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

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكبات بولي ستايرين (PS) المدعمة بأنابيب الكاربون النانوية

رسالة مقدمة

إلى مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل
حامد عبد الأمير يونس مخيبر
(بكالوريوس علوم فيزياء ٢٠١٤)

بإشراف

أ.د صباح أنور سلمان

أ.د نجيبة عبد الله حسن

١٤٣٧ هـ

٢٠١٦م

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مَّن نَّشَاءُ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة يوسف
الآية (76)

إقرار المشرف

نقر نحن مشرفي البحث بأن اعداد الرسالة تمت تحت إشرافنا في قسم الفيزيـــاء- كلية العلوم / جامعة ديالى وفي قسم الفيزياء- كلية التربية / الجامعة المستنصرية، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

اسم المشرف: د. صباح انور سلمان
المرتبة العلمية: استاذ
العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم
التاريخ:١٩/ ٩/ ٢٠١٦ م

اسم المشرف: د. نجيبة عبدالله حسن
المرتبة العلمية: استاذ
العنوان: الجامعة المستنصرية/ كلية التربية
التاريخ:١٩/ ٩/ ٢٠١٦ م

توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات المتوافرة، أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع:
الاسم: د. زياد طارق خضير
المرتبة العلمية: استاذ مساعد
التاريخ:١٩/ ٩/ ٢٠١٦ م

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه، نشهد بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ (**دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكبات بولي ستايرين (PS) المدعمة بأنابيب الكاربون النانوية**)، للطالب (**حامد عبد الامير يونس**) وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء، وبعد إجراء المناقشة وجدت اللجنة إن الرسالة مستوفية لمتطلبات نيل الشهادة المذكورة، وعليه توصي اللجنة بقبول الرسالة بتقدير (أمتياز) ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:
الاسم: د. بلقيس محمد ضياء
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: الجامعة التكنولوجية- قسم العلوم التطبيقية- فرع المواد
التاريخ: ٣/ ١ /٢٠١٧م

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم: د. عبد الحميد رحيم مهدي
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة بغداد- كلية التربية ابن الهيثم
التاريخ: ٤/ ١ /٢٠١٧م

عضو اللجنة

التوقيع:
الاسم: د. زياد طارق خضير
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم
التاريخ: ٢/ ١ /٢٠١٧م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم: د. صباح أنور سلمان
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم
التاريخ: ٢/ ١ /٢٠١٧م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:
الاسم: د. نجيبة عبدالله حسن
المرتبة العلمية: أستاذ
العنوان: الجامعة المستنصرية- كلية التربية
التاريخ: ٢/ ١ /٢٠١٧م

مصادقة عمادة كلية العلوم- جامعة ديالى

التوقيع:
الاسم: د. تحسين حسين مبارك
المرتبة العلمية: أستاذ مساعد
العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم
التاريخ: ٥/ ١ / ٢٠١٧م

اقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (**دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكبات بولي ستايرين (PS) المدعمة بأنابيب الكاربون النانوية**) للطالب (**حامد عبد الامير يونس**) علميا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء .

التوقيع:

الاسم: **د. وسام جعفر عزيز**

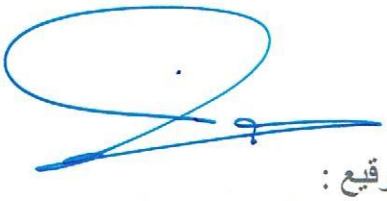
المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: الجامعة المستنصرية/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: **٣** / ١ /٢٠١٧ م

اقرارالمقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (**دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكبات بولي ستايرين (PS) المدعمة بأنابيب الكاربون النانوية**) للطالب (**حامد عبد الامير يونس**) لغويا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء.



التوقيع :

الاسم : **د. قاسم محمد أسود**

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوا ن: جامعة ديالى / كلية التربية الاساسية

قسم اللغة العربية

التاريخ:٢٩/١٢/2016 م

الإهـداء

اهدي ثمرة جهدي بعد حمدي وشكـري الى من ملكـني

ما لم املك . . . . . الله . . . نور السموات والارض

الى مصدر قوتي وسعادتي . . . والدي

الى نبع المحبة والحنان . . . والدتي

الى من هـم سندي . . . اخواني واخواتي

الى من هداني وعلمني . . . اساتذتي الافاضل

الى كل من اراد لي الخير وكل من يفرحه نجاحي والى كل من مدني بالعون

والمساعدة الى اللذين زاروا حياتي ليتركوا بصمة حب ونبضة قلب

اهدي ثمرة جهدي المتواضع هذا

حامد

شكر وثناء

الحمد لله مستحق الحمد حتى الانقطاع وموجب الشكر بأقصى ما يستطاع وصلى الله على محمد خير من افتتحت بذكره الدعوات واستنجدت به الطلبات وعلى اله الذين هم سفينة النجاة والقادة الهداة.

أما بعد فان الشكر قيد النعمة ومفتاح المزيد وقد وجب علي وأنا أشارف على إتمام رسالتي أن أتقدم بخالص شكري وامتناني إلى أساتذتي الافاضل الدكتور **صباح أنور سلمان** المحترم و الدكتورة **نجيبة عبدالله حسن** المحترمة لما قدماه من نصح وارشاد وتوجيه ما اعانني في انجاز البحث فجزاهم الله عني خير مايجزي به عباده المخلصين.

وأتقدم بشكري إلى رئاسة جامعة ديالى وعمادة كلية العلوم المتمثلة بالدكتورتحسين حسين مبارك ورئاسة قسم الفيزياء واخص بالذكر الدكتور زياد طارق خضير رئيس القسم. والى كل من درسني خلال فترة البكالوريوس والماجستير.

كما اقدم شكري وتقديري الى اساتذتي الأعزاء في قسم الفيزياء وأخص بالذكر منهم الأساتذة كل من الدكتور **نبيل علي بكر** والدكتورة **بثينة عبد المنعم** والأستاذ **اسعد احمد كامل** والاستاذ **يعقوب محمد جواد** فلهم مني جزيل الشكر والإمتنان

وأخيرا" أشكر جميع زملائي طلبة الدراسات العليا لمساعدتهم العلمية والمعنوية المتبادلة التي جعلت من مرحلة البحث فترة غنية بتبادل المعلومات.

حامد

البحوث المنشورة

1- N. A. Al-Hamadani, S. A. Salman and H. A. Younis, "Dielectric Properties of Multi-Wall Carbon Nanotubes / Polystyrene Composites", International Journal of Latest Research in Engineering and Technology, Vol. 2, No. 7, pp. 57-61, (2016).

2- N. A. Al-Hamadani, S. A. Salman and H. A. Younis, "Study of Some Thermal and Mechanical Propertise of (MWCNTs/PS) Composites", International Journal of Latest Engineering Technology, Management and Applied Sciences, Vol.1, No.1, pp. 45-50, (2016).

الخـــلاصـــــة

تعتبر المتراكبات ذات الاساس البوليمري من اهم المتراكبات بسبب قابليتها على الاندماج مع عدد مختلف من المواد. اذ تم التركيز في هذا البحث على دراسة خصائص متراكبات نانوية متكونة من بوليمر((Polystyrene (PS) المطاوع حرارياً كمادة اساس مضاف اليها انابيب الكاربون النانوية المتعددة الجدران (MWCNTs) وبكسور وزنية مختلفة. وتم تصـــنيع مـتراكبـات البوليمر بولي ستـايرين وانابيب الكاربون النانوية (PS/MWCNTs). باستعمال طريـقة صـب المحلــول وبمساعـــدة الكلوروفـــورم كمـذيب وبكســـور وزنيـــة مختلفة (0,1,1.5,2,2.5,3) wt%)) مـــن انابيب الـكاربون النـــانويـــة، ودراسة تأثيرها وبالنسب الوزنية اعلاه على الخصائص الحرارية المتمثلة بـ (درجة حرارة الانتقال الزجاجي ومعامل التوصيل الحراري) والخصائص الميكانيكية والخصائص العزلية المتمثلة بـ (ثابت العزل الكهربائي وعامل الفقد والفقد العزلي والتوصلية الكهربائية المتناوبة) لمتراكبات PS/MWCNTs كدالة للتردد وبدرجة حرارة الغرفة.

وأظهرت النتائج وجود زيادة ملحوظة في قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي ومعامل التوصيل الحراري و الصلادة مع زيادة نسبة تركيز MWCNTs. وكذلك بينت ان قيم ثابت العزل الكهربائي وعامل الفقد والفقد العزلي تقل مع زيادة التردد وتزداد مع زيادة نسبة تركيز MWCNTs وان نتائج التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة التردد وتزداد مع زيادة نسبة تركيز MWCNTs.

تبـيـن من هذا البحث مدى امكانية تطوير واستعمالات مـتراكبـات PS/MWCNTs في مجالات مختلفة.

المحتويات

ت	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	
	المحتويات	I
	قائمة الرموز	IV
	قائمة المختصرات	VI
	قائمة الجداول	VII
	قائمة الاشكال	VIII
الفصل الاول- المقدمة والدراسات السابقة		
1-1	المقدمة	1
2-1	المواد المتراكبة	1
1-2-1	المادة الاساس	2
1-1-2-1	البوليمرات	3
2-1-2-1	تصنيف البوليمرات	5
3-1-2-1	بولي ستايرين (PS)	6
2-2-1	مواد التدعيم	8
1-2-2-1	المواد النانوية	11
2-2-2-1	تصنيف المواد النانوية	12
3-2-2-1	أنابيب الكاربون النانوية	13
4-2-2-1	أنواع انابيب الكاربون النانوية	15
5-2-2-1	خواص انابيب الكاربون النانوية	18
3-2-1	العوامل المؤثرة على خصائص المتراكبات	20
1-3-2-1	الكسر الوزني – الكسر الحجمي وقانون الخلائط	20
2-3-2-1	السطح البيني وقوة الترابط	22
3-1	الدراسات السابقة	23
4-1	الهدف من البحث	26
الفصل الثاني – الجزء النظري		
1-2	المقدمة	27
2-2	الخصائص الريولوجية للبوليمر	27

ت	الموضوع	الصفحة
1-2-2	اللزوجة	27
2-2-2	المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي	30
3-2	بعض الخصائص الفيزيائية للمتراكبات	31
1-3-2	الخصائص الحرارية	31
2-3-2	الخصائص الميكانيكية	34
3-3-2	الخصائص العزلية	35
الفصل الثالث – الجزء العملي		
1-3	المقدمة	43
2-3	المواد المستعملة	44
1-2-3	مادة الاساس	44
2-2-3	مادة التقوية	44
3-3	تحضير محلول بولي ستايرين	44
4-3	تحضير المتراكبات	44
5-3	الاختبارات والاجهزة المستعملة	47
1-5-3	قياس اللزوجة	47
2-5-3	قياس درجة حرارة الانتقال الزجاجي	48
3-5-3	قياس التوصيلية الحرارية	49
4-5-3	اختبار الصلادة	49
5-5-3	قياس ثابت العزل الكهربائي	51

الفصل الرابع – النتائج والمناقشة		
1-4	المقدمة	52
2-4	اللزوجة	52
3-4	الخصائص الحرارية	54
1-3-4	درجة حرارة الانتقال الزجاجي	54
2-3-4	التوصيلية الحرارية	58
4-4	اختبار الصلادة	59
5-4	الخصائص الكهربائية	61
1-5-4	ثابت العزل الكهربائي	61
2-5-4	عامل الفقد	63
3-5-4	الفقد العزلي	64
4-5-4	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	66
الفصل الخامس – الاستنتاجات والتوصيات		
1-5	الاستنتاجات	68
2-5	المشاريع المستقبلية	69
	المصادر	70

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
m, n	مؤشرات الشبيكة الانتقالية	-
d_{rad}	قطر الانبوب النانوي	nm
θ	زاوية المتجه	rad
C_h	متجه كايرالي	-
ψ	الكسر الوزني لمادة التدعيم	-
w_m	وزن مادة الاساس	g
w	وزن المادة المتراكبة	
w_f	وزن مادة التدعيم	
V_f	الكسر الحجمي لمادة التدعيم	-
V_m	الكسر الحجمي لمادة الاساس	-
v_f	حجم مادة التدعيم	cm^3
v_m	حجم مادة الاساس	
v	حجم المادة المتراكبة	
ρ_f	كثافة مادة التدعيم	g/cm^3
ρ_m	كثافة مادة الاساس	
ρ	كثافة المادة المتراكبة	
η_s	لزوجة القص	Poise
η_o	لزوجة المذيب	
t_s	زمن سريان كمية من المحلول البوليمري	sec
t_o	زمن سريان كمية من والمذيب	
ρ_s	كثافة المحلول البوليمري	kg/m^3
ρ_o	كثافة المذيب	
η_{rel}	اللزوجة النسبية	-
η_{sp}	اللزوجة النوعية	g/ml
C	تركيز المحلول	ml
η_{red}	اللزوجة المختزلة	-
$[\eta]$	اللزوجة الذاتية	-
$\overline{M}_w$	معدل الوزن الجزيئي	g/mol
$\overline{M}_v$	المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي	
Q	الجريان الحراري عبر وحدة مساحة مقطع المادة في وحدة زمن	J/s
$\frac{dT}{dx}$	معدل انتقال الحرارة	-

T_g	درجة حرارة الانتقال الزجاجي	°C
T_A,T_B, T_C	تمثل درجة حرارة القرص (A,B and C)	
K	معامل التوصيل الحراري	W/m.K
E	كمية الطاقة	W/m².K
d	سمك القرص	m
R	نصف قطر القرص	
I	التيار المار في الملف المسخن	A
V	فرق الجهد على طرفي ملف المسخن	V
q_i	الشحنة المخزونة	Coulombs
ε_o	سماحية الفراغ	Farad/m
d_{dis}	المسافة الفاصلة بين اللوحين	m
A	المساحة السطحية	m^2
C_o	السعة بوجود الفراغ	Farad
E	سماحية المادة العازلة	Farad/m
Ć	السعة بوجود مادة عازلة	Farad
ε_r''	الفقد العزلي	-
ε_r'	ثابت العزل الكهربائي	-
Tanδ	عامل الفقد	-
Σ	توصيلية المادة	S/m
$\sigma_{d.c}$	توصيلية المادة للتيار المستمر	
$\sigma_{a.c}$	توصيلية المادة للتيار المتناوب والتي تعبر عن الفقد في العازل	
$\vec{E}$	شدة المجال الكهربائي المسلط	V/m
α_e	الاستقطابية الالكترونية	-
$\vec{m}_e$	عزم ثنائي القطب الالكتروني	D
$\vec{m}_i$	عزم ثنائي القطب الايوني	
$\vec{m}_d$	عزم ثنائي القطب الاتجاهي	
α_i	الاستقطابية الايونية	-
α_d	الاستقطابية الاتجاهية	-
k_B	ثابت بولتزمان	J/K
T	درجة الحرارة المطلقة	K
$\vec{P}_e$	الاستقطاب الالكتروني	C/m^2
$\vec{P}_i$	الاستقطاب الايوني	
$\vec{P}_d$	الاستقطاب الاتجاهي	
$\vec{P}_s$	استقطاب الشحنة الفراغية	

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
PS	بولي ستايرين
CNTS	انابيب الكاربون النانوية
MWCNTS	انابيب الكاربون النانوية متعددة الجدار
SWCNTS	انابيب الكاربون النانوية احادية الجدار
BNNTs	انابيب نترات البورون النانوية
CNPs	جسيمات الكاربون النانوية
CNF	الياف الكاربون النانوية
$BaSO_4 .5H_2O$	كبريتات الباريوم المائية
PMMA	بولي مثيل مثااكريلات
PE	بولي اثلين
PVC	بولي كلوريد الفينيل
PP	بولي بروبلين
AL_2O_3	اوكسيد الالمنيوم
GNP	الواح الكرافين النانوية

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
1-1	يوضح الخصائص النموذجية لبوليمر بولي ستايرين	8
1-3	**يوضح نسب الخلط**	46
2-3	ابعاد واقطار العينات المحضرة	46
1-4	قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكبات PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs	57
2-4	قيم معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs	59
3-4	قيم الصلادة لمتركب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs	60

قائمة الاشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
1-1	الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليمرية	4
2-1	العلاقة بين درجة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي	7
3-1	الصيغة الكيميائية لبوليمر بولي ستايرين (PS)	7
4-1	بعض اشكال مواد التقوية المستعملة في المواد المتراكبة	8
5-1	بعض انواع المواد المتراكبة	9
6-1	الاسلاك النانوية	12
7-1	الانابيب الكاربونية	13
8-1	ترتيب جزيئات الكاربون	14
9-1	انابيب الكاربون النانوية المتعددة الجدار	15
10-1	انواع انابيب الكاربون النانوية احادية الجدار	16
11-1	ورقة الكرافين موضح فيها كيفية تسمية الانبوب النانوي كمتجه C_h لـ	17
12-1	انابيب الكاربون النانوية المتعددة	18
13-1	تراكيب الانابيب النانوية الثلاثة	19
1-2	تغير اللزوجة المختزلة مع التركيز لمحاليل بوليمرات ذات اوزان جزيئية مختلفة	30
2-2	مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)	34
3-2	انواع الاستقطاب (a) الإلكتروني (b) الايوني (c) الاتجاهي (d)البيني	42
1-3	مخطط طريقة العمل والفحص	43
2-3	القالب المستخدم في تحضير العينات	44
3-3	(a) مخطط تفصيلي للجهاز و(b) جهاز مقياس اللزوجة	47
4-3	صورة جهاز Differential Scanning Colarimeter(DSC)	48
5-3	جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)	49
6-3	صورة جهاز اختبار الصلادة	50
7-3	مخطط جهاز اختبارالصلادة	50
8-3	صورة جهاز (LCR Metter)	51

الشكل	العنوان	الصفحة
1-4	تغير قيم اللزوجة النسبية مع نسبة تركيز Ps	52
2-4	تغير قيم اللزوجة النوعية مع نسبة تركيز Ps	53
3-4	تغير قيم اللزوجة المختزلة مع نسبة تركيز Ps	53
4-4a	درجة حرارة الانتقال الزجاجي لبوليمر بولي ستايرين (PS) النقي	54
4-4b	درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (1%) من MWCNTs	55
4-4c	درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (1.5%) من MWCNTs	55
4-4d	درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (2%) من MWCNTs	56
4-4e	درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (2.5%) من MWCNTs	56
4-4f	درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (3%) من MWCNTs	57
5-4	تغير معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs	58
6-4	تغير الصلادة لمتراكبات PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs	60
7-4	تغير ثابت العزل الكهربائي لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد	62
8-4	تغير ثابت العزل الكهربائي لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيزMWCNTs عند ترددات مختلفة	62
9-4	تغير عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد	63
10-4	تغير عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة	64
11-4	تغير الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد	65
12-4	تغير الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة	65
13-4	تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكب PS/MWCNTs مع الترد	67
14-4	تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة	67

الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

1-1 المقدمة Introduction

شهد علم البوليمرات تطورا كبيرا في السنوات الاخيرة، ودخلت في تفاصيل الحياة اليومية وحلت محل العديد من المواد التقليدية في شتى المجالات، إذ ثبتت أهميتها في العديد من الأستعمالات التي تعزا الى صفاتها الكيميائية والميكانيكية التي جعلتها تنافس المواد التقليدية المستعملة، ولم تبرز الصفات المميزة لها الا في بداية القرن العشرين إذ شهد العالم بدايات القفزات التكنولوجية على يد العالم (Staundiger) في عام (1920) وهو اول من وضع اللبنة الاساسية لعلم البوليمر بأقتراحه فرضية الجزيئات الكبيرة، واستمرت البحوث والدراسات على هذه المواد ولا سيما خلال الحرب العالمية الثانية بشكل مكثف وسريع، إذ بدأت الدول تتسابق في انتاج العديد من أنواع البوليمرات الصناعية والمتراكبات المحضرة منها [1]. تطورت تكنولوجيا البوليمرات سريعا بسبب الخصائص الميكانيكية والفيزيائية المميزة لها وبسبب الامكانية العالية للتحوير والتحكم بهذه الخصائص وكذلك الحاجة الماسة الى بدائل ذات خواص تكنولوجية مختلفة افضل من بعض المواد التقليدية، إذ فرضت نفسها في تطبيقات عملية وخصوصا في التطبيقات الكهربائية مما جعل دراسة خواصها الكهربائية من اكثر المجالات استقطابا وحيوية، إذ استعملت قابلية عزلها الكهربائية العالية في حماية التيارات الكهربائية في الموصلات من التسرب، وحماية المجالات العالية من الانهيار، ودخلت هذه المواد ضمن المواد شبه الموصلة والموصلة. كما استعملت البوليمرات في البصريات لصنع العدسات لأحدث الأجهزة البصرية، واستعملت في تغطية الصفائح المعدنية لتقليل انعكاسية الضوء الساقط ومنع التأكسد والتأكل للمعادن. ونتيجة لهذا التطور الصناعي والتكنولوجي ظهرت الحاجة لإيجاد بدائل ذات مواصفات عالية ونوعية عالية من حيث الكلفة وخفة الوزن والخصائص الاخرى بصورة عامة لاعتمادها في التطبيقات الصناعية المتعددة والمدنية والعسكرية ابتدأ من لعب الاطفال وصولا الى هياكل الطائرات والسفن وغيرها [1,2].

2-1 المواد المتراكبة Composite Material

يقصد بالمتراكبات (Composites) والتي يطلق عليها ايضا اسم المواد المتراكبة (Composite Materials) بشرط عدم حصول تفاعل بينهما تلك الفئة من المواد الهندسية والتي تنتج عن طريق اضافة نسب وزنية او حجمية معينة من مادة او اكثر تعرف بالمواد الداعمة الى مادة الاساس، تخلط المواد الداعمة مع مادة الاساس خلطا جيدا للحصول على مادة متجانسة، إذ إن كل مادة تحتفظ بخواصها الاساسية التي كانت تملكها منفردة، حيث ان صفات

المواد المتراكبة هي دالة لصفات مكوناتها وكمياتها والشكل الهندسي لها، ومن الجدير بالذكر إن مادة الاساس ومادة التدعيم لا تؤدي وظيفتها الاساسية إن لم يكن بينهما رابطة قوية، والمادة الناتجة ستتمتع بخواص تختلف عن خواص العناصر المكونة لها فيما لو استعملت كلا على انفراد من حيث خفة الوزن و المتانة العالية، ولذا فأن الحصول على الخصائص الامثل في المواد المتراكبة يتم من خلال اختيار عناصرها بحيث تكون خصائصها مختلفة بشكل كبير ولكن في النتيجة خصائصها متكاملة [3,4]. المادة المتراكبة تتكون من ثلاثة مكونات رئيسة هي:

1-2-1 المادة الاساس Matrix Materials

هي إحدى مكونات المادة المتراكبة، وتسمى أيضا بالوسط، أما وظيفتها الأساسية فهي القيام بربط مادة التدعيم، وكذلك عند تسليط حمل على المادة المتراكبة فان المادة الأساس تتشوه وتوزع الاجهادات على مواد التدعيم، وللمادة الأساس وظائف أخرى مثل: محافظتها على مواد التدعيم من الظروف الجوية كالأكسدة والتآكل وكذلك التغير في درجات الحرارة. وفي بعض الأحيان تكون المادة الأساس هي المفتاح لتدعيم المادة المتراكبة، إذ يكون اختيارها على أساس تحسينها للخواص الكهربائية أو الحرارية أو لسهولة التشكيل. أما مواصفات المادة الأساس فهي منخفضة الكثافة وذات صلابة ومقاومة منخفضتين مقارنة بمواد التدعيم [5]. إذ يمكن أن تصنف المادة المتراكبة بالاعتماد على مادة الاساس الى:

a- المتراكبات المعدنية Metallic Composites (MMC)

تعد المتراكبات المعدنية مواد متراكبة ذات أساس سبائكي أو معدني نقي إذ أن هذه المتراكبات تدعم بمواد على هيئة (دقائق أو الياف أو شعيرات) وذلك لأجل الحصول على مواد متراكبة ذات خصائص ميكانيكية جيدة ملائمة للتطبيقات المختلفة. تتميز المتراكبات المعدنية بوجود ترابط وثيق بين مادة الأساس ومواد التدعيم، فضلا عن إمكانية حدوث عملية أنتشار فيما بينهما، ولهذا يتطلب وجود استقرارية فيزيائية وكيميائية للطورين (مادة الاساس ومواد التدعيم). إذ تمتاز المواد المتراكبة المعدنية بالكثافة العالية وتحمل حراري عالي وجساءة ومقاومة عاليتين ومعامل تمدد حراري واطئ ومتانة عالية وموصلية حرارية عالية فضلا عن استقرارية بالأبعاد [6,7].

b- المتراكبات السيراميكية Ceramic Composites (CMC)

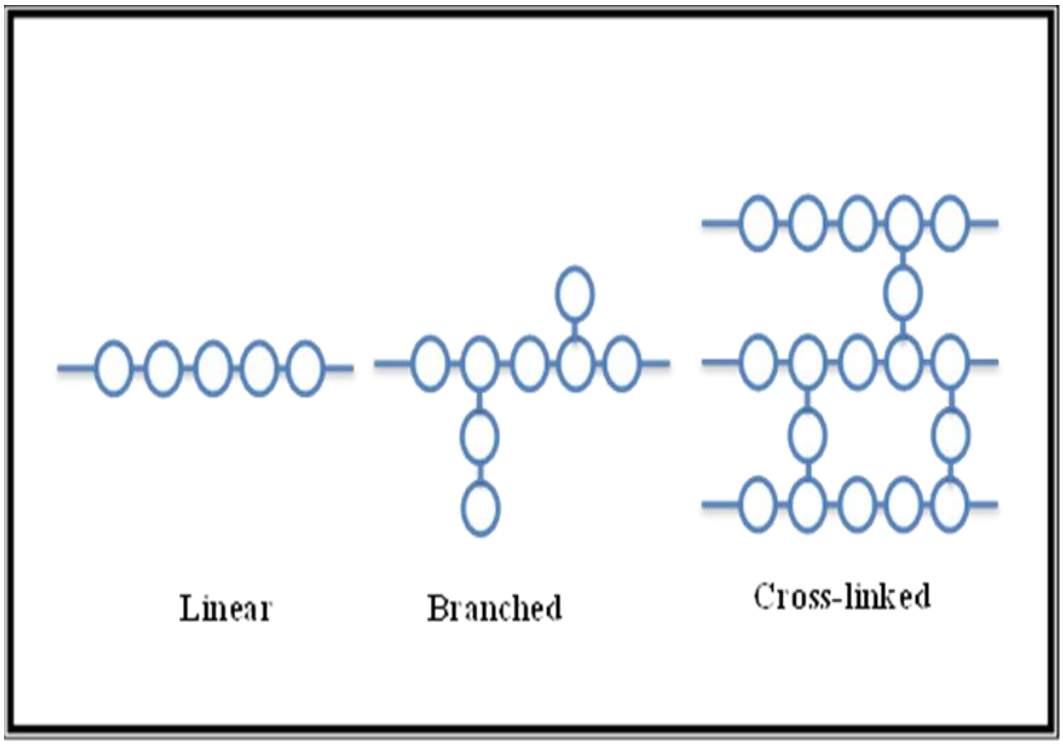
إن المادة الأساس في هذا الصنف من المواد المتراكبة تكون عبارة عن مادة سيراميكية عادة يتم التدعيم فيها باستعمال الحبيبات اوالألياف القصيرة أو مايسمى (Whiskers) مثل الألياف المصنعة من كاربيد السيلكون ونتريد البورون. تمتاز المتراكبات السيراميكية بأن لها القابلية على تحمل درجات حرارة عالية، الامر الذي مكنها بأن تستعمل في تطبيقات تتحمل درجات حرارة عالية جدا ولها القابلية على تحمل الاجهادات العالية وكذلك لها متانة عالية ومقاومة تأكسد عالية وذات معامل حراري قليل [6,7].

c- المتراكبات البوليمرية Polymeric Composites (PMC)

تعتبر المواد المتراكبة ذات الاســاس البوليمري واحدة من اكثر المواد شيوعا لما تمتاز به من خفة وزن ومتانة عالية، إذ استعملت البوليمرات في هذا النوع من المواد المتراكبة كمادة أساس والتي تدعـم بمختلف الألياف الطبيعية والصناعية مثل ألياف الزجاج والكاربون والنايلون وغيرها، اذ تمتاز هذه المتراكبات مقارنة بالمواد البوليمرية بإمكانية استعمالها في تطبيقات تكون درجـات الـحرارة فيهاغير عاليـة، وتمتازايضاً هـذه المواد بصلادة ومتانـة واستقرارية ابعادها ودرجة حرارة تشوه اعلى مما للبوليمر [8,9].

1-1-2-1 البوليمرات Polymers

كلمة بوليمر (Polymer) ذات المنشأ اللاتيني متكونة مـــن مقطعين وهما (Poly) وتعني متعدد وكلمة (Mer) وتعني الجزء أو الوحدة لــذا فان كلمة (Polymer) لغويا تعني متعدد الوحدات، وعـــادة تعرف البوليمرات بأنها عبارة عـــن مركبات كيميائية عملاقة متكونة من وحدات بنائية بسيطة يطلق عليها اسم (Monomers) وتتكررعدة مرات وترتبط الوحدات بعضها ببعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة، وقـد تأخذ أشكالا مختلفة (خطية أومتفرعة أومتشابكة) [10,11]. والشكل (1-1) يوضح الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل [12].



الشكل (1-1): الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليمرية [12]

تدعى عملية ربط وحدات المونومر مع بعضها البعض بعملية البلمرة (Polymerization)، واستنادا إلى توصيات الاتحاد العالمي للكيمياء التطبيقية صنفت تفاعلات البلمرة إلى نوعين [13]:

a- بلمرة الإضافة (بلمرة التفاعل المتسلسل) (Addition Polymerization): يتضمن هذا النوع من البلمرة إضافة للوحدات التركيبية (Monomers) إلى بعضها البعض بصورة متعاقبة ودون نواتج عرضية.

b- بلمرة التكثيف (بلمرة التفاعل الخطوي) (Condensation Polymerization): يتضمن هذا النوع من البلمرة تفاعلات تكثيف متعاقبة بين المجاميع الوظيفية تكون مصحوبة بنواتج ثانوية.

ومن الجدير بالذكر إن البوليمرات ذات درجة البلمرة الكبيرة (Degree of Polymerization) تعرف بالبوليمرات ذات الوزن الجزيئي العالي (High Polymers)، أما البوليمرات ذات درجة البلمرة الصغيرة فتعرف بالبوليمرات ذات الوزن الجزيئي الواطئ (Oligomers) [14].

2-1-2-1 تصنيف البوليمرات Classification of Polymer

تصنف البوليمرات بالاعتماد على خواصها التكنولوجية واستعمالاتها العملية الى الاصناف الآتية:

a- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

وهي بوليمرات ذات سلاسل جزيئية طويلة وقليلة التفرع اوقد تكون ذات سلاسل خطية، وترتبط هذه السلاسل الطويلة ذات الجزيئات المتشابهة معا بوساطة قوى ضعيفة ثانوية تدعى قوى فاندرفالز [15]. عند تسليط حرارة عليها تتحول الى منصهرات وعند اقتراب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي تصبح مرنة، اما عند درجات الحرارة العالية فان الاواصر الثانوية بين السلاسل تتكسر بسهولة اكبر وتكون المادة بشكل منصهر لزج وتعود الى حالتها الصلبة مرة اخرى عند التبريد وتستغل هذه الخاصية في عمليات تصنيع البلاستيك والالياف الصناعية وان دورة التليين (Softening) بواسطة الحرارة والتصلب اثناء التبريد يمكن تكرارها بشكل غير محدد [16,17]، تتغير خصائص هذه البوليمرات عندما يتم تغير طول السلسلة المنفردة اوتغير شكلها وذلك بوضع تفرعات من الجزيئات المتجمعة او المجاميع الجانبية عليها مما يؤدي الى تغير في متانة الاواصر ضمن السلاسل وكذلك تغير في متانة الاواصر مابين السلاسل ومن الامثلة على بوليمرات هذا الصنف بولي اثلين (PE) وبولي بروبلين (PP) وبولي ستايرين (PS) و بولي كلوريد الفينيل (PVC).

وتمتاز المواد المطاوعة للحرارة بالصفات الاتية [18]:

a- ذات صلادة عالية.

b- مقاومة عالية لاجهادات الكسر.

c- ذات قابلية للتمدد والاستطالة.

d- تكون عادة غير موحدة الخواص (Anisotropic) اي متباينة اعتماداً على الظروف اثناء عملية الصب او التجمد (Solidification).

b- البوليمرات المتصلدة حراريا Thermoset Polymers

وهي البوليمرات التي تكون بشكل راتنجات سائلة. وتعاني من تغيرات كيميائية عند تسخينها فتتشابك فيها السلاسل البوليمرية وتصبح هذه البوليمرات بعد معاملتها الحرارية غير قابلة للأنصهار ورديئة التوصيل للحرارة والكهربائية وتتحول الى مواد صلبة اكثرهشاشة من البوليمرات المطاوعة للحرارة بواسطة التشابك الكيميائي (Chemical Crosslinking) الذي

يؤدي الى تكوين شبكة مترابطة بقوة ثلاثية الابعاد من السلاسل البوليمرية [16,17]. ولايمكن اعادة تشكيل هذه البوليمرات بعد عملية التفاعل الابتدائي إذ بزيادة الحرارة سوف تتفحم (Chor) ويحدث لهـا تحلل (Degrade) [9]. ومن امثلتها راتنجـات الايبوكسـي وراتنجات البولي استر.

وتتميز هذه المواد بالاتي [18]:

a- الاستقرار الحراري العالي ويعود ذلك الى ان الجزيئات ذات ربط تشابكي كثيف.

b- تكون غير بلورية وذات درجات انتقال زجاجي عالية.

c- تتميز بالجساءة (Stiffness) والقوة (Strength).

d- مقاومة جيدة للزحف.

e- تمتاز بخصائص كهربائية عالية وعزل حراري عال (عزلية عالية).

f- لاتذوب في جميع المذيبات ولكنها تميل الى الانتفاخ في المذيبات القوية.

c- البوليمرات المرنة مطاطيا Elastomer polymer

تتالف هذه البوليمرات من سلاسل جزيئية خطية مع وجود تشابك قليل في السلاسل، تمتلك هذه المواد معدلات انفعال عالية عندما يسلط عليها اجهاد وبامكانها استرجاع ابعادها الاصلية عند ازالة الاجهاد المسلط عليها، ان قابلية هذا الصنف من البوليمرات لاظهار صفات المرونة تعتمد على مرونة الجزيئات ذات السلاسل الطويلة الموجودة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية بحيث ان معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمر اقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة، ومن امثلتها المطاط الطبيعي [16,17].

ومن اهم مميزاتها [18]:

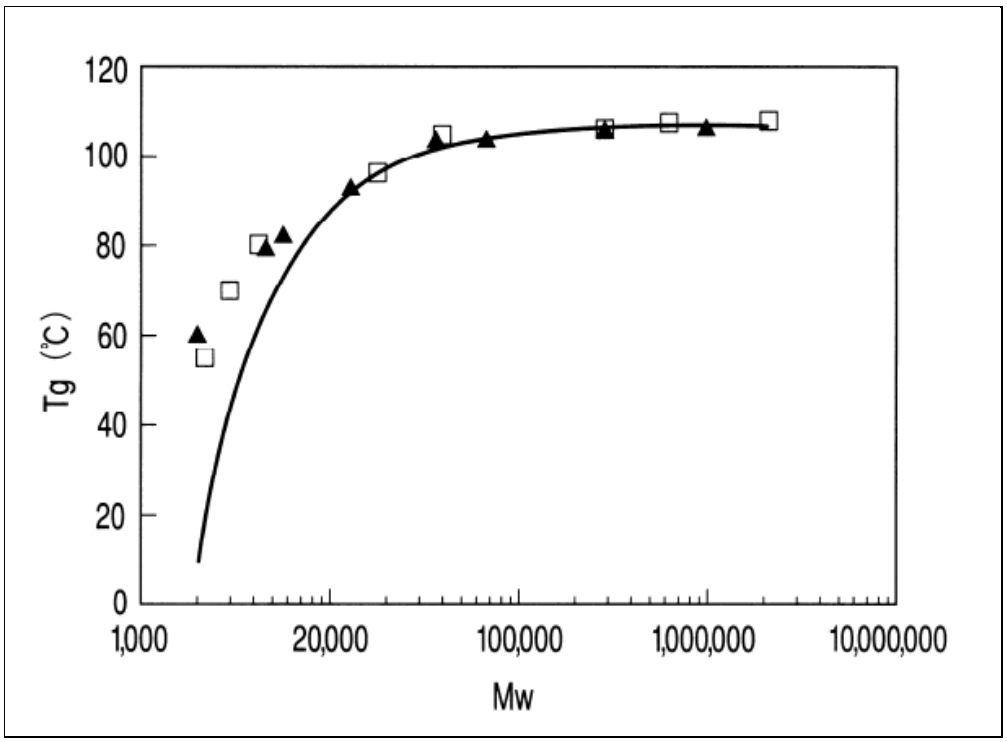
a- تملك درجة انتقال زجاجي (T_g) واطئة.

b- جزيئات هذه المواد تكون ذات التواء عالٍ جدا.

1- 2-1-3 بولي ستايرين (PS) Polystyrene

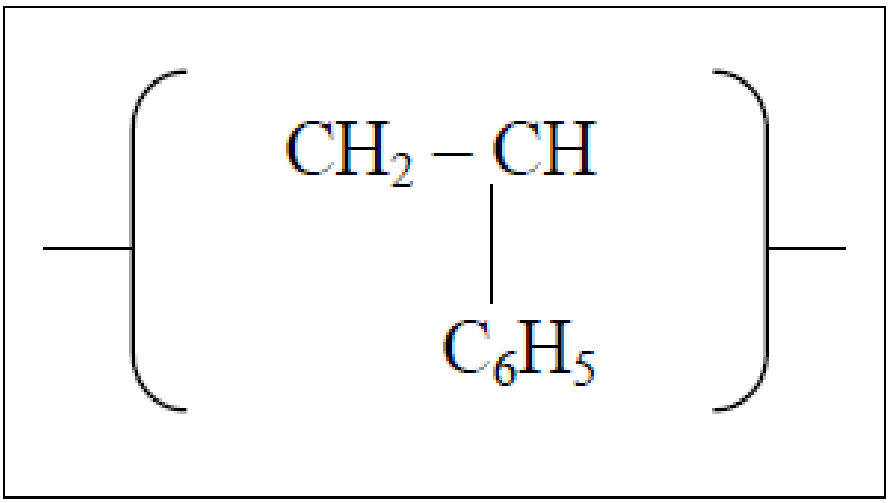
وهو مـن البوليمرات المطاوعة للحرارة التي تنصهر بزيادة درجة الحرارة ويقاوم فعل الكثير من المواد الكيميائية كالحوامض والقواعد ويذوب في العديد من المذيبات [19]. اما بالنسبة لدرجة حرارة الانتقال الزجاجي له فيتراوح بين (60-100) معتمدا على معدل الوزن الجزيئي له كما في الشكل (1-2) [20]. يعتبر البولي ستايرين من أهم البوليمرات المستعملة في يومنا هذا وذلك بسبب خصائصه الفيزيائية كصلابته وأمتصاصيته الواطئة للماء وشفافيته وكلفته الواطئة. دخل البولي ستايرين في الكثيرمن التطبيقات الصناعية والمنزلية والدوائية وتوسعت

استعمالاته لتشمل تحضيرهـذا البوليمر كـبوليمر موصـل عند خلطه مع أنابيب الكاربون النـانويـة. وكذلك عند خلطه مع الياف الكاربون النانوية [21] وكمادة أساس لملئها بجسيمات نانوية لاستعمالها في المركبات الحرارية العكوسة [22]. والجدول (1-1) يوضح الخصائص النموذجية في البولي ستايرين [23].



الشكل (1-2): العلاقة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي [20]

والصيغة الكيميائية لبوليمر بولي ستايرين (PS) كما في الشكل الاتي:



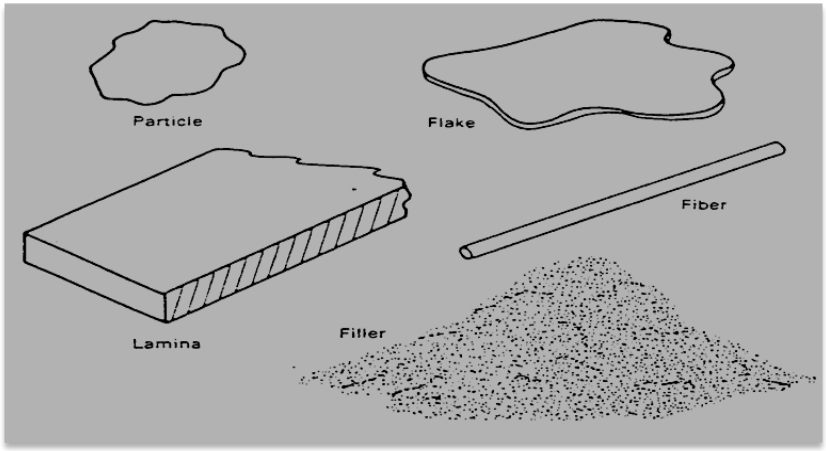
الشكل (1-3): الصيغة الكيميائية لبوليمر بولي ستايرين (PS) [24]

الجدول (1-1): الخصائص النموذجية لبوليمر بولي ستايرين

خصائص البوليمر	البولي ستايرين
درجة الانتقال الزجاجي T_g	(60-100 °C)
درجة الانصهار البلوري T_m	(210-249°C)
قوة الشد	(35-84) 10^5 kg/m^2
الاستطالة	(1.0-2.5)%
الكثافة	(1.04-1.09) g/cm^3
معامل الانكسار	1.59-1.60
ثابت العزل الكهربائي	2.4 -2.65
تأثير ضوء الشمس	اصفرار
تأثير الحوامض القوية والقواعد القوية	يهاجم من قبل الحوامض
تأثير المذيبات العضوية	ذائب

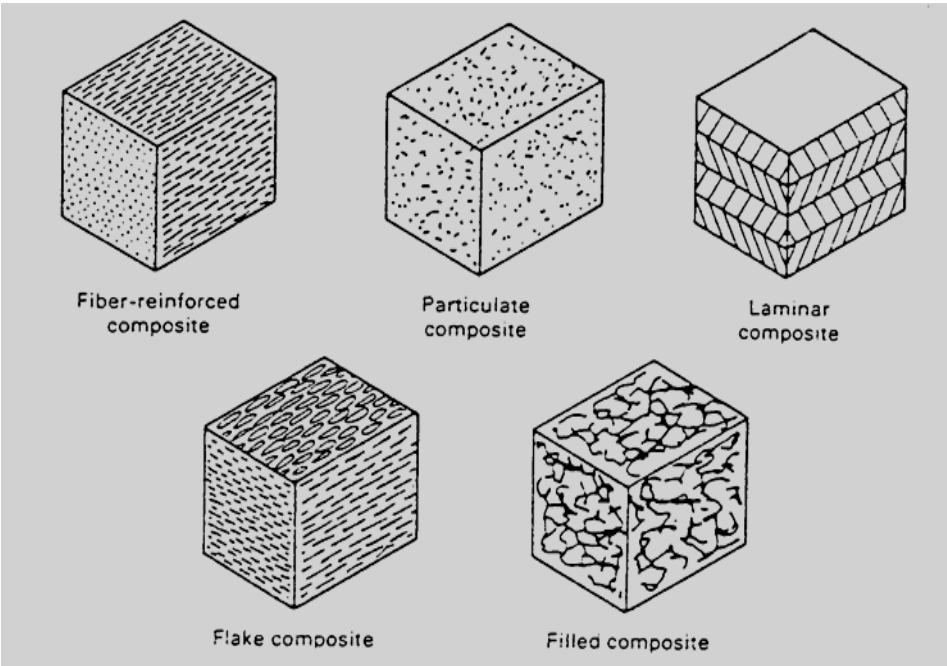
2-2-1 مواد التدعيم Reinforcement Materials

هناك العديد من المواد تضاف إلى المادة الأساس لغرض تحسين وتطوير المنتج النهائي للمادة المتراكبة [25]. وقد تكون مادة سيراميكية أوفلزية أولدائنية. وتتصف بصورة عامة بالمقاومة العالية (High Strength)، أما مطيليتها فهي متنوعة فقد تكون عالية أومنخفضة اعتمادا على نوع المادة والغرض المستعملة لاجله، وتصنف اعتمادا على الشكل والأبعاد إلى: ألياف (Fibers) أو دقائق (Particles) أو قشور (Flakes) أو بهيئة شبكة من هذه المواد وكما موضح في الشكل (1-4) [26].



الشكل (1- 4): بعض اشكال مواد التقوية المستعملة في المواد المتراكبة [26]

يمكن تصنيف المواد المتراكبة حسب اشكال مواد التقوية المستعملة في تصنيعها كما في الشكل (1-5) الى [26]:



الشكل (1- 5): بعض انواع المواد المتراكبة [26]

a - المواد المتراكبة المدعمة بالالياف Fibrous Composite Material

الألياف هي شعيرات من مواد ذات خواص ميكانيكية عالية وبصورة عامة تكون دائرية المقطع بالرغم من أنها في بعض الأحيان تمتلك أشكالاً أخرى ذات مقطع مربع أومستطيل أو سداسي، وتستعمل الألياف لزيادة الخواص الميكانيكية، إذ أن الألياف تمتلك متانة شـد عالية (High Tensile Strength) ومعامل مرونة عالٍ (High Elastic Modulus) وكثافة منخفضة (Low Density) [7].

إن خواص المادة المتراكبة المدعمة بالألياف تعتمد على خواص الليف نفسه مثل قطر الليف وطوله والكسر الحجمي (V_f) وترتيب الليف، أذ أن الألياف قد تكون مستمرة (طويلة) أو مقطعة (قصيرة) وموزعة بشكل عشوائي أوموجهة باتجاه مُعين، وتتراوح أقطـار الألياف بين (7-100 μ m) وتكون مستمرة أومقطعة باطـوال بين (3-50mm). أن نسبة الطول الى القطر في الألياف مهمة وتختلف هذه النسبة حسب نوع المادة علاوة على أن خواص المواد المتراكبة ذات الألياف القصيرة تعتمد بشكل مباشر على هذه النسبة اذ كلما كانت النسبة كبيرة كانت مقاومة المادة الكهربائية والحرارية والميكانيكية ومتانتها عاليتين. ويمكن أن تكون مادة الليف سيراميكية

مثل الياف الزجـاج أوكاربيد السليكون أوالكـاربون أولـدائنية مثل ألياف الكفلر أوفلزية تستعمل بهيئة أسلاك كأسلاك النحاس أوالفولاذ [27].

b- المواد المتراكبة المدعمة بالصفائح Flake Reinforced Composities

المواد المتراكبة المقواة بالصفائح تمثل نوعا آخر من المواد المتراكبة التي تستعمل في عدة تطبيقات والتي قد يستعاض بها عن الألياف فوضع الصفائح في المادة الأساس بطبقات متوازية (مستويات متوازية) تعطي خواصاً متماثلة في إتجاهين ضمن الطبقة أوالمستوي الواحد، وبما أن شكل الصفائح غالباً ما يكون مستوياً مما يسهل عملية تجميعها معاً بتراصف قريب جداً من بعضها مما يعطي نسبة مئوية عالية من تقوية المادة لكل مساحة مقطع معينة، كذلك يمكن جعل الصفائح المعدنية متماسة مع بعضها في مادة أساس بوليمرية لتحسين التوصيلية الحرارية والكهربائية، بينما قد تستعمل صفائح الزجاج أوالمايكا لتقليل التوصيلية الحرارية والكهربائية، كذلك ان الصفائح ذات كلفة أنتاجية أقل من الألياف، وان التداخل بين الصفائح في المادة المتراكبة يعطي نوعاً من الحواجز لمرور السوائل أوالابخرة التي بالتالي تقلل من أحتمالية الفشل الميكانيكي نتيجة التغلغل، أيضا وبالمقارنة مع التقوية بالألياف فأن التقوية بالصفائح تعطي معامل مرونة نظري أعلى من معامل المرونة للمواد المقواة بالألياف [26,28]. من النقاط التي تؤخذ على التقوية بالصفائح، ان المادة المقواة بالصفائح تعطي تقوية قليلة للجزء بالأتجاه العمودي على مستوي الصفائح، وكذلك صعوبة السيطرة على حجم وشكل ومقدار الشقوق في الصفائح أثناء أنتاجها فمثلاً صفائح الزجاج قد تحوي على شقوق أو حزوز حول حافتها التي تكون مراكز ضعف في المادة المتراكبة عند التقوية بها [28]. هناك أنواع من الصفائح مثل صفائح الألمنيوم والنحاس وصفائح المايكا وصفائح الزجاج وصفائح الكرافيت [26]. ان خواص المواد المتراكبة المدعمة بالصفائح تعتمد بشكل كبيرعلى نسبة القطر المكافئ للصفائح الى سمكها، إذ تحصل أكبر تقوية عندما تكون النسبة عالية، وكذلك تعتمد التقوية بشكل كبيرعلى قوة التلاصق (Adhesion) بين الصفائح والمادة الأساس، هذان العاملان ضروريان لضمان أنتقال الأجهادات بين المكونات ومنع أو تقليل حدوث انسحاب الصفائح (Pull Out) أوانفصالها (Debonds). وهناك أستعمالات تدخل فيها المواد المتراكبة المقواة بالصفائح مثل أستعمال صفائح المايكا في الدوائر الالكترونية، وأستعمال صفائح الزجاج مع الأيبوكسي لصنع زعانف الموازنة والمقدمة المخروطية للقذائف [29].

c- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتيت

Dispersion Reinforced Composites

ينتج هذا النوع من المواد المتراكبة عن طريق تشتيت أوتوزيع دقائق مستقرة وذات احجام صغيرة في المادة الأساس. أن توزيع الدقائق المشتتة في المادة الأساس للمادة المتراكبة يكون بشكل عشوائي لذلك تكون مقاومة المادة وخواصها الأخرى متماثلة عادة في جميع الاتجاهات. أن حجم الدقائق الذي يكون عادة ضمن المدى (0.01-1 μ m) والموزعة في الوسط بتركيز حجمي بحدود (15%) تعمل على أعاقة حركة الأنخلاعات عند درجات الحرارة العالية، إذ توزع الدقائق بدقة في المادة الأساس وتعمل على زيادة حد المرونة لأنها تقلل من الاجهادات المسلطة على المادة الأساس ومثال هذه الدقائق هو أكاسيد الفلزات مثل أوكسيد الألمنيوم [30] (Al_2O_3). أن التقوية بهذه الطريقة تجعل المادة الأساس هي التي تعطي قوة ومقاومة للمادة المتراكبة [31].

d- المواد المتراكبة المدعمة بالدقائق

Particulate Reinforced Composites

تكون هذه المواد مشابهة الى المواد المتراكبة بالتشتيت ولكن تختلف عنها في حجم الدقائق أوالجسيمات والكسورالحجمية التي تتراوح بين %(20-40). تتم تحسين المواصفات الميكانيكية في الراتنجات (Resins) اللزجة بأستعمال مواد دقائقية تسمى بالحشوات (Fillers) وتسبب هذه الحشوات جساءة الوسط وتحسين معامل التمدد الحراري وزيادة المقاومة الحرارية ومقاومة الزحف (Creep) والصدمة (Impact) وهي على أنواع وأشكال مختلفة فقد تكون كروية أو قشرية أوأبرية أوخطية، ويعتمد تحسين خواص المواد المتراكبة على خواص الحشوات نفسها مثل التأثير الحجمي والسطحي للحشوات وكذلك على طريقة ترتيبها في المادة الأساس [27،32]. ومن الأمثلة على هذه المواد أستخدام دقائق الكاربون لتقوية المطاط [33].

1-2-2-1 المواد النانوية Nanomaterials

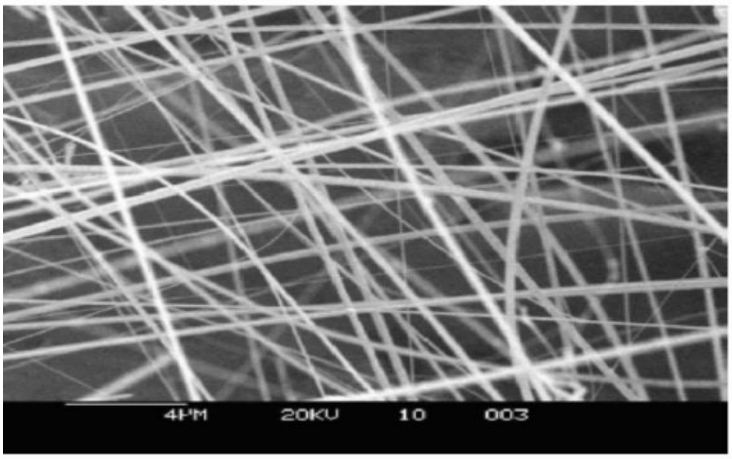
يمكننا تعريف المواد النانوية بأنها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أحد أبعادها أوأبعاد حبيباتها الداخلية بين(1-100 nm) ، وقد أدى صغر أحجام ومقاييس تلك المواد الى أن تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد ابعادها على (100 nm)، إذ تتوافر فيها صفات وخصال شديدة التمييز لا يمكن أن توجد مجتمعة

في المواد التقليدية. ان المواد النانوية هي مواد البناء للقرن الحادي والعشرين ولبناته الأساسية، والركن المهم من أركان تكنولوجيا القرن الحادي والعشرين (تكنولوجيا النانـو والتكنولوجيا الحيوية وتكنولوجيا المعلومات والاتصالات) التي تعد معـــيارا لتقدم حضـارة الأمـم ومؤشرا لنهضتها. وتتنوع المواد النانوية من ناحية المصدر، اذ تختلف باختلاف نسبها كأن تكون مواد عضويـة أوغيرعضويـة أومواد طبيعية أومصنعـة. هـذا وتعد جميع أنواع المواد الهندسية المعروفة مثل العناصر الفلزية وسبائكها (Metal and Metal Alloys) و أشباه الموصلات (Semiconductors) والأكاسيد والمعـادن (Oxides and metals) مواد نانـوية ومن مصادر طبيعية ومصنعة [34].

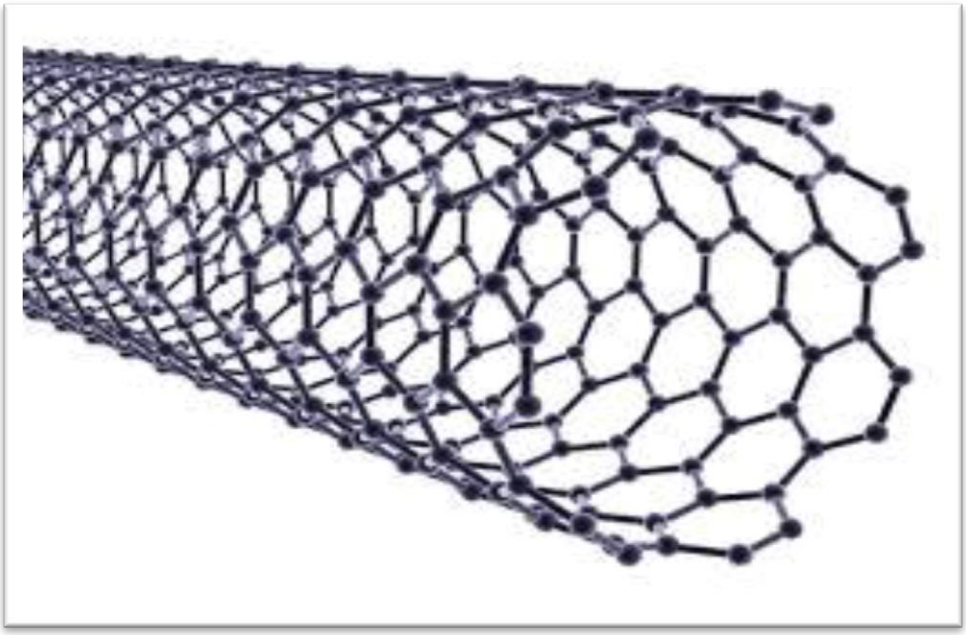
2-2-2-1تصنيف المواد النانوية Classifiction of Nanomaterials

a- المواد النانوية احادية الابعاد One Dimension Nanomaterials (1D)

تقع تحت هذه الفئة جميع المواد التي يقل مقياس أحد ابعادها عن (100nm)، وسميت هذه الفئة بالمواد النانوية احادية الابعاد ومنها أسلاك ذات أقطار قليلة جدا إذ أن نسبة طولها الى عرضها تزيد عن (1000) مرة لذا فهي تصنف ضمن المواد ذات البعد الواحد وكذلك الانابيب النانوية وهي تجمع عددا كبيرا من الخواص الكيمـيائية والفيزيائية والميـكانيكة غير المألوفة وكـذلك خواص فريدة مثـل القدرة علــى التوصيل الكهربائي الفائق والحراري ومن المتوقع استعمال الاسلاك والانابيب النانوية في تصنيع مكونات الخلايا الشمسية والشرائح الالكترونية وأجهـزة الاستشعار عـن بـعد والاجهزة الالكترونية الدقيقة وكـما موضـح بالــشكل (1-6) و (1-7) على التوالي [35,36].



الشكل(1-6): الاسلاك النانوية [36]



الشكل (1-7): الانابيب الكاربونية [35]

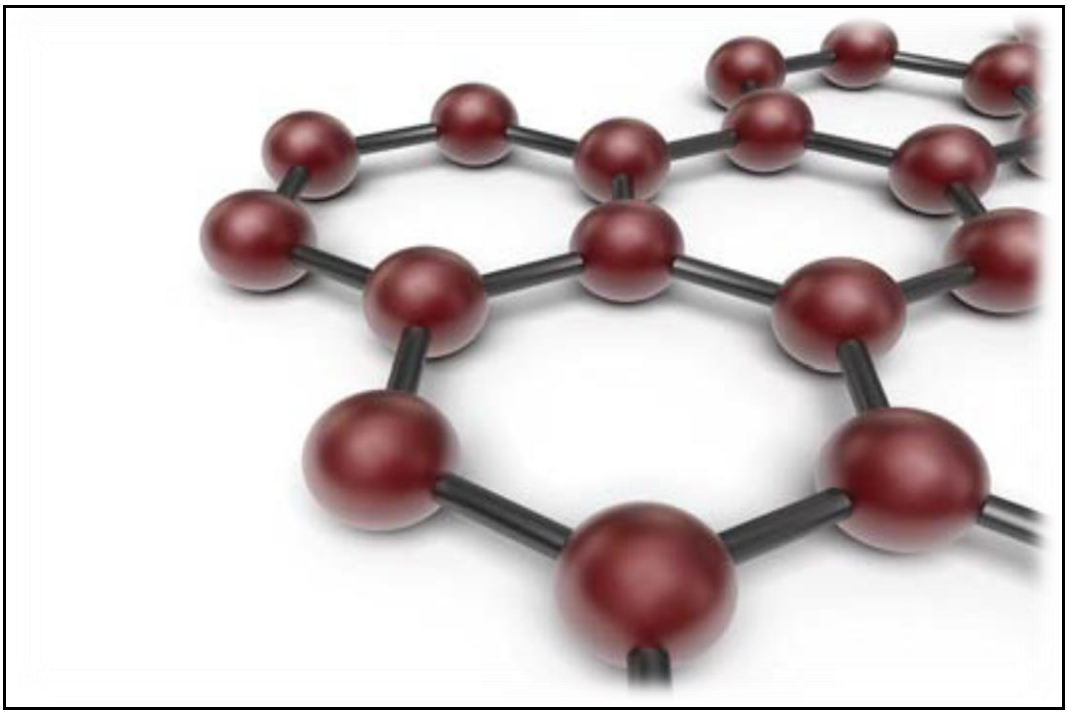
b- المواد النانوية ثنائية الابعاد Two Dimension Nanomaterials (2D)

يشترط في مجموعة هذه الفئة من المواد النانوية ان يقل مقياس بعدين من ابعادها عن (100nm) وتعد الاغشية الرقيقية نماذج مهمة لتلك الفئة من المواد. ومثل المواد النانوية الموظفة في طلاء الاسطح. [35].

1-2-2-3 أنابيب الكاربون النانوية Carbon Nanotubes CNTs

تعرف أنابيب الكاربون النانوية (Carbon nanotubes) التي يرمزلها اختصارا (CNTs) بأنها جزيئات الكاربون وهي كيميائيا من عائلة الكرافيت والماس. وهذه الأنابيب الكاربونية شأنها شأن جسيمات النانو الأخرى، إذ تظهر الكثير من الخواص الكهربائية والضوئية والميكانيكية الاستثنائية والمميزة. وأهم خواص هذه الجسيمات قوتها الميكانيكة العالية جدا، والتي يتوقع استعمالها استعمالا كبيرا جدا في تطبيقات الكترونيات النانو مثل الأسلاك الكمية أحادية البعد وكذلك في تقنيات تقوية مواد البوليمر. وأنابيب الكاربون النانوية بمنزلة أسطوانات فارغة في شكل أنابيب بحجم النانومتر وتتكون من مجموعة ضخمة من الهياكل السداسية التي تتكون من ذرات الكاربون كما تعد هذه الأنابيب ظاهرة فيزيائية رصدت اول مرة في عام (1991) في شركة (NEC) للصناعات الإلكترونية في اليابان وذلك بواسطة العالم (Sumio Iijima) حينما كان يدرس الرماد الناتج عن عملية التفريغ الكهربائي بين قطبين من الكاربون باستعمال ميكروسكوب إلكتروني عالي الكفاءة إذ لاحظ وجود بعض اللمعان أو

البريق داخل هذا الرماد، فاعتقد أن الكاربون تحول إلى الماس، فقرر فحصه بطريقة جيدة. استعمل (Sumio Iijima) الميكروسكوب الإلكتروني في فحص الرماد، فلوحظ أن جزيئات الكاربون في وضع غيرطبيعي إذ إنه من المفترض أن يكون ترتيب جزيئات الكاربون كما موضح في الشكل (1-8) [37].



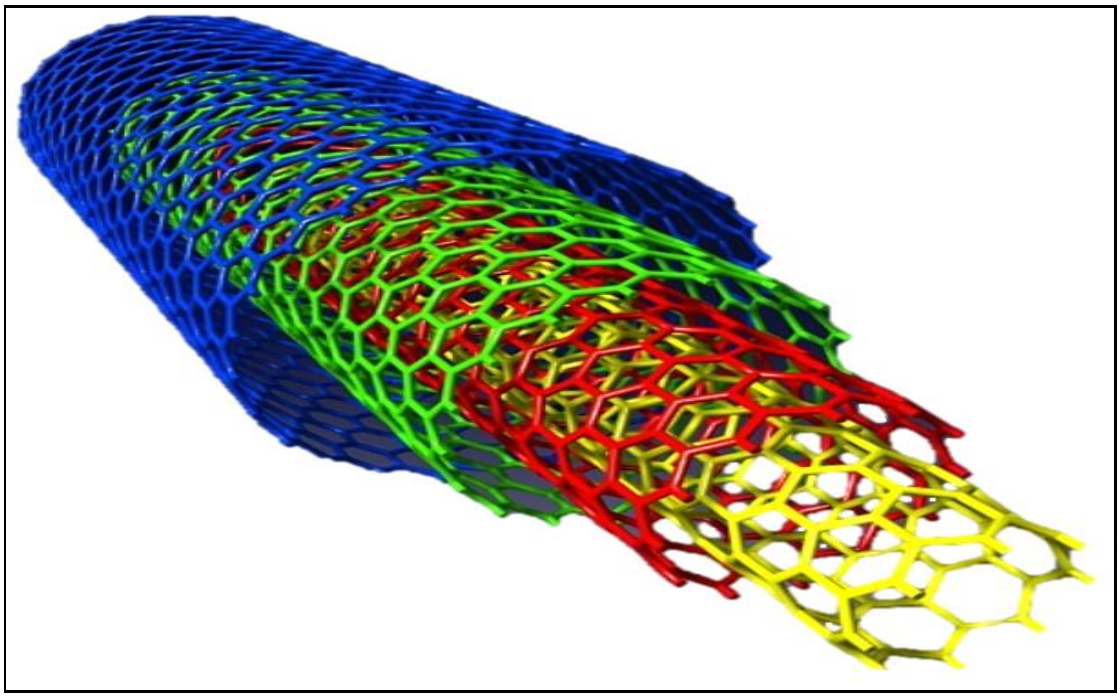
الشكل (1-8): ترتيب جزيئات الكاربون [37]

ولكنه فوجئ بشئ آخر، وهو أن جزيئات الكاربون قد التفت لتتصل ببعضها بعضا مكونة مايشبه الأنبوب كما في الشكل (1-9) وبعد تكرار التجربة عدة مرات، ظهر بعد كل فحص أمر جديد وكان مجمل ما توصل إليه (Sumio Iijima) على النحو الاتي:

a- جزيئات الكاربون تأخذ ترتيبا يشبه الأنابيب.

b- أنابيب الكاربون الناتجة غير متساوية في الحجم.

c- إنتاج أنابيب متعددة الطبقات بمعنى أنها مجموعة من الأنابيب المتداخلة ذات الخواص المختلفة [37].



الشكل (1-9): انابيب الكاربون النانوية المتعددة الجدار [37]

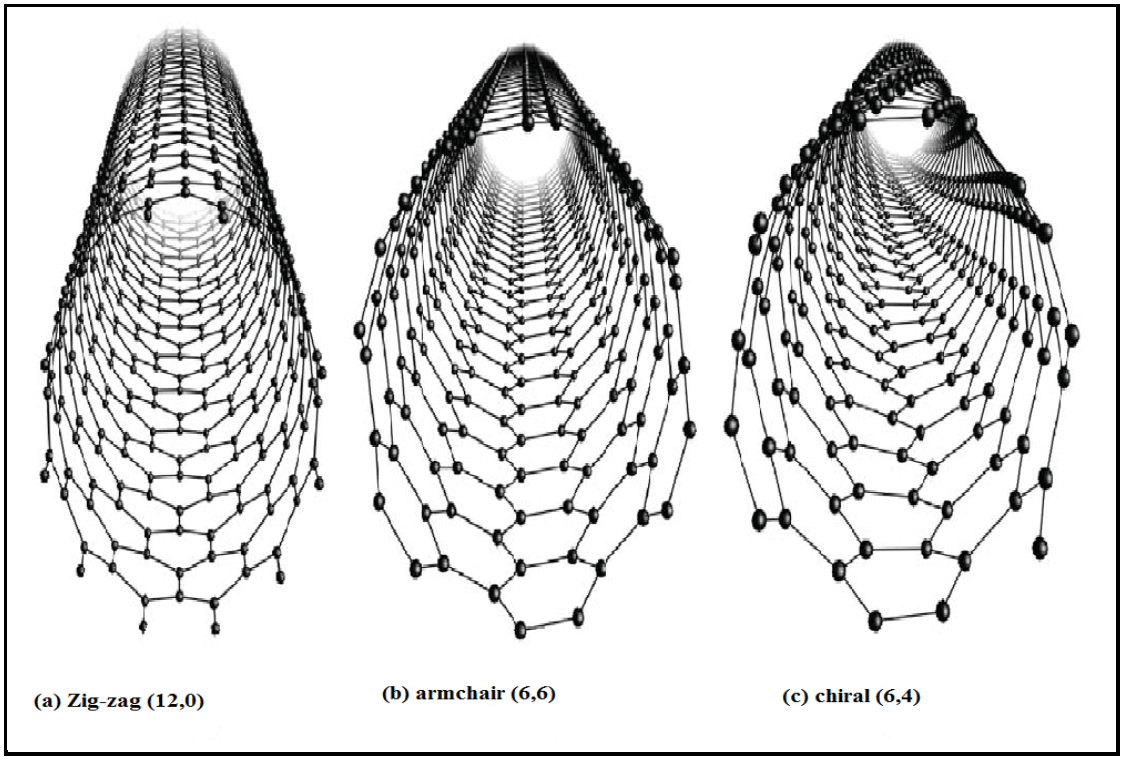
1-2-2-4أنواع انابيب الكاربون النانوية Types of Carbon Nanotubes

a- أنابيب الكاربون النانوية احادية الجدار

Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs)

يكون لغالبية الأنابيب النانوية أحادية الجدار قطراً يقترب من النانو متر الواحد، مع طول أنبوب قد يصل إلى أطول من ذلك بملايين المرات. كما يمكن تصور بنية الأنبوب النانوي الكاربوني أحادي الجدار من خلال لف طبقة رقيقة أحادية الذرة من الكرافيت يطلق عليها (كرافين) لنحصل على شكل إسطوانة. ويتم التعبير عن الطريقة التي يتم بها لف الكرافين بزوج من المؤشرات (m,n). وان زاوية اللانطباقية تستعمل لتصنيف انابيب الكاربون النانوية الى ثلاثة اصناف مختلفة الخصائص الالكترونية [38]. فلوكانت (m=0) فيطلق على الانبوب النانوي (Zig-zag) اوالخط المتعرج أما لو كانت (m=n) فإن الأنبوب النانوي يطلق عليه (armchair). وما دون ذلك فيطلق على باقي الأنابيب النانوية الكاربونية (chiral).

والشكل (1-10) يبين انواع انابيب الكاربون النانوية احادية الجدار.



الشكل (1-10): انواع انابيب الكاربون النانوية احادية الجدار [38]

وهذا يمكن حساب قطر الانبوب النانوي من خلال مؤشري (m,n) وكما يلي [38]:

$$d_{rad} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad \text{.....(1-1)}$$

إذ أن: a = 0.246 nm وان [38,39]:

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \text{.....(2-1)}$$

إذ ان:

armchair (n=m, $\theta = 30°$)

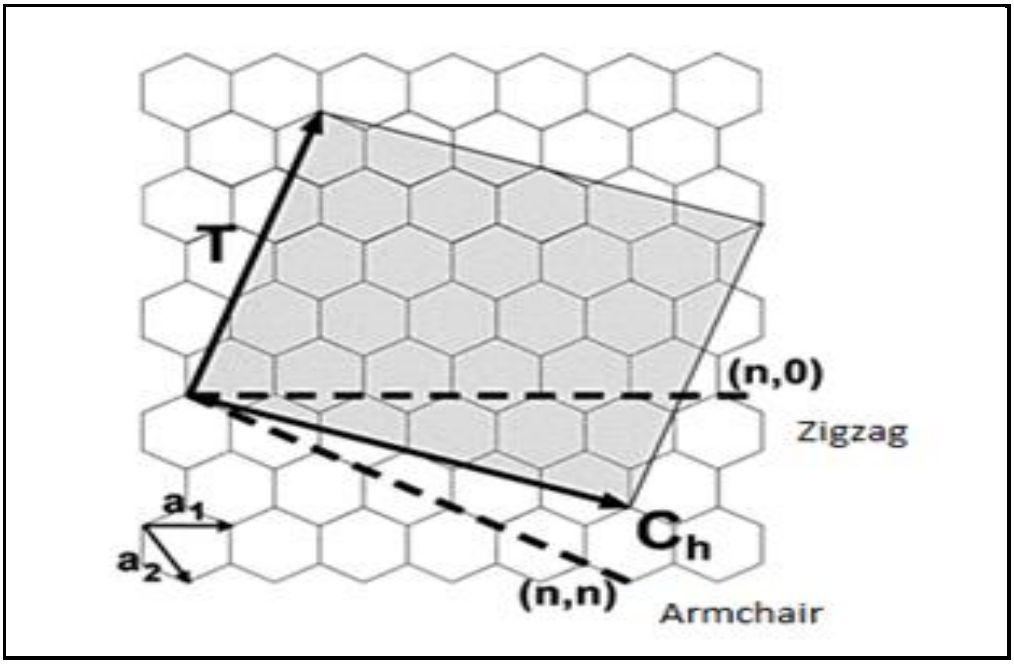
Zig- zag (m=0, n > 0, $\theta = 0°$)

Chiral ($0 < |m| < n$, $0 < \theta < 30°$)

الأنبوب النانوي الأحـادي الجدار (Armchair) الاريكـي هـي أنابيـب معدنيـة بينمـا المتعرج والكايرالي يمكنها ان تكون شبه موصلة اذا كان:

$$i = \frac{n-m}{3} \quad \text{.....} \quad (3\text{-}1)$$

إذ أن i هو رقم صحيح و$m \neq n$. والشكل (1-11) يبين ورقة الكرافين موضح فيها كيفية تسمية الانبوب النانوي كمتجه لـ C_h [39].



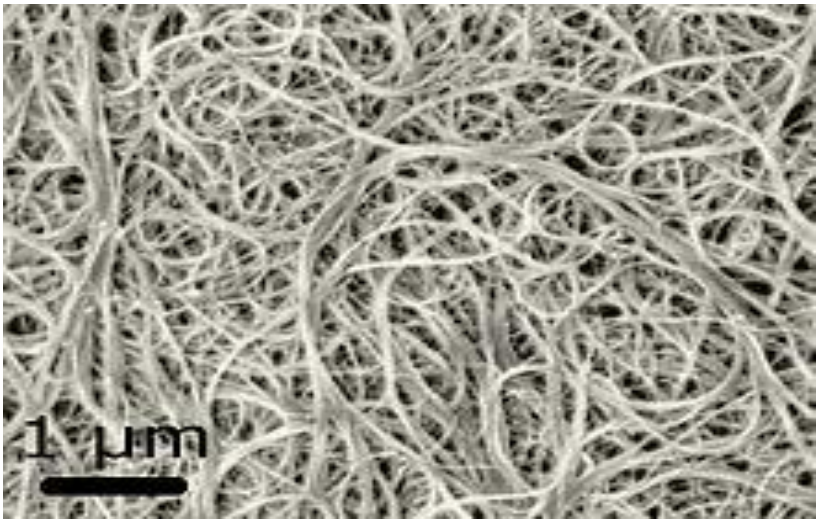
الشكل (1-11): ورقة الكرافين موضح فيها كيفية تسمية الانبوب النانوي كمتجه لـ C_h [39]

وتمثل الأنابيب النانوية أحادية الجدار تنوعـاً مهما للأنابيب النانوية الكاربونية بسبب أنها تعرض الخصائص الكهربائيـة التي لا تتوفر فـي تنوعات الأنابيب النانوية متعددة الجدران. وعلى الخصوص تتراوح فجوة الطاقة الخاصة بها من الصفر إلى ما يقارب (2eV) ، كما تظهر قدرتها على التوصيل الكهربائي سماتها المعدنية أو شباه الموصلات، في حين تكون الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران معادن صفرية الفجوة، مما يجعل الأنابيب النانوية الكربونية أحـاديـة النطـاق مـرشحاً جيداً لتصغير الإلكترونات إلـى مـا وراء المقياس الإلكتروميكانيكي الدقيق والمستعمل حالياً في الإلكترونات. ولعل أكثر حزمة بنائية أساسية لهذه الأنظمة تتمثل في السلك الكهربائي، مما يجعل الأنابيب النانوية الكربونية أحادية الجدار قد تكون موصلة ممتازة [38].

b- أنابيب الكاربون النانوية متعددة الجدار

Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)

ان انابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران فهي بمنزلة مجموعة من انابيب الكاربون النانوية المتداخلة وحيدة الجدار، وذات المركز المتحد ويتراوح قطر هـذا الانـبوب ما بيـن (10-30nm) في حين يتراوح عدد الانابيب وحيدة الجدار المكونة لها في الغالب مابين (7-20) انبوبا. مـع ملاحظة أن المسافة تتقارب فـي مـا بين الطبقات الداخلية للأنبوب النانوي متعدد الجدران من تلك المسافة الموجودة بين طبقات الكرافين، ففي الكرافيت تكون تقريباً (3.4Å). والشـكل (1-12) يبين انابـيب الكـاربون الـنانوية المتعددة [40,41].



الشكل (1-12): انابيب الكاربون النانوية المتعددة [40]

1-2-2-5 خواص أنابيب الكاربون النانوية

Properties of Carbon Nanotubes

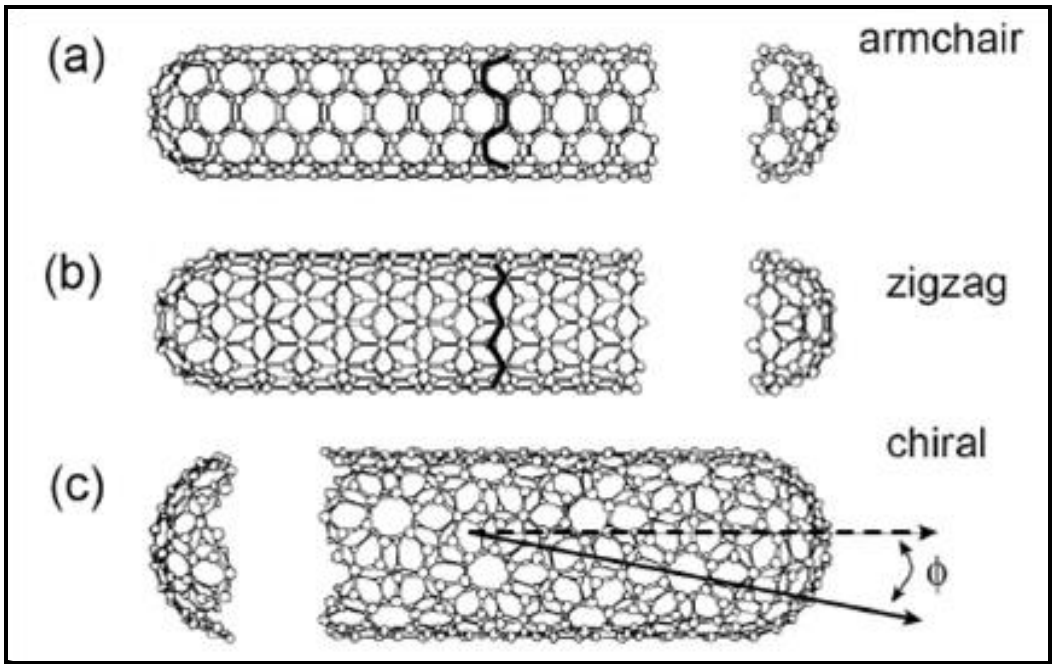
a- الخواص الميكانيكية Mechanical Properties

أن الخواص الميكانيكية المذهلة لأنابيب الكاربون النانوية تعود الى قوى الربط غير العادية بين جزيئاتها. فمعامل يونك (معامل صلابة المادة) الذي يمثل نسبة الإجهاد الميكانيكي إلى الانفعال الميكانيكي لأنبوب الكاربون النانوي يصل حوالي (100 GPa)، وهذه القيمة أكبر من قيمة معامل يونك للفولاذ (الذي يعد من أصلب المعادن المعروفة حتى الآن) بأكثر من خمس مرات. كما يبلغ إجهاد الكسر لأنابيب الكاربون النانوية حوالي (63 MPa)، وهذا الرقم أكبر من إجهاد الكسر للفولاذ بخمسين مرة [37,42]. كما أن من الخواص الفريدة لأنابيب الكاربون

النانوية انخفاض كثافتها، إذ تتراوح كثافة هذه الأنابيب مابين g/cm^3 (1.22-1.4)، وهذا يعني أنه سيكون لهذه الأنابيب تطبيقات كبيرة جدا في مجال تقنيات الفضاء والطيران وذلك لكونها ذات كثافة منخفضة جداً، أي أنها خفيفة الوزن وفي الوقت نفسه ذات قوة وصلابة عاليتين جدا تفوق صلابة المعادن. وتعد أنابيب الكاربون النانوية من أقوى المواد المعروفة على الإطلاق، إذ تمتلك متانة شد عالية جدًا، وهذا يعني أن قوة مقاومتها عالية لأي جهد أو ضغط يقع عليها كما أنها قوية جدا ومن الصعوبة كسرها. وكذلك لها معامل مرونة عال جـدا ويعني هذا مقاومتها العالية لأي تغير في طولها، او مساحة مقطعها عند تحميلها وزنا كبيرا، وتنشأ هذه الميزة بسبب وجود الروابط التساهمية القوية (SP^2) بين ذرات الكاربون، كما أن لأنابيب الكاربون النانوية خـواص حـركية إذ تمتـلك أنابيب الكـاربون النانويـة متعـددة الجـدار خاصـية تسمـى (Telescoping Property) مما يعني سهولة أنزلاق الطبقة الداخلية على الطبقة الخارجية تقريبا بدون أحتكاك سواء أكان ذلك على شكل انزلاق خطي أم دوراني [34].

b- الخواص الكهربائية Electrical Properties

بسبب التناظر والتركيب الإلكتروني لانابيب الكاربون النانوية فإن بنية الأنبوب النانوي تؤثر بصورة قويةً على خصائصها الكهربائية فنجد أن أنابيب الكاربون النانوية ذات التركيب (Armchair) لهـا خواص الموصلات الفلزية (Metallic)، فـي حين أن نوعي (Zig-zag) و (Chiral) يعدان أشباه موصلات (Semiconductors) كما موضح في الشكل (1-13) [43].



الشكل (1-13): تراكيب الانابيب النانوية الثلاثة (a) armchair (b) zigzag (c) chiral [43]

وتمتلك أنابيب الكاربون النانوية خاصية تسمى النقل الإلكتروني القذفي (Ballistic Electron Transport)، وهذا يعني أنها موصلات ممتازة على طول الأنبوب. كما تستطيع أنابيب الكاربون الفلزية أن تحمل تيارا كهربائيا كثافته حوالي ($109A/4\ cm^2$)، وهذا أعلى (1000) مرة من قدرة موصل جيد للكهرباء مثل النحاس. فالأسلاك التقليدية الموصلة للكهرباء تتركب عادة من سلك نحاس يحيط به مطاط يعزل الكهرباء. أما بعد اكتشاف أنابيب الكاربون النانوية ومعرفة خواصها الكهربائية، فقد فكر العلماء بإمكانية عمل موصل كهرباء من أنابيب الكاربون النانوية إذ تتكون من طبقتين: حيث ان الطبقة الداخلية موصلة للكهرباء في حين أن الطبقة الخارجية عازلة للكهرباء ،وأنابيب الكاربون النانوية لها خصائص الكترونية غير اعتيادية فيمكنها أن تكون موصلة و يمكنها أن تكون شبه موصلة وذلك بناءا على تركيبها [37].

c- الخواص الحرارية Thermal Properties

أنابيب الكاربون النانوية موصلات حرارية ممتازة على طول الأنبوب وعازلة عموديا تقريبا على محور الأنبوبة وهو مايسمى التوصيل القذفي ومن المتوقع أن تبلغ قدرة أنابيب الكاربون النانوية على توصيل الحرارة حوالي (6000 W/m K) في درجة حرارة الغرفة العادية، وهذا مقارنة بالنحاس وهو موصل جيد للحرارة وتبلغ قدرته على التوصيل حوالي (385 W/m K). ويبلغ الثبات الحراري لأنابيب الكاربون النانوية حوالي (2800 °C) في الفراغ، وحوالي (750 °C) في الهواء. وهذا يعني أنها تظل محتفظة بخواصها وبناء مادتها حتى تصل الى درجات الحرارة المرتفعة تلك وأنابيب الكاربون النانوية ايضا لها خواص حرارية غير اعتيادية، فهي تمتلك موصلية حرارية أعلى مرتين من الماس الذي يعد أكثر المواد توصيلا حراريا وكل هذه الخواص وغيرها تعتمد على طبيعة تركيب هذه الأنابيب [44].

3-2-1 العوامل المؤثرة على خصائص المتراكبات

Factors Influencing on the Properties of Composites

1-3-2-1 الكسر الوزني – الكسر الحجمي وقانون الخلائط

Wieght Fraction-Volume Fraction and Rule of Mixtures

الكسر الحجمي من المواضيع المهمة الواجب دراستها في المواد المتراكبة، إذ يعرّف بأنه الكمية النسبية لمختلف المكونات في المادة المتراكبة، وعادة ما يعبر عنه بنسبة حجم التدعيم إلى الحجم الكلي للمادة المتراكبة، والتعبيرعن مكونات المادة المتراكبة حجمياً يكون مناسباً بسبب سهولة ربطه بمفهوم مشاركة الحمل ضمن المادة المتراكبة، إلا انه يكون من الصعب خلال

التصنيع قياس حجم المكونات، بينما يكون قياس وزنها أسهل، لذلك يكون استعمال الكسر الوزني (Weight Fraction) شائعاً أيضاً [45]. ويمكن الربط بين الكسر الوزني والكسر الحجمي بالمعادلات الآتية [25]:

$$m = m_f + m_m \quad \text{.....(4 -1)}$$

$$\psi = \frac{W_f}{W} \quad \text{.....(5-1)}$$

$$V_f = \frac{1}{1 + \left\{\frac{1-\psi}{\psi}\right\} x \frac{\rho_f}{\rho_m}} \quad \text{..... (6-1)}$$

إذ ان:

ψ : الكسر الوزني لمادة التدعيم (مادة الحشوة) في المادة المتراكبة.

m, m_m, m_f: كتلة مادة التدعيم والمادة الاساس والمادة المتراكبة على التوالي.

ρ_m, ρ_f : كثافة مادة التدعيم والمادة الاساس على التوالي.

V_f: الكسر الحجمي.

عند احتواء المادة المتراكبة على أكثر من نوع من كل من الحشوة والمادة الاساس، يمكن بسهولة ان تمتد المعادلات المذكورة أعلاه لتتضمن الاطوار الاضافية. تتأثر خواص المواد المتراكبة بصورة كبيرة بخواص مكوناتها وتوزيعها والتفاعل فيما بينها إذ انه يمكن ان يكون مجموع خواص المكونات هو للكسر الحجمي، أو يمكن ان تتفاعل هذه المكونات فيما بينها لتعطي خواصاً للمواد المتراكبة لم تكن متوقعة بالنسبة لمجموع الكسر الحجمي البسيط، وبصورة أساسية، فان المواد المتراكبة تسلك سلوك المادة الأساس عند احتوائها على مادة التدعيم بكسر حجمي قليل، بينما تسلك سلوكا شبيها بمادة التدعيم عند احتوائها على مادة التدعيم بكسر حجمي عـال لـذلك عند قيم واطئة للكسر الحجمي فـان خواص المادة الأساس يمكن ان تحدد سلوك المـادة المتراكبة [45].

يعبر عن نسب مادة التدعيم والمادة الأساس في المادة المتراكبة بدلالة الكسر الحجمي الذي يشغله كل منهما إلى الحجم الكلي للمادة المتراكبة (V) بالمعادلة الآتية [25]:

$$V_f = \frac{V_f}{V} \quad \text{..... (7-1)}$$

$$V_m = \frac{V_m}{V} \quad \text{..... (8-1)}$$

إذ ان:

V_f , V_m يمثلان الكسر الحجمي لكل من مادة التدعيم والأساس على التوالي.

وان $V_m=1-V_f$ ، وبقسمة المعادلة (1-4) على (V) نستنتج تعبيراً لكثافة المادة المتراكبة (ρ) بدلالة كثافة كل من المادة الأساس (ρ_m) مادة التدعيم (ρ_f)، وباستعمال صيغ المعادلتين (1-7) و(1-8) نحصل على المعادلة الاتية:

$$\rho=V_f\,\rho_f+(1-V_f)\rho_m \quad \text{.....(9-1)}$$

وتعرّف المعادلة (1-10) بقانون الخلائط (Rule of mixtures) .

1-2-3-2 السطح البيني وقوة الترابط Interface and Bonding Force

يمكن تعريف السطح البيني على أنه السطح الرابط بين مواد التدعيم والمادة الأساس، إذ يكون هناك نوع من عدم الاستمرارية للخواص الميكانيكية والفيزياوية. ويقصد بعدم الاستمرارية هو وجود اختلاف في التركيب البلوري ومعامل المرونة والكثافة في معامل التمدد الحراري الى غير ذلك، من جانب إلى آخر [1]. إن آلية نقل القوة من المادة الأساس إلى مواد التدعيم هي المبدأ الأساس لتقوية المادة الأساس بمواد ذات معامل مرونة ومقاومة عالية تعتمد بالدرجة الأساس على قوة الربط بين هذه المواد، إذ بانعدام هذا الربط لا يكون هناك نقل للقوة وبالتالي تتصرف مواد التقوية بوصفها فجوات داخل المادة الأساس فضلا عن أن سلوك السطح البيني يؤثر على كيفية فشل المادة والشغل اللازم لتشققها وتمزقها. إن خواص السطح البيني والكيفية التي يتصرف بها تعتمد بالدرجة الأساس على إمكانية وقابلية المادة الأساس على تبليل مواد التقوية (في حالة كون المادة الأساس سائلة أثناء تصنيع المواد المتراكبة)، وهذه الخاصية تسمى بقابلية التبليل (Wett Ability) ويمكن تعريفها بأنها المدى الذي يمكن للسائل عنده أن ينتشرعلى سطح صلب [46]. ويعتمد السطح البيني على نوع الربط (Bond) بين المادتين، ومن أهم أنواع الربط:

a- الربط الميكانيكي Mechanical Bonding

يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكلا السطحين (المادة الأساس ومادة التدعيم) فقد تحتوي إحدى المادتين على ثقوب أو شقوق أو نتوءات تتغلغل أو تتداخل بالمادة الأخرى. ومن العوامل المؤثرة على هذا النوع من الربط تأثير الاحتكاك وخشونة السطح بين المادتين [25,46].

b- الربط الكيمياوي Chemical Bonding

الربط الكيمياوي هو أقوى أنواع الربط، ويستعمل هذا النوع من أنواع الربط عندما يراد الحصول على سطح بيني يمتلك قوة ومقاومة قص تقارب مقاومة وقوة المادة المتراكبة. واهم انواعه هو ربط التفاعل (Reaction Bonding) ويحصل هذا النوع نتيجة انتقال الجزيئات بين السطحين أو الذرات من مادة إلى أخرى (من سطح إلى آخر)، ويتم السيطرة على هذه العملية بوساطة عملية الانتشار (Diffusion)، وقد يحصل الربط نتيجة انتقال بعض ذرات المادة الأساس إلى الشبكة الجزيئية لمادة التدعيم أو العكس، أو يحصل الانتقال المتبادل بين الاثنين، ومن الممكن تحسين هذا النوع من الربط باستعمال مواد رابطة ومن أشهرها المواد الرابطة السيلانية (Silane Coupling Agents) [25,46].

3-1 الدراسات السابقة Literature Survey

- درس (Yonglai et al.) في عام (2004) الخصائص الكهربائية للمتراكبات البوليمرية الياف الكاربون النانوية (CNF) وبوليمر بولي ستايرين (PS) (PS/CNF) وبنسب وزنية wt% (0,1,2,5,10)، إذ صنعت هذه المتراكبات بالتشتيت وباستخدام الموجات فوق الصوتية وباستخدام طريقة صب المحلول. و تم قياس الخصائص العزلية لهذه المتراكبات في درجة حرارة الغرفة وفي مدى من الترددات GHz (12.4 –18)، واظهرت النتائج ان ثابت العزل يزداد مع زيادة نسبة الياف الكاربون النانوية ويتناقص مع زيادة التردد وفي الترددات الواطئة حيث كانت قيمته بحدود (42) عند تركيز (10wt%) [47].
- درس (Liang et al.) في عام (2008) الخصائص الكهربائية لمتراكبات الياف الكاربون النانوية (CNF) وبوليمر بولي ستايرين (PS) (PS/CNF) وبكسورحجمية Vol% (0.3,0.5,0.8,1.1,1.7)، إذ تم تحضير هذه المتراكبات بطريقة صب المحلول. وتم التحقق من الخصائص الكهربائية (ثابت العزل والتوصيلية الكهربائية المتناوبة)، إذ لوحظ تحسن بشكل كبيربهما عند اضافة كسور حجمية واطئة جدا الى حد (1.7 vol%)، إذ ان ثابت العزل يزداد مع زيادة التركيز ويقل مع زيادة التردد وفي الترددات الواطئة كانت قيمته بحدود (10^2) عند تركيز (1.7vol%)، والتوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة التركيز [48].

- درس (Brain et al.) في عام (2009) الخصائص الكهربائية والحرارية للمتركبات البوليمرية (PS/CNTs) وبنسب وزنية مختلفة wt% (0.5, 0.75, 1, 3). إذ اظهرت النتائج ان درجة الانتقال الزجاجي والموصيلة الكهربائية تزاد بزيادة التركيز CNTs [49].
- حضر(Park et al.) في عام (2010) المتراكبات البوليمرية (PS/MWCNTs) وبنسب وزنية مختلفة wt% (1,2,3) وباستخدام مذيبات مختلفة، إذ درس التوصيلية الكهربائية المتناوبة والتوصيلية الحرارية، اظهرت النتائج زيادة في قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة والحرارية مع زيادة التركيز ومع اختلاف المذيب [50].
- حضر (Sorrention et al.) في عام (2010) متراكبات من (PS/MWCNTs) وبنسب وزنية مختلفة wt% (1,3,6,9) من MWCNTs، ثم درس تأثير MWCNTs على الخصائص الفيزيائية للمتراكبات. اظهرت النتائج التوزيع المتجانس لـ MWCNTs في البوليمر في التراكيز الواطئة ونقصان التجانس مع زيادة نسبة MWCNTs في حين هبوط حاد في درجة حرارة الانتقال الزجاجي الى حد النسبة (3 %) ثم تبدأ بالزيادة مع زيادة MWCNTs ، كما اظهرت النتائج ان درجة حرارة الانتقال الزجاجي للمتراكبات في جميع التراكيز قيد الدراسة اقل من درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر [51].
- درس (Rabee et al.) في عام (2011) تأثير انابيب الكاربون النانوية على الخصائص الكهربائية لمتراكبات (PS/MWCNTs) المحضرة بأستخدام تقنية صب المحلول وبنسب وزنية wt% (3,6,9). وتم قياس الخصائص العزلية في مدى من الترددات MHz (1-10) في درجة حرارة الغرفة، وأظهرت النتائج التجريبية أن ثابت العزل والفقد العزلي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة تتغير مع تغير التراكيز المضافة من أنابيب الكاربون النانوية والتردد للمجال الكهربائي المطبق. إذ أظهرت النتائج عند الترددات الواطئة ان قيمة ثابت العزل الكهربائي كانت بحدود (2.5) عند تركيز (9wt%) اما بالنسبة الى قيمة الفقد العزلي كانت بحدود (140) عند تركيز (9wt%) [52].
- قام (Ayman et al.) في عام (2012) بدراسة الخصائص الميكانيكية للمتراكبات البوليمرية جسيمات الكاربون النانوية (CNPs) وبوليمر بولي ستايرين (PS) (PS/CNPs) وبنسب وزنية wt% (0, 0.2 ,0.5, 0.7, 1). واظهرت النتائج عند اضافة اوزان مختلفة من جسيمات الكاربون النانوية الى البوليمر أدت الى تحسن خصائص البوليمر، إذ تبين تأثير اضافة هذه الاوزان على الخصائص الميكانيكة ومنها الصلادة إذ تزداد بزيادة تركيز CNPs [53].

- درس (Bahaa et al.) في عام (2012) الخصائص العزلية لمتراكبات ($PS/BaSO_4.5H_2O$) وذلك بأضافة اوزان مختلفة من $BaSO_4.5H_2O$ wt% (0,3,5,5,10). إذ تم قياس الخصائص العزلية في مدى من الترددات MHz (1-10) في درجة حرارة الغرفة، وبينت النتائج ان ثابت العزل والفقد العزلي والتوصيلية الكهربائية تزداد مع زيادة تركيز$BaSO_4 .5H_2O$ وتتغير مع تغير التردد ففي الترددات الواطئة إذ كانت قيمة ثابت العزل الكهربائي بحدود (7.8) عند تركيز (10wt%) اما قيمة الفقد العزلي (5.8) عند تركيز (10wt%) [54].
- قام (Zhi Cy) في عام (2013) بدراسة الخصائص الحرارية لبوليمر PS عند اضافة انابيب نتريد البورون (BNNT) وبنسب وزنية wt%(3,5). وبطريقة الترسيب البخاري الكيميائي عند درجات حرارة عالية. إذ ان انابيب نتريد البورون المضافة حسنت وبشكل فعال من الخصائص الحرارية، إذ تزداد الموصيلية الحرارية بزيادة تركيزBNNT [55].
- درس (Virendra et al.) في عام (2014) الخصائص الميكانيكة (صلادة شورD) والكهربائية (التوصيلية الكهربائية المتناوبة) للمتراكبات النانوية (PS/MWCNTs) وبنسب وزنية مختلفة والتي حضرت بطريقة الخلط والصب ومن ثم ضغطة في درجات حرارة عالية، اظهرت النتائج نقصان في قيم الصلادة مع زيادة التركيز وزيادة في قيم التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة التركيز [56].
- حضر (Verma et al.) في عام (2014) المتراكبات النانوية (PS/MWCNTs) وبكسور حجمية مختلفة. وتم دراسة الخصائص الكهربائية للمتراكبات لمدى من الترددات kHz (25-28)، واظهرت النتائج زيادة في ثابت العزل الكهربائي وعامل الفقد والتوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة التركيز [57].
- درس (Barzic) في عام (2015) تأثير اتجاه الانابيب الكاربون النانوية نسبة الى اتجاه تدفق الحرارة لمتراكبات ذات اساس بوليمري (بولي ستايرين (PS)). أظهرت الدراسة زيادة في التوصيلية الحرارية مع زيادة نسبة MWCNTs في المتراكبات وأن هذه الزيادة تكون كبيرة عندما يكون اتجاه الانابيب موازية الى اتجاه التدفق الحراري وتقل مع تغير الاتجاه وتصل الى اقل زيادة عندما تكون الانابيب الكاربونية النانوية عمودية على اتجاه التدفق الحراري [58].
- حضر (Arjmand et al.) في عام (2015) المتراكبات البوليمرية (PS/MWCNTs) وبنسب وزنية مختلفة wt% (0.02, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3.5) باستخدام طريقة مزج المحلول، وتم دراسة الخصائص العزلية (ثابت العزل والفقد العزلي

والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) لمدى من الترددات (0.1Hz-1MHz)، واظهرت النتائج زيادة ثابت العزل مع زيادة تركيز انابيب الكاربون النانوية ونقصانه مع زيادة التردد وكذلك الفقد العزلي عند الترددات الواطئة كانت قيمته عالية بحدود (10^{11}) عند تركيز (3.5wt%) اما قيمة ثابت العزل بحدود (10^{6}) عند تركيز (3.5wt%) ويزداد الفقد العزلي مع زيادة التركيز ويتناقص مع زيادة التردد واما التوصيلية الكهربائية المتناوبة فتزداد مع زيادة التركيز والتردد [59].

- درس (Mohamed et al.) في عام (2016) الخصائص الكهربائية (ثابت العزل وعامل الفقد والفقد العزلي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) لمتراكبات الواح الكرافين النانوية (GNP) وبوليمر بولي ستايرين (PS/GNP) وبنسب وزنية wt% (20,15,12) وبطريقة صب المحلول وبمدى من الترددات Hz (10^{6} - 10^{0}). اظهرت النتائج ان ثابت العزل وعامل الفقد والفقد العزلي يقل مع زيادة التردد ويزداد مع زيادة التركيزاما التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة التردد والتركيز ففي الترددات الواطئة كانت قيمة ثابت العزلي الكهربائي وعامل الفقد والفقد العزلي على التوالي بحدود (10^{2}, 10^{3}, 10^{6}) عند تركيز (20wt%) [60].

4-1 الهدف من البحث Aim Of The Work

تهدف الدرسة الى تحضير متراكبات نانوية متجانسة من بولي ستايرين (PS) وأنابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران (MWCNTs) وبنسب وزنية مختلفة (0, 1, 1.5, 2, 2.5 ,3 wt%) باستعمال طريقة صب المحلول وباستعمال الموجات فوق الصوتية. ودراسة تأثيراضافة انابيب الكاربون النانوية على الخصائص الحرارية والميكانيكية والكهربائية للمتراكبات البوليمرية النانوية وذلك للحصول على مواد متراكبة تتمتع بخصائص جيدة تصلح للتطبيق في مجالات واسعة في مختلف الظروف وبأقل التكاليف وبأعلى المواصفات يمكن استعمالها في التطبيقات التي تحتاج الى تشتيت في درجات الحرارة العالية في المواد العازلة و في تطبيقات صناعية تقاوم الخدش وكذلك في اجهزة القدرة العالية.

الفصل الثاني

الجزء النظري

1-2 المقدمة Introduction

ان المركبات النانوية ذات الاساس البوليمري لها أهمية صناعية على نطاق واسع لمنتجات مختلفة فعند اضافة مادة التدعيم الى البوليمر تؤدي الى تحسين الخصائص الميكانيكية والفيزيائية وهذه الخصائص تعتمد إلى حد كبير على كمية مادة التدعيم المضافة، وتشتيتها والترابط البيني بينها وبين مادة الاساس [61,62].

ان تشتت مواد التدعيم النانومترية يلعب دورا مهما جدا في استعمال خصائص مادة التدعيم في المواد المركبة البوليمرية النانوية وذلك بسبب أن النسبة بين المساحة السطحية إلى الحجم للجسيمات النانوية تكون عالية وتميل إلى التكتل إلى حد كبير مما يقلل من القدرة على إظهار الخصائص المتوقعة منها [63]. ومع ذلك فقد فشلت الدراسات الحديثة بشأن الانابيب المضافة الى المتراكبات البوليمرية لانتاج القدرة الميكانيكية الكاملة وخاصة من أنابيب الكاربون النانوية [61,64]. الفشل هو نتيجة لعدم وجود تشتت أنابيب الكربون النانوية بسبب قوى فانديرفال وعدم القدرة على اصطفاف انابيب الكاربون النانوية بشكل فعال، اي ان قوى فانديرفال تسبب تجميع أنابيب الكربون النانوية. أنابيب الكربون النانوية هي غير قابلة للذوبان في المذيبات المشتركة نسبيا. إذ أدت هذه المذيبات إلى الترابط البيني الضعيف بين البوليمر وأنابيب الكربون النانوية [62,65]. ومع ذلك وجد أن الذوبان يمكننا من تقليل استعمال المواد السطحية النشطة. ان التصرف السطحي يعمل كحلقة وصل بين الأنابيب النانوية الكربونية ومادة الاساس، وبالتالي زيادة الترابط البيني. لذلك، لا يزال الذوبان لانابيب الكاربون النانوية في المتراكبات القائمة على البوليمر قضية حاسمة لا بد من معالجتها من أجل إنشاء هذه المتراكبات.

2-2 الخصائص الريولوجية للبوليمر Rheological Propertie of Polymer

2-2-1اللزوجة (η) Viscosity

تعد اللزوجة خاصية من خواص السائل والتي تعبر عن المقاومة التي تعاينها جزيئات السائل عند حركتها [66]. إذ تمتاز محاليل البوليمرات بصفة فريدة عن بقية محاليل المواد الاخرى بكونها اكثر لزوجة، وان هذه اللزوجة تعتمد على الوزن الجزيئي للبوليمر والمذاب وتركيز المحلول والتركيب الكيميائي للبوليمر سواء اكان متفرعا ام خطيا ام متشابكا، درجة الحرارة وطبيعة المذيب. إذ يلاحظ عند اضافة بوليمر عالي اللزوجة الى مذيب واطئ اللزوجة فسوف يزيد لزوجة المحلول، ويؤدي اضافة كميات طفيفة من البوليمرات الى زيادة حادة في اللزوجة [67]، وتحصل هذه الحالة بسبب التكثيف الناتج عن التفاعل المتبادل بين الجزيئات

(التصادمات)، لذا عند ارتفاع درجة الحرارة فان لزوجة المحلول سوف تقل بسبب زيادة الطاقة الحركية [66]. تعد قياسات لزوجة المحاليل من ابسط الطرائق استعمالا لحساب الاوزان الجزيئية، إذ تقاس لزوجة محلول البوليمر من خلال قياس زمن جريانه خلال الانبوبة الشعرية (Capillary Tube) عند درجة حرارة ثابتة.

وتقسم لزوجة المحاليل الى خمسه انواع وهي [68,69]:

1- لزوجة القص (η_s) Shear Viscosity

ويمكن الحصول على لزوجة القص بقياس زمن جريان لحجم معين من المحلول خلال الانبوبة الشعرية ذات الطول الثابت ومقارنته بالزمن اللازم لجريان نفس الحجم من السائل القياسي وعند درجة حرارة ثابتة من خلال المعادلة الاتية [70,9]:

$$\eta_s = \eta_o \times (t_s \ \rho_s / t_o \ \rho_o) \text{ poise} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1\text{-}2)$$

$1 \text{ Poise} = 10^{-1} \text{ kg/m.sec} = 1 \text{g /cm.sec}$

إذ ان:

t_o, t_s: زمن سريان كمية من المحلول البوليمري والمذيب (التلوين) من طول معين من انبوبة أوستولد (Ostwold) على التوالي.

ρ_o, ρ_s: كثافة المحلول البوليمري والمذيب (التلوين) على التوالي.

η_o, η_s: لزوجة المحلول البوليمري والمذيب (التلوين) على التوالي بـ الـ (Poise).

2- اللزوجة النسبية (η_{rel}) Relative Viscosity

وهي النسبة بين لزوجة المحلول (η_s) الى لزوجة المذيب (η_o) وتتناسب طردياً مع نسبة زمن سريان المحلول المخفف الى زمن سريان المذيب (t_o) في طول معين من الانبوبة الشعرية وليست لها وحدات [71].

اي ان:

$$\eta_{rel} = \eta_s / \eta_o = t_s \rho_s / t_o \rho_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2\text{-}2)$$

وعندما يكون المحلول مخففاً جداً فأن:

$\rho_s \approx \rho_o$

وعندئذ يمكن استعمال المعادلة التالية لايجاد اللزوجة النسبية [72]:

$$\eta_{rel} = t_s / t_o \quad \text{..... (3-2)}$$

3- اللزوجة النوعية (η_{sp}) Specific Viscosity

يمكن الحصول عليها من اللزوجة النسبية وحسب المعادلة الآتية [73]:

$$\eta_{sp} = (\eta_s / \eta_o) - 1 = \eta_{rel} - 1 \quad \text{..... (4-2)}$$

4- اللزوجة المختزلة (η_{red}) Reduced Viscosity

يمكن الحصول عليها من اللزوجة النوعية وحسب المعادلة الآتية [9]:

$$\eta_{red} = [(\eta_s / \eta_o) - 1]/C \quad \text{..... (5-2)}$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad \text{..... (6-2)}$$

حيث C هو تركيز المحلول ويقاس بعدد الغرامات المذابة من (ml) من المذيب.

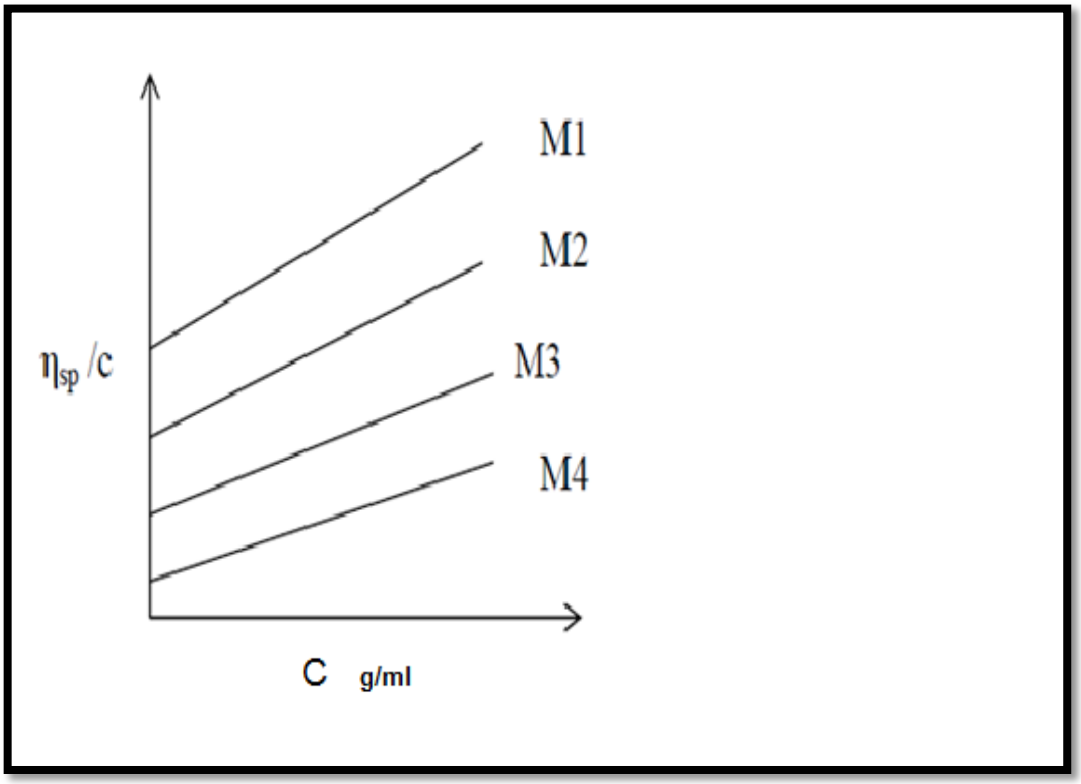
5- اللزوجة الذاتية [η] Intrinsic Viscosity

وتعرف بانها لزوجة المحلول المختزلة عندما يقترب تركيز المحلول من الصفر وتسمى ايضاً بالعدد اللزوجي المحدد ويمكن الحصول عليها من اللزوجة النسبية أو النوعية أو المختزلة ويمكن الحصول عليه من المعادلة الاتية [68]:

$$[\eta] = (\eta_{sp} / C)_{c \to 0} \quad \text{..... (7-2)}$$

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \to 0} \quad \text{..... (8-2)}$$

تحدد قيمة [η] بيانياً وذلك برسم العلاقة بين اللزوجة المختزلة وتركيز المحلول وتساوي اللزوجة المختزلة عندما ($C \to 0$). وهذه القيمة تكون مستقلة عن تركيز المحلول تعتمد على البوليمر وطبيعته و وزنه الجزيئي حيث M1>M2>M3>M4 كما في الشكل (2-1) [74]:



شكل (2-1): تغير اللزوجة المختزلة مع التركيز لمحاليل بوليمرات ذات اوزان جزيئية مختلفة [74]

2-2-2 المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي ($\overline{M}_v$)

Average Viscosity Molecular Weight

يتم تعيين الوزن الجزيئي بالطريقة التي تعتمد على قياس لزوجة المحاليل حيث يؤدي قياس اللزوجة الذاتية الى تعيين المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي، فالمعادلة التي تربط بين اللزوجة الذاتية والمعدل اللزوجي للوزن الجزيئي هي [75]:

$$[\eta]= a\overline{M}_v{}^{b} \quad \text{..... (9-2)}$$

وهي معادلة (Mark- Houwink- Kuhm).

حيث ان:

a, b: ثوابت تعتمد على نوع البوليمر، المذيب ودرجة الحرارة

حيث: $a=0.748$, $k= 8.48*10^{-3}$ بالنسبة الى مذيب التلوين وفي درجة حرارة 25°C.

$\overline{M}_v$: المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي بوحدات $g.mol^{-1}$.

3-2 بعض الخصائص الفيزيائية للمتراكبات

Some Physical Propertise of Composit

1-3-2 الخصائص الحرارية Thermal Properties

لقد شاع استعمال المواد المتراكبة ذات الوسط البوليمري في اغلب التصميمات الحديثة نظرا لتفوق خواصها الحرارية على بقية المواد الأخرى ودراسة مدى تحملها الى درجات الحرارة. فهناك عدة تطبيقات برزت فيها الحاجة إلى مــواد ذات قابلية عالية على تحمل درجات حرارية مرتفعة التي قــد تتعرض لها المادة أثناء الخدمة إذ يمكن استعمالها بوصفها واقيات حرارية ومدى تحملها لاجهادات حرارية [76]، لذلك نجد إن الهدف الأساس من دراسة الخواص الحرارية هـــــو التعرف على السلوك الحراري لهذه المواد لكي يحدد لها أدوارا مناسبة في المجالات العلمية.

a- درجة حرارة الأنتقال الزجاجي (Tg) Glass-Transition Temperature

من خصائص الحالة الزجاجية في البوليمرات تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة حرارة معينة تدعى بدرجة الأنتقال الزجاجي والتي يرمز لها عادة (T_g) ويمكن تعريفها على أنها: الدرجة الحرارية التي يتحول عندها البوليمر من مادة صلبة قوية الى مادة مرنة وفوق درجة الأنتقال الزجاجي يكون البوليمر مرناً (Flexible) [77].

تمتلك اللدائن مجموعة تحولات (Transitions) مختلفة تحت تأثير ارتفاع درجات الحرارة، عند درجات حرارة أقل من درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تكون المادة اللدائنية عبارة عن مادة صلبة قوية، تتحول عند الأنتقال الى مادة لدائنية لينة ومرنة ومن ثم تتحول الى الحالة المطاطية في حالة اللدائن غير المطاوعة للحرارة، وسـوائل عالـية اللزوجـة في حالة اللدائن المطــاوعة للــحرارة [77,78]. تعتمد درجة الأنتقال الزجاجي على حركة مجاميع الذرات والجزيئات في المادة اللدائنية وبالتالي فكلما تعقد الربط وأزدادت قوة الآواصر وزاد الوزن الجزيئي امتلكت المادة اللدائنية درجة انتقال زجاجي (T_g) أعلى كما في الشكل (1-2)، حيث ستحتاج الى طاقة أعلى لتحريك المجاميع الجزيئية [78]. حيث ترتبط درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر مع معدل الوزن الجزيئي له بالمعادلة الاتية [79]:

$$T_g = 373 - 1 * 10^5 / \overline{M}_w \quad \text{..... (10-2)}$$

إذ ان:

$\overline{M}_w$: معدل الوزن الجزيئي.

b- التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

تنتقل الطاقة الحرارية عبر المادة بآليات مختلفة اعتماداً على الحالة التي نتعامل معها، ففي حالة المادة الصلبة التي تتكون من ذرات في ترتيب دوري يدعى بالشبيكة (Lattice) فان انتقال الطاقة الحرارية ينتج عن تأثيرين هما هجرة الالكترونات الحرة والموجات الاهتزازية للشبيكة، هذا يعني ان التوصيلية الحرارية هي مجموع المركبة الالكترونية والمركبة الشبيكية، ففي المواد الموصلة للحرارة (المعادن) تكون المركبة الالكترونية اكبر بكثير من المركبة الشبيكية اما بالنسبة للمواد العازلة والتي تنتمي لها البوليمرات فتتحدد التوصيلية الحرارية بالموجات المرنة (Elastic Waves) الناتجة عن تذبذب الجزيئات، إذ تنتقل هـذه الذبذبة من الجزيئة الى الجزئيات التي تجاورها نتيجة ارتباطها معاً بالأواصر وبذلك تنتقل الذبذبة من الطرف الساخن الى الطرف البارد بهيأة موجات مرنة مكممة تسمى الفونونات (Phonons) [80].

ففي المواد المتراكبة فان الحرارة تنتقل بواسطة الطـرائق الثلاث للانتـقال وهــي (التوصيل والحمل والإشعاع)، وان كل واحدة من هذه الطرائق تشارك في عملية نقل الطاقة الحرارية إذ تكمل احداها الأخرى للحفاظ على المسار المستمر لانتقال الفيض الحراري، اذ يأخذ الفيض الحراري مسارا متعرجاً نتيجة مروره بين أطوار مختلفة (مادة الأساس ومواد التدعيم) [81]، إذ ان السطح البيني بين المادة الأساس ومادة التدعيم يعمل على إعاقة حركة ومرور الموجات المرنة وان انتقال الطاقة الحرارية بهيأة موجة مرنة تبقى عملية صعبة ومعقدة بسبب وجود انقطاع في البنية والتحول من بنية الى أخرى، أي ان الموجة تخسر جزء من طاقتها عند السطوح البينية مابين مادة الأساس ومادة التدعيم وجزء آخر يضيع اثناء انتقال الموجة من مادة الى آخرى مختلفة عن المادة الأولى [81]. والتوصيل الحراري هي الظاهرة التي بوساطتها تنتقل الحرارة في المادة من المناطق ذات درجات الحرارة العالية الى المناطق ذات درجات الحرارة الواطئة وكمية الحرارة المنتقلة يمكن ان يعبر عنها بوساطة تطبيق قانون فورير [80]:

$$Q = -k\frac{dT}{dx} \quad \text{.......} \quad (11\text{-}2)$$

إذ ان:

Q: الجريان الحراري عبر وحدة مساحة مقطع المادة في وحدة زمن (الحرارة المنتقلة) (J/s).

k: معامل التوصيل الحراري بوحدات (W/m. K).

$\frac{dT}{dx}$: معدل انتقال الحرارة لوحدة المسافة.

بصورة عامـــــة تختلف طرائق قياس التوصيلية الحرارية (k) تبعا لنوع المادة موصلة كانت أم عازلة وكما يأتي:

1- تقاس التوصيليـة الحراريـــة لمادة جيدة التوصيـــل الحراري مثـــل النحاس باستعمال طريقة سيرل (Searle's Method) حيث إن مبدأ القياس هو تطبيق لقانون فورير.

2- تقاس التوصيلية الحرارية لمـــادة رديئة التوصيل الحراري على شكل قرص مثـــل المواد ذات الأساس البوليمري باستعمال قرص لي (Lee's Disc Method) كما في الشكل (2-2) وفيها يوضع النموذج (S) بيـن قرصين من النحاس (A,B) ويمس القرص (B) المسخن الكهربائي (H) ثم يليـــه القرص (C) وبالاعتماد على حساب كمية الحرارة المارة خـــلال عينة مـــن المادة والمتمثلة بالقرص (S)، إذ يتم حساب قيمة (k) مـــن المعادلة الآتية [82]:

$$k\{(T_B-T_A) / ds\} = e[\ T_A+ r/2\ (\ d_A + ds/4)\ T_A +\ ds\ T_B/2r\ ]\ldots\ldots\ldots\ldots(\ 12\text{-}2)$$

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

$$IV =\pi\ r^2\ e\ (T_A+T_B) +2\pi\ r\ e\ [d_A\ T_A+\ ds\ /2\ (T_A+T_B\ +d_B\ T_B\ +d_C\ T_C]\ldots(13\text{-}2)$$

إذ إن:

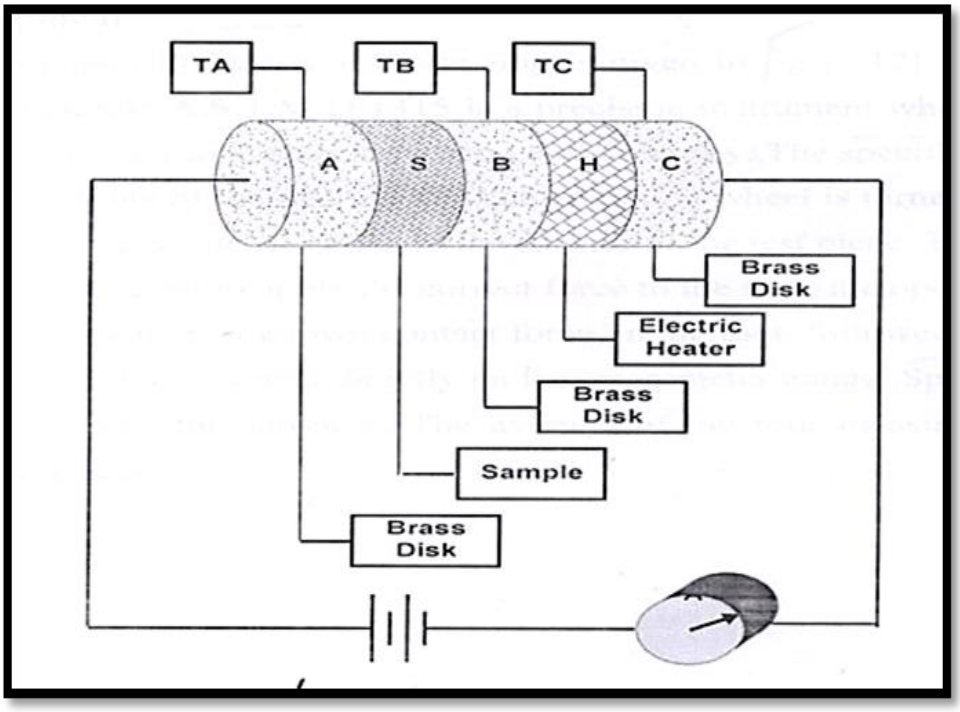
T_A, T_B, T_C: تمثل درجة حرارة القرص (A,B and C) على التوالي.

d: سمك القرص بوحدات (m).

r: نصف قطر القرص بوحدات (m).

I: التيار المار في الملف المسخن بوحدات (Ampere).

V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن بوحدات (Volt).



الشكل (2-2): مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) [27]

2-3-2 الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

تعتمد الاستعمالات الهندسية للمواد البوليمرية على خواصها الميكانيكية الجيدة وخاصة قوتها العالية علاوة على قابليتها الكبيرة على التشوه الرجوعي وتنشأ هذه الازدواجية في صفات البوليمر من طبيعة تكوينها الكيميائي الذي يكون مسؤولا عن مرونتها وحشو جزيئاتها الكبيرة. وبصورة عامة ان الخصائص الميكانيكية تصف سلوك المواد البوليمرية ومتراكباتها الواقعة تحت تأثير قوى مؤثرة فهناك الكثير من الطرائق التي يتم بواسطتها فحص هذه الخصائص والتي يمكن ان تصنف إلى ثلاث مجاميع وكما يأتي [83]:

1- طرائق فحص الخصائص الميكانيكية التي تصف سلوك المواد الواقعة تحت تأثير قوى ثابتة بمرور الوقت كالزحف (Creep).

2- طرائق فحص الخصائص الميكانيكية التي تصف سلوك المواد الواقعة تحت تأثير قوى ساكنة كقوة الشد (Tension)، الانحناء (Flexure)، الانضغاط (Compression) والقص (Shear).

3- طرائق فحص الخصائص الميكانيكية التي تصف سلوك المواد الواقعة تحت تأثير قوى (اجهادات) متحركة كقوة التصادم واللي (Torsion) والكلال (Fatigue).

a- الصلادة Hardness

تعرف الصلادة بأنها مقاومة المادة للتشوه اللدن الموضعي مثل الغرز او الخدش وهي من الخواص السطحية المهمة التي من الواجب معرفتها، وهنالك عدة طرق لقياس الصلادة منها:

1- صلادة برينل.

2- صلادة فيكرز.

3- صلادة شور.

4- صلادة روكويل.

5- صلادة الارتداد.

ويعد اختبار الصلادة اختبار غير إتلافي لعدم اتلاف العينة إذ ان العينة لا تتكسر اثناء الاختبار ولا تتشوه بشكل مفرط اذ يكون التشوه بشكل ثقب صغير جدا فوق سطح العينة. وفي الدراسة الحالية تم اعتماد صلادة شور لان صلادة شور تعتمد لقياس صلادة المواد البوليمرية وهناك نوعين من صلادة شور هما: النوع الاول يعرف بشور (Shore A) ويستعمل للبلاستك اللين (Softer) والنوع الأخر يعرف بشور (Shore D) ويستعمل للبلاستيك الصلد (Harder)، وأيضا من أسباب الأفضلية لأختيار الصلادة هو سهولة الأختبار ورخص الأجهزة المستعملة نوعا ما ولا يحتاج الى تحضير عينة خاصة [85,84]. وتتأثر الصلادة بعوامل كثيرة منها درجة الحرارة، الزمن، متغيرات الأختبار الأخرى، طرق تصنيع المادة والمعاملة الحرارية التي اجريت لها. حيث تعد الصلادة من الخواص السطحية المهمة التي من الواجب معرفتها نظرا لتعرض المواد اللدائنية الى اختراق او خدش من قبل معدات اصلد [85].

3-3-2 الخصائص العزلية Dielectric Properties

يعد ثابت العزل الكهربائي للبوليمرات ذا أهمية كبيرة وقد ازدادت أهميته عندما استعملت البوليمرات بوصفها مواد عازلة لما لها من أهمية للتطبيقات الهندسية، ويقاس ثابت العزل الكهربائي من سعة المكثف الكهربائي الذي يتضمن المادة البوليمرية كوسط عازل الى سعة المكثف الكهربائي عندما يتضمن الهواء فقط كوسط عازل [86,87]. حيث تعتمد التوصيلية الكهربائية بصورة عامة على وجود الايونات او الالكترونات الحرة وحركتها، وتكون هذه الايونات او الالكترونات في المواد العازلة مقيدة نتيجة الارتباط القوي بين الذرات والذي يكون بواسطة أواصر تساهمية قوية، أي بمعنى اخر ان الالكترونات تكون عالية التمركز في الذرات ولا تكون حرة التجوال في البلورة [80]، وبسبب هذا الارتباط القوي للالكترونات في حالة

المواد العازلة ومنها البوليمرات نتيجة وجود فجوة طاقة (Energy Gap) كبيرة مما يسبب في توصيلية كهربائية واطئة، وتختلف هذه التوصيلية مـن بوليمر الى اخر ففي البوليمرات ذات الربط ألتشابكي ترتفع قيمة التوصيلية الكهربائية بمقدار معين نتيجة الربط ألتشابكي الذي يجعل الالكترونات تتحرك بسهولة اكبر [81].

عند تسليط فولتية على لوحين موصلين مفصولين عن بعضهما بواسطة الفراغ (Vacuum) سوف يتوقع عدم مرور تيار عوضا عن ذلك، فالشحنة الكهربائية الناتجة بواسطة الفولتية سوف تبقى مخزونة في الدائرة وقيمة هذه الشحنة المخزونة بين الموصلين تدعى السعة (Capacitance) ويرمز لها (Ć) وتتناسب مع الفولتية بواسطة المعادلة الآتية [88]:

$$q = \acute{C}\, V \qquad (14\text{-}2)$$

إذ ان:

q_i: الشحنة المخزونة بوحدات (Coulombs).

V: الفولتية عبر الموصلات بوحدات (Volt).

$\acute{C}$: السعة بوحدات (Coulombs/Volt) أو بوحدات (Farad).

السعة تعتمد على المادة الموجودة بين الموصلات، والحجم والشكل الهندسي والمسافة الفاصلة بينهما فعندما يكون الفاصل هو الفراغ فالسعة تعطى بالمعادلة الاتية:

$$C_o = \varepsilon_o\,(A/d_{dis}) \qquad (15\text{-}2)$$

إذ ان:

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

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

A: المساحة السطحية بوحدات (m^2).

C_o: السعة بوجود الفراغ بوحدات (Farad).

فعندما يكون السطح الفاصل بين اللوحين مادة عازلة يحصل استقطاب في العازل ويسمح بشحنه اضافية ان تخزن وبذلك تزداد السعة حسب المعادلة الاتية:

$$\acute{C} = \varepsilon\,(A/d_{dis}) \qquad (16\text{-}2)$$

إذ ان:

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

$\acute{C}$: السعة بوجود مادة عازلة بوحدات (Farad).

ولوصف قابلية المادة للاستقطاب وخزن الشحنة الكهربائية تعطى بواسطة السماحية النسبية (Relative Permittivity) أو ثابت العزل (Dielectric Constant) (ε_r). وتعرّف على انها النسبة بين سماحية المادة العازلة الى سماحية الفراغ [89].

$$\frac{\acute{C}}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = \varepsilon_r \quad \text{.....} \quad (17\text{-}2)$$

فان سعة المتسعة ($\acute{C}$) المقاسة تستخدم لحساب ثابت العزل (ε'_r) وذلك باستخدام المعادلة الاتية:

$$\varepsilon'_r = \acute{C}\, d_{dis} / \varepsilon_o A \quad \text{.....} \quad (18\text{-}2)$$

وإن الفقد العزلي (Dielectric Loss) (ε''_r) فيعطى بالمعادلة الاتية [86]:

$$\varepsilon''_r = \tan\delta * \varepsilon'_r \quad \text{.....} \quad (19\text{-}2)$$

أذ ان:

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

يتضح مما تقدم أن ثابت العزل الكهربائي (ε_r) هي كمية غير حقيقية لكنها كمية عقدية (Complex) تمتلك جزءا حقيقيا يمثل (ε'_r) وهو مقياس السعة والاستقطاب وجزءا خياليا (ε''_r) وهو مقياس الفقد في العوازل.

ان التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) يمكن ان تحسب باستخدام المعادلة الاتية:

$$\sigma_{a.c} = \omega\, \varepsilon_o\, \varepsilon''_r \quad \text{.....} \quad (20\text{-}2)$$

نحصل من المعادلة (2-21) على علاقة تربط بين التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) وفقدان العازل (ε''_r) والتردد الزاوي ($\omega = 2\pi f$) [90].

ويجدر أن نوضح هنا أمرا بالغ الأهمية قد يغفله الكثيرون وهو أن التوصيلية المبينة بالمعادلة (2-20) لاتمثل التوصيلية في المعادن وأشباه الموصلات بل تمثل التوصيلية المتناوبة، التي هي مقياس للقدرة المفقودة عند تسليط مجال متناوب عبر العازل وليست هي مقياس لكمية الشحنات التي يمكن ان تنتقل خلال المادة من قطب إلى آخر. إذن فالتوصيلية المتناوبة في العازل هي مقياس الحرارة التي قد تتولد نتيجة دوران ثنائيات الأقطاب في مواضعها، أو اهتزاز الشحنات بتغير اتجاه المجال المتناوب، ولهذا نجد أن ($\sigma_{a.c}$) في المعادلة (2-20) تعتمد على التردد، ويمكن أخذ التوصيلية التي تنجم عن انتقال الشحنات خلال المادة عندما يكون التيار

مستمرا أو عند الترددات الواطئة، وفي كل الأحوال يمكن عدّ التوصيلية للمادة مكوّنة من مركبتين.

$$\sigma = \sigma_{a.c} + \sigma_{d.c} \quad \text{..... (21-2)}$$

إذ ان:

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

$\sigma_{a.c}$: توصيلية المادة للتيار المتناوب والتي تعبر عن الفقد في العازل.

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

1- درجة الحرارة Temperature

عند زيادة درجة حرارة المواد العازلة اللاقطبية فان نسبة عدد الجزيئات لوحدة الطول تتناقص بسبب التمدد الحراري لتلك المواد وبالتالي يتناقص مقدار ثابت العزل الكهربائي. اما بالنسبة للمواد العازلة القطبية فان ثنائيات الاقطاب تجد صعوبة في تدوير نفسها عند درجات الحرارة الواطئة جداً، وعند زيادة درجة حرارتها فان دوران هذه الثنائيات يصبح سهلاً وهذا يزيد من قيمة ثابت العزل لتلك المادة. اما عند الاستمرار في زيادة درجة الحرارة فان درجة ترتيب ثنائيات الاقطاب تقل بسبب الاهتزاز الحراري مما يؤدي إلى تناقص في مقدار ثابت عزلها الكهربائي [91].

2- التردد Frequency

ان تناوب المجال الكهربائي المتمثل بتردد الفولتية المسلطة على المادة العازلة ينعكس تاثيره في مدى تاثير استقطابية المادة بمدى تردد الفولتية على الخصائص العزلية للمادة من خلال التغيرات في استقطابية المادة وان هذا التغير يعتمد على نوع الاستقطاب وكما يلي [91].

أولا: الاستقطاب الإلكتروني Electronic Polarization

يعّرف على انه إجهاد في الذرة، يحدث نتيجة لحصول تشويه في توزيع الشحنة كما في الشكل (a3-2)، ناشئ عن وجود مجال كهربائي خارجي، يعمل على إزاحة الإلكترونات (الشحنات السالبة الموجودة في أغلفة الذرة) بالاتجاه المعاكس في حين تبقى نواة الذرة (الشحنة الموجبة) باتجاه المجال نفسه، وبالتالي يحدث الاستقطاب بسبب تولّد ثنائيات قطبية

محتثة، ولايعتمد على درجة الحرارة، ويعرف هذا النوع من الاستقطاب بالاستقطاب البصري، لان حدوثه يتمّ عنـــد الترددات العالـــية (الترددات البصرية)، أو الأشعـــة فـــوق البنفسجية (Ultraviolet Ray) [92,93]. ويتناسب عزم ثنائي القطب ($\vec{m}_e$) الناتج من الاستقطاب الالكتروني طردياً مع شدة المجال الكهربائي المسلط ($\vec{E}$)، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة الاتية:

$$\vec{m}_e = \alpha_e \vec{E} \quad \text{.....(22-2)}$$

إذ إن α_e يمثل ثابت الاستقطابية الالكترونية .

هذا النوع من الاستقطاب يحدث خلال مدة زمنية وجيزة بحدود 10^{-15} s [85].

ثانيا: الاستقطاب الايوني Ionic Polarization

يعرّف على انه إجهاد إلكتروني يتولد في مركب كيمياوي يمتلك الصفة الايونية كما في الشكل (b3-2)، ويحدث عند وقوع المادة تحت تأثير مجال كهربائي، إذ يعمل المجال على تغيّر طول الأواصر الايونية عن طريق إزاحة الأيون الموجب إلى اليمين باتجاه المجال والأيون السالب إلى اليسار[92,93]، ونتيجة لذلك يتولد صافي عزم ثنائي القطب في الجزيئة ويتناسب عزم ثنائي القطب ($\vec{m}_i$) طرديا مع شدة المجال كما في المعادلة الاتية [85]:

$$\vec{m}_i = \alpha_i \vec{E} \quad \text{.....(23-2)}$$

إذ إن α_i يمثل ثابت الاستقطابية الأيونية.

ولا يعتمد هذا النوع على درجة الحرارة، ويعرف هذا النوع بأستقطاب الأشعة تحت الحمراء (Infrared Polarization)، أو الاستقطاب الذري، لانه يحدث نتيجة للإزاحة النسبية الحاصلة في الذرات نفسها داخل الجزيئة، وضمن مدى التردد الواطئ (LowFreqency). لايمكن فصل الاستقطاب الذري عن الاستقطاب الإلكتروني إلا في حالة الجزيئة أحادية الذرة (Monotomic Molecules) إذ أن الاستقطاب الايوني لا يحدث في مثل هذه الجزيئات وإن الزمن المستغرق لتكوين ثنائيات الأقطاب هو بحدود (10^{-13}-10^{-12} s).

ثالثا: الاستقطاب الاتجاهي Orientational Polarization

وهو ذلك النوع من الاستقطاب الذي يحدث في الجزيئات التي تمتلك عزما ثنائي القطب الدائم حتى في حالة غياب المجال الكهربائي كما في الشكل (c3-2)، وتدعى بالجزيئات القطبية (Polar Molecules)أو المواد الثنائية القطبية، وفي هذه المواد وعلى الرغم من ان الجزيئات المنفردة فيها تمتلك عزوما دائمية فان صافي الاستقطاب يكون صفرا، بسبب أن العزوم الجزيئية تكون عشوائية الاتجاهات مما يؤدي إلى إلغاء عزوم بعضها البعض. أما في حالة تسليط مجال كهربائي على المواد الثنائية القطبية فان الثنائيات ستميل باتجاه المجال إذ يعمل المجال الكهربائي على تراصف الجزيئات (الثنائية القطبية) باتجاهه [92,93]، ومن المعروف أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد صعوبة التحكم في توجيه الجزيئات من قبل المجال الكهربائي لذا فان هذا النوع من الاستقطاب (m_d) يعتمد بشكل كبير على درجة الحرارة وكما في المعادلة الاتية [85]:

$$\vec{m}_d = \sqrt{3\alpha_d k_B T} \quad \text{..... (24-2)}$$

إذ إن

α_d: يمثل ثابت الاستقطابية الاتجاهية.

k_B: ثابت بولتزمان.

T: درجة الحرارة المطلقة.

و إن زمن الاسترخاء (Relaxation Time) المرتبط بهذا النوع من الاستقطاب طويل نسبياً، اعتماداً على شدة المجال الكهربائي ونوع المادة.

رابعا: الاستقطاب البيني Interfacial Polarization

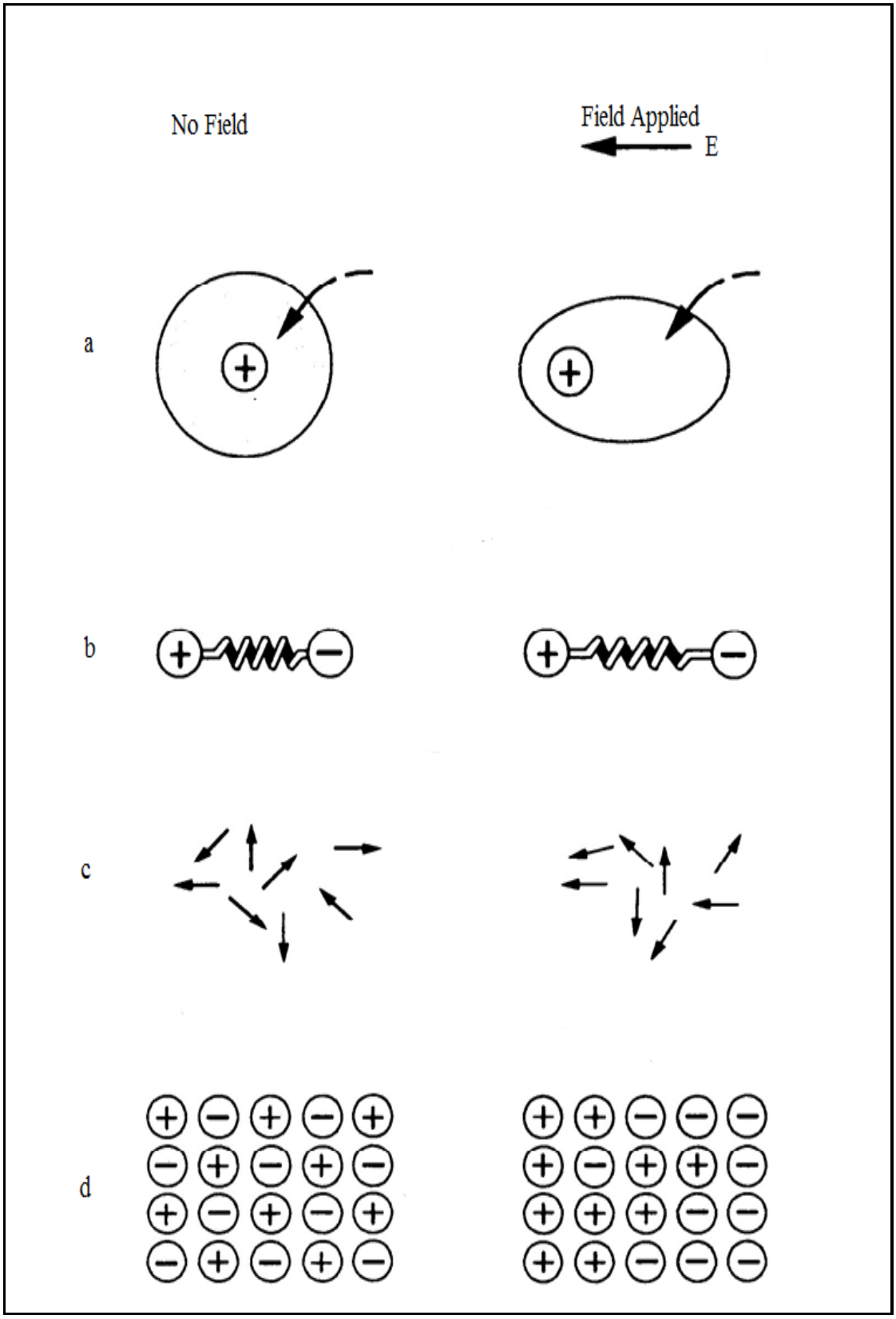
هذا النوع من الاستقطاب يحدث في المواد المتغايرة الخواص (Heterognusity) كما في الشكل (d3-2)، نتيجة لاحتواء معظم بلورات المواد على عيوب (Defects) التي قد تكون على شكل ذرات شائبة أو فراغات في البلورة أو فقاعات هوائية في سائل أو مناطق غير متجانسة من المادة. وقد تتخلل المادة حواجز تنجم عن هذه العيوب أو قد تكون الحواجز ناجمة عن وجود شقوق. وان وقوع مثل هذه الشوائب تحت تأثير مجال كهربائي، ولكونها مشحونة سيمّكنها ذلك من الانتقال خلال البلورة مما يجعلها سهلة الاصطياد من قبل العيوب الأخرى، أو أنها تتراكم عند هذه العيوب، وبالتالي فأنها تؤدي إلى خلق تراكم محلي للشحنات، والذي يعمل على حث

شحنات معاكسة في الجهة الأخرى مؤدية بذلك إلى نشوء ثنائيات قطبية في المادة، وهذه الثنائيات سوف لا تقتصر على ذرة واحـدة، أو جـزيئة بل تمـتد ضمن مـناطق كـبيرة في المـادة.ويعتمد هــذا الاستقطـاب على مقدار تجـانس المـادة، ونسبة خلوها من العـيوب بـخلاف الأنواع الأخرى من الاستقطاب التي تعتمد على التركيب الكيمياوي ومكوناتها، يحدث هذا النوع من الاستقطاب في الترددات الراديوية، وقد تمتد حتى الترددات الواطئة دون الموجات السمعية، اعتمادا على نوع العيوب أو فقد التجانس المسبب للاستقطاب وإن الزمن الذي يستغرق لحدوث ظاهرة الاستقطاب البيني هي بحدود ثوان أو دقائق [92,93]، ينشأ عزم ثنائي الأقطاب بوحدة الحجم للمادة العازلة من خلال إسهام الأنواع المختلفة للاستقطاب، ويمكن تمثيله بمجموعة الاستقطابات المختلفة إذ ينشأ كل منها بميكانيكية خاصة كما هو مبين في المعادلة الآتية [85]:

$$\vec{P}=\frac{\sum\vec{m}_e+\sum\vec{m}_i+\sum\vec{m}_d+\sum\vec{m}_s}{V} \quad \text{.....(25-2)}$$

$$\vec{P}=\vec{P}_e+\vec{P}_i+\vec{P}_d+\vec{P}_s \quad \text{..... (26-2)}$$

إذ إن $\vec{P}_s,\vec{P}_d,\vec{P}_i,\vec{P}_e$ تمثل الاستقطاب الالكتروني (Electronic) الايوني (Ionic)، الدوراني أو الاتجاهي (Orientational)، والبيني (Interfacial) على التتابع [94]. والشكل (3-2) يوضح انواع الاستقطاب الاربعة [95].



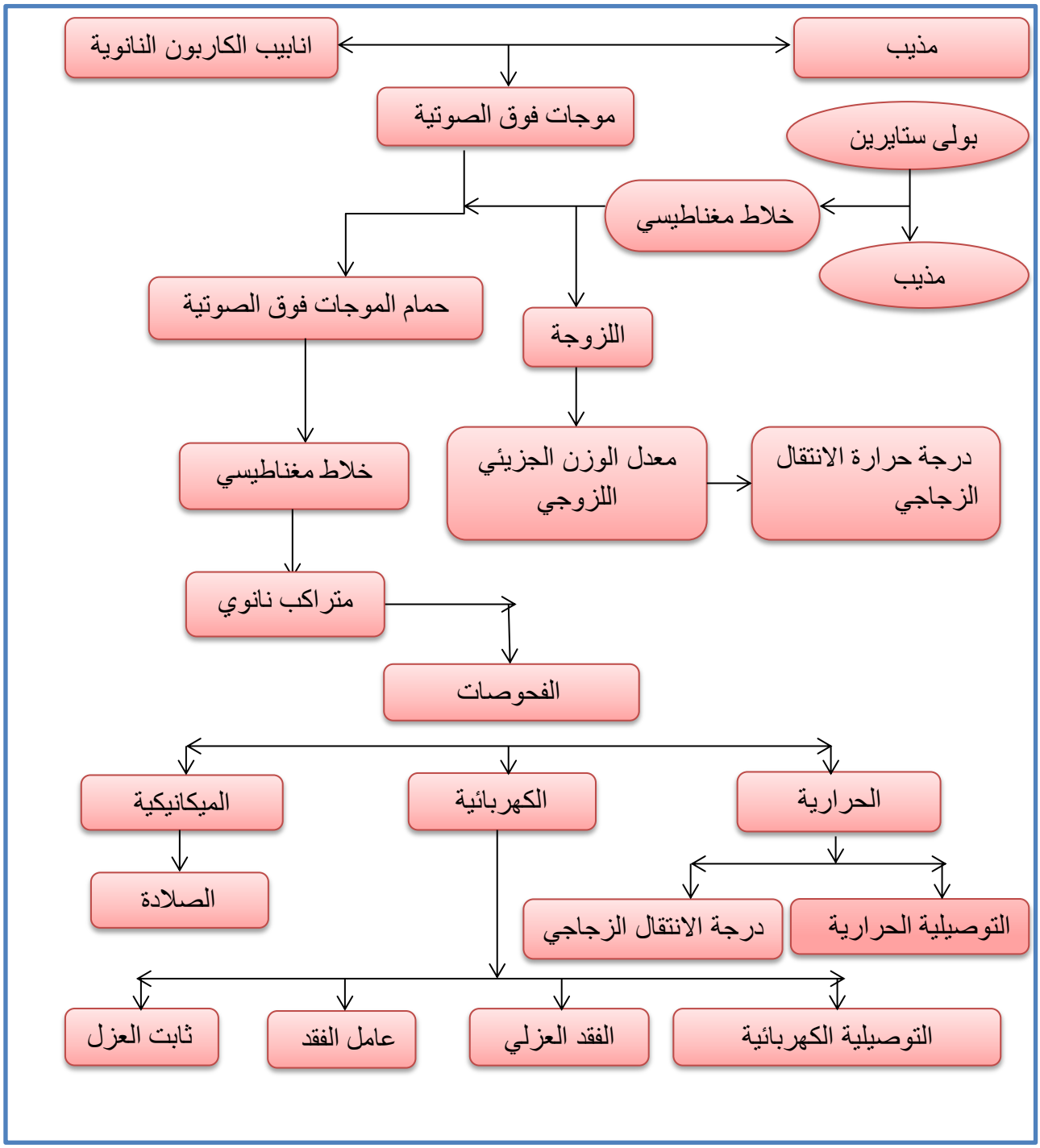
الشكل (2-3): أنواع الاستقطاب: (a) الإلكتروني (b) الايوني (c) الاتجاهي (d) البيني [95]

الفصل الثالث

الجزء العملي

1-3 المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل شرحا مفصلا عن المواد المستعملة في البحث والاجهزة المستعملة وطريقة تحضير المادة المتراكبة فضلا عن مواصفاتها والخطوات العملية المتبعة في تحضيرها وفحصها. والمخطط (1-3) يوضح مراحل هذه الخطوات



الشكل (3-1): مخطط طريقة العمل والفحص

2-3 المواد المستعملة Materials Used

1-2-3 مادة الاساس Matrix Material

يعد البولي ستايرين (PS) من اهم البوليمرات الصناعية والتجارية في الوقت الحاضر وقد استخدم البولي ستايرين في بحثنا الحالي على شكل حبيبات والمنتج من شركة (HIMEDA) الهندية و معدل الوزن الجزيئي له g/mol (4696) الذي تم حسابه وسنأتي الى شرح مفصل له لاحقا.

2-2-3 مادة التقوية Reniforcement Material

تم في هذا البحث استخدام انابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران MWCNTs ذات المنشأ الامريكي وبقطر يتراوح nm(8-15).

3-3 تحضير محلول بولي ستايرين

Perparation Solution of Polystyrene

لغرض قياس اللزوجة تم تحضيرتراكيز مختلفة مخففة (1.25,0.62,0.31,0.15)%g/ml)) من محلول PS في مذيب التلوين (C_6H_5-CH_3)، عند اذابة وزن (0.5g) من البوليمر في حجم (40ml) من مذيب التلوين نحصل على محلول بتركيز g/ml %(1.25) وهكذا. ولاسراع عملية الذوبان تم استخدام الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer).

4-3 تحضيرالمتراكبات Composities Perparation

1- تهيئة القوالب

تم تهيئة القوالب وذلك باستعمال قوالب دائرية مصنوع من مادة الزجاج. اجريت لهذه القوالب عملية التنظيف للتخلص من الاتربة والاوساخ وثم تم وضعها على سطح معتدل والشكل (2-3) يوضح شكل القالب المستخدم في تحضير العينات.

الشكل (2-3): القالب المستخدم في تحضير العينات

2- تحضير النماذج

تم تحضير النماذج من بولي ستايرين ومتراكباتها النانوية باستعمال طريقة صب المحلول وكمايلي:

a- تم تحضير نماذج PS عن طريق اضافة وزن 4gm من مادة بولي ستايرين الى 30ml من مذيب الكلوروفورم (Chloroform) وباستعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) ولمدة (30min) لضمان الحصول على محلول متجانس ثم صب المحلول في قوالب خاصة ووضعها على سطح معتدل الى ان يتبخر المذيب للحصول على نماذج PS النقي.

b- لغرض تحضير متراكبات من PS/MWCNTs تم خلط وزن 4gm من مادة بولي ستايرين في 20ml من مذيب الكلوروفورم (Chloroform) وخلطه باستعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة (30min) للحصول على محلول متجانس. ثم اخذ وزن معين من مادة MWCNTs بتراكيز وزنية من MWCNTs (1,1.5,2,2.5,3) وخلطه مع 10ml من نفس المذيب باستعمال حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Bath) لمدة (1h) في درجة حرارة الغرفة وذلك لتفريق (MWCNTs) عن بعضها، إذ ان من المعروف ان المواد النانوية تميل الى التكتل بسبب المساحة السطحية العالية لها، ثم خلط محلول (MCWNTs) مع محلول (PS) باستعمال حمام الموجات فوق الصوتية لمدة (1h) للحصول على توزيع متجانس من (MWCNTs) داخل المحلول، ومن ثم يخلط ايضا باستعمال الخلاط المغناطيسي لمدة ($1\frac{1}{2}$h) وبعد ذلك يصب المزيج في قوالب خاصة معدة لهذا الغرض، ويترك الى ان يتبخر المذيب ونحصل على العينة المطلوبة.

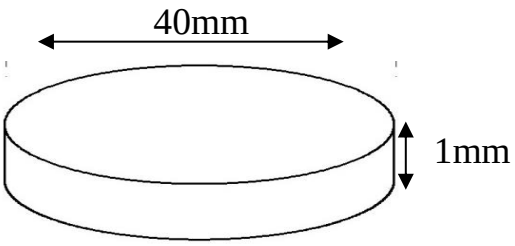
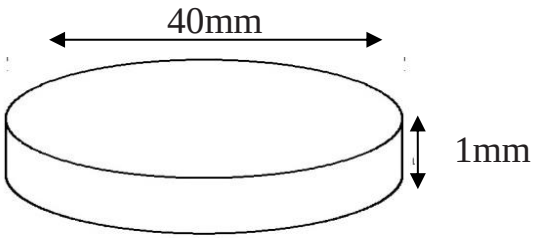
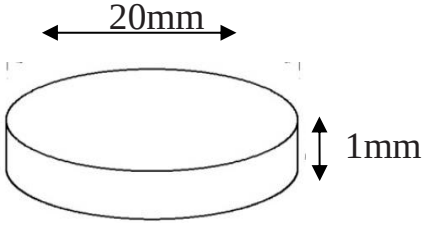
c- تم تحضير النماذج بسمك (1mm) لبعض الفحوصات الكهربائية والميكانيكية والحرارية.

والجدول (3-1) يوضح نسب الخلط اما الجدول (3-2) يوضح ابعاد واقطار العينات المحضرة.

الجدول (3-1): يوضح نسب الخلط

نسبة المذيب	نسبة الـ MWCNTs	نسبة الـ PS
30ml	0%	4 g
30ml	1%	4 g
30ml	1.5%	4 g
30ml	2%	4 g
30ml	2.5%	4 g
30ml	3%	4 g

الجدول (3-2): ابعاد واقطار العينات المحضرة

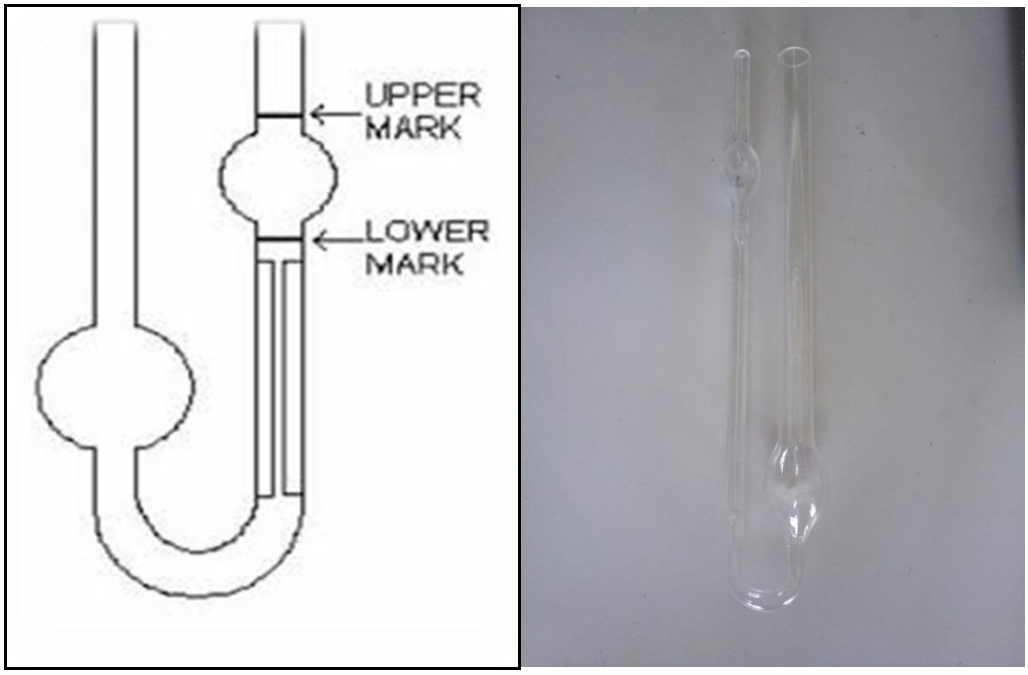
نوع الاختبار	الابعاد القياسية للعينات	النظام القياسي
اختبار التوصيلية الحرارية		Lee Disc B.S-Griffin-George Ltd
اختبار صلادة شور D		Time Group Inc Th210
اختبار الخواص الكهربائية		Agilent Impedance Analyz 4294A

3-5الاختبارات والاجهزة المستعملة Tests and Devices Used

3-5-1 قياس اللزوجة Viscosity Measurement

تم حساب لزوجة (η) البوليمر المحضر بأستعمال جهاز مقياس اللزوجة من نوع (Ostwold) والموضح في الشكل (3-3). إذ تم حساب لزوجة المذيب المستعمل في اذابة البوليمر وهو (التلوين) بتسجيل زمن نزوله من خلال الأنبوبة الشعرية الموضحة في الشكل (3-3). ثم حساب لزوجة محلول البوليمر المذاب في (التلوين) بتراكيز معينة (1.25,0.625,0.312,0.156)%g/ml وبطريقة المحاليل المخففة وبدرجة حرارة الغرفة. توضع أولا" عينة بحجم (20ml) من المذيب في جهاز قياس اللزوجة، بعدها سيتم السحب بوساطة الماصة المطاطية من الفتحة العليا لحد امتلاء المنتفخ. بعدها يتم تنزيل المذيب وحساب زمن النزول من العلامة (Upper Mark) الى نهاية العلامة (Lower Mark). بعد ذلك قياس الزمن بالطريقة السابقة نفسها، لجميع محاليل البوليمر المذاب بالمذيب ولتراكيز مختلفة. ومنها يتم حساب الانواع الاخرى من اللزوجة ومن ثم حساب معدل الوزن الجزيئي للبوليمر PS. تم حساب التركيز للمحلول البوليمري من خلال العلاقة الاتية:

التركيز = وزن المذاب (g)/ حجم المذيب (ml) .....(3-1)



(a) **(b)**

الشكل (3-3): (a) مخطط تفصيلي للجهاز و(b) جهاز مقياس اللزوجة

3-5-2 قياس درجة حرارة الانتقال الزجاجي

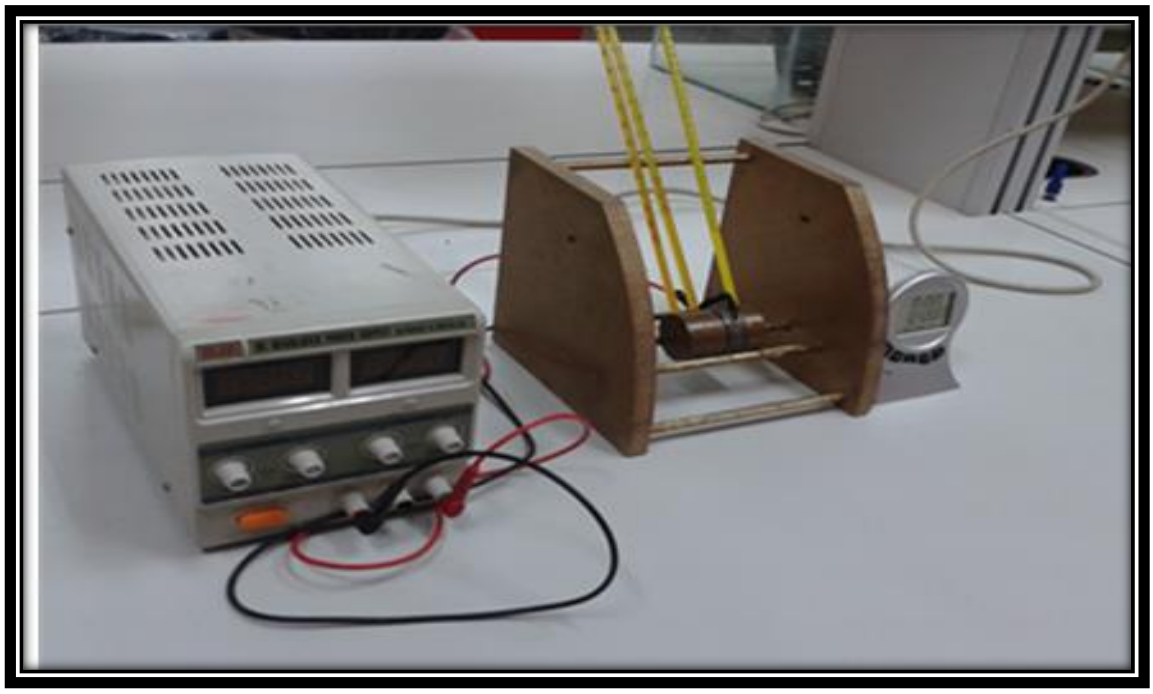
Glass – Transition Temperature Measurement

تم حساب درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) باستعمال جهاز المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Colarimmeter) (DSC) والمصنع من شركة (Shimadzu) اليابانية الموجود في وزارة الصناعة وكما موضح بالشكل (3-4)، وهو احد التقنيات المستعملة للتعرف على الخصائص الحرارية للعينة من خلال قياس الفرق في كمية الحرارة عند رفع درجة حرارتها، حيث يتم وصف ارتفاع درجة الحرارة بعلاقة خطية مع الزمن، حيث يوفر الماسح الحراري معلومات عن العينة منها درجة الانتقال الزجاجي ودرجة التبلور والانصهار. يتكون الجهاز من وعائين احدهما توضع المادة المراد قياسها فيه والاخر يترك فارغا وهو الوعاء المرجعي ومن ثم يوضع الوعائين في فرن يسخن عادة بمعدل (10) درجات في الدقيقة. يحتوي كل وعاء على لاقط حراري موصل إلى شاشة الحاسوب يسجل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة لنفس درجة حرارة مادة العينة الموضوعة وينشأ هذا الفرق في درجات الحرارة الى ان احد الوعائين يحتوي على المادة والثاني فارغ. كلما كانت المادة أكبر كلما احتجنا الى زمن اطول لتسخينها، وتسجل درجات الحرارة وترسم بيانيًا ومن خلال الرسوم البيانية يمكن معرفة درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار ودرجة حرارة التفاعل الكيميائي بالإضافة لدرجة حرارة التبلور. وكذلك يحسب الحاسب الالي الفرق في درجة الحرارة بين العينة والوعاء الفارغ المرجعي ويحولها الى تدفق حراري.

الشكل (3-4): صورة جهاز Differential Scanning Colarimeter (DSC)

3-5-3 قياس التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity Measurment

تم حساب معامل التوصيل الحراري (k) لجميع العينات، باستـعمال طريقة قرص لي (Lee's Disc) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة وذلك باستعمال الجهاز المصنع من شركة (Griffen and George) الانكليزية الموجود في جامعة ديالى كلية العلوم قسم الفيزياء والموضح بالشكل (3-5) والذي يتكون من ثلاثة أقراص (A,B,C) ومسخن كهربائي (Heater) يربط الى دائرة كهربائية، بحيث توضع العينة بين القرصين (A,B)، ويوضع المسـخن الكـهربائي بين القرصـين (B,C)، وعند تشغيل مجهز القدرة لتشغيل المسخن الكهربائي تسخن الأقراص ويبدأ انتقال الحرارة من المسخن الى القرص الذي يليه حتى تصل الى القرص الأخير وعند الوصول الى حالة الاتزان الحراري تسجل قراءة المحارير الموجودة في كل قرص وهي (T_a,T_b,T_c)، وبتطبيق المعادلات (2-12) و (2-13) نحصل على قيمة معامل التوصيل الحراري(k).



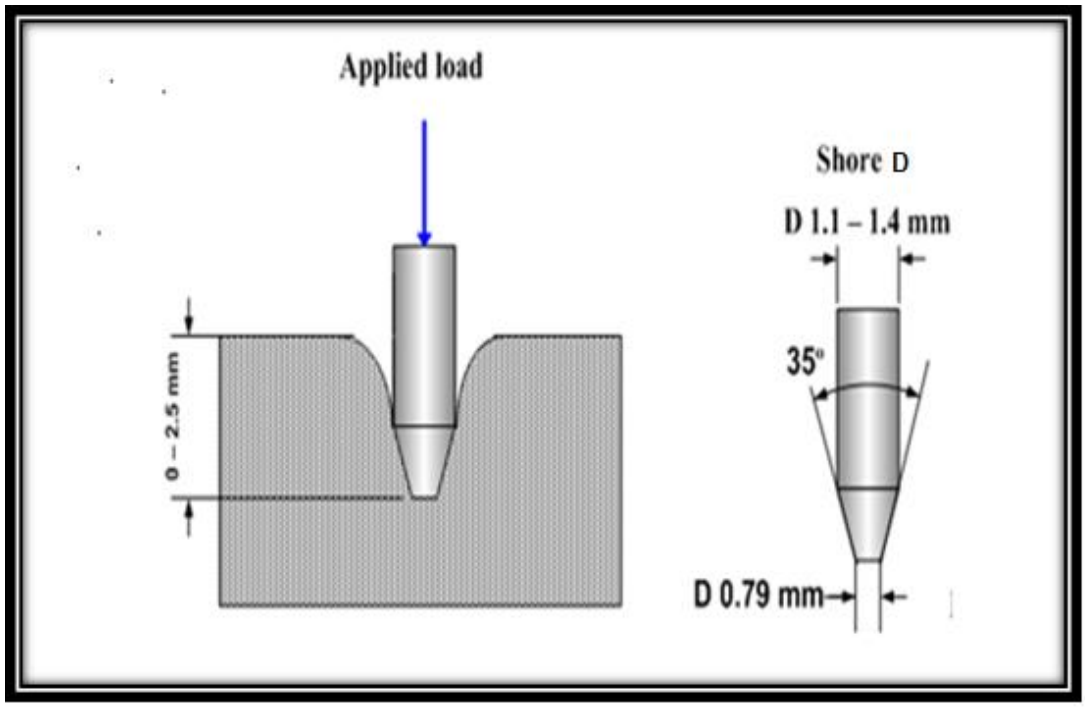
الشكل (3-5): صورة جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)

4-5-3 اختبار الصلادة Hardness Test

تم استعمال جهاز (TIME GROUP INC TH210) نوع (Shore -D) لأجل اختبار الصلادة ويكون عبارة عن جهاز يدوي يتكون من نابض محمل بأداة غرز بشكل أبرة، وبتغلغل أداة الغرز داخل سطح العينة تحت تأثير حمل معين يؤدي الى أنحراف مؤشر الجهاز وأن هذا

الانحراف هو مقياس لمقدار الخدش لسطح العينة وبعدها يسجل الرقم الذي يظهر على شاشة الجهاز. وكما موضح بالشكلين (3-6) و(3-7). وقد تم اخذ معدل خمس قراءات لكل عينة.

الشكل (3-6): صورة جهاز اختبار الصلادة



الشكل (3-7): مخطط جهاز اختبار الصلادة

3-5-5 قياس ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant Measurment

تم حساب الخصائص العزلية المتمثلة بثابت العزل(ε'_r) وعامل الفقد العزلي ($\tan\delta$) والفقد العزلـي والتوصلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) مع التردد ولجميع العينات باستعمال جهاز (LCR Metter) نوع (Agilent Impedance Analyz 4294A) وبمدى من الترددات (50Hz-5MHz) وبدرجة حرارة الغرفة وكما موضح بالشكل (3-8).

الشكل (3-8): صورة جهاز (LCR Metter)

الفصل الرابع

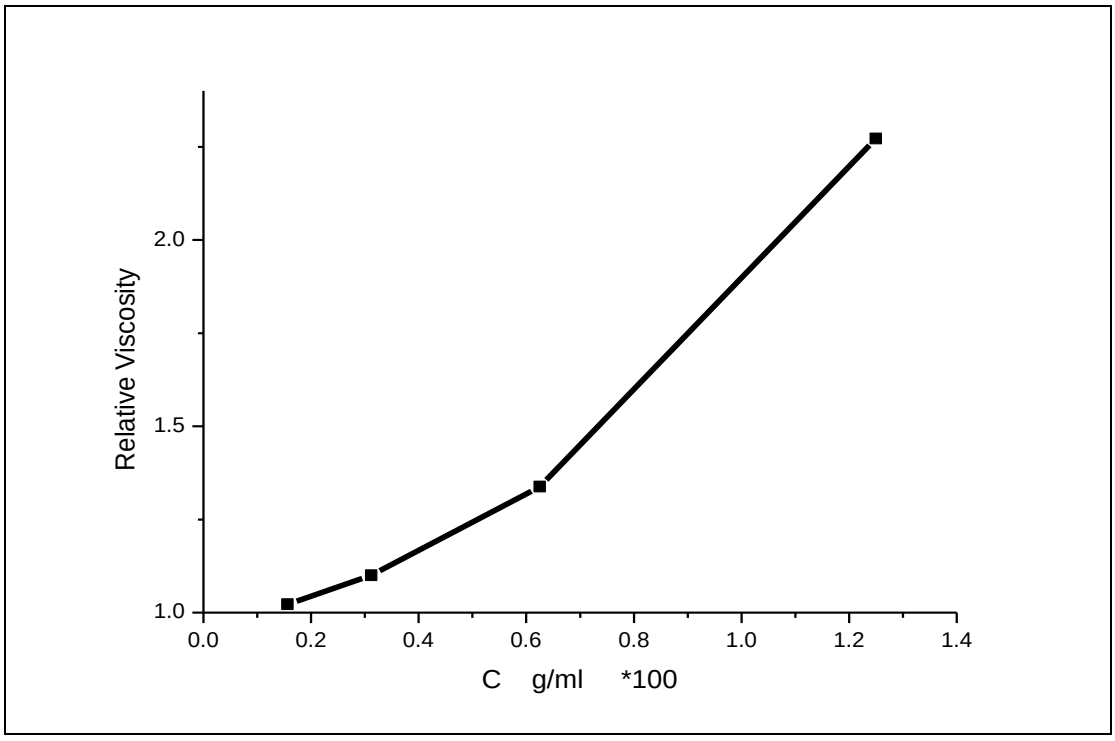
النتائج و المناقشة

1-4المقدمة Introduction

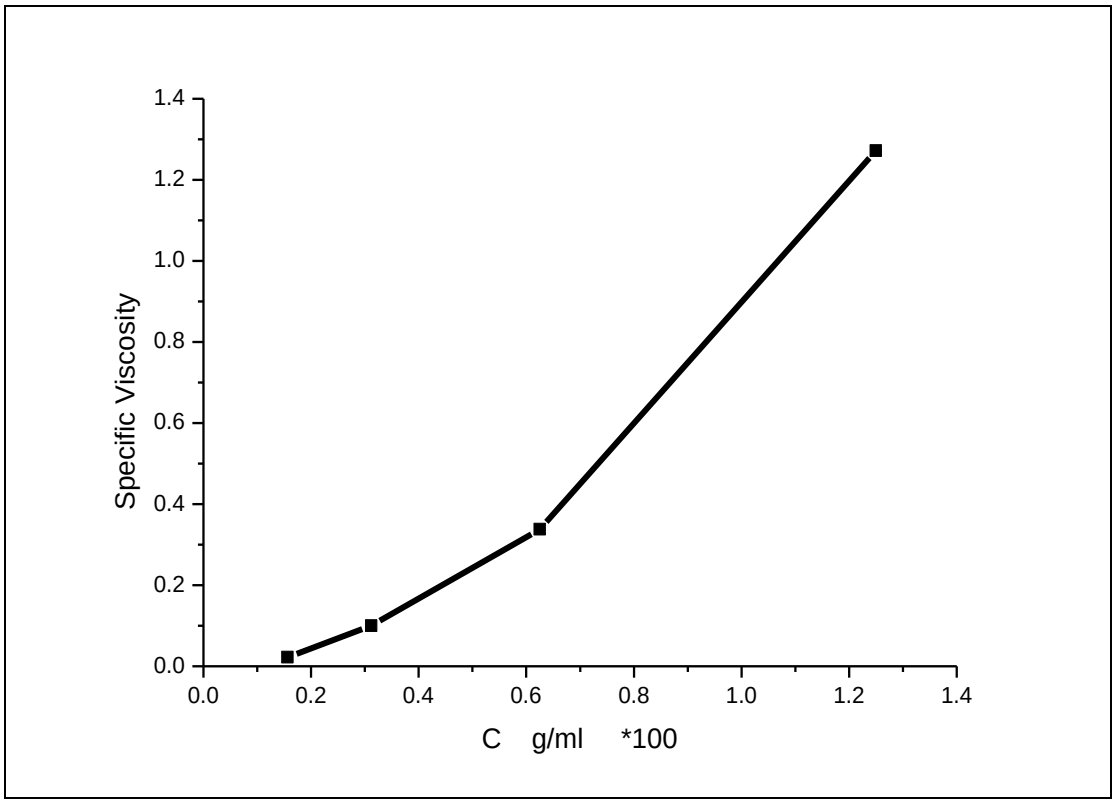
يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة النتائج التي تم الحصول عليها من خلال إجراء الفحوصات المختبرية المتمثلة بحساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي والاختبارات الحرارية (درجة حرارة الانتقال الزجاجي ومعامل التوصيل الحراري) والاختبارات الميكانيكية (اختبار الصلادة) والاختبارات الكهربائية (ثابت العزل الكهربائي وعامل الفقد والفقد العزلي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة).

2-4 اللزوجة Viscosity

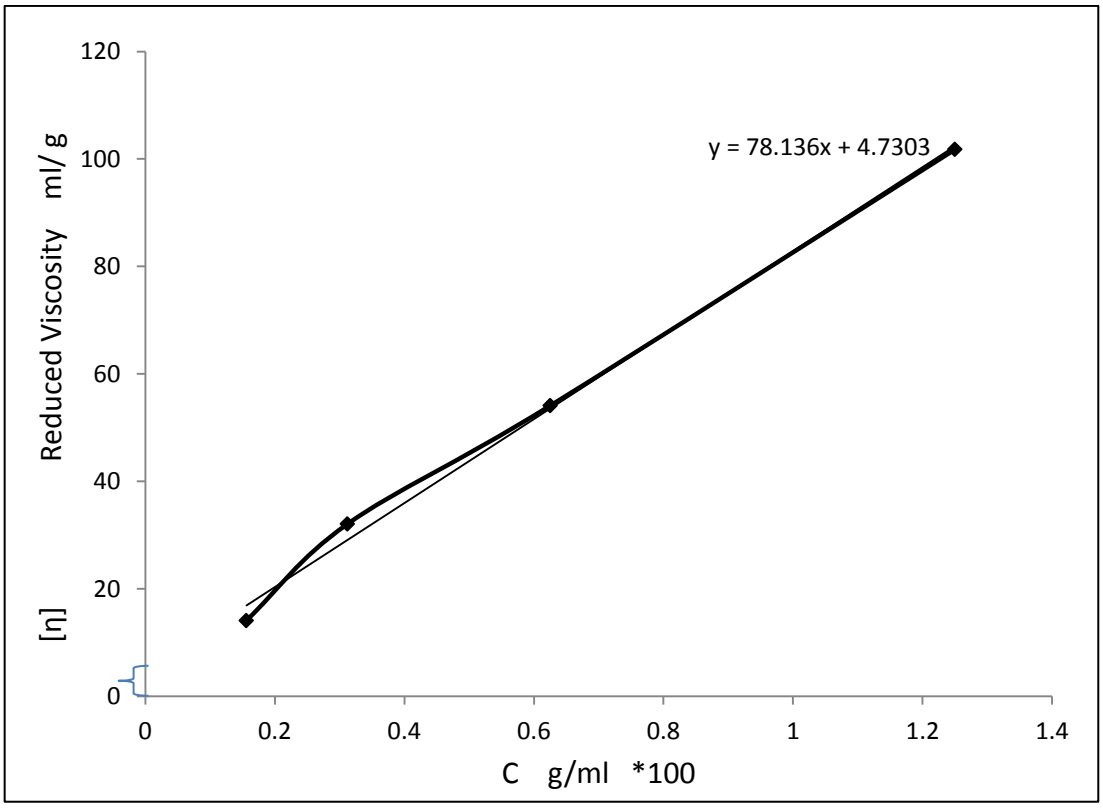
تم حساب اللزوجة النسبية، اللزوجة النوعية واللزوجة المختزلة لمحاليل البوليمر باستعمال المعادلات (2-3)، (2-4) و (2-6) على التوالي، نلاحظ من خلال الاشكال (4-1) الى (4-3) ان اللزوجة بانواعها الثلاثة تزداد مع زيادة نسبة تركيز البوليمرPS في المحلول، ويعزا ذلك الى زيادة كتلة المحلول لوحدة الحجم بسبب ان جزيئات البوليمر وجزيئات المذيب تتداخل مع بعضها مما يؤدي الى انتفاخ جزيئات البوليمر داخل المحلول وبالتالي زيادة حجم الجزيئات وبالتالي زيادة قوة الاحتكاك الداخلي وهذا بدوره يزيد من زمن النزول للمحلول داخل الانبوبة الشعرية في جهاز قياس اللزوجة وبهذا تزداد قيم اللزوجة [96]. كذلك تم حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي من قيمة اللزوجة الذاتية باستخدام العلاقة (2-9) وكان بحدود (4696g/mol). وكما تم حساب درجة الانتقال الزجاجي للبوليمر النقي من المعادلة (2-10) وكانت (60 ℃).



شكل (4-1): تغير قيمة اللزوجة النسبية مع نسبة تركيز PS النقي



شكل (4-2): تغير قيمة اللزوجة النوعية مع نسبة تركيز PS النقي

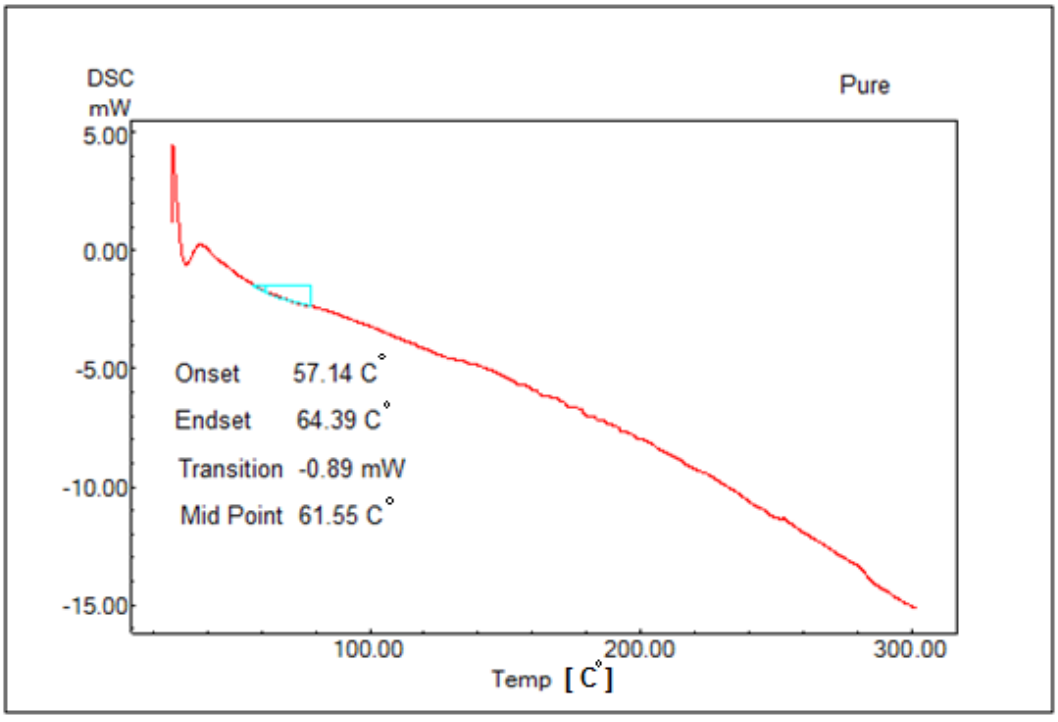


شكل (4-3): تغير قيمة اللزوجة المختزلة مع نسبة تركيز PS النقي

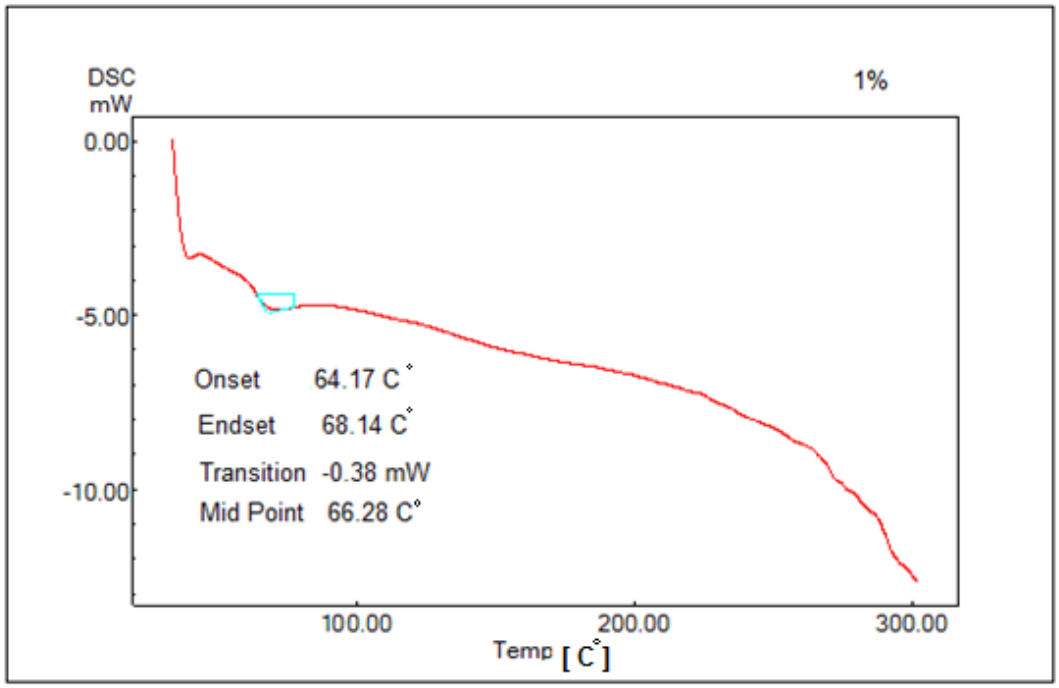
3-4 الخصائص الحرارية Thermal Properties

1-3-4 درجة حرارة الانتقال الزجاجي Glass - Transition Temperatur

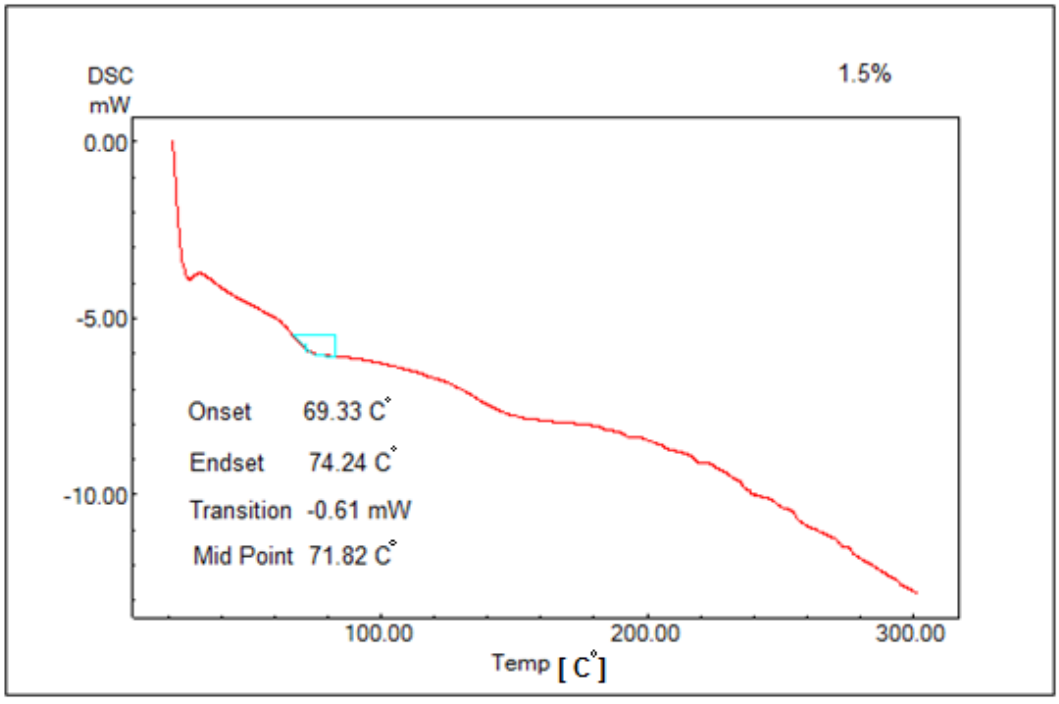
تم حساب درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) للمتراكب البوليمري PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة ((0,1,1.5,2,2.5,3) wt%) من انابيب الكاربون النانوية (MWCNTs)، اذ نلاحظ من خلال الاشكال (4-4,a,b,c,d,e,f) زيادة في درجة حرارة الإنتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بزيادة تركيز MWCNTs وهذا يعود الى تأثير سلسلة البوليمر أو قوى فاندرفالز المتكونة نتيجة الترابط بين مادة التدعيم ومادة الأساس [97]. وهذا يدل على تحول المادة من حالة الاكثر مرونة الى الاقل مرونة، وبزيادة الترابط بين مادة الاساس ومادة التدعيم يزداد معدل الوزن الجزيئي وأن هذه الزيادة تسبب في اعاقة حركة السلاسل البوليمرية، إلا انها تحتاج الى طاقة اعلى لتحريك المجاميع الجزيئية وبالتالي الى زيادة درجة حرارة الانتقال الزجاجي [49]، وهذا السلوك يتفق مع نتائج الدراسة [51]. والجدول (4-1) يوضح قيم درجة حرارة الانتقال الزجاحي لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs.



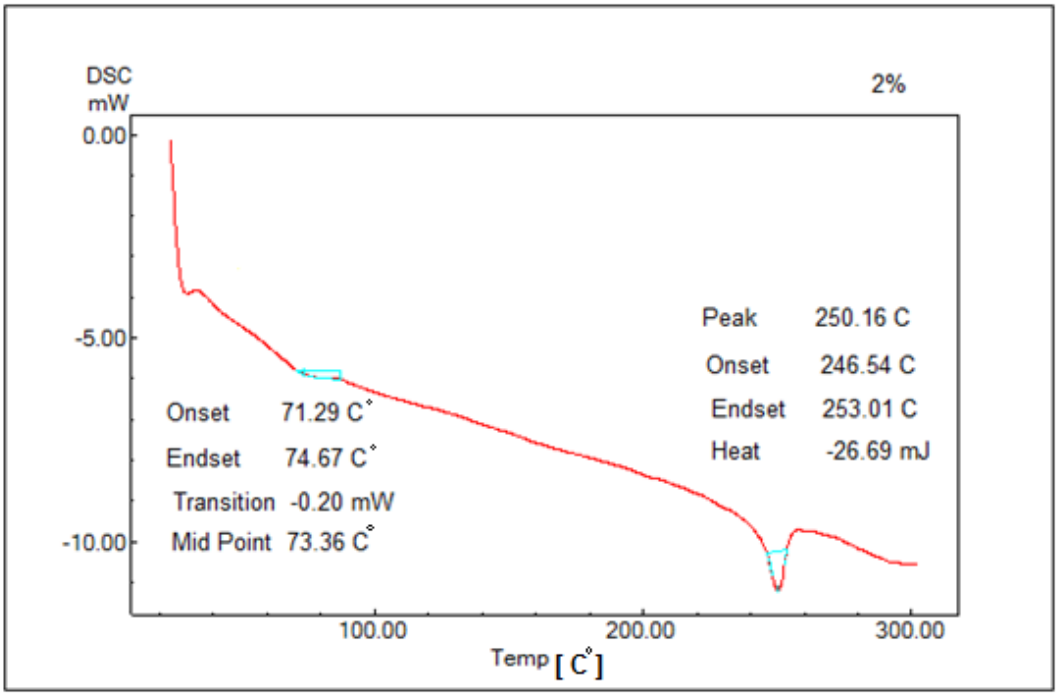
الشكل (4-4a): درجة حرارة الانتقال الزجاجي لبوليمر بولي ستايرين (PS) النقي



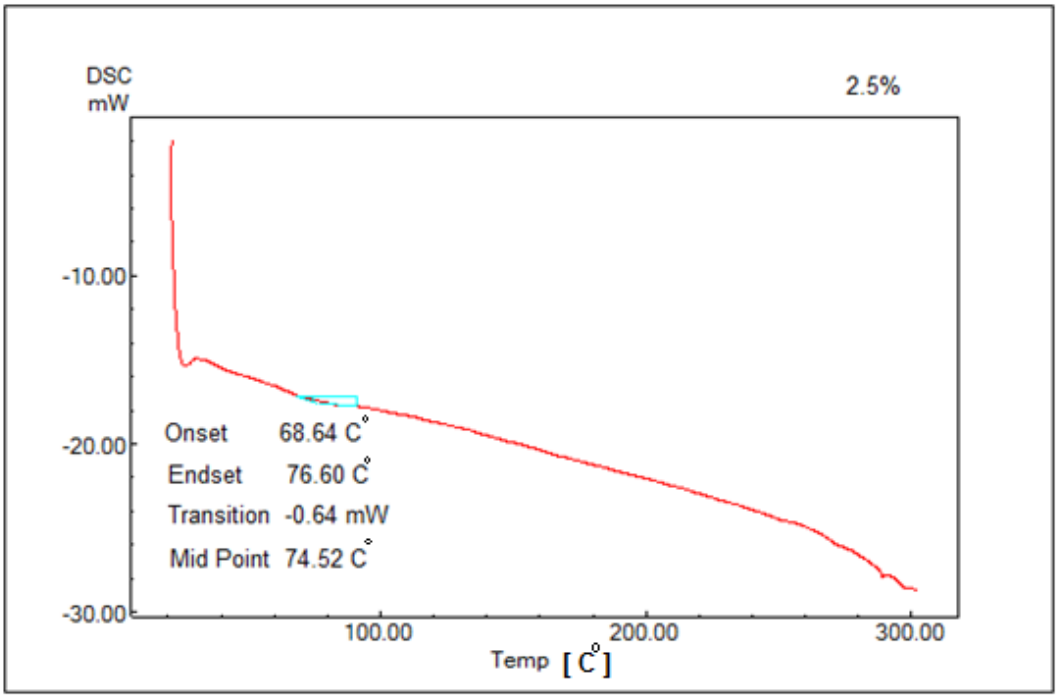
الشكل (4-4b): درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (1%) من MWCNTs



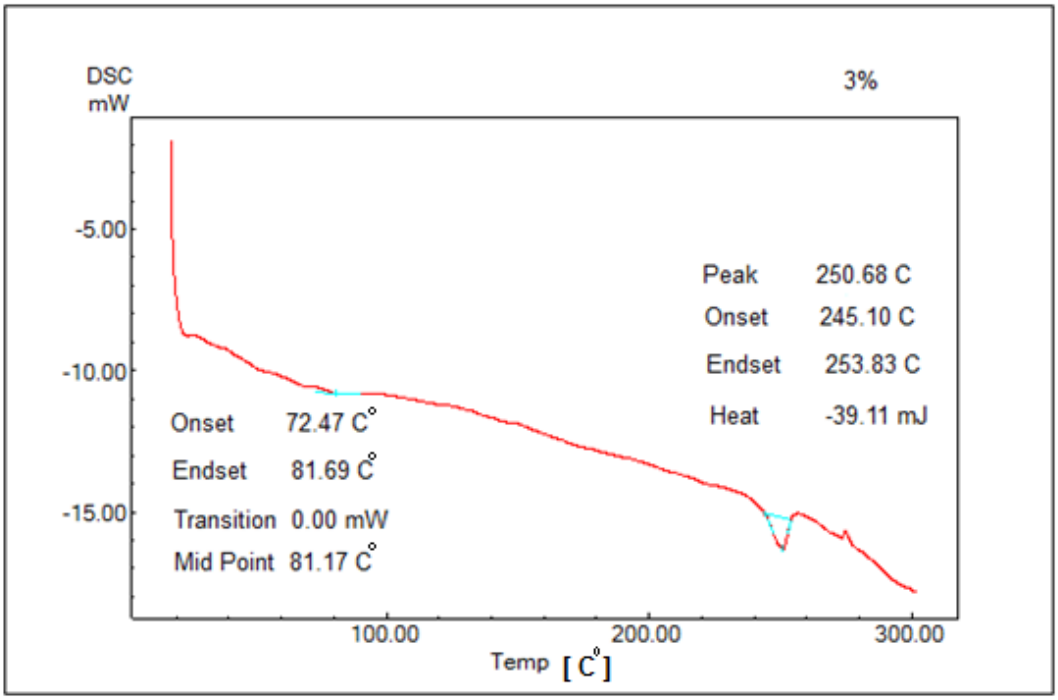
الشكل (4-4c): درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (1.5%) من MWCNTs



الشكل (4-4d): درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (2%) من MWCNTs



الشكل (4-4e): درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (2.5%) من MWCNTs



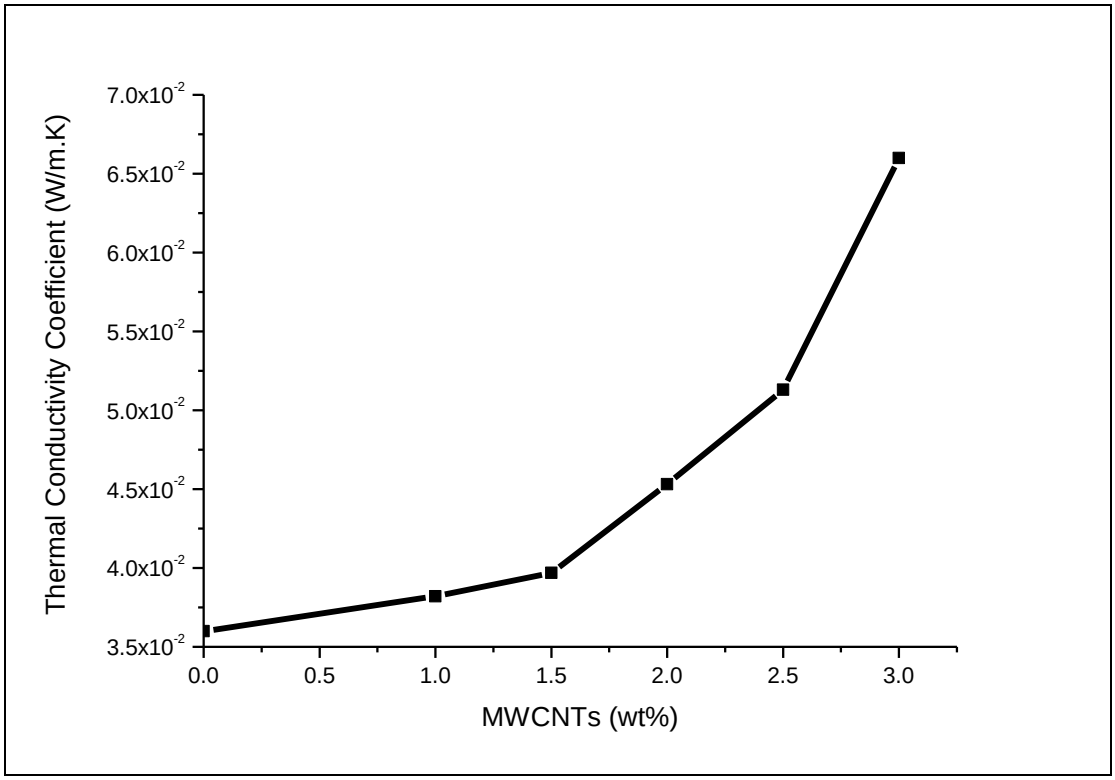
الشكل (4-4f): درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسبة تركيز (3%) من MWCNTs

الجدول (4-1): قيم درجة حرارة الانتقال الزجاجي لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs

Concentration wt%	(T_g) ℃	(T_g) ℃ of Viscosity
0	61.55	60
1	66.28	
1.5	71.82	
2	73.36	
2.5	74.52	
3	81.17	

2-3-4 التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

تم حساب معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة ((0,1,1.5,2,2.5,3) wt%) من MWCNTs باستعمال طريقة (Lee's Disk Method) وبالاعتماد على المعادلة (2-12)، ومن خلال الشكل (4-5) نلاحظ بان معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs زاد بشكل ملحوظ بزيادة تركيز MWCNTs لكون التوصيلية الحرارية لـ MWCNTs اعلى من التوصيلية الحرارية لمادة الاساس (البوليمر PS) مما يدل على تأثير MWCNTs على مادة الاساس، ولكن هذه الزيادة بالتوصيلية الحرارية طفيفة بسبب عشوائية MWCNTs وصعوبة السيطرة على اتجاهها [55]. وهذا السلوك يعتمد على اتجاه الانابيب النانوية بالنسبة الى تدفق الحرارة. فعندما يكون تدفق الحرارة باتجاه الانابيب النانوية تكون التوصيلية الحرارية كبيرة واما عندما يكون تدفق الحرارة باتجاه عمودي على الانابيب النانوية تكون التوصيلية الحرارية قليلة حيث يتم نقل الحرارة على شكل موجة مرنة، وهذا السلوك يتفق مع نتائج الدراسة [58]. والجدول (4-2) يوضح قيم معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs.



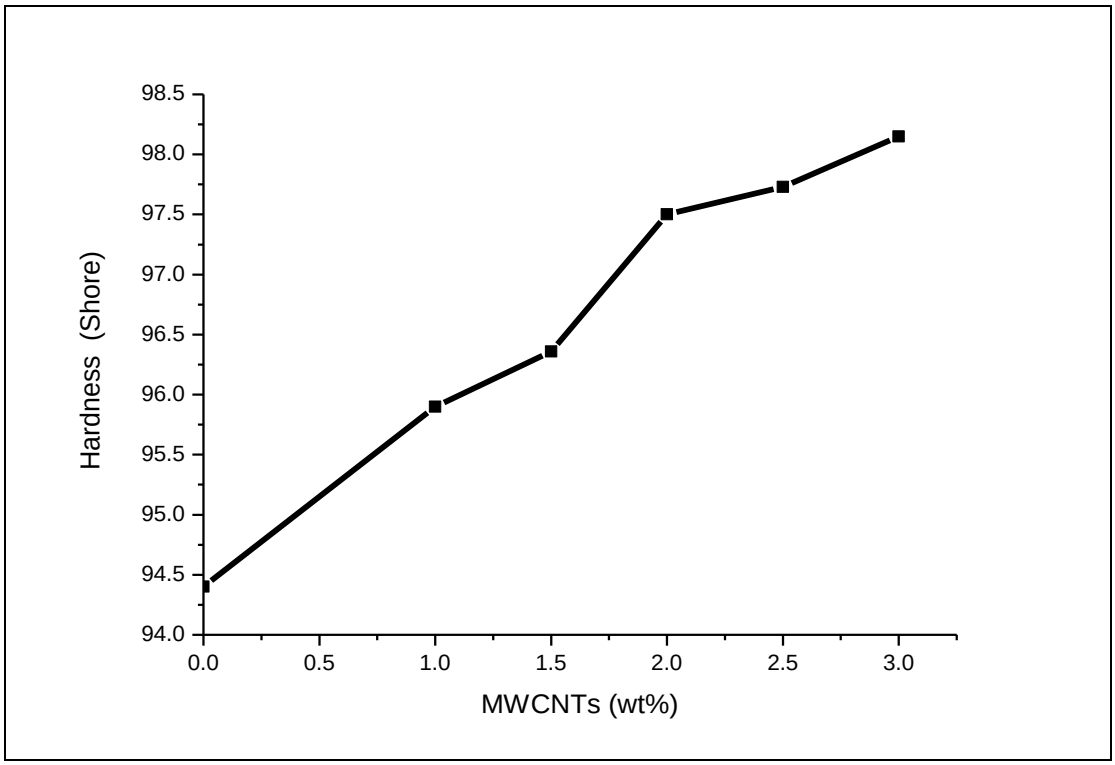
الشكل (4-5): تغير معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs

الجدول (4-2): قيم معامل التوصيل الحراري لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs

Concentration wt%	Thermal Conductivity Coefficient W/m.K
0	0.036
1	0.0382
1.5	0.0397
2	0.0453
2.5	0.0513
3	0.066

4-4 اختبار الصلادة Hardness Test

يعد اختبار الصلادة من نوع (Shore D) من الاختبارات المهمة، إذ تم حساب الصلادة لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة (0,1,1.5,2,2.5,3) wt%)) من MWCNTs، إذ نلاحظ من خلال الشكل (4-6) بان الصلادة لمتراكب PS/MWCNTs تزداد مع زيادة تركيز MWCNTs، ويعزا ذلك الى حجم MWCNTs المضافة الى مادة الاساس (البوليمر PS) وكذلك الى الصلادة العالية للمادة النانوية (MWCNTs)، وبسبب حجم MWCNTs ادى ذلك الى تغلغلها داخل مادة الأساس والى داخل المسافات البينية والفراغات مما يؤدي الى زيادة مساحة التماس وبالتالي حصول ارتباط بين مادة الاساس ومادة التدعيم مما ادى الى تقوية المتراكب ومن ثم زيادة الصلادة [53]. والجدول (4-3) يوضح قيم الصلادة لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs.



الشكل (4-6): تغير الصلادة لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs

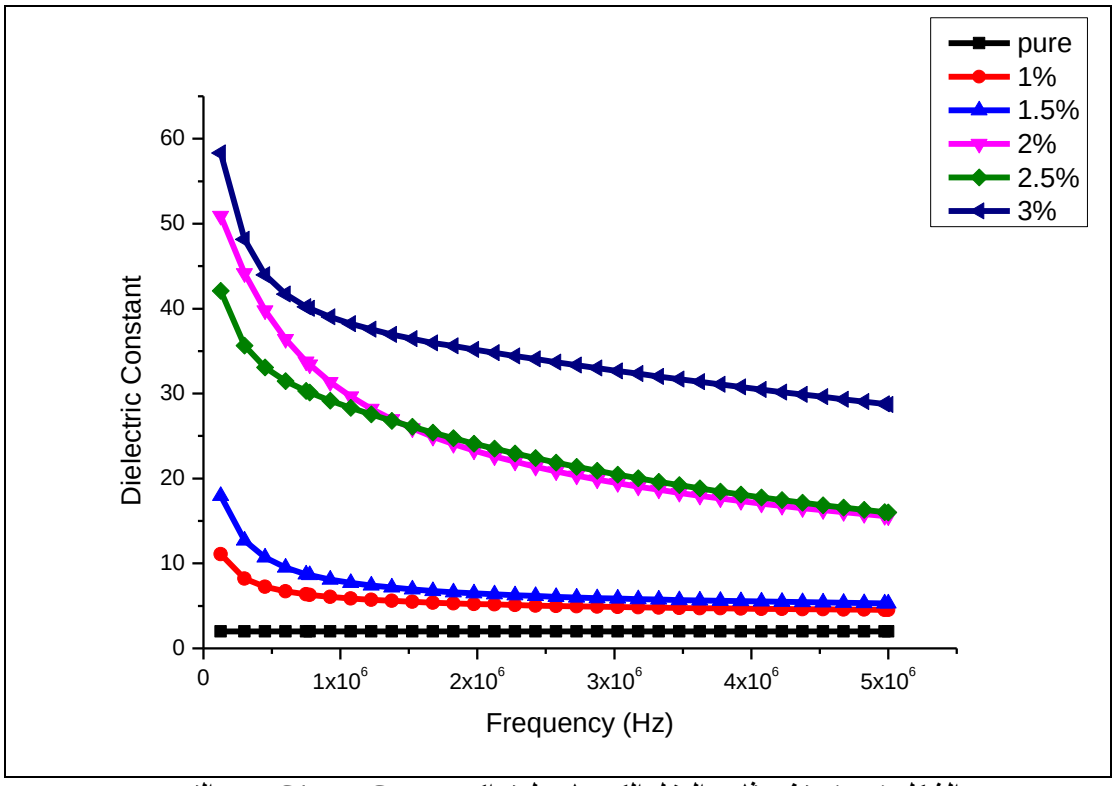
الجدول (4-3): قيم الصلادة لمتركب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة من MWCNTs

Concentration wt%	Values Hardness Shore (D)
0	94.40
1	95.90
1.5	96.36
2	97.50
2.5	97.73
3	98.15

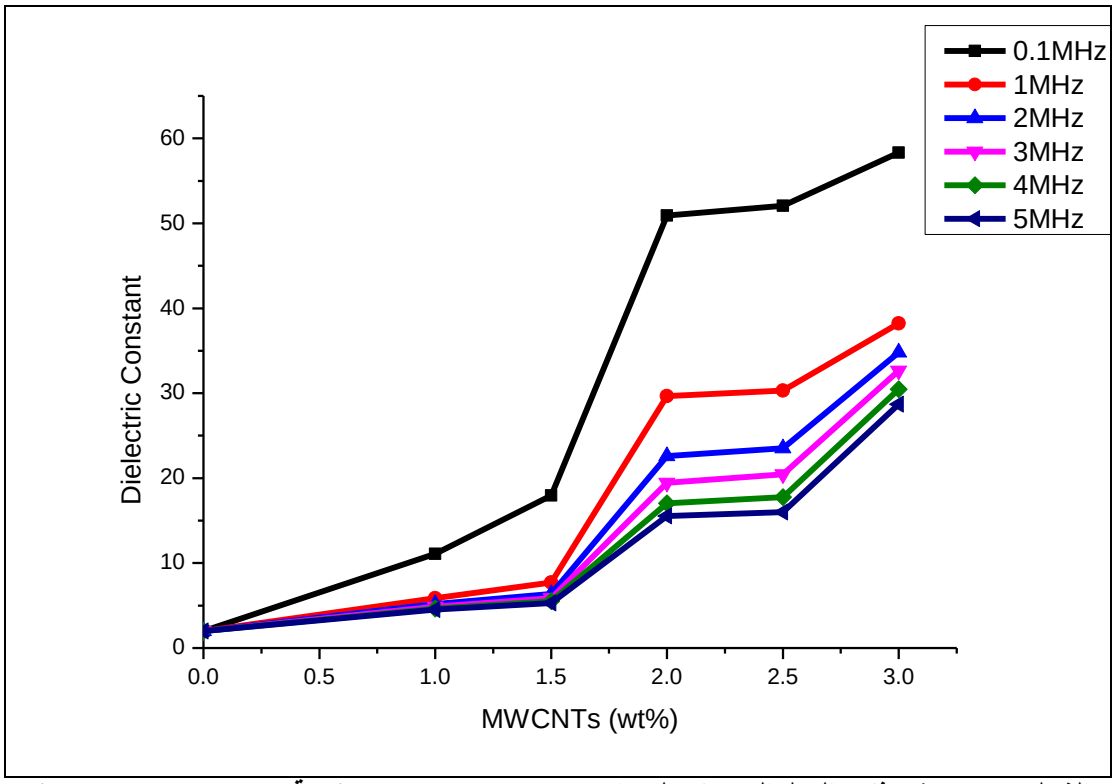
5-4 الخصائص الكهربائية Electrical Properties

1-5-4 ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant

تـم حسـاب ثابت العـزل الكهـربائي لمتراكـب PS/MWCNTs بنـسب وزنـية مختلفـة (0,1,1.5,2,2.5,3) wt%) من MWCNTs عند درجة حـرارة الغرفة وبالاعتماد علـى المـعادلة (2-18)، ويتضح مـن خـلال الشكل (4-7) أن ثابت العزل الكهربائي لمتراكب PS/MWCNTs يقل مع زيادة التردد ولجميع العينات، كما نلاحظ انه عند الترددات الواطئة امتلكت العينات جميعها قيم عالية من ثابت العزل الكهربائي وبزيادة التردد يحصل انخفاض كبير ومفاجئ في قيم ثابت العزل الكهربائي، ويمكن تفسير ذلك على انه عند منطقة الترددات الواطئة تكون الفترة الزمنية كافية لثنائيات الاقطاب أن ترتب الجزيئات وترصفهم باتجاه التيار الكهربائي الذي يسري بين القطبين واما عند الترددات العالية فان الفترة الزمنية تكون قصيرة واقل من الفترة الزمنية الـتي تحتاجها الجـزيئات لكي تستطيع ان ترتب نفسها مـع اتجـاه المـجال الكهربائي الـخارجي[52] . وكذلك إن السبب في أن قيم ثابت العزل الكهربائي تكون عالية عند الترددات الواطئة يرجع ذلك الـى اختلاف اطـوار مـــادة الاســـاس ومادة التـدعيم التـي ينتج عنها الاستقطاب البينـي، فضلا" عن قطبية الأقطاب فان الاستقطاب الناتج من الاقطاب الكهربائية له علاقة وثيقة في تكوين شحنة العينة الموجودة بين القطبين وهذا يعتمد على تركيب العينة والمسافات والشوائب الموجودة ضمن العينة. ونلاحـظ مـن خـلال الشـكل (4-8) ان ثابت العزل الكـهربائي لمـتراكب PS/MWCNTs عند ترددات مختلفة (0.1,1,2,3,4,5) MHz)) يزداد بزيادة تركيز MWCNTs، وبصورة عامة فان هذه الزيادة في قيمة ثابت العزل الكهربائي تعزى الى زيادة الاستقطابية [98]. وهذا السلوك يتفق مع نتائج الدراسة [48].



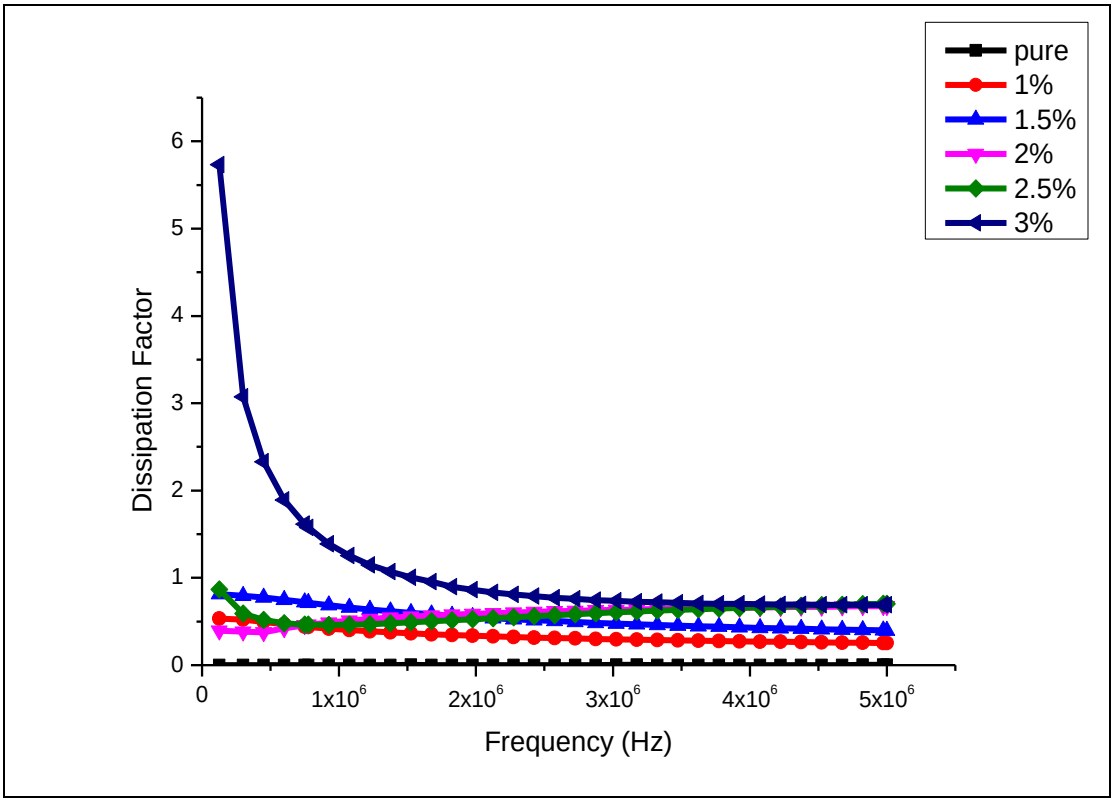
الشكل (4-7): تغير ثابت العزل الكهربائي لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد



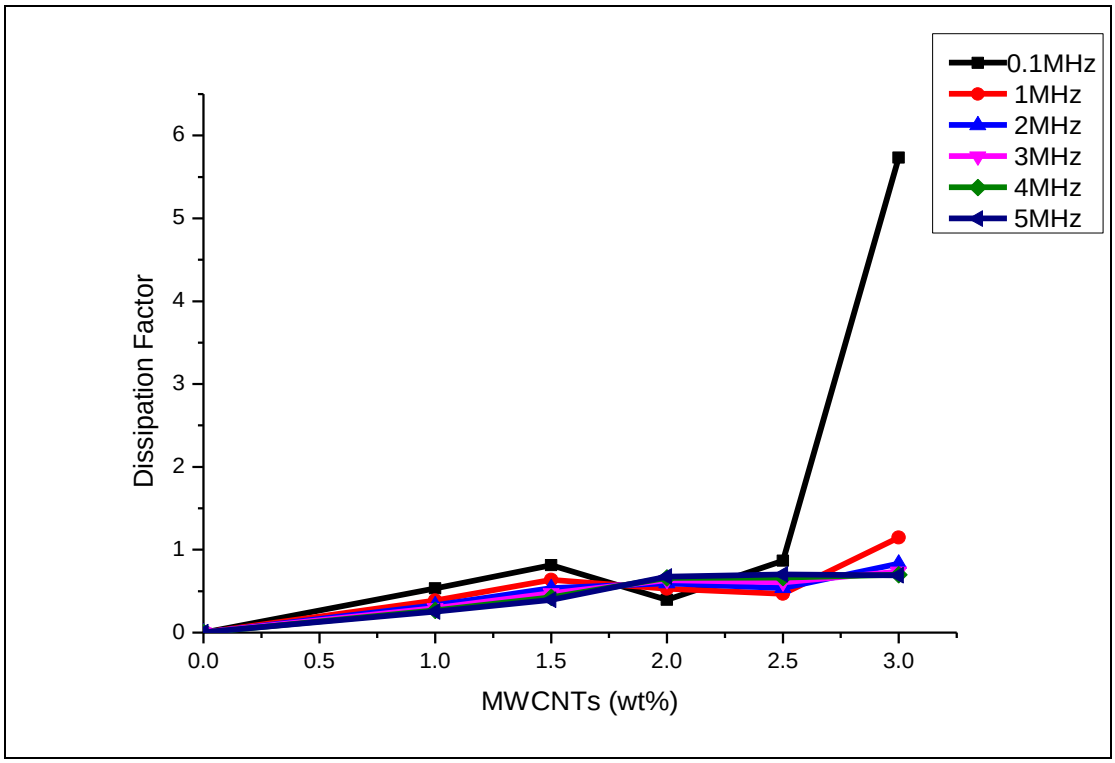
الشكل (4-8): تغير ثابت العزل الكهربائي لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة

4-5-2عامل الفقد Dissipation Factor

عامل الفقد هو نسبة فقد القدرة في المواد العازلة كهربائيا الى القدرة الكلية المنتقلة خلال العازل. وتم حساب عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة (0,1,1.5,2,2.5,3) wt%)) من MWCNTs عند درجة حرارة الغرفة، اذ نلاحظ من خلال الشكل (4-9) إن عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs يقل مع زيادة التردد ولجميع العينات وصولا الى التردد (3MHz) وعند الترددات العالية يكون عامل الفقد ثابت وغير معتمد على التردد. ونلاحظ من خلال الشكل (4-10) ان عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs عند ترددات مختلفة (0.1,1,2,3,4,5) MHz)) يزداد بزيادة تركيز MWCNTs والسبب في ذلك يعود الى زيادة عدد الوحدات المستقطبة الناتجة عن السطح البيني بين مادة الاساس ومادة التدعيم [57]. وهذا السلوك يتفق مع نتائج الدراسة [60].



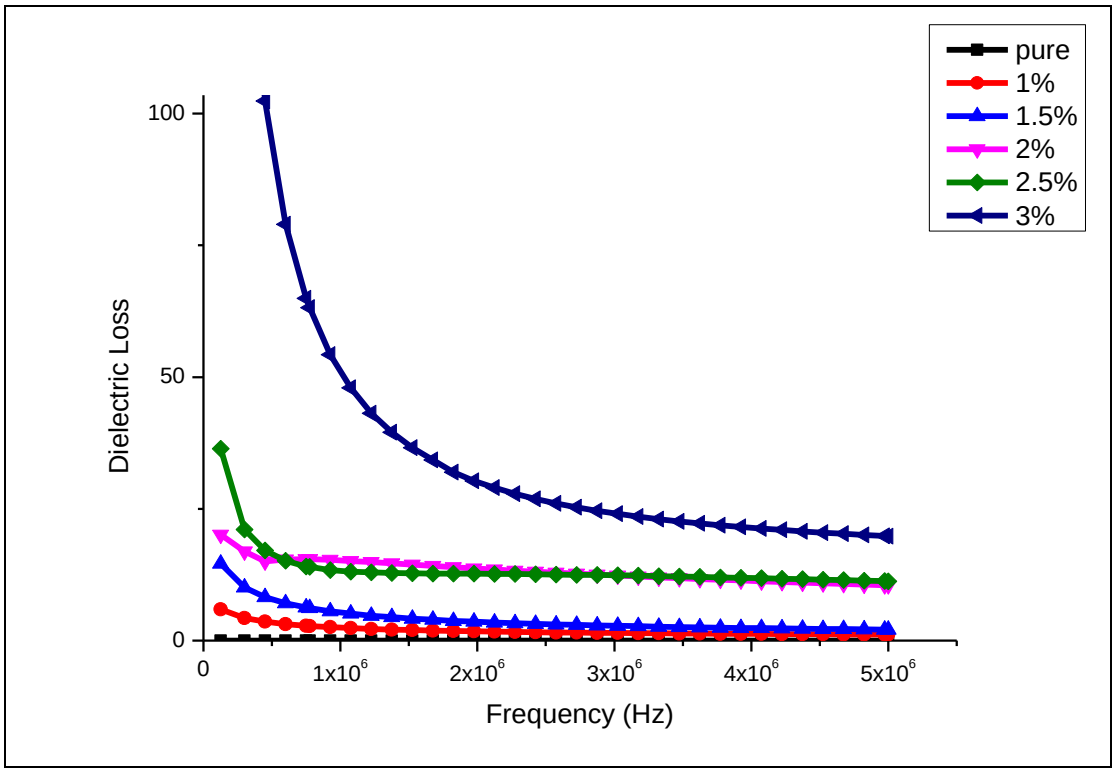
الشكل (4-9): تغير عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد



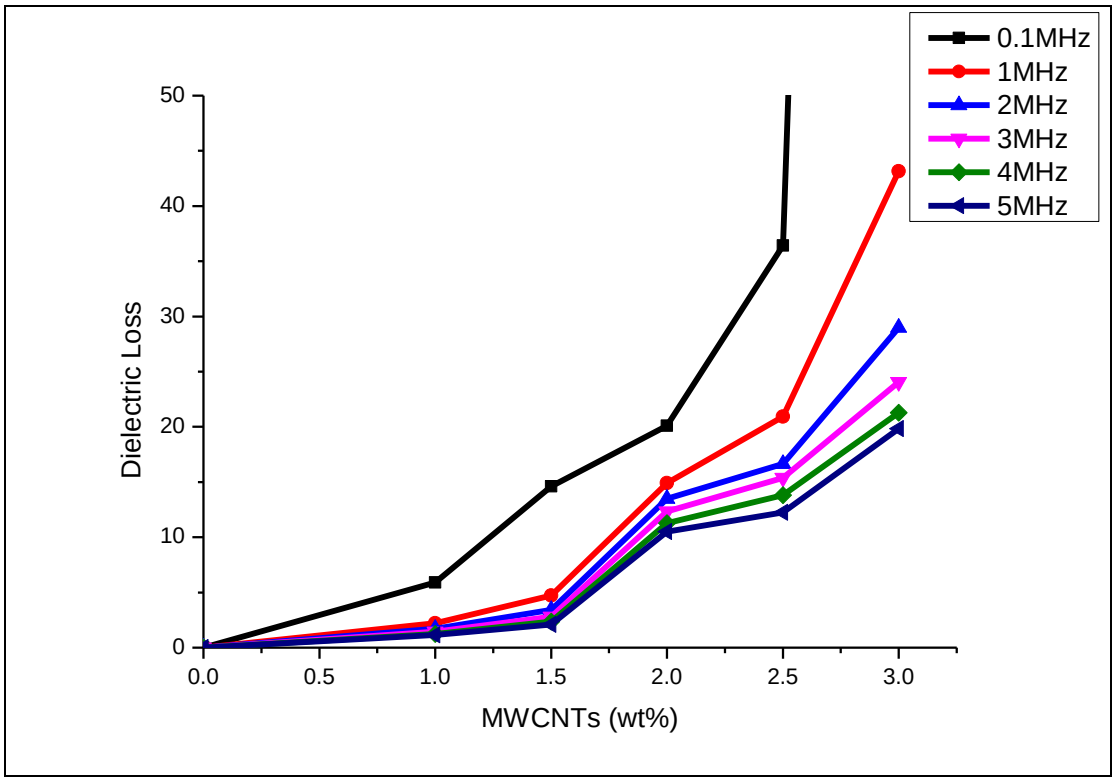
الشكل (4-10): تغير عامل الفقد لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة

4-5-3 الفقد العزلي Dielectric Loss

هو ذلك الجزء من طاقة المجال الكهربائي التي تتبدد كحرارة خلال العازل الكهربائي. تم حساب الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة (0,1,1.5,2,2.5,3) wt%) من MWCNTs عند درجة حرارة الغرفة، اذ نلاحظ من خلال الشكل (4-11) أن الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs يقل مع زيادة التردد ولجميع العينات، ونلاحظ ان قيمة الفقد العزلي عالية في الترددات الواطئة نتيجة تحركية ثنائيات الاقطاب ولذلك عدم مواكبة ثنائيات الاقطاب للمجال الكهربائي المسلط ويبقى الفقد العزلي ثابت في الترددات العالية [52]. إذ نلاحظ من خلال الشكل (4-12) ان الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs عند ترددات مختلفة (0.1,1,2,3,4,5) MHz)) يزداد بزيادة تركيز MWCNTs وهذا السلوك يتفق مع نتائج الدراسة [59].



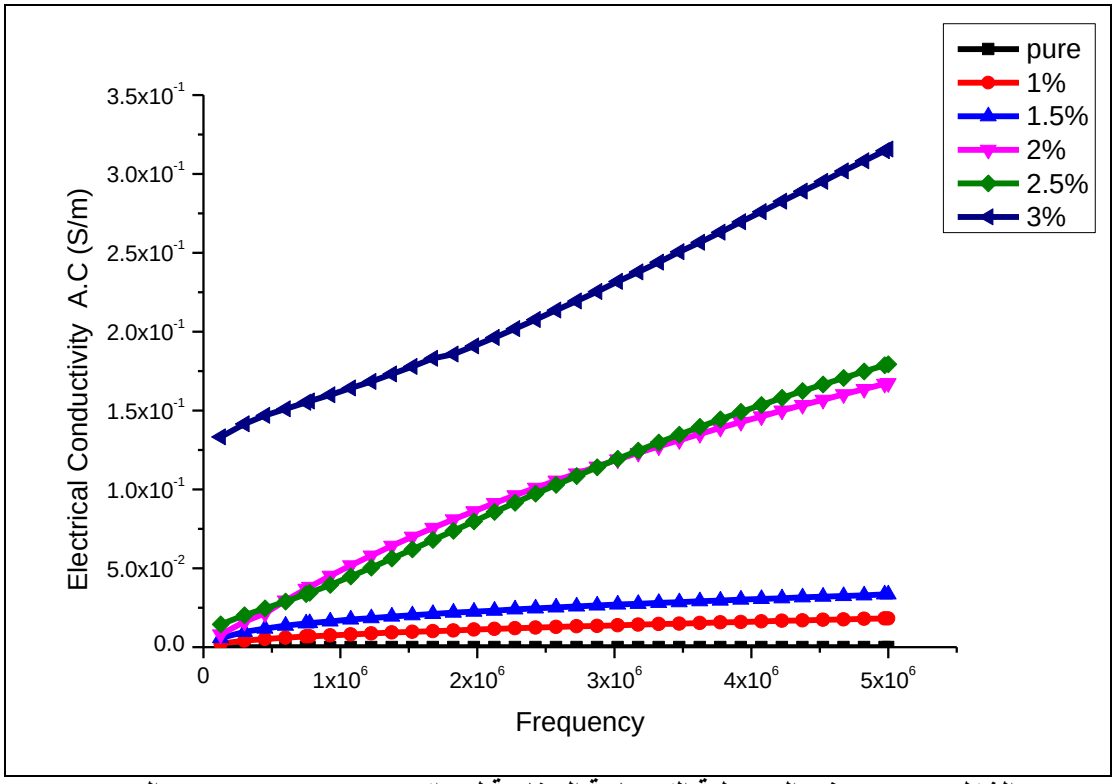
الشكل (4-11): تغير الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد



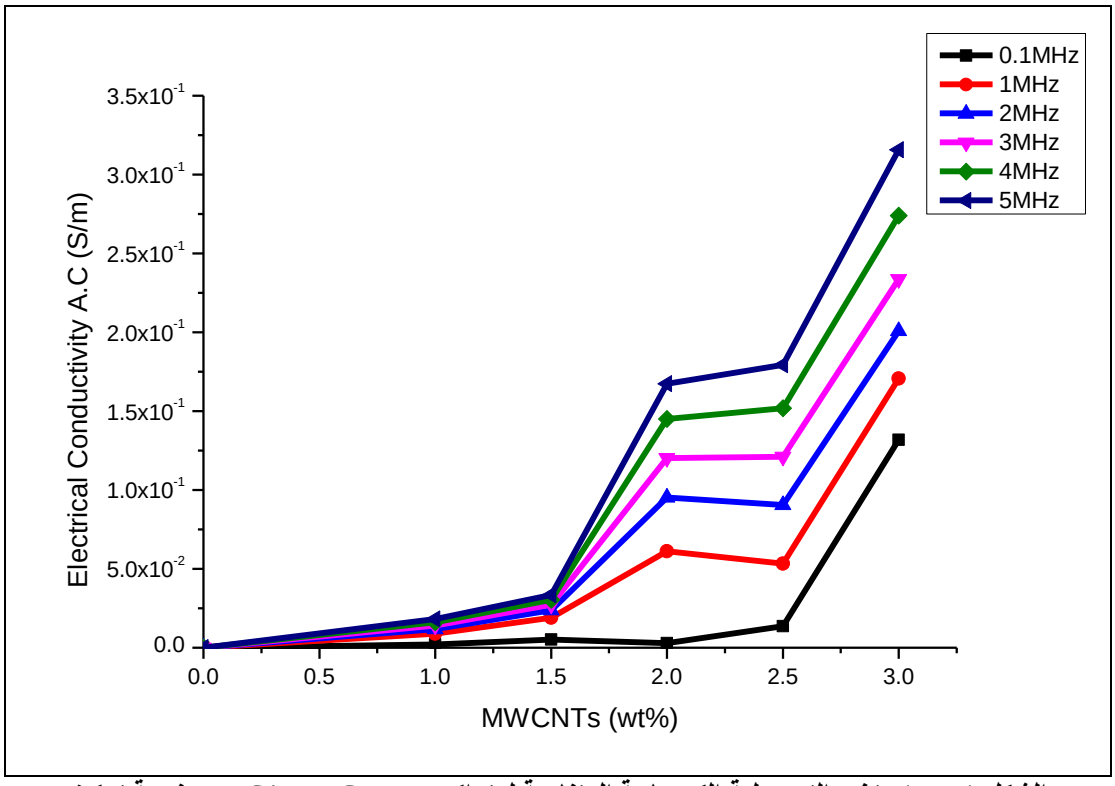
الشكل (4-12): تغير الفقد العزلي لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة

4-5-4 التوصيلية الكهربائية المتناوبة Electrical Conductivity (A.C)

ان التوصيلة الكهربائية المتناوبة هي دالة للتردد. إذ تم حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكب PS/MWCNTs بنسب وزنية مختلفة (0,1,1.5,2,2.5,3) wt%)) من MWCNTs عند درجة حرارة الغرفة وبالاعتماد على المعادلة (2-20)، اذ نلاحظ من خلال الشكل (4-13) زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة التردد ولجميع العينات. ونلاحظ من خلال الشكل (4-14) ان التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكب PS/MWCNTs عند ترددات مختلفة (0.1,1,2,3,4,5) wt%)) تزداد بزيادة تركيزMWCNTs، وهذه الزيادة تتاثر بشدة بالعديد من العوامل ومنها نقاء المادة والتشتيت، وقد لاحظنا ان زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة هي زيادة منتظمة بزيادة تركيز MWCNTs وهذ مما أنعكس على قيم ثابت العزل الكهربائي اذ كانت الزيادة في قيمة ثابت العزل الكهربائي هي زيادة متجانسة مع زيادة تركيز MWCNTs وهذا يوضح أن قيمة القطبية وكمية الطاقة المخزونة تتناسب طرديا مع تركيز MWCNTs، ويعزى سبب الزيادة في قيمة التوصيلية الكهربائية مع زيادة تركيز MWCNTs الى ان التوصيلية الكهربائية لـ MWCNTs تكون عالية مقارنة بالتوصيلية الكهربائية لمادة الاساس (البوليمرPS) والتي تكون قليلة فضلا عن تكون شبكة من MWCNTs على شكل تكتلات عند زيادة تركيز MWCNTs مما تكون مسار مستمر موصل داخل المادة المتراكبة كلما زادت نسبة [57] MWCNTs. وبسبب تكون المسار المستمر يؤدي الى زيادة قيمة التوصيلية الكهربائية وتحدد قيمتها بواسطة تاثير الاستقطابية وحركة الالكترون في مادة الاساس وهذا السلوك يتفق مع نتائج الدراسة [60].



الشكل (4-13): تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكب PS/MWCNTs مع التردد



الشكل (4-14): تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكب PS/MWCNTs مع نسبة تركيز MWCNTs عند ترددات مختلفة

الفصل الخامس

الإستنتاجات والمشاريع المستقبلية

1-5 الاستنتاجات Conclusions

1- اضافة انابيب الكاربون النانوية (MWCNTs) الى البوليمر بولي ستايرين (PS) تسبب تحسن في الخصائص الحرارية (درجة حرارة الانتقال الزجاجي ومعامل التوصيل الحراري) لمتراكبات PS/MWCNTs، وهذا بدوره يدل على التأثير الايجابي لـــ MWCNTs على المادة المتراكبة البوليمرية نتيجة الترابط القوي بين مادة الاساس (PS) ومادة التدعيم (MWCNTs) والتشتيت المتجانس لـــ MWCNTs.

2- الزيادة في درجة حرارة الانتقال الزجاجي ومعامل التوصيل الحراري لمتراكبات PS/MWCNTs تكون قليلة مع زيادة نسبة تركيز MWCNTs نتيجة التوجه العشوائي لـ MWCNTs داخل البوليمر.

3- زيادة صلادة متراكبات PS/MWCNTs مع زيادة نسبة تركيز MWCNTs نتيجة حجم MWCNTs وصلادتها العالية داخل المادة البوليمرية.

4- ان قيم ثابت العزل الكهربائي، عامل الفقد، الفقد العزلي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكبات PS/MWCNTs تزداد مع زيادة نسبة تركيز MWCNTs نتيجة استقطاب السطح البيني.

5- نقصان في الخصائص العزلية (ثابت العزل الكهربائي، عامل الفقد والفقد العزلي) لمتراكبات PS/MWCNTs مع زيادة التردد لجميع التراكيز في الترددات الواطئة، اما في الترددات العالية فان الخصائص العزلية لا تعتمد على التردد وتبقى ثابتة مما يشير الى امكانية استخدام هذه المتراكبات في الاجهزة التي تتطلب استقرار في الخصائص العزلية في الترددات العالية.

6- بشكل عام ومن خلال نتائج هذا البحث يمكن ان نستنتج الى ان هذه المتراكبات النانوية يمكن استخدامها في تطبيقات تقاوم الخدش عند تعرضها الى الخدش في التراكيز العالية وداخل الابنية التي تكون فيها درجة الحرارة منخفضة.

7- طريقة تقنية الموجات فوق الصوتية التي استعملت في هذا البحث ليست الطريقة الاكثر فعالية لتفريق MWCNTs في PS.

2-5 المشاريع المستقبلية Further Works

1- دراسة تأثير اشعة كاما على الخصائص الكهربائية والحرارية والميكانيكية لمتراكبات PS/MWCNTs.

2- دراسة تأثير استخدام انواع مختلفة من انابيب الكاربون النانوية (SWCNTs, DWCNTs) على الخصائص الفيزيائية لمتراكبات PS/MWCNTs.

3- استخدام المجال الكهربائي لتوجه MWCNTs المركبة للحد من عشوائية تشتت MWCNTs لمتراكبات PS/MWCNTs.

4- استخدام بوليمرات جديدة مع MWCNTs وخلائط بوليمرية مع PS.

5- دراسة تاثير المعالجة السطحية لـ MWCNTs على الخصائص الميكانيكية والكهربائية لمتراكبات PS/MWCNTs.

المصادر

References

[1]- K. K. Chawla, "Composite Materials: Science and Technology", Springer, New York, (2012).

[2]- W. J. Work and K. Horie, "Polymer Blends Definiation", International Union of Pure and Applied Chmiestry, (2004).

[3]- D. B. Marghitu, "Mechanical Engineering Hand Book", Academic Press, (2001).

[4]- S. L. Kakani and A. Kakani, "Material Science", New Age International LTD Publishers, (2004).

[5]- M. A. Meyers and K. K. Chanla , "Mechanical Behavior of Materials" , prentice Hall, New Jersey, (2008).

[6]- B. Cantor, F. P. E. Dunne and I. C. Stone, "Metal and Ceramic Matrix Composites", Taylor and Francis Group, (2003).

[7]- J. G. Morley, "High Performance Fiber Composites", University of Nottingham Academic press, England, (1987).

[8]- S. I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth and W. Göpel, "Multi-Electrode Zirconia Electrolyte Amperometric Sensors", Solid State Ionics, Vol. 136, p.p. 543-547, (2000).

[9]- S. Thomas, J. Kuruvilla, S. K. Malhotra, K. Goda and M. S. Sreekala, "Polymer Composites", Wiley-VCH Verlag, (2012).

[10]- C. P. Paul and M. M. Coleman, "Essentials of Polymers Science and Engineering", DEStech publications, Inc, (2009).

[11]- L. Michaelson," Polymers Science and Technology", Nova Science Publications, Inc, (2014).

[12]- C. A. Harper, "Handbook of Plastics Elastomers and Composites", Mc Graw Hill Companies, Inc, (2002).

[13]- R. A. Pethrick, A. M. North and A. Taweechai, "Introduction to Molecular Motion in Polymers", Whittles Publishing, (2011).

[14]- M. S. Bhatnagar, "A textbook of Polymers, Basic Concepts", New Age Publishers, New Delhi, (2007).

[15]- S. Amin and M. Amin, "Thermoplastic Elastomeric (TPE) Materials and their Use in Outdoor Electrical Insulation", Advance Materials Science, Vol. 29, p.p. 15-30, (2011).

[16]- D. I. Bower, "An Introduction to Polymer Physics", Cambridge (2002).

[17]- J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", Prentice Hall, Inc, Upper Saddle Rivers, Newjerscy, (2003).

[18]- A. M. Sura, "Effect of Glass Additive on Wearing Resistance of Polymer on (Polymer – Glass) Composites", M.Sc Thesis,University of Baghdad, (2013).

[19]- محمد، مجدي عبدالله واصل، "كيمياء البوليمرات"، كلية العلوم، جامعة الازهر، دار الفجر للنشر والتوزيع، الطبعة الثانية (2008).

[20]- B. Louis, H. Jean and L. A. Shadi, "Effect of Molecular Weight on Glass Transition by Diflerential Scanning Calorimetry", Canadian Journal of Chemistry, Vol.52, p.p. 3710-3714, (1974).

[21]- S. Luyi, J. T. O'Reilly, C. W. Tien and H. J. Sue, "Preparation of Eletrically Conductive Polystyrene/Carbon Nanofiber Nanocomposite Films", Journal of Chemical Education, Vol. 85, p.p. 1105-1107, (2008).

[22]- C. Gianfranco and N. Francesca, "Reversible Thermochromic Nanocomposites Based on Thiolate-Capped Silver Nanoparticles Embedded in Amorphous Polystyrene", Materials, Vol. 2, p.p.1323 - 1340, (2009).

[23]- W. K. Hassn, "Studying Dielectric Properties of Polystyrene-Bentonite Composite and Effective Parameters", Journal of Kufa-Physics, Vol. 41, No. 2, p.p. 23-28, (2011).

[24]- W. K. Hassan, "Effect of Iraqi Bentonite granules addition on physical characteristics for polystyrene", Journal University of Karblaa Vol. 13, No.1, p.p. 257-270, (2015).

[25]- S. C. Sharma, "Composite Materials", Narosa Publishing House, India, (2000).

[26]- J. W. Weeton, M. P. Dean and L. T. Karyn, "Engineering's Guide to Composite Material", published by American society for matels, U.S.A. (1987).

[27]- السامرائي، عدنان رعد، "دراسة الخواص الفيزيائية لراتنج البولي استرغيرالمشبع المقوى بمواد طبيعية كبدائل صناعية"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، (2004).

[28]- M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", Mc Craw-Hill Co, (1984).

[29]- J. Lusis, R. Woodhams and M. Xanthos, "The Effect of Flake Aspect Ratio on the Flexural Properties of Mica Reinforced Plastics", Polymer Engineering and Science", Vol. 13, No. 2, p.p.139-145, (1973).

[30]- M. P. Groover, "Fundamentals of Modern Manufacturing", prentice- Hall, Upper Saddle River, New Jersey, (1996).

[31]- صالح، هيثم رزوقي، "دراسة خواص المواد البوليمرية المقواة بدقائق الالمنيوم"، رسالة الماجستير، قسم هندسة الانتاج والمعدات، الجامعة التكنولوجية، (2002).

[32]- A. Berlin and S. Volfson, "Principle of Polymer Composites" , Springer-Overflag, New york, (1986).

[33]- V.V. Vasiliev and E. Morozov, "Advanced Mechanics of Composite Materials ", Elsevier, (2013).

[34]- الاسكندراني، محمد شريف، "تكنولوجيا النانو من اجل غد افضل"، الكويت، عالم المعرفة، (2010).

[35]- جهاد، مصطفى عبد الكريم، "تحضير ودراسة متراكبات بوليمرية مدعمة بمواد نانوية"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، (2016).

[36]- زياد، طارق خضير، "تصميم وتصنيع التراكيب النانوية المنماة بتقنية APCVD ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية وظروف الترسيب للمركب (ZnO:Fe) "، اطروحة دكتوراه، كلية التربية ابن الهيثم، جامعة بغداد، (2011).

[37]- محمود، محمد سليم صالح، "تقنية النانو وعصر علمي جديد" مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، (2015).

[38]- M . J. O'Connell, "Carbon Nanotubes Properties and Applicat Ions" ,CRC Press, International Standard Book, (2006).

[39]- L. C. Qin, "Determination of the Chiral Indices (n,m) of Carbon Nanotubes by Electron Diffraction", Physical Chemistry Chemical Physics, , Vol. 9, p.p. 31-48, (2007).

[40]- F. Allhoff, P. Lin and D. Moore, "What is Nanotechnology and Why Does it Matter?: From Science to Ethics", John Wiley and Sone, (2010).

[41]- I. Takesue, J. Haruyama, N . Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai and H. Shinohara, "Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes", Physical Review Letters ,Vol. 96, p.p. 57001-57005, (2006).

[42]- S. Belluci,"Carbon Nanotubes: Physics and Applications", Physical Status Solidi (c), Vol. 2, p.p. 34-47, (2005).

[43]- B. Bhushan, "Handbook of Nanotechnology", Spinger-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (2004).

[44]- P. Alexandra, G. Mhairi, M. Karin, and P. M. Jeremy, "Direct Iamging of Single-Walled Carbon Nanotubes in Cells", Nature Nanotechnology, Vol. 2, p.p. 113-117, (2007).

[45]- هبـــة، جمعة جعفر، "تـــأثير الالياف عـــلى سلوك الاخمـــاد للـــمواد الـــمركبة ذات اســـاس بوليمري "، رسالة ماجستير، كلية العلوم التطبيقة، الجامعة التكنولوجية، (2010).

[46]- N. K. Alian, "Study of the Environmental Conditions Effect on High Density Polyethylene Composites Reinforced with Carbon Black ", M.Sc Thesis,University of Babylon, (2004).

[47]- Y. Yonglai, C.G. Mool, L. D. Kenneth and W. L. Roland, "The Fabrication and Electrical Properties of Carbon Nanofibre–Polystyrene Composites", Nanotechnology, Vol. 15, p.p. 1545-1548, (2004).

[48]- G. D. Liang and S. C. Tjong, "Electrical Properties of Percolative Polystyrene/Carbon Nanofiber Composites", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, p.p. 214-220, (2008).

[49]- P. G. Brian, P. Abhijit, E. P. Jonathan and T. F. Warren, "Glass Transition Behavior of Single-Walled Carbon Nanotube-Polystyrene Composites", Macromolecules, Vol .42, p.p. 6152-6158, (2009).

[50]- A. Sorrentino , L. Vertuccio and V. Vittoria, "Inf lunce of Multi – Walled Nanotubes on the β form Crystallization of Syndiotactic Polystyrene at Low Temperture", Polymer Letters, Vol. 4, No. 6, p.p. 339-345, (2010).

[51]- E. J. Park, L. Jeongwoo, J. Dongsoo and E. S. Sang, "Thermal and Electrical Properties of PS/MWCNT Composite Prepared by Solution Mixing: Effect of Surface Modification of MWCNT" , Elastomers and Composites, Vol. 45, No. 1, p.p. 17-24, (2010).

[52]- B. H. Rabee and A. Hashim, "Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes-Polystyrene Composites", European Journal of Social Sciences, Vol. 60, No. 2, p.p. 229-236, (2011).

[53]- A. A. Ayman, M. M. Moustafa and A. O. Adel, "Enhance –Ment in Mechanical Properties of Polystyrene Filled with Carbon Nano-Particulates (CNPS)", Nano Science and Engineering, Vol. 2, p.p. 103-109, (2012).

[54]- H. R. Bahaa and H. Ahmed, "Dielectric Properties of (PS-$BaSO_4.5H_2O$) Composites", European Journal of Social Sciences, Vol. 32, No. 3, p.p. 316-320, (2012).

[55]- C. Zhi, "Boron Nitride Nanotube/Polystyrene Composites", JSM Nanotechnol Nanomed,Vol. 1, No. 1, p.p.1005-1006, (2013).

[56]- K. S. Virendra, B. Sudeshna, P. Kamlesh, K. S. Surender, C. M. Navin and P. T. Ram, "Electrical and EMI Shielding Charact-erization of Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Composites" Applied Polymer Science, Vol. 131, p.p. 40201-40210, (2014).

[57]- K.K. Verma, M. S. Alam, R. K. Sinha and R. K. Shukla, "Dielectric, Electrical and Microstrutural Properties of Unfilled and MWCNTs Filled Polystyrene Nanocomposites Prepared by in-situ Polymerization Techniqu Using Ultrasonic Irridiation", Applied Physics, Vol. 52, p.p. 614-619, (2014).

[58]- M. Arjmand and S. Uttandaraman, "Broadband Dielectric Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Composites", Polymer Eenineering and Science, Vol. 55, p.p. 173-179, (2015).

[59]- A. I. Barzic and R. V. Barzic, "Thermal Conduction in Polystyrene/ Carbon Nanotubes: Effect Nanofiller Orientation and Percolation Process", Revue Roumaine de Chimie , Vol. 60, p.p. 803-807, (2015).

[60]- H . A. Mohamed and A. J. Saadi, "Graphene Nanoplatelet–Polystyrene Nanocomposite: Dielectric and Charge Storage Behaviors", Electronic Materils, Vol. 45, p.p. 3532-3539, (2016).

[61]- R. Andrews, D. Jacques, M. Minot and T. Rantell, "Fabrication of Carbon Multiwalled Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. Macromolecules", Materials, Vol. 287, p.p. 395-403, (2002).

[62]- E. L. Camponeschi, "Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Based Composites", Ph.D Thesis, Georgia Institute of Technology, (2007).

[63]- A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa and A. Rousset, "Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes", Carbon, Vol. 39, p.p. 507-514, (2001).

[64]- M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen and J. M. Gibsoj, "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes", Nature, Vol. 381, p.p. 678-680, (1996).

[65]- M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Noloni, T.F. Kelly and R. S. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load", Science, Vol. 287, No.5453, p.p. 637-640, (2000).

[66]- M. V. Sangaranarayanan and V. Mahadevan, "Physical Chemistry", CRC Press, (2012).

[67]- أ. أنا. تاكر، "الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات"، ترجمة اكرم محمد عزيز، جامعة الموصل، (1984).

[68]- A. J. Kareem and R. O. Mizher, "Structural Study Of Rheological And Mechanical Properties Of Polyvinyl Alcohol By Ultrasonic", Pure and Applied Sciences, Vol. 21, No. 3, p.p. 968-977, (2013).

[69]- V. D. Krevelen and T. K. Nijenhuis, "Properties of Polymers", Elsevier, (2009).

[70]- S. R. Illiger, K. P. Rao and T. Demappa, "Miscibility Studies of HPMC/PVA Blends in Water by Viscosity, Density, Refractive Index and Ultrasonic Velocity Method ", Carbohydrate Polymer, Vol. 74, p.p.779-782, (2008).

[71]- T. N. Hukerby and J. C. Bevington ,"Studies of end-groups in polystyrene using ^{1}H NMR ", European Polymer, Vol. 42, p.p. 1433-1436, (2006).

[72]- P. W. Atkins, "Physical Chemistry", University of Oxford, Italy, 6th Ed, (2001).

[73]- T.R. Crompton, ,"Polymer Reference Book" , Rapra Technology Limit Lilley J.S, (2006).

[74]- نجيبة، عبدالله الحمداني، "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للبوليمرات الالكتروليتية PPA, PAA, PEI الذائبة في الماء"، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (1996).

[75]- P. Atkins and J. D. Paula, " Elements of Physical Chemistry",6th Ed, Oxford University Press, (2012).

[76]- B. R. Rao, V. R. Raju and K. R. Mohana, "Effect of fibre shape on transverse thermal conductivity of unidirectional composites", Springer India,Vol. 40, p.p. 503-513, (2015).

[77]- R. O. Bolt and J. G. Carrol, "Radiation Effect of Organic Materials", Academic press, New York, (1963).

[78]- J. W. Nicholson, "The Chemistry of Polymers ", University of Greenwich, U.K, (2012).

[79]- T. G. Fox and P. J. Flory, "The Glass Temperature and Related Properties of Polystyrene Influence of Molecular Weight", Polymer Chemistry, Vol. 14 , p.p. 315-319, (1954).

[80]- W. D. Callister and G. David, " Material Science and Engineering , An Introduction" , 9th Ed, John wiley and Sons Inc, (2014).

[81]- Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites", Progress in Polymer Science, Vol. 36, No7. p.p. 914-944, (2011).

[82]- S. A. Salman, N. A. Baker and M. R. Jwameer, "Synthesis and Study of Some Optical and Thermal Propertise of (PVA-CuCl) Films", Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 5, No.12, P.P. 25-32, (2015).

[83]- رولا، عبد الخضير عباس الصافي،" دراسة الخصائص الحرارية والميكانيكية لمادة النوفولاك ومتراكباتها" ، رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، (2001).

[84]- D. C. William, "Fundnmentals of Materials Science and Engineering", Jhon Wiley and Sons Inc, (2003).

[85]- نور، ظايف حايف الشواك، "تحضير و درسة الخصائص الفيزيائية لمادة متراكبة ذات اساس بوليمري مدعمة بمواد نانوية"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2014).

[86]- K.C. Kao, "Dielectric phenomena in solid", Elsevier Academic press, (2004).

[87]- H. R. Allcocke, F. W. Lampe and J. E. Mark, "Contemporary Polymer Chemistry", 3rd Ed, Pearson Education, Inc, Upper Saddle River, New Jersey, (2003).

[88]- A. Gupta and K. Santosh, "Materials Science for Engineering", CBS Publishers and Distributors, New Delhi, (2004).

[89]- S. C. Tjong and Y. M. Mai, "Physical Propertise and Applications of Polymer Nanocomposites", Woodhead Publishing Limited, (2010).

[90]- R. E. Nwenham, "Propertise of Materials Anisotropy Symmetry, Structure", Oxford University Press, (2005).

[91]- R. A. Abbas, "Studing Some Dielectric Properties and Effective Parameters of Composite Materials Containing of Novolak Resin ", Engineering and Technology, Vol. 25, No. 8, p.p. 277-288, (2007).

[92]- T. W. Dakin, "Conduction and Polarization Mechanisms and Trends in Dielectrics," IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 22, No. 5, p.p. 11-20, (2006).

[93]- P. Maheshwari, "Electronic Components and Processes", New Age International Publishers: New Delhi, India, (2007).

[94]- J. Behari, "Microwave Dielectric Behavior of Wet Soils", Springer Netherlands, (2005).

[95]- R. H. Boyd and G. Smith, " Polymer Dynamics and Relaxation", Cambridge University Press, (2007).

[96]- J. Fromageau , E. Brusseau, D. Vray, G. Gimenez and P. Delachartre, "Characterization of PVA Cryogel for Intravascular Ultrasound Elasticity Imaging", IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics and Frequency Control, Vol. 50, No. 10, p.p. 1318 -1324, (2003).

[97]- A. A. Mohammad, A. O. Ali and H. A. Edreese , "Synthesis and Characterization of the in Situ Bulk Polymerization of PMMA Containing Graphene Sheets Using Microwave Irradiation", Molecules, Vol. 18, p.p. 3152-3167, (2013).

[98]- G. C. Psarras, K. G. Gatos, P. K. Karahaliou, S.N. Georga, C. A. Krontiras and J. Karge, "Relaxation phenomena in rubber/layered silicate nanocomposites", Express Polymer Letters, Vol. 1, p.p. 837-845, (2007).

Abstract

Polymer matrix composites (PMCs) are one of the most important composites due to their ability to incorporate a number different of materials. As it has been the focuses in this recearch on characterization of thermoplastting Polymer polystyrene (PS) based containing multi walled carbon nanotubes (MWCNTs) with different weight percentages. The solution processing with help of Chloroform as a solvent have been used to prepare the composites of polystyrene and carbon nanotubes (PS/MWCNTs) with different weight fractions ((0,1, 1.5, 2, 2.5 and 3) wt%) of MWCNTs. And the study effect of MWCNTs and the with weight percentages above on thermal properties of (glass-transaltion tempearture and thermal conductivity coefficient) and mechanical properties and dielectric properties of (dielectric constant, dissipation factor, dielectric loss and (a.c) electric conductivity) of PS/MWCNTs composites as a function of the frequency at room temperature.

The results showed the presence of a noticeable increase in values of glass-transaltion temperature and thermal conductivity coefficient and hardness as the weight percentage of MWCNTs increases. And also showed that the values of dielectric constant, dissipation factor and dielectric loss decreases with increasing the frequency and increases with increase in weight percentage of MWCNTs. And results the (a.c) electrical conductivity increases with increasing the frequency and increases with increase in weight percentage of MWCNTs.

Show of this research also the possibility of the developing and use of PS/MWCNTs composites in various applications.

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

Study of Some Physical Properties of Polystyrene (PS) Reinforced by Carbon Nanotubes Composites

A Thesis
Submitted to the Council of Sciences College University of Diyala,
in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Sciences
in Physics

By

Hamed Abd Alameer Younis Mkheaber
(B.Sc. in physics 2014)

Supervised By

Prof. Dr.Sabah Anwer Salman

Prof. Dr.Najiba Abdullah Hassan

2016 A.D. **1437 A.H.**