.1 Micron) وكذلك توزيع الجسيمات المشتتة في المصفوفة الاساس للمادة المترابطة غير منتظما وعليه فأن خواص المادة ومقاومتها تكون متشابهة في كل الاتجاهات وتمتاز الجسيمات بصلادتها وأيضا استقرارها الحراري العالي وكذلك عدم الذوبان في المادة الاساس اكاسيد الفلزات مثل اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 .

b- المواد المترابطة المدعمة بالدقائق

Particles Reinforced Composite Materials

يكون هذا النوع شبيها للمواد المترابطة المدعمة بالتشتت وتختلف عنها على اعتبار ان قطر الدقائق فيها اكبر من (1 Micron) والتراكيز الحجمية % (20-40) ان التدعيم بهذه الطريقة يكون معتمدا على قوة الترابط ما بين الدقائق والمادة الاساس ومن اجل الحصول على مواد مترابطة متجانسة ينبغي ان تكون هذه الدقائق موزعة على اساس داخل المادة الاساس وتكون على انواع عديدة كروية او قشرية او ابرية او خطية ايضا فان تحسين خواص المواد المترابطة يعتمد كليا على خواص الحشوات نفسها مثال على ذلك استخدام دقائق الكربون لتدعيم المطاط وكريات الزجاج والتي تستعمل مع البولييمرات [77].

C – المواد المتراكبة المدعمة بالألياف

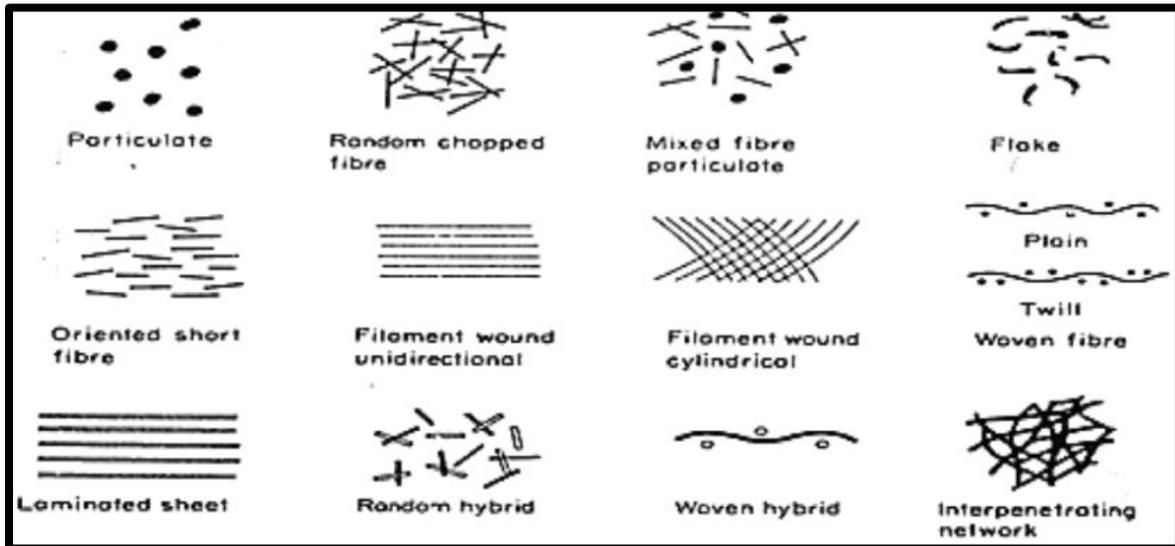
Fibers Reinforced Composite Materials

هذا النوع من التدعيم له أهمية كبيرة في تحسين الصفات الميكانيكية بشكل عام وكذلك زيادة مقاومة الشد بشكل خاص والسبب في ذلك ان الالياف تحمل الجزء الاكبر من الحمل الخارجي المسلط والسبب في ذلك مقاومتها العالية في حين ان المادة الاساس تعمل على نقل الاجهاد الى الالياف وهذه الالياف اما تكون طويلة او قد تكون قصيرة في المادة الاساس وترص بنفس الاتجاه او عشوائيا ومن اهم مميزات التدعيم بالألياف هو انها تعمل على زيادة مقاومة الشد والصدمة وأيضا تحسن الصفات الميكانيكية بشكل عام ومادة الليف ربما تكون فلزية مثل اسلاك النحاس او قد تكون سيراميكية مثل الياق الزجاج او بوليميرية مثل الياق الكربون [78].

Laminates Composite Materials

d – المواد المتراكبة الصفائحية

تعد من الانواع الرئيسية والمهمة من المواد المتراكبة, وتتألف من طبقتين أو ربما اكثر موضوعة إحداهما فوق الأخرى وباتجاه معين وترتبطان سوية بالمادة الأساس , وتتكون المتراكبات الصفائحية اما من عدة طبقات للمادة نفسها , كالصفائح اللدائنية المدعمة بالألياف , غير ان ذلك يكون بتوجيه مختلف للألياف في الطبقات المتناوبة , او قد تتألف من مواد مختلفة مرتبطة سوية , مثل البوليمر والمعدن [79]. والشكل (4-2) يبين امثلة مختلفة للترتيب الهندسي للمتراكبات.



الشكل (4-2) : امثلة متنوعة للترتيب الهندسي للمتراكبات [80].

Interface and Bonding Force (7-2) السطح البيني وقوة التلاصق

يُعرّف المصطلح (Interface) على أنه سطح يشكل منطقة معروفة تشبه من نواح كثيرة الحدود الحبيبية في مادة أحادية الطور، مما يعني أن الركييزة والمواد الداعمة يمثل كل منهما المرحلة نفسها، أي سلوك المركب هو سلوك المصفوفة، سلوك المادة والمادة الداعمة ونتائج الترابط البيني بينهما، مما يشير إلى أهمية المنطقة البينية لأي نظام متداخل وتقاس قوة السطح البيني من خلال اختبارات بسيطة مثل اختبار الإحناء ثلاثي النقط أو اختبار إجهاد القص بين الطبقات (ILSS) (Inter Laminar Shear Stress)، 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 أو العناصر محافظة على نفسها من خلال القوى بين الجزيئات وتشابك السلسلة أو كليهما عبر السطح البيني، حيث يؤدي تركيب وخواص السطح البيني دوراً فعالاً في تحديد الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمواد المترابكة، حيث أن الاجهاد الذي يسلب على المادة الأساس ينتقل خلال السطح البيني الى مواد التدعيم مثل الالياف والدقائق، حيث يعتمد السطح البيني على نوع الربط (Bond) بين المادتين. ومن ابرز أنواع ربط السطح البيني [81]، وهناك آليات كثيرة يمكن من خلالها معرفة طبيعة الربط بين المادة الأساس والمواد المدعمة وهي [82]:

■ الأمتزاز والترطيب Adsorption and Wetting

حيث يعتمد على قوة الجذب الفيزيائية عندما يقترب سطحان متجاوران من بعضهما البعض بصورة كافية، فيحدث ترطيب السطوح الصلبة من خلال السوائل.

■ الانتشار البيني Inter Diffusion

يحدث بانتشار الجزيئات لأحد السطوح داخل الشبكة الجزيئية للسطح الأخر في حالة الالتصاق القوي (أي بمعنى عندما يكون الترابط قوياً بين المادة الأساس والمادة المدعمة فأن الفشل لا يكون عند السطح الفاصل وإنما يكون أما في المادة الأساس أو المادة المدعمة).

■ الجذب الكهروستاتيكي Electrostatic Attraction

حيث هذه النظرية تفترض أنه نتيجة تفاعل اللاصق (Adhesive) والملصق (Adherent) فإنه سوف تتكون طبقة مزدوجة مشحونة وذلك بسبب أن كل مادة تمتلك شبكة من الشحنات تختلف عن الأخرى وبهذا يتكون التآصر الأيوني.

Chemical Bonding

■ الربط الكيميائي

هو اقوى أنواع ربط السطح البيئي، ومن اجل الحصول على سطح بيئي ذو متانة تقارب متانة المواد المترابطة حيث يتم اللجوء الى هذا النوع من الربط، ومن أهم أنواع الربط هو ربط التفاعل (Reaction Bonding) ويحدث هذا النوع بسبب انتقال الجزيئات او الذرات من مادة لأخرى.

Mechanical Bonding

■ الربط الميكانيكي

يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكلتا المادتين (مادة الأساس والتدعيم)، قد تحتوي إحدى المادتين على ثقوب او شقوق او نتوءات تتغلغل او تتداخل بالمادة الأخرى، حيث أن خشونة السطح بين المادتين وتأثير الاحتكاك تعتبر من العوامل المهمة جدا التي تؤثر على هذا النوع من الربط ولهذا يكون الربط الميكانيكي ضعيفاً بشكل عام.

(8-2) الخصائص التركيبية والمورفولوجية

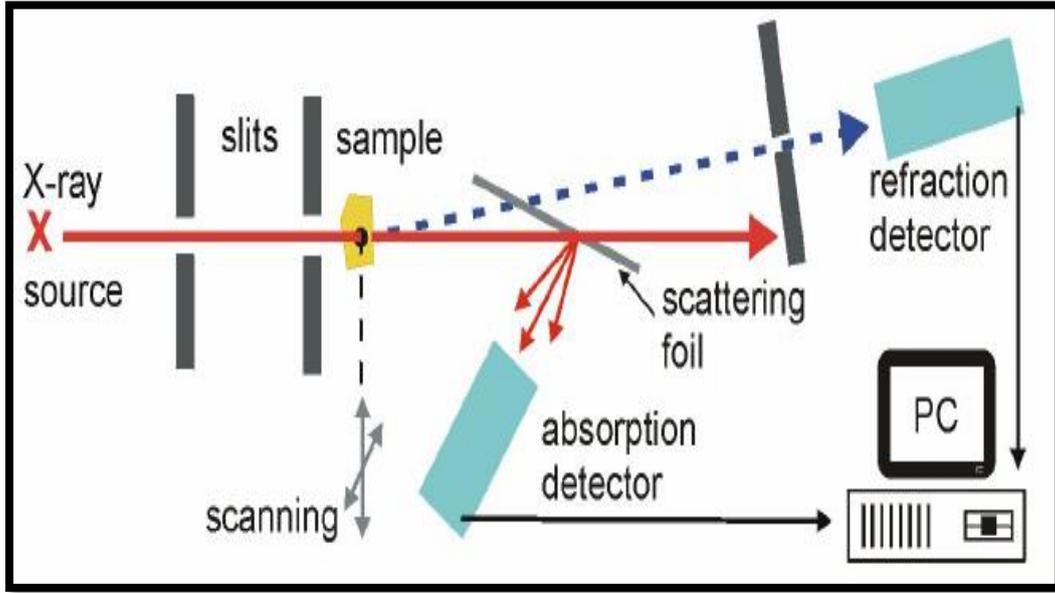
Structural and Morphological Pr

(1-8-2) حيود الأشعة السينية

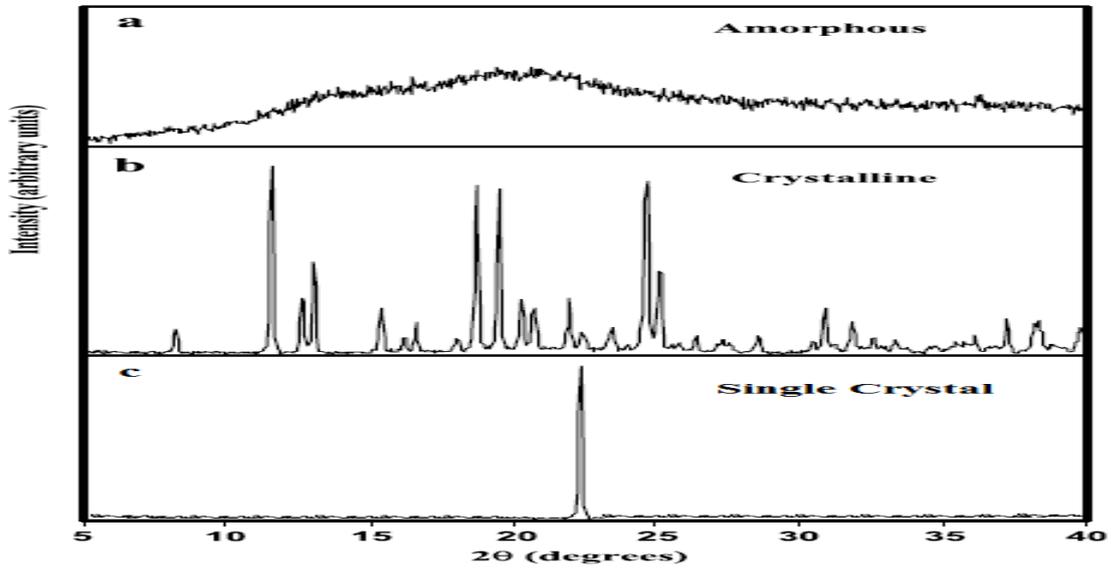
X-ray Diffraction (XRD)

الاشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة حيث تقع بين الأشعة فوق البنفسجية واشعة كاما، تتراوح اطوالها الموجية ما بين (10 - 10Å) وعلى هذا الاساس يفضل ان تستعمل في تجارب الحيود البلوري وعليه فإن الحيود يعتمد بشكل عام على التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستخدمة أي أن الطول الموجي ينبغي أن يكون مساويا او مقاربا لثابت الشبيكة [83]، إذ انه عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي أحادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء ستتكون قمم نتيجة لإنعكاسات براك عند السطوح البلورية المتوازية، والشكل (5-2) يبين آلية التشخيص بالأشعة السينية. كما إن تقنية حيود الأشعة السينية تعمل على تحديد ان كانت المادة تحت الاختبار متبلورة او عشوائية كالاتي:

- 1- الحيود في المواد غير المتبلورة او العشوائية (Amorphous) لا يظهر الانعكاس المتعلق بتبلور واحد بل يظهر عدد من القمم الواسعة (Broad Peaks)، كما هو موضح في الشكل (a-6-2).
- 2- حيود الاشعة السينية للمواد المتبلورة (Crystalline) يظهر قمم متنوعة الأشكال بزوايا حيود مختلفة، كما في الشكل (b-6-2).
- 3- حيود الأشعة السينية للمواد احادية التبلور (Crystal Single) يظهر انعكاس لقمة حادة واحدة كما في الشكل (c- 6-2) [83].



الشكل (5-2) : الية التشخيص بالأشعة السينية [84].



الشكل (6-2): حيود الأشعة السينية (XRD) لمواد (a) عشوائي (b) متبلور (c) احادي البلورة [85].

(1-1-8-2) قانون براك

Bragg's Law

عند سقوط الأشعة السينية تتأثر الشبكة البلورية والتي قد تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام ، وبسبب تفاعل الأشعة الساقطة مع المادة فإنها سوف تعاني حيود او انحراف عن مسارها فاذا فقد الجسم او الفوتون المشتت جزءا من طاقته الحركية يسمى بالتشتت غير المرن (Inelastic Dispersion) اما إذا لم يحدث تغيير في الطاقة ففي هذه الحالة يدعى بالتشتت المرن (Elastic Dispersion) [86].

وقد استطاع العالم براك من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة يكون مساويا لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية، والشكل (7-2) يوضح قانون براك والمستويات البلورية، او كما إن الشرط الأساسي لحدوث انعكاس براك انما هو تحقيق المتباينة $(d \geq \lambda/2)$ ، وقانون براك يوضح هذا الحيود بالمعادلة الاتية [87]:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \dots\dots\dots (1-2)$$

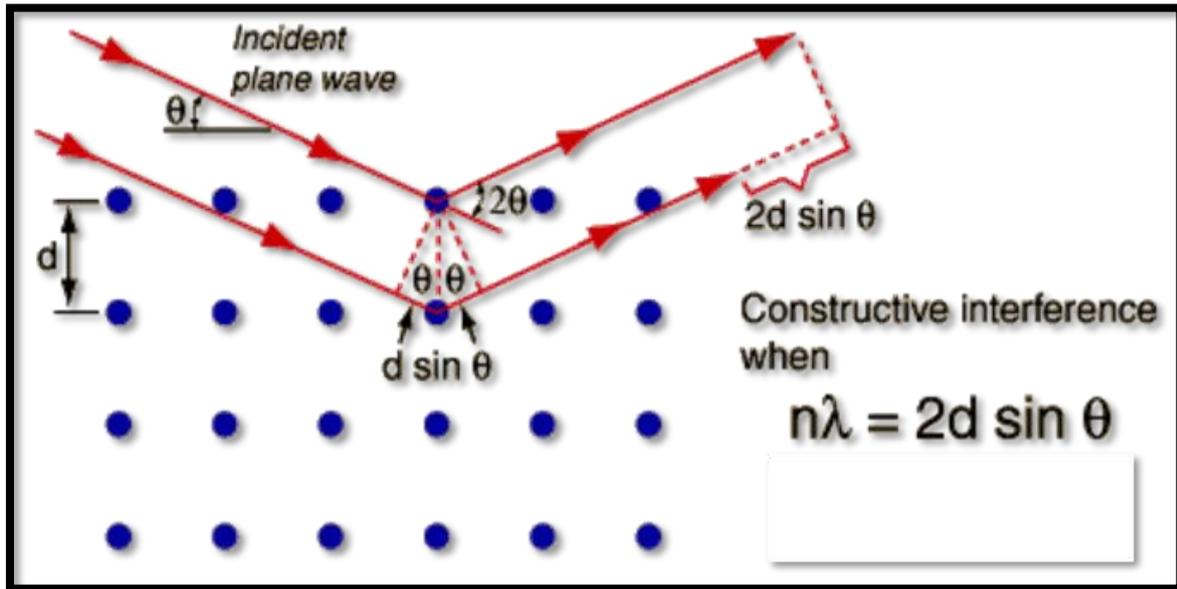
إذ أن :

n : عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود.

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدات (nm).

θ : زاوية حيود براك بوحدات (degree).

d_{hkl} : المسافة بين مستويين متعاقبين في البلورة (h kl).



الشكل (7-2) : قانون براك والمستويات البلورية [87].

Structure Parameters

(2-1-8-2) المعلمات التركيبية

Lattice Parameters

ثوابت الشبكة

بالنسبة للتركيب الرباعي حيث يتم حساب ثوابت الشبكة (a,c) باستخدام العلاقة الآتية

[88]:

إذ أن:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (2-2)$$

h, k, l: معاملات ميلر.

Crystallite Size (D)

▪ حجم البلورات

يمكن حساب الحجم البلوري باستعمال علاقة شيرر (Scherrer's Formula) [89]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (3-2)$$

إذ إن :-

K: عامل الشكل (Shape Factor) وهو يعتمد اعتمادا تاما على شكل المادة وقيمته ضمن المدى

(0.9-1).

β : عرض المنحني عند منتصف القمة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) يقاس بالوحدات نصف القطرية.

θ : زاوية حيود براك.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

• كثافة الانخلاعات (δ) وعدد البلورات

Dislocation Density and Crystal Number (N_o)

عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في البلورة تمثل كثافة الانخلاعات ، كما انها

تمثل النسبة بين الطول الكلي لخطوط الانخلاع جميعها وحجم البلورة، ولبيان قيمة الحجم البلوري يمكن

حساب كثافة الانخلاع الناتجة عن الحجم البلوري من العلاقة الآتية [90]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots (4-2)$$

يتم حساب عدد البلوريات (N_o) لوحدة المساحة حسب العلاقة [90]:

$$N_o = \frac{t}{D^3} \dots\dots\dots (5-2)$$

إذ أن :

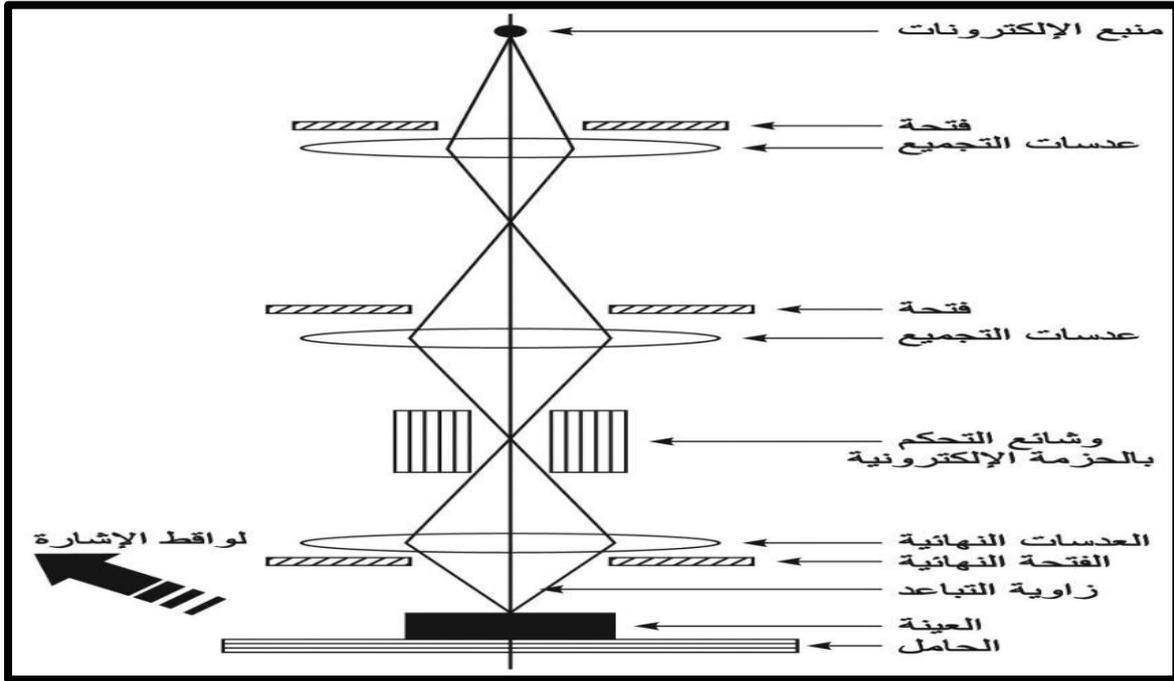
t: تمثل السمك.

(2-8-2) المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)

Transmission Electron Microscopy (TEM)

المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) هو تقنية جيدة ومميزة لبيان ووصف بنية الجسيمات النانوية حيث انه من السهل تحديد حجم الجسيمات النانوية من خلال المجهر النافذ ويحتوي نظام (TEM) الحديث على نظام اضاءة وأيضا نظام عدسات ونظام التكبير وكذلك (انظمة) تسجيل وفي بعض الاحيان نظام التحليل الكيميائي. الجزء الرئيس من نظام الاضاءة هو مدفع الالكترونات (Electron Gun) الذي يمكن ان يستخدم عادة مصدر انبعاث حراري او ربما مصدر انبعاث كهربائي ، ويمكن توضيح عمل (TEM) كالتالي [91].

- مصدر الإلكترونات المنبع الإلكتروني حيث يكون في اعلى الجهاز والذي يتألف من فتيلة يتم توصيلها من خلال فرق جهد عالي يتراوح بين (100 إلى 300) ألف فولت اذ يولد تيار كافي كي يعطي انبعاث الكتروني اما عن طريق الإنبعاث الحراري أو من خلال طريقة الإنبعاث بواسطة المجال الكهربائي.
- تقوم عدسات التجميع المزدوجة بعملية تركيز شعاع الالكترونات على العينات.
- تتم عملية تقيد الشعاع من خلال فتحة المكثف التي تعمل على إخراج الالكترونات بزواوية عالية.
- شعاع الالكترونات يصطدم بالعينة مما يؤدي الى اصابتها اعتمادا على كثافة المادة الموجودة حيث ان بعض الالكترونات مبعثرة وحيث تختفي من الحزمة ويتم ارسال اجزاء منها.
- يركز هذا الجزء المنقول من خلال العدسة الشيئية (Objective lens) على الصورة.
- يتم منع الالكترونات غير المركزة عن طريق فتحة الهدف الامر الذي يؤدي الى تحسين تباين الصورة
- يتم تمرير الصورة أسفل العمود عن طريق العدسات المتوسطة و عدسات الاسقاط (Projector lenses).
- تضرب الالكترونات غير المبعثرة على شاشة فسفورية ومن هنا يتم انتاج الضوء مما يسهل للمستخدم رؤية صورة الظل للعينة بأجزائها المختلفة والتي تكون معروضة في مناطق ظلام مختلفة وذلك حسب كثافتها الشكل (2-8) يبين أداء (TEM) حيث تمثل المساحات الغامقة من الصورة تلك المساحات من العينة التي من خلالها تم إرسال عدد أقل من الالكترونات وهي المناطق التي تكون اكبر وأكثر كثافة في حين ان المساحات الأفتح فهي في حقيقتها مساحات العينة التي يتم إرسال الكترونات أكثر عن طريقها والتي تكون أقل كثافة.



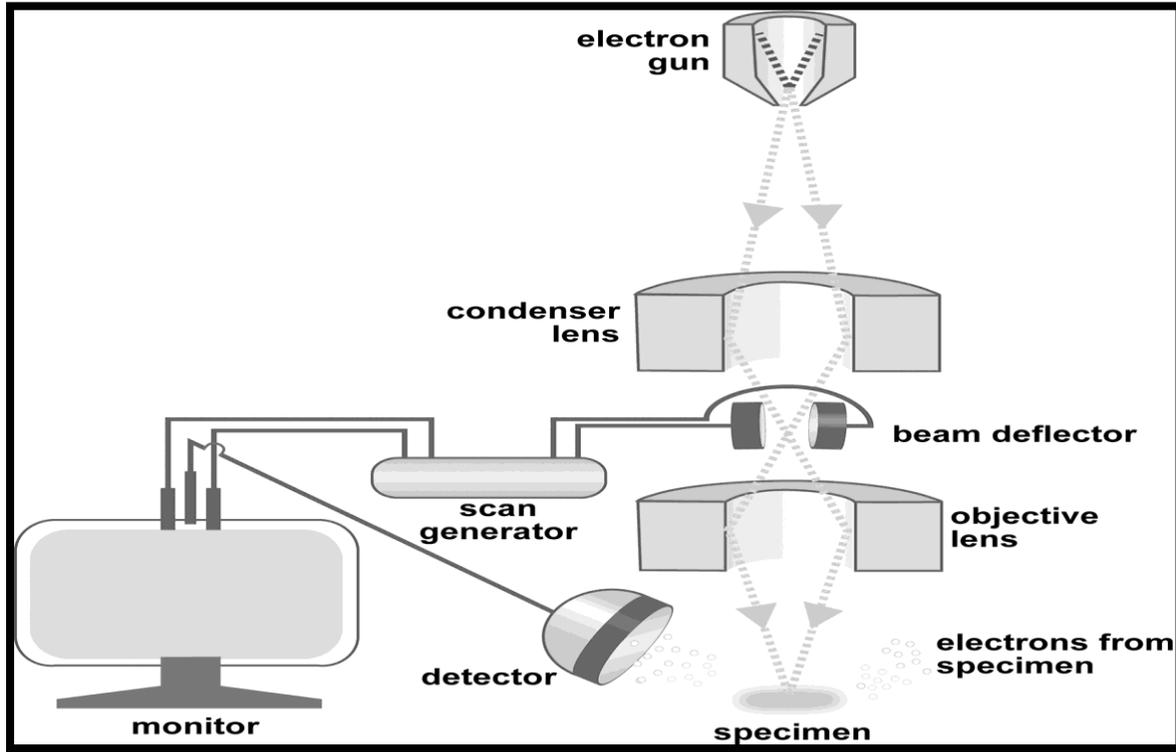
الشكل (2-8): المكونات الأساسية لمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) [91].

(3-8-2) المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

Field Emission-Scanning Electron Microscopes

المجهر الإلكتروني هو تقنية تستعمل شعاع إلكتروني معجل لأجل فحص المادة. وذلك لأنّ الطول الموجي للإلكترونات يكون أصغر بكثير من الطول الموجي للضوء المرئي، حيث ان تأثيرات الحيود تحدث في أبعاد مادية أصغر بكثير، كما إن دقة الصور التي يتم اخذها عن طريق المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال هي اعلى بكثير من تلك التي يتم اخذها بواسطة المجهر الضوئي.

ويمكن ان تستخدم المجاهر الإلكترونية الإشارات الناتجة من تفاعل حزمة إلكترونية معجلة مع عينة صلبة، من خلال طاقة محددة (1-40KeV) وتحت وسط مفرغ (10^{-5} Torr)، حيث تحدث تفاعلات عدة نتيجة التفاعل ما بين الحزمة الإلكترونية الساقطة والعينة، وبشكل عام فان هذه التقنية يمكن ان تعطي معلومات نوعية وجيدة حول التشكل، اتجاه الحبيبات، والتركيب، وأيضا التوزيع، الحجم [92, 93]. الشكل (2-9) يبين الشكل التخطيطي للمكونات الأساسية للمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).



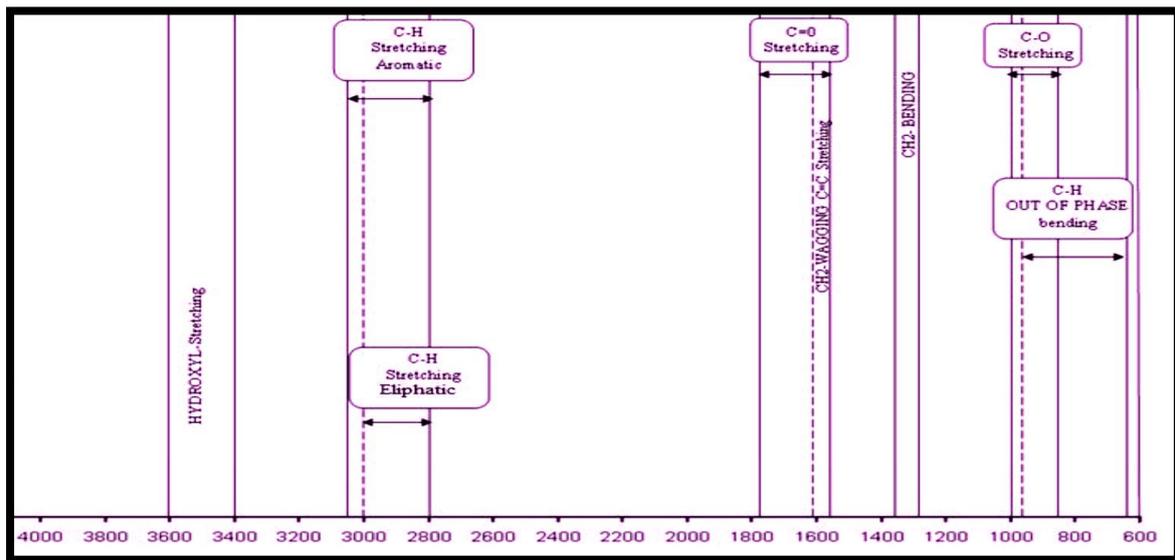
الشكل (2-9) : المكونات الأساسية للمجهر الإلكتروني الماسح الباعث FE-SEM [94].

(2-8-4) تحويل فورير للأشعة تحت الحمراء

(FTIR) Fourier Transformation Infrared

مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) يستعمل للحصول على معلومات محددة عن التآصر الكيميائي (Chemical Bonding) والتركيب الجزيئي للمركبات وايضا يمكن الإستفادة منه من خلال تحليل اغلب المواد العضوية وأيضا مواد لا عضوية معينة. حيث ان الاواصر الكيميائية تهتز بترددات محددة وعندما تتعرض للأشعة تحت الحمراء فإنها تقوم بامتصاص الاشعاع عند الترددات والتي تكون متوافقة مع خط اهتزازها. كما ان طاقة الأشعة تحت الحمراء تكون كافية لعمل اهتزازات في الاواصر الكيميائية، أن طيف (IR) واستطارة رامان (Raman Scattering) يشمل كل منهما على اهتزازات خاصة بالأواصر الكيميائية، بالإضافة الى انه يوجد نوعان رئيسيان من الاهتزازات الا وهما التمدد (Stretching) والانحناء (Bending)، بمعنى ثني الزوايا بين الاواصر، حيث يتطلب الانحناء طاقة قليلة لذلك فإنه سوف يحدث عند الترددات الأدنى بالنسبة للأواصر نفسها، كما انه يوجد نوعان من التمددات، هما تمددات متناظرة (Symmetric) وتمددات غير متناظرة (Asymmetric).

وحيث يحتاج التمدد المتناظر الى طاقة تكون أقل من التمدد غير المتناظر, فعلى سبيل المثال تتكون السلسلة البوليميرية من مجاميع كيميائية تكون متكررة (وحدات) حيث تترتب حول محور السلسلة وبالطريقة نفسها ولجميع المجاميع وكل من هذه المجاميع تهتز في حالة تردد معين في طيف (IR) [95]. وبشكل عام ففي الجزيئات الصغيرة نسبيا والجزيئات المنتظمة بشكل كبير (Highly Symmetrical Molecules) حيث تكون أمكانية ربط أطراف (IR) الاهتزازية الملحوظة مع الاهتزازات الاعتيادية للجزيئات الكبيرة أمرا مستحيلا او شبه مستحيل, غير انه يمكن الحصول على معلومات مهمة من ذلك الطيف, حيث يمكن تحليل ذلك الطيف وذلك لأن الاهتزازات الطبيعية تحوي الحركات الموضعية (Quite Localized Motions) ضمن الجزيئة, وتسمى اهتزازات المجموعة الخاصة, كما هو مبين بالشكل (10-2), أما ما يخص جزيئات البوليمر فان عدد الذرات لكل جزيئة يكون كبير جدا, وهذا ما يؤدي إلى حدوث عدد كبير جدا من الاهتزازات الطبيعية, ومن هنا فأن من المهم جدا ان تكون بسيطة نسبيا في اغلب البوليمرات, حيث لا يمكن أن يتضح هل ان الطيف يرجع لمركب مجهول لذلك البوليمر أو لجزيئة صغيرة جدا, والسبب في ذلك ان معظم اطراف البوليمرات بسيطة غير أنها ثنائية البعد الأول حيث يعمل على دمج الاهتزازات الطبيعية والتي تكون بنفس التردد حيث يظهر بشكل حزمة واحدة فقط في الطيف, والثانية حصرا بقواعد الاختبار اذ ان القليل من الاهتزازات الطبيعية سوف يكون من النوع الفعال (IR-Active) [96].



الشكل (10-2) : منطقة طيف (IR) لمجاميع مهمة في البوليمر [97].

Optical Properties

(9-2) الخواص البصرية

لمعرفة الخواص البصرية والمتغيرات البصرية للمواد يمكن دراسة الخواص البصرية للبوليمرات وذلك من خلال دراسة طيف الامتصاصية والنفذية لمدى واسع من الأطوال الموجية. كما إن طبيعة الشحنات وكذلك طريقة توزيعها في البوليمرات تكون مسؤولة عن الخواص البصرية. حيث ان طيف الإمتصاصية يكون ناتجا عن طريق ظاهرة الفقد في الطاقة والذي ينتج عن التفاعل الحاصل بين الضوء وأيضا الشحنات التي تحتويها المادة.

Fundamental Absorption Edge

(1-9-2) حافة الإمتصاص الأساسية

تمثل حافة الإمتصاص الأساسية كمية الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص وذلك عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مساوية نسبياً لفجوة الطاقة ، حيث أن حافة الامتصاص الأساسية تمثل تقريبا أقل فرق في الطاقة ما بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأيضا اوطاً نقطة في حزمة التوصيل. حيث تقسم مناطق حافة الامتصاص الاساسية على ثلاث مناطق مميزة وكما مبين في الشكل (2-11) ، حيث يوضح العلاقة ما بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون ($h\nu$) [98].

High Absorption Region

■ منطقة الامتصاص العالي

يكون معامل الإمتصاص في هذه المنطقة مساوية ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، حيث تحدث الانتقالات ما بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، وبالإمكان معرفة قيمة فجوة الطاقة (E_g) من خلال هذه المنطقة، والعلاقة المستخدمة في هذه المنطقة هي كالاتي [99]:

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots (6-2)$$

حيث ان:

P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدات (eV).

E_g : فجوة الطاقة.

r: معامل أُسي يعتمد على طبيعة الانتقال.

والشكل (a-11-2) يبين منطقة الامتصاص العالي.

Exponential Absorption Region

■ منطقة الإمتصاص الأسي

تكون قيمة معامل الإمتصاص لهذه المنطقة مساوية ($1 < \alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$) وبسبب حدوث زيادة تدريجية في الإمتصاص تمتد لبعض الكثرين فولت فان حافة الإمتصاص تزداد أسياً، كما وإن هذه الحافة تسمى حافة أورباخ (Urbach Edge)، حيث وتحدث الانتقالات في منطقة الإمتصاص الأسي من خلال المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل، وايضا من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل. ومن هنا يمكن التعبير عن معامل الإمتصاص في هذه المنطقة عن طريق استخدام العلاقة الآتية [100]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \dots\dots\dots (7-2)$$

إذ إن:

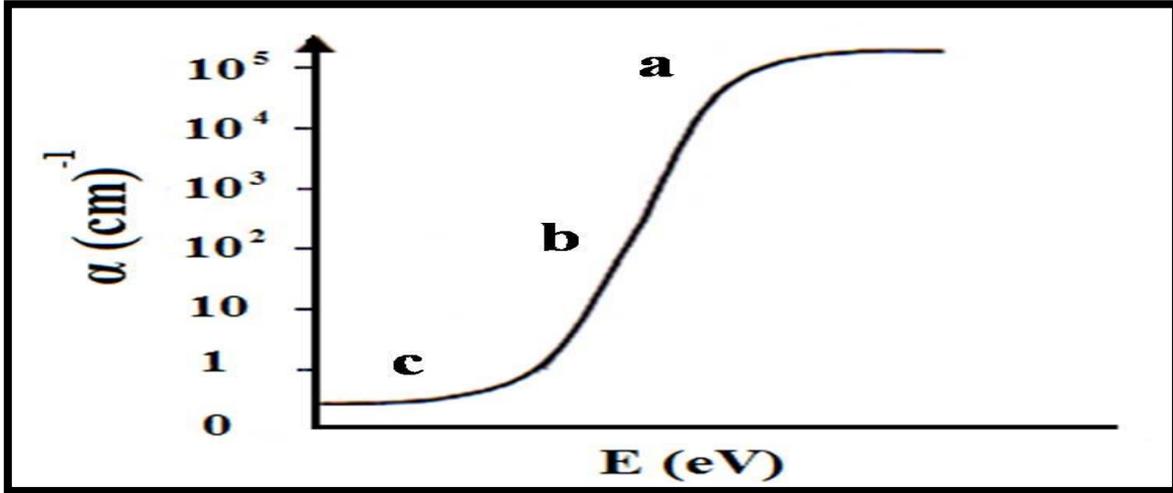
α_0 : ثابت التناسب.

E_u : تمثل عرض الذبول للمستويات الموضعية وذلك في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذبول أورباخ) اذ انها مساوية الى مقلوب ميل المستقيم ($\ln\alpha$) مقابل طاقة الفوتون ($h\nu$). والشكل (b-11-2) يوضح منطقة الإمتصاص الأسي.

Low Absorption Region

■ منطقة الإمتصاص الواطئ

تكون قيمة معامل الإمتصاص صغيرة جدا قياسا في هذه المنطقة ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$)، ويعود سبب ذلك إلى حدوث انتقالات في الذيلين في داخل الحزمة، حيث يمكن ملاحظة ذيل الامتصاص (Absorption Tail) في هذا الجزء ومن الصعوبة جدا دراسته نظراً للمستوى الواطئ من الامتصاص. والشكل (c-11-2) يبين منطقة الإمتصاص الواطئ [101].



الشكل (11-2): مناطق حافة الامتصاص الاساسية (a) الامتصاص العالي (b) الامتصاص الاسي (c) الامتصاص الواطئ [102].

Transmittance (T)

(2-9-2) النفاذية

تعرف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الاشعاع النافذ (I_t) من الغشاء إلى شدة الإشعاع الساقط (I_o) على الغشاء وتحسب من العلاقة الآتية [100]:

$$T = I_t/I_o \dots\dots\dots (8-2)$$

وان النفاذية ترتبط مع الامتصاصية (A) وفق العلاقة الآتية [103]:

$$A = \log(1/T) \dots\dots\dots (9-2)$$

Absorbance

(3-9-2) الامتصاصية

تعرف الامتصاصية على انها النسبة ما بين شدة الاشعاع الممتص (I_A) من قبل الغشاء الى شدة الاشعاع الساقط (I_o) على الغشاء، ويعبر عنها بالعلاقة الآتية [104]:

$$A = I_A/I_o \dots\dots\dots (10-2)$$

وان علاقة النفاذية مع الامتصاصية تتمثل بالعلاقة الآتية [105]:

$$T = e^{-2.303 A} \dots\dots\dots (11-2)$$

Optical Constants

(4-9-2) الثوابت البصرية

Absorption Coefficient (α)

(1-4-9-2) معامل الإمتصاص

معامل الامتصاص يعرف بأنه مقياس لنسبة الخسارة التي تحصل في شدة الضوء من الحزمة الضوئية الساقطة بشكل مباشر خلال سمك معين. حيث إن الامتصاص يشمل النقص الحاصل في طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي وذلك عند دخوله وسط معين، حيث يعتمد معامل الإمتصاص على عوامل كثيرة منها نوع الانتقالات الإلكترونية، طاقة الفوتون الساقط كما ويعتمد على خواص المادة بالنسبة لفجوة الطاقة، فانه عندما تسقط حزمة ضوئية شدتها (I_0) على غشاء فالنتيجة ان شدة الشعاع النافذ تكون (I_t) حسب قانون لامبرت (Lambert Law) [104,102]:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (12-2)$$

وان العلاقة (12-2) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha t \dots\dots\dots (13-2)$$

$$\alpha_t = 2.303 \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (14-2)$$

بما أن المقدار ($\log (I_0/I)$) يمثل امتصاصية مادة الغشاء لذلك فأن فان العلاقة (14-2) حيث يمكن كتابتها بالصيغة الآتية [106]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots (15-2)$$

ومن هنا فإن معظم الفوتونات الممتصة (63%) تتكون عند المسافة ($1/\alpha$) حيث تدعى بعمق الاختراق (Penetration Depth)، وبالإمكان معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية التي تحدث ما بين الحزم وذلك من خلال تحديد قيمة معامل الامتصاص، فلو كانت قيمة معامل الامتصاص عالية أي أن ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فهذا يعني احتمالية حدوث انتقال إلكتروني بصورة مباشرة، في حين إذا كانت قيمة معامل الامتصاص (α) قليلة، أي ان ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فأن ذلك يدل على ان احتمالية حدوث انتقال إلكتروني تكون غير مباشرة [107].

Refractive Index (n_0)

(2-4-9-2) معامل الإنكسار

يعرف معامل الإنكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في الوسط، وهذا ما يمثل الجزء الحقيقي من معامل الإنكسار المعقد (N)، حيث يعبر عن معامل الانكسار بالعلاقة [108]

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k_0^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots (16-2)$$

إذ إن:

R : الانعكاسية

k_0 : معامل الخمود.

ويعبر عن معامل الانكسار المعقد بالعلاقة الآتية:

$$N = n_0 - ik_0 \dots\dots\dots (17-2)$$

Extinction Coefficient (k_0)

(3-4-9-2) معامل الخمود

إن كمية الطاقة الممتصة من طريق الكترونات المادة تسمى معامل الخمود بمعنى إنه الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، أي الفقد في الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية وجسيمات المادة وغيرها من العوامل التي نتجت من فقد في طاقة الموجة، كما ان معامل الخمود يعد الجزء الخيالي من معامل الإنكسار المعقد، ويتم حساب معامل الخمود من خلال العلاقة الآتية [109]:

$$k_0 = \alpha\lambda/4\pi \dots\dots\dots (18-2)$$

إذ إن:

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدة (cm).

Dielectric Properties

(10-2) الخصائص الكهربائية العزلية

كثرت أهمية ثابت العزل الكهربائي للبوليمرات خصوصا عندما استخدمت البوليمرات على انها مواد عازلة وذلك لأهميتها الكبيرة في التطبيقات الهندسية، حيث يقاس ثابت العزل الكهربائي عن طريق سعة المكثف الكهربائي والذي يحتوي المادة البوليمرية كوسط عازل إلى سعة المكثف الكهربائي وذلك عندما يتضمن الهواء فقط كوسط عازل [110]. بشكل عام فان التوصيلية الكهربائية تعتمد على وجود الأيونات أو الإلكترونات الحرة وحركتها، وبسبب الارتباط القوي بين الذرات والذي يكون بوساطة أوامر تساهمية تمتاز بالقوة تكون هذه الأيونات أو الإلكترونات في المواد العازلة مقيدة، وبمعنى اوسع ان الإلكترونات تكون عالية التمرکز في الذرات ولا يمكن ان تكون حرة الحركة في البلورة [70]. اذ ان في حالة المواد العازلة ومنها البوليمرات سيعمل الارتباط القوي للإلكترونات على وجود فجوة طاقة كبيرة الامر الذي سيؤدي توصيلية كهربائية واطئة، وان التوصيلية ستكون مختلفة من بوليمر إلى آخر ففي البوليمرات ذات الربط ألتشابكي سوف ترتفع قيمة التوصيلية الكهربائية بمقدار محدد نتيجة الربط ألتشابكي والذي سوف يجعل الإلكترونات تتحرك بسهولة أكبر [111].

وعند تسليط فولتية على لوحين موصلين ومفصولين عن بعضهما وذلك عن طريق الفراغ (Vacuum) فإنه سیتوقع عدم مرور تيار كهربائي غير انه عوضا عن ذلك، فان الشحنة الكهربائية الناتجة بوساطة الفولتية سوف تبقى مخزونة في الدائرة الكهربائية وان قيمة هذه الشحنة المخزونة ما بين اللوحين الموصلين تسمى السعة (Capacitance) ويرمز لها (C) حيث تتناسب مع الفولتية، تعطى بالعلاقة الآتية [112].

$$q = C'V \dots\dots\dots (19-2)$$

إذ ان:

q : الشحنة الكهربائية المخزونة بوحدة (Coulombs).

V : الفولتية عبر اللوحين الموصلين بوحدة (Volt).

C' : السعة بوحدة (Coulombs/Volt) أو بوحدة (Farad) .

السعة اعتماد كلياً على المادة الموجودة ما بين اللوحين الموصلين والحجم والشكل الهندسي والمسافة الفاصلة بينهما، ومن هنا فانه عندما يكون الفاصل هو الفراغ فالسعة تعطى بالعلاقة الآتية:

$$C_o = \epsilon_o (A/d_{dis}) \dots\dots\dots (20-2)$$

إذ ان:

ϵ_o : سماحية الفراغ وتساوي (8.85×10^{-12}) بوحدة (Farad/m).

d_{dis} : المسافة الفاصلة بين اللوحين الموصلين بوحدة (m).

A : المساحة السطحية للوح الموصل بوحدة (m^2) .

C_o : السعة بوجود الفراغ بوحدة (Farad).

فعندما يكون السطح الفاصل بين اللوحين الموصلين هو مادة عازلة فسيحصل استقطاب في العازل ويسمح بشحنه اضافية ان تخزن وعلى هذا الاساس تزداد السعة حسب العلاقة الآتية:

$$C' = \epsilon(A/d_{dis}) \dots\dots\dots (21-2)$$

إذ ان:

ϵ : سماحية المادة العازلة بوحدة (Farad/m).

C' : السعة بوجود مادة عازلة بوحدة (Farad).

ومن اجل وصف قابلية المادة للاستقطاب وخرن الشحنة الكهربائية تسمى بالسماحية النسبية او ثابت العزل (ϵ_r) (Dielectric Constant) وهي النسبة ما بين سماحية المادة العازلة الى سماحية الفراغ [104].

$$\frac{C'}{C_o} = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} = \epsilon_r \dots\dots\dots (22-2)$$

فان سعة المتسعة (C') المقاسة تستعمل لحساب ثابت العزل (ϵ'_r) وذلك عن طريق باستخدام العلاقة:

$$\epsilon'_r = C' d_{dis} / \epsilon_o A \dots\dots\dots (22-2)$$

وإن الفقد العزلي (ϵ_r) (Dielectric Loss) يعطى بالعلاقة الآتية [111].

$$\epsilon''_r = \tan \delta * \epsilon'_r \dots\dots\dots (24-2)$$

إذ إن:

$\tan \delta$: عامل الفقد (Dissipation Factor).

يتبين لنا مما تقدم أن ثابت العزل الكهربائي (ϵ_r) انما هو كمية غير حقيقية الا انه كمية عقدية (Complex) يحوي جزء حقيقي يمثل (ϵ'_r) وهو مقياس السعة والاستقطاب وجزء خيال (ϵ''_r) وهو مقياس الفقد في العوازل.

كما إن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) بالإمكان ان تحسب باستعمال العلاقة الآتية:

$$\sigma_{a.c} = \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \dots\dots\dots (25-2)$$

نحصل من العلاقة (25-2) على علاقة تربط ما بين التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) وفقدان العازل (ϵ_r'') والتردد الزاوي ($\omega=2\pi f$) [113]، ومن الجدير بالذكر ان التوصيلية الكهربائية المبينة بالعلاقة (24-2) لا تمثل التوصيلية الكهربائية في المعادن وأيضا أشباه الموصلات انما تمثل التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$)، التي عبارة عن مقياس للقدرة المفقودة اثناء تسليط مجال كهربائي متناوب خلال العازل وليست هي مقياس لكمية الشحنات الكهربائية التي بالإمكان ان تنتقل خلال المادة من قطب إلى آخر. وعليه فالتوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) في العازل انما هي مقياس للحرارة التي قد تتولد بسبب دوران ثنائيات الأقطاب في مواضعها، أو اهتزاز الشحنات الكهربائية بتغير اتجاه المجال الكهربائي المتناوب، ومن هنا نجد أن التوصيلية الكهربائية المتناوب ($\sigma_{a.c}$) في العلاقة (25-2) تعتمد على التردد، بالإمكان أخذ التوصيلية الكهربائية والتي تنتج من انتقال الشحنات الكهربائية عن طريق المادة وذلك عندما يكون التيار الكهربائي مستمرا أو عند الترددات الواطئة، ولذلك يمكن كل الأحوال اعتبار التوصيلية الكهربائية للمادة مكونة من مركبتين [114].

$$\sigma = \sigma_{a.c} + \sigma_{d.c} \dots\dots\dots (26-2)$$

إذ ان:

$\sigma_{d.c}$: توصيلية المادة الكهربائية للتيار المستمر.

$\sigma_{a.c}$: توصيلية المادة الكهربائية للتيار المتناوب وإذ انها عن الفقد في العازل.

يعتمد ثابت العزل الكهربائي كليا على الاستقطاب (Polarization) والذي يحصل داخل المادة العازلة. ويعتمد مقدار ثابت العزل الكهربائي للمادة العازلة على عدة عوامل وهي:

Temperature

1- درجة الحرارة

عند زيادة درجة حرارة المواد العازلة اللاقطبية ونتيجة للتمدد الحراري لتلك المواد فان النسبة لعدد الجزيئات لوحدة الطول تكون متناقضة ومن ثم يتناقص مقدار ثابت العزل الكهربائي. اما ما يخص المواد العازلة القطبية عند مستوى درجات الحرارة الواطئة جدا فان ثنائيات الاقطاب تواجه صعوبة في اثناء تدوير نفسها، وعند زيادة درجة حرارتها فان دوران تلك الثنائيات يكون سهلا وهذا ما يزيد من قيمة ثابت العزل الكهربائي لتلك المادة. اما اثناء الاستمرار في زيادة درجة الحرارة فمن الواضح ان درجة ترتيب ثنائيات الاقطاب تقل والسبب

في ذلك هو الاهتزاز الحراري الامر الذي يؤدي إلى تناقص في مقدار ثابت عزلها الكهربائي [115].

Frequency

2- التردد

ينعكس تأثير المجال الكهربائي المتناوب والذي يتمثل بتردد الفولتية المسطرة على المادة العازلة في مجال تأثير استقطابية المادة بمدى تردد الفولتية على الخصائص العازلية للمادة وذلك من خلال التغيرات في استقطابية المادة كما ان هذا التغير يعتمد على نوع الاستقطاب وكما يأتي [115].

Electronic Polarization

• الاستقطاب الإلكتروني

يعرف بأنه إجهاد في الذرة والذي يحدث الاستقطاب الإلكتروني بسبب حصول تشويه في توزيع الشحنة الكهربائية، كما مبين في الشكل (a-12-2)، والذي ينتج عن وجود مجال كهربائي خارجي يقوم بإزاحة الإلكترونات بالاتجاه المعاكس للمجال الكهربائي اما نواة الذرة فتبقى نواة الذرة باتجاه المجال الكهربائي نفسه، ومن ثم يحدث الاستقطاب نتيجة تولد ثنائيات قطبية محتثة، كما ان الاستقطاب الإلكتروني لا يعتمد على درجة الحرارة، ويسمى هذا النوع من الاستقطاب بالاستقطاب البصري وذلك لأنه يحدث عند الترددات العالية (الترددات البصرية) او الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet Ray) [114]. عزم ثنائي القطب \vec{m}_e الناتج من الاستقطاب الإلكتروني يتناسب طرديا مع شدة المجال الكهربائي المسلط (E)، ويمكن تمثيل ذلك بالعلاقة الآتية:

$$\vec{m}_e = \alpha_i \vec{E} \dots\dots\dots (27-2)$$

إذ إن:

α_i : ثابت الإستقطابية الإلكترونية، هذا النوع من الاستقطاب ينتج خلال مدة زمنية وجيزة بحدود (10^{-15} s) [116].

Ionic Polarization

▪ الاستقطاب الايوني

يعرف بأنه إجهاد إلكتروني يتولد في مركب كيميائي يحتوي الصفة الايونية، ويتكون الاستقطاب الايوني وذلك عند وقوع المادة تحت تأثير مجال كهربائي ، حيث يعمل المجال الكهربائي على تغيير طول الأواصر الايونية من خلال إزاحة الأيون الموجب إلى اليمين عن طريق اتجاه المجال الكهربائي والأيون السالب إلى اليسار، وكما مبين في الشكل (b-12-2)، وبسبب ذلك يتولد صافي عزم ثنائي القطب في الجزيئة ويتناسب عزم ثنائي القطب (\vec{m}_i) طرديا مع قوة المجال الكهربائي كما في العلاقة [117-119]:

$$\vec{m}_i = \alpha_i \vec{E} \dots\dots\dots (28-2)$$

إذ إن:

α_i : ثابت الاستقطابية الأيونية.

إنّ الاستقطاب الايوني لا يعتمد اعتمادا كلياً على درجة الحرارة، ويسمى هذا النوع من الاستقطاب الايوني باستقطاب الأشعة تحت الحمراء (Infrared Polarization)، أو الاستقطاب الذري وذلك لأنه يحدث بسبب الإزاحة النسبية التي تحصل في الذرات نفسها داخل الجزيئة، وضمن مدى التردد الواطئ. لا يجوز فصل الاستقطاب الذري عن الاستقطاب الإلكتروني إلا في حالة الجزيئة أحادية الذرة (Monatomic Molecules)، حيث أن الاستقطاب الايوني لا يحدث في مثل هذه الجزيئات وكما إن الزمن المستغرق لتكوين ثنائيات الأقطاب إنما هو بحدود (12-10-13-10).

Orientalional Polarization

• الاستقطاب الاتجاهي

يحدث الاستقطاب الاتجاهي في الجزيئات التي تحتوي عزم ثنائي القطب الدائم لو كان ذلك في حالة غياب المجال الكهربائي، كما في الشكل (2-12-c) ، وتسمى هذه الجزيئات بالجزيئات القطبية أو المواد الثنائية القطبية، كما ان هذه المواد وعلى الرغم من ان الجزيئات المنفردة فيها تحتوي عزوما دائمية فأناً صافي الاستقطاب يكون صفراً، وذلك بسبب أن العزوم الجزيئية تكون عشوائية الاتجاهات الامر الذي يؤدي إلى إلغاء عزوم بعضها البعض. وفي حالة تسليط مجال كهربائي على المواد الثنائية القطبية ففي هذه الحالة فان الثنائيات ستميل باتجاه المجال الكهربائي، حيث يقوم المجال الكهربائي بالعمل على تراصف الجزيئات (الثنائية القطبية) باتجاهه [117, 118] ومن المعلوم أنه من قبل المجال الكهربائي.

$$\vec{m}_d = \sqrt{3\alpha_d k_B T} \dots\dots\dots (29-2)$$

إذ إن:

α_d : ثابت الاستقطابية الاتجاهية.

k_B : ثابت بولتزمان.

T : درجة الحرارة.

إن زمن الاسترخاء (Time Relaxation) المرتبط بهذا النوع من الاستقطاب يكون طويل نسبياً، بالاعتماد على شدة المجال الكهربائي وايضا نوع المادة [119].

رابعاً: الاستقطاب البيئي

Interfacial Polarization

هذا النوع من الاستقطاب بالإمكان ان يحدث في المواد المتغايرة الخصائص (Heterogeneity) كما في الشكل (2-12-d)، وبسبب احتواء معظم بلورات هذه المواد على عيوب (Defects) حيث تكون على شكل ذرات شائبة أو فراغات في البلورة أو قد تكون فقاعات هوائية في السائل أو مناطق ليست متجانسة من المادة. وربما تتخلل المادة حواجز قد تنجم عن هذه العيوب أو ربما تكون تلك الحواجز ناتجة عن وجود شقوق. وإن وقوع مثل هذه الشوائب تحت تأثير المجال الكهربائي، ولأنها مشحونة فسوف يمكنها ذلك من الانتقال من خلال البلورة الأمر الذي يجعلها سهلة الاضطهاد من قبل العيوب الأخرى، أو ربما تتراكم عند هذه العيوب، وبالتالي فإنها تعمل على خلق تراكم محلي للشحنات الكهربائية، والذي يؤدي على حث شحنات كهربائية معاكسة في الجهة الأخرى مسببة بذلك إلى نشوء ثنائيات قطبية في المادة، حيث ان هذه الثنائيات سوف لا تقتصر على ذرة واحدة، أو جزيئة وإنما تمتد ضمن مناطق واسعة في المادة. حيث يعتمد هذا النوع من الاستقطاب على مقدار تجانس المادة، وكذلك نسبة خلوها من العيوب بعكس الأنواع الأخرى من الاستقطاب حيث تعتمد على التركيب الكيميائي ومكوناتها، وهذا النوع من الاستقطاب يحدث في الترددات الراديوية، وربما تمتد حتى الترددات الواطئة من دون الموجات السمعية، بالاعتماد على نوع العيوب أو ربما التجانس المسبب للاستقطاب كما إن الزمن الذي يستغرق لحدوث ظاهرة الاستقطاب البيئي ($\bar{m} s$) انما هي بحدود ثوان أو ربما دقائق [117], [118]. ينشأ عزم ثنائي الإستقطاب بوحدة الحجم للمادة العازلة من خلال إسهام الأنواع المختلفة للاستقطاب، بالإمكان تمثيله بمجموعة الاستقطابات المختلفة حيث ينشأ كل منها بميكانيكية خاصة كما هو موضح بالعلاقة [119]:

$$\vec{P} = \frac{\Sigma \bar{m}_e + \Sigma \bar{m}_i + \Sigma \bar{m}_d + \Sigma \bar{m}_s}{V} \dots\dots\dots (30-2)$$

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_s \dots\dots\dots (31-2)$$

إذ إن:

$\vec{P}_e, \vec{P}_d, \vec{P}_i, \vec{P}_s$: تمثل الاستقطاب الالكتروني والايوني والاتجاهي والبيئي على التوالي [117].

	No E field ($E = 0$)	← Local E field → ($E \neq 0$)
(a) Electronic		
(b) Atomic or Ionic		
(c) Orientation or Dipolar		
(c) Interfacial		

الشكل (12-2): انواع الاستقطاب (a) الإلكتروني (b) الايوني (c) الاتجاهي (d) البيئي [118].

Thermal Properties

(11-2) الخواص الحرارية

أصبحت الاستخدامات العامة وأيضاً الهندسية للمواد المركبة مؤخراً تعتمد اعتماداً كلياً على الخصائص الفيزيائية للمادة. لذلك، من الضروري دراسة هذه الخصائص وفهمها بالكامل من أجل إجراء بعض التحسينات اللازمة. تعتبر الموصلية الحرارية (k) من أهم الخصائص الفيزيائية التي تهتم بها الباحثين، وهي درجة التزجج ونقطة الانصهار البلورية والتحليل الحراري الوزني. الغرض الرئيسي من دراسة الخواص الحرارية هو تحديد السلوك الحراري لهذه المواد لتحديد دورها المناسب في المجال العلمي، سنناقش فقط التوصيل الحراري هنا.

Thermal Conductivity

(1-11-2) التوصيلية الحرارية

تعتبر الموصلية الحرارية إحدى ظواهر انتقال الحرارة في المواد الصلبة، ويمكن تفسير كيفية تأثر المادة بالحرارة بهذه الظاهرة الفيزيائية. يتم تعريف التوصيل الحراري على أنه مقدار الحرارة المنقولة لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمنية عندما تختلف درجات حرارة السطح الداخلي والخارجي بمقدار درجة واحدة. بشكل عام، تكون الموصلية الحرارية للمواد الصلبة أعلى من الموصلية الحرارية للسوائل، وهي أعلى من الموصلية الكهربائية للغازات. يحدث التوصيل الحراري في توصيل المواد الصلبة عن طريق تحريك الفونونات والإلكترونات الحرة من مناطق ذات طاقة أعلى إلى مناطق ذات طاقة أقل. تساهم الإلكترونات

الحرارة قليلاً في التوصيل الحراري لهذه المواد. أما بالنسبة للمواد العازلة ، فإن الفونونات تنقل الحرارة بالكامل بسبب نقص الإلكترونات الحرة. يتم التعبير عن الحرارة المتحركة بتطبيق قانون فورييه [120] :

$$Q = -k A \frac{dT}{dx} \dots\dots\dots (32-2)$$

إذ إن :

Q : كمية الحرارة المنتقلة بوحدة (J/sec).

k : التوصيلية الحرارية بوحدة (W/m.K).

A : مساحة المقطع العمودي على اتجاه انتقال الحرارة بوحدة (m²).

$\frac{dT}{dx}$: الانحدار الحراري (Thermal Gradient) في الوسط بوحدة (°C/m).

تشير العلامة السلبية إلى أن انتقال الحرارة يكون من منطقة درجة حرارة عالية إلى منطقة درجة حرارة منخفضة.

توجد طرق مختلفة لقياس التوصيل الحراري حسب نوع المادة سواء كانت موصلة أو عازلة كما يلي:

- 1- طريقة سيرل (Searle's Method) تستعمل لقياس التوصيلية الحرارية لمادة جيدة التوصيل الحراري كالححاس إذ إن مبدأ القياس هو تطبيق لقانون فوريير
- 2- قرص Lee's هو شكل قرص يستخدم لقياس التوصيل الحراري للمواد ذات الموصلية الحرارية السيئة ، مثل تلك التي تحتوي على قاعدة بوليمر ، كما هو موضح في الشكل (2-13) ، حيث يتم وضع نموذج (S) بين قرصين من النحاس (A ، B) وأقراص التلامس (B) السخانات الكهربائية (C) ، ثم الأقراص (C) ، وبناءً على حساب حرارة عينة المادة الممثلة بالأقراص (S) ، يتم حساب القيمة (K) من العلاقة التالية [113].

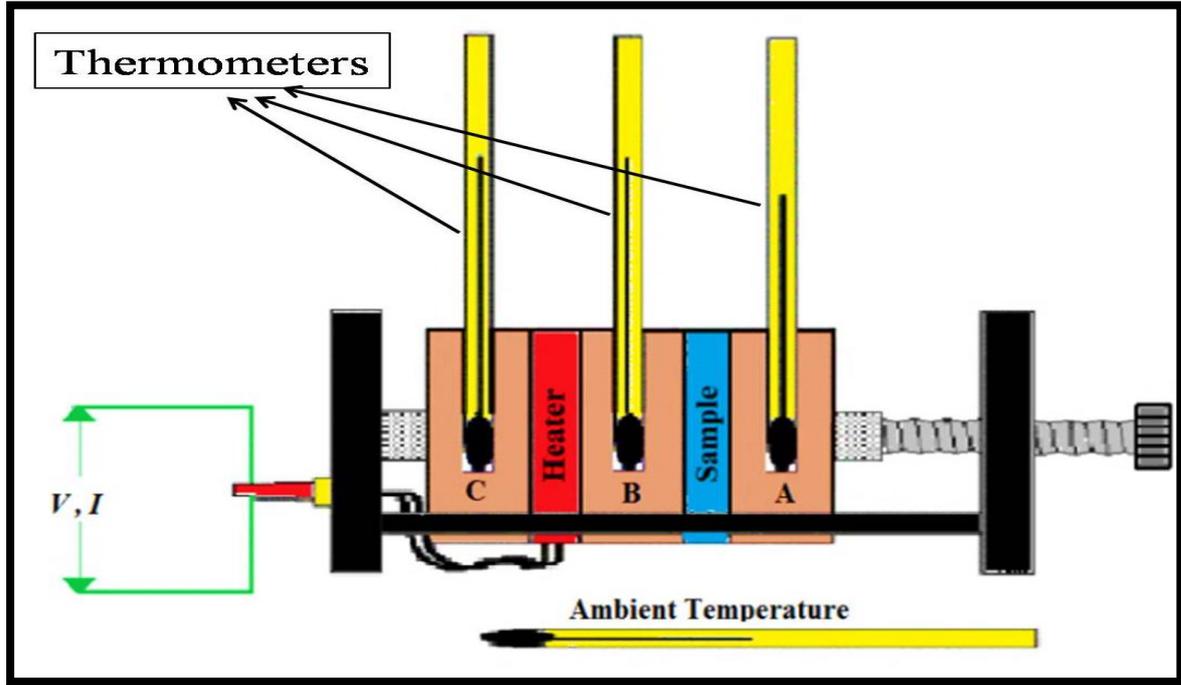
$$k [(T_B - T_A) / ds] = e [T_A + r/2 (d_A + ds/4) T_A + ds T_B / 2r] \dots\dots\dots (33-2)$$

إذ إن e: تمثل كمية الطاقة الحرارية المارة عبر وحدة مساحة مادة القرص لكل ثانية (W/m². K) وتحسب من العلاقة الآتية:

$$IV = \pi r^2 e (T_A + T_B) + 2\pi r e [d_A T_A + ds / 2 (T_A + T_B + d_B T_B + d_C T_C) \dots\dots\dots (34-2)$$

T_A, T_B, T_C: تمثل درجة حرارة القرص (A, B, C) على التوالي،

d: سمك القرص بوحدة (m) ، r: نصف قطر القرص بوحدة (m) ، I: التيار المار في ملف المسخن بوحدة (Ampere) ، V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن بوحدة (Volt) .



الشكل (13-2) : جهاز قياس التوصيلية الحرارية- قرص لي [121].

Antibacterial Activity

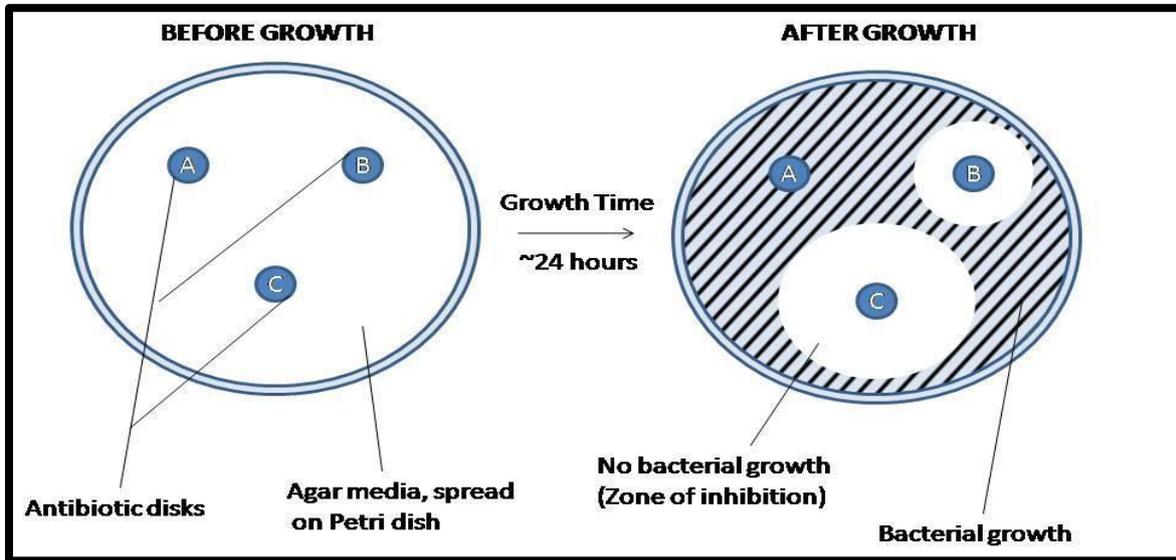
(12-2) اختبار الفعالية البايولوجية

البكتيريا هي من الكائنات الحية البدائية ذات الخلية الواحدة ، ولها العديد من الأشكال ،وقد تم تطوير تقنية خاصة تستخدم لصيغ البكتيريا من قبل العالم الدنماركي (Gnam Christian) في عام 1884 ، وتسمى هذه التقنية تلوين جرام ، حيث يتم استخدام صبغة تسمى البنفسجي ، وتصبح البكتيريا ملونة باللون البنفسجي ، ثم يتم وضع محلول اليود ثم يزال اللون بالكحول ومن خلال هذه الصبغة يتم تصنيف البكتيريا إلى فئتين بناء على القدرة على التلوين استخدام اجراء تلوين جرام ، بالإضافة إلى أساس بنية جدار الخلية الى بكتيريا ذات صبغة سالبة الجراد وكن ذات صبغة موجبة الجرام [122] .

Agar Diffusion Test

(1-12-2) اختبار انتشار الاكار

اختبار انتشار الاكار (Agar Diffusion Tet) ، أو اختبار حساسية المضادات الحيوية في انتشار القرص .تستخدم محلول نانوي يحتوي على المضادات الحيوية لفحص مدى تأثير تلك المضادات . في هذه الطريقة عمل حفر بمقياس (6mm) و(9mm) يتم وضع محلول نانوي التي تحتوي على المضادات الحيوية في حفر عند طبق المولر هنتون اكار (Agar Mueller Hinton) حيث يتم وضع البكتيريا ، ويترك الطبق لمدة حضانة (12-24hour) بعد انتهاء مدة الحضانة ، أما تنمو البكتيريا على الاقراص ، او يحصل تثبيط وقتل لها ، وهذا يظهر من خلال المنطقة التي حول الأقراص والتي هي تسمى منطقة التثبيط [123] ، كما هو موضح في الشكل (14-1)



الشكل (14-2): اختبار انتشار قرص اكار (agar) [124].

Zone inhibition

(2-12-2) منطقة التثبيط

يعتمد حجم منطقة التثبيط على العديد من الظروف، أحدها مدى كفاءة قرص العينة المراد فحص فعاليتها اتجاه البكتيريا. اما الطرف الآخر الذي من الممكن ان يؤثر على حجم منطقة التثبيط هو مدى انتشار المضاد او العينة داخل وسط اكار (agar) والذي بدوره يعتمد على التكوين الجزيئي للمضاد الحيوي. بمجرد قياس قطر المنطقة أو عرضها ، يجب مقارنته بقاعدة بيانات لمعايير المنطقة لتحديد ما اذا كانت البكتيريا التي تتم دراستها حساسة او معتدلة الحساسية او مقاومة للمضادات الحيوية المعنية [125].

Bacteria Killing Mechanism

(3-12-2) آلية قتل البكتيريا

تتضمن آلية قتل البكتيريا تدمير جدار الخلية والغشاء السيتوبلازمي من خلال إنتاج أنواع من جذور الأوكسجين التفاعلية (ROS) مثل جذور الهيدروكسيل وبيروكسيد الهيدروجين. وهذا يؤدي مبدئياً إلى تسرب المحتويات الخلوية ثم تحلل الخلية وقد يتبعها تأكسد كامل للخلية البكتيرية [126]. وهذا يعتمد على طبيعة المادة من حيث مدى تفاعلها مع الأوكسجين، كذلك يعتمد على نفاذية الغشاء الخلوي فكل ما تزداد نفاذية الغشاء الخلوي يؤدي إلى زيادة الضرر لجميع طبقات جدار الخلية، ان تلف الغشاء يسمح بتسرب مكونات الوزن الجزيئي الأعلى مثل البروتينات، والذي قد يتبعه تمزق الغشاء السيتوبلازمي في الداخل من خلال المناطق المتدهورة من الببتيدوغليكان مما يؤدي إلى تأكسد كامل في الخلية [127].

Escherichia Coli (E.Coli)

❖ بكتيريا أشريشيا القولون

هي عصيات سالبة لملون غرام والبكتيريا الاوسع انتشار بين أفراد العائلة المعوية اذا انها تعيش في أمعاء الانسان و الحيوانات ذات الدم الذي يمتاز بالحرارة الحارة, وبكتيريا (E.Coli) غير المرضية هي جزء من النبات الطبيعي والقسم الاخر منها تكون مرضية تسبب خمج الجهاز الهضمي و خمج المجاري البولية وايضا التعفن الدموي, وحيث وصفت للمرة الاولى من لدن العالم (Theoder Echerich) سنة (1885م) في المانيا, حيث سميت في وقتها (Bacterium Coli) وهي الآن معروفة بأسم (E.Coli). اذ ان معظم سلالاتها ليست ممرضة, ماعدا بعض الأنماط المصلية واذ انها يمكن أن تسبب التسمم الغذائي الحاد للمضيف حيث انها مسؤولة بصورة مباشرة عن سحب المنتجات الغذائية ذلك بسبب تلوث الأغذية, بما أنها جزء من النبات الطبيعي في القناة الهضمية وحيث بالإمكان أن يستفيد منها المضيف عن طريق انتاج فيتامين (K2), حيث تتحرك بشكل مفرد أو ربما بشكل أزواج من خلال أسواط محيطية ليست مكونة للأبواغ الهوائية أو اللاهوائية الأختيار [128].

Staphylococcus aureus

❖ المكورات العنقودية الذهبية

وهي بكتيريا كروية الشكل موجبة الجرام (gram-positive)، سميت بهذا الاسم (مكورات عنقودية) لأنها تترتب بشكل كرات غير منتظمة تشبه عنقود العنب عند رؤيتها تحت المجهر، اما تسمية (ذهبية) وذلك لأنها تظهر على شكل مستعمرات صفراء اللون عند زراعتها على وسط أكار الدم (Blood Agar) توجد عادة على جلد الإنسان أو في الأنف،

وهي أحد أكثر أسباب جراثومة الدم والتهاب الجهاز التنفسي بالإضافة إلى ذلك ، يمكن أن تسبب هذه البكتيريا عدوى عيدة في الجلد والأنسجة الرطبة ، خاصة عند حدوث آفات الأنسجة المخاطية . يمكن أن تنتشر البكتيريا عن طريق ملامسة القيح من جرح مصاب ، أو عن طريق ملامسة الجلد ، أو عن طريق ملامسة الأدوات التي يستخدمها الأشخاص المصابون مثل المناشف ، والسجاد ، والملابس ، والمعدات الرياضية[129].

Streptococcus mutans

❖ المكورات العقدية الطافرة

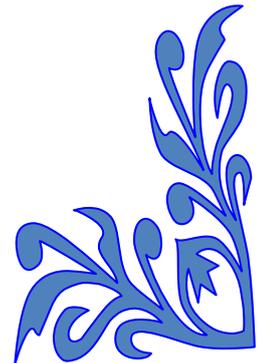
هي بكتيريا ايجابية جرام (gram positive) ولا هوائية اختياريًا تتواجد غالبًا في التجويف الفم والبلعوم للإنسان وتعتبر مساهم كبير في تسوس الاسنان ، تم اكتشافها لأول مرة بواسطة العالم كلارك سنة 1924. يمكن ان تتعايش هذه البكتيريا في الفم جنبًا إلى جنب مع العديد من الانواع البكتيرية الأخرى مما تؤدي الى حدوث أمراض الفم والأسنان ، تعد البكتيريا العقدية الطافرة هي الأكثر انتشارًا بين الحفر والشقوق حيث تشكل (39%) من البكتيريا التي تعيش في الفم . يمكن ان تعيش ضارة او غير ضارة وذلك طبقًا لنوعها ,ومع ذلك فإنه تحت ظروف معينة يمكن ان تتحول البكتيريا غير الضارة الى انتهازية ومسببة للأمراض[130].



الفصل الثالث

الجزء العملي

Experimental Work



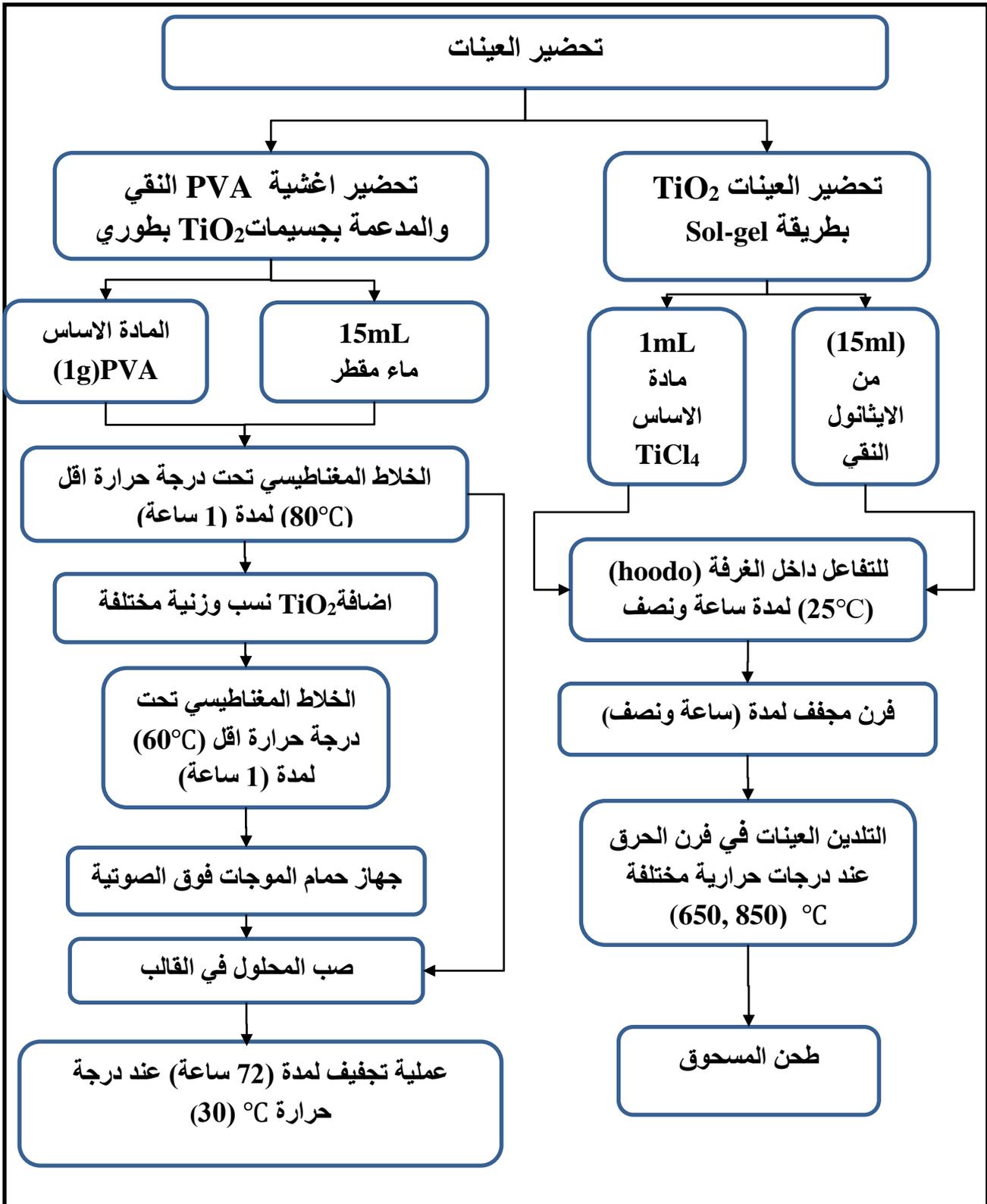
Introduction

(1-3) المقدمة

يتضمن هذا الفصل الجانب العملي للدراسة، ويحتوي على أربع محاور رئيسية، المحور الاول يتضمن التعرف على خواص ومميزات للمواد المستخدمة (مادة الاساس) وعلى المواد الاولية المستخدمة في تحضير المادة النانوية وطريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel) المستخدمة في تحضير جسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي واهم خواصها ومميزاتها.

أما المحور الثاني التعرف على خواص ومميزات الاغشية وكيفية تحضير الأغشية البوليمرية النقية (PVA)، والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنثاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) وبنسب وزنية مختلفة (wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكلسنة بدرجات الحرارة $^{\circ}C$ (650 , 850) على التوالي .

أما المحور الثالث يتعلق بالأجهزة المستخدمة في تحضير العينات واسلوب تحضير العينات ,مع عرض الأشكال هذه العينات وأبعادها، والمحور الرابع يتضمن تعريفا للأجهزة المستخدمة لأجراء الاختبارات المنجزة و التطبيق الحيوي. والشكل (1-3) يبين مخططا للخطوات العملية المتبعة لتحضير العينات ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي واغشية PVA النقي والمدعمة بجسيمات TiO_2 النانوي بطوري الأنثاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) في الدراسة الحالية.



الشكل (1-3): مخطط الخطوات العملية المتبعة في الجزء العملي.

Materials Used

(2-3) المواد المستخدمة

Matrix Material

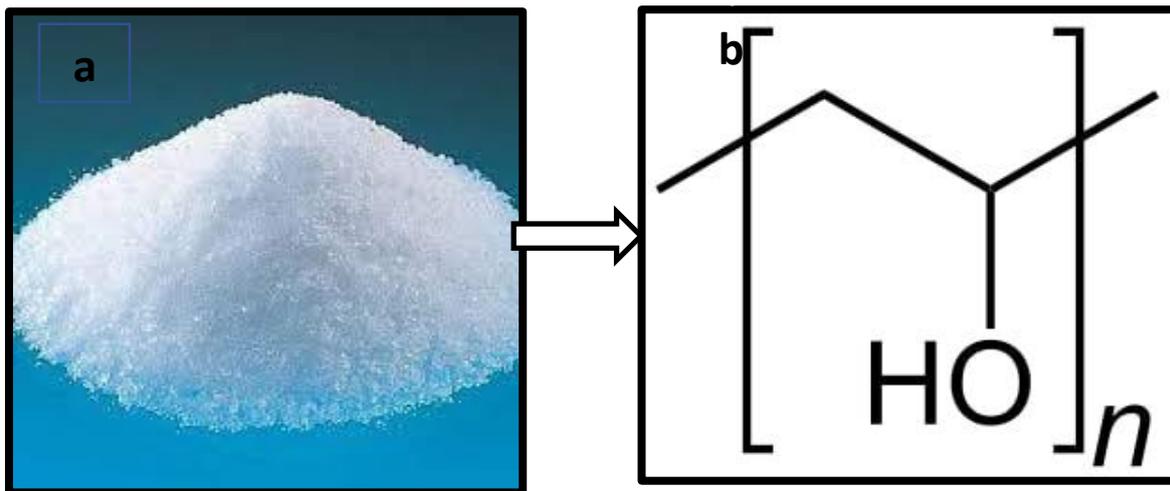
(1-2-3) المادة الاساس

المادة الاساس التي استخدمت في تحضير اغشية المترابطة هي بوليمر بولي كحول

الفانيل (PVA) المصنع من قبل شركة (Central Drug House (P) Ltd. New Delhi ، (INDIA). ذو الوزن الجزيئي (60000–125000). ويمتاز بأنه شفاف مائل الى البياض، عديم الرائحة وغير سام، ويذوب في الماء المقطر فقط عند تسخينه بدرجة حرارة (80°C) فما فوق ويكون قليل الذوبان في الايثانول . الجدول (1-3) يوضح بعض خصائص بوليمر كحول الفانيل (PVA) المستخدم.

الجدول (1-3): بعض خواص بوليمر بولي الفانيل (PVA).

Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA)	
Description	White crystalline powder/flakes/granules
Solubility	4% Solution in hot water is clear and colourless
Molecular Weight	125000 g/mol
Ash	Max 5.0%
Degree of hydrolysis	87 – 89 %



الشكل (2-3): (a) المظهر الخارجي لبولي كحول الفانيل (PVA) (b) الصيغة التركيبية.

Reinforcement Material

(2-2-3) المادة المدعمة

تم تحضير جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية باستخدام طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) التي لها مزايا منها: طريقة كيميائية بسيطة، وعدم السمية، وانخفاض التكلفة. قد تعدّ تكلفة تحضير جسيمات TiO_2 النانوية على المستوى الصناعي هي من العوامل ضرورية جدا في إنتاج وتصنيع جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية. لذلك فإنّ استخدام طريقة أو تقنية بسيطة، ومواد رخيصة وغير سامة هي عوامل مهمة، بالإضافة إلى ذلك فإن حجم (Size) و شكل (Morphology) واستقرار (Stability) من خصائص جسيمات TiO_2 النانوية المحضرة يجب أن تؤخذ في نظر الاعتبار بسبب أهميتها الكبيرة. تم استخدام المواد الأولية التي استخدمت في تحضير جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية موضح في الجدول (2-3).

جدول (2-3): يوضح المواد الأولية التي تم استخدامها في تحضير جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية.

Chemical Name	Specification
Titanium Tetrachloride 99.99% $TiCl_4$	BDH, Englan
Absolute ethanol (99.99% CH_3CH_2OH)	GCC (U.K)

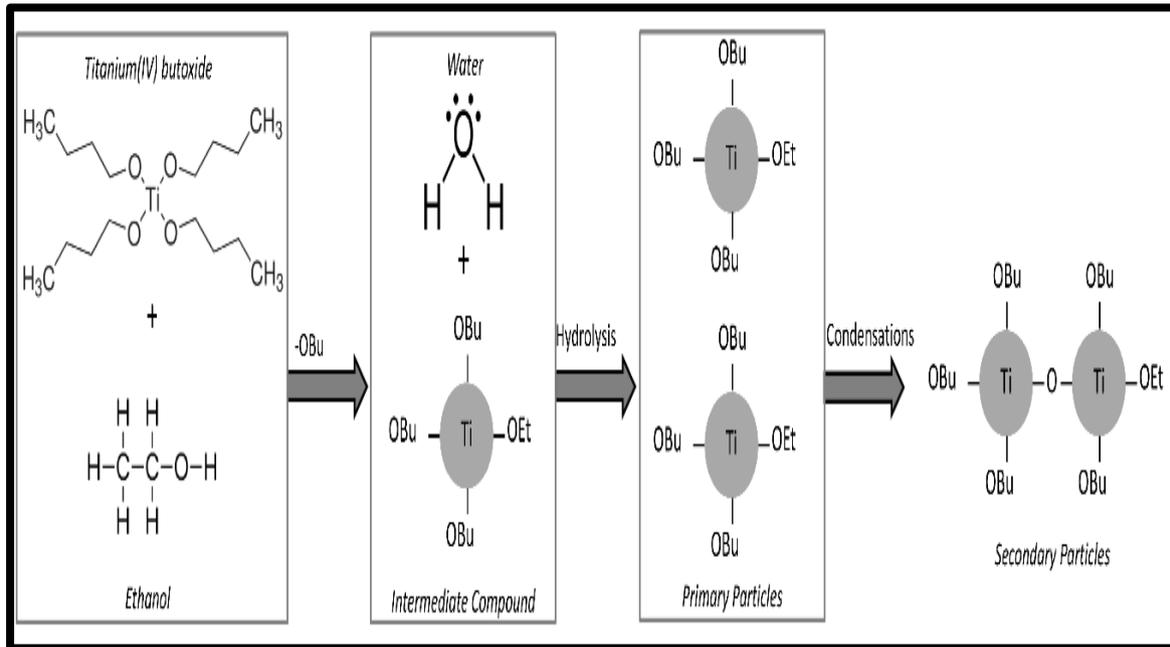
(3-3) تحضير جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية

Tin Oxide TiO_2 Nanoparticles Preparation

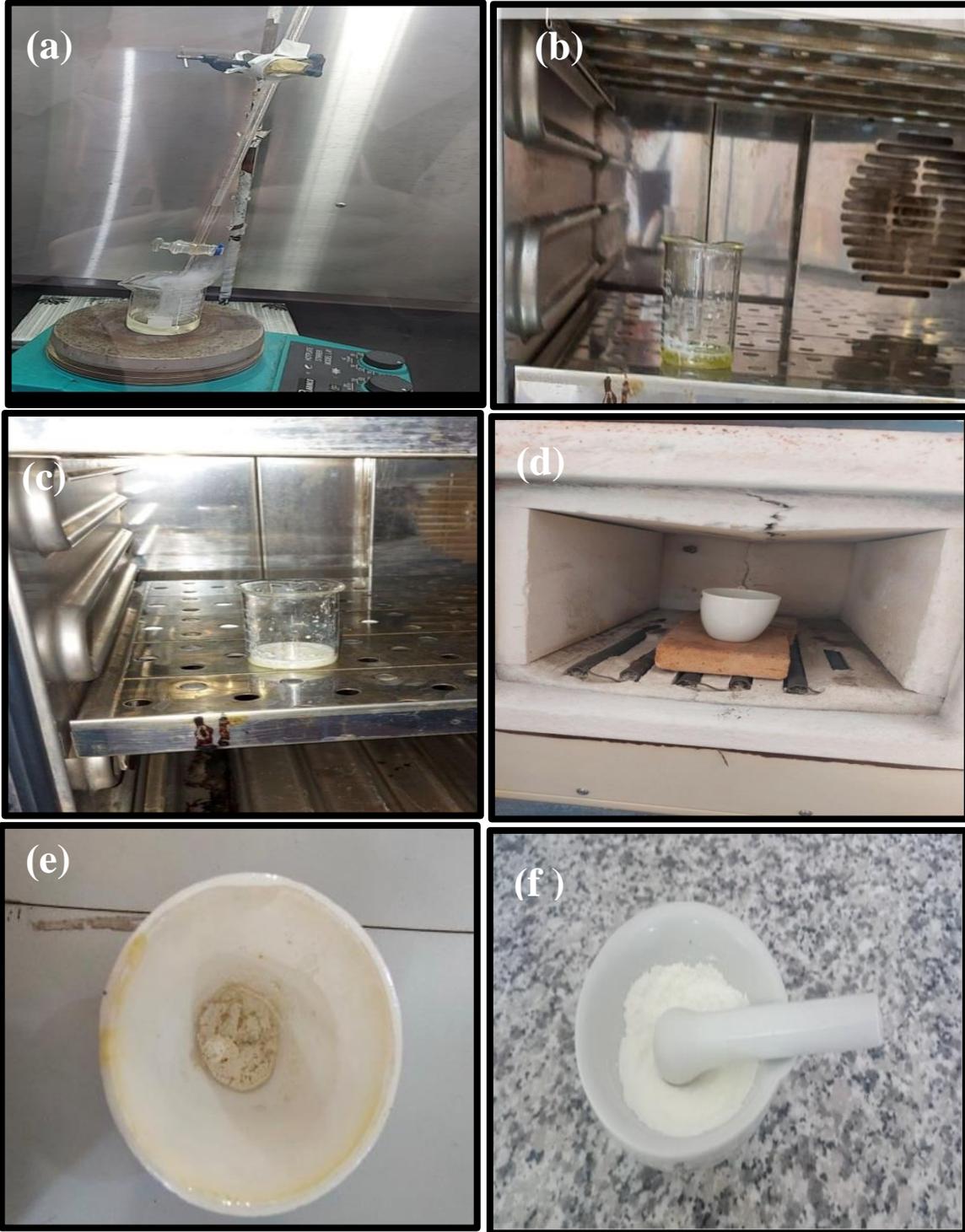
تم تحضير جسيمات أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية باستعمال طريقة (محلول-هلام) (Sol-Gel) عن طريق اتباع الخطوات الآتية: تم إضافة (1ml) من مادة رباعي كلوريد التيتانيوم (Titanium Tetrachloride 99.99% $TiCl_4$) بواسطة سحاح مدرجة على شكل تقطير ببطء شديد إلى (15ml) من الإيثانول النقي (Absolute ethanol) عند درجة حرارة الغرفة (25°C) كمحاليل أولية (Starting Solutions) للتفاعل داخل الغرفة (hoodo) أثناء عملية الإضافة نلاحظ تصاعد ابخرة بيضاء ناتجة عن التحلل المائي لمادة رباعي كلوريد التيتانيوم كما موضح في الشكل (a-4-3)، ثم بعدها تم خلط المحلولين تحت التحريك المستمر وبدون الحرارة بواسطة الخلاط المغناطيسي بدرجة الحرارة الغرفة لمدة

ساعة ونص للحصول على محلول متجانس (Homogenous Solution) لونه أصفر فاتح كما موضح في الشكل (b-4-3). مع استمرار عملية التحريك لحين الوصول للرقم الهيدروجيني (الحمضية) (pH) عند (pH=1.4) للمحلول، وبعده نضع المحلول المتجانس في فرن مجفف لمدة (ساعة ونصف) بدرجة حرارة اقل من (100 °C).

تم الحصول على هلام كثيف ابيض اللون كما مبين بالشكل (b-3-3) ومن ثم تبعتها عملية كلسنة (Calcination Process) بوضعه في فرن الحرق عند درجات حرارية مختلفة (650, 850)°C لمدة (2 ساعة) تم طحن المادة الصلبة بشكل جيد للحصول على مسحوق ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي كما في الشكل (c-d-f-4-3). وتم اجراء قياس حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction) تبين حصول ثنائي أوكسيد التيتانيوم بطورين (الاتناس و الروتايل) حصول على الطور الانتاس عند درجة الحرارة (650°C) وتم حصول أيضا على الطور الروتايل عند درجة حرارة (850°C).



الشكل (3-3): الية تشكيل الجسيمات TiO₂ النانوية.



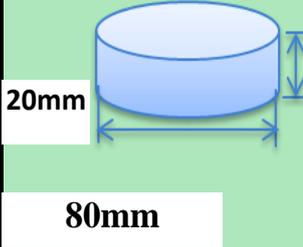
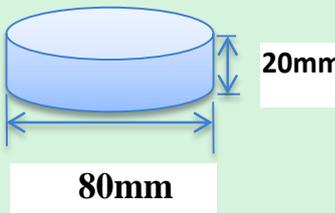
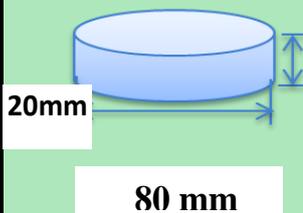
الشكل (3-4): الخطوات العملية للتفاعل الكيميائي للتحضير بطريقة محلول هلام لجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي.

Molds Preparation

(4-3) تهيئة القوالب

تم عمل واجراء تهيئة قوالب زجاجية دائرية الشكل، يتم تنظيف القوالب من الاتربة جيداً وتوضع على سطح معتدل ومستوي، والجدول (3-3) يوضح مخطط الابعاد القياسية للقوالب.

الجدول (3-3): مخطط الابعاد القياسية للقوالب.

سمك العينة	الابعاد القياسية للقالب	نوع الفحص او الاختيار
40 μm	 <p>20mm</p> <p>80mm</p>	الفحص البصري (UV- VIS)
80 μm	 <p>20mm</p> <p>80mm</p>	فحص التوصيلية الحرارية
1450 μm	 <p>20mm</p> <p>80 mm</p>	الفحص الكهربائي L C R Metter

Samples Preparation

(5-3) تحضير النماذج

يتضمن تحضير النماذج (الأغشية البوليمرية) لمرحلتين: وهما تحضير الاغشية البوليمرية النقية والأغشية البوليمرية المترابكة والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب ووزنية مختلفة (wt%) (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكلسنة بدرجات الحرارة (°C) (650 , 850) على التوالي وكما يأتي:

(1-5-3) تحضير الاغشية البوليمرية النقية والمدعمة بجسيمات TiO_2 النانوية

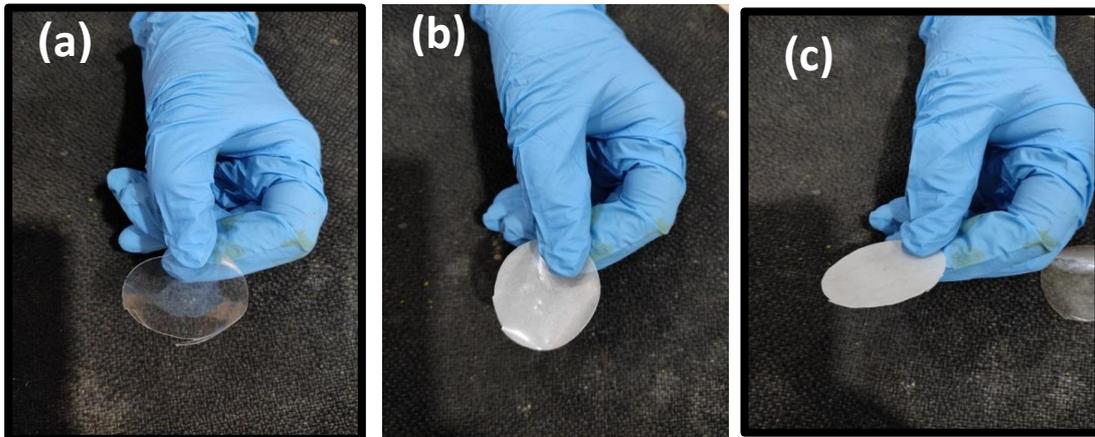
Pure Polymeric Films Preparation

تم تحضير غشاء بوليمري نقي من بوليمر (PVA) وبالإضافة إلى تحضير غشاء بوليمري مركبة (PVA/TiO_2) والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية بطوري بسبب وزنية مختلفة باستخدام طريقة صب المحلول (Casting Solution) على قوالب زجاجية، إذ أجريت عملية تنظيف لهذه القوالب من أجل التخلص من الأوساخ والأتربة ووضعها على سطح مستوي.

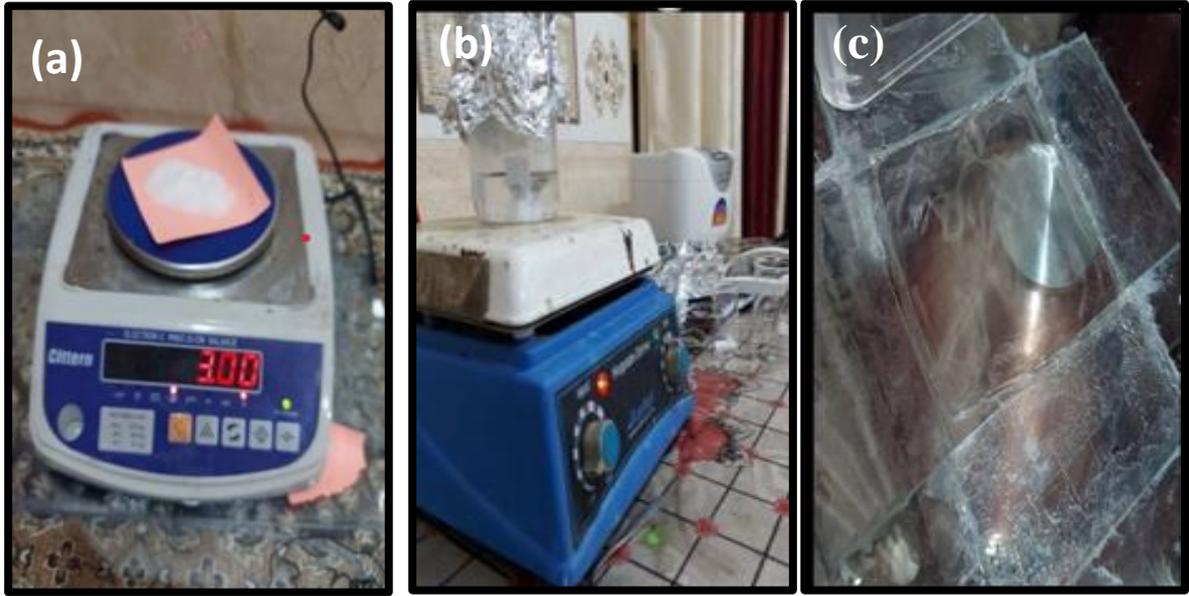
تم تحضير الغشاء النقي من بوليمر (PVA) بواسطة اضافة (1g) من بوليمر (PVA) الى (15ml) من الماء المقطر مع الخلط المستمر باستعمال الخلاط المغناطيسي تحت درجة حرارة اقل (80°C) لمدة (1 ساعة) تقريبا من أجل الحصول على محلول بوليمري متجانس ، بعدها تم صب المحلول على القوالب الزجاجية الخاصة الموضوعه على سطح مستوي بكمية للحصول على أغشية (PVA)، ثم تلتها عملية تجفيف لمدة (72 ساعة) عند درجة حرارة (30°C) من أجل التخلص من الرطوبة وبقايا المذيب كما موضح الشكل (a-b-c-6-3) يوضح العمل اغشية النقية لـ PVA. اخيرا، تم رفع اغشية (PVA) النقية المحضرة من القوالب الزجاجية بعناية كبيرة وحفظها بحاويات بلاستيكية معزولة لتكون جاهزة لأجراء الفحوص المطلوبة. من اجل تحضير اغشية للمترابكات البوليمرية النانوية المكونة من ($\text{PVA/TiO}_2\text{Anatase}$) و ($\text{PVA/TiO}_2\text{Rutile}$) كمادة اساس بنسبة وزنية (PVA) ثابتة ، المدعم بنسب وزنية مختلفة (wt%) (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) من جسيمات اوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المكلسن عند درجة حرارة (650°C) طور الاتاناس ,بالإضافة إعادة نفس خطوات العمل للجسيمات TiO_2 النانوي المكلسن عند درجة الحرارة (850°C) طور الروتايل , يتم تحضير الاغشية النانوية المترابكة (PVA/TiO_2) بواسطة اضافة (1g) من

بوليمر (PVA) الى (15ml) من الماء المقطر مع الخلط المستمر باستعمال الخلاط المغناطيسي تحت درجة حرارة اقل (80 °C) لمدة (1 ساعة) تقريبا من أجل الحصول على محلول مترائب بوليمر نانوي متجانس ، بعدها تم إضافة جسيمات أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية بنسب الوزنية مختلفة (1wt% , 0.8 , 0.6 , 0.4 , 0.2) لمدة (1ساعة) للحصول على محلول بوليمري نانوي متجانس وبعدها تم وضع محلول مترائب بوليمر نانوي في جهاز حمام الموجات فوق الصوتية (Utrosonic Bath) لمدة (نصف ساعة) من أجل تفتيت التكتلات الدقائق النانوية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وبعدها تم صب المحلول على قوالب زجاجية ذات ابعاد خاصة موضوعة على سطح مستوي تم قياس استوائيته باستخدام ميزان التسوية للحصول على أغشية (PVA/ TiO_2 Anatase) و(PVA/ TiO_2 Rutile) ، ثم تلتها عملية تجفيف لمدة (72 ساعة) عند درجة حرارة (30°C) من أجل التخلص من الرطوبة وبقايا المذيب (a-b-c-7-3). أخيرا، تم رفع اغشية (PVA/ TiO_2 Anatase) و(PVA/ TiO_2 Rutile)، المحضرة من القوالب الزجاجية بعناية كبيرة وحفظها بحاويات بلاستيكية معزولة لتكون جاهزة لأجراء الفحوص المطلوبة.

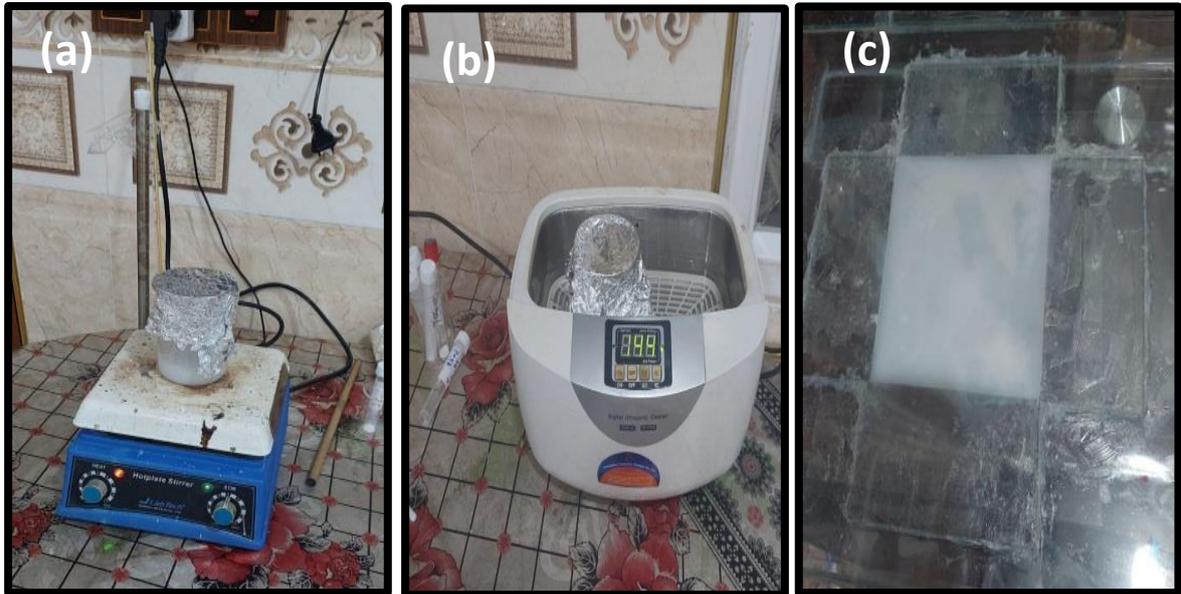
تم قياس سمك الأغشية (Films Thickness) المحضرة بواسطة جهاز (Micrometer) وأخذ قياسات من أماكن مختلفة لسطح الاغشية من أجل الحصول على معدل السمك والذي تم حسابه ليكون (25µm). الشكل (3-5) يبين صور غشاء (PVA) الشفاف النقي والغشاء المترابكة (PVA/ TiO_2 Anatase) و(PVA/ TiO_2 Rutile) الابيض اللون المحضرة.



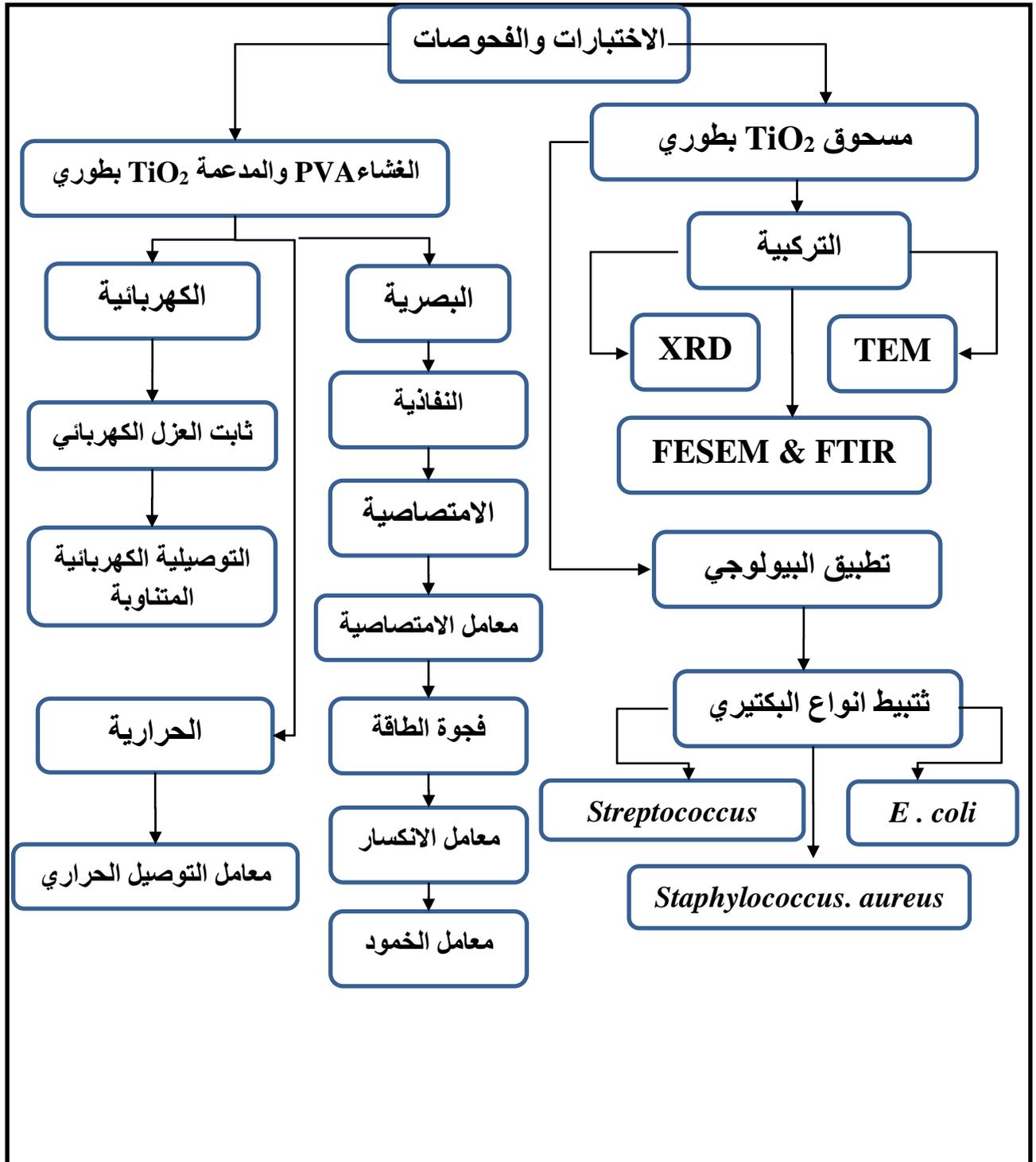
الشكل (3-5): (a) صور غشاء (PVA) الشفاف النقي وغشاء المترائب (b). (PVA/ TiO_2 Anatase) و (c). (PVA/ TiO_2 Rutile) الابيض اللون المحضرة.



الشكل (3-6): استعراض الخطوات العملية لتحضير غشاء بوليمري نقي من بوليمر (PVA).



الشكل (3-7): استعراض الخطوات العملية لتحضير الاغشية النانوية المترابطة (PVA/TiO₂Anatase) و(PVA/TiO₂Rutile).



الشكل (8-3): مخطط الفحوصات والاختبارات المنجزة.

Used Equipments

(6-3) الاجهزة المستخدمة

Structural Tests Equipments

(1-6-3) اجهزة الفحوصات التركيبية

X-ray Diffraction

(1-1-6-3) جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)

الفحص بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) هو فحص تحليلي ليس اتلافيا. يزودنا بمعلومات حول التركيب البلوري للمواد المحضرة، تم إجراء فحص حيود الأشعة السينية لمسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المحضر المكلسن وعند درجات حرارية مختلفة $(650, 850)^\circ C$ بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية نوع (Shimadzu XRD-) مع مادة هدف نوع (Cu-K α)، وتيار كهربائي (30mA)، وفرق جهد (40KV) وطول موجي (0.15405nm)، الموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا- دائرة بحوث المواد- بغداد، وكما موضح في الشكل (9-3). تم تشخيص مواقع القمم التي يحصل عندها تداخل بناء للأشعة السينية نتيجة انعكاسها من السطوح البلورية لمساحيق TiO_2 المحضر عند مدى $(20^\circ - 70^\circ)$ ، ومع مقارنة انماط حيود الأشعة السينية التي تم الحصول عليها مع بطاقات (ICDD) القياسية يمكن عن طريقها تحديد التركيب البلوري للمساحيق المحضرة، كما يمكن الحصول ايضاً من هذه التقنية على معالم تركيبية أخرى منها زوايا الحيود (θ)، أقصى عرض عند منتصف الشدة)، الحجم البلوري، المسافة البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl})، كثافة الانخلاعات وغيرها.



الشكل (9-3): جهاز حيود الأشعة السينية (XRD).

(2-1-6-3) المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)

Transmission Electctronic Microscopy

تم اجراء فحص المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) باستخدام جهاز من نوع Model: (Philips 300 nm). والذي يتم ذلك باستخدام شعاع من الإلكترونات يمر عبر عينة من مساحيق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المحضر المكلسن وعند درجات حرارية مختلفة $(850, 650)^\circ C$. مما ينتج عنه صورة مكبرة على أجهزة التصوير مثل شاشات مفلورة او على فلم فوتوغرافي. تم اجراء فحص العينات بواسطة جهاز المصنع من قبل شركة (FEI) الموجود في جامعة طهران - إيران. ويوضح الشكل (10-3) يبين جهاز الماسح الإلكتروني المستخدم ومبدأ العمل.

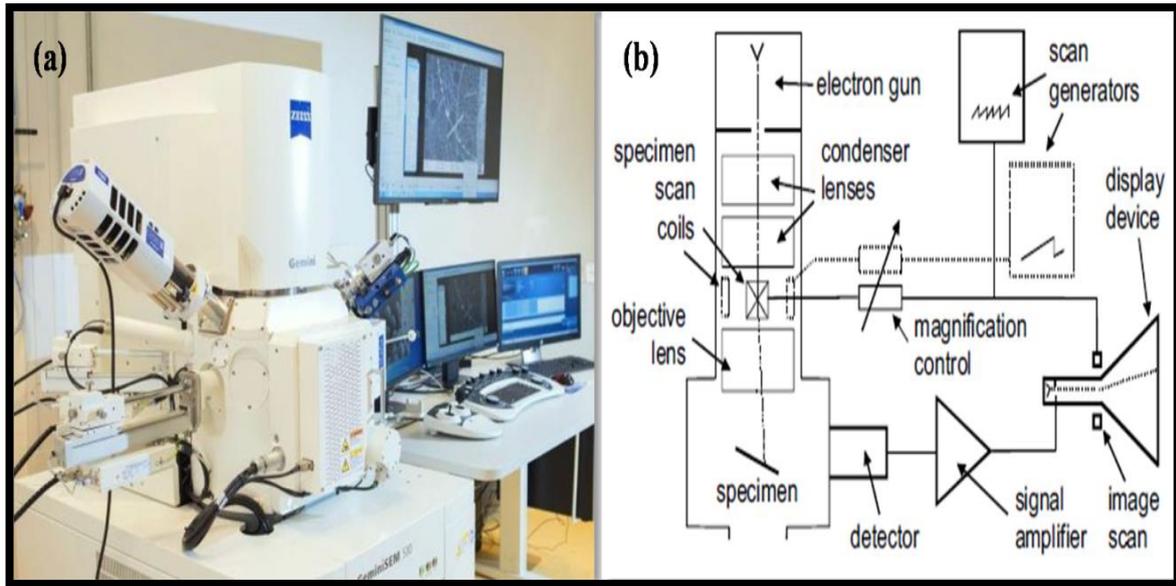


الشكل (10-3): جهاز المجهر الإلكتروني النافذ (TEM)

(3-1-6-3) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

Field Emission-Scanning Electron Microscopes

تم إجراء اختبار المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) لمسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المحضر والمكلسن عند درجات حرارية مختلفة $(850, 650)^\circ C$ بواسطة جهاز من نوع (FEI Inspect F50) المصنع من قبل شركة (FEI) الموجود في جامعة طهران - إيران، مبدأ الجهاز هو المسح من خلال شعاع إلكتروني، والذي يتفاعل مع ذرات العينة التي يتم فحصها، مما ينتج عنه إشارة تعود من سطح العينة، مما يمنحنا معلومات حول خصائص وتكوين السطح. الشكل (3-11) يبين جهاز الماسح الالكتروني المستخدم ومبدأ العمل.



الشكل (3-11): (a) جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

(b) مبدأ العمل.

(4-1-6-3) جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

Fourier-transform infrared Spectroscopy

تم إجراء التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويلات فورييه (FTIR) لمساحيق مختلفة $^{\circ}\text{C}$ (650, 850) من أجل معرفة طبيعة هيكلية أنظمة أكسيد التيتانيوم النانوي المحضر بواسطة جهاز مطياف نوع (Shimadzu Japan-IR Affinity-1) ياباني المنشأ، الموجود في كلية العلوم – جامعة ديالى – العراق، بواسطة تحديد مواقع مديات الامتصاص (Absorption Bands) للنماذج المحضرة ضمن مدى العدد الموجي ($500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$) باستخدام (KBr) ويتم عن طريق هذا القياس التعرف على أطوار أكسيد التيتانيوم TiO_2 المحضر. الشكل (12-3) يبين مطياف الأشعة تحت الحمراء.

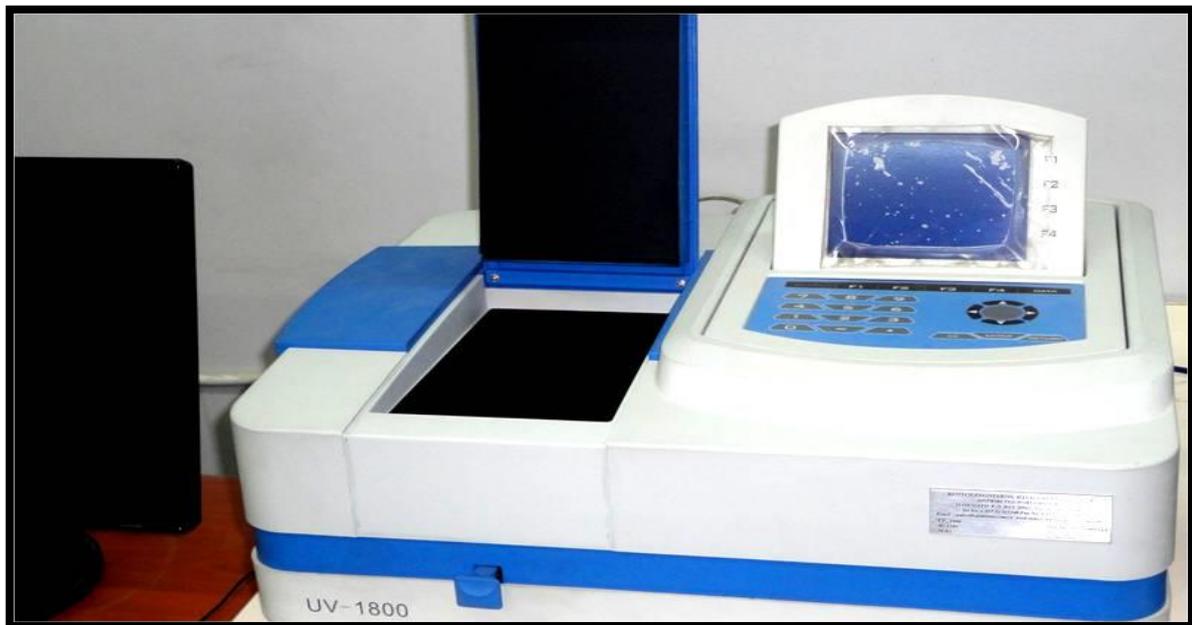


الشكل (12-3): مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

Optical Tests

(2-6-3) جهاز الفحوصات البصرية

تم تسجيل كل من طيف النفاذية وطيف الانعكاسية للأغشية البوليمرية النقية والمترابطة المحضرة في هذه الدراسة كدالة للطول الموجي، ضمن مدى الطول الموجي (100 nm – 1100) عند درجة حرارة الغرفة (25°C)، بواسطة استخدام جهاز المطياف ذو (spectrophotometer UV-Visible 1800 double beam) المصنوع من قبل شركة (Shimadzu) ذو منشأ ياباني، الموجود في كلية العلوم جامعة ديالى- العراق. تم حساب عدة ثوابت بصرية: معامل الامتصاص (α)، فجوة الطاقة (E_g)، معامل الانكسار (n_0)، معامل الخمود (k^0). الشكل (13-3) يوضح مخطط جهاز (UV-VIS) المستخدم.



الشكل (13-3): جهاز مطياف (UV-VIS).

Electrical Tests

(3-6-3) جهاز الفحوصات الكهربائية

تم إجراء الفحوصات الكهربائية (العزلية) للأغشية البوليمرية النقية والمترابكة المحضرة والمتضمنة كل من ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وعامل فقد العزلي ($\tan\delta$) والتوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) كدالة للتردد، وذلك باستخدام جهاز (LCR Metter) نوع (Agilent Impedance Analyz 4294A) ذي منشأ (Tawan) الموجود في كلية العلوم- جامعة ديالى - العراق، وضمن مدى التردد (50kHz-5MHz) عند درجة حرارة الغرفة (25°C). الشكل (14-3) يبين صورته الجهاز المستخدم.



الشكل (14-3): جهاز فحص الخصائص الكهربائية (LCR Metter).

Thermal Tests

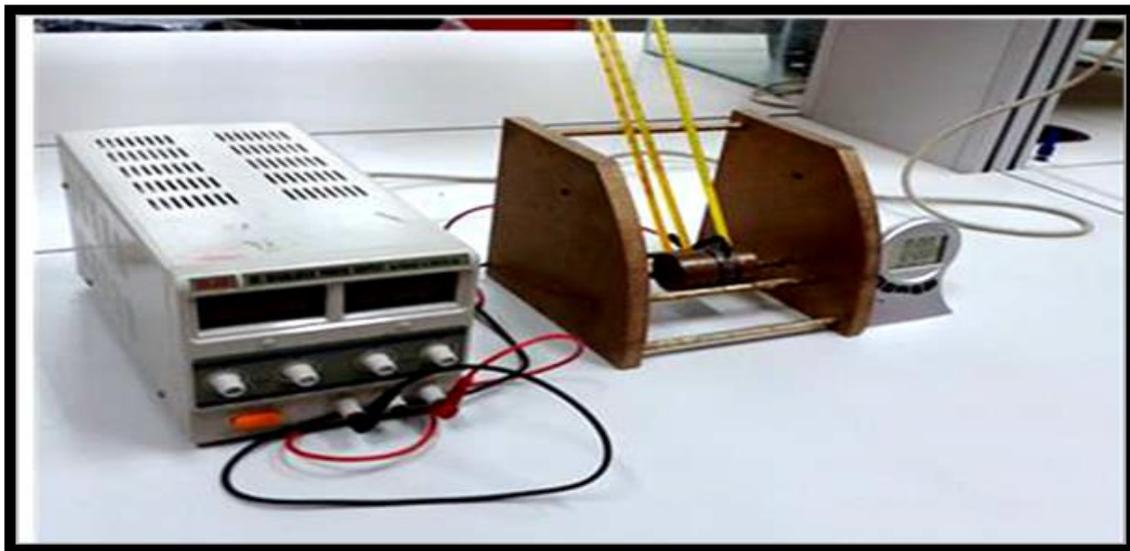
(4-6-3) جهاز الفحوصات الحرارية

Thermal Conductivity

(1-4-6-3) جهاز التوصيلية الحرارية

إستعملت طريقة قرص لي (Lee's Disc) بواسطة الجهاز المصنع من قبل شركة (Griffen and George) الانكليزية، الموجود في كلية العلوم – جامعة ديالى- العراق ، وكما موضح في الشكل (3-15)، لغرض قياس التوصيلية الحرارية للأغشية البوليمرية النقية (PVA)، والمدعمة بجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسبة ووزنية مختلفة (0.2 ، 0.4 ، 0.6 ، 0.8 ، 1)wt% والمكلسن بدرجات الحرارة (850 ، 650)°C على التوالي، عن طريق حساب معامل التوصيل الحراري (k). الجهاز قرص لي مكونة من ثلاثة أقراص (A, B, C) ومسخن كهربائي مربوط الى مجهز قدرة خارجي.

عند القياس توضع الأغشية المراد اختبارها بين القرصين (A and B)، في حين يوضع المسخن الكهربائي (Heater) بين القرصين (B, C). عند تشغيل مجهز القدرة، تنتقل الطاقة الحرارية من المسخن الكهربائي (Heater) إلى الأقراص (B, C) المجاورة ومن ثم إلى القرص الذي يليه (العينة تحت الفحص) حتى تصل الحرارة الى القرص الأخير (A). عند الوصول الى حالة الاتزان الحراري تسجل درجة حرارة كل قرص (TA, TB, TC) بواسطة المحارير المثبتة عند كل قرص.



الشكل (3-15): جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي).

Biological activity test

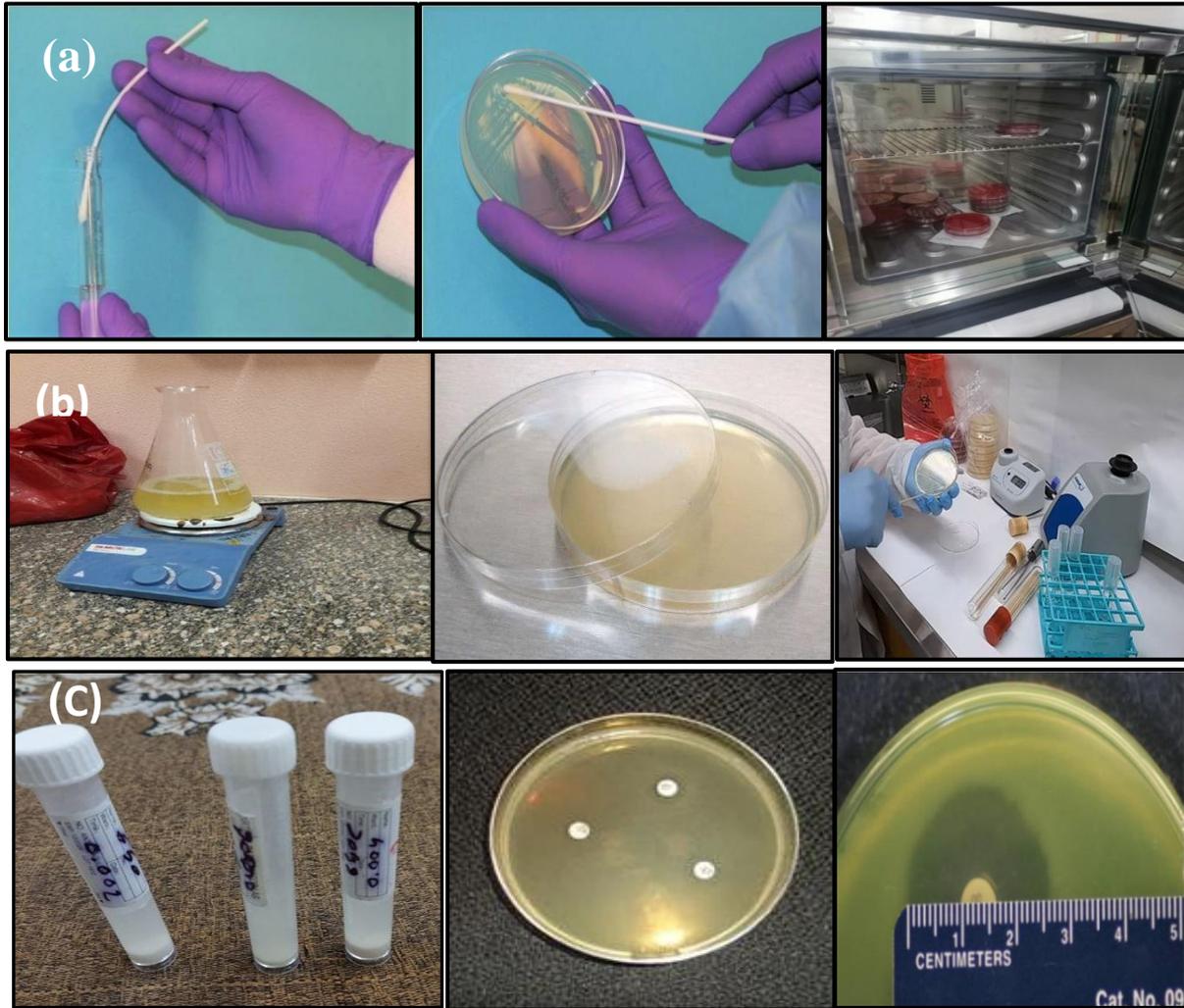
(7-3) اختبار الفعالية البيولوجية

تم إجراء اختبار النشاط البيولوجي (Disk well diffusion method) لقياس التأثير البيولوجي على العينات المحضرة ضد ثلاث أنواع من البكتيريا وهي الاشركية القولونية (*E. Coli*) السالبة لصبغة كرام وبكتيريا المكورات العقدية (*Streptococcus mutans*) الموجبة لصبغة كرام والمكورات العنقودية (*Staphylococcus aureus*) الموجبة لصبغة كرام من أجل تقديم اقتراح باستخدام العينات في تطبيقات طبية. تم إجراء اختبار النشاط البيولوجي في مستشفى المقفادية العام / ديالى، ومن خلال استخدام طريقة اختبار انتشار القرص، وفقا لمعايير المختبر السريري الوطنية (NCCLS، 1995). تم إجراء اختبار النشاط البيولوجي على النحو التالي [131].

نأخذ عدد من المستعمرات البكتيرية من الحلقة لتحضير البكتيريا العالقة ونقلها في أنابيب لتنشيط البكتيريا. تم وضع الأنابيب في الحضانة لمدة (24-48) ساعة وتقارن البكتيريا المعلقة مع محلول MacFarlane القياسي (0.5). علما ان عكارة محلول ماكفرلان هو محلول ثابت القياس يستعمل للحصول على عدد تقريبي للنمو الجرثومي والذي يعادل (1.5×10^8 cells/mm).

- ادخلت المسحة القطنية المعقمة في العالق البكتيري وتم تدويرها وضغطها داخل الانبوب فوق مستوى السائل ويتم ازالة اللقاح الزائد وبعد ذلك مررت على اطباق، الذي يحتوي على وسط اكار مولر - هنتون بحركة بطيئة بعدة مرات وبتجاهات مختلفة للحصول على نمو ومنظم كما موضح في الشكل (a-16-3).
- تحضير وسط المولر هنتون اكار الذي يستخدم في اختبار الحساسية تم تحضير مولر هنتون اكار عن طريقة إذابة (38gm) في (1000ml) من الماء المقطر وتعقيمها بالأوتوكلاف عند درجة الغليان تقريبا (120°C) وتحت ضغط (15Pounds) لمدة اقل من نصف ساعة حتى يتجانس بصورة جيدة بعدها تم تبريد المحلول وصبه في أطباق معقمة وحفظها في الثلاجة لحين الاستعمال كما موضح في الشكل (b-16-3).
- عمل حفر بمقياس (6mm) و (9mm) في الاطباق التي تحتوي الوسط الغذائي باستعمال حفار فلين معقم.
- تمت إضافة العينات المشبعة بتركيز ثابت من المادة النانوية المضادة إلى كل ثقب على حدة بواسطة الماصة الدقيقة.
- ضع الاطباق في الحاضنة لمدة 24 ساعة عند درجة الحرارة (37°C).

- بعد التحضين يتم تقييم النشاط المضاد للبكتيريا عن طريق حساب اقطار التثبيط حول كل الحفرة بالمسطرة بالمليمتر (mm) كما موضح في الشكل (c-16-3) لتحديد فعالية تركيز جسيمات ثنائي اوكسيد بين طوري (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوية مع وبدون.



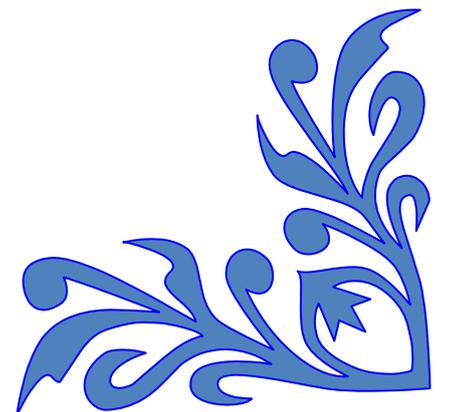
(16-3): استعراض الخطوات العملية لتنشيط وتثبيط البكتيريا



الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

Result and Discussion



Introduction

(1-4) المقدمة

يستعرض هذا الفصل جميع نتائج الخصائص التركيبية ، والخصائص البصرية ، الخصائص الكهربائية والخصائص الحرارية التي أجريت مناقشتها للمواد المحضرة في هذا العمل والمتضمنة مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي ، بطوري الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) المحضرة بطريقة محلول -هلام (Sol-Gel) والمكلسن عند درجات حرارية مختلفة °C (650 , 850) وأغشية البوليمير (PVA) النقية والمدعمة بمسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بطوري (PVA/TiO₂Anatase) (PVA/TiO₂ Rutile) النانوي بنسب وزنية مختلفة wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) عند درجات حرارة المكلسنة °C (650 , 850) ، لدراسة تأثير درجة حرارة الكلسنة (Calcination Temperature Effect) ونسب الإضافة wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) من جسيمات (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) على الخصائص البصرية والكهربائية والحرارية لأغشية البوليمري النانوي : فضلا عن اختبار المادة المحضرة ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي ، بطوري الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) النانوية حيويًا على ثلاث أنواع البكتيريا *E.Coli* , *Streptococcus mutans* , (*Staphylococcus aureus*).

Structural Characterizations

(2-4) الخصائص التركيبية

X-ray Diffraction (XRD)

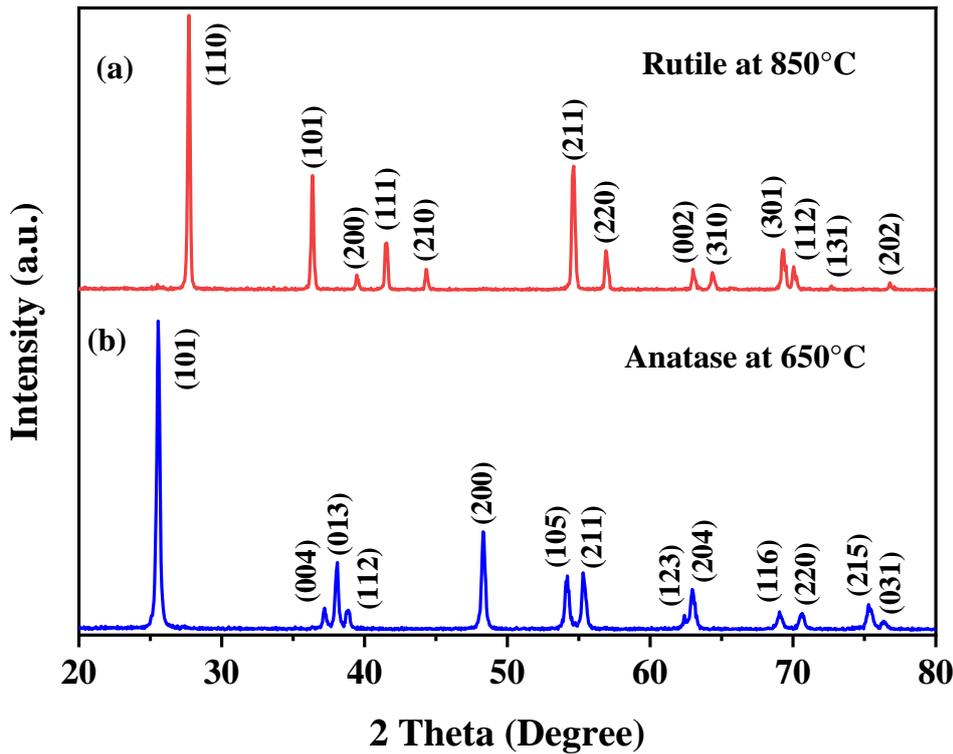
(1-2-4) اختبار حيود الاشعة السينية

الشكل (a-b-1-4) يوضح أنماط حيود الاشعة السينية (XRD) لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) المكلسن عند درجات حرارة مختلفة °C (650, 850)، اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية الحصول على نوعين من التراكيب البلورية النقية (Pure) لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) وهي التركيب البلوري نوع الروتايل (Rutile) والتركيب البلوري نوع الأنتاس (Anatase) كما موضح في الشكل (a-1-4). بينت النتائج الحصول على أكسيد التيتانيوم- نوع روتايل (Rutile) عند درجة حرارة (850°C) كما موضح في الشكل (b-1-4) ذو تركيب بلوري رباعي الزوايا (Tetragonal crystalline structure) بمستوى بلوري (P42/mnm no.136) وأبعاد بلورية (a=b = 4.566, c= 2.948 °A) وزوايا (α=β=γ= 90 °) والذي يتطابق مع الطيف القياسي (JCPDS 01-1292).

أما عند الدرجة الحرارية (650 °C) تم الحصول على ثنائي أكسيد التيتانيوم- نوع الأنتاس (Anatase) ذو التركيب البلوري رباعي الزوايا (Tetragonal crystalline structure) بمستوى

بلوري (I 41/amd no. 141) وابعاد بلورية ($a=b=3.77$, $c=9.42$ °A) وزوايا ($\alpha=\beta=\gamma=90$ °) والذي يتطابق مع الطيف القياسي (JCPDS 02-0406). وهذا الطور يكون أكثر وضوح وتبلورا (Crystallization) حيث أصبحت القمم التشخيصية أكثر حدة وتميزا.

تم حساب متوسط الحجم البلوري (Average crystal size) باستخدام معادلة شيرر (Debye-Scherrer) لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوي ليكون (30.41 nm) و (21.4 nm) وعند الدرجات الحرارية (650 , 850 °C) على التوالي، فقد تبينت زيادة الحجم البلوري مع زيادة درجة الحرارة، وهذا يعود الى زيادة النمو البلوري (Crystalline growth) مع زيادة درجة الحرارة وبالتالي زيادة الحجم البلوري [132]، كما مبين بالجداول (1-4) و(2-4) التي تستعرض قيم الحجم البلوري وبعض الثوابت للنماذج المحضرة عند درجات حرارية مختلفة



الشكل (1-4): انماط حيود الاشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بطوري (a) الانتاس المكلسنة عند درجة حرارة (650 °C) ، (b) الروتايل والمكلسنة عند درجة حرارة (850 °C).

جدول (1-4): حسابات حيود الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO ₂) نوع روتایل المكلسن عند درجة حرارة (850 °C).							
2θ (deg) Practical	2θ (deg) Standard	FWHM (deg)	Crystalline size (nm)	d _{hkl} (°Å) Practical	d _{hkl} (°Å) Standard	(hkl)	δ*10 ¹⁵
27.65	27.506	0.2011	38.359	3.223	3.24	(110)	0.0012
36.33	36.041	0.1971	38.29	2.47	2.49	(101)	
39.44	39.312	0.2285	32.72	2.282	2.29	(200)	
41.48	41.187	0.2336	31.8	2.175	2.19	(111)	
44.37	44.142	0.1978	37.18	2.039	2.05	(210)	
54.66	54.63	0.2691	26.22	1.677	1.678	(121)	
57.008	56.783	0.2708	25.78	1.614	1.62	(220)	
63.03	62.260	0.2675	25.31	1.473	1.49	(002)	
64.42	64.197	0.2976	22.58	1.445	1.45	(310)	
69.36	68.999	0.3203	20.39	1.353	1.36	(301)	
70.11	70.12	0.3155	20.61	1.341	1.340	(112)	
72.79	72.88	0.1654	38.66	1.298	1.296	(131)	
76.81	76.084	0.1658	37.53	1.239	1.25	(202)	

جدول (2-4): حسابات حيود الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO ₂) نوع Anatase المكلسن عند درجة حرارة (650 °C).							
2θ (deg) Practical	2θ (deg) Standard	FWHM (deg)	Crystalline size (nm)	d _{hkl} (°Å) Practical	d _{hkl} (°Å) Standard	(hkl)	δ*10 ¹⁵
25.58	25.625	0.28323	27.35	3.479	3.47	(101)	0.0025
37.16	37.604	0.29378	25.63	2.417	2.39	(004)	
38.12	38.269	0.28279	26.55	2.358	2.35	(013)	
38.87	38.958	0.25684	29.16	2.315	2.31	(112)	
48.31	48.367	0.30896	23.46	1.882	1.88	(200)	
54.21	54.233	0.35982	19.65	1.6905	1.69	(105)	
55.38	55.660	0.3551	19.8	1.657	1.65	(211)	
62.33	62.47	0.3746	23.07	1.488	1.485	(123)	
63.04	63.204	0.41683	16.24	1.471	1.47	(204)	
69.11	68.999	0.41195	15.88	1.358	1.36	(116)	
70.65	70.785	0.40446	16.02	1.332	1.33	(220)	
75.32	75.374	0.46583	13.5	1.2602	1.26	(125)	
76.38	76.809	0.3845	21.94	1.245	1.24	(031)	

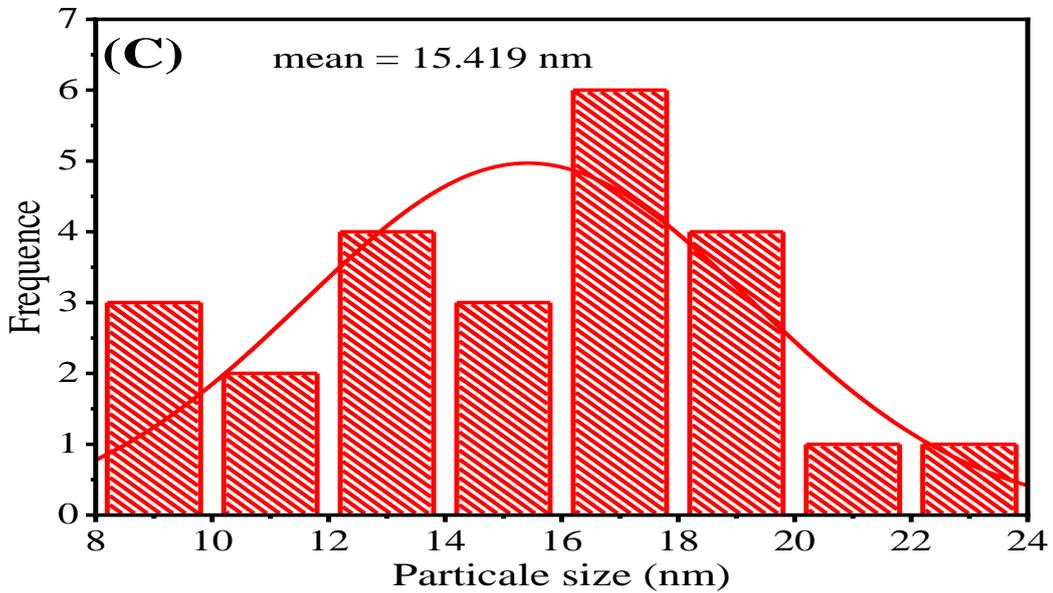
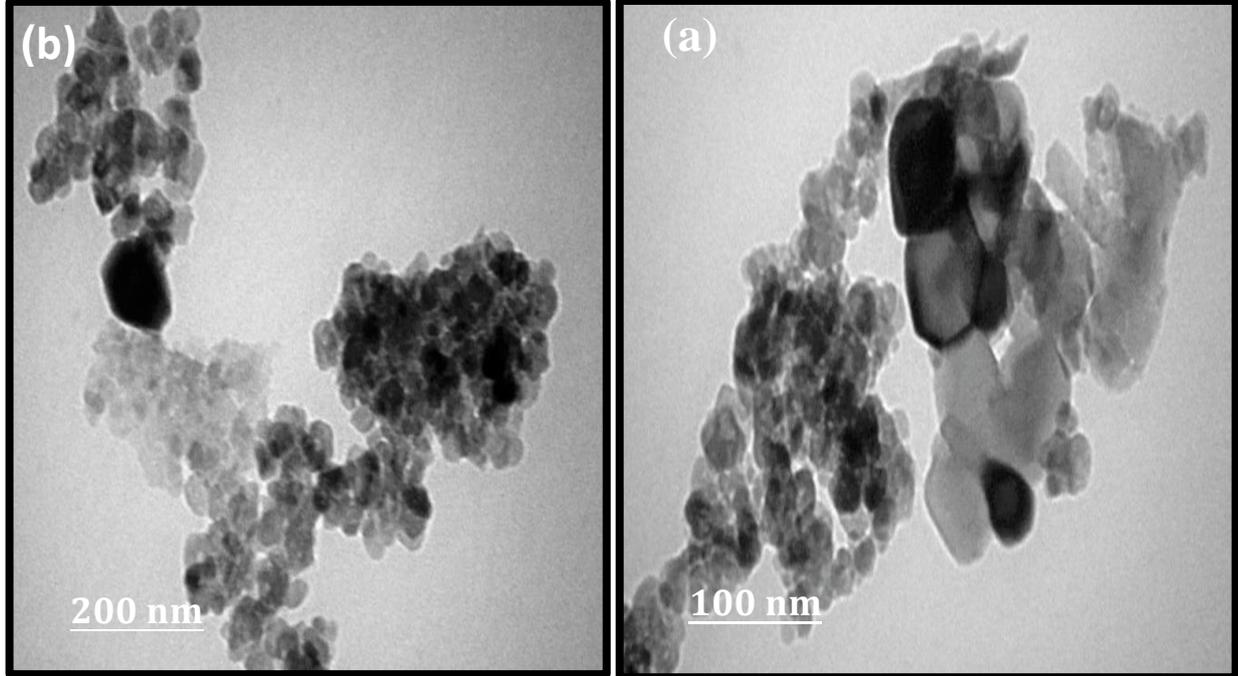
فضلا عن ذلك فإنَّ زيادة متوسط الحجم البلوري بزيادة درجة حرارة التكليل، لأنَّ زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة الإنتشار الذري (إنتشار الذرة) والذي بدوره يؤدي إلى تكوين النوى في الطور، وبسبب زيادة درجة الحرارة وتُزال حدود الحبيبات، ثم يزداد حجم البلورة، وهو ما يمكن تفسيره بزيادة درجة الحرارة. تصبح القمم المرتفعة أضيق وأكثر كثافة، مما يشير إلى زيادة في الحجم البلوري [133]. كما تبيّن أنّ كثافة الإنخلاعات (δ) التي حُسبت عن طريق العلاقة (2-4) لمسحوق أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي، نلاحظ أنّ قيم كثافة الانخلاعات تقل عند درجات الحرارة العالية ($850^\circ C$) وهذا يشير الى انتظامية ممتازة في التركيب البلوري لمسحوق التيتانيوم النانوي، أي زيادة حجم البلورات عند درجات الحرارة العالية تؤدي إلى نقصان الحدود الحبيبية والإنخلاعات (Dislocations) [134].

(2-2-4) نتائج المجهر الالكتروني النافذ (TEM)

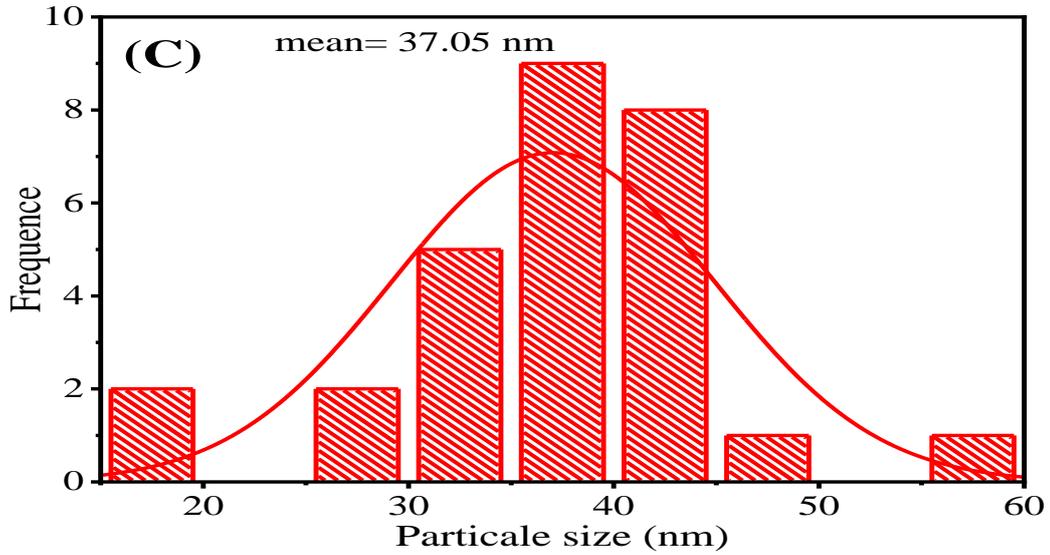
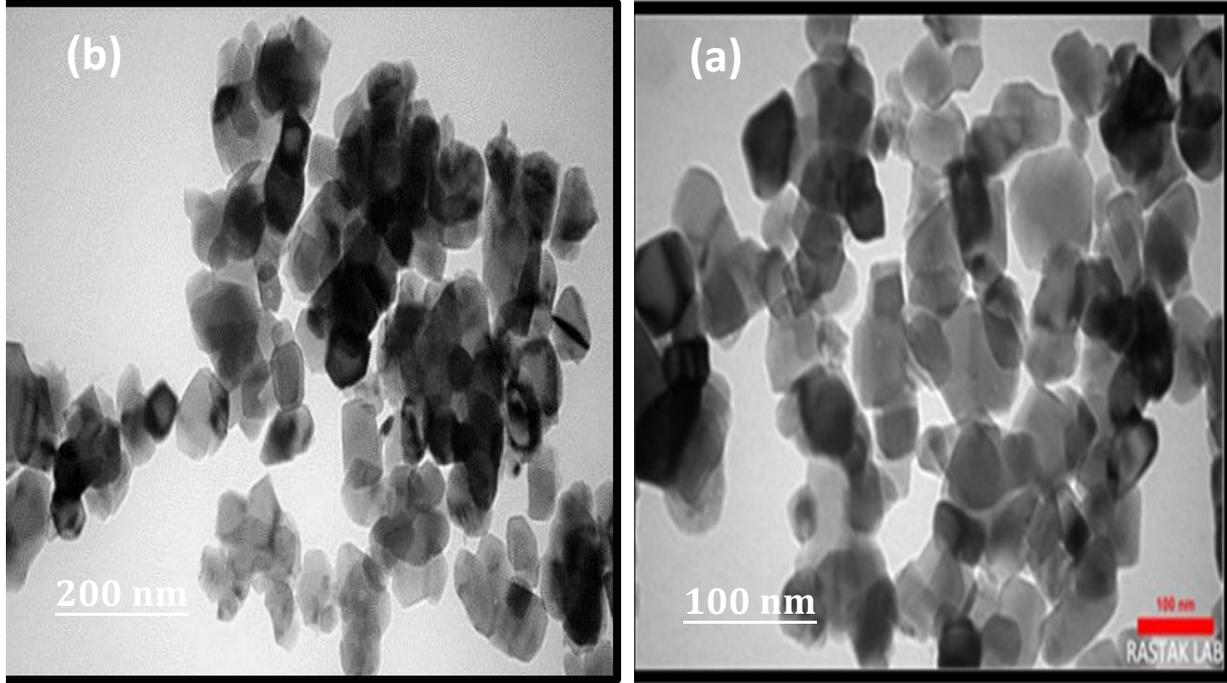
Transmission Electron Microscopes Results

أجري فحص المجهر الالكتروني النافذ (TEM) لتشخيص حجم وشكل دقائق التركيب النانوي لجسيمات وأطوار لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المحضرة باستخدام رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) كمادة أولية وبطريقة محلول محلول-هلام (Sol-Gel) والمكلسنة بدرجات الحرارة المختلفة ($650, 850^\circ C$) على التوالي. أظهر الخليط من الأشكال الكروية والمكعبة والسداسية. بينما تبيّن طور الأنتاس (TiO_2 Anatase) عند درجة حرارة ($650^\circ C$) ولها خليط من اشكال مكعبة وكروية متجانسة كما في صور الشكل (a-2-4). بينما اظهر طور الروتايل (TiO_2 Rutile) عند درجة الحرارة ($850^\circ C$) شكلاً سداسياً تقريباً مع تكتل وتجميع الجسيمات، هذه النتائج متفق عليها مع الباحث [135]. كما موضّح في الشكل (b-3-4). والشكلان (b-2-4) و (b-3-4) بيّنا معدل الحجم النانوي عند درجة الحرارة المكلسنة ($650^\circ C$) لثنائي أكسيد التيتانيوم الأنتاس (TiO_2 Anatase) هو ($15.419nm$) ولطور الروتايل (TiO_2 Rutile) ($37.05nm$) عند درجة الحرارة المكلسنة ($850^\circ C$) لوحظ أنّ زيادة درجة حرارة الكلسنة تؤدي الى زيادة حجم الجسيمات وحجم البلورات لجسيمات TiO_2 النانوي، ويبدو أنّ سبب ذلك يعود الى زيادة تراكم البلورات ممّا أدّى الى زيادة الحجم بلوري وتقليل مساحة السطح. فضلا عن ذلك اكدت الصور (TEM) أنّ تصنيع طور مسحوق TiO_2 النانوي تعتمد بشدة على درجة الحرارة على اساس هذا تبيّن طور الأنتاس (TiO_2 Anatase) عند درجة ($650^\circ C$) و طور الروتايل (TiO_2 Rutile) عند درجة الحرارة ($850^\circ C$) [136]. أنّ هذه النتائج (TEM) تتفق جيدا مع النتائج (XRD) حيث لوحظت في الشكل (1-4) فيما سبق عند درجة الحرارة المكلسنة ($650^\circ C$)، وجد أنّ تبلور (TiO_2) النانوي يزداد بسبب القمم الحادة والأضيق لأنمط (XRD)

. وتزداد درجة التبلور مع زيادة درجة الكلسنة لأنَّ الترتيب الأعلى لهيكل جسيمات (TiO_2) يؤدي الى قمم الأشعة السينية الأكثر وضوحا وضيقا , أنَّ تأثير درجة حرارة الكلسنة على انتقال الطور , وحجم البلورة وتبلور مسحوق (TiO_2) النانوي [137].



الشكل (2-4): (a) و (b) صور (TEM) لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم طور الأنتاس (TiO_2 Anatase) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (650°C).
(c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO_2 Anatase) بمقياس (100nm).



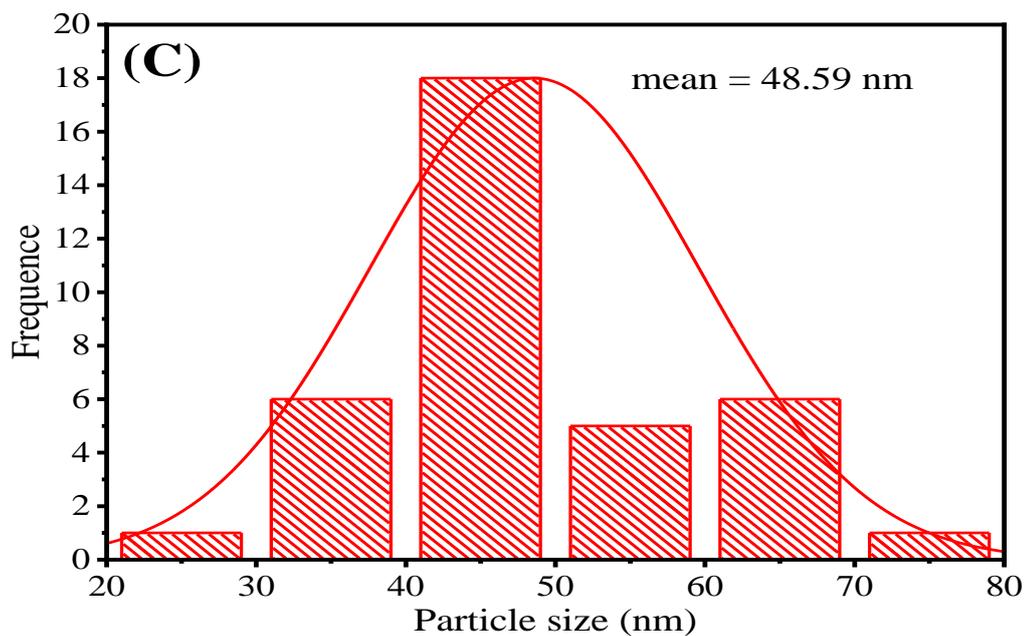
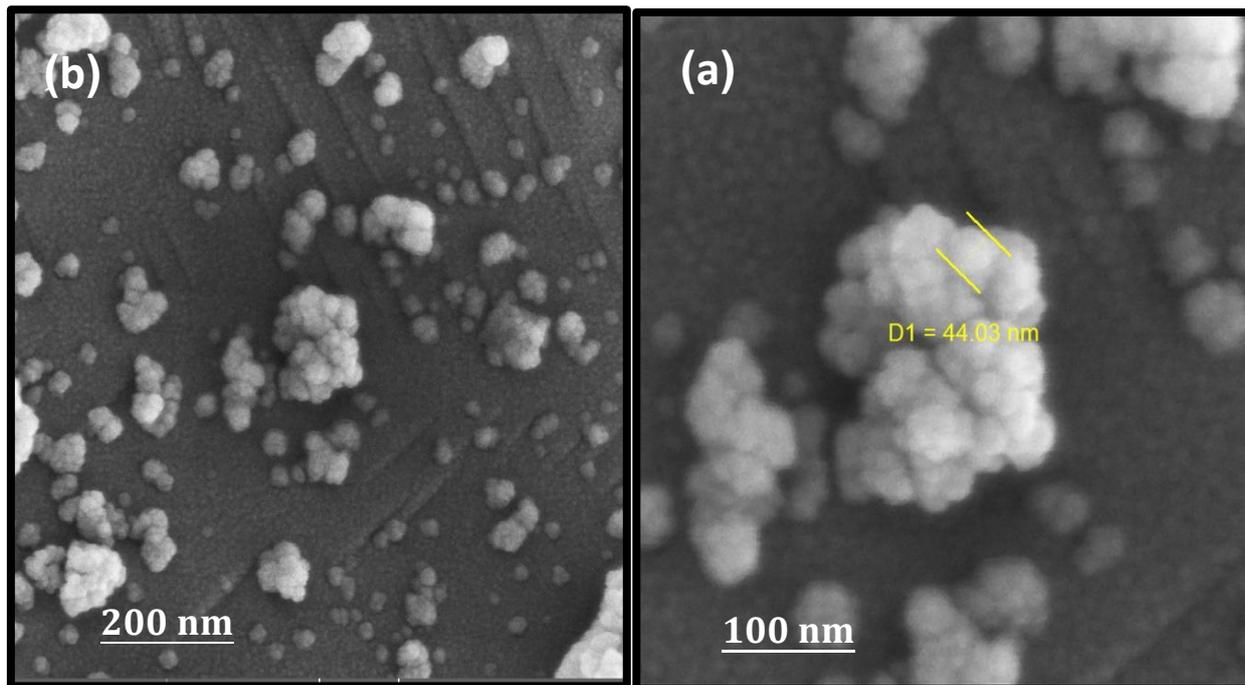
الشكل (3-4): (a) و (b) صور (TEM) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم طور الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (850°C). (c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO_2 Rutile) بمقياس (100nm).

(3-2-4) نتائج المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

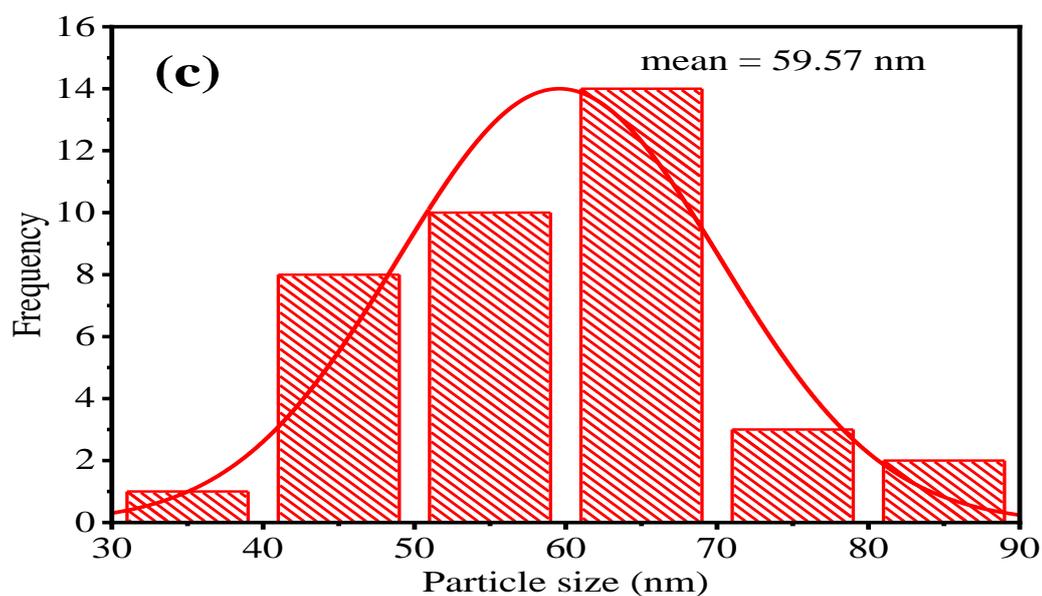
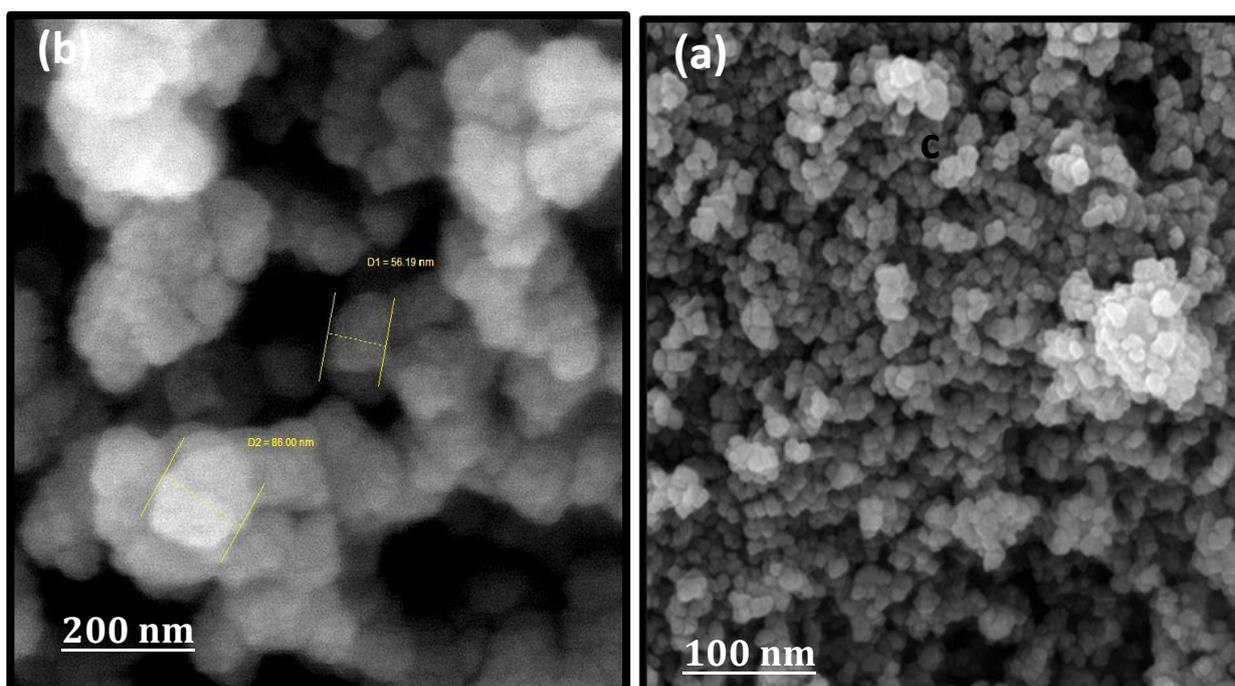
Field Emission-Scanning Electron Microscopes

أجرى فحص (FE-SEM) للعينات التي تم الحصول عليها بطريقة محلول هلام (Sol-Gel) لدراسة تضاريس السطح والشكل لمسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي للطوري الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) تبين تشكيلات السطحية من خلال صور المجهر الإلكتروني نوع (FEI INSPECT F50) باستخدام فرق الجهد الكهربائي (15kV)، تشير الصور في الشكل (a-4-4) الى أن مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم طور الأنتاس (TiO_2 Anatase) لها شكل كروي او قرنايبط النانوي وشكل متعدد السطوح [138]. عند درجة حرارة التكليل ($650^\circ C$) ، وبمجرد ارتفاع درجات الحرارة وحوالي ($850^\circ C$)، تصبح الأبعاد الجسيمات أكبر وتصبح على شكل تكتلات وتصبح جسيمات غير منتظمة كما موضح في الشكل (a-5-4). معدلات الحجم لهذه الجسيمات تم حسابها ببرامج (Imagj) والتوزيع الحجمي لجسيمات بطورين الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوي التي تم حسابها بطريقة (Origin Pro 8.5) أظهرت نتائج الفحص زيادة متوسط الأقطار الجسيمات النانوية بزيادة درجة الحرارة المكلسنة ليزداد ($48.59nm$) عند درجة الحرارة ($650^\circ C$) لصبح ($59.57nm$) عند درجة الحرارة ($850^\circ C$) كما موضح في الشكلين (b-4-4) و (b-5-4) هذه النتائج تتفق مع القيم [139]. سبب زيادة الحجم الحبيبي يعزى ذلك أن التكليل بدرجة حرارة عالية يتسبب في استمرار نمو الحبيبات واندماجها مع بعضها البعض [140].

من جانب يزداد حجم الحبيبات عن طريق زيادة درجات الحرارة بسبب معدل نمو البلورات والانتشار الذري التي تساعد بزيادة درجة حرارة التكليل بشكل كبير في تكتل الجسيمات والنمو الحبيبي (انتشار الجسيمات الصغيرة عبر الجزيئات الكبيرة). وبمقارنة النتائج (FE-SEM) مع نتائج الحجم البلوري (Size Crystal) التي تم حسابها من معادلة شيرر (equation Scherer's)، لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي كانت $21.4, () nm$ عند الدرجات الحرارية المختلفة ($650, 850$) $^\circ C$ على التوالي السبب في هذه الزيادة في الحجم البلوري نتيجة زيادة في درجات الحرارة المكلسنة لوحظت النتائج (FE-SEM) توافق مع النتائج (XRD).



الشكل (4-4): (a) و (b) صور (FE-SEM) لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم طور الأنتاس (TiO₂Anatase) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (650°C).
(c) التوزيع الإحصائي للجسيمات (TiO₂ Anatase) بمقياس (100nm).



الشكل (4-5): (a) و (b) صور (FE-SEM) لجسيمات ثنائي اوكسيد التيتانيوم طور الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي المكلسنة عند درجة الحرارة (850°C).
 (c) التوزيع الإحصائي للجسيمات ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) بمقياس (100nm).

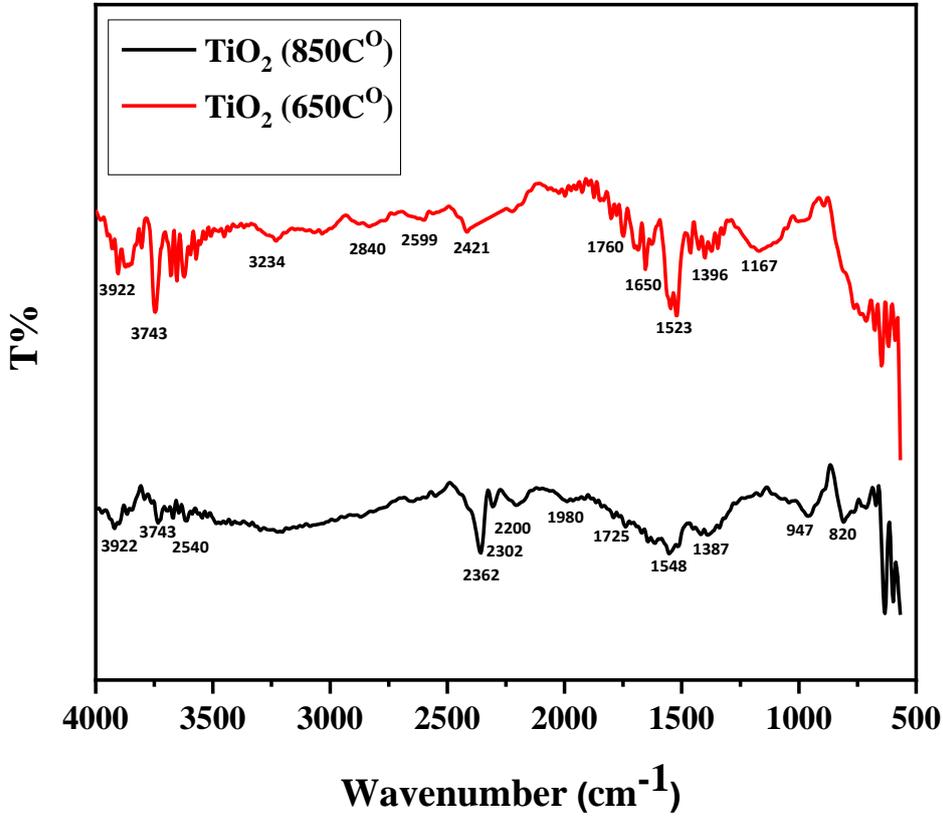
(4-2-4) مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

Fourier- transform infrared spectroscopy

تم إجراء فحص مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للعينات المحضرة باستخدام رباعي كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) كمادة أولية وبطريقة محلول هلام (Sol-Gel) والمكلسنة بدرجات الحرارة المختلفة $650,850^{\circ}C$ على التوالي من أجل معرفة المجاميع الفعالة باستخدام المطياف نوع (Shimadzu Japan-IR Affinity-1)، عن طريق قياس طيف النفاذية كدالة للعدد الموجي ضمن المدى ($400-4500\text{ cm}^{-1}$). الشكل (6-4) يستعرض اطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR Spectra) المميزة للمساحيق ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوي. نلاحظ حزم التمديد (مط) الخاصة CH_2 - و- CH_3 ظهرت عند (2362cm^{-1}) في طيف ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2 Rutile) النانوي عند التسخين عند درجة الحرارة المكلسنة ($850^{\circ}C$) الممثلة ب (المنحي الاسود)، تلك المجاميع التي ظهرت عند اقل من (3000cm^{-1}) ناتجة من حزم الاهتزازات المطية المتماثلة وغير المتماثلة بالتعاقب [46,141].

حزم المجموعة (C – O) عند طيفي ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2 Rutile) و(Anatase) النانوي و الممثلة في كل من المنحي الاسود والاحمر اي عند درجات الحرارة المكلسنة $^{\circ}C$ (650 , 850) ،بينما المط الغير متماثل لمجموعة (OH) يظهر حزمة ذات شدة عالية عند قمة (3743cm^{-1})، الحزم القوية تعود الى الاهتزازات المقصية لمجموعة (H – O – H) والتي تبينت عند قمم (1523cm^{-1}) و (1548cm^{-1}) في كل من المنحي الاسود والاحمر وعلى التوالي [142].

موقع وشكل الحزم يعتمد على وجود رابطة الماء الضعيفة والتي تم تأكد من وجودها عند (1560nm) [143]. قمم الاهتزازات الإنحنائية لكل من (O - Ti- O) و (Ti – O) و (Ti – OH) هي المسؤولة عند الحزم التي ظهرت عند ($1000- 400\text{cm}^{-1}$) [144]



الشكل (4-6): طيف الاشعة تحت الحمراء لجسيمات واطوار لثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي TiO₂ والمكلسنة بدرجات الحرارة مختلفة (650 , 850)°C على التوالي .

Optical Properties

(3-4) الخصائص البصرية

درست الخصائص البصرية لغشاء البوليمري (PVA) النقي وأغشية البوليمرية المدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) المحضرة بطريقة (Sol-Gol) وبنسب وزنية مختلفة (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) wt% والمكلسنة بدرجات الحرارة $^{\circ}\text{C}$ (650 , 850) على التوالي ، وقد تم تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية لغشاء البوليمري النقي (PVA) وأغشية البوليمرية المترابطة والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) بنسب وزنية مختلفة عند درجة حرارة الغرفة، وبالإضافة الى ذلك تم حساب الثوابت البصرية (معامل الامتصاص وقيمة فجوة الطاقة ومعامل الإنكسار ومعامل الخمود). والغاية من دراسة الخصائص البصرية للنماذج البوليمرية النقية والمدعمة هو لتحديد مدى تأثير تدعيم الجسيمات النانوية على بعض المواد البوليمرية للخصائص البصرية لهذه المواد البوليمرية.

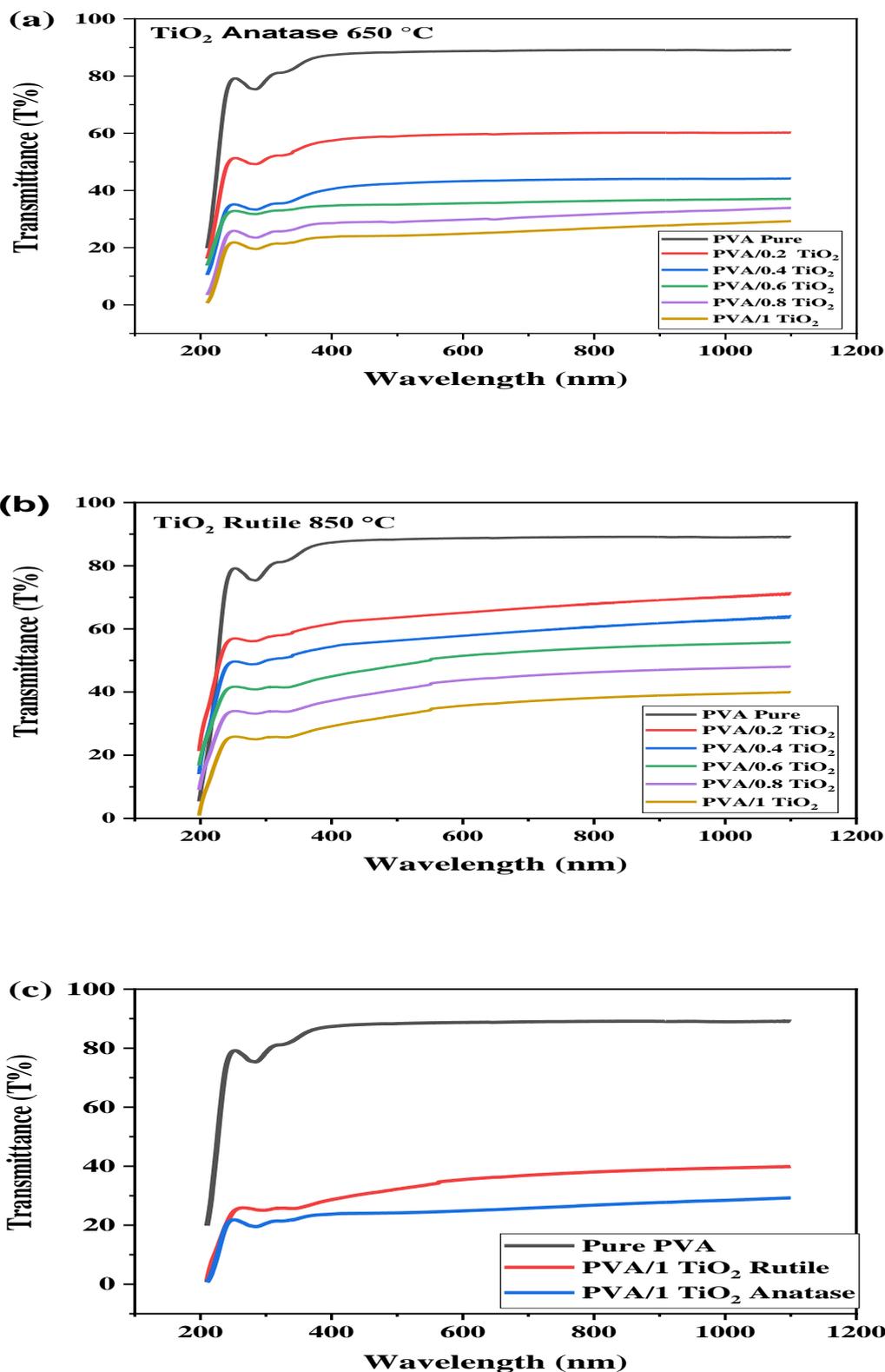
Transmission Spectrum

(1-3-4) طيف النفاذية

دُرِس طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1)wt% لوحظت زيادة النفاذية مع زيادة الطول الموجي لكل مترابكات البوليمرية، فيما بعد تبينت النفاذية ثابتة لجميع مترابكات البوليمرية عند الأطوال الموجية الطويلة، تقل النفاذية عند إضافة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم طور الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و طور الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي بنسب وزنية مختلفة كما موضح في الشكلين (a-7-4) و (b-7-4). وربّما يرجع سبب ذلك الى أنّ إضافة أكسيد التيتانيوم بطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي بنسب وزنية مختلفة ، الذي يتضمن على إلكترونات في مدارته الخارجية ، المتقلبة الى المستويات العليا قد احتلت مواقع شاغرة من حزم الطاقة مما أدى الى إمتصاص الطاقة الكهرومغناطيسية للضوء الساقط وانتقال الإلكترونات لمستويات الطاقة العليا وأنّ هذه العملية لا يرافقها انبعاث إشعاع ، من ثمّ المادة المضافة ثنائي أكسيد التيتانيوم بطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي يمتص جزءا من الضوء الساقط ولا يمكن اختراقها أي بعد إضافة أكاسيد معادن النانوية في بوليمر النقي (PVA) ، كما لوحظ أنّ النفاذية لغشاء بوليمر (PVA)

النقي تكون اعلى نفاذية يعزى ذلك على وجود الإلكترونات الحرة ذات الأواصر التساهمية الوثيقة و صعوبة كسر تلك الأواصر ، لأنَّ أصرة هذه الإلكترونات والذرات تحتاج الى طاقة فوتون عالية لكسرها [145]. وبمقارنة نفاذية بين الطورين عند النسبة الوزنية %wt(1g) كما موضح في الشكل (c-7-4) تبين أنَّ نفاذية الأغشية بوليمرية تتغير مع تغير طور ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي , حيث تكون نفاذية اغشية البوليمر المركبة (PVA/ TiO_2 Rutile) هي أعلى من نفاذية اغشية بوليمر المركبة (PVA/ TiO_2 Anatase).

ويبدو أنَّ السبب يعود الى التغير في كثافة الاطوار. حيث أنَّ طور الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوي اعلى كثافة من طور الأنتاس (TiO_2 Anatase) قد يكون بسبب اختلاف بنية الطور قد يؤدي الى التغير في الكثافة [146] وبما أنَّ الانعكاسية تعتمد على الكثافة فعلاقتها عكسية معها وطيف النفاذية عكسيا مع الانعكاسية.



الشكل (7-4): النفاذية لغشاء PVA النفي والأغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الأناتاس (TiO₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO₂ Rutile) (c) مقارنة امتصاصية بين الطورين عند النسب الوزنية 1gwt%.

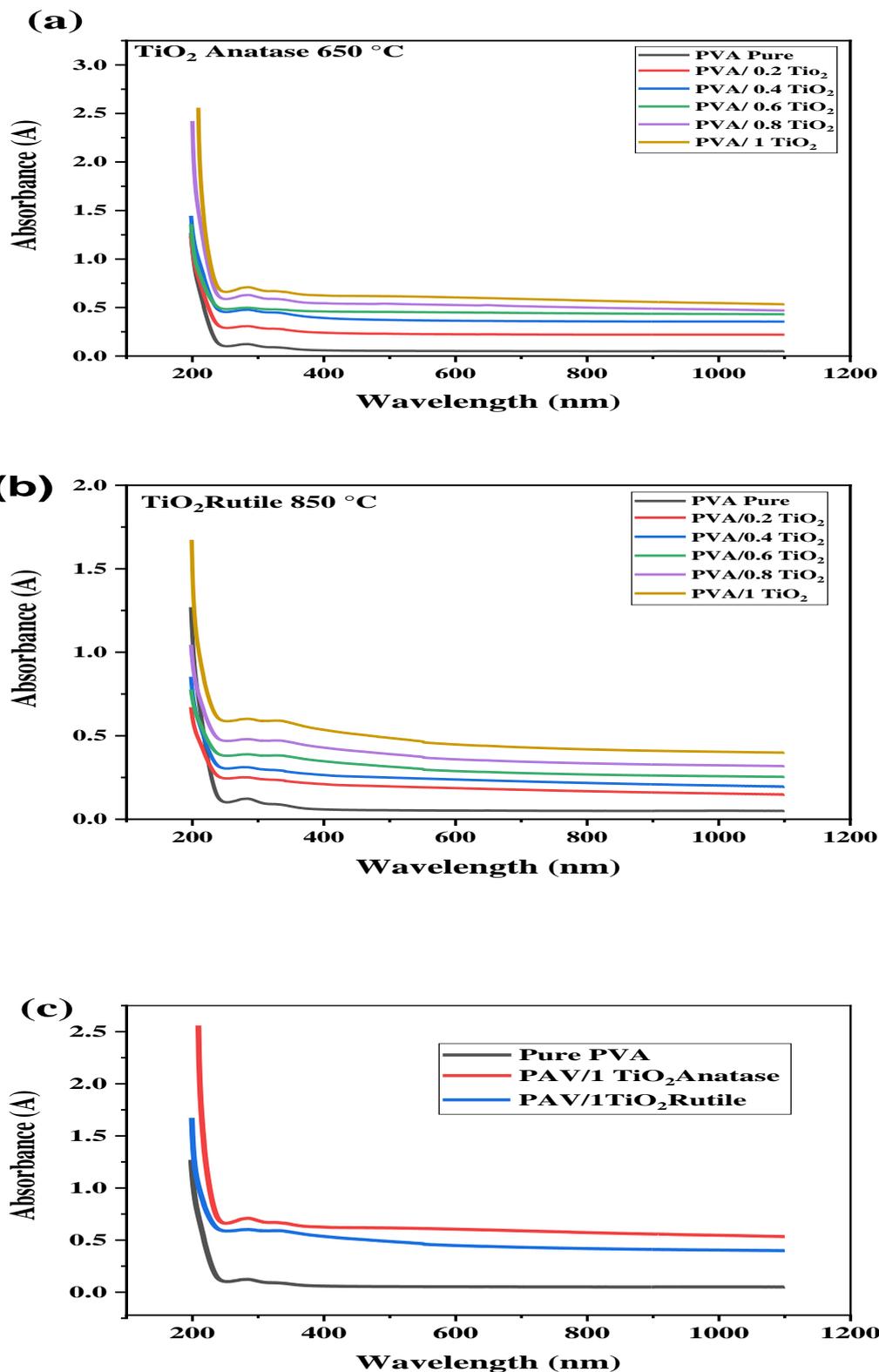
Absorption Spectrm

(2-3-4) طيف الامتصاصية

درس طيف الامتصاصية للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنثاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة (wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1). والشكلان (a-8-4) و (b-8-4) يوضحان طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنثاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة, بينت النتائج زيادة الامتصاصية عند إضافة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنثاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) النانوي وبنسب وزنية مختلفة الى بوليمر (PVA), أن الزيادة الحاصلة بالامتصاصية انزاحت نحو الأطوال الموجية الطويلة, اي تزداد الامتصاصية بزيادة النسب الوزنية لجسيمات لثنائي أكسيد التيتانيوم بطورين المضافة بسبب إلكترونات مسحوق أكسيد التيتانيوم النانوي المدعم, حيث تمتص طاقة الفوتون الساقط مما يؤدي الى زيادة التفاعل الألكتروني بين مسحوق أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي وأغشية مترابكات البوليمرية [147, 148]. فضلا عن ذلك فإن تأثير المادة المضافة يؤدي الى تعديل البنية الإلكترونية والبنية المجهرية لبوليمر PVA [149].

من جانب اخر نلاحظ أن الامتصاص يزيد بشكل عام مع زيادة نسبة مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي, وتؤكد هذه الزيادة وجود التفاعل بين الجسيمات النانوية لـ TiO₂ مع PVA وحصلنا على هياكل جديدة لمركبات (PVA/TiO₂Rutile) و (PVA/TiO₂Anatase). يحدث هذا التفاعل بسبب الرابطة الهيدروجينية بشكل رئيسي بين أيونات Ti ومجموعة OH- المجاورة من PVA. تؤدي زيادة نسبة جسيمات النانوية TiO₂ إلى تحرك حافة امتصاص الأشعة فوق البنفسجية نحو منطقة الطول الموجي الأطول لجميع المركبات [43].

وبمقارنة الامتصاصية بين طورين والنسبة الوزنية (wt% (1g) كما موضح في الشكل (c-8-4) يتضح أن الامتصاصية لأغشية بوليمرية تتغير مع الطور ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي, حيث تكون الامتصاصية أغشية بوليمرية المركبة (PVA/TiO₂Anatase) هي الأكبر من امتصاصية أغشية بوليمرية المركبة (PVA/TiO₂Rutile). هذا بسبب تأثير الحبس الكمي اي انخفاض حجم بلورة طور الأنثاس [150, 49].



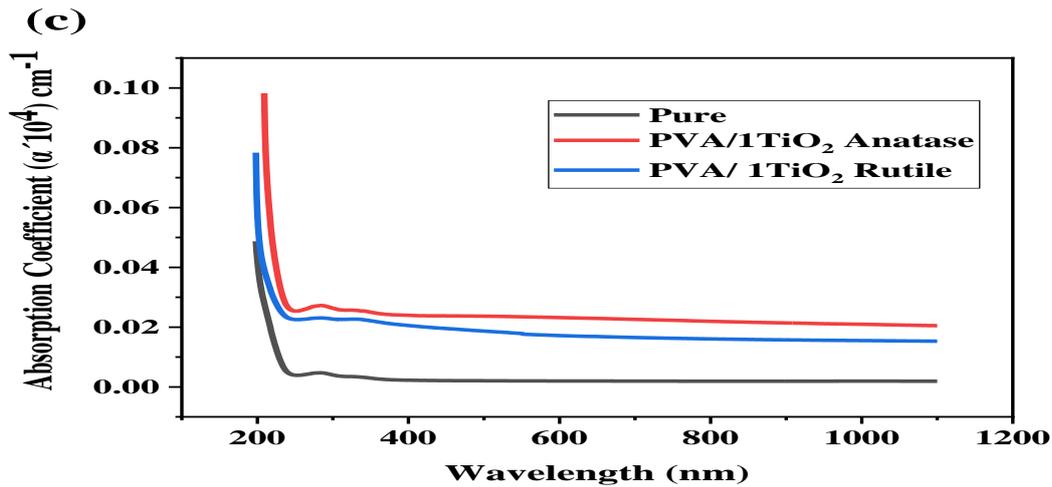
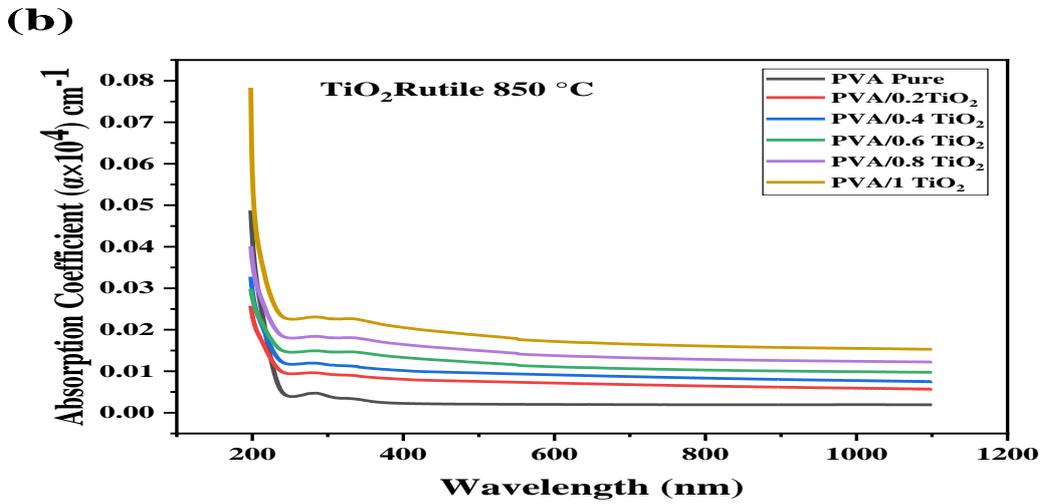
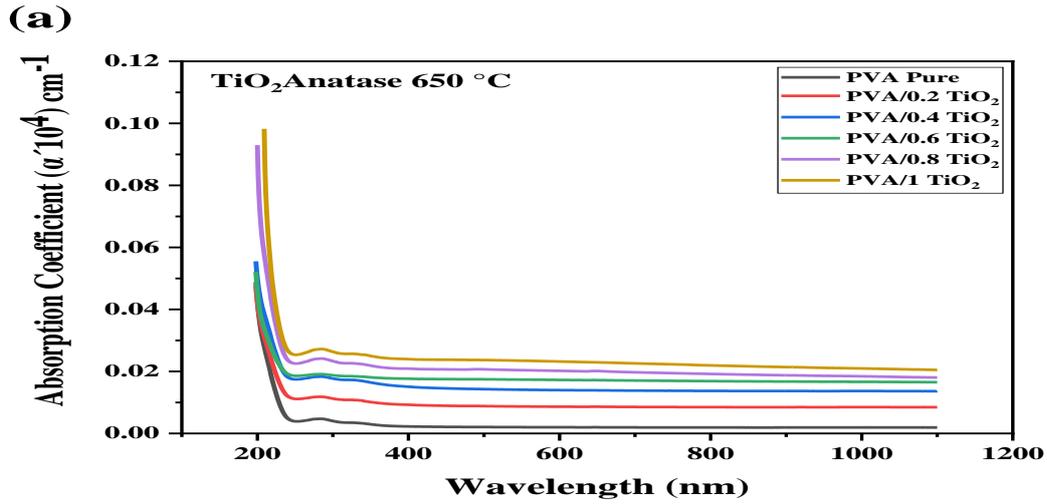
الشكل (4-8): الإمتصاصية لغشاء PVA النفي والأغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الأناتاس (TiO₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO₂ Rutile). (c) مقارنة امتصاصية بين الطورين عند النسب الوزنية (1g)wt%.

Absorption Coefficient

(3-3-4) معامل الامتصاصية

حُسِب معامل الإمتصاصية (α) للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) ونسب وزنية مختلفة wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكلسنة بدرجات الحرارة (650 , 850) °C على التوالي . وفقا للعلاقة (2-14) حيث أن معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي. اظهرت النتائج كما هو موضح في الشكلين (a-9-4) و (b-9-4) أن معامل الامتصاصية يقل بزيادة الطول الموجي ، سبب نقصان الإمتصاصية هو إمكانية الانتقال الإلكتروني تصبح واطئة نتيجة طاقة الفوتون الساقط غير كافية لتحرير الإلكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل وبمعنى اخر ($E_g > hv$) اي أن فجوة الطاقة هي اكبر من طاقة الفوتون الساقط [152, 151]. أن معامل الإمتصاص يدل على طبيعة إنتقال الإلكترون كما نلاحظ أن معامل الإمتصاص للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) ونسب وزنية مختلفة هي اقل ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) اي وهذا الرقم يؤكد أن الانتقال غير مباشر (Indirect Transition). يتضح من الشكل (a-9-4) و (b-9-4) ازدياد معامل الإمتصاص كلما ازدادت النسب الوزنية لأوكسيد التيتانيوم للطورين الأنتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) المضافة [43, 90] .

وبمقارنة معامل الإمتصاصية بين طورين نسبة الوزنية wt% (1g) كما موضح في الشكل (c-9-4) يشير الى أن معامل امتصاص للغشاء المترابك النانوي ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) (PVA/ $\text{TiO}_2\text{Rutile}$) هو اعلى من معامل الإمتصاص لغشاء المترابك النانوي (PVA/ $\text{TiO}_2\text{Rutile}$) ، ويزداد معامل الامتصاص بزيادة النسب الوزنية لجسيمات TiO_2 النانوي لكلا الطورين ، ويعزى ذلك لزيادة عدد حاملات الشحنة (Charge Carriers) ومن ثم زيادة الإمتصاصية ومعامل الإمتصاص لأغشيه بوليمرية [100, 153].



الشكل (9-4): معامل الإمتصاصية لغشاء PVA النفي والأغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم (a) طور الأناتاس (TiO₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO₂ Rutile). (c) مقارنة معامل الامتصاصية بين الطوري عند نسبة الوزنية (1g)wt%.

الجدول (3-4): يوضح القيم العظمى القيم كل من النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص (α) لعشاء (PVA) المدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة.

Weight Ratio (%wt)	PVA/ $\text{TiO}_2\text{Anatase}$			PVA / $\text{TiO}_2\text{Rutile}$		
	T% (nm)	A% (nm)	($\alpha \text{ cm}^{-1}$)	T% (nm)	A% (nm)	($\alpha \text{ cm}^{-1}$)
Pure (PVA)	98.163	1.200	0.049	98.163	1.200	0.049
0.2	60.246	1.236	0.051	71.323	1.226	0.050
0.4	44.182	1.446	0.052	64.023	0.424	0.051
0.6	37.114	1.559	0.055	55.779	0.777	0.053
0.8	33.932	2.422	0.092	48.079	0.045	0.060
1.0	29.266	2.559	0.098	39.979	1.673	0.078

(4-3-4) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح

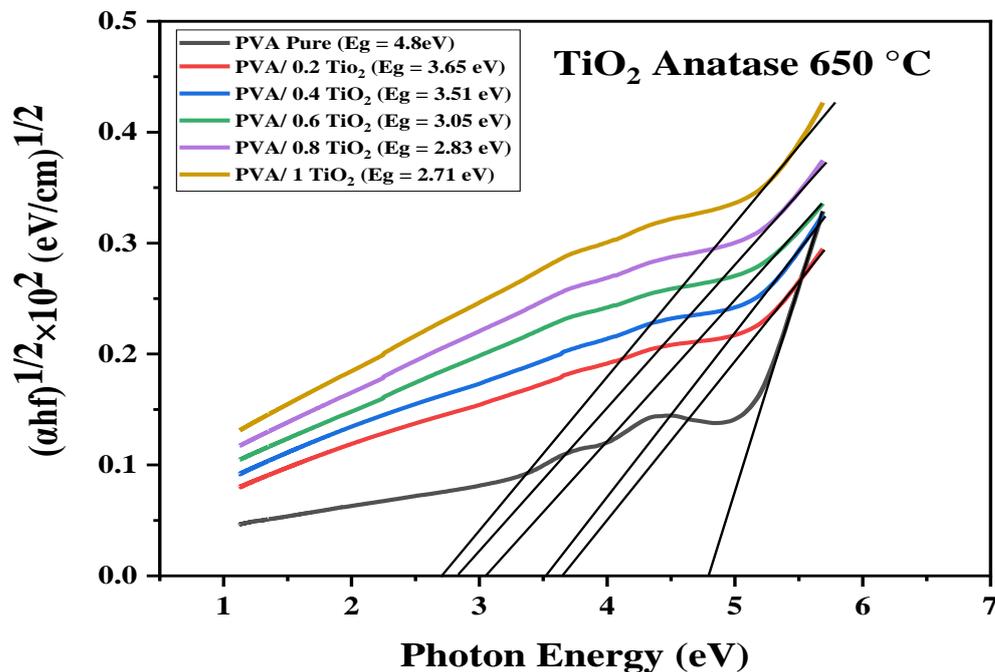
Energy Gap of the Allowed Indirect Transition

حُسبت فجوة الطاقة (E_g) للانتقال غير المباشر المسموح باستخدام العلاقة (2-6)، اذ أنّ ($r=2$)، الشكلان (a-10-4) و (b-10-4) يوضحان العلاقة بين (αhv)^{1/2} وطاقة الفوتون (hv) للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة (wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكسنة بدرجات الحرارة (°C (650 , 850) وعلى التوالي، بينت النتائج حساب قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح (E_g)، لعشاء بوليمر نقي (PVA) والمدعمة بجسيمات TiO_2 النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة كما موضح في الجدول (4-4) اذ نلاحظ أنّ قيمة فجوة الطاقة لبوليمر (PVA) النقي مقدارها (4.8eV) هذا متفق مع النتائج [43, 154] ولكن بعد التدعيم بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة. نلاحظ من خلال الشكلين (a-10-4) و (b-10-4) أنّ قيمة فجوة الطاقة تبدأ بالانخفاض بشكل

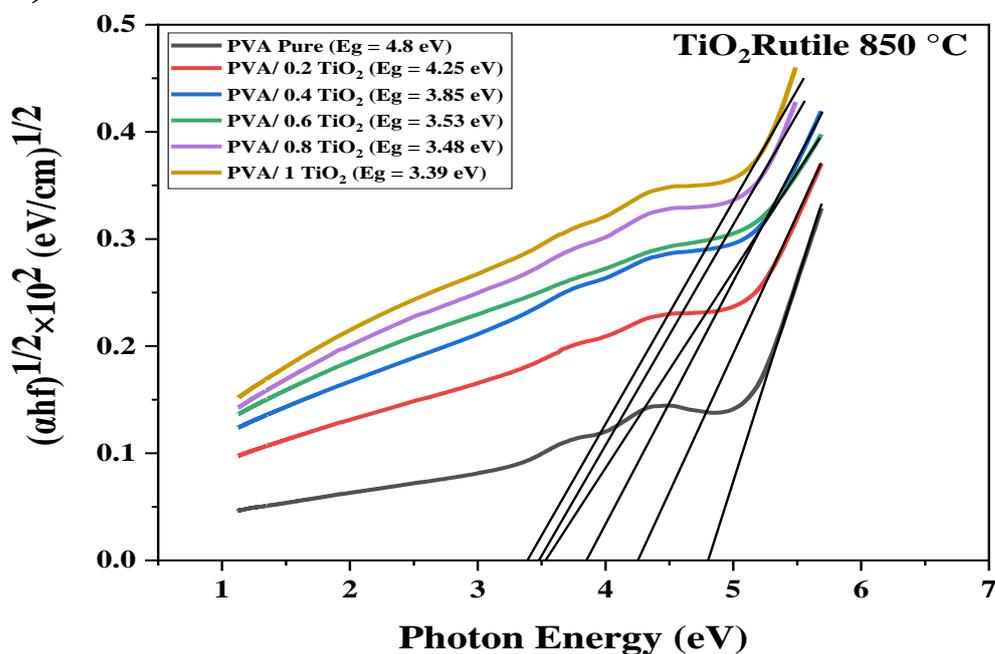
ضعيف بزيادة النسبة الوزنية [155] ، يعزى ذلك الإنخفاض الى بناء مستويات موضعية في فجوة الطاقة لعبور ألكتروني من حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية بحزمة التوصيل بسهولة (هذا يعني ان التوصيل الألكتروني معتمدا على مواد التدعيم) [156] .

أن زيادة النسبة الوزنية لثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوي المضاف يتأثر في تعديل التركيب الألكتروني للمادة الاساس (PVA) بالتالي يؤدي الى ظهور مادة مختلفة مستقطبة للمستويات العتبية والضوء [157]. فضلا ذلك أن دمج كميات صغيرة من التدعيم (TiO_2) النانوي لمادة الاساس بوليمر (PVA) يؤدي الى تشكل شحنات وناقلات الشحنة في هذه المادة، هذا يؤدي الى نقصان فجوة الطاقة ايضا , بحيث كلما تزداد النسبة الوزنية للتدعيم فأن الجسيمات المدعمة سوف تبدأ شغل الفجوة الفاصلة بين المستويين الموضعيين ونقصان حاجز الجهد بينهما مما يجعل عبور ناقل الشحنة بسهولة بين المستويين الموضعيين يعزى ذلك التدعيم هو الحبس الكمي لـ (TiO_2) النانوي اي حجم بلورة طور [150, 158]. في الشكلين (a-10-4) و (b-10-4) أن فجوة الطاقة لأغشية بوليميرية المركبة النانوي (PVA/TiO_2 Anatase) هي الأصغر هذه تتفق مع النتائج [159]، وذلك لأن بنية طور الأنتاس (Anatase) تزيد من اقتران مصفوفة PVA. من ناحية أخرى ، يُفضل هيكل طور الأنتاس (Anatase) على طور الروتايل (Rutile) بسبب حركته العالية للألكترون [21] والسبب يعود الى ان طول رابطة (Ti-O) في طور الأنتاس (Anatase) اصغر من طور (TiO_2 Rutile) ، مما يؤدي إلى انخفاض فجوة الطاقة ، كما هو موضح في الجدول (4-4).

(a)



(b)



الشكل (10-4): قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لغشاء بوليمري (PVA) النقي والاعشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطوري الأنتاس (a) (TiO₂Anatase) و (b) الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة والمكسنة بدرجات الحرارة (650 , 850) °C على التوالي.

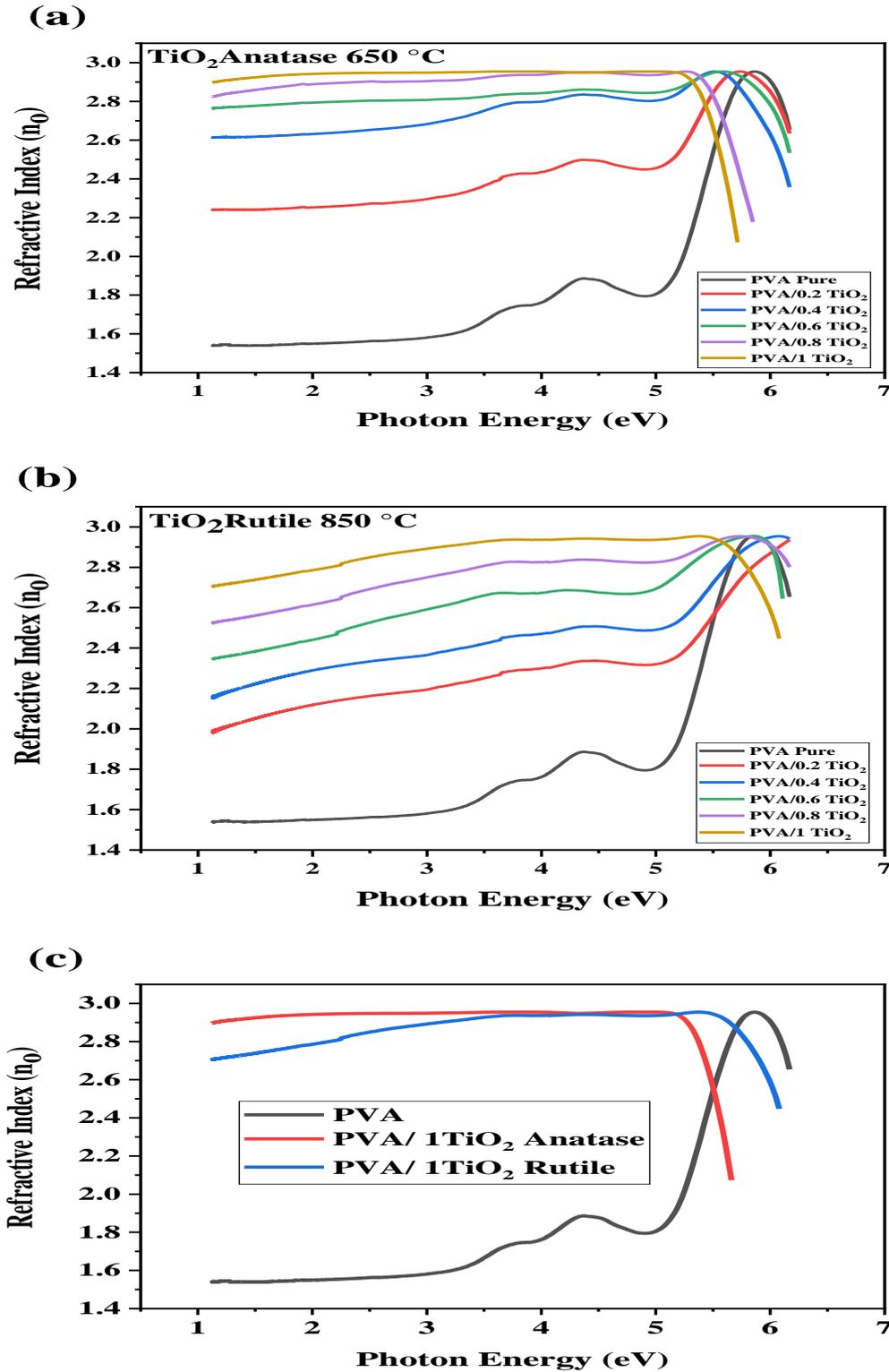
الجدول (4-4): قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لغشاء البوليمري (PVA) النقي المدعمة بثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسبة ووزنية مختلفة والمكلسنة بدرجات الحرارة (650 , 850)°C على التوالي

Weight Ratio (wt%)	PVA/ TiO ₂ Anatase E _g (eV)	PVA/ TiO ₂ Rutile E _g (eV)
Pure (PVA)	4.8	4.8
0.2	3.65	4.25
0.4	3.51	3.85
0.6	3.05	3.53
0.8	2.83	3.48
1.0	2.71	3.39

Refractive Index

(5-3-4) معامل الانكسار (n_o)

تم حساب معامل الانكسار (n_o) للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1 wt%) والمكلسنة بدرجات الحرارة (650 , 850)°C على التوالي. وفقا للعلاقتين (15-2)(17-2) حيث أن معامل الانكسار كدالة طاقة الفوتون للأغشية بوليمر (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة. ويتضح من خلال الشكلين (a-11-4) و (b-11-4) أن قيم معامل الانكسار بوليمر (PVA) النقي يزداد بزيادة إضافة جسيمات (TiO₂Anatase) و (TiO₂Rutile) النانوي وهذا يعزى الى زيادة كثافة الرّص للأغشية المحضّرة نتيجة زيادة النسبة الوزنية للدقائق المضافة [160]. وبمقارنة معامل الانكسار بين طورين نسبة الوزنية (1g)wt% كما موضح في الشكل (C-11-4) يبين أن الغشاء المترابك النانوي (PVA/TiO₂Anatase) ويحوي على اعلى معامل الانكسار ، ويحتوي الغشاء المترابك النانوي (PVA /TiO₂Rutile) على اقل معامل الانكسار، يوجد طريق واحد لتقييم معامل الانكسار عبر الإنعكاس ومعامل الإمتصاص للأغشية المحضّرة حسب العلاقة رقم (15-2) [161]. ربما يكون السبب السلوكيات هذه هو اختلاف في المرحلة التركيبية للدقائق النانوية الذي يؤدي الى تغيير الكثافة وبالتالي التغيير في معامل الانكسار [162].



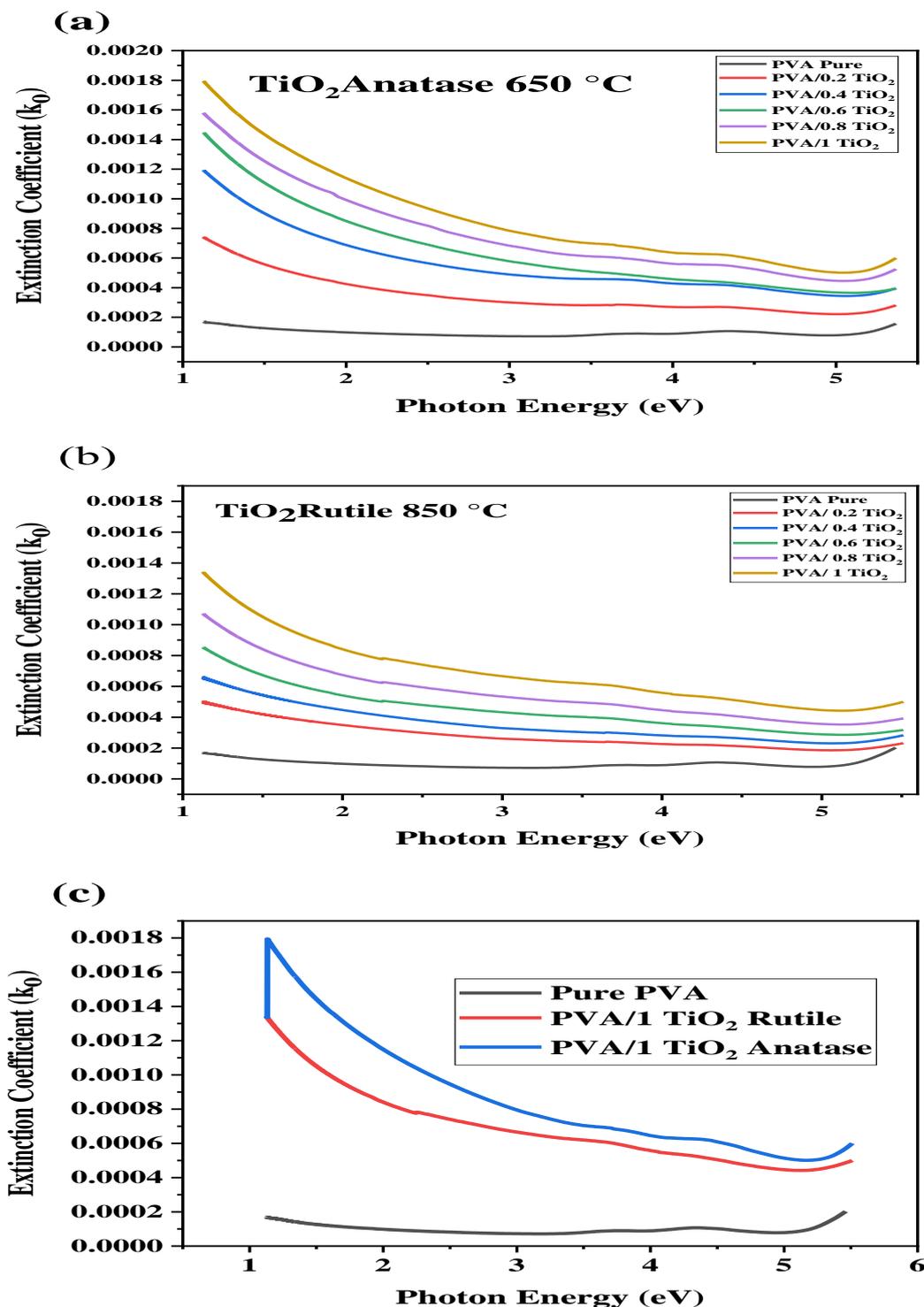
الشكل (4-11): معامل الانكسار لغشاء PVA النفي والأغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الأناتاس (TiO₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO₂ Rutile). (c) مقارنة معامل الانكسار بين الطورين عند نسبة الوزنية 1gwt%.

Extinction Coefficient

(6-3-4) معامل الخمود (k_0)

حساب معامل الخمود (k_0) وفقاً للعلاقة (17-2). الشكلان (a-14-4) (b-14-4) يوضحان معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة (wt%) (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكاسنة بدرجات الحرارة ($^{\circ}\text{C}$) (650 , 850) على التوالي. نلاحظ من خلال الشكلين (a-12-4) و (b-12-4) أن معامل الخمود يمتلك قيمة صغيرة عند النسب الوزنية القليلة من جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) ولكن عند زيادة النسبة الوزنية لمادة TiO_2 النانوي المضافة يزداد معامل الخمود، فضلاً عن أن معامل الخمود ومعامل الإنكسار يزداد أيضاً مع الزيادة في طاقة الفوتون للضوء الساقط، وأن سلوك معامل الإنكسار يرجع إلى زيادة كثافة الرّص للأغشية المحضّرة نتيجة زيادة الجسيمات النانوية، في حين أن زيادة معامل الخمود يعود إلى الزيادة الحاصلة في معامل الامتصاص (α)، إذ يعتمد معامل الخمود بشكل كبير على معامل الامتصاص. وهذا يتفق مع العديد من العلماء [160]

وبمقارنة معامل الخمود بين طورين بالنسبة الوزنية (wt%) (1g) كما موضح في الشكل (C-12-4) يتبين أن الغشاء المترابك النانوي ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Anatase}$) يكون أعلى من معامل الخمود للغشاء المترابك النانوي ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Rutile}$)، قد يكون سبب السلوكيات هذه سبب اختلاف في المرحلة التركيبية للدقائق النانوية الذي يؤدي إلى تغيير الكثافة وبالتالي التغيير في معامل الإنكسار ومعامل الخمود [159].



الشكل (4-12): معامل الخمود لغشاء PVA النقي والأغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الأناتاس (TiO₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO₂Rutile). (c) مقارنة معامل الخمود بين الطورين عند نسبة الوزنية 1gwt%..

Electrical Characterizations

(4-4) الخصائص الكهربائية

Dielectric Constant

(1-4-4) ثابت العزل الكهربائي (ϵ')

حُسبت قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') وفقاً للمعادلة (2-22) للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعم بـ جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) ونسب وزنية مختلفة wt% (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكلسنة بدرجات الحرارة (850°C , 650°C) على التوالي، ضمن مدى التردد من (1MHz) إلى (5MHz) عند درجة حرارة الغرفة (25°C). الشكلان (a-13-4) و (b-13-4) يبين ثابت العزل الكهربائي (ϵ') للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعم بـ جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأنتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي كدالة للتردد، يتضح من الشكلين أن قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') تتناقص ولجميع النماذج المحضرة النقية والمدعم مع زيادة قيم تردد المجال المسلط، أن تناقص قيم ثابت العزل الكهربائي (ϵ') يرجع سببه انخفاض مساهمة الاستقطاب البيئي إلى الاستقطاب الكلي، حيث تساهم الأنواع الأكثر استقطاباً في الترددات المنخفضة وتنقص مع زيادة التردد، مما يؤدي إلى نقصان ثابت العزل الكهربائي لجميع الأغشية المترابكات ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Rutile}$) مع ازدياد تردد المجال الكهربائي المسلط من (5MHz) إلى (1MHz) [163].

تحدث أنواع أخرى من الاستقطاب عند الترددات اللاحقة، ويستجيب استقطاب الأيونات قليلاً جداً للتغيرات في تردد المجال مقارنة باستقطاب الإلكترون لأن كتلة الأيون أكبر من كتلة الإلكترون لأن الإلكترون يستجيب للمجال بسبب كتلة الإلكترون الصغيرة، وتسبب تقلبات عالية التردد، مما يجعل الاستقطابية الإلكترونية فريدة من نوعها عند الترددات العالية، وهذا يؤدي إلى جعل ثابت العزل لجميع العينات ثابتاً تقريباً عند الترددات العالية [164]. فضلاً عن ذلك فإن ثابت العزل الابتدائي في المواد القطبية له قيمة عالية ثم يتناقص مع زيادة قيمة التردد، وهو سلوك شائع في العديد من مواد البوليمر [165].

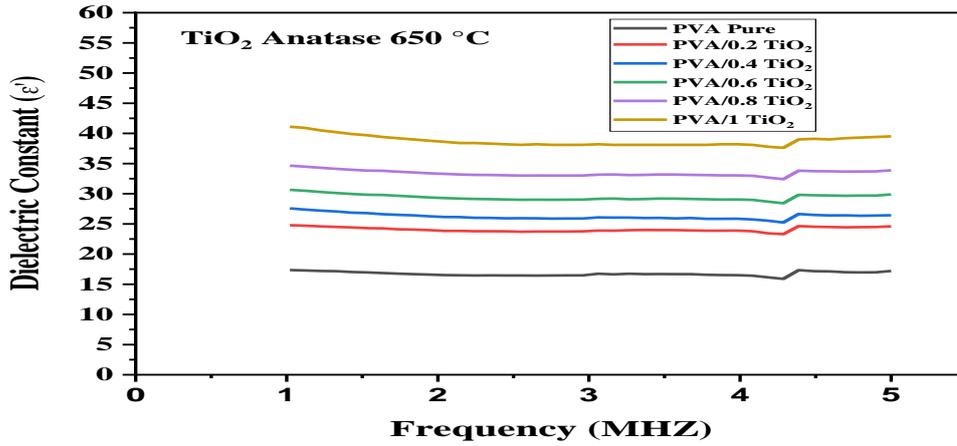
من الشكلين (a-13-4) و (b-13-4) نلاحظ أن ثابت العزل يزداد بزيادة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم للطورين الأنتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي، تعزى تلك الزيادة إلى تكوّن شبكة متصلة من أيونات داخل المادة المدعم. فعند النسب الوزنية القليلة تكون أيونات الشوائب على شكل مجاميع مفصولة عن بعضها البعض أو بشكل عناقيد، فتبين أن ثابت العزل الكهربائي يزداد قليلاً ولكن عندما تكون الدقائق النانوية

عالية فأن قيمة ثابت العزل الكهربائي تزداد, لأنَّ أيونات الشوائب تكون شبكة متصلة داخل وسط المتراكب [166, 167]. ومن جانب آخر أن البوليمر النقي له اقل قيمة لثابت العزل الكهربائي مع زيادة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم للطورين الأنثاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي ازداد ثابت العزل للأغشية المترابكة النانوية المحضرة وذلك لأن قيمة ثابت العزل الكهربائي TiO_2 اعلى من قيمة البوليمر النقي فإن جسيمات TiO_2 سيؤثر على ثابت العزل الكهربائي للأغشية المترابكة النانوية المحضرة بسبب حصول التفاعل بينهما [168].

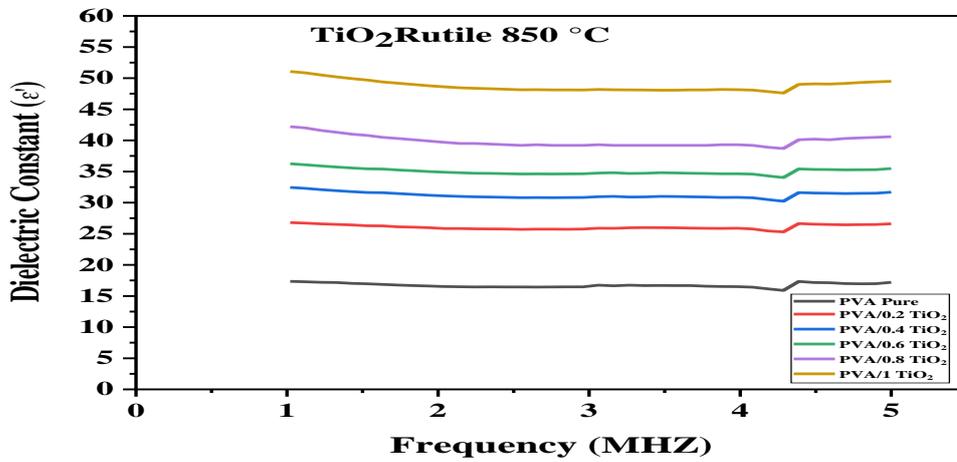
وبمقارنة قيمة ثابت العزل الكهربائي بين طورين بالنسبة الوزنية %wt(1g) كما موضح في الشكل (C-13-4) يوضَّح أنَّ الغشاء المترابك النانوي ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Rutile}$) يحتوي على اعلى قيمة من ثابت العزل الكهربائي لغشاء المترابك النانوي ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Anatase}$), يعزى ذلك الى أنَّ اختلاف الاطوار لمادة لغشاء البوليمر غير المدعّمة وجسيمات أكسيد التيتانيوم طور $\text{TiO}_2\text{Rutile}$ النانوي المضافة (اطوار غير متجانسة) يعود الى تكوين سطوح بينية متعددة ، والتي تؤدي زيادة الاستقطابية للأغشية المدعّمة ، ومن ثم يزداد ثنائي القطب الكهربائي لوحدة الحجم [169].

إن زيادة درجة حرارة الكلسنة تؤدي إلى نقصان المسامية ، وزيادة حجم الجسيمات ، وهذا يتفق مع النتائج (XRD) ونتائج اختبار المجهر الإلكتروني النافذ للمجال (TEM) إذ أنَّ نقصان المسامية يؤدي الى تراكم حاملات الشحنة عند مناطق السطح البيني ، وهذا تسبب زيادة الإستقطاب ومن ثم يزداد ثابت العزل الكهربائي، في حين أنَّ زيادة حجم جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي عند درجات الكلسنة العالية يعمل على خفض السطوح البينية و الحدود الحبيبية مما يؤدي إلى سهولة انتقال حاملات الشحنة بصوب الحدود الحبيبية وازدياد نسبة الاستقطاب داخل المادة ، ثم يؤدي الى زيادة قيم ثابت العزل الكهربائي [170].

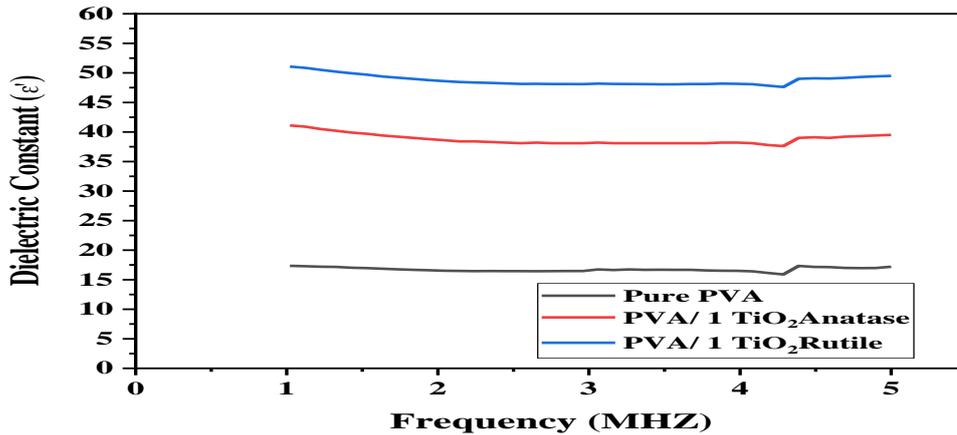
(a)



(b)



(c)



الشكل (4-13): ثابت العزل الكهربائي لغشاء البوليمري (PVA) النقي و الاغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الأنتاس (TiO₂ Anatase) (b) طور الروتايل (TiO₂ Rutile). (c) مقارنة الثابت العزلي بين الطورين عند نسبة الوزنية (1g)wt%.

(2-4-4) التوصيلية الكهربائية المتناوبة

A.C Electrical Conductivity ($\sigma_{a.c}$)

درست التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1)wt% والمكلسنة بدرجات الحرارة (850 , 650) °C على التوالي. ضمن مدى التردد من (1MHz) إلى (5MHz) عند درجة حرارة (25 °C) وباستخدام المعادلة (2-24) ويوضح الشكلان (a-14-4) و (b-14-4).

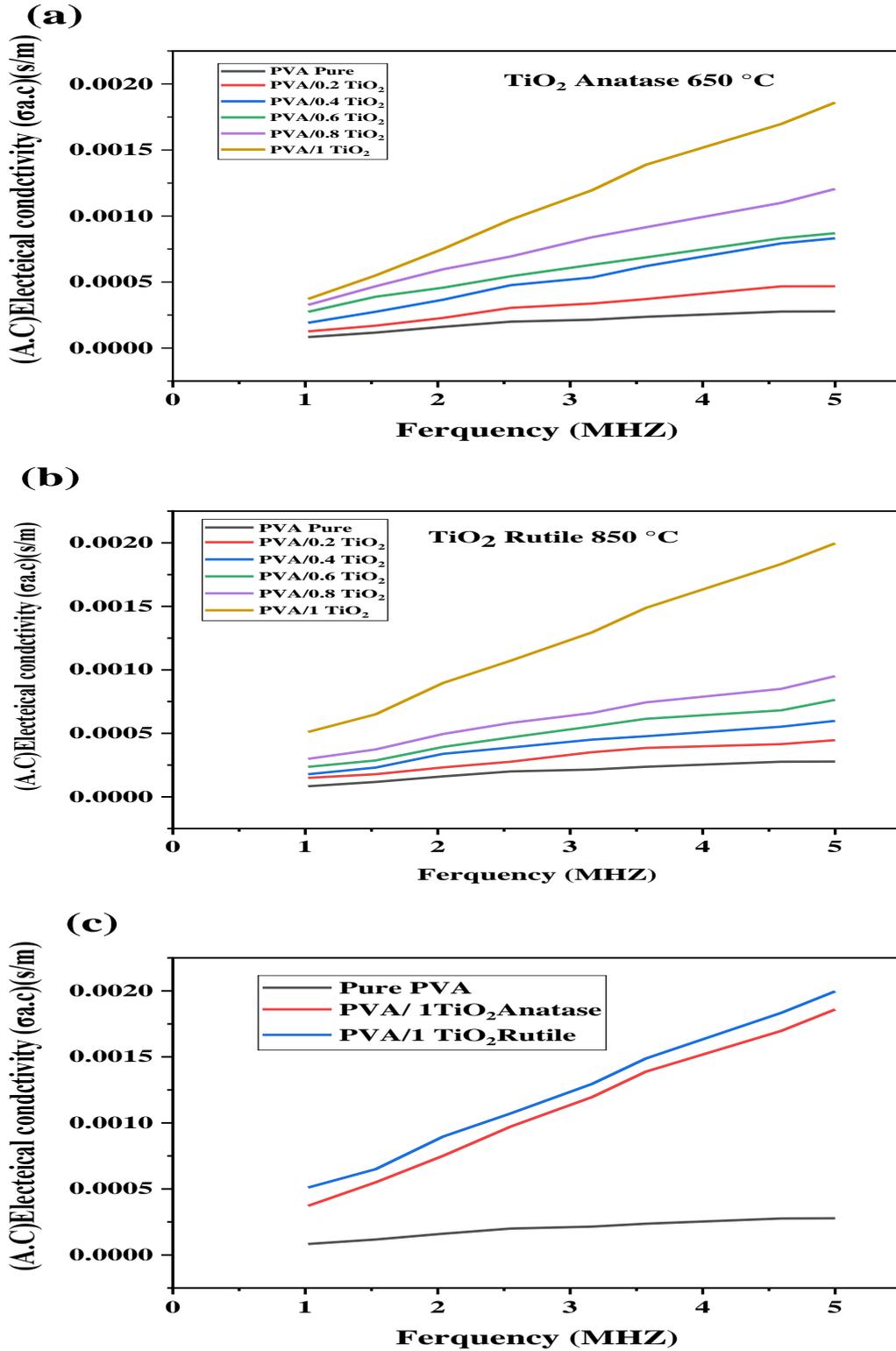
تتغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي و الأغشية للمتراكبات ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و ($\text{PVA}/\text{TiO}_2\text{Rutile}$) مع التردد ، بينت النتائج ان زيادة التردد للمجال الكهربائي تزداد التوصيلية المتناوبة ولجميع الأغشية المحضرة، وقد تعزى زيادة قيمة التردد إلى زيادة النسبة المئوية للاستقطاب الكهربائي داخل الأغشية المصنعة ، مما ينتج عنه قفزة سريعة في حاملات الشحنة بين مستويات الطاقة المجاورة مع ازدياد قيم التردد المسلط. هناك طريقتان تتحرك بهما حاملات الشحنة: هما القفز عبر حواجز الجهد والنفق الميكانيكي الكمومي، بشكل عام فإن زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) مع زيادة التردد. ويعد اختلاف التردد سمة مشتركة للمواد البوليمرية ومواد أشباه الموصلات [171]. وتعتمد التوصيلية الكهربائية بالمواد العازلة ومنها البوليمرات على التردد باعتبارها كمية الطاقة المفقودة عند تسليط مجال كهربائي خارجي متناوب وتكون بشكل حرارة تنتج من اهتزاز ثنائيات الأقطاب والشحنات مع تغيير تردد المجال الكهربائي المسلط [172].

كما نلاحظ من الشكلين زيادة التوصيلية المتناوبة بزيادة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) المضافة الى بوليمر (PVA) النقي لأنه يؤدي إلى إنشاء مسارات موصلة داخل هيكل الأغشية المدعمة المحضرة ، والذي بدوره يزيد من قيمة الموصالية الحالية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) ويقلل من حاجز الجهد بين مستويات التوصيل وزيادة عدد الجسيمات الموصلة وسهولة حركتها ، ثم يؤدي الى تقليل قيمة مقاومة البوليمر العازل الى زيادة التوصيلية الكهربائية وكذلك فإن هذا السلوك يشير الى تشتت الجيد لجسيمات (TiO_2) النانوي داخل بوليمر (PVA) [173] . والتي تقوم

على خزن عدد كبير من الشحنات الكهربائية عند السطوح البينية مع البوليمر والمحافظة على استقرار الأغشية المدعمة.

وبمقارنة التوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac})، بين الطورين بالنسبة الوزنية (1g)wt% كما موضح في الشكل (C-14-4) أنّ الغشاء المتركب النانوي (TiO₂Rutile) يحتوي على أعلى قيمة توصيلية متناوبة من الغشاء المتركب النانوي (PVA/TiO₂Anatase) هذه تتفق مع النتائج [50]. ربما يرتبط هذا السلوك بالتغيير في البنية البلورية بين طوري الروتايل و الأنثاس مما يؤدي إلى ارتفاع كثافة طور الروتايل وتقليل التباعد بين الأيونات وزيادة حجم بلورات الروتايل [173]

ان زيادة درجة حرارة الكلسنة تؤدي إلى زيادة درجة التبلور لجسيمات أكسيد التيتانيوم TiO₂Rutile المضافة، وتقليل العيوب البلورية، وتحسن التركيب الإلكتروني للجسيمات المضافة، ومن ثم زيادة نسبة الاستقطاب أي بزيادة عدد حاملات الشحنة وسهولة حركتها ضمن التركيب المتبلور للجسيمات النانوية بداخل الأغشية المحضرة مما يؤدي إلى زيادة قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة (σ_{ac}) [174].



الشكل (14-4): التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) لغشاء البوليمري (PVA) النقي و الاغشية المركبة (PVA/TiO_2) والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (a) طور الأناتاس (TiO_2 Anatase) (b) طور الروتايل (TiO_2 Rutile). (c) مقارنة التوصيلية المتناوبة بين الطورين عند نسبة الوزنية 1gwt%.

(5-4) خصائص الحرارية

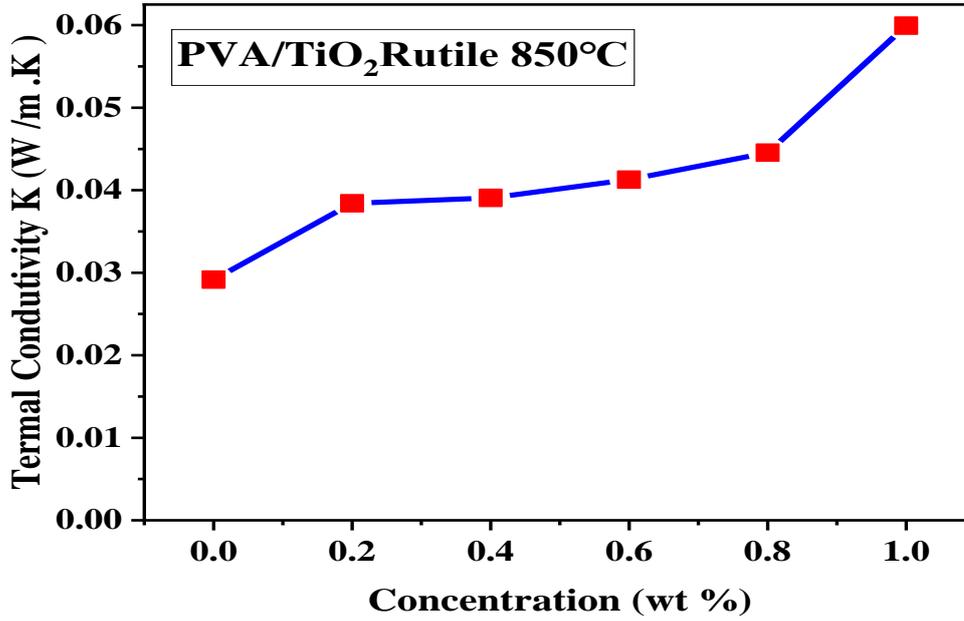
Thermal Characterizations

حسبت التوصيلية الحرارية للأغشية بولي فينيل الكحولي (PVA) النقي والمدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي للطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة (wt%) (0.2 , 0.4 , 0.6 , 0.8 , 1) والمكلسنة بدرجات الحرارة $(650 , 850)^\circ\text{C}$ على التوالي. وباستخدام طريقة قرص لي (Lee's Disc Method) وبالاعتماد على العلاقتين (2-32) و(2-33) على التوالي ويوضح الشكلان (4-15-a) و (4-15-b) أن معامل التوصيل الحراري لغشاء بوليمر (PVA) النقي 0.02916 K(W/m.k) ، كما بين في الجدول (4-5) هذه القيمة تتفق مع الدراسات التي تم التنويه عليها سابقاً [45, 175, 176]. ويزداد بصورة ملحوظة عند إضافة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي لكلا الطورين الأناتاس ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و الروتايل ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) وبنسب وزنية مختلفة ويرجع السبب في ذلك الى أن مواد المضافة لها توصيلية حرارية اعلى من التوصيلة الحرارية لمادة الأساس (البوليمر) .

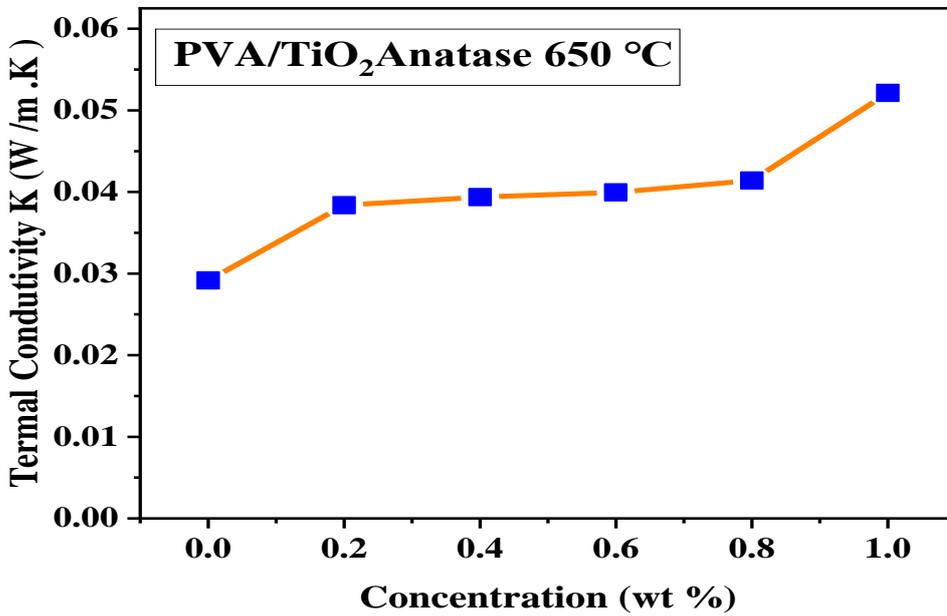
فضلا عن ذلك هناك عديدة أسباب منها، تضمن الأكاسيد المعادن على إلكترونات متحركة (الإلكترونات الحرة) لها توصيلية حرارية مرتفعة بالإضافة إلى اهتزاز الشبكة (ما يسمى بالفونونات). يحتوي البوليمر و السيراميك على إلكترونات موضعية بحيث يمكن ان يتم انسياب الحرارة فيها فقط عن طريق اهتزاز الشبكة, وهذا يتفق مع السلوك نفسه في الدراسات [177] .

بالإضافة الى ذلك أن الزيادة الحاصلة في التوصيل الحراري للمركبات النانوية ناتجة عن زيادة الالتصاق بين المكونات في البوليمر المدعم ينتج عنه انخفاض في مقاومة الحرارة عند حدود المكونات وزيادة في معامل انتقال الحرارة للمركبات [178].

(a)



(b)



الشكل (4-15): قيم معامل التوصيل الحراري لغشاء البوليمر (PVA) النقي و الاغشية المركبة (PVA/TiO₂) والمدعمة بجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي بطورين (a) الأنتاس (TiO₂Anatase) و (b) الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة والمكلسنة بدرجات الحرارة (650 , 850)°C على التوالي.

الجدول (4-5) : قيم معامل التوصيل الحراري لغشاء البوليمر (PVA) النقي المدعمة بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي بطورين الأناتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂Rutile) وبنسب وزنية مختلفة والمكسنة بدرجات الحرارة (650 , 850)°C على التوالي.

Weight Ratio (wt%)	PVA/TiO ₂ Anatase k (W/m .K)	PVA/TiO ₂ Rutile k (W/m .K)
Pure (PVA)	0.02916	0.02916
0.2	0.03838	0.03841
0.4	0.03937	0.03906
0.6	0.03996	0.04128
0.8	0.04141	0.04455
1.0	0.05213	0.05993

يبدو أنَّ معامل التوصيل الحراري (k) يزداد بزيادة درجة حرارة الكلسنة، إذ سجل الغشاء المدعم بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂Rutile) النانوي المكلسن عند درجة حرارة (850 °C) أعلى قيمة لمعامل التوصيل الحراري، كما موضح في الجدول (4-5)، وهذا يعود إلى أنَّ زيادة درجة حرارة الكلسنة تؤدي إلى زيادة كل من درجة التبلور و معدل الحجم البلوري و حجم الجسيمات وانخفاض نسبة الإنخلاعات عن طريق خفض تركيز العيوب البلورية لمسحوق أكسيد التيتانيوم النانوي [179]. فضلا عن ذلك فإن كثافة (TiO₂Rutile) اكبر وأنَّ زيادة الموصلية الحرارية مع زيادة الكثافة وهذا يتفق مع نتائج حيود الأشعة السينية، هذا بدوره يقود إلى تحسين التركيب الإلكتروني لمسحوق TiO₂ ومن ثم زيادة التوصيلية الحرارية للمادة المدعمة ، إذ أنَّ التوصيلية الحرارية للأكاسيد المعادن تعتمد بصورة كبيرة على المركبة الإلكترونية (الإلكترونات الحرة) [180, 181].

(6-4) نتائج والمناقشة اختبار الفعالية الحيوية

Result and Discussion of bio-efficacy Test

أجري إختبار حساسية على ثلاث أنواع من البكتيريا وهي المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus*) و المكورات العقدية (*Strptococcus mutans*) و الاشرىكية القولونية (*E. coli*) لمحلول من جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم لطوري (TiO_2 Anatase) و (TiO_2 Rutile) النانوي وبتركيز مختلفة ($600, 400, 200 \mu\text{mL}^{-1}$) اذ استعملت طريقة أنتشار الاقراص (Disc Diffusion Method), وظهرت النتائج أنّ المحلول النانوي ذو فعالية عالية على أنواع بكتيريا (*E. Coli - Strptococcus mutans - Staphylococcus*), وتزداد فعالية المحلول النانوي بزيادة تركيز نسب وزنية لمادة (TiO_2 Anatase) و (TiO_2 Rutile) النانوية.

الشكل (a-b -16-4) يبين الفعالية البيولوجية للعينات المحضّرة لمادة (TiO_2 Anatase) و (TiO_2 Rutile) النانوية على أنواع مختلفة من البكتيريا بتركيز وزنية مختلفة. حيث اظهرت النتائج أنّ مناطق التثبيط، عند العينات (S1، S2، S3) ممثل (TiO_2 Anatase NPs)، ضد مسببات الأمراض تحت الضوء المرئي. فعند تركيز $200 \mu\text{mL}^{-1}$ وجد قياس مناطق التثبيط بأقطار (23mm)، (19mm)، و (8mm) ضد بكتيريا الإشرىكية القولونية (S1)، العقدية (S2)، و المكورات العنقودية الذهبية (S3)، على التوالي.

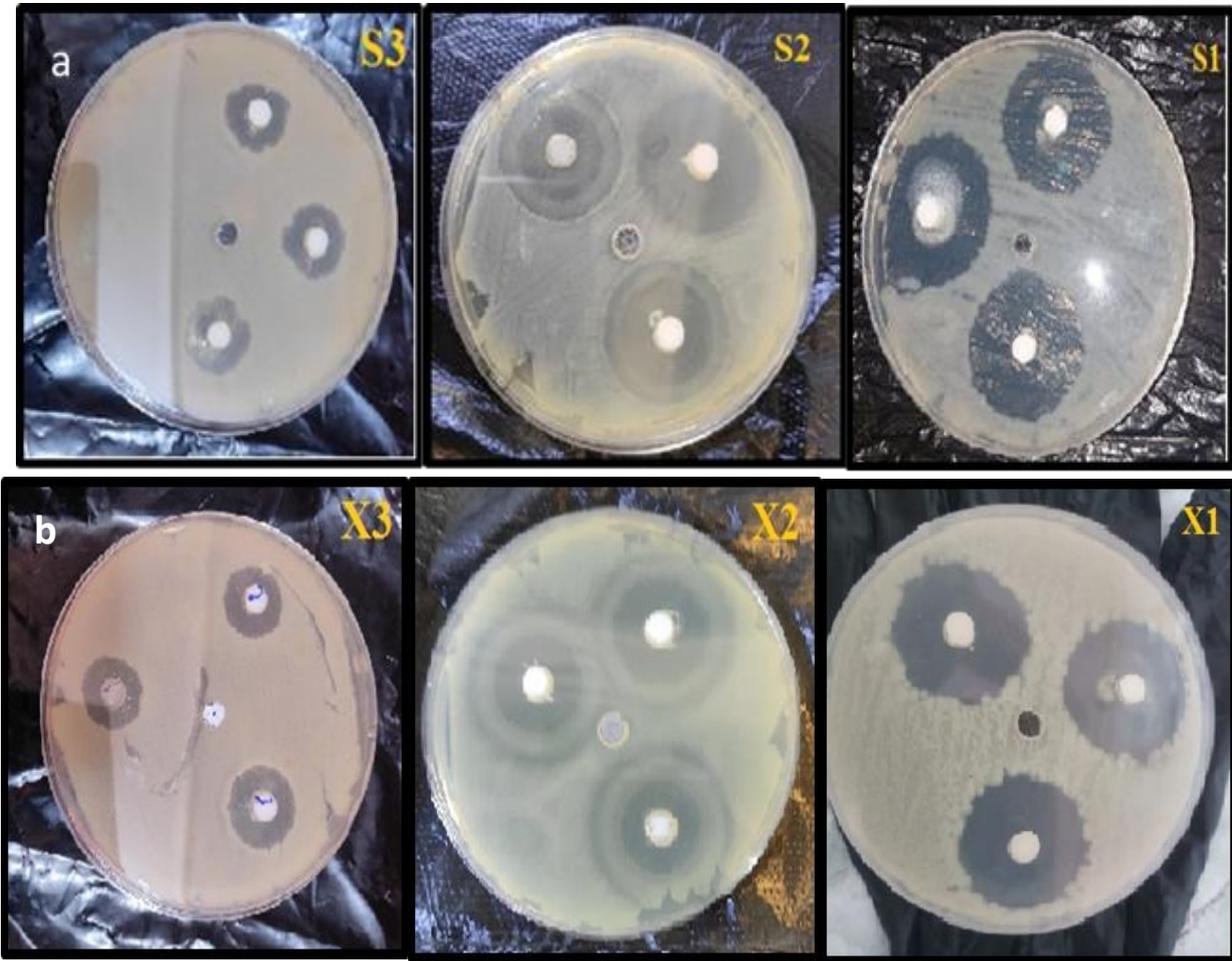
واما عند التركيز $400 \mu\text{mL}^{-1}$ حيث وجدت ان اقطار مناطق التثبيط (24mm)، (22mm) و (9mm) ضد مسببات الأمراض (القولونية، العقدية و المكورات العنقودية الذهبية) على التوالي وكانت مناطق التثبيط عند تركيز $600 \mu\text{mL}^{-1}$. (28mm) و (25mm) و (12mm) على التوالي على نفس الأنواع البكتيرية، بينما اظهرت العينات (X1، X2، X3) التي تمثل TiO_2 Rutile NPs على نفس مسببات الأمراض كانت مناطق التثبيط عند التركيز $200 \mu\text{mL}^{-1}$ بمقدار (21mm) و (18mm) و (6mm) على التوالي ضد بكتيريا الإشرىكية القولونية (X1) و المكورات العقدية (X2) و المكورات العنقودية الذهبية (X3) على التوالي.

كانت مناطق التثبيط عند التركيز $400 \mu\text{mL}^{-1}$ (23mm)، (19mm) و (9mm) ضد مسببات الأمراض (القولونية، العقدية و المكورات العنقودية الذهبية) على التوالي وكانت منطقة تثبيط (TiO_2 Rutile NPs) عند التركيز $600 \mu\text{mL}^{-1}$ بقطر (24mm) و (21mm) و (11mm) على التوالي لنفس الأنواع البكتيرية كما موضح في الجدول (4-5). من خلال الشكل (4-17) تم العثور على

التركيز $600\mu mL^{-1}$ لمحلول من جسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي ليكون التركيز الأكثر فعالية للحد من تطور جميع السلاسل البكتيرية.

كما لاحظنا العينات (S1 و S2 و S3) $(TiO_2$ Anatase) ، لها نشاط مضاد لجميع أنواع البكتيريا تقريبا أعلى من العينات (X1 و X2 و X3) $(TiO_2$ Rutile) بسبب التركيب البلوري و بلورية طور الانتاس وهذه نتائج مماثلة [182].

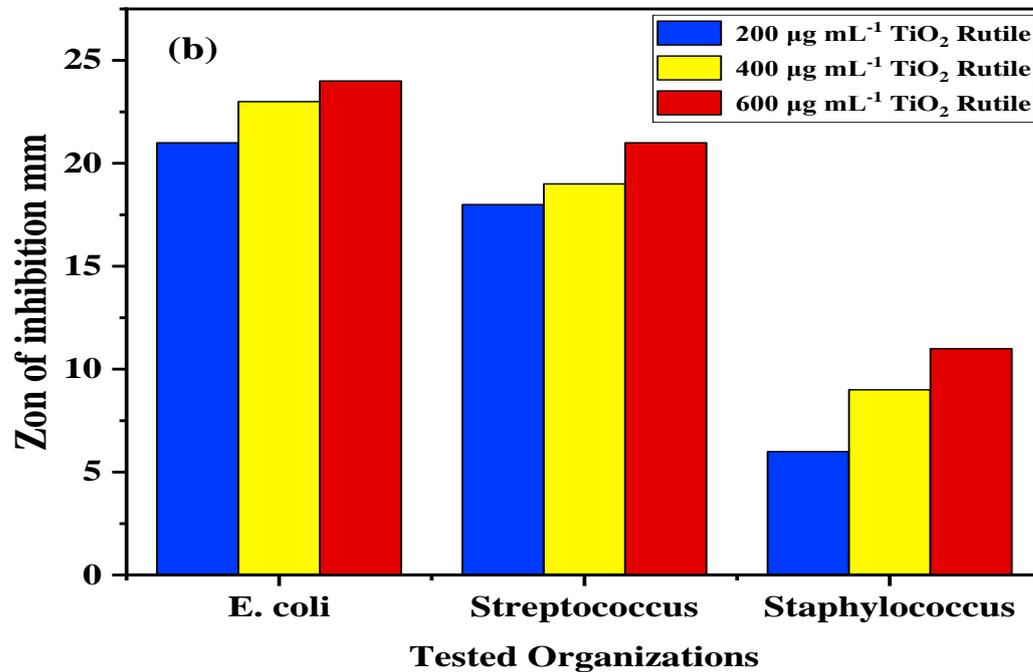
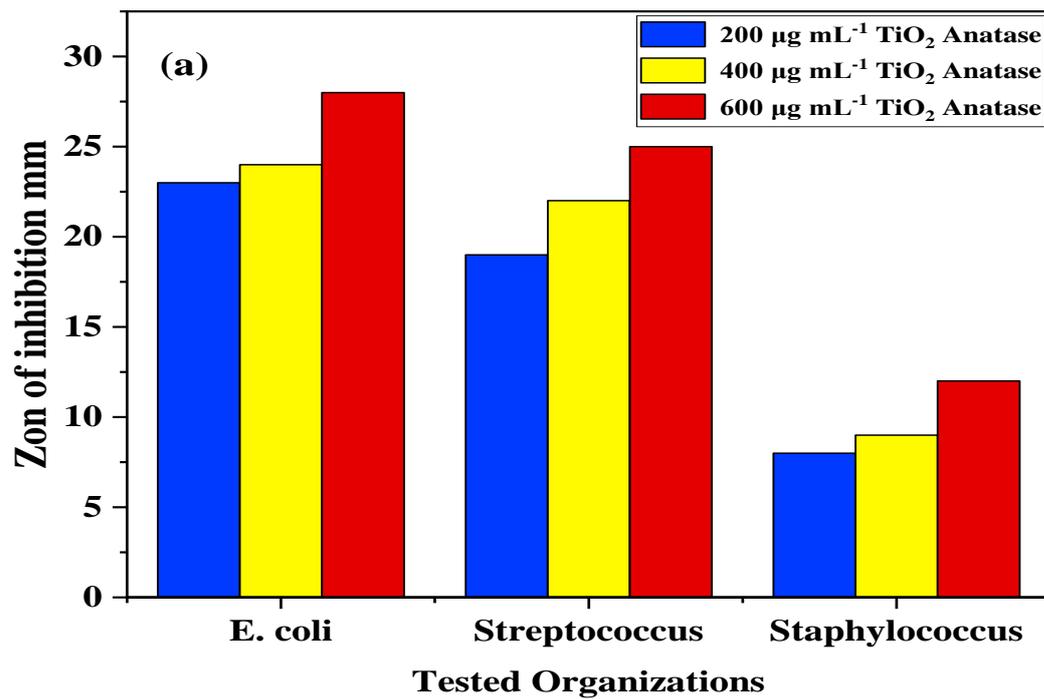
كما موضح في الشكل (4-16-a-b). فبسبب زيادة درجة الكلسنة لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي يؤدي الى ازدياد حجم الجسيمات ، مما يقلل من نشاطها المضاد للبكتيريا [42]. وهذه النتائج تتوافق مع النتائج (XRD).



الشكل (4-16): (a) صور اختبار الفعالية الحيوية لجسيمات $(TiO_2$ Anatase) النانوي على بكتيريا $E. coli$ (S1) و $Strptococcus mutans$ (S2) و $Staphylococcus$ (S3) (b) صور اختبار الفعالية الحيوية لجسيمات $(TiO_2$ Rutile) النانوي على بكتيريا $E. coli$ (X1) و $Strptococcus mutans$ (X2) و $Staphylococcus$ (X3)

الجدول (6-4): مناطق التثبيط ب (mm) لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم لطوري الأنتاس (TiO₂ Anatase) و الروتايل (TiO₂ Rutile).

Temperature	Phase TiO ₂	Microorganism	Zone of inhibition, mm			
			200µg mL ⁻¹	400µg mL ⁻¹	600µg mL ⁻¹	Control
650°C	Anatase (S1 ,S2 ,S3)	<i>E. coli</i>	23	24	28	-
		<i>Streptococcus mutans</i>	19	22	25	-
		<i>Staphylococcus aureus</i>	8	9	12	-
850°C	Rutile (X1, X2, X3)	<i>E. coli</i>	21	23	24	-
		<i>Streptococcus mutans</i>	18	19	21	-
		<i>Staphylococcus aureus</i>	6	9	11	-



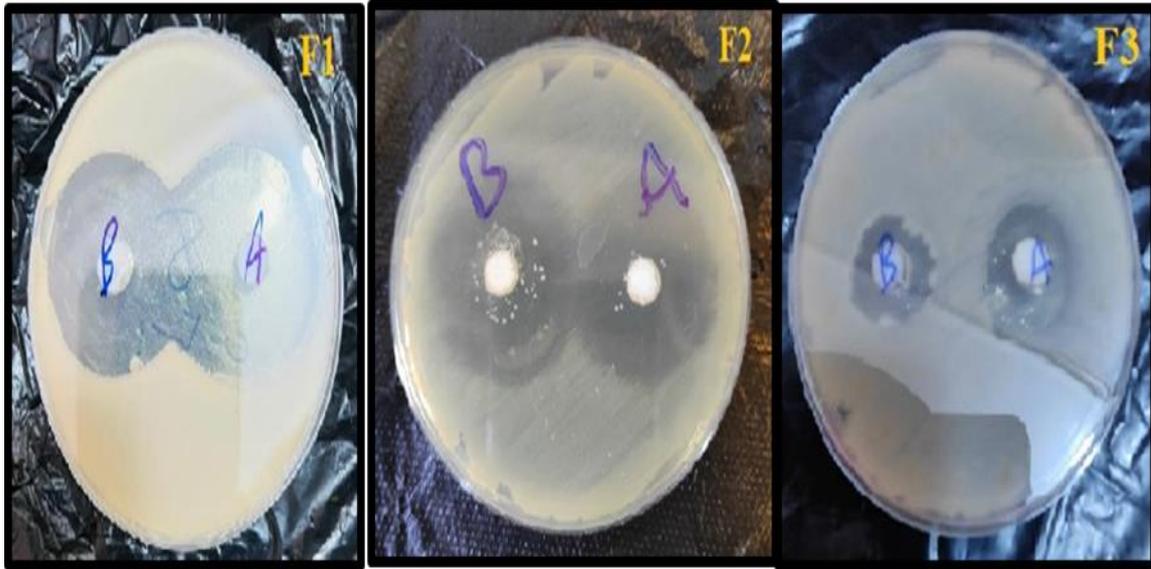
الشكل (17-4): الفعالية البيولوجية لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم لطوري (a) - $(TiO_2 Anatase)$ و (b) - $(TiO_2 Rutil)$ بتركيزات مختلفة $(200 و 400 و 600) \mu g mL^{-1}$ على أنواع مختلفة من بكتريا (*Staphylococcus aureus* و *Streptococcus* و *E. coli*) لمرحلة

ويوضح الشكل (4 - 18) مناطق التثبيط لجسيمات (TiO₂ Anatase NPs) و (TiO₂ Rutile) NPs النانوي عند تركيز $600\mu mL^{-1}$ مع أموكسيسيلين $30\mu mL^{-1}$ باستخدام طريقة إنتشار آجار جيد [52]، واستعمال حفره (9mm)، اظهرت النتائج مناطق التثبيط لعينات (A) التي تمثل (TiO₂ NPs) (Anatase) لبكتيريا الاشريكية القولونية E. coli (F1) بقطر (31mm) و المكورات العنقودية (F2) (Anatase) بقطر (26mm) وكذلك بكتيريا المكورات العنقودية الذهبية (F3) *Staphylococcus mutans* بقطر (14mm)، بينت مناطق التثبيط لعينات (B) ممثلة بـ (TiO₂ Rutile NPs) على ذات أنواع بكتيريا (E.coli (X1), *Strptococcus mutans* (X2), *Strptococcus mutans* (X3)) عند الاقطار بنحو (26, 22, و 11) mm وعلى التوالي، كما موضح في الجدول (4-6) كما لوحظ تأثير التفاعل المتبادل للجسيمات النانوية الممزوجة بالأموكسيسيلين من خلال زيادة مناطق التثبيط، أنّ زيادة نشاط لثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي باستخدام الأموكسيسيلين، يرجع التأثير المشترك للجسيمات النانوية والأموكسيسيلين إلى تأثير تحلل جدار الخلية للأموكسيسيلين ونشاط ربط الحامض النووي للجسيمات النانوية [183, 184].

كما لوحظ أنّ الأموكسيسيلين حسّن نشاط جسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي، وكان للتركيز العالي من الجسيمات النانوية أفضل تأثير إزالة مع الأموكسيسيلين، مما أدى ذلك التفاعل المتبادل الى زيادة مناطق التثبيط. ويبدو ان ذلك يرجع إلى التفاعل

بين جزيئات المضادات الحيوية والجسيمات النانوية. وهذه الجسيمات النانوية تحتوي على مجموعات هيدروكسيل والتي تتفاعل بسهولة مع المضاد الحيوي. ومن ثم، تعمل الجسيمات النانوية كناقل للمضادات الحيوية ويمكن استخدامها لتأثيرها المضاد للبكتيريا. وهذه النتائج تتوافق مع نتائج (Arora et al)، الذين أفادوا أنّ جزيئات TiO₂ النانوية مع المضاد الحيوي (Ceftazidime) (CEZ) كان لها تأثير تفاعلي ممتاز ضد *Pseudomonas spp* [185]. فضلا عن ذلك، أظهرت جسيمات TiO₂ و ZnO النانوية تعزيز النشاط المضاد للبكتيريا بمقدار (8mm) ضد البكتيريا (*S. aureus* - ATCC 25923) و (*E. coli* - ATCC 25922). [186].

وأنّ كلا من جسيمات (TiO₂ Anatase NPs) و (TiO₂ Rutile NPs) مع ومن دون الأموكسيسيلين كان لها تأثير أقل على البكتيريا الموجبة مقارنة بالبكتيريا الاشريكية القولونية (*E. coli*) السالبة كما موضح في الشكلين (4-18-a-b)، يعزى ذلك الى أنّ أوكسيد الفلز NPs النانوي يحمل شحنة موجبة بينما الكائنات الحية الدقيقة تحمل شحنات سالبة؛ يؤدي هذا إلى تجاذب كهرومغناطيسي بين الكائنات الحية الدقيقة والشحنات المعدنية السالبة، وهذا يسبب بدوره تجاذبا كهرومغناطيسيا بين الكائنات الحية الدقيقة وأكاسيد المعادن NPs، مما يؤدي إلى أكسدة الكائنات الحية الدقيقة والموت في النهاية [187].



الشكل (4-18): صور اختبار الفعالية الحيوية لجسيمات TiO_2 Anatase (A) و TiO_2 Rutile (B) مع الأموكسيسيلين على بكتيريا *E. coli* (F1) و *Staphylococcus mutans* (F2) و *Staphylococcus aureus* (F3)

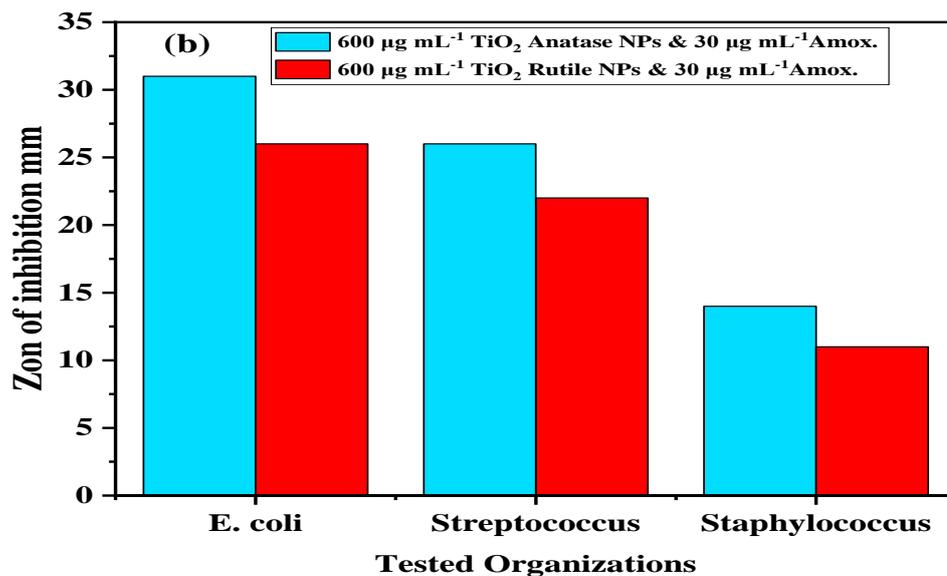
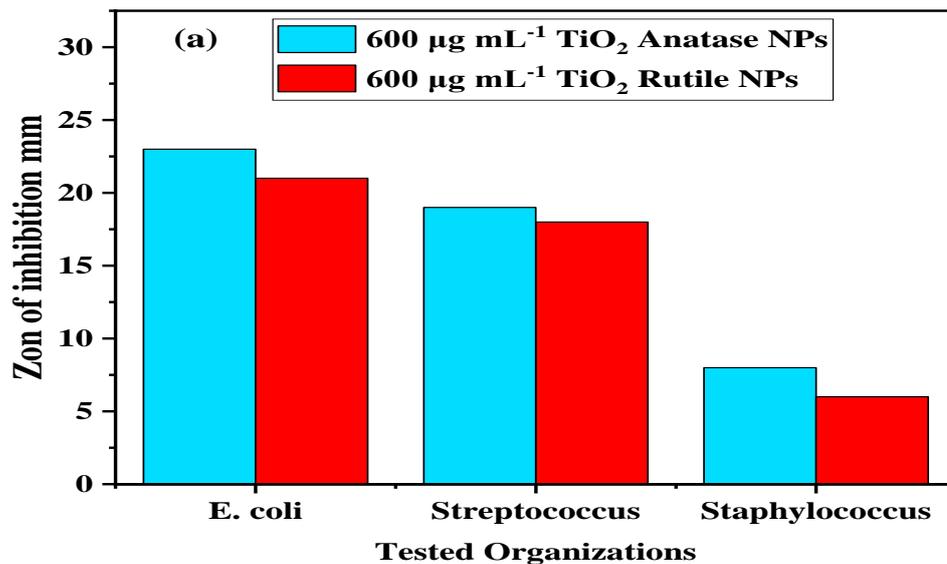
الجدول (4-6): مناطق التثبيط ب (mm) لجسيمات ثنائي أوكسيد التيتانيوم لطوري الأنتاس (TiO_2 Anatase) و الروتايل (TiO_2 Rutile) النانوي مع اموكسيسيلين.

Temperature	Phase TiO_2	Concentrations $\mu g mL^{-1}$	Zone of inhibition, mm		
			<i>E. coli</i> (F1)	<i>Streptococcus mutans</i> (F2)	<i>Staphylococcus aureus</i> (F3)
650°C	Anatase & amoxicillin (A)	30 & 600 amoxicillin	31	26	14
850°C	Rutile & amoxicillin (B)	30 & 600 amoxicillin	26	22	11

وبمقارنة الفعالية البيولوجية لجسيمات ثنائي أكسيد بين طوري (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوي عند تركيز $600\mu mL^{-1}$ مع وبدون الأموكسيسيلين كما موضح في الشكل (a-b-19-4)، ويتضح أنّ المحلول النانوي (TiO₂Anatase) يحتوي اكبر منطقة للتثبيط ، ويحتوي المحلول النانوي (TiO₂Rutile) على اقل قيمة لمنطقة التثبيط لجميع أنواع بكتيريا، يعزى ذلك الى الهيكل البلوري وحجم جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي، ولعلها من أهم الأمور التي تؤثر في العوامل الفيزيائية والكيميائية ، ومن ثم نشاطها المضاد للميكروبات [38].

يقدم هيكل (TiO₂ Anatase) البلوري لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي أعلى نشاط تحفيزي ضوئي ، ومضاد للميكروبات من بين الهياكل البلورية الأخرى وقد أظهرت النتائج أنّ بنية (TiO₂ Anatase) يمكن أنّ تنتج جذور OH في تفاعل التحفيز الضوئي ، مما يساعد في القضاء على جدران البكتيريا [188].

أنّ زيادة درجة حرارة الكلسنة يؤدي الى زيادة درجة تبلور أكسيد التيتانيوم TiO₂ النانوي ، وبعدها يزداد حجم الجسيمات ، مما يقلل من نشاطها المضاد للبكتيريا. هذه النتائج في توافق جيد مع نتائج (XRD).



الشكل (4-19) : الفعالية البيولوجية لجسيمات ثنائي أكسيد لطوري (TiO₂Anatase) و (TiO₂Rutile) النانوي عند تركيز 600µ mL⁻¹. (a) النقي بدون الاموكسيسيلين (b) مع الاموكسيسيلين لثلاثة أنواع من البكتيريا (*E.Coli* – *Strptococcus mutans* - *Staphylococcus*)

Conclusions

(7-4) الاستنتاجات

بعد تحضير جسيمات أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوية بواسطة طريقة محلول-هلام (Sol-Gel) الكيميائية، ودراسة تأثير درجة حرارة الكلسنة والتدعيم على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية والحرارية لغشاء (PVA) النقي والمدعم بجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي، تم التوصل إلى أهم الاستنتاجات الخاصة بهذه الدراسة وهي على النحو الآتي:

الخصائص التركيبية:

- 1- أظهرت النتائج XRD جسيمات عالية التبلور ونقية لثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي نوع الأنتاس والروتايل رباعي الزوايا (Tertagonal Structure) بنجاح بواسطة طريقة كيميائية بسيطة واطئة الكلفة وغير سامة. يبدأ مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 بالتبلور عند درجة الحرارة ($650^\circ C$) ويكتمل تبلور المسحوق عند درجة حرارة فوق ($850^\circ C$). يزداد كل من الحجم البلوري، و حجم الجسيمات، والتبلور مع زيادة درجة حرارة الكلسنة، وتنخفض كثافة الأنخلاعات مع زيادة درجة حرارة الكلسنة.
- 2- أظهرت نتائج فحص TEM ان معدل الحجم النانوي عند درجة الحرارة المكلسنة ($650^\circ C$) ثنائي أكسيد التيتانيوم طور الأنتاس (TiO_2 Anatase) هو ($15.41nm$) ولطور الروتايل (TiO_2 Rutile) ($37.05nm$) عند درجة الحرارة المكلسنة ($850^\circ C$)، لوحظ أن زيادة درجة حرارة التكليس تؤدي إلى زيادة حجم الجسيمات وحجم البلورات لجسيمات TiO_2 النانوي.
- 3- أظهرت نتائج فحص FESEM مسحوق ثنائي أكسيد التيتانيوم طور الأنتاس ((TiO_2 Anatase لها شكل قرنابيط او العناقيد النانوية وشكل متعدد السطوح.
- 4- أظهرت نتائج فحص FTIR قمم الاهتزازات الانحنائية لكل من ($O - Ti - O$) و ($Ti - O$) و ($Ti - O - Ti$) و ($OH -$) هي المسؤولة عند الحزم التي ظهرت عند ($1000-1400cm^{-1}$).

الخصائص البصرية:

- 1- نقصان نسبة النفاذية للغشاء (PVA) النقي عند إضافة جسيمات أكسيد التيتانيوم بطوري (TiO_2 Anatase) و (TiO_2 Rutile) النانوي وهذا الانخفاض يزداد مع زيادة محتوى الجسيمات النانوية، وإنّ النفاذية أغشية بوليمرية تتغير مع الطور ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي، حيث تكون نفاذية أغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO_2 Rutile) هي أعلى من نفاذية أغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO_2 Anatase).
- 2- معامل الإمتصاص لغشاء البوليمري النقي (PVA) يزداد عند إضافة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2 Rutile) و (TiO_2 Anatase) النانوية ومع زيادة كل من محتوى الجسيمات النانوية ويكون

معامل الإمتصاص أغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO₂Rutile) هي أقل من أغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO₂Anatase). وإنّ الإنتقالات الإلكترونية للأغشية هي انتقالات غير مباشرة.

3- قيم فجوة الطاقة للإنتقال الإلكتروني غير المباشر المسموح لغشاء البوليمري النقي (PVA) تقلّ بزيادة النسبة الوزنية لجسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم بطوري الأنتاس (TiO₂Anatase) و الروتايل (TiO₂ Rutile) النانوية..

4- قيم معامل الإنكسار، ومعامل الخمود، لغشاء (PVA) النقية تزداد عند إضافة جسيمات أكسيد التيتانيوم بطوري الأنتاس (TiO₂Anatase) والروتايل (TiO₂ Rutile) النانوية، وهذه الزيادة تتناسب طردياً مع محتوى الجسيمات النانوية وتتغير مع الطور.

الخصائص الحرارية:

❖ معامل التوصيل الحراري لغشاء (PVA) يزداد بصورة ملحوظة عند إضافة جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوية، كذلك بزيادة محتوى الجسيمات النانوية ودرجة حرارة الكلسنة يكون معامل التوصيل الحراري لأغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO₂Rutile) هي أكبر من أغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO₂Anatase) .

الخصائص الكهربائية

1- أظهرت النتائج أنّ قيم ثابت العزل الكهربائي تقلّ ولجميع النماذج المحضرة النقية والمدعمة مع ازدياد قيم التردد للمجال الكهربائي المسلط، في حين أنّ قيم ثابت العزل الكهربائي تزداد بزيادة جسيمات أكسيد التيتانيوم بطوري (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوية.

2- قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة للأغشية النقية والمدعمة بالجسيمات تزداد بصورة ملحوظة مع زيادة كلّ من التردد ومحتوى جسيمات أكسيد التيتانيوم بطوري (TiO₂Anatase) و (TiO₂ Rutile) النانوية ودرجة حرارة الكلسنة يكون التوصيلية الكهربائية لأغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO₂Rutile) هي أكبر من أغشية بوليمر المركبة (PVA/TiO₂Anatase) . ولهذا يمكن أنّ تستخدم هذه اغشية المتراكبات البوليمرية النانوية كافة في صناعة البطاريات الكهربائية.

اختبار الفعالية الحيوية:

❖ ظهر الاختبار زيادة فعالية محلول النانوي بزيادة تركيز مادة كل من (TiO₂Anatase) و (TiO₂Rutile) النانوية مع بدون موكسيسيلين في قتل وتثبيط أنواع من البكتيريا (الإشريكية القولونية، المكورات العنقودية الذهبية، المكورات العقدية) (*E. Coli* - - *Staphylococcus*) *Strptococcus mutans* على التوالي . وأظهرت جسيمات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية (TiO₂Anatase) مع وبدون موكسيسيلين كعوامل مضادة للجراثيم وبكفاءة عالية من الجسيمات النانوية (TiO₂ Rutile) تجاه كل من الإشريكية القولونية (*E.coli*) السالبة الجرام وبكتيريا المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus*) (المكورات العقدية (*Strptococcus mutans*) الموجبة الجرام.

Future Recommendations

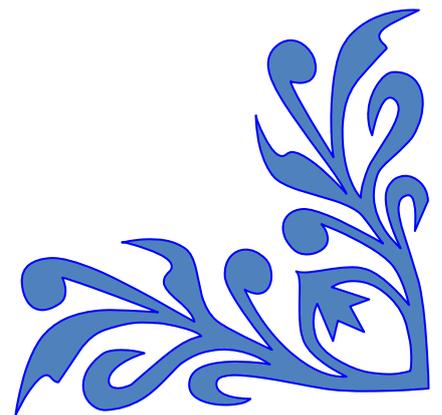
(8-4) المشاريع المستقبلية

- 1- استخدام طريقة التحضير في هذه الدراسة من اجل تحضير أكاسيد أخرى مثل (SnO_2, ZnO) ودراسة تأثير النسبة المضافة ودرجة الحرارة على الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية والحرارية لأغشية البوليمري المترابطة ($\text{PVA/TiO}_2\text{Rutile}$) و($\text{PVA/TiO}_2\text{Anatase}$) .
- 2- دراسة تأثير بعض الإشعاعات النووية على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية البوليمري (PVA) النقي والمدعم بجسيمات أكسيد التيتانيوم ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي.
- 3- دراسة تحويلات فورير (FTIR) لأغشية البوليمرية (PVA) المدعمة بجسيمات أكسيد التيتانيوم ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي ، بنسب وزنية مختلفة.
- 4- إضافة بوليمر ثاني مثل (CMC) للمادة الأساس (PVA) ودراسة تأثيرها على الخصائص التركيبية والكهربائية والبصرية.
- 5- دراسة إمكانية استخدام الجسيمات أكسيد التيتانيوم بطوري ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و ($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي لقتل الفطريات وخاصة في حمامات السباحة لأهمية ذلك الأمر في المجال الصحي.
- 6- إمكانية استخدام الجسيمات أكسيد التيتانيوم بطوري ($\text{TiO}_2\text{Anatase}$) و($\text{TiO}_2\text{Rutile}$) النانوي في الطلاء المعد عند تصنيع الخلايا الشمسية، كطلاء لتحسين الكفاءة والخصائص الكهربائية الكاملة ومنع تلوث الطقس.
- 7- استخدام التحفيز الضوئي لجسيمات أكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي في تكنولوجيا الخرسانة فيما يتعلق بتحسين المتانة الجمالية وخصائص إزالة التلوث التي تحققت من خلال تنفيذ TiO_2 النانوي في الأسمنت.



المصادر

Reference



- [1] T. V. Duncan, "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors," *Journal of colloid and interface science*, Vol. 363, No. 1, pp. 1-24, 2011.
- [2] L. Fiiipponi and D. Sutherland, *Nanotechnologies: principles, applications, implications and hands-on activities: A compendium for educators*. European Union, Directorate General for Research and Innovation, 2012.
- [3] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian journal of chemistry*, Vol. 12, No. 7, pp. 908-931, 2019.
- [4] محمد شريف الاسكنداني, علم المعرفة ((تكنولوجيا النانو من اجل غد افضل)) ، العدد 374 ، 2010.
- [5] K. J. Pascoe, *An introduction to the properties of engineering materials*. Springer, 1978.
- [6] N. S. Ahmade, H. W. Abdullah, S. S. Abduallah, and R. M. Abdullah, "Fabrication, characterization and some mechanical properties of graphene-kevlar epoxy hybrid," in *AIP Conference Proceedings*, , Vol. 2213, No. 1: AIP Publishing LLC, p. 20139
- [7] A. Bradford ,G. Hass, J. Osantowski, and A. Toft, "Preparation of mirror coatings for the vacuum ultraviolet in a 2-m evaporator," *Applied Optics*, Vol. 8, No. 6, pp. 1183-1189, 2020.
- [8] د/محمد بن صالح الصالحى ، د/عبدالله بن صالح ((مقدمة في تقنية النانو)) ، جامعة الملك سعود ، ص 17-18، 2007.
- [9] هي علوى أبو بكر الحبشي ،((ماهي تقنية النانو))، مقدمة مختصرة ، السعودية ، ص 11، 20011.
- [10] R. O. Torres Mendieta, "Synthesis of colloidal nanomaterials through femtosecond laser ablation," *Universitat Jaume I*, 2016 .
- [11] J. J. Norman and T. A. Desai, "Methods for fabrication of nanoscale topography for tissue engineering scaffolds," *Annals of biomedical engineering*, Vol. 34, No. 1, pp. 89-101, 2006.
- [12] M. Pris, "Influence of different parameters on wet synthesis of silver nanoparticles," *University of Twente*, 2014 .

- [13] D. L. Schodek, P. Ferreira, and M. F. Ashby, *Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects*. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [14] V. K. Thakur, M. K. Thakur, and M. R. Kessler, *Handbook of composites from renewable materials, nanocomposites: science and fundamentals*. John Wiley & Sons, 2017.
- [15] S. Kuka, M. Hurbánková, M. Drlicková, T. Baska, H. Hudecková, and Z. Tatarková, "Nanomaterials-a new and former public health issue. The case of Slovakia," *Central European Journal of Public Health*, Vol. 24, No. 4, p. 308, 2016.
- [16] V. Pokropivny and V. Skorokhod, "New dimensionality classifications of nanostructures," *Physica E: Low-dimensional Systems and nanostructures*, Vol. 40, No. 7, pp. 2521-2525, 2008.
- [17] R. Casati, *Aluminum matrix composites reinforced with alumina nanoparticles*. Springer, 2016.
- [18] F. Mostaghni and Y. Abed, "Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Co-TiO₂ Prepared by Sol-Gel Technique," *Materials Research*, Vol. 19, pp. 741-745, 2016.
- [19] D. C. Cronmeyer, "Electrical and optical properties of rutile single crystals," *Physical Review*, Vol. 87, No. 5, p. 876, 1952.
- [20] J. Nowotny, *Oxide semiconductors for solar energy conversion: titanium dioxide*. CRC press, 2011.
- [21] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in solid state chemistry*, Vol. 32, No. 1-2, pp. 33-177, 2004.
- [22] M. Kurtoglu, "Effect of doping on the photocatalytic, electronic and mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films," Drexel University, 2011.
- [23] S. A. O'Neill, I. P. Parkin, R. J. Clark, A. Mills, and N. Elliott, "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of titanium dioxide coatings on glass," *Journal of materials chemistry*, Vol. 13, No. 1, pp. 56-60, 2003.

- [24] Y. J. Yun, J. S. Chung, S. Kim, S. H. Hahn, and E. J. Kim, "Low-temperature coating of sol-gel anatase thin films," *Materials Letters*, Vol. 58, No. 29, pp. 3703-3706, 2004.
- [25] S. Janitabar-Darzi and A. Mahjoub, "Visible-light-active nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel acid catalyzed reaction," *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 9, No. 3, pp. 17-23, 2012.
- [26] K. Fu, J. Huang, N. Yao, X. Xu, and M. Wei, "Enhanced photocatalytic activity based on composite structure with downconversion material and graphene," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, No. 6, pp. 1559-1565, 2016.
- [27] T. L. Thompson and J. T. Yates, "Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ new photochemical processes," *Chemical reviews*, Vol. 106, No. 10, pp. 4428-4453, 2006.
- [28] U. Schubert and A. Pierre, "Introduction to sol-gel processing," *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 37, No. 23, pp. 3324-3325, 1998.
- [29] K. D. Burgess, "Self-cleaning titania-polyurethane composites," School of Graduate and Postdoctoral Studies, University of Western Ontario, 2007 .
- [30] Y. Huang, H. Zheng, I. Ball, and Z. Luo, "Advances in sol-gel technology," *Ceramic industry*, Vol. 151, No. 13, pp. 17-20, 2001.
- [31] R. Mehrotra and A. Singh, "Recent Trends in Metal Alkoxides Chemistry," *PROGRESS IN INORGANIC CHEMISTRY, VOL 46*, Vol. 46, pp. 239-454, 1997.
- [32] A. J. Haider, L. Z. N. Jameel, and S. Y. Taha, "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by using sol-gel method and its applications as antibacterial agents," *Eng. Tech. J*, Vol. 32, pp. 418-426, 2014.
- [33] C. Milea, C. Bogatu, and A. Duta, "The influence of parameters in silica sol-gel process," *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I*, Vol. 4, No. 1, p. 59, 2011.
- [34] Q. R. Ali, "Photobleaching Spectroscopic Studies and lifetime Measurements of Fluorescent Organic Dyes," *a thesis, University of Baghdad, College of Science*, 2013.

- [35] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chemical reviews*, Vol. 95, No. 1, pp. 69-96, 1995.
- [36] K. Page, "Photocatalytic thin films: their characterisation and antimicrobial properties," UCL (University College London), 2009 .
- [37] L. C. Klein, "A review of: "Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Edited by C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer," *MATERIAL AND MANUFACTURING PROCESS*, Vol. 9, No. 5, pp. 1007-1008, 1994.
- [38] N. De La Rosa-fox, L. Esquivias, and M. Piñero, "Organic-inorganic hybrid materials from sonogels," *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*, Vol. 1, pp. 241-270, 2003.
- [39] J. Ahmad, K. Deshmukh, M. Habib, and M. B. Hägg, "Influence of TiO₂ nanoparticles on the morphological, thermal and solution properties of PVA/TiO₂ nanocomposite membranes," *Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol. 39, No. 10, pp. 6805-6814, 2014.
- [40] S. T. Hayle and G. G. Gonfa, "Synthesis and characterization of titanium oxide nanomaterials using sol-gel method," *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, No. 1, p. 1, 2014.
- [41] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and S. Y. Taha, "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles via sol-gel method by pulse laser ablation," *Eng. & Tech. Journal*, Vol. 33, No. 5, pp. 761-771, 2015.
- [42] K. P. Priyanka, T. H. Sukirtha, K. M. Balakrishna, and T. Varghese, "Microbicidal activity of TiO₂ nanoparticles synthesised by sol-gel method," *IET nanobiotechnology*, Vol. 10, No. 2, pp. 81-86, 2016.
- [43] A. Shehap and D. S. Akil, "Structural and optical properties of TiO₂ nanoparticles/PVA for different composites thin films," *International Journal of Nanoelectronics & Materials*, Vol. 9, No. 1, 2016.
- [44] S. Gültekin, "Fabrication and characterization of nanocomposite thin films for dielectric applications," Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016 .
- [45] N. Mehra, L. Mu, T. Ji, Y. Li, and J. Zhu, "Moisture driven thermal conduction in polymer and polymer blends," *Composites Science and Technology*, Vol. 151, pp. 115-123, 2017.

- [46] M. Catauro, E. Tranquillo, G. Dal Poggetto, M. Pasquali, A. Dell'Era, and S. Vecchio Cipriotti, "Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method," *Materials*, Vol. 11, No. 12, p. 2364, 2018.
- [47] N. J. Mohammed, Z. S. Rasheed, and A. S. Hassan, "Improvement optical properties of pva/tio₂ and pva/zno nanocomposites," *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, Vol. 29, No. 3, pp.123-118 ,2019 .
- [48] Z. N. Jameel, O. A. Mahmood, and F. L. Ahmed, "Studying the effect of synthesized nano-titanium dioxide via two phases on the Pseudomonas aeruginosa and portus bacteria as antimicrobial agents," *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, Vol. 12, pp. 329-338, 2019.
- [49] I. Morad, A. Alshehri, A. Mansour, M. Wasfy, and M. El-Desoky, "Facile synthesis and comparative study for the optical performance of different TiO₂ phases doped PVA nanocomposite films," *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 597, pp. 412-415, 2020.
- [50] M. El-Desoky, I. Morad, M. Wasfy, and A. Mansour, "Synthesis, structural and electrical properties of PVA/TiO₂ nanocomposite films with different TiO₂ phases prepared by sol-gel technique," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 31, No. 20, pp. 17574-17584, 2020.
- [51] T. Soliman, S. Vshivkov, and S. I. Elkalashy, "Structural, linear and nonlinear optical properties of Ni nanoparticles-Polyvinyl alcohol nanocomposite films for optoelectronic applications," *Optical Materials*, Vol. 107, p. 110037, 2020.
- [52] K. S. Khashan, G. M. Sulaiman, F. A. Abdulameer, S. Albukhaty, M. A. Ibrahim, T. Al-Muhimeed, and A. A. AlObaid, "Antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles prepared by one-step laser ablation in liquid," *Applied Sciences*, Vol. 11, No. 10, p. 4623, 2021.
- [53] P. Ezati, Z. Riahi, and J.-W. Rhim, "CMC-based functional film incorporated with copper-doped TiO₂ to prevent banana browning," *Food Hydrocolloids*, Vol. 122, p. 107104, 2022.
- [54] B. Liu, J. Zhang, and H. Guo, "Research Progress of Polyvinyl Alcohol Water-Resistant Film Materials," *Membranes*, Vol. 12, No. 3, p. 347, 2022.

- [55] F. Zeribi, A. Attaf, A. Derbali, H. Saidi, L. Benmebrouk, M. Aida, M. Dahnoun, R. Nouadji, and H. Ezzaouia" ,Dependence of the Physical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) Thin Films Grown by Sol-Gel (Spin-Coating) Process on Thickness," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 11, No. 2, p. 023003, 2022.
- [56] M. Schick, "Polymer science and technology of plastics and rubbers, by Premamoy Ghosh, Tata McGraw-Hill, New Delhi, India, 1990, 424 pp," *Journal of Polymer Science A Polymer Chemistry*, Vol. 30, No. 5, pp. 955-956, 1992.
- [57] T. Osswald and N. Rudolph, "Polymer rheology," *Carl Hanser, München*, 2015.
- [58] N. A. Habib and A. A. Mohammed, "Preparation a Composite Material (UP/Cann F) with Evaluation Its Toughness Under the Influence of Temperature and Humidity," *AJES*, Vol. 5, No. 2, 2012.
- [59] S. P. Mishra, *Fibre structure*. WPI Publishing.2016 ,
- [60] M. Chanda and S. K. Roy, *Plastics technology handbook*. CRC press, 2006.
- [61] S. Rochani, "Penelitian pengaruh plasticizer DOP terhadap sifat fisis slab kompon PVC untuk acuan sepatu," *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, Vol. 1, No. 2, pp. 27-32.1984 ,
- [62] T. W. Clyne and D. Hull, *An introduction to composite materials*. Cambridge university press, 2019.
- [63] E. Saldivar-Guerra and E. Vivaldo-Lima, *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. John Wiley & Sons, 2013.
- [64] J .B. Park and S. Roderic, "Lakes, Biomaterials: an introduction," ed: Plenum Press, New York, 1992.
- [65] A. A. Mohammed, "Plastics Chemistry," *Library Printing and Publishing, University of Mosul, Iraq*, 1993.
- [66] B. AL-Shaeban, "Study Mechanical Properties of Polymer Blend Using Thermoplastic Polymers," M. Sc. Thesis, Applied Science Department, University of Technology, 2007 .

- [67] C. E. Carraher Jr, *Introduction to polymer chemistry*. CRC press, 2017.
- [68] A. K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu, and S. Kankane, "Responsive polymers in controlled drug delivery," *Progress in Polymer Science*, Vol. 33, No. 11, pp. 1088-1118, 2008.
- [69] M. Grayson, "Encyclopedia of composite materials and components," 1983.
- [70] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley New York, 2018.
- [71] K. K. Chawla, "Metal matrix composites," in *Composite materials*: Springer, pp. 197-248, 2012.
- [72] R. Beura, "Synthesis and Characterization of Polymer-Ferroelectric composite," 2012 .
- [73] M. S. Panboon, "Electrospinning of Poly (vinyl alcohol)/chitosan Fibers for Wound Dressing Applications," ed: King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok, 2005.
- [74] J. Tao, "Effects of Molecular weight and Solution Concentration on Electrospinning of PVA," *Worcester Polytechnic Institute, USA*, 2003.
- [75] S. Mallakpour and A. Barati, "Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly (vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 71, No. 4, pp. 391-398, 2011.
- [76] A. Kaw, "Mechanics of composite materials, 2006," ed: Taylor & Francis Group, LLC: New York, 2006.
- [77] Z. Gan, G. Yu, B. K. Tay, C. Tan, Z. Zhao, and Y. Q. Fu, "Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc," *Journal of physics d: applied physics*, Vol. 37, No. 1, p. 81, 2003.
- [78] J. Morely, "High performance of fiber composites," *University of Nottingham, UK*, 1987.
- [79] O. Abbass, A. Salih, and O. Al Hurmuzy, "Study of the mechanical and physical properties of bio-composite material based on wheat starch and

- wheat straw fibers," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, , Vol. 745, No. 1: IOP Publishing, p. 012075, 2020 .
- [80] R. Crawford, "Plastics Engineering Pergamon Press," ed: Oxford, 1987.
- [81] M. Ravi, Y. Pavani, K. K. Kumar, S. Bhavani, A. Sharma, and V. N. Rao, "Studies on electrical and dielectric properties of PVP: KBrO₄ complexed polymer electrolyte films," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 130, No. 1-2, pp. 442-448, 2011.
- [82] A. Abdel-Galil, H. Ali, A. Atta, and M. Balboul, "Influence of nanostructured TiO₂ additives on some physical characteristics of carboxymethyl cellulose (CMC)," *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, Vol. 7, No. 1, pp. 36-43, 2014.
- [83] M. Xin, K. Li, and H. Wang, "Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition," *Applied Surface Science*, Vol. 256, No. 5, pp. 1436-1442, 2009.
- [84] J. Schors, K.-W. Harbich ,M. P. Hentschel, and A. Lange, "Non-destructive micro crack detection in modern materials," *Proceedings of the 2006 ECNDT, Berlin, Germany*, 2006.
- [85] C. Nunes, A. Mahendrasingam, and R. Suryanarayanan, "Quantification of crystallinity in substantially amorphous materials by synchrotron X-ray powder diffractometry," *Pharmaceutical research*, Vol. 22, No. 11, pp. 1942-1953, 2005.
- [86] C. Kittel, "Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons," *Inc., Sixth edition,(New York, 1986)*, 2005.
- [87] M. P .Stevens, *Polymer chemistry*. Oxford university press New York, 1990.
- [88] L. Kazmerski, *Polycrystalline and amorphous thin films and devices*. Elsevier, 2012.
- [89] M. Çağlar, S. Ilıcan, and Y. Çağlar, "Influence of substrate temperature on structural and electrical properties of ZnO films," *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2006.
- [90] J. Goldstein, *Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis*. Springer Science & Business Media, 2012.

- [91] M. A. Hayat, *Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy: Biological Applications; Edited by MA Hayat*. Van Nostrand Reinhold, 1974.
- [92] D. Brabazon and A. Raffer, "Advanced characterization techniques for nanostructures," in *Emerging nanotechnologies for manufacturing*: Elsevier, pp. 53-85, 2015.
- [93] G. McMahon, *Analytical instrumentation: a guide to laboratory, portable and miniaturized instruments*. John Wiley & Sons, 2008.
- [94] H. Schatten, "biology: SEM basics, past accomplishments, and new frontiers," *Scanning Electron Microscopy for the Life Sciences*, p. 1, 2012.
- [95] B. Inkson, "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*: Elsevier, , pp. 17-43, 2016.
- [96] D. Feldman, "Conductive polymers: RB Seymour (ed.) Plenum Press, New York, 1981, 237 pages, 35 US dollars," ed: Elsevier, 1982.
- [97] A. Shenoy, *Thermoplastic melt rheology and processing*. CRC Press, 1996.
- [98] M. Jayaraj ,A. Antony, and M. Ramachandran, "Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering," *Bulletin of Materials Science*, Vol. 25, No. 3, pp. 227-230, 2002.
- [99] M. Kozlowski, P. Tyler, W. H. Smyrl, and R. Atanasoski, "Anodic TiO₂ Thin Films: Photoelectrochemical, Electrochemical, and Structural Study of Heat-Treated and Modified Films," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 136, No. 2, p. 442, 1989.
- [100] O. Stenzel, "The Physics of Thin Film Optical Spectra, Surface Sciences," ed: Springer, Berlin, 2005.
- [101] I. H. Khdayer, "Fabrication and studying the photoconducting characteristics of in sb junction with silicon as A single crystal semiconductor," Ph. D. Thesis. Baghdad University, 2005 .

- [102] A. J. C. Wilson, *X-ray Optics: the Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals*. Methuen, 1962.
- [103] R. A. Serway, C. J. Moses, and C. A. Moyer, *Modern physics*. Cengage Learning, 2004.
- [104] A. Buba and J. Adelabu, "Optical and Electrical Properties of Chemically Deposited ZnO Thin Films," *The Pacific Journal of Science and Technology*, Vol. 11, No. 2, pp. 429-434, 2010.
- [105] J. Pippek, "Semiconductor Optoelectronic Devices," *University of California*, 2006.
- [106] K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin film technology: An introduction," in *Thin Film Device Applications*: Springer, pp. 1-54, 1983.
- [107] R. H. French, H. Müllejans, and D. J. Jones, "Optical properties of aluminum oxide: determined from vacuum ultraviolet and electron energy-loss spectroscopies," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 81, No. 10, pp. 2549-2557, 1998.
- [108] M. Riazi, *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM international, 2005.
- [109] B. Pajot and B. Clerjaud, *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystals: electronic absorption of deep centres and vibrational spectra*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [110] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004.
- [111] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review," *Progress in polymer science*, Vol. 36, No. 7, pp. 914-944, 2011.
- [112] G. M. Lu and X. S. Zhao, *Nanoporous materials: science and engineering*. World Scientific, 2004.
- [113] R. E. Newnham, *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press on Demand, 2005.
- [114] C. D. Laws, *Study of the ferroelectric inverter and SRAM cell*. The University of Alabama in Huntsville, 2012.

- [115] A. A Abbas Studing Some Dielectric Properties and Effective Parameters of Composite Materials Containing of Novolak Resin," *Engineering and Technology Journal*, Vol. 25, No. 8, 2007.
- [116] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, and J. H. Han, "Bond electronic polarization induced by spin," *Physical Review B*, Vol ,74 .No. 22, p. 224444, 2006.
- [117] J. Behari, *Dielectric Behavior of Soil*. Springer, 2005.
- [118] J. R. Davis, *Tensile testing*. ASM international, 2004.
- [119] A. Colliou and D. Powney, "The mechanical and thermal properties," *Butter and Tanner, London*, 1.973
- [120] C. Z. Liao and S. C. Tjong, "Mechanical and fracture behaviors of elastomer-rich thermoplastic polyolefin/S i C p nanocomposites," *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2010, 2010.
- [121] W.-H. Park and K.-B. Yoon, "Optimization of pyrolysis properties using TGA and cone calorimeter test," *Journal of Thermal Science*, Vol. 22, No. 2, pp. 168-173, 2013.
- [122] P. Hiemstra, R. Maassen, J. Stolk, R. Heinzl-Wieland, G. Steffens, and J. Dijkman, "Antibacterial activity of antileukoprotease," *Infection and immunity*, Vol. 64, No. 11, pp. 4520-4524, 1996.
- [123] P. Singh, R. Misra, and K. Prasad, "Reliability of kirby-bauer disk diffusion method for detecting doripenem susceptibility in oxidase positive non-fermenting gram negative bacilli," *Int J Health Sci Res (IJHSR)*, Vol. 6, pp. 395-7, 2016.
- [124] C. P. Morris, Y. Bergman, T. Tekle, J. A. Fissel, P. D. Tamma, and P. J. Simner, "Cefiderocol antimicrobial susceptibility testing against multidrug-resistant Gram-negative bacilli: a comparison of disk diffusion to broth microdilution," *Journal of clinical microbiology*, Vol. 59, No. 1, pp. e01649-20, 2020.
- [125] A. Bauer, "Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method," *Am J clin pathol*, Vol. 45, pp. 149-158, 1966.

- [126] H.-D. Yu, M. D. Regulacio, E. Ye, and M.-Y. Han, "Chemical routes to top-down nanofabrication," *Chemical Society Reviews*, Vol. 42, No. 14, pp. 6006-6018, 2013.
- [127] B. Jalvo, M. Faraldos, A. Bahamonde, and R. Rosal, "Antimicrobial and antibiofilm efficacy of self-cleaning surfaces functionalized by TiO₂ photocatalytic nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas putida*," *Journal of hazardous materials*, Vol. 340, pp. 160-170, 2017.
- [128] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, "Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria," *Journal of colloid and interface science*, Vol. 275, No. 1, pp. 177-182, 2004.
- [129] F. D. Lowy, "Staphylococcus aureus infections," *New England journal of medicine*, Vol. 339, No. 8, pp.,532-520 1998 .
- [130] S. D. Forssten, M. Björklund, and A. C. Ouwehand, "Streptococcus mutans, caries and simulation models," *Nutrients*, Vol. 2, No. 3, pp. 290-298, 2010.
- [131] M. Balouiri, M. Sadiki, and S. K. Ibnsouda, "Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review," *Journal of pharmaceutical analysis*, Vol. 6, No. 2, pp. 71-79, 2016.
- [132] P. Pandi and C. Gopinathan, "Structural transformation study of TiO₂ nanoparticles annealing at different temperatures and the photodegradation process of eosin-Y," *Phase Transitions*, Vol. 91, No. 4, pp. 406-425, 2018.
- [133] Y.-F. Chen, C.-Y. Lee, M.-Y. Yeng, and H.-T. Chiu, "The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders," *Journal of crystal growth*, Vol. 247, No. 3-4 ,pp. 363-370, 2003.
- [134] S. Mahesh, "Orientation preferences of extended sub-granular dislocation boundaries," *Philosophical Magazine*, Vol. 92, No. 18, pp. 2286-2312, 2012.
- [135] N. H. Zaki, A. M. Ali, and K. H. Yaseen, "The evaluation effect of TiO₂ nano particles on different bacterial strains isolated from water purification stations in Baghdad," *J. Sci*, Vol. 57, pp. 2378-2385, 2016.

- [136] T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, and K. Hirao, "Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity," *The journal of physical chemistry B*, Vol. 109, No. 11, pp. 4947-4952, 2005.
- [137] S. Phromma, T. Wutikhun, P. Kasamechonchung, T. Eksangsri, and C. Sapcharoenkun, "Effect of calcination temperature on photocatalytic activity of synthesized TiO₂ nanoparticles via wet ball milling sol-gel method," *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 3, p. 993, 2020.
- [138] D. Hariharan, K. Srinivasan, and L. Nehru, "Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles using cynodon dactylon leaf extract for antibacterial and anticancer (A549 Cell Lines) Activity," *Journal of Nanomedicine Research*, Vol. 5, No. 6, pp. 1-5, 2017.
- [139] P. Awati, S. Awate, P. Shah, and V. Ramaswamy, "Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique," *Catalysis communications*, Vol. 4, No. 8, pp. 393-400, 2003.
- [140] R. De Silva, M. Jayaweera, V. Perera, I. Jayarathna, and S. Rosa, "Sodium nickel oxide nanoporous cathodes used for sodium-ion rechargeable batteries," *Sri Lankan Journal of Physics*, Vol. 15, pp. 19-29, 2014.
- [141] R. Silverstein, F. Webster, and D. Kiemle, "Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th editio John Wiley & Sons," ed: Inc, 2005.
- [142] Z. Li, Y. Zhu, J. Wang, Q. Guo, and J. Li, "Size-controlled synthesis of dispersed equiaxed amorphous TiO₂ nanoparticles," *Ceramics International*, Vol. 41, No. 7, pp. 9057-9062, 2015.
- [143] D. Ayodhya, S. Perka, and N. Nambigari, "Sunlight-driven efficient photocatalytic and antimicrobial studies of microwave-assisted Ir-doped TiO₂ nanoparticles for environmental safety," *Nanochemistry Research*, Vol. 3, No. 1, pp. 36-49, 2018.
- [144] M. A. Vargas and J. E. Rodríguez-Páez, "Amorphous TiO₂ nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 459, pp. 192-205, 2017.

- [145] S. A. Salman, N. A. Bakr, and M. R. Jwameer, "Synthesis and Study of Some Optical and Thermal Properties of (PVA-CuCl) Films," *Research Journal of Chemical Sciences ISSN*, Vol. 2231, p. 606X, 2015.
- [146] H. E. Ali and Y. Khairy, "Optical and electrical performance of copper chloride doped polyvinyl alcohol for optical limiter and polymeric varistor devices," *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 572, pp. 256-265, 2019.
- [147] M. Fox, "Optical properties of solids," ed: American Association of Physics Teachers, 2002.
- [148] S. B. Aziz, H. M. Ahmed, A. M. Hussein, A. B. Fathulla, R. M. Wsw, and R. T. Hussein, "Tuning the absorption of ultraviolet spectra and optical parameters of aluminum doped PVA based solid polymer composites," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 26, No. 10, pp. 8022-8028, 2015.
- [149] A. Shalan, M. Rashad, Y. Yu, M. Lira-Cantú, and M. Abdel-Mottaleb, "Controlling the microstructure and properties of titania nanopowders for high efficiency dye sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, Vol. 89, pp. 469-478, 2013.
- [150] K. S. Ramaiah, A. K. Bhatnagar, R. Pilkington, A. Hill, and R. Tomlinson, "The effect of sulfur concentration on the properties of chemical bath deposited CdS thin films," *Journal of materials science: Materials in electronics*, Vol. 11, No. 3, pp. 269-277, 2000.
- [151] I. R. Agool, K. J. Kadhim, and A. Hashim, "Fabrication of new nanocomposites:(PVA-PEG-PVP) blend-zirconium oxide nanoparticles) for humidity sensors," *International Journal of Plastics Technology*, Vol. 21, No. 2, pp. 397-403, 2017.
- [152] V. Sangawar and M. Golchha, "Evolution of the optical properties of polystyrene thin films filled with zinc oxide nanoparticles," *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Vol. 4, No. 6, pp. 2700-2705, 2013.
- [153] M. El-Desoky, I. Morad, M. Wasfy, and A. Mansour, "Structural and optical properties of TiO₂/PVA nanocomposites," *IOSR J. Appl. Phys.(IOSR-JAP)*, Vol. 9, No. 5, pp. 33-43, 2017.

- [154] M. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, J. Valenzuela-Jauregui, M. Flores-Acosta, and R. Ramirez-Bon, "Structural and optical studies on thermal-annealed In₂S₃ films prepared by the chemical bath deposition technique," *Thin Solid Films*, Vol. 472, No. 1-2, pp. 5-10, 2005.
- [155] Z. Raheem, "Energy gap of PVA complexed with NaI and NaCl Salts," *Int. J. Appl. Innovation Eng. Manag.(IJAEM)*, Vol. 2, pp. 65-66, 2013.
- [156] A. Hashim and Q. Hadi, "Structural, electrical and optical properties of (biopolymer blend/titanium carbide) nanocomposites for low cost humidity sensors," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 13, pp. 11598-11604, 2018.
- [157] O. G. Abdullah, B. K. Aziz, and D. M. Salh, "Structural and optical properties of PVA: Na₂S₂O₃ polymer electrolytes films," *Indian Journal of Applied Research*, Vol. 3, No. 11, pp. 477-480, 2013.
- [158] R. K. Sendi and S. Mahmud, "Comparative study on the effects of different annealing conditions on the surface morphology, crystallinity, and optical properties of ZnO micro/nanoparticle-based discs," *Applied surface science*, Vol. 258, No. 24, pp. 9954-9960, 2012.
- [159] I. Morad, A. Alshehri, A. Mansour, M. Wasfy, and M. El-Desoky, "Facile synthesis and comparative study for the optical performance of different TiO₂ phases doped PVA nanocomposite films," *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 597, p. 412415, 2020.
- [160] A. Sabah, A. Asaad, and A. Maysam, "Preparation and study of some optical properties of (PVA-FeCl₃) composites films," *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, Vol. 6, No. 4, pp. 1270-1280, 2016.
- [161] N. Shah, J. Ray, V. Kheraj, M. Desai, C. Panchal, and B. Rehani, "Structural, optical, and electrical properties of flash-evaporated copper indium diselenide thin films," *Journal of materials science*, Vol. 44, No. 1, pp. 316-322, 2009.
- [162] S. Wemple and M. DiDomenico Jr, "Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials," *Physical Review B*, Vol. 3, No. 4, p. 1338, 1971.
- [163] V. S. K. Chakravadhanula, Y. K. Mishra, V. G. Kotnur, D. K. Avasthi, T. Strunskus, V. Zaporotchenko, D. Fink, L. Kienle, and F. Faupel,

- "Microstructural and plasmonic modifications in Ag–TiO₂ and Au–TiO₂ nanocomposites through ion beam irradiation," *Beilstein journal of nanotechnology*, Vol. 5, No. 1, pp. 1419-1431, 2014.
- [164] M. H. Harun, E. Saion, A. Kassim, E. Mahmud, M. Y. Hussain, and I. S. Mustafa, "Dielectric properties of poly (vinyl alcohol)/polypyrrole composite polymer films," *J Adv Sci Arts*, Vol. 1, No. 1, pp. 9-16, 2009.
- [165] R. V. Rao and M. Shridhar, "Interfacial polarization in poly (4-vinyl pyridine)/NiPc/I₂ composite," *Materials letters*, Vol. 55, No. 1-2, pp. 40-34 2002.
- [166] S. Sugumaran and C. Bellan, "Transparent nano composite PVA–TiO₂ and PMMA–TiO₂ thin films: Optical and dielectric properties," *Optik*, Vol. 125, No. 18, pp. 5128-5133, 2014.
- [167] S. Ramesh, A. Yahaya, and A. Arof, "Dielectric behaviour of PVC-based polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, Vol. 152, pp. 291-294, 2002.
- [168] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg, "Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers," *Macromolecules*, Vol. 28, No. 18, pp. 6067-6077, 1995.
- [169] B. Fan, Y. Liu, D. He, and J. Bai, "Influences of thermal treatment on the dielectric performances of polystyrene composites reinforced by graphene nanoplatelets," *Materials*, Vol. 10, No. 7, p. 838, 2017.
- [170] N. Sivakumar, A. Narayanasamy, B. Jeyadevan, R. J. Joseyphus, and C. Venkateswaran, "Dielectric relaxation behaviour of nanostructured Mn–Zn ferrite," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 41, No. 24, p. 245001, 2008.
- [171] R. Divya, M. Meena, C. Mahadevan, and C. Padma, "Investigation on CuO dispersed PVA polymer films," *Journal of Engineering Research and Applications*, Vol. 4, No. 5, pp. 1-7, 2014.
- [172] R. Popielarz, "R.; Chiang, CK; Nozaki, R.; Obrzut ,J," *Macromolecules*, Vol. 34, pp. 5910-5915, 2001.
- [173] M. El-Desoky, M. Al-Assiri, and A. Bahgat, "Synthesis, structural and transport properties of Na_xV₂O₅· nH₂O xerogel nanocrystalline thin films," *Journal of alloys and compounds*, Vol. 590, pp. 572-578, 2014.

- [174] U. Sa'adah, A. Hidayat, N. Mufti, and M. Diantoro, "Band Gap Shift and Electrical Conductivity of (Ag-xSnO₂) NPs-β-Carotene Thin Film," in *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1093, No. 1: IOP Publishing, p. 012032, 2018.
- [175] G. Nasar, M. S. Khan, and U. Khalil, "A study on structural, mechanical and thermal properties of polymer composites of poly (vinyl alcohol) with inorganic material," in *Macromolecular symposia*, Vol. 298, No. 1: Wiley Online Library, pp. 124-129, 2010 .
- [176] T. Terao, C. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. Tang, and D. Golberg, "Alignment of boron nitride nanotubes in polymeric composite films for thermal conductivity improvement," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 10, pp. 4340-4344, 2010.
- [177] B .S. Jasim and I. J. Ismail, "The effect of silanized alumina nano-fillers addition on some physical and mechanical properties of heat cured polymethyl methacrylate denture base material," *Journal of baghdad college of dentistry*, Vol. 26, No. 2, pp. 18-2, 2014.
- [178] D. M. Price and M. Jarratt, "Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites," *Thermochimica acta*, Vol. 392, pp. 231-236, 2002.
- [179] A. Gaber, M. Abdel-Rahim, A. Abdel-Latief, and M. N. Abdel-Salam, "Influence of calcination temperature on the structure and porosity of nanocrystalline SnO₂ synthesized by a conventional precipitation method," *Int J Electrochem Sci*, Vol. 9, No. 1, pp. 81-95, 2014.
- [180] W. D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering*. Wiley London, 2000.
- [181] C. Chen, Y. Jiang, J. Guo, X. Wu, W. Zhang, S. Wu, X. Gao, X. Hu, Q. Wang, and G. Zhou, "Solvent-Assisted Low-Temperature Crystallization of SnO₂ Electron-Transfer Layer for High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells," *Advanced Functional Materials* ,Vol. 29, No. 30, p. 1900557, 2019.
- [182] S. Velhal, S. Kulakrni, and R. Jaybhaye, "Titanium dioxide nanoparticles for control of microorganisms," *Int. J. Res. Chem. Environ*, Vol. 4, pp. 192-198, 2014.
- [183] P. S. Murthy, V. Venugopalan, D. D. Arunya, S .Dhara, R. Pandiyan, and A. Tyagi, "Antibiofilm activity of nano sized CuO," in *International*

- conference on nanoscience, engineering and technology (ICONSET 2011)*: IEEE, pp. 580-583, 2011.
- [184] S. Rajawat and M. S. Qureshi, "Comparative study on bactericidal effect of silver nanoparticles, synthesized using green technology, in combination with antibiotics on *Salmonella typhi*," *J. Biomater. Nanobiotechnol*, Vol. 3, No. 4, p. 480, 2012.
- [185] B. Arora, M. Murar, and V. Dhumale, "Antimicrobial potential of TiO₂ nanoparticles against MDR *Pseudomonas aeruginosa*," *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 10, No. 11, pp. 819-827, 2015.
- [186] V. T. Nguyen, V. T. Vu, T. H. Nguyen, T. A. Nguyen, V. K. Tran, and P. Nguyen-Tri, "Antibacterial activity of TiO₂-and ZnO-decorated with silver nanoparticles," *Journal of Composites Science*, Vol. 3, No. 2, p. 61, 2019.
- [187] M. Haghi, M. Hekmatafshar, M. B. Janipour, S. S. Gholizadeh, M. Faraz, F. Sayyadifar, and M. Ghaedi, "Antibacterial effect of TiO₂ nanoparticles on pathogenic strain of *E. coli*," *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, Vol. 3, No. 3, pp. 621-624, 2012.
- [188] D. Ziental, B. Czarczynska-Goslinska, D. T. Mlynarczyk, A. Glowacka-Sobotta, B. Stanisz, T. Goslinski, and L. Sobotta, "Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine," *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 2, p. 387, 2020.

Abstract

In the work, titanium dioxide (TiO_2) powder was prepared using the chemical method (Sol-Gol), as titanium tetraoxide (TiCl_4) was burned as a base material with pure ethanol at two temperatures (650, 850) °C, and the effect of the calcination temperature of particles was studied. (TiO_2) on the structural properties of the prepared nanomaterial.

The results of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (FE-SEM) showed that crystalline and pure cauliflower particles were obtained for the nano-titanium dioxide (TiO_2) with a qualitative tetragonal crystal structure (anatase, rutile). The structure of (TiO_2) was the anatase phase at the calcination (650 °C), and the average particle size was (21.4 nm), while the rutile phase was at a rate of (30.41) nm at the calcination temperature (850 °C). The crystalline and particle size of the prepared titanium dioxide (TiO_2) increase with the increase in the calcination temperature, while the dislocation intensity decreases with the increase in the calcination temperature. From the Fourier infrared measurements (FTIR), the characteristics of the flexural vibrations of (O-Ti-O) and (Ti-O) and Ti-OH) which appeared in the region (1000-400 cm^{-1}).

Films were prepared from pure polyvinyl alcohol polymer (PVA) reinforced with titanium dioxide TiO_2 nanoparticles using the solution casting method, and the effect of each of the calcinations (650, 850) and weight percentages (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 wt%) was studied of (TiO_2 Anatase) and (TiO_2 Rutile) phase titanium dioxide nanoparticles on the optical, thermal, and electrical properties of the prepared polymeric (PVA) films.

The transmittance spectrum was studied within the wavelength range (198–1200 nm). The results indicate that the addition of phased titanium dioxide nanoparticles (TiO_2 Anatase) and (TiO_2 rutile) nanoparticles to the pure

polymer (PVA) led to a decrease in the percentage of transmittance, and this resulted in a decrease in the optical efficiency. The transmittance decreases with the increase in the content of nanoparticles and increases with the increase in the wavelength, while the absorbance percentage increases with the addition of the added nanoparticles and decreases with the increase in the wavelength of the incident light. It was also observed that the percentage of permeability decreases and the percentage of absorbance increases for the polymeric composite films (PVA/TiO₂ Anatase). The absorption coefficient, refractive index, and damping coefficient of the films increase when adding titanium dioxide nanoparticles TiO₂ in phase (Anatase and Rutile), showing that the coefficients (absorption, refraction, extinction) of the polymeric composite films (PVA/TiO₂Anatase) are greater than those of the polymeric films (PVA/TiO₂Rutile). Whereas, the energy gap of the films decreases with the increase of the particle content. The (PVA/TiO₂Anatase) film supported by (wt% 1) of TiO₂ nanoparticles achieved the calcined ante phase at (650 °C) the lowest value of the energy gap (2.71eV) and that the electronic transitions for films are indirect electronic transitions.

On the other hand, the results of studying the effect of titanium dioxide nanoparticles in phases (TiO₂ Anatase) and (TiO₂ Rutile) and calcination temperature on the thermal conductivity of the prepared films showed that the thermal conductivity coefficient values increase when nanoparticles are added to the polymeric (PVA), as well as with an increase in the PVA content. The high temperature of calcination, as the (PVA/TiO₂ Rutile) membrane reinforced with (TiO₂ Rutile) particles with a percentage of (wt% 1) calcined at (850 °C), achieved the highest value of the thermal conductivity coefficient (0.05993W/m.K).

The results of the electrical properties also showed that the values of the dielectric constant and the alternating electrical conductivity values of the prepared films increase when adding TiO₂ nanoparticles (TiO₂ Anatas) and

(TiO₂ Rutile) nanoparticles and with the increase in the calcination temperature, as the electrical conductivity increases with the increase in the frequency of the applied electric field and the dielectric constant. The electrode decreases with increasing frequency. The polymeric composite films (PVA/TiO₂ Rutile) calcined at 850 °C achieved a higher AC electrical conductivity and dielectric constant than the polymeric composite films (PVA/TiO₂ Anatase).

The effect of titanium particles was tested with and without amoxicillin as an antibacterial agent using three types of bacteria (E.Coli-Strptococcus mutan-Staphylococcus). The results showed that titanium dioxide (TiO₂) with and without amoxicillin and anatase phase and rutile had anti-bacterial activity. and that both (TiO₂ Anatase) and (TiO₂ Rutile) nanoparticles with and without amoxicillin had a greater effect on E. coli-negative bacteria. The test showed the concentration of nano-phase solution (TiO₂ Anatase) increased the effectiveness of killing and inhibiting all types of bacteria.



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



Preparation and Study of Physical of (PVA/TiO₂) Nanocomposites and their Biological application

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

Firas Haider Ibrahim

B. Sc. in Physics (2006)

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Olfat Ahmad Mahmood

2022 A.D.

1444 A.H.