



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



دراسة تأثير أملاح الصوديوم على بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فنائيل الكحول (PVA)

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

من قبل

هدى تركي حومد

بكالوريوس علوم فيزياء ٢٠١٤ م

بإشراف

أ.د. صباح انور سلمان

٢٠١٨ م

١٤٣٩ هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ أَقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ ﴿١﴾ خَلَقَ الْإِنْسَانَ

مِنْ عَلَقٍ ﴿٢﴾ أَقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾ الَّذِي عَلَّمَ

بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾ عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ ﴿٥﴾ ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

العلق (١ - ٥)

الإهداء

إلى منارة العلم إلى الأمي الذي علم المتعلمين إلى سيد الخلق أجمعين

إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وآله وسلم

إلى الأرض التي احتضت الأنبياء والأولياء والعلماء ... إلى الأرض التي لأجل العيش فيها دفعنا الدماء

تلو الدماء

بلدي العراق

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى بسمه الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب

أمي الحبيبة

إلى من كلله الله بالهبة والوقار .. إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل اسمه بكل افتخار

.. أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى .. كلماتك نجومًا

أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد

أبي الغالي

إلى روح اخي الذي أدمى قلبي الما حيدر رحمه الله

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم .. والسعادة في ضحكتهم

إلى الوجوه المفعمة بالبراءة ولمحبتكم أزهرت أيامي وتفتحت براعم الغد

إخوتي وأخواتي

هدى

أهدي هذا الجهد وأسأل الله القبول .

شكر وتقدير

أحمدُ الله (عز وجل) فوق حمد الحامدين ، وأشكرهُ فوق شكر الشاكرين ، وأُصلي وأُسلم على من بعثه رحمة للعالمين مُحَمَّد (صل الله عليه وآله وسلم) .

في هذا الموضوع من البحث لا بُدَّ لي أن أُسطر فيه كلمات شكرٍ لكل يدٍ بيضاء مُدَّت لمساعدتي وإنجاز عملي هذا ، إذ تعلق الكثير من الذوات في الذهن فلا بُدَّ أن يُردَّ الفضلُ الى اهله، ولعلي استهلمهم بأساتذتي المُشرفِ الفاضل، (الدكتور صباح أنور سلمان) اشكره على تواصله وتوجيهاته السديدة وعمله طوال فترة البحث، إذ ساعدني علمه في تذليل الصعاب على طريق أنجاز بحثي مما زاده فائدةً ورياسةً علمية، فالله أسأل ان يجزيه عني خير الجزاء . وأود أن أعبر عن امتناني وشكري الى عمادة كلية العلوم ورياسة قسم الفيزياء ، واتقدم بالشكر والتقدير والعرفان الى جميع أساتذتي في قسم الفيزياء وأخص بالذكر منهم (الدكتور زياد طارق خضير(رئيس قسم الفيزياء)، الدكتور نبيل علي بكر، الدكتور عمار عايش حبيب، الأستاذة هند وليد عبدالله، الأستاذ أنور، الأستاذ رافد، الأستاذ محمد و الأستاذ عمار) والدكتور فاضل لفته و الأستاذ عمر غازي من قسم الكيمياء - كلية العلوم. والأستاذ واثق كريم صالح من وزارة العلوم والتكنولوجيا دائرة بحوث المواد وخالص الشكر لمنتسبي مكتبة كلية العلوم لما قدموه لي من المساعدة والمصادر بكل صبر ورحابة صدر. وأتقدم بشكري الجزيل إلى زملائي وزميلاتي طلبة الدراسات العليا وأخص منهم زميلتي التي كانت معي دوماً الأخت العزيزة (سلمى)، كما أتقدم بخالص الشكر وجزيل الامتنان إلى أخي (مصطفى) الذي قدم لي أعلى درجات المساعدة والتعاون وغرس في نفسي الطموح والمثابرة والاصرار.

هدى

إقرار المشرف

أقر بأن اعداد الرسالة تم تحت اشرافي في قسم الفيزياء / كلية العلوم - جامعة ديالى/ وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

أسم المشرف: د. صباح أنور سلمان

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٧ م

توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات المتوافرة، أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى - كلية العلوم - قسم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٧ م

اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة أدناه نشهد أننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة ((دراسة تأثير أملاح الصوديوم على بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فنانيل الكحول (PVA)) المقدمة من قبل الطالبة (هدى تركي حومد) وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. عبد الحميد رحيم مهدي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)/ قسم العلوم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٨ م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٨ م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م. د. بهجت بهلول كاظم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة المستنصرية/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٨ م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ.د. صباح أنور سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٨ م

مصادقة عمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم: أ.د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / ٢٠١٨ م

إقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة ((دراسة تأثير أملاح الصوديوم على بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فنائل الكحول (PVA)) لل طالبة (هدى تركي حومد) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

الاسم: أ.د. نجيبة عبدالله حسن الحمداني

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية/ كلية التربية/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / ٢٠١٨ م

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (دراسة تأثير أملاح الصوديوم على بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فنائل الكحول (PVA)) للطالبة (هدى تركي حومد) لغويًا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع :

الاسم : ا.د. مازن عبد الرسول سلمان

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية التربية الأساسية/ قسم اللغة العربية

التاريخ: / / ٢٠١٨

البحوث المنشورة

- [1] S. A. Salman, N. A. Bakr and H. T. Homad, “ DSC and TGA Properties of PVA Films with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Salt ”, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, Vol. 8, No. 2, pp. 1-11, (2018).
- [2] S. A. Salman, N. A. Bakr and H. T. Homad, “ A Study of FTIR and Some Mechanical Properties of Sodium Iodide (NaI) Salt Filled Polymer Polyvinyle Alcohol (PVA) Films”, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 78, pp. 30-38, (2018).

الخلاصة

حُضِر بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaI) بنسب وزنية مختلفة ((2,4,6,8,10,12,14,16) wt%) باستخدام طريقة الصب. لقد تمت دراسة الخصائص البصرية والحرارية و الميكانيكية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم).

طيبي النفاذية والامتصاصية سُجِّل ضمن مدى الطول الموجي (190-1100) nm، وتمت دراسة تأثير النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة على المعلمات البصرية (النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود و ثابت العزل البصري بجزأيه الحقيقي والخيالي) للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم).

وأظهرت النتائج العملية أن النفاذية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) تقل مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة بينما زيادة في الامتصاصية، معامل الامتصاص، معامل الانكسار، معامل الخمود وثابت العزل البصري بجزأيه الحقيقي والخيالي مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة. وكذلك أظهرت النتائج بأن الانتقالات الالكترونية هي أنتقالات الكترونية غير مباشرة، وأن فجوة الطاقة تقل مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة eV (6.122-4.877) لملح (NaI) و eV (6.122-5.016) لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، كما أظهرت طاقة أورباخ سلوكا طرديا مع فجوة الطاقة حيث قلت طاقة اورباخ مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة meV (716.02-129.99) لملح (NaI) و meV (716.02-418.81) لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

وأظهرت نتائج فحوصات (FTIR) لـ (PVA) النقي بعد التدعيم بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم أن حزمة الأمتصاص لمجموعة الهيدروكسيل (-OH) لـ (PVA) تنحرف نحو الاعداد الموجية العالية لكل النسب الوزنية لملح (NaI)، بينما تنحرف حزمة الامتصاص هذه نحو الاعداد الموجية الواطئة عند التدعيم بملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ولكافة نسبه الوزنية، و أظهرت أصرة التمدد (C-H) غيرالمتماثلة انحرافاً نحو الاعداد الموجية العالية عند كافة النسب الوزنية لملح (NaI) وعند النسب الوزنية (2, 4, 6, 8, 12) wt% لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، وأن الاصرة (C=O) أظهرت أنحرافا نحو الاعداد الموجية العالية عند كافة النسب الوزنية لملح (NaI) وعند النسب الوزنية (4, 6, 8, 12) wt% لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، أما الاصرة (C=C) فقد أظهرت أنحرافا نحو الاعداد الموجية الواطئة عند كافة النسب الوزنية ولكلا الملحنيين مع تأثر نوعي أصرة (-CH₂) (تغير العدد الموجي لهما) بعملية التدعيم بأملاح الصوديوم.

وكذلك أظهرت نتائج دراسة تأثير النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة على الخصائص الحرارية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) بأن معامل التوصيل الحراري يبدأ بالزيادة بشكل غير مستقر مع زيادة النسبة الوزنية لمالح (NaI) المضاف وملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) المضاف ماعدا النسب الوزنية (6, 14, 16) wt% لمالح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بالمقارنة مع (PVA) النقي، وأن فحص المسعر الحراري التفاضلي (DSC) أظهر ابتداءً تزايداً بشكل غير مستقر لدرجة الانتقال الزجاجي مع زيادة النسبة الوزنية لمالح (NaI) المضاف ماعدا النسبة الوزنية (16 wt%) بالمقارنة مع (PVA) النقي وعند أغلب النسب الوزنية لمالح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) المضاف بالمقارنة مع (PVA) النقي، أما بالنسبة لدرجة الانصهار فقد كان سلوكها غير مستقر عند التدعيم بأملاح الصوديوم بالمقارنة مع (PVA) النقي، وكذلك أظهرت منحنيات (TGA) أن (PVA) النقي يمر بمرحلتين لعملية التحلل الحراري وبفقدان كلي في الوزن مقداره (100%)، وأظهرت النسب الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة مرحلتين و ثلاث مراحل تحللاً حرارياً لعملية الفقدان في الوزن مع فقدان كلي في الوزن أقل بالمقارنة مع (PVA) النقي.

وتم دراسة تأثير النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة على الخصائص الميكانيكية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم)، وأظهرت النتائج العملية بأن الصلادة تبدأ بالزيادة بشكل غير مستقر مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة ماعدا النسبة الوزنية (16 wt%) ولكلا الملحين بالمقارنة مع (PVA) النقي، بينما أظهرت النتائج العملية لأختبار الشد للمترابك (PVA-NaI) قيماً غير مستقرة لكل من (متانة الشد، الاستطالة حد الكسر ومعامل يونك) بعد التدعيم بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI) بالمقارنة مع (PVA) النقي، أما بالنسبة للمترابك ($\text{PVA-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) فقد ابتدأت قيمة متانة الشد بالزيادة بشكل غير مستقر مع زيادة النسبة الوزنية لمالح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ماعدا النسبة الوزنية (16wt%) بالمقارنة مع (PVA) النقي، أما قيمة معامل يونك فقد بدأت بالزيادة بشكل غير مستقر مع زيادة النسبة الوزنية لمالح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، وأما بالنسبة للاستطالة حد الكسر فقد بدأت قيمتها بالتناقص بشكل غير مستقر عند زيادة النسبة الوزنية لمالح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
	الخلاصة	
I-III	المحتويات	
IV	قائمة الرموز	
VI	قائمة المختصرات	
VI	قائمة الجداول	
VII-X	قائمة الاشكال	
الفصل الأول: (المقدمة والدراسات السابقة)		
1	المقدمة	(1-1)
1	المواد المترابطة	(2-1)
2	المادة الاساس	(1-2-1)
4	البوليمرات	(1-1-2-1)
6	تصنيف البوليمرات	(2-1-2-1)
9	بولي فنائل الكحول (PVA)	(3-1-2-1)
10	مواد التدعيم	(2-2-1)
10	التدعيم بالدقائق	(1-2-2-1)
11	التدعيم بالألياف	(2-2-2-1)
12	التدعيم بالطبقات	(3-2-2-1)
12	السطح البيني وقوة الترابط	(3-2-1)
13	الدراسات السابقة	(3-1)
19	الهدف من الدراسة	(4-1)
الفصل الثاني: (الجزء النظري)		
20	المقدمة	(1-2)
20	الخصائص البصرية	(2-2)
20	حافة الامتصاص الاساسية	(1-2-2)
22	الانتقالات الالكترونية	(2-2-2)
22	الانتقالات المباشرة	(1-2-2-2)
24	الانتقالات غير المباشرة	(2-2-2-2)

الصفحة	الموضوع	التسلسل
25	النفاذية	(3-2-2)
26	الامتصاصية	(4-2-2)
26	الثوابت البصرية	(5-2-2)
29	تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء	(3-2)
31	الخصائص الحرارية	(4-2)
31	التوصيلية الحرارية	(1-4-2)
33	درجة الانتقال الزجاجي	(2-4-2)
34	درجة الانصهار	(3-4-2)
35	التحليل الحراري الوزني	(4-4-2)
36	الخصائص الميكانيكية	(5-2)
36	أختبار الصلادة	(1-5-2)
37	أختبار الشد	(2-5-2)
37	منحني (الاجهاد - الانفعال)	(1-2-5-2)
الفصل الثالث (الجزء العملي)		
40	المقدمة	(1-3)
41	المواد المستخدمة	(2-3)
41	مادة الاساس	(1-2-3)
41	مواد التدعيم	(2-2-3)
41	يوديد الصوديوم	(1-2-2-3)
41	ثيو كبريتات الصوديوم	(2-2-2-3)
41	تحضير المتراكبات	(3-3)
44	الاختبارات والاجهزة المستخدمة	(4-3)
44	الفحوصات البصرية	(1-4-3)
45	فحص تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء	(2-4-3)
46	الفحوصات الحرارية	(3-4-3)
46	فحص التوصيلية الحرارية	(1-3-4-3)
47	فحص المسعر الحراري التبايني	(2-3-4-3)

الصفحة	الموضوع	التسلسل
49	الاختبارات الميكانيكية	(4-4-3)
49	اختبار الصلادة	(1-4-4-3)
51	اختبار الشد	(2-4-4-3)
الفصل الرابع النتائج والمناقشة		
52	المقدمة	(1-4)
52	الفحوصات البصرية	(2-4)
52	طيف النفاذية	(1-2-4)
54	طيف الامتصاصية	(2-2-4)
55	معامل الامتصاص	(3-2-4)
57	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح	(4-2-4)
62	طاقة أورباخ	(5-2-4)
65	معامل الانكسار	(6-2-4)
67	معامل الخمود	(7-2-4)
68	الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري	(8-2-4)
71	فحص تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء	(3-4)
76	الفحوصات الحرارية	(4-4)
76	التوصيلية الحرارية	(1-4-4)
79	درجة الانتقال الزجاجي	(2-4-4)
80	درجة الانصهار	(3-4-4)
82	التحليل الحراري الوزني	(4-4-4)
94	الاختبارات الميكانيكية	(5-4)
94	أختبار الصلادة	(1-5-4)
96	أختبار الشد	(2-5-4)

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
E_g	فجوة الطاقة	eV
E_u	طاقة أورباخ	meV
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
T	النفاذية	-
A	الامتصاصية	-
R	الانعكاسية	-
n_o	معامل الانكسار	-
k_o	معامل الخمود	-
ϵ^{opt}	ثابت العزل البصري	-
ϵ_1	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري	-
ϵ_2	الجزء الخيالي لثابت العزل البصري	-
λ	الطول الموجي	nm
K	متجه الموجة	cm^{-1}
$E'_g{}^{\text{opt}}$	فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر	eV
Y_m	معامل يونك	N/m^2
ϵ	الانفعال	
σ	الاجهاد	MPa
Q	كمية الحرارة المنتقلة	J
k	معامل التوصيل الحراري	W/m.K
T_A, T_B, T_C	تمثل درجة حرارة القرص (A, B, C) على التوالي	$^{\circ}\text{C}$
e	كمية الطاقة	W/m ² .K
d	سمك القرص	m
r	نصف قطر القرص	m
V	فرق الجهد على طرفي ملف المسخن	V
T_g	درجة الانتقال الزجاجي	$^{\circ}\text{C}$
T_m	درجة الانصهار	$^{\circ}\text{C}$
M_w	معدل الوزن الجزيئي	-

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
PVA	بولي فنائيل الكحول
MMC	المتراكبات المعدنية
CMC	المتراكبات السيراميكية
PMC	المتراكبات البوليميرية
DSC	المسعر الحراري التفاضلي
TEM	المجهر الالكتروني النافذ
XRD	حيود الاشعة السينية
DTGA	التحليل الحراري الوزني التفاضلي
TGA	التحليل الحراري الوزني
UV	الاشعة فوق البنفسجية
FTIR	تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء
NaI	يوديد الصوديوم
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ثيو كبريتات الصوديوم
T.S	متانة الشد
E_b	الاستطالة حد الكسر

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
42	النسب الوزنية للمترابكات (بوليمر (PVA) - أملاح الصوديوم)	(1-3)
61	قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابكات (PVA- أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم	(1-4)
65	قيم طاقة أوريباخ للمترابكات (PVA- أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم	(2-4)
74	قيم الاعداد الموجية لحزم الامتصاص لأواصر المترابك (PVA-NaI) مع النسبة الوزنية لملاح (NaI)	(3-4)
75	قيم الاعداد الموجية لحزم الامتصاص لأواصر المترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₂ .5H ₂ O) مع النسبة الوزنية لملاح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(4-4)
78	قيم معامل التوصيل الحراري للمترابكات (PVA- أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم	(5-4)
80	قيم درجة الانتقال الزجاجي للمترابكات (PVA- أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم	(6-4)
81	قيم درجة الانصهار للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم	(7-4)
84	قيم منحني (TGA) للمترابك (PVA-NaI) مع النسبة الوزنية لملاح (NaI)	(8-4)
85	قيم منحني (TGA) للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) مع النسبة الوزنية لملاح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(9-4)
96	قيم الصلادة للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم	(10-4)
101	قيم خصائص الشد للمترابك (PVA-NaI) مع النسبة الوزنية لملاح (NaI)	(11-4)
101	قيم خصائص الشد للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) مع النسبة الوزنية لملاح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(12-4)

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
6	الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليمرية	(1-1)
9	الصيغة التركيبية لبولي فنانيل الكحول	(2-1)
11	أنواع مختلفة من مواد التدعيم الدقائنية	(3-1)
22	مناطق حافة الامتصاص الاساسية	(1-2)
25	أنواع الانتقالات الالكترونية	(2-2)
30	منطقة طيف (IR) لمجاميع مهمة في البوليمر	(3-2)
33	مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)	(4-2)
34	العلاقة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي	(5-2)
39	منحني (الاجهاد - الانفعال) لمادة بوليمرية	(6-2)
40	مخطط طريقة العمل والاختبارات المنجزه	(1-3)
43	مخطط الأبعاد القياسية للقوالب والعينات	(2-3)
44	مخطط جهاز (UV-VIS)	(3-3)
45	صورة جهاز (FTIR)	(4-3)
46	مخطط جهاز (FTIR)	(5-3)
47	صورة جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)	(6-3)
48	صورة جهاز (DSC)	(7-3)
49	مخطط جهاز (DSC)	(8-3)
50	صورة جهاز اختبار الصلادة	(9-3)
50	مخطط جهاز اختبار الصلادة	(10-3)
51	صورة جهاز اختبار الشد	(11-3)
53	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(1-4)
53	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(2-4)

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
54	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(3-4)
55	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(4-4)
56	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(5-4)
56	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(6-4)
59	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(7-4)
60	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابك (PVA- Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(8-4)
63	طاقة أورباخ للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(9-4)
64	طاقة أورباخ للمترابك (PVA- Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(10-4)
66	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(11-4)
66	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(12-4)
67	معامل الخمود كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(13-4)
68	معامل الخمود كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA- Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(14-4)
69	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(15-4)
69	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA- Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(16-4)
70	الجزء الخيالي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(17-4)

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
70	الجزء الخيالي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA- Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(18-4)
72	طيف (FTIR) للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(19-4)
73	طيف (FTIR) للمترابك (PVA- Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(20-4)
77	معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI)	(21-4)
77	معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) كدالة للنسبة الوزنية لملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(22-4)
86	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) النقي	(23-4)
86	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (2wt%) من ملح (NaI)	(24-4)
87	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (4wt%) من ملح (NaI)	(25-4)
87	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (6wt%) من ملح (NaI)	(26-4)
88	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (8wt%) من ملح (NaI)	(27-4)
88	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (10wt%) من ملح (NaI)	(28-4)
89	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (12wt%) من ملح (NaI)	(29-4)
89	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (14wt%) من ملح (NaI)	(30-4)
90	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (16wt%) من ملح (NaI)	(31-4)
90	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (2wt%) من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(32-4)
91	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (4wt%) من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(33-4)
91	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (6wt%) من ملح (Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	(34-4)

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
92	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (8wt%) من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(35-4)
92	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (10wt%) من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(36-4)
93	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (12wt%) من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(37-4)
93	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (14wt%) من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(38-4)
94	مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (16wt%) من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(39-4)
95	الصلادة للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI)	(40-4)
95	الصلادة للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) كدالة للنسبة الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(41-4)
98	منحني (الاجهاد - الانفعال) لـ (PVA) النقي	(42-4)
99	منحني (الاجهاد - الانفعال) للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI)	(43-4)
100	منحني (الاجهاد - الانفعال) للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بنسب وزنية مختلفة من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(44-4)
102	متانة الشد للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI)	(45-4)
102	متانة الشد للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) كدالة للنسبة الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(46-4)
103	الاستطالة للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI)	(47-4)
103	الاستطالة للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) كدالة للنسبة الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(48-4)
104	معامل يونك للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI)	(49-4)
104	معامل يونك للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) كدالة للنسبة الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	(50-4)



الفصل الأول

المقدمة

و

الدراسات السابقة

Introduction and Literatures

Review

(1-1) المقدمة

Introduction

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

(2-1) المواد المترابطة

Composite Materials

يقصد بالمتراكبات (Composites) والتي يطلق عليها أيضاً اسم المواد المترابطة (بشرط عدم حصول تفاعل بينهما) تلك الفئة من المواد الهندسية والتي تنتج عن طريق إضافة نسب وزنية أو حجمية معينة من مادة أو أكثر تعرف بالمواد الداعمة إلى مادة الأساس، تخلط المواد الداعمة مع مادة الأساس خلطاً جيداً للحصول على مادة متجانسة، إذ إن كل مادة تحتفظ بخصائصها الأساسية التي كانت تملكها منفردة [2,3]. تعد المواد المترابطة ذات الأساس البوليمري من المواد الحديثة التي تؤدي دوراً أساسياً في معظم التطبيقات الهندسية والتكنولوجية، إذ إن استعمال هذه المواد يتطلب امتلاكها متانة جيدة وأداءً تقنياً عالياً لتقاوم الاجهادات الخارجية والمؤثرة عليها والظروف المحيطة بها من درجة حرارة وضغط ورطوبة وغيرها، لهذا السبب إزداد توجه العلماء والباحثين المختصين لتحضير هذه الأنواع من المواد ودراساتها والتعرف على خصائصها المتغيرة تبعاً لخصائص المواد الداخلة في تحضيرها والظروف البيئية المحيطة بها وغيرها من العوامل المؤثرة عليها [4].

يمكن أن تكون المادة الاساس في حالة المتراكبات البوليمرية اما مطوعة للحرارة (Thermoplastic) مثل البولي أثلين، البولي بروبيلين و البولي ميثيل ميثاكريلات أو غير مطوعة للحرارة (Thermosetting) مثل رانتج البولي أستر و الإيبوكسي فتستعمل هذه المتراكبات في مجالات صناعية عديدة [5]. أما مواد التدعيم فهي اما ان تكون على شكل دقائق (Particles) أو حشوات (Fillings) أو ألياف (Fibers) مثل الكونكريت المسلح بقضبان الحديد أو الالياف الكربونية المستخدمة في متراكبات البوليمر [6]. المادة المتراكبة تتكون من ثلاثة مكونات رئيسية هي: (المادة الأساس) و (مواد التدعيم) و (السطح البيني).

Matrix Material

(1-2-1) المادة الأساس

المادة الأساس هي إحدى مكونات المادة المتراكبة ووظيفتها الأساسية هي [7،8]:

- 1- ربط مادة التدعيم.
 - 2- تقوم بنقل الحمل إلى مواد التدعيم.
 - 3- المحافظة على مواد التدعيم من الظروف الجوية والتغير في درجات الحرارة والأكسدة والتآكل.
- وقد يكون اختيار المادة الأساس على أساس تحسين الخصائص الكهربائية أو الحرارية أو لسهولة التشكيل..... الخ [9].
- إن مادة الأساس تتصف في اغلب الأحيان بأنها منخفضة الكثافة وذات صلادة ومقاومة منخفضة مقارنة بمواد التدعيم [10]. إذ يمكن أن تصنف المادة المتراكبة بالاعتماد على مادة الاساس الى:

Metallic Composites (MMC)

a- المتراكبات المعدنية

المادة الأساس في هذا النوع عبارة عن مادة فلزية ذات مطيلية (Ductile) وتصنع هذه المواد المتراكبة إما بصهر المادة الأساس ومزجها مع طور التدعيم او استخدام مسحوق للمادة الأساس ومزجها مع مادة التدعيم وكبسهما معاً في قوالب خاصة او بالطلاء الكهربائي لمادة التدعيم بواسطة المادة الأساس. من محاسن هذه المواد المتراكبة استخدامها في درجات الحرارة العالية ومقاومتها للتلف عند تعرضها للأوساط العضوية ويتم استخدامها اكثر من الأنواع الأخرى لعدم حدوث التكسر فيها بسرعة (Fast Fracture) مثل المعادن او السبائك المرنة التي تمتلك معامل مرونة (Elastic Modulus) كبير، ومن مساوئها انها تكون ذات كلفة اقتصادية عالية، والمواد

المستخدمة في هذا النوع من المواد المتراكبة ممكن ان تكون اليافاً مستمرة مثل كربيد السليكون او غير مستمرة او شعيرات، او قد تكون دقائق مثل مساحيق المعادن كالنحاس [4].

b- المتراكبات السيراميكية Ceramic Composites (CMC)

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

- 1- تحملها للإجهادات العالية.
- 2- مقاومتها للتأكسد عالية ومتانتها عالية ايضاً.
- 3- معامل تمددها الحراري واطى.
- 4- لها القدرة على تحمل درجات الحرارة المرتفعة، اذ يمكن استخدامها في التطبيقات التي تصل درجات الحرارة فيها اكثر من ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) [4].

c- المتراكبات البوليمرية Polymeric Composites (PMC)

تعد المواد المتراكبة ذات الأساس البوليمري واحدة من اكثر أنواع المواد المتراكبة شيوعاً، فقد زاد الاهتمام بهذه المواد بشكل كبير في الآونة الأخيرة، اذ استخدمت في تطبيقات عديدة ابتداءً من تصنيع القوارب، وأجزاء من الطائرات لما تمتاز به من خفة الوزن والمتانة العالية، هذا النوع من المواد المتراكبة يتكون من مواد بوليميرية مثل راتنج الايبوكسي وراتنج البولي أستر، ومن الأسباب التي أدت الى استخدام هذه المواد المتراكبة هي [11]:

- 1- يمكن تشكيلها بأشكال واحجام مختلفة.
- 2- لا تصدأ ولا تتآكل.
- 3- تقاوم الرطوبة والمواد الكيميائية.
- 4- عازلة جيدة للحرارة والكهربائية.
- 5- قلة نفاذيتها للغازات والسوائل.
- 6- مقاومتها للصدمة والصلادة عالية. 7- كلفتها واطئة.

Polymers

(1-1-2-1) البوليمرات

ان كلمة بوليمر لاتينية الأصل وهي مركبة من مقطعين هما بولي (Poly) وتعني متعدد ومير (Mer) وتعني الوحدة أو الجزء لذلك فإن كلمة بوليمر (Polymer) تعني متعدد الأجزاء أو متعدد الوحدات. اما تسمية مادة البوليمر فتشتق عادة من اسم الوحدات المكونة له بإضافة كلمة متعدد بولي (Poly) إلى بداية أسم الوحدة. ويطلق على هذه الوحدات في علوم البوليمرات بالمونومرات التي تعد الوحدات الأساس في البنية البوليمرية وهذه الوحدات تشابه وحدة الخلية (Unit Cell) في البنية البلورية في المواد الصلبة. ومن الامثلة على تسمية مادة البوليمر، بولي حامض الاكريك، بولي أثيلين وغيرها. والبوليمرات تكون طبيعية كالمطاط الطبيعي والحريير والسيليلوز او قد تكون مصنعة كالمطاط الصناعي والبولي أثيلين وغيرها. وقد تستحصل البوليمرات المصنعة بتفاعلات كيميائية يطلق عليها بالبلمرة (Polymerization). تعرف البلمرة بأنها عملية الربط بين وحدات كيميائية صغيرة تسمى المونومرات (Monomers) لتكوين جزيئات كبيرة يطلق عليها البوليمر إذاً البوليمرات هي عبارة عن مركبات كيميائية عملاقة مكونة من عدد كبير من المجاميع الذرية المرتبطة بعضها مع بعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل طويلة [1,12].

وتدعى هذه السلاسل الوحدات المتكررة (Repeating Units). أما عدد الوحدات المتكررة في السلسلة الكبيرة فيطلق عليها درجة البلمرة (Degree of Polymerization) ويرمز لها عادة بالرمز (n) وتتراوح من عشرات الى عشرات الالاف. اذا كان عدد الوحدات المتكررة قليلاً فيدعى المركب بمتعدد الجزيئات (Oligomer). أن البوليمرات التي تمتلك وزناً جزيئياً في مدى (1000-20.000 gm/mol) فتسمى ببوليمرات ذات وزن جزيئي واطيء (Low Polymers)، أما البوليمرات التي تمتلك أوزاناً جزيئية أكثر من (20000 gm/mol) تسمى بوليمرات ذات وزن جزيئي عالٍ (High Polymers). أن الوزن الجزيئي للبوليمر يمكن ان يحدد من درجة البلمرة والوزن الجزيئي للوحدة المتكررة (M). وعلى هذا يمكن أن يكتب بالصيغة الآتية [1,12]:

الوزن الجزيئي للبوليمر = درجة البلمرة (n) x الوزن الجزيئي للوحدة المتكررة (M).

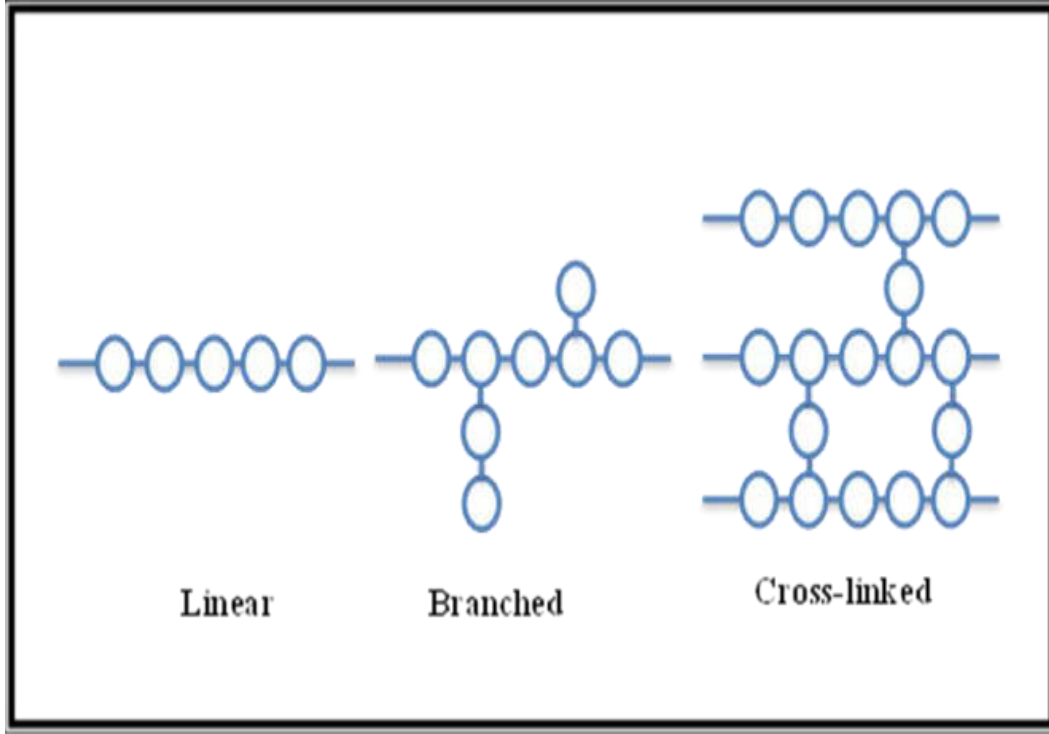
وقد تبين أن جزيئة البوليمر هي ذات وحدات متشابهة أو مختلفة التركيب. فالبوليمر ذو الوحدات المتشابهة يدعى البوليمر المتجانس (Homopolymer)، أما البوليمر ذو الوحدات المختلفة فيدعى البوليمر المشترك (Copolymer). وتتكون السلسلة البوليمرية المتجانسة من ذرات متشابهة مثل الكربون والكبريت والفسفور وغيرها. فأذا كانت السلسلة الجزيئية مكونة من

ذرات الكربون فقط، فيدعى البوليمر عندئذ بالبوليمر المتجانس ذي سلسلة الكربون (Carbon-Chain) وتتحد الوحدات الصغيرة بعضها مع بعض في السلسلة البوليمرية، مكونة أشكالاً متعددة للجزيئة الكبيرة، لذلك يمكن تقسيم البوليمرات بالأعتماد على شكل السلاسل الى [12,13]:

1- البوليمرات الخطية (Linear Polymers): في هذه البوليمرات تكون الوحدات التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل، وتحتوى على قوى ربط فاندرفالز (Vander Waals Forces) بين الاواصر وتكون هذه البوليمرات ذات قابلية على التبلور أكثر من الأصناف البوليمرية الأخرى وتمتاز بخصائصها الميكانيكية المرغوبة مثل: بولي أثيلين والنايلون وبولي كلوريد الفينيل وبولي فنيال الكحول.

2- البوليمرات المتشابكة (Cross-linked Polymers): ترتبط السلاسل في هذه البوليمرات بقوى الربط التساهمية، أحياناً تتحقق من خلال إضافة ذرات أو جزيئات التي بدورها تشكل الربط التساهمي بين السلاسل. فالعديد من أنواع المطاط يمتلك هذا التركيب كمثال عليه. وأن لدرجة التشابك تأثيراً كبيراً على صفات البوليمر الميكانيكية والفيزيائية فبأزيداد درجة التشابك تقل الصفات المطاطية. في حين اذا لم تكن درجة التشابك كبيرة فتتكون من خلال ربط السلاسل مع بعضها بواسطة سلاسل جانبية لتكون شبكة ثنائية الابعاد.

3- البوليمرات المتفرعة (Branched Polymers): هي البوليمرات التي تمتلك تفرعات مربوطة الى السلسلة الرئيسية، والتفرع يمكن ان يحدث مع البوليمرات الخطية او البوليمرات ذات الربط أنتشابكي ومن أمثلتها، البولي ستايرين والبولي بروبيلين. وتتكون البوليمرات المتفرعة اما بسبب استخدام مونومرات متعددة المجاميع الفعالة او بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية، وان كفاءة تعبئة السلاسل تكون منخفضة بالمقارنة مع السلاسل الخطية، أي بمعنى كثافتها تكون قليلة [12,13]. والشكل (1-1) يوضح أنواع تراكيب السلاسل البوليمرية.



الشكل (1-1): الأنواع الثلاثة لتراكيب السلاسل البوليمرية [14].

Classification of Polymers

(2-1-2-1) تصنيف البوليمرات

أولاً: بالاعتماد على التصنيف التكنولوجي للبوليمرات

Classification of Polymers Based on Technological Aspects

Thermoplastic Polymers

a- البوليمرات المطاوعة للحرارة

هي بوليمرات خطية (Linear Polymers) حيث يمكن إعادة تشكيلها لمرات متعددة، دون أن تتأثر خصائصها الفيزيائية كثيراً وسبب ذلك أن جزيئات هذا النوع من البوليمرات يكون الجذب بينها ناتجاً إما عن القطبية أو تربط سلاسلها أو اصر فاندرفالز الضعيفة (Weak Vander Waals Bond) التي تضعف بالتسخين وبعدها تلين المادة وتصبح منصهراً لزوجاً (Viscos Mell) عند درجات الحرارة العالية وبالتالي تنتشور المادة عند الضغوط المنخفضة نسبياً ويعاد تشكيلها بفعل الحرارة ومنها بولي فنيل الكحول (Polyvinyl Alcohol)، البولي أثلين (Poly Ethylene) والبولي ستايرين (Poly Styrene) [15].

وتتمتاز البوليمرات المطاوعة للحرارة بصفات منها:

- 1- ذات صلادة عالية.
- 2- مقاومة عالية لإجهادات الكسر.
- 3- قابلة للتمدد والاستطالة.
- 4- تكون متباينة الخواص (Anisotropic)، إذ تعتمد على الظروف أثناء عملية الصب أو التجمد (Solidification) [11].

Thermoset Polymers

b- البوليمرات المتصلدة حرارياً

هي بوليمرات ذات سلاسل ليست طويلة جداً مكونة شبكة ثلاثية الأبعاد (Three Dimensional Network)، وفيه تكون البلمرة نتيجة لارتباط جزيئات هذا النوع من البوليمرات بأواصر كيميائية قوية لأنها تشترك تساهمياً بذرة أو مجموعة ذرات مشكلة شبكة ثلاثية الأبعاد، ونتيجة لقوة الاصرة التساهمية فإن اللدائن المتصلبة لا تلين بتأثير الحرارة إلا إذا تم تسخينها إلى درجة حرارة مرتفعة وكافية لكسر الأواصر مما يؤدي إلى التفحم (Char). وبذلك فهي مادة ذات ليونة قليلة وتكون هشّة، ولا يمكن إعادة تشكيلها بفعل الحرارة والضغط، ومنها البولي أستر غير المشبع، الأيبوكسي والفينول- فورمالدهايد [15].

وتتمتاز البوليمرات المتصلدة حرارياً بصفات منها:

- 1- الاستقرار الحراري العالي وذلك يعود إلى أن الجزيئات ذات ربط تشابكي كثيف.
- 2- تكون هذه البوليمرات غير بلورية وذات درجات انتقال زجاجي عالية ($T_g > 300^\circ\text{C}$).
- 3- تمتاز بالجساءة (Stiffness) والقوة (Strong).
- 4- عديمة التوصيل للكهربائية والحرارة.
- 5- عديمة الذوبان في المذيبات الشائعة، ولكن تميل إلى الانتفاخ (Swelling) في المذيبات القوية [16].

Elastomer polymers

c- البوليمرات المطاطية

هي بوليمرات ذات سلاسل خطية طويلة مع وجود تشابك قليل في السلاسل البوليميرية، وتتميز هذه البوليمرات بقابليتها على التقلص والتمدد، ويمكن تصنيفها بأنها مواد بلاستيكية ولكن تتصرف أو تتصف بمواصفات المطاط، وتتمتاز أيضاً بانخفاض درجة انتقالها الزجاجي (T_g)، وتبدي هذه البوليمرات معدلات انفعال كبيرة عندما تتعرض للإجهاد، وبإمكانها استرجاع أبعادها

الأصلية بعد إزالة الاجهاد، أن قابلية هذا الصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة تعتمد على تركيب الجزيئات البوليميرية ذات السلاسل الطويلة المرنة المتواجدة في وضعيات ملتفة على بعضها بصورة عشوائية إذ إن معدل المسافة بين نهايتي جزيئة البوليمير أقل بكثير من المسافة عندما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة ومن أمثلتها المطاط الطبيعي والبولي يورثان (Polyurethane) [17].

تمتلك البوليمرات المرنة اثنين من الصفات المهمة هي:

1- درجة الانتقال الزجاجي (T_g) لها تكون أدنى من درجة حرارة الاستعمال.

2- جزيئات هذه البوليمرات تكون ذات التواء عالٍ جداً [18].

Fibers

d- الألياف

يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة كالقوة والمتانة وقابليتها على التبلور، وتمتاز هذه البوليمرات بخصائص ميكانيكية وفيزيائية جيدة وكذلك تحملها لدرجات الحرارة $[160^\circ\text{C} < T_g < 260^\circ\text{C}]$ وتكون سلاسلها خيطية عالية الترتيب مما يوفر لها مقاومة حرارية وميكانيكية جيدة، وتشمل البوليمرات الصالحة لصناعة الخيوط المستخدمة في صناعة الأقمشة والفرش، ومن أمثلتها السليلوز والنايلون والأكريلك والبولي أسترات الخيطية [19].

ثانياً: بالاعتماد على ميكانيكية التفاعل (التصنيف الكيميائي للبوليمرات)

Chemical Classification of Polymers Based on the Reaction

Mechanism

a- بلمرة الإضافة (بلمرة التفاعل المتسلسل) Addition Polymerization

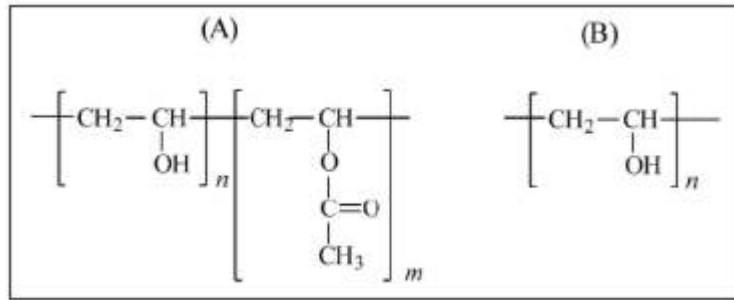
تستخدم هذه التفاعلات في تحضير بوليمرات من مونومرات تحوي أو اصر مزدوجة أو ثلاثية أو التي تحوي سلاسل حلقية غير ثابتة عن طريق إضافات متكررة لوحداث من المونومر بصورة متعاقبة بدون تكوين نواتج عرضية [20].

b- بلمرة التكثيف (بلمرة التفاعل الخطوي) Condensation Polymerization

تدعى البوليمرات المحضرة بهذه الطريقة ببوليمرات التكثيف (Condensation polymers) لأنها تكونت من تكثيف مونومر أولي أو أكثر بآليات متعددة ومختلفة [20].

(3-1-2-1) بولي فنيل الكحول Poly vinyl Alcohol (PVA)

يعد بولي فنيل الكحول ذو الصيغة الكيميائية (C₂H₄O) من أكثر البوليمرات المتحللة مائياً وأوسعها انتشاراً في العالم [21]، إذ استخدم في مطلع ثلاثينات القرن العشرين. ويستخدم بمدى واسع في مجال الصناعة والتجارة والطب والصناعات الغذائية وفي الطلاء وفي صناعة الخيوط الجراحية وفي الصناعات الغذائية. أن الخصائص الفيزيائية لهذا البوليمر تعتمد على طريقة تحضيره من عمليات التحلل المائي أو من عملية التحلل المائي الجزئي لخلات البولي فنيل كما هو موضح بالشكل (2-1). أن بولي فنيل الكحول يصنف الى مجموعتين (A) تحلل مائي جزئي، (B) تحلل مائي كلي [22].



الشكل (2-1): الصيغة التركيبية لبولي فنيل الكحول [22]:

(A) تحلل مائي جزئي (B) تحلل مائي كلي

ولأن هذا البوليمر من البوليمرات التي يتم الحصول عليها بعمليات التحلل المائي فيعتبر أكثر شيوعاً مقارنة باللدائن الأخرى. وأن هذا البوليمر هو من اللدائن التي تذوب وتتحلل بالماء ويتحلل أحياناً وقابل للاشتعال وليس له رائحة وغير سام وهو بوليمر صديق للبيئة و ذو مرونة عالية ومواصفات أخرى مثل انتشار الغاز خلاله [23]. ويستخدم هذا البوليمر أيضاً بمجال واسع في صناعة الورق والأنسجة. ويستخدم كمادة تغليف حيث يؤمن الحماية لهذه المنتجات المغلفة حيث يكسبها القوة ويستخدم أيضاً في مغلفات الكارتون والصفائح الخشبية. ويستخدم كعامل (مثخن) في أصباغ اللاتكس والأصباغ المنزلية البيضاء وفي اللواصق المعاد استعمالها وفي الأختام وكعنصر

أساسي في الأسمنت الجبسي المستخدم للسيراميك والمرمر. وهذا البوليمر لايزوب نسبيا في المذيبات العضوية ولكن قابلية ذوبانه في المحاليل المائية جعلته مفضلا للاستخدام في مجال الصناعات. وقد أثبت جدارته بأستخدامه في العديد من التطبيقات الطبية مثل اللصقات الجلدية وصناعة (الجل) الطبي الذي يجف بسرعة عند أستعماله وفي صناعة محاليل العيون مثل الدموع الصناعية وكمنتج صناعي وتجاري [22].

Reinforcement Materials (2-2-1) مواد التدعيم

وهي المواد التي تعمل على تدعيم المادة الأساس، وقد تكون مادة سيراميكية أو معدنية أو بوليمرية وتتصف بصورة عامة بالمقاومة العالية، أما مطيليتها فهي مختلفة فقد تكون عالية أو منخفضة اعتماداً على نوع المادة والغرض المستخدم لأجله، وتصنف اعتماداً على الشكل والإبعاد إلى، ألياف (Fibers) أو دقائق (Particles) أو قشور (Flakes) أو بهيئة شبكة من المواد [24,25]. واعتماداً على شكل مواد التدعيم صنفنا المادة المترابكة إلى ثلاثة أصناف وكما يأتي:

Particles Reinforcing (1-2-2-1) التدعيم بالدقائق

يمكن تقسيم مواد هذا النوع من التدعيم على مجموعتين رئيسيتين اعتماداً على حجم الدقائق وهي:

a- المواد المترابكة المدعمة بالتشيت

Dispersion Reinforced Composite Materials

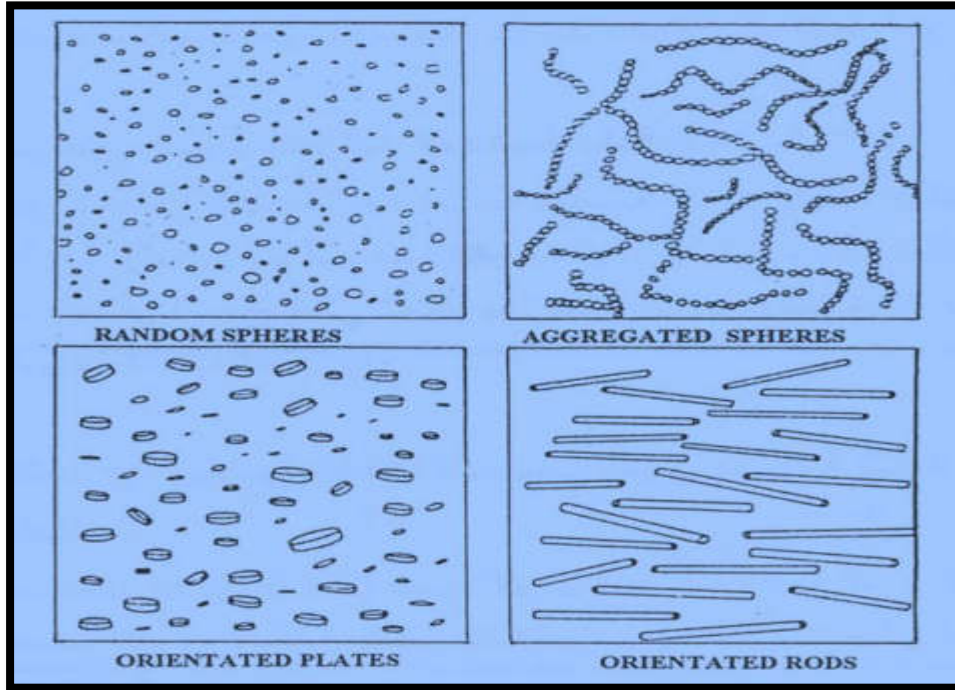
مواد التدعيم في هذا النوع من المواد المترابكة تكون عبارة عن دقائق صغيرة الحجم لايتجاوز حجمها (0.1 μm) وهي تعمل على تدعيم المادة الأساس عن طريق أعاقه حركة الانخلاعات خلال عملية التشوه اللدن [46,47]، ونسبة الكسور الوزنية فيها تتراوح بين (1-15)%. وهذا النوع من التدعيم يستغل في صناعة المكابس وأذرع التوصيل [4].

b- المواد المترابكة المدعمة بالدقائق

Particles Reinforced Composite Materials

وهي مواد مترابكة دقائقية ولكنها تختلف عن المواد المترابكة المدعمة بالتشيت من حيث حجم الدقائق والذي يكون اكبر من (1 μm) دائماً ونسبة الكسور الوزنية فيها قد تصل إلى (90%) في المواد المترابكة عالية الإضافة، ويوضح الشكل (1-3) بعض أشكال هذه الدقائق وتوزيعها [26,28]. ويحدث التدعيم عندما تعمل الدقائق كعوائق لتشويه المادة الأساس بسبب

صلادتها العالية وعدم تشويهها إثناء التحميل وتكون على عدة أنواع وأشكال منها الكروية والقشرية والإبرية والخيضية حيث تعمل الدقائق على زيادة الجساءة وزيادة مقاومة الصدمة (Impact Strength) وتحسين معامل التمدد الحراري (Thermal Expansion Coefficient) للمادة الأساس [4]. أن الخصائص النهائية للمادة المترابطة المدعمة بالدقائق تتأثر بجملة من العوامل يتعلق بعضها بخصائص المادة الأساس وأخرى بخصائص مادة التدعيم مثل نوع وحجم وشكل الدقائق وتوزيعها ضمن المادة الأساس، كما أن لقوة الترابط بين المادة الأساس والدقائق اثراً بالغاً في تحديد خصائص المادة المترابطة النهائية [29,30]. ومن استعمالات هذا النوع من التدعيم هي في صناعة رؤوس أقلام القطع [4].



الشكل (1-3): أنواع مختلفة من مواد التدعيم الدقائنية [28].

Fibers Reinforcing

(2-2-2-1) التدعيم بالألياف

أن التدعيم بالألياف له دور كبير في تحسين الخصائص الميكانيكية بشكل عام وفي زيادة مقاومة الشد بشكل خاص، ويعود السبب إلى تحمل الألياف الجزء الأكبر من الحمل الخارجي المسلط بسبب مقاومتها العالية في حين أن المادة الأساس ستعمل على نقل الإجهاد وإيصاله إلى الألياف. وان خصائص المادة المترابطة المدعمة بالألياف تعتمد على خصائص الليف نفسه مثل قطر وطول الليف والكسر الحجمي (V_f) وترتيب الليف حيث أن الألياف ممكن أن تكون مستمرة (طويلة) أو قصيرة (مقطعة) وموزعة بشكل عشوائي أو موجهة باتجاه معين. تمتلك المواد

المتراكبة المدعمة بالألياف خصائص اتجاهية، لذا فان اتجاه تأثير الإجهاد نسبة إلى اتجاه ترتيب الألياف عامل مهم ومؤثر في الخصائص. أن مادة الليف ممكن أن تكون سيراميكية مثل ألياف الزجاج أو كاربيد السليكون وقد تكون بوليمرية مثل ألياف الكفلر، أما المعدنية فتستعمل على شكل أسلاك مثل أسلاك الفولاذ أو النحاس [24].

(3-2-2-1) التدعيم بالطبقات Laminates Reinforcing

تتكون المادة المتراكبة الطباقية من أطوار مرتبة على وفق نسق هندسي صمم حسب الهدف منه فمثلاً تكون على شكل سلسلة متناوبة من الطبقات أو على شكل نسق آخر يسمى بالشطيرة (Sandwich) حيث يمكن أن تعطي هذه المواد تحسناً واختلافاً كبيراً في الخصائص الناتجة مقارنة بخصائص أطوارها الداخلية وقد تحتوي الطبقة المنفردة على نفس مكونات الطبقة الأخرى كما قد تكون مغايرة تماماً [24].

(3-2-1) السطح البيني وقوة الترابط Interface and Binding Force

يمكن تعريف السطح البيني على أنه السطح الرابط بين مواد التدعيم والمادة الأساس، إذ يكون هناك نوع من عدم الاستمرارية للخصائص الميكانيكية والفيزيائية. ويقصد بعدم الاستمرارية هو وجود اختلاف في التركيب البلوري ومعامل المرونة والكثافة و معامل التمدد الحراري الى غير ذلك [31]. إن آلية نقل القوة من المادة الأساس إلى مواد التدعيم هي المبدأ الأساسي لتدعيم 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 التدعيم بوصفها فجوات داخل المادة الأساس، فضلاً عن أن سلوك السطح البيني يؤثر على كيفية فشل المادة والشغل اللازم لتشققها وتمزقها. إن خصائص السطح البيني والكيفية التي يتصرف بها تعتمد بالدرجة الأساس على إمكانية وقابلية المادة الأساس على تبليل مواد التدعيم (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 ينتشر على سطح صلب [32]. ويعتمد السطح البيني على نوع الربط (Bind) بين المادتين، ومن أهم أنواع الربط:

Mechanical Bonding**a- الربط الميكانيكي**

يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكنا المادتين (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 هو تأثير الاحتكاك وخشونة السطح بين المادتين [32,33].

Chemical Bonding**b- الربط الكيميائي**

الربط الكيميائي هو أقوى أنواع الربط، ويستعمل هذا النوع من أنواع الربط عندما يراد الحصول على سطح بيني يمتلك قوة ومقاومة قص تقارب مقاومة وقوة المادة المترابطة. 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 بواسطة عملية الانتشار (Diffusion)، وقد يحصل الربط نتيجة انتقال بعض ذرات المادة الأساس إلى الشبيكة 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) [32,33].

Literature Survey**(3-1) الدراسات السابقة**

♣ درس (Wei Chan *et al.*) عام (2005) الخصائص الميكانيكية والتوصيفات المورفولوجية لأغشية مترابطة (PVA-Carbon nanotubes (CNTs)). الأغشية المترابطة (PVA-CNTs) تم تحضيرها باستخدام طريقة الصب. بينت نتائج أختبارات الشد من حيث معامل يونك، قوة ومتانة الأغشية أنّ الخصائص الميكانيكية لهذه المترابطة قد تحسنت بشكل ملحوظ بالمقارنة مع غشاء (PVA) النقي. قياسات المسعر الحراري التفاضلي (DSC) بينت قمة أنصهار كبيرة والمساحة تحت قمة الأنصهار تزداد مع زيادة تركيز (CNTs)، والتي قد تشير الى زيادة بلورية (PVA) كنتيجة لتفاعل البوليمر مع (CNTs) [34].

❖ درس (Bhargav) عام (2007) الخصائص التركيبية والكهربائية والبصرية لأغشية بولي فنايل الكحول (PVA) النقية والمدعمة بيوريد الصوديوم (NaI) والمحضرة بطريقة الصب. فُحصت الخصائص التركيبية للأغشية المترابطة باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)، حيث بينت النتائج أنّ المجالات غير المتبلورة لبوليمر (PVA) تزداد بالحجم مع زيادة تركيز ملح (NaI). فحص طيف تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) لغشاء (PVA) النقي والأغشية المدعمة بملح (NaI) والتي كشفت التغيرات الأمتزازية التي حدثت بسبب تأثير الملح في البوليمر. تم قياس التوصيلية الكهربائية (D.C) ضمن مدى درجة الحرارة K (303-373)، ووجد بأن التوصيلية تزداد مع زيادة التركيز وكذلك درجة الحرارة. أجريت القياسات البصرية ضمن مدى الطول الموجي nm (200-600)، تم إيجاد قيم حافة الامتصاص و قيم فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة. لوحظ بأن حافة الامتصاص لغشاء (PVA) النقي تقع عند eV (5.8) بينما وجدت حافة الامتصاص للأغشية المدعمة بملح (NaI) وبالنسب (10, 20, 30) wt% تقع عند eV (5.4, 5.05 and 4.95) على التوالي. لوحظ أنّ فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة وغير المباشرة تقل بزيادة نسبة التدعيم وكالتالي eV (5.40-4.90) و eV (4.90-4.40) على التوالي [35].

❖ درس (Abdel-Kader *et al.*) عام (2008) تأثير أشعة كما على الخصائص البصرية والحرارية لغشاء (PVA/glycogen) النقي بنسبة (70/30) ولغشاء (PVA/glycogen) المضاف اليه صبغة فسفورية حمراء بتركيز wt% (0.1) والمحضر بطريقة الصب. إذ تم قياس المسعر الحراري التبايني (DSC)، التحليل الحراري الوزني (TGA)، طيف (UV-VIS) ضمن مدى الأطوال الموجية nm (200-900)، وحيث تم التشعيع بأشعة كما ضمن المدى kGy (5-100) وبأستخدام المصدر ⁶⁰Co بمعدل (8.6 kGy/h) عند درجة حرارة الغرفة لغشاء (PVA/glycogen) النقي وللغشاء المضاف اليه الصبغة، بينت النتائج زحف بموقع درجة الانتقال الزجاجي (T_g) نحو الانخفاض مع زيادة جرعة التشعيع حيث أن عملية الأنحلال كانت هي العملية السائدة. أظهرت نتائج (UV-VIS) عدم حدوث تغير كبير في قيمة الامتصاصية والمعلومات البصرية مع زيادة جرعة التشعيع للغشاء النقي والمضاف اليه الصبغة، هذا يبين بأن إضافة الصبغة الى غشاء (PVA/glycogen) النقي يجعله أكثر مقاومة لأشعاعات كما، أن قيم فجوة الطاقة لغشاء (PVA/glycogen) النقي المشع كانت eV (2.27, 3.23, 3.32, 3.35, 3.52 and 3.28) عند

جرع تشعيع kGy (0, 5, 10, 20, 50 and 100) على التوالي، بينما في حالة إضافة الصبغة وتشعيع الغشاء بجرعة مقدارها (20 kGy) كانت فجوة الطاقة تقريبا ذات قيمة ثابتة (حوالي 3.22 eV). أن قيم طاقة أورباخ لغشاء (PVA/glycogen) النقي المشع كانت عند جرع تشعيع (1.80, 0.92, 0.96, 1.18, 1.64 and 1.67) eV على التوالي، بينما في حالة إضافة الصبغة وتشعيع الغشاء بجرعة مقدارها (20 kGy) كانت طاقة أورباخ تقريبا ذات قيمة ثابتة (حوالي 1.25 eV) [36].

❖ درس (Patachia) عام (2009) تكييف خصائص أغشية (PVA) الهلامية مع إضافة بعض الأملاح والمحضرة بطريقة الصب. إذ تناول البحث إمكانية تعديل خصائص الهلاميات المائية لبوليمر (PVA) بوجود أنواع مختلفة من الأملاح (Na_2SO_4 , NaCl , NaNO_3). درست الخصائص المورفولوجية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والتفاعل بين سلاسل جزيئات (PVA) والأملاح المضافة حددت بواسطة طيف تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) بينما درست الخصائص الميكانيكية بواسطة القياسات الميكانيكية الديناميكية المتذبذبة. أظهرت النتائج بأن الأيونات الموجودة في محلول (PVA) تؤثر على التفاعل بين سلاسل (PVA) والماء وسلاسل (PVA-PVA) [37].

❖ درس (El-khodary) عام (2009) الخصائص المغناطيسية والبصرية والحرارية لأغشية (PVA) المدعمة بكسور كتلية مختلفة من (FeCl_3) و (CoCl_3) والمحضرة بطريقة الصب. تم تحديد القمم الواضحة من خلال استخدام تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR). وقد سُجلت درجات الحرارة الرئيسية المميزه وتم تعيينها باستخدام المسعر الحراري التفاضلي (DSC) والذي من خلاله تم دراسة الخصائص الحرارية للبوليمر المدعم. تم تحديد قمم الامتصاص في المناطق فوق البنفسجية والمرئية. ولقد أظهرت نتائج (DSC) خصائص حرارية أفضل لغشاء (PVA) مع زيادة التدعيم بينما أظهرت النتائج البصرية بأن طيف الامتصاص لغشاء (PVA) النقي يتميز بحافة امتصاص حادة عند ($\lambda=225\text{nm}$) وقمة امتصاص عند ($\lambda=269.50\text{nm}$) بينما لوحظ عند التركيز ($\text{FeCl}_3=0$) قمة امتصاص واسعة وضعيفة تعود للضوء المرئي عند ($\lambda=517\text{nm}$) وأصبحت قمة الامتصاص واسعة أكثر عند التركيز ($\text{FeCl}_3=1\%$) بينما اختلفت تقريبا عند التراكيز العالية للـ (FeCl_3) [38].

♣ درس (Abdullah *et al.*) عام (2011) الخصائص البصرية لأغشية (PVA) المدعمة بيوريد الصوديوم (NaI) بنسب وزنية (10,20,30 and 40) wt% والمحضرة بطريقة الصب، وأجريت قياسات الامتصاص البصري لجميع العينات في درجة حرارة الغرفة وضمن مدى الأطوال الموجية (190-1100) nm. وقد شملت الدراسة التغيرات في المعاملات البصرية وبما في ذلك فجوة الطاقة وطاقة أورباخ لكافة العينات. ولقد وُجد أن الأمتصاص البصري ناتج عن الانتقالات المباشرة وغير المباشرة، وأن قيمة فجوة الطاقة تتغير الى الحدود الدنيا (5.05-6.4) eV مع زيادة تركيز (NaI) ولكافة الانتقالات. إضافة على ذلك أظهرت الدراسة أن معامل الانكسار المعقد يعتمد على تركيز التدعيم [39].

♣ قام (Abdullah *et al.*) عام (2013) بدراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية (PVA) المدعمة بملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية (2%, 4%, 6% and 8%) والمحضرة بطريقة الصب، وجد أن الامتصاصية البصرية للأغشية المحضرة تزداد بزيادة تركيز (Na₂S₂O₃.5H₂O) في منطقة (UV) ضمن المدى (190-280) nm. النتائج بينت بأن كلا من فجوة الطاقة (E_g) وطاقة أورباخ (E_u) تقل بزيادة تركيز (Na₂S₂O₃.5H₂O)، الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل يزداد بزيادة تركيز (Na₂S₂O₃.5H₂O) ضمن حافة الامتصاص (250-235) nm، التحليل الحراري الوزني (TGA) و التحليل الحراري الوزني التفاضلي (DTGA) يظهر أن الاستقرار الحراري للمركب البوليمري يزداد بزيادة تركيز (Na₂S₂O₃.5H₂O)، طيف تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FTIR) بين وجود زحف بسيط لأواصر (PVA) [40].

♣ درس (Raheem) عام (2013) فجوة الطاقة لأغشية (PVA) المدعمة بأملاح يوريد الصوديوم (NaI) وكوريد الصوديوم (NaCl) بنسب وزنية (0.14, 0.59, 1.5) wt% والمحضرة بطريقة الصب، وضحت النتائج أن الامتصاصية تزداد مع زيادة تركيز كل من (NaCl) و (NaI). وكذلك وُجد أن قيم فجوة الطاقة لـ (PVA-NaCl) أقل من (PVA-NaI)، حيث إن قيم فجوة الطاقة لـ (PVA-NaI) تقل (5.05-4.55) eV بينما لـ (PVA-NaCl) تقل (5.05-4.48) eV [41].

♣ درس (Mustafa) عام (2013) الخصائص البصرية لأغشية بولي فنانيل الكحول (PVA) المدعمة بيوريد الصوديوم (NaI) بنسب وزنية (1,2,3 and 4) wt% والمحضرة بطريقة الصب، الخصائص البصرية للعينات درست من خلال قياس طيف

الأمصاص البصري ضمن مدى الأطوال الموجية nm (190-850) عند درجة حرارة الغرفة باستخدام مطياف (UV-VIS). وضحت النتائج أنّ فجوة الطاقة للأغشية المحضرة تقل مع زيادة تركيز (NaI). (الأمصاصية، معامل الأمصاص، معامل الخمود و معامل الأنكسار) لـ (PVA) المدعم بـ (NaI) يزداد مع زيادة تركيز (NaI) ماعدا النفاذية، الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل يزداد مع زيادة تركيز (NaI). فجوة الطاقة البصرية للانتقالات غير المباشرة المسموحة للأغشية المدعمة وغير المدعمة تم حسابها وكانت كالاتي eV (5.05, 4.91, 4.79, 4.70 and 4.55)، بينما فجوة الطاقة للانتقالات غير المباشرة الممنوعة كانت eV (4.91, 4.82, 4.75, 4.65 and 4.54) [42].

❖ درس (Li et al.) عام (2014) إمكانية تحسين الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات (PVA) المدعم بالألياف النانوية السليلوزية الخيطية (NCF) والمحضرة بطريقة الصب. تم أعداد الألياف النانوية السليلوزية الخيطية باستخدام الموجات فوق الصوتية. وتم التحقق من مساهمة الألياف النانوية السليلوزية الخيطية في تحسين الاستقرار الحراري والخصائص الميكانيكية لأغشية (PVA). أظهرت (NCF) ارتفاعاً في البلورية بنسبة (73.9%) بالمقارنة مع غشاء (PVA) النقي ذي بلورية مقدارها (61.5%)، وكان لـ (NCF) أقطار تتراوح بين nm (50-120). ووجد بأن عند تركيز (6%) من (NCF) فسوف يؤدي الى أفضل استقرار حراري، أفضل نفاذية للضوء وأفضل الخصائص الميكانيكية لمتراكبات (PVA/NCF). وأظهرت المتراكبات أيضاً نفاذية للضوء المرئي بنسبة (73.7%)، وتحسنت بدرجة كبيرة قوة الشد ومعامل يونك، إذ كانت القيم أكبر بـ (2.8) و (4.8) مرات على التوالي من تلك التي يملكها غشاء (PVA) النقي [43].

❖ درس (Ravindra et al.) عام (2015) الخصائص الحرارية والشد لـ (PVA/PVP/Vanillin) المحضر باستخدام طريقة الصب، وكان الهدف من دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية هو التحقق من ارتباط أغشية الخلائط (PVA/PVP/Vanillin) مع معدل أوزان مختلفة. وأظهرت النتائج للخصائص الميكانيكية والحرارية أنه بأضافة (Vanillin) أثر بشكل كبير على أغشية (PVA)، حيث أدى الى تقليل كل من متانة الشد ومعامل يونك، إذ إن متانة الشد لأغشية الخلائط قلت بالمقارنة مع أغشية (PVA) النقية. أما النتائج الحرارية فأنها تشير الى أن جميع

مكونات الخليط قابلة للاختلاط وأن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تستقر عند ($185\text{ }^\circ\text{C}$) [44].

❖ قام (Salman *et al.*) عام (2016) بتحضير ودراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية المتراكبات (PVA- FeCl_3) بنسب وزنية (1, 3, 5, 7 and 10) wt% والمحضرة بطريقة الصب. الخصائص البصرية للعينات درست من خلال قياس طيف النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (250-1100) nm عند درجة حرارة الغرفة باستخدام مطياف (UV-VIS). أوضحت النتائج العملية للأغشية المتراكبة (PVA- FeCl_3) بأن النفاذية تقل مع زيادة تركيز (FeCl_3) بينما زيادة في الامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري مع زيادة تركيز المادة المدعمة. وكذلك أظهرت النتائج بأن الانتقالات الالكترونية هي انتقالات غير مباشرة مسموحة وأن فجوة الطاقة وطاقة أورباخ تقل مع زيادة تركيز (FeCl_3) وكالتالي (5.953-2.505) eV و (971.005-364.203) meV على التوالي [45].

❖ درس (Guo) عام (2017) تأثير الأشعاع بحزمة الالكترون على الخصائص الميكانيكية والحرارية للمتراكبات البيولوجية (PVA) المدعم بمحاليل القش القابلة للتحلل بالكامل) والمحضرة بطريقة الصب. وتم التحقق من تأثير الاشعاع بحزمة الالكترون باستخدام N، N ميثلين أكريلاميد كمُتحسس أشعاعي على الخصائص الميكانيكية والحرارية للمتراكبات البيولوجية. أظهرت النتائج أنه عندما كانت الجرعة الأشعاعية ضمن (0-50) kGy، فإن الخصائص الميكانيكية والحرارية للمتراكبات البيولوجية يمكن تحسينها بدرجة كبيرة من خلال الأشعاع بحزمة الالكترون بالإضافة الى تحسين السطح البيني وذلك بتكوين تركيب شبكي مستقر ومترابط، وعندما تكون الجرعة الأشعاعية أعلى من القيمة المثالية (50 kGy) فإن خصائص المتراكبات البيولوجية الشاملة تدمر تماماً [46].

❖ درس (Aziz *et al.*) عام (2017) الخصائص البصرية لأغشية من خلائط بوليمرية (PVA:PEO) النقية والمدعمة بالألمنيوم والمحضرة بطريقة الصب. تم اقتراح طريقة تجريبية مبتكرة في هذا العمل لحساب فجوة الطاقة ولتحديد أنواع الأنتقالات الألكترونية. كما لوحظ أن الأمتصاص البصري ازداد مع زيادة تركيز ملح الألمنيوم وزحف نحو الأطوال الموجية العالية (الطاقات الفوتونية الواطنة)، وأن هذا الزحف يشير الى أن هناك تفاعل جيد بين الخليط البوليمري وملح الألمنيوم والذي يتضح في نقصان فجوة الطاقة.

ولوحظ أيضاً زيادة في معامل الانكسار للعينات المدعمة. ويمكن فهم قابلية الأمتزاج جيداً بين ملح الألمنيوم والخليط البوليمري من خلال العلاقة الخطية بين معامل الانكسار والكسر الحجمي للملح المضاف. وتم ملاحظة زيادة في معامل الخمود عند الأطوال الموجية العالية للعينات المدعمة. وقد تم إجراء مقارنة لفجوة الطاقة التي تقاس من خلال رسم $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون (hv) بتلك الفجوة المحددة من فقدان العزل الكهربائي البصري. ولقد وجد أنّ طاقة أورباخ تزداد بزيادة تركيز ملح الألمنيوم [47].

Aim of Study

(4-1) الهدف من الدراسة

تهدف الدراسة الحالية الى:

- 1- إمكانية تحسين الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فنايل الكحول (PVA) من خلال إضافة ملح معدني متمثل بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة.
- 2- تحضير نموذج من بوليمر بولي فنايل الكحول (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم (NaI , $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) بطريقة الصب وبنسب وزنية مختلفة ((0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16) wt%).
- 3- دراسة بعض الخصائص البصرية والحرارية والميكانيكية لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم.



الفصل الثانی

الجزء النظري

Theoretical Background

(1-2) المقدمة

Introduction

نتناول في هذا الفصل الجانب النظري لموضوع البحث، الذي يتضمن القوانين والمعادلات التي استخدمت في البحث الحالي، وكذلك يتضمن دراسة الخصائص البصرية والحرارية والميكانيكية.

(2-2) الخصائص البصرية

Optical Properties

عندما يسقط ضوء على المادة من الممكن أن تحدث عدد من العمليات بسبب التفاعل الذي يحدث بين الضوء الساقط وهذه المادة، ومتى ما يصطدم الشعاع الكهرومغناطيسي الساقط بسطح المادة فإنه يحدث ثلاث عمليات قد تكون بصورة منفردة أو مزدوجة، فالشعاع الساقط ربما يمتص (Absorbed) أو ينعكس (Reflected) أو ينفذ (Transmitted) [48,6]. أن تفاصيل الخصائص البصرية الأساسية للمواد تقع في الجزء المرئي (VIS) من الطيف الكهرومغناطيسي ويمكن في منطقة الفوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء (IR) حيث الشدة الكلية لجميع حالات الشعاع الساقط المصطدم بالسطح (I_0) هي مجموع الشدة للامتصاصية (I_A) والانعكاسية (I_R) والنفاذية (I_T) كما في العلاقة الآتية [49]:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \dots \dots \dots (1-2)$$

وتُعرف الشدة بأنها عدد الفوتونات المصطدمة بالسطح لوحدة المساحة والزمن، وإذا قسمت العلاقة (1-2) على شدة الشعاع الساقط فنحصل على الشكل الآتي للعلاقة:

$$A + R + T = 1 \dots \dots \dots (2-2)$$

إذ A هي الامتصاصية ($\frac{I_A}{I_0}$)، R هي الانعكاسية ($\frac{I_R}{I_0}$) و T هي النفاذية ($\frac{I_T}{I_0}$).

ومن المستحيل أن يكون هناك امتصاصية ونفاذية وانعكاسية عالية في أن واحد في المادة نفسها.

(1-2-2) حافة الامتصاص الأساسية Fundamental Absorption Edge

إن حافة الامتصاص الأساسية تمثل الزيادة السريعة الحاصلة بمعدل الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة تساوي تقريبا فجوة الطاقة، أذن تمثل حافة الامتصاص الأساسية أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل في المواد

البلورية [50,51]. وان مناطق حافة الامتصاص الأساسية تقسم الى ثلاث مناطق وكما موضحة بالشكل (1-2) الذي يبين العلاقة بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون (hv) [52].

a- منطقة الامتصاص العالي High Absorption Region

يكون معامل الامتصاص في هذه المنطقة $(\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، والشكل (1-2a) يبين منطقة الامتصاص العالي، وان هذه المنطقة تنتج عندما تحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ومن خلال هذه المنطقة يمكن التعرف على فجوة الطاقة (E_g) [50]، ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص في هذه المنطقة من خلال العلاقة التالية [53]:

$$\alpha hv = P(hv - E_g)^r \dots \dots \dots (3-2)$$

إذ أن :

P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

hv: طاقة الفوتون بوحدات (eV).

E_g : فجوة الطاقة.

r: معامل أسّي يعتمد على طبيعة الانتقال.

b- منطقة الامتصاص الأسّي Exponential Absorption Region

في هذه المنطقة تتراوح قيمة معامل الامتصاص cm^{-1} $(1 < \alpha < 10^4)$ وهذه المنطقة موضحة بالشكل (1-2b) وتحدث الانتقالات فيها بين المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [54]. وفي هذه المنطقة حافة الامتصاص تزداد أسياً وذلك بسبب حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة إلكترون فولت، ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص في هذه المنطقة بعلاقة أورباخ (Urbach) والعلاقة المستخدمة في هذه المنطقة هي [53]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(hv/E_u) \dots \dots \dots (4-2)$$

إذ إنَّ :

α_0 : ثابت التناسب.

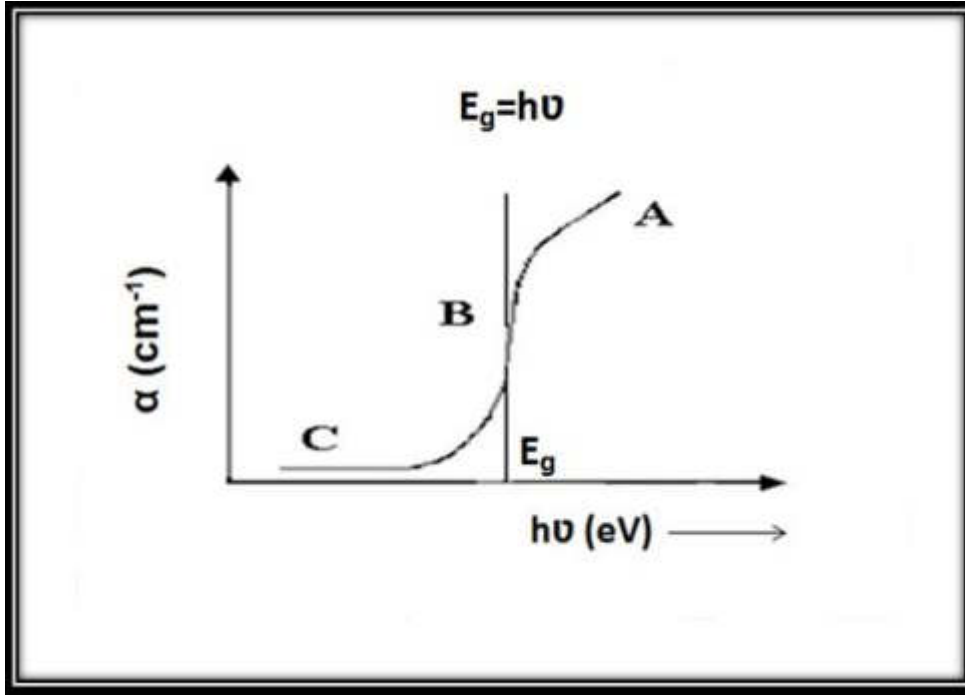
E_u : تمثل عرض الذبول للمستويات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذبول أورباخ) وهي

مساوية إلى مقلوب ميل المستقيم $(\text{Ln}\alpha)$ مقابل طاقة الفوتون (hv) .

Low Absorption Region

c- منطقة الامتصاص الواطئ

يكون معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة صغيراً جداً ($\alpha < 1\text{cm}^{-1}$) إذ يكون الامتصاص ضعيفاً، وهذه المنطقة تمثل الانتقالات بين الذبول داخل فجوة الطاقة، وان منطقة الامتصاص هذه تعتمد على طبيعة المادة من ناحية الترسيب. وان هذه المنطقة موضحة بالشكل [52] (1-2c).



الشكل (1-2): مناطق حافة الامتصاص الأساسية [52].
(a) منطقة الامتصاص العالي (b) منطقة الامتصاص الأسي (c) منطقة
الامتصاص الواطئ

Electronic Transitions

(2-2-2) الانتقالات الإلكترونية

يوجد نوعان من الانتقالات الإلكترونية اعتماداً على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [55].

Direct Transitions

(1-2-2-2) الانتقالات المباشرة

يحدث الانتقال المباشر عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (k -space) أي إن ($\Delta k=0$) وفي هذه الحالة فان الامتصاص سوف يظهر عند ($h\nu=E_g^{\text{opt}}$) وان هذا النوع يحدث من دون تغيير ملحوظ في

الزخم [56,57]. ويصاحب هذا النوع من الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط والإلكترون في حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من الطاقة والزخم محفوظين [58]، وكما في العلاقة الآتية:

$$E_f - E_i = h\nu \dots\dots\dots (5-2)$$

$$K_f - K_i = q \dots\dots\dots (6-2)$$

إذ إن:

E_i : الطاقة الابتدائية للإلكترون في حزمة التكافؤ.

E_f : الطاقة النهائية للإلكترون في حزمة التوصيل.

K_i : متجه الموجة الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ.

K_f : متجه الموجة النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل.

$h\nu$: طاقة الفوتون الممتص.

q : تمثل متجه الموجة للفوتون الساقط.

وبما أن قيمة (q) تكون صغيرة جداً بالمقارنة مع قيمة الإلكترون لذلك فإنه يهمل وتصبح العلاقة (6-2) كالآتي:

$$K_f = K_i \dots\dots\dots (7-2)$$

إن هذا الانتقال يعرف بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، وفي بعض الأحيان يسمى بالانتقال العمودي وكما مبين بالشكل (2-2a).

أما عندما يحدث انتقال الإلكترون بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطاً نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإن هذا النوع من الانتقال يعرف بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) وكما مبين بالشكل (2-2b).

وان معامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من علاقة تاوس (Taus Relationship) والمتمثلة بالعلاقة (3-2) [53].

حيث يتضح من المعادلة (3-2) أن قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال الإلكتروني، فإذا كانت قيمة $(r=1/2)$ فإن الانتقال يكون مباشر مسموح أما إذا كانت قيمة $(r=3/2)$ فإن الانتقال يكون مباشر ممنوع [59].

Indirect Transitions

(2-2-2-2) الانتقالات غير المباشرة

يقصد بالانتقال غير المباشر الانتقال الذي يحدث عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k-space)، إذ أن الانتقال يكون بين نقطة في حزمة التكافؤ وأي نقطة في حزمة التوصيل ويكون هذا النوع من الانتقال غير عمودي وبذلك فإن قيمة متجه الموجة للإلكترون تكون غير متساوية قبل الانتقال وبعده $(\Delta k \neq 0)$ [58,60]. أن هذا النوع من الانتقال يصاحبه تغير في زخم البلورة وان هذا التغير في الزخم يعوض من قبل الشبكة، وهذا الانتقال يحدث بمساعدة الفونون من أجل تحقيق قانوني حفظ الطاقة والزخم، ويطلق على المواد التي تمتلك هذا النوع من الانتقال بالمواد ذات فجوة الطاقة غير المباشرة (Indirect-Energy Gap)، وان معامل الامتصاص في الانتقالات غير المباشرة يمكن الحصول عليه من العلاقة الآتية [61,62]:

$$\alpha_{\text{hv}} = P' (h\nu - E'_g{}^{\text{opt}} \pm E_p)^r \dots\dots\dots (8-2)$$

إذ إن:

P' : ثابت يعتمد على نوع المادة.

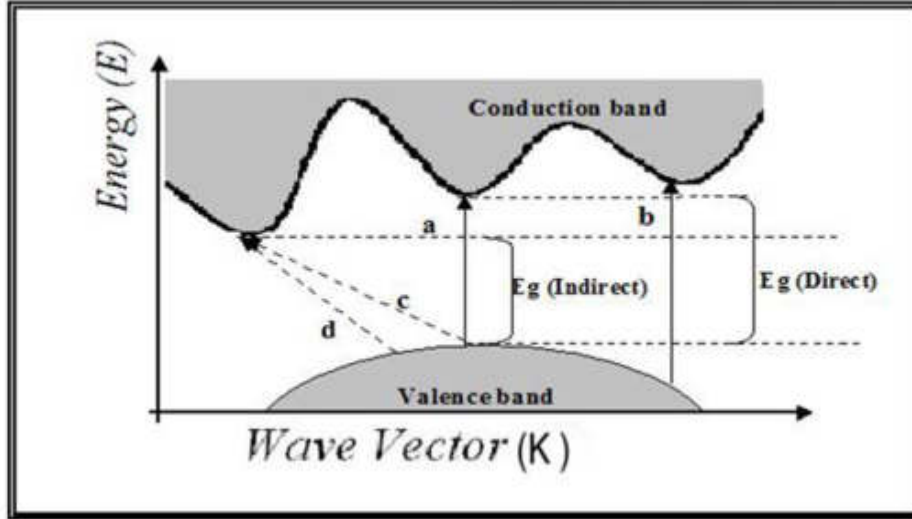
$E'_g{}^{\text{opt}}$: فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر بوحدات (eV).

E_p : طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV).

الإشارة (+): تعني امتصاص فونون.

الإشارة (-): تعني انبعاث فونون.

والانتقالات غير المباشرة تكون على نوعين، الأول عندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطاً نقطة في حزمة التوصيل فيسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر المسموح وكما مبين بالشكل (2-2c) وفيه تكون قيمة $(r=2)$ ، أما النوع الثاني فيحدث عندما تكون الانتقالات بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطاً نقطة في حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي ويسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر الممنوع وكما مبين بالشكل (2-2d) وفيه تكون قيمة (r) مساوية إلى (3). أن عملية الامتصاص أو الانبعاث في هذه الانتقالات تكون معتمدة على درجة الحرارة على خلاف ما هو عليه في الانتقالات المباشرة [63,64].



الشكل (2-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [38].
 (a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع
 (c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع

Transmittance

(3-2-2) النفاذية

تعرف النفاذية (T) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر الغشاء (I_t) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0)، وهي أيضاً كمية خالية من الوحدات [65]، وتعطى بالعلاقة الآتية [42]:

$$T = I_t / I_0 \dots\dots\dots (9-2)$$

وتعتمد النفاذية على عدة عوامل منها سمك الغشاء المحضر، إذ إن السمك يؤدي دوراً كبيراً وفعالاً، إذ بزيادة السمك تقل نفاذية الغشاء، ويرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري، وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء [66].

Absorbance

(4-2-2) الامتصاصية

تعرف الامتصاصية (A) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء (I_A) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0)، وتكون الامتصاصية كمية خالية من الوحدات، وتعطى بالعلاقة الآتية [67]:

$$A = I_A/I_0 \dots\dots\dots (10-2)$$

Optical Constants

(5-2-2) الثوابت البصرية

Absorption Coefficient

1. معامل الامتصاص

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه مقياس لنسبة الخسارة الحاصلة في شدة الضوء من الحزمة الضوئية الساقطة مباشرة خلال سمك معين [68]. إذ أن الأمتصاص يمثل النقصان الحاصل في طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي عند دخوله وسط معين [69]، وان معامل الامتصاص يعتمد على نوع الانتقالات الإلكترونية وعلى طاقة الفوتون الساقط وأيضا يعتمد على خواص المادة بالنسبة لفجوة الطاقة [57]، فعندما تسقط حزمة ضوئية شدتها (I_0) على غشاء فإن شدة الشعاع النافذ تكون (I) حسب قانون لامبرت (Lambert Law) [70]:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (11-2)$$

وان العلاقة (11-2) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية :

$$\text{Ln} \frac{I}{I_0} = -\alpha t \dots\dots\dots (12-2)$$

$$\alpha t = 2.303 \text{Log} \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (13-2)$$

بما أن المقدار $\text{Log} (I_0/I)$ يمثل امتصاصية مادة الغشاء فان العلاقة (13-2) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية [71]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots (14-2)$$

حيث إن معظم الفوتونات الممتصة (63%) تحدث عند المسافة ($1/\alpha$) والتي تدعى بعمق الاختراق (Penetration Depth). إن تحديد قيمة معامل الامتصاص (α) يساعد في معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين الحزم فإذا كانت قيمة معامل الامتصاص (α)

عالية، أي أن ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فإن ذلك يعني احتمالية حدوث انتقال إلكتروني مباشر، أما إذا كانت قيمة معامل الامتصاص (α) قليلة، أي ان ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فإن ذلك يدل على احتمالية حدوث انتقال إلكتروني غير مباشر [56].

Refractive Index

2. معامل الانكسار

يُعرف معامل الانكسار (n_0) على انه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في الوسط، وهو يمثل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد [56]، ويعبر عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [61]:

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k_0^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots (15-2)$$

إذ أن:

R: الأنعكاسية.

Extinction Coefficient

3. معامل الخمود

يُعرف معامل الخمود (k_0) بأنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، ويمكن حساب معامل الخمود باعتماد العلاقة الآتية التي يرتبط فيها بمعامل الامتصاص [65]:

$$k_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (16-2)$$

إذ أن:

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدة (cm).

ومن معادلة معامل الانكسار المعقد نجد أن معامل الخمود يمثل الجزء الخيالي لهذه المعادلة، بحسب العلاقة الآتية:

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

إذ أن:

N: معامل الانكسار المعقد.

n₀: معامل الانكسار.

4. ثابت العزل البصري Optical Dielectric Constant

يمثل ثابت العزل (ε) قابلية المادة على الاستقطاب إذ انه يمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، ففي الترددات البصرية المتمثلة بالموجات الضوئية فان الاستقطابية الإلكترونية تكون هي السائدة على أنواع الاستقطاب الأخرى، وان درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد فقط على المجال الكهربائي بل تعتمد على الخصائص الجزيئية للمادة أيضا، وأن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عن ذلك التفاعل من استقطاب لشحنات الوسط يُوصف عادةً بثابت العزل المعقد للوسط ويرمز له بالرمز (ε) والذي يعطى بالعلاقة الآتية [61,73]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \dots\dots\dots(18-2)$$

إذ إن:

ε: ثابت العزل المعقد.

ε₁: الجزء الحقيقي لثابت العزل.

ε₂: الجزء الخيالي لثابت العزل.

ويرتبط (ε) مع (N) بالعلاقة الآتية [61,73]:

$$\epsilon = N^2 \dots\dots\dots(19-2)$$

وعند التعويض عن قيمة كل من (N) و(ε) نحصل على:

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n_0 - ik_0)^2 \dots\dots\dots(20-2)$$

وان الجزء الحقيقي والجزء الخيالي لثابت العزل يمكن كتابته بالشكل الآتي:

$$\epsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \dots\dots\dots(21-2)$$

$$\epsilon_2 = 2 n_0 k_0 \dots\dots\dots(22-2)$$

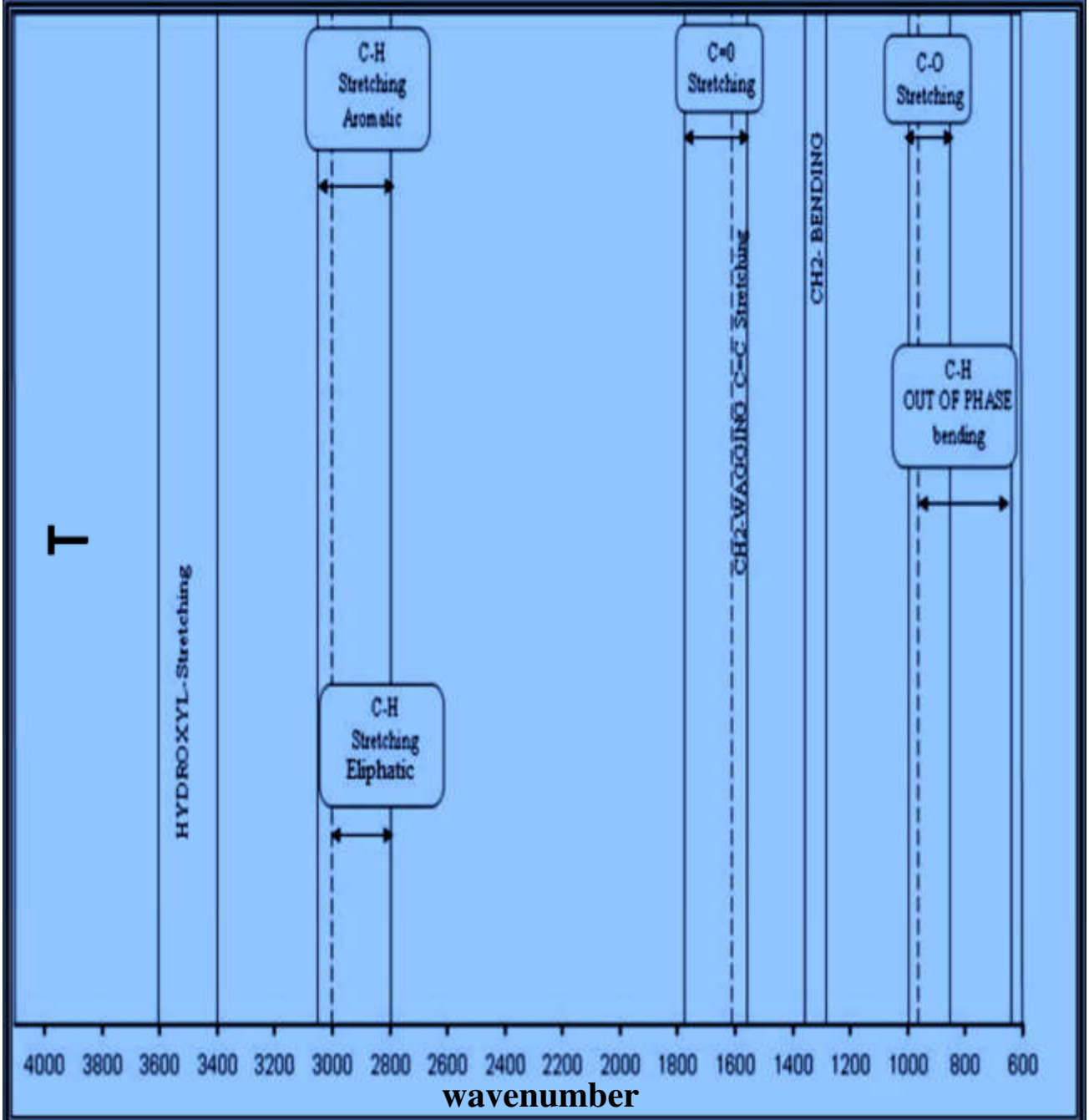
ومن العلاقتين (21-2) و(22-2) يمكن حساب ثابت العزل الحقيقي والخيالي على التوالي للأغشية المحضرة.

(3-2) تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء

Fourier Transforms Infrared (FTIR)

يستخدم مطياف (FTIR) للحصول على معلومات محددة عن التآصر الكيميائي (Chemical Bonding) والتركيب الجزيئي (Molecular Structure) وكذلك يمكن الاستفادة منه في تحليل مواد عضوية ومواد لا عضوية معينة. الأواصر الكيميائية تهتز بترددات مميزة (Characteristic Frequencies) وعندما تتعرض للأشعة تحت الحمراء فإنها سوف تمتص الأشعاع عند الترددات التي تكون متوافقة مع خط أهنزازها [74]. طاقة الأشعة تحت الحمراء تكون كافية على عمل أهنزازات الأواصر الكيميائية. يشتمل كل من طيف (IR) وأستطارة رامان (Raman Scattering) على أهنزازات خاصة بالأواصر الكيميائية، ويوجد نوعان أساسيان من الأهنزازات هما التمدد (Stretching) والأحناء (Bending) (أي بمعنى ثني الزوايا بين الأواصر)، ويتطلب الأحناء طاقة أقل، لذلك فإنه يحدث عند الترددات الأدنى بالنسبة لنفس الأواصر. يوجد هنالك نوعان من التمددات، تمددات متناظرة (Symmetric) وتمددات غير متناظرة (Asymmetric). يحتاج التمدد المتناظر (Symmetric Stretches) الى طاقة أقل من التمدد غير المتناظر (Asymmetric Stretches)، اذ تتألف السلسلة البوليميرية من مجاميع كيميائية تكون متكررة (وحدات متكررة) والتي تترتب حول محور السلسلة وبنفس الأسلوب ولجميع المجاميع [75,76]. بشكل عام فيما يخص الجزيئات الصغيرة نسبيا والجزيئات المتناظرة بشكل كبير (Highly Symmetrical Molecules) فإن أمكانية ربط أطياف (IR) الأهنزازية الملحوظة مع الأهنزازات الأعتيادية للجزيئات الكبيرة تعد أمرا مستحيلا، على أي حال، يمكن أن نحصل على معلومات مفيدة من ذلك الطيف. فيمكن تحليل ذلك الطيف لأن الأهنزازات الطبيعية (Normal Vibrations) تشتمل على الحركات الموضعية (Quite Localized Motions) ضمن الجزيئة، تدعى أهنزازات المجموعة الخاصة (Characteristic Group Vibrations)، وكما مبين بالشكل (3-2) [77]. فيما يخص جزيئات البوليمر فان عدد الذرات لكل جزيئة يكون كبير جدا، مما يؤدي الى عدد كبير من الاهتزازات الطبيعية، وعليه فان من المدهش جدا ان تكون بسيطة نسبيا في معظم البوليمرات، وغالبا لا يستطيع توضيح هل الطيف خاص بمركب مجهول لذلك البوليمر أو لجزيئة صغيرة منه. وان من

أسباب البساطة في معظم أطيف البوليمرات أنها ثنائية البعد (Fold Two) الأول يعمل على دمج الاهتزازات الطبيعية التي تكون في نفس التردد ويظهر في الطيف بشكل حزمة واحدة فقط، والثانية حصرا بقواعد الاختيار (Selection Rules) بحيث ان القليل من الاهتزازات الطبيعية يكون من النوع الفعال (IR-Active) [78].



الشكل (2-3): منطقة طيف (IR) لمجاميع مهمة في البوليمر [77].

Thermal Properties**(4-2) الخصائص الحرارية**

لقد شاع استعمال المواد المترابكة ذات الوسط البوليمري في اغلب التصميمات الحديثة نظراً لتفوق خصائصها الحرارية على بقية المواد الأخرى ودراسة مدى تحملها درجات الحرارة. فهناك عدة تطبيقات برزت فيها الحاجة إلى مواد ذات قابلية عالية على تحمل درجات حرارية مرتفعة التي قد تتعرض لها المادة أثناء الخدمة إذ يمكن استعمالها بوصفها واقيات حرارية لتحملها الأجهادات الحرارية [79]، لذلك نجد أنّ الهدف الأساس من دراسة الخصائص الحرارية هو التعرف على السلوك الحراري لهذه المواد لكي يحدد لها أدواراً مناسبة في المجالات العلمية والتطبيقية.

Thermal Conductivity**(1-4-2) التوصيلية الحرارية**

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) فإن انتقال الطاقة الحرارية ينتج عن تأثيرين هما هجرة الإلكترونات 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 هذه الذبذبة من الجزيئة الى الجزيئات التي تجاورها نتيجة ارتباطها معاً بالأواصر وبذلك تنتقل الذبذبة من الطرف الساخن الى الطرف البارد بهيأة موجات مرنة مكممة تسمى الفونونات (Phonons) [4].

ففي المواد المترابكة فان الحرارة تنتقل بواسطة الطرائق الثلاث للانتقال وهي (التوصيل والحمل والإشعاع)، وان كل واحدة من هذه الطرائق تشارك في عملية نقل الطاقة الحرارية إذ تكمل أحداها الأخرى للحفاظ على المسار المستمر لانتقال الفيض الحراري، إذ يأخذ الفيض الحراري مساراً متعرجاً نتيجة مروره بين أطوار مختلفة (مادة الأساس ومواد التدعيم والطور البييني) [80]، إذ ان السطح البييني 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 البيينية ما بين مادة الأساس ومادة التدعيم والطور البييني وجزء آخر يضيع أثناء انتقال الموجة من مادة الى أخرى مختلفة عن المادة الأولى [80]. 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 فوريير (Fourier's Law) [4]:

$$Q = -k A \frac{dT}{dx} \dots\dots\dots (23-2)$$

إذ إن:

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

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

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

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

والأشارة السالبة تشير الى أن الأنتقال الحراري يكون من المنطقة ذات درجات الحرارة العالية الى المنطقة ذات درجات الحرارة الواطئة.

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

1- تقاس التوصيلية الحرارية لمادة جيدة التوصيل الحراري مثل النحاس باستعمال طريقة سيرل (Searle's Method) حيث إن مبدأ القياس هو تطبيق لقانون فوريير.

2- تقاس التوصيلية الحرارية لمادة رديئة التوصيل الحراري على شكل قرص مثل المواد ذات الأساس البوليمري باستعمال قرص لي (Lee's Disc Method) كما في الشكل (2-4) وفيها يوضع النموذج (S) بين قرصين من النحاس (A,B) ويمس القرص (B) المسخن الكهربائي (H) ثم يليه القرص (C) وبالاعتماد على حساب كمية الحرارة المارة خلال عينة من المادة والمتمثلة بالقرص (S)، إذ يتم حساب قيمة (k) من العلاقة الآتية [81]:

$$k \{ (T_B - T_A) / ds \} = e [T_A + r/2 (d_A + ds/4) T_A + ds T_B / 2r] \dots\dots\dots (24-2)$$

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

$$IV = \pi r^2 e (T_A + T_B) + 2\pi r e [d_A T_A + ds / 2 (T_A + T_B + d_B T_B + d_C T_C)] \dots (25-2)$$

إذ إن:

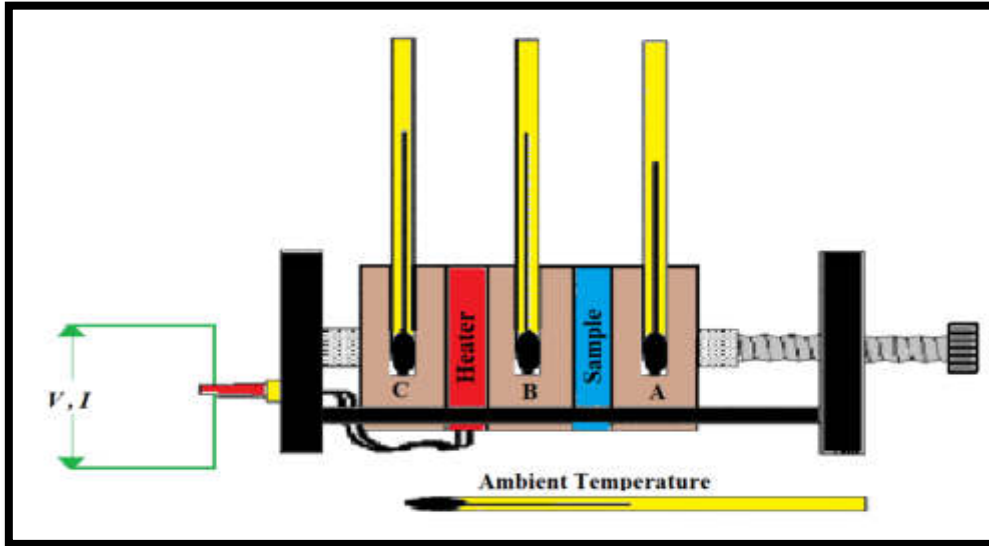
T_A, T_B, T_C: تمثل درجة حرارة القرص (A, B and C) على التوالي.

d: سمك القرص بوحدات (m).

r: نصف قطر القرص بوحدات (m).

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

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



الشكل (2-4): مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) [82].

(2-4-2) درجة الانتقال الزجاجي (T_g)

Glass – Transition Temperature

من خصائص الحالة الزجاجية في البوليمرات تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة حرارة معينة تدعى بدرجة الانتقال الزجاجي والتي يرمز لها عادة (T_g) ويمكن تعريفها بأنها الدرجة الحرارية التي يتحول عندها البوليمر من مادة صلبة قوية الى مادة مرنة وفوق درجة الانتقال الزجاجي يكون البوليمر مرناً (Flexible) [83].

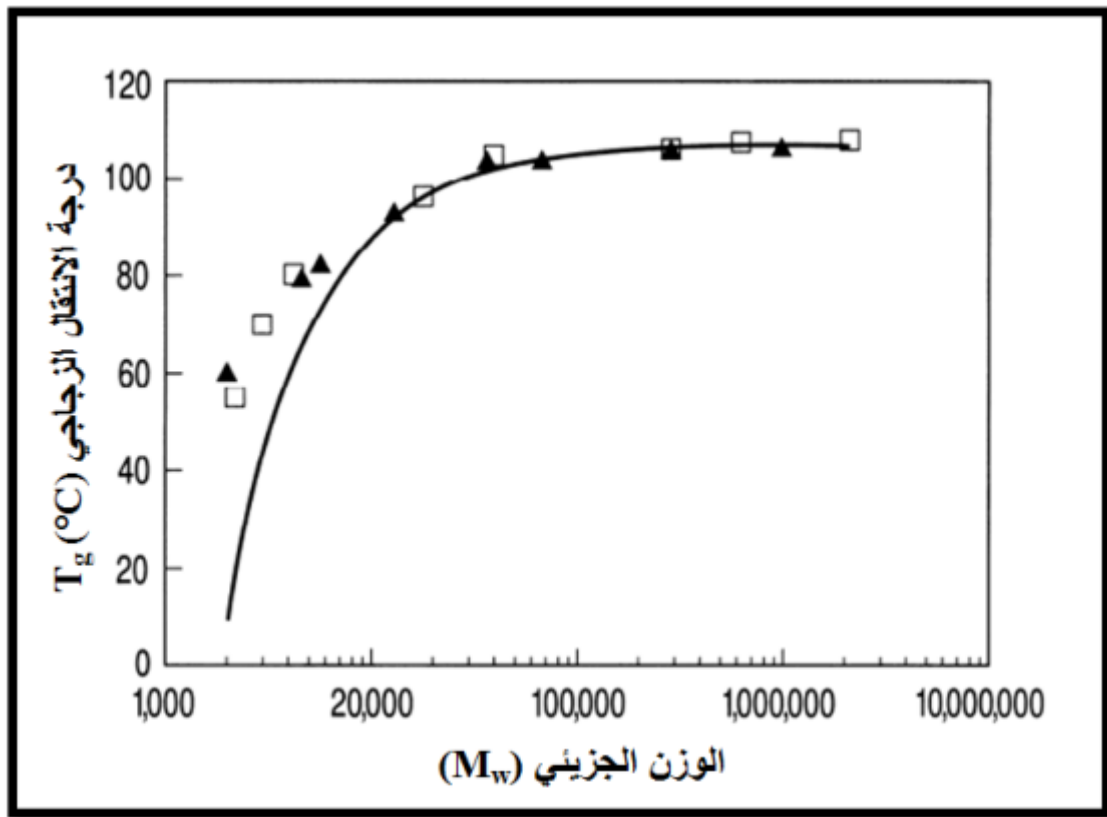
تمتلك اللدائن مجموعة تحولات (Transitions) مختلفة تحت تأثير ارتفاع درجات الحرارة، عند درجات حرارة أقل من درجة الانتقال الزجاجي تكون المادة اللدائنية عبارة عن مادة صلبة قوية، تتحول عند الانتقال الى مادة لدائنية لينة ومرنة ومن ثم تتحول الى الحالة المطاطية في حالة اللدائن غير المطاوعة للحرارة، وسوائل عالية اللزوجة في حالة اللدائن المطاوعة للحرارة [83,84]. تعتمد درجة الانتقال الزجاجي على حركة مجاميع الذرات والجزيئات في

المادة اللدائنية وبالتالي فكلما تعقد الربط وازدادت قوة الأواصر وزاد الوزن الجزيئي امتلكت المادة اللدائنية درجة انتقال زجاجي أعلى كما في الشكل (2-5)، وسنحتاج الى طاقة أعلى لتحريك المجاميع الجزيئية [84]. حيث ترتبط درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر مع معدل الوزن الجزيئي له بالعلاقة الاتية [85]:

$$T_g = 373 - 1 * 10^5 / \bar{M}_w \dots\dots\dots (26-2)$$

إذ ان:

\bar{M}_w : معدل الوزن الجزيئي.



الشكل(2-5): العلاقة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي [86].

Melting Temperature (3-4-2) درجة الأنصهار (T_m)

تعتبر درجة الانصهار البلورية من الثوابت الفيزيائية المهمة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية لأنه تحصل عند هذه الدرجة تغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغير الحجم النوعي (Specific Volume) والسعة الحرارية (Heat Capacity) ولزوجة البوليمر (Polymer Viscosity). وعليه، يمكن استخدام تغير هذه الخصائص كوسائل لقياس

درجة أنصهار البوليمر المتبلور غير أن البوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة، وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها. فالتركيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها. وأن مصطلح درجة الأنصهار البلورية (T_m) تمثل الدرجة الحرارية التي تختفي عندها آخر التراكيب البلورية. إن درجة الأنصهار البلورية تعتمد على الكثير من العوامل منها ما يتعلق بتركيب البوليمر ومنها ما يتعلق بطرق قياس درجة الأنصهار البلورية مثل سرعة التسخين (Heating Rate). ولغرض الحصول على درجة انصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جدا لأن درجة الأنصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين لأن معظم البوليمرات رديئة التوصيل للحرارة [17].

(4-4-2) التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermogravimetric Analysis

يستعمل مصطلح الأستقرارية الحرارية (Thermal Stability) غالبا للأشارة الى التغيرات التي تحدث في أحد الصفات الفيزيائية أو أكثر والتي تعتمد على درجة الحرارة والزمن، وبصورة عامة أن الأستقرارية الحرارية يمكن أن توصف بوصف أكثر شمولية على أنها الأستقرارية المشتقة من قدرة البوليمر على مقاومة التفكك (Porolysis) أو الأنحلال (Decomposition) [87].

ومن أهم الوسائل المستعملة لتعيين الثبات الحراري للبوليمر وتحديد الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها هي تقنية قياس الفقدان في الوزن كدالة لدرجة الحرارة والتي يطلق عليها التحلل الحراري الوزني وبصورة عامة يزداد الفقدان في الوزن في حالة تفكك البوليمر ولذلك فإن (TGA) تعطي معلومات مباشرة عن الثبات الحراري، وأنها مفيدة في تشخيص البوليمر وخاصة في حالة حصول التفكك وأعطى نواتج معروفة التركيب.

ومن المعروف أن هناك نوعين من (TGA) وهما التحلل ذو درجة الحرارة الثابتة (Isothermal) والتحلل بتغير درجة الحرارة (Non Isothermal)، ففي النوع الأول يسجل الوزن المفقود مع الزمن بثبوت درجة الحرارة، أما في النوع الثاني فإن درجة حرارة العينة تزداد بسرعة ثابتة، أي أن الوزن يسجل مع ارتفاع درجة الحرارة، وهذا يعطي معلومات أكثر فائدة، لأنه يبين أعلى حد للثبوت الحراري [88,89].

Mechanical Properties**(5-2) الخصائص الميكانيكية**

إن منافسة المواد البوليمرية المترابطة للمواد الأخرى تعتمد على خصائصها الميكانيكية المرغوبة من حيث قوتها العالية ومرونتها إضافة الى سهولة تصنيعها ورخصها نسبياً. والخصائص الميكانيكية تميز المواد عندما تسلط قوة على المادة، عادة تتعلق بالسلوك المرن واللدن للمادة. فعند اختيار البوليمر المناسب لاختبارات معينة يجب دراسة مدى مقاومة البوليمر الى انواع الاجهادات المختلفة التي يمكن ان تكون ثابتة كما في اختبار الزحف أو تكون متحركة كما في اختبار الصدمة أو تكون إجهادات قوى ساكنة كالانحناء والانضغاط [17].

Hardness Test**(1-5-2) اختبار الصلادة**

تعرف الصلادة بأنها مقاومة المادة للتشوه اللدن الموضعي مثل الغرز أو الخدش وهي من الخصائص السطحية المهمة التي من الواجب معرفتها نظراً لتعرض المواد اللدائنية الى أخترق أو خدش من قبل معدات أصلد [90]، وهناك عدة طرق لاختبار الصلادة منها:

- 1- صلادة برينيل (Brinell Hardness).
- 2- صلادة فيكرز (Vickers Hardness).
- 3- صلادة شور (A,D,C,O) Hardness (Shore (A,D,C,O) Hardness).
- 4- صلادة روكويل (Rockwell Hardness).
- 5- صلادة شور سكليرسكوب (Shore Scleroscope Hardness).

ويعد اختبار الصلادة اختبار غير إتلافي لعدم إتلاف 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 أربعة أنواع من صلادة شور وهما: النوع الأول يعرف بشور (Shore A) ويستعمل للدائن اللين (Softer) والنوع الثاني يعرف بشور (Shore D) ويستعمل للدائن الصلد (Harder) والنوع الثالث يعرف بشور (Shore C) ويستعمل للجلود والنوع الرابع يعرف بشور (Shore O) ويستعمل للأسفنج، وأيضا من أسباب الأفضلية لاختيار الصلادة هو سهولة الاختبار ورخص الأجهزة المستعملة نوعا ما ولا يحتاج الى تحضير عينة خاصة [90,91]. وتتأثر الصلادة بعوامل كثيرة منها درجة الحرارة، الزمن، متغيرات الاختبار الأخرى، طرق تصنيع المادة والمعاملة الحرارية التي اجريت لها [90].

Tensile Test

(2-5-2) اختبار الشد

يعد اختبار الشد من الفحوصات الميكانيكية المهمة للمواد المتراكبة لمعرفة خصائصها الهندسية، ومن خلال هذا الفحص نستطيع معرفة معامل المرونة (Elastic Modulus) أو معامل يونك (Young's Modulus) ومقدار مطيلية المادة والانفعال (Strain) ونقطة الخضوع (Yield Point) والأجهاد (Stress) فضلاً عن متانة المادة (Strength). هناك عدة عوامل تؤثر بفحص الشد هي [92]:

- 1- درجة الحرارة (كلما ازدادت درجة الحرارة زادت قيمة الشد للمادة).
- 2- الوزن الجزيئي للمادة (العلاقة طردية بين الوزن الجزيئي للمادة المتراكبة وقوة الشد لها حتى تبلغ نهاية عظمى بعدها يكون لزيادة الوزن الجزيئي تأثير طفيف في قوة الشد).
- 3- درجة التشابك (Cross-Linking): تزداد قوة الشد كلما زاد التشابك، وبالتالي تزداد الاستطالة والعكس صحيح.

من الطبيعي أن المادة عند شدتها تقل أبعادها العمودية على اتجاه تسليط القوة، وبهذا فإن مساحة المقطع العرضي سوف تقل. تحسب مقامة الشد للمادة بقسمة أقصى قيمة للحمل على مساحة المقطع العرضي الابتدائي للعينة وتسمى هذه بمقاومة الشد الهندسية، أما مقاومة الشد الحقيقية للمادة فتحسب بالقسمة على مساحة المقطع الحقيقية، وبما أن مساحة المقطع العرضي للمواد المطيلية أقل قبل تمزقها فإن مقاومة المقطع (Breaking Strength) تكون أقل من مقاومة الشد [93]. يمكن حساب متانة الشد (Tensile Strength) من العلاقة الآتية [94]:

$$T.S_{max} = F/A \dots \dots \dots (27-2)$$

إذ أن:

$T.S_{max}$: أقصى متانة شد بوحدة (N/mm^2) .

F: القوة عند الفشل بوحدة (N).

A: مساحة المقطع العرضي للعينة عند الفشل بوحدة (mm^2) .

(Stress-Strain) Curve

(1-2-5-2) منحنى (الأجهاد – الانفعال)

عند تسليط حمل معين على عينة الاختبار بحيث يكون منطبقاً على المحور الطولي للعينة فإنها سوف تعاني استطالة معينة حسب مقدار القوة المسلطة عليها وبذلك نحصل على منحنى هندسي يدعى بمنحنى (أجهاد – انفعال) والذي يبينه الشكل (6-2) [95].

يعرف الإجهاد (Stress) بأنه القوة المسلطة على وحدة المساحة العمودية أو نسبة الحمل المسلط على مساحة المقطع المستعرض للعينة، ويرمز للإجهاد بالرمز (σ) ووحدات قياس الإجهاد (N/m^2) ويقاس من خلال العلاقة الآتية [95]:

$$\sigma = F/A \dots\dots\dots(28-2)$$

إذ إن:

F: القوة المسلطة بوحدات (N).

A: مساحة مقطع العينة بوحدات (m^2) .

يعد الإجهاد من الخصائص الميكانيكية المهمة لجميع البوليمرات فعند تسليط جهد ما على نموذج من البوليمر بسرعة ثابتة وقياس التشوه (Deformation) الحاصل، إما بدلالة تغير في الطول أو تغير في المساحة أو تغيير في الحجم فيمكن الحصول على سلوك البوليمر تحت تأثير الإجهاد. أما الانفعال (Strain) (ϵ) فهو نسبة التغير في الطول إلى الطول الأصلي للعينة تحت الفحص ويمكن التعبير عنه بالعلاقة الآتية [95]:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \dots\dots\dots(29-2)$$

إذ إن:

L: الطول النهائي للعينة بوحدات (mm).

L_0 : الطول الأصلي للعينة بوحدات (mm).

ΔL : مقدار التغير في الطول بوحدات (mm).

إن النسبة بين الإجهاد المسلط إلى الانفعال المقابل له هي مقدار ثابت وذلك في حدود منطقة المرونة و يسمى بمعامل المرونة (Modulus of Elasticity) أو معامل يونك (Young's Modulus) و يمكن التعبير عنه بالعلاقة الآتية [95]:

$$E = \sigma/\epsilon \dots\dots\dots(30-2)$$

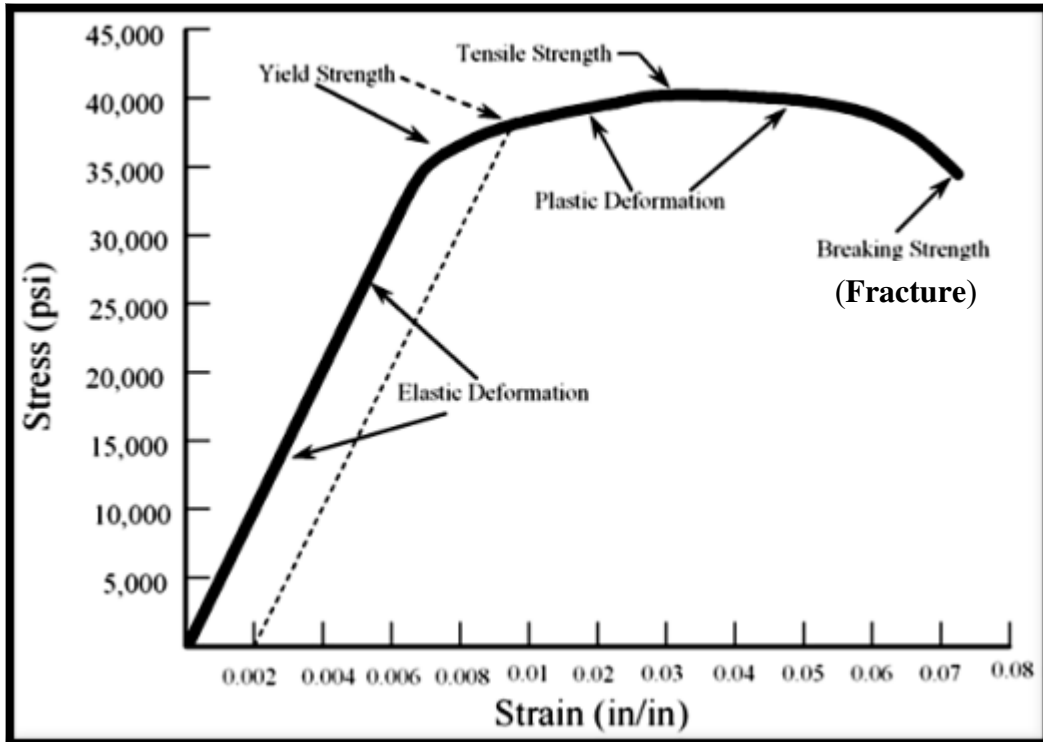
إذ إن:

E: معامل يونك بوحدات (N/m^2) .

يمكن الاستفادة من منحنى الإجهاد (σ) والانفعال (ϵ) في دراسة السلوك الميكانيكي للمادة وتحديد المتانة والمقاومة ومعامل المرونة إذ يقسم منحنى (الإجهاد – الانفعال) إلى ثلاثة أجزاء الخط المستقيم يمثل منطقة المرونة (Elastic Region) إذ يتناسب الإجهاد مع الانفعال وميل

هذا الجزء يمثل معامل المرونة. وضمن هذه المنطقة تستعيد المادة أبعادها وشكلها الأصلي عند زوال الإجهاد وتسمى هذه المنطقة منطقة العمليات العكوسة (Reversible) التي تخضع لقانون هوك. بعد هذا الجزء تكون زيادة الانفعال غير خطية مع الإجهاد وأما أن تنكسر العينة إذا كانت مادتها هشة (Brittle) أو تخضع عند نقطة تدعى نقطة الخضوع (Yield Point) التي يقل عندها الإجهاد الذي تتحمله المادة. بعدها ستعاني المادة من تشوه لدن (Plastic Deformation) لا يزول برفع الإجهاد عن المادة بسبب استهلاك طاقة الإجهاد في فك الارتباط بين السلاسل البوليميرية وقد تكسر بعض الأواصر الرئيسية. ونتيجة لترتيب السلاسل باتجاه الحمل الخارجي تحصل زيادة في الإجهاد، وهذه الزيادة تمثل أقصى مقاومة شد (Ultimate Tensile Strength) بعدها يقل الإجهاد تدريجياً بسبب تكسر الأواصر ضمن السلاسل الرئيسية حتى يحصل الفشل عند نقطة معينة.

منحني (الإجهاد - الانفعال) يعتمد على عدة عوامل منها ما يتعلق بظروف إجراء الفحص مثل درجة الحرارة، سرعة الشد، سرعة الفحص، الضغط .. الخ وعوامل أخرى تتعلق بتركيب البوليمر مثلاً الوزن الجزيئي ودرجة التشابك.... الخ [95].



الشكل (6-2): منحني (الإجهاد - الانفعال) لمادة بوليميرية [95].



الفصل الثالث

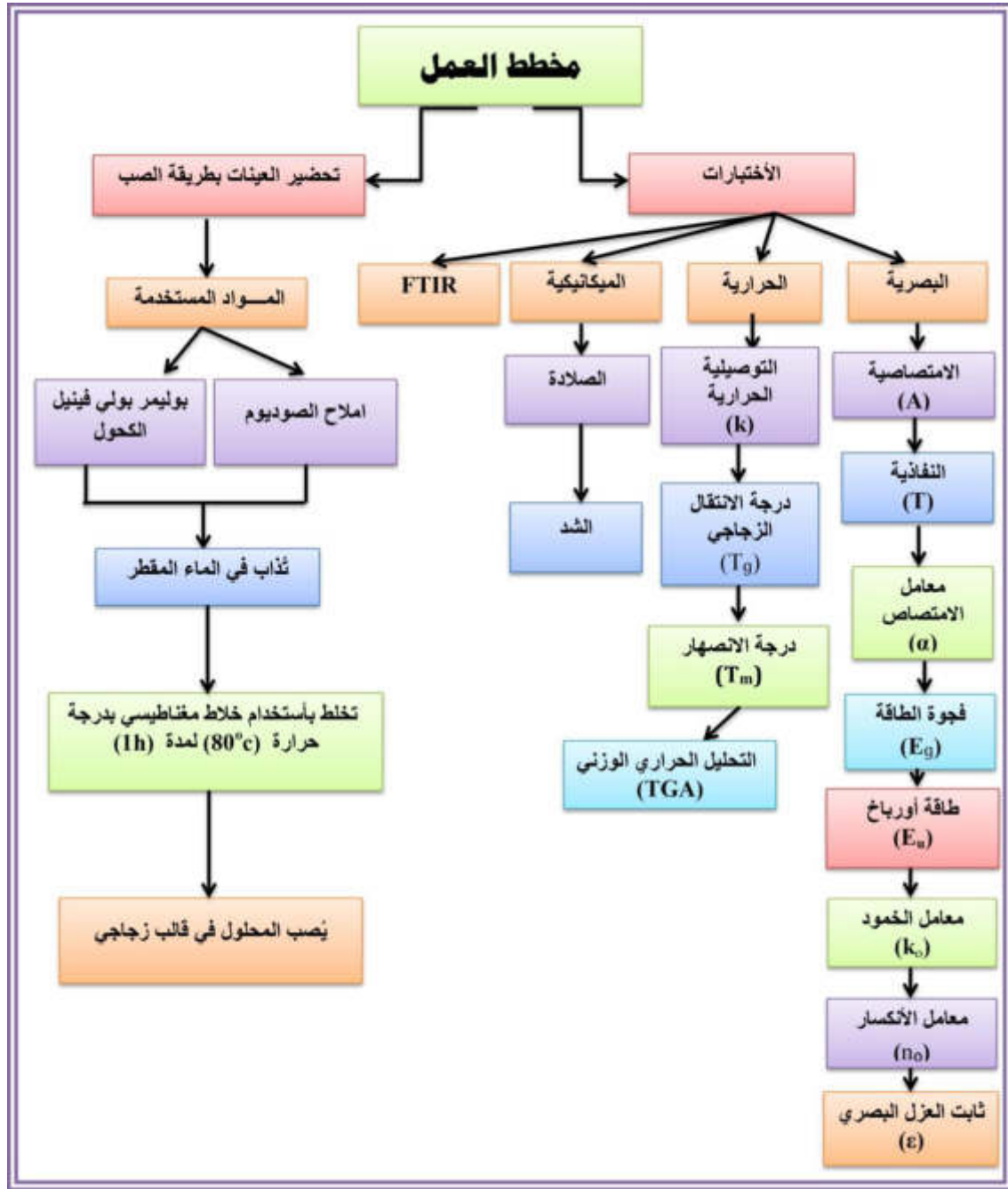
الجزء العملي

Experimental Work

(1-3) المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل شرحا مفصلا للمواد المستخدمة في تحضير المادة المترابكة وأهم مواصفاتها والخطوات العملية المتبعة في تحضير المادة المترابكة والأجهزة المستخدمة في اختباراتها. والشكل (1-3) يوضح مخطط مراحل هذه الخطوات.



الشكل (1-3): مخطط طريقة العمل والأختبارات المنجزه.

Materials Used**(2-3) المواد المستخدمة****Matrix Material****(1-2-3) مادة الأساس**

المادة الأساس التي استخدمت في تحضير المادة المترابطة هي بوليمر بولي فنائل الكحول (PVA) ويكون على شكل حبيبات لونها أبيض والمنتج من شركة (Central Drug House (P) Ltd) الهندية ومعدل الوزن الجزيئي له (14.000 g/mol).

Reinforcement Materials**(2-2-3) مواد التدعيم****Sodium Iodide****(1-2-2-3) يوديد الصوديوم**

هو مركب كيميائي ذو الصيغة الجزيئية (NaI) ويكون على شكل مسحوق أبيض وذات وزن جزيئي (149.89 g/mol) وكثافة (3.76 g/cm²) ونقطة انصهار (662 °C) وهو منتج من شركة (Modex) الألمانية.

Sodium Thiosulphate Pentahydrate**(2-2-2-3) ثيوكبريتات الصوديوم**

هو مركب كيميائي ذو الصيغة الجزيئية (Na₂S₂O₃.5H₂O) ويكون على شكل بلورات عديمة اللون وذات وزن جزيئي (248.17 g/mol) وهو منتج من شركة (Central Drug House (P) Ltd) الهندية.

Preparation of Composites**(3-3) تحضير المترابكات**

تم تحضير نموذج نقي من بوليمر (PVA) وكذلك تم تحضير المترابكات (بوليمر (PVA) - أملاح الصوديوم) باستخدام طريقة الصب (Casting Method) وذلك باستعمال قوالب خاصة مصنوعة من الزجاج وأجريت لهذه القوالب عملية التنظيف للتخلص من الأتربة والأوساخ و وضعها على سطح معتدل.

تم تحضير النموذج النقي لبوليمر (PVA) عن طريق إضافة وزن (1g) من بوليمر (PVA) الى (15ml) من الماء المقطر باستعمال الخلاط المغناطيسي (Stirrer Magnetic) لمدة (1h) بدرجة حرارة (80 °C) لضمان الحصول على محلول متجانس ثم صب المحلول في قالب زجاجي خاص موضوع على سطح معتدل الى أن يتبخر المذيب للحصول على نموذج بوليمر (PVA) النقي.



ولغرض تحضير المترابكات (بوليمر (PVA) - أملاح الصوديوم) تم خلط نسب وزنية معينة من بوليمر (PVA) مع نسب وزنية معينة من أملاح الصوديوم وإضافة الماء المقطر إليها بمقدار (15ml) باستعمال الخلاط المغناطيسي لمدة (1h) بدرجة حرارة (80 °C) للحصول على محاليل

متجانسة، وبعد ذلك تصب المحاليل في قوالب زجاجية خاصة موضوعة على سطح معتدل وتترك الى أن يتبخر المذيب ونحصل على العينة المطلوبة. والجدول (1-3) يوضح النسب الوزنية المستخدمة في تحضير المتراكبات (بوليمر (PVA) - أملاح الصوديوم) واما الشكل (2-3) يوضح مخطط الأبعاد القياسية للقوالب والعينات المحضرة.

الجدول (1-3): النسب الوزنية للمتراكبات (بوليمر (PVA) - أملاح الصوديوم).

Weight ratio of additive (wt%)	Polymer (PVA) (g)	Soudium salts (g)
Pure	1	0
2	0.98	0.02
4	0.96	0.04
6	0.94	0.06
8	0.92	0.08
10	0.90	0.10
12	0.88	0.12
14	0.86	0.14
16	0.84	0.16

الشكل (2-3): مخطط الأبعاد القياسية للقوالب والعينات.

سمك العينة	الأبعاد القياسية للقالب	نوع الاختبار
40 μm		فحص UV-VIS
40 μm		فحص FTIR
1500 μm		أختبار الصلادة
100 μm		أختبار الشد
80 μm		فحص التوصيلية الحرارية
140 μm		فحص الانتقال الزجاجي (T_g)، درجة الانصهار (T_m)، التحليل الحراري الوزني (TGA)

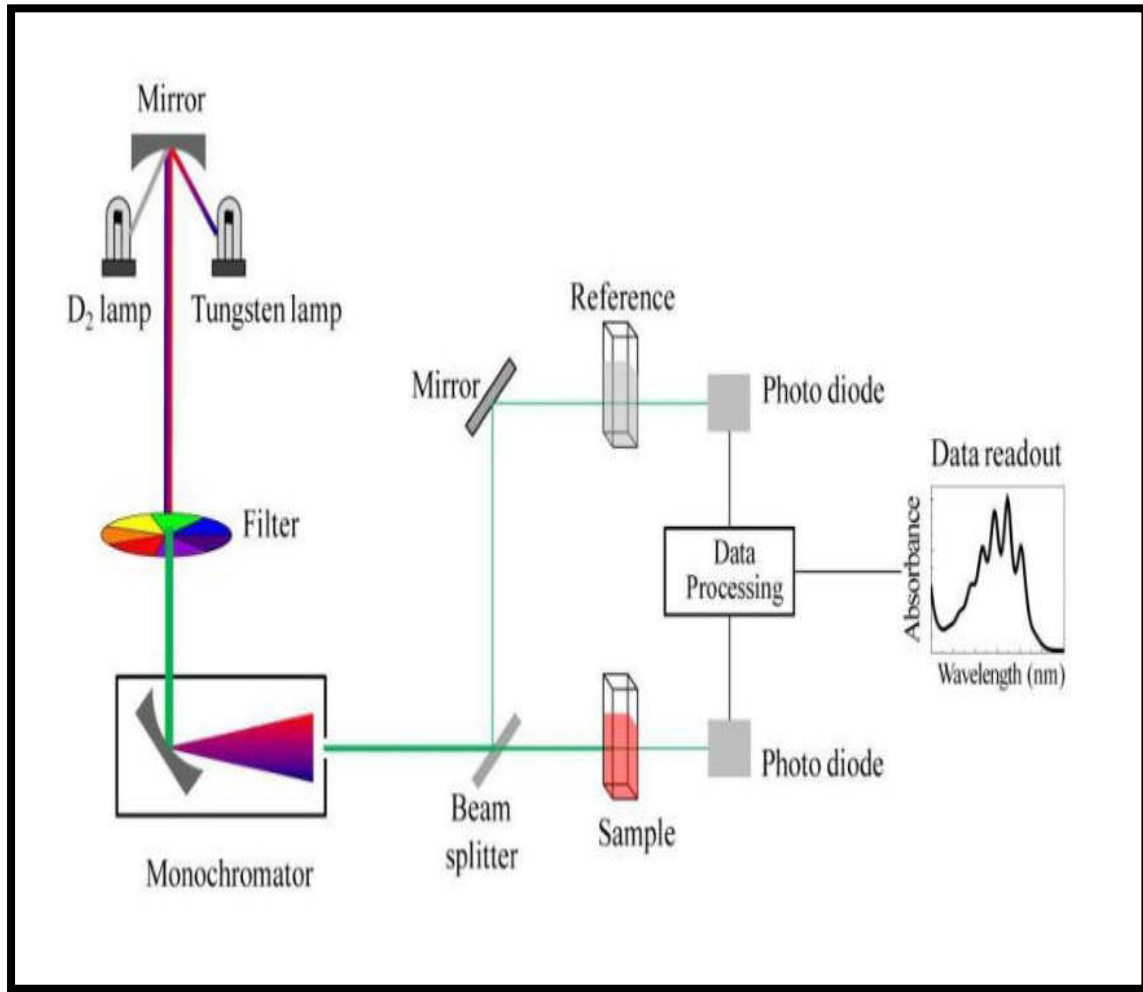
(4-3) الاختبارات والاجهزة المستخدمة

Tests and Equipments Used

Optical Tests

(1-4-3) الفحوصات البصرية

تم تسجيل طيفا النفاذية والامتصاصية وذلك باستخدام مطياف (UV-Visible1800 double beam Spectrophotometer) المصنع في شركة (Shimadzu, Japanes) والموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء، الشكل (3-3) يوضح مخطط جهاز (UV-VIS)، إذ تم تسجيل الطيفين لنموذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة ضمن مدى الأطوال الموجية (1100 - 190) nm. وتم استخدام برنامج حاسوبي خاص في حساب قيم (فجوة الطاقة وطاقة أورباخ ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود و ثابت العزل البصري بجزئية الحقيقي والخيالي).



الشكل (3-3): مخطط جهاز (UV-VIS) [96].

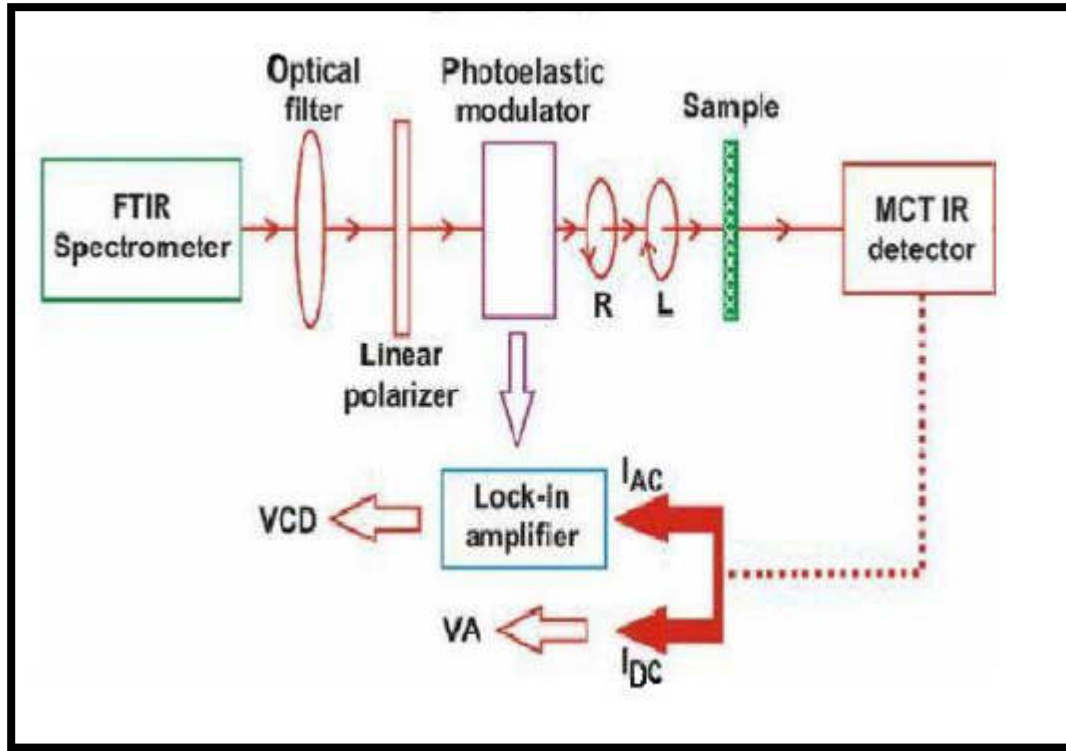
(2-4-3) فحص تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء

Fourier Transforms Infrared (FTIR) Test

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء لنموذج بولييمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم ضمن مدى العدد الموجي $400-4000\text{ cm}^{-1}$ وذلك باستخدام جهاز (IR Affinity-1C (FTIR) spectrophotometer) المصنع في شركة (Shimadzu, Japanese) والموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء، الشكل (4-3) يظهر صورة جهاز (FTIR) المستخدم والشكل (5-3) يوضح مخطط جهاز (FTIR) المستخدم.



الشكل (4-3): صورة جهاز (FTIR).



الشكل (5-3): مخطط جهاز (FTIR) [97].

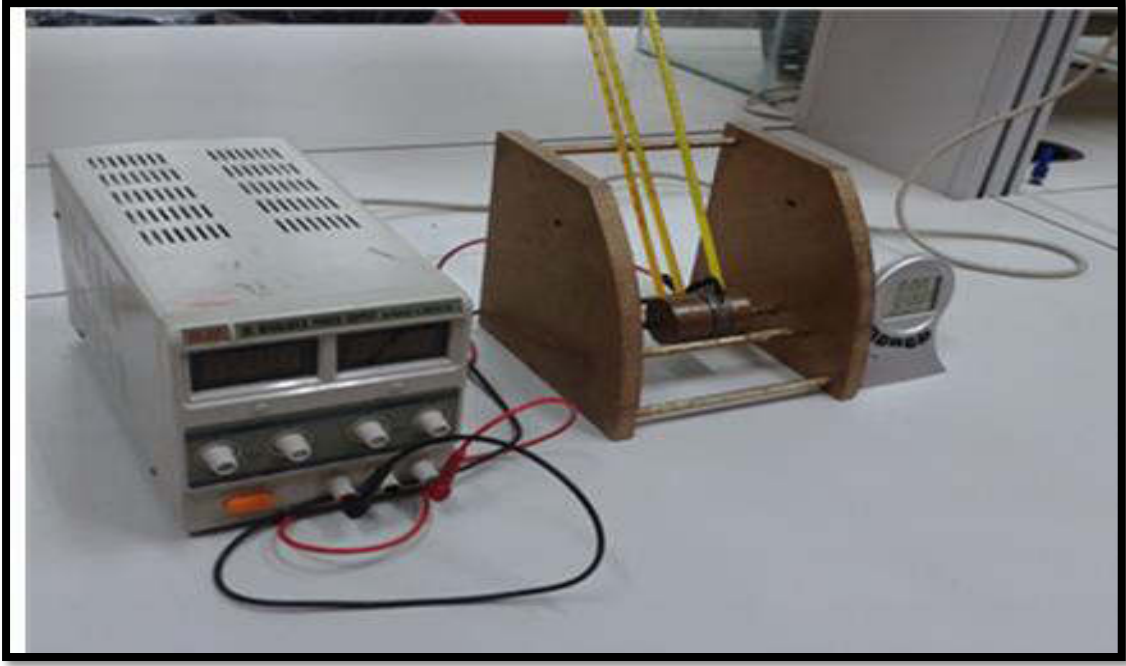
Thermal Tests

(3-4-3) الفحوصات الحرارية

(1-3-4-3) فحص التوصيلية الحرارية

Thermal Conductivity Test

تم حساب معامل التوصيل الحراري لنموذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملح الصوديوم باستخدام طريقة قرص لي (Lee's Disc) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة وذلك باستخدام الجهاز المصنوع في شركة (Griffen and George) الانكليزية الموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء والمبين بالشكل (6-3) والذي يتكون من ثلاثة أقراص (A,B,C) ومسخن كهربائي (Heater) يربط الى دائرة كهربائية، بحيث توضع العينة بين القرصين (A,B)، ويوضع المسخن الكهربائي بين القرصين (B,C)، وعند تشغيل جهاز 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) .



الشكل (3-6): صورة جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي).

(2-3-4-3) فحص المسعر الحراري التفاضلي

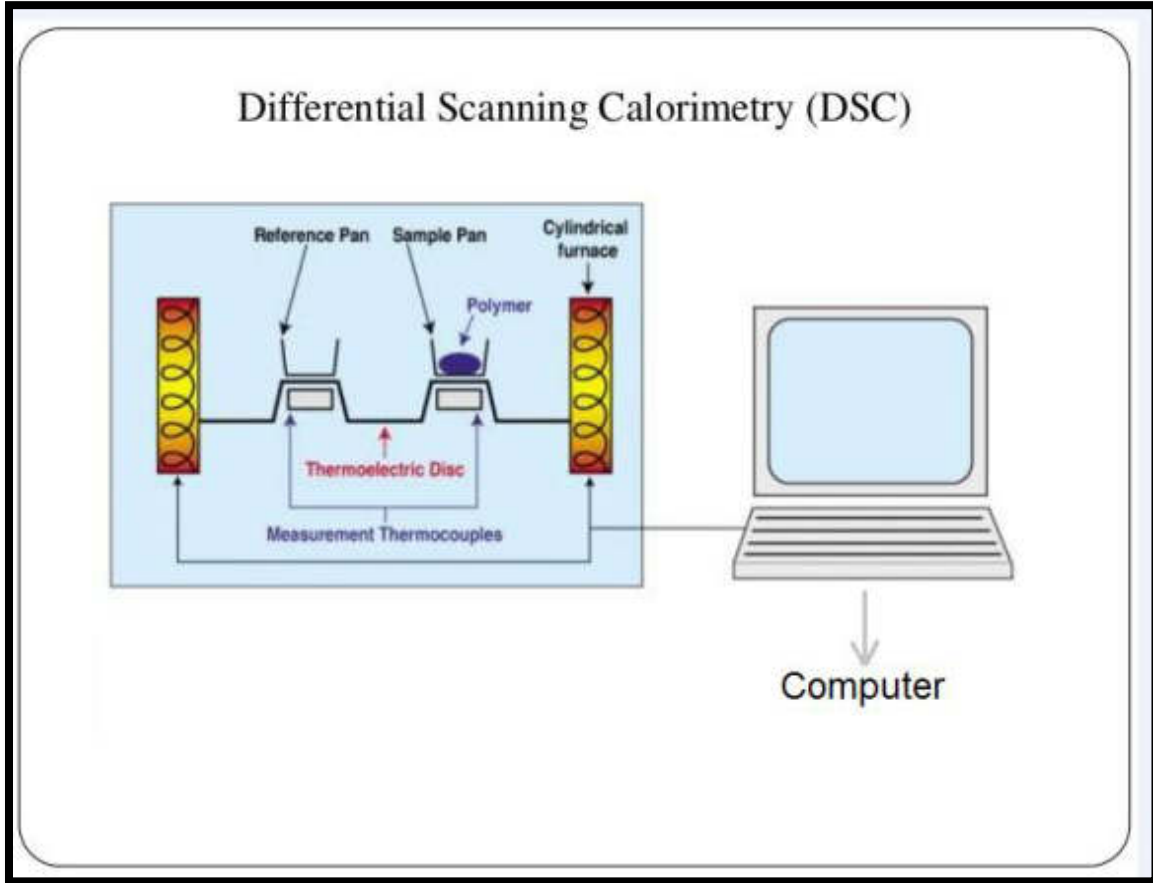
Differential Scanning Calorimetry (DSC) Test

تم حساب درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار (T_m) والتحليل الحراري الوزني (TGA) لنموذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم باستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC) (Differential Scanning Calorimeter) من نوع (STA. PT-1000 Linseis) ذات المنشأ (Linseis Company Germany) الموجود في المختبر الخدمي/ كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم. وكما مبين بالشكل (3-7)، 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 المساح الحراري معلومات عن العينة منها درجة الانتقال الزجاجي (T_g)، درجة الانصهار (T_m)، ودرجة التبلور (T_c) والتحليل الحراري الوزني (TGA). يؤخذ نموذج بوزن (12-15) mg ويتم وضعة بالجهاز بوجود غاز الهيدروجين، ويتكون 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 من أن أحد الوعائين يحتوي على المادة والثاني فارغ. كلما كانت المادة أكبر احتجنا الى زمن اطول لتسخينها، وتسجل درجات الحرارة وترسم بيانيًا ومن خلال الرسوم البيانية يمكن معرفة درجة الانتقال الزجاجي (T_g) درجة الانصهار (T_m) والفقدان بالوزن مع ارتفاع درجة الحرارة (TGA) بالإضافة لدرجة التبلور (T_c). وكذلك يحسب الحاسب الالي الفرق في درجة الحرارة بين العينة والوعاء الفارغ المرجعي ويحولها الى تدفق حراري. الشكل (3-8) يوضح مخطط جهاز (DSC) المستخدم.



الشكل (3-7): صورة جهاز (DSC).



الشكل (8-3): مخطط جهاز (DSC).

Mechanical Tests

(4-4-3) الأختبارات الميكانيكية

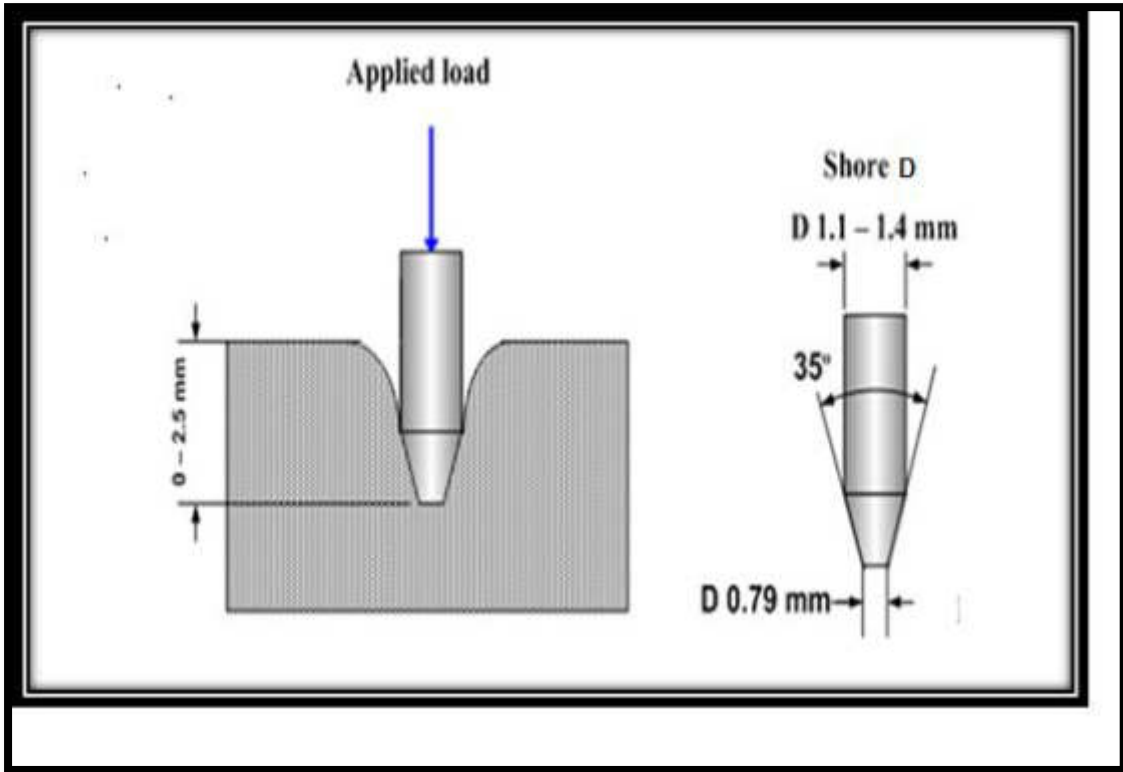
Hardness Test

(1-4-4-3) اختبار الصلادة

أستخدم جهاز (shore D) من نوع (Check-line-dd-100) ذات المنشأ الأمريكي الموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا/قسم التعبئة والتغليف لأجل إجراء اختبار الصلادة لنموذج بولييمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم، وهو عبارة عن جهاز يدوي يتكون من نابض محمل بأداة غرز بشكل أبرة، ويتغلغل أداة الغرز داخل سطح العينة تحت تأثير حمل معين يؤدي الى انحراف مؤشر الجهاز وأن هذا الانحراف هو مقياس لمقدار الخدش لسطح العينة وبعدها يسجل الرقم الذي يظهر على شاشة الجهاز. وكما هو مبين بالشكل (9-3) والشكل (10-3) يوضح مخطط جهاز اختبار الصلادة (shore D) المستخدم.



الشكل (3-9): صورة جهاز اختبار الصلادة.



الشكل (3-10): مخطط جهاز اختبار الصلادة.

Tensile Test

(2-4-4-3) اختبار الشد

لأجل إجراء اختبار الشد لنموذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملح الصوديوم أستخدم الجهاز المبين بالشكل (11-3)، وهو جهاز من نوع (Tinius Olsen- H10K) ذي المنشأ الأنكليزي الموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا/قسم التعبئة والتغليف. يتم تثبيت العينة في الموضع المخصص لها بين الفكين لمسك العينة بثبات وضمان عدم تحركها في أثناء إجراء الاختبار، عند تشغيل الجهاز تبدأ المقابض بشد العينة من الاعلى والاسفل بسرعة (10mm/min) ويسجل الرقم من خلال شاشة الجهاز لحظة كسر (فشل) العينة.



الشكل (11-3): صورة جهاز اختبار الشد.



الفصل الرابع

النتائج

و

المناقشة

Results and Discussion

(1-4) المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة النتائج التي تم التوصل إليها من خلال اختبار نماذج (PVA) النقية والمدعمة بأملاح الصوديوم، التي تشمل الأختبارات البصرية والحرارية والميكانيكية.

(2-4) الفحوصات البصرية

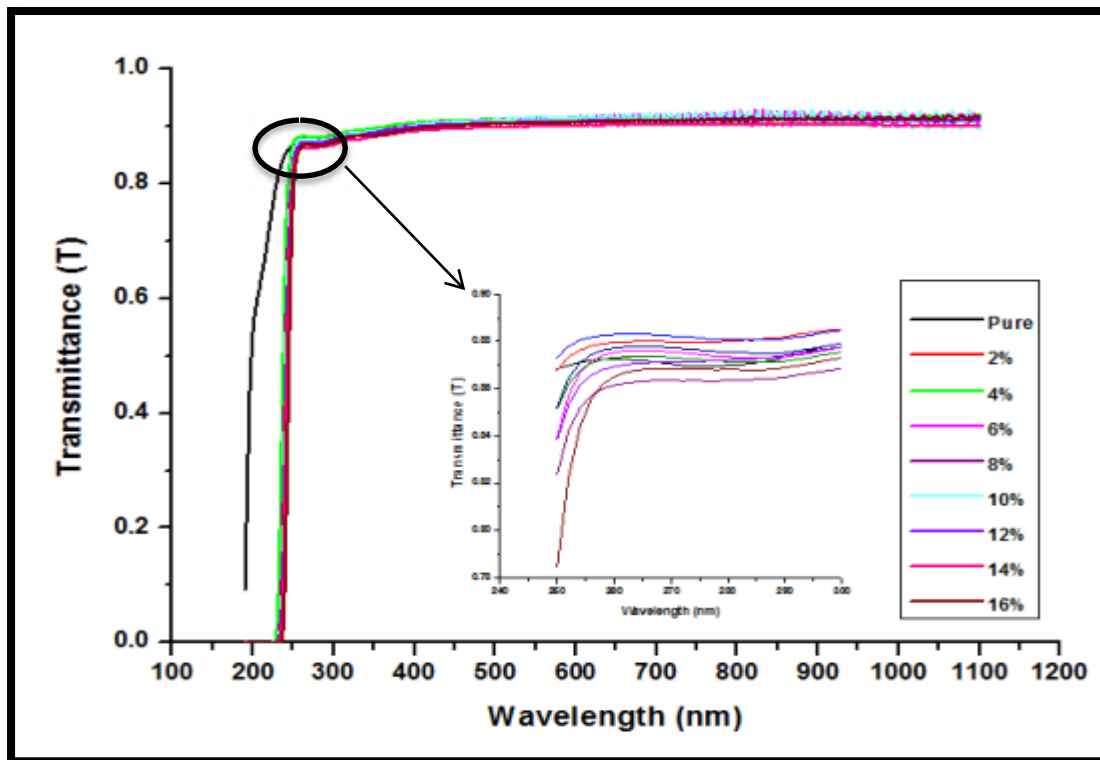
Optical Tests

أن الهدف من دراسة الخصائص البصرية للنماذج البوليمرية النقية و المدعمة بأملاح معدنية هو لتحديد مدى تأثير تدعيم المواد البوليمرية النقية ببعض الأملاح المعدنية على الخصائص البصرية لهذه المواد البوليمرية. كما أن من خلال دراسة الخصائص البصرية للنماذج البوليمرية يمكن الحصول على صورة شبة دقيقة عن درجة أمتزاج وتجانس وتداخل المواد المدعمة مع السلاسل البوليمرية النقية، مما يجعلها طريقة مناسبة لتحديد أي من الأملاح المعدنية التي تكون أكثر ملائمة لتكون مادة مدعمة ضمن سلسلة بوليمرية نقية معينة.

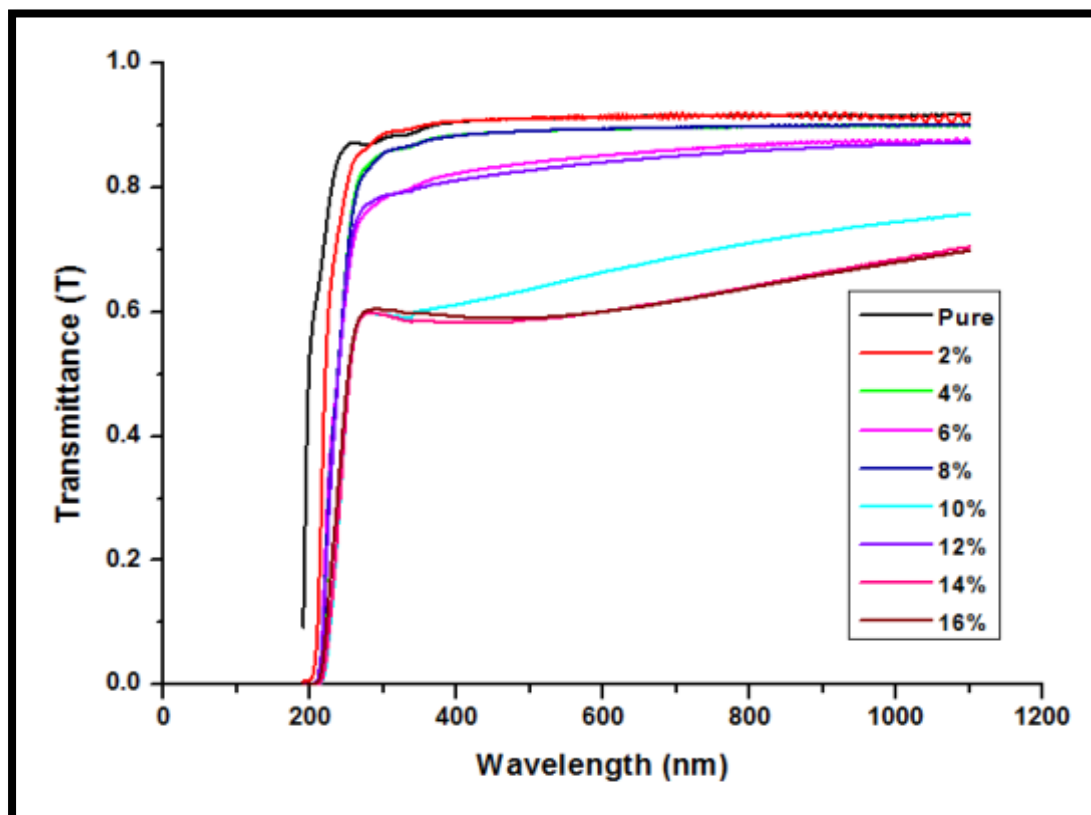
(1-2-4) طيف النفاذية

Transmission Spectrum

الشكلان (1-4) و (2-4) يوضحان طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لنماذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، ويظهر الشكلان ان النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي ولكافة المتراكبات، وبعد ذلك تبدو النفاذية ثابتة تقريبا عند الاطوال الموجية الطويلة، وايضاً النفاذية تقل مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة، ويعود سبب ذلك الى تشكل طبقة من الأواصر التساهمية بين سلاسل البوليمر والمواد المضافة التي تقلل من نفاذية الضوء الساقط خصوصا عند الاطوال الموجية القصيرة، وكذلك يعود سبب نقصان النفاذية مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة هو أن اضافة أملاح الصوديوم والتي تحتوي على الكترونات في مداراتها الخارجية تستطيع أن تمتص الطاقة الكهرومغناطيسية للضوء الساقط ومن ثم انتقال الالكترونات الى مستويات طاقة اعلى، وهذه العملية لا يصاحبها أنبعاث أشعاع بسبب أن الالكترونات المنتقلة للمستويات العليا قد احتلت مواقع شاغرة من حزم الطاقة، وبالتالي أن جزء من الضوء الساقط يمتص من قبل المادة ولا يمكن أن يخترقها، أن نموذج (PVA) النقي يمتلك أعلى نفاذية بسبب عدم وجود الالكترونات الحرة (أي بمعنى أن الالكترونات ترتبط بالذرات بواسطة الأواصر التساهمية)، ويحدث هذا بسبب أن كسر الربط الالكتروني واتجاه الالكترون نحو حزمة التوصيل يحتاج الى فوتون ذي طاقة عالية وهذا يتفق مع الدراسة السابقة [42].



الشكل (1-4): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

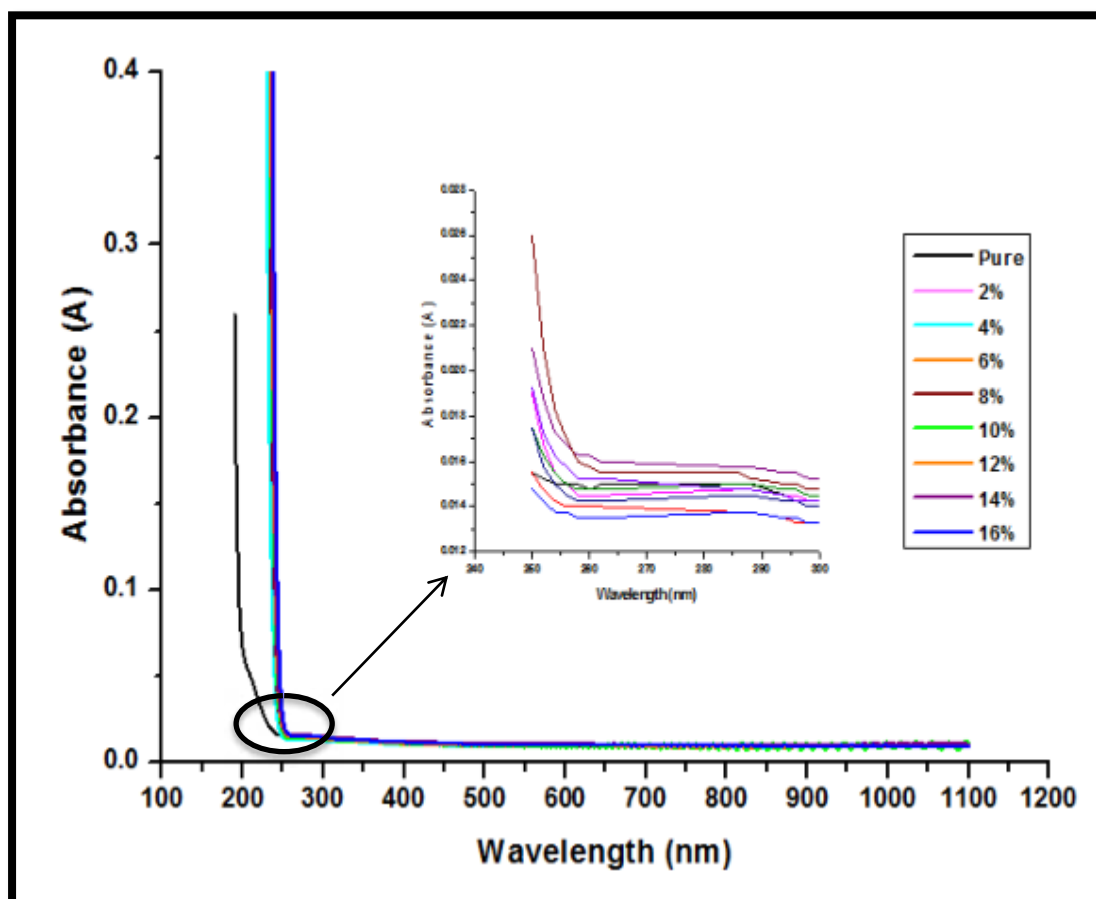


الشكل (2-4): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

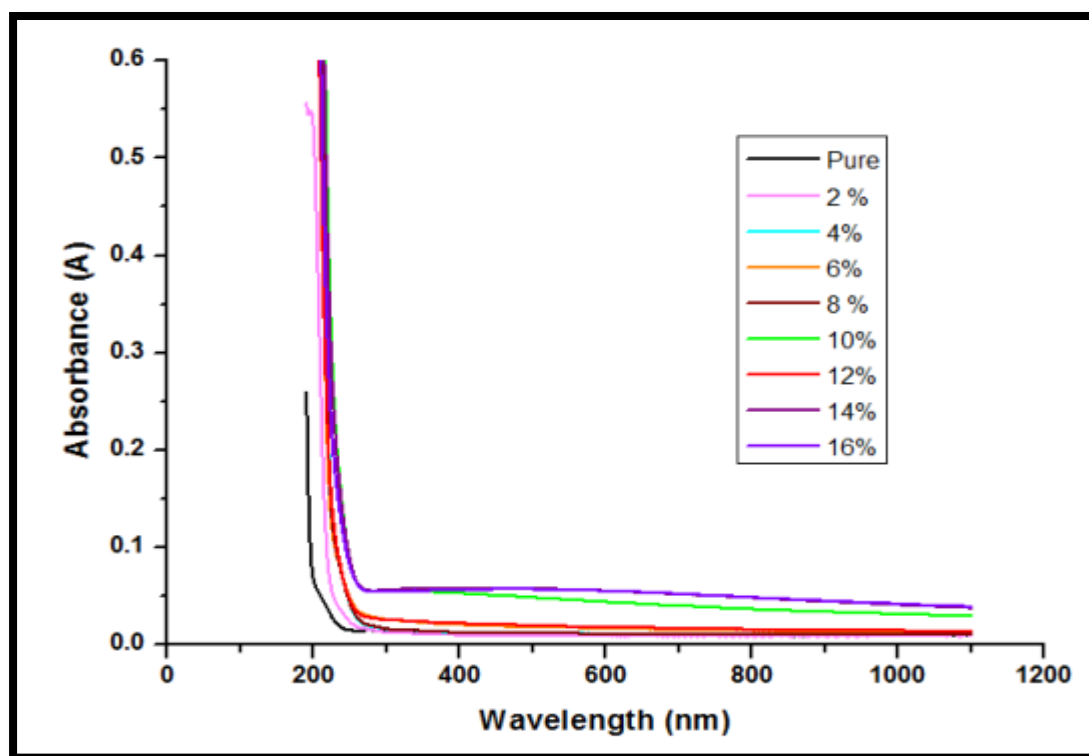
Absorption Spectrum

(2-2-4) طيف الامتصاصية

الشكلان (3-4) و(4-4) يوضحان طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لنماذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، إذ نلاحظ من خلال الشكلين بان شدة قمة الامتصاصية تزداد وتنحرف نحو الاطوال الموجية الطويلة (الحمراء) بعد اضافة املاح الصوديوم الى بوليمر (PVA)، إذ نلاحظ أن قمم الامتصاصية تقع ضمن المدى nm (192-241) لنماذج المتراكب (PVA-NaI) بينما تقع قمم الامتصاصية ضمن المدى nm (195-248) لنماذج المتراكب (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O)، إن زيادة الامتصاصية بزيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة تعزى الى أن أيونات املاح الصوديوم تمتص الضوء الساقط عليها. نستنتج مما سبق بأن نماذج هذه المتراكبات كافة يمكن أن تكون بمثابة درع ممتاز للأشعة فوق البنفسجية خصوصاً عند النسب الوزنية العالية للأملاح الصوديوم المضافة وهذا يتفق مع الدراسة السابقة [39].



الشكل (3-4): طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للمتراكب (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

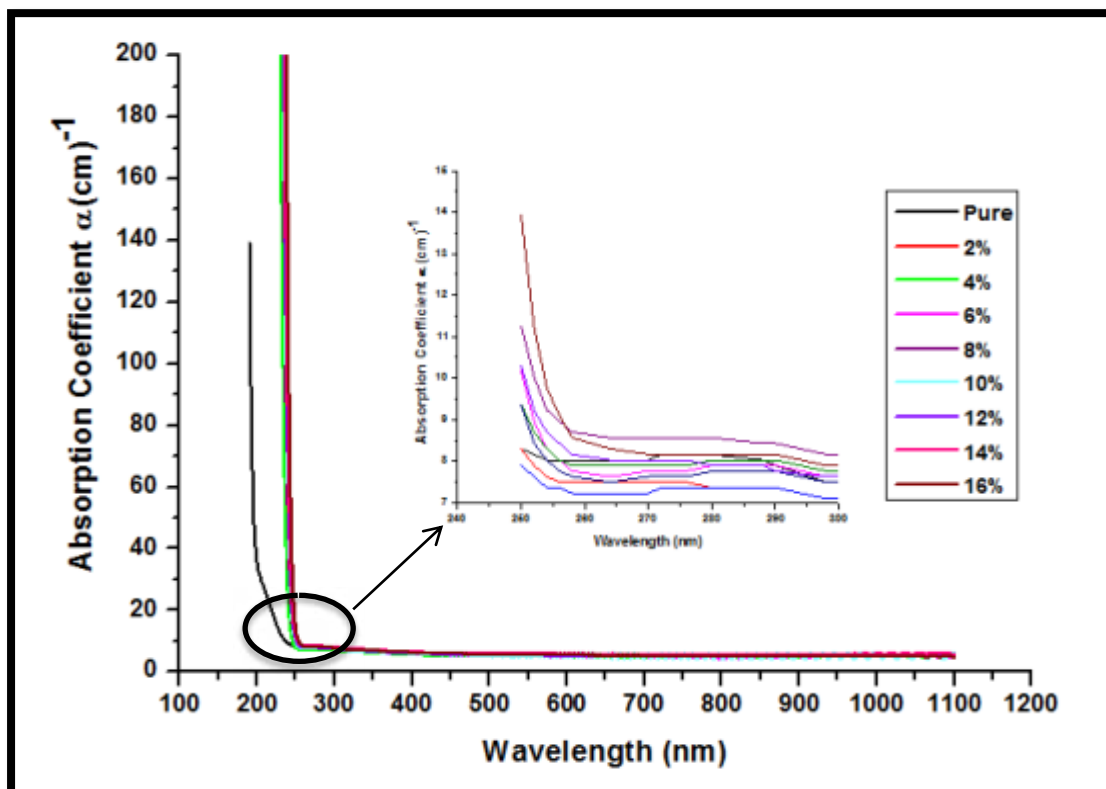


الشكل (4-4) طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

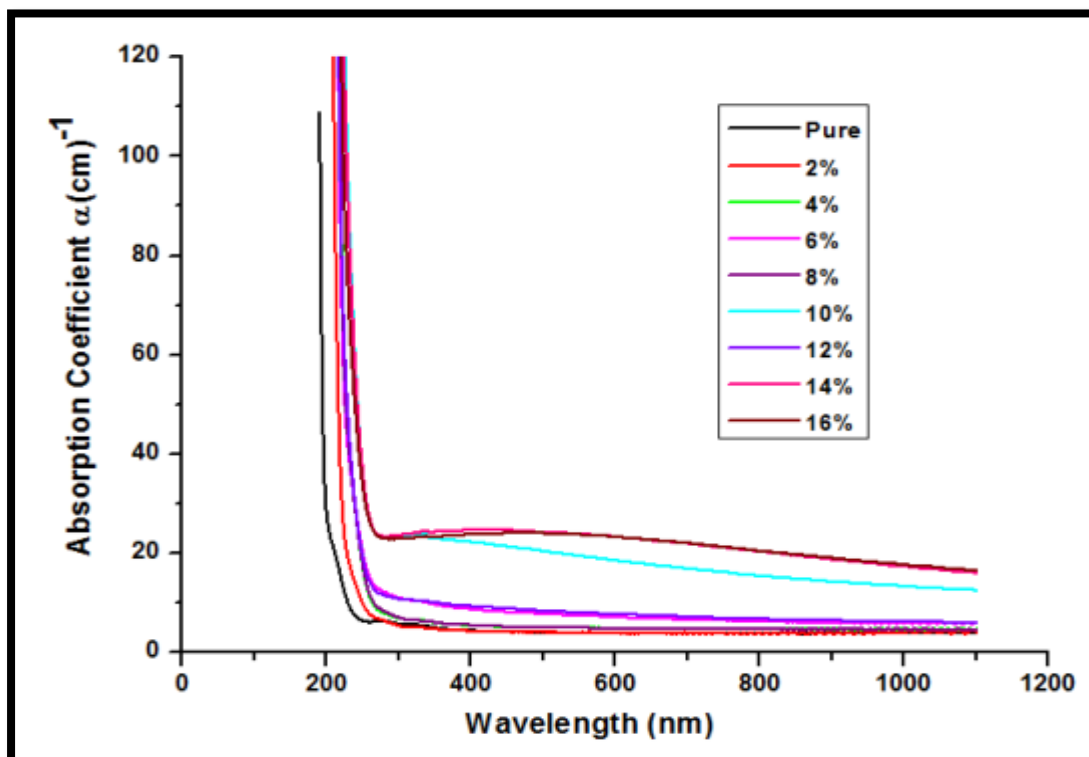
Absorption Coefficient

(3-2-4) معامل الامتصاص

تم حساب معامل الامتصاص α (cm)⁻¹ باستخدام العلاقة (2-14) والشكلان (4-5) و (4-6) يوضحان معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لنماذج بوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، ونستطيع أن نلاحظ من خلال الشكلين أن معامل الامتصاص يكون صغيراً عند الطاقات الواطئة، وهذا يعني أن إمكانية الانتقال الإلكتروني تكون قليلة بسبب أن طاقة الفوتون الساقط غير كافية لتحريك الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ($h\nu < E_g$)، وعند الطاقات العالية فإن معامل الامتصاص يكون كبيراً، وهذا يعني أن هناك إمكانية كبيرة للانتقال الإلكتروني، وبناءً على ذلك فإن طاقة الفوتون الساقط تكون كافية لتحريك الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل أي بمعنى آخر أن طاقة الفوتون الساقط هي أكبر من فجوة الطاقة وهذا يتفق مع الدراسة السابقة [42]. ووجد أن معامل الامتصاص لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة هي أقل من (10^4 cm⁻¹)، وهذا يبين أن الانتقال الإلكتروني هو غير مباشر، ومن خلال الشكلين (4-5) و (4-6) نلاحظ أيضاً أن معامل الامتصاص يزداد مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [42].



الشكل (4-5): معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



الشكل (4-6): معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

(4-2-4) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح

Energy Gap of the Allowed Indirect Transition

تعد مسألة حساب فجوة الطاقة للمادة المحضّره المعيار الذي يتم على أساسه تحديد طبيعة التطبيق الكهرو بصري الذي يمكن استعمال المادة المحضره فيه كالألواح الشمسية والخلايا الضوئية والثنائيات الضوئية وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وطلاءات المجمعات الشمسية بنوعها العاكس والنافذ. فالمواد التي يتم اختيارها لمثل هكذا تطبيقات يجب أن تمتلك فجوة طاقة ذات مدى يتلاءم مع طاقة الفوتونات الضوئية الساقطة عليها والمؤدية إلى تفعيل التطبيق المحدد لذلك.

تم حساب فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح (لان قيمة معامل الامتصاص هي $cm^{-1} (\alpha < 10^4)$) اعتمادا على المعادلة (2-8) بعد وضع قيمة (r) مساوية الى (2) واعادة كتابتها بالصيغة الآتية:

$$(\alpha hv)^{1/2} = P^{1/2} (hv - E'_g \pm E_p) \dots\dots\dots (1-4)$$

وبرسم العلاقة $(\alpha hv)^{1/2}$ وطاقة الفوتون (hv) لنموذج بوليمر (PVA) النقي ولنموذج بوليمر (PVA) المدعم بملح $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ بنسب وزنية مختلفة نلاحظ وجود جزأين مستقيمين من المنحني وكما مبين بالشكل (4-7) وكما يأتي:

■ الجزء الاول امتداده يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $[(\alpha hv)^{1/2}=0]$ وعند قيم واطئة لطاقة الفوتون ويمثل الانتقالات التي يصاحبها امتصاص فونون. فعندما

$$(\alpha hv)^{1/2} = 0 \dots\dots\dots (2-4)$$

تؤول العلاقة (2-8) الى:

$$hv = E_g - E_p \dots\dots\dots (3-4)$$

وهذا يعني أن عملية امتصاص فونون من الشبيكة يتطلب طاقة صغرى للفوتون مقدارها $(E_g - E_p)$.

■ الجزء الثاني امتداده يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $[(\alpha hv)^{1/2}=0]$ وعند قيم عالية لطاقة الفوتون و يمثل الانتقالات التي يصاحبها انبعاث فونون.

فعندما

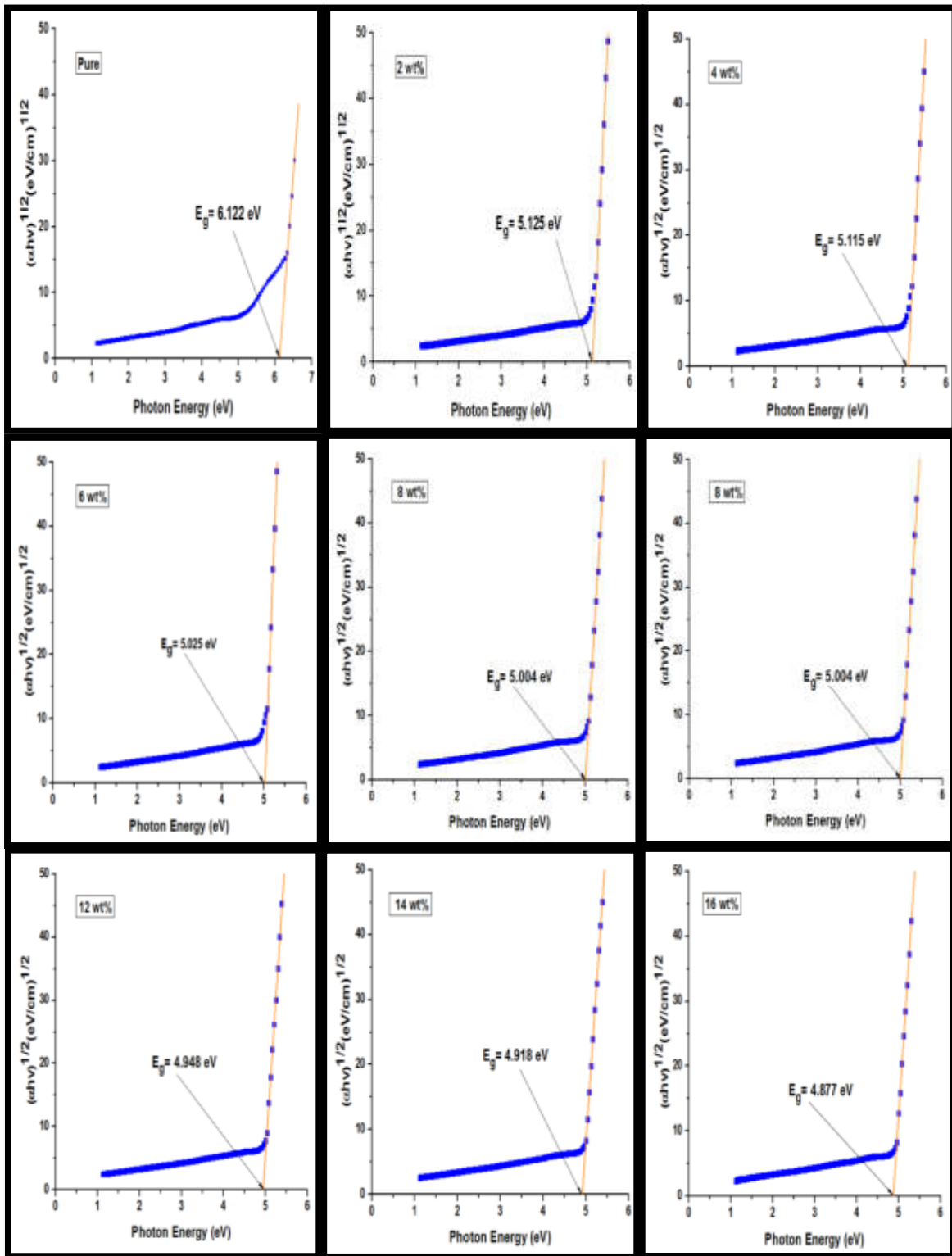
$$(\alpha hv)^{1/2} = 0 \dots\dots\dots(4-4)$$

تؤول العلاقة (8-2) الى:

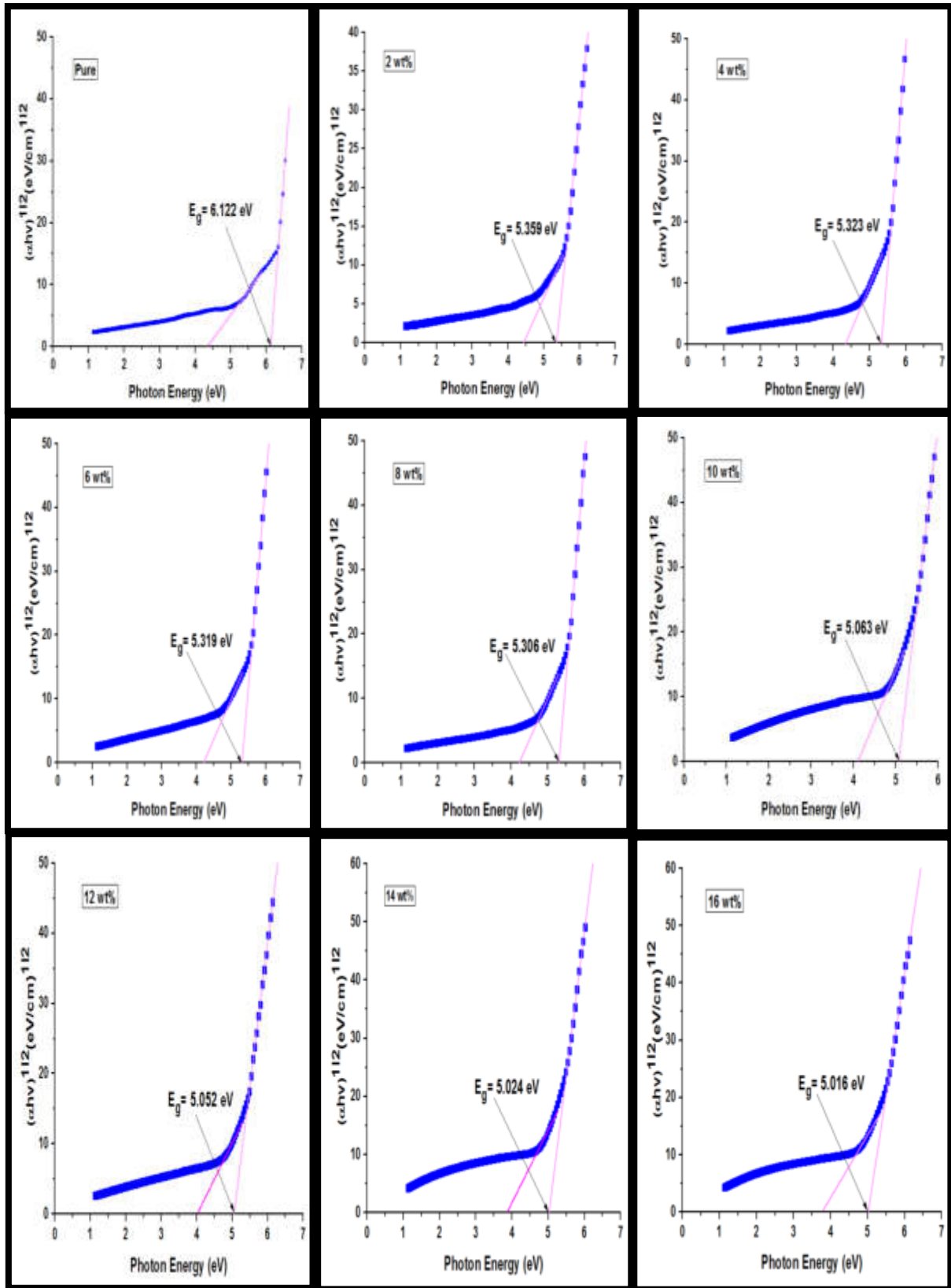
$$hv = E_g + E_p \dots\dots\dots(5-4)$$

وهذا يعني أن عملية انبعاث فونون من الشبكة يتطلب طاقة صغرى للفوتون مقدارها $(E_g + E_p)$ ، ومن قيمتي التقاطعين مع محور طاقة الفوتون تم حساب قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح (E_g) وقيمة طاقة الفونونات المرافقة (E_p) ، وكما في الجدول (4-1). بينما عند التدعيم بملح (NaI) بنسب وزنية مختلفة فقد لوحظ وجود مستقيم واحد فقط من المنحني وامتداده يقطع محور طاقة الفوتون (hv) عند النقطة $[(\alpha hv)^{1/2}=0]$ فنحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح (E_g) وهذا يدل على أن الانتقال غير المباشر المسموح لا يرافقه فونونات وكما مبين بالشكل (8-4).

نلاحظ من الجدول (4-1) أن قيمة فجوة الطاقة لبوليمر (PVA) النقي تساوي (6.122 eV) ولكن بعد التدعيم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة فإن قيمة فجوة الطاقة تبدأ بالنقصان بشكل طفيف بزيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [39]. أن سبب نقصان قيمة فجوة الطاقة بزيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة يعزى الى أنشاء مستويات موضعية في فجوة الطاقة تسهل عبور الالكترتون من حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل (هذا يعني اعتماد التوصيل الالكتروني على المواد المدعمة) [42]. أن نقصان قيمة فجوة الطاقة بزيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة قد يعكس دور مادة التدعيم في تعديل التركيب الالكتروني للمادة الاساس (بوليمر (PVA)) مسببة ظهور مادة مختلفة مستقطبة للضوء ومستويات عيبية [40]. كما أن سبب نقصان قيمة فجوة الطاقة مع زيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة يمكن أن يعزى على أساس حقيقة أن دمج كميات صغيرة من مادة التدعيم تشكل شحنات نقل في المادة الاساس (بوليمر (PVA))، ناقلات الشحنة هذه تزيد التوصيلية الكهربائية من خلال توفير شحنات إضافية، حيث إنّ بزيادة النسبة الوزنية للتدعيم فإن الجزيئات المدعمة سوف تبدأ بسد الفجوة الفاصلة بين المستويين الموضعيين وخفض حاجز الجهد بينهما مما يسهل انتقال ناقل الشحنة بين المستويين الموضعيين [39].



الشكل (4-7) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



الشكل (4-8) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمتراب

(PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بنسب وزنية مختلفة من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

الجدول (1-4): قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم.

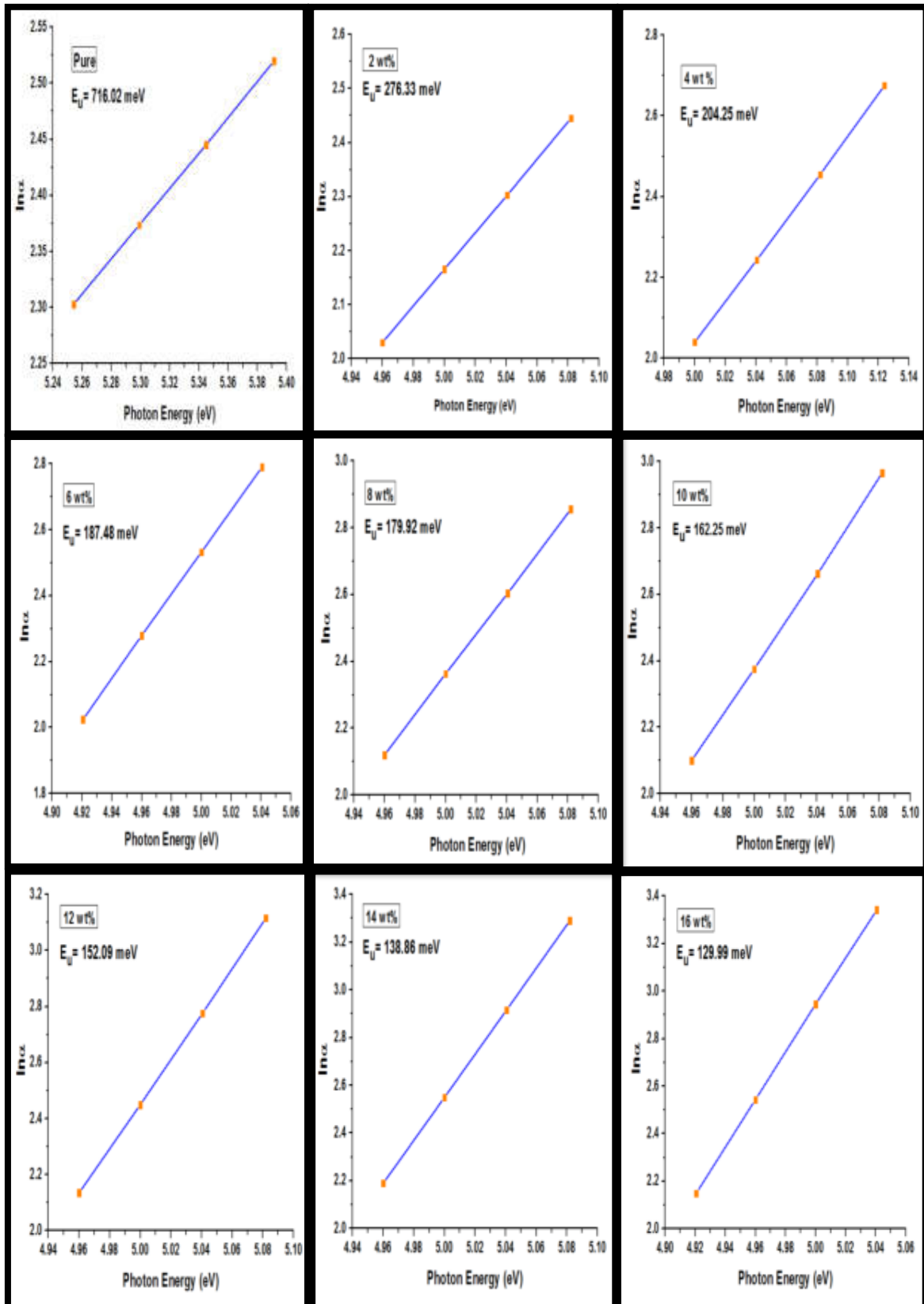
Concentration (wt%)	(PVA-NaI)	(PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)	
	E _g (eV)	E _g (eV)	E _p (eV)
Pure (PVA)	6.122	6.122	0.861
2	5.125	5.359	0.429
4	5.115	5.323	0.461
6	5.025	5.319	0.509
8	5.004	5.306	0.553
10	4.980	5.063	0.481
12	4.948	5.052	0.526
14	4.918	5.024	0.562
16	4.877	5.016	0.608

ونلاحظ من خلال الجدول اعلاه أن جميع قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI) هي أصغر من جميع قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

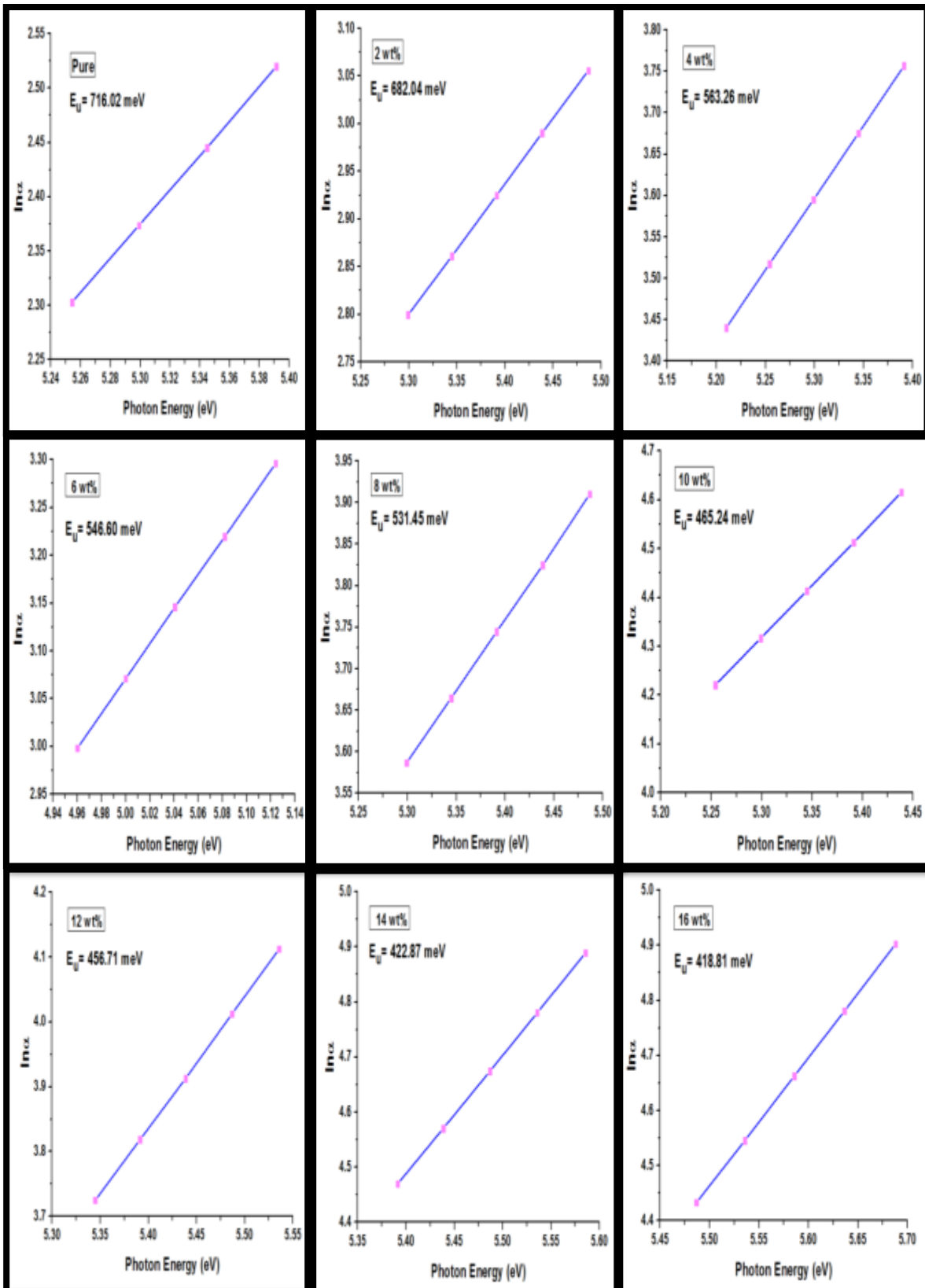
(5-2-4) طاقة اورباخ

Urbach Energy

تم حساب طاقة اورباخ (E_u) باستخدام العلاقة (4-2)، الشكلين (9-4) و (10-4) يوضحان العلاقة بين ($\ln\alpha$) وطاقة الفوتون ($h\nu$) لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، إذ إن طاقة أورباخ تمثل عرض المستويات الموضعية المسموحة داخل فجوة الطاقة ويتم حسابها بأخذ مقلوب قيمة ميل الخط المستقيم للمنطقة الأسية، حيث نجد أن قيمة طاقة اورباخ تقل بزيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة وكما هو موضح بالجدول (2-4)، وهذا يعني أن السلوك البصري لطاقة اورباخ يكون طردياً مع السلوك البصري لفجوة الطاقة، أن تغير قيمة طاقة اورباخ للمتراكبات كافة (نقصان قيمة طاقة اورباخ مع زيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة) يمكن فهمه من خلال النظر في مفهوم الحركية كما اقترحها (Mott and Davis) والذي يكشف أن التدعيم يؤثر بشكل كبير على طاقة اورباخ. أن عملية التدعيم تدخل مستويات عيب إضافية في المادة البوليمرية. تبين أن كثافة المستويات الموضعية تتناسب مع تركيز هذه العيوب وبالتالي مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة. أن زيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة قد تتسبب في تداخل المستويات الموضعية من مراكز ألوان مختلفة وتمتد في الفجوة الحركية. وأن هذا التداخل قد يعطي دليلاً على التغيير الكبير في طاقة اورباخ عندما يتم زيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة في المادة البوليمرية (PVA) [98]. وهذه النتائج تتفق مع الدراسات السابقة [39,40].



الشكل (9-4): طاقة اوريباخ للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



الشكل (4-10): طاقة اوريباخ للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بنسب وزنية مختلفة من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

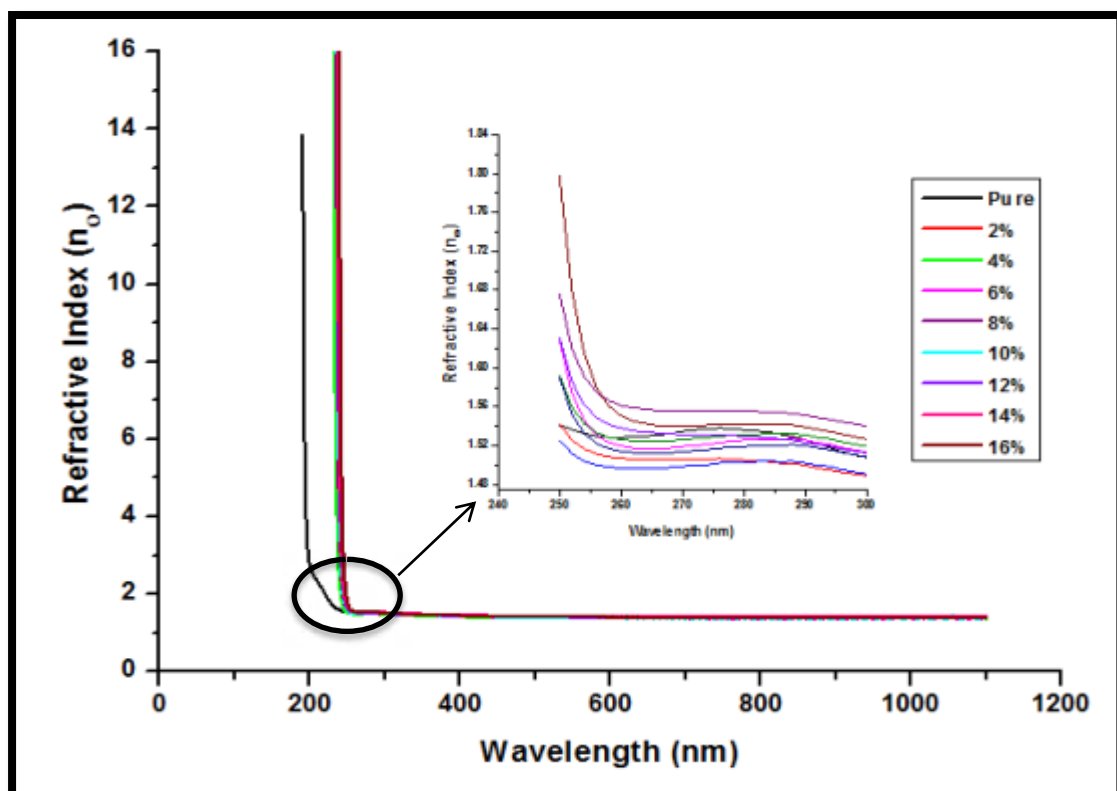
الجدول (2-4): قيم طاقة أورباخ للمتراكبات (PVA - أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم.

Concentration (wt%)	(PVA-NaI) E_u (meV)	(PVA- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) E_u (meV)
Pure (PVA)	716.02	716.02
2	276.33	682.04
4	204.25	563.26
6	187.48	546.60
8	179.92	531.45
10	162.25	465.24
12	152.09	456.71
14	138.86	422.87
16	129.99	418.81

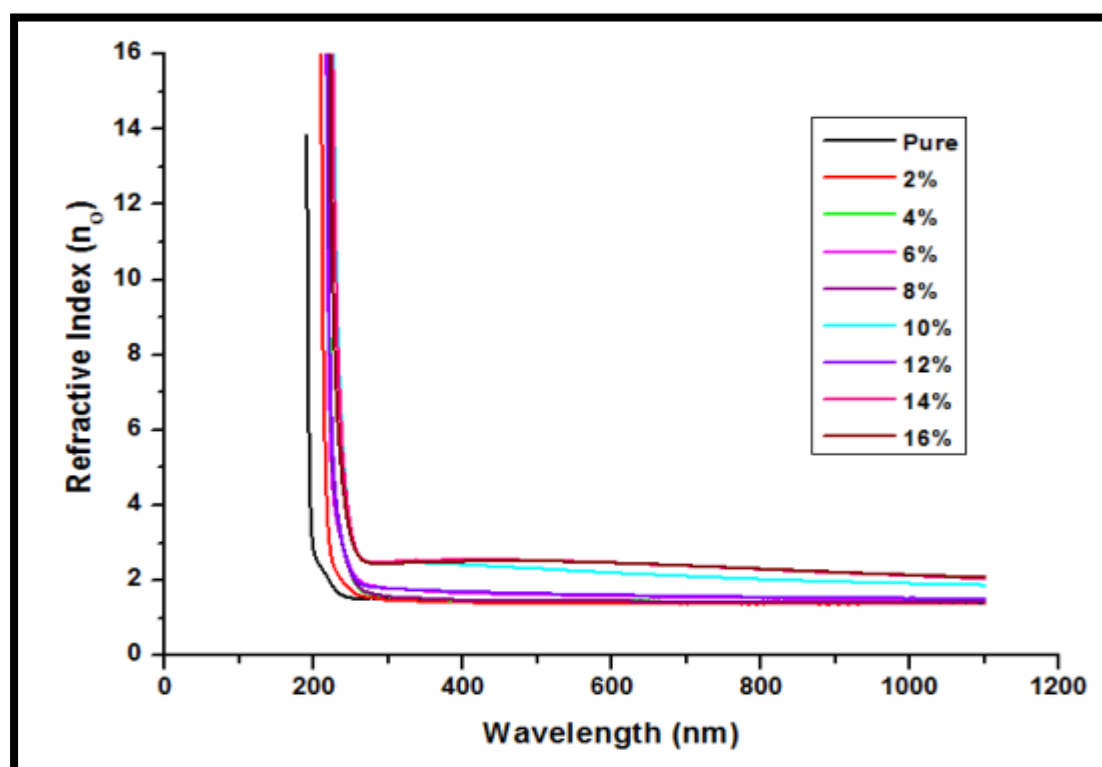
Refractive Index

(6-2-4) معامل الانكسار

تم حساب معامل الانكسار (n_o) من خلال العلاقة (2-15) والشكلان (4-11) و (4-12) يوضحان معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، من خلال الشكلين نلاحظ أن معامل الانكسار يزداد مع زيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة وذلك لأن بوليمر (PVA) النقي هو مادة بلورية عشوائية ذات كثافة واطئة تزداد بأضافة أملاح الصوديوم. كما نلاحظ من خلال الشكلين أن معامل الانكسار يقل مع زيادة الطول الموجي ويزداد أيضا مع زيادة النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم المضافة عند الأطوال الموجية الطويلة وذلك لأن النفاذية عند الأطوال الموجية الطويلة تكون كبيرة، وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [42].



الشكل (11-4): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

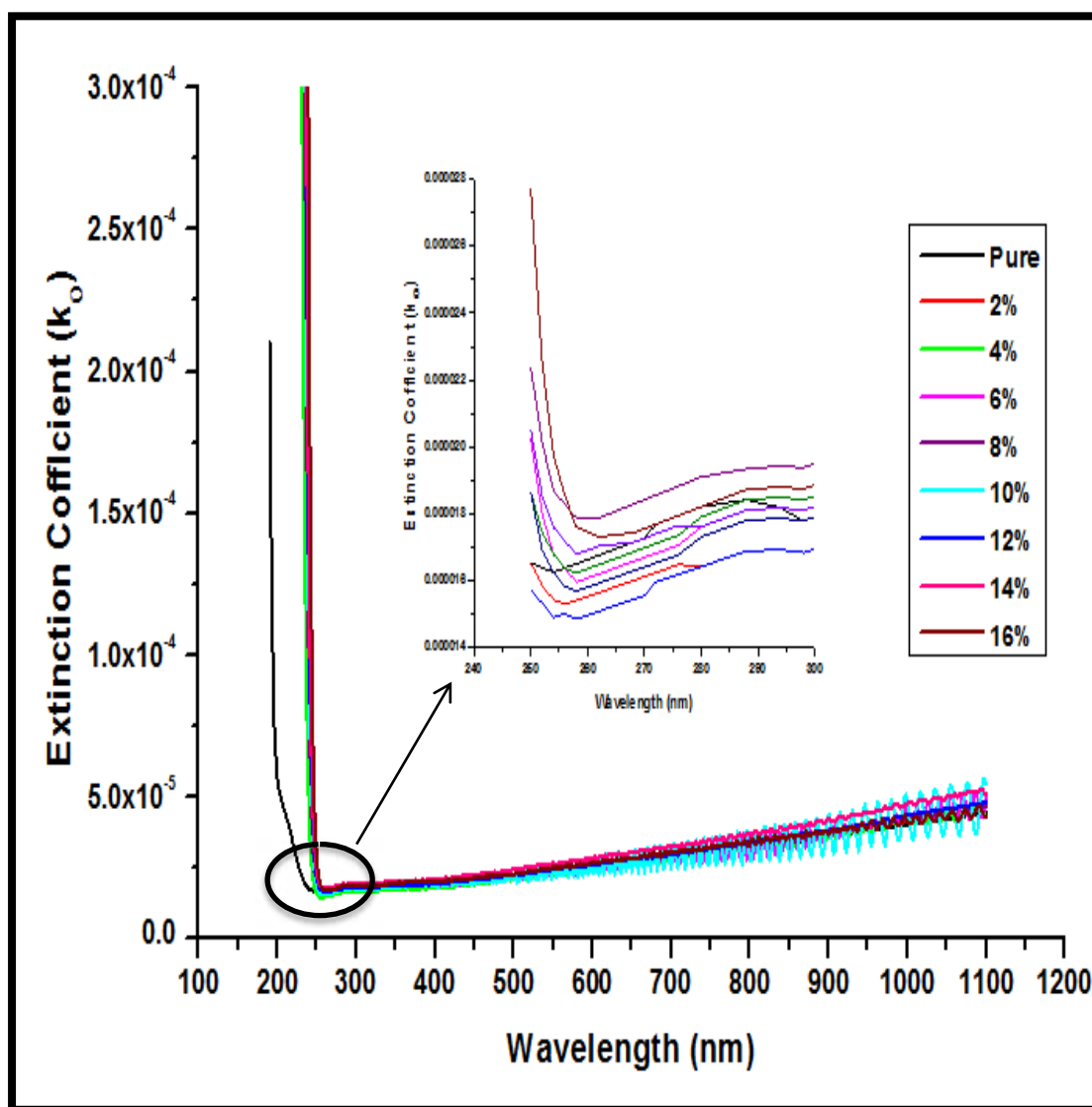


الشكل (12-4): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃·5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃·5H₂O).

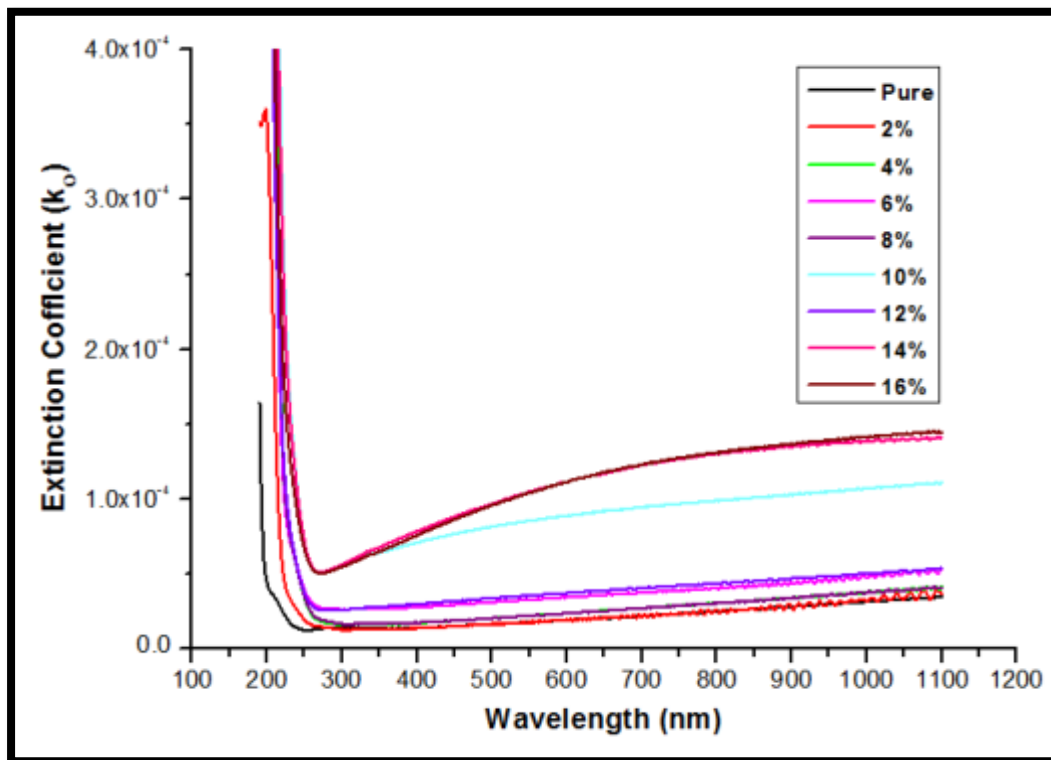
Extinction Coefficient

(7-2-4) معامل الخمود

تم حساب معامل الخمود (k_o) باستخدام العلاقة (16-2) والشكلان (13-4) و (14-4) يوضحان معامل الخمود كدالة للطول الموجي لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، ونستطيع أن نلاحظ من خلال الشكلين أن معامل الخمود يمتلك قيم صغيرة عند النسب الوزنية القليلة من أملاح الصوديوم المضافة ولكن يبدأ معامل الخمود بالزيادة مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة، والسبب يعود الى زيادة معامل الامتصاص مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة نتيجة اعتماد معامل الخمود على معامل الامتصاص بحسب العلاقة اعلاه. وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [42].



الشكل (13-4): معامل الخمود كدالة للطول الموجي للمركب (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

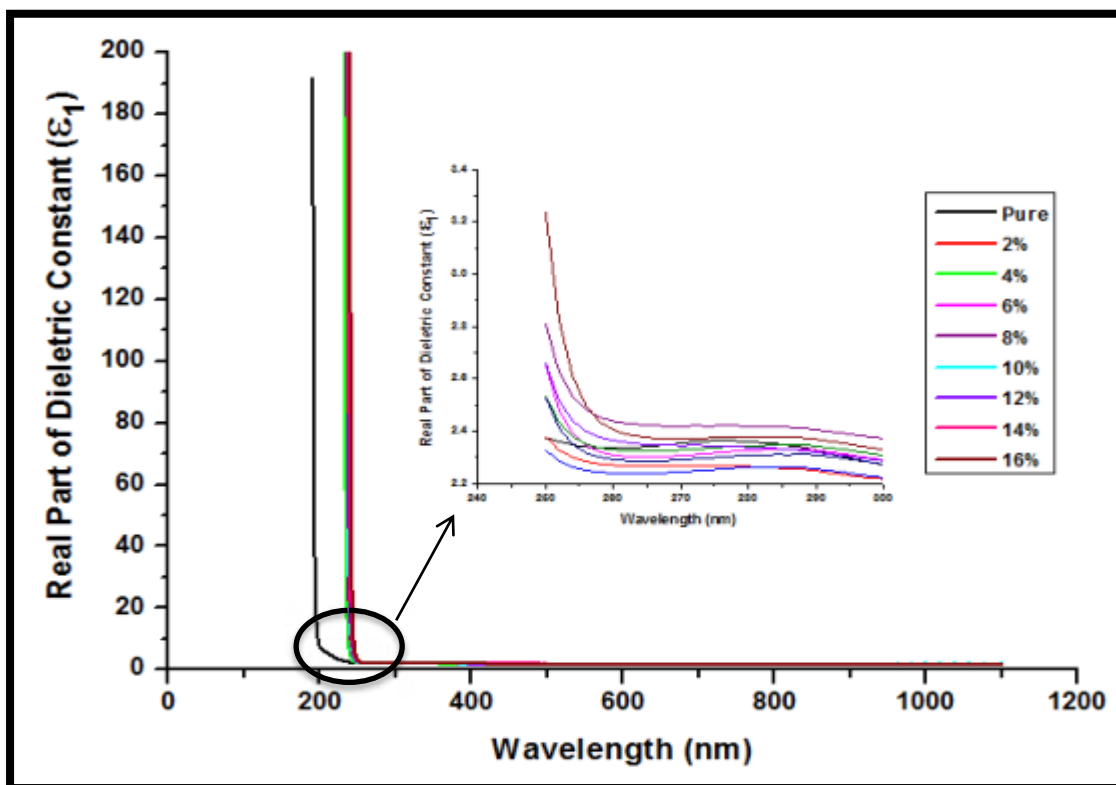


الشكل (14-4): معامل الخمود كدالة للطول الموجي للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

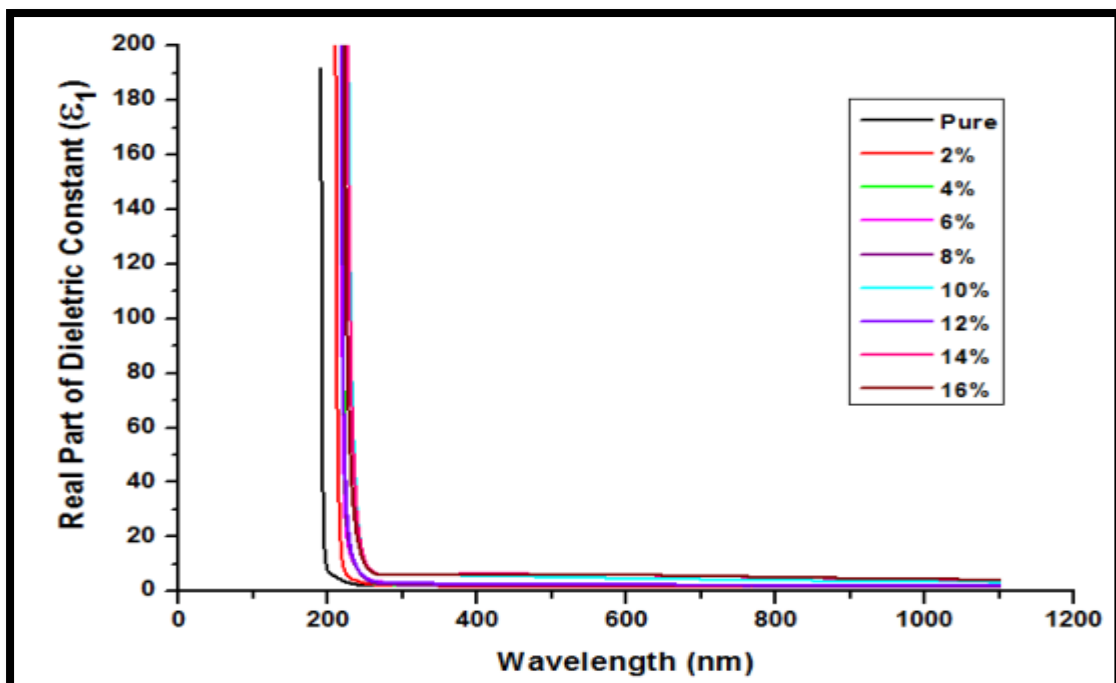
(8-2-4) الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري

Real and Imaginary Parts of Optical Dielectric Constant

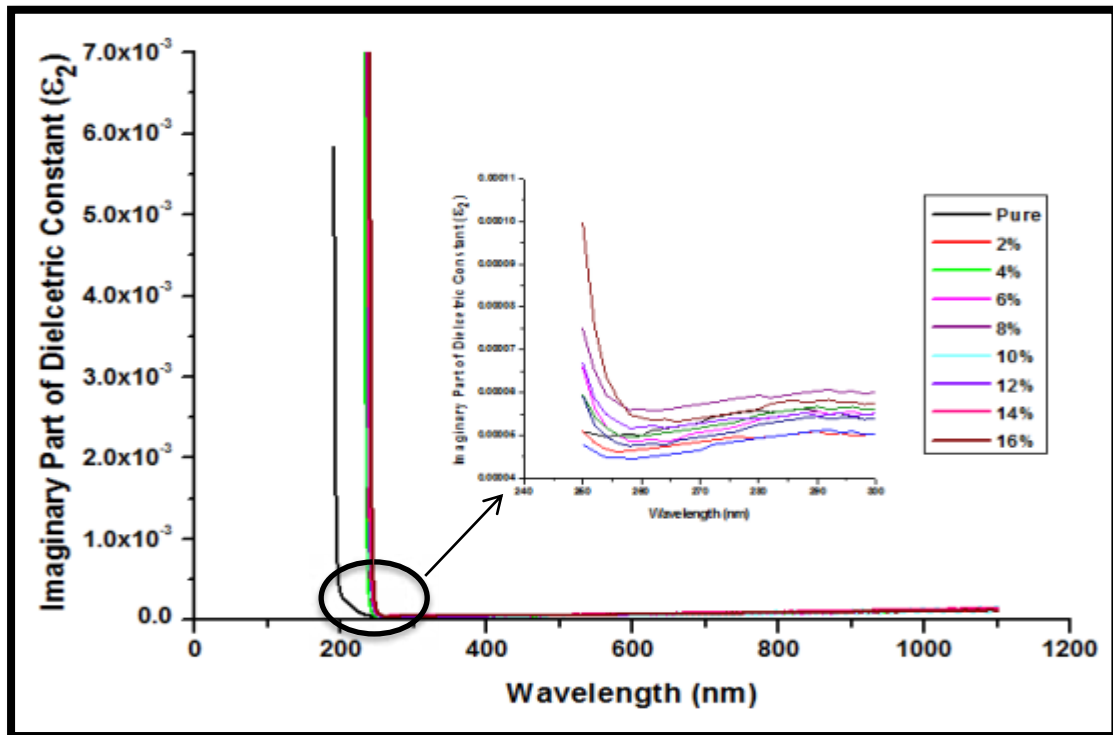
تم حساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري باستخدام العلاقتين (21-2) و (22-2) على التوالي، الأشكال (15-4) و (16-4) و (17-4) و (18-4) توضح ثابت العزل البصري بجزئية الحقيقي والخيالي كدالة للطول الموجي لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، ونلاحظ من خلال الأشكال زيادة كل من الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري بزيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة وهذا السلوك يشابه سلوك (n₀) و (k₀) بسبب أن (ε₁) يعتمد على (n²₀) نتيجة إلى القيمة الصغيرة لـ (k²₀) بحسب العلاقة (21-2) بينما (ε₂) يعتمد على (k₀) بحسب العلاقة (22-2)، وتتغير (k₀) مع تغير (α) نتيجة إلى العلاقة التي تربط بين (α) و (k₀) بحسب العلاقة (16-2)، أن الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري يظهران نفس النمط وأن قيم الجزء الحقيقي أكبر من قيم الجزء الخيالي، وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [42].



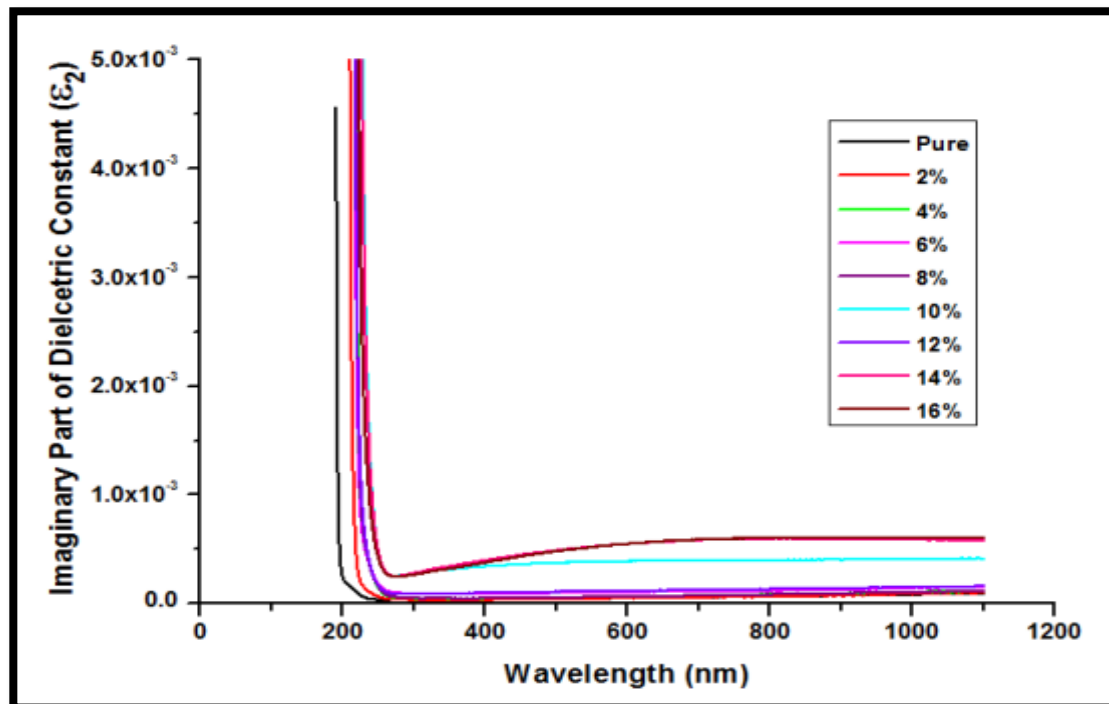
الشكل (4-15): الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمركب (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



الشكل (4-16): الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمركب (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).



الشكل (4-17): الجزء الخيالي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمركب (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



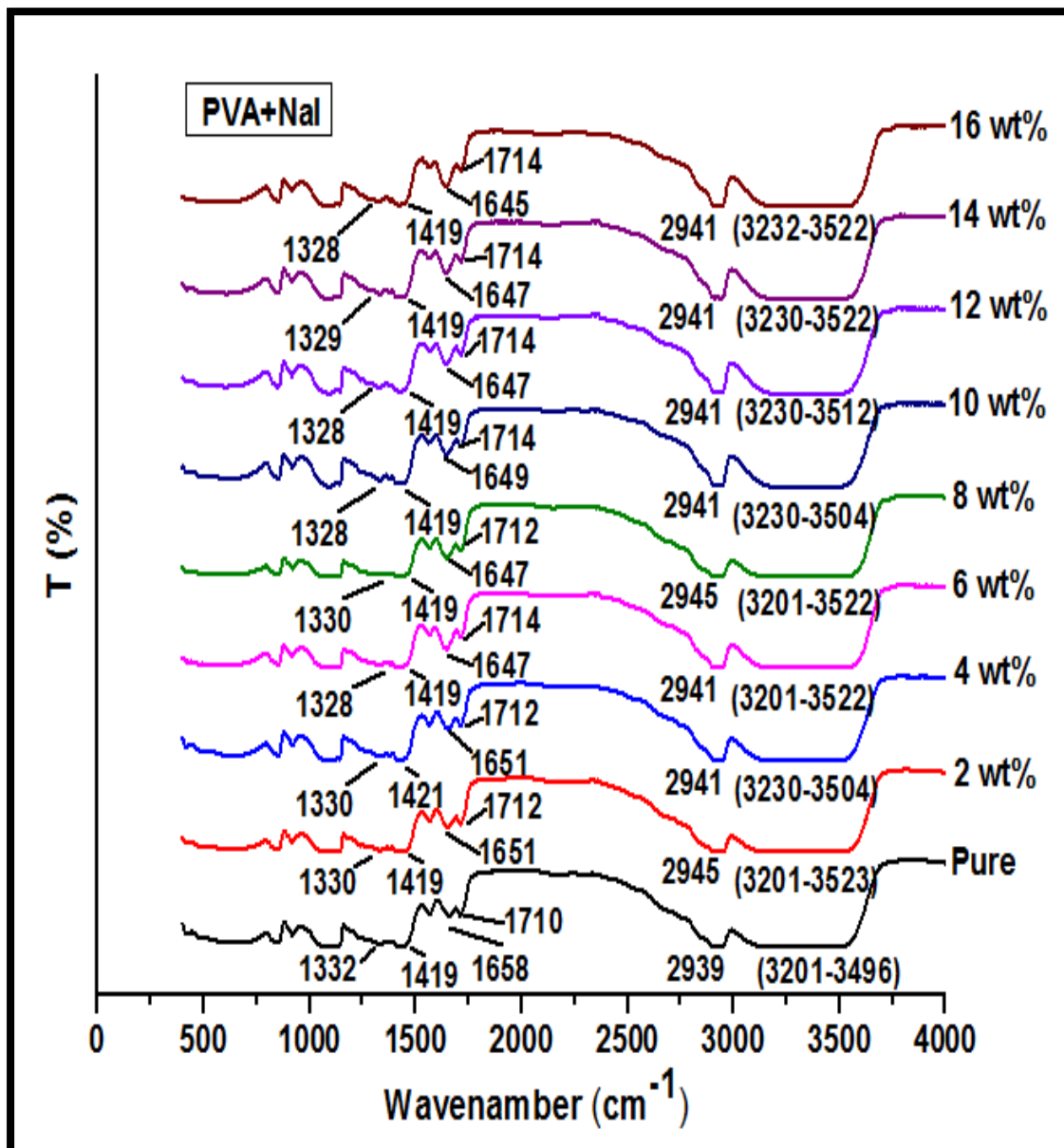
الشكل (4-18): الجزء الخيالي لثابت العزل البصري كدالة للطول الموجي للمركب (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

(3-4) فحص تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء

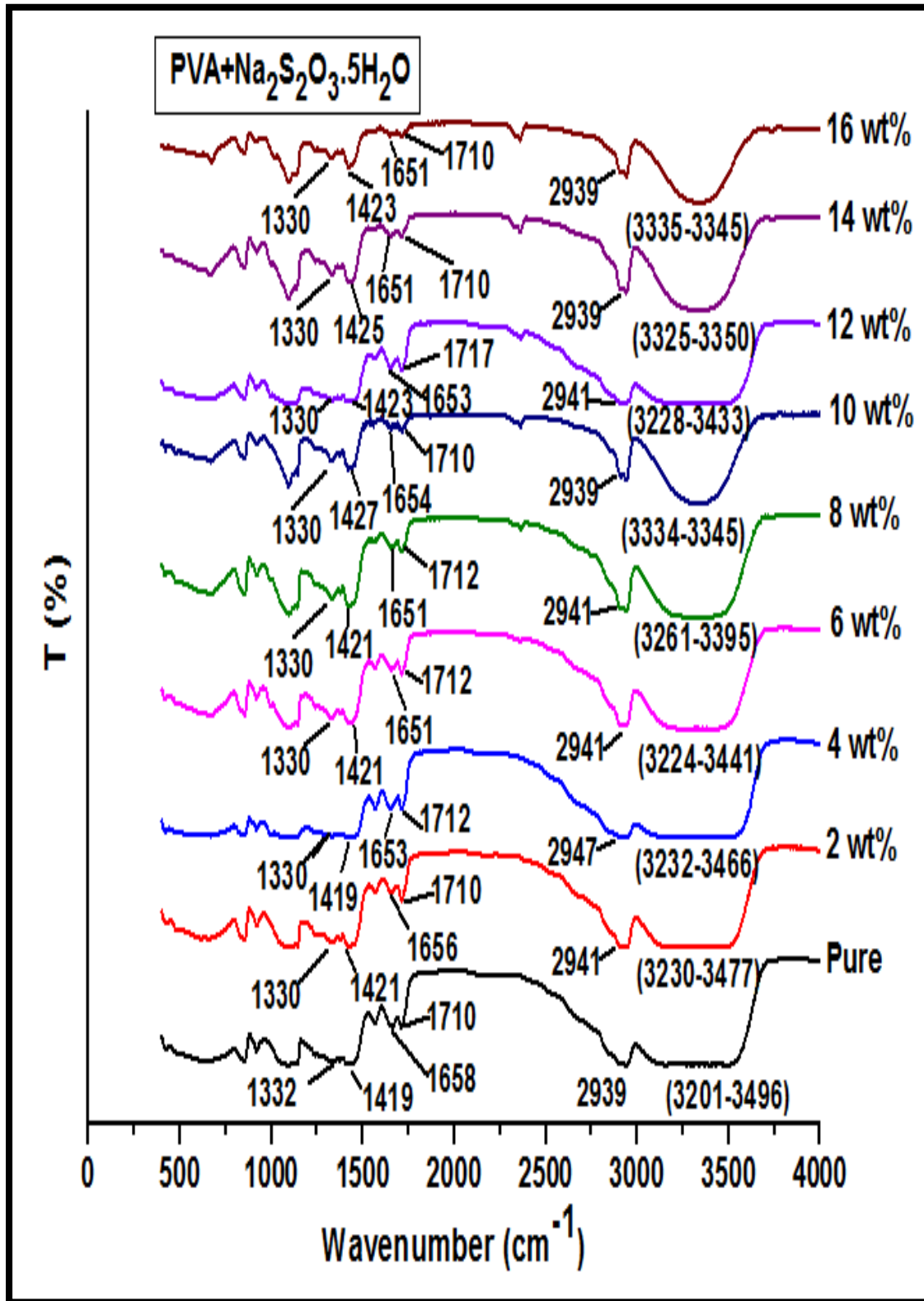
Fourier Transforms Infrared (FTIR) Test

تمت دراسة طيف تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة وذلك من خلال قياس طيف النفاذية بوصفه دالة للعدد الموجي ضمن مدى قياس cm^{-1} (400-4000) وكما هو موضح في الشكلان (4-19) و (4-20) والجدولين (3-4) و (4-4) والتي أظهرت بعضاً من أوامر اهتزازات التمدد والانحناء لـ (PVA) النقي (OH , $C-H$, $C=O$, $C=C$, CH_2). نلاحظ من خلال الشكلين انه لا توجد حزمة امتصاص لمجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) عند العدد الموجي ($3600\ cm^{-1}$) لـ (PVA) وهذا يشير الى أن مجموعات الهيدروكسيل لسلاسل (PVA) هي عموماً مرتبطة بين الجزيئات أو داخل الجزيئات لأصرة الهيدروجين. ونلاحظ أيضاً من خلال الشكلين ظهور حزمة امتصاص و التي تعود الى مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) لـ (PVA) النقي ضمن مدى العدد الموجي cm^{-1} (3201-3496). حيث نلاحظ من خلال الجدولين (4-19) و (4-20) أن مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) لـ (PVA) تتأثر بشكل كبير بالتدعيم بأملاح الصوديوم مقارنة بالأوامر الأخرى، إذ نلاحظ من خلال الجدول (3-4) انحراف مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) للمترابك (PVA-NaI) نحو الأعداد الموجية العالية بعد التدعيم بملح (NaI) [35,97]، بينما نلاحظ من خلال الجدول (4-4) انحراف مجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) للمترابك (PVA- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) نحو الاعداد الموجية الواطئة بعد التدعيم بملح ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)، إن سبب هذا التغير في قيمة تردد الامتصاص لمجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) لـ (PVA) يعود الى تشكل معقدات بين بوليمر (PVA) وأملاح الصوديوم المضافة. كما نلاحظ من خلال الشكلين ظهور حزمة عند العدد الموجي ($2939\ cm^{-1}$) تعود الى أصرة التمدد ($C-H$) غير المتماثلة لـ (PVA) النقي وعند التدعيم بأملاح الصوديوم فإن قيمة هذا العدد الموجي لهذه الأصرة تنحرف نحو قيم أعلى لتبلغ أعلى ما يكون عند العدد الموجي ($2945\ cm^{-1}$) عند النسبة الوزنية wt% (2,8) و ($2947\ cm^{-1}$) عند النسبة الوزنية (4wt%) لأملاح (NaI) و ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) على التوالي، وكذلك نلاحظ ظهور حزمتين عند العدد الموجي ($1710\ cm^{-1}$) و ($1658\ cm^{-1}$) تعودان الى أصرة اهتزاز التمدد ($C=O$) واصرة ($C=C$) على التوالي لـ (PVA) النقي واللذان تعودان الى مجاميع الأستيت (Acetate Groups) المتبقية من عملية صنع بوليمر (PVA) بعملية تحلل بولي فنانيل الأستيت وعند التدعيم بأملاح الصوديوم نلاحظ أن قيمة العدد الموجي للأصرة ($C=O$) تنحرف

نحو قيم أعلى بينما قيمة العدد الموجي للأصرة (C=C) تنحرف نحو قيم أوطأ وهذا يعني أن أملاح الصوديوم تتفاعل مع مجاميع الأستيت لوحدات فنايل أستيت لـ (PVA)، وكذلك نلاحظ ظهور حزمة عند العدد الموجي (1419cm^{-1}) تعود الى أصرة أهتزاز الانحناء ($-\text{CH}_2$) لـ (PVA) النقي وحزمة عند العدد الموجي (1332cm^{-1}) تعود الى أصرة أهتزاز الحني لـ ($-\text{CH}_2$) (PVA) النقي وقد تأثرت أيضاً هاتان الأصرتان (تغير العدد الموجي لهما) بعملية التدعيم بأملاح الصوديوم [35,99].



الشكل (4-19): طيف (FTIR) للمركب (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



الشكل (20-4): طيف (FTIR) للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O)

بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

الجدول (3-4): قيم الأعداد الموجية لحزم الامتصاص لأواصر المترابطة (PVA-NaI) مع النسبة الوزنية لملح (NaI).

Bond	Wavenumbers (cm) ⁻¹ (PVA-NaI)								
	Concentration (wt%)								
	Pure (PVA)	2 wt%	4 wt%	6 wt%	8 wt%	10 wt%	12 wt%	14 wt%	16 wt%
O-H Stretching Vibration	(3201-3496)	(3201-3523)	(3230-3504)	(3201-3522)	(3201-3522)	(3230-3504)	(3230-3512)	(3230-3522)	(3232-3522)
C-H Asymmetric Stretching	2939	2945	2941	2941	2945	2941	2941	2941	2941
C=O Stretching Vibration	1710	1712	1712	1714	1712	1714	1714	1714	1714
Acetylene C=C group	1658	1651	1651	1647	1647	1649	1647	1647	1645
Bending of CH₂ Vibration	1419	1419	1421	1419	1419	1419	1419	1419	1419
Wagging of CH₂ Vibration	1332	1330	1330	1328	1330	1328	1328	1329	1328

الجدول (4-4): قيم الأعداد الموجية لحزم الامتصاص لأواصر المترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) مع النسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.H₂O).

Bond	Wavenumbers (cm) ⁻¹ (PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)								
	Concentration (wt%)								
	Pure (PVA)	2 wt%	4 wt%	6 wt%	8 wt%	10 wt%	12 wt%	14 wt%	16 wt%
O-H Stretching Vibration	(3201-3496)	(3230-3477)	(3232-3466)	(3224-3441)	(3261-3395)	(3334-3345)	(3228-3433)	(3325-3350)	(3335-3345)
C-H Asymmetric Stretching	2939	2941	2947	2941	2941	2939	2941	2939	2939
C=O Stretching Vibration	1710	1710	1712	1712	1712	1710	1717	1710	1710
Acetylene C=C group	1658	1656	1653	1651	1651	1654	1653	1651	1651
Bending of CH₂ Vibration	1419	1421	1419	1421	1421	1427	1423	1425	1423
Wagging of CH₂ Vibration	1332	1330	1330	1330	1330	1330	1330	1330	1330

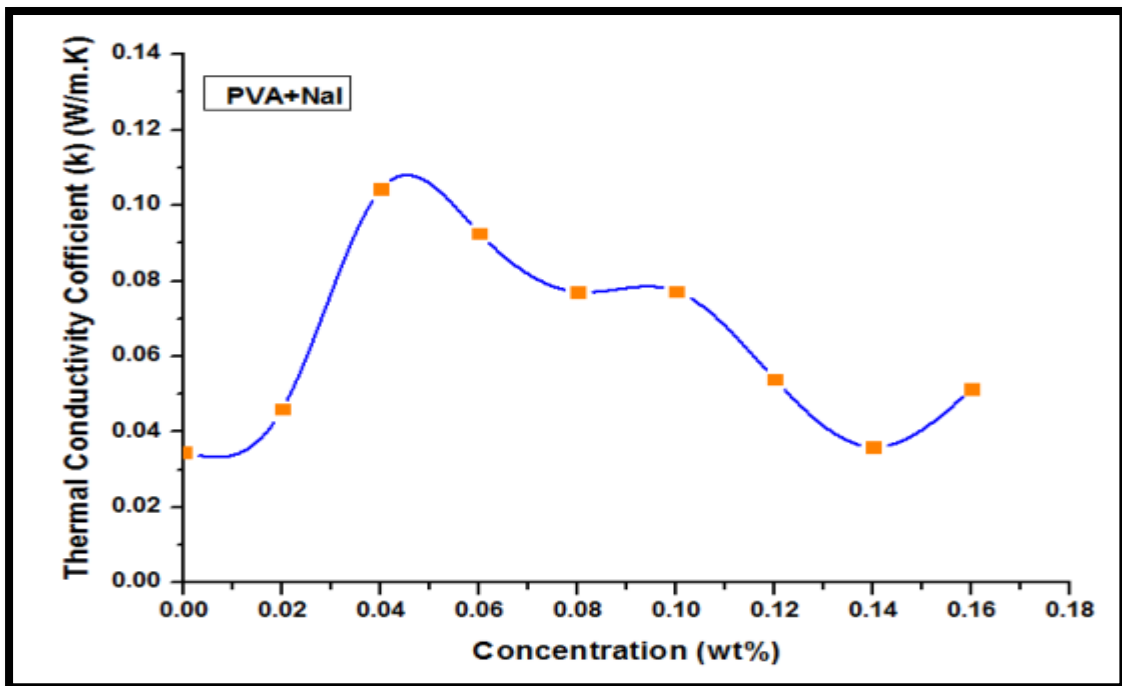
Thermal Tests

(4-4) الفحوصات الحرارية

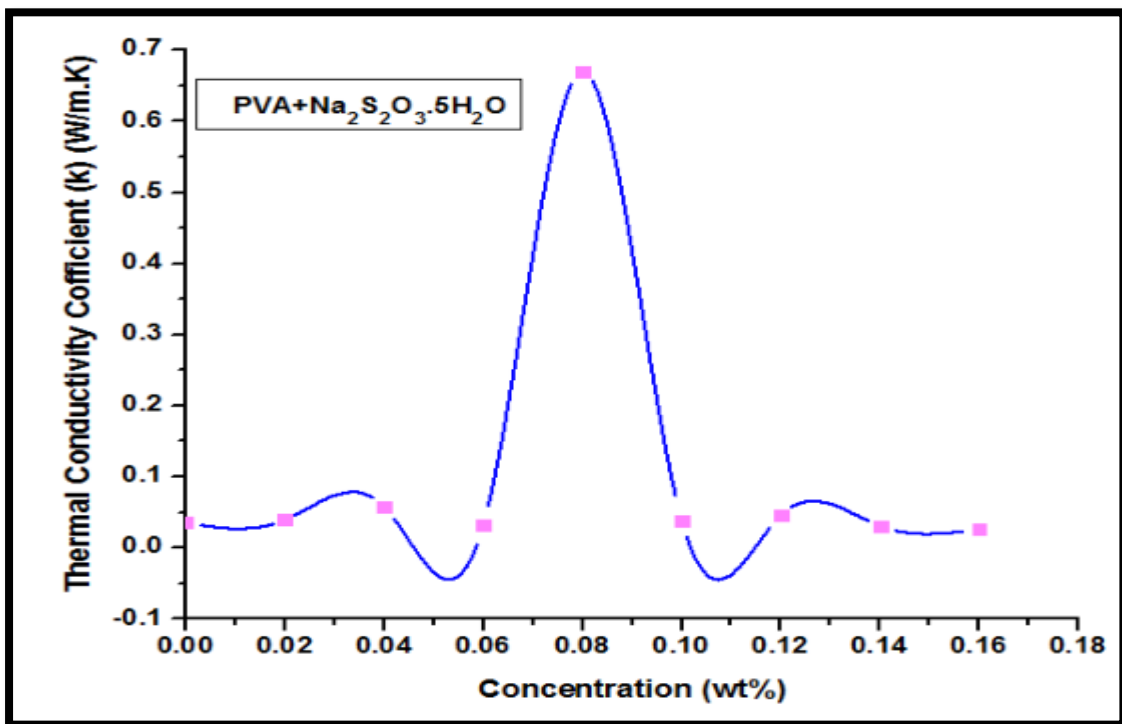
Thermal Conductivity

(1-4-4) التوصيلية الحرارية

تم حساب معامل التوصيل الحراري (k) باستخدام طريقة قرص لي (Lee's Disc Method) وبالاعتماد على العلاقتين (24-2) و (25-2) على التوالي. الشكلان (21-4) و (22-4) يوضحان معامل التوصيل الحراري لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب تدعيم مختلفة، نلاحظ من خلال الشكلين أن قيمة معامل التوصيل الحراري لـ (PVA) النقي تكون (0.035 W/m.K) وعند التدعيم بأملاح الصوديوم تتغير قيمة معامل التوصيل الحراري وتبدأ بالزيادة بشكل غير مستقر. إذ نلاحظ من خلال الشكل (21-4) أن قيمة معامل التوصيل الحراري تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملاح (NaI) من (2 wt%) الى (4 wt%) وعند زيادة النسبة الوزنية لملاح (NaI) الى (6 wt%) فان قيمة معامل التوصيل الحراري ستصبح غير مستقرة، وبصورة عامة فأن عملية التدعيم بملاح (NaI) بكافة نسبه الوزنية أدت الى زيادة قيمة معامل التوصيل الحراري لـ (PVA) النقي. أما الشكل (22-4) فنلاحظ من خلاله أيضا أن قيمة معامل التوصيل الحراري تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملاح (Na₂S₂O₃.5H₂O) من (2wt%) الى (4wt%) وعند زيادة النسبة الوزنية لملاح (Na₂S₂O₃.5H₂O) الى (6wt%) فان قيمة معامل التوصيل الحراري ستصبح غير مستقرة، وبصورة عامة فان عملية التدعيم بملاح (Na₂S₂O₃.5H₂O) عند اغلب نسبه الوزنية ادت الى زيادة قيمة معامل التوصيل الحراري لـ (PVA) النقي. أن عدم استقرار قيمة معامل التوصيل الحراري ربما يكون بسبب عدم التجانس بين المادة الاساس (PVA) ومواد التدعيم (أملاح الصوديوم) بسبب كبر المساحة السطحية للأملاح الصوديوم [100]. والجدول (5-4) يوضح قيم معامل التوصيل الحراري للمتراكبات كافة.



الشكل (21-4) معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI).



الشكل (22-4) معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) كدالة للنسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

الجدول (4-5): قيم معامل التوصيل الحراري للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية لأملح الصوديوم.

Concentration (wt%)	(PVA-NaI) k (W/m.K)	(PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) k (W/m.K)
Pure (PVA)	0.035	0.035
2	0.046	0.039
4	0.104	0.057
6	0.092	0.032
8	0.077	0.670
10	0.078	0.038
12	0.053	0.046
14	0.036	0.030
16	0.051	0.026

ونلاحظ من خلال الجدول اعلاه أن جميع قيم (عدا القيمة عند النسبة الوزنية (8 wt%)) معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) هي أصغر من جميع قيم معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

(2-4-4) درجة الانتقال الزجاجي (T_g) Glass-Transition Temperature

تم حساب درجة الانتقال الزجاجي لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة وذلك باستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، الأشكال من (4-23) الى (4-39) تظهر قيم درجة الانتقال الزجاجي للمتراكبات كافة وكما هو موضح بالجدول (4-6)، حيث نلاحظ أن قيمة درجة الانتقال الزجاجي لـ (PVA) النقي تكون (53.2°C) [101]. وبعد التدعيم بملح (NaI) نلاحظ أن قيمة درجة الانتقال الزجاجي تزداد عند كافة النسب الوزنية بالمقارنة مع (PVA) النقي بينما تقل قيمتها عند النسبة الوزنية (16 wt%) بالمقارنة مع (PVA) النقي، إن تحول موقع درجة الانتقال الزجاجي نحو درجات الحرارة العالية عند زيادة بعض النسب الوزنية لملح (NaI) يشير الى التوافق بين ملح (NaI) وبوليمر (PVA) بسبب وجود مجموعة الهيدروكسيل (-OH) في ملح (NaI) ومجموعة الهيدروكسيل (-OH) في بوليمر (PVA) القادرة على الارتباط مع الهيدروجين [102]. أما عند التدعيم بملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) فقد لوحظ زيادة قيمة درجة الانتقال الزجاجي عند النسب الوزنية (4, 6, 8, 12, 14, 16) wt% بالمقارنة مع (PVA) النقي بينما تقل قيمتها عند النسب الوزنية (2, 10) wt% بالمقارنة مع (PVA) النقي، أن الزيادة في قيمة درجة الانتقال الزجاجي عند بعض النسب الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) يشير الى الامتزاج بين ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) وبوليمر (PVA)، إذ أن مجموعات الهيدروكسيل (-OH) لبوليمر (PVA) ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالأواصر الهيدروجينية والذي يؤدي الى درجة انتقال زجاجي عالية، وعند زيادة النسبة الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) معناها ادخال مجموعات وظيفية أخرى قد تدعم هذا الترابط ويزيد قيمة درجة الانتقال الزجاجي الى الحد الأقصى وهذا ما حدث عند النسبة الوزنية (16wt%) حيث بلغت أعلى قيمة لدرجة الانتقال الزجاجي عند هذه النسبة الوزنية (118.9°C) [103]. وبصورة عامة أن القيمة الغير مستقرة في درجة الانتقال الزجاجي تعزى الى أن أذابة أملاح الصوديوم ادت الى تقليل مرونة السلاسل لبوليمر (PVA) [104].

الجدول (4-6): قيم درجة الانتقال الزجاجي للمترابكات (PVA- أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية لأملح الصوديوم.

Concentration (wt%)	(PVA-NaI) T _g (°C)	(PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O) T _g (°C)
Pure (PVA)	53.2	53.2
2	56.2	46.6
4	138.9	54.7
6	57.2	57.1
8	106	62.4
10	86.6	52.5
12	127.3	95.7
14	142	55.5
16	40.3	118.9

Melting Temperature (T_m)

(3-4-4) درجة الانصهار

تم حساب درجة الانصهار لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة وذلك باستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، الأشكال من (4-23) الى (4-39) تظهر قيم درجة الانصهار للمترابكات كافة وكما هو موضح بالجدول (4-7)، حيث نلاحظ أن قيمة درجة الانصهار لـ (PVA) النقي تكون (130.6 °C). وبعد التدعيم بملح (NaI) وملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) لوحظ أن سلوك درجة الانصهار يكون غير مستقر. كما لوحظت اختلافات في شكل ومساحة درجة الانصهار، وتعزى هذه الاختلافات في الشكل والمساحة الى اختلاف درجات التبلور التي وجدت في المترابكات كافة مع مختلف النسب الوزنية للتدعيم. أن هذا التزايد والتناقص في قيمة درجة الانصهار بالمقارنة مع (PVA) النقي يبين أن التبلور العالي والتحسين لبنية البلورة يقلان مع زيادة درجة التشابك، التغيير في التركيب البلوري قد ينتج من التفاعل بين بوليمر (PVA) وأملاح الصوديوم في الطور العشوائي وبالتالي يتم إنشاء

أضطراب في البلورات [103]. وكذلك نلاحظ ظهور عدة قمم نحو الاسفل (endothermic) وتمثل درجة التحلل (التفكك) والتي يرمز لها بالرمز (T_d) وتقع بعد درجة الانصهار ضمن مدى درجة الحرارة $^{\circ}C$ (218.3-275.6) لـ (PVA) النقي وكذلك نلاحظ ظهور قمة أو عدة قمم من نفس هذا النوع من القمم في بعض نسب التدعيم بأملاح الصوديوم، ويليه مباشرة ظهور قمة أو عدة قمم نحو الاعلى (exothermic) في بعض نسب التدعيم بأملاح الصوديوم وتمثل درجة التحلل (التفكك) أيضا والتي يرمز لها بالرمز (T_d) أيضا وتقع ضمن مدى درجة الحرارة $^{\circ}C$ (348.6-590.4) [38,101].

الجدول (7-4): قيم درجة الانصهار للمترابكات (PVA- أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم.

Concentration (wt%)	(PVA-NaI) T_m ($^{\circ}C$)	(PVA- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) T_m ($^{\circ}C$)
Pure (PVA)	130.6	130.6
2	213.1	213.6
4	212.7	111.9
6	133.8	115.4
8	311.7	107.1
10	118.9	200.7
12	320.7	215.6
14	309.9	215.8
16	125.2	217.2

4-4-4) التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermogravimetric Analysis

تمر البوليمرات بتغيرات عدة عند تسخينها محررة غازات وسوائل مع تغير في أشكالها وألوانها وأوزانها الجزيئية، وتسمى قابلية البوليمر لمقاومة هذه التغيرات عند الدرجات الحرارية المرتفعة بالثبات الحراري (Thermal Stability) [19]. وغالباً ما يلجأ الى استخدام تقنية قياس فقدان في الوزن كدالة لدرجة الحرارة والتي يطلق عليها (TGA) لأختبار حركية التفاعلات والنواتج في مراحل عملية التفكك الحراري [87] وذلك بأستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC). الأشكال من (4-23) الى (4-39) توضح منحنى (TGA) لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة، الشكل (4-23) يوضح منحنى (TGA) لـ (PVA) النقي، حيث نلاحظ حدوث مرحلتي تحلل حراري لعملية فقدان في الوزن حيث يكون مدى درجة الحرارة للمرحلة الاولى لعملية التحلل الحراري هو $^{\circ}\text{C}$ (242-367) مع فقدان جزئي في الوزن مقداره (89%)، وربما سبب حدوث هذا الفقدان الجزئي في الوزن هو تحلل سلاسل بوليمر (PVA) الكبيرة الى أجزاء صغيرة، أما المرحلة الثانية لعملية التحلل الحراري فتكون بمدى درجة الحرارة $^{\circ}\text{C}$ (367-431) وبفقدان جزئي في الوزن مقداره (11%)، وربما سبب حدوث هذا الفقدان الجزئي الثاني في الوزن هو خضوع سلاسل بوليمر (PVA) الى مزيد من التحلل مما يشكل مادة كاربونية (انشقاق في الاصرة الكاربونية (C-C) لبوليمر (PVA)) لتبقى المادة ثابتة بعد ذلك [105]، ان الفقدان الكلي في الوزن لـ (PVA) النقي يكون (100%). وبعد التدعيم بأملاح الصوديوم فنلاحظ أن الفقدان الكلي في الوزن لجميع النسب الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة يتناقص بالمقارنة مع (PVA) النقي ماعدا النسبة الوزنية (2wt%) لملاح (NaI) فيكون فقدانها الكلي في الوزن (100%)، وأظهرت النسبة الوزنية (12wt%) لملاح (NaI) أقل فقدان كلي في الوزن ومقداره (67.68%) بينما أظهرت النسبة الوزنية (12wt%) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) أقل فقدان كلي في الوزن ومقداره (73.43%). الجدولين (4-8) و (4-9) يوضحان مراحل عملية التحلل الحراري وقيم الفقدان الجزئي والكلي في الوزن للمتراكبات كافة، نلاحظ من خلال الجدولين أن قيمة الفقدان الجزئي في الوزن للمرحلة الاولى لعملية التحلل الحراري لجميع النسب الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة هي أقل من قيمة الفقدان الجزئي في الوزن للمرحلة الاولى لعملية التحلل الحراري لـ (PVA) النقي ماعدا النسب الوزنية (8, 16) wt% لملاح (NaI) والتي تمر بمرحلة واحدة لعملية التحلل الحراري وبفقدان (جزئي يساوي كلي) في الوزن مقداره (99.10%) و (97.03%) على التوالي، وأن النسب الوزنية (2, 4, 6, 10, 12) wt% لملاح

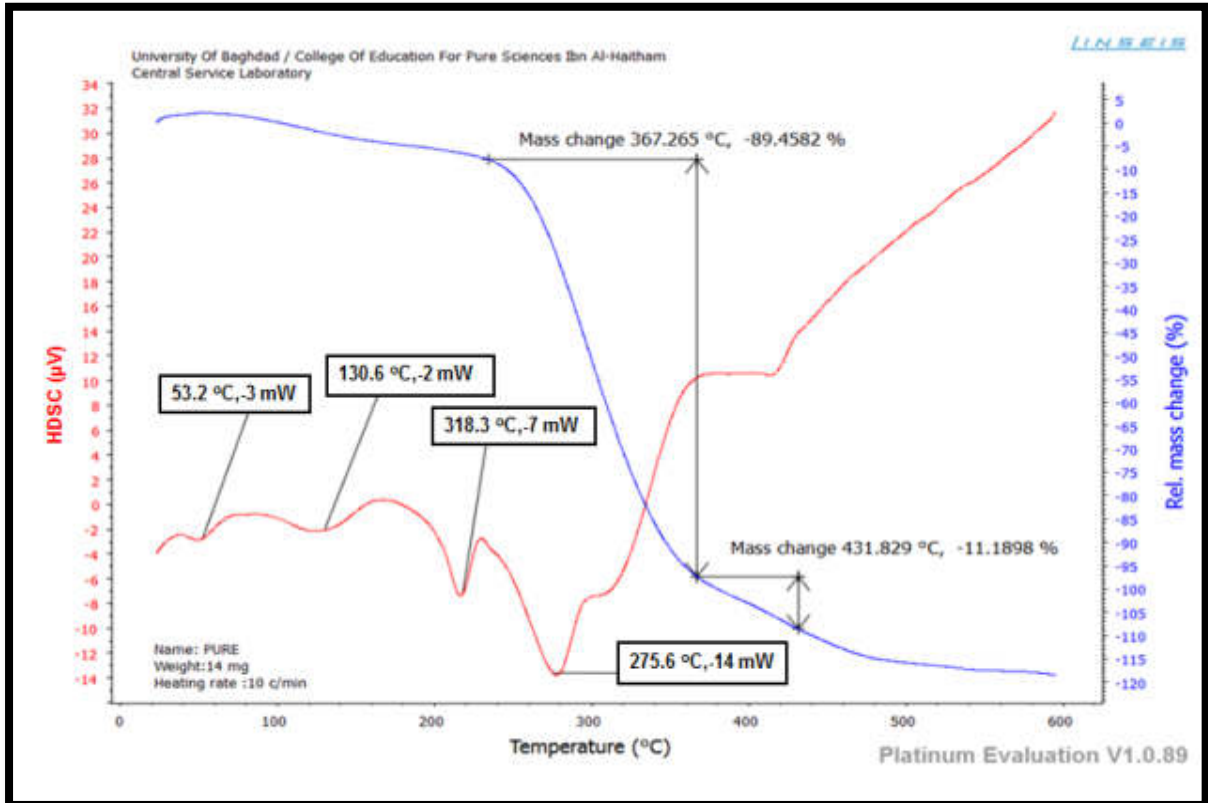
(NaI) والنسب الوزنية wt% (4, 6, 8, 10, 12, 14) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تمر بمرحلتين للتحلل الحراري لعملية فقدان في الوزن وبمدى درجات حرارة مختلفة، وأن القيمة الأكبر للفقدان الجزئي في الوزن تكون في المرحلة الأولى لعملية التحلل الحراري لجميع النسب الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة، وربما سبب ذلك هو انقسام أو تطاير جزيء صغير أو تبخر الماء الممتص المتبقي، أما المرحلة الثانية لعملية التحلل الحراري فتمتلك قيمة واطئة في الفقدان الجزئي في الوزن وهذا يشير إلى وجود عملية انحلال كيميائي ناتجة عن انفصال الاصرة الكربونية (C-C) في العمود الفقري لبوليمر (PVA) [106]. أما النسبة الوزنية (14wt%) لملاح (NaI) والنسب الوزنية wt% (2, 16) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تمر بثلاث مراحل للتحلل الحراري لعملية فقدان في الوزن وبمدى درجات حرارة مختلفة، وأن القيمة الأكبر للفقدان الجزئي في الوزن تكون في المرحلة الأولى لعملية التحلل الحراري عند النسبة الوزنية (14wt%) لملاح (NaI) والنسبة الوزنية (16wt%) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، وأما النسبة الوزنية (2wt%) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) فتظهر أقل قيمة للفقدان الجزئي في الوزن في هذه المرحلة من عملية التحلل الحراري وتمثل هذه المرحلة من عملية التحلل الحراري فقدان المذيب، أن المرحلة الثانية لعملية التحلل الحراري للفقدان الجزئي في الوزن أظهرت أن النسبة الوزنية (14wt%) لملاح (NaI) تمتلك متوسط القيمة للفقدان الجزئي في الوزن بينما النسبة الوزنية (2wt%) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تمتلك أكبر قيمة للفقدان الجزئي في الوزن والنسبة الوزنية (16wt%) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تمتلك أقل قيمة للفقدان الجزئي في الوزن في هذه المرحلة من عملية التحلل الحراري وتمثل هذه المرحلة من عملية التحلل الحراري انحلال مجموعة الهيدروكسيل (-OH) الجانبية والتي تعطي (Polynen)، في حين أن المرحلة الثالثة لعملية التحلل الحراري للفقدان الجزئي في الوزن أظهرت أن النسبة الوزنية (14wt%) لملاح (NaI) أقل قيمة للفقدان الجزئي في الوزن بينما النسب الوزنية wt% (2, 16) لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تمتلك متوسط القيمة للفقدان الجزئي في الوزن في هذه المرحلة من عملية التحلل الحراري وتمثل هذه المرحلة من عملية التحلل الحراري انفصال الاصرة الكربونية (C-C) في السلسلة الرئيسية لبوليمر (PVA) [107].

الجدول (8-4): قيم منحنى (TGA) للمترابك (PVA-NaI) مع النسبة الوزنية لملح (NaI).

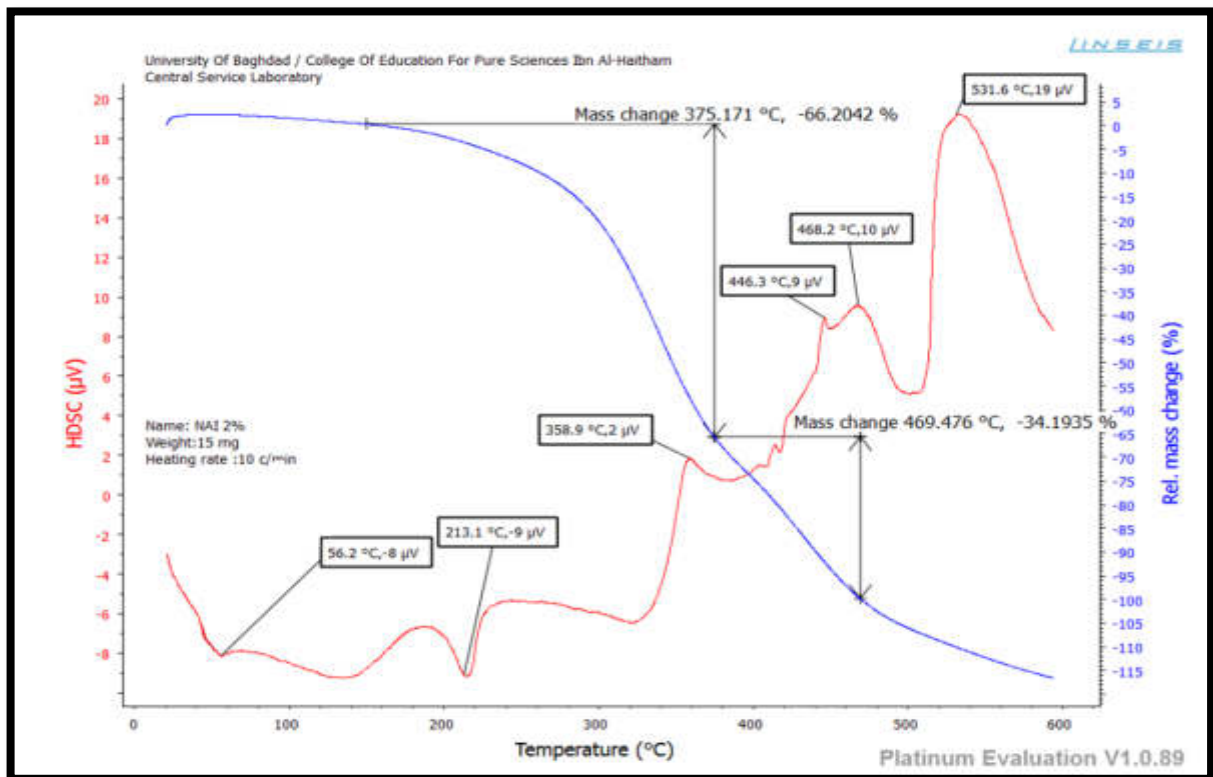
Concentration (wt%)	Region of Decomposition	Temperature Range (°C)		Weight Loss (%)	
		Start	End	Partial	Total
Pure	1 st	240	367	89%	100%
	2 nd	367	431	11%	
2	1 st	150	375	66%	100%
	2 nd	375	469	34%	
4	1 st	170	373	65.35%	90.61%
	2 nd	373	482	25.26%	
6	1 st	200	361	61.67%	91.92%
	2 nd	361	482	30.25%	
8	1 st	148	371	99.10%	99.10%
10	1 st	240	383	51.12%	74.6%
	2 nd	383	501	23.48%	
12	1 st	194	376	47.16%	67.68%
	2 nd	376	495	20.52%	
14	1 st	280	356	33.11%	79.83%
	2 nd	356	486	32.50%	
	3 ^d	486	593	14.22%	
16	1 st	62	595	97.03%	97.03%

الجدول (9-4): قيم منحنى (TGA) للمركب (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) مع النسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

Concentration (wt%)	Region of Decomposition	Temperature Range (°C)		Weight Loss (%)	
		Start	End	Partial	Total
Pure	1 st	240	367	89%	100%
	2 nd	367	431	11%	
2	1 st	38	171	21.85%	96.23%
	2 nd	171	336	48.35%	
	3 ^d	336	594	26.03%	
4	1 st	73	360	67.10%	92.58%
	2 nd	360	591	25.48%	
6	1 st	68	333	62.11%	85.54%
	2 nd	333	594	23.43%	
8	1 st	156	309	61.43%	93.67%
	2 nd	309	462	32.24%	
10	1 st	105	340	59.76%	89.4%
	2 nd	340	595	29.64%	
12	1 st	55	336	54.79%	73.43%
	2 nd	336	595	18.64%	
14	1 st	80	330	67.65%	96.44%
	2 nd	330	594	28.79%	
16	1 st	85	310	53.19%	91.28%
	2 nd	310	434	13.77%	
	3 ^d	434	560	24.32%	

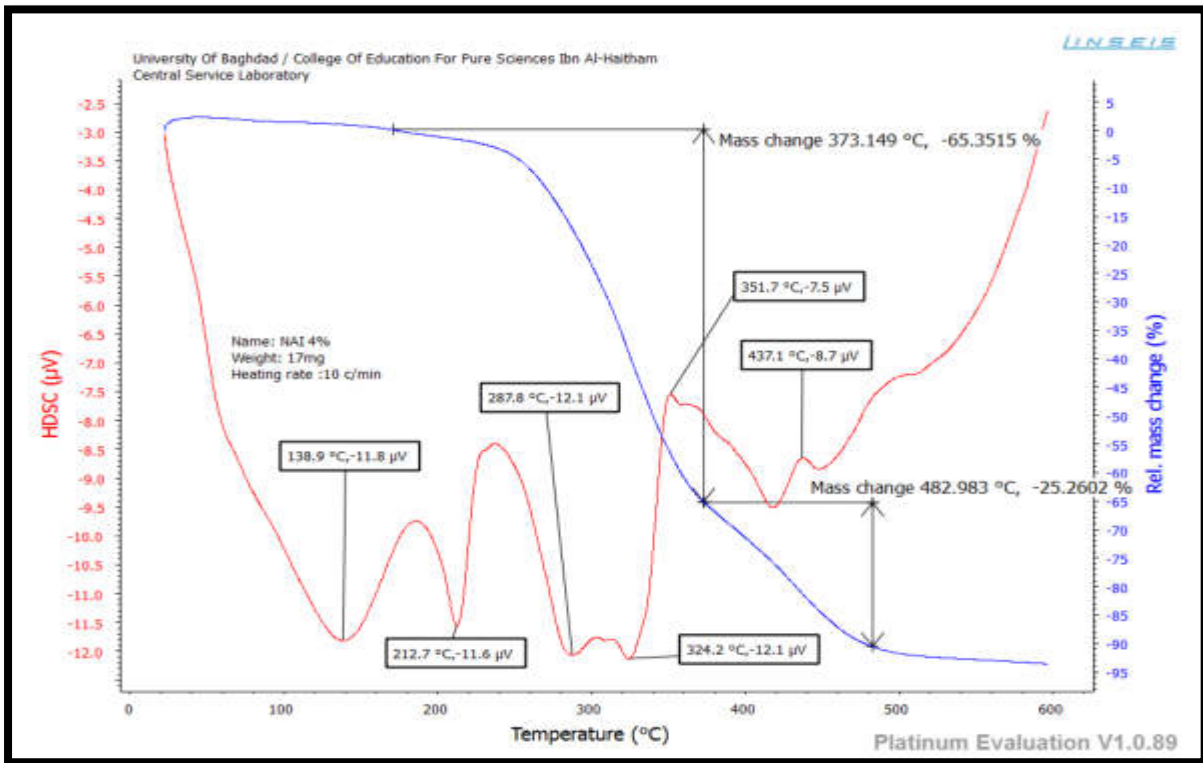


الشكل (4-23): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) النقي.

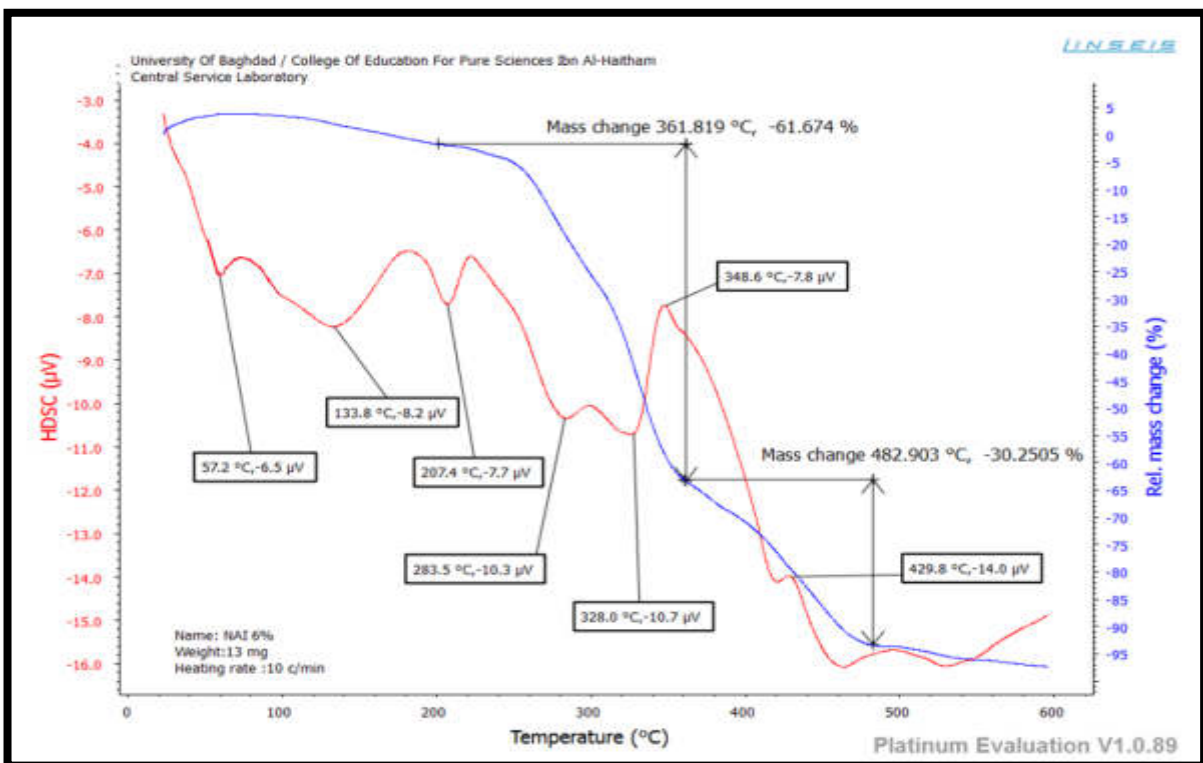


الشكل (4-24): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة

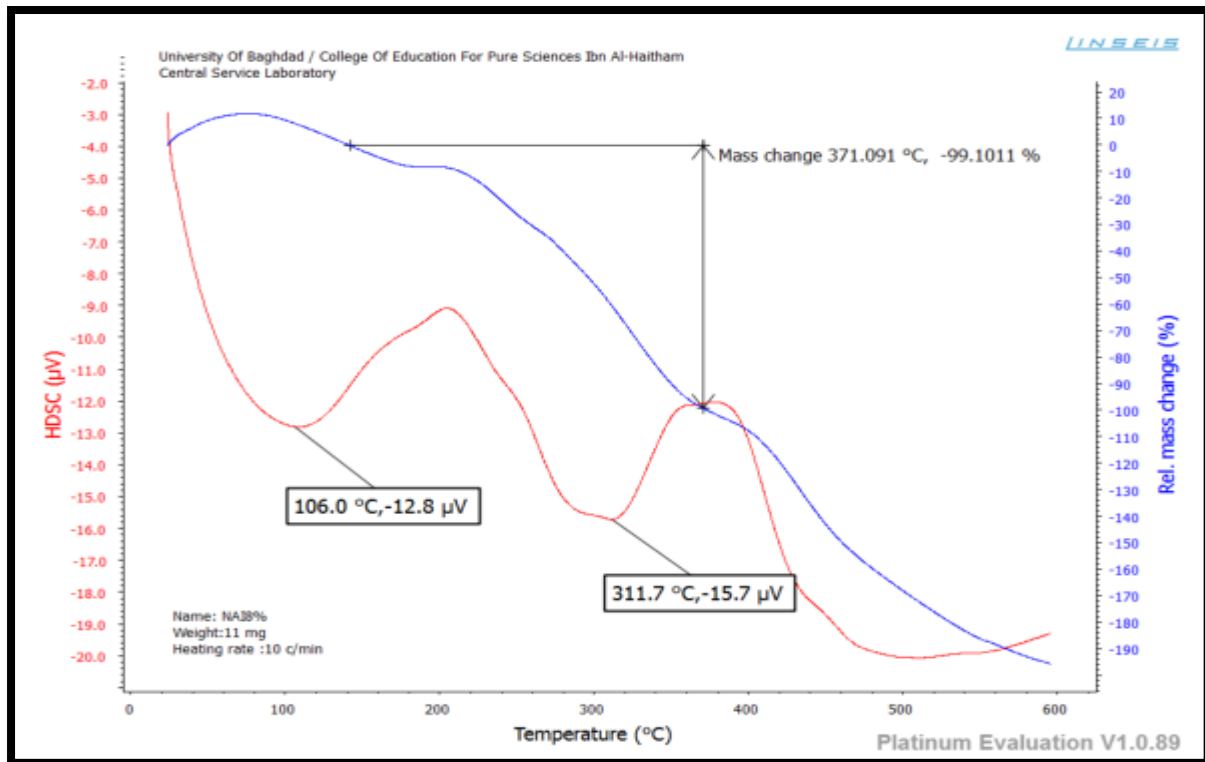
(2wt%) من ملح (NaI).



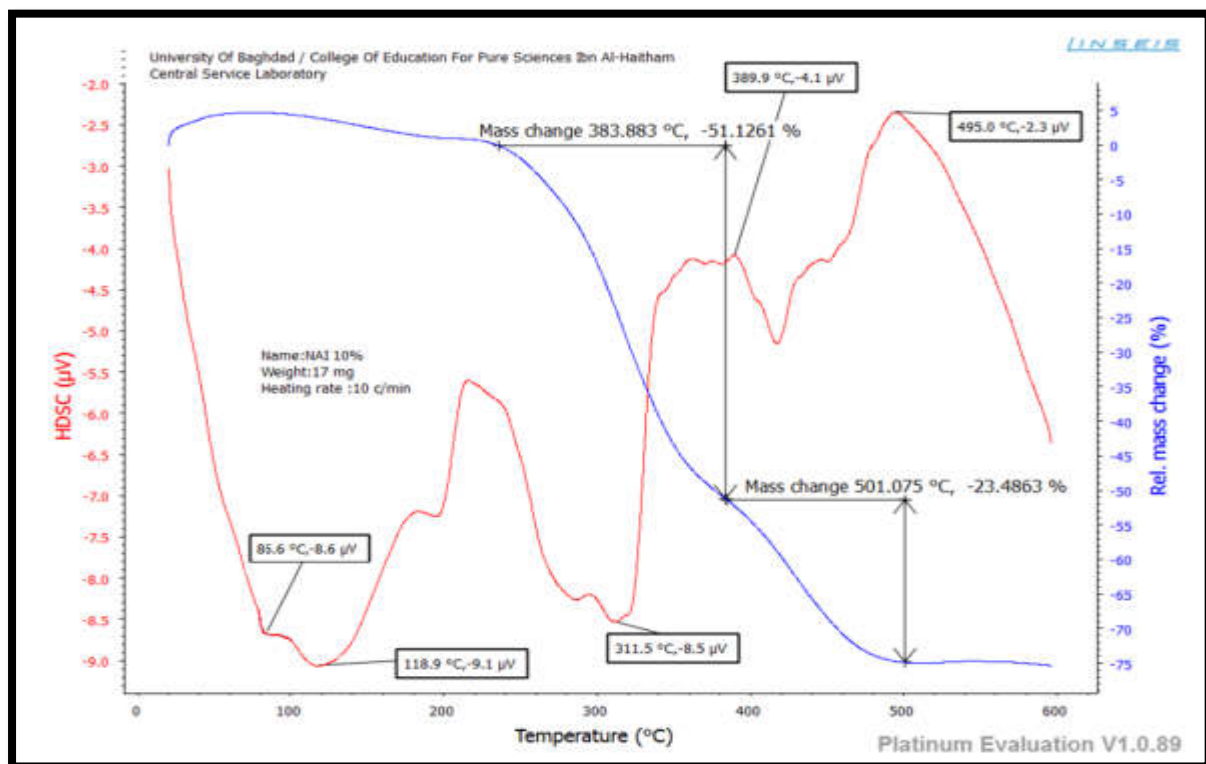
الشكل (25-4) : مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (4wt%) من ملح (NaI).



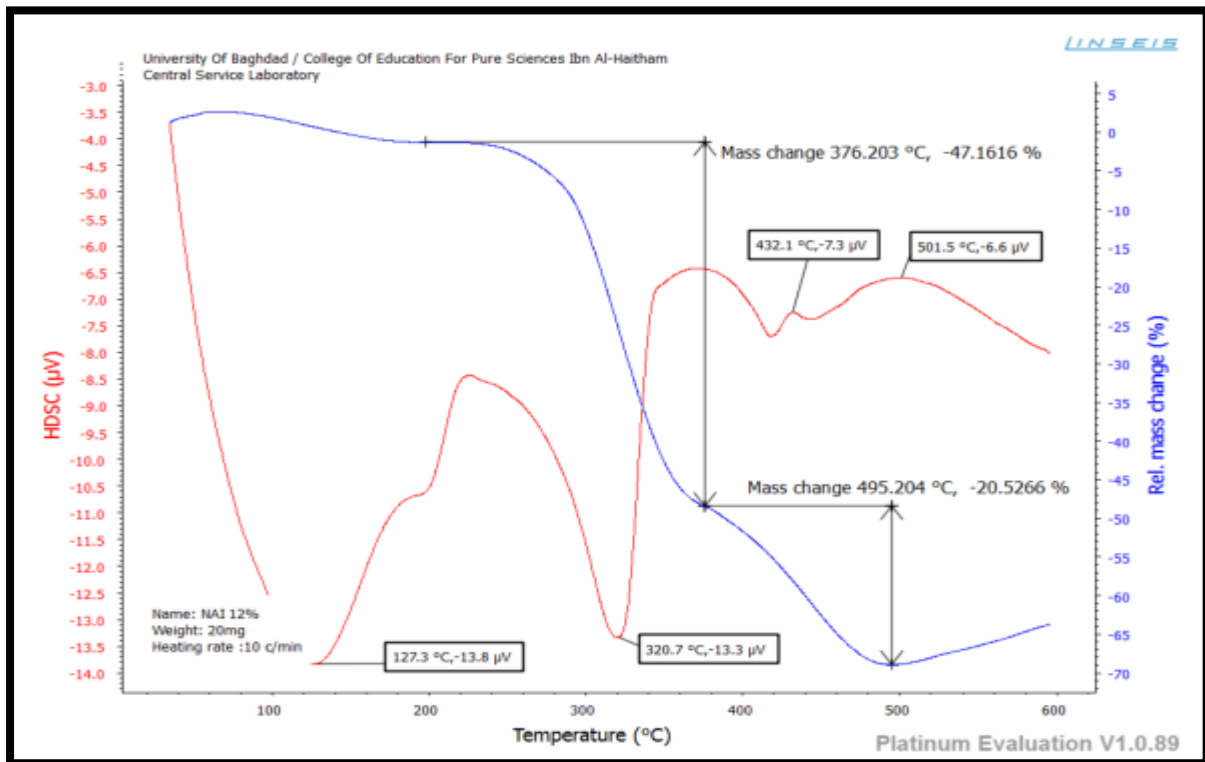
الشكل (26-4) : مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (6wt%) من ملح (NaI).



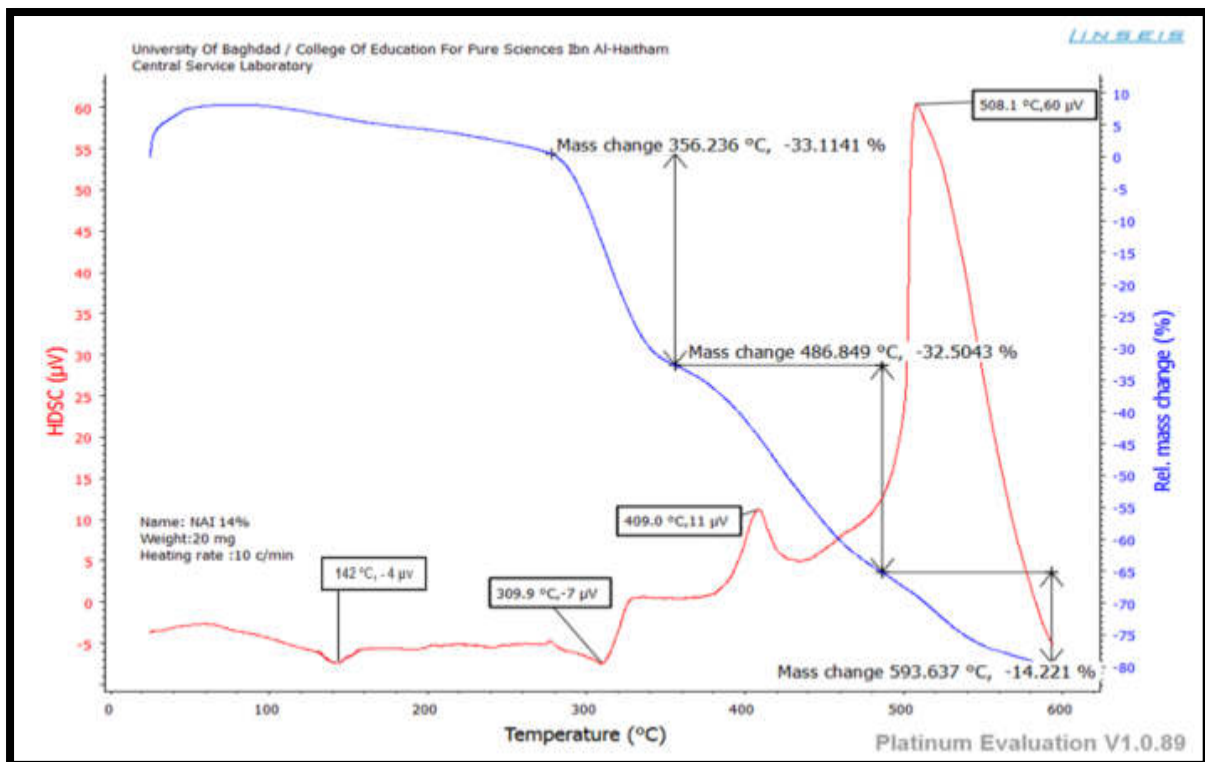
الشكل (27-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (8wt%) من ملح (NaI).



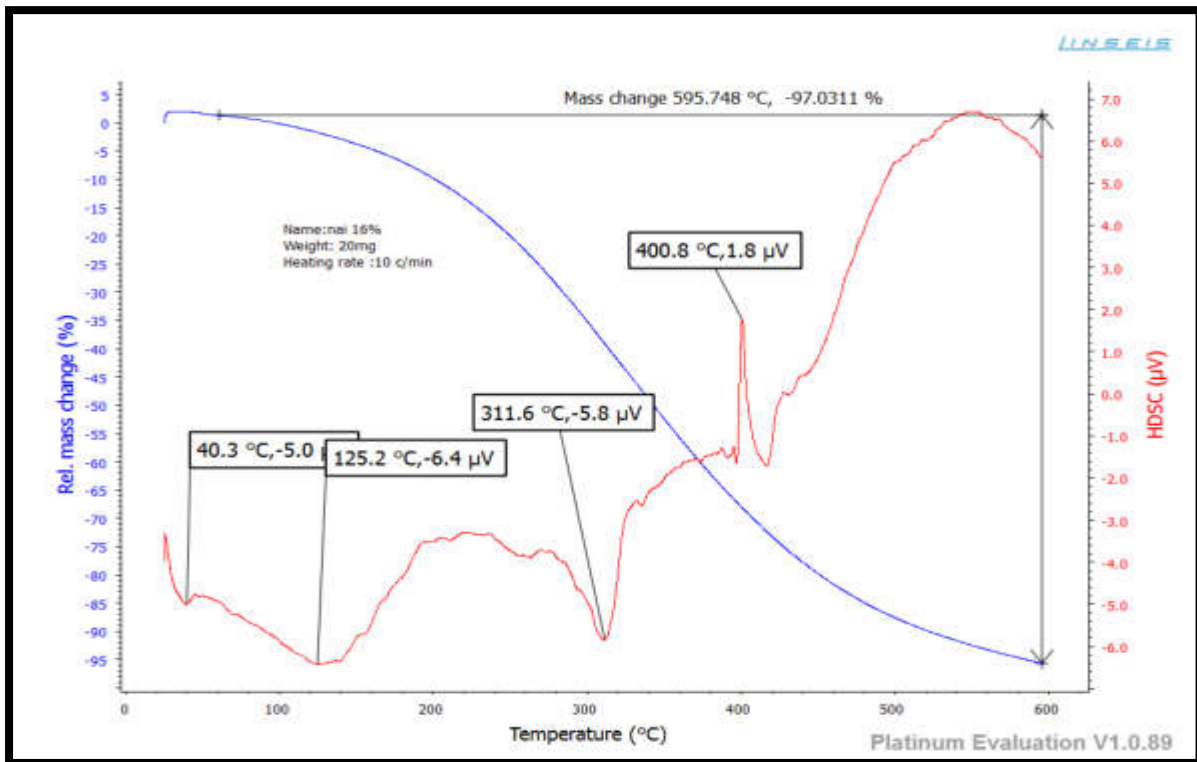
الشكل (28-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (10wt%) من ملح (NaI).



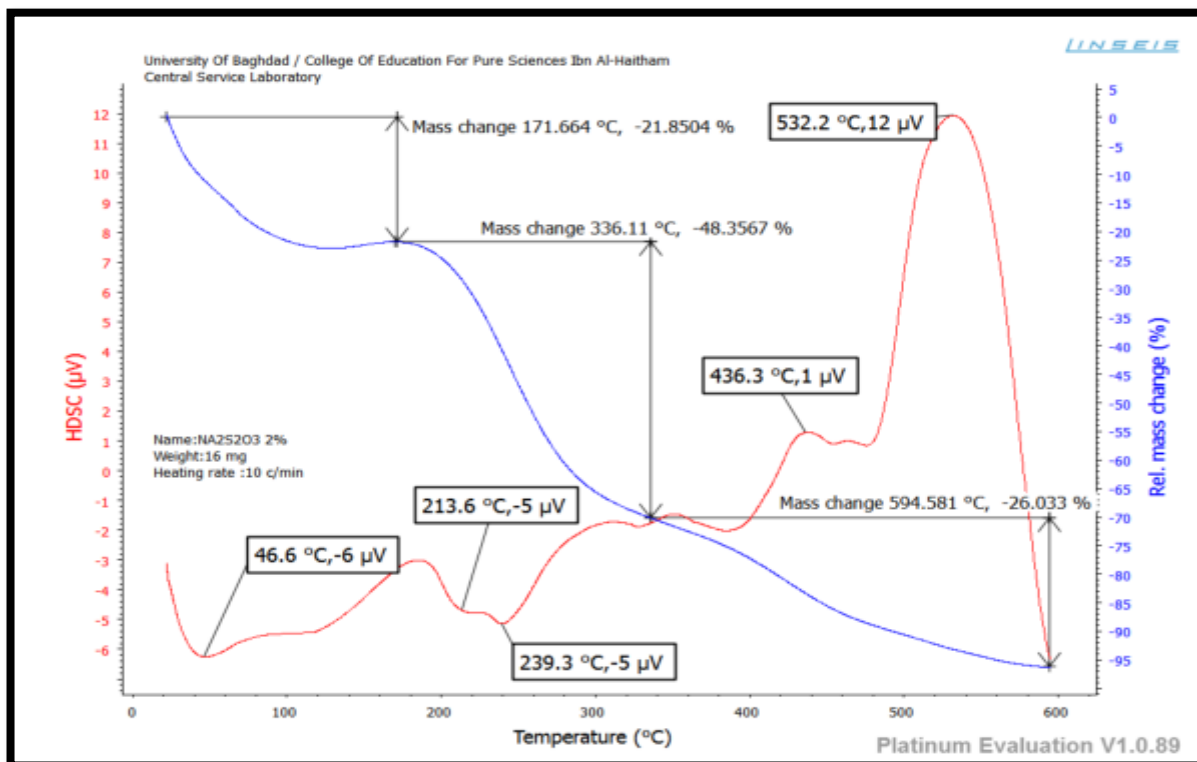
الشكل (29-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (NaI) من ملح (12wt%).



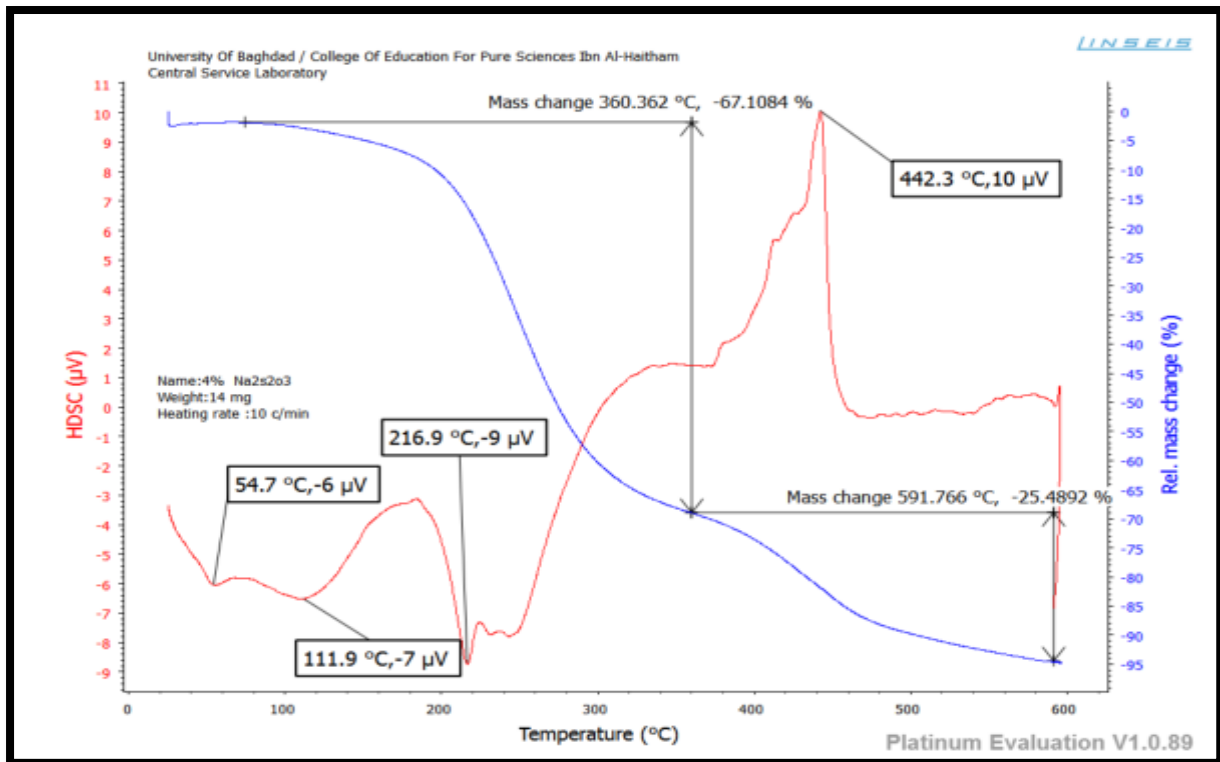
الشكل (30-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (NaI) من ملح (14wt%).



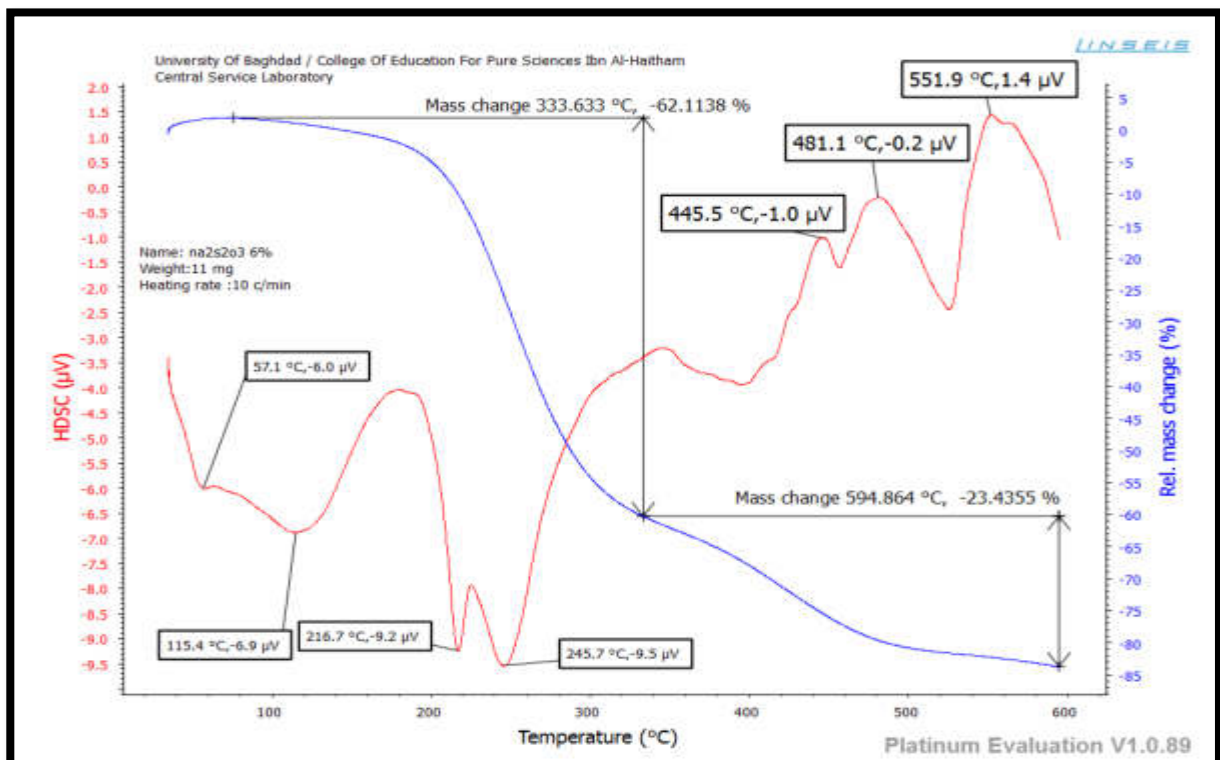
الشكل (31-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (16wt%) من ملح (NaI).



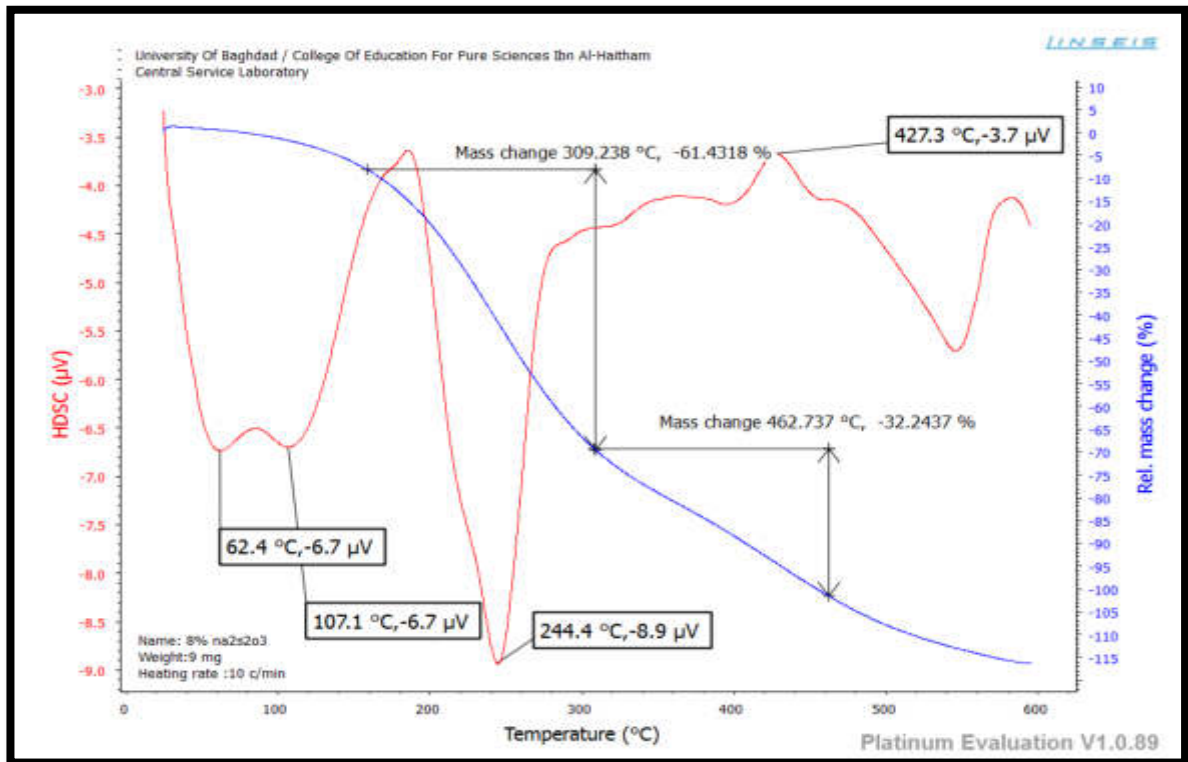
الشكل (32-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (2wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



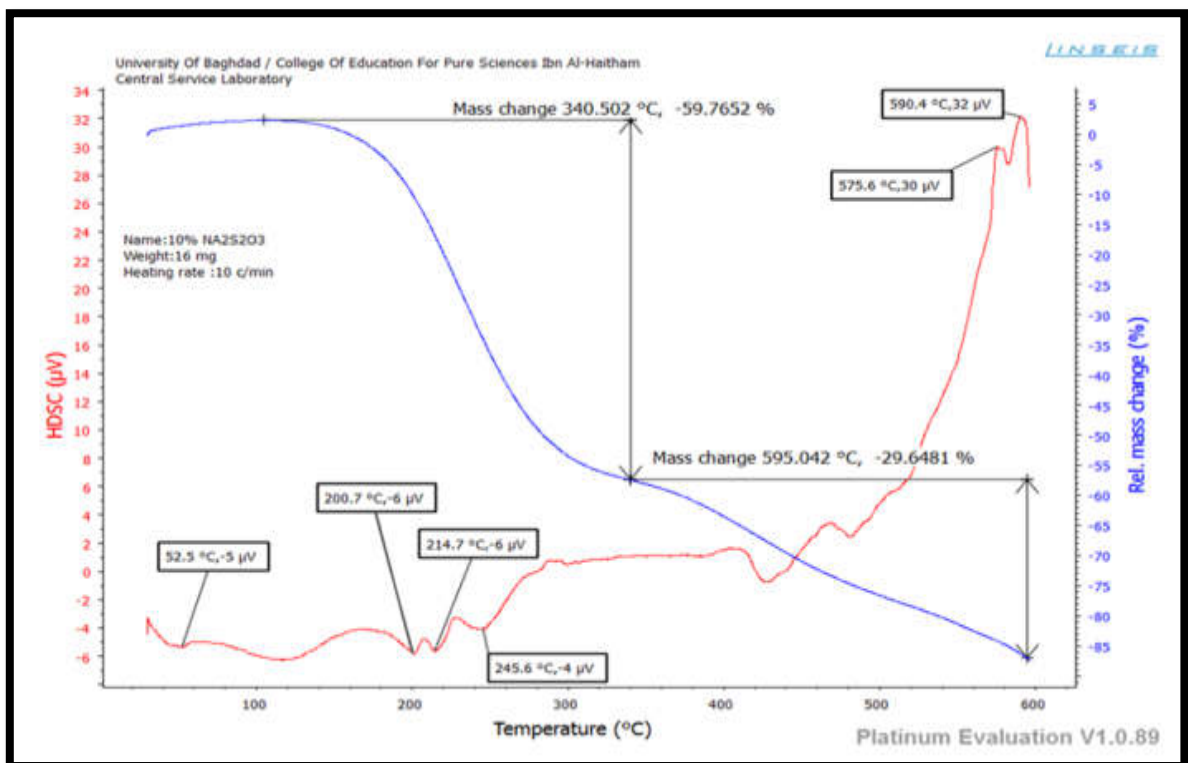
الشكل (33-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (4wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



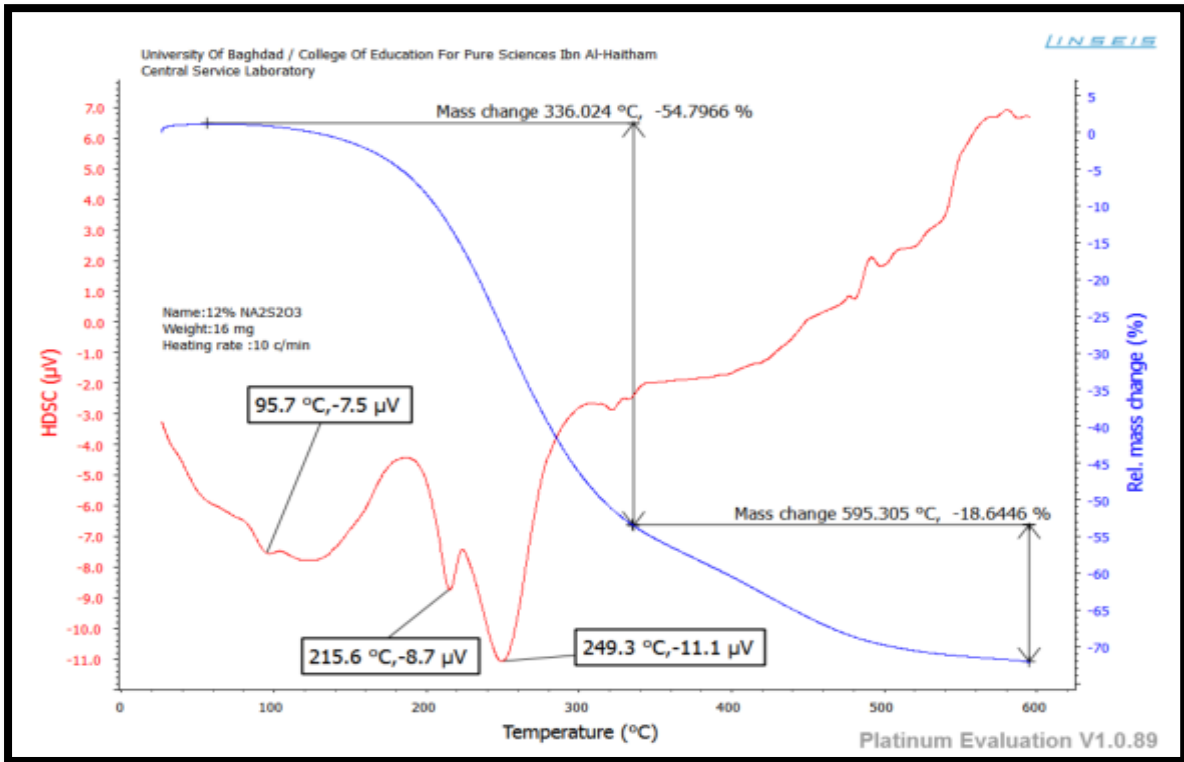
الشكل (34-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (6wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



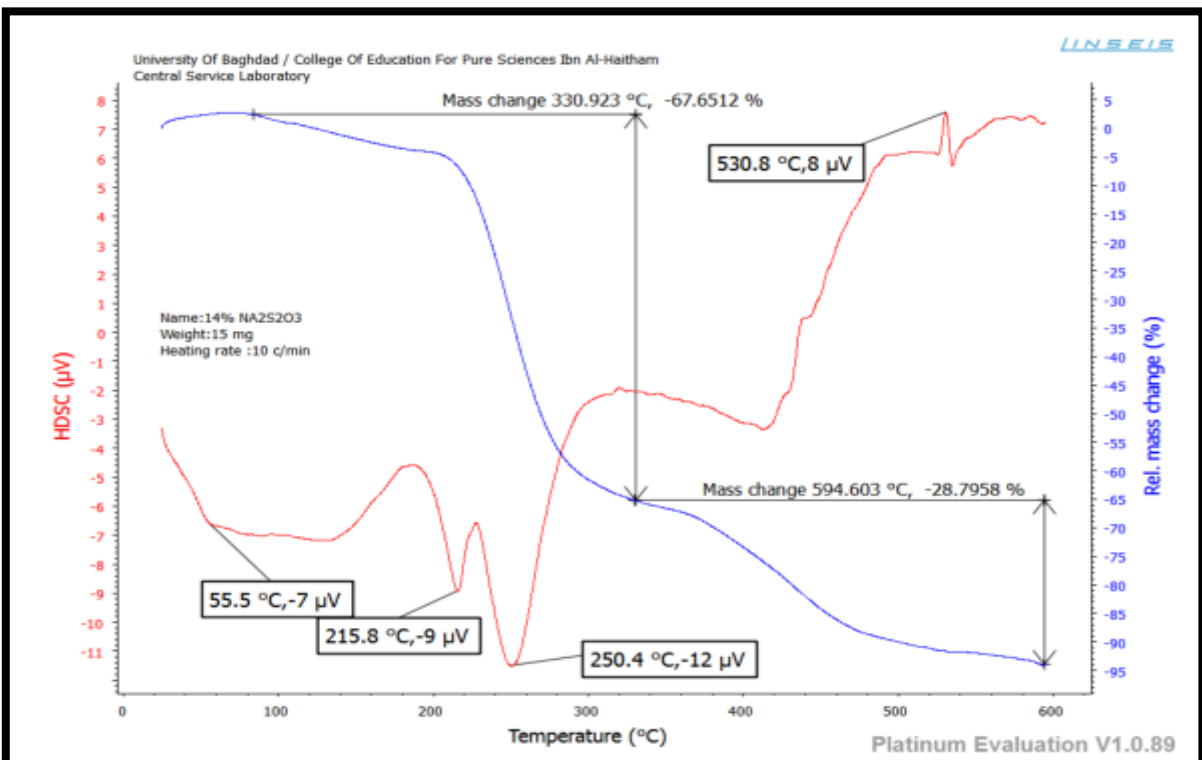
الشكل (35-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (8wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



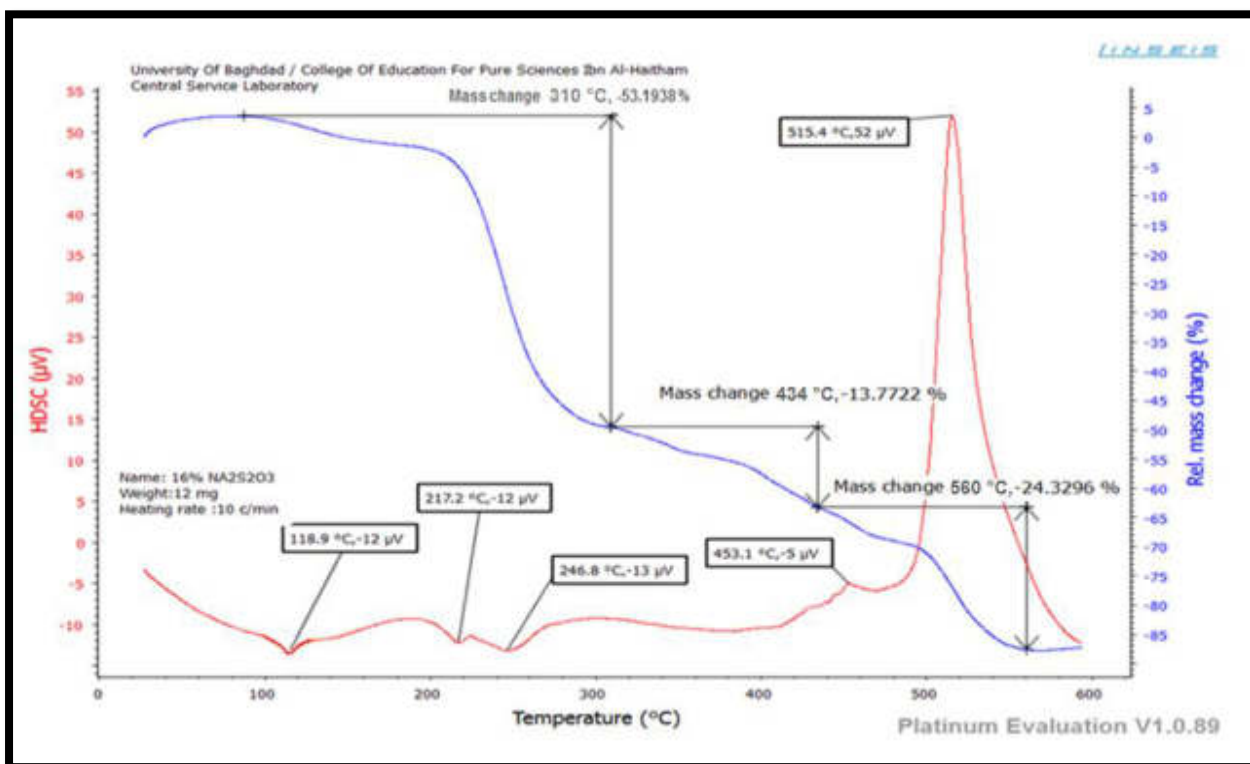
الشكل (36-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (10wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



الشكل (37-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (12wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



الشكل (38-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (14wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.



الشكل (4-39): مخطط (DSC) الحراري الوزني لـ (PVA) المدعم بنسبة (16wt%) من ملح $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.

Mechanical Tests

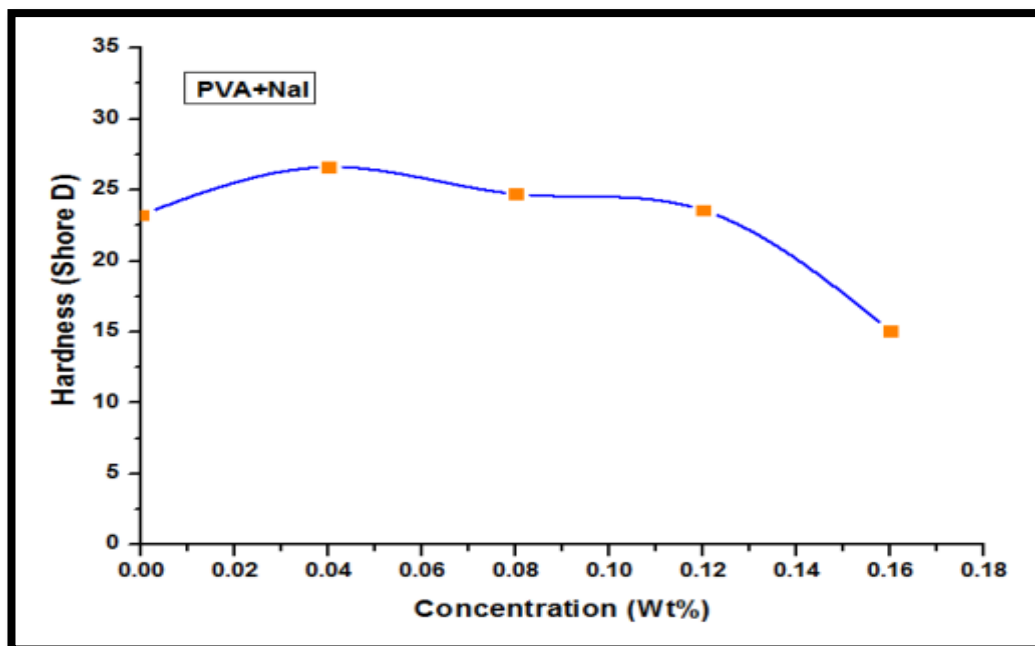
(5-4) الأختبارات الميكانيكية

Hardness Test

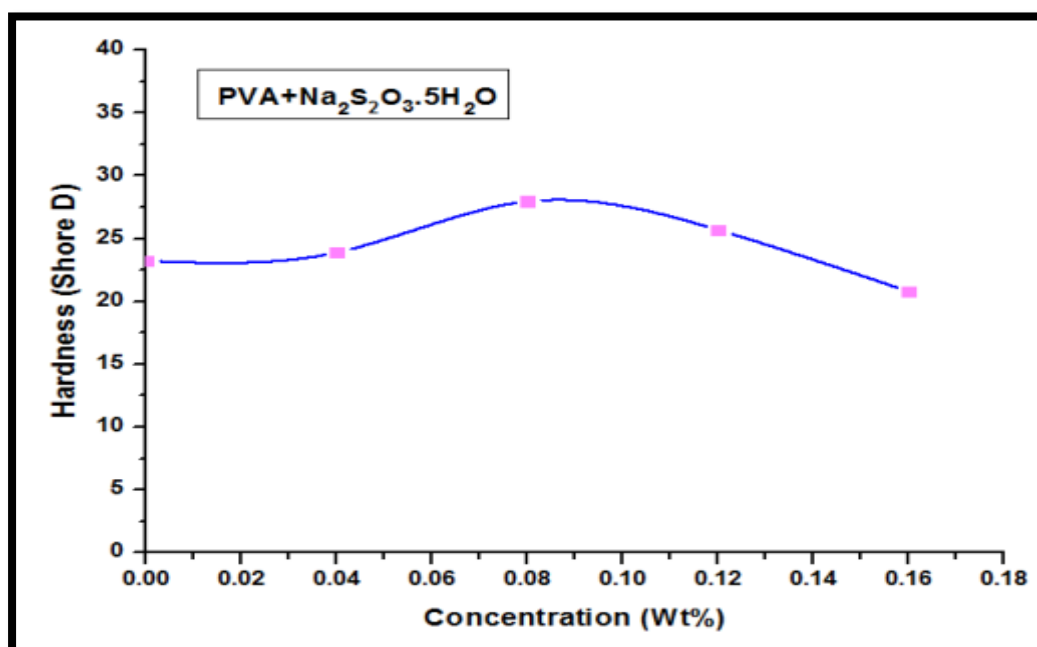
(1-5-4) أختبار الصلادة

لقد أتبع اختبار الصلادة نوع (Shore D) لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة ((4,8,12,16) wt%) وكما هو موضح بالشكلين (4-40) و(4-41)، حيث نلاحظ من خلال الشكلين أن قيمة الصلادة لـ (PVA) النقي تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة، إذ تصل إلى أعلى قيمة لها وهي (26.525) عند النسبة الوزنية (4wt%) و (27.975) عند النسبة الوزنية (8wt%) من التددعيم بأملاح (NaI) و $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ على التوالي، ونلاحظ نقصان قيمة الصلادة عند النسبة الوزنية (16 wt%) لكلا الملحيتين بالمقارنة مع غشاء (PVA) النقي، وهذا يعود إلى اللزوجة العالية التي اكتسبتها المادة المترابطة المحضرة عند إضافة النسب الوزنية العالية من المواد المدعمة (أملاح الصوديوم) إلى داخل المادة الأساس (بوليمر (PVA)) وهي في الحالة السائلة مما سبب صعوبة تغلغل أملاح الصوديوم إلى داخل الفسح البينية لبوليمر (PVA) في المادة المترابطة المحضرة

مما أدى الى خلق الكثير من الفجوات في داخل المادة المترابطة المحضرة عند تصلبها مما سبب في نقصان قيمة الصلادة [108]. والجدول (4-10) يوضح قيم الصلادة للمترابكات كافة.



الشكل (4-4): الصلادة للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملاح (NaI).



الشكل (4-41): الصلادة للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.H₂O) كدالة للنسبة الوزنية لملاح (Na₂S₂O₃.5H₂O).

الجدول (4-10): قيم الصلادة للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) مع النسبة الوزنية للأملاح الصوديوم.

Concentration (wt%)	(PVA-NaI)	(PVA-Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O)
Pure (PVA)	23.25	23.25
4	26.525	23.925
8	24.725	27.975
12	23.575	25.7
16	15.075	20.8

ونلاحظ من خلال الجدول اعلاه أن جميع قيم (عدا القيمة عند النسبة الوزنية (4 wt%)) الصلادة للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) هي اكبر من جميع قيم الصلادة للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

Tensile Test

(2-5-4) اختبار الشد

أجري اختبار الشد وتم الحصول على منحنيات (الاجهاد - الانفعال) لبوليمر (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة (4,8,12,16 wt%)، يوضح الشكل (4-42) منحنى (الإجهاد - الانفعال) لـ (PVA) النقي حيث نجد أنه يتكون من منطقة تشوه مرنة تتمثل بالعلاقة الخطية بين الإجهاد والانفعال ومن هذه المنطقة تم حساب معامل المرونة (معامل يونك) والذي يمثل ميل الخط المستقيم، تعاني المادة البوليمرية ضمن حدود هذه المنطقة تشوهاً مرناً ناتجاً عن شد واستطالة للسلاسل البوليمرية من دون حصول تكسر في الأواصر، ينحرف بعدها هذا المنحنى عن السلوك الخطي نتيجة تولد شقوق داخل المادة البوليمرية. تنمو هذه الشقوق وتتجمع مع زيادة الإجهاد مكونة شقوق أكبر حجماً وتستمر بالنمو مع الإجهاد المسلط حتى

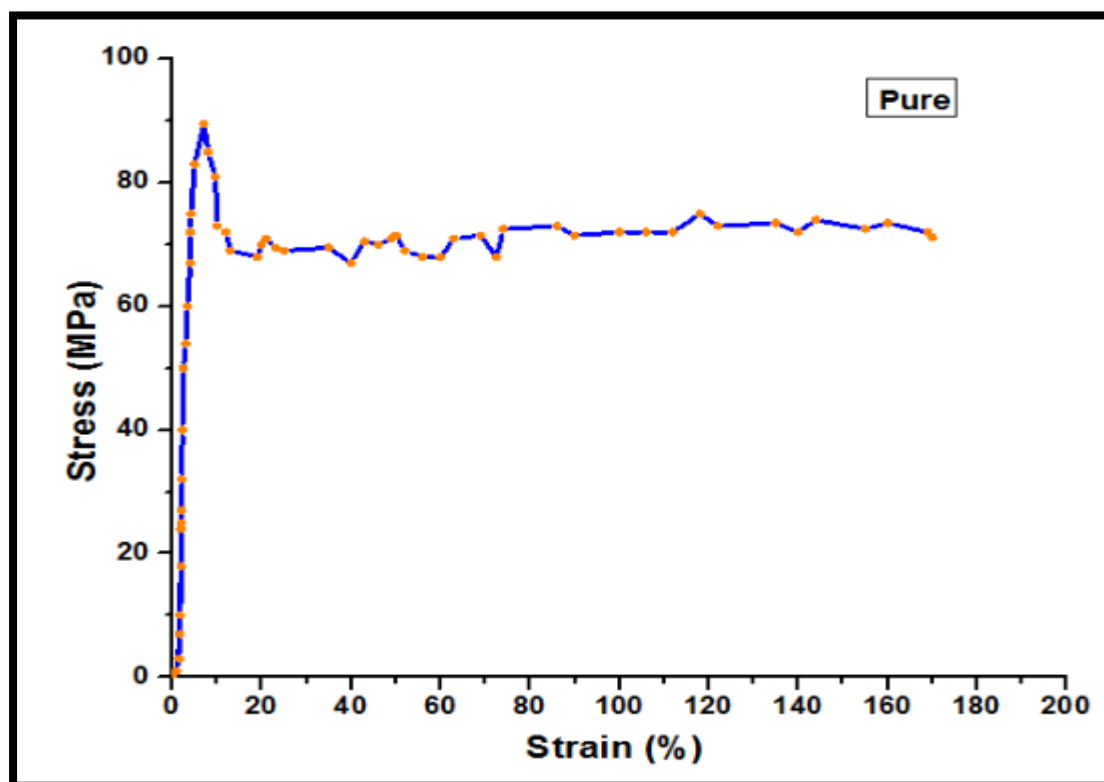
يحصل الكسر في العينة [109]. وفي حالات أخرى يبدأ الكسر عند السطوح الخارجية في مواقع التشوهات أو العيوب كالخدوش أو التلمات أو الشقوق الداخلية والتي تعمل كمناطق لتركيز الاجهادات والتي تؤدي إلى ارتفاع قيمة الإجهاد إلى حدود تتجاوز فيها قوة التآصر الداخلية وبالتالي يحدث الكسر.

حيث إنه عند إضافة مواد التدعيم (أملاح الصوديوم) إلى المادة الأساس (بوليمر (PVA)) النقي فإن منحنيات (الاجهاد - الانفعال) تتغير ونحصل على منحنيات ذات خصائص مختلفة اعتماداً على نوع مادة التدعيم المضافة ونسبتها الوزنية كما موضحة بالشكلين (43-4) و(44-4).

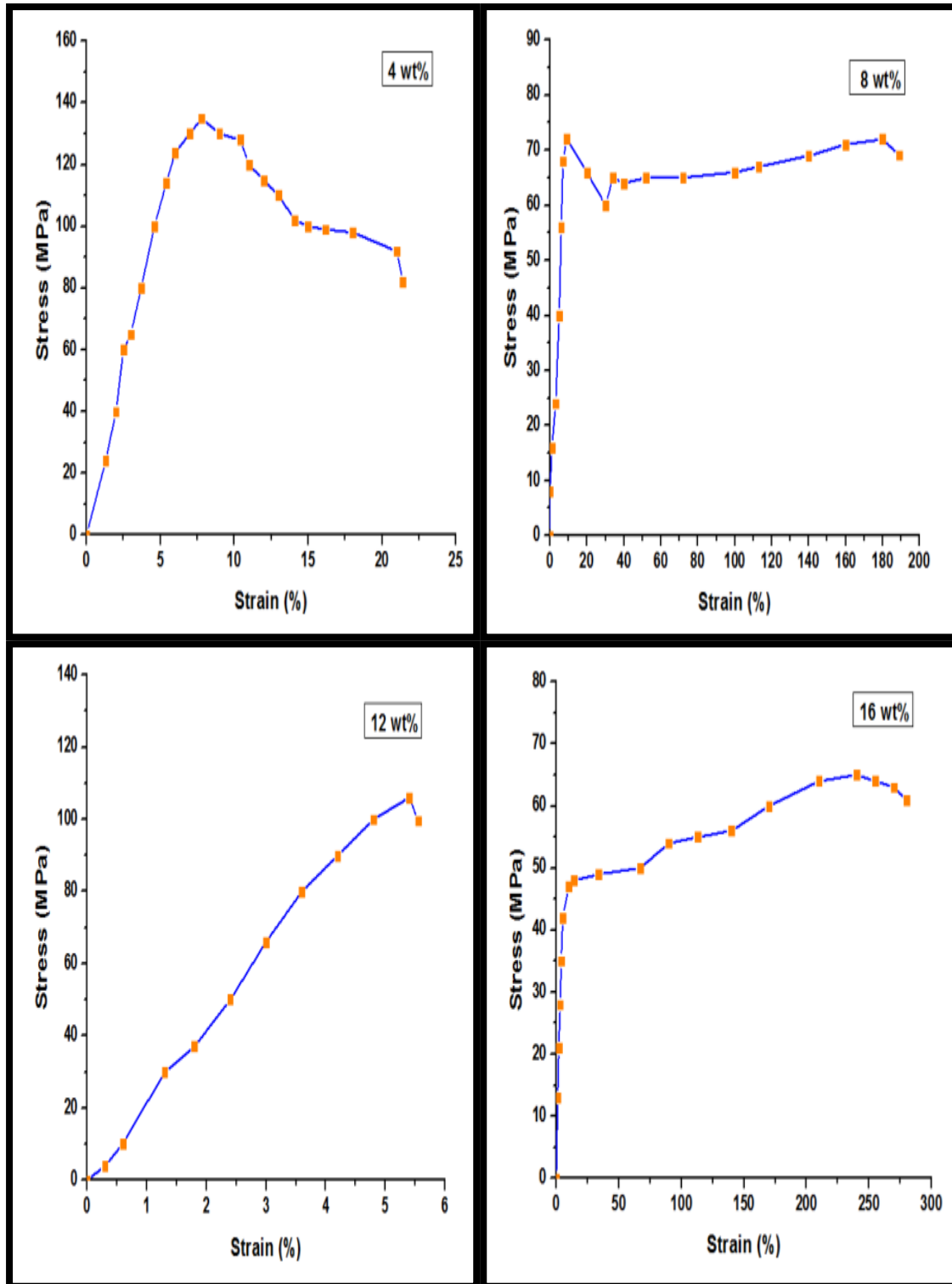
والجدولان (11-4) و (12-4) يوضحان قيم كل من متانة الشد (T.S) والاستطالة حد الكسر (E_b) ومعامل يونك (Y_m) للمتراكبات كافة والتي حددت من منحنيات (الاجهاد - الانفعال)، إذ نلاحظ من خلال الجدولين أن قيمة متانة الشد لـ (PVA) النقي تكون (71.1 MPa) وقيمة الاستطالة حد الكسر تكون (170 %) وقيمة معامل يونك تكون (2200 MPa)، ولكن بعد التدعيم بأملاح الصوديوم فإن هذه القيم ستتغير. حيث نلاحظ أن سلوك كل من متانة الشد ومعامل يونك والاستطالة حد الكسر يكون غير مستقر للمتراكبات (PVA-NaI) وقد بلغت أعلى قيمة لمتانة الشد هي (99.6MPa) عند النسبة الوزنية (12 wt%) وأعلى قيمة لمعامل يونك هي (2830 MPa) عند النسبة الوزنية (12 wt%) وأعلى قيمة للاستطالة حد الكسر هي (280%) عند النسبة الوزنية (16 wt%)، أن النقصان في قيم خصائص الشد المتمثلة بمتانة الشد ومعامل يونك والاستطالة حد الكسر للمتراكبات (PVA-NaI) (عند بعض النسب الوزنية للتدعيم بملح (NaI)) بالمقارنة مع (PVA) النقي يعود إلى ضعف التفاعل بين الجزيئات وقلة الالتصاق البيئي بين مكونات المتراكب مما يؤدي إلى التقليل من خصائص الشد وهشاشة المتراكب، وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [44]. أما سلوك متانة الشد ومعامل يونك للمتراكبات (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) فإن قيمتهما تزدادان بزيادة النسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) من (4 wt%) إلى (8 wt%) وقد بلغت أعلى قيمة لمتانة الشد هي (128MPa) عند النسبة الوزنية (8 wt%) وأعلى قيمة لمعامل يونك هي (3320 MPa) عند النسبة الوزنية (8 wt%) مما يدل على وجود ترابط قوي بين المادة الأساس (بوليمر (PVA)) ومادة التدعيم (ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O)). وعند زيادة النسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) إلى (12 wt%) فإن قيمة كل من متانة الشد ومعامل يونك تبدأ بالنقصان وهذا قد يكون بسبب نقصان تشتت ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) مما جعل المتراكب

اكثر هشاشة وبالتالي فان تجمع ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) بداخل بوليمر (PVA) يسبب تراكيز داخلية من الاجهاد وحدوث فشل الشد سيكون اكثر سهولة، وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [43].

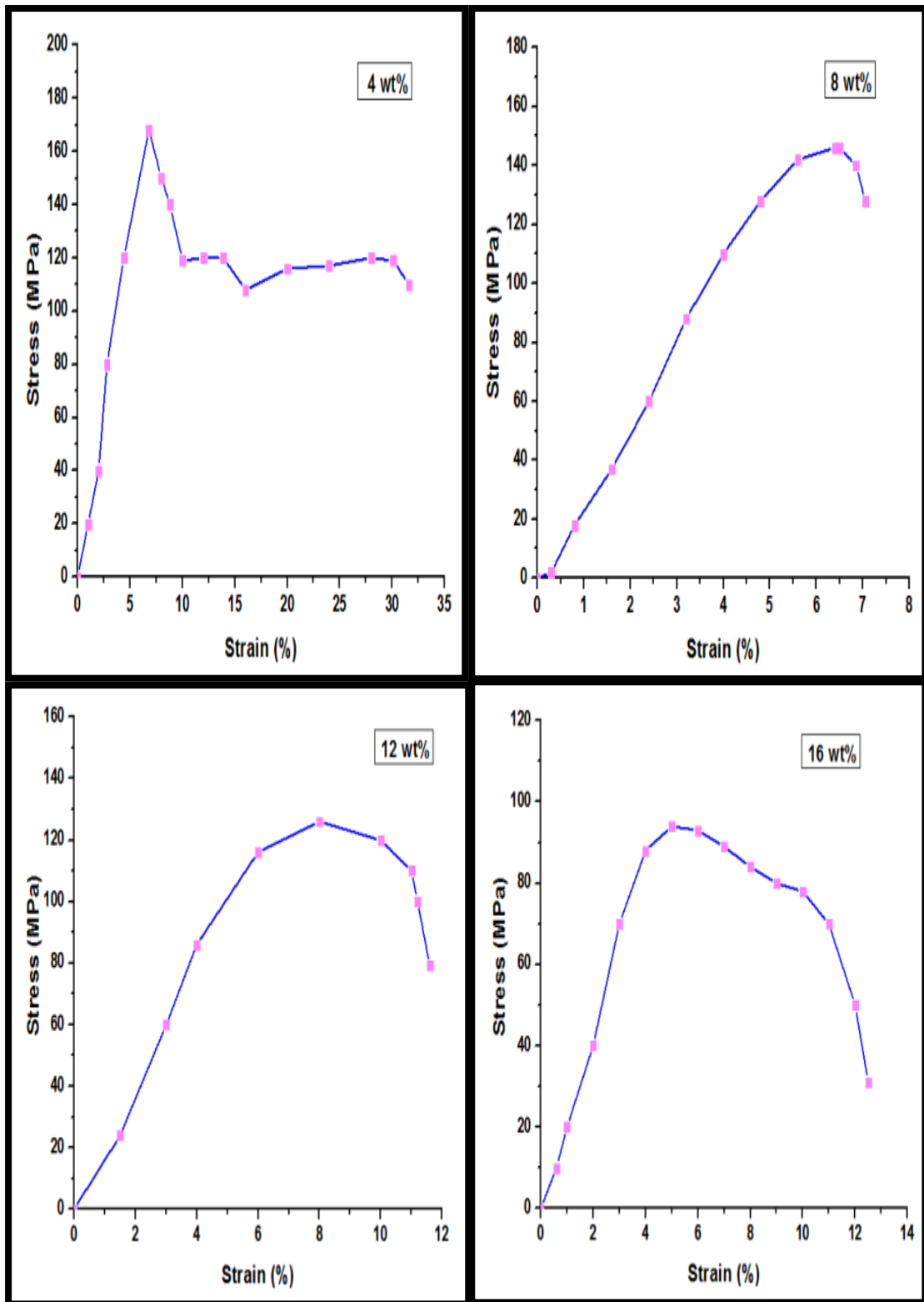
أن قيمة الاستطالة حد الكسر للمترابك ($\text{PVA-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تقل بزيادة النسبة الوزنية لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) من (4 wt%) الى (8 wt%) وقد بلغت اقل قيمة للاستطالة حد الكسر هي (7.05%) عند النسبة الوزنية (8wt%) وعند زيادة النسبة الوزنية لملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) الى (12 wt%) فان قيمة الاستطالة حد الكسر تبدأ بالزيادة، أي بمعنى اخر أن قيمة الاستطالة حد الكسر بعد التدعيم بملاح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تبدأ بالتناقص بشكل غير مستقر لتبلغ اقل قيمة لها وهي (7.05 %) عند النسبة الوزنية (8 wt%). إن عدم الاستقرار في نقصان قيمة خاصية الشد المتمثلة بالاستطالة حد الكسر للمترابك ($\text{PVA-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بالمقارنة مع (PVA) النقي يعود الى ضعف التفاعل بين الجزيئات وقلة الالتصاق البيئي بين مكونات المترابك مما يؤدي الى التقليل من خصائص الشد وهشاشة المترابك، وهذه النتيجة تتفق مع الدراسة السابقة [44]. والاشكال من (4-45) الى (4-50) توضح خصائص الشد للمترابكات كافة.



الشكل (4-42): منحنى (الاجهاد - الانفعال) لـ (PVA) النقي.



الشكل (4-43): منحنى (الاجهاد - الانفعال) للمتراكب (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).



الشكل (4-44): منحنى (الاجهاد - الانفعال) للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بنسب وزنية مختلفة من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

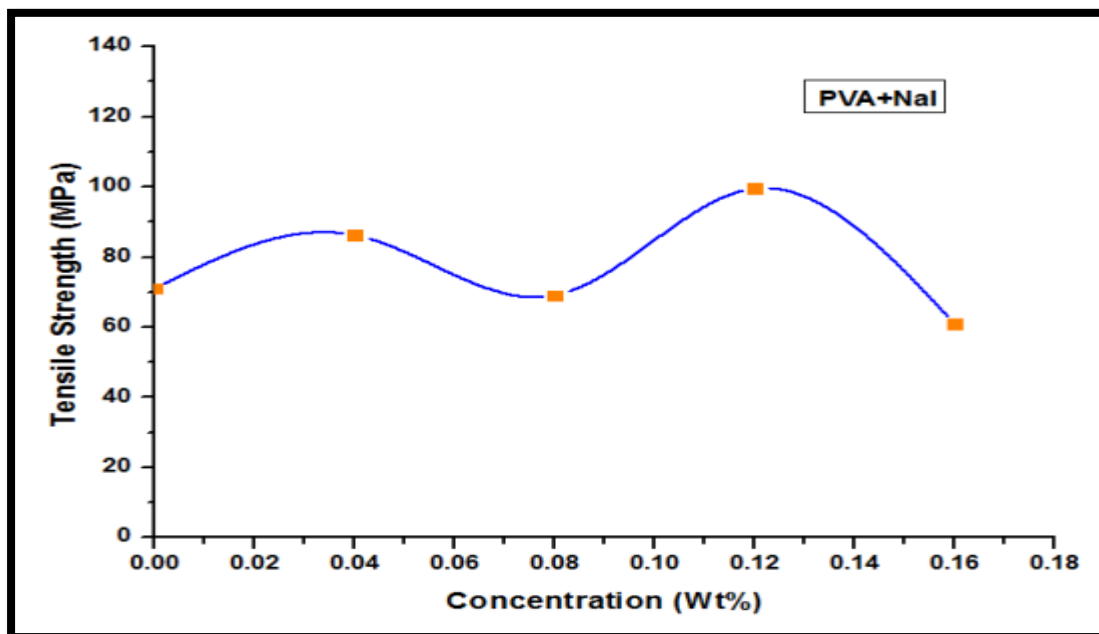
الجدول(4-11): قيم خصائص الشد للمترابك (PVA-NaI) مع النسبة الوزنية لملح (NaI).

Concentration (wt%)	Tensile Strength (T.S) (MPa)	Elongation at Break (E_b) (%)	Young's Modulus (Y_m) (MPa)
0	71.1	170	2200
4	86.3	21.3	2500
8	69.1	189	2010
12	99.6	5.55	2830
16	60.9	280	1110

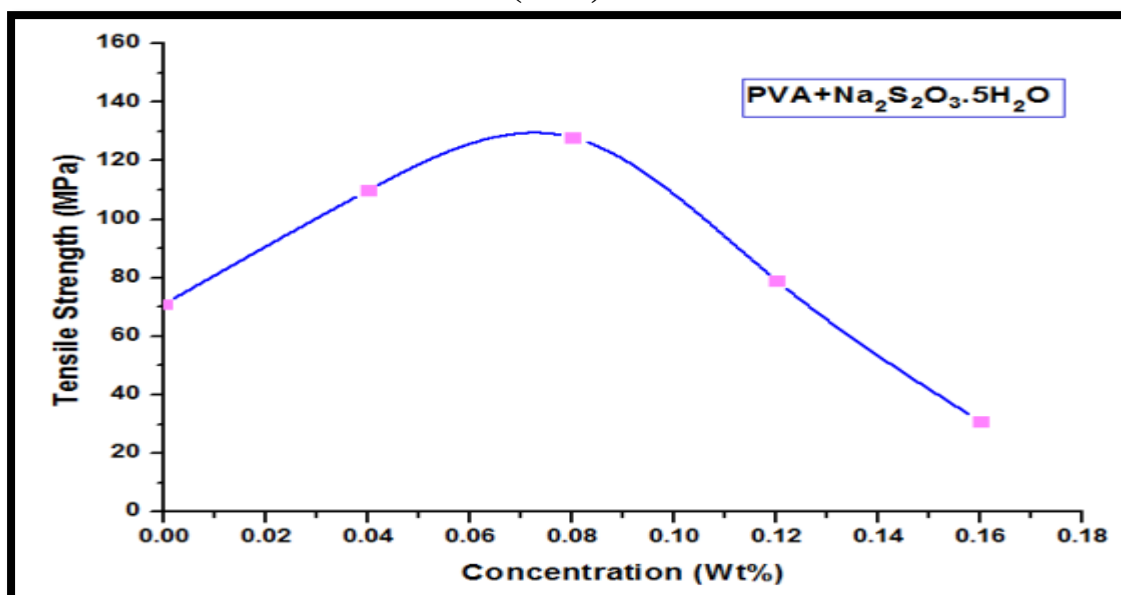
الجدول(4-12): قيم خصائص الشد للمترابك (PVA- $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).

Concentration (wt%)	Tensile Strength (T.S) (MPa)	Elongation at Break (E_b) (%)	Young's Modulus (Y_m) (MPa)
0	71.1	170	2200
4	110	31.6	3000
8	128	7.05	3320
12	79.1	11.6	2580
16	30.9	12.5	2520

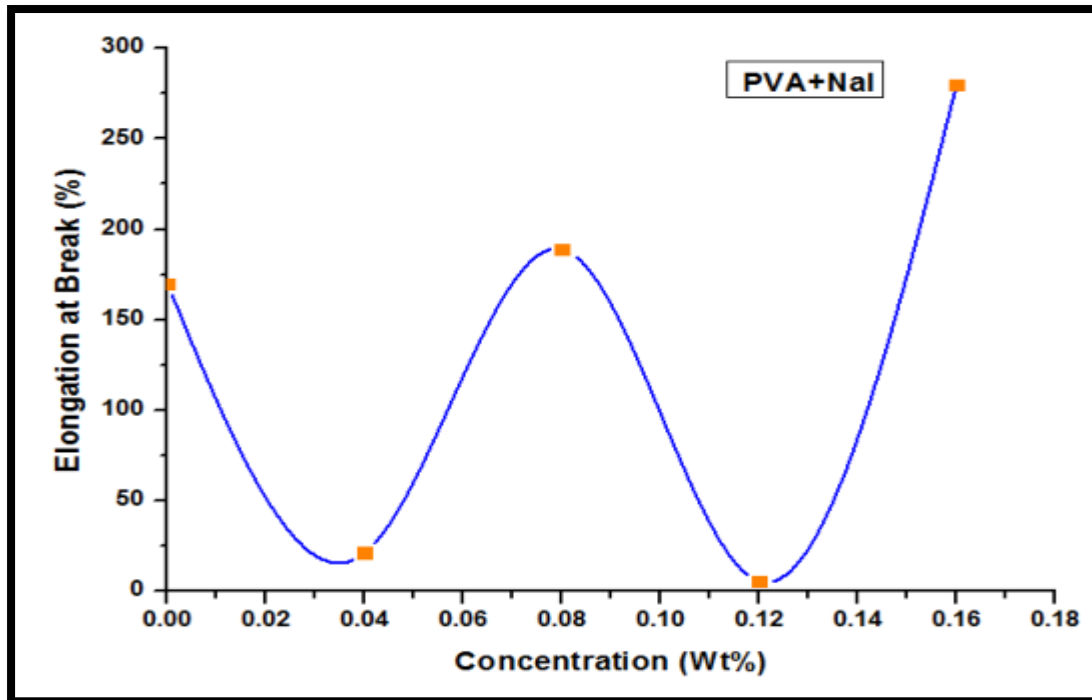
ونلاحظ من خلال الجدولين اعلاه أن المترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية wt% (4,8) تمتلك اعلى قيم لمتانة الشد، وأن المترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية wt% (8,16) تمتلك اعلى قيم للاستطالة حد الكسر، وأن المترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية wt% (4,8,16) تمتلك اعلى قيم لمعامل يونك.



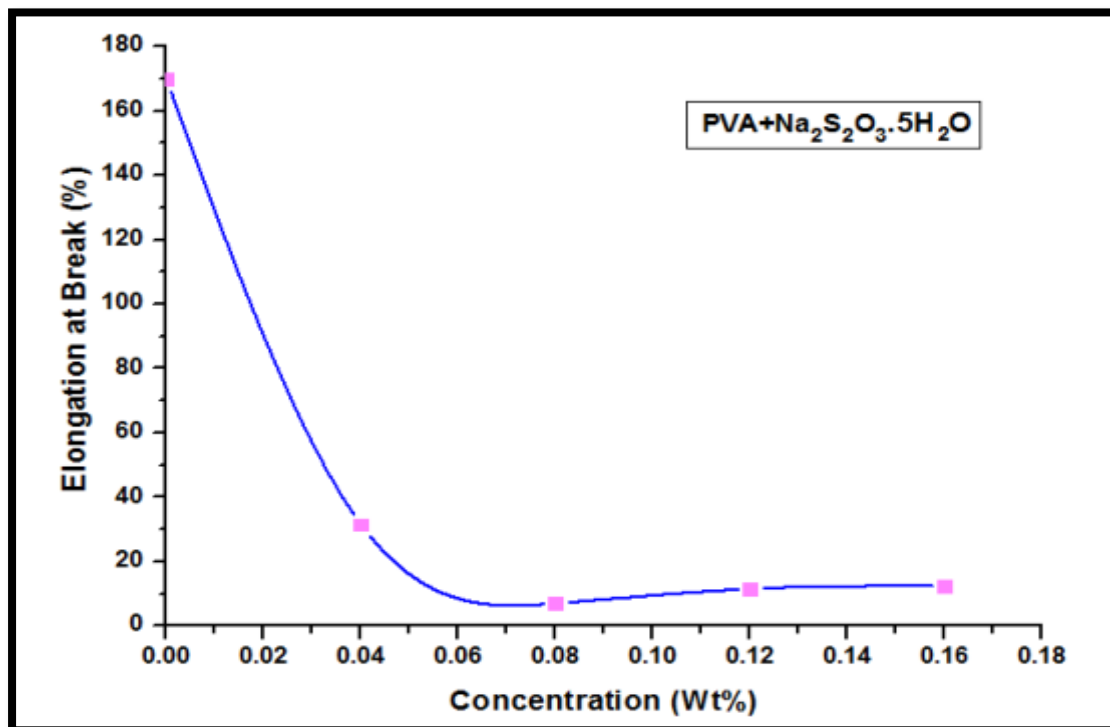
الشكل (45-4): متانة الشد للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI).



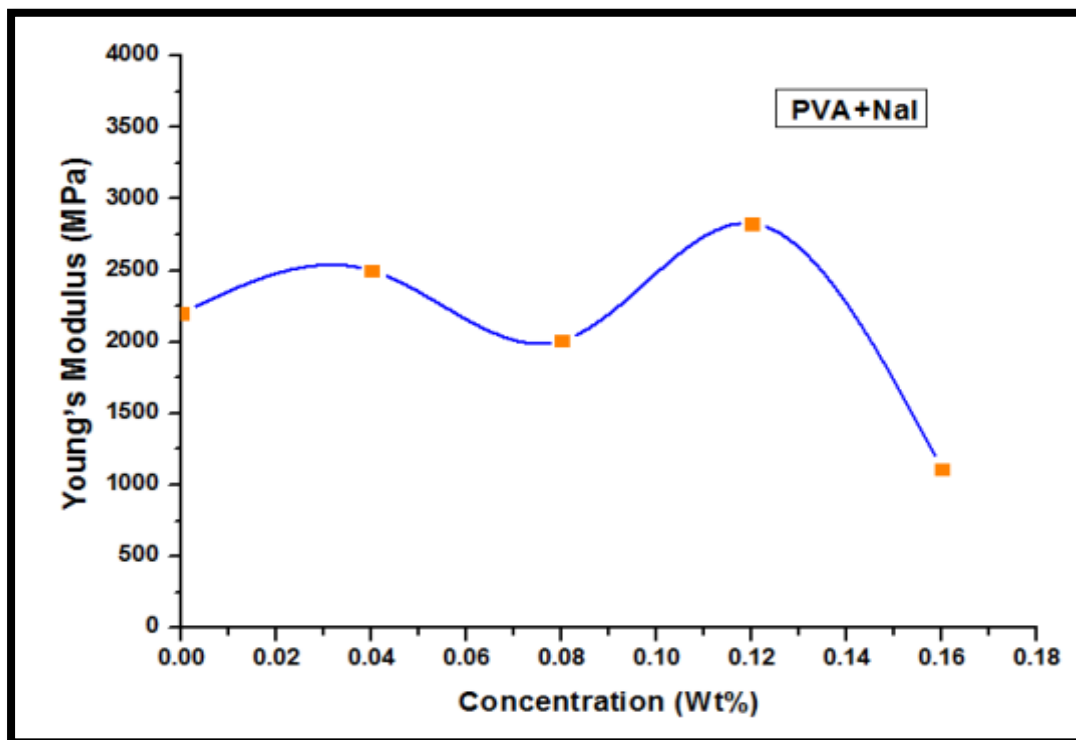
الشكل (46-4): متانة الشد للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) كدالة للنسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).



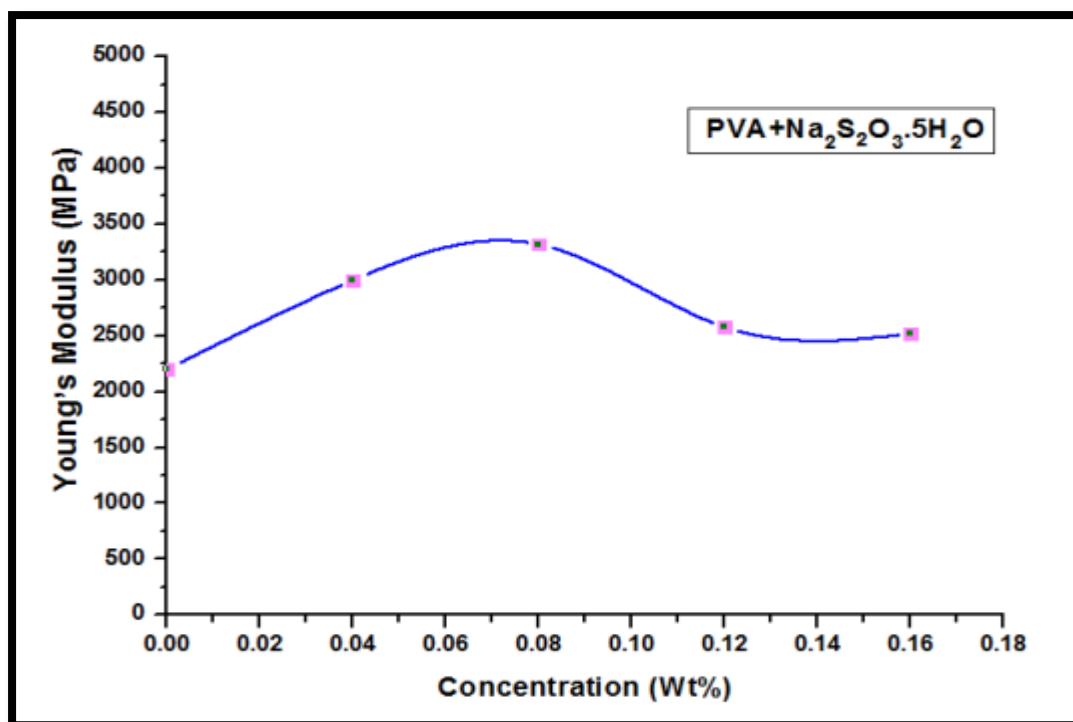
الشكل (47-4): الاستطالة للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملح (NaI).



الشكل (48-4): الاستطالة للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) كدالة للنسبة الوزنية لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O).



الشكل (4-49): معامل يونك للمترابك (PVA-NaI) كدالة للنسبة الوزنية لملاح (NaI).



الشكل (4-50): معامل يونك للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) كدالة للنسبة الوزنية لملاح (Na₂S₂O₃.5H₂O).



الفصل الخامس

الاستنتاجات و المشاريع
المستقبلية

*Results and Future
Recommendations*

(1-5) الاستنتاجات

Conclusions

بعد إجراء الدراسة حول التدعيم بأملاح الصوديوم وتأثيرها على الخصائص البصرية و (FTIR) والحرارية و الميكانيكية لبوليمر (PVA) النقي، تم التوصل الى أهم الاستنتاجات الخاصة بهذه الدراسة وهي:

1- الاختبارات البصرية:

* أوضحت النتائج أن الامتصاصية ومعامل الامتصاص للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) يزدادان مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة.

* وجد أنّ معامل الامتصاص للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم أقل من (10^4 cm^{-1}) وهذا يعني أن الانتقال الإلكتروني هو غير مباشر.

* فجوة الطاقة للانتقال الإلكتروني غير المباشر المسموح للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) قلت مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة، إذ وجد أن جميع قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابكات (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI) هي أصغر من جميع قيم فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للمترابكات (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O). بينما طاقة أورباخ أبدت سلوكاً طردياً لسلوك فجوة الطاقة حيث تقل طاقة أورباخ مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة، وزيادة في معامل الانكسار، معامل الخمود والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل البصري مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة.

* تشير النتائج الى أن التدعيم بأملاح الصوديوم لم يحسن الخصائص البصرية بشكل ملحوظ وأما بشكل طفيف جدا وهذا ما نلاحظه من خلال النقصان القليل بفجوة الطاقة عند التدعيم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة.

* المترابكات المحضرة يمكن أن تكون بمثابة درع ممتاز للأشعة فوق البنفسجية.

2- أظهرت فحوصات (FTIR) لـ (PVA) النقي بعد التدعيم بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم أن العدد الموجي لحزمة الامتصاص لمجموعة الهيدروكسيل (-OH) لـ (PVA) ينحرف نحو قيم أعلى وذلك عند التدعيم بملح (NaI)، بينما عند التدعيم بملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) فإنّ العدد الموجي لمجموعة الهيدروكسيل (-OH) لـ (PVA) ينحرف نحو قيم أوطأ، وكذلك ظهور حزمة تعود لأصرة التمدد (C-H) غير المتماثلة لـ (PVA) النقي والتي تنحرف نحو الاعداد الموجية العالية عند التدعيم باملاح الصوديوم.

وكذلك أظهرت فحوصات (FTIR) لـ (PVA) النقي بعد التدعيم بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم أن العدد الموجي للأصرة (C=O) ينحرف نحو قيم أعلى بينما العدد الموجي للأصرة (C=C) ينحرف نحو قيم أوطأ، فضلاً عن تأثر نوعي أصرة (-CH₂) (تغير العدد الموجي لهما) بعملية التدعيم بأملاح الصوديوم.

3- الاختبارات الحرارية:

* أن معامل التوصيل الحراري للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) يبدأ بالزيادة بصورة غير مستقرة عند التدعيم بملح (NaI) بكافة نسبه الوزنية وكذلك عند التدعيم بملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) عند اغلب النسب الوزنية بالمقارنة مع (PVA) النقي. وكذلك ان جميع قيم (عدا القيمة عند النسبة الوزنية (8 wt%)) معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-Na₂S₂O₃.5H₂O) بنسب وزنية مختلفة من ملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) هي اصغر من جميع قيم معامل التوصيل الحراري للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

* المترابكات المحضرة يمكن أن تكون درع عازل للحرارة.

* أظهر الفحص بجهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC) لـ (PVA) النقي والمدعم بأملاح الصوديوم بنسب وزنية مختلفة بأن:

* أملاح الصوديوم المضافة الى بوليمر (PVA) لها تأثير كبير على الخصائص الحرارية للأغشية المحضرة.

* درجة الانتقال الزجاجي لـ (PVA) النقي تبدأ بالزيادة بشكل غير مستقر عند التدعيم بأملاح الصوديوم بكافة النسب الوزنية ماعدا النسبة الوزنية (16wt%) لملح (NaI) والنسب الوزنية (2, 10) wt% لملح (Na₂S₂O₃.5H₂O) بالمقارنة مع (PVA) النقي.

* درجة الانصهار لـ (PVA) النقي أبدت سلوكاً غير مستقر إذ تزداد وتقل عند التدعيم بأملاح الصوديوم بكافة النسب الوزنية بالمقارنة مع (PVA) النقي.

* أظهرت منحنيات (TGA) أن (PVA) النقي يمر بمرحلتين لعملية التحلل الحراري وبفقدان كلي في الوزن مقداره (100%)، وعند التدعيم بأملاح الصوديوم أظهرت جميع النسب الوزنية لكلا الملحيتين فقداناً كلياً في الوزن أقل بالمقارنة مع (PVA) النقي ماعدا النسبة

الوزنية (2wt%) لملح (NaI)، وكذلك أظهرت النسب الوزنية (4, 6, 8, 10, 12, 14) wt% و (NaI) لملح (2, 4, 6, 10, 12) wt% لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) مرحلتين تحلل حراري لعملية فقدان في الوزن، بينما أظهرت النسبة الوزنية (14wt%) لملح (NaI) والنسب الوزنية (2,16) wt% لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ثلاث مراحل تحلل حراري لعملية فقدان في الوزن.

4- الاختبارات الميكانيكية:

* أن قيمة الصلادة لـ (PVA) النقي تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الصوديوم المضافة لتصل الى اعلى قيمة لها عند النسبتين الوزنيتين (4,8) wt% من التدعيم بأملاح (NaI) و ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) على التوالي، وتقل قيمة الصلادة عند النسبة الوزنية (16 wt%) لكلا الملحين بالمقارنة مع (PVA) النقي. وكذلك أن كل قيم (عدا القيمة عند النسبة الوزنية (4 wt%)). الصلادة للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بنسب وزنية مختلفة من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) هي اكبر من جميع قيم الصلادة للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI).

* أظهرت نتائج اختبار الشد للمترابك (PVA-NaI) بنسب وزنية مختلفة من ملح (NaI) قيماً غير مستقرة (نقصانا بالقيم عند بعض النسب الوزنية للتدعيم بملح (NaI)) لكل من متانة الشد، معامل يونك و الأستطالة حد الكسر بالمقارنة مع (PVA) النقي، بينما قيم متانة الشد و معامل يونك للمترابك (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) بنسب وزنية مختلفة من ملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) لتصل الى اعلى قيم لهم عند النسبة الوزنية (8 wt%) ثم تبدأ قيم متانة الشد ومعامل يونك بالنقصان بعد النسبة الوزنية (8 wt%) لملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، أما بالنسبة لقيمة الأستطالة حد الكسر بعد التدعيم بملح ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) فتبدأ بالنقصان بصورة غير مستقرة ومتفاوتة بالمقارنة مع (PVA) النقي.

Future Recommendations

(2-5) المشاريع المستقبلية

- 1- دراسة تأثير أختلاف الأوزان الجزيئية لبوليمر (PVA) على الخصائص الفيزيائية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم.
- 2- اجراء اختبارات اتلافية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم ومقارنة نتائجها مع نتائج الاختبارات اللاتلافية.
- 3- دراسة تأثير التشعيع على الخصائص الفيزيائية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم.
- 4- دراسة تأثير طريقة التحضير على الخصائص الفيزيائية للمترابكات (PVA - أملاح الصوديوم) بنسب وزنية مختلفة من أملاح الصوديوم.



المصادر

References

- [1]- W. J. Work, K. Horie and R. F. T. Stepto, "**Polymer Blends Definitions**", International Union of Pure and Applied Chemistry, Koba, (2004).
- [2]- D. B. Marghitu, "**Mechanical Engineering Hand Book**", Academic Press, Auburn, (2001).
- [3]- S. L. Kakani and A. Kakani, "**Material Science**", New Age International LTD Publishers, New Delhi, (2004).
- [4]- W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "**Materials science and Engineering An Introduction**", John wiley and sons, Inc., New York, (2014).
- [5]- R. F. Gibson, "**Principles of Composites Material Mechanics**", McGraw Hill, Inc., New York, (1994).
- [6]- B. S. Mitchell, "**An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineering**", 1th Edition, John wiley and sons, Inc., Hoboken, New jersey, (2004).
- [7]- G. Piatti, "**Advances in Composite Materials**", Applied Science Publishers LTD, London, (1978).
- [8]- M. M. Schwartz, "**Composite Materials Hand Book**", McGraw Hill Company, New York, (1984).
- [9]- J. W. Weeton, M. P. Dean and L.T. Karyn, "**Engineering's Guide to Composite Material**", Published by American Society for Metals, U.S.A., (1987).

- [10]- S. M. Lee Editer, "**International Encyclopedia of Composite**", VCH Publishers, Inc., New York, (1990).
- [11]- D. Hull, "**An Introduction to Composite Materials**", Cambridge University Press, First Published, New York, (1981).
- [12]- P. Ghosh, "**Polymer Science and Technology of Plastics and Rubbers**", Tata McGraw -Hill, New Delhi, (1990).
- [13]- J. P. Mercier, G. Zambelli and W. Kurz, "**Introduction to Materials Science**", University of Tennessee, Dept. of Materials Science and Engineering, Elsevier, (2002).
- [14]- C. A. Harper, "**Handbook of Plastics Elastomers and Composites**", McGraw Hill Companies, Inc., (2002).
- [15]- عدنان رعد أحمد السامرائي، "دراسة الخواص الفيزيائية لراتنج البولي استر الغير مشبع المقوى بمواد طبيعية كبدائل صناعية"، رسالة ماجستير، علوم الفيزياء، جامعة تكريت، (2004).
- [16]- H. S. Kaufman and J. J. Falcetta, "**Introduction of Polymer Science and Technology**", John Wiely and Sons, Inc., New York, (1997).
- [17]- كوركيس عبد آل آدم، حسين علي كاشف الغطاء، "تكنولوجيا وكيمياء البوليميرات"، كلية العلوم، جامعة البصرة، (1983).
- [18]- وسن جبار مناتي، "دراسة السلوك الدقائي لمادة متراكبة بوليميرية دقائفة"، رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، (2005).

- [19]- A. A. Mohammed, "**Plastics Chemistry**", Library Printing and Publishing, University of Mosul. (1993).
- [20]- A. Tager , "**Physical Chemistry of Polymers**", MIR Publishers, Moscow, (1972).
- [21]- M. Roohani, Y. Habib, N. M. Belgacem, G. Ebrahim, A. N. Karimi and A. Dufresne, "**Cellulose Whiskers Reinforced Polyvinyl Alcohol Copolymers Nanocomposites**", European Polymer Journal, Vol.44, pp. 2489-2498, (2008).
- [22]- C. C. Demerlis and D. R. Schoneker, "**Review of the Oral Toxicity of Polyvinyl Alcohol (PVA)**", Food and Chemical Toxicology, Vol.41, pp. 319-326, (2003).
- [23]- W. Zhang, X. Yang, C. Li, M. Liang, C. Lu and Y. Deng, "**Mechanochemical Activation of Cellulose and its Thermoplastic Polyvinyl Alcohol Ecomposites with Enhanced Physicochemical Properties**", Carbohydrate Polymers, Vol.83, pp. 257-263, (2011).
- [24]- R. J. Crawford, "**Plastic Engineering**", 2nd ed., Pergamonl Press, U.K, (1987).
- [25]- R. P. Sheldon, "**Composite Polymeric Material**" School of Materials Science Publishing, London, (1982).
- [26]- L. J. Broutman and R. H. Krock, "**Modern Composite Material**", Eddison Wisely, London, (1967).
- [27]- A. D. Jayatilaka, "**Fracture of Engineering Brittle Materials**", Applied Science, London, (1979).

- [28]- L. Holliday, "**Composite Material**", Elsevier Publishing, London, (1966).
- [29]- J. A. Manson, "**Polymer Blends and Composite**", Leaslie H. Speling, New York, (1978).
- [30]- L. J. Broutman and R. H. Krock, "**Composite Materials**", Vol.5, Academic Press, Inc., London, (1970).
- [31]- K. K. Chawla, "**Composite Materials: Science and Technology**", Springer, New York, (2012).
- [32]- 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).
- [33]- S. C. Sharma, "**Composite Materials**", Narosa Publishing House, India, (2000).
- [34]- W. Chen, X. Tao, P. Xue and X. Cheng, "**Enhanced Mechanical Properties and Morphological Characterizations of Poly (vinyl alcohol) -Carbon Nanotube Composite Films**", Applied Surface Science, Vol.252, pp. 1404-1409, (2005).
- [35]- P. B. Bhargav, V. M. Mohan, A. K. Sharma and V.V. R. N. Rao, "**Structural, Electrical and Optical Characterization of Pure and Doped Poly (vinyl alcohol) (PVA) Polymer Electrolyte Films**", International Journal of Polymeric Materials, Vol. 56, pp. 579-591, (2007).

- [36]- F. H. Abd El-kader, S. A. Gaafar, K. H. Mahmoud, S. I. Bannan and M. F. H. Abd El-kader, " **γ -Irradiation Effects on the Thermal and Optical Properties of Undoped and Eosin Doped 70/30 (wt/wt%) PVA/glycogen Films**", Current Applied Physics, Vol.8, pp.78-87, (2008).
- [37]- S. Patachia, C. Florea, C. Friedrich and Y. Thomann, "**Tailoring of Poly(vinyl alcohol) Cryogels Properties by Salts Addition**", Express Polymer Letters, Vol.3, No.5, pp. 320-331, (2009).
- [38]- A. Al-khodary, "**Vibrational, Thermal, Optical, and Magnetic investigations of PVA Films Filled with FeCl_3 and CoCl_2** ", Physica B 404, pp. 1287-1294, (2009).
- [39]- O. G. Abdullah, S. A. Hussen, "**Evolution of the Optical Properties of PVA Films Filled with Sodium Iodid**", Tikrit Journal of Pure Science, Vol. 16, No.4, pp. 195-200, (2011).
- [40]- O. G. Abdullah, B. K. Aziz and D. M. Salh, "**Structural and Optical Properties of PVA: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Polymer Electrolytes Films**", Indian Journal of Applied Research, Vol. 3, No.11, pp. 477-480, (2013).
- [41]- Z. Raheem, "**Energy Gap of PVA Complexed with NaI and NaCl Salts**", International Journal of Application, Vol.2, pp. 65-66, (2013).
- [42]- F. A. Mustafa, "**Optical Properties of NaI Doped Polyvinyl Alcohol Films**", Int. Phys. Sci. Research, Vol.1, No.1, pp.1-9, (2013).

- [43]- W. Li, Q. Wu, X. Zhao, Z. Huang, J. Cao, J. Li and S. Liu, **"Enhanced Thermal and Mechanical Properties of PVA Composites Formed with Filamentous Nanocellulose Fibrils"**, Carbohydrate Polymers, Vol.113, pp. 403-410, (2014).
- [44]- C. Ravindra, M. Sarswati, G. Sukanya, P. Shivalila, Y. Soumya and K. Deepak, **"Tensile and Thermal Properties of Polyvinyl Pyrrolidone/Vanillin Incorporated Polyvinyl Alcohol Films"**, Research Journal of Physical Sciences, Vol. 3, No. 8, pp. 1-6, (2015).
- [45]- S. A. Salman, A. A. Kamil and M. A. R. Iesa, "Preparation and Study of some Optical Properties of (PVA-FeCl₃) Composites Films" Vol. 6, No.4, pp. 1270-1280, (2016).
- [46]- D. Guo, **"Effect of Electron Beam Radiation Processing on Mechanical and Thermal Properties of Fully Biodegradable Crops Straw/Poly (vinyl alcohol) Biocomposites"**, Radiation Physics and Chemistry, Vol.130, pp. 202-207, (2017).
- [47]- S. B. Aziz, O. G. Abdullah, A. M. Hussein, R. T. Abdulwahid, M. A. Rasheed, H. M. Ahmed, S. W. Abdalqadir and A. R. Mohammed, **"Optical Properties of Pure and doped PVA:PEO Based Solid Polymer Blend Electrolytes: Two Methods For Band Gap Study"**, Vol.28, pp. 7473-7479, (2017).
- [48]- صبحي سعيد الراوي، شاکر جابر شاکر، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).
- [49]- R. A. Smith, **"Semiconductors"**, 2nd . ed. Cambridge University Press, Cambridge, (1978).
- [50]- يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).

- [51]- S. O. Kasap, "**Principles of Electronic Materials and Devices**", 2nd, McGraw- Hill, New York, (2002).
- [52]- I. H. Khdayer, "**Fabrication and Studing the Photoconducting Characteristics of in Sb Junction with Silicon as A Single Crystal semiconductor**", Ph. D Thesis, Baghdad University, (2005).
- [53]- C. M. wolfe, N. Holouyak and G. B. Stillman, "**Physical Properties of Semiconductor**", prentice Hall, New York, (1989).
- [54]- G. S. Y. Kumar, H. S. B. Naik, A. S. Roy, K. N. Harish and R. Viswanath, "**Synthesis Optical and Electrical Properties of ZnFe₂O₄ Nanocomposites**", Nanomater Nanotechnol, Vol.2, pp. 192-199, (2012).
- [55]- J. I. Pankove, "**Optical Processes Semiconductors**", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971).
- [56]- N. F. Mott, E. A. Davis , "**Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**", 2nd edition, Clarendon Press, (1979).
- [57]- مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزء الثاني، (1989).
- [58]- مارتن أ. كرين "الخلايا الشمسية"، ترجمة د. يوسف مولود مطبعة جامعة الموصل (1989).
- [59]- S. Shanthi, C. Subramanian and P. Ramasmy, "**Investigation on the Optical Properties Undoped Fluorine Doped and Antimony Doped tin Oxide Films**", Cryst. Res. Technol. Vol. 34, pp. 1037- 1046, (1999).

[60]- C. A. Hogarth and M. Y. Nadeem, "**The Optical Absorption Edge in State Amorphous Thin Films of Germania and of Germania with Barium Oxide**", Physics State Solid, Vol.68, pp. 181-184, (1981).

[61]- S. M. Sze, "**Semiconductors Devices**", John Wiley and Sons, Ins, (2002).

[62]- زياد طارق خضير، "دراسة الخواص البصرية وبعض الخواص الكهربائية لأغشية اوكسيد الكاديوم المطعم بأوكسيد الفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2003).

[63]- X. Zhang, S. Ma, F. Li. F. Yang, J. Liu and Q. Zhao, "**Effects of Substrate Temperature on the Growth Orientation and Optical Properties of ZnO:Fe Films Synthesized Via Magnetron Sputtering**", Journal of Alloys and Compounds, Vol.574, pp. 149-154, (2013).

[64]- George and C. K. V. kumari, "**Transparent Conductive Films of Thin Oxide Preparation and Properties**", Solid State Communication, Vol.46, pp. 541-546, (1983).

[65]- M. A. Omer, "**Elementary Solid State Physics**", Addison-Wesley Publishing, (1975).

[66]- K. L. Chopra, "**Thin Film Phenomena**", McGraw-Hill, New York, (1969).

[67]- F. J. Giessibl, "**Advances in Atomic Force Microscopy**", Reviews of Modern Physics, Vol.75, pp. 949-983, (2003).

[68]- A. S. Filonov and I. V. Yaminsky, "**Scanning Probe Microscopy, Image Technologies Center**", (2009).

- [69]- L. E. Chertora, **"Physics of Thin Films"**, Ludmia Eckertora, (1983).
- [70]- M. A. García-Lobato, A. Hernández-V, H. M. Hdz-García, A. I. Martínez and M. I. Pech-Canul, **"Fe₂O₃ Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis"**, Materials Science Forum, Vol.644, pp. 105-108, (2010).
- [71]- F. Liu, Y. Lai, J. Liu, B. Wang, S. Kuang, Z. Zhang, J. Li and Y. Liu, **"Characterization of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films at Different Deposition Temperature"**, Journal of Alloys and Compounds, Vol.493, No.1, pp. 305-308, (2010).
- [72]- K. L. Chopra and I. Kaur, **"Thin Film Device Applications"** Plenum Press, New York, (1983).
- [73]- M. Taki, **"Structural and Optical Properties of Cadmium Telluride Cd_xTe_{1-x} Thin Film by Evaporate Technique"**, International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, Vol.2, pp. 413-417, (2013).
- [74]- P. D. Rithcie, **"Physics of Plastics"**, Published for The Plastic Institute, London, (1965).
- [75] - E. O. Knuston and K. T. Whitby, **"Aerosol Classifications"**, Aerost Sc., Vol.6, pp. 443-451, (1975).
- [76]- D. A. Neamen, **"Semiconductor Physics and Devices, Australia"**, McGraw-Hill Education-Europe, London, United States, (1992).
- [77]- M. N. J. Al-Delaimi, **"The Effect of Ni, Cu, CB, Additives on Electrical, Optical and Mechanical Properties of PMMA"**, Ph.D. Thesis, University of Baghdad/College of Science, (1996).

- [78]- P. J. Nigrey, D. Maclunes, J. D. D. Nairns, A. J. Macdiarmid and A. G. Heegen, **"Conductive Polymer"**, R. B. Seymour, ed., Plenum Press, New York, (1981).
- [79]- 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, pp. 503-513, (2015).
- [80]- Z. Han and A. Fina, **"Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites"**, Progress in Polymer Science, Vol. 36, No7. pp. 914-944, (2011).
- [81]- 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, pp. 25-32, (2015).
- [82]- D. M. Price and M. Jarratt, **"Thermal Conductivity of PTFE and PTFE Composites"**, Material Characterization by Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 392–393, No.15, pp. 231–236, (2002).
- [83]- R. O. Bolt and J. G. Carrol, **"Radiation Effect of Organic Materials"**, Academic press, New York, (1963).
- [84]- Y. Sheng, S. Jiang and H. Tsao, **"Effects of Geometrical Characteristics of Surface Roughness on Droplet Wetting"**, The Journal of Chemical Physics, Vol.27, pp. 234704-1–234704-7, (2007).
- [85]- T. G. Fox and P. J. Flory, **"The Glass Temperature and Related Properties of Polystyrene Influence of Molecular Weight"**, Polymer Chemistry, Vol.14, pp. 315-319, (1954).

[86]- 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, pp. 3710-3714, (1974).

[87]- A. Konp and W. Scheib, **"Chemistry and Application of Phenolic Resin"**, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York (1979).

[88]- د. كوركيس عبد ال ادوم و د. ذنون محمد عزيز **"كيمياء الجزيئات الكبيرة"**، مطبعة جامعة البصرة، البصرة، (1985).

[89]- M. P. Stevens, **"Polymer Chemistry An Introduction"**, Addition-Wesley Publishing Company, Inc., London, (1975).

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

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

[92]- A. K. Kaw, **"Mechanics of Composite Materials"**, 2nd Edition, Taylor and Francis Group, LLC, New York, (2006).

[93]- قصي كمال الجبوري، **"دراسة الخواص الميكانيكية لمواد متراكبة مقواة بأسلاك معدنية"**، رسالة ماجستير، قسم هندسة المكائن والمعدات، الجامعة التكنولوجية، (1998).

[94]- J. R. Davis, **"Tensile Testing"**, 2nd Ed., ASM International, pp. 77-82, (2004).

[95]- محمد داوود، **"دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمتراكبات بوليميرية بإضافة مواد سيراميكية"**. رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، جامعة الانبار، (2012).

- [96]-https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_of_UV-visible_spectrophotometer.png
- [97]- ميادة فيصل خليل، "تحضير ودراسة خصائص متراكبات (بولي فنائيل - أملاح البوتاسيوم)" رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالى، (2016).
- [98]- A. El-Khodary, "**Evolution of the Optical, Magnetic Morphological Properties of PVA Films with CuSO₄**", Physica B 405, pp. 3401-3408, (2010).
- [99]- N. M. Jalal, Z. A. Ali, S. A. Allami, S. M. Hassan and M. R. Ali, "**Effect of Lithium Chloride Addition on the Electrical Conductivity of Polyvinyl Alcohol Films**", American Journal of Engineering Research (AJER), Vol.6, pp. 337-343, (2017).
- [100]- V. Kovacevic, M. Leskovac, S. Blagojevic "Morphology and Failure in Nanocomposites. Part II: Surface Investigation", Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 16, PP. 1915-1921 (2002).
- [101]- I. S. Elashmawi, E. M. Abdelrazek and A. Y. Yassin, "Influence of NiCl₂/CdCl₂ as Mixed Filler on Structural, Thermal and Electrical Properties of PVA/PVP Blend", British Journal of Applied Science & Technology, Vol.4, pp. 4263-4279, (2014).
- [102]- S. El-sayed, K. H. Mahmoud, A. A. Fatah and A. Hassen, "**DSC, TGA and Dielectric Properties of Carboxymethyl cellulose/Polyvinyl Alcohol Blends**", Physica B, Vol. 406, pp. 4068-4076, (2011).
- [103]- O. W. Guirguis and T. H. Moselhey, "**Thermal and Structural Studies of Polyvinyl Alcohol and Hydroxypropyl Cellulose Blends**", Natural Science, Vol.4, No.1, pp. 57-67, (2012).

- [104]- L. C. Shen, "Studies on the Effect of Nanosized Ceramic Filler Polyvinyl Alcohol/Lithium Perchlorate Based Polymer Electrolytes", M.SC, Thesis, University of Malaya, Faculty of Science, Department of Physis, (2012).
- [105]- R. Singh, S. G. Kulkarni and N. H. Naik, "**Effect of Nano Sized transition Metal Salts and Metals on Thermal Decomposition Behavior of Polyvinyl Alcohol**", Advanced Materials Letters, Vol. 4, No. 1, pp. 82-88, (2013).
- [106]- A. M. Shehap, "**Thermal and Spectroscopic Studies of Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxy Methyl Cellulose Blends**", Egypt. J. Solids, Vol. 31, No.1, pp. 75-91, (2008).
- [107]- N. A. Betti, "**The Effect of Cesium Chloride on Thermal Properties of Polyvinyl Alcohol**", Eng. & Tesh. Journal, Vol. 34, No. 12, (2016).
- [108]- سہامۃ عیسیٰ صالح، کاظم مطر شیبیب وقحطان عدنان حمد، "دراسة الخواص الميكانيكية لمواد متراكبة ذات أساس بوليمري مدعمة بالألياف والدقائق"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 28، العدد 4، (2010).
- [109]- X. D. Yu, M. Malinconico and E. Martuscelli, "**Highly Filled Particulate Composites Enhancement of Performances by Using Compound Coupling Agents**", Journal of Materials Science, Vol.25, pp. 3255-3261, (1990).

Abstract

The pure polymer (PVA) filler with sodium salts (NaI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) with different weight ratios ((2,4,6,8,10,12,14,16) wt%) have been prepared by using casting method. The optical, thermal and mechanical properties of (PVA- sodium salts) composites have been studied.

The transmission and absorption spectra have been recorded in the wavelength range (190-1100) nm, the effect of the weight ratio of the added sodium salts on the optical parameters such as (transmittance, absorbance, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient and real and imaginary parts of dielectric constant) of (PVA - sodium salts) composites were studied. The experimental results shown that the transmittance of (PVA - sodium salts) composites decreases with the increase of the weight ratio of the added sodium salts while the absorbance, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient and real and imaginary parts of dielectric constant were increased with increasing of weight ratio for the added sodium salts. Moreover, the results show that the electronic transitions was indirect electronic transitions, and that the energy gap decreases with the increase of the weight ratio of the added sodium salts (6.122-5.016) eV for the (NaI) salt and (6.122-5.016) eV for the ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt, and Urbach energy has proportionality behavior with the energy gap since Urbach energy decreases by increasing the weight ratio of the added sodium salts from (129.99-716.02) meV for the (NaI) salt and (418.81-716.02) meV for the ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt.

The results of (FTIR) tests for pure (PVA) have been shown after filling with different weight ratios of the sodium salts that the absorption band of the hydroxyl group (-OH) shifted towards the higher wavenumbers of all weight ratios for the (NaI) salt, while the absorption band shifted towards the lower wavenumbers when it is filler by the

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt for all its weight ratios, while the non-symmetric stretching (C-H) bond showed a shift toward higher wavenumbers for all weight ratios of (NaI) salt and at the weight ratios (2, 4, 6, 8, 12) wt% for ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt, and the (C=O) bond showed a shifted towards higher wavenumbers for all weight ratios of (NaI) salt and at the weight ratios (4, 6, 8, 12) wt% for ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt, and the (C=C) bond showed a shifted towards lower wavenumbers of all weight ratios of salts with effective of the two types of (-CH₂) bond (the wavenumber changing of them) by the filling with the sodium salts.

The results of the study of effect of the weight ratio of the added sodium salts on the thermal properties of (PVA - sodium salts) composites showed that the thermal conductivity coefficient began to increase in an unstable with increasing of weight ratio of the added sodium salts, except the weight ratio (6, 14, 16) wt% for ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt compared with pure (PVA), the differential scanning calorimetric (DSC) test showed began an unstable increase for glass transition by increasing the weight ratio of the added (NaI) salt except the weight ratio (16 wt%) compared with pure (PVA) and for most weight ratios of the added ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt compared with pure (PVA), while the melting point showed unstable behaviour at the filling by sodium salts compared with pure (PVA), Moreover, (TGA) curves showed that the pure (PVA) underwent two stages of thermogravimetric decomposition process for total weight loss (100%), and the weight ratios of the added sodium salts showed two and three stages of thermogravimetric decomposition of the weight loss process and total weight loss are lower compared with pure (PVA).

The effect of the weight ratio of the added sodium salts on the mechanical properties of (PVA - sodium salts) composites have been studied, the experimental results showed that the hardness began to

increase in an unstable with increasing the weight ratio of the added sodium salts except the weight ratio (16 wt%) for both salts compared with pure (PVA), while the experimental results of the tensile test for (PVA- NaI) composite showed unstable values for (tensile strength, strain at break and Young's modulus) after filling by different weight ratios of the (NaI) salt compared with pure (PVA), while the (PVA- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) composite, the tensile strain value began to increase in an unstable with increasing of weight ratio of ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt except the weight ratio (16 wt%) compared with pure (PVA), while the value of Young's modulus began unstable increasing with increase of weight ratio of ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt, and while the strain at break began unstable decreasing value with increase of weight ratio of ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) salt.



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



Study the Effect of Sodium Salts on Some Physical Properties of Polymer Polyvinyl Alcohol (PVA)

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science-University
of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Science in Physics

by

Hudaa Turki Homad

B. Sc. in Physics (2014)

Supervised by

Prof. Sabah Anwer Salman (Ph.D.)

2018 A.D.

1439 A.H.