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

# دراسة تأثير إضافة ملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$) على بعض الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لبوليمر بولي فينيل الكحول (PVA)

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

**إكرام مهدي صبار الكرخي**

بكالوريوس علوم فيزياء (٢٠١٥م)

بأشراف

**أ. د.صباح انور سلمان**

٢٠٢٢م ١٤٤٤هـ

بسم الله الرحمن الرحيم

(قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا

عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ)

(صدق اللّهُ العظيم)

سورة البقرة آية (32)

# الأهداء

ألهم ما توفيقنا إلا بك . . . فاللهم وفقنا وسددنا وأكرمنا بكرمك . . . الذي لاحدود له . . . ويسر لنا طريقنا وارزقنا ما يرضيك ويرضينا . . . . . يا وسع الجود والكرم . . . (الله عزوجل) .

الى أرواحاً سكنت تحت التراب ومازالت معي . . . رحم الله قلوباً رحلت ولم تنسى . . . وجبر الله قلوباً أشتاقت فدعت . . . اللهم طيب ثرى (أمي) وأخواني (صباح وصادق) وأكرم مثواهم وأجعل الجنة مستقرهم ومأواهم

الى رجل الكفاح . . . الى من خلق في نفسي روح الأصرار . . . الى الصرح العظيم الذي جعلني أفتخر أنني أبنته الصغيرة . . . الى قدوتي ومثلي الأعلى في الحياة . . . . الى من رفعت راسي عالياً أفتخاراً بـه . . . أرجو من الله أن يمـد في عمرك لترى ثماراً قد حان قطافها بعد طول أنتظار . . . (والدي) .

الى القلب النقي الذي يمدني بالأمان . . . الى أروع من جسد الحب بكل معانيه . . . فكان السند والعطاء . . . قدم لي الكثير في صور من صبر وأمل ومحبة . . . لن أقول شكراً . . . بل سأعيش الشكر معك دائماً . . . (زوجي)

الى بـذرة الفـؤاد . . . وأمـل الغـــد . . . طفلي (غيوثي) .

الى من هم عزوتي وبهم تكتمل فرحـتي . . . أخواني وأخواتي .

الى كل هولاء أهدي هذه الرسالة راجياً من الله أن تكون نافذة علم وبطاقة معرفة . . . وأن ينفعنا وينفع بنا .

إكرام

# شكر وتقدير

قال تعالى ﴿ ومن يشكر فإنّما يشكر لنفسه ﴾ (لقمان :12)

أيام مضت من عمرنا بدأناها بخطوة وها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام كان هدفنا فيها واضحاً وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه والوصول اليه مهما كان صعباً وهانحن وصلنا وبأيدينا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص حتى لاتنطفي فالشكر لله اولاً واخيراً الذي وفقنا في أتمام هذا البحث العلمي والحمد لله حمداً كثيراً .

ولايسعني إلا أن أتقدم بالشكر واقر بالفضل والمعروف لكلَ من أسهم في أنجاز هذا البحث وأخص بالذكر المشرف الأستاذ الدكتور ( صباح أنور سلمان ) فقد كان حريصا على قراءة كل ما أكتب ثم يوجهني إلى ما يرى بأرق عبارة وألطف إشارة، فله مني وافر الثناء وخالص الدعاء .كما أتقدم بالشكر الجزيل لكل من أسهم في أنجاز هذا البحث ومدّ يد العون ، وأخص بالذكر منهم عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الفيزياء، كما لا أنسى أن أتقدم بأرقى وأثمن عبارات الشكر والتقدير الى جميع أساتذتي في قسم الفيزياء .

وأقدم جزيل شكري وأمتناني الى زملاء الدراسة جميعاً .والى كل من قدم لي فائدة أو أعانني بمرجع ذاكراً منهم (المدرس المساعد سلمى و المدرس المساعد علي) أسأل الله ان يجزيهم عني خيراً وان يجعل عملهم في ميزان حسناتهم وفي الختام اقدم شكري وعرفاني بالجميل الى افراد اسرتي (عائلة زوجي) لما منحوني من رعاية وتشجيع طيلة مدة الدراسة والبحث ومواكبتهم كل حرف خط في متن هذه الرسالة داعيةً من الله عز وجل ان يمدهم بالصحة والعافية والى كل من نساه القلم وحفظه القلب .

إكرام

# الخلاصـــــة

حضـرت أغشـية بـوليمر (PVA) النقيـة والمدعمـة بملـح $CdCl_2.H_2O$ بنسـب وزنيـة مختلفـة (1,3,5,7,9,11,13,15) wt%)) بأستعمال طريقة الصب. حيث تمت دراسـة الخصـائص الحراريـة والميكانيكيـة والكهربائيـة (العزليـة) والبصـرية والكثافـة الحقيقيـة والمسـامية الظاهريـة والامتصـاصـية المائية لأغشية المتراكبات كافة.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الخصائص الحراريـة لأغشـية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$)، واظهرت النتائج العملية أن معامل التوصيل الحراري يسلك سلوكاً غير منـتظم مـع زيـادة النسـبة الوزنيـة للملـح المضـاف، وأن أغشـية المتراكبـات كافـة تمتلـك معامـل توصيل حراري صغير جداً لذلك يمكن أن تكون بمثابة درع عازل للحرارة. وأظهر الفحص بجهاز المسعر الحراري التفاضلي ( DSC) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بـأن درجـة الانتقـال الزجاجي ($T_g$) تبدأ بالزيـادة بشكل غير منـتظم مـع زيـادة النسبة الوزنيـة للمـــلح المضـــــاف. وأن درجـــة الانصـــهار البـلورية ($T_m$) تسلك سلوكآ غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنيـة للملـح المضـاف بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الخصائص الميكانيكية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$)، وأظهرت النتائج العملية بأن الصلادة (Shore D) تزداد مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف لتصل الى أعلى قيمة لها عند النسبة الوزنية (7wt%) ثم تقل مـع زيـادة النسبة الوزنية للـملح المضاف. ووجد أن قيمة طاقة الكسر وقيمة مقاومة الصدمة تزدادان بزيادة النسبة الوزنية للملح المضاف. وكذلك تناقص قيم خصـائص الشدّ المتمثلة بمتانة الشد القصـوى ومعامـل يونـك لأغشية المتراكبات كافة (عند اغلب النسب الوزنيـة للتدعيم بملـح $CdCl_2.H_2O$) بالمقارنـة مـع غشـاء بوليمر (PVA) النقي.

تـم دراســة تــأثير النسـبة الوزنيــة لملـح $CdCl_2.H_2O$ المضــاف علــى الخصــائص الكهربائيــة (العزلية) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$)، واظهـرت النتـائج العمليـة تنـاقص ثابـت العـزل الكهربائي بزيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة، بينما أظهرت النتائج العملية ايضـاً زيـادة التوصـيلية الكهربائيـة المتناوبـة مـع زيـادة التـردد ولأغشـية المتراكبـات كافـة، وكـذلك زيـادة كـلاً مـن ثابـت العـزل

الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف عند نفس التردد ولهذا يمكن ان تستعمل هذه الاغشية المحضرة في صناعة البطاريات الكهربائية.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الخصائص البصرية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$)، حيث سجل طيفا النفاذية والامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (190-1100)، ووجد أن فجوة الطاقة تقل بزيادة النسبة الوزنية للملح المضاف، وأظهرت النتائج أن الانتقالات الالكترونية غير مباشرة مسموحة لذلك فأن الأغشية المحضرة يمكن أن تكون بمثابة درع ممتاز للأشعة فوق البنفسجية.

وتم ايضاً دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$)، وتبين بأن الكثافة الحقيقية تزداد مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف. وأن المسامية الظاهرية تقل مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف. وأن الامتصاصية المائية تقل مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف.

# قائمة المحتويات


| التسلسل | الموضوع | الصفحة |
|---|---|---|
| | الخلاصة | |
| | المحتويات | I-III |
| | قائمة الرموز | IV-V |
| | قائمة المختصرات | VI |
| | قائمة الجداول | VII |
| | قائمة الاشكال | VIII-X |
| | **الفصل الاول: (المقدمة والدراسات السابقة)** | |
| (1-1) | المقدمة | 1 |
| (2-1) | المواد المتراكبة | 1 |
| (1-2-1) | المادة الأساس | 2 |
| (1-1-2-1) | البوليمرات | 3 |
| (2-1-2-1) | تصنيف البوليمرات | 5 |
| (3-1-2-1) | بولي فاينيل الكحول | 8 |
| (2-2-1) | مواد التدعيم | 9 |
| (1-2-2-1) | كلوريد الكادميوم المائي | 11 |
| (3-2-1) | السطح البيني وقوة الترابط | 11 |
| (3-1) | الدراسات السابقة | 13 |
| (4-1) | الهدف من الدراسة | 19 |
| | **الفصل الثاني: (الجزء النظري)** | |
| (1-2) | المقدمة | 20 |
| (2-2) | الخصائص الحرارية | 20 |
| (1-2-2) | التوصيلية الحرارية | 20 |
| (2-2-2) | درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) | 22 |
| (3-2-2) | درجة الانصهار البلورية ($T_m$) | 23 |
| (3-2) | الخصائص الميكانيكية | 24 |
| (1-3-2) | أختبار الصلادة | 24 |
| (2-3-2) | أختبار الصدمة | 25 |
| (3-3-2) | أختبار الشد | 27 |
| (1-3-3-2) | منحني (الاجهاد – الانفعال) | 28 |
| (4-2) | الخصائص الكهربائية (العزلية) | 31 |
| (5-2) | الخصائص البصرية | 38 |

| التسلسل | الموضوع | الصفحة |
|---|---|---|
| (1-5-2) | حافة الامتصاص الاساسية | 39 |
| (2-5-2) | النفاذية (T) | 41 |
| (3-5-2) | الامتصاصية | 41 |
| (4-5-2) | الانتقالات الكترونية | 41 |
| (1-4-5-2) | الانتقالات الكترونية المباشرة | 42 |
| (2-4-5-2) | الانتقالات الكترونية غير المباشرة | 43 |
| (6-2) | الكثافة الحقيقية | 45 |
| (7-2) | المسامية الظاهرية | 46 |
| (8-2) | الامتصاصية المائية | 47 |
| **الفصل الثالث: (الجزء العملي)** | | |
| (1-3) | المقدمة | 48 |
| (2-3) | المواد المستخدمة | 48 |
| (1-2-3) | مادة الاساس | 48 |
| (2-2-3) | مواد التدعيم | 49 |
| (1-2-2-3) | كلوريد الكادميوم المائي | 49 |
| (3-3) | الاجهزة المستخدمة وطريقة تحضير العينات | 49 |
| (1-3-3) | الاجهزة االمستخدمة | 49 |
| (2-3-3) | تحضير غشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ | 53 |
| (4-3) | الفحوصات والاختبارات والاجهزة المستخدمة | 54 |
| (1-4-3) | الفحوصات الحرارية | 54 |
| (1-1-4-3) | فحص التوصيلية الحرارية | 54 |
| (2-1-4-3) | فحص المسعر الحراري التفاضلي | 55 |
| (2-4-3) | الاختبارات الميكانيكية | 57 |
| (1-2-4-3) | أختبار الصلادة | 57 |
| (2-2-4-3) | أختبار الصدمة | 58 |
| (3-2-4-3) | أختبار الشد | 59 |
| (3-4-3) | الفحوصات الكهربائية | 60 |
| (4-4-3) | الفحوصات البصرية | 61 |
| (5-4-3) | الفحوصات(الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية) | 61 |

| الفصل الرابع: (النتائج والمناقشة) | | |
|---|---|---|
| **التسلسل** | **الموضوع** | **الصفحة** |
| (1-4) | المقدمة | **63** |
| (2-4) | الفحوصات الحرارية | **63** |
| (1-2-4) | فحص التوصيلية الحرارية | **63** |
| (2-2-4) | فحص درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) | **65** |
| (3-2-4) | فحص درجة الانصهار البلورية ($T_m$) | **66** |
| (3-4) | الاختبارات الميكانيكية | **70** |
| (1-3-4) | أختبار الصلادة | **70** |
| (2-3-4) | أختبار الصدمة | **71** |
| (3-3-4) | أختبار الشد | **73** |
| (4-4) | الفحوصات الكهربائية | **78** |
| (1-4-4) | ثابت العزل الكهربائي | **78** |
| (2-4-4) | التوصيلية الكهربائية المتناوبة | **80** |
| (5-4) | الفحوصات البصرية | **81** |
| (1-5-4) | فجوة الطاقة للأنتقال غير المباشر المسموح | **81** |
| (6-4) | فحص الكثافة الحقيقية | **83** |
| (7-4) | فحص المسامية الظاهرية | **85** |
| (8-4) | فحص الامتصاصية المائية | **86** |
| (9-4) | الاستنتاجات | **88** |
| (10-4) | المشاريع المستقبلية | **90** |

# قائمة الرموز

| الرمز | المعنى | الوحدة |
|---|---|---|
| $\alpha$ | معامل الامتصاص | $cm^{-1}$ |
| $E_g$ | فجوة الطاقة | eV |
| $E_u$ | طاقة اورباخ | meV |
| $h\upsilon$ | طاقة الفوتون | eV |
| T | النفاذية | - |
| A | الامتصاصية | - |
| R | الانعكاسية | - |
| $E_g^{opt}$ | فجوة الطاقة البصرية للانتقال الالكتروني غيرالمباشر | eV |
| K | متجة الموجة | $cm^{-1}$ |
| Q | كمية الحرارة المنتقلة | J |
| k | معامل التوصيل الحراري | W.m/K |
| $T_A$, $T_B$, $T_C$ | تمثل درجة حرارة القرص (A, B and C) | °C |
| e | كمية الطاقة (قرص لي) | $W.m^2/K$ |
| d | سمك القرص (قرص لي) | m |
| r | نصف قطر القرص (قرص لي) | m |
| V | فرق الجهد على طرفي ملف المسخن | V |
| I | التيار الكهربائي المار في ملف المسخن | A |
| $T_g$ | درجة الانتقال الزجاجي | °C |
| $T_m$ | درجة الانصهار البلورية | °C |
| $\varepsilon$ | سماحية المادة العازلة | Farad/m |
| q | الشحنه المخزونة | Coulmbs |
| $\varepsilon_o$ | سماحية الفراغ | Farad/m |
| $d_{dis}$ | المسافة الفاصلة بين اللوحين | m |
| $C_o$ | السعه بوجود الفراغ | Farad |
| C' | السعة بوجود مادة عازلة | Farad |
| $\varepsilon_r'$ | ثابت العزل الكهربائي | - |

| الرمز | المعنى | الوحدة |
|---|---|---|
| Tan δ | ظل زاوية الفقد | - |
| σ | التوصيلية الكهربائية للمادة | S/m |
| $\sigma_{a.c}$ | التوصيلية الكهربائية المتناوبة للمادة | S/m |
| $\sigma_{d.c}$ | التوصيلية الكهربائية المستمرة للمادة | S/m |
| $\vec{E}$ | شدة المجال الكهربائي المسلط | V/m |
| $\alpha_e$ | الاستقطابية الالكترونية | - |
| $\alpha_i$ | الاستقطابية الايونية | - |
| $\alpha_d$ | الاستقطابية الاتجاهية | - |
| $\overrightarrow{m_e}$ | عزم ثنائي القطب الالكتروني | D |
| $\overrightarrow{m_i}$ | عزم ثنائي القطب الايوني | D |
| $\overrightarrow{m_d}$ | عزم ثنائي القطب الاتجاهي | D |
| $K_B$ | ثابت بولتزمان | J/K |
| U.T.S | متانة الشد القصوى | $N/m^2$ |
| $\vec{P}_i$ | الاستقطاب الايوني | $C/m^2$ |
| $\vec{P}_e$ | الاستقطاب الالكتروني | $C/m^2$ |
| $\vec{P}_d$ | الاستقطاب الاتجاهي | $C/m^2$ |
| $\vec{P}_s$ | استقطاب الشحنة الفراغية | $C/m^2$ |
| $Y_m$ | معامل يونك | $N/m^2$ |
| E | طاقة الكسر | $Kg.m^2/sec^2$ |
| $\rho_t$ | الكثافة الحقيقية | $g/cm^3$ |
| D | كثافة الماء المقطر | $g/cm^3$ |
| W | الوزن | g |
| A.P | المسامية الظاهرية | - |
| W.A | الامتصاصية المائية | - |
| P | ثابت يعتمد على طبيعة المادة | - |

# قائمة المختصرات

| المختصر | المعنى |
|---|---|
| **PVA** | بولي فاينيل الكحول |
| **MMC** | المتراكبات المعدنية |
| **CMC** | المتراكبات السيراميكية |
| **PMC** | المتراكبات البوليمرية |
| **DSC** | المسعر الحراري التفاضلي |
| **UV** | الاشعة فوق البنفسجية |
| **VIS** | الاشعة المرئية |
| **FTIR** | تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء |
| **XRD** | حيود الاشعة السينية |
| **$CdCl_2. H_2O$** | كلوريد الكادميوم المائي |

# قائمة الجداول


| الجدول | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| (1-3) | مخطط الابعاد القياسية للقوالب | 52 |
| (2-3) | النسب الوزنية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) | 54 |
| (1-4) | قيمة معامل التوصيل الحراري لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 64 |
| (2-4) | قيمة درجة الانتقال الزجاجي لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 65 |
| (3-4) | قيمة درجة الانصهار البلورية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 66 |
| (4-4) | قيمة الصلادة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 71 |
| (5-4) | قيمة طاقة الكسر و مقاومة الصدمةلأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 73 |
| (6-4) | قيمة متانة الشد القصوى و معامل يونك لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح ($CdCl_2.H_2O$) | 77 |
| (7-4) | قيمة فجوة الطاقة للأنتقال غير المباشرالمسموح لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 83 |
| (8-4) | قيمة الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 84 |
| (9-4) | قيمة المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 86 |
| (10-4) | قيمة الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 87 |

# قائمة الاشكال


| الشكل | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| (1-1) | أشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر | 4 |
| (2-1) | الصيغة التركيبية لبولي فينيل الكحول | 8 |
| (3-1) | بعض انواع المواد المتراكبة | 9 |
| (1-2) | مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) | 22 |
| (2-2) | منحني (الاجهاد – الانفعال) لمادة بوليمرية | 30 |
| (3-2) | أنواع الاستقطاب | 37 |
| (4-2) | مناطق حافة الأمتصاص الاساسية | 40 |
| (5-2) | انواع الأنتقالات الألكترونية | 44 |
| (1-3) | صورة بوليمر (PVA) | 48 |
| (2-3) | صورة ملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$) | 49 |
| (3-3) | صورة الميزان الكتروني الحساس | 50 |
| (4-3) | صورة الخلاط المغناطيسي | 51 |
| (5-3) | صورة جهاز فحص التوصيلية الحرارية (قرص لي) | 55 |
| (6-3) | مخطط جهاز (DSC) | 56 |
| (7-3) | مخطط جهاز أختبار الصلادة | 57 |
| (8-3) | صورة جهاز أختبار مقاومة الصدمة | 58 |
| (9-3) | صورة جهاز أختبار الشد | 59 |
| (10-3) | صورة جهاز (LCR Metter) | 60 |
| (11-3) | مخطط جهاز (UV-ViS) | 61 |
| (12-3) | صورة ميزان الغمر | 62 |
| (1-4) | معامل التوصيل الحراري لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 64 |
| (2-4) | مخطط (DSC) الحراري الوزني لغشاء بوليمر (PVA) النقي ولأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (1,3) من ملح $CdCl_2.H_2O$ | 67 |

| الشكل | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| (3-4) | مخطط (DSC) الحراري الوزني لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (5,7,9) من ملح $CdCl_2.H_2O$ | 68 |
| (4-4) | مخطط (DSC) الحراري الوزني لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (11،13,15) من ملح $CdCl_2.H_2O$. | 69 |
| (5-4) | الصلادة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 70 |
| (6-4) | طاقة الكسر لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 72 |
| (7-4) | مقاومة الصدمة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 72 |
| (8-4) | منحني (الاجهاد - الانفعال) لغشاء بوليمر (PVA) النقي | 74 |
| (9-4) | منحني (الاجهاد- الانفعال) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (3,7) من ملح $CdCl_2.H_2O$ | 75 |
| (10-4) | منحني (الاجهاد - الانفعال) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (11،15) من ملح $CdCl_2.H_2O$ | 76 |
| (11-4) | متانة الشد القصوى لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | 77 |
| (12-4) | معامل يونك لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$. | 78 |
| (13-4) | ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$ | 79 |

| الشكل | العنوان | الصفحة |
|---|---|---|
| (14-4) | التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$. | **80** |
| (15-4) | فجوة الطاقة للأنتقال غير المباشر المسموح لغشاء بوليمر (PVA) النقي ولأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية (3,7,11,15) wt% من ملح $CdCl_2.H_2O$. | **82** |
| (16-4) | الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | **84** |
| (17-4) | المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | **85** |
| (18-4) | الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ | **87** |

# الفصل الأول

## المقدمة والدراسات السابقة

## (1-1) المقدمة Introduction

شهد علم البوليمرات تطورا كبيرا في السنوات الاخيرة، ولقد دخلت في تفاصيل الحياة اليومية و حلت محل العديد من المواد التقليدية في شتى المجالات، و ثبتت أهميتها في العديد من الإستعمالات التي تعزى الى صفاتها الميكانيكية و الكيميائية التي جعلتها تنافس المواد التقليدية المستعملة، وإن الصفات المميزة لها لم تبرز الا في بداية القرن العشرين إذ شهد العالم بدايات القفزات التكنولوجية على يد العالم (Staundiger) في عام (1920) وهو أول من وضع اللبنة الاساسية لعلم البوليمر بأقتراحه فرضية الجزيئات الكبيرة، و لقد استمرت البحوث والدراسات على هذه المواد ولا سيما في أثناء الحرب العالمية الثانية بشكل كثيف وسريع، إذ بدأت الدول تتسابق بإنتاج العديد من أنواع البوليمرات الصناعية والمتراكبات المحضرة منها [1]. وإن كثيرمن التطبيقات التكنولوجية والصناعات الحديثة غير الاعتيادية تحتاج الى مواد لها مزيج من الخصائص، إذ أصبحت الحاجة الى مواد بدائل ذات إستعمالات صناعية متعددة يجب أن تمتاز هـــذه المواد البدائل بمواصفات وخصائص نوعية عالية ذات تكلفة واطئة من الناحية الإقتصـــادية ولـــــذلك تم إنتاج مواد تعرف بالمواد المتراكبة [2].

## (2-1) المواد المتراكبة Composite Materials

نظراً الى أمتلاك المواد المتراكبة بعض الخصائص التي تتناسب مع العديد من التطبيقات الصناعية لهذا أصبحت هذه المواد ذات مكانة مرموقة بين المواد الهندسية المختلفة [3]، وتعرف المواد المتراكبة هي تلك الأنظمة الناتجة من إشتراك مادتين أو أكثر، وتمثل كل مادة طورا منفصلا في النظام، وذلك للحصول على مواد جديدة تختلف خصائصها عن خصائص المواد الاولية الداخلة في تحضير المادة المتراكبة بحيث تتجاوز الصفات غير المرغوب فيها لتصبح أكثر ملاءمة للتطبيقات الصناعية ويقصد بالصفات المرغوبة للمواد المتراكبة هي عبارة عن صفات المكونات الاساسية للمادة المتراكبة التي تعتمد على كل من [4]:

1- المادة الأساس (Matrix Material).

2- مواد التدعيم (Reinforcement Materials).

3- السطح البيني وقوة التلاصق (Interface and Bonding).

## (1-2-1) المـادة الاسـاس Matrix Material

هي إحدى مكونات المادة المتراكبة وتسمى أيضاً بالوسط، وأن وظيفتها الأساسية هي القيام بربط مادة التدعيم، وعند تسليط حمل على المادة المتراكبة فان المادة الأساس ستتشوه وتوزع الاجهادات على مواد التدعيم، و كذلك للمادة الأساس وظائف أخرى مثـــل: محافظتها على مواد التدعيم من الظروف الجوية كالأكسدة والتآكل وكـــذلك التغير في درجات الحرارة. وفي بعض الأحيان تكون المادة الأساس هي المفتاح لتدعيم المادة المتراكبة، لذا يكون اختيارها على أساس تحسينها للخصائص الكهربائية أو الحرارية أو لسهولة التشكيل. أما مواصفات المادة الأساس فهي منخفضة الكثافة وذات مقاومة وصلابة منخفضتين مقارنة بمواد التدعيم [5]. وأن المادة المتراكبة يمكن أن تصنف بالأعتماد على المادة الاساس إلى:

### 1- المتراكبات ذات الأساس المعدني Metallic Matrix Composites (MMC)

في هذا الصنف من المواد المتراكبة تكون المادة ذات أساس سبائكي أو معدني نقي وتدعم هذه المتراكبات بمواد على هيئة (شعيرات أو ألياف أودقائق) لكي يتم الحصول على مواد متراكبة تكون ذات خصائص ميكانيكية جيدة ملائمة للتطبيقات المختلفة. وتمتاز هذه المتراكبات المعدنية بوجود ترابط وثيق بين المادة الأساس ومواد التدعيم، فضلاً عن إمكانية حدوث عملية إنتشار فيما بينهما، ولهذا السبب يتطلب وجود استقرارية فيزيائية و كيمائية للطورين (مواد التدعيم والمادة الاساس). إذ تمتاز المواد المتراكبة المعدنية بالتحمل الحراري العالي وبالكثافة ومقاومة عاليتين ومعامل تمدد حراري واطئ ومتانة عالية وموصلية حرارية عالية فضلا عن استقرارية بالأبعاد [6,7].

### 2- المتراكبات ذات الأساس السيراميكي Ceramic Matrix Composites (CMC)

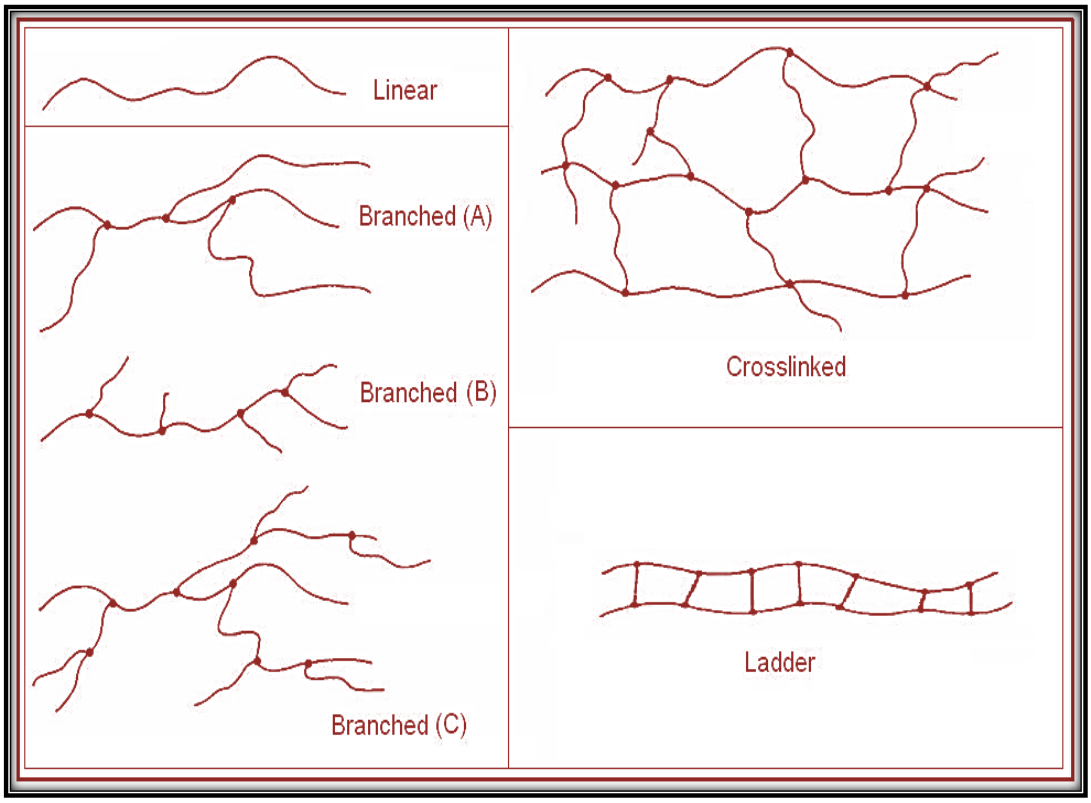
في هذا الصنف من المواد المتراكبة تكون المادة الأساس عبارة عن مادة سيراميكية عادة يتم التدعيم فيها بإستعمال الحبيبات اوالألياف القصيرة أو مايسمى (Whiskers) مثل الألياف المصنعة من نتريد البورون وكاربيد السيلكون. تمتاز هذه المتراكبات السيراميكية أن لها القابلية على تحمل درجات حرارة عالية، وإن هذا الامرهو الذي يمكنها بأن تستعمل في تطبيقات تتحمل درجات حرارة عالية جدا ولها القابلية ايضاً على تحمل الاجهادات العالية وكذلك لها مقاومة تأكسد عالية ومتانة عالية وذات معامل حراري قليل [6,7].

## 3- المتراكبات ذات الأساس البوليمري Polymeric Matrix Composites (PMC)

تعتبر المواد المتراكبة ذات الاساس البوليمري واحدة من اكثر المواد شيوعاً لإنها تمتازبمتانة عالية وخفة وزن، وأستعملت البوليمرات في هذا النوع من المواد المتراكبة بوصفها مادة أساس والتي تدعم بمختلف الألياف الطبيعية و الصناعية مثل ألياف الزجاج و النايلون والكاربون وغيرها، وتمتاز هذه المتراكبات مقارنة بالمواد البوليمرية بإمكانية إستعمالها في تطبيقات تكون درجات الحرارة فيهاغيرعالية، وتمتازايضاً بمقاومتها للصدمة والصلادة عالية واستقرارية ابعادها ودرجة حرارة تشوه اعلى مما للبوليمر [8,9].

### (1-1-2-1) البوليمرات Polymers

يعرف علم البوليمر: هو علم الجزيئات الكبيرة والتي تسمى بالمونيمرات (Monomers) وكل واحدة تمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر، وترتبط هذه الوحدات البسيطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية مكونة من سلاسل جزيئية طويلة ونظراً لذلك فهي عادة تتميز بوزن جزيئي عالٍ مقارنة بالمركبات الأخرى [10,11]، ويسمى عدد المونيمرات التي تكون السلسلة البوليمرية بدرجة البلمرة (Degree of Polymerization) [12]. أن مصطلح البوليمر (Polymer) أتى من أصل لاتيني يتكون من مقطعين الاول (Poly) بمعنى متعدد والثاني (mer) بمعنى وحدة أو الجزء أي أن البوليمر يكون متعدد الوحدات لذلك فإن (mer) تمثل الوحدة التكرارية في السلسلة البوليمرية. وتكون الاواصر التي تربط الجزيئات البوليمرية مع بعضها هي أواصر تساهمية (Covalent Bond) وتوجد قوى جزيئية داخلية تعرف بالقوى الثانوية او قوى فاندرفالز (Vander Waal's Forces)، وتكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة، ولهذه القوى تأثير بالغ على معظم خصائص البوليمرات الفيزيائية و الميكانيكية. ويمكن تقسيم البوليمرات إعتماداً على شكل السلاسل، فقد تكون جزيئات البوليمر مرتبطة مع بعضها البعض بشكل خطّيَ فيدعى البوليمر الناتج بالبوليمر الخطي (Linear Polymer) أوقد تكون السلاسل متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (Branched Polymer) وقد تكون ذات تركيب سلمي (Ladder) أو تكون التفرعات متشابكة فيدعى بالبوليمر المتشابك (Cross-linked Polymer) [10]، وكما موضح في الشكل (1-1).




**الشكل (1-1): أشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر [13].**

تظهر للبوليمرات مميزات كثيرة أهمها [14]:

1- تكون ذات كلفة قليلة وسهلة الإعداد او التصنيع.

2- تعد البوليمرات من المواد المرنة.

3- تمتاز البوليمرات بأنها خفيفة الوزن.

4- أغلبها لها مقاومة (كهربائية وحرارية) واطئة ومعامل مرونة واطئ.

5- تكون ذات تراكيب أكثر تعقيداً من المعادن والسيراميك.

6- البعض من هذه البوليمرات تمتاز بثبات اللون وانها ذات شفافية.

7- بعضها تمتاز بمقاومتها للقواعد الضعيفة والحوامض الضعيفة والمحاليل الملحية.

8- تكون درجة حرارة الاستعمال واطئة ومحددة مقارنة بالسراميك والمعادن.

9- تمتاز بأن لها مقاومة كيميائية أكثر من المعادن، لكن عند التعرض طويل الامد إلى الأشعة فوق البنفسجية وبعض المذيبات يتسبب في تحليل (Degradation) خصائص البوليمر.

## (2-1-2-1) تصنيف البوليمرات Classification of Polymers

تصنف البوليمرات الى تصنيفات عديدة وهي:

### أولاً: التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

### Classification Depend on the Origins of Polymers

وتشمل [15]:

**1- البوليمرات الطبيعية Natural Polymers**

تعتبر هذه البوليمرات منتجات طبيعية حيوانية أونباتية ومن الامثلة على ذلك: السليلوز والنشأ والقطن والمطاط الطبيعي والحريروالصوف والشعروالجلد وغيرها، ومن الصعب الحصول على هذه البوليمرات بسبب كلفتها العالية ولهذا فأن أستعمالاتها تكون محدودة.

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

هي البوليمرات التي يجرى تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً، وتشمل البلاستيكات المختلفة والمطاط الصناعي والألياف الصناعية وغيرها.

**3- البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers**

تشتمل هذه البوليمرات على بعض البوليمرات الطبيعية التي تجري عليها بعض التغيرات اما بتغيير تركيبها الكيميائي كإدخال مجاميع جديدة من البوليمر، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيه أو بتطعيم بوليمر صناعي على بوليمر طبيعي وبالعكس ومن الامثلة على ذلك: خلات السليلوزوالقطن المطعم بألياف الاكريلك.

## ثانياً: التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات

## Classification Depend on the Chemical Nature of the Polymers

وتشمل [15]:

1- **البوليمرات العضوية Organic Polymers:** تحضر هذه البوليمرات من مركبات عضوية تحتوي على ذرات الهيدروجين والنيتروجين و الاوكسجين والكبريت والهالوجينات فضلاً عن ذرات الكاربون وتكون هذه الذرات جزءاً مهماً من البوليمرات وهي من اكثر البوليمرات أهمية في الصناعة [15].

2- **البوليمرات غير العضوية Inorganic Polymers:** تتكون هذه البوليمرات عادة من مركبات لا عضوية اي لا وجود لذرات الكاربون فيها، وتتكون سلاسلها الجزيئية البوليمرية عادة من السيليكون فقط أو النيتروجين أو الفوسفور والنيتروجين معاً أو البورون والنيتروجين، وتمتاز بمقاومتها العالية للحرارة [10].

3- **البوليمرات العضوية -غير العضوية Organic Polymers- Inorganic Polymers :**
ان هذا النوع من البوليمرات تحتوي سلسلتها الرئيسة على ذرات عناصر اخرى فضلاً عن الكاربون او قد تتكون السلسلة الرئيسة من ذرات لا عضوية لكن تفرعاتها الجانبية تحتوي على ذرات الكاربون متصلة اتصالاً مباشراً بالسلسلة الرئيسة. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة، و من الأمثلة على هذا الصنف البولي سلفون [16].

## ثالثاً: التصنيف المعتمد على تكنولوجيا البوليمرات

## Classification Depend on the Polymers Technology

وتشمل [15]:

1- **البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers**

هي بوليمرات ذات سلاسل طويلة بتفرع صغير أو سلاسل خطية (Linear Chains) والتي تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فالحرارة تحولها الى منصهرات فعندما تقترب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition ($T_g$)) تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها وتتحول الى

منصهرات لزجة وعند خفض درجة الحرارة تسترجع حالتها الأصلية، أي امكانية اعادة تدويرها واستخدامها اكثر من مرة مثل بولي اثيلين وبولي بروبلين والنايلون وغيرها من المواد، وتمتاز بأنها ذات قابلية للتمدد والاستطالة وصلادتها عالية ومقاومتها عالية للاجهادات والكسر [15].

**2- البوليمرات المتصلدة حراريا Thermoset Polymers**

هي من البوليمرات ذات الارتباط التشابكي، ومعظم هذه المواد تكون بشكل راتنجات سائلة تتحول الى مواد صلبة اكثر هشاشة من البوليمرات المطاوعة للحرارة بالتشابك الكيميائي ويمكن الحصول عليها بدرجة حرارة معينة والتخلص من الاجهادات ومن ثم الحصول على افضل النتائج، وتمتاز هذه البوليمرات بالاستقرار الحراري العالي بسبب الربط التشابكي الكثيف بين الجزيئات، وتكون غير بلورية وذات درجات انتقال زجاجي عالية ($T_g$)، ولاتذوب في جميع المذيبات ولكنها تميل الى الانتفاخ في المذيبات القوية وتكون رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية مثل راتنجات البولي استر وراتنجات الايبوكسي [16].

**3- البوليمرات المرنة مطاطيا Elastomer polymers**

هي من البوليمرات ذات السلاسل الجزيئية الخطية ولكن مع وجود تشابك قليل بين السلاسل. وتصنف هذه البوليمرات المطاطية حسب تركيب السلاسل البوليمرية الى وجود ذرة كاربون فقط في العمود الفقري للسلسلة البوليمرية مثل المطاط الطبيعي أو سلاسل بوليمرية من غير وجود ذرات الكاربون في العمود الفقري مثل ذرة الاوكسجين كما في أوكسيد بولي بروبلين، وتمتلك البوليمرات المرنة صفتين مهمتين هما [17]:

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

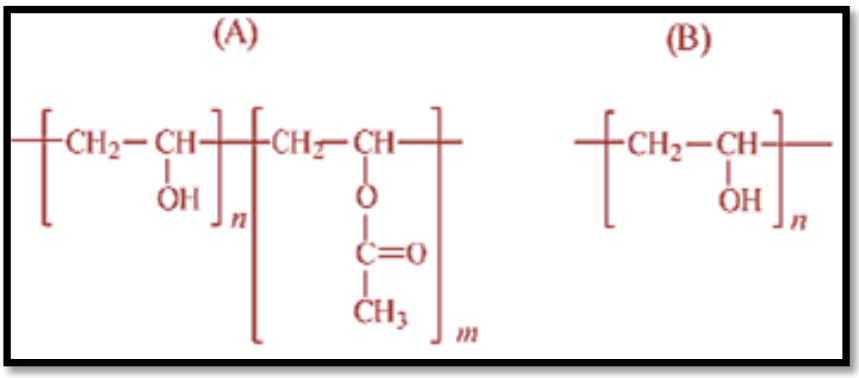
2- تكون جزيئات موادها ذات التواء عال جداً.

**4- الألياف Fibers**

يتميز هذا الصنف من البوليمرات بمواصفات خاصة كالمتانة والقوة وقابليتها على التبلور ويجب ان تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب بأتجاه محور الليف لكي تكسبها المتانة والقوة ويجب ان تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لكي يمكنها ان تتراصف بأتجاه محور الليف. من أهم بوليمرات هذا الصنف هي النايلون (البولي اميدات) والبولي استرات الخطية والاكريلك والبولي بروبلين وغيرها.

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

هو بوليمر صناعي قابل للذوبان في الماء وعديم الرائحة، ويصنع من خلات الفاينيل الاحادية (Vinyl Acetate Monomer) بواسطة إخضاعها بالبلمرة و التحلل الجزئي، وعند إذابته في الماء والسماح للماء بالتبخر يتكون غشاء شفاف ذو لدانة عالية، وتعتمد ذوبانية البوليمر على قابلية الآصرة الهيدروجينة ودرجة التحلل الجزيئي [18]، ويمكن تقسيم بوليمر (PVA) المتوفر تجاريا أعتماداً على عدد مجاميع الخلات في العمود الفقري للبوليمر الى نوعين هما البولي كحول الفاينيل تام التحلل بالماء ((Fully Hydrolyzed (PVA)) والبولي كحول الفاينيل الذي يتحلل بالماء جزئيا ((Partiall Hydrolyzed (PVA)). إن الاستقرارية الكيمياوية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الاعتيادية مع إمتلاكه خصائص كيميائية وفيزيائية ممتازة أدت الى أستعماله في التطبيقات العملية بشكل واسع في الطب وألاغذية ومواد التجميل و الصناعات الصيدلانية والتغليف. ويستعمل بوليمر (PVA) بشكل رئيس في منتجات الألياف والأفلام مثل الطلاءات الورقية [19,20]. ويمتلك أيضا ميزة التصاق عالية و كثافته تتراوح ($1.19-1.31 gm/cm^3$). وأن الكميات الكبيرة من بوليمر (PVA) تكون خطيرة و خصوصاً اذا مزجت مع الماء، ويكون غير سام طالما هو غير محروق بدرجات الحرارة العالية[20].الشكل (2-1) يوضح الصيغة التركيبية لبولي فينيل الكحول [21].



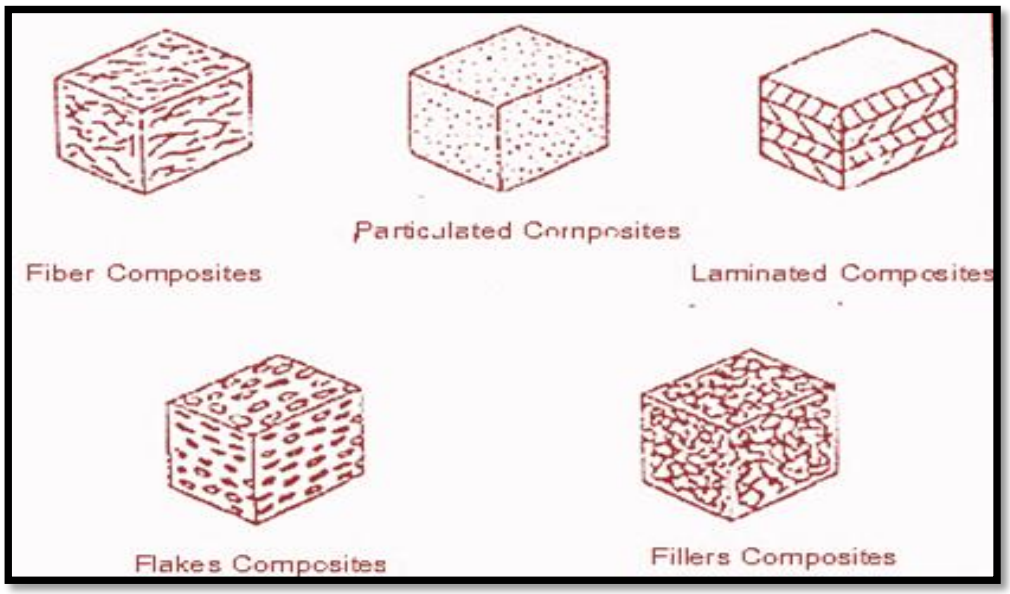

**الشكل (2-1): الصيغة التركيبية لبولي فينيل الكحول [21]:**

**(A) تحلل مائي جزئي**

**(B) تحلل مائي كلي**

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

هناك العديد من المواد تضاف إلى المادة الأساس لغرض تحسين وتطوير المنتج النهائي للمادة المتراكبة [22]. وقد تكون مادة معدنية أوسيراميكية أولدائنية. وتتصف بصورة عامة بالمقاومة العالية (High Strength)، أما مطيليتها فهي متنوعة فقد تكون عالية أومنخفضة اعتمادا على نوع المادة والغرض المستعملة لأجله، وتصنف اعتمادا على الشكل والأبعاد إلى: دقائق (Particles) أو أليـاف (Fibers) أو قشور (Flakes) على هيئة شبكة من هذه المواد وتصنف المواد المتراكبة بحسب اشكال مواد التدعيم المستعملة في تصنيعها وكما موضح في الشكل (1-3) [3] الى:




**الشكل (1-3): بعض انواع المواد المتراكبة [3].**

### 1-المواد المتراكبة المدعمة بالالياف

### Fibers Reinforced Composite Materials

إنّ التدعيم بالألياف له دور كبير في تحسين الخصائص الميكانيكية بشكل عام وفي زيادة مقاومة الشد بشكل خاص، وسبب ذلك يعود إلى إن الألياف تحمل الجزء الأكبر من الحمل الخارجي المسلط بسبب مقاومتها العالية، في حين أن المادة الأساس ستعمل على نقل الإجهاد وإيصاله إلى الألياف [19]، والألياف تتكون من نوعين إما بشكل ألياف طويلة او بشكل ألياف

قصيرة ضمن المادة الأساس وترص بالاتجاه نفسه أو بشكل عشوائي، وتكمن أهمية التدعيم بالألياف أنها تزيد من مقاومة الشد ومقاومة الصدمة وتحسن من الخصائص الميكانيكية بشكل عام، إن مادة الليف يمكن أن تكون بشكل ألياف فلزية مثل أسلاك النحاس والتنكستن، او ألياف سيراميكية مثل ألياف الزجاج وكاربيد السيليكون، أو بوليميرية مثل ألياف الكاربون [7].

**2- المواد المتراكبة المدعمة بالطبقات**

**Laminates Reinforced Composite Materials**

مادة التدعيم تتألف من طبقات (Layers) من مواد مختلفة على الأقل ما بين مادتين مختلفتين ترتبط سويةً، وتتكون المادة المتراكبة الطبائقية من أطوار مرتبة على وفق نسق هندسي صمم بحسب الهدف منه، إن استعمال هذا النوع من المواد المتراكبة يسمح للمصممين بأستعمال افضل الخصائص لكل طبقة من أجل الحصول على مادة متراكبة ذات صفات جيدة منها الوزن الخفيف (Light Weight)، ومقاومة التآكل (Corrosion Strength) والمتانة (Toughness) والعزل الحراري والصوتي وغيرها من الصفات التي يمكن التحكم بها عن طريق التدعيم بطبقات من مواد متنوعة، ويمكن أن تعطي هذه المواد تحسنا واختلافاً كبيراً في الخصائص الناتجة مقارنة بخصائصها أطوارها الداخلية وقد تحتوي الطبقة المنفردة على مكونات الطبقة الأخرى نفسها كما قد تكون مغايرة تماما [19,23].

**3- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتيت**

**Dispersion Reinforced Composite Materials**

يكون هذا النوع من المواد المتراكبة ناتجاً عن توزيع دقائق مستمرة ذات أحجام صغيرة في المادة الأساس أو عن طريق التشتت، وتعرف بأنها دقائق صغيرة تعمل عند درجات الحرارة العالية على إعاقة حركة الإنخلاعات وهي ذات اقطار بحدود (0.1 Micron)، إن توزيع الدقائق المشتتة في المادة الأساس للمادة المتراكبة يكون بشكل عشوائي لذلك تكون مقاومة المادة وخصائصها الأخرى متماثلة عادة في جميع الاتجاهات، وتمتاز هذه الدقائق بإستقرارها الحراري العالي وصلادتها وعدم قابليتها للذوبان مع المادة الأساس وتضاف هذه الدقائق بنسب وزنية لا تتجاوز (15%) من وزن المادة المتراكبة ككل، ومثال على هذه الدقائق أكاسيد الفلزات مثل أوكسيد الألمنيوم ($Al_2O_3$) [24].

**4- المواد المتراكبة المدعمة بالدقائق**

**Particulate Reinforced Composite Materials**

يكون هذا النوع من التدعيم مشابهاً للمواد المتراكبة المدعمة بالتشتت، ولكنها تختلف عنها في كون قطر الدقائق فيها اكبر من (1 Micron) والتراكيز الحجمية تتراوح من %(20-40)، التدعيم بالدقائق الفعلية يعتمد على قوة الترابط بين المادة الأساس والدقائق، وهذه الدقائق يجب ان تكون موزعة بالتجانس داخل المادة الأساس وذلك للحصول على مواد متراكبة متجانسة وهي على أنواع وأشكال مختلفة فقد تكون قشرية أو كروية أو أبرية أو خطية، ويعتمد تحسين خصائص المواد المتراكبة على خواص الحشوات نفسها، ومن هذه الدقائق الفعلية أستعمال دقائق الكاربون لتدعيم المطاط وكريات الزجاج (Glass Spheres) التي لها استعمال واسع مع البوليمرات لإنتاج متراكبات اقوى تكون ذات صلابة أعلى من البوليمرات وحدها [25,26].

## (1-2-2-1) كلوريد الكادميوم Cadmium Chloride

كلوريد الكادميوم المائي هو مركب كيميائي صيغته $CdCl_2.H_2O$ ويكون على شكل بلورات بيضاء، ولمركب كلوريد الكادميوم أنحلالية كبيرة في الماء مقدارها حوالي (1400 g/L)، ولبلوراته خاصية استرطاب عالية فهي تتسيل عند التماس مع الرطوبة، يوجد منه شكل مائي مرتبط مع جزيئتين ونصف من الماء $CdCl_2.2(1/2)H_2O$ أي إن كل جزيئتين من المركب مرتبطة مع خمس جزيئات ماء، يحضر كلوريد الكادميوم من التفاعل المباشر بين عنصري الكلور والكادميوم عند درجات حرارة مرتفعة أو من أثر حامض الهيدروكلوريك على فلز الكادميوم مختبرياً لتحضير مركبات الكادميوم العضوية التي كانت مستعملة من أجل تحضير الكيتونات وكلوريد الأستيل الا أنها استعيضت بمركبات النحاس العضوية الأقل سمية [27].

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

يعرف السطح البيني على أنه السطح الرابط بين المادة الأساس ومواد التدعيم، حيث يكون هناك نوع من عدم الاستمرارية للخصائص الفيزيائية والميكانيكية. ويقصد بعدم الاستمرارية هو وجود اختلاف في معامل المرونة والتركيب البلوري والكثافة في معامل التمدد الحراري الى غير ذلك، من جانب إلى آخر [1]. إن آلية نقل القوة من المادة الأساس إلى مواد التدعيم هي المبدأ الأساس لتقوية المادة الأساس بمواد ذات معامل مرونة ومقاومة عالية تعتمد بالدرجة الأساسية على قوة الربط بين هذه المواد، إذ بانعدام هذا الربط لا يكون هناك نقل للقوة وبالتالي تتصرف

مواد التقوية 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 الأساسية على إمكانية وقابلية المادة الأساس على تبليل مواد التقوية في حالة كون المادة الأساس سائلة في أثناء تصنيع المواد المتراكبة، وتسمى هذه الخاصية قابلية التبليل (Wett Ability) ويمكن أن تعرف على أنها المدى الذي يمكن للسائل عنده أن ينتشر على سطح صلب [28]. وأن السطح البيني يعتمد على نوع الربط (Bond) بين المادتين، ومن أهم أنواع الربط:

### 1- الربط الميكانيكي Mechanical Bonding

يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكلا السطحين (المادة الأساس ومادة التدعيم) فقد تحتوي إحدى المادتين على شقوق أوثقوب أو نتوءات تتغلغل أو تتداخل بالمادة الأخرى. ومن العوامل المؤثرة على هذا النوع من الربط تأثير الاحتكاك وخشونة السطح بين المادتين [22,28].

### 2- الربط الكيميائي Chemical Bonding

هو أقوى أنواع الربط للسطح البيني، ولأجل الحصول على سطح بيني ذو متانة تقارب متانة المواد المتراكبة يتم اللجوء الى هذا النوع من الربط. ومن أهم انواعه هو ربط التفاعل (Reaction Bonding) وهذا النوع من الربط يحصل نتيجة انتقال الجزيئات بين السطحين أو الذرات من مادة إلى أخرى (من سطح إلى آخر)، ويتم السيطرة على هذه العملية بوساطة عملية الانتشار (Diffusion)، ويحصل هذا الربط نتيجة انتقال بعض ذرات المادة الأساس إلى الشبكة الجزيئية لمادة التدعيم أو العكس، أو يحصل الانتقال المتبادل بين الأثنين، ومن الممكن تحسين هذا النوع من الربط بأستعمال مواد رابطة ومن أشهرها المواد الرابطة السيلانية [22,28].

## (3-1) الدراسات السابقة Previous Studies

يتناول هذا البند عرض موجزاً لبحوث ودراسات تم أنجازها في مجال بحثنا ومن أبرز هذه الدراسات:

❖ درس الباحثان (Abdullah and Hussen) عام (2011) الخصائص البصرية لأغشية بولي فينيل الكحول (PVA) المدعمة بيوديد الصوديوم (NaI) بتراكيز مختلفة والمحضرة بطريقة الصب. وأجريت قياسات الامتصاص البصري لجميع العينات في درجة حرارة الغرفة وضمن مدى الاطوال الموجية nm (190-1100). ولقد وجد أن الامتصاص البصري ناتج عن الانتقالات المباشرة وغير المباشرة، وأن قيمة فجوة الطاقة تتغير مع زيادة تركيز يوديد الصوديوم (NaI) ولكافة الانتقالات [29] .

❖ قام الباحث (Rabee et al.) عام (2012) بتحضير ودراسة الخصائص البصرية للمتراكب ($PVA-AlCl_3.6H_2O$) المحضر بطريقة الصب. إذ تم دراسة تأثير أضافة $AlCl_3.6H_2O$ بنسب وزنية wt% (0,4,6,8) على الخصائص البصرية لمحلول (PVA). وأظهرت النتائج أن الامتصاصية تزداد بزيادة تركيز $AlCl_3.6H_2O$ وكذلك يزداد كلاً من معامل الانكسار وثابت العزل البصري بجزئه الحقيقي والخيالي بزيادة النسبة الوزنية لـ $AlCl_3.6H_2O$ [30].

❖ قام الباحث (Abdullah et al.) عام (2013) بتحضير ودراسة الخواص البصرية للمتراكب($PVA-CdCl_2.H_2O$) المحضر بطريقة الصب بنسب وزنية wt% (0,5,10,15,20). وتم دراسة الخواص البصرية بأستعمال مقياس الطيف الضوئي (UV-VIS) ضمن مدى الطول الموجي nm (190-1100). حيث وجد أن النفاذية الضوئية تزداد مع زيادة الطول الموجي حتى (98%) لجميع الاغشية التي تتجاوز الطول الموجي nm (240). وكذلك وجد أن قيمة فجوة الطاقة تتغير من (6.24 eV) لـ (PVA) النقي الى (5.80 eV) بعد التدعيم. وتبين أن ألاجزاء الحقيقية لثابت العزل الكهربائي للأغشية المحضرة تزداد بزيادة تركيز كلوريد الكادميوم المائي ($CdCl_2.H_2O$) ويظهران تناقصاً مفاجئاً مع زيادة الطول الموجي [31].

❖ درس (Kumar et al.) عام (2014) الخصائص البصرية والميكانيكية للمتراكبات النانوية (البوليمر (PVA) المدعم بأوكسيد الخارصين (ZnO) النانوي) والمحضرة بطريقة الصب. لقد أظهرت نتائج الخصائص البصرية دراسة الامتصاصية ومعامل الخمود، حيث بينت النتائج زيادة الامتصاصية و معامل الخمود بزيادة تركيز (ZnO) في حين تقل فجوة الطاقة بزيادة تركيز (ZnO). وبينت نتائج الفحوصات الميكانيكية زيادة الصلابة (معامل المرونة) أي زيادة قوة المتراكبات النانوية و كذلك زيادة قوة الشدّ والاستطالة عند أضافة البنى النانوية (ZnO) [32].

❖ درس الباحث (Pu-you et al.) عام (2014) خواص (PVA) الملدن بواسطة الغليسرين. حيث حضرت الأغشية بواسطة طريقة الصب بأستعمال ملدن الغليسرين. وحلل التفاعل بين (PVA) والغليسرين بواسطة مطياف تحويل فورير للاشعة تحت الحمراء (FTIR) والتحليل الحراري الوزني (TGA) والمسح التفاضلي التبايني (DSC). أن الخصائص الميكانيكية والخصائص الحرارية لـ (PVA) و(PVA) الملدن بالغليسرين قد تم دراستها، ووجد أن معدل درجة الانتقال الزجاجي (Tg) ودرجة التحلل الحراري لـ (PVA) الملدن أقل من (PVA)، وان (PVA) الملدن أقل متانة وأعلى أستطالة حد الكسر وأعلى قابلية ذوبانية [33].

❖ قام الباحث (Luo et al.) عام (2015) بدراسة تأثير نترات الالمنيوم ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$) على الخصائص الحرارية والميكانيكية لاغشية (PVA) المحضرة بطريقة الصب. وأن التفاعل بين ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$) و (PVA) تم فحصه بواسطة مطياف تحويل فورير للاشعة تحت الحمراء (FTIR) وأن تاثير ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$) على الخصائص الحرارية والميكانيكية لـ (PVA) درست بواسطة المسعر الحراري التبايني (DSC) والتحلل الحراري الوزني (TGA) وأختبار الشد على التوالي. وأظهرت الدراسة ان المسعر الحراري التبايني(DSC) أن ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$) تستطيع أن تزيد من مرونة سلاسل (PVA) وتقلل درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) لـ (PVA). أما أختبار الشد أظهر انه بعد أضافة ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$) فأن متانة الشد لاغشية (PVA) تقل مع زيادة بالاستطالة حد الكسر. واظهرت جميع النتائج أن ($Al(NO_3)_3.9\ H_2O$) أظهرت كفاءة عالية على أغشية (PVA) بعد التلدين [34].

❖ درس الباحث (Alhamdany et al.) عام (2016) تأثير تركيز يوديد النحاس (Cu1) النانوي في الخصائص البصرية للمتراكبات النانوية (PVA:Cul) بنسب وزنية (0,1,3,5,7,9 and 20) wt% والمحضرة بطريقة الصب. تم دراسة تأثير تركيز (Cul) على الخصائص البصرية لأغشية (PVA) ضمن مدى الأطوال الموجية nm (190-1100) وتبين أن الانتقالات المباشرة المسموحة كانت أكثر أحتمالا للمتراكبات النانوية (PVA:Cul). وتشير النتائج التي تم الحصول عليها من حافة الامتصاص ان فجوة الطاقة تتناقص و كالتالي eV (4.05-3.89) مع زيادة تركيز (Cul) [35].

❖ قام الباحث (Salman et al.) عام (2016) بتحضير ودراسة بعض الخصائص البصرية لأغشية المتراكب ($FeCl_3$-PVA) بأستعمال طريقة صب المحلول. حيث حضرت هذه الأغشية من بوليمر (PVA) مع نسب وزنية مختلفة (1,3,5,7,9,11,13,15) wt%) من ($FeCl_3$). تم تسجيل طيفا النفاذية والأمتصاصية ضمن الطول الموجي nm (250-1100). حيث أظهرت النتائج البصرية لأغشية المتراكب ($FeCl_3$-PVA) أن النفاذية تقل مع زيادة تركيز التدعيم بينما الأمتصاصية تزداد بزيادة تركيز التدعيم، ووجد أن معامل الأنكسار ومعامل الأمتصاص والجزأين الحقيقي والخيالي لثابت العزل تزداد جميعها مع زيادة تركيز التدعيم. كذلك أظهرت النتائج ان الإنتقالات الالكترونية هي إنتقال الكتروني غير مباشر مسموح، وجد أن قيمة فجوة الطاقة ($E_g$) تقل مع زيادة تركيز التدعيم [36].

❖ درس الباحث (Salman et al.) عام (2018) تأثير التدعيم بأملاح الألمنيوم ($AlCl_3$,$Al(NO_3)_3$) على بعض الخصائص الميكانيكية لأغشية بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) المحضرة بأستعمال طريقة صب المحلول. حيث تم تحضير أغشية (PVA) النقية و المدعمة بأملاح الألمنيوم ($AlCl_3$,$Al(NO_3)_3$) بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15)wt%)). أظهرت النتائج ان الصلادة تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح الالمنيوم بينما أظهر أختبار الشد سلوكا غير منتظم لكلٍّ من متانة الشد و معامل يونك بعد التدعيم بنسب وزنية مختلفة من أملاح الالمنيوم مقارنة مع غشاء (PVA) النقي [37].

❖ حضر الباحثان (Jasim and Salman) عام (2018) الغشاء النقي من البوليمر (PVA) والأغشية المدعمة بملح كلوريد المنغنيز ($MnCl_2.4H_2O$) بنسب وزنية مختلفة (wt% (1,3,5,7,9,11,13,15)) بأستعمال تقنية صب المحلول. تمت دراسة الخصائص الحرارية والكهربائية للأغشية كافة. أظهرت نتائج الفحوصات الحرارية أن سلوك معامل التوصيل الحراري للأغشية فحص كان غير منتظم بعد تدعيمها بنسب وزنية مختلفة من ملح كلوريد المنغنيز، ويظهرفحص قياس المسعر الحراري التفاضلي (DSC) للأغشية أن نقطة الانصهار البلورية بدأت تزداد زيادة غير منتظمة عن طريق زيادة النسبة الوزنية لملح كلوريد المنغنيز. وأظهرت نتائج القياسات الكهربائية للأغشية أن ثابت العزل الكهربائي يتناقص مع زيادة التردد، وتزداد الموصلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) مع زيادة التردد، ويزداد كلاً من ثابت العزل الكهربائي والموصلية الكهربائية المتناوبة( $\sigma_{a.c}$) مع زيادة النسبة الوزنية لملح كلوريد المنغنيز عند نفس التردد [38].

❖ درس الباحث (Nazzal et al.) عام (2019) الخصائص الحرارية وثابت العزل الكهربائي والسماحية الكهربائية لأغشية بولي فينيل الكحول (PVA) المدعمة بنسب وزنية مختلفة (wt% (0, 3, 5, 7 and 10)) من ملح كلوريد النحاس (CuCl). تم التحضير باستعمال تقنية الموجات فوق الصوتية لغرض توزيع المسحوق وتجانسه في البوليمر المستعمل كأساس للمقارنة، ومن ثم تم استخدام طريقة الصب لتحضير الاغشية. وتم قياس التوصيلية الحرارية للأغشية. حيث أظهرت النتائج إن التوصيلية الحرارية قد زادت بزيادة تركيز ملح كلوريد النحاس وعند تركيز (5wt %) تم ملاحظة زيادة عالية للتوصيلية الحرارية ثم نقصانها بعد هذا التركيز. وتم قياس ثابت العزل الكهربائي والسماحية الكهربائية بوصفها دالة للنسبة الوزنية لمادة التدعيم، أوضحت النتائج تحسن تدريجي في متانة العزل الكهربائي بزيادة تركيز ملح كلوريد النحاس [39].

❖ درس الباحث (Hashim et al.) عام (2020) الدراسات التجريبية حول الخصائص الكهربائية لأغشية المتراكب النانوي ($PVA-TiO_2-SiC$). حيث تم تحضير المتراكب النانوي ($PVA-TiO_2-SiC$) بنسب وزنية مختلفة من جسيمات كاربيد السيليكون النانوية (SiC) بطريقة صب المحلول. تمت دراسة الخصائص الكهربائية للمتراكب النانوي ($PVA-TiO_2-SiC$) بدرجات حرارة مختلفة. وأظهرت النتائج التجريبية أن الموصلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) للمتراكب النانوي ($PVA–TiO_2-SiC$) تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لجسيمات كاربيد السيليكون النانوية (SiC)، ووجد أن قيمة طاقة التنشيط للمتراكب النانوي ($PVA-TiO_2-SiC$) تقل مع زيادة النسبة الوزنية لجسيمات كاربيد السيليكون النانوية (SiC) [40] .

❖درس الباحث (Sweah et al.) عام (2021) خصائص خليط (بوليمرPVA/النشا) المدعم بالغليسرين والمدعم أيضا بصبغة (Rhodamine-B.). حيث حضرت الأغشية بأستعمال طريقة الصب. حيث تم خلط بوليمر (PVA) مع النشا بنسبة % wt (1:1) مع نسب وزنية مختلفة (0,25,30,35,40) wt%) من الغليسرين. وجد أن عند النسبة (30wt%) من الغليسرين تكون الخصائص الميكانيكية هي الأنسب من حيث القوة والمرونة. وعند المزج بنسبةwt% (1:1) من خليط (PVA/النشا) ونسبة (30wt%) من الغليسرين وكذلك نسب وزنية مختلفة (1,2,3,4,5,6) wt%) من صبغة (Rhodamine-B.). أظهرت نسبة (5wt%) من صبغة (Rhodamine-B) إلى وجود خلائط بوليمرية ذات موصلية كهربائية عالية تصل إلى ($1 \times 10^{-3}$ (S/cm)). وبشكل عام لقد ازادت الموصلية الكهربائية مع ارتفاع درجة الحرارة، وهو ما يشبه سلوك البوليمرات شبه الموصلة [41].

❖ قام الباحث (Shaalan et al.) عام (2021) بتحضير ودراسة بعض الخصائص البصرية للمتراكب المؤلف من بولي فينيل الكحول (PVA) مع جزئيات (NiO) النانوية ($PVA-NiO$) بنسب وزنية مختلفة (1,2,3,4,5) wt%) والمحضر بطريقة الصب. أظهرت النتائج ان الانتقالات هي إنتقال الكتروني غير مباشر ممسوح ووجد إن قيمة فجوة الطاقة ($E_g$) تقل مع زيادة النسبة الوزنية لجزئيات (NiO) النانوية . وتمت دراسة تحليل البنية البلورية بشكل جيد بواسطة (XRD) ، حيث يكشف تحليل (XRD) عن ميزة لـ (PVA) النقي والوظيفي والذي يحتوي على كل من المراحل المتبلورة والغير متبلورة مما يوضح تأثر هيكل أغشية (PVA) النقية بأضافة الجسيمات النانوية [42] .

❖ حضر الباحثان (Nasif and Salman) عام (2021) أغشية بوليمر (PVA) النقي والمدعم بنسب وزنية مختلفة (wt% (15 ، 11 ، 7 ، 3)) من ملح كلوريد الكروم ($CrCl_3.6H_2O$) وملح كلوريد المغنسيوم ($MgCl_2.6H_2O$) بأستعمال طريقة صب المحلول. تمت دراسة الخصائص الحرارية والبصرية والميكانيكية والكهربائية (العازلة) لأغشية (PVA) النقية والمدعمة بملح كلوريد الكروم ($CrCl_3.6H_2O$) وملح كلوريد المغنسيوم ($MgCl_2.6H_2O$). أذ تم تسجيل طيف النفاذية والامتصاصية ضمن المدى nm (190-1100). حيث تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لأملاح ($CrCl_3.6H_2O$، $MgCl_2.6H_2O$) على فجوة الطاقة البصرية لغشاء (PVA) النقي، حيث وجد أن قيمة فجوة الطاقة البصرية تتناقص مع زيادة النسبة الوزنية لأملاح ($CrCl_3.6H_2O$، $MgCl_2.6H_2O$)، وأظهرت النتائج أن الانتقالات الإلكترونية هي غير مباشرة. وتمت دراسة تأثير النسبة الوزنية لأملاح ($CrCl_3.6H_2O$، $MgCl_2.6H_2O$) على الخصائص الميكانيكية لغشاء (PVA) النقي، وفي اختبار الصلادة، وجد أن الصلادة تزداد بزيادة النسبة الوزنية للأملاح المضافة أيضًا. وعند دراسة الخصائص الحرارية فوجد أن معامل التوصيل الحراري يزداد ثم ينخفض بشكل غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية للأملاح المضافة. أظهر اختبار ثابت العزل الكهربائي أن قيمة ثابت العزل الكهربائي لغشاء (PVA) النقي عند نفس التردد تزداد بزيادة النسبة الوزنية للأملاح المضافة [43].

❖ حضر الباحث (Kumar et al.) عام (2022) المتراكب المؤلف من جزيئات أوكسيد النيكل (NiO) النانوية ونقاط الكم من الجرافين (GQDs) مع بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) بأستعمال تقنية صب المحلول. حيث تمت دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية المتراكب النانوي (PVA/NiO/GQDs) بأستعمال التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورير (FTIR) وأنحراف الأشعة السينية (XRD) والتحليل الحراري الوزني (TGA). أظهرت الاغشية النانوية التي تم الحصول عليها مرونة ميكانيكية جيدة وقوة شد محسّنة. وكشفت هذه الدراسة حول الهيكل الإلكتروني أن نموذج (PVA) يتفاعل بشكل غير مباشر مع (GQDs) من خلال نموذج NiO مقارنةً بتلك التي يتفاعل فيها (PVA) مباشرةً مع نموذج (GQDs) [44].

## (4-1) الهدف من الدراسة The Aim of the Study

تهدف الدراسة الحالية الى:

**1-** تحسين بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) من خلال إضافة ملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة (0,3,5,7,9,11,13,15 (wt%)) وذلك من خلال تحضير اغشية بطريقة صب المحلول.

**2-** دراسة بعض الخصائص الحرارية وهي (معامل التوصيل الحراري (k) ودرجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) ودرجة الانصهار البلورية ($T_m$)) والميكانيكية (الصلادة والصدمة والشد) والكهربائية العزلية (ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) والبصرية ( فجوة الطاقة ($E_g$))، والكثافة الحقيقية و المسامية الظاهرية والامتصاصية المائية لغشاء بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$).

# الفصل الثاني

# الجزء النظري

## (1-2) المقدمة Introduction

نتناول في هذا الفصل الجانب النظري لموضوع البحث، إذ يتضمن القوانين والمعادلات التي أستعملت في البحث الحالي، وكذلك يتضمن دراسة الخصائص الحرارية والميكانيكية والكهربائية (العزلية) والبصرية و(الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية).

## (2-2) الخصائص الحرارية Thermal Propertie

في الآونة الاخيرة أصبحت الاستعمالات العامة والهندسية للمواد المتراكبة تعتمد بشكل كبير على الخصائص الحرارية. لذا وجب دراسة هذه الخصائص ومعرفتها بصورة جيدة بحيث يمكن إدخال بعض التحسينات الضرورية. ومن هذه الخصائص التي حظيت بأهتمام الباحثين هي التوصيلية الحرارية (k) و درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) ودرجة الانصهار البلورية ($T_m$). إن الهدف الأساسي لدراسة الخصائص الحرارية هو التعرف على السلوك الحراري لهذه المواد لكي تحدد لها أدوارا مناسبة في المجالات العلمية.

### (1-2-2) التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

تعد التوصيلية الحرارية إحدى ظواهر الانتقال الحراري في المواد الصلبة، ومن خلال هذه الظاهرة الفيزيائية يمكن تفسير كيفية تأثر المادة بالحرارة. وتعرف التوصيلية الحرارية على أنها كمية الحرارة التي تنتقل في وحدة الزمن خلال وحدة المساحة عندما يكون هناك إختلاف بين درجة حرارة السطحين الداخلي والخارجي درجة حرارية واحدة، وتختلف آلية التوصيل الحراري بأختلاف حالات المادة (صلبة وسائلة وغازية) والذي من خلاله تصنف المادة على أنها موصلة أو عازلة للحرارة. وبصورة عامة فإن التوصيل الحراري للمواد الصلبة أعلى مما هو عليه في السوائل وهذا أعلى من توصيلية الغازات. في المواد الصلبة الموصلة يتم التوصيل الحراري وذلك بأنتقال كلاً من الألكترونات الحرة والفونونات من المنطقة ذات الطاقة الاعلى الى المنطقة ذات الطاقة الاوطأ، أما في المواد شبه الموصلة والتي تحتوي بنيتها على نسبة عالية من الشوائب والعيوب فإن الفونونات تقوم بالدور الأكبر والاساس في عملية التوصيل الحراري أما الالكترونات الحرة فتساهم بنسبة ضئيلة بالتوصيل الحراري لهذه المواد. أما في المواد العازلة فتقوم الفونونات بنقل الحرارة كليا بسبب قلة الالكترونات الحرة. كمية الحرارة المنتقلة يعبر عنها بواسطة تطبيق قانون فورير (Fourier's Law) [45]:

$$Q = -k\,A\,\frac{dT}{dX} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1\text{-}2)$$

حيث إن:

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

k: التوصيلية الحرارية بوحدات (W/m.K).

A: مساحة المقطع العمودي على اتجاه انتقال الحرارة بوحدات ($m^2$).

$\frac{dT}{dX}$ : الانحدار الحراري (Thermal Gradient) في الوسط بوحدات ($k^o/m$).

وألاشارة السالبة تشير الى ان الانتقال الحراري يكون من المنطقة ذات درجات الحرارة العالية الى المنطقة ذات درجات الحرارة الواطئة.

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

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

2- تقاس التوصيلية الحرارية لمـــادة رديئة التوصيل الحراري على شكل قرص مثـــل المواد ذات الأساس البوليمري باستعمال قرص لي (Lee's Disc Method) كما في الشكل (1-2) وفيها يوضع النموذج (S) بيـــن قرصين من النحاس (A,B) ويمس القرص (B) المسخن الكهربائي (H) ثم يليـــه القرص (C) وبالاعتماد على حساب كمية الحرارة المارة خـــلال عينة مـــن المادة والمتمثلة بالقرص (S)، ويتم حساب قيمة (k) من العلاقة الاتية [46]:

$$k\{(T_B-T_A) / ds\} = e[\,T_A + r / 2\,(\,d_A + ds/4)\,T_A + 1/2\,r\,(ds\,T_B\,)]\ldots\ldots(2\text{-}2)$$

حيث إن e: كمية الطاقة الحرارية المارة عبر وحدة مساحة مادة القرص لكل ثانية ($W/m^2.K$) وتحسب من العلاقة الآتية:

$$IV = \pi r^2 e\,(T_A+T_B) + 2\pi r e\,[d_A T_A + ds/2\,(T_A+T_B) + d_B T_B + d_C T_C\,]..(\mathbf{3\text{-}2})$$

حيث إن:

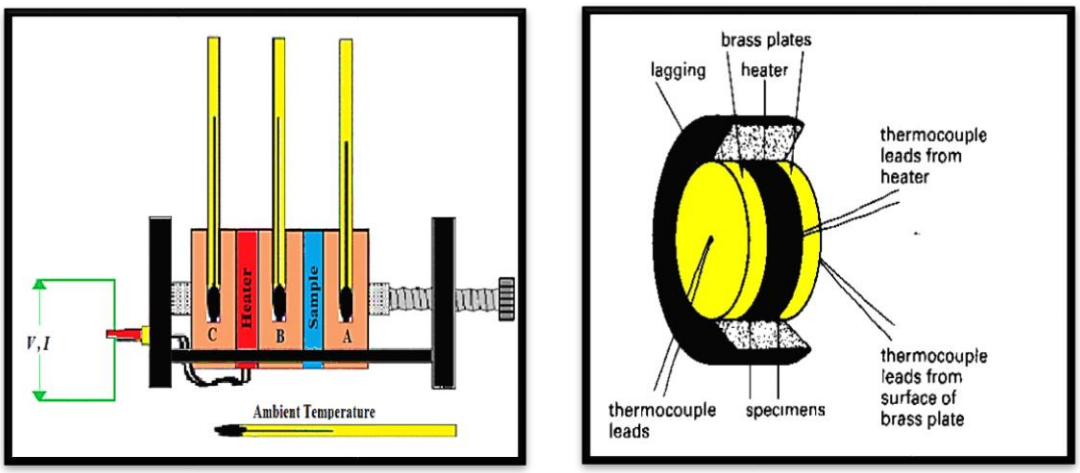
$T_A, T_B, T_C$: درجة حرارة القرص (A,B and C) على التوالي.

d: سمك القرص بوحدات (m).

r: نصـــف قطـــر القـــرص بوحـــدات (m).

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

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




**(a)** **(b)**

**الشكل (2-1): a- مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي).**

**b-الحالة المثالية للقرص. [47,48].**

## (2-2-2) درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$)

## Glass-Transition Temperature

من خصائص الحالة الزجاجية في البوليمرات تغيرصفاتها الفيزيائية والميكانيكية عند درجة حرارة معينة تدعى بدرجة الأنتقال الزجاجي والتي يرمز لها عادة بالرمز ($T_g$) وتعرف على أنها الدرجة الحرارية التي يتحول عندها البوليمر من مادة صلبة قوية الى مادة مرنة وفوق درجة الإنتقال الزجاجي يكون البوليمر مرناً [49].

تمتلك اللدائن مجموعة تحولات مختلفة تحت تأثير ارتفاع درجات الحرارة، حيث تكون المادة اللدائنية عند درجات حرارة أقل من درجة الانتقال الزجاجي عبارة عن مادة صلبة قوية، وتتحول عند درجة الإنتقال الزجاجي 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 [87,88]. تعتمد درجة الأنتقال الزجاجي على حركة مجاميع الذرات والجزيئات في المادة اللدائنية حيث كلما تعقد الربط وأزدادت قوة الأواصر وزاد الوزن الجزيئي امتلكت المادة اللدائنية درجة انتقال زجاجي أعلى، حيث ترتبط درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر مع معدل الوزن الجزيئي له بالعلاقة الاتية [50]:

$$T_g = (373 - 1\times 10^5) / \overline{M}_w \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4\text{-}2)$$

حيث ان:

$\overline{M}_w$: معدل الوزن الجزيئي.

## (3-2-2) درجة الانصهار البلورية ($T_m$)

## Crystalline Melting Temperature

تعدُ درجة حرارة الانصهار البلورية والتي يرمز لها بالرمز ($T_m$) من الثوابت الفيزيائية المهمة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية حيث 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 استعمال تغير هذه الخصائص بوصفها وسائل لقياس درجة حرارة انصهار البوليمر المتبلور غير أن البوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة، بسبب تغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها. فالتراكيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها.

إنَ مصطلح درجة حرارة الانصهار البلورية يمثل الدرجة الحرارية التي تختفي عندها آخر التراكيب البلورية. و تعتمد درجة حرارة الأنصهار البلورية على الكثير من العوامل منها ما يتعلق بتركيب البوليمر ومنها ما يتعلق بطرق قياس درجة حرارة الأنصهار البلورية مثل سرعة التسخين (Heating Rate). ولغرض الحصول على درجة انصهار بلورية دقيقة يجب أن تكون سرعة التسخين بطيئة جدا لأن درجة حرارة الأنصهار المعينة تكون أعلى كلما ازدادت سرعة التسخين ،لأن معظم البوليمرات رديئة التوصيل للحرارة [10].

## (3-2) الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

أصبحت الخصائص الميكانيكية من الدراسات المهمة جداً والجديرة بالفحص والقياس والمناقشة لما لها من أهمية بالغة في تحديد المدى الذي يمكن ان تعمل به المواد المتراكبة ومدى نجاحها او فشلها. إن اختيار المواد غالباً ما يكون على أساس ما تتمتع به المادة من خصائص ميكانيكية والتي تعني سلوك المواد الهندسية تحت تأثير القوى والأحمال وتحت ظروف مختلفة، إن منافسة المواد البوليمرية المتراكبة للمواد الآخرى تعتمد على خصائصها الميكانيكية المرغوبة من حيث قوتها العالية ومرونتها فضلاً عن سهولة تصنيعها ورخصها نسبياً. والخصائص الميكانيكية تميز المواد عندما تسلط قوة على المادة، وعادة تتعلق بالسلوك المرن واللدن للمادة. تعتمد الاستعمالات العامة والهندسية للبوليمرات إلى حد كبير على صفاتها الميكانيكية الجيدة وخاصة قوتها العالية نسبياً وقابليتها على التشوه بتأثير الاجهادات، وتنشأ هذه الازدواجية في صفات البوليمر من طبيعة تركيبه، حيث يوجد نوعين من القوى وهما الأواصر الكيمياوية والروابط الثانوية بين الجزيئات وهي التي تؤثر بصورة أو بأخرى على صفاتها الميكانيكية [51,52].

### (1-3-2) إختبار الصلادة Hardness Test

تعد الصلادة من الخصائص الميكانيكية السطحية المهمة و يمكن تعريفها أنها مقاومة المادة للغرز او النقر (Indentation) في المناطق السطحية منها. وأن قيمة الصلادة تعطي دليلاً للمقاومة (Index of Strength) وتماسك التركيب وترتبط الصلادة مع المقاومة الميكانيكية للمادة حيث تكون في اغلب الأحيان المادة ذات الصلادة الواطئة هي ذات مقاومة خضوع واطئة [19]. ولكنها في الوقت نفسه تعطي فكرة جيدة جداً ونسبية عن متانة وتماسك كتلة المادة أيضاً بأستعمال أحمال صغيرة، وهو اختبار غير اتلافي لعدم اتلاف العينة إذ لاتنكسر العينة عند الاختبار ولاتتشوه بشكل مفرط حيث يكون التشوه بشكل ثقب صغير جداً فوق سطح العينة. وفي الدراسة الحالية تم أعتماد صلادة شور لأن صلادة شور تعُتمد لقياس صلادة المواد البوليمرية، وهناك نوعين من صلادة شور هما: النوع الاول يعرف بشور (Shore A) ويستعمل للبلاستك اللين (Softer) والنوع الاخر يعرف بشور (Shore D) ويستعمل للبلاستك الصلد (Harder)، ومن أسباب الأفضلية لإختبار الصلادة هو سهولة الاختبار ورخص الاجهزة المستعملة نوعاً ما ولايحتاج الى تحضير عينة خاصة [45,53]. وهناك ست طرائق لقياس الصلادة ومنها [53]:

1- صلادة روكويل (Rockwell Hardness).

2- صلادة فيكرز (Vicker's Hardness).

3- صلادة برينل (Brinell Hardness).

4- صلادة الارتداد النسبية (Relative Rebound Hardness).

5- صلادة مقياس التحمل (Shore Durometer Hardness).

6- صلادة نوب المايكروية (Knoop Microhardness).

### (2-3-2) إختبار الصدمة Impact Test

يُعدُ اختبار الصدمة من الطرق التي تعطي علاقة واضحة عن قوة المادة ومقاومتها للكسر تحت تأثير اجهادات بسرع عالية. ويعرف الكسر بأنه انفصال الجسم الى قسمين او عدة اقسام بسبب تأثير قوى طبيعية خارجية ويتولد عن الانفصال سطوح جديدة. أن عملية كسر المادة بصورة عامة أمرغير مرغوب فيه، و من الأسباب التقنية التي تحول دون أجراء إختبارات الكسرهي ما يأتي: الظروف المعطاة ومقارنة خصائص الكسر لمادة معينة ضد معيار محدد وتأثير الظروف المحيطة في متانة المادة وعلى دراسة تأثير التغيرات التركيبية المايكروية (Micro Structural) في متانة المادة. يبدأ الكسر في إختبار الصدمة عادة بتكوين الشق (Crack Initiation) ثم يبدأ بأمتداد الشق (Crack Propagation) [54]. تكون هذه الكسور على نوعين:

أولاً: الكسور الهشة (Brittle Fractures).

ثانياً: الكسور المطيلية (Ductile Fractures).

تحدث الكسور الهشة بصورة مفاجئة دون المرور بالتشوه اللدن لذا تعتبر من الكسور الخطرة. اما الكسور المطيلية فتكون اقل خطورة لأنها تحصل بصورة بطيئة ويمكن ملاحظتها. تعتمد درجة الكسر الهش او المطيلي بالدرجة الاساس على القيم النسبية لقوة التماسك وقوة القص للمادة، فإذا كانت قوة القص اكبر من قوة التماسك ستنهار المادة بطريقة هشة ولكن اذا كانت قوة القص أقل من قوة التماسك تصبح المادة مطيلية وتتشوه بصورة لدنة. و تبدي المواد المتصلدة حرارياً كسراً هشاً في حين تبدي المواد المطاوعة للحرارة كسراً مطيلياً [54].

ويعتمد نوع الفشل الذي يحدث في المادة على عدة عوامل وتشمل الآتي [54]:

1- طبيعة المادة وتركيبها.

2- نوع الاجهاد (Type of Stressing).

3- معدل الاجهاد (The Rate of Stressing).

4- درجة الحرارة (Temperature).

5- الوسط (Environment).

وهناك عدة إختبارات قياسية للصدمة المطبقة في الوقت الحاضر وهي:

**1- إختبار چاربي (Charpy Test):** في هذا الاختبار يتم وضع العينة أفقياً وتضرب في وسطها بالمطرقة من خلف العينة بوزن معين.

**2- إختبار آيزود (Izod Test):** في هذا الاختبار يتم وضع العينة عمودياً في جهة معينة وتضرب العينة من نفس الجهة.

**3- إختبار قياس الصدمة بطريقة الاجسام الساقطة (Falling Body Impact Test):** هو اختبار لقياس الطاقة المطلوبة للكسر بإستعمال أثقال بكتل مختلفة وبتأثير التعجيل الارضي (السقوط الحر) [55,56]. وهو الاختبار المتبع في الدراسة الحالية.

يتضمن كل من اختباري (Charpy وIzod) السماح لبندول ذي وزن معلوم بالسقوط من ارتفاع ($h_o$) ليصطدم بعينة الاختبار القياسية في أوطى نقطة من تأرجحه ليقاس بعدها الارتفاع (h) وهو الارتفاع الذي يصله البندول بعد اصطدامه بعينة الأختبار والذي يمثل قياساً لطاقة الكسر، فإذا كانت هذه الطاقة كبيرة، يكون مقدار الفقدان كبيراً، وبهذا يصبح الارتفاع (h) الذي يصله البندول بعد اصطدامه بعينة الاختبار قليلاً، وفي الوقت نفسه يُسجل المؤشر على الطاقة اللازمة للكسر لتقسّم على مساحة المقطع ويتم الحصول على قيمة متانة الكسر. ومن أهم مساوئ اختبار الصدمة بالبندول تكمن في أن طاقة السقوط الزائدة عن الطاقة اللازمة للكسر تُخزن في عينة الاختبار نفسها، وبهذا فقد نحصل على قيمة عالية للطاقة المقاسة. بما ان عينة إختبار چاربي لاتحتاج للتثبيت في موضعها (كما هو الحال في عينة اختبارأيزود) فإنها تستعمل بسهولة للأختبار عند درجات حرارة مختلفة، وتبعاً لذلك حل إختبار چاربي حالياً بشكل كبير محل إختبار أيزود [54].

مقاومة الصدمة (متانة الصدمة) تحسب من العلاقة الآتية [19]:

$$I.S = E/A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5\text{-}2)$$

إذ إن:

I.S = مقاومة الصدمة (متانة الصدمة) بوحدات ($KJ/m^2$).

E = طاقة الكسر بوحدات (KJ).

A = مساحة المقطع بوحدات ($m^2$).

أما فيما يخص إختبار الصدمة بالوزن الساقط، فيتم اجراؤه بإسقاط أداة صدم (Impactor) بحرية من ارتفاع معلوم [55,56]. ويمكن حساب طاقة الكسر (E) في هذه الحالة من العلاقة الاتية [56]:

$$E=mgh \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6\text{-}2)$$

اذ أن:

m: كتلة الثقل بوحدات (Kg).

g: التعجيل الارضي بوحدات ($9.806\ m/sec^2$).

h: مسافة السقوط بوحدات (m).

## (3-3-2) إختبار الشد Tensile Test

يعد إختبار الشد من الاختبارات الميكانيكية المهمة للمواد المتراكبة لمعرفة خصائصها الهندسية، ونستطيع من خلال هذا الإختبار معرفة معامل المرونة (Elastic Modulus) أويسمى معامل يونك (Young's Modulus) ومقدار مطيلية (Ductility) المادة والانفعال (Strain) ونقطة الخضوع (Yield Point) والأجهاد (Stress) فضلاً عن مقاومة المادة (Strength).

هناك عدة عوامل تؤثر بفحص الشد وهي [11]:

1- درجة الحرارة (كلما أزدادت درجة الحرارة زادت قيمة إنفعال الشد للمادة).

2- الوزن الجزيئي للمادة (حيث تكون 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 الأستطالة والعكس صحيح.

من الطبيعي أن المادة عند شدها تقل أبعادها العمودية عند أتجاه تسليط القوة، ولهذا فأن مساحة المقطع العرضي سوف تقل. وأن مقاومة الشد للمادة تحسب بقسمة أقصى قيمة للحمل على مساحة المقطع العرضي الابتدائي للعينة وتدعى 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 اقل من مقاومة الشد [57]. يمكن حساب متانة الشد القصوى (Ultimate Tensile Strength) من العلاقة الاتية [58]:

$$U.T.S_{max} = F/A \quad \text{.....} \quad (7\text{-}2)$$

إذ أن:

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

F: القوة عند الفشل بوحدات (N).

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

## (1-3-3-2) منحني (الاجهاد - الانفعال) (Stress-Strain) Curve

عند تسليط حمل معين على عينة الاختبار ليكون منطبقاً على المحور الطولي للعينة فإن هذه العينة سوف تعاني أستطالة معينة حسب مقدار القوة المسلطة عليها وبذلك نحصل على منحني هندسي يدعى بمنحني (الاجهاد – الانفعال) والذي يبينه الشكل (2-2) [58].

يعرف الإجهاد (Stress) بأنه القوة المسلطة على وحدة المساحة العمودية أو نسبة الحمل المسلط على مساحة المقطع المستعرض للعينة، ويرمز للإجهاد بالرمز (σ) و يقاس الإجهاد بوحدات هي ($N/m^2$) ويقاس من خلال العلاقة الاتية [58]:

$$\sigma = F/A \quad \text{.....} \quad (8\text{-}2)$$

إذ إن:

F: القوة المسلطة بوحدات (N).

A: مساحة مقطع العينة بوحدات ($m^2$).

يعد الإجهاد من الخصائص الميكانيكية المهمة لجميع البوليمرات فعندما يتم تسليط جهد ما على نموذج من البوليمر بسرعة ثابتة وقياس التشوه (Deformation) الحاصل، إما بدلالة تغير في الطول أو تغير في الحجم أو تغير في المساحة فيمكن الحصول على سلوك البوليمر تحت تأثير الإجهاد.

أما الانفعال (Strain) ($\varepsilon$) يعرف بأنه نسبة التغير في الطول إلى الطول الأصلي للعينة تحت الفحص ويمكن التعبير عنه بالعلاقة الآتية [58]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} \quad \text{.....(9-2)}$$

إذ إن:

L: الطول النهائي للعينة بوحدات (mm).

$L_o$: الطول الأصلي للعينة بوحدات (mm).

$\Delta L$: مقدار التغير في الطول بوحدات (mm).

وإن النسبة بين الاجهاد المسلط ألى الإنفعال المقابل له هي مقدار ثابت وذلك في حدود منطقة المرونة ويسمى معامل المرونة (Modulus of Elasticity) أَومعامل يونك (Young's Modulus) و يمكن التعبير عنه بالعلاقة الآتية [58]:

$$Y_m = \sigma/\varepsilon \quad \text{.....} \quad (10\text{-}2)$$

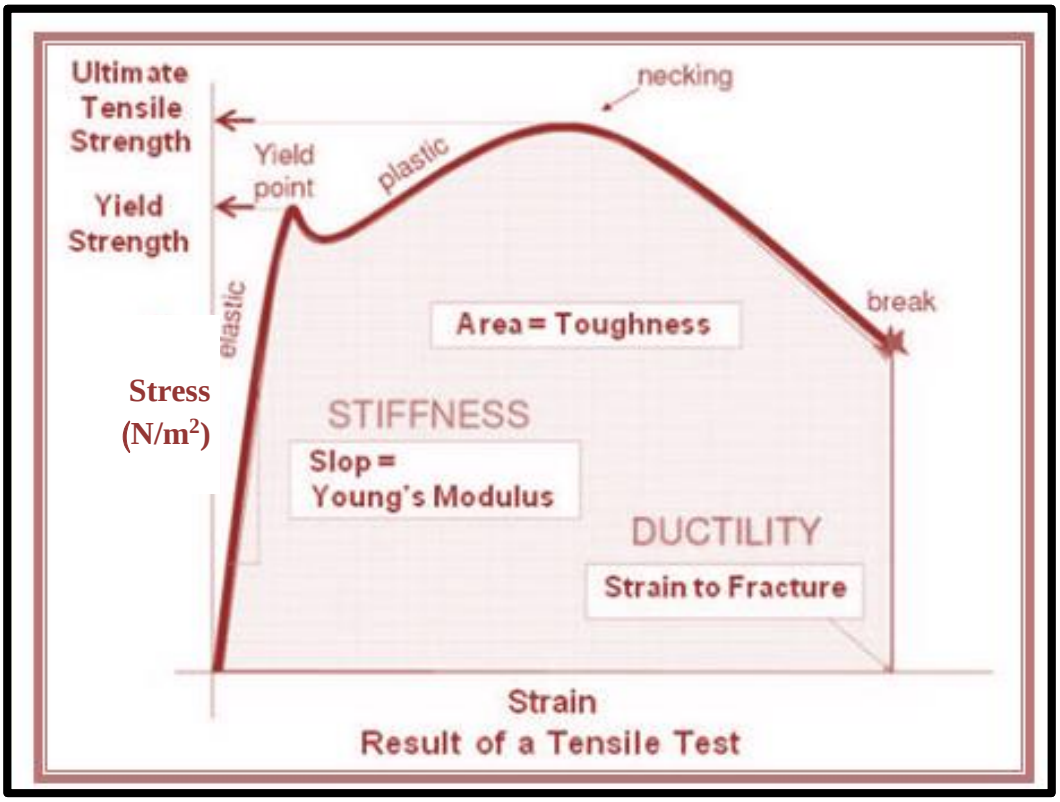
إذ إن:

$Y_m$: معامل يونك بوحدات ($N/m^2$).

ويمكن الاستفادة من منحني (الإجهاد - الانفعال) في دراسة السلوك الميكانيكي للمادة وتحديد المتانة والمقاومة ومعامل المرونة حيث يقسم منحني (الإجهاد – الانفعال) الى ثلاثة أجزاء، الخط المستقيم يمثل منطقة المرونة (Elastic Region) ويتناسب الإجهاد مع الانفعال وميل هذا الجزء يمثل معامل المرونة. وعند زوال الإجهاد ضمن هذه المنطقة تستعيد المادة إبعادها وشكلها الأصلي وتسمى هذه المنطقة منطقة العمليات العكوسة والتي تخضع لقانون هوك. بعد هذا الجزء تكون زيادة الانفعال غير خطية مع الإجهاد وإما أن تنكسر العينة إذا كانت مادتها هشة (Brittle) أو تخضع عند نقطة تدعى بنقطة الخضوع (Yield Point)

بـــعدها حيث تعاني المـــادة مـــن تشـــوه لـــدن (Plastic Deformation) لا يزول برفع الإجهاد عن المادة بسبب أستهلاك طاقة الإجهاد في فك الارتباط بين السلاسل البوليميرية وقد تكسر بعض الأواصر الرئيسية، وبسبب ترتيب السلاسل بأتجاه الحمل الخارجي تحصل زيادة في الأجهاد، وتمثل هذه الزيادة أقصى متانة شد (Ultimate Tensile Strength) بعدها يقل الأجهاد تدريجياً بسبب تكسر الأواصر ضمن السلاسل الرئيسية حتى يحصل الفشل عند نقطة معينة.

ويعتمد منحني (الإجهاد – الانفعال) على عدة عوامل منها ما يتعلق بظروف إجراء الفحص مثل درجة الحرارة و سرعة الفحص وسرعة الشد و الضغط وعوامل أُخرى تتعلق بتركيب البوليمر مثلا الوزن الجزيئي ودرجة التشابك.... الخ [58].




**الشكل (2-2): منحني (الاجهاد – الانفعال) لمادة بوليمرية [58].**

## (4-2) الخصائص الكهربائية (العزلية) Dielectric Properties

يعد ثابت العزل الكهربائي للبوليمرات ذو أهمية كبيرة وقد ازدادت أهميته عندما استعملت البوليمرات بوصفها مواد عازلة لما لها من أهمية للتطبيقات الهندسية، ويقاس ثابت العزل الكهربائي من سعة المكثف الكهربائي الذي يتضمن المادة البوليمرية كوسط عازل الى سعة المكثف الكهربائي عندما يتضمن الهواء فقط بوصفه وسطاً عازلاً [59,60]. وتعتمد التوصيلية الكهربائية بصورة عامة على وجود ألايونات أو ألالكترونات الحرة وحركتها، وتكون هذه ألايونات أو ألالكترونات مقيدة في المواد العازلة نتيجة الارتباط القوي بين الذرات والذي يكون بوساطة أواصر تساهمية قوية، أي بمعنى آخر أن الالكترونات تكون عالية التمركز في الذرات ولا تكون حرة الحركة [45]، وبسبب هذا الارتباط القوي للألكترونات في حالة المواد العازلة ومنها البوليمرات سوف يؤدي إلى وجود فجوة طاقة كبيرة مما يسبب توصيلية كهربائية واطئة، وتختلف هذه التوصيلية من بوليمر إلى آخر ففي البوليمرات ذات الربط ألتشابكي تزداد قيمة التوصيلية الكهربائية بمقدار معين نتيجة الربط ألتشابكي الذي يجعل الالكترونات تتحرك بسهولة اكبر [46]. وعند تسليط فولتية على لوحين موصليّن مفصولين عن بعضهما بوساطة الفراغ (Vacuum) سوف يتوقع عدم مرور تيار كهربائي ولكن عوضاً عن ذلك، فالشحنة الكهربائية الناتجة بوساطة الفولتية سوف تبقى مخزونة في الدائرة الكهربائية و تسمى قيمة هذه الشحنة المخزونة بين اللوحين الموصلين السعة (Capacitance) ويرمز لها (Ć) وتتناسب مع الفولتية بوساطة العلاقة الآتية [61]:

$$q = \acute{C}\, V \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11\text{-}2)$$

إذ ان:

q: الشحنة الكهربائية المخزونة بوحدات (Coulomb).

V: الفولتية عبر اللوحين الموصلين بوحدات (Volt).

Ć: السعة تقاس بوحدات (Coulomb/Volt) أو بوحدات (Farad).

وتعتمد السعة على المادة الموجودة بين اللوحين الموصلين والشكل الهندسي والحجم والمسافة الفاصلة بينهما، وعندما يكون الفاصل هو الفراغ فالسعة تعطى بالعلاقة الاتية:

$$C_0 = \varepsilon_o\, (A/d_{dis}) \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12\text{-}2)$$

إذ ان:

$\varepsilon_o$: سماحية الفراغ وتساوي ($8.85\times10^{-12}$) بـوحدات (Farad/m).

$d_{dis}$: المسافـة الفاصـلة بين اللوحيـن الموصلين بـوحدات (m).

$A$: المساحـة السطحيـة للوح الموصل بـوحدات ($m^2$).

$C_o$: السعـة بوجـود الفـراغ بـوحدات (Farad).

وعـندما يكـون السطـح الفاصل بين اللوحين الموصلين مادة عازلة فسيحصل استقطاب في العازل ويسمح بشحنة إضافية أن تخزن وبذلك تزداد السعة حسب العلاقة الاتية:

$$\acute{C} = \varepsilon\,(A/d_{dis}) \qquad \text{.......................................} \; (13\text{-}2)$$

إذ ان:

$\varepsilon$: سمـاحيـة المـادة العـازلة بـوحدات (Farad/m).

$\acute{C}$: السـعة بوجـود مادة عازلـة بـوحدات (Farad).

ولوصـف قابليـة المـادة للإستقطاب وخـزن الشـحنة الكهربائيـة فتعطـى بوسـاطة السـماحية النسبية (Relative Permittivity) أو ثابت العزل (Dielectric Constant) ($\varepsilon_r$). وتعرّف بأنها النسبـة بين سمـاحيـة المـادة العـازلة إلى سماحيـة الفـراغ [62].

$$\frac{\acute{C}}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = \varepsilon_r \qquad \text{.............................................} \; (14\text{-}2)$$

إن سـعة المتسعة ($\acute{C}$) المقاسة تستعمل لحسـاب ثابت العـزل ($\varepsilon'_r$) بأستـخدام العلاقـة الاتيـة:

$$\varepsilon'_r = \acute{C}\, d_{dis} / \varepsilon_o A \; \text{.............................................} \; (15\text{-}2)$$

وإن الفقد العزلي (Dielectric Loss) ($\varepsilon''_r$) فيعطى بالعلاقة الاتية [59]:

$$\varepsilon''_r = \tan\delta * \varepsilon'_r \text{.................................................} \; (16\text{-}2)$$

إذ إن:

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

ويتضح مما تقدم أن ثابت العزل الكهربائي ($\varepsilon_r$) هو كمية غير حقيقية لكنه كمية عقدية (Complex) تمتلك جزءاً حقيقيا يمثل ($\varepsilon'_r$) وهو مقياس السعة والاستقطاب وجزءاً خيالياً ($\varepsilon''_r$) وهو مقياس الفقد في العوازل. وأن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ( $\sigma_{a.c}$) يمكن ان تحسب بأستعمال العلاقة الاتية:

$$\sigma_{a.c} = \omega\ \varepsilon_o\ \varepsilon''_r \qquad \text{.....} \qquad (17\text{-}2)$$

نحصل من العلاقة (17-2) على علاقة تربط بين التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) وفقدان العازل ($\varepsilon''_r$) والتردد الزاوي ($\omega = 2\pi f$) [63]. ويجدر أن نوضح هنا أمرا بالغ الأهمية قد يغفله الكثيرون وهو أن التوصيلية الكهربائية المبينة بالعلاقة (17-2) لا تمثل التوصيلية الكهربائية في المعادن وأشباه الموصلات لكن تمثل التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$)، التي هي مقياس للقدرة المفقودة عند تسليط مجال كهربائي متناوب عبر العازل وهي ليست مقياس لكمية الشحنات الكهربائية التي يمكن أن تنتقل خلال المادة من قطب إلى آخر. إذن فالتوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) في العازل هي مقياس للحرارة التي قد تتولد نتيجة دوران ثنائيات الأقطاب في مواضعها، أو اهتزاز الشحنات الكهربائية بتغير اتجاه المجال الكهربائي المتناوب، ولهذا نجد أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) في العلاقة (17-2) تعتمد على التردد، ويمكن أَخذ التوصيلية الكهربائية التي تنجم عن إنتقال الشحنات الكهربائية خلال المادة عندما يكون التيار الكهربائي مستمراً أو عند الترددات الواطئة، وفي كل الأحوال يمكن عدّ التوصيلية الكهربائية للمادة مكوّنة من مركبتين [63]:

$$\sigma = \sigma_{a.c} + \sigma_{d.c} \qquad \text{.....} \qquad (18\text{-}2)$$

إذ إن:

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

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

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

**1- التردد Frequency**

إن تناوب المجال الكهربائي متمثل بتردد الفولتية المسلطة على المادة العازلة ينعكس تأثيره في مدى تأثير أستقطابية المادة بمدى تردد الفولتية على الخصائص العزلية للمادة من خلال التغيرات في إستقطابية المادة ويعتمد هذا التغير على نوع الاستقطاب وكما يأتي [64] :

**أولاً- الإستقطاب الإلكتروني Electronic Polarization**

يُعرف بأنُه إجهاد في الذرة، ويحدث هذا الإستقطاب نتيجة لحصول تشوه في توزيع الشحنة الكهربائية كما في الشكل (2-3 a)، ناشئ عن وجود مجال كهربائي خارجي، يعمل على إزاحة الإلكترونات (الشحنات الكهربائية السالبة الموجودة في أغلفة الذرة) بالإتجاه المعاكس للمجال الكهربائي في حين تبقى نواة الذرة (الشحنة الكهربائية الموجبة) بأتجاه المجال الكهربائي نفسه، وبسبب تولد ثنائيات قطبية محتثة فيحدث الاستقطاب، ولايعتمد ألاستقطاب الالكتروني على درجة الحرارة، ويعرف هذا النوع من ألاستقطاب بالاستقطاب البصري، لأنَ حدوثه يتمّ عند الترددات العالية (الترددات البصرية)، أو الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet Ray) [65,66]. وان عزم ثنائي القطب ($\vec{m}_e$) الناتج من الاستقطاب الالكتروني يتناسب طردياً مع شدة المجال الكهربائي المسلط ($\vec{E}$)، ويمكن تمثيل ذلك بالعلاقة الاتية:

$$\vec{m}_e = \alpha_e \vec{E}_e \qquad (19\text{-}2)$$

إذ إن:

$\alpha_e$: ثابت ألاستقطابية الالكترونية.

ويحدث هذا النوع من الاستقطاب خلال مدة زمنية وجيزة بحدود ($10^{-15}$s) [67].

**ثانياً- الاستقطاب الأيوني Ionic Polarization**

يـعرّف بأنَـه أجهـاد ألكتـروني يتـولد فـي مركـب كيـميائي يمتلك الصـفة الأيونيـة وكمـا فـي الشكل (b3-2)، ويحدث هذا الاستقطاب عند وقوع المـادة تحت تأثيـر مجـال كهربـائي، أذ يعمل المجال الكهربائي على تغييّر طول الأواصر الايونية عن طريق أزاحة الأيون الموجب ألى اليمين بأتجاه المجال الكهربائي والأيون السالب ألى اليسار [49,68]، وبسبب ذلك سيتولد صـافي عـزم ثنائي القطب في الجزيئة ويتناسب عزم ثنائي القطب ($\vec{m}_i$) طردياً مع شدة المجال الكهربـائي كمـا في العلاقة الآتية [67]:

$$\vec{m}_i = \alpha_i \vec{E} \qquad \text{.....(20-2)}$$

إذ إن:

$\alpha_i$: *يمثل* ثابت الاستقطابية الأيونية.

وهذا النـوع من النـوع الأستقطاب لايعتمد علـى درجـة الحـرارة، ويعرف هذا النـوع بأستقـطاب الأشـعة تحـت الحمـراء (Infrared Polarization)، أو الاسـتقطاب الـذري، لأنـه يحـدث داخـل الجزيئـة بسـبب الازاحـة النسبـية الحاصـلـة فـي الـذرات نفـسها، وضـمن مـدى التـردد الـواطئ (Low Freqency). ولايـمكن فصـل الأسـتقطاب الـذري عن الأسـتقطاب الألكترونـي إلا فـي حالة الـجزيئة أحاديـة الذرة (Monotomic Molecule) أذ أن الأستقطاب الأيوني لا يحدث في مثل هذه الجزيئات وأن الزمن المستـغرق لتكوين ثنائيات الأقطـاب هـو بـحدود s ($10^{-13}$-$10^{-12}$).

**ثالثاً- الاستقطاب الاتجاهي Orientational Polarization**

يحدث هذا النوع من الاستقطاب في الجزيئات التي تمتلك عزم ثنـائي القطـب الدائم حتـى فـي حالة غياب المجال الكهربائي كما فـي الشكل (c3-2)، وتدعى هذه الجزيئـات بالجزيئـات القطبيـة (Polar Molecules) أو المواد الثنائية القطبية، وفي هذه المواد وعلى الرغم من أن الجزيئـات المنفردة فيها تمتلك عزوماً دائمية فأن صـافي الاستقطاب يكون صفراً، بسبب أن العزوم الجزيئيـة تكون عشوائية الاتجاهات مما يؤدي إلى إلغاء عـزوم بعـضها الـبعض. أمـا فـي حالـة تسليط مجـال كهربائي على المواد الثنائية القطبية فان الثنائيات ستميل باتجاه المجال الكهربائي إذ يعمل المجـال

الكهربائي على تراصف الجزيئات (الثنائية القطبية) بأتجاهه [65,66]، وتزداد صعوبة التحكم في توجيه الجزيئات من قبل المجال الكهربائي بزيادة درجة الحرارة لذا فأن هذا النوع من الاستقطاب ($\overrightarrow{m_d}$) يعتمد بشكل كبير على درجات الحرارة وكما في العلاقة الآتية [67]:

$$\overrightarrow{m_d} = \sqrt{3\alpha_d k_B T} \quad \text{.....(21-2)}$$

إذ إن:

$\alpha_d$: ثابت الأستقطابية الاتجاهية.

$k_B$: ثابت بولتزمان ($1.38x10^{-23}$ J/K).

T : درجة الحرارة المطلقة.

و أن زمن الاسترخاء (Relaxation Time) المرتبط بهذا النوع من الأستقطاب طويل نسبيًاً، إعتماداً على شدة المجال الكهربائي ونوع المادة.

**رابعاً- الاستقطاب البيني Interfacial Polarization**

يحدث هذا النوع من الاستقطاب في المواد المتغايرة الخصائص كما في الشكل (2-3 d)، نتيجة لأحتواء معظم بلورات هذه المواد على عيوب (Defects) والتي قد تكون على شكل فراغات او ذرات شائبة في البلورة أو فقاعات هوائية في السائل أو مناطق غير متجانسة من المادة. وقد تتخلل المادة حواجز ناتجة عن هذه العيوب و قد تكون هذه الحواجز ناتجة عن وجود شقوق. وإن وقوع مثل هذه الشوائب تحت تأثير مجال كهربائي، ولكونها مشحونة سيمّكنها ذلك من الإنتقال خلال البلورة حيث يجعلها سهلة الاصطياد من قبل العيوب الأخرى، أو أنها تتراكم عند هذه العيوب، وبالتالي فأنها سوف تؤدي إلى خلق تراكم موضعي للشحنات الكهربائية، والذي يعمل على حث شحنات كهربائية معاكسة في الجهة الأخرى وبذلك سوف تؤدي إلى نشوء ثنائيات قطبية في المادة، و أن هذه الثنائيات سوف لا تقتصر على ذرة واحدة، أو جزيئة بل تمتد ضمن مناطق كبيرة في المادة. ويعتمد هذا النوع من الاستقطاب على مقدار تجانس المادة، ونسبة خلوها من العيوب بعكس الأنواع الأخرى من الاستقطاب التي تعتمد على التركيب الكيميائي ومكوناتها، ويحدث هذا النوع من الاستقطاب في الترددات الراديوية، وقد تمتد حتى الترددات الواطئة دون الموجات السمعية، اعتماداً على نوع العيوب أو فقد التجانس المسبب للأستقطاب وإن الزمن الذي يستغرق لحدوث ظاهرة الاستقطاب البيني ($\overrightarrow{m_s}$) هو بحدود ثوان

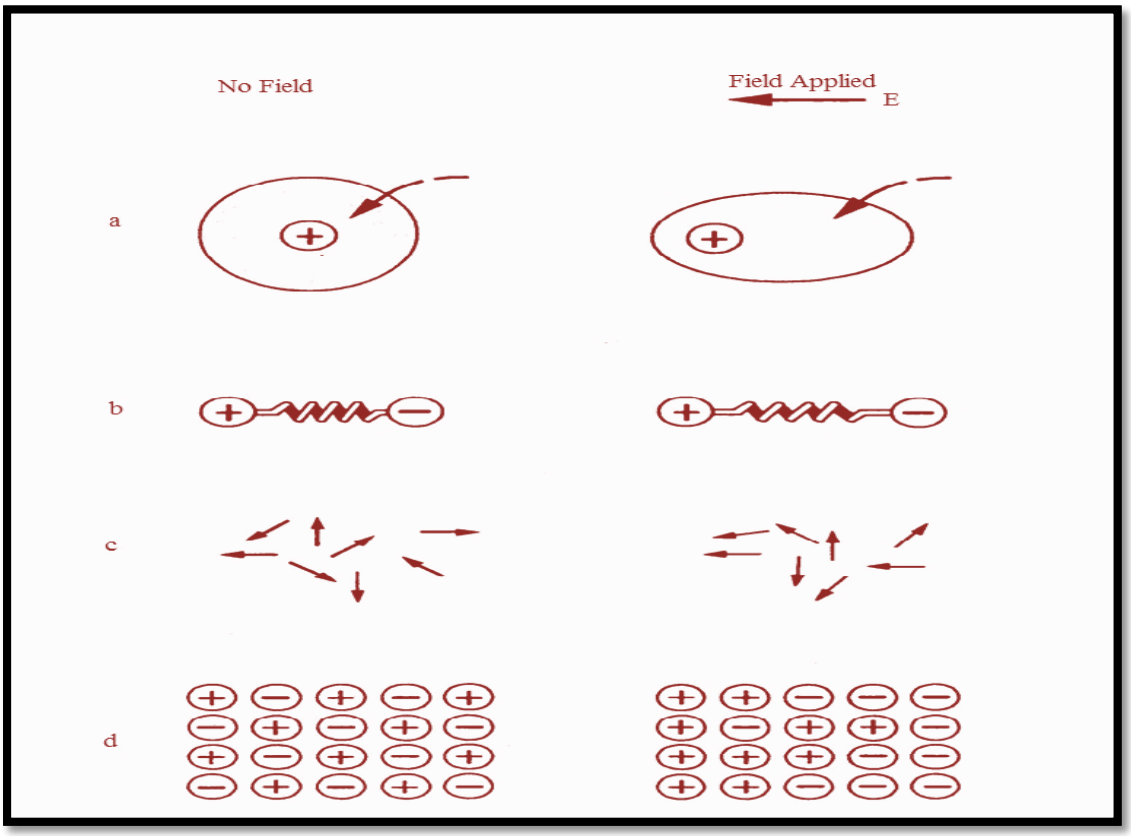
أو دقائق [65,66]، ينشأ عزم ثنائي الاستقطاب بوحدة الحجم للمادة العازلة من خلال إسهام الأنواع المختلفة للاستقطاب، ويمكن تمثيله بمجموعة الاستقطابات المختلفة إذ ينشأ كل منها بميكانيكية خاصة كما هو مبين في العلاقة الآتية [67]:

$$\vec{p} = \frac{\sum \overrightarrow{m_e} + \sum \overrightarrow{m_i} + \sum \overrightarrow{m_d} + \sum \overrightarrow{m_s}}{V} \qquad .....(22\text{-}2)$$

$$\vec{P} = \vec{P_e} + \vec{P_i} + \vec{P_d} + \vec{P_s} \qquad .....(23\text{-}2)$$

إذ إن:

$\overrightarrow{p_e}$ ، $\overrightarrow{p_i}$ ، $\overrightarrow{p_d}$ ، $\overrightarrow{p_s}$ : الاستقطاب الالكتروني والايوني والاتجاهي والبيني على التوالي [69]




**(3-2): أنواع الاستقطاب: (a) الإلكتروني (b) الايوني (c) الاتجاهي (d) البيني [70].**

### 2- درجة الحرارة Temperature

عند زيادة درجة حرارة المواد العازلة اللاقطبية فان نسبة عدد الجزيئات لوحدة الطول تتناقص بسبب التمدد الحراري لتلك المواد وبالتالي سوف يتناقص مقدار ثابت العزل الكهربائي. اما بالنسبة للمواد العازلة القطبية فإن ثنائيات الاقطاب تجد صعوبة في تدوير نفسها عند درجات الحرارة الواطئة جداً، وعند زيادة درجة حرارتها فان دوران هذه الثنائيات يكون سهلاً وهذا سوف يزيد من قيمة ثابت العزل الكهربائي لتلك المادة. وعند ألاستمرار في زيادة درجة الحرارة فإن درجة ترتيب ثنائيات الاقطاب تقل بسبب الاهتزاز الحراري مما يؤدي إلى تناقص في مقدار ثابت عزلها الكهربائي [64].

## (5-2) الخصائص البصرية Optical Properties

عندما يسقط ضوء على المادة فمن الممكن أن تحدث عدد من العمليات بسبب التفاعل الذي يحدث بين المادة والضوء الساقط ، وعندما يصطدم الشعاع الكهرومغناطيسي الساقط بسطح المادة فسوف تحدث ثلاث عمليات قد تكون بصورة منفردة أو مزدوجة، فالشعاع الساقط ربما ينعكس (Reflected) أو يمتص (Absorbed) أوينفذ (Transmitted) [71,72]. وتقع تفاصيل الخصائص البصرية الأساسية للمواد في الجزء المرئي (VIS) من الطيف الكهرومغناطيسي وممكن في منطقة الفوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء (IR) حيث تكون الشدة الكلية لجميع حالات الشعاع الساقط المصطدم بالسطح ($I_o$) هي مجموع الشدة للإمتصاصية ($I_A$) والانعكاسية ($I_R$) والنفاذية ($I_T$) كما في العلاقة الآتية [73]:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad \text{.....(24-2)}$$

وتُعرف الشدة بأنها عدد الفوتونات المصطدمة بالسطح لوحدة المساحة والزمن، وإذا قسمت العلاقة (24-2) على شدة الشعاع الساقط فسنحصل على الشكل الآتي للعلاقة:

$$A + R + T = 1 \quad \text{.....(25-2)}$$

إذ أن: A هي الامتصاصية $(\frac{I_A}{I_o})$ و R هي الانعكاسية $(\frac{I_R}{I_o})$ و T هي النفاذية $(\frac{I_T}{I_o})$

ومن المستحيل أن يكون هناك أمتصاصية ونفاذية وأنعكاسية عالية في آن واحد في المادة نفسها.

## (1-5-2) حافة الأمتصاص الأساسية Fundamental Absorption Edge

مقدار الزيادة السريعة الحاصلة في الإمتصاص عندما تكون طاقة الأشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة الطاقة (Energy Gap)، وتمثل حافة الأمتصاص الأساسية أقل فرقٍ في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل في المواد البلورية [74,75]. وتقسم مناطق حافة الامتصاص الاساسية إلى ثلاث مناطق مميزة وكما في الشكل (2-4) الذي يبين العلاقة بين معامل الإمتصاص (α) وطاقة الفوتون (hv) [75].

### a- منطقة الإمتصاص العالي High Absorption Region

تكون في هذه المنطقة قيمة معامل الامتصاص ($\alpha \geq 10^4$ $cm^{-1}$)، وتحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ومن خلال هذه المنطقة يمكن معرفة قيمة فجوة الطاقة ($E_g$)، والعلاقة المستعملة في هذه المنطقة هي كالأتي [76]:

$$\alpha h\upsilon = P(h\upsilon - E_g)^r \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(26\text{-}2)$$

حيث أن:

P : ثابت يعتمد على طبيعة المادة، $h\upsilon$: طاقة الفوتون بوحدات (eV).

$E_g$: فجوة الطاقة، r: معامل أُسِّي يعتمد على طبيعة الانتقال.

الشكل (a-4-2) يبين منطقة الأمتصاص العالي.

### b- منطقة الإمتصاص الأسي Exponeatial Absorption Region

تكون قيمة معامل الإمتصاص في هذه المنطقة ($1<\alpha<10^4$ $cm^{-1}$) حيث أن حافة الامتصاص تزداد أسياً في هذه المنطقة نتيجة لحدوث زيادة تدريجية في الإمتصاص تمتد لبضعة الكترون فولت، وأن هذه الحافة تدعى بحافة أورباخ (Urbach Edge)، وتحدث الانتقالات في منطقة الإمتصاص الأسي بين المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [77]. ويمكن التعبير عن معامل الإمتصاص في هذه المنطقة بأستعمال العلاقة الآتية [76]:

$\alpha = \alpha_o \exp(h\upsilon/E_u)$ …….. (27-2)

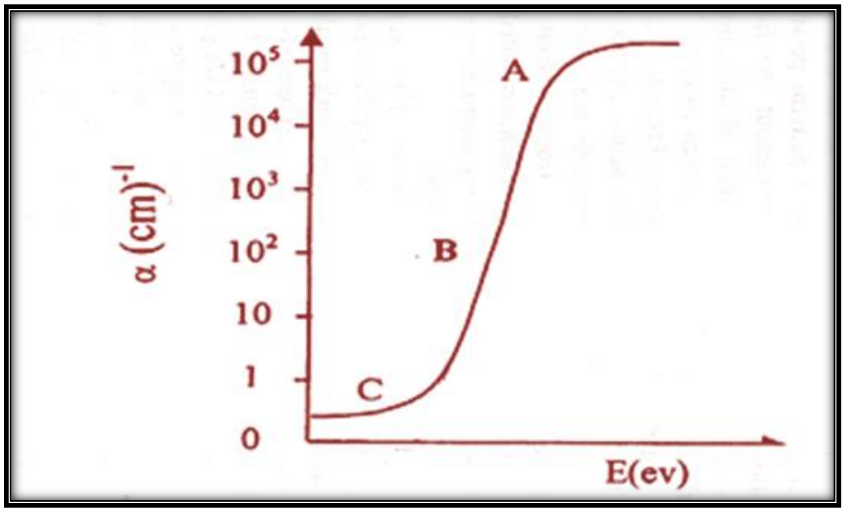
حيث إن:

$\alpha_o$: ثابت التناسب.

$E_u$:عرض الذيول للمستويات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذيول أورباخ) وهي مساوية الى مقلوب ميل المستقيم ($\ln\alpha$) مقابل طاقة الفوتون ($h\upsilon$). الشكل (2-4-b) يبين منطقة الأمتصاص الأسي.

**c- منطقة الإمتصاص الواطئ** **Low Absorption Region**

تكون قيمة معامل الإمتصاص في هذه المنطقة صغيرة جداً ($\alpha<1\ cm^{-1}$)، ويعزى ذلك الى الانتقالات في الذيلين داخل الحزمة ويلاحظ في هذا الجزء ذيل الامتصاص (Absorption Tail)، ومن الصعب دراسته نظراً الى المستوى الواطئ من الامتصاص الشكل (2-4-c) يبين منطقة الإمتصاص الواطيء [78].




**الشكل (2-4): مناطق حافة الإمتصاص الاساسية [78]**

**(A) منطقة الإمتصاص العالي (B) منطقة الإمتصاص الأسي**

**(C) منطقة الإمتصاص الواطيء**

## (2-5-2) النفاذية (T) Transmittance

هي النسبة بين شدة الاشعاع النافذ ($I_t$) من الغشاء إلى شدة الاشعاع الساقط ($I_o$) على الغشاء وتحسب من العلاقة الاتية [79]:

$$T=I_t/I_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (28\text{-}2)$$

وأن النفاذية ترتبط مع الامتصاصية (A) وفق العلاقة الأتية [80]:

$$A=\log(1/T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (29\text{-}2)$$

وتعتمد النفاذية على عدة عوامل منها سمك الغشاء المحضر، حيث إن السمك يؤدي دوراً كبيراً وفعالاً، إذ بزيادة السمك تقل نفاذية الغشاء، ويرجع سبب ذلك إلى إن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري، وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء [81].

## (3-5-2) الامتصاصية (A) Absorbance

تعرف الامتصاصية بأنها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص ($I_A$) من قبل الغشاء الى شدة الاشعاع الساقط ($I_o$) على الغشاء، ويعبر عنها بالعلاقة الاتية [79]:

$$A= I_A/ I_o \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (30\text{-}2)$$

وأن علاقة النفاذية مع الامتصاصية تتمثل بالعلاقة الآتية [80]:

$$T=e^{-2.303A}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (31\text{-}2)$$

## (4-5-2) الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions

يوجد نوعان من الانتقالات الالكترونية إعتماداً على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [82]:

## (1-4-5-2) الانتقالات الالكترونية المباشرة Direct Transitions

يحدث هذا الانتقال عندما ينتقل الالكترون 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 فأن الامتصاص سيظهر عند ($h\upsilon=E_g^{opt}$) وأن هذا النوع من الانتقال يحدث من دون تغير ملحوظ في الزخم [83,84]. ويصاحب هذا النوع من الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط والالكترون في حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من الطاقة والزخم محفوظين [85]، وكما في العلاقة الأتية:

$$E_f - E_i = h\upsilon \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (32\text{-}2)$$

$$K_f - K_i = q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (33\text{-}2)$$

حيث إن:

$E_f, E_i$: الطاقة الابتدائية والنهائية للألكترون في كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$K_f, K_i$: متجه الموجة الابتدائي والنهائي للألكترون في حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$h\upsilon$: طاقة الفوتون الممتص.

$q$: تمثل متجه الموجة للفوتون الساقط.

وبما أن قيمة ($q$) تكون صغيرة جدا بالمقارنة مع قيمة الالكترون لذلك فأنه يهمل وتصبح العلاقة (33-2) كالاتي:

$$K_f = K_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (34\text{-}2)$$

ويعرف هذا الانتقال بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، وفي بعض الاحيان يسمى الانتقال العمودي وكما مبين بالشكل (a-5-2).

أما عندما يحدث انتقال الالكترون بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطئ نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فان هذا النوع من الانتقال يعرف بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) وكما مبين بالشكل (b-5-2).

وأن معامل الأمتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من علاقة تاوس (Taus Relationship) والمتمثلة بالعلاقة (2-26) [85].

حيث يتضح من المعادلة (2-26) أن قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال الالكتروني، فاذا كانت قيمة (r =1/2) فان الانتقال يكون مباشراً مسموحاً أما اذا كانت قيمة (r =3/2) فإنَ الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [86].

### (2-4-5-2) الانتقالات الالكترونية غير المباشرة Indirect Transitions

يقصد بالانتقال غير المباشر هوالانتقال الذي يحدث عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k-space)، إذ إن هذا الانتقال يكون بين نقطة في حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل ويكون هذا النوع من الانتقال غير عمودي وبذلك فأن قيمة متجه الموجة للألكترون تكون غير متساوية قبل الانتقال وبعده ($\Delta k \neq 0$) [85,87]. ويصاحب هذا النوع من الانتقال تغير في زخم البلورة وهذا التغير في الزخم يعوض من قبل الشبيكة، 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 غيرالمباشرة (Indirect-EnergyGap)، وأن معامل الامتصاص في هذه الانتقالات غيرالمباشرة يمكن الحصول عليه من العلاقة الاتية [88,89]:

$$\alpha h\upsilon = P' (h\upsilon - E'^{opt}_g \pm E_p)^r \qquad \text{.....} \quad (35\text{-}2)$$

حيث إن:

$P'$: ثابت يعتمد على نوع المادة.

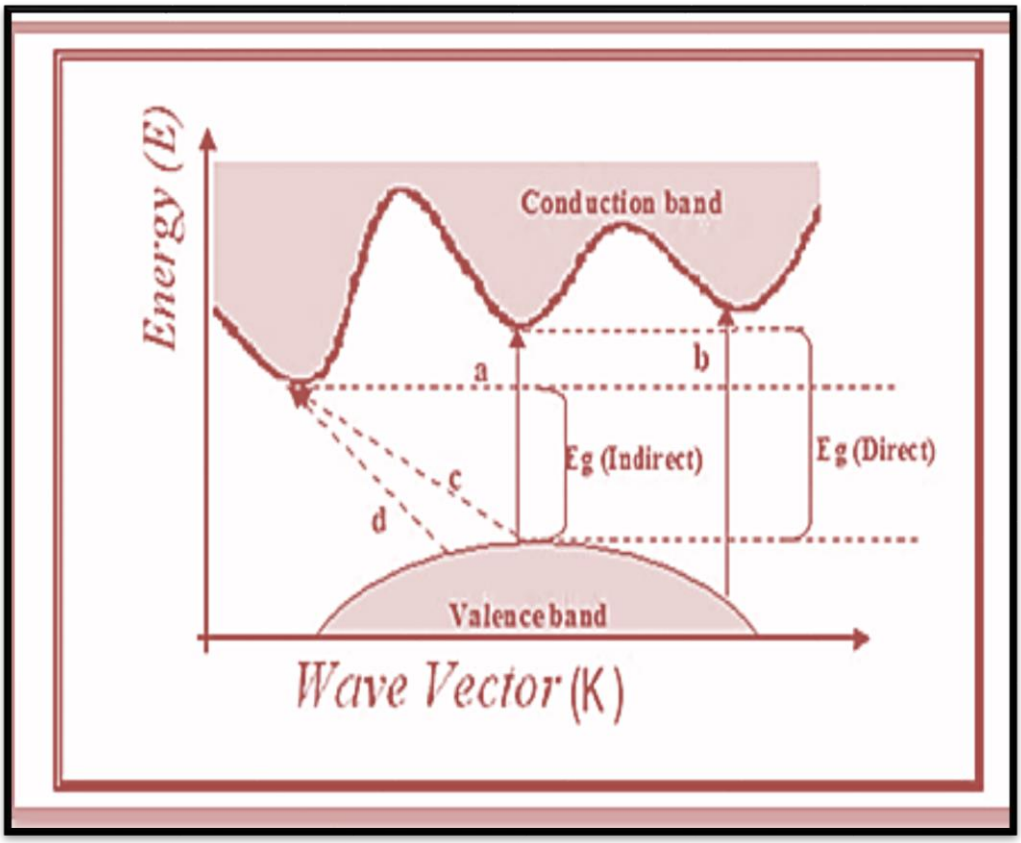
$E'^{opt}_g$: فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر بوحدات (eV).

$E_p$: طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV).

الإشارة (+): تعني إمتصاص فونون.

الإشارة (-): تعني إنبعاث فونون.

وتكون الانتقالات غير المباشرة على نوعين، الأول عندما ينتقل الالكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل بالانتقال غير المباشر المسموح وكما مبين بالشكل (5-2c) وفيه تكون قيمة (r=2)، أما النوع الثاني فيحدث عندما تكون الانتقالات بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطئ نقطة في حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي ويسمى الانتقال غير المباشر الممنوع وكما مبين بالشكل (5-2d) وفيه تكون قيمة (r) مساوية الى (3). وأن عملية الانبعاث أوالامتصاص في هذه الانتقالات تكون معتمدة على درجة الحرارة على خلاف ماهو عليه في الانتقالات المباشرة [90,91].




**الشكل (5-2): انواع الأنتقالات الألكترونية [92]:**

**(a) إنتقال مباشر مسموح** **(b) إنتقال مباشر ممنوع**

**(c) إنتقال غير مباشر مسموح** **(d) إنتقال غير مباشر ممنوع**

## (6-2) الكـــــــثافـة الحقيقية True Density

يمكن تحديد شكل وحجم ومقدار المسامية الكلية من التركيب المجهري. ويمكن أيضاً قياس المسامية الكلية عند تحديد الكثافة الحقيقية للعينة (الوزن الكلي / الحجم الكلي، بما في ذلك المسام للعينة). أن كثافة المواد مختلفة حيث تتناسب طردياً مع الكتلة (الوزن) وعكسياً مع الحجم بحسب العلاقة الاتية [93]:

$$\text{Density} = \frac{\text{mass}}{\text{volume}} \qquad \text{... ... . ... ....(36-2)}$$

هناك طرق مختلفة للتعبير عن الكثافة، ويمكن تعريفها بدقة على النحو التالي:

الكثافة الحقيقية: هي نسبة الكتلة للحجم الكلي للمادة (حجم المحتوى الصلب + المسام المفتوحة + المسام المغلقة).

الكثافة الحقيقية الصلبة: هي نسبة الكتلة إلى الحجم الظاهر الصلب للمادة (حجم المكون الصلب + المسام المغلقة).

تتأثر الخصائص الميكانيكية والكهربائية بالكثافة والتي تتأثر بدورها بالتركيب الكيميائي و حجم الجسيمات وتقنيات التصنيع ومقدار الضغط . ويتم تحديد الكثافة الحقيقية من خلال مقارنة قطعة أختبار (عينة) بسائل له كثـــافة مـــعروفـة ( زئبق أو ماء)، ويمكن القيام بذلك بوزن المادة في الهواء ثم تعليقها في سائل. وتعد طريقة أرخميدس هي أحدى طرق اختبار الجمعية الامريكية لأختبار المواد لتحديد الحجم الحقيقي للمواد الصلبة [93].

$$\rho t = \frac{W_1}{W_3 - W_2} * D \qquad \text{.....(37-2)}$$

حيث أن:

$\rho_t$ = الكثافة الحقيقية بوحدات ($g/cm^3$).

D = كثافة الماء المقطر بوحدات ($g/cm^3$).

$w_1$ = وزن العينة الجافة بوحدات (g).

$w_2$ = وزن العينة عند غمرها بالماء بوحدات (g).

$w_3$ = وزن العينـة بعد التشبع بالمـاء بوحـدات (g).

## (7-2) المسامية الظاهرية Apparent Porosity

يعد تحديد المسامية الحالية واحدة من خصائص البوليمرية المتكونة بطريقة صب المحلول. والمسام يمكن أن تتكون بأحجام وكميات وتوزيعات مختلفة وبخصائص مختلفة، وهو ليس بالأمر السهل دائماً. في كثير من الحالات، وأن أفضل طريقة هي إستعمال تحليل خطي أو المنطقة على الجزء المصقول، وإن هذه الطريقة فعالة للحراريات والزجاج والخزف والمواد الكاشطة . يمكن أن تختلف المسامية من صفر إلى أكثر من (90%) من الحجم الكلي [94]. تعتمد العديد من الخصائص على شكل المسام وتوزيعها، والتي منها، الخصائص الميكانيكية والتوصيل الحراري والكهربائي. ومن الطرق الشائعة لوصف المسامية هي المسامية الظاهرية، أي المسام المتصلة بالسطح أو المسام المفتوحة. تشمل المسامية الكلية كل من المسام المفتوحة والمغلقة. من الواضح أن المسام المفتوحة تؤثر بشكل مباشر على الخصائص مثل النفاذية والسطح المتاح للتفاعلات الكيميائية ، في حين أن المسام المغلقة قليلة التأثير على هذه الخصائص [95]. يمكن حساب المسامية الظاهرية كنسبة حجم المسام المفتوحة إلى الحجم الكلي من العلاقة الاتية الاتية [96]:

$$\text{Percentage apparent porosity} = \frac{\textit{open pore volume}}{\textit{total volume}} * 100\% \quad .....(38\text{-}2)$$

$$(A.P)\ \% = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} * 100\% \quad ..... (39\text{-}2)$$

حيث إن:

A.P: المسامية الظاهرية %.

$w_1$: وزن العينة الجافة بوحدات (g).

$w_2$: وزن العينة عند غمرها بالماء بوحدات (g).

$w_3$: وزن العينة بعد التشبع بالماء بوحدات (g).

## (8-2) الإمتصاصية المائية Water Absorbance

أن كمية الماء الممتص دالة للمسامية الكلية وإمكانية الوصول لنظام المسام ، والتي تعتمد بدورها على خصائص المواد الخام (النوع والمحتوى وحجم حبيبات المعادن الطينية والكوارتز) والحجم الكلي والتوجه الهيكلي وعملية التكوين [97]. يمكن تحديد امتصاصية الماء بأستعمال تقنية (التفريغ / الغليان) أو (الغليان) فقط، فإن الاختلاف بين تقنيات إزالة (التفريغ/ الغليان) و (الغليان) فقط أمر بالغ الأهمية.من الممكن دائمًا تطبيق العلاقة الآتية لإيجاد امتصاص الماء [98]:

$$(W.A)\ \% = \frac{W_3 - W_1}{W_1} * 100\% \quad .....(40\text{-}2)$$

حيث إن:

W.A: أمتصاصية الماء %.

$w_1$ : وزن العينة الجافة بوحدات (g).

$w_2$: وزن العينة عند غمرها بالماء بوحدات (g)

$w_3$ : وزن العينة بعد التشبع بالماء بوحدات (g).

# الفصل الثالث

# الجزء العملي

## (1-3) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل الجانب العملي للدراسة، ويشمل ثلاثة محاور رئيسة، يتمثل المحور الأول بالتعرف على المواد الأولية المستعملة في تحضير المادة المتراكبة وأهم خواصها ومميزاتها، والمحور الثاني يتعلق بالاجهزة المستعملة في تحضير العينات وأسلوب تحضير العينات، مع عرض تخطيطي لأشكال هذه العينات وأبعادها، أما المحور الثالث فقد تضمن تعريفاً للأجهزة المستعملة لأجراء الفحصوصات والاختبارات المنجزة.

## (2-3) المواد المستعملة Materials Used

### (1-2-3) المادة الأساس Matrix Material

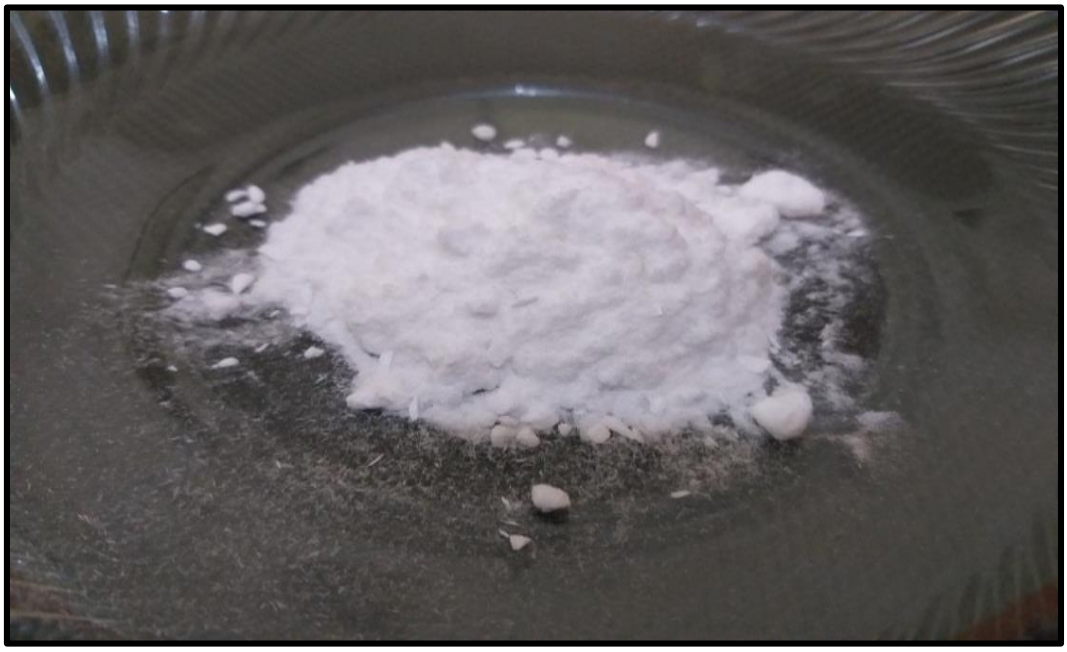
إن المادة الاساس التي أستعملت في تحضير المادة المتراكبة هي بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) المصنع في شركة (Central Drug House (P), Ltd) ذو الوزن الجزيئي (13000 g/mol) ويكون على شكل حبيبات لونها ابيض، عديم الرائحة وغير سام، ويذوب في الماء المقطر فقط عند تسخينه بدرجة حرارة (80ºC) فما فوق ويكون قليل الذوبان في الايثانول. الشكل (1-3) يظهر صورة بوليمر (PVA).

**الشكل (1-3): صورة بوليمر (PVA).**

### (2-2-3) مادة التدعيم Reinforcement Material

### (1-2-2-3) كلوريد الكادميوم Cadmium Chloride

مركب كيميائي صيغته الكيميائية $CdCl_2.H_2O$ ويكون على شكل بلورات بيضاء اللون وتكون له أنحلالية كبيرة في الماء المقطر وهو منتج من شركة (HIMEDIA) الهندية ومعدل الوزن الجزيئي له (201.3 g/mol). الشكل (2-3) يظهر صورة ملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$).



**الشكل (2-3): صورة ملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$).**

## (3-3) ألاجهزة المستعملة وطريقة تحضير العينات

## The Equipments Used and the Samples Preparation Method

### (1-3-3) ألاجهزة المستعملة The Equipments Used

أستعملت بعض الأجهزة لتحضير غشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$) وهي على النحو الآتي .

## 1- الميزان الالكتروني الحساس Sensitive Electronic Balance

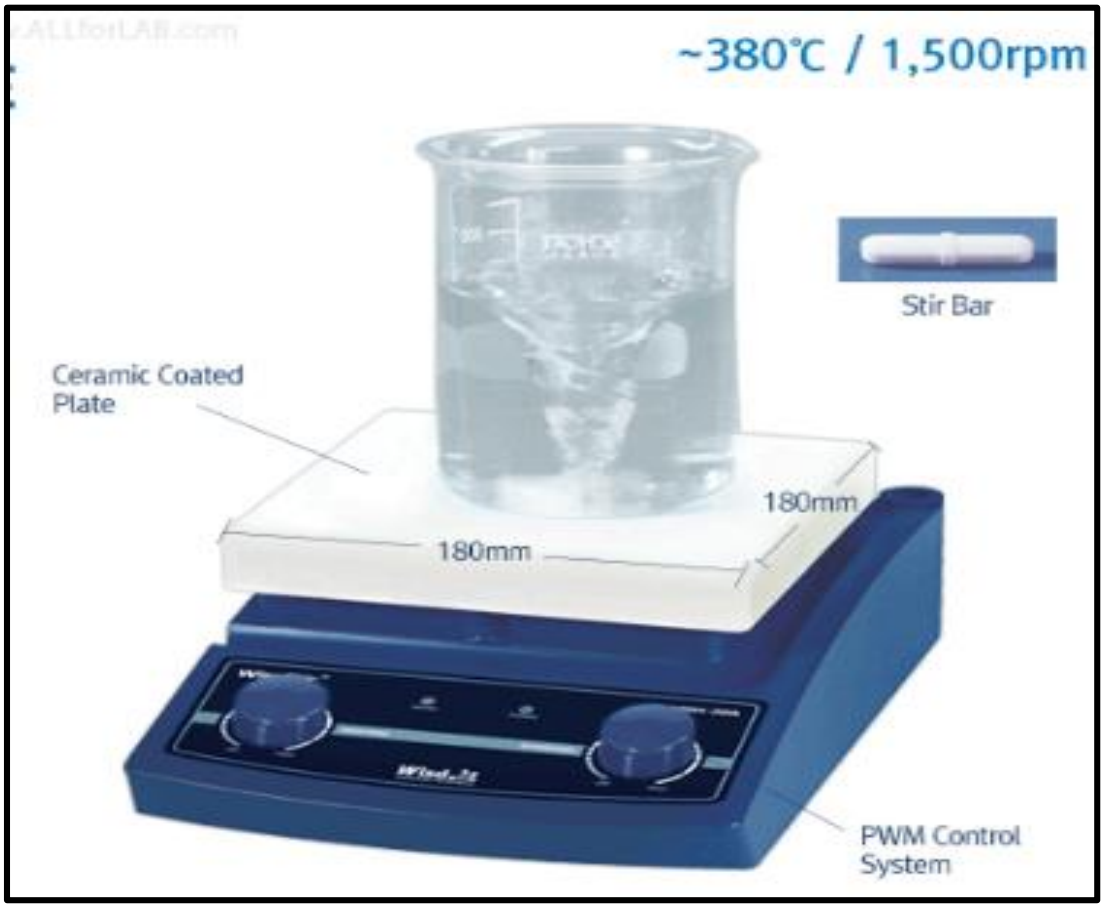
هو من الاجهزة المهمة في المختبرات العلمية لقياس الكتل المطلوبة للمواد المستعملة في عملية التحضير، ويكون له عداد رقمي يعطي نتيجة الوزن بشكل مباشر وبدقة عالية، وإستعمل ميزان الكتروني حساس من نوع (KERN PLE) ذي حساسية ($10^{-3}$g). الشكل (3-3) يظهر صورة الميزان الالكتروني الحساس المستعمل.


**الشكل (3-3): صورة الميزان الالكتروني الحساس.**

## 2- الخلاط المغناطيسي Magnetic Stirrer

أداة مختبرية يعمل على تدوير وخلط المحاليل الكيميائية، ويتكون هذا الخلاط المغناطيسي من محرك كهربائي مثبت به مغناطيس دائمي وأطباق حرارية أو وسيلة أخرى

لتسخين السائل، الخلاطات المغناطيسية تعد ذات كفاءة وأقل ضوضاء وصغيرة الحجم ولهذا تفضل على نظيرتها من الخلاطات الميكانيكية. الشكل (3-4) يظهرصورة الخلاط المغناطيسي المستعمل.

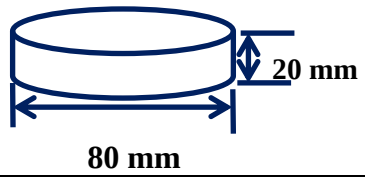
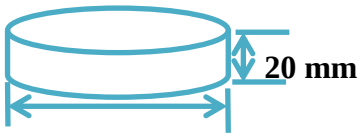
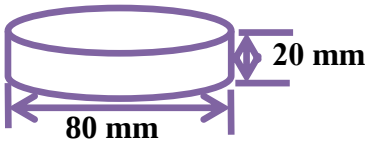
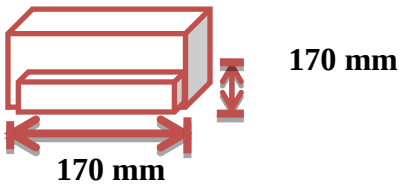
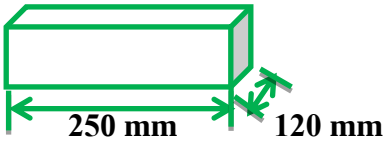
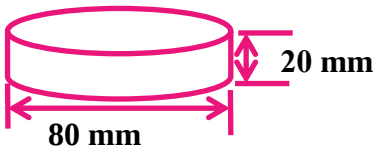
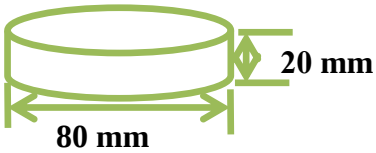
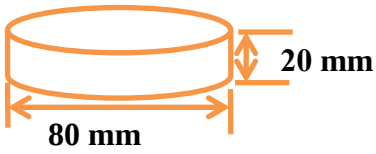



**الشكل (3-4): صورة الخلاط المغناطيسي.**

## 3- تهيئة القوالب Molds Perparation

تم تهيئة قوالب زجاجية دائرية (Petridish) ومستطيلة الشكل، وتم تنظيف القوالب جيداً ووضعت على سطح مستوٍ ومعتدل. الجدول (3-1) يوضح مخطط الابعاد القياسية للقوالب المستعملة وصور العينات.

الجدول (3-1): مخطط الابعاد القياسية للقوالب وصور العينات.

| نوع الفحص أو الاختبار | الابعاد القياسية للقالب | صور العينات | سمك العينة |
|---|---|---|---|
| فحص التوصيلية الحرارية |   |  | 80 µm |
| فحص درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$)، درجة الانصهار البلورية ($T_m$) |   |  | 150 µm |
| إختبار الصلادة (Shore D) |   |  | 1450 µm |
| إختبار الصدمة |   |  | 100 µm |
| إختبار الشد |   |  | 110 µm |
| الفحص الكهربائي LCR Metter ثابت العزل (ε') الكهربائي والتوصيلية الكهربائية |   |  | 1450 µm |
| الفحص البصري (UV-ViS) فجوة الطاقة ($E_g$) |   |  | 40 µm |
| فحص الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية |   |  | 1450 µm |

## (2-3-3) تحضير غشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$.

## Preparation of Pure (PVA) Polymer Film and Reinforced Films with $CdCl_2.H_2O$ Salt.

تم تحضير الغشاء النقي من بوليمر (PVA) بوصفها كمادة اساس وكذلك تم تحضير الاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ باستعمال 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 الغشاء النقي لبوليمر (PVA) عن طريق خلط (1gm) من بوليمر (PVA) مع (15ml) من الماء المقطر باستعمال الخلاط المغناطيسي لمدة (1h) بدرجة حرارة (80 $^oC$) وذلك للحصول على محلول متجانس ثم يصب المحلول في قالب زجاجي خاص موضوع على سطح معتدل وترك الى أن تبخر المذيب للحصول على غشاء العينة المطلوبة. ولغرض تحضير الاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ تم خلط نسب وزنية معينة من بوليمر (PVA) مع نسب وزنية معينة من ملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$) (1,3,5,7,9,11,13,15) wt%)) وأضافة الماء المقطر لهما بمقدار (15ml) باستعمال الخلاط المغناطيسي لمدة (1h) بدرجة حرارة ($80^oC$) للحصول على محاليل متجانسة، وبعد ذلك تم صب المحاليل في قوالب زجاجية خاصة موضوعة على سطح معتدل وترك الى أن تبخر المذيب وتم الحصول على أغشية العينات المطلوبة. الجدول (2-3) يوضح النسب الوزنية المستعملة في تحضير أغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$).

الجدول (3-2): النسب الوزنية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) .

| Weight Ratio of Additive Salt (wt%) | Polymer (PVA) (g) | Cadmium Chloride ($CdCl_2.H_2O$) Salts (g) |
|---|---|---|
| Pure | 1 | 0 |
| 1 | 0.99 | 0.01 |
| 3 | 0.97 | 0.03 |
| 5 | 0.95 | 0.05 |
| 7 | 0.93 | 0.07 |
| 9 | 0.91 | 0.09 |
| 11 | 0.89 | 0.11 |
| 13 | 0.87 | 0.13 |
| 15 | 0.85 | 0.15 |

## (3-4) الفحوصات والاختبارات والاجهزة المستخدمة

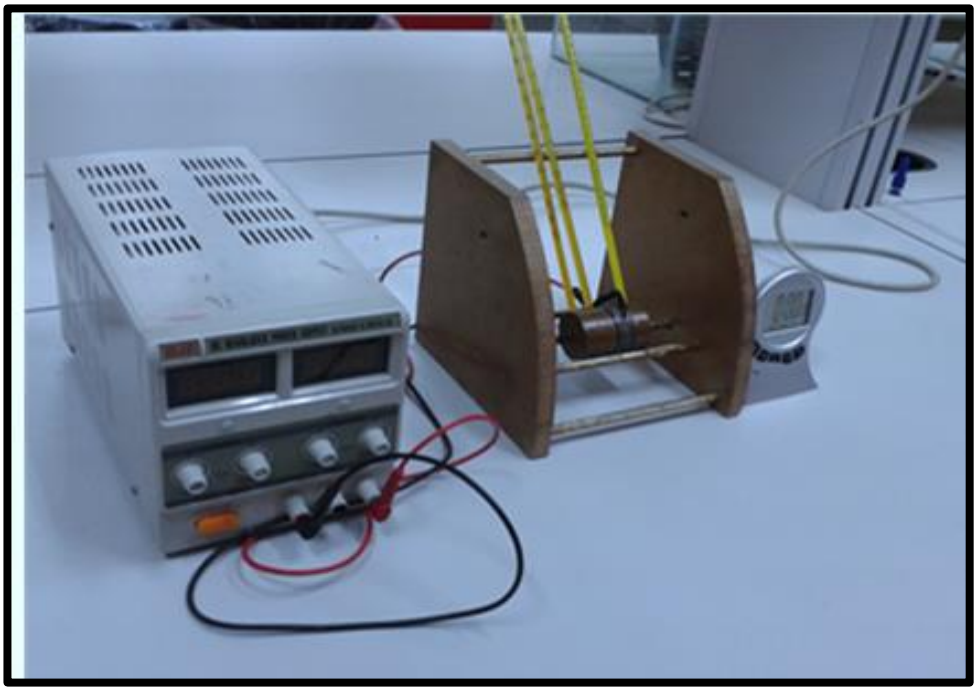
## Tests and Equipments Used

### (3-4-1)الفحوصات الحرارية Thermal Tests

#### (3-4-1-1) فحص التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity Tests

تم في هذا الفحص استعمال طريقة قرص لي (Lee's Disc) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة وذلك باستعمال الجهاز المصنع في شركة (Griffen and George) الانكليزية والموجود في جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء المبين بالشكل (3-5)، إذ تم حساب التوصيلية الحرارية لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$، حيث يتكون هذا الجهاز من ثلاثة أقراص (A,B,C) ومسخن كهربائي (Heater) يرتبط بدائرة كهربائية، بحيث توضع العينة بين القرصين (A,B)، ويوضع المسخن الكهربائي بين القرصين (B,C)، وعند تشغيل مجهز القدرة لتشغيل المسخن الكهربائي تسخن الأقراص ويبدأ انتقال الحرارة من المسخن الى القرص الذي يليه حتى تصل الحرارة الى القرص الأخير وعند

الوصول الى حالة الاتزان الحراري تسجل قراءة المحارير الموجودة في كل قرص وهي ($T_A$,$T_B$,$T_C$).



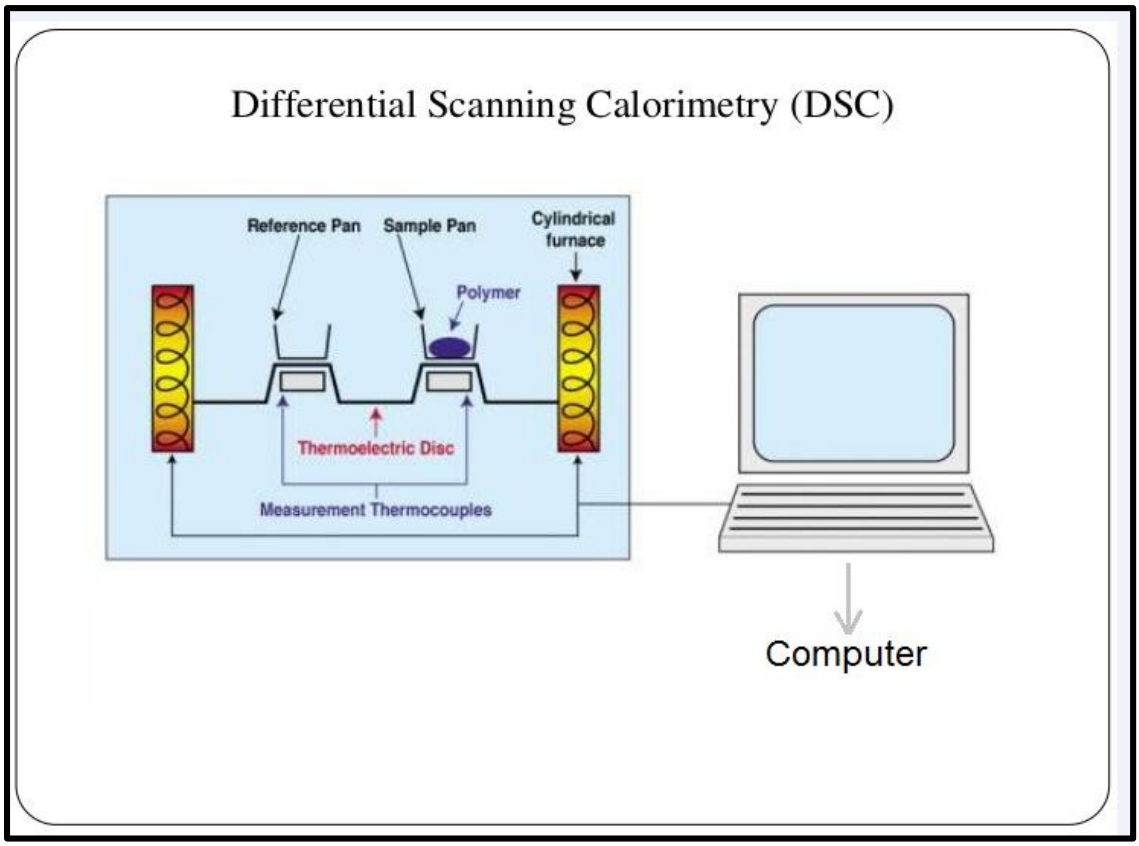
**الشكل (3-5): صورة جهاز فحص التوصيلية الحرارية (قرص لي).**

### (3-4-1-2) فحص المسعر الحراري التفاضلي

### Differential Scanning Calorimetry (DSC) Test

تم حساب درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) ودرجة الإنصهار البلورية ($T_m$) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ باستعمال جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC) (Differential Scanning Colarimmeter) من نوع (evo 131) ذي المنشأ (Setaram French) و الموجود في الجامعة التكنولوجية / قسم هندسة المواد، وهو أحد التقنيات المستعملة للتعرف على الخصائص الحرارية للعينة من خلال قياس الفرق في كمية الحرارة عند رفع درجة حرارتها، أذ يتم وصف ارتفاع درجة الحرارة بعلاقة خطية مع الزمن، حيث يوفر الماسح الحراري معلومات عن العينة منها درجة الانتقال

الزجاجي ($T_g$) و درجة الانصهار البلورية ($T_m$). حيث يؤخذ نموذج بوزن (10 mg) ويتم وضعة بالجهاز بوجود الهواء الجوي، ويتكون هذا الجهاز من وعائين احدهما توضع المادة المراد قياسها فيه والآخر يترك فارغاً وهو الوعاء المرجعي ومن ثم يُوضع الوعاءان في فرن يسخن عادةً بمعدل (10) درجات في الدقيقة. ويحتوي كل وعاء على لاقط حراري موصل إلى شاشة الحاسوب يسجل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة لدرجة حرارة مادة العينة نفسها الموضوعة وينشأ هذا الفرق في درجات الحرارة من أنّ أحد الوعائين يحتوي على المادة والثاني فارغ. و كلما كانت المادة أكبر نحتاج الى زمن اطول لتسخينها، وتسجل درجات الحرارة وترسم بيانيًا. ومن خلال الرسوم البيانية يمكن معرفة درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$) و درجة الانصهار البلورية ($T_m$). وكذلك يحسب الحاسوب الآلي الفرق في درجة الحرارة بين العينة والوعاء الفارغ المرجعي ويحولها الى تدفق حراري. الشكل (3-6) يوضح مخطط جهاز (DSC) المستعمل.

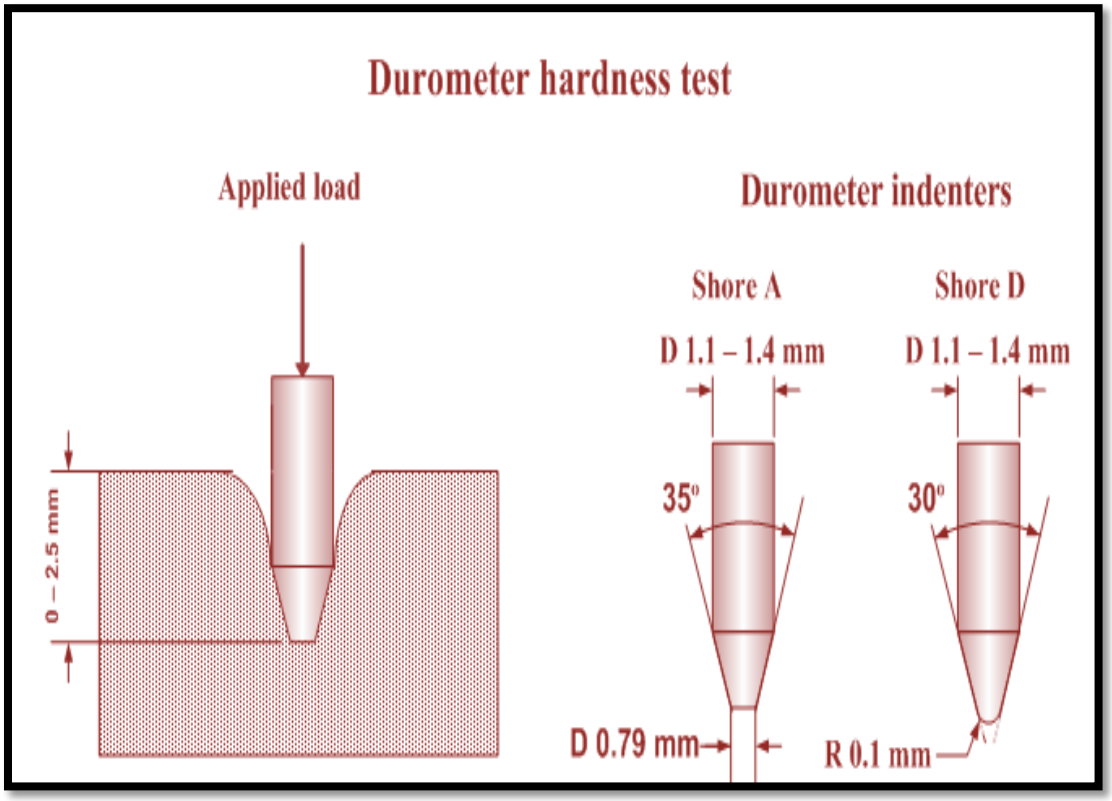



**الشكل (3-6): مخطط جهاز (DSC) [53].**

## (2-4-3) الاختبارات الميكانيكية Mechaincal Tests

### (1-2-4-3) إختبار الصلادة Hardness Test

من أجل إجراء إختبار الصلادة لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ تم استعمال جهاز (Shore D) من نوع (Check-line dd-100) ذي المنشأ الامريكي والموجود في وزارة الصناعة / المركز الوطني للتعبئة والتغليف، وهو جهاز يدوي يتكون من نابض محمل بأداة غرز بشكل أبرة تخترق سطح العينة تحت تأثير حمل معين يؤدي الى إنحراف مؤشر الجهاز وأن هذا الإنحراف هو مقياس لمقدار الخدش لسطح العينة وبعدها يتم تسجيل الرقم الذي يظهر على الشاشة الموجودة في الجهاز. الشكل (3-7) يوضح مخطط جهاز أختبار الصلادة (Shore D) المستعمل.




**الشكل (3-7): مخطط جهاز أختبار الصلادة [99].**

## (3-4-2-2) إختبار الصدمة Impact Test

من أجل إجراء إختبار مقاومة الصدمة لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$، حيث تم استعمال جهاز إختبار مقاومة الصدمة للأغشية البلاستيكية والقصاصات الورقية (Filling Darte Impact Tester) من نوع (FDI-01) ذي المنشأ الكندي والموجود في وزارة الصناعة / المركز الوطني للتعبئة والتغليف، وهو جهاز حديث لأختبار قوة الاختراق بواسطة السقوط الحر ألكترونياً، حيث يحتوي هذا الجهاز على نمطين مختلفين من الاختبار (a,b)، ويتم إختبار قوة الصدمة للعينه بإرتفاع (1 m)، وهذا الجهاز يستعمل نظام التعليق الكهرومغناطيسي والافلات الميكانيكي لسقوط الكتلة، حيث يتم تثبيت العينة بواسطة أنبوب هواء مضغوط و الذي يضمن متانة العينة ضمن عملية الاختبار و تتحسن دقة الاختبار بتكرار عملية الاختبار، ويحتوي الجهاز على شاشة لمس و التي تسمح للمستعملين بإجراء الإختبار بطريقة سريعة وسهلة. إن عملية الاختبار كلها يتم التحكم بها بوساطة حاسوب صغير يعطي نتائج الإختبار تلقائيا. وهذا الاختبار يقيس وزن الصدمة و طاقة السقوط الحر للعينة بإرتفاع معين (الاغشية البلاستيكية أو القصاصات الورقية) وذلك عند سقوط العينة تحت ظروف معينة. الشكل (3-8) يظهر صورة جهاز إختبار مقاومة الصدمة المستعمل.

**الشكل (3-8): صورة جهاز أختبار مقاومة الصدمة.**

## (3-2-4-3) إختبار الشد Tensile Test

من أجل إجراء إختبار الشد لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ تم استعمال الجهاز المبين بالشكل (3-9)، وهو جهاز من نوع (Tinius Olsen - H10K) ذي المنشأ الانكليزي والموجود في وزارة الصناعة / المركز الوطني للتعبئة والتغليف، حيث يتم تثبيت العينة في الموضع المخصص لها بين الفكين لمسك العينة بثبات وضمان عدم تحركها في أثناء إجراء الاختبار، وعند تشغيل الجهاز تبدأ المقابض بشد العينة من الاعلى والاسفل بسرعة (10mm/min) ويسجل الرقم من خلال شاشة الجهاز لحظة كسر (فشل) العينة.


**الشكل (3-9): صورة جهاز إختبار الشد.**

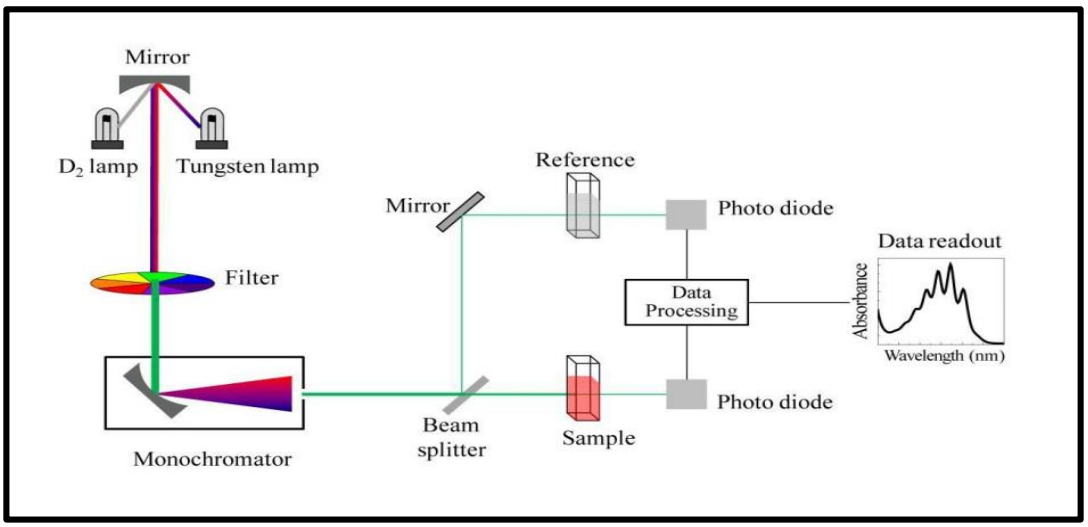
## (3-4-3) الفحوصات الكهربائية Electrical Tests

تـم إجـراء الفحوصـات الكهربائيـة (العزليـة) والمتمثلـة بثابـت العـزل الكهربـائي ($\varepsilon'$) والتوصـيلية الكهربائيـة المتناوبـة ($\sigma_{a.c}$) كدالـة للتـردد لغشـاء بـوليمر (PVA) النقـي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بإستعمال جهاز من نوع (LCR-8105G) المصنع في شركة (GWINSTEK) ذي المنشأ الانكليزي والموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء المربوط مع جهاز الحاسوب لغرض اظهار النتائج بصورة مباشرة على الشاشة، وبمدى تـردد (50Hz-5MHz) وبدرجـة حـرارة الغرفـة. الشـكل (3-10) يظهـر صـورة جهـاز (LCR Metter) المستعمل.


**الشكل (3-10): صورة جهاز (LCR Metter).**

## (3-4-4) الفحوصات البصرية Optical Tests

تم تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ ضمن مدى الاطوال الموجية nm (190-1100) بدرجة حرارة الغرفة، وذلك بإستعمال جهاز (UV-Visible 1800 double beam spectrophotometer) المصنع في شركة (Shimadzu, Japanes) والموجود في جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء. وتم استعمال برنامج حاسوبي للحصول على قيمة فجوة الطاقة. الشكل (3-11) يوضح مخطط جهاز (UV-VIS) المستعمل.




**الشكل (3-11): مخطط جهاز (UV-ViS)[100] .**

## (3-4-5) فحوصات (الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية) True Density, Apparent Porosity and Water Absorbance Tests

الفحوصات (الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية) مهمة من أجل تقييم الغشاء المحضر من بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وفهم سلوك الخصائص الأخرى (الكهربائية والميكانيكية). وبذلك تم أجراء هذه الفحوصات الفيزيائية لجميع العينات في الجامعة التكنولوجية / قسم هندسة المواد وفق طرق إختبار الجمعية الأميركية لإختبار المواد (ASTM) على النحو الاتي:

1- تم وزن العينات لإيجاد الوزن الجاف ($W_1$).

2- تم وضع العينات في دورق مملوء بالماء المقطر وتركت العينات به لمدة (24 h) وبدرجة حرارة الغرفة.

3ـ تمت أخراج العينات من الماء واحدة تلو الأخرى ومسحها بدقة ثم تم وزن العينات (الغشاء المبلل) لمعرفة الوزن المنقوع ($W_2$).

4ـ بعد حساب الوزن الجاف ($W_1$) والوزن المنقوع ($W_2$) تم تعليق عينات الاختبار المنقوعة واحدة تلو الأخرى من ذراع الميزان عن طريق خيط، وغمرها في دورق مملوء بالماء المقطر، والذي تم وضعه على منصة تمر عبر وعاء التوازن. كان الوزن الذي تم الحصول عليه ($W_3$) هو الوزن المغمور، وبتطبيق المعادلات (2-40)،(2-39)، (2-37) تم الحصول على الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية. الشكل (3-12) يظهر صورة ميزان الغمر المستعمل.


**الشكل (3-12): صورة ميزان الغمر.**

# الفصل الرابع

# النتائج والمناقشة

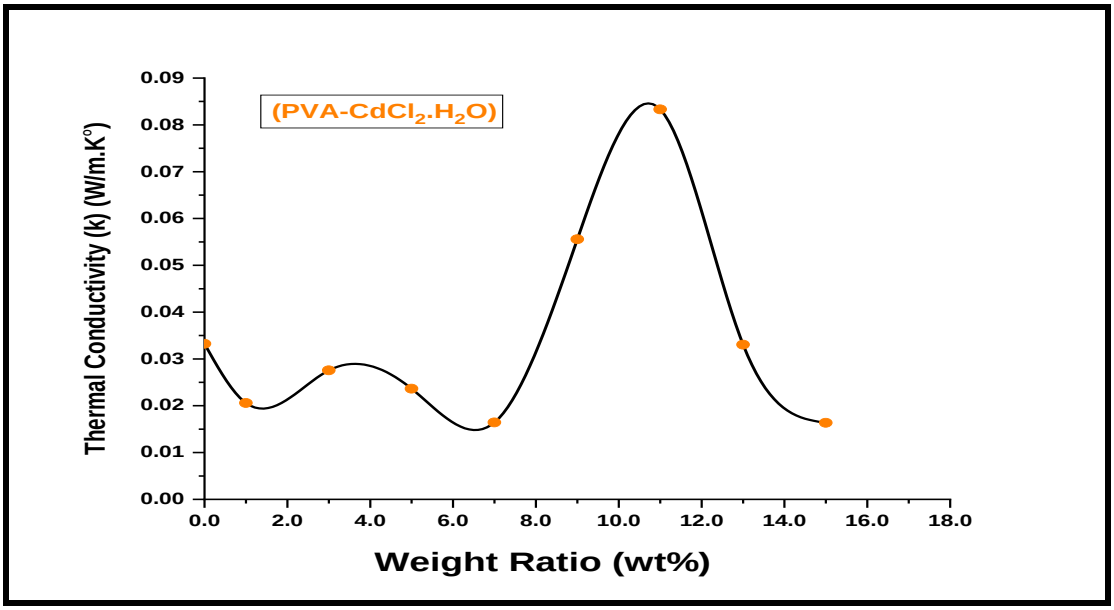
## (1-4) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة النتائج التي تم التوصل اليها في الدراسة الحالية من خلال فحص واختبار أغشية بوليمر (PVA) النقية والمدعمة بملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة. وتم توضيح جميع النتائج بالرسومات البيانية لجميع الفحوصات والإختبارات والتي تشمل الفحوصات الحرارية (معامل التوصيل الحراري ودرجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار البلورية) والاختبارات الميكانيكية (الصلادة والصدمة والشد) والفحوصات الكهربائية العزلية (ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) والفحوصات البصرية (فجوة الطاقة) وفحص الكثافة الحقيقية وفحص المسامية الظاهرية وفحص الامتصاصية المائية.

## (2-4) الفحوصات الحرارية Thermal Tests

### (1-2-4) فحص التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity Test

تم حساب معامل التوصيل الحراري (k) باستعمال طريقة قرص لي (Lee's Disc Method) وبالاعتماد على العلاقتين (2-2) و (3-2) على التوالي. الشكل (1-4) يوضح معامل التوصيل الحراري لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة، حيث نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة معامل التوصيل الحراري لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (0.03322 W/m. K°) وعند التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ تتغير قيمة معامل التوصيل الحراري، حيث تسلك سلوك غير منتظم بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي. إن عدم إنتظام قيمة معامل التوصيل الحراري بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي بسبب عدم التجانس بين المادة الاساس (بوليمر (PVA)) ومادة التدعيم (ملح $CdCl_2.H_2O$) بسبب كبر المساحة السطحية لملح $CdCl_2.H_2O$ [101]. الجدول (1-4) يوضح قيم معامل التوصيل الحراري لأغشية المتراكبات كافة.




**الشكل (4-1): معامل التوصيل الحراري لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

**الجدول (4-1): قيمة معامل التوصيل الحراري لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) k (W/m.K°) |
|---|---|
| Pure (PVA) | 0.03322 |
| 1 | 0.02059 |
| 3 | 0.02756 |
| 5 | 0.02363 |
| 7 | 0.01643 |
| 9 | 0.05557 |
| 11 | 0.08331 |
| 13 | 0.03305 |
| 15 | 0.01637 |

## (2-2-4) فحص درجة الانتقال الزجاجي ($T_g$)

## Glass-Transition Temperature Test

تم حساب درجة الانتقال الزجاجي لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وذلك باستعمال جهاز المسعر الحراري التبايني (DSC)، الاشكال من (2-4) الى (4-4) تظهر قيم درجة الانتقال الزجاجي لأغشية المتراكبات كافة وكما هو موضح بالجدول (2-4)، حيث نلاحظ أن قيمة درجة الانتقال الزجاجي لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (84.5 $^oC$) وبعد التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ نلاحظ أن قيمة درجة الانتقال الزجاجي تبدأ بالزيادة بشكل غير منتظم، وهذه الزيادة غير المنتظمة في قيمة درجة الانتقال الزجاجي ناتجة عن التفاعل بين الجزيئات (الاصرة الهيدروجينية) الذي يحدث بين بوليمر (PVA) وملح $CdCl_2.H_2O$ [102]. وبصورة عامة فأن عملية التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ أدت الى زيادة قيمة درجة الانتقال الزجاجي لغشاء بوليمر (PVA) النقي.

**الجدول (2-4): قيمة درجة الانتقال الزجاجي لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) $T_g$ ($^oC$) |
|---|---|
| Pure (PVA) | 84.5 |
| 1 | 125.6 |
| 3 | 127.3 |
| 5 | 102.2 |
| 7 | 136.7 |
| 9 | 123.5 |
| 11 | 129.2 |
| 13 | 114.7 |
| 15 | 137.3 |

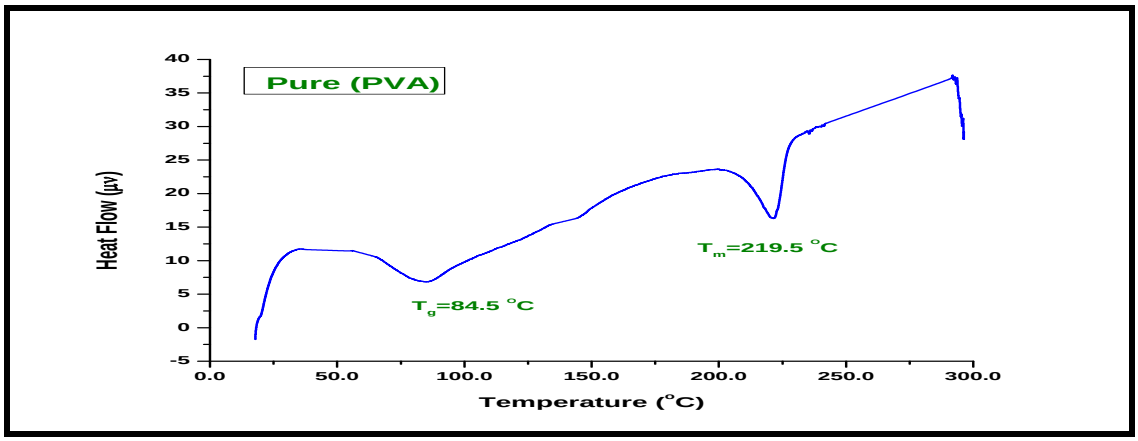
## (3-2-4) فحص درجة الانصهار البلورية ($T_m$)

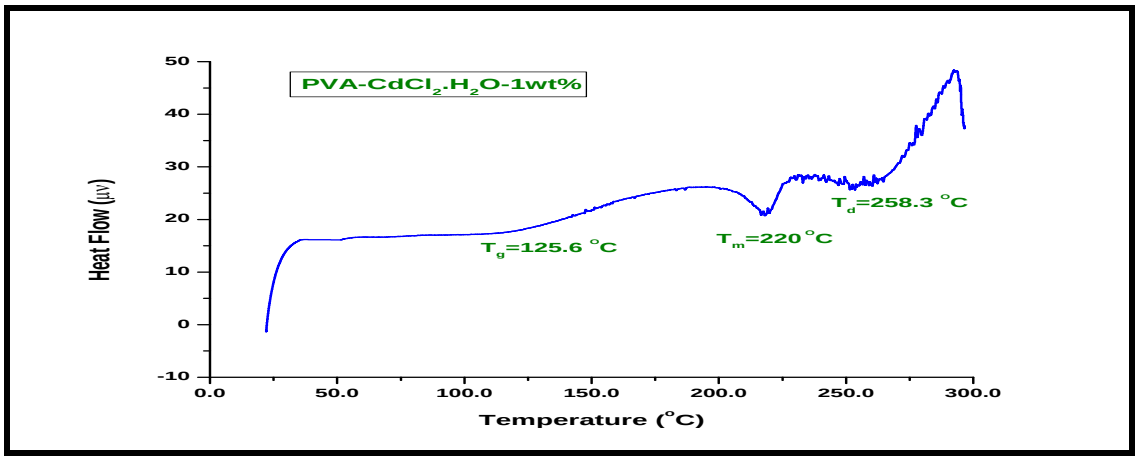
## Crystalline Melting Temperature Test

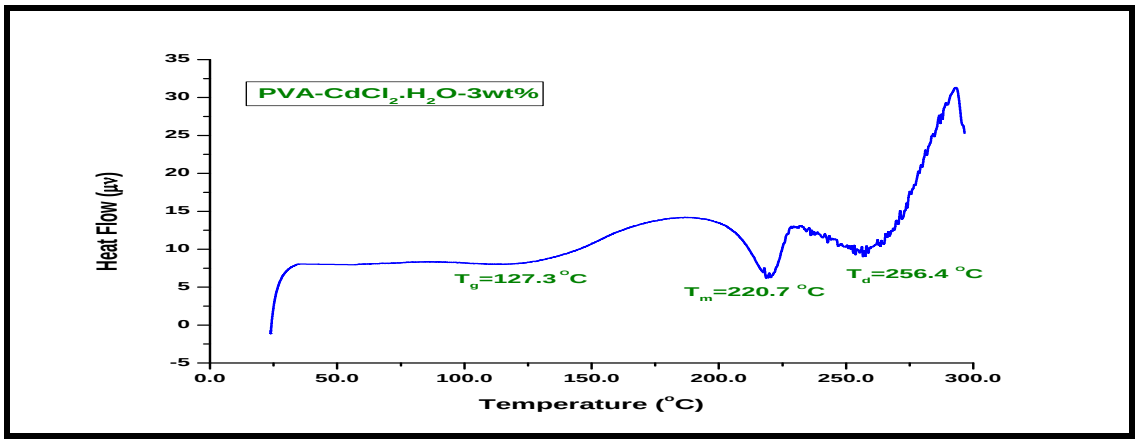
تم حساب درجة الانصهار البلورية لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وذلك باستعمال جهاز المسعر الحراري التبايني (DSC)، تستعمل درجة الانصهار البلورية لتحديد طبيعة المادة ودرجة نقائها [103]، الاشكال من (4-2) الى (4-4) تظهر قيم درجة الانصهار البلورية لأغشية المتراكبات كافة وكما هو موضح بالجدول (4-3)، حيث نلاحظ أن قيمة درجة الانصهار البلورية لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون ($219.5\ ^0C$) وبعد التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ تتغير قيمة درجة الانصهار البلورية، حيث تسلك سلوك غير منتظم بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي. إن هذا التزايد والتناقص في قيمة درجة الانصهار البلورية بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي يبين أن التبلور العالي والانتظامية في تركيب البلورة يتناقص مع زيادة درجة التشابك [101]. وكذلك نلاحظ ظهور قمة نحو الاسفل (Endothermic) عند النسب الوزنية (1,3,5,7,9,11,13,15 wt%) وتمثل درجة التفكك والتي يرمزلها بالرمز ($T_d$) وتقع بعد درجة الانصهار البلورية وقيمها هي $^0C$ (258.7، 244.5، 254.6، 255.8، 260.2، 259.3، 256.4، 258.3) على التوالي [104,105].

**الجدول (4-3): قيمة درجة الانصهار البلورية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

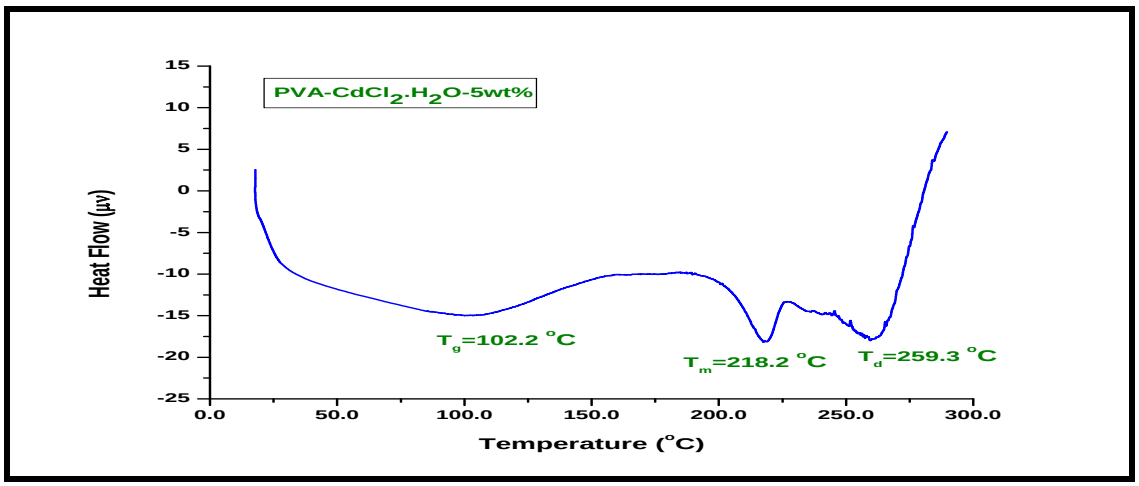
| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) $T_m$ ($^0C$) |
|---|---|
| Pure (PVA) | 219.5 |
| 1 | 220 |
| 3 | 220.7 |
| 5 | 218.2 |
| 7 | 215 |
| 9 | 212.6 |
| 11 | 214 |
| 13 | 211 |
| 15 | 208.9 |

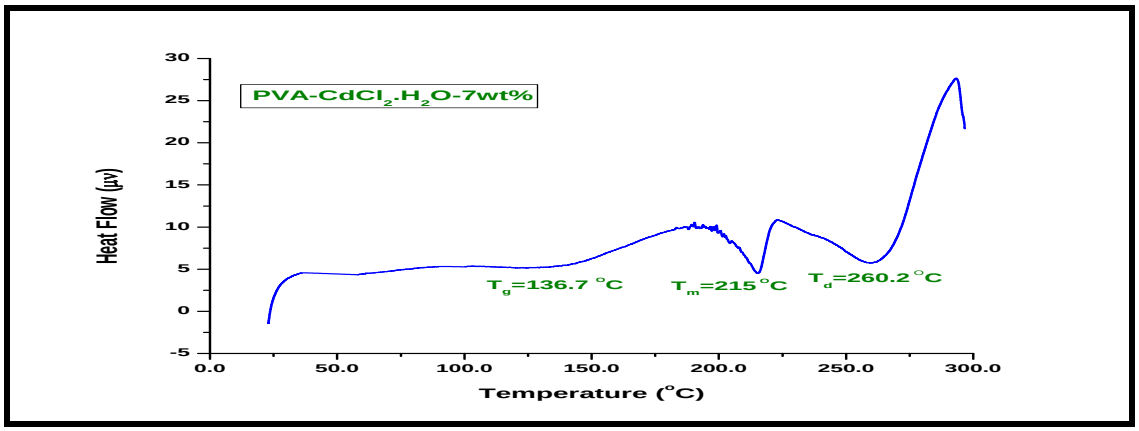


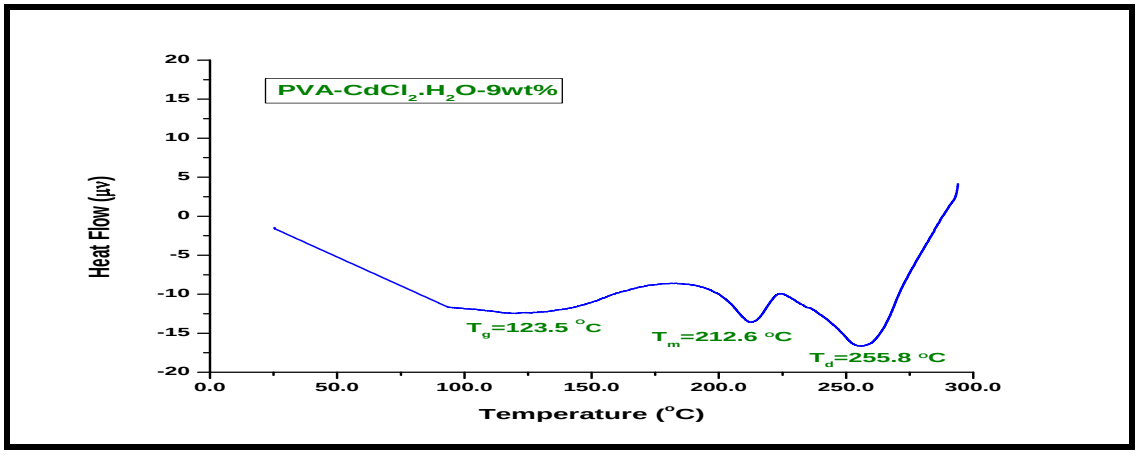



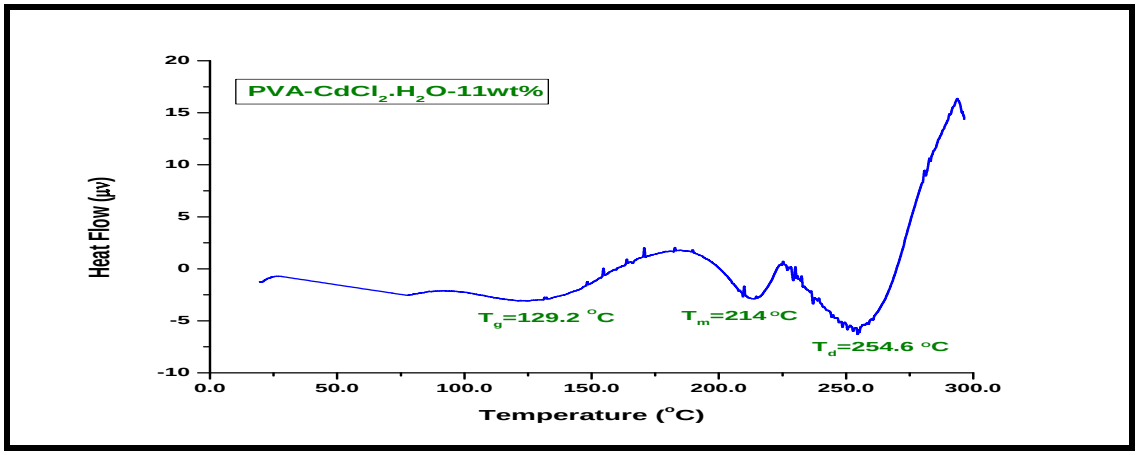

**الشكل (2-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لغشاء بوليمر (PVA) النقي ولأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية (1,3) wt% من ملح $CdCl_2.H_2O$.**

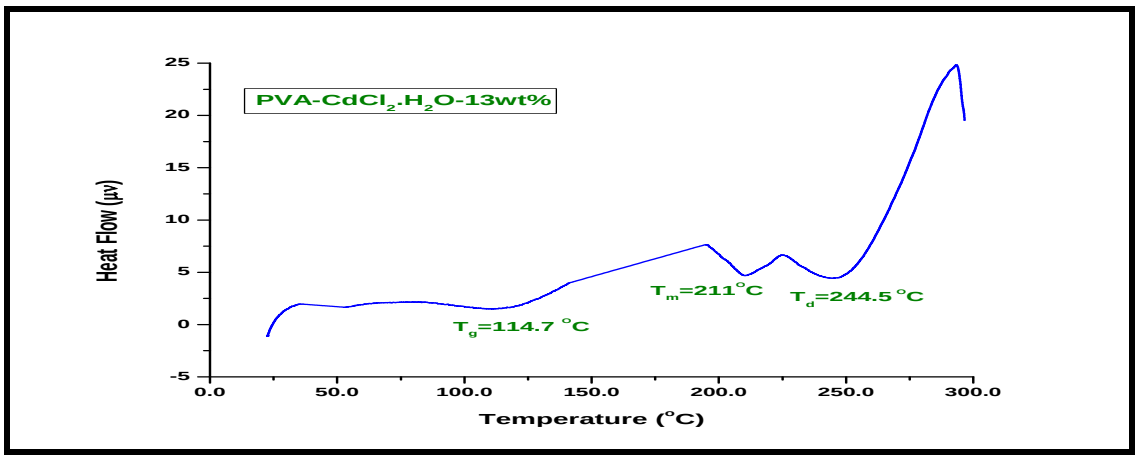


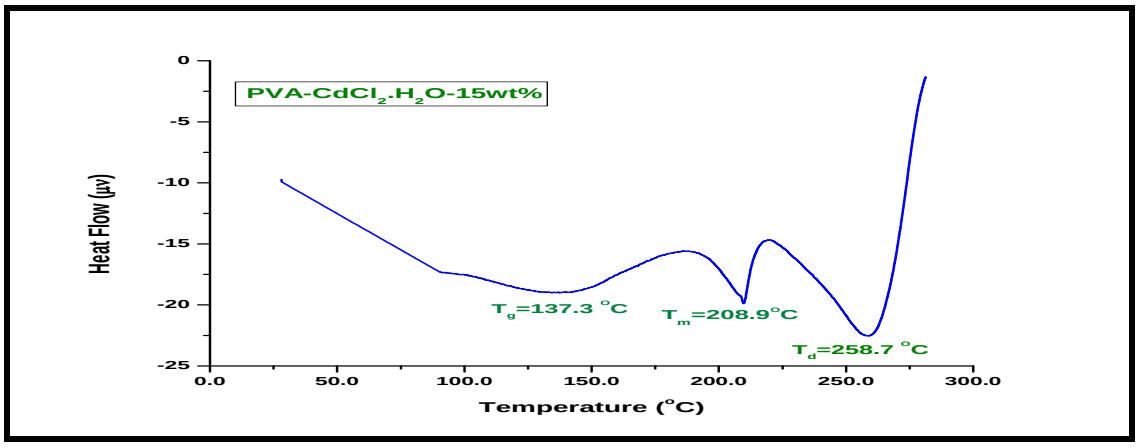




**الشكل (3-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (5,7,9) من ملح $CdCl_2.H_2O$.**



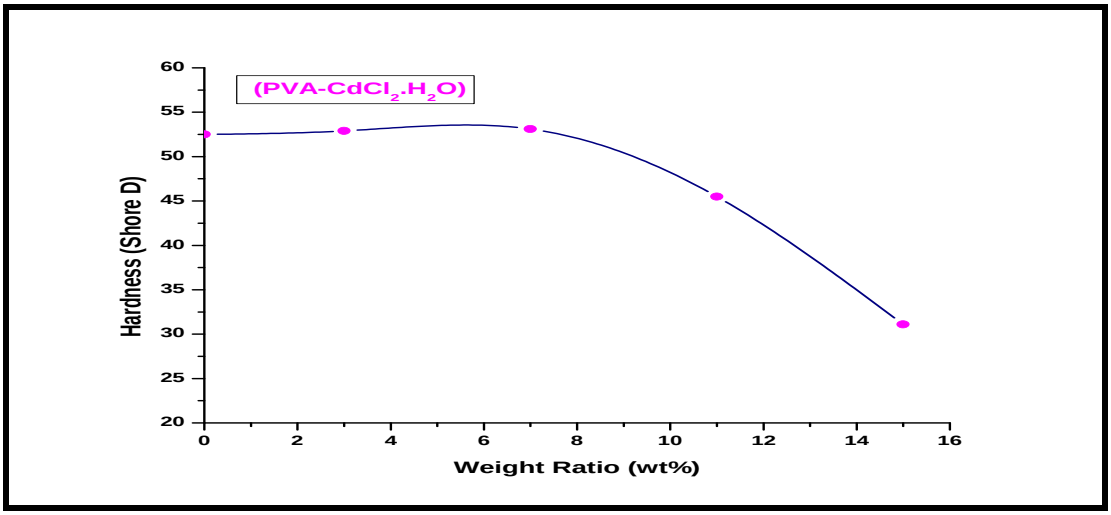

**الشكل (4-4): مخطط (DSC) الحراري الوزني لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (11،13,15) من ملح $CdCl_2.H_2O$.**

## (3-4) الاختبارات الميكانيكية Mechanical Tests

### (1-3-4) أختبار الصلادة Hardness Test

تم أجراء أختبار الصلادة نوع (Shore D) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15) wt%) وكما هو موضح بالشكل (5-4)، حيث نلاحظ من خلال الشكل أن الصلادة لغشاء بوليمر (PVA) النقي هي (52.5) وتزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف، إذ تصل إلى أعلى قيمة لها وهي (53.1) عند النسبة الوزنية (7wt%) من التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف بسبب تغلغل مادة التدعيم الى داخل المادة الاساس والى داخل المسافات البينية والفراغات مما يؤدي الى زيادة مساحة التماس وبالتالي حصول أرتباط بين المادة الاساس ومادة التدعيم مما أدى الى تقوية المتراكب ومن ثم زيادة الصلادة [106]، و بعد ذلك تقل الصلادة مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف، وهذا بسبب اللزوجة العالية التي أكتسبتها المادة المتراكبة المحضرة عند أضافة النسب الوزنية العالية من المادة المدعمة (ملح $CdCl_2.H_2O$) إلى داخل المادة الأساس (بوليمر (PVA)) وهي في الحالة السائلة مما يسبب صعوبة تغلغل ملح $CdCl_2.H_2O$ إلى داخل الفسح البينية لبوليمر (PVA) في المادة المتراكبة المحضرة والذي أدى الى تكوين الكثير من الفجوات في داخل المادة المتراكبة المحضرة عند تصلبها مما سبب نقصان الصلادة [100].

الجدول (4-4) يوضح قيم الصلادة لأغشية المتراكبات كافة.




**الشكل (5-4): الصلادة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

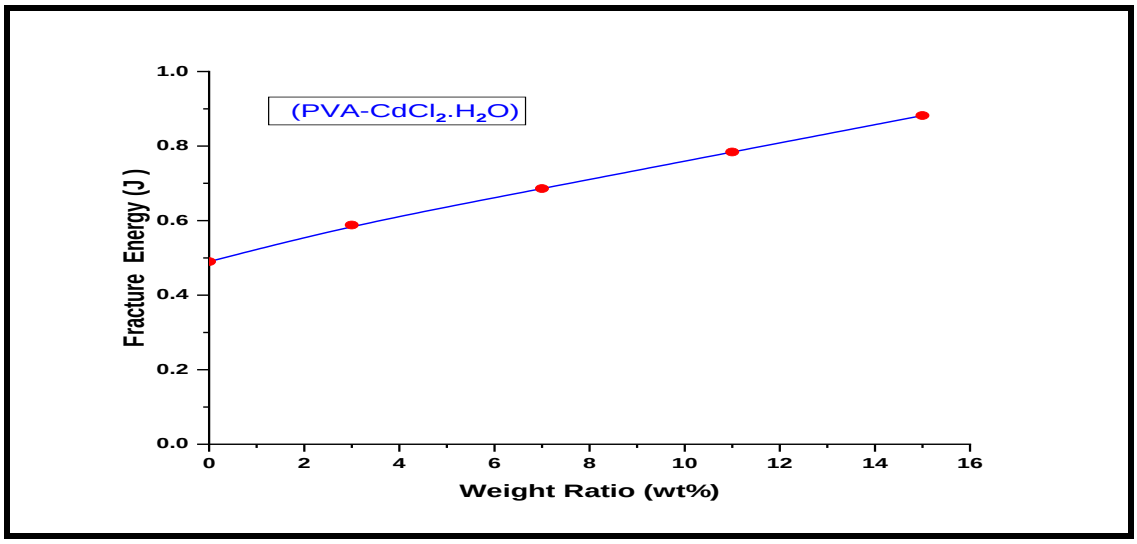
**الجدول (4-4): قيمة الصلادة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Hardness |
|---|---|
| Pure (PVA) | 52.5 |
| 3 | 52.7 |
| 7 | 53.1 |
| 11 | 45.5 |
| 15 | 31.1 |

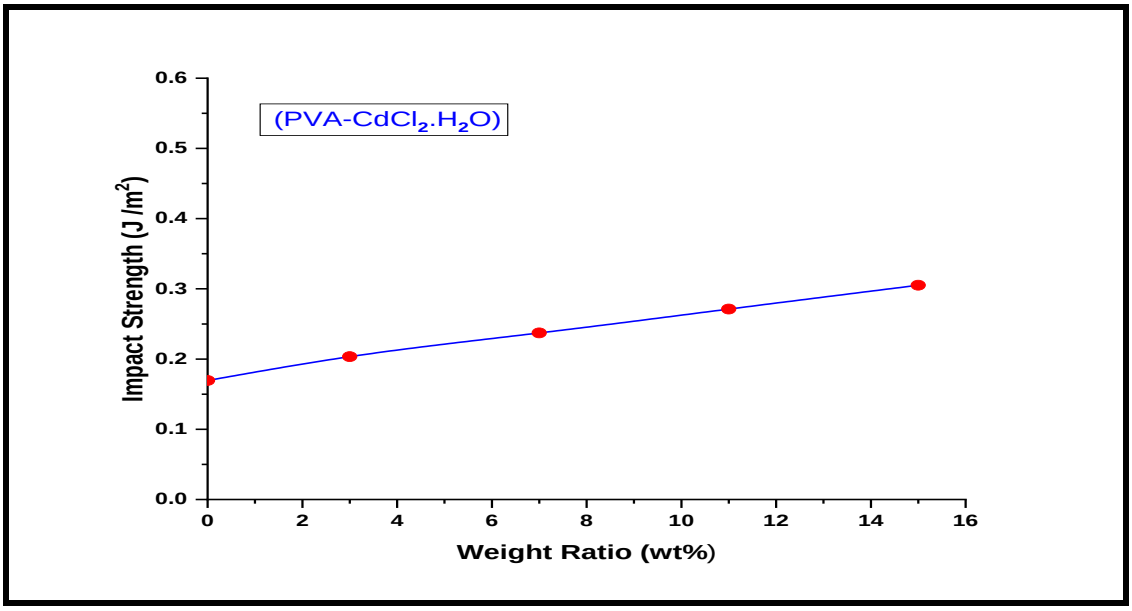
## (4-3-2) إختبار الصدمة Impact Test

تم حساب طاقة الكسر (Fracture Energy) ومقاومة الصدمة (Impact Strength) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15) wt%) باستعمال طريقة (الاجسام الساقطة) و بالاعتماد على العلاقة (6-2)، وكما هو موضح بالشكلين (4-6) و (4-7)، حيث نلاحظ من خلال الشكلين أن قيمة طاقة الكسر لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (0.49 J) وقيمة مقاومة الصدمة لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون ($0.169\ J/m^2$)، وعند التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ تزداد قيمة كلاً من طاقة الكسر ومقاومة الصدمة مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف، وبمعنى آخر فإنه يلاحظ من خلال الشكلين أن الطاقة الممتصة اللازمة للكسر ومقاومة الصدمة تزدادان بزيادة الكسر الوزني بعلاقة خطية، إذ إنَّ ملح $CdCl_2.H_2O$ يعمل على أعاقة نمو الشق و هذا سوف يؤدي الى تغيّر الشقّ و أتجاهه. ان هذا التغير في شكل الشق أدى الى زيادة المساحة السطحية للكسر و الطاقة المصروفة و هذه كلها ادت الى زيادة مقاومة المادة. أي أن اضافة ملح $CdCl_2.H_2O$ الى بوليمر (PVA) النقي أدى الى تحسن الخصائص الميكانيكية. و كذلك يعود السبب في زيادة طاقة الكسر ومقاومة الصدمة مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف إلى أن جزءاً كبيراً من طاقة الصدمة المسلطة على العينة يتم

أختزالها من قبل ملح $CdCl_2.H_2O$ مما يزيد من مقاومة المادة [107,108]. الجدول (5-4) يوضح قيم طاقة الكسر ومقاومة الصدمة لأغشية المتراكبات كافة.




**الشكل (4-6): طاقة الكسر لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**




**الشكل (4-7): مقاومة الصدمة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

**الجدول (4-5): قيمة طاقة الكسر و مقاومة الصدمة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

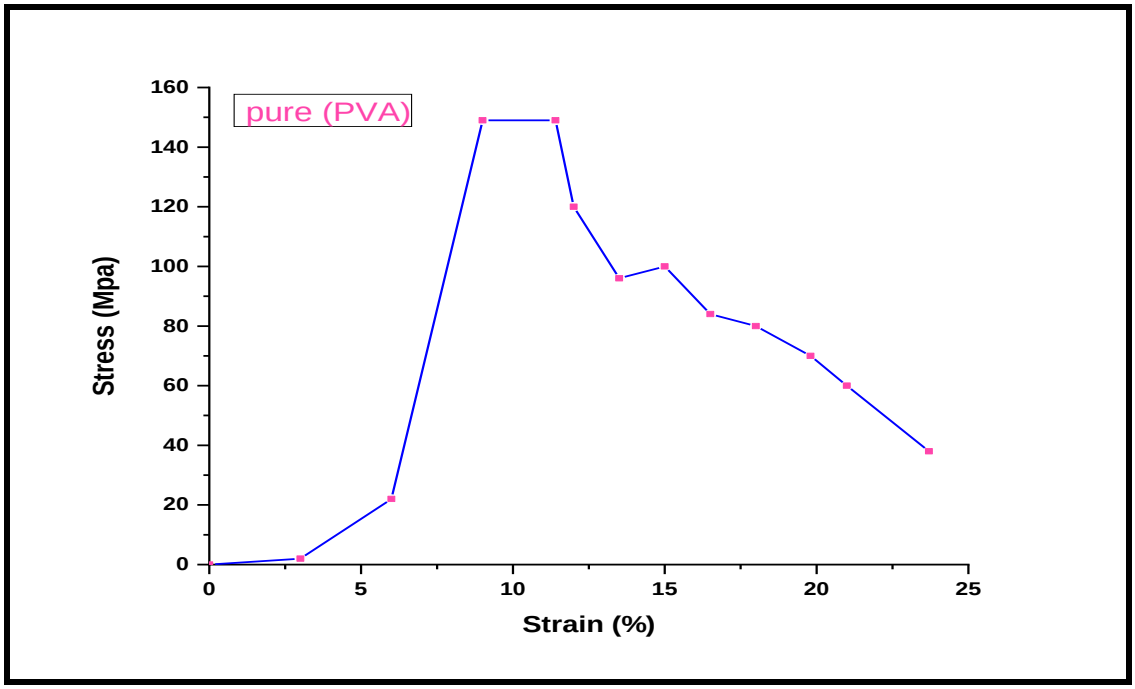
| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Fracture Energy (J) | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Impact Strength ($J/m^2$) |
|---|---|---|
| Pure (PVA) | 0.49 | 0.169 |
| 3 | 0.588 | 0.203 |
| 7 | 0.686 | 0.237 |
| 11 | 0.784 | 0.271 |
| 15 | 0.882 | 0.305 |

## (4-3-3) إختبار الشد Tensile Test

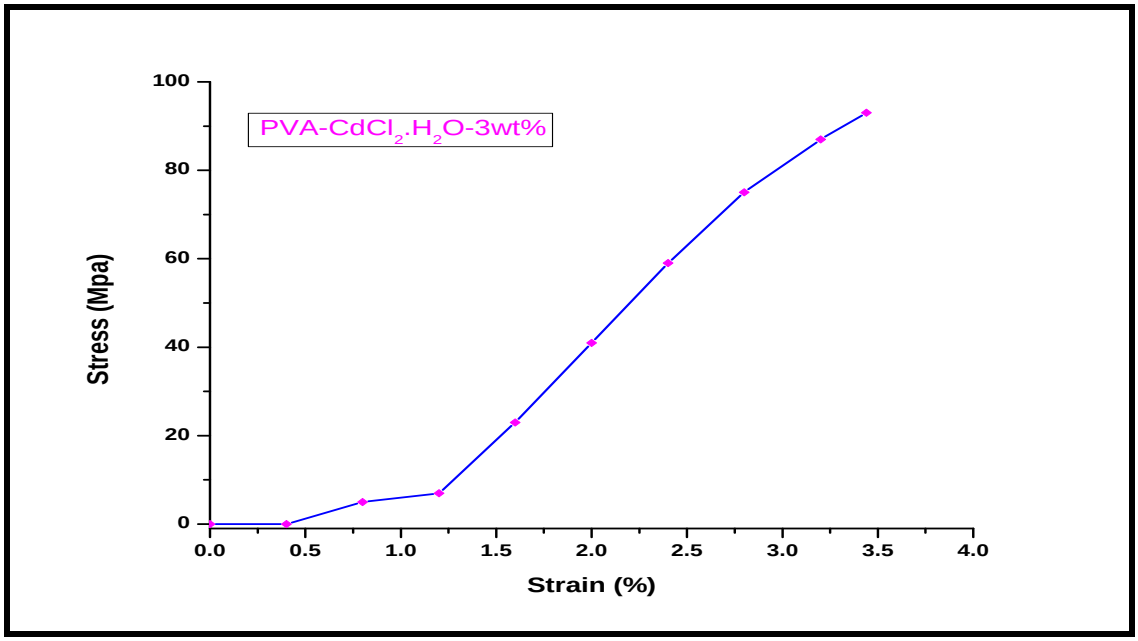
لقد إجري إختبار الشدّ وتمّ الحصول على منحنيات (الاجهاد - الانفعال) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15) wt%)، يوضح الشكل (4-8) منحني (الإجهاد – الانفعال) لغشاء بوليمر (PVA) النقي حيث نجد أنه يتكون من منطقة تشوّه مرن تتمثل بالعلاقة الخطية بين الإجهاد والانفعال ومن هذه المنطقة تم حساب معامل المرونة (معامل يونك) والذي يمثل ميل الخط المستقيم، حيث تعاني المادة البوليمرية ضمن حدود هذه المنطقة تشوهاً مرناً ناتجاً عن شدّ وإستطالة للسلاسل البوليمرية من دون حصول تكسر في الأواصر، ينحرف بعدها هذا المنحني 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 الثلمات 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 عند أضافة مادة التدعيم (ملح $CdCl_2.H_2O$) الى المادة الاساس (بوليمر PVA)) فإن منحني (الاجهاد - الانفعال) يتغير ونحصل على منحنيات ذات خصائص مختلفة إعتمادا على نوع مادة التدعيم المضافة ونسبتها الوزنية و كما هو موضح بالشكلين (4-9) و(4-10).

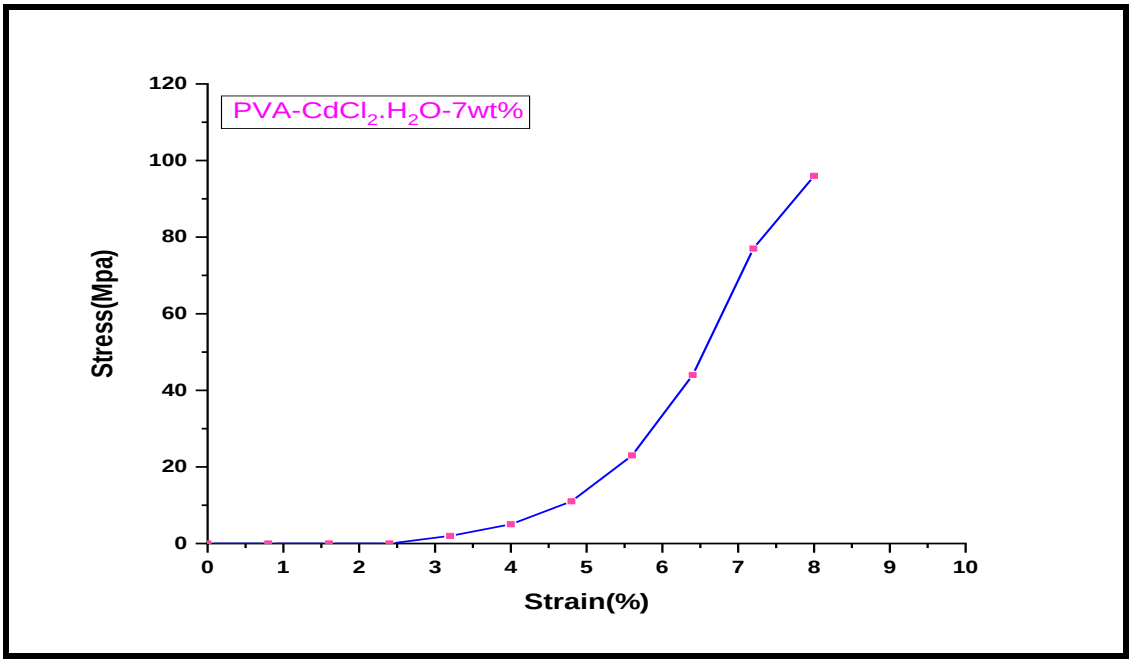
الجدول (4-6) يوضح قيم كلّ من متانة الشد القصوى (U.T.S) ومعامل يونك ($Y_m$) لأغشية

المتراكبات كافة والتي حددت من منحنيات (الاجهاد - الانفعال). إذ نلاحظ من خلال الجدول أن قيمة متانة الشد القصوى لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (149 MPa) وقيمة معامل يونك له تكون (3290 MPa)، ولكن عند التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ فنلاحظ أن قيمة متانة الشد القصوى تبدأ بالنقصان بشكل غير منتظم، اما قيمة معامل يونك فنلاحظ أنها قد إزدادت عند النسبة الوزنية (3wt%) من التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ لتبلغ (4540 MPa) ثم تقل قيمة معامل يونك مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف. أن النقصان في قيم خصائص الشدّ المتمثلة بمتانة الشد القصوى ومعامل يونك لأغشية المتراكبات كافة (عند اغلب النسب الوزنية للتدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$) بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي يعود الى ضعف التفاعل بين الجزيئات وقلة الالتصاق البيني بين مكونات المتراكب مما يؤدي الى التقليل من خصائص الشد وهشاشة المتراكب [110]. الشكلين (4-11) و(4-12) يوضحان سلوك متانة الشد القصوى ومعامل يونك كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ على التوالي.

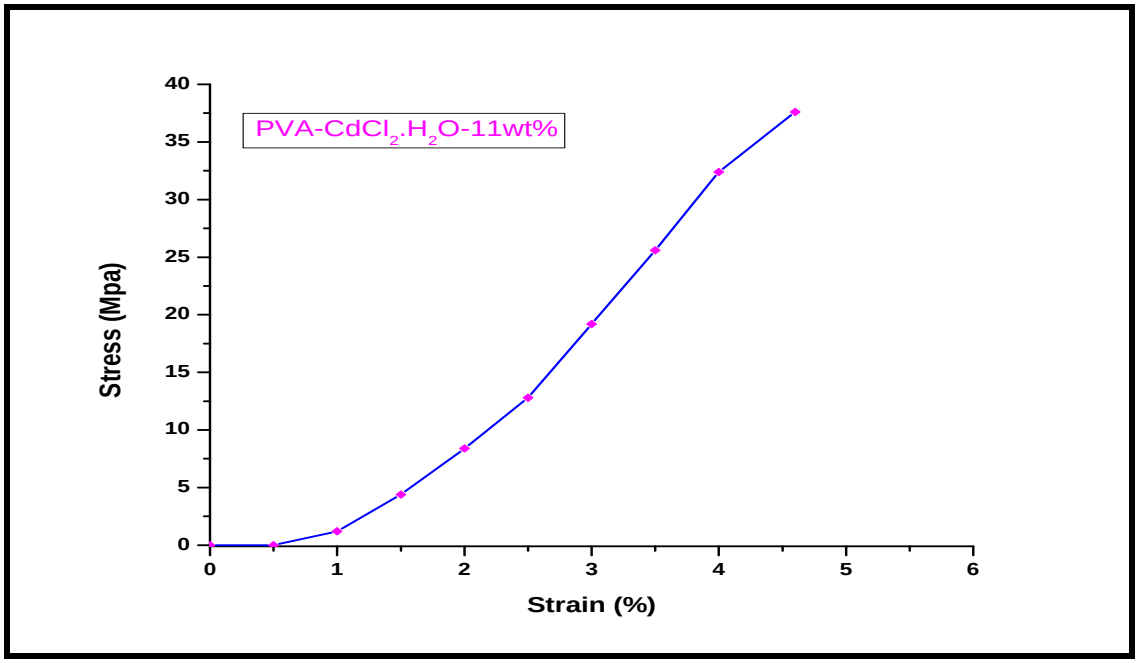


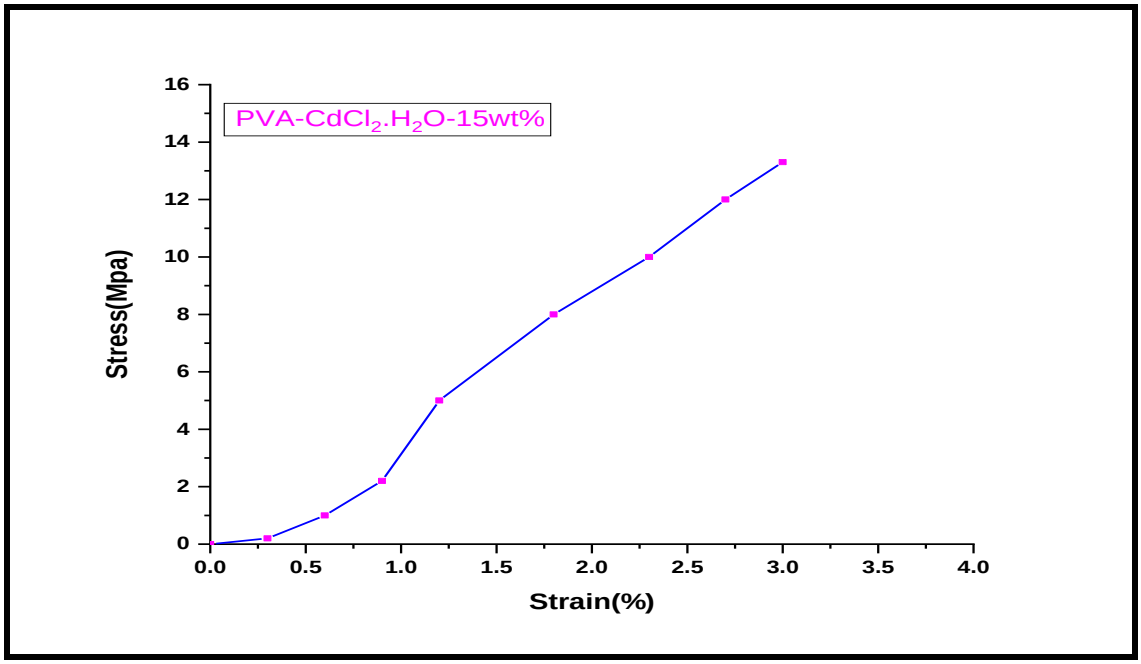

**الشكل (4-8): منحني (الاجهاد - الانفعال) لغشاء بوليمر (PVA) النقي.**




**الشكل (4-9): منحني (الاجهاد- الانفعال) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (3,7) من ملح $CdCl_2.H_2O$.**

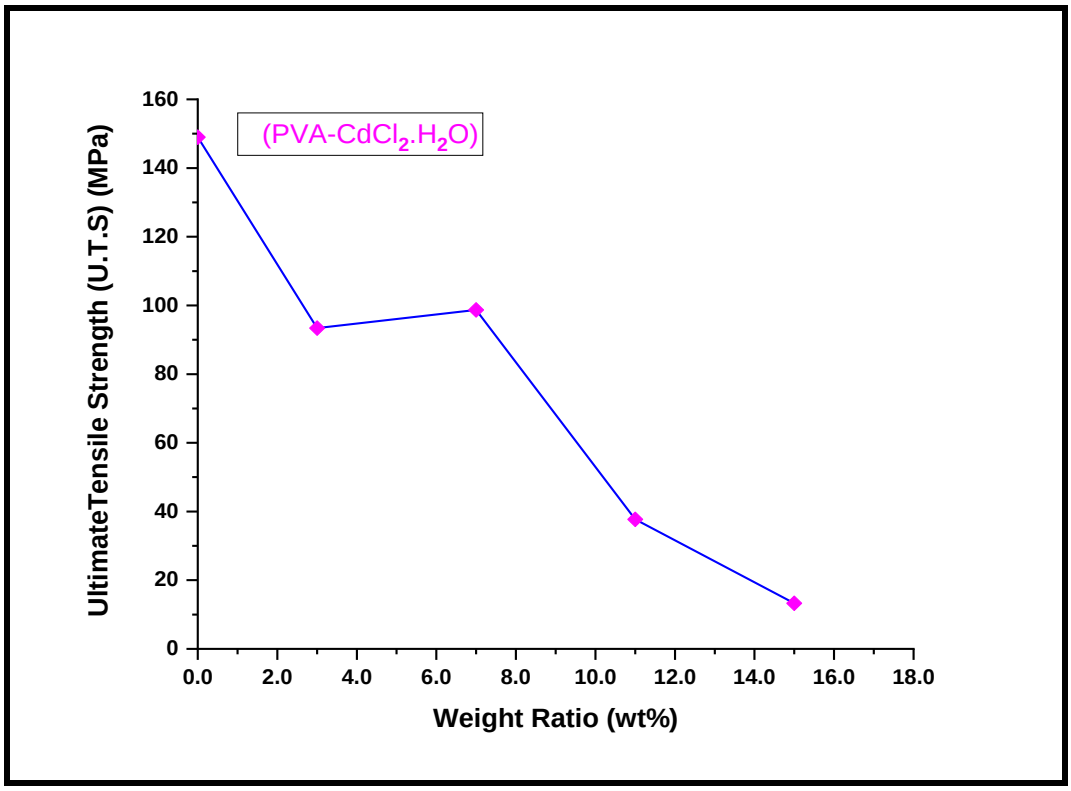


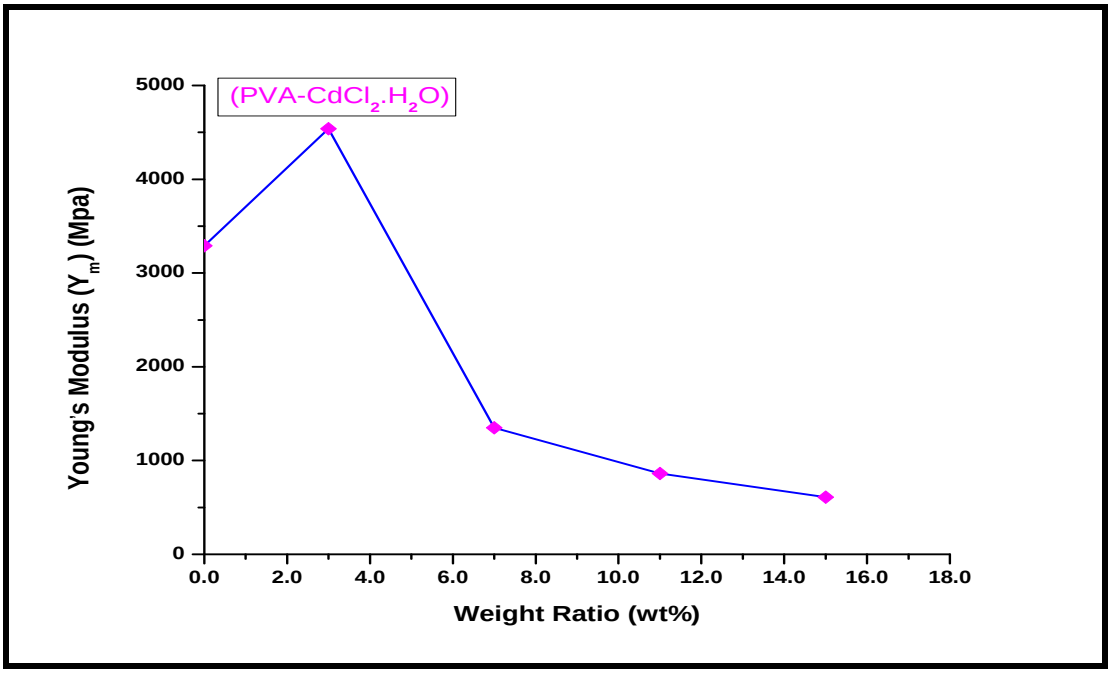

**الشكل (4-10): منحني (الاجهاد - الانفعال) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية wt% (11،15) من ملح $CdCl_2.H_2O$.**

الجدول (4-6): قيمة متانة الشد القصوى و معامل يونك لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح ($CdCl_2.H_2O$).

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Ultimate Tensile Strength (U.T.S) (MPa) | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Young's Modulus ($Y_m$) (MPa) |
|---|---|---|
| Pure (PVA) | 149 | 3290 |
| 3 | 93.4 | 4540 |
| 7 | 98.7 | 1350 |
| 11 | 37.7 | 861 |
| 15 | 13.3 | 609 |




الشكل (4-11): متانة الشد القصوى لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.



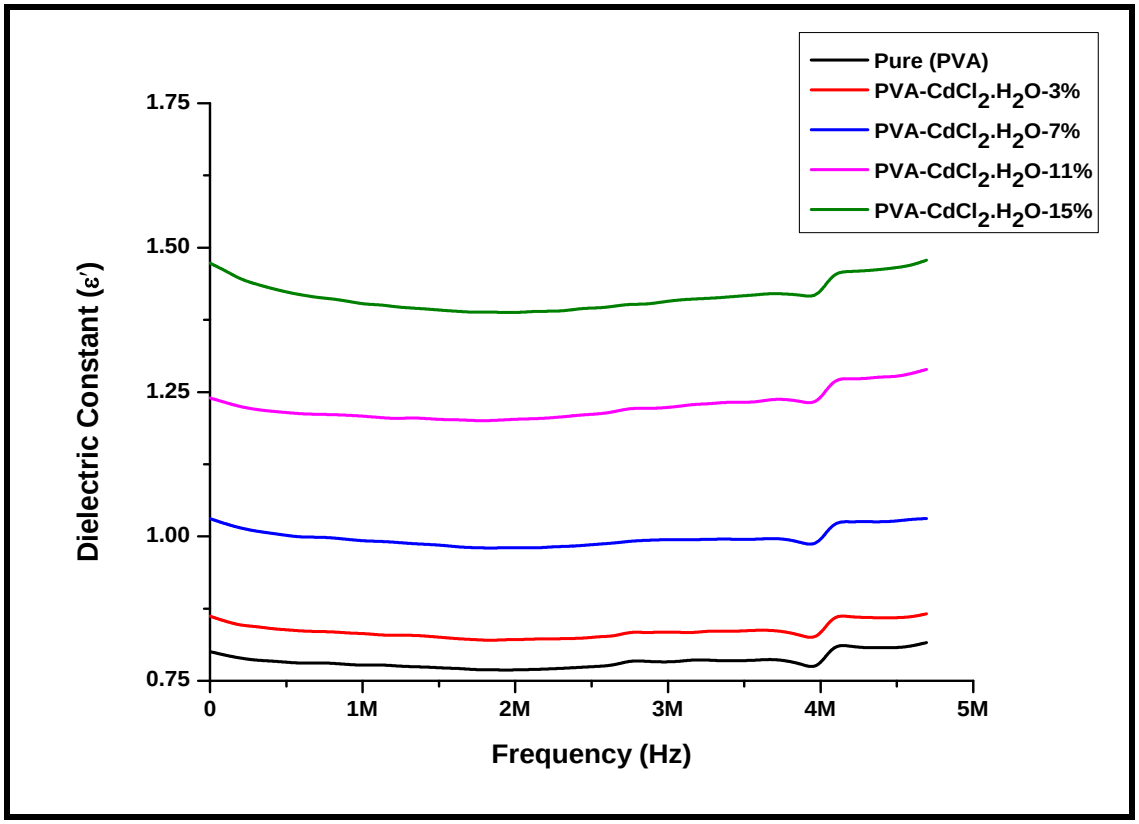

**الشكل (4-12): معامل يونك لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

## (4-4) الفحوصات الكهربائية Electrical Tests

### (4-4-1) ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant

تم حساب ثابت العزل الكهربائي ($\varepsilon'$) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (wt% (3,7,11,15)) عند درجة حرارة الغرفة و بمدى تردد (50Hz-5MHz) وبالاعتماد على العلاقة (15-2) و كما هو موضح بالشكل (4-13)، حيثُ نلاحظ من خلال الشكل أن ثابت العزل الكهربائي يقل مع زيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة، كما نلاحظ أنه عند الترددات الواطئة لقد إمتلكت إغشية المتراكبات كافة قيمًا عالية من ثابت العزل الكهربائي وبزيادة التردد يحصل نقصان كبير في قيم ثابت العزل الكهربائي، ويمكن تفسير ذلك على أنّه عند منطقة الترددات الواطئة تكون المدة الزمنية كافية لثنائيات الاقطاب أنْ ترتّب الجزيئات وترصفها بأتجاه التيار الكهربائي الذي يسري بين القطبين وأما عند الترددات العالية فأن الفترة الزمنية تكون قصيرة وأقل من الفترة الزمنية التي تحتاجها

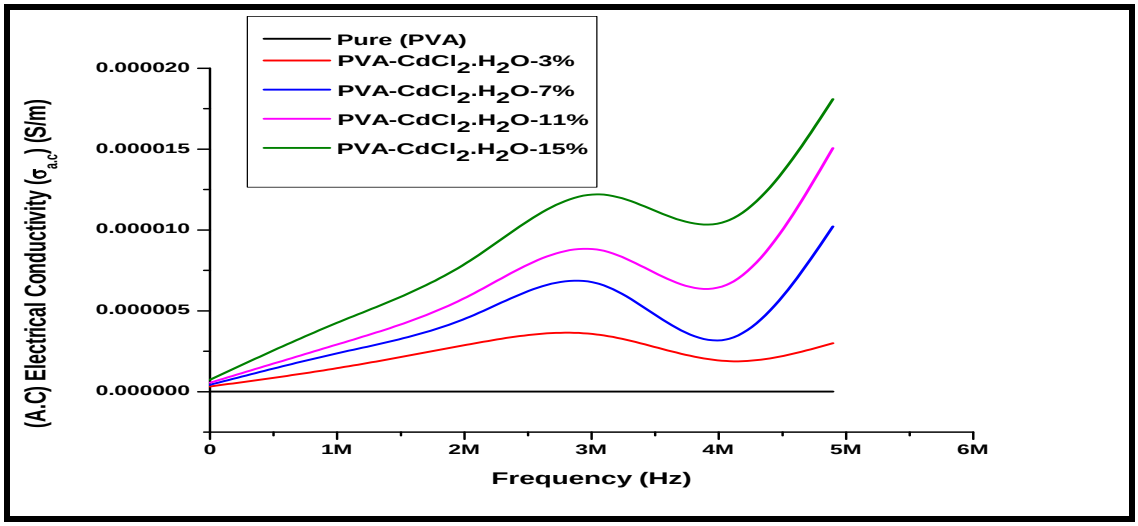
الجـزيئات لكـي تستطيع ان ترتـب نفسـها مــع اتجــاه المــجال الكهربـائي الـخارجي [111]. وكـذلك إن السـبب فـي أن قـيم ثابـت العـزل الكهربـائي تكـون عاليـة عنـد التـرددات الواطئـة هـو اختلاف اطـوار مـــادة الاســـاس ومادة التـدعيم التـي ينتج عنها الاستقطاب البينــي، فضـلا" عن قطبية الأقطاب فان الاستقطاب النـاتج من الاقطـاب الكهربائيـة لـه علاقـة وثيقـة فـي تكـوين شـحنة العينة الموجودة بين القطبين و هذا يعتمد على تركيب العينة و المسافات و الشوائب الموجـودة ضـمن العينة. ونلاحــظ أيضا مـن خـلال الشـكل ان ثابت العزل الكـهربائي عند نفس التردد يزداد بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف، وبصورة عامة فان هذه الزيادة في قيمة ثابت العزل الكهربائي تعزى الى زيادة الاستقطابية [112,113].




**الشكل (4-13): ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$**

## (2-4-4) التوصيلية الكهربائية المتناوبة Electrical Conductivity (A.C)

ان التوصيلة الكهربائية المتناوبة $(\sigma_{a.c})$ هي دالة للتردد. إذ تم حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15) wt%) عند درجة حرارة الغرفة و بمدى تردد (50Hz-5MHz) وبالاعتماد على العلاقة (2-17) وكماهوموضح بالشكل (4-14)، حيث نلاحظ من خلال الشكل أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد مع زيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة. ونلاحظ أيضا من خلال الشكل ان التوصيلية الكهربائية المتناوبة عند التردد نفسه تزداد بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف، وهذه الزيادة تتأثر بشدّة بالعديد من العوامل ومنها نقاء المادة والتشتيت، ويعزى سبب الزيادة في التوصيلية الكهربائية المتناوبة بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف عند التردد نفسه إلى إن التوصيلية الكهربائية المتناوبة لملح $CdCl_2.H_2O$ تكون عالية مقارنة بالتوصيلية الكهربائية المتناوبة لمادة الأساس (بوليمر (PVA)) والتي تكون قليلة فضلاً عن تكّون شبكة من ملح $CdCl_2.H_2O$ على شكل تكتلات عند زيادة النسبة الوزنية للملح ممّا يكّون مسارا مستمراً موصل داخل المادة المتراكبة كلما زادت النسبة الوزنية للملح [19]، وبسبب تكّون المسار المستمر الموصل يؤدي هذا الى زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة وتحدد قيمتها بواسطة تاثير الاستقطابية وحركة الالكترون في مادة الاساس [114].




**الشكل (4-14): التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$.**

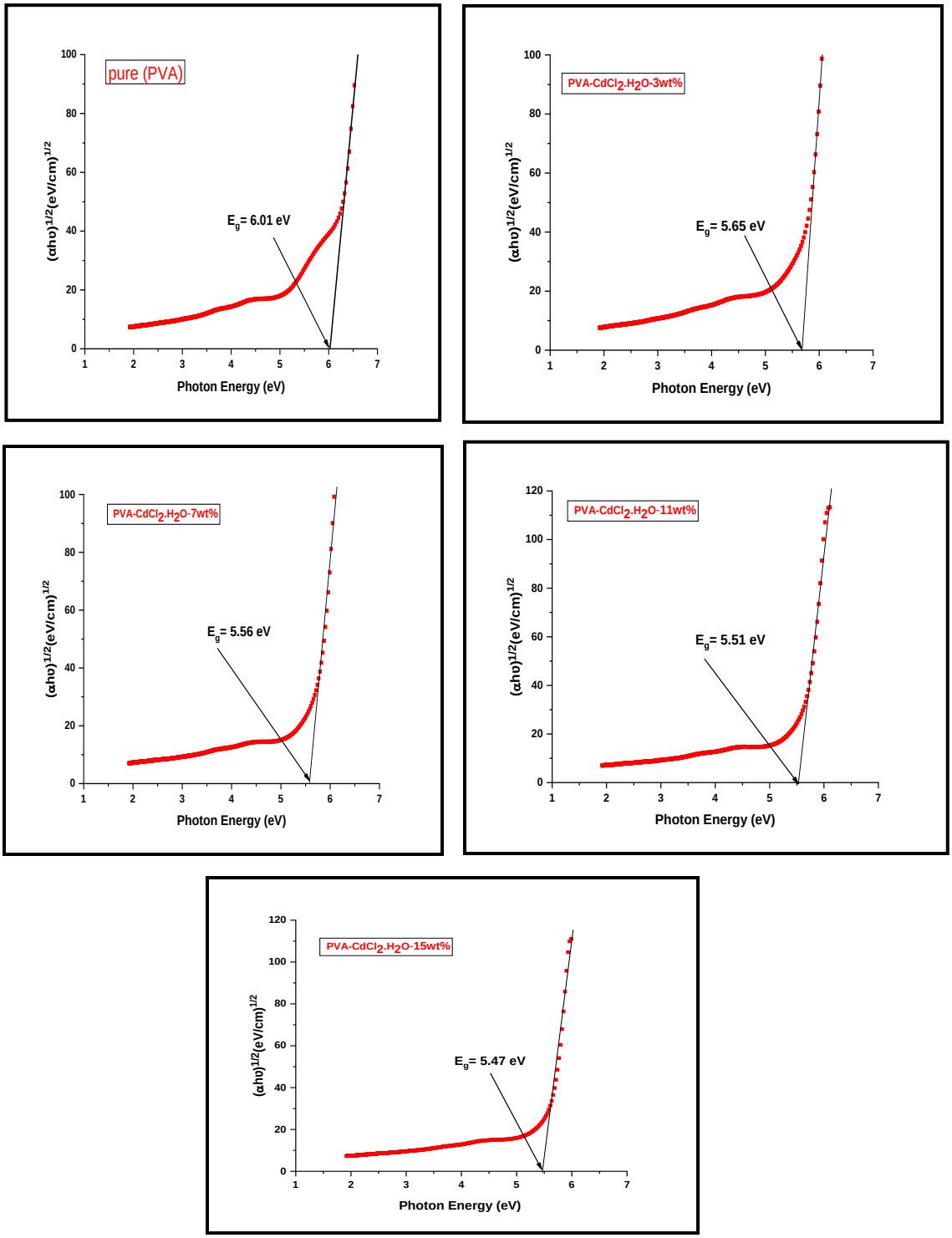
## (5-4) الفحوصات البصرية Optical Tests

تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة، حيث تم تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية لأغشية المتراكبات كافة عند درجة حرارة الغرفة وكذلك حساب قيمة فجوة الطاقة لأغشية المتراكبات كافة.

### (1-5-4) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح

### Energy Gap of the Allowed Indirect Transition

تم حساب فجوة الطاقة ($E_g$) للانتقال غير المباشر المسموح باستعمال العلاقة (2-26)، إذ أن (r=2) والشكل (4-15) يوضح العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15) wt%))، ومن افضل خط مستقيم تمر به معظم النقاط بعد حافة الامتصاص نمد خط المماس ليقطع محور طاقة الفوتون (x-axis) عند النقطة $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ والتي تمثل قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح. الجدول (4-7) يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية المتراكبات كافة. نلاحظ من خلال الجدول أن قيمة فجوة الطاقة لغشاء بوليمر (PVA) النقي تساوي (6.01 eV) ولكن بعد التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ فأن قيمة فجوة الطاقة تبدأ بالتناقص بشكل طفيف بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف وهذه النتيجة تتفق مع دراسة الباحث (Salman) وآخرون عام (2016) [36]. إنّ هذا النقص في قيمة فجوة الطاقة بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف يمكن أن يعزى على أساس حقيقة أن دمج كميات صغيرة من مادة التدعيم تشكل تجمعات للشحنة المنتقلة في خانة المادة الاساس (بوليمرPVA)، وأن تجمعات الشحنة المنتقلة هذه تزيد من التوصيلية الكهربائية بتوفير شحنات إضافية، و أنه بزيادة النسبة الوزنية للتدعيم فإن الجزيئات المدعمة ستبدأ بسد الفجوة الفاصلة بين المستويين الموضعيين وخفض حاجز الجهد بينهما وبالتالي تسهيل أنتقال حامل الشحنة بين المستويين الموضعيين [33].



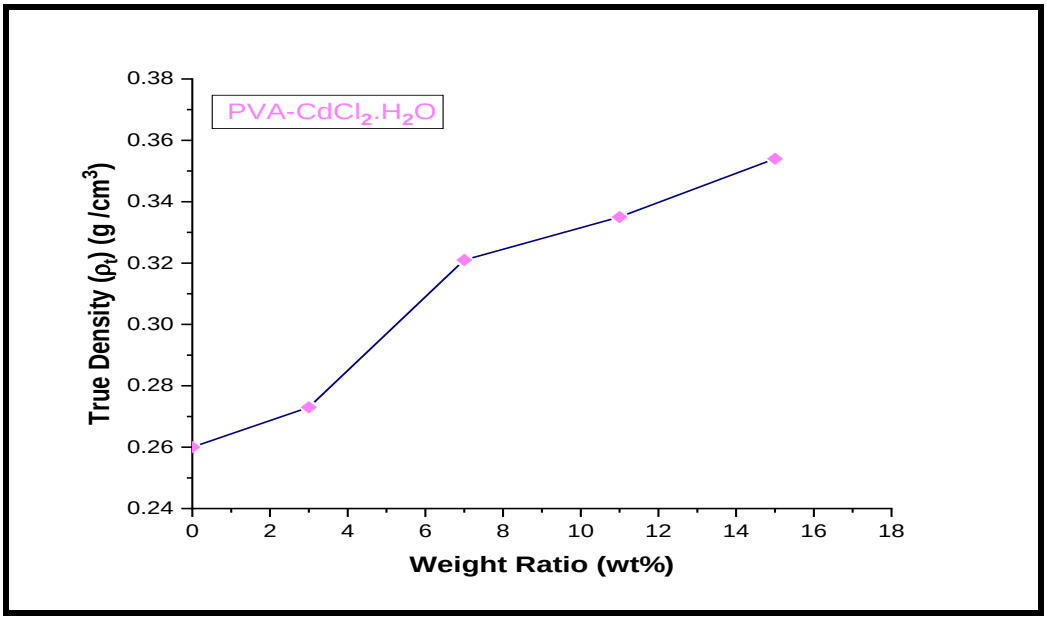

**الشكل (4-15): فجوة الطاقة للإنتقال غير المباشر المسموح لغشاء بوليمر (PVA) النقي ولأغشية المتراكب (PVA-$CdCl_2$.$H_2O$) بنسب وزنية wt% (3,7,11,15) من ملح $CdCl_2$.$H_2O$.**

**الجدول (4-7): قيمة فجوة الطاقة للأنتقال غير المباشرالمسموح لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) $E_g$ (eV) |
|---|---|
| Pure (PVA) | 6.01 |
| 3 | 5.65 |
| 7 | 5.56 |
| 11 | 5.51 |
| 15 | 5.47 |

## (4-6) فحص الكثافة الحقيقية True Density Test

تم حساب الكثافة الحقيقية لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3,7,11,15) wt%)) وبالاعتماد على العلاقة (2-37)، وكما هو موضح بالشكل (4-16)، إذ نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة الكثافة الحقيقية لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (0.260 $g/cm^3$)، وعند التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ نلاحظ أن الكثافة الحقيقية تزداد مع زيادة تركيز ملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف بسبب التركيب الكيميائي للملح حيث له تأثير على الكثافة عند درجة حرارة معينة مما يتسبب في زيادة الكثافة. وكذلك تعتبر طريقة غمر العينة في الماء مهمة في زيادة تقارب المكونات الحبيبية للعينة مما يؤدي إلى زيادة كمية الحبيبات المكدسة في وحدة حجم العينة وهذا يؤدي إلى ارتفاع كثافة العينة عند غمرها في الماء ولا يعني ذلك الوصول إلى مواد ذات كثافة كاملة. أن زيادة درجة الحرارة تودي الى زيادة الكثافة، لأن عدد مسام العينة يتناقص، وبالتالي تزداد الكثافة [115]. الجدول (4-8) يوضح قيم الكثافة الحقيقة لأغشية المتراكبات كافة.



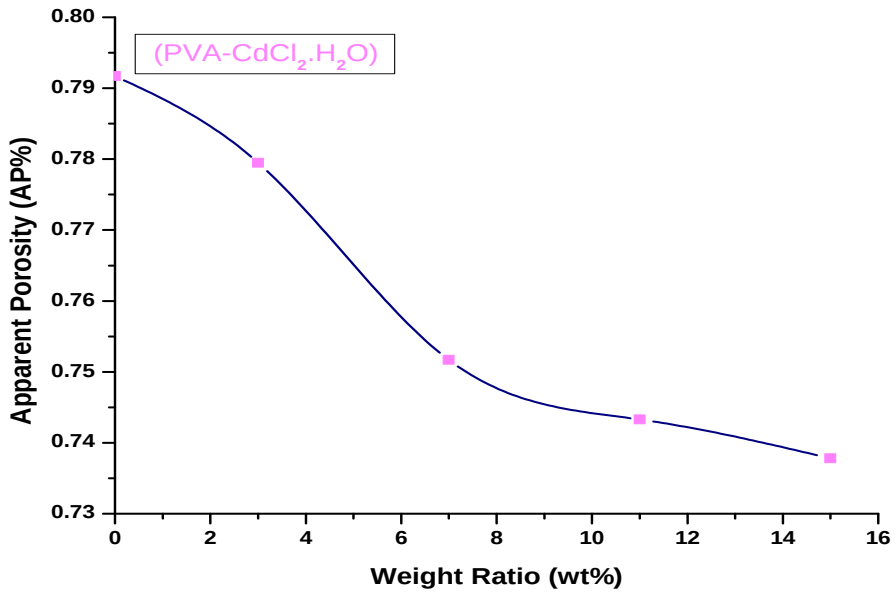

**الشكل (4-16): الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

**الجدول (4-8): قيمة الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) True Density ($\rho_t$) ($g/cm^3$) |
|---|---|
| Pure[PVA] | 0.260 |
| 3 | 0.273 |
| 7 | 0.321 |
| 11 | 0.335 |
| 15 | 0.354 |

## (7-4) فحص المسامية الظاهرية Apparent Porosity Test

تم حساب المسامية الظاهرية لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (3, 7 ,11 ,15) wt%)) و بالاعتماد على العلاقة (2-39)، وكما هو موضح بالشكل (4-17)، إذ نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة المسامية الظاهرية لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (0.7917%)، وعند التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ نلاحظ أن المسامية الظاهرية تقل مع زيادة تركيز ملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف. يرجع ذلك الى تقارب وتحبيب الجسيمات معاً وإغلاق المسامية، وبالتالي تقل قيمة المسامية الظاهرية لهذه الاغشية. حيث إن المسامية الظاهرية تعتمد على ثلاثة عوامل مهمة، هي درجة الحرارة وتكوين المسامية (المسامات المفتوحة) والفجوات داخل الاغشية بسبب اطلاق الغازات [116].وتتأثر المسامية بالمواد الاولية المستعملة بالتحضير، حيث تتأثر بحجم وتوزيع الجسيمات. وكذلك تتأثر بالضغط في أثناء عملية غمر العينات في الماء [117]. الجدول (4-9) يوضح قيم المسامية الظاهرية لأغشية المتراكبات كافة.



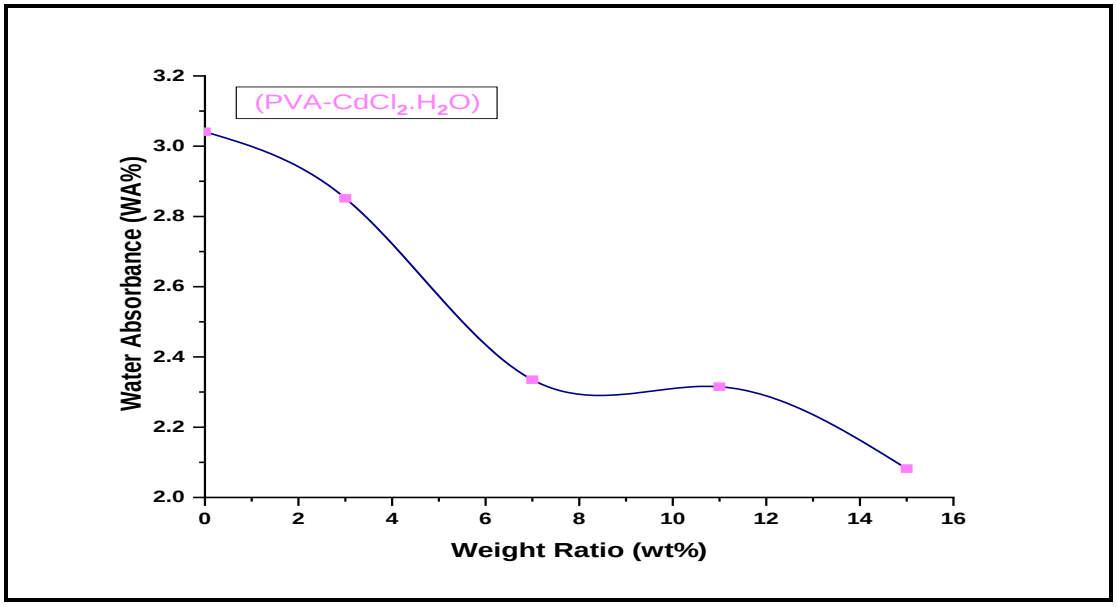

**الشكل (4-17): المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

**الجدول (4-9): قيمة المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Apparent Porosity (AP%) |
|---|---|
| Pure (PVA) | 0.7917 |
| 3 | 0.7795 |
| 7 | 0.7517 |
| 11 | 0.7433 |
| 15 | 0.7378 |

## (4-8) فحص الامتصاصية المائية Water Absorbance Test

تم حساب الامتصاصية المائية لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة (wt% (3,7,11,15)) و بالاعتماد على العلاقة (2-40)، وكما هو موضح بالشكل (4-18)، إذ نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة الامتصاصية المائية لغشاء بوليمر (PVA) النقي تكون (% 3.0408)، وعند التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ نلاحظ أن الامتصاصية المائية تقل مع زيادة تركيز ملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف. يرجع هذا السلوك إلى زيادة المرحلة السائلة الناتج عن تفاعل الطور الصلب مع مكونات الغشاء، حيث توجد علاقة طور بين إمتصاصية الماء والمسامية الظاهرية [117,118]. الجدول (4-10) يوضح قيم الامتصاصية المائية لأغشية المتراكبات كافة.




**الشكل (4-18): الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) كدالة للنسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

**الجدول (4-10): قيمة الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) مع النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$.**

| Weight Ratio (wt%) of Salt | ($PVA-CdCl_2.H_2O$) Water Absorbance (WA%) |
|---|---|
| Pure[PVA] | 3.0408 |
| 3 | 2.8517 |
| 7 | 2.3350 |
| 11 | 2.3150 |
| 15 | 2.0820 |

## (9-4) الاستنتاجات Conclusions

بعد إجراء الدراسة حول التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ وتأثيره على الخصائص الحرارية والميكانيكية والكهربائية (العزلية) والبصرية والكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية لبوليمر (PVA) النقي، تم التوصل الى أهم الاستنتاجات الخاصة بهذه الدراسة وهي:

### 1 - الخصائص الحرارية :

أن معامل التوصيل الحراري لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) يسلك سلوك غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف. وأن أغشية المتراكبات كافة تمتلك معامل توصيل حراري صغير جداً لذلك فأن الأغشية المحضرة يمكن أن تكون بمثابة درع عازل للحرارة.

- أظهر الفحص بجهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC) لغشاء بوليمر (PVA) النقي والاغشية المدعمة بملح $CdCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة أن:
- درجة الانتقال الزجاجي لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) تبدأ بالزيادة بشكل غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.
- درجة الانصهار البلورية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) تسلك سلوكاً غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.

### 2- الخصائص الميكانيكية:

- أن الصلادة لغشاء بوليمر (PVA) النقي تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف، اذ تصل لأعلى قيمة لها وهي (53.1) عند النسبة الوزنية (7wt%) من التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$، وبعد ذلك تقل الصلادة مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.
- بّين اختبار الصدمة ان قيمة طاقة الكسر وقيمة مقاومة الصدمة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) تزدادان مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.
- أظهرت نتائج إختبار الشد لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$)، أن قيمة متانة الشدّ القصوى تبدأ بالنقصان بشكل غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف. بينما نلاحظ ان قيمة معامل يونك قد ازدادت عند النسبة الوزنية

(3wt%) من التدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$ لتبلغ (4540 MPa) ثم تقل قيمة معامل يونك مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.

**3- الخصائص الكهربائية (العزلية):**

- إن ثابت العزل الكهربائي لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$ يقل مع زيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة و يزداد بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف عند التردد نفسه.
- إن التوصيلية الكهربائية المتناوبة لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$ تزداد مع زيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة وتزداد بزيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف عند التردد نفسه. ولهذا يمكن ان تستخدم هذه الاغشية المحضرة في صناعة البطاريات الكهربائية.

**4- الخصائص البصرية:**

قيمة فجوة الطاقة للآنتقال الالكتروني غير المباشر المسموح لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) قلت مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف. لذلك فأن الأغشية المحضرة يمكن أن تكون بمثابة درع ممتاز للأشعة فوق البنفسجية.

**5- فحص الكثافة الحقيقية:**

أظهر فحص الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) تزايد قيمة الكثافة الحقيقية مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.

**6- فحص المسامية الظاهرية:**

أظهر فحص المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) تناقص قيمة المسامية الظاهرية مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.

**7- فحص الامتصاصية المائية:**

أظهر فحص الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) تناقص قيمة الامتصاصية المائية مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف.

## (10-4) المشاريع المستقبلية Future Recommendations

1- دراسة تأثير أشعة كَاما على الخصائص البصرية والحرارية لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$.

2- دراسة الخصائص الميكانيكية الأخرى كـ (الانضغاطية والانحناء) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$.

3- دراسة بعض الخصائص الحرارية الاخرى و المتمثلة بـ (درجة التبلور ($T_c$) و التحليل الحراري الوزني (TGA)) لأغشية المتراكب ($PVA-CdCl_2.H_2O$) بنسب وزنية مختلفة من ملح $CdCl_2.H_2O$.

# المصادر

# References

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

[2] K. J. Pascoe, "An Introduction to the Properties of Engineering Materials", Published by Van Nostr and Reinhold (U.K) CO. Ltd. 3rd Ed., (1978)

[3] 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).

[4]- R. P. Sheldon, "Composite Polymeric Material", School of Materials Science Publishing, London, (1982).

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

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

[7]- J. G. Morely, "High Performance of Fiber Composites", University of Nettingham, U.K., (1987).

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

[9]- S. Thomas, J. Kuruvilla, S. K. Malhotra, K. Goda and M. S. Sreekala, “Polymer Composites”, Wiley-VCH Verlag, Vol.1, pp.814, (2012).

[10]-د.كوركيس عبدالله آدم، ود.حسين علي كاشف الغطاء، "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، جامعة البصرة، (1983).

[11] - A. K. Kaw, "Mechanics of Composite Materials", 2nd Ed., Taylor and Francis Group, Llc, NewYork, (2006).

[12]- W. C. Young and R. G. Budynas, "Roark's Formulas for Stress and Strain", 7th Ed., McGraw- Hill, Companies, Inc, pp. 851, (2002).

[13]- عواطف عذاب محمد، "دراسة تأثير الحرارة والمحاليل الكيميائية على التوصيلية الحرارية (K) لراتنج البولي أستر غير المشبع"، مجلة النهرين-العلوم، المجلد 12، ص (1)، (1) آذار، (2009).

[14]- M. C. Gupta and A. P. Gupta, "Polymer Composite", New Age International LTD, Publishers, (2005).

[15]- G. A. Al.Adam and H. A. K. Al-kita'a, "Technology and Polymer Chemistry", University of Basra, College of Science, (1983).

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

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

[18]- W. Zhang, X. Yang, C. Li, M. Liang, C. Lu and Y. Deng, "Mechanochemical Activation of Cellulose and its Thermoplastic Polyvinyl Alcohol Ecocomposites with Enhanced Physicochemical Properties", Carbohydrate Polymers, Vol.83, pp. 257-263, (2011).

[19]- R. J. Crawford, "Plastic Engineering", 2nd ed., Pergamonl Press, U.K, (1987).

[20]- R. P. Sheldon, "Composite Polymeric Material" School of Materials Science Publishing, London, (1982).

[21]- L. J. Broutman and R. H. Krock, "Modern Composite Material", Eddison Wisely, London, (1967).

[22]- S. C. Sharma, “Composite Materials”, Narosa Publishing House, India, (2000).

[23]- آنا آ. تاكر، ترجمة د. اكرم عزيز محمد، "الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات"، جامعة الموصل، مطابع جامعة الموصل (1984).

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

[25]- M. J. Tan and X. J. Li, "Processing Metal-Matrix Composites for Super Plastic Properties", Materials Science Forum, Vol. 437, pp. 165-168, (2003).

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

[27] - محمد احمد السيد خليل، "الصناعات الكيميائية الصغيرة"، المكتبة الاكاديمية، القاهرة، العدد 123، (2009).

[28]- 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).

[29]- O. G. Abdullah and S. A. Hussen, "Evolution of the Optical Properties of PVA Films Filled with Sodium Iodide", Tikrit Journal of Pure Science, Vol. 16, No. 4, pp. 195-200, (2011).

[30]- B. H. Rabee, M. A. Habeeb, A. Hashim and R. Mizher, "Preparation of (PVA-$AlCl_3.6H_2O$) Composites and Study Optical Properties", American Journal of Scientific Research,Vol.71, No. 8 , pp. 5-8, (2012).

[31]- O. Gh. Abdullah, D. A. Tahir, S. S. Ahmad and H. T. Ahmad, “Opticall Properties of PVA:$CdCl_2.H_2O$ Polymer Electrolytes”, Iosr Journal of Applied Physics, Vol.4, No.7, pp.52-57, (2013).

[32]- N. B. R. Kumar, V. Crasta and B. M. Praveen, "Advancement in Microstructural, Optical, and Mechanical Properties of PVA (Mowiol (10-98) Doped by ZnO Nanoparticales", Physics Research international, Vol.2, pp. 10-98 ,(2014).

[33]- J. Puyou, B. Cai-Ying, H. Li-hong and Z. Yong-hong, "Properties of Polyvinyl Alcohol Plasticized by Glycerin", Journal of Forest products & Industries, Vol. 3, No. 3, pp. 151-153, (2014).

[34]- Y. Luo, X. Jiang, W. Zhang and X. Li, "Effect of Aluminium Nitrate Hydrate on the Crystalline, Thermal and Mechanical Porperties of Polyvinyl Alcohol Film", Polymers & Polymer Composites, Vol. 23, No. 8, pp. 555-562, (2015).

[35]- M. Al Hamadany, M. Ghazi and M. H. Suhail, "Effect of Cul CuI Concentration on Stractural and Optical Properties of PVA: CuI nano Composites", Iraqi Journal of Physical, Vol. 14, No.30, pp. 98-111, (2016).

[36] S. A. Salman, A. A. Kamil and M. A. R. Iesa, "Preparation and Study of Some Optical Properties of (PVA-$FeCl_3$) Composites Films", Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, Vol. 6, No. 4, pp. 1270-1280, (2016).

[37]- S. A. Salman, N. A. Bakr, S. S. Abduallah and H. Z. Abd Al Rahman "Effect of Aluminium Salts on Some Mechanical Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) Films", Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, Vol.8, No. 1, pp. 037-045, (2018).

[38]- D. N. Jasim and S. A. Salman, "Study of Thermal and Dielectric Properties of (PVA-$MnCl_2.4H_2O$) Composite", International Journal of Development Research, Vol.08, No.6, pp.24146-24151, (2018).

[39]- Z. F. Nazzal, S. M. Hussen and A. J. Mohammed. "Thermal and Electrical Properties of (PVA_CuCl) Composite", Al-Mustansiriyah Journal of Science, Vol.30, No.5, pp.2521-3520, (2019).

[40]-A. Hashim, H.M. Abduljalil and H. Ahmed,"Fabrication and Characterization of (PVA-$TiO_2$-SiC) Nanocomposites for Biomedical Applications",Egyptian Journal of Chemistry,Vol.63, No.1, pp.71-83, (2020).

[41]- Z. J. Sweah, F. H. Malik and A. A. Karem, "Electrical Properties of Preparing Biodegradable Polymer Blends of PVA/Starch Doping with Rhodamine–B", Baghdad Science Journal, Vol.18, No.1, pp.97-101, (2021).

[42]- N.M. Shaalan, T.A. Hanafy and M.Rashad,"Dual Optical Properties of NiO- doped PVA Nanocomposite Films",Optical Materials,Vol.119, No.8, pp. 1-8, (2021).

[43]-N. H. Nasif and S.A. Salman,"Some of the Optical, Thermal, Mechanical and Electrical Properties of (PVA- $MgCl_2.6H_2O$- $ClCl_3.6H_2O$) Films",Natural Volatiles and Essential Oils, Vol.4, No.8, pp. 12795-12804, (2021).

[44]-Y. R. Kumar, K. Deshmukh, M. M. N. Ali, G. Abhijay, W.A. Al-Onazi, A. M. Al-Mohaimeed, S.K. K.Pasha," Structure Morphology and Modelling Studies of Polyvinylalcohol Nanocomposites Reinforced with Nickel Nanoparticles and Graphene Quantum Dots", Environmental Research,Vol.203, No.9, pp.1-9, (2022).

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

[46]- Z. Han and A. Fina, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites", Progress in Polymer Science, Vol. 36, No.7, pp. 914-944, (2011).

[47]- A. M. Collieu and D. J. Powny, "The Mechanical and Thermal Properties", Butter and Tanner, London, (1973).

[48]- T. B. Akrill, G. A. Bennet and G. J. Millar, "Plastics", Edward Arnold, London, (1979).

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

[50]- T. G. Fox and P. J. Flory, "The Glass Temperature and Related Properties of Polystyrene Influence of Molecular Weight", Polymer Chemistry, Vol. 14, No.5, pp. 315-319, (1954).

[51]- S. Goodman, "Plastic Materials & Processes", Van Nostand Reinhold, New York, (1982).

[52]- T. J. Reinhart, "Engineering Material Hand Book", Vol. 1, ASM International, U.S.A, (1988).

[53]- G. E. Dieter, translated by I. K. Abdul Razak and M. A. Abdul Wahab, "Mechanical Metallurgy", University of Technology, Department of Production Engineering and Minerals, (1994).

[54]- W. David, J. Al-Haidari and A. Nama ,"Metal Structure and Thermal Properties and Transactions," Baghdad University of Technology (1989).

[55]- M. A. Meyers, K. K. and Chawla " Mechanical Behavior of Materials ", 2nd Ed., Cambridge University Press, (2009).

[56]- S. Siti, and A. G. Supri "LDPE-Isophthalic Acid-Modified Egg Shell Powder Composites (LDPE/ESPI)" ,Journal of Physical Science, Vol. 20, No. 1, pp. 87-98, (2009).

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

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

[59] K. C. Kao, “Dielectric Phenomena in Solid”, Elsevier Academic press, (2004).

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

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

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

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

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

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

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

[67]- نورظايف حايف الشواك، ”تحضير و درسة الخصائص الفيزيائية لمادة متراكبة ذات اساس بوليمري مدعمة بمواد نانوية“، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2014).

[68]- M.P. Duncan and J. Mark, "Thermal Conductivity of PTFE and PTFE Composites " ,Material Characterization by Tthrmal Analysis and Calorimetry ,Vol. 392–393, No.15, pp. 231–236, (2002).

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

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

[71]- صبحي سعيد الراوي، شاكر جابر شاكر، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).

[72]- 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).

[73]- R. A. Smith, "Semiconductors", 2nd . ed. Cambridge University Press, Cambridge, (1978)

[74]- M. K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran, "Transparent Conducting Zinc Oxide Thin Film Prepared by off-axis Rf Magnetron Sputtering", Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 3, pp. 227-230, (2002).

[75]- J. Singh, "Semiconductors Devices", Basic Principles, John Wiley and Sons, Engineering and Materials, (2002).

[76]- C. M. Wolf, N. Holouyak and G. B. Stillman, "Physical Properties of Semiconductor", Prentice Hall, New York, (1989).

[77]- G. S. Y. Kumar, H. S. B. Naik, A. S. Roy, K. N. Harish and R. Viswanath, "Synthesis Optical and Electrical Properties of $ZnFe_2O_4$ Nanocomposites", Nanomater–Nanotechnol, Vol. 2, No. 6, pp. 192-199, (2012).

[78]- I. H. Khdayer, "Fabrication and Studying the Photoconducting Characteristics of in sb Junction with Silicon as Asingle Crystal Semiconductor", ph. D Thesis, Baghdad University, (2005).

[79]- O. Stenz-el, "The Physics of Thin Film Optical Spectra", An Introduction, Winzerlaerstr, Vol.44, No.285, pp.1-37, (2005).

[80]- B. L. Theraja, "Modern Physics", S. Chandand Company (PVY), New Delhi, (1987).

[81]- K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc Graw-Hill, New York, (1969).

[82]- J. I. Pankove, "Optical Processes Semiconductors", prentice – Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971).

[83] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non – Crystalline Materials", 2nd Ed., Clarendon Press, (1979).

[84] مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزءالثاني، (1989).

[85] -مارتن أ. كرين، ترجمة د. يوسف مولود، "الخلايا الشمسية"، مطبعة جامعة الموصل، (1989).

[86]- S. Shanthi, C. Subramanian and P. R amasmy, "Investigation on the Optical Properties Undoped Flourine Doped and Antimony Doped Tin Oxide Films", Cryst. Res. Technol. Vol. 34, pp. 1037-1046, (1999).

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

[88] -جعفر صادق محمد علي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم النانوية غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم"، رسالة ماجستير ، كلية التربية – الجامعة المستنصرية ،(2012)

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

[90]- X. Zhange, S. Ma, F. L. F. Yang, J. Liu and Q. Zhao, "Effect 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).

[91]- George and C. K. V. Kumari, "Transparent Conductive Films of Thin Oxide Preparation and Properties", Solid State Communication, Vol. 46, pp. 541-546, (2002).

[92]- A. Nilens, "Deep Impurity in Semiconductors", Wiley – Inter Science Publication, Printing First, (1973).

[93]- R, Paul, "An Introduction to the Technology of Pottery", 2ndedition, Pergamum Press, Uk, PP.1-8, (1988).

[94]- H. Nosbusch, and I.V. (editors), "Clay-Based Matrials for the Ceramic Industry" "Phase Compoition of structural Clay Products and its Implications "by W. Viaene, Elsevier Applied Science, London, pp, 93-100 , (1988).

[95]- W. Ryan, and C.Radford, "Whitewares:Production, Testing, and Quality Control",Pergamon Press, Uk, pp.1-14, (1987).

[96]- W Hwrman,. P. "Matrils Science and Mataluurgy",3rd edition, Reston Pib. Co., Varginia, pp.(96-100), (1981).

[97]- M. Beiyue Preparation and properties of $Al_2O_3$–$MgAl_2O_4$ ceramic foams, Ceramics International January (2005).

[98]- Li. Rooi Ping and et al Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, Materials Research Bulletin,Vol.36 , pp.1417–1430, (2001).

[99]- D. Kopeliovich, "Shore (Durometer) Hardness Test," Subs and Tech, last modified: 28 Apr, (2012).

[100]- هدى تركي حومد "دراسة تأثير أملاح الصوديوم على بعض الخصائص الفيزيائية لبوليمر بولي فنايل الكحول (PVA)" ،رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة ديالى، (2017).

[101] -V. Kovacevic, M. Leskovac and S. Blagojevic, "Morphology and Failure in Nanocomposites. Part ll: Surface Investigation", Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 16, No.7, pp. 1915-1921, (2002).

[102]- B. S. Mudigoudra, P. S. Masti and R. B. Chougale, "Thermal Behavior of Polyvinyl Alcohol/Polyvinyl Pyrrolidone/Chitosan Ternary Polymer Blend Films", Research Journal of Recent Sciences, Vol. 1, No. 9, pp. 83-86, (2012).

[103]- O. W. Guirguis and M. T. H. Moselhey, "Thermal and Structural Studies of Poly vinyl Alcohol and Hydroxypropyl Cellulose Blends", Natural Science, Vol. 4, No. 1, pp. 57- 67, (2012).

[104]- I. S. Elashamwi, E. M. Abdelrazek and A. Y. Yassin, "Influence of $NiCl_2/CdCl_2$ as Mixed Filler on Structural, Thermal and Electrical Properties of PVA/ PVP Blend", British Journal of Applied Science & Technology, Vol. 4, No. 30, pp. 4263- 4279, (2014).

[105]- A. El-Khodary, "Vibrational, Thermal, Optical and Magnetic Investigations of PVA Films Filled with $FeCl_3$ and $CoCl_2$", Contents lises available at Science Direct, Vol. 404, pp. 1287- 1294, (2009).

[106] A. A. Aly , M. M. Mahmoud and A. A. Omar, "Enhancement in Mechanical Properties of Polystyrene Filled with Carbon Nano-Particulates (CNPS)", Nano Science and Engineering, Vol. 2, pp. 103-109, (2012).

[107]- أسيل محمود عبد الله، أحمد مظفر هاشم و عمار جبار بدر، "تأثير أضافة دقائق الالومينيا على الخواص الميكانيكية للمادة المركبة ذات الاساس من البولي أستر غير المشبع المقواة بألياف الزجاج غير المستمرة"، مجلة القادسية للعلوم الهندسية ، المجلد 4، العدد 1، (2011).

[108]- عباس عليوي الجبوري، علي ابراهيم الموسوي، خالد عبد الرضا اسماعيل و علي جاهل سلمان، "تأثير التقوية بدقائق أوكسيد المغنيسيوم على الموصلية الحرارية و الخواص الميكانيكية لراتنج الفنيل أستر"، مجلة كربلاء العلمية، عدد خاص، (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).

[110]- 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).

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

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

[113]- G. C. Psarras, K. G. Gatos, P. K. Karahaliou, S.N. Georga, C. A. Krontiras and J. Karge, "Relaxation Phenomena in Rubber/Layered Silicate Nanocomposites", Express Polymer Letters, Vol. 1, pp. 837-845, (2007).

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

[115]- R. H. Akbarnejad, V. Daadmehr, F. Sh. Tehrani, F. Aghakhani and S. Gholipour, "Catalytic Effect of the Spinel Ferrite Nanocrystals on the Growth of Carbon Nanotubes", Magnet and Superconducting Research Lab, Alzahra University, Tehran, No.12, pp.1-12, (2011).

[116]- S. K. Behera, P. Barpanda, S. K. Pratihar and S. Bhattacharyya, "Synthesis of Magnesium-Aluminium Spinel from Autoignition of Citratenitrate Gel", Mater Lett, Vol 58, No.5, pp.1451-1455, (2004).

[117]- A. M. Bhavikatti, S. Kulkarni and A. Lagashetty, "Electromagnetic Studies of Nickel Ferrite Synthesized by Microwave Route", International journal of Engineering and Technology, Vol.3, No.1, pp.687-695, (2011).

[118] - د .فاضل عطية جياد ،احمد حسين علي، "دراسة الخواص الفيزيائية لمادة متراكبة من نظام االلمنيوم_ كاربيد البورون".مجله الهندسه والتكنلوجيا، المجلد 28 ، العدد 10 ،(2010)

# Abstract

Pure (PVA) polymer films were prepared and reinforced with $CdCl_2.H_2O$ salt with various ratios of weight ((1,3,5,7,9,11,13, and15) wt%) using the casting method. Thermal, mechanical, electrical (dielectric) and optical properties, true density, apparent porosity, and water absorbance of all composite films were studied.

The effect of weight ratio of added $CdCl_2.H_2O$ salts on thermal properties of (PVA-$CdCl_2.H_2O$) composite films was studied, and the practical results showed that the coefficient of the thermal conductivity behaves irregularly with the increases in added salt's weight ratio, and that all composite films have a small thermal conductivity coefficient. So it can serve as a heat insulating shield. Examination by (DSC) of the (PVA-$CdCl_2.H_2O$) composite films showed that the transition temperature of the glass ($T_g$) increases irregularly with increasing of the weight ratio of the added salt. And that the melting temperature of the crystalline ($T_m$) behaves in an irregular manner with an increase in ratio of weight of added salts in comparison with the pure (PVA) polymer film.

The effect of weight ratio of added $CdCl_2.H_2O$ salts on the mechanical properties of (PVA-$CdCl_2.H_2O$) composite films was studied, the practical results showed that the hardness (Shore D) is increased with the increase of added salt's weight ratio to reach its highest value at the weight ratio of (7wt%) then it decreases with the increase of added salt's weight ratio. It was found that fracture energy and the impact resistance increased with increases in the added salt's weight ratio. Also the valnes of the tensile properties represented

by the ultimate tensile strength and young's modulus decreased for all composite films (at most weight ratios of the $CdCl_2.H_2O$ salt reinforcement) compared to the pure (PVA) polymer film.

The effect of the added $CdCl_2.H_2O$ salt's weight ratio on electrical properties (insulating) of (PVA-$CdCl_2.H_2O$) composite films was studied, the practical results showed a decreasing of value of dielectric constant with an increasing in frequency for all the composite films. while the practical results also showed increasing of AC electric conductivity with increasing frequency for all of composite films. as well as an increase in both dielectric constant and AC electrical conductivity with an increasing of weight ratio of salt that has been added at the same frequency. These prepared films may be used in the manufacture of electric batterie.

The effect of weight ratio of added $CdCl_2.H_2O$ salts on optical properties of (PVA-$CdCl_2.H_2O$) composite films was studied, the transmittance and absorbance spectra were recorded within the range of wavelengths (190-1100) nm, and it was found that the energy gap decreased with an increasing in added salt's weight ratio, the results showed that indirect electronic transitions are allowed, so the prepared films can serve as an excellent shield for ultraviolet rays.

The effect of added $CdCl_2.H_2O$ salt's weight ratio on the true density, apparent porosity and water absorbance of the (PVA-$CdCl_2.H_2O$) composite films was also studied, and it was found that the true density is increased with the increasing of added salt's weight ratio, and the apparent porosity decreases with the increasing of added salt's weight ratio and the water absorbance decreases by increasing added salt's weight ratio.

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

# Study of the Effect of Adding Cadmium Chloride Salt ($CdCl_2.H_2O$) on Some Physical and Mechanical 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***

***Ikram Mahdi Sabbar Al-karkhi***

**B. Sc. in Physics (2015)**

***Supervised by***

***Prof.Dr. Sabah Anwer Salman***

**2022 A.D.** **1444 A.H.**