جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

قسم الفيزياء

تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بمسحوق مادة ملحية معدنية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم/جامعة ديالى

جزءاً من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

رافد محمود عبد الله

بكالوريوس علوم فيزياء (٢٠٠٢ م)

بأشراف

أ. د. صباح انور سلمان

٢٠٢٢م ١٤٤٤هـ

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ ۖ قُلِ الرُّوحُ
مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُم مِّنَ
الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا ﴾

صدق الله العظيم

سورة الاسراء الآية (85)

الإهداء

إلهي لايطيب الليل الا بشكرك... ولا يطيب النهار الابطاعتك... ولا تطيب اللحظات الا بذكرك... ولا تطيب الاخرة الا بعفوك..... (الله عزوجل).

الى من كلّله الله بالهيبة والوقار... الى من علمني العطاء بدون انتظار ... الى من أحمل أسمه بكل افتخار...والدي (رحمه الله).

الى رمز الحب والحنان ، الى من كانت دعواتها الصادقة سرّ نجاحي.. والدتي (رحمها الله).

الى من كاتفتني وانا أشقُّ الطريق نحو النجاح في مسيرتي العلمية الى رفيقة دربي ... زوجتي .

الى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي ... أولادي.

الى عزوتي وسندي في الحياة ... أخواني وأخواتي.

رافــد

شكر وتقدير

أحمدُ الله عز وجل كما يليق بجلال وجهه وعظيم سلطانه، واشكره على نعمه التي لاتعد ولا تحصى وارفع إليه اسمى آيات الحمد والثناء حتى يرضى، واسجد حمداً وشكراً أن من علي بنعمة الصحة والتوفيق إلى طريق العلم والمعرفة، والصلاة والسلام على سيدنا محمد نبي هذه الأمة وقدوة الأولين والآخرين وعلى آله وصحبه وسلم أجمعين.

انطلاقا من قوله تعالى: {ومن يشكر فإنَّما يشكر لنفسه} ومن قول الرسول(صل الله علية واله وسلم) (لايشكر الله من لا يشكر الناس) وإيماناً بفضل الاعتراف بالجميل وتقديم الشكروالامتنان لأصحاب المعروف فإني أتقدم بالشكر الجزيل والثناء العظيم إلى مشرفي الاستاذ الدكتور (صباح أنور سلمان) على سعة صدره وتحّمله وعناء المرحلة البحثية ومابذله من جهد كبير في قراءة فصول الرسالة، وتصويباتها، وتقويم خللها فكان نعم المشرف والموجه جزاه الله عني خير مايجزي عباده المحسنين.

وأود أن اعبر عن أمتناني وشكري الى عمادة كلية العلوم متمثلةً بأستاذي الدكتور تحسين حسين مبارك.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى رئيس قسم الفيزياء الأستاذ المساعد الدكتور عمار عايش والى أساتذتي في المرحلة التحضيرية وأخص بالذكر الأستاذ الدكتور نبيل علي بكر والأستاذ الدكتور زياد طارق خضير والأستاذ فراس محمود والأستاذ أسعد

أحمد كامل والأستاذ المساعد الدكتور محمد حميد والأستاذ المساعد الدكتور جاسم محمد منصور ومقرر الدراسات العليا الأستاذ المساعد الدكتور جاسم محمد خليل.

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى من ساعدني على إتمام هذا البحث وقدم لي العون ومد لي يد المساعدة وزودني بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث، حيث كانوا عونا لي في بحثي هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقي ذاكراً منهم (الأستاذ المساعد هند وليد والمدرس المساعد محمد علوان والمدرس المساعد مروة رشيد والمدرس المساعد سلمى سلمان والمدرس المساعد علي عبد الستار والسيد رأفت والسيد عدنان والمدرس المساعد محمد طالب) وأتقدم بشكري الجزيل الى زملائي وزميلاتي طلبة الدراسات العليا كافة وبالأخص(إكرام – حسين– فراس – هالة – مروة – ضحى) وفي الختام اقدم شكري وعرفاني بالجميل الى افراد اسرتي لما منحوني من رعاية وتشجيع طيلة مدة الدراسة والبحث ومواكبتهم كل حرف خط في متن هذه الرسالة داعي من الله عز وجل ان يمدهم بالصحة والعافية.

رافد

الخلاصـــــة

تم في هذه الدراسة تحضير اغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] النقية و المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة ((10,20,30,40,50)wt%) باستخدام طريقة صب المحلول. تم دراســة الخصــائص البصــرية والحرارية والكهربائية (العزلية) والميكانيكية والكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية لأغشية الخلائط البوليمرية كافة.

تمت دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الخصائص البصرية لأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة، إذ سجل طيفا النفاذية والامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (190-1100)، ووجد بأن فجوة الطاقة تقل بزيادة النسبة الوزنية للملح. وأظهرت النتائج أنَّ الانتقالات الالكترونية غير مباشرة مسموحة.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الخصائص الحرارية لأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة، وأظهرت النتائج العملية أن معامل التوصيل الحراري يزداد مع زيادة النسبة الوزنية للملح، ووجد أنَّ معامل التوصيل الحراري يكون صغيراً لأغشية الخلائط البوليمرية كافة، وأن قيمة كل من درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار البلورية لأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة تتغير بزيادة النسبة الوزنية للملح.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الخصائص الكهربائية (العزلية) لأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة، واظهرت النتائج العملية تناقص ثابت العزل الكهربائي بزيادة التردد لأغشية الخلائط البوليمرية كافة، بينما في حين أظهرت النتائج العملية ايضا زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة التردد ولأغشية الخلائط البوليمرية كافة، وكذلك زيادة كلً من ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة النسبة الوزنية للملح عند التردد نفسه.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الخصائص الميكانيكة (الشد والصلادة والصدمة) لأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة، حيث نلاحظ الزيادة في قيم خصائص الشد المتمثلة بمعامل يونك و متانة

الشد القصوى (عند كل النسب الوزنية) للـتدعيم بـــملح $CaCl_2.2H_2O$ بالـمقارنة مع غشاء الخليـط البوليـمري [PVA:PVP] النقي. وأظهرت النتائج العملية بأن الصلادة (Shore D) تزداد مع زيادة النسبة الوزنية للملح، وان قيمة طاقة الكسر وقيمة متانة الصدمة تزدادان بزيادة النسبة الوزنية للملح.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الكثافة الحقيقة والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية لأغشـية الخلائط البوليمرية المدعمة، وأظهرت النتائج العملية زيادة الكثافة الحقيقية مع زيادة النسـبة الوزنية للملح، وأن المسـامية الظاهرية تقل مع زيادة النسـبة الوزنية للملح، وأن الامتصـاصـية المائية تقل مع زيادة النسبة الوزنية للملح.

قائمة المحتويات

التسلسل	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	
	المحتويات	I – IV
	قائمة الرموز	V – VI
	قائمة المختصرات	VII
	قائمة الجداول	VIII
	قائمة الاشكال	IX - X
	الفصل الاول: (المقدمة والدراسات السابقة)	
(1-1)	المقدمة	**1**
(2-1)	البوليمرات	**2**
(3-1)	البلمرة	**4**
(1-3-1)	البلمرة التكثيفية	**4**
(2-3-1)	بلمرة الاضافة	**4**
(4-1)	بنية البوليمرات	**5**
(5-1)	تصنيف البوليمرات	**6**
(1-5-1)	التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات	**6**
(2-5-1)	التصنيف المعتمد على طبيعة الكيميائية للبوليمرات	**6**
(3-5-1)	التصنيف المعتمد على تكنلوجيا البوليمرات	**7**
(6-1)	الخلائط البوليمرية	**9**
(7-1)	تصنيف الخلائط البوليمرية إعتماداً على حالة التجانس	**10**
(1-7-1)	الخلائط البوليمرية المتجانسة	**10**
(2-7-1)	الخلائط البوليمرية غير المتجانسة	**10**
(8-1)	طرق تحديد التوافقية للخلطات البوليمرية	**11**
(9-1)	المواد المتراكبة	**11**

التسلسل	الموضوع	الصفحة
(10-1)	تصنيف المواد المتراكبة	**12**
(11-1)	مكونات المواد المتراكبة	**16**
(1-11-1)	مادة الاساس	**16**
(1-1-11-1)	بولي فاينيل الكحول	**16**
(2-1-11-1)	بولي فاينيل البايرولدون	**17**
(2-11-1)	مواد التدعيم	**17**
(1-2-11-1)	كلوريد الكالسيوم المائي	**18**
(12-1)	الدراسات السابقة	**18**
(13-1)	الهدف من الدراسة	**24**
	الفصل الثاني: (الجزء النظري)	
(1-2)	المقدمة	**25**
(2-2)	الخصائص البصرية	**25**
(1-2-2)	حافة الامتصاص الاساسية	**26**
(2-2-2)	الانتقالات الالكترونية	**28**
(1-2-2-2)	الانتقالات المباشرة	**28**
(2-2-2-2)	الانتقالات غير المباشرة	**29**
(3-2-2)	النفاذية	**31**
(4-2-2)	الامتصاصية	**31**
(3-2)	الخصائص الحرارية	**31**
(1-3-2)	التوصيلية الحرارية	**31**
(2-3-2)	درجة الانتقال الزجاجي (T_g)	**35**
(3-3-2)	درجة الانصهار البلورية (T_m)	**36**
(4-2)	الخصائص الكهربائية (العزلية)	**36**

التسلسل	الموضوع	الصفحة
(5-2)	الخصائص الميكانيكية	**43**
(1-5-2)	إختبار الشد	**44**
(2-5-2)	منحني (الاجهاد – الانفعال)	**45**
(3-5-2)	إختبار الصلادة	**47**
(4-5-2)	إختبار الصدمة	**49**
(6-2)	الكثافة الحقيقية	**51**
(7-2)	المسامية الظاهرية	**52**
(8-2)	الامتصاصية المائية	**53**
	الفصل الثالث: (الجزء العملي)	
(1-3)	المقدمة	**54**
(2-3)	المواد المستخدمة	**54**
(1-2-3)	مادة الاساس	**54**
(2-2-3)	مواد التدعيم	**55**
(3-3)	الاجهزة المستخدمة وطريقة تحضير العينات	**55**
(4-3)	تحضير المتراكبات	**59**
(5-3)	الفحوصات والاختبارات والاجهزة المستخدمة	**61**
(1-5-3)	الفحوصات البصرية	**61**
(2-5-3)	الفحوصات الحرارية	**62**
(1-2-5-3)	فحص التوصيلية الحرارية	**62**
(2-2-5-3)	فحص المسعر الحراري التفاضلي	**63**
(3-5-3)	الفحوصات الكهربائية (العزلية)	**64**
(4-5-3)	الاختبارات الميكانيكة	**65**
(1-4-5-3)	اختبار الشد	**65**

التسلسل	الموضوع	الصفحة
(2-4-5-3)	اختبار الصلادة	**66**
(3-4-5-3)	اختبار الصدمة	**67**
(5-5-3)	الفحوصات (الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية)	**68**
الفصل الرابع: (النتائج والمناقشة)		
(1-4)	المقدمة	**70**
(2-4)	الخصائص البصرية	**70**
(1-2-4)	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح	**71**
(3-4)	الخصائص الحرارية	**73**
(1-3-4)	التوصيلية الحرارية	**73**
(2-3-4)	درجة الانتقال الزجاجي (T_g)	**75**
(3-3-4)	درجة الانصهار البلورية (T_m)	**76**
(4-4)	الخصائص الكهربائية (العزلية)	**78**
(1-4-4)	ثابت العزل الكهربائي	**78**
(2-4-4)	التوصيلية الكهربائية المتناوبة	**79**
(5-4)	الخصائص الميكانيكية	**80**
(1-5-4)	اختبار الشد	**80**
(2-5-4)	إختبار الصلادة	**84**
(3-5-4)	إختبار الصدمة	**86**
(6-4)	فحص الكثافة الحقيقية	**88**
(7-4)	فحص المسامية الظاهرية	**90**
(8-4)	فحص الامتصاصية المائية	**91**
(9-4)	الاستنتاجات	**93**
(10-4)	المشاريع المستقبلية	**95**

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
α	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	متجه الموجة	cm^{-1}
ΔG	التغير في الطاقة الحرة	J/mol
ΔH	التغير في الانثالبية	J/mol
Q	كمية الحرارة المنتقلة	J
k	معامل التوصيل الحراري	W.m/K
T_A, T_B, T_C	تمثل درجة حرارة القرص (A, B and C) في تجربة لي	°C
E	كمية الطاقة لوحدة المساحة في الثانية الواحدة	$W.m^2/K$
d	سمك القرص	M
r	نصف قطر القرص	M
V	فرق الجهد على طرفي ملف المسخن	V
I	التيار الكهربائي المار في ملف المسخن	A
T_g	درجة الانتقال الزجاجي	°C
T_m	درجة الانصهار البلورية	°C
T_c	درجة التبلور	°C
$\bar{M}_w$	معدل الوزن الجزيئي	g/mol
q_i	الشحنه المخزونة	Coulmb
$^0\varepsilon$	سماحية الفراغ	Farad/m
d_{dis}	المساحة الفاصلة بين اللوحين	M
A	المساحة السطحية	m^2
C_o	السعه بوجود الفراغ	Farad

الرمز	المعنى	الوحدة
ε	سماحية المادة العازلة	Farad/m
C'	السعة بوجود مادة عازلة	Farad
ε_r'	ثابت العزل الكهربائي	-
$\vec{E}$	شدة المجال الكهربائي المسلط	V/m
α_e	الاستقطابية الالكترونية	-
α_i	الاستقطابية الايونية	-
α_d	الاستقطابية الاتجاهية	-
$\vec{m}_e$	عزم ثنائي القطب الالكتروني	D
$\vec{m}_i$	عزم ثنائي القطب الايوني	D
$\vec{m}_d$	عزم ثنائي القطب الاتجاهي	D
K_B	ثابت بولتزمان	J/K
T_1, T_2	درجة الحرارة المطلقة الابتدائية والنهائية على التوالي	K
$\vec{P}_i$	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
F	القوة	N
ε	الانفعال	-
E	طاقة الكسر	$Kg.m^2/sec^2$
D_P	درجة البلمرة	-
U.T.S	متانة الشد القصوى	N/m^2
Y_m	معامل يونك	N/m^2
ρ_t	الكثافة الحقيقية	g/cm^3
D	كثافة الماء المقطر	g/cm^3
w	وزن العينة	g
A.P	المسامية الظاهرية	-
W.A	الامتصاصية المائية	-

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
PVA	بولي فاينيل الكحول
PVP	بولي فاينيل بايرولدون
PMC	المتراكبات البوليمرية
MMC	المتراكبات المعدنية
CMC	المتراكبات السيراميكية
DSC	المسعر الحراري التفاضلي
UV	الاشعة فوق البنفسجية
VIS	الاشعة المرئية
FTIR	تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء
XRD	حيود الاشعة السينية
SEM	المجهر الالكتروني الماسح

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
(1-3)	مخطط الابعاد القياسية للقوالب	58
(2-3)	النسب الوزنية لأغشية المتراكب (PVA-PVP-$CaCl_2.2H_2O$)	59
(1-4)	أعظم قيمة لطيف النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	70
(2-4)	قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	73
(3-4)	قيمة معامل التوصيل الحراري لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	74
(4-4)	قيمة درجة الأنتقال الزجاجي لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	75
(5-4)	قيمة درجة الانصهار البلورية لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	76
(6-4)	قيمة معامل يونك ومتانة الشد القصوى لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.	83
(7-4)	قيمة الصلادة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	85
(8-4)	قيمة طاقة الكسر ومتانة الصدمة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	88
(9-4)	قيمة الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	89
(10-4)	قيمة المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	91
(11-4)	قيمة الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	92

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
(1-1)	أشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر	3
(2-1)	صورة توضيحية لخليط بوليمرين	9
(3-1)	مواد متراكبة مدعمة بأشكال مختلفة من مواد التدعيم	15
(1-2)	مناطق حافة الامتصاص الأساسية	27
(2-2)	انواع الانتقالات الالكترونية	30
(3-2)	انتقال الحرارة من الوجه الساخن الى الوجه البارد	32
(4-2)	مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص ليّ)	34
(5-2)	العلاقة بين درجة حرارة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي للبوليمر	35
(6-2)	انواع الاستقطاب	43
(7-2)	منحني (الاجهاد – الانفعال) لمادة بوليمرية	47
(8-2)	اداة الغرز بجهاز صلادة شور	48
(1-3)	الصيغة التركيبية للبوليمرين	54
(2-3)	صورة ملح $CaCl_2.2H_2O$	55
(3-3)	صورة الميزان الالكتروني الحساس	56
(4-3)	صورة الخلاط المغناطيسي	57
(5-3)	مخطط الفحوصات والاختبارات المنجزة	60
(6-3)	مخطط جهاز (UV-VIS)	61
(7-3)	صورة جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)	62
(8-3)	مخطط جهاز (DSC)	64
(9-3)	صورة جهاز (LCR Metter)	65
(10-3)	صورة جهاز اختبار الشد	66
(11-3)	صورة جهاز إختبار الصلادة	67
(12-3)	صورة جهاز اختبار مقاومة الصدمة	68
(13-3)	صورة ميزان الغمر	69

الشكل	العنوان	الصفحة
(1-4)	فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$	**72**
(2-4)	معامل التوصيل الحراري لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**74**
(3-4)	مخطط (DSC) الحراري الوزني لاغشية [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$	**77**
(4-4)	ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$	**79**
(5-4)	التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$	**80**
(6-4)	منحني (الاجهاد-الانفعال) لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$	**82**
(7-4)	معامل يونك لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**83**
(8-4)	متانة الشد القصوى لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**84**
(9-4)	الصلادة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**85**
(10-4)	طاقة الكسر لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**87**
(11-4)	متانة الصدمة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**87**
(12-4)	الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**89**
(13-4)	المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**90**
(14-4)	الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$	**92**

الفصل الاول

المقدمة والدراسات السابقـــة

(1-1) المقدمــة Introduction

يرتبط تأريخ البوليمرات بتطور الإنسان، اذ استخدمها في صناعة الملابس وفي صناعة الأصباغ والأصماغ واستعملت فيما بعد في الوقاية من الماء كما في الإسفلت المستخدم في طلاء القوارب [1].

أما بدايات الدراسات المختبرية للبوليمرات ترجع إلى بداية القرن العشرين وبالتحديد إلى دراسات العالم (Staudinger) (1920) الرائدة في دراسة السلاسل الجزيئية الطويلة الداخلة في تركيب البوليمر لتكوُن الحجر الأساس في بناء علم البوليمرات [2].

وقد نال موضوع البلمرة (Polymerization) والبوليمرات انتباه الأوساط العلمية والصناعية، وقد شخص عدد من الباحثين البوليمرات ووسائل دراسة خصائصها وتصنيعها مما أدى إلى تحسينها وزيادة مجال استخدامها في مختلف جوانب الحياة، فقد دخلت البوليمرات في إنتاج معظم المواد الصناعية من ألعاب الأطفال وهياكل السيارات و الطائرات، كما برز استخدام البوليمرات في تصنيع الخلايا الشمسية والخلايا الكيميائية، وقد صنفت عدد من البوليمرات ضمن العوازل حيث استخدمت في مجال الصناعات الالكترونية لانتاج مواد مفيدة كألواح الدوائر الالكترونية ومواد العزل الكهربائي وطلاء الاسلاك الكهربائية والتوصيلات الكهربائية وهي استخدامات تلائم الطبيعة العازلة لاغلب البوليمرات، ونظرا إلى ما تتصف به عدد من البوليمرات من درجات حرارة وإجهاد عاليين فقد أصبحت بديلا لكثير من معادن البناء التقليدية، في حين برز استخدام البوليمرات المسلحة في البناء الجاهز والعزل الحراري والصوتي الجيد ومقاومتها للظروف الجوية [3].

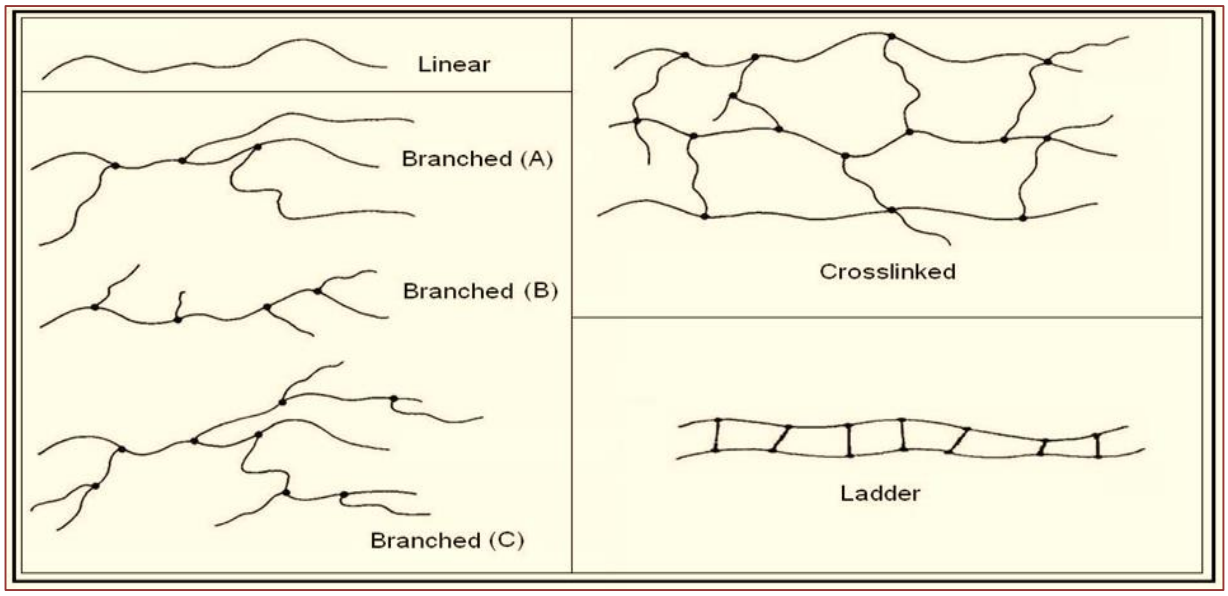
اذ بدأت فكرة المواد المتراكبة ذات الاساس البوليمري انها تعد من المواد الحديثة التي اصبح لها دورًا أساسي في معظم التطبيقات الهندسية والتكنولوجية، وأن استعمال مثل هكذا مواد يجب أن يصاحبه صفات تمكنها من ان تمتلك المتانة الجيدة والاداء التقني العالي، لكي تقاوم الإجهادات والظروف الخارجية المؤثرة بها كدرجات الحرارة والضغط والرطوبة وغيرها، لهذه الاسباب أزداد توجه العلماء والباحثين المختصين لتحضير مثل هذه المواد ودراستها والتعرف على خصائصها تبعا لخصائص المواد الداخلة في تحضيرها وغيرها من العوامل المؤثرة الأخرى [4]. وبالإمكان تعريف المتراكبات بانها تلك الأنظمة الناتجة من اشتراك مادتين أو أكثر، بحيث تمثل كل مادة منهما طورا منفصلا في النظام وذلك للحصول على مواد جديدة مختلفة في خواصها عن خواص المواد الاولية الداخلة في تحضير المادة المتراكبة دون حدوث اية تفاعل كيميائي بين تلك المكونات بحيث يتم في هذه المواد الناتجة المتراكبة تجاوز تلك الصفات غير المرغوب فيها كي تصبح أكثر ملاءمةً للتطبيقات الصناعية والعملية، و بدورها تعتمد صفات المواد

المتراكبة على كلّ من المادة الأساس (Matrix Material) وعلى مواد التدعيم (Reinforcement Materials) وكـذلك عـلى السـطح البيـني وقـوة التـلاصق (Interface and Adhesion Force)، اذ أظهرت الدراسات بان التوزيع غير المتجانس لتلك الجسيمات النانوية داخل مادة الاساس لا يؤدي الى تحسين واضح في خواص المتراكبات، وان مصطلح الاضافات او ما تُدعى بمواد التدعيم النانوية يُستخدم لوصف المواد التي تتشتت طبيعيا في داخل المادة الاساس دون اي تأثير على التركيب الجزيئي للمادة الأساس .

(2-1) البوليمرات Polymers

علم البوليمر يعرف بإنه علم الجزيئات الكبيرة والتي تبنى بتكرار وحدات كيميائية صغيرة تدعى بالمونيمرات (Monomers) وكل واحدة تمثل الوحدة الأساسية لبناء البوليمر، ترتبط هذه الوحدات البسيطة مع بعضها البعض بأواصر كيميائية مكونة سلاسل جزيئية طويلة ونظراً لذلك فهي عادة تتمتع بوزن جزيئي عالٍ مقارنة بالمركبات الأخرى [5،6]. وعدد المونيمرات التي تتكون منها السلسلة البوليمرية تدعى بدرجة البلمرة (Degree of Polymerization) [5].

أُشتُقَ مصطلح البوليمر (Polymer) من أصل لاتيني يتكون من جزئين الاول (Poly) تعني متعدد والثاني (mer) بمعنى وحدة أو جزء مما يعني أن البوليمر مبلمر في السلسلة البوليمرية، إنَ الاواصر التي تربط الجزيئات البوليمرية مع بعضها هي بصورة عامة أواصر تساهمية (Covalent Bonds) وتوجد قوى جزيئية داخلية تعرف بالقوى الثانوية او قوى فاندرفالز (Vander Waal's Forces) [4].
تكون هذه القوى عادة بين السلاسل البوليمرية أو بين أجزاء السلسلة الواحدة، ولهذه القوى تأثير بالغ حول معظم الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات، ويمكن تقسيم البوليمرات وفقا لشكل السلاسل، فقد تكون جزيئات البوليمر مرتبطة ببعضها بشكل خطّي فيدعى البوليمر الناتج بالبوليمر الخطي (Linear Polymer) وقد تكون السلاسل متفرعة فيدعى بالبوليمر المتفرع (Branched Polymer) وقد تكون ذات تركيب سلمي (Ladder) أو تكون التفرعات متشابكة فيدعى بالبوليمر المتشابك (Cross-Linked Polymer) [4]، وكما موضح في الشكل (1-1).



الشكل (1-1): اشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر [7].

وتعتمد صفات البوليمر على درجة البلمرة (Degree of Polymerization (Dp وتعرف بأنها عدد الوحدات المتكررة في السلسلة البوليمرية فإذا كانت درجة البلمرة (Dp) قليلة أي تتراوح بين (10) إلى (20) عندئذ يطلق أسم اوليكومير (Oligomer) على هذا النوع من البوليمر، أما البوليمرات الصناعية الشائعة فإن درجات بلمرتها عالية وتتراوح بين (Dp=100) للصموغ والمعاجين اللاصقة و (Dp=1000) او اكثر للمطاط الصناعي والمواد البلاستيكية الصلبة وعليه فأن درجة البلمرة مقياس للوزن الجزيئي للبوليمر حيث يمكننا حساب الوزن الجزيئي للبوليمر بمعرفة درجة البلمرة (Dp) والوزن الجزيئي للمونيمر باستخدام العلاقة الآتية [6]:

الوزن الجزيئي للبوليمر= Dp × الوزن الجزيئي للمونيمر ..... (1-1)

وللبوليمرات صفات كثيرة أهمها [8]:

1– إنها ذات كلفة قليلة و تمتاز بسهولة القولبة وسهلة الإعداد او التصنيع إذ انها لا تتطلب معالجات لاحقة.

2– هي من المواد المرنة وخفيفة الوزن.

3– أغلبها لها مقاومة (كهربائية وحرارية) واطئة ومعامل مرونة واطئ.

4– ذات تراكيب أكثر تعقيداً من المعادن والسيراميك.

5– يتميز بعضها بثبات اللون وشفافيته.

6– تمتاز بعض البوليمرات بمقاومتها للحوامض الضعيفة والقواعد الضعيفة والمحاليل الملحية.

7– ذات كثافة قليلة ومقاومة نوعية عالية ومقاومة عالية للتآكل جعلها مهمّة جدًا للتطبيقات التي لا تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية جدًا.

8– تمتاز بان لها مقاومة كيميائية أقوى من المعادن، لكن التعرض طويل الامد إلى الأشعة فوق البنفسجية وبعض المذيبات يتسبب في تحليل (Degradation) خصائص البوليمر.

9– إمتصاص واطئ للرطوبة وصفات كهربائية جيدة.

(3-1) البلمرة Polymerization

إن عملية البلمرة هي من العمليات الكيميائية الاساسية، وتعرف على أنها عملية تحويل الجزيئات الصغيرة ذات الوزن الجزيئي الواطئ (المونيمرات) الى مواد ذات اوزان جزيئية عالية من دون حدوث اي تغير في التركيب الاساسي للجزئيات [9]. ويتم خلالها ربط وحدات المونومير بعضها مع بعض لتكوين البوليمر، اذ قام العالمان فلوري (Flory,1953) وكارتيرس (Carthers,1940) بتقسيم عمليات البلمرة الى مجموعتين هما [10,11].

(1-3-1) البلمرة التكثيفية Condensation Polymerization

يحدث تفاعل التكثيف بين جزيئتين تحتويان على مجاميع وظيفية متعددة وتنتج جزيئة وتستمر هذه التفاعلات إلى أن تستنفذ احدى المتفاعلات كلياً، وتتصف البلمرة التكثيفية بأنها تفقد جزيئة صغيرة في كل خطوة من خطوات التفاعل [10]، وتكون سرعة التفاعل في هذا النوع من البوليمرات أعلى ما يمكن في بداية التفاعل وذلك لوجود المواد المتفاعلة بأعلى تركيز، بعدها تنخفض سرعة التفاعل مع الزمن مثل بوليمر بولي استر [12].

(2-3-1) بلمرة الاضافة Addition Polymerization

تسمى أيضا تفاعلات النمو المتسلسل (Chain – Growth Polymerization) اي انها ارتباطات متتالية لجزيئات المونيمر، تمر عملية النمو المتسلسل بثلاثة مراحل مختلفة تعرف المرحلة الاولى بمرحلة البدء (Initiation)، ويتم في هذه المرحلة توليد المركز الفعال والذي يكون ايوناً أو مادة تحمل الكتروناً غير مزدوج ويدعى بالجذر الحر (Free Radical)، أما في المرحلة الثانية فينمو المركز الفعال عن

طريق سلسلة من التفاعلات المتماثلة وتسمى بمرحلة النمو (Propagation)، وتتكون السلسلة البوليمرية النامية في المرحلة الاخيرة (Termination) [9,13]، إذ يتوقف نموها عند تفاعل جذرين من الجذور الحرة حيث ينهي احدهما الاخر[14]، وسرعة التفاعل في هذه البوليمرات تزداد من الصفر وتصل الى النهاية العظمى بعد مدة قصيرة من الزمن ومن ثم تثبت عند حالة الاستقرار مثل البولي إيثلين المنخفض الكثافة [5,15].

(4-1) بنية البوليمرات Texture of Polymers

البنية الهندسية للسلاسل البوليمرية تعتمد على نوع الروابط التي تربط الذرات في السلسلة البوليمرية وبسبب الدوران حول الآصرة المنفردة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أومنصهر فالسلاسل البوليمرية ستأخذ وضعيات هندسية (Conformations) مختلفة وخاصة عندما يكون البوليمر على هيئة محلول أومنصهر [14]. إن إمكانية الحركة الموضعية لأجزاء معينة من سلسلة البوليمر وظهور مواضع هندسية مختلفة تحدد الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمر، مثل مرونة المطاط وصلابة بعض البوليمرات الأخرى، وما تقسية المطاط (Vulcanization) لغرض زيادة صلادته وتقليل مرونته إلا مثالا لتقييد حرية حركة السلاسل البوليمرية، إن الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل البوليمرية تعتمد اعتمادًا كليًا على درجة الحرارة، يكون منصهر البوليمر على شكل سائل لزج، ويكون متحركًا بسبب سلاسل البوليمر التي تتحرك بحرية والتي تكونت فيه. عن طريق تحويل البوليمر إلى منصهر تحت تأثير التسخين التقليدي. ويستفاد من هذه الخاصية في تصنيع البوليمرات وذلك بتحويلها إلى منصهر بتأثير التسخين المنتظم وثم ضغط المنصهر إلى قوالب معينة. وعند تبريد منصهر البوليمر يأخذ البوليمر شكل القالب وتدعى هذه الطريقة من التصنيع بالقولبة (Molding) فعند خفض حرارة المنصهر تتقيد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية للسلاسل كحركة بعض المجاميع المعوضة وحركة نهايات السلاسل البوليمرية [9]. اذ يرافق هذه التحولات تغيرات كبيرة في صفات البوليمر الفيزيائية فيتحول البوليمر من منصهر لزج إلى منصهر صلب قوي وتدعى درجة الحرارة الذي يحدث عندها هذا التغير بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass Transition Temperature (T_g)) وعندما تنخفض درجة الحرارة دون درجة الانتقال الزجاجي (T_g) سوف تتقيد الحركة الموضعية لأجزاء السلاسل البوليمرية والمجاميع

المعوضة فيتحول البوليمر إلى مادة صلدة هشة. أما عندما يكون البوليمر فوق درجة انتقاله الزجاجي (T_g) فيمتاز بالمرونة [14].

(5-1) تصنيف البوليمرات Polymers Classification

(1-5-1) التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification Depending on the Origins of Polymers

يمكن تصنيف البوليمرات من حيث مصادرها الى ثلاثة أصناف رئيسة [14]:

1- البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

هذه بوليمرات تقسم الى قسمين وهما بوليمرات عضوية وبوليمرات غير عضوية، البوليمرات العضوية مصدرها منتجات طبيعية نباتية أو حيوانية ومن الأمثلة على ذلك السليلوز والنشأ والصمغ العربي والقطن والمطاط الطبيعي والحرير والصوف والجلد وغيرها، وتكون هذه البوليمرات غالية الثمن وذلك لصعوبة الحصول عليها مما جعل استخداماتها محدودة نسبياً والبوليمرات غيرعضوية مصدرها مثل الألماس والرمل والكرافيت [14].

2- البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers

هي بوليمرات طبيعية تجري عليها بعض التحويرات كتغيير في تركيبها الكيميائي عن طريق إدخال مجاميع جديدة، أو تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة الموجودة فيها أو بتطعيم بوليمر طبيعي باخر صناعي والعكس [9]. ومن الأمثلة على البوليمرات الطبيعية المحورة الصوف الصناعي والقطن المطعم بألياف الأكريليك وخلات السليلوز واسترات السليلوز وغيرها [10].

3- البوليمرات المصنعة Synthetic Polymers

هي البوليمرات يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل الأغلبية العظمى من البوليمرات المهمة صناعياً. وهذه تشمل الألياف الصناعية والاصباغ و البلاستيكات المختلفة وغيرها [9].

(1-5-2) التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات

Classification Depending on the Chemical Nature of the Polymers

تقسم هذه البوليمرات الى ثلاثة أنواع بالاعتماد على التركيب البنائي [14]:

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 اهمية في الصناعة [15].

2- البوليمرات اللاعضوية 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 معا أو البورون والنيتروجين، وتمتاز بمقاومتها العالية للحرارة [16]. كذلك تمتلك هذه المركبات تركيباً شبكياً ثلاثي الإبعاد (Three - Dimensional Network) ومثال على هذا النوع هو اوكسيد المغنيسيوم (MgO) [17].

3- البوليمرات العضوية – اللاعضوية: 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 [18]. تمتاز هذه البوليمرات بمقاومتها الجيدة للحرارة، و من الأمثلة على هذا الصنف البولي سلفون [4].

(1-5-3) التصنيف المعتمد على تكنولوجيا البوليمرات

Classification Depending on the Polymers Technology

صنفت البوليمرات وفقًا لخصائص البوليمر الناتج بالنسبة لتأثره بعملية التسخين الى [14]:

1- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

هي مواد بوليمرية صلبة القوام عند درجة حرارة المختبر تتغير صفاتها بتأثير الحرارة فالحرارة تحولها الى منصهرات، وعندما تقترب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تصبح مرنة ثم تزداد مرونتها بتحولها إلى منصهرات لزجة، وعند خفض درجة الحرارة تسترجع حالتها الصلبة القوية وتستخدم معظم هذه البوليمرات في صناعات البلاستك والالياف الصناعية [19]. والذي يميز هذا النوع من البوليمرات من البوليمرات المتصلبة حرارياً هو إمكانية إعادة

تدويرها (Recycled) واستخدامها مرة أخرى مثل بولي اثلين وبولي ستايرين وتمتاز بقابليتها على التمدد والاستطالة ومقاومتها العالية للاجهاد والكسر[20].

2- البوليمرات المتصلدة حراريا Thermosets Polymers

هي بوليمرات ذات ارتباط تشابكي إذ يؤدي التشابك إلى إعاقة إعادة تبلور الجزيئات وزيادة الطاقة اللازمة لتحريك مقاطع السلاسل لذلك تكون هذه البوليمرات ذات درجة انتقال زجاجي (T_g) عالية وإن من أهم صفات هذه المواد إنها غير ذائبة وغير قابلة للانصهار ورديئة التوصيل للحرارة والكهربائية [21]، تحدث البلمرة في هذا النوع من البوليمرات نتيجة لارتباط جزيئاتها بأواصر كيميائية قوية، وبسبب قوة الاصرة التساهمية فأن اللدائن المتصلبة لا تلين بتأثير الحرارة إلا إذا تم تسخينها إلى درجة حرارة عالية لتكون كافية لكسر الأواصر التي يؤدي إلى التفحم [22]. ولذا فهي مادة ذات ليونة قليلة وهشة، ومنها البولي أستر غير المشبع والأيبوكسي، يشمل هذا الصنف البوليمرات التي لا تنصهر بالتسخين ولكن يساعد التسخين على ثباتها في شكلها النهائي (تتصلب بفعل الحرارة و الضغط في أثناء تحويل معاجينها إلى الشكل المطلوب في قوالب خاصة) [23].

3- البوليمرات المطاطية Elastomers Polymers

هي عبارة عن بوليمرات ذات سلاسل طويلة ومستقيمة بدون أي روابط متشابكة تقريبًا في سلسلة البوليمر وتتميز هذه البوليمرات بقدرتها على التمدد والتقلص على الرغم من إمكانية تصنيفها على أنها مواد بلاستيكية إلا أن سلوكها قد يكون له خصائص المطاط وتمتاز ايضاً بانخفاض درجة انتقالها الزجاجي (T_g)، وتظهر هذه البوليمرات انفعالاً أعلى عند تعرضها للإجهاد، ويمكنها استعادة أبعادها الأصلية بعد تخفيف الاجهاد، تعتمد قابلية هذا لصنف من البوليمرات لإظهار صفات المرونة على تركيب الجزيئات البوليميرية ذات الساسل الطويلة المرنة المتواجدة ملتفة على بعضها بصورة عشوائية إذ إن معدل المسافة بين النهايتين لجزيئة البوليمير أقل بمرات كثيرة من المسافة حينما تكون الجزيئة في الوضعية الممتدة ومن أمثلتها المطاط الطبيعي والبولي يورثان (Polyurethane) [4].

4 - الألياف Fibers

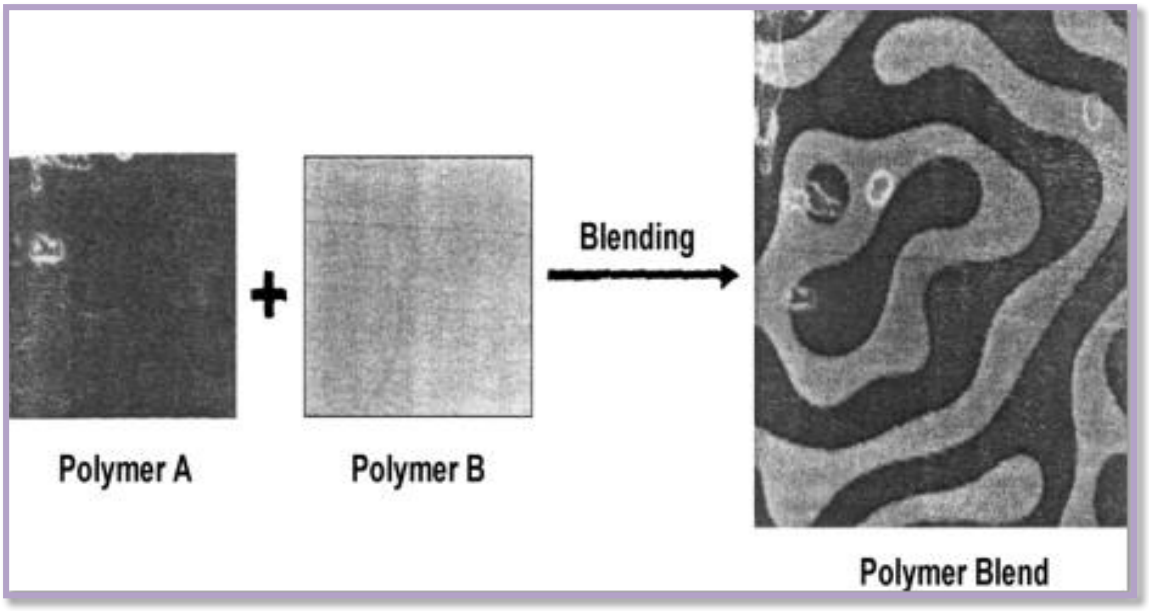
هذا الصنف من البوليمرات يتميز بمواصفات خاصة مثل القوة والمتانة وقابليتها على التبلور ويجب ان تكون السلاسل البوليمرية قادرة على الترتيب بإتجاه محور الليف لكي تكسبها القوة والمتانة و يجب ان تكون السلاسل البوليمرية خطية وليست متفرعة لتتراصف بإتجاه محور الليف، ومن أمثلتها السليلوز والنايلون (Nylon) والأكريلك والبولي أسترات الخطية [24].

(6-1) الخلائط البوليمرية Polymer Blends

تُعرَّف الخلائط البوليمرية على أنها مزيج لنوعين أو أكثر من البوليمرات الممزوجة فيزيائيًا، وتتكون الخلائط من اواصر تساهمية بينها، ويكون للمزيج الناتج خصائص تتناسب مع نسبة المكونات الأساسية فضلاً عن أمتلاكه خصائص ميكانيكية [4,16]. وان عملية خلط بوليمرين معًا لتكوين مركب معقد تختلف خصائصه اختلافًا كبيرًا عن خصائص البوليمرات المنفردة المكونة لها وكثيرا من الخلائط تعد أقل جودة من العنصرين المكونين لها، ولكن هناك الكثير من الخلائط التي تمتلك خصائص وسط (Intermediate) أو تفوق خصائص العناصر المكونة لها [25]. وتظهر الخلائط سلوكاً واسعاً ومتغيراً من السلوك الهش (Brittle) للبوليمرات إلى السلوك المرن (Flexible)، فهي بذلك تظهر تحسناً ملحوظاً في المتانة (Toughness) ومقاومة الصدمة (Impact Strength) [18]. ومن الامثلة على ذلك خلط بولي بيوتاداين مع البولي ستايرين بنسب قليلة للحصول على مرونة للبولي ستايرين الهش [6]. ومن اهم أسباب إعتماد الخلائط [26]:

1– تعد الطريقة الأسهل والأرخص لإنتاج مواد البوليمر بمواصفات جيدة مقارنة بالطرق المتطورة الأخرى، لأنها تتطلب خلطًا جيدًا قبل الصب.

2– يمكن التحكم في بنية البوليمر وخاصة (الراتنج) الذي من خلاله نستطيع الحصول على المواد بالمواصفات الصناعية المطلوبة وبتكلفة أقل. الشكل (1-2) يوضح خليط بوليمرين.



الشكل (1-2): صورة توضيحية لخليط بوليمرين [27].

(7-1) تصنيف الخلائط البوليمرية إعتماداً على حالة التجانس

Classification of Polymer Blends Depending on Homogeneity Condition

(1-7-1) الخلائط البوليمرية المتجانسة Homogeneous Polymer Blends

الخلائط البوليمرية المتجانسة تحتوي على درجة انتقال زجاجي (Tg) لمزيج من بوليمرين أو أكثر ويكون الخليط قابلاً للذوبان تماماً واحداً في الآخر [28]، ويعد الخليط متجانسا عندما يكون على المستوى الجزيئي ويسلك سلوك طور واحد (Single Phase) والطاقة الحرة له تحقق الشرط الآتي:

$$\Delta G_{mix} \approx \Delta H_{mix} \leq 0 \quad \text{.....(2-1)}$$

إذ ان:

ΔG: التغير في الطاقة الحرة.

ΔH: التغير في الأنثالبية للخليط.

أي أن قيمة الطاقة الحرة إما أن تكون سالبة وأما أن تساوي صفراً، ويعد الخليط المتجانس معدلاً لخصائص البوليمرين المخلوطين [27].

(2-7-1) الخلائط البوليمرية غير المتجانسة Hterogeneous Polymer Blends

تتكون من بوليمرين لا يمكن مزجهما معًا في المستوى الجزيئي وبذلك يتصرف كل منهما تصرفاً مستقلاً ويبقى كل بوليمر محتفظاً بدرجة إنتقاله الزجاجية والطاقة الحرة تحقق الشرط الآتي [28]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} > 0 \quad \text{.....(3-1)}$$

عندما يكون البوليمران غير متجانسين (Immiscible) من الممكن تحضير مزيج للأثنين بوساطة المزج إن كانا في الحالة السائلة أو مزج المنصهرات (Melt Mixing) وبعد أن يتصلب المزيج يكون متجانساً (Homogeneous) فالمكونات لا يمكن أن تنفصل بسهولة بسبب اللزوجة العالية للنظام. ولكن من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية، يمكن الكشف عن حالة الانفصال على مستوى البناء الدقيق. يمكن تحويل الخلائط غير المتجانسة إلى خلائط بوليمرية متوافقة بوساطة عملية تدعى التوافق (Compatibilization) حيث تعمل على تحسين المواصفات، ان التوافقية للخلطات البوليمرية (Compatibility of Polymer Blends) لاتستخدم لوصف سلوك بوليمري بطور واحد في حين تستخدم لوصف الإلتصاقية الجيدة بين المكونات وهي تعطي معدلاً للخصائص الميكانيكية و سهولة الخلط [28].

اذ ينتج منها خليط ذو خصائص مميزة وهذه الخصائص تكون مثالية بالنسبة لخصائص المادتين المخلوطتين، ان عملية التوافق هي عملية تحوير لخصائص الخليط غير المتجانس (Immiscible Blend) وذلك بوساطة استخدام بوليمر مشترك (Copolymer) أو مادة بوليمرية تساعد على ربط الطورين إلى بعضهما بقوة أكثر، واغلب الاحيان يستخدم بوليمراً لنفس مادة البوليمرين غير الممتزجين [27,29].

(1-8) طرائق تحديد التوافقية للخلطات البوليمرية

Determination of Polymer Blends

هناك طرائق عدة لتحديد التوافقية للخلطات البوليمرية أهمها [11،30]:

1– تحديد درجة الانتقال الزجاجي (T_g) للخليط.

عندما تظهر درجة انتقال زجاجي (T_g) واحدة معنى ذلك ان الخليط متوافق (Compatible)، أما في حالة ظهور درجتي انتقال زجاجي (T_g) للخليط فذلك يعني بأن الخليط غير متوافق (Incompatible).

2– القياسات الميكانيكية - الحركية والفيزيائية.

تُستخدم هذه القياسات بكثرة لتحديد توافقية الخلطات البوليمرية فإذا أبدت الخصائص الميكانيكية زيادة ملحوظة معنى ذلك ان الخليط متوافق، أما إذا اظهرت تناقصاً ملحوظاً عن خصائص المركبات الداخلة في الخليط فهذا يدل على عدم التوافق.

3– الفحوصات المجهرية واستطارة الاشعة السينية لزوايا صغيرة.

(1-9) المواد المتراكبة Composite Materials

هي المواد الناتجة من جمع او ربط مادتين أو أكثر لا تتفاعلان كيميائياً ولكنهما تتأصران فيزيائياً لتكوين مادة جديدة تمتاز بصفات تختلف عن صفات المواد المكونة لها من الناحية العملية وهي الكثافة القليلة والمتانة العالية للمُنتج المُصنع، فضلاً عن خصائص سطحية مثل مقاومة التآكل ليمتلك كل نوع خصوصية في الأداء والخصائص والتطبيق تميزه عن الأنواع الأخرى لذلك فأنه نظرًا الى أنّ المواد المتراكبة تجمع بين خصائص مادتين أو أكثر، فإن خصائصها مناسبة للعديد من التطبيقات الصناعية، وبالتالي تحتل مكانة بارزة بين المواد الهندسية المختلفة متجاوزة أو مقللة من مساوئ كل مادة فضلاً عن ذلك الإمكانية الفريدة في التحكم بخصائصها سواء عن طريق نوع ونسب المواد الأولية المكونة لها أو من خلال هندسيتها وطرائق تصنيعها [31].

(10-1) تصنيف المواد المتراكبة Classification of Composite Materials

المواد المتراكبة تصنف اعتمادا على المادة الأساس إلى ثلاث مجاميع رئيسة هي [32]:

1- مواد متراكبة ذات اساس بوليمري Polymer Matrix Composites (PMC)

المواد المتراكبة ذات الأساس البوليمري تعتبر واحدة من أكثر أنواع المواد المتراكبة شيوعاً، فقد زاد الاهتمام بها بشكل كبير في الآونة الأخيرة، أذ آستخدمت في تطبيقات عدة ابتداءاً من تصنيع القوارب، وأجزاء من الطائرات لكونها ذات كلفة اقل ولما تتميز به من خفة وزن ومتانة عالية، هذا النوع من المواد المتراكبة يتكون من مواد بوليميرية مثل راتنج الايبوكسي و راتنج البولي أستر، ومن اسباب استخدام هذه المواد المتراكبة هي [33]:

1- يمكن تشكيلها في أشكال واحجام مختلفة.

2- لاتصدأ ولا تتآكل و ذات كلفة واطئة.

3- تتميز بمقاومتها للرطوبة والمواد الكيميائية.

4- تكون عازلة جيدة للحرارة والكهربائية.

5- تكون نفاذيتها للغازات والسوائل قليلة.

6- مقاومتها للصدمة و الصلادة عالية.

2- مواد متراكبة ذات أساس معدني Metal Matrix Composites (MMC)

تعد المادة الأساس في هذا النوع مادة فلزية ذات مطيلية (Ductile) وتصنع هذه المواد المتراكبة إما بصهر المادة الأساس ومزجها مع طور التدعيم او استخدام مسحوق للمادة الأساس ومزجها مع مادة التدعيم وكبسهما معاً في قوالب خاصة او بالطلاء الكهربائي لمادة التدعيم بواسطة المادة الأساس، من محاسن هذه المواد المتراكبة استخدامها في درجات الحرارة العالية ومقاومتها للتلف عند تعرضها للأوساط العضوية ويتم استخدامها اكثر من الأنواع الأخرى لعدم حدوث التكسر فيها بسرعة (Fast Fracture) مثل المعادن او السبائك المرنة التي تمتلك معامل مرونة (Elastic Modulus) كبير، ومن مساوئ هذه المواد أنهّا تكون ذات كلفة اقتصادية عالية والمواد المستخدمة في هذا النوع من المواد المتراكبة ممكن ان تكون اليافاً مستمرة مثل كربيد السليكون او غير مستمرة او شعيرات او قد تكون دقائق مثل مساحيق المعادن كالنحاس [34].

3- مواد متراكبة ذات أساس سيراميكي Ceramic Matrix Composites (CMC)

المادة الأساس في هذا النوع من المتراكبات عبارة عن مادة سيراميكية إذ يتم التدعيم فيها باستعمال المساحيق او الحبيبات او الالياف مثل الزركونيا (ZrO_2) و كاربيد السيليكون (SiC) و نتريد السليكون (Si_3N_4) وتكون مواد هشة (Materials Brittle) لا تبدي استعداد للطرق او السحب وذلك على الرغم من امتلاكها عدد جيد من الخواص الميكانيكية المتميزة مثل ارتفاع الصلادة ومقاومتها للتأكسد عند درجات الحرارة، ويتصف هذا النوع من المواد المتراكبة بما يلي [34]:

1- تتحمل الإجهادات العالية.

2- تكون مقاومتها للتأكسد عالية و ذات متانة عالية ايضا.

3- ذات معامل تمدد حراري منخفض.

4- تتميز بقدرتها على تحمل درجات الحرارة المرتفعة، لذلك يمكن استخدامها في التطبيقات التي تصل درجات الحرارة فيها أكثر من (1500 ^oC).

يتم تصنيف المواد المتراكبة ايضا وفقا لأشكال مواد التدعيم إلى [5]:

1- مواد متراكبة مدعمة بالألياف Fibers Reinforced Composite Materials

إن المواد المتراكبة المدعمة بالألياف تسهم الى حد كبير في تحسين الخواص الميكانيكية بشكل عام وفي زيادة مقاومة الشد بشكل خاص، والسبب هو ان المقاومة العالية للالياف تجعلها تتحمل الجزء الأكبر من الحمل الخارجي المسلط ، في حين تقوم المادة الأساس بنقل الإجهاد وإيصاله إلى الألياف [35]. وتتكون الألياف من نوعين إما بشكل ألياف طويلة او بشكل ألياف قصيرة ضمن المادة الأساس وترص بالاتجاه نفسه او بشكل عشوائي، وتكمن أهمية التدعيم بالألياف بأنها تزيد من مقاومة الشد ومقاومة الصدمة وتحسن في الخصائص الميكانيكية بشكل عام، وأن مادة الليف يمكن أن تكون بشكل الياف فلزية مثل اسلاك النحاس والتنكستن او الياف سيراميكية مثل الياف الزجاج وكاربيد السيليكون او بوليميرية مثل الياف الكاربون [11].

2- مواد متراكبة مدعمة بالطبقات Laminated Composite Materials

تتكون مادة التدعيم من الطبقات (Layers) من مواد مختلفة وهي على الأقل ما بين مادتين مختلفتين ترتبطان سوية ، تتكون المادة المتراكبة ذات الطبقات من أطوار مرتبة وفقا لنمط هندسي مصمم حسب الهدف منه فمثلاً تكون على شكل سلسلة متعاقبة من الطبقات أو على شكل نسق أخر

يسمى بالشطيرة (Sandwich) اذ يمكن أن تعطي هذه المواد تحسنا واختلافاً كبيراً في الخصائص الناتجة مقارنة بخصائص أطوارها الداخلية وقد تحتوي الطبقة المنفردة على نفس مكونات الطبقة الأخرى كما قد تكون مغايرة تماما [19]. قد يسمح استخدام هذه المواد المتراكبة للمصممين بإستخدام أفضل الخصائص لكل طبقة من أجل الحصول على مادة متراكبة ذات صفات جيدة منها مقاومة البلى (Wear Strength) و الوزن الخفيف (Weight Light) ومقاومة التآكل (Strength Corrosion) والمتانة (Toughness) والجساءة (Stiffness) والعزل الحراري والصوتي وغيرها من الصفات التي يمكن التحكم بها عن طريق التدعيم بطبقات من مواد متنوعة، اذ يمكن أن تعطي هذه المواد تحسنا واختلافاً كبيراً في الخصائص الناتجة مقارنة بخصائص أطوارها الداخلية وقد تحتوي الطبقة المنفردة على مكونات الطبقة الأخرى نفسها كما قد تكون مغايرة تماما [36,37].

3- مواد متراكبة مدعمة بالجسيمات Particles Reinforced Composite Materials

هناك نوعان لهذه المتراكبات هما:

a- التدعيم بالجسيمات الفعلية True Particles Reinforcing

يشبه هذا النوع من التدعيم المواد المتراكبة المدعمة بالتشتت، لكن الاختلاف هو أن قطر الدقائق فيها اكبر من (1 Micron) والتراكيز الحجمية تتراوح %(20-40)، والتدعيم بالدقائق الفعلية يعتمد على قوة الترابط بين المادة الأساس والدقائق، يجب توزيع هذه الدقائق بالتساوي في المادة الأساس للحصول على مواد متراكبة متجانسة وتتكون من انواع وأشكال مختلفة حيث تكون اما قشرية أوكروية أو ابرية أوخطية، وتحسين خصائص المواد المتراكبة يعتمد على خصائص الحشوات نفسها، ومن هذه الدقائق الفعلية استخدام دقائق الكاربون لتدعيم المطاط وكريات الزجاج (Glass Spheres) التي لها استخدام واسع مع البوليمرات لإنتاج متراكبات اقوى تكون ذات صلابة اعلى من البوليمرات وحدها [38,39].

b- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتت Dispersion Reinforced Composite Materials

يكون هذا النوع من المواد المتراكبة ناتج عن دقائق مستمرة صغيرة الحجم موزعة 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)، اذ أن توزيع الدقائق المشتتة في المادة الأساس للمادة المتراكبة يكون بشكل عشوائي لذلك تكون مقاومة المادة وخصائصها الأخرى متماثلة عادة في

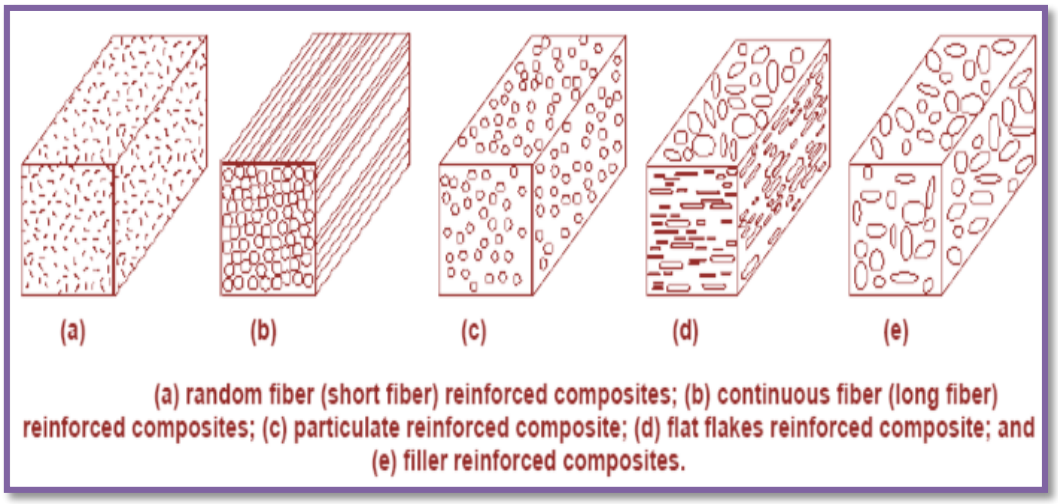
جميع الاتجاهات، هذه الدقائق تتميز باستقرارها الحراري العالي وصلادتها وعدم قابليتها للذوبان مع المادة الأساس وتضاف هذه الدقائق بنسبة وزنية لا تتجاوز (15%) من وزن المادة المتراكبة ككل، ومثال على هذه الدقائق هو أكاسيد الفلزات مثل أوكسيد الألمنيوم (Al_2O_3) [40].

4- مواد متراكبة مدعمة بالقشور Flakes Reinforced Composite Materials

يمكن استخدام مواد متراكبة مدعمة بالقشور لتحضير المواد المركبة وتحسين خواص المادة الاساس المستخدمة وبالتالي يتسع نطاق تطبيقها صناعياً، ويمكن استخدامها أيضًا لتصنيع مركبات كالزيولايت وسليكات الالمنيوم [41].

5- مواد متراكبة مدعمة بالحشوات Fillers Reinforced Composite Materials

مواد متراكبة مدعمة بالحشوات ذات الاساس البوليمري يجب أن تتحمل الاحتكاك والأحمال الميكانيكية لذلك يجب تقويتها بحشوات التي قد تكون طبيعية مثل نشارة الخشب او تجارية مثل اسود الكاربون [41]. يمكن توضيح هذا التصنيف بالشكل (1-3).



الشكل (1-3): مواد متراكبة مدعمة بأشكال مختلفة من مواد التدعيم [42].

(11-1) مكونات المواد المتراكبة Components of Composite Materials

تتكون المواد المتراكبة من جزئين أساسيين هما:

(1-11-1) المادة الأساس Matrix Material

تعد المادة الأساس الجزء الرئيسي في المادة المتراكبة الذي يحيط ويحافظ على مواد التدعيم لذلك فهي تمثل المادة الرابطة، اذ تعمل على ربط وتماسك مادة التدعيم لتكوين نظام متراكب ومتماسك

يمكنه تحمل القوى الخارجية المؤثرة فيه، كما تعمل على نقل القوى والإجهادات الخارجية إلى مواد التدعيم، ومن الوظائف الاخرى التي تقوم بها المادة الأساس هي التغلغل بين مواد التدعيم فتفصل ارتباط مواد التدعيم أو منع بعضها عن بعض مباشرة فضلاً عن قيامها بالمحافظة على مواد التدعيم من الضرر الناتج عن الظروف الجوية وتغير درجات الحرارة والأكسدة والتآكل، وتتميز المادة الأساس بكونها مادة ذات معامل مرونة قليل وصلادة ومقاومة منخفضتين مقارنة بمادة التدعيم. يمكن ان تكون المادة الأساس مادة بوليمرية أو معدنية أو سيراميكية، اذ يتم اختيارها بناءً على خصائص كثافتها، وموصليتها الحرارية والكهربائية، وقابلية التمدد الحراري ودرجة الانصهار ودرجة الشفافية أو العتامة وسهولة تشكيلها وكلفتها الواطئة نسبياً [33,43].

(1-1-11-1) بولي فاينيل الكحول Polyvinyl Alcohol (PVA)

وهو بوليمر صناعي عديم الرائحة وقابل للذوبان في الماء يصنع من خلات الفاينيل الأحادية (Vinyl Acetate Monomer) بواسطة اخضاعها بالبلمرة والتحلل الجزئي عن طريق اذابته في الماء، والسماح للماء بالتبخر ليتكون غشاء شفاف ذو لدانة عالية ومقاوم للتمزق، وان ذوبانية البوليمر تعتمد على درجة التحلل الجزيئي وقابلية الاصرة الهيدروجينية [44]، ويقسم بوليمر الـ (PVA) المتوفر تجاريا الى نوعين هما البولي فاينيل الكحول التام التحلل بالماء (PVA) (Fully Hydrolyzed) والبولي فاينيل الكحول الذي يتحلل جزئيا بالماء (PVA) (Partially Hydrolyzed) بالإعتماد على عدد مجاميع الخلات (Acetate Groups) في العمود الفقري للبوليمر. أن الاستقرارية الكيمياوية لبوليمر (PVA) في درجات الحرارة الاعتيادية مع امتلاكه خصائص فيزيائية وكيميائية ممتازة أدت الى استخدامه في التطبيقات العملية بشكل واسع في الطب ومواد التجميل والاغذية والصناعات الصيدلانية والتغليف. كما يستخدم بوليمر (PVA) بشكل اساسي في منتجات الالياف والافلام مثل الطلاءات الورقية (Paper Coating) [45,46]. يمتلك ميزة التصاق عالية وكثافته تتراوح ($1.19-1.31 g/cm^3$). إذ إن كميات بوليمر (PVA) الكبيرة تكون خطيرة و خصوصا عند مزجها مع الماء، ويكون غير سام ما دام غير محروق بدرجات الحرارة العالية [44].

(2-1-11-1) بولي فاينيل بايرولدون Polycvinyl Pyrrolidone (PVP)

هذا المركب اكتشف سنة (1930) من لدن الباحث (I. G.Larben) اذ تم استخدامه في الحرب العالمية الثانية بشكل واسع بوصفها مادة شبه غروية تستخدم لزيادة كمية البلازما في حالات الجروح والحروق والصدمات بعدها تم تصنيعه بشكل واسع في امريكا [47]. ويُعدُّ الـ (PVP) من البوليمرات المتجانسة وسريعة الذوبان في الماء والمذيبات العضوية الاخرى مثل الكحوليات والامينات والهيدروكاربونات المكلورة والاميدات ويعود سبب ذلك الى ان (PVP) يمتلك مجموعة وظيفية محبة للماء فضلا عن امتلاكه مجموعات وظيفية كارهة للماء وبذلك يصعب الحصول على (PVP) خالٍ من الماء تماماً لأنه ماص للرطوبة بشكل كبير (High Hygroscopice) [48]. ومحلوله مستقر وشبه غروي وحامضي بعض الشيء ومتعادل الشحنة في درجات الاس الهيدروجيني المتعادل وذي الفعالية السطحيه العالية. ويوجد هذا البوليمر بشكل مسحوق أبيض وبأوزان جزيئية مختلفة تتدرج (1000000-11000g/mol) وينصهر بدرجة (300 Co) و له القابلية على تكوين معقدات مع مركبات مختلفة ذائبة وغير ذائبة بالماء مثل الأدوية والسموم الكيميائية وبعض العناصر الثقيلة.

نظرا الى خصائصه الجزيئية وتفاعلاته الكيميائية الواسعة النطاق فقد تم استخدام هذا البوليمر في العديد من الصناعات المهمة مثل (مواد التجميل والزينة والاصباغ والادوية والصناعات الغذائية) [48].

(2-11-1) مواد التدعيم Reinforcement Materials

تعد مواد التدعيم الجزء الذي يقوي المادة المتراكبة دون التأثير على التركيب الجزيئي للمادة الأساس [43]. اذ تعمل مواد التدعيم على تحسين العديد من الخصائص، بما في ذلك التوصيل الحراري وانخفاض معامل التمدد الحراري والتقلص وزيادة الأمد العمري وزيادة الصلادة ومقاومة البلى وتعديل الخصائص الكهربائية وزيادة المقاومة الكيميائية ومقاومة المذيبات وإضفاء اللون للمادة، وتكون مواد التدعيم أما بوليمرية أو سيراميكية او ملحية معدنية [49،50]، كما انها تصنف إلى الياف (Fibers) أو دقائق (Particles) أو قشور (Flakes) أو صفائح (Plates) اوعلى هيأة شبكة من هذه المواد (التهجين ما بين الانواع)، أو يمكن تصنيفها إلى طبيعية او غير طبيعية او كونها عضوية أو غير عضوية أوتكون مواد طبيعية مطعمة باخرى صناعية وبالعكس [4,43].

(1-2-11-1) كلوريد الكالسيوم المائي Hydrated Calcium Chloride

كلوريد الكالسيوم مادة ذات بلورات بيضاء قابلة للذوبان في الماء في درجة (30 ^{o}C) ويحمل الصيغة الكيميائية $CaCl_2$ .2H2O ومن ابرز خصائصه الكتلة المولية له (110.98 g/mol) وكثافته (2.15 g/cm^3) ودرجة انصهاره (772 ^{o}C) [49].

(1-12) الدراسات السابقة Previous Works

يتضمن هذا الجزء مراجعة شاملة وواسعة لمدى واسع من البحوث والدراسات التي تم إنجازها في مجال بحثنا ومن أبرز هذه الدراسات:

- قام الباحث (Abdelrazek et al.) عام (2010) بتحضير ودراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والحرارية والكهربائية للخليط البولمري (PVA/ PVP) المدعم بروميد الليثيوم (LiBr) بتراكيز مختلفة ((0, 0.5, 2.5, 5, 10 and 20) wt. %). أجريت قياسات الامتصاص البصري ضمن مدى الاطوال الموجية (200-500 nm)، وبينت النتائج زيادة الامتصاصية بزيادة التدعيم بـ LiBr للمتراكبات البوليميرية، ولقد وجد أن الامتصاص البصري ناتج عن الانتقالات المباشرة وغير المباشرة، وان قيمة فجوة الطاقة تتغير مع زيادة تركيز LiBr ولكافة الانتقالات. واظهرت النتائج تحسن القياس الحراري بزيادة التدعيم بـ LiBr للمتراكبات البوليميرية، وهذا يشير إلى أن المادة المدعمة تعمل كمادة ملدنة. يكون ارتفاع الموصلية ملحوظًا مع زيادة تركيز LiBr، وهذا يعني انخفاض درجة التبلور وزيادة درجة البلورية، وهذا يشير إلى اختيار LiBr كمواد مدعمة لتحسين التوصيل الكهربائي لـ (PVA/PVP) [50].
- قام الباحث (Rajeswari et. al) عام (2013) بتحضير ودراسة بعض الخواص التركيبية والكهربائية والحرارية والبصرية للمتراكبات البوليمرية (PVP-PVA-CH_3COONH_4)، حيث حضرت الأغشية بطريقة الصب وبتراكيز مختلفة ((5, 15, 20, 30 and 35) wt. %) من CH_3COONH_4. تم دراسة الخواص التركيبية باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) وبينت وجود تركيب (PVP-PVA) غير البلوري. اظهرت النتائج الحرارية الى أن جميع مكونات الخليط قابلة للاختلاط وأن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تقل مع زيادة تركيز الملح. بينت النتائج الكهربائية الى تحسن التوصيلية الكهربائية المتناوبة والمستمرة بزيادة تركيز ملح CH_3COONH_4 [51].

❖ قام الباحثان (Abed and Habeeb) سنة (2013) باستخدام طريقة الصب لتحضير المتراكبات البوليميرية وذلك من خلال إضافة كلوريد الكروم إلى البولي كحول فينيل وبولي فينيل بيروليدون (PVA-PVP-$CrCl_2$) بنسب وزنية مختلفة (3,6 and 9) wt %). تمت دراسة الخواص الكهربائية للتيار المستمر بدرجة حرارة (50-90) درجة مئوية، كما تم دراسة الخواص الكهربائية للتيار المتناوب ضمن المدى (100 -5*10^6 Hz) عند درجة حرارة الغرفة. أظهرت النتائج أن الموصلية الكهربائية للتيار المستمر تزداد مع زيادة تركيز الملح، كما تتغير طاقة التنشيط بزيادة تركيزالملح، فضلاً عن ان ثابت العزل وفقد العزل الكهربائي يتناقصان مع زيادة التردد ولكن الموصلية الكهربائية للتيار المتناوب تزداد مع زيادة التردد، بشكل عام يزداد ثابت العزل وفقد العزل وتوصيلية التيار المتناوب مع زيادة تركيزالملح لجميع العينات [52].

❖ قام الباحث (Patil et. al) عام (2014) بتحضير الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بملح كلوريد الكوبلت بنسب وزنية wt % (0-42) باستخدام طريقة صب المحلول. وقد تم دراسة كل من الخصائص البصرية باستخدام التحليل الطيفي (UV-Visible) والخصائص التركيبية المتمثلة بـ (XRD) والخصائص الحرارية والكهربائية، اذ تم الحصول على اغشية شبه بلورية بمتوسط حجم بلوري صغير. وتقل فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح من (4.6 eV) عند النسبة الوزنية (1.5 wt%) الى (4 eV) عند النسبة الوزنية (35 wt%). وكما لوحظ ان طاقة التنشيط التي تم الحصول عليها تقل من (4.1eV) عند النسبة الوزنية (1.5 wt%) الى (3.1 wt%) عند النسبة الوزنية (1.9 wt%) [53].

❖ قام الباحث (Baraker et. al) عام (2015) بتحضير المتراكبات البوليمرية (PVA-PVP-$CdCl_2$) بنسب وزنية wt % (1-40) من كلوريد الكادميوم ($CdCl_2$) باستخدام تقنية صب المحلول. تم اجراء الفحوصات البصرية (UV-Vis) والحرارية (DSC) والكهربائية (D.C) على جميع العينات. تم التحليل الكمي للأطياف المرئية للحصول على المعلمات البصرية، واظهرت النتائج تداخل في نطاقات الامتصاص (قبل حافة الامتصاص) بسبب تكوين نطاقات الطاقة في فجوة الطاقة الممنوعة لـ (PVA-PVP) عند التدعيم بـ $CdCl_2$. بين الفحص الحراري دليلاً على إزالة

السلسلة عند المستويات المدعمة بـ $CdCl_2$ والتي تتجاوز (8 wt %). تم تحديد طاقة التنشيط من القياسات الكهربائية [54].

❖ قام الباحث (Hemalatha et. al) عام (2015) بتحضيرودراسة الخليط البوليمري (PVA-PVP) المدعم بكبريتات النحاس ($CuSO_4$) والمحضر بطريقة صب المحلول. تمت دراسة خصائصه باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) ، وتمت دراسة طيف الامتصاصية للأشعة المرئية فوق البنفسجية (UV-Vis) ودراسة قياس موصلية التيار المتناوب. اظهرت أنماطاً (XRD) لهذه المتراكبات البوليميرية في درجة حرارة الغرفة الزيادة غير البلورية للمصفوفة مع زيادة تركيز $CuSO_4$. من خلال دراسة طيف النفاذية بأستخدام (UV-Vis) تم حساب فجوة الطاقة البصرية الموجودة في العينات. وضحت موصلية التيار المتناوب المقاسة تغير الموصلية في المتراكبات البوليمرية مع وجود كميات مختلفة من $CuSO_4$ [55].

❖ قام الباحثان (Baraker and Lobo) عام (2017) بتحضير ودراسة الخصائص الكهربائية للخليط البوليمري (PVA:PVP) المدعم بملح كلوريد الكادميوم ($CdCl_2$) بنسب وزنية مختلفة (0.5-40) wt %)) والمحضر بطريقة صب المحلول. تضمنت الخصائص الكهربائية قياس التيار الكهربائي المباشر (D.C) المعتمد على درجة الحرارة، وتم تحليل البيانات الكهربائية (D.C) باستخدام نموذج ((Variable Range Hopping (VRH) في نطاق درجات الحرارة المتفاوتة (303-318 k) [56].

❖ قام الباحث (Basha et. al) عام (2018) بدمج الجسيمات النانوية من أكسيد الجرافين (GO) في الخليط البوليمري (PVA/PVP) لتحضيرالمتراكبات البوليمرية بتقنية صب المحلول. تم إجراء فحوصات (XRD و DSC و UV-visible and SEM) على الاغشية النانوية المحضرة. كشف (XRD) عن الطبيعة غير المتبلورة للمتراكبات البوليمرية. تم تحليل الاغشية النانوية بواسطة (DSC). كشف (SEM) عن السمات المورفولوجية ودرجة خشونة العينات. تم قياس الموصلية ووجد انها تبلغ ($6.13*10^{-1}$ $S.cm^{-1}$) لعينات المتراكبات البوليمرية المحضرة في درجة حرارة الغرفة، وتم حساب معلمات الخلية مثل كثافة الطاقة وكثافة التيار [57].

- قام الباحث (Vanitha et. al) عام (2018) بدراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية للخليط البوليميري (PVA-PVP) المدعم بكلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) والمحضربطريقة صب المحلول. تمت دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) وتحويل فورييه الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR). أكدت دراسات (XRD) و(FT-IR) التكوين المعقد للخليط البوليميري. تم حساب الموصلية الكهربائية باستخدام محلل المقاومة ضمن نطاق التردد (1 H_Z- 42 MH_Z) وفي نطاق درجة الحرارة (303 –340 k)، لوحظ ان أعلى قيمة للموصلية الكهربائية (1704×10^{-4} $S.cm^{-1}$) عند النسبة (15 wt%) لكلوريد الكالسيوم عند درجة حرارة الغرفة، وتزداد الموصلية الكهربية مع زيادة تركيز كلوريد الكالسيوم وكذلك درجة الحرارة. تمت دراسة السماحية الكهربائية للمتراكبات البوليمرية لدرجات حرارة مختلفة [58].

- درس الباحثان (Veena and Lobo) عام (2018) الخصائص الحرارية للخليط البوليمري [PVA:PVP] بنسبة [1:1] المحضر بطريقة الصب والمدعم بمادة $KMnO_4$ بنسب وزنية مختلفة ((0,0.012, 0.3, 1, 3.4) wt%)، أظهرت نتائج الفحص الحراري بأستخدام تقنية المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، أن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تزداد بزيادة نسبة التدعيم بـ $KMnO_4$ وأن درجة التفكك تزداد بزيادة مستوى التدعيم والسبب في ذلك تشكل تعقيدات مختلفة بواسطة تفاعل $KMnO_4$ مع الخليط البوليمري [59].

- قام الباحث (Abdelrazek et. al) عام (2019) بتحضير المتراكبات البوليميرية (PVA-PVP-MWCNTs) بطريقة الترسيب بالتبخير الحراري (CVD). اذ تمت دراسة الموصلية الكهربائية والخصائص العزلية ضمن نطاق التردد ($10^{-1} - 10^{7} HZ$) في درجات حرارة مختلفة. وجدت ان الموصلية الكهربائية تتحسن لتصل الى اقصى قيمة لها عند النسبة الوزنية للمادة المدعمة (3 wt %) ولكن وجد انها قد انخفضت عند النسبة الوزنية (5 wt %). تم تحليل البيانات التجريبية العازلة باستخدام أشكال مقاومة (Z*) المعقدة والمعامل الكهربائي المعقد (M*)، مما مكن من تحديد الدائرة الكهربائية المكافئة للعينة. قيم طاقة التنشيط التي تم الحصول عليها من توصيل التيار المستمر والمقاومة قريبة وتؤكد أن آلية التنقل مهيمنة أيضًا [60].

- قام الباحث (Mahmood et. al) عام (2020) بتحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للخليط البوليمري (PVA:PVP) المدعم بـ $MnCl_2.4H_2O$ بنسب وزنية مختلفة ((10, 20, 40) wt %) باستخدام طريقة الصب. تم دراسة تأثيرالنسبة الوزنية للملح على الخواص العازلة للمتراكبات البوليمرية. أظهرت النتائج التجريبية أن ثابت العزل ومعامل فقد العزل قد تناقصا بزيادة التردد ولجميع المتراكبات البوليمرية، كما زادت الخواص المذكورة اعلاه بزيادة النسبة الوزنية للملح عند نفس التردد. كما أظهرت النتائج التجريبية زيادة في التوصيل الكهربائي للتيار المتناوب مع زيادة التردد ولجميع المتراكبات البوليمرية، كما زادت الموصلية الكهربائية للتيار المتناوب بزيادة النسبة الوزنية للملح عند نفس التردد. وتمت ايضا دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الخواص الميكانيكية للمتراكبات البوليمرية (PVA:PVP-$CdCl_2$) كافة، واظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها من اختبار الشد تغيرًا كبيرًا في قيم مقاومة الشد والاستطالة حد الكسر ومعامل يونك مع زيادة النسبة الوزنية للملح، وكذلك زيادة قيمة الصلادة أولاً ثم نقصانها مع زيادة النسبة الوزنية للملح، وتزداد قيمة طاقة الكسر مع زيادة النسبة الوزنية للملح، وبالتالي يمكن أن تكون هذه المتراكبات البوليمرية كافة مرشحاتٍ جيدة للمواد اللاصقة الصلبة ذات المرونة المنخفضة [61].

- قام الباحثان (Saleh and Salman) عام (2021) بتحضير الخليط البوليمري (PVA:PVP) المدعم بـ $MnCl_2{\cdot}4H_2O$ بنسب وزنية مختلفة ((10-50) wt %) باستخدام طريقة الصب. تمت دراسة تأثير النسبة الوزنية للملح على الخواص الميكانيكية للمتراكبات البوليمرية. اظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها من خلال اختبار الشد زيادة ونقصان في قيمة معامل يونك مع زيادة النسبة الوزنية للملح $MnCl_2{\cdot}4H_2O$، وتزداد قيمة الصلادة وقيمة طاقة الكسر مع زيادة النسبة الوزنية للملح $MnCl_2{\cdot}4H_2O$، وبالتالي يمكن أن تكون هذه المتراكبات البوليمرية كافة مرشحاتٍ جيدة للمواد اللاصقة الصلبة ذات المرونة المنخفضة [62].

- قام الباحث (Siva et. al) عام (2021) بتحضير المتراكبات البوليمرية (PVA/PVP/SnO) بنسب وزنية مختلفة من اوكسيد القصدير (SnO) بطريقة صب المحلول. تم اجراء فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) وتحويلات فورير لطيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM). وقد لوحظ زيادة التركيب البلوري (Crystalinity)

للمتراكبات البوليمرية باضافة المادة المدعمة (SnO). وبين تحليل (FTIR) وجود الهيدروجين مما يعني الترابط (التفاعل) بين (SnO) والخليط البوليمري (PVA/PVP). كشفت نتائج (SEM) أن الجسيمات النانوية (SnO) كانت موزعة بشكل موحد في الخليط البوليمري (PVA/PVP). تم التحقق من السلوك العزلي للمتراكبات البوليمرية باستخدام السماحية العزلية والمعاملات الكهربائية أذ ان ثابت العزل وصل الى اعلى قيمه له عند النسبة (1 % wt) من (SnO)، وان بقية المعاملات الكهربائية، قد قلت بزيادة النسبة الوزنية لـ (SnO). وتشير هذه الدراسة العزلية الى ان المتراكبات البوليمرية (PVA/PVP/SnO) هي نوع من المواد الممتازة المستخدمة لتطبيقات الاجهزة الالكترونية المختلفة [63].

- قام الباحث (Jha et. al) عام (2022) بتحضير المتراكبات البوليمرية (PVA-PVP-CMC-ZnO_2)، وتم إجراء دراسة مقارنة لملاحظة تأثير تشتيت جزيئات أوكسيد الزنك (ZnO) النانوية في مصفوفتين مضيفتين مختلفتين من كحول البولي فينيل (PVA) - بولي فينيل بيروليدون (PVP) – كربون ميثيل السليلوز (CMC). أظهر فحص حيود الاشعة السينية (XRD) لكل أغشية المتراكبات النانوية (PNCs) قمم مميزة لـ ZnO تؤكد تشتت الجسيمات النانوية في الأغشية. أظهرت الصور المجهرية (SEM) لأغشية (PNs) كافة تشتتًا موحدًا لجسيمات ZnO النانوية في كلتا المصفوفتين. يشير تحليل فحص الخواص البصرية والكهربائية إلى تحسن في هذه الخصائص عند التدعيم بكمية من أوكسيد الزنك في كلا المصفوفتين. يُظهر غشاء (PVA-CMC) المشتت بـ ZnO امتصاصًا محسنًا في منطقة الأشعة فوق البنفسجية مع فجوة طاقة منخفضة وقيم (σ_{dc}) أعلى مقارنة بغشاء (PVA-PVP) المشتت بـ ZnO مما يشير إلى أن غشاء (PVA-CMC-ZnO) مادة واعدة في مجال الإلكترونيات الخضراء والإلكترونيات الضوئية [64].

(13-1) الهدف من الدراسة Aim of the Study

1- تحضيرمتراكب ذي اساس من الخليط البوليمري [PVA:PVP] والمدعم بملح كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2.2H_2O$) بطريقة الصب و بنسب وزنية مختلفة (wt% (10, 20, 30, 40, 50)).

2- دراسة تأثير تغيرالنسبة الوزنية المضافة من ملح كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2.2H_2O$) على بعض الخصائص البصرية والتي تضمنت قياس فجوة الطاقة البصرية وبعض الخصائص الحرارية المتضمنة فحص (معامل التوصيل الحراري (k) و درجة الانتقال الزجاجي (Tg) ودرجة الانصهار البلورية (T_m))، وبعض الخصائص الكهربائية العزلية التي تضمنت فحص ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة وبعض الخصائص الميكانيكية التي تضمنت اختبار (الشد والصلادة والصدمة) وكذلك قياس كلاً من (الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية) للخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي.

الفصل الثاني

الجزء النظري

(1-2) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل الجوانب النظرية لموضوع البحث بما في ذلك القوانين والعلاقات الرياضية المستخدمة في الدراسة الحالية، كما يتناول دراسة الخصائص البصرية والحرارية والكهربائية (الخصائص العزلية) والميكانيكية و (الكـــــثافـة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية).

(2-2) الخصائص البصرية Optical Properties

من الممكن حدوث عدد من العمليات عندما يسقط ضوء على المادة بسبب التفاعل الذي يحدث بين الضوء الساقط وهذه المادة، فعندما يصطدم الشعاع الكهرومغناطيسي الساقط بسطح المادة فإنه يحدث ثلاث عمليات يمكن ان تكون بصورة منفردة أو مزدوجة، فالشعاع الساقط ربما يمتص (Absorbed) وينعكس (Reflected) وينفذ (Transmitted) [65,66]. إن تفاصيل الخصائص البصرية الأساسية للمواد تقع في الجزء المرئي (VIS) من الطيف الكهرومغناطيسي وممكن في المنطقة فوق البنفسجية (UV) وتحت الحمراء (IR) إذ أن الشدة الكلية للشعاع الساقط المصطدم بالسطح (I_o) تحسب من مجموع الشدة للامتصاصية (I_A) والانعكاسية (I_R) والنفاذية (I_T) كما في العلاقة التالية [67]:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad \text{.....(1-2)}$$

وتعرف الشدة هي عدد الفوتونات الصادمة للسطح في وحدة المساحة والزمن، وبقسمة العلاقة *(1-2)* على شدة الاشعاع الساقط فسنحصل على الشكل الآتي للعلاقة:

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

إذ ان:

A: الامتصاصية $(\frac{I_A}{I_o})$.

R: الانعكاسية $(\frac{I_R}{I_o})$.

T: النفاذية $(\frac{I_T}{I_o})$.

ومن المستحيل أن يكون هناك امتصاصية ونفاذية وانعكاسية عالية في أن واحد في المادة نفسها [67].

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

حافة الامتصاص الأساسية تمثل الزيادة السريعة الحاصلة للامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مساوية تقريبًا لفجوة الطاقة (*Energy Gap*)، أذن فحافة الامتصاص الأساسية تمثل اقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل في المواد البلورية [68,69]. وان مناطق حافة الامتصاص الأساسية تقسم الى ثلاث مناطق وكما موضحة بالشكل (*1-2*) الذي يبين العلاقة بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون ($h\nu$) [70].

a- منطقة الامتصاص العالي High Absorption Region

هي *المنطقة* التي يكون فيها معامل الامتصاص كبيراً والشكل (*A1-2*) يوضح منطقة الإمتصاص العالي، وهذه المنطقة تنتج عندما تحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة داخل حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، وهذه المنطقة يمكن التعرف من خلالها على فجوة الطاقة، والعلاقة المستخدمة في هذه المنطقة هي كالآتي [71]:

$$\alpha\, h\upsilon = P(h\upsilon - E_g)^r \qquad \text{.....(3-2)}$$

إذ أن:

P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\upsilon$: طاقة الفوتون بوحدات (eV).

E_g: فجوة الطاقة.

r: معامل أُسِّي يعتمد على طبيعة الانتقال.

b- منطقة الامتصاص الأسي Exponential Absorption Region

في المنطقة الموضحة في الشكل (B1-2) ، حيث تحدث الانتقالات بين المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل. وتتراوح قيمة معامل الإمتصاص في هذه المنطقة ($1<\alpha<10^4\ cm^{-1}$)، حيث تزداد حافة الامتصاص اسياً في هذه المنطقة، وذلك

بسبب حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة إلكترون فولت، ويتمثل معامل الامتصاص في هذه المنطقة بعلاقة أورباخ (*Urbach*) والعلاقة المستخدمة في هذه المنطقة هي [72,73]:

$$\alpha = \alpha_o \exp(h\upsilon/E_u) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4\text{-}2)$$

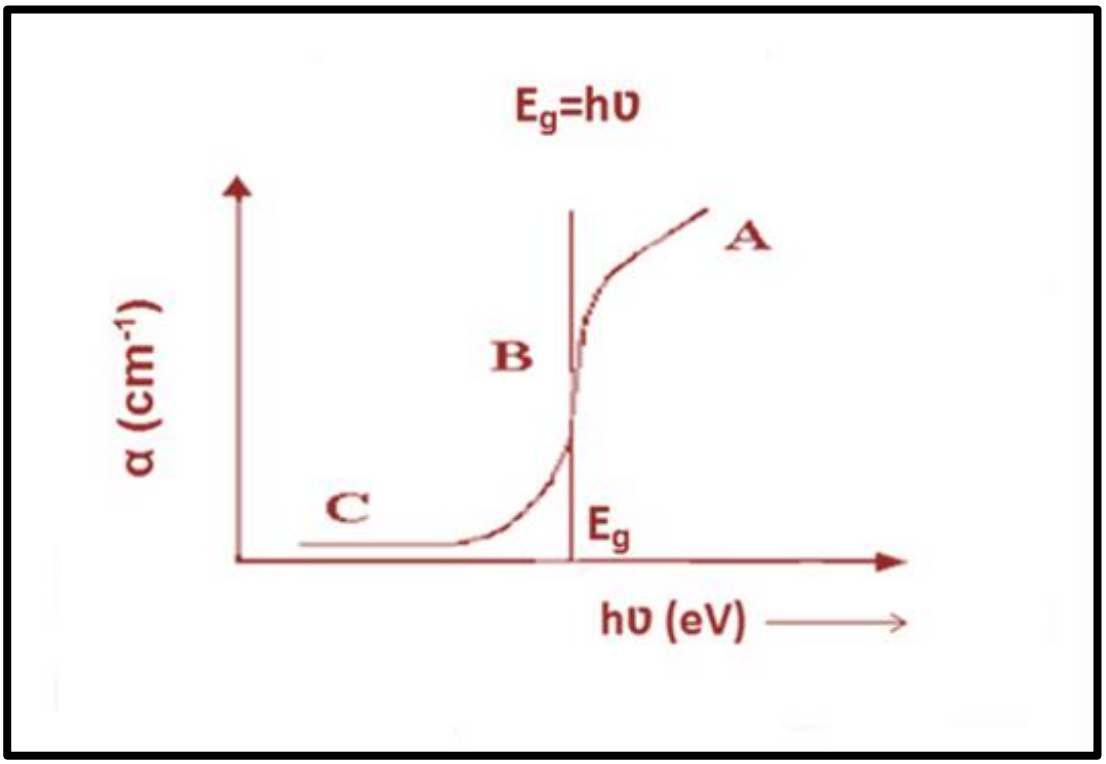
إذ إنَّ:

α_o: ثابت التناسب.

E_u: عرض الذيول للمستويات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذيول أورباخ) وهي مساوية إلى مقلوب ميل المستقيم ($\ln\alpha$) مقابل طاقة الفوتون ($h\upsilon$).

c- منطقة الامتصاص الواطئ Low Absorption Region

معامل الامتصاص في هذه المنطقة يكون صغيراً جداً ($\alpha < 1cm^{-1}$) اذ يكون الامتصاص ضعيفاً، اذ تمثل هذه المنطقة الانتقالات بين الذيول داخل فجوة الطاقة، وتعتمد منطقة الامتصاص على طبيعة المادة من ناحية الترسيب. وان هذه المنطقة موضحة بالشكل (C1-2) [74].



الشكل (2-1): مناطق حافة الامتصاص الأساسية [73].

(A) منطقة الامتصاص العالي (B) منطقة الامتصاص الأسي (C) منطقة الامتصاص الواطئ

(2-2-2) الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية اعتماداً على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [75].

(1-2-2-2) الانتقالات المباشرة Direct Transitions

هذا النوع من الانتقالات يحدث حينما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند نفس النقطة في فضاء متجه الموجة (*k-space*) حيث إن ($\Delta k=0$) وفي هذه الحالة فان الامتصاص سوف يظهر عند ($h\nu=E_g^{opt}$) وان هذا النوع يحدث من دون تغير ملحوظ في الزخم [76,77]. ويصاحب هذا النوع من الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط والإلكترون في حزمة التكافؤ فقط بحيث تكون كل من الطاقة والزخم محفوظين [78]، وكما يأتي:

$$E_f - E_i = h\upsilon \quad \text{..... (5-2)}$$

$$K_f - K_i = q \quad \text{..... (6-2)}$$

إذ إن:

E_i: الطاقة الابتدائية للإلكترون في حزمة التكافؤ.

E_f: الطاقة النهائية للإلكترون في حزمة التوصيل.

K_i: متجه الموجة الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ.

K_f: متجه الموجة النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل.

$h\upsilon$: طاقة الفوتون الممتص.

q : متجه الموجة للفوتون الساقط.

وبما ان قيمة (q) تكون صغيرة جداً بالمقارنة مع قيمة الإلكترون لذلك فانه يهمل وتصبح العلاقة (6-2) كالأتي:

$$K_f = K_i \quad \text{..... (7-2)}$$

إن هذا الانتقال يعرف بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، ويسمى في بعض الأحيان بالانتقال العمودي وكما مبين بالشكل (a2-2). أما عندما يحدث انتقال الالكترون بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطأ في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فان هذا النوع من الانتقال يعرف بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) وكما مبين بالشكل (b2-2). ويمكن حساب معامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات من علاقة تاوس (Taucs Relationship) المتمثلة بالعلاقة (2-3) [73]. اذ يتضح من العلاقـة (2-3) أن قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال الالكتروني، فإذا كانت قيمة (r =1/2) فان الانتقال يكون مباشراً مسموحاً و أما أذا كانت قيمة (r =3/2) فان الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [79].

(2-2-2-2) الانتقالات غير المباشرة Indirect Transitions

وهو الانتقال الذي يحدث عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k-space)، إذ إن الانتقال يكون بين نقطة فـــــي حزمة التكافؤ وأية نقطة في حزمة التوصيل، هذا النوع من الانتقال يكون غير عمودي ولذلك فان قيمة متجه الموجة للإلكترون تكون غير متساوية قبل الانتقال وبـعده ($\Delta k \neq 0$) [78,80]. يصـاحب هذا النوع من الانتقال تغير في زخم البلورة، وان هذا التغيير في الزخم يتم تعويضه من قبل الشبيكة، يحدث هذا الانتقال بمساعدة الفونونات لتحقيق قانوني حفظ الطاقة وحفظ الزخم، ويطلق على المواد التي تمتلك هذا النوع من الانتقال بالمواد ذات فجوة الطاقة غير المباشرة (Indirect-Energy Gap)، وان معامل الامتصاص في الانتقالات غير المباشرة يمكن الحصول عليه من العلاقة الأتية [81,82]:

$$\alpha h\upsilon = P' (h\upsilon - E'^{opt}_{g} \pm E_p)^r \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8\text{-}2)$$

إذ إن:

P': ثابت يعتمد على نوع المادة.

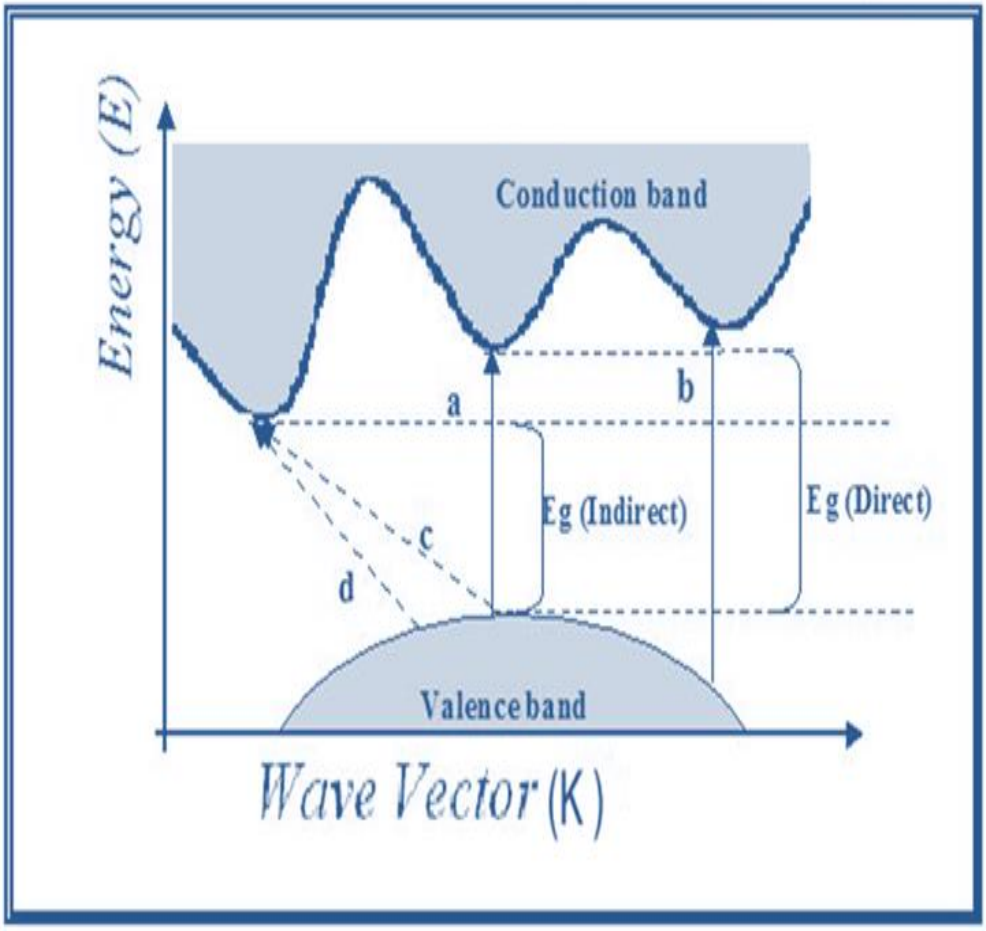
E'^{opt}_{g}: فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر بوحدات (eV).

E_p: طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV).

الإشارة (+): تعني امتصاص فونون

الإشارة (-): تعني انبعاث فونون.

ويوجد نوعان من الانتقالات غير المباشرة، الأول عندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل فيسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر المسموح وكما مبين بالشكل (c2-2) وان قيمة الـ(r) فيه تساوي (r =2)، أما النوع الثاني فيحدث عندما تكون الانتقالات بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي ويسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر الممنوع وكما مبين بالشكل (d2-2) و تكون قيمة الـ (r) فيه مساوية إلى (3). إنَ عملية الامتصاص أو الانبعاث في هذه الانتقالات تعتمد على درجة الحرارة على عكس الانتقالات المباشرة [83,84].



الشكل (2-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [85]:

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

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

(3-2-2) النفاذية Transmittance

النفاذية (T) هي النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر الغشاء (I_t) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_o)، وهي أيضاً كمية خالية من الوحدات [86]، وتعطى بالعلاقة الآتية [87]:

$$T= I_t / I_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9\text{-}2)$$

والنفاذية تعتمد على عدة عوامل منها سمك الغشاء المحضر، اذ إن السمك يؤدي دوراً كبيراً وفعالاً، فبزيادة السمك تقل نفاذية الغشاء، ويرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري، وبالتالي زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء [88].

(4-2-2) الامتصاصية Absorbance

الامتصاصية (A) هي النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء (I_A) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_o)، وهي كمية خالية من الوحدات، وتعطى بالعلاقة الآتية [89]:

$$A = I_A/I_0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10\text{-}2)$$

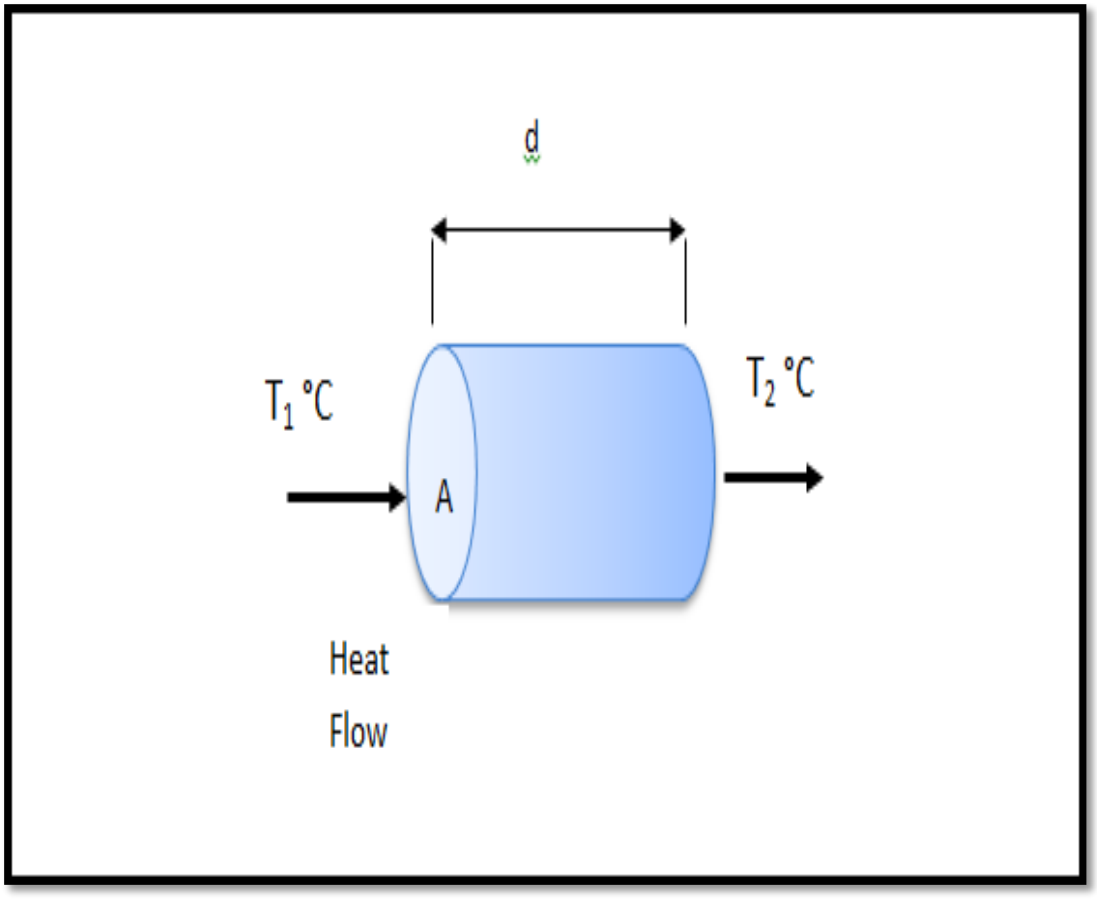
(3-2) الخصائص الحرارية Thermal Properties

في الاونة الأخيرة اصبحت الاستخدامات العامة والهندسية للخلائط البوليمرية تعتمد بشكل كبيرً على الخصائص الفيزيائية، لذا وجب دراسة هذه الخصائص ومعرفتها بصورة جيدة بحيث يمكن أدخال بعض التحسينات الضرورية، ومن الخصائص الفيزيائية التي حظيت باهتمام الباحثين هي معامل التوصيل الحراري (k) ودرجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار البلورية (T_m) ودرجة التبلور (T_c) والتحليل الحراري الوزني (TGA)، ان الهدف الاساس لدراسة الخصائص الحرارية يكمن في التعرف على السلوك الحراري لهذه المواد كي يحدد لها دورًمناسب في المجالات العلمية.

(1-3-2) التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

التوصيلية الحرارية هي احدى ظواهر الانتقال الحراري في المواد الصلبة، و قد دفع هذا الواقع الى التعرف على واحدة من أهم الخصائص الحرارية التي تؤثر بصورة عامة في اغلب التطبيقات الصناعية و التي تعرف بالتوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) [90].

كما نعرف بأن الحرارة هي نوع من أنواع الطاقة شأنها شأن أنواع الطاقة الاخرى مثل الطاقة الكهربائية والطاقة الصوتية وغيرها، وإذا توافرت حرارة فأن ذلك يكون بقدر الشغل المبذول في توليدها. وتنتقل الحرارة من الموضع الساخن الى الموضع البارد ببعض او بكل الطرائق التالية: التوصيل (Conduction) والحمل (Convection) والاشعاع (Radiation). فمن الجدير بالذكر ان انتقال الحرارة بالتوصيل أو الحمل بطيء بالنسبة لانتقال الحرارة بالإشعاع لان سرعة الاشعاع هي سرعة الضوء. هنا في هذه الدراسة سوف يتم تسليط الضوء على انتقال الحرارة بالتوصيل لان انتقال الحرارة بالحمل لا يحدث الا في السوائل والغازات حيث تكون الجزيئات حرة الحركة، لذلك نفترض ان لدينا شريحة متوازية الوجهين من مادة ما وان سُمك الشريحة (d) ومساحة احد الوجهين (A) وان درجة حرارة الوجه الساخن (T_1) ودرجة حرارة الوجه الاخر (T_2) وان هذه الدرجات الحرارية تتغير وان ($T_2 < T_1$) كما موضح بالشكل (2-3) [91].



الشكل (2-3): انتقال الحرارة من الوجه الساخن الى الوجه البارد [92].

تسمى هذه الحالة بالحالة الثابتة (Steady State) إذ تنتقل الحرارة فيها بمعدل ثابت وعموديا على الوجهين، وإنَ كمية الحرارة (Q) مقاسة بالجول والتي تنتقل في زمن (t) مقاس بالثانية تتناسب طرديا مع الزمن والمساحة (A) وفرق درجات الحرارة (T_1-T_2)، وعكسيا مع السُمك (d) وكما موضح في العلاقة الاتية [92]:

$$Q=k \times A ((T_1-T_2) /d) t \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11\text{-}2)$$

k: ثابت يختلف باختلاف المادة ويسمى بالتوصيلية الحرارية أو معامل التوصيل الحراري، ويمكن تعريفه بانه كمية الحرارة التي تنتقل بالتوصيل في الثانية الواحدة من احد وجهي شريحة ($1mm^2$) متوازية سُمكها (1mm) والفرق في درجة الحرارة بين وجهيها ($1K^o$) في الحالة الثابتة، ووحدات التوصيلية الحرارية (k) هي (W/m.K) وتسمى الكمية ($(T_1-T_2)/d$) بالانحدار الحراري (Thermal Gradient) [93].

تختلف طرائق قياس التوصيلية الحرارية (k) تبعا لنوع المادة، موصلة كانت ام عازلة وكما يأتي:

1- تقاس التوصيلية الحرارية لمادة جيدة التوصيل الحراري مثل النحاس باستعمال طريقة سيرل (Searle's Method) اذ ان مبدأ القياس هو تطبيق لقانون فورير (Fourier's Law).

2- التوصيلية الحرارية لمادة رديئة التوصيل الحراري على شكل قرص كالمواد ذات الاساس البوليمري باستخدام طريقة قرص لي (Lee's Disc Method) حيث يوضع الانموذج (S) بين قرصين من النحاس (A,B) ويمس القرص (B) المسخن الكهربائي اولا (H) ثم يليه القرص (C) ومن خلال كمية الحرارة المارة خلال عينة من المادة والمتمثلة بالقرص (S)، اذ يتم حساب قيمة (k) من العلاقة الاتية [93]:

$$k\{(T_B-T_A) / ds\} = e[T_A+ r / 2 (d_A + ds /4) T_A +1 /2 r (ds T_B)]\ldots\ldots(12\text{-}2)$$

اذ ان:

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

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

اذ ان:

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

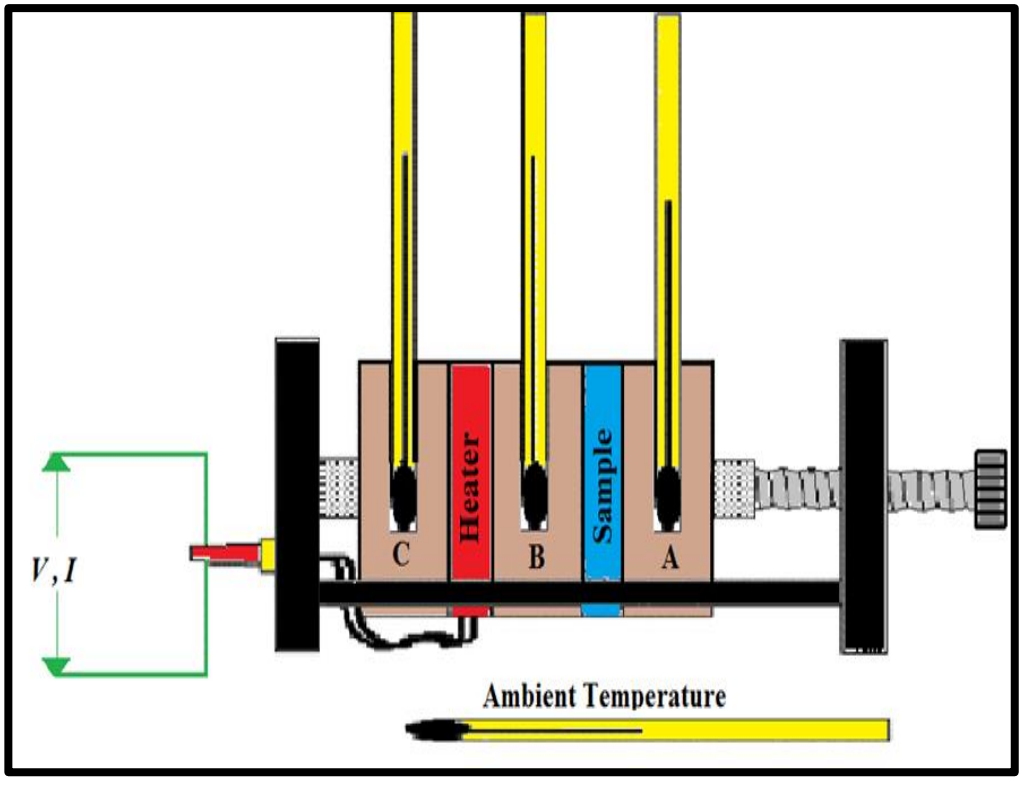
d: سُمك القرص بوحدات (mm).

r: نصف قطر القرص بوحدات (mm).

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

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

يوضح الشكل (2-4) المخطط لجهاز قياس التوصيل الحراري (قرص لي). وبصورة عامة فان التوصيلية الحرارية تزداد مع زيادة درجة الحرارة في منطقة دون درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ولكن فوق درجة الانتقال الزجاجي (T_g) فان التوصيلية الحرارية تبدأ بالانخفاض مع زيادة درجة الحرارة [94].



الشكل (2-4): مخطط جهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي) [95].

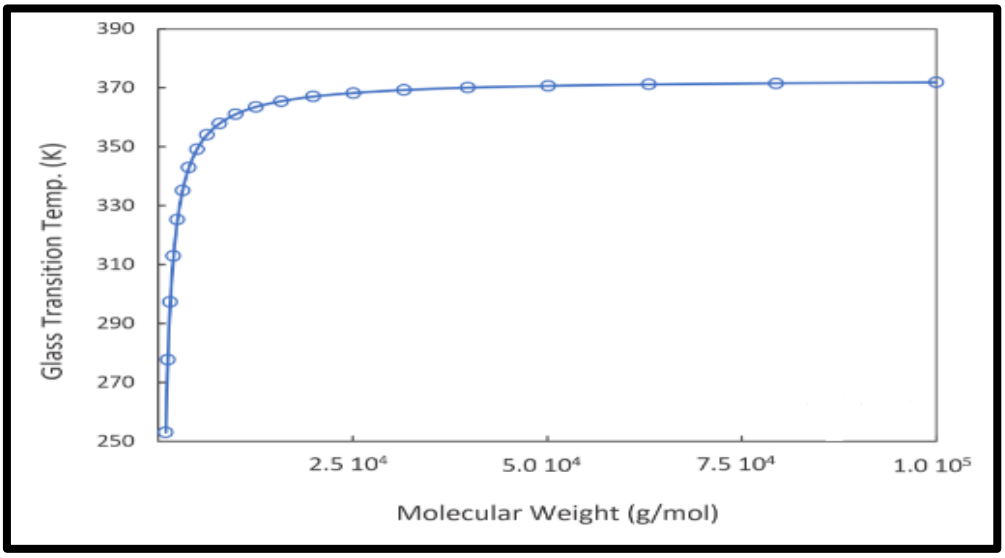
(2-3-2) درجة الانتقال الزجاجي (T_g) Glass-Transition Temperature

أن خصائص الحالة الزجاجية في البوليمرات والتي تغير صفاتها الميكانيكية والفيزيائية عند درجة حرارة معينة تسمى بدرجة الإنتقال الزجاجي ويرمز لها بالرمز (T_g) وتعرف بأنها درجة الحرارة التي يتحول عندها البوليمر من مادة صلبة قوية الى مادة مرنة وعندما تكون درجة الحرارة فوق درجة الأنتقال الزجاجي يكون البوليمر مادة مرنة (Elastic) [96]. للدائن مجموعة تحولات مختلفة تحت تأثير ارتفاع درجات الحرارة، وعند درجات حرارة الأقل من درجة الانتقال الزجاجي تصبح المادة البوليمرية عبارة عن مادة صلبة قوية، وعند درجة الانتقال الزجاجي تتحول الى مادة لدائنية مرنة ومن ثم تتحول الى الحالة المطاطية في حالة البوليمر غير المطاوع للحرارة، وسوائل عالية اللزوجة في حالة اللدائن المطاوعة للحرارة [96,97]، ودرجة الانتقال الزجاجي تعتمد على حركة كل من الذرات والجزيئات في مادة البوليمر وبذلك كلما تعقد الربط وازدادت قوة الأواصر وزاد الوزن الجزيئي كان للمادة البوليمرية درجة انتقال زجاجي أعلى كما في الشكل (2-5)، وبذلك ستحتاج الى طاقة أعلى لتحريك المجاميع الجزيئية [97]، اذ ترتبط درجة حرارة الانتقال الزجاجي للبوليمر بمعدل الوزن الجزيئي له بالعلاقة الاتية :[98]

$$T_g = 373 - 1x10^5 / \overline{M}_w \quad \text{.....(14-2).}$$

إذ ان:

$\overline{M}_w$: معدل الوزن الجزيئي للبوليمر.



الشكل (2-5): العلاقة بين درجة الانتقال الزجاجي والوزن الجزيئي للبوليمر [99].

(3-3-2) درجة حرارة الانصهارالبلورية (T_m)

Crystalline Melting Temperature

ان درجة حرارة الانصهار البلورية والتي يرمز لها بالرمز (T_m) تعد من الثوابت الفيزيائية المهمة بالنسبة للبوليمرات المتبلورة من الناحية التكنولوجية إذ تحصل عند هذه الدرجة تغيرات كبيرة في الخصائص الفيزيائية للبوليمر مثل تغير الحجم النوعي (Specific Volume)والسعة الحرارية (Heat Capacity) ولزوجة البوليمر (Polymer Viscosity). وعليه، يمكن استخدام تغير هذه الخصائص كوسائل لقياس درجة حرارة انصهار البوليمر المتبلور غير أن البوليمرات المتبلورة تنصهر عادة ضمن مدى من درجات الحرارة، وذلك لتغير تراكيب المناطق المتبلورة من حيث حجمها ومن حيث تكاملها. فالتراكيب البلورية غير المتكاملة والصغيرة الحجم تنصهر قبل غيرها.

ان مصطلح درجة حرارة الانصهار البلورية يمثل الدرجة الحرارية التي تختفي عندها التراكيب البلورية. وإنَ درجة حرارة الأنصهار البلورية تعتمد على الكثير من العوامل منها ما يتعلق بتركيب البوليمر ومنها مايتعلق بطرق قياس درجة حرارة الأنصهار البلورية مثل سرعة التسخين (Heating Rate). وللحصول 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 [4].

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

يعد ثابت العزل الكهربائي ذواهمية كبيرة للبوليمرات وازدادت أهميته عندما استخدمت البوليمرات كونها مواد عازلة لأهميتها في التطبيقات الهندسية، وثابت العزل الكهربائي يقاس من خلال سعة المكثف الكهربائي والذي يتضمن البوليمر بوصفه وسطاً عازلاً الى سعة المكثف الكهربائي عندما يتضمن الهواء بوصفه وسطاً عازلاً [100,101]. إذ تعتمد التوصيلية الكهربائية على وجود كل من الايونات او الالكترونات الحرة وكذلك حركتها، ترتبط هذه الأيونات أو الإلكترونات الموجودة في المادة العازلة بسبب الروابط القوية بين الذرات والذي يكون بوساطة أواصر تساهمية قوية، أي ان الالكترونات تكون عالية التمركز في الذرات وتكون غير حرة الحركة [101]، وبسبب الارتباط القوي للإلكترونات في المواد العازلة ومنها البوليمرات سوف يؤدي الى فجوة طاقة كبيرة مما يسبب في توصيلية كهربائية واطئة، حيث تختلف التوصيلية من

بوليمر إلى آخر، اذ ترتفع قيمة التوصيلية الكهربائية في البوليمرات ذات الربط التشابكي بمقدار معين نتيجة للربط التشابكي الذي يجعل الالكترونات تتحرك بسهولة اكبر [102].

عند تسليط فولتية على لوحين موصلّين مفصولين عن بعضهما بوساطة الفراغ (Vacuum) فانه يتوقع عدم مرور تياركهربائي وعوضا عن ذلك، فالشحنة الكهربائية الناتجة بوساطة الفولتية ستبقى مخزونة في الدائرة الكهربائية وان قيمة الشحنة المخزونة بين اللوحين الموصلين تسمى السعة (Capacitance) ويرمز لها (Ć) وتتناسب مع الفولتية بالعلاقة الآتية [103]:

$$q = Ć\ V \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15\text{-}2)$$

إذ ان:

q: الشحنة الكهربائية المخزونة بوحدات (Coulomb).

V: الفولتية عبر اللوحين الموصلين بوحدات (Volt).

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

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

$$C_o = \varepsilon_o\ (A/d_{dis}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16\text{-}2)$$

إذ ان:

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

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

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

C_o: السعة بوجود الفراغ بوحدات (Farad).

عندما يكون السطح الذي يفصل بين اللوحين الموصلين مادة عازلة، يحدث الاستقطاب للعازل ويسمح بخزن شحنة إضافية ، وبالتالي زيادة السعة بحسب العلاقة الاتية:

$$\acute{C} = \varepsilon \ (A/d_{dis}) \quad \ldots\ldots (17\text{-}2)$$

إذ ان:

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

Ć: السعة بوجود مادة عازلة بوحدات (Farad).

لتوضيح قابلية المادة للاستقطاب وخزن الشحنة الكهربائية فتعطى بوساطة السماحية النسبية أو ثابت العزل (ε_r). وتعرّف بانها النسبة بين سماحية المادة العازلة الى سماحية الفراغ [104].

$$\frac{\acute{C}}{C_o} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = \varepsilon_r \quad \ldots\ldots (18\text{-}2)$$

فان سعة المتسعة (Ć) المقاسة تستخدم لغرض حساب ثابت العزل (ε'_r) وذلك من العلاقة الاتية:

$$\varepsilon'_r = \acute{C}\, d_{dis} / \varepsilon_o A \quad \ldots\ldots (19\text{-}2)$$

وإن الفقد العزلي (Dielectric Loss) (ε''_r) يعطى بالعلاقة الاتية [105]:

$$\varepsilon''_r = \tan\delta * \varepsilon'_r \ldots\ldots (20\text{-}2)$$

أذ ان:

tanδ: عامل الفقد (Dissipation Factor).

ويتبين أن ثابت العزل الكهربائي (ε_r) هو كمية غير حقيقية وهو كمية عقدية، إذ أنّ له جزء حقيقي يمثل (ε'_r) وهو مقياس كل من السعة والاستقطاب وجزء خيالي (ε''_r) وهو مقياس الفقدان في العوازل.

ويمكن حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) باستخدام العلاقة الاتية:

$$\sigma_{a.c} = \omega\ \varepsilon_o\ \varepsilon''_r \quad \ldots\ldots (21\text{-}2)$$

نحصل من العلاقة (2-21) على علاقة تربط بين كل من التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) وفقدان العازل (ε''_r) والتردد الزاوي ($\omega = 2\pi f$) . إن التوصيلية الكهربائية المبينة بالعلاقة (2-21) لاتمثل التوصيلية الكهربائية في المعادن وأشباه الموصلات وانما تمثل التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$)، التي تعتبر مقياس لمقدارالقدرة المفقودة عند تسليط مجال كهربائي متناوب عبر العازل وليست مقياساً لكمية الشحنات الكهربائية التي تنتقل خلال المادة من قطب إلى قطب آخر. إذن فالتوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) في العازل هي مقياس للحرارة التي تتولد نتيجة دوران ثنائيات الأقطاب عند مواضعها، أو اهتزاز الشحنات الكهربائية عند تغير اتجاه المجال الكهربائي المتناوب، ولذا نجد أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) في العلاقة (2-21) تعتمد على التردد، حيث تؤخذ التوصيلية الكهربائية الناتجة عن انتقال الشحنات الكهربائية في المادة عندما يكون التيار الكهربائي مستمرا أو في الترددات الواطئة، ويمكنّ اعتبار التوصيلية الكهربائية للمادة مكوّنة من مركبتين [105]:

$$\sigma = \sigma_{a.c} + \sigma_{d.c} \quad \text{.....} \quad (22\text{-}2)$$

إذ ان:

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

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

ثابت العزل الكهربائي يعتمد على الاستقطاب داخل المادة العازلة. ومقدار ثابت العزل الكهربائي للمادة العازلة يعتمد على عدة عوامل وهي:

1- درجة الحرارة Temperature

عندما تزداد درجة حرارة المواد العازلة اللاقطبية فان نسبة عدد الجزيئات لوحدة الطول سوف تتناقص وذلك بسبب التمدد الحراري لهذه المواد وبالتالي سوف يتناقص مقدار ثابت العزل الكهربائي. اما المواد العازلة القطبية فأن ثنائيات الأقطاب تعاني صعوبة في تدوير نفسها عند درجات الحرارة الواطئة جدًا، اما عند زيادة درجة الحرارة فان دوران هذه الثنائيات يكون سهلاً وهذا يزيد من مقدارثابت العزل الكهربائي لتلك المادة. وعند الاستمرار بزيادة درجة الحرارة فان درجة ترتيب ثنائيات الاقطاب تقل وذلك بسبب الاهتزاز الحراري مما يؤدي إلى تناقص مقدار ثابت عزلها الكهربائي [106].

2- التردد Frequency

ان تناوب المجال الكهربائي الذي يمثل بتردد الفولتية المسلطة على المادة العازلة سوف ينعكس تاثيره في مدى تأثير الاستقطابية للمادة بمدى تردد الفولتية على الخواص العزلية للمادة من خلال التغيرات في استقطابية المادة وان هذا يعتمد على نوع الاستقطاب وكما يأتي [106]:

أولا: الاستقطاب الإلكتروني Electronic Polarization

يعرف الاستقطاب الالكتروني هو إجهاد في الذرة، ويحدث بسبب حصول تشويه في توزيع الشحنة الكهربائية كما في الشكل (2-a6)، وينشأ نتيجة وجود مجال كهربائي خارجي، إذ يقوم بإزاحة الإلـكترونات (الشحنات الكهربائية السالبة الموجودة في أغلفة الذرة) بالاتجـاه المعاكس للمجال الكهربائي في الوقت الذي تـبقى فيه نـــواة الـذرة (الشحنة الكهربائية الموجبة) باتجاه المجال الكهربائي نفسه، وبذلك يحدث الاستقطاب نتيجة تولّد ثنائيات قطبية محتثة، والاستقطاب الالكتروني لا يعتمد على درجة الحرارة، ويدعى هذا النوع من الاستقطاب بالاستقطاب البصري لأنه يحدث عند الترددات العالية (الترددات البصرية)، أو الأشعة فوق البنفسجية [107,108]. وان عزم ثنائي القطب ($\vec{m}_e$) الناتج من الاستقطاب الالكتروني يتناسب طردياً مع شدة المجال الكهربائي المسلط ($\vec{E}$)، ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة الاتية:

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

إذ إن: α_e: ثابت الاستقطابية الالكترونية.

هذا الاستقطاب يحدث خلال مدة زمنية وجيزة بحدود (10^{-15} s) [109].

ثانيا: الاستقطاب الايوني Ionic Polarization

يعرّف الاستقطاب الايوني بأنَه إجهاد إلكتروني ينشأ في مركب كيميائي له الصفة الايونية كما في الشكل (2-b6)، ويحدث الاستقطاب الايوني عندما تكون المادة تحت تأثير مجال كهربائي، إذ يعمل المجال على تغيّر طول الأواصر الايونية من خلال ازاحة الأيون الموجب إلى اليمين باتجاه المجال الكهربائي والأيون السالب إلى اليسار [95,96]، وبذلك يتولد صافي عزم ثنائي القطب في الجزيئة، إذ تناسب عزم ثنائي القطب ($\vec{m}_i$) طرديا مع شدة المجال الكهربائي كما في االعلاقة الاتية [109] :

$$\vec{m}_i = \alpha_i \vec{E} \quad \text{.....(24-2)}$$

إذ إن: α_i: ثابت الاستقطابية الأيونية.

هذا النوع من الاستقطاب لايعتمد على درجة الحرارة، ويسمى هذا النوع من الاستقطاب باستقطاب الأشعة تحت الحمراء (Infrared Polarization)، أو الإستقطاب الذري، لأنه يحدث بسبب الإزاحة النسبية الحاصلة للذرات نفسها داخل الجزيئة، وضمن مدى التردد الواطئ (Low Freqency). لايمكن فصل الاستقطاب الذري عن الاستقطاب الإلكتروني إلا في حالة الجزيئة أحادية الذرة، حيث إن الاستقطاب الايوني لا يحدث في هذا النوع من الجزيئات، وان زمن تكوين ثنائيات الأقطاب هو بحدود s (10^{-13}-10^{-12}).

ثالثا: الاستقطاب الاتجاهي Orientational Polarization

يحدث الاستقطاب الاتجاهي في الجزيئات ذات عزم ثنائي القطب الدائمي حتى عند غياب المجال الكهربائي كما في الشكل (c6-2)، وتسمى هذه الجزيئات بالجزيئات القطبية أوالثنائية القطبية، وهذه المواد بالرغم من ان الجزيئات المنفردة فيها ذات عزوم دائمية الا ان صافي الاستقطاب يساوي صفرا، وذلك لان العزوم الجزيئية تكون عشوائية الاتجاه مما يسبب إلغاء عزوم بعضها البعض، اما في حالة تسليط مجال كهربائي على المواد الثنائية القطبية فان الثنائيات سوف تميل باتجاه المجال الكهربائي حيث يعمل المجال الكهربائي يعمل على تراصف الجزيئات باتجاهه [107,108]، وبما أنه بزيادة درجة الحرارة تزداد صعوبة التحكم في توجيه الجزيئات الثنائية القطبية من قبل المجال الكهربائي، لذا فان هذا الاستقطاب ($\vec{m}_d$) يعتمد بشكل كبير على درجة الحرارة كما في العلاقة الاتية [109]:

$$\vec{m_d} = \sqrt{3\alpha_d k_B T} \quad \text{.....(25-2)}$$

إذ إن:

α_d: ثابت الاستقطابية الاتجاهية.

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

T: درجة الحرارة المطلقة.

وحيث إن زمن الاسترخاء (Relaxation Time) المرتبط بالاستقطاب طويل نسبياً، بالاعتماد على شدة المجال الكهربائي ونوع المادة.

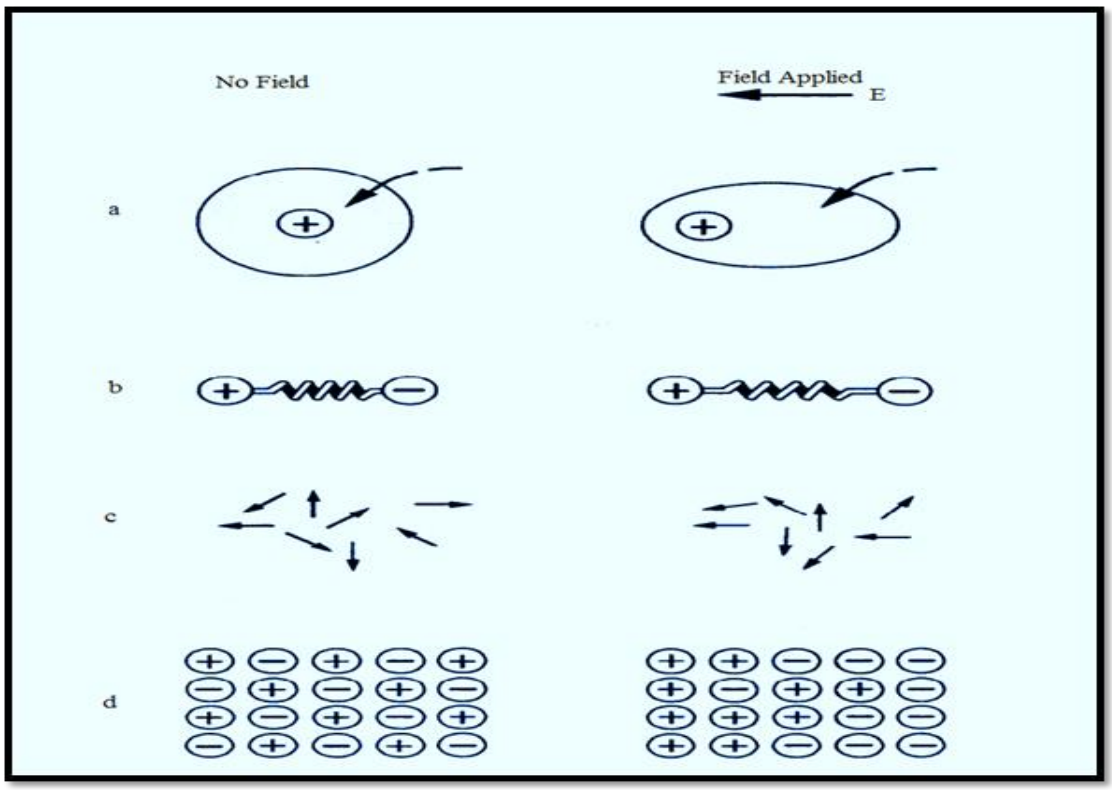
رابعا: الاستقطاب البيني Interfacial Polarization

هذا الاستقطاب يحدث في المواد متغايرة الخصائص كما في الشكل (d6-2)، وذلك لاحتواء معظم بلورات في هذه المواد على عيوب التي قد تكون على شكل ذرات شائبة أوبشكل فراغات في البلورة أو فقاعات هواء في السائل أو مناطق غير متجانسة من المادة. وقد تكون هناك حواجز تتخلل المادة تنجم عن هذه العيوب أو قد تكون هذه الحواجز ناتجة عن وجود شقوق وان وقوع هذه الشوائب تحت تأثير مجال كهربائي ولكونها مشحونة سيجعلها ذلك قادرة على الانتقال خلال البلورة مما يجعل منها سهلة الاصطياد من العيوب الأخرى، أو تتراكم عند هذه العيوب، مما يؤدي إلى خلق تراكم محلي للشحنات الكهربائية، الذي يؤدي على حث شحنات كهربائية معاكسة من الجهة الأخرى وبالتالي يؤدي الى انشاء ثنائيات قطبية في المادة، هذه الثنائيات لا تقتصر على ذرة واحـدة، أو جـزيئة وانما تمـتد داخل مـناطق كـبيرة في المـادة. يعتمد هذا النوع من الاستقطاب على كل من تجانس المادة ونسبة خلوها من العيوب عكس الأنواع الأخرى من الاستقطاب والتي تعتمد على التركيب الكيميائي للمادة ومكوناتها ويحدث هذا الاستقطاب عند الترددات الراديوية، وقد تمتد حتى الترددات الواطئة دون الموجات السمعية، بالاعتماد على نوع العيوب أو فقدان التجانس المسبب للاستقطاب إن الزمن الذي يستغرق لحدوث ظاهرة الاستقطاب البيني ($\vec{m}_s$) هي بحدود ثوان أو دقائق [107,108]، و ينشأ عزم ثنائي الأستقطاب لوحدة الحجم من المادة العازلة من خلال إسهام الأنواع المختلفة للاستقطاب، إذ يمكن تمثيله بمجموعة الاستقطابات المختلفة إذ ينتج كل منها بميكانيكية خاصة كما هو مبين في العلاقة الآتية [109]:

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{m_e} + \sum \vec{m_i} + \sum \vec{m_d} + \sum \vec{m_s}}{V} \quad \text{.....(26-2)}$$

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_i + \vec{P}_d + \vec{P}_s \quad \text{.....(27-2)}$$

إذ إن: $\vec{p_e}$ ، $\vec{p_i}$ ، $\vec{p_d}$ ، $\vec{p_s}$: الاستقطاب الالكتروني والايوني والاتجاهي والبيني على التوالي [110].



الشكل (2-6): أنواع الاستقطاب: (a) الإلكتروني (b) الايوني (c) الاتجاهي (d) البيني [111].

(5-2) الخصائص الميكانيكية Mechanical Properties

يتطلب تصميم المكائن والأبنية فهم التصرف الميكانيكي للمواد المستخدمة وبذلك فالطريقة الوحيدة لمعرفة سلوك المواد عند تعرضها للأحمال تتم من خلال إنجاز التجارب المختبرية، ان هذا يشتمل على وضع عينات صغيرة من المادة في اجهزة الاختبار وتسليط الأحمال عليها وبعدها قياس التشوهات الناتجة [90]. تعتمد الخصائص الميكانيكية للمواد البوليمرية على البنية الأساسية للجزيئات المكونة للسلاسل الرئيسية، فاختلاف الروابط بين الذرات والجزيئات وكذلك بين السلاسل سيؤدي إلى التغيير في هذه الخصائص كما إن المؤشرات الخارجية مثل درجة الحرارة والرطوبة والاشعاع ستكون مؤثرة في البنية الأساسية مما يؤدي إلى تغيير السلوكية الميكانيكية لهذه البوليمرات [11]. وسنتناول بعض الخصائص الميكانيكية الأساسية وهي: الشد والصلادة وكذلك الصدمة.

(1-5-2) أختبار الشد Tensile Test

هو اختبـــار ميكانيكي مهم للمواد المتراكبة لمعرفة خصائصها الهندسية، ومنه نستطيـــع معرفة معامــل المرونــة أو معامل يونك (Young's Modulus) وكذلك مقدار مطيلية المادة والانفعال (*Strain*) ونقطة الخضوع (Yield Point) والأجهاد (Stress) ومقاومة المادة (*Strength*). هناك عدة عوامل تؤثر باختبار الشد و هي [112]:

1- درجة الحرارة (حيث كلما ازدادت درجة الحرارة زادت قيمة انفعال الشد للمادة).

2- الوزن الجزيئي للمادة (وتكون العلاقة طردية بين الوزن الجزيئي للمادة المتراكبة وقوة الشد حتى تبلغ نهاية عظمى بعدها يكون لزيادة الوزن الجزيئي تأثير طفيف في قوة الشد).

3- درجة التشابك (Cross-Linking): فكلما زاد التشابك فان قوة الشد تزداد، مما يؤدي الى الاستطالة والعكس صحيح.

من الطبيعي أن المادة عند شدها تقل أبعادها العمودية على اتجاه تسليط القوة، وبهذا فإن مساحة المقطع العرضي سوف تقل. تحسب مقاومة الشد للمادة بقسمة أقصى قيمة للحمل على مساحة المقطع العرضي الابتدائي للعينة وتسمى هذه بمقاومة الشد الهندسية، أما مقاومة الشد الحقيقية للمادة فتحسب بالقسمة على مساحة المقطع الحقيقية، وبما أن مساحة المقطع العرضي للمواد المطيلية أقل قبل تمزقها فإن مقاومة المقطع (Breaking Strength) تكون اقل من مقاومة الشد [113]. يمكن حساب متانة الشد القصوى (Ultimate Tensile Strength) من العلاقة الاتية [114]:

$$\mathrm{U.T.S_{max}} = \mathrm{F/A} \quad \ldots (28\text{-}2)$$

إذ إن:

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

F: القوة عند الفشل بوحدات (N).

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

(2-5-2) منحني (الاجهاد – الانفعال) (Stress-Strain) Curve

عند تسليط حمل معين على عينة الاختبار ليكون منطبقا على المحور الطولي للعينة فإنها ستعاني استطالة معينة حسب مقدار القوة المسلطة عليها وبذلك نحصل على منحنٍ هندسي يدعى بمنحني (الاجهاد – الانفعال) والذي يبينه الشكل (2-7) [116].

والإجهاد (Stress) هو القوة المسلطة على وحدة المساحة العمودية أو نسبة الحمل المسلط على مساحة المقطع المستعرض للعينة، ويرمز للإجهاد بالرمز (σ) ووحدات قياس الإجهاد هي (N/m^2) ويقاس من خلال العلاقة الاتية [114]:

$$\sigma = F/A \quad \ldots\ldots (29\text{-}2)$$

إذ إن:

F: القوة المسلطة بوحدات (N).

A: مساحة مقطع العينة بوحدات (m^2).

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

أما الانفعال (Strain) (ε) فهو نسبة التغير في الطول إلى الطول الأصلي للعينة تحت الفحص ويمكن التعبير عنه بالعلاقة الآتية [114]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} \quad \ldots\ldots (30\text{-}2)$$

إذ إن:

L: الطول النهائي للعينة بوحدات (mm).

L_o: الطول الأصلي للعينة بوحدات (mm).

ΔL: مقدار التغير في الطول بوحدات (mm).

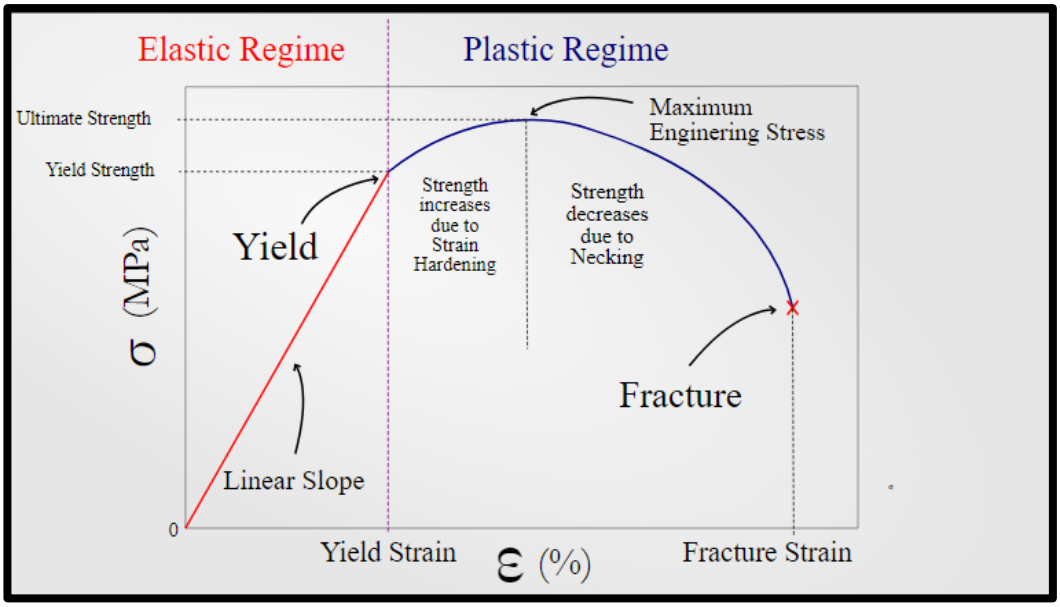
إن النسبة بين الاجهاد المسلط إلى الانفعال المقابل له هي مقدار ثابت وذلك في حدود منطقة المرونة ويسمى بمعامل المرونة (Modulus of Elasticity) أو معامل يونك (Young's Modulus) و يمكن التعبير عنه بالعلاقة الآتية [114]:

$$Y_m = \sigma/\varepsilon \quad \text{.....(31-2)}$$

إذ إن:

Y_m: معامل يونك بوحدات (N/m^2).

أن منحني (الإجهاد - الانفعال) يمكن الاستفادة منه في دراسة السلوك الميكانيكي للمادة وتحديد المتانة والمقاومة ومعامل المرونة ويقسم إلى ثلاثة أجزاء، الخط المستقيم يمثل منطقة المرونة (Elastic Region) إذ يتناسب الإجهاد مع الانفعال وميل هذا الجزء يمثل معامل المرونة. وضمن هذه المنطقة تستعيد المادة أبعادها وشكلها الأصلي عند زوال الإجهاد وتسمى هذه المنطقة بمنطقة العمليات المعكوسة (Reversible) والتي تخضع لقانون هوك. بعد هذا الجزء تكون زيادة الانفعال غير خطية مع الإجهاد وأما أن تنكسر العينة إذا كانت مادتها هشة (Brittle) أو تخضع عند نقطة تدعى بنقطة الخضوع (Yield Point) التي يقل عندها الإجهاد الذي تتحمله المادة. بعدها ستعاني المادة من تشوه لدن (Plastic Deformation) لا يزول برفع الإجهاد عن المادة بسبب استهلاك طاقة الإجهاد في فك الارتباط بين السلاسل البوليميرية وقد تكسر بعض الأواصر الرئيسة. ونتيجة لترتيب السلاسل باتجاه الحمل الخارجي تحصل زيادة في الإجهاد، وهذه الزيادة تمثل أقصى مقاومة شد (Ultimate Strength) Tensile بعدها يقل الإجهاد تدريجياً بسبب تكسر الأواصر ضمن السلاسل الرئيسة حتى يحصل الفشل عند نقطة معينة. يعتمد منحني (الإجهاد – الانفعال) على عدة عوامل منها ما يتعلق بظروف إجراء الاختبار مثل درجة الحرارة و سرعة الشد و سرعة الاختبار والضغط وعوامل أُخرى تتعلق بتركيب البوليمر مثلا الوزن الجزيئي ودرجة التشابك.... الخ [114].



الشكل (2-7): منحني (الاجهاد – الانفعال) لمادة بوليمرية [114].

(3-5-2) اختبار الصلادة Hardness Test

الصلادة هي مقاومة السطح للغرز ولكنها في ذات الوقت تعطي فكرة جيدة ونسبية عن متانة وتماسك كتلة المادة أيضاً باستخدام أحمال صغيرة، وهذا الاختبار غير إتلافي لعدم إتلاف العينة (Nondestructive) أذ لاتنكسر العينة عند الاختبار ولا تتشوه كثيرا إذ يكون التشوه على هيئة ثقب صغير جداً على سطح العينة. وفي هذه الدراسة اعتمد على صلادة شور وذلك لأن صلادة شور هي المعتمدة لقياس صلادة المواد البوليمرية ، هناك نوعان من صلادة شور: النوع الاول يدعى شورA (Shore A) ويستعمل في البلاستك اللين (Soft) والنوع الاخر يسمى شورD (Shore D) ويستعمل للبلاستك الصلد (Hard) ومن أسباب تفضيل اختبار الصلادة أنه سهل الاختبار، والمعدات المستخدمة رخيصة إلى حد ما، ولا توجد حاجة لتحضير عينات خاصة [115,116].والصلادة تتأثر بعوامل كثيرة منها درجة الحرارة والزمن، ومتغيرات الاختبار الأخرى كالحمل المستخدم، وطرق تصنيع المادة، وكذلك المعاملة الحرارية لها.وتعد الصلادة من الخصائص السطحية المهمة التي يجب معرفتها وذلك لتعرض المواد اللدائنية الى الاختراق او الخدش من قبل المعدات الاصلد منها، ويمكن تعريف الصلادة ايضا بأنها مقاومة المادة للتشوه اللدن الموضعي مثل الغرز أو الخدش [117]. وهناك ست طرائق لقياس الصلادة ومنها [116]:

1- صلادة روكويل (Rockwell Hardness).

2- صلادة فيكرز (Vicker's Hardness).

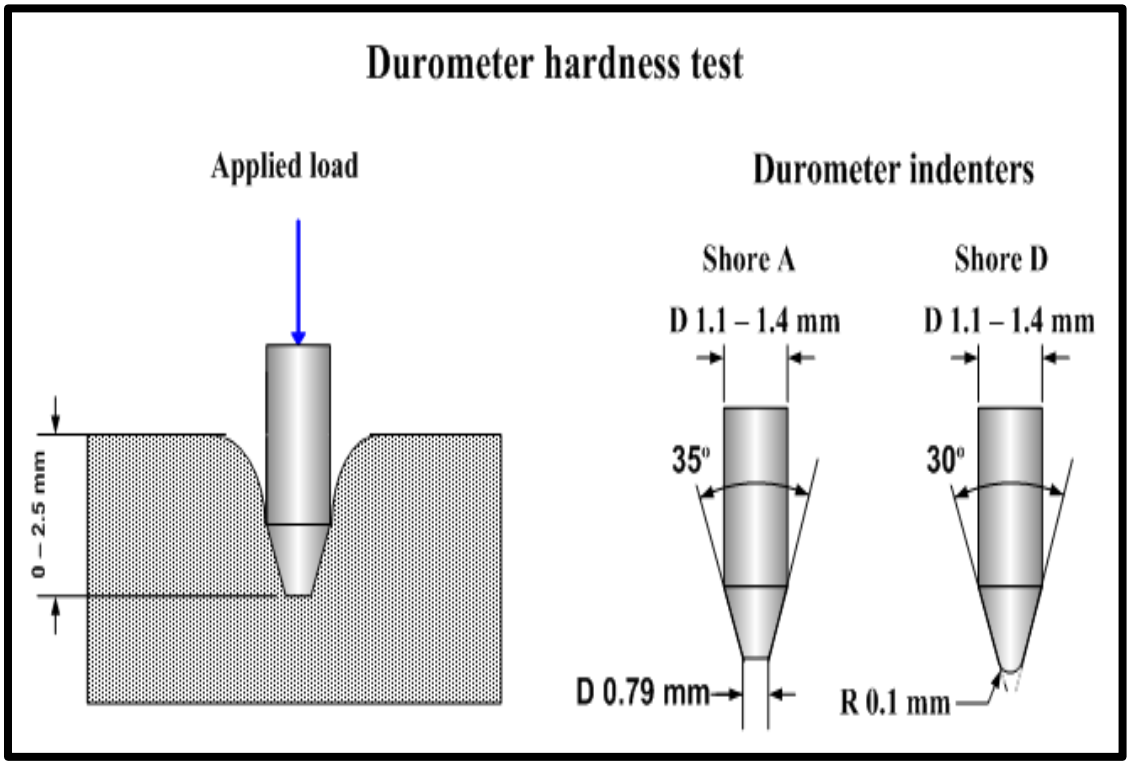
3- صلادة برينل (Brinell Hardness).

4- صلادة الارتداد النسبية (Relative Rebound Hardness).

5- صلادة مقياس التحمل (Shore Durometer Hardness).

6- صلادة نوب المايكروية (Knoop Microhardness).

يتم قياس صلادة البوليمرات المطاطية (Elastomer) بجهاز صلادة (A) و (D) الذي يحوي أداة غرز نقطية، وبتغلغل أداة الغرز داخل سطح المادة تحت تأثير حمل معين سيعطي الجهاز قراءة في مؤشر العداد الرقمي المثبت في الجهاز ويمثل هذا الانحراف مقدار الخدش لسطح المادة، يختلف قياس صلادة شور (A) عن (D) في شكل نهاية أداة الغرز كما في الشكل (2-8). يمكن ان يظهر جهاز اختبار صلادة شوردلالة واضحة عن خصائص البوليمر المطاطي في الشد، فكلما زادت استطالة العينة قبل الكسر قلت صلادتها، حيث تتميز بذلك البوليمرات ذات الصلادة المتوسطة (50-70 Shore A)، وتقل هذه الصلادة للبوليمرات الطرية أوالصلدة جداً [117,118].



الشكل (2-8): اداة الغرز بجهاز صلادة شور [118].

(4-5-2) إختبار الصدمة Impact Test

يعد اختبار الصدمة من الطرائق التي تعطي علاقة واضحة عن قوة المادة ومقاومتها للكسر تحت تأثير اجهادات بسرع عالية. الكسر يعرف بانه انفصال الجسم الى قسمين او عدة اقسام بسبب تأثير قوى طبيعية خارجية ويتولد عن الانفصال سطوح جديدة. ان عملية كسر المادة بصورة عامة أمرغير مرغوب فيه، ومن الاسباب التقنية التي تحول دون اجراء إختبارات الكسر هي: الظروف المعطاة ومقارنة خصائص الكسر لمادة معينة ضد معيار محدد وتاثير الظروف المحيطة في متانة المادة وعلى دراسة تاثير التغيرات التركيبية المايكروية (Micro Structural) في متانة المادة. يبدأ الكسر في أختبار الصدمة عادة بتكوين الشق (Crack Initiation) ثم يبدأ بأمتداد الشق (Crack Propagation) [119]. تكون الكسور على نوعين:

أولا: الكسور الهشة (Brittle Fractures).

ثانياً: الكسور المطيلية (Ductile Fractures).

إذ تعدُّ الكسور الهشة من الكسور الخطرة وتحدث بصورة مفاجئة دون المرور بالتشوه اللدن. اما الكسورالمطيلية فتكون اقل خطورة لانها تحصل بصورة بطيئة ويمكن ملاحظتها وبالدرجة الاساس تعتمد درجة الكسر الهش او المطيلي على القيم النسبية لقوة القص وقوة التماسك للمادة، فاذا كانت قوة القص اكبر من قوة التماسك عندئذ تنهار المادة بطريقة هشة ولكن اذا كانت قوة القص اقل من قوة التماسك تصبح المادة مطيلية وتتشوه بصورة لدنة. والمواد المتصلدة حرارياً تبدي كسراً هشاً بينما المواد المطاوعة للحرارة تبدي كسراً مطيلياً [119].

و نوع الفشل الذي يحدث في المادة يعتمد على عدة عوامل وهي [119]:

1- طبيعة المادة وتركيبها.

2- نوع الاجهاد (Type of Stressing).

3- معدل الإجهاد (The Rate of Stressing).

4- درجة الحرارة (Temperature).

5- الوسط (Environment).

وتوجد عدة إختبارات قياسية للصدمة المطبقة في الوقت الحاضر وهي:

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

2- إختبار آيزود (Izod Test): في هذا الاختبار يتم وضع العينة عموديا 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 بأستخدام أثقال بكتل مختلفة وبتأثير التعجيل الارضي (السقوط الحر) وهو الاختبار المتبع في الدراسة الحالية [120,121] .

يتضمن كل من اختباري (Charpy و Izod) السماح لبندول ذي وزن معلوم بالسقوط من ارتفاع (h_o) ليصطدم بعينة الاختبار القياسية في أوطأ نقطة من تأرجحه ليقاس بعدها الارتفاع (h) وهو الارتفاع الذي يصله البندول بعد اصطدامه بعينة الاختبار والذي يمثل قياساً لطاقة الكسر، فإذا كانت هذه الطاقة كبيرة، يكون مقدار الفقدان كبيراً، وبهذا فأن الارتفاع (h) الذي يصله البندول بعد اصطدامه بعينة الاختباريصبح قليلاً، في الوقت نفسه يُسجل المؤشر على الطاقة اللازمة للكسر لتقسّم على مساحة المقطع فيتم الحصول على قيمة متانة الكسر. ان أهم عيوب اختبار الصدمة بالبندول تكمن في ان طاقة السقوط الزائدة عن الطاقة اللازمة للكسر يتم خزنها في عينة الاختبار نفسها، وبهذا فقد نحصل على قيمة عالية للطاقة المقاسة.

بما ان عينة إختبار چاربي (كما هو الحال في عينة اختبار أيزود) لا تحتاج للتثبيت في موضعها فإنها تستخدم بسهولة للاختبار عند درجات حرارة مختلفة، وتبعا لذلك حل إختبار چاربي حاليا بشكل كبير محل اختبار أيزود [119].

متانة الصدمة تحسب من العلاقة الآتية [4]:

$$I.S = E/A \qquad \text{.....} \quad (32\text{-}2)$$

اذ ان:

I.S = متانة الصدمة وتقاس بـوحدات (KJ/m^2).

E = طاقة الكسر بوحدات (KJ).

A = مساحة المقطع بوحدات (m^2).

أما بالنسبة لإختبار الصدمة في حالة الوزن الساقط، فيتم اجراؤه بإسقاط أداة صدم (Impactor) بحرية من ارتفاع معلوم [120,121]. ويمكن حساب طاقة الكسر (E) في هذه الحالة من العلاقة الاتية [121]:

$$E=mgh \quad \text{.....} \quad (33\text{-}2)$$

اذ أن:

m: كتلة الثقل بوحدات (kg).

g: التعجيل الارضي ($9.806\ m/sec^2$).

h: مسافة السقوط بوحدات (m).

(6-2) الكـــــــثافـة الحقيقية True Density

تتأثر الخصائص الميكانيكية والكهربائية بالكثافة، والتي تتأثر بدورها بالتركيب الكيميائي وحجم الجسيمات وتقنيات التصنيع ومقدار الضغط. يمكن تحديد حجم وشكل وتوزيع المسامية الكلية بواسطة البنية المجهرية. ويمكن أيضًا قياس المسامية الكلية عند تحديد الكثافة الحقيقية (الوزن الإجمالي / الحجم الإجمالي، بما في ذلك المسام) للعينة. أن المواد لها كثافة مختلفة تتناسب طردياً مع الكتلة (الوزن) وعكسياً مع الحجم وحسب العلاقة التالية [122]:

$$Density=\frac{mass}{volume} \quad \text{.....} \quad (34\text{-}2)$$

توجد طرائق متعددة للتعبير عن الكثافة بالنسبة للمواد الصلبة المسامية، والتي يمكن 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 كتلة المادة إلى الحجم الظاهر الصلب (حجم المكون الصلب + الخلايا المغلقة) [122].

يتم تحديد الكثافة الحقيقية من خلال مقارنة قطعة اختبار (عينة) بسائل ذي كثافة معروفة (الزئبق أو الماء)، ويمكن القيام بذلك عن طريق وزن المادة في الهواء ثم تعليقها في

سـائل. تعـد طريقـة أرخميـدس لتحديـد الحجـم الحقيقـي للمـواد الصـلبة إحـدى طـرق الاختبـار الخاصة بالجمعية الأمريكية لأختبار المواد.

$$\rho_t = \frac{W_1}{W_3 - W_2} * D \quad \text{.....(35-2)}$$

إذ إن:

ρ_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 العينة بعد التشبع بالماء بوحدات (g).

(7-2) المسامية الظاهرية Apparent Porosity

يعد تحديد المسامية الحالية إحدى خصائص البوليمرية المتكونة بطريقة صب المحلول. يمكن أن تتشكل المسام بأحجام وتوزيعات وكميات مختلفة، بخصائص مختلفة، وهذا ليس بالأمر السهل دائمًا. في كثير من الحالات، يكون أفضل نهج هو استخدام تحليل خطي أو منطقة على الجزء المصقول، والذي يعمل بشكل جيد مع الحراريات والخزف والزجاج والمواد الكاشطة. يمكن أن تختلف المسامية من صفر إلى أكثر من (90%) من الحجم الكلي [123]. تعتمد العديد من الخصائص على شكل وتوزيع المسام، بما في ذلك الخواص الميكانيكية والتوصيل الحراري والكهربائي. من الطرق الشائعة لوصف المسامية هي المسامية الظاهرية، أو المسام أو الفتحات الملحقة بالسطح. تشمل المسامية الكلية الخلايا المفتوحة والمغلقة. من الواضح أن المسام المفتوحة تؤثر بشكل مباشر على خصائص مثل النفاذية والأسطح المتاحة للتفاعلات الكيميائية، في حين أن المسام المغلقة لها تأثير ضئيل على هذه الخصائص [124]. يمكن حساب المسامية الظاهرية كنسبة حجم المسام المفتوحة إلى الحجم الكلي من العلاقة الاتية [125]:

$$\text{Percentage apparent porosity} = \frac{\boldsymbol{open\ pore\ volume}}{\boldsymbol{total\ volume}} * 100\% \quad \text{.....(36-2)}$$

$$\text{(A.P) \%} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} * 100\% \quad \text{..... .....(37-2)}$$

حيث أن:

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) الأمتصاصية المائية Water Absorbance

أمتصاص الماء هو دالة للمسامية الكلية وإمكانية الوصول إلى نظام المسام، والتي تعتمد بدورها على طبيعة المواد الخام (النوع والمحتوى وحجم الجسيمات من معادن الطين والكوارتز) والحجم الكلي والتوجه الهيكلي وعملية التكوين [126]. يمكن تحديد امتصاص الماء فقط باستخدام تقنية (التفريغ/الغليان) أو (الغليان) فإن الاختلاف بين تقنيات إزالة (التفريغ/الغليان) و (الغليان) فقط أمر بالغ الأهمية. يمكن دائمًا تطبيق العلاقة التالية لإيجاد امتصاص الماء [127]:

$$(W.A)\ \% = \frac{W_3 - W_1}{W_1} * 100\% \quad \text{.....(38-2)}$$

حيث أن:

W.A: امتصاصية 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

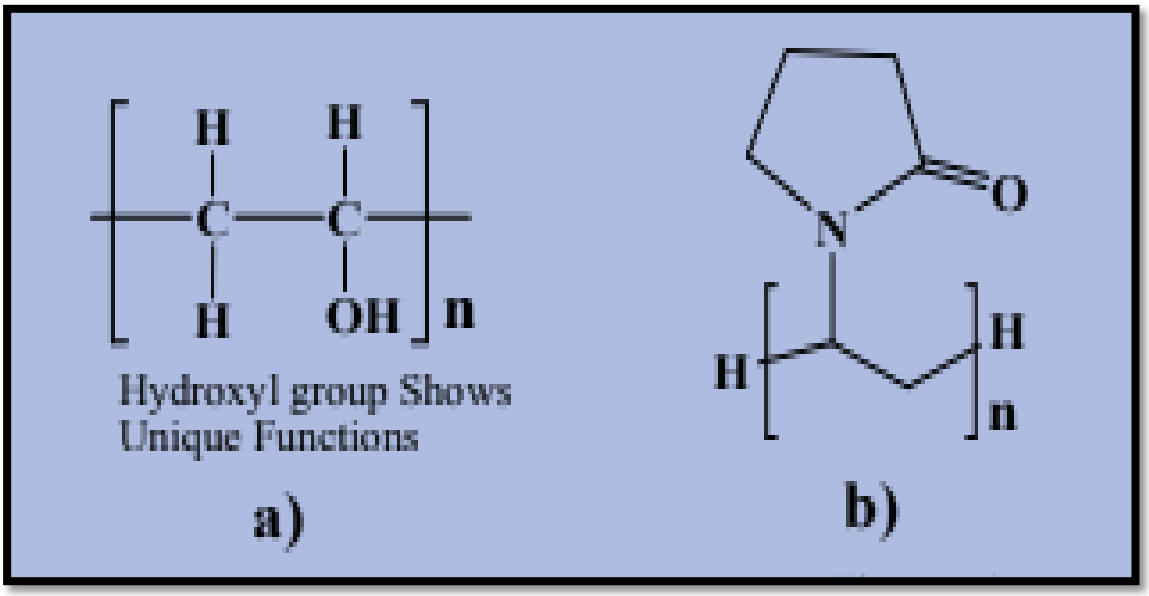
ان هذا الفصل يتضمن شرحا مفصلا لأهم مواصفات المواد المستخدمة في تحضير اغشية المتراكبات ذات اساس من الخليط البوليمري والخطوات العملية المتبعة في تحضيرها والأجهزة المستخدمة في فحوصاتها واختباراتها.

(2-3) المواد المستخدمة Materials Used

(1-2-3) المادة الأساس Matrix Material

1- **بولي فاينيل الكحول (PVA):** هو بوليمر يكون على شكل مسحوق شفاف مائل الى البياض، عديم الرائحة وغير سام، وسريع الذوبان في الماء المقطر وهو منتج من شركة (Central House (P) Ltd) الهندية ومعدل الوزن الجزيئي له g/mol -13000 23000).

2- **بولي فاينيل البايرولدون K-30 (PVP):** هو بوليمر يكون على شكل مسحوق لونه ابيض مصفر قليلاً وسريع الذوبان في الماء المقطر وهو منتج من شركة (HIMEDIA) الهندية ومعدل الوزن الجزيئي له (40000 g/mol). الشكل (3-1) يوضح الصيغة التركيبية للبوليمرين [129].



الشكل (3-1): الصيغة التركيبية للبوليمرين [128]:

a) بوليمر بولي فاينيل الكحول (PVA) b) بوليمر بولي فاينيل البايرولدون (PVP)

(2-2-3) مواد التدعيم Reinforcement Materials

1- كلوريد الكالسيوم المائي Hydrated Calcium Chloride

كلوريد الكالسيوم مادة ذات بلورات بيضاء قابلة للذوبان في الماء في درجة (30 ^{o}C) ويحمل الصيغة الكيميائية $CaCl_2.2H_2O$ ومن ابرز خصائصه الكتلة المولية له (110.98 g/mol) وكثافته (2.15 g/cm^3) ودرجة انصهاره (772 ^{o}C). الشكل (2-3) يظهر صورة ملح $CaCl_2.2H_2O$.

الشكل (2-3): صورة ملح $CaCl_2.2H_2O$.

(3-3) الاجهزة المستخدمة في تحضير العينات

The Equipments Used in the Samples Preparation

أستخدمت بعض الاجهزة لتحضير غشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ وهي على النحو الآتي:

1- الميزان الالكتروني الحساس Sensitive Electronic Balance

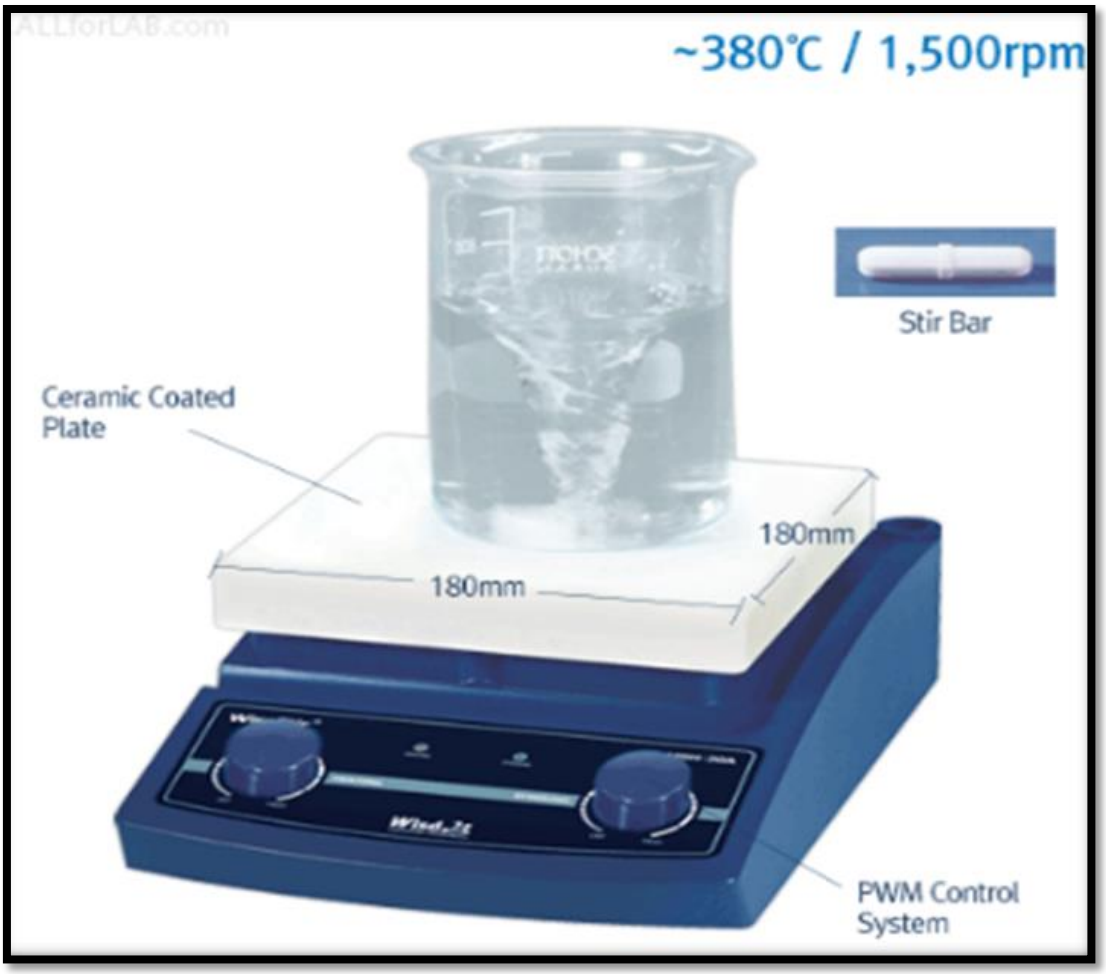
هو من الاجهزة المهمة في المختبرات العلمية لتحديد الكتل المطلوبة للمواد المستخدمة في عملية التحضير، اذ يحتوي على عدّاد رقمي يعطي نتيجة الوزن بشكل مباشر وبدقة عالية، و الميزان الكهربائي الحساس المستخدم من نوع (KERN PLE) الالماني ذي حساسيَّة (10^{-3}g).

الشكل (3-3) يظهر صورة الميزان الالكتروني الحسّاس المستخدم.

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

2- الخلاط المغناطيسي Magnetic Stirrer

هو أداة مختبرية تعمل على تدوير المحاليل الكيميائية وخلطها، ويتكون الخلاّط المغناطيسي من محرك كهربائي مثبت به مغناطيس دائمي واطباق حرارية أو وسيلة أخرى لتسخين السائل، الخلاطات المغناطيسية تعدّ ذات كفاءة وأقل ضوضاء وصغيرة الحجم ولهذا تفضل على نظيرتها من الخلاطات الميكانيكية، واستخدم الخلاط المغناطيسي نوع (Wisd)الالماني. الشكل (3-4) يظهر صورة الخلاط المغناطيسي المستخدم.

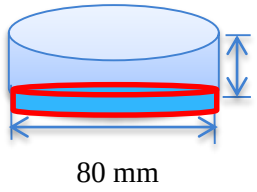
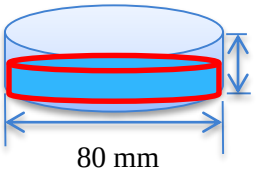
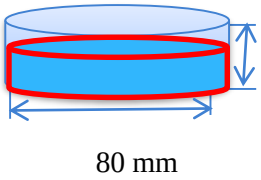
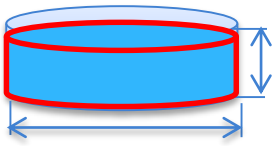
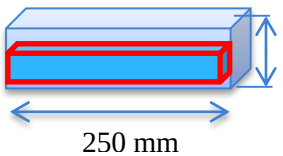
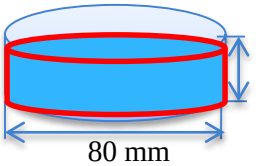
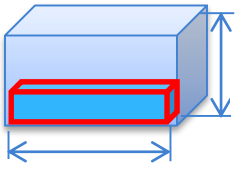


الشكل (3-4): صورة الخلاط المغناطيسي.

3- تهيئة القوالب Molds Preparation

تم تهيئة قوالب زجاجية دائرية (Petridish) ومستطيلة الشكل، يتم تنظيف القوالب جيداً وتوضع على سطح مستوٍ ومعتدل. الجدول (3-1) يوضح مخطط الابعاد القياسية للقوالب المستخدمة.

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

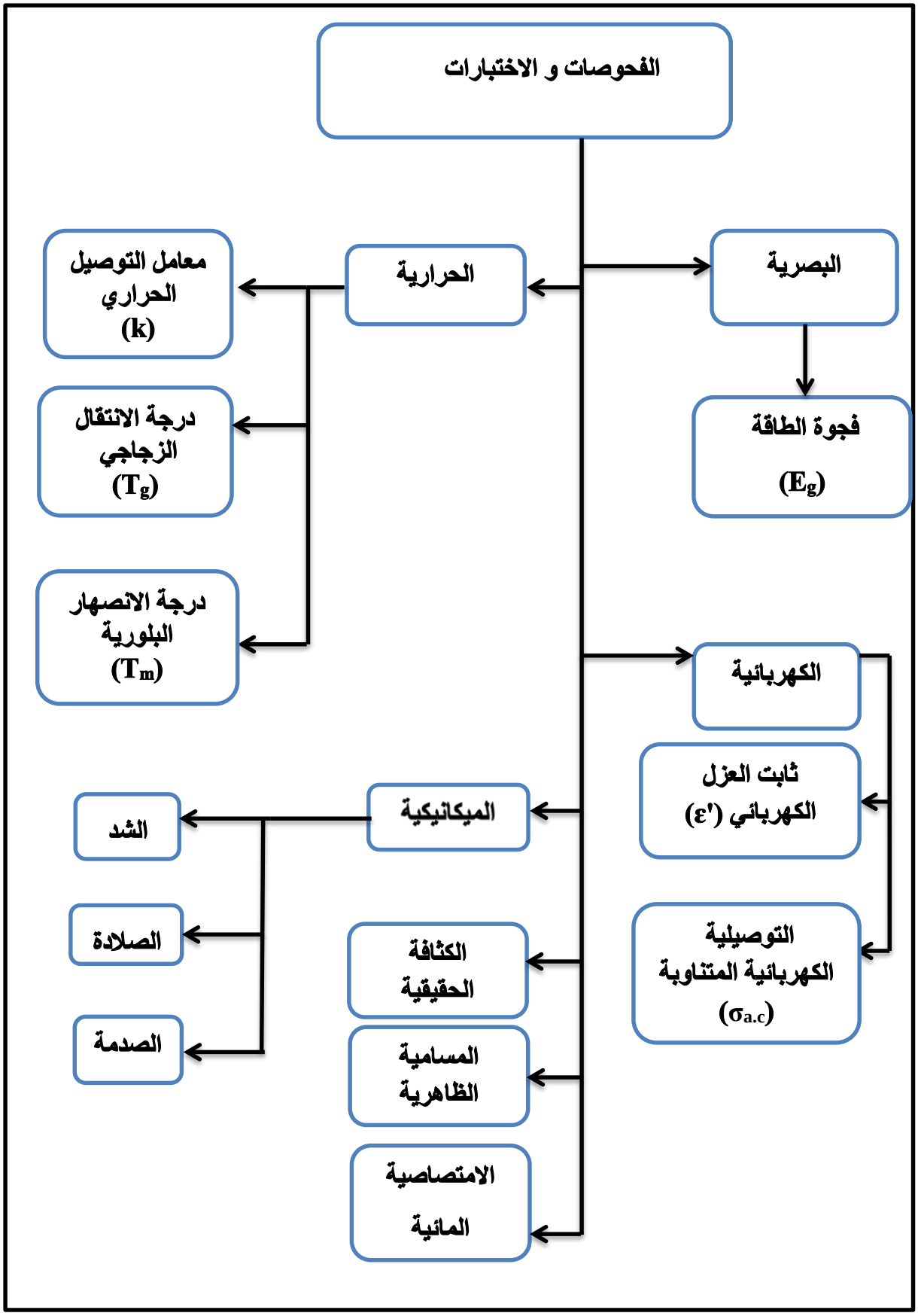
نوع الفحص أوالاختبار	الابعاد القياسية للقالب	سمك العينة
الفحص البصري (UV-VIS) فجوة الطاقة (E_g)		40 µm
فحص التوصيلية الحراريه		80 µm
فحص درجة الانتقال الزجاجي (T_g)، درجة الانصهار البلورية (T_m)		150 µm
الفحص الكهربائي LCR Metter ثابت العزل الكهربائي (ε') والتوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$)		1450 µm
اختبار الشد		110 µm
اختبار الصلادة، فحص الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية		1450 µm
اختبار الصدمة		100 µm

(4-3) تحضير المتراكبات Preparation of Composites

لغرض تحضيرغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي باستخدام طريقة الصب (Casting Method) تم خلط نسبة وزنية معينة من بوليمر (PVA) مع نسبة وزنية معينة من بوليمر (PVP) واضافة الماء المقطر اليهما بمقدار (15ml) بأستخدام الخلاط المغناطيسي لمدة (1h) بدرجة حرارة (60 ^{o}C) للحصول على محلول متجانس، وبعد ذلك يصب المحلول في قالب زجاجي خاص موضوع على سطح معتدل ويترك الى أن يتبخر المذيب ونحصل على العينة المطلوبة. لغرض تحضير المتراكب (PVA-PVP-$CaCl_2.2H_2O$) تم خلط نسب وزنية معينة من بوليمر (PVA) مع نسب وزنية معينة من بوليمر (PVP) مع نسب وزنية معينة من ملح $CaCl_2.2H_2O$ واضافة الماء المقطر اليهم بمقدار (15ml) باستخدام الخلاط المغناطيسي لمدة (1h) بدرجة حرارة (60 ^{o}C) للحصول على محاليل متجانسة، وبعد ذلك تصب المحاليل في قوالب زجاجية خاصة موضوعة على سطح معتدل وتترك الى ان يتبخر المذيب ونحصل على العينات المطلوبة. الجدول (3-2) يوضح النسب الوزنية المستخدمة في تحضير اغشية المتراكب (PVA-PVP-$CaCl_2.2H_2O$). الشكل (3-5) يوضح مخطط الفحوصات والاختبارات المنجزة.

الجدول (3-2): النسب الوزنية لأغشية المتراكب (PVA-PVP-$CaCl_2.2H_2O$)

Weight Ratio of Additive Salt (wt%)	Weight of (PVA) polymer (g)	Weigh of (PVP) polymer (g)	Required Weight of Salt (g)
Pure	0.50	0.50	0
10	0.45	0.45	0.1
20	0.40	0.40	0.2
30	0.35	0.35	0.3
40	0.30	0.30	0.4
50	0.25	0.25	0.5



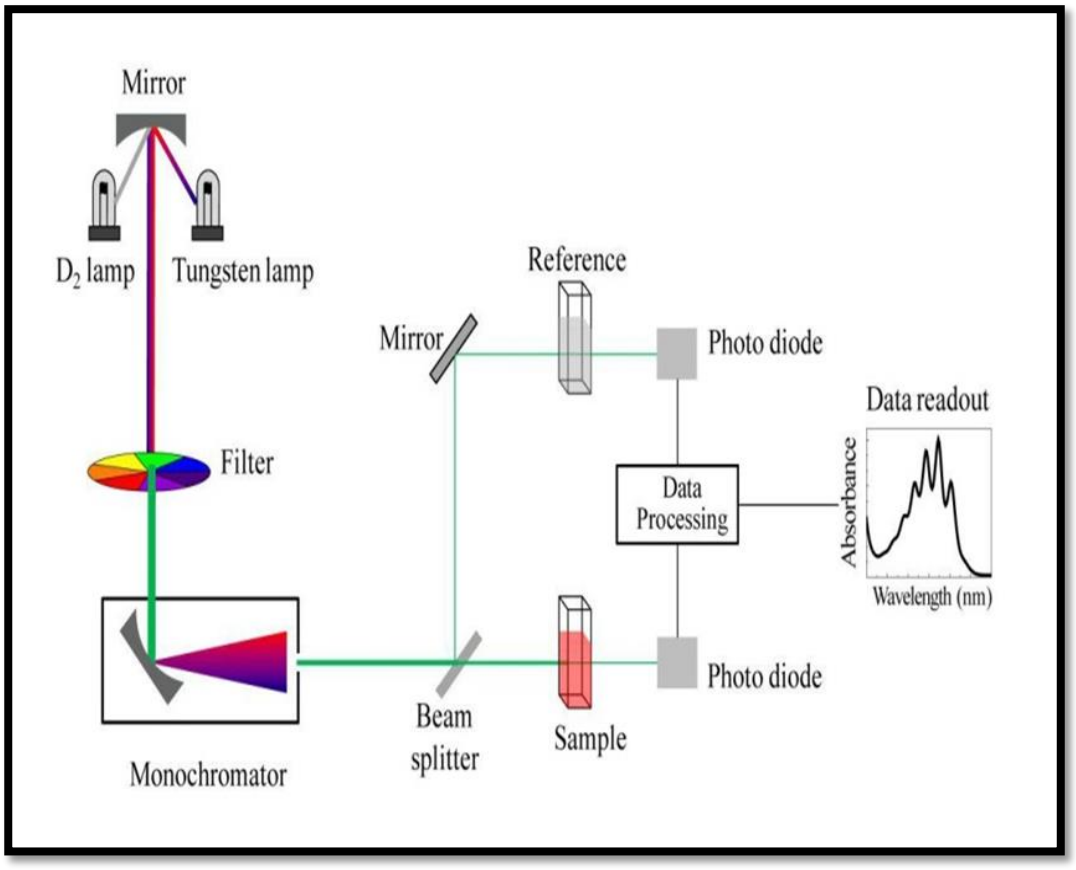
الشكل (3-5): مخطط الفحوصات والاختبارات المنجزة.

(5-3) الفحوصات والاختبارات والاجهزة المستخدمة

Tests and Equipments Used

(1-5-3) الفحوصات البصرية Optical Tests

تم تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ ضمن مدى الاطوال الموجية (190-1100) nm بدرجة حرارة الغرفة، وذلك باستخدام جهاز (UV-Visible 1800 double beam spectrophotometer) المصنع في شركة (Shimadzu, Japanes) والموجود في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة ديالى. وتم استخدام برنامج حاسوبي للحصول على فجوة الطاقة. الشكل (3-6) يوضح مخطط جهاز (UV-VIS) المستخدم.

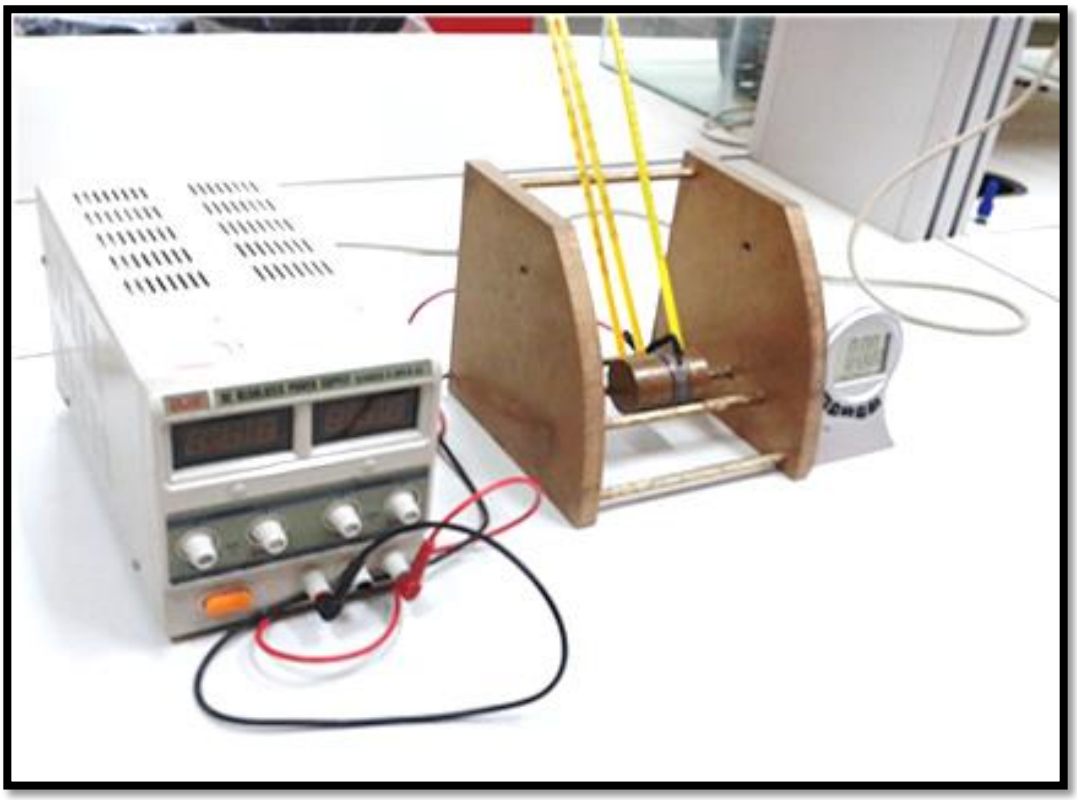


الشكل (3-6): مخطط جهاز (UV-VIS) [129].

(2-5-3) الفحوصات الحرارية Thermal Tests

(1-2-5-3) فحص التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity Test

تم حساب معامل التوصيل الحراري لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2 .2H_2O$ بأستخدام طريقة قرص لي (Lee's Disc) المستخدمة لحساب التوصيلية الحرارية في مواد العازلة والجهاز من انتاج شركة (Griffen and George) الانكليزية والموجود في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة ديالى والمبين بالشكل (3-7) ويحتوي على ثلاثة أقراص هي (A,B,C) فضلاً عن مسخن كهربائي (Heater) يربط إلى الدائرة الكهربائية وتوضع العينة بين القرصين (B,A)، والمسخن الكهربائي يوضع بين القرصين (B,C)، فعند تشغيل مجهز القدرة يعمل المسخن الكهربائي فتسخن الأقراص حيث يبدأ انتقال الحرارة من المسخن الى القرص الموالي حتى تصل الحرارة إلى القرص الأخير وعند حصول حالة الإتزان الحراري تسجل قراءة المحارير الموجودة بكل قرص وهي (T_C,T_B,T_A).

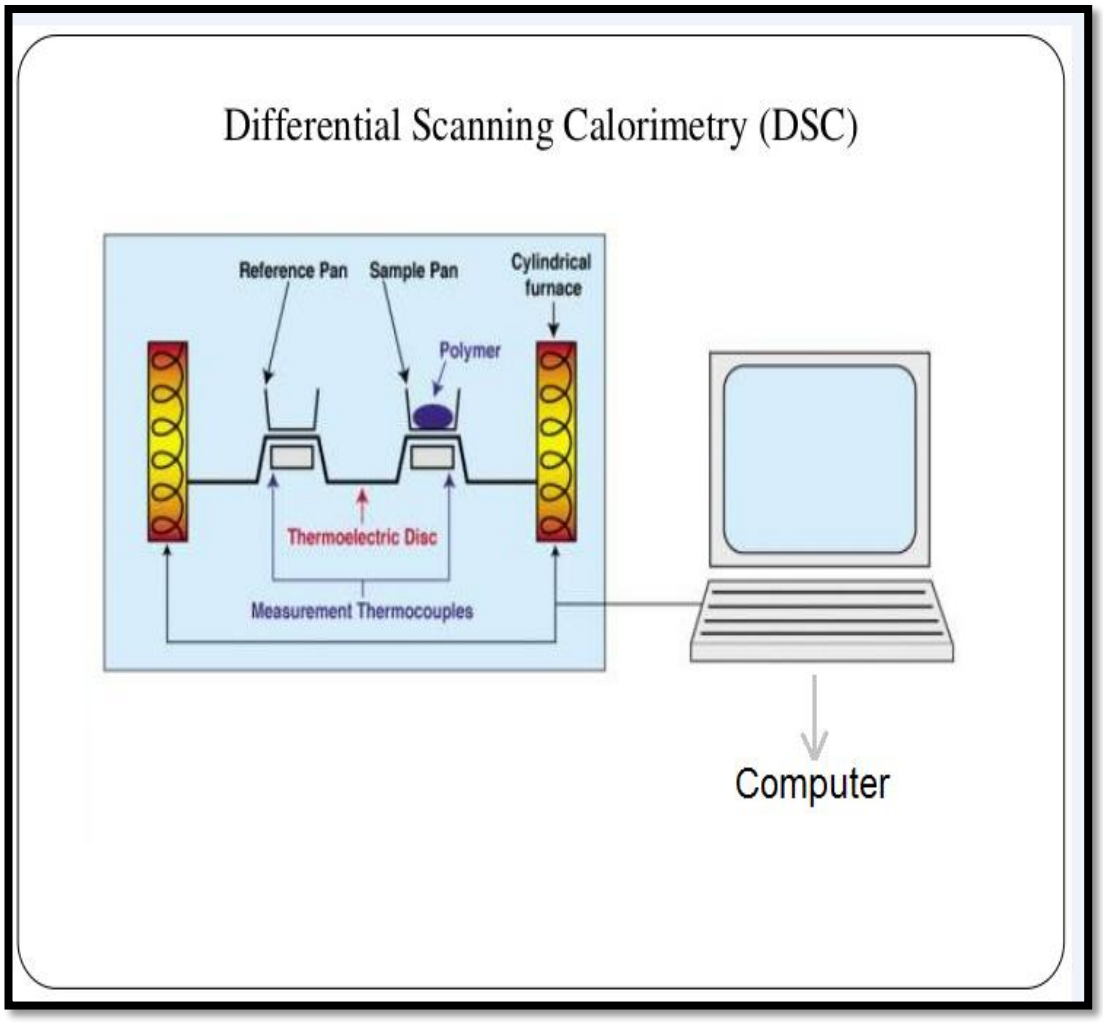


الشكل (3-7): صورة جهاز فحص التوصيلية الحرارية (قرص لي).

(3-2-5-2) فحص المسعر الحراري التفاضلي

Differential Scanning Calorimetry (DSC) Test

تم حساب درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الأنصهار البلورية (T_m) لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بأستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي Differential Scanning (DSC) (Colarimmeter) من نوع (evo 131) ذوالمنشأ (Setaram French) والموجود في الجامعة التكنولوجية / قسم هندسة المواد، وهومن التقنيات التي تستخدم لمعرفة الخصائص الحرارية للعينة وذلك بقياس الفرق في كمية الحرارة عند ارتفاع درجة حرارتها، إذ يتم معرفة ارتفاع درجة الحرارة بعلاقة خطية مع الزمن، إذ يوفر الماسح الحراري للعينة معلومات عن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) و درجة الانصهار البلورية (T_m). يؤخذ نموذج بوزن لايزيد عن (10mg) ويتم وضعه بالجهاز بوجود الهواء الجوي، *ويتكون* الجهاز من وعائين، الاول توضع المادة المراد قياسها فيه والثاني يترك فارغا ويسمى الوعاء المرجعي بعد ذلك يوضع كل من الوعائين في فرن يسخن عادة بمعدل (10) درجات سيليزية في الدقيقة. ويحتوي كل وعاء على لاقط حراري مربوط إلى شاشة الحاسوب ليسجل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة الى درجة حرارة مادة العينة الموضوعة نفسها، هذا الفرق في درجات الحرارة ينشأ نتيجة ان أحد الوعائين يحتوي على المادة والثاني يكون فارغ وكلما كانت المادة أكبر استغرقت زمنا اطول لتسخينها، بعدها تسجل درجات الحرارة وترسم بيانيًا. ومن الرسم البياني يمكن معرفة كل من درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار البلورية (T_m). ومن خلال الحاسب الالي يحسب الفرق في درجة الحرارة بين العينة والوعاء الفارغ (المرجعي) حيث يحولها الى تدفق حراري. الشكل (3-8) يوضح مخطط جهاز (DSC) المستخدم.



الشكل (3-8): مخطط جهاز (DSC) [116].

(3-5-3) الفحوصات الكهربائية (العزلية) Electrical Tests

تم اجراء الفحوصات الكهربائية (العزلية) المتمثلة بثابت العزل الكهربائي (ε') و التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) كدالة للتردد لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي وأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بأستخدام جهاز من نوع (LCR-8105G) المصنع في شركة (GWINSTEK) ذي المنشأ الانكليزي والموجود في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة ديالى وبمدى تردد (50Hz-5MHz) وبدرجة حرارة الغرفة. الشكل (3-9) يظهر صورة جهاز (LCR Meter) المستخدم.

الشكل (3-9): صورة جهاز (LCR Metter).

(4-5-3) الاختبارات الميكانيكية Mechaincal Tests

(1-4-5- 3) اختبار الشد Tensile Test

لأجراء اختبار الشد لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ أستخدم الجهاز المبين بالشكل (3-10)، وهو جهاز من نوع (Tinius Olsen- H10K) ذي المنشأ الانكليزي والموجود في / وزارة الصناعة / المركز الوطني للتعبئة والتغليف، اذ يتم تثبيت العينة في الموضع المخصص لها بين الفكين لمسك العينة بثبات وضمان عدم تحركها في أثناء أجراء الاختبار، واثناء تشغيل الجهاز تبدأ المقابض بشّد العينة من الاعلى والاسفل بسرعة (10mm/min) ويسجل الرقم من خلال شاشة الجهاز لحظة كسر (فشل) العينة.

الشكل (3-10): صورة جهاز اختبار الشد.

(3-5-4-2) اختبار الصلادة Hardness Test

في اختبار الصلادة استخدم جهاز (Shore D) من نوع (Check-line-dd-100) ذي المنشأ الأمريكي والموجود في / وزارة الصناعة / المركز الوطني للتعبئة والتغليف لأجل إجراء اختبار الصلادة لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$، وهو جهاز يتكون من نابض محمل بأداة غرز على شكل إبرة، وعند تغلغل أداة الغرز بداخل سطح العينة تحت تأثير حمل معين سينحرف مؤشر الجهاز وهذا الإنحراف يعد مقياس لمقدار خدش سطح العينة، بعدها يتم تسجيل الرقم من خلال شاشة الجهاز، وكما هو مبين بالشكل (3-11).

الشكل (3-11): صورة جهاز إختبار الصلادة.

(3-4-5-3) اختبار الصدمة Impact Test

لأجراء اختبار مقاومة الصدمة لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي وأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ تم استخدام جهاز اختبار مقاومة الصدمة للأغشية البلاستيكية والقصاصات الورقية (Filling Darte Impact Tester) من نوع (FDI-01) كندي المنشأ والموجود في / وزارة الصناعة / المركز الوطني للتعبئة والتغليف، وهو جهاز حديث لاختبار قوة الاختراق بواسطة السقوط الحر الكترونيا، ويتم اختبار قوة الصدمة للعينة بارتفاع (1m) وهذا الجهاز يستخدم نظام التعليق الكهرومغناطيسي والافلات الميكانيكي لسقوط الكتله، إذ يتم تثبيت العينه بواسطة انبوب هواء مضغوط و الذي يضمن متانة العينة ضمن عملية الاختبار وتتحسن دقه الاختبار بتكرار عملية الاختبار، ويحتوي الجهاز على شاشة لمس والتي تسمح للمستخدمين بأجراء الاختبار بطريقة سهله وسريعة. عملية الاختبار كلها يتم التحكم بها بواسطة حاسوب صغير والذي يعطي نتائج الاختبار تلقائياً. وهذا الاختبار يقيس وزن الصدمة وطاقة السقوط الحر للعينه بأرتفاع معين (للأغشية البلاستيكية والقصاصات الورقية) تحت ظروف معينه. الشكل (3-12) يظهر صورة جهاز اختبار مقاومة الصدمة المستخدم.

الشكل (3-12): صورة جهاز اختبار مقاومة الصدمة.

(3-5-5) الفحوصات (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 الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وفهم سلوك الخصائص الأخرى (الكهربائية والميكانيكية). وبذلك تم اجراء هذه الفحوصات الفيزيائية لجميع العينات في الجامعة التكنولوجية / قسم هندسة المواد وفق طرق اختبار (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 لساعات عدة وبدرجه حرارة الغرفة.

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

4- وبعد 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 (2-35) و(2-37) و(2-38) تم الحصول على الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية. الشكل (3-13) يظهر صورة ميزان الغمر المستخدم.

الشكل (3-13): صورة ميزان الغمر.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

(1-4) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض النتائج التي تم التوصل اليها في الدراسة الحالية ومناقشتها من خلال فحص وأختبار لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة، والتي تشمل الفحوصات البصرية (فجوة الطاقة) والفحوصات الحرارية (معامل التوصيل الحراري ودرجة الانتقال الزجاجي (T_g) ودرجة الانصهار البلورية (T_m)) والفحوصات الكهربائية (العزلية) (ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة) والاختبارات الميكانيكية (الشد والصلادة والصدمة) وفحص الكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية.

(2-4) نتائج الخصائص البصرية Optical Properties Results

تمت دراسة الخصائص البصرية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي وأغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة، وقد تم تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية عند درجة حرارة الغرفة. الجدول (4-1) يوضح أعظم قيمة لطيف النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص لأغشية الخلائط البوليمرية كافة.

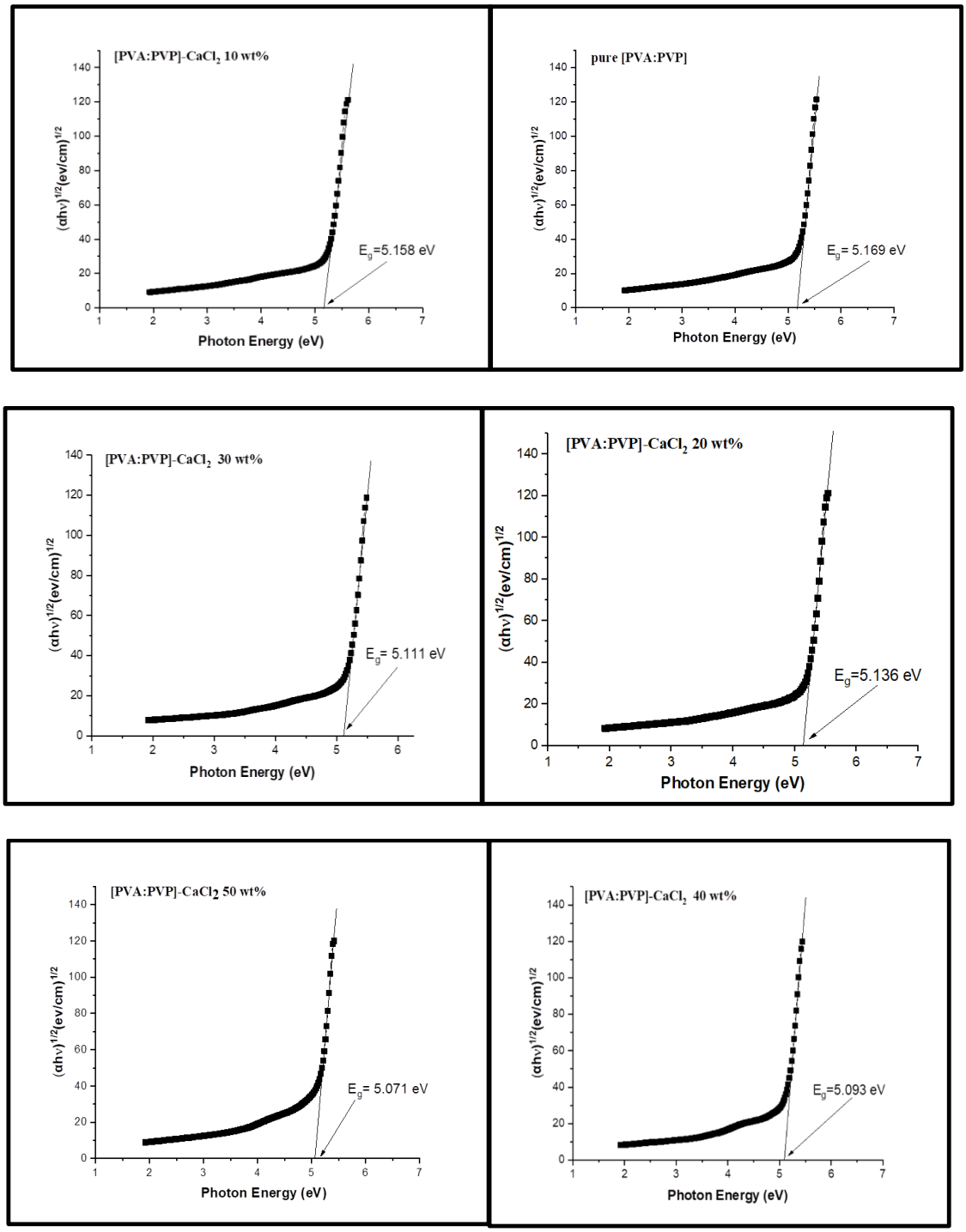
الجدول (4-1): أعظم قيمة لطيف النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio (Wt %) of Salt	Transmittance T (%)	Absorbance A (%)	Absorption Coefficient α * 10^4 cm^{-1}
Pure [PVA:PVP] Blend	0.83	0.17	0.2715
10	0.80	0.20	0.2903
20	0.77	0.23	0.2951
30	0.75	0.25	0.3008
40	0.72	0.28	0.3050
50	0.69	0.31	0.3091

(4-2-1) فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح

Energy Gap of the Allowed Indirect Transition

تم حساب فجوة الطاقة (E_g) للانتقال غير المباشر المسموح باستخدام العلاقة (2-3)، اذ ان (r=2)، والشكل (4-1) يوضح العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة، وأن امتداد افضل خط مستقيم تمر به معظم النقاط بعد حافة الامتصاص ليقطع محور طاقة الفوتون (x-axis) عند النقطة $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ يمثل قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح. الجدول (4-2) يوضح قيم فجوة الطاقة لاغشية الخلائط البوليمرية كافة. نلاحظ من خلال الجدول ان قيمة فجوة الطاقة لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تساوي (5.169 eV) ولكن بعد التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة فأن قيمة فجوة الطاقة تتناقص بشكل طفيف بزيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. ان النقص في قيمة فجوة الطاقة بزيادة النسبة الوزنية للملح المضاف يمكن ان يعزى الى حقيقة الترتيب الاولي لحاملات الشحنة وإعادة تركيبها نتيجة التغير في حجم المجال والمستويات [130].



الشكل (4-1): فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$.

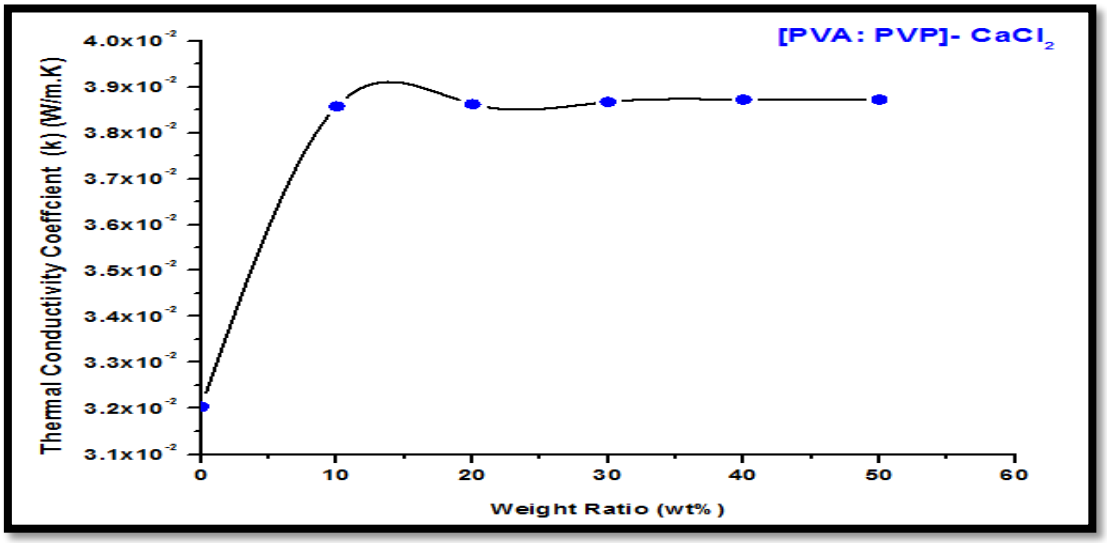
الجدول (4-2): قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio (wt%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ E_g (eV)
Pure [PVA:PVP] Blend	5.169
10	5.158
20	5.136
30	5.111
40	5.093
50	5.071

(3-4) نتائج الخصائص الحرارية Thermal Properties Results

(1-3-4) التوصيلية الحرارية Thermal Conductivitity

تـم حسـاب مـعـامـل التوصـيل الحـراري (k) باسـتـخـدام طريـقة قـرص لـي Lee's (Disc Method) بالاعتماد على العلاقتين (2-12) و (2-13) على التوالي. الشكل (4-2) يوضح معامل التوصيل الحراري لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة، نلاحظ من خلال الشكل ان قيمة معامل التوصيل الحراري لغشاء الخليط البوليـمري [PVA:PVP] النـقي تكون (0.032037 (W/m.K)) وعند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة فأن قيمة معامل التوصيل الحراري تزداد بشكل طفيف بزيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف وكما هو موضح في الجدول (4-3). ويعزى السبب في ذلك الى زيادة كثافة الترابط التشابكي والذي يؤثر بصورة ملحوظة على السلاسل الجزيئية، إذ إن وجود الفراغات بين السلاسل البوليميرية يقل بزيادة الترابط التشابكي مما يؤدي الى جعل عملية انتقال الحرارة من طرف الى آخر عبر المادة المتراكبة سهلة. هذا من جانب ومن جانب اخر ان معامل التوصيل الحراري يعتمد على القطر الايوني والكتلة الذرية للكالسيوم Ca^{+2} كمحلول الكتروليتي في البوليمر وايضا اضافة الملح تؤدي إلى تعديل مجموعات الهيدروكسل على سطح طبقة المتراكب وسيحسن بشكل كبير من تشتت الفونون في المتراكبات البوليمرية [131].



الشكل (4-2): معامل التوصيل الحراري لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

الجدول (4-3): قيمة معامل التوصيل الحراري لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio (wt%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ k (W/m.K)
Pure [PVA:PVP] Blend	0.032037
10	0.038571
20	0.038621
30	0.0386711
40	0.038720
50	0.038721

(2-3-4) درجة الانتقال الزجاجي Glass-Transition Temperature

تم حساب درجة الانتقال الزجاجي (T_g) لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وذلك باستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، الشكل (3-4) يظهر قيم درجة الانتقال الزجاجي لأغشية الخلائط البوليمرية كافة وكما هو موضح بالجدول (4-4)، إذ نلاحظ أن قيمة درجة الانتقال الزجاجي لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (96.8 °C) وبعد التدعيم بملح $CaCl_2.H_2O$ بنسب وزنية مختلفة فنلاحظ أن درجة الانتقال الزجاجي ازدادت عند النسبة الوزنية (10 wt%) من التدعيم لتبلغ (139 °C) ثم بعدها تبدأ بالنقصان مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. ان هذا التغير غير المنتظم في درجة الانتقال الزجاجي ناتج عن تشكل مناطق بلورات نانوية من مختلف الأبعاد وظهور سماكة متفاوتة في المجالات البلورية نتيجة تفاعل بلورات الملح والمادة الاساس (الخليط البوليمري [PVA:PVP]) [132]، وكذلك الى نقصان حركة سلاسل الخليط البوليمري [PVA:PVP] المدعم بالملح، وكذلك أن نقصان درجة الانتقال الزجاجي هو بسبب تكتل ذرات الملح عند زيادة التركيز [133]. وكذلك نلاحظ ظهور قمة نحو الاعلى قبل درجة الانتقال الزجاجي عند النسبة الوزنية (10 wt%) من التدعيم والتي يرمز لها بالرمز (T_w) وقيمتها (34.8 °C) والتي تدل على وجود رطوبة صغيرة في العينة المحضرة [134].

الجدول (4-4): قيمة درجة الأنتقال الزجاجي لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

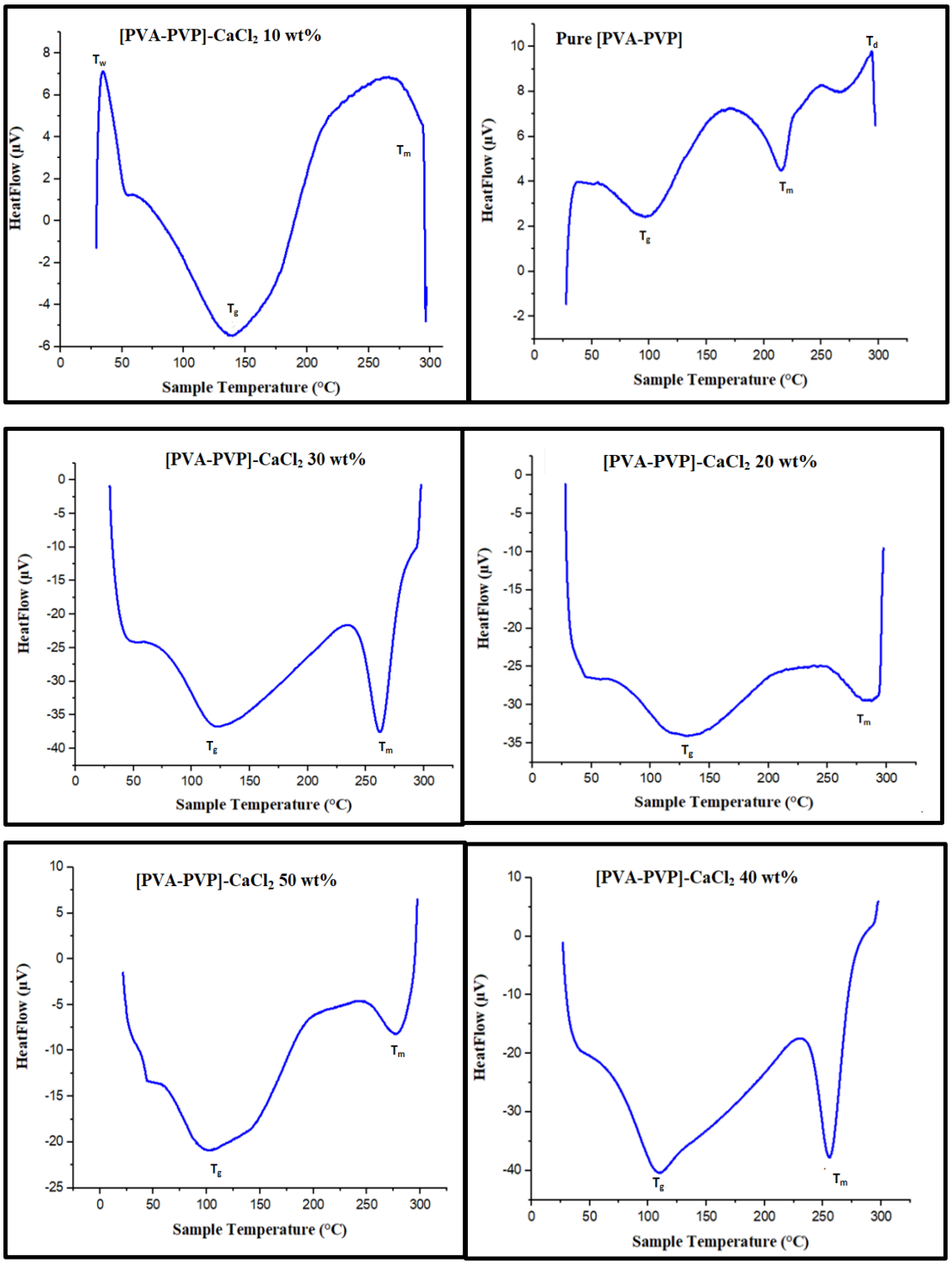
Weight Ratio (wt%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ T_g (°C)
Pure [PVA:PVP] Blend	96.8
10	139
20	130.9
30	122.5
40	110
50	101.8

(3-3-4) درجة الانصهار البلورية Crystalline Melting Temperature

تم حساب درجة الانصهار البلورية (T_m) لغشاء خليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وذلك باستخدام جهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، إذ تستخدم درجة الانصهار البلورية لتحديد طبيعة المادة ودرجة نقائها [135]، الشكل (3-4) يظهر قيم درجة الانصهار البلورية لأغشية الخلائط البوليمرية كافة وكما هو موضح بالجدول (4-5)، إذ نلاحظ أن قيمة درجة الانصهار البلورية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (215°C) وبعد التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة فنلاحظ ان درجة الانصهار البلورية تبدأ بالزيادة بشكل غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. أن سبب هذه الزيادة غير المنتظمة في درجة الانصهار البلورية يعود الى تكون جزيئات بوليمرية تتفاعل مع بعضها البعض، وهذا التفاعل سيؤثر على درجة الانصهار البلورية للخليط البوليمري [PVA:PVP] بسبب التدعيم بالملح [134] وكذلك الى نقص في قوة الترابط بين جزيئات الملح وصغر حجم بلوراته [133] وبصورة عامة فأن عملية التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ أدت الى زيادة قيمة درجة الانصهار البلورية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي. وكذلك نلاحظ ظهور قمة نحو الاعلى بعد درجة الانصهار البلورية في عينة غشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي والتي تمثل درجة التحلل (التفكك) ويرمز لها بالرمز (T_d) وقيمتها (285 °C) [134,136].

الجدول (4-5): قيمة درجة الانصهار البلورية لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio (wt%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ T_m (°C)
Pure [PVA:PVP] Blend	215
10	294
20	282
30	262.3
40	255.7
50	276.8



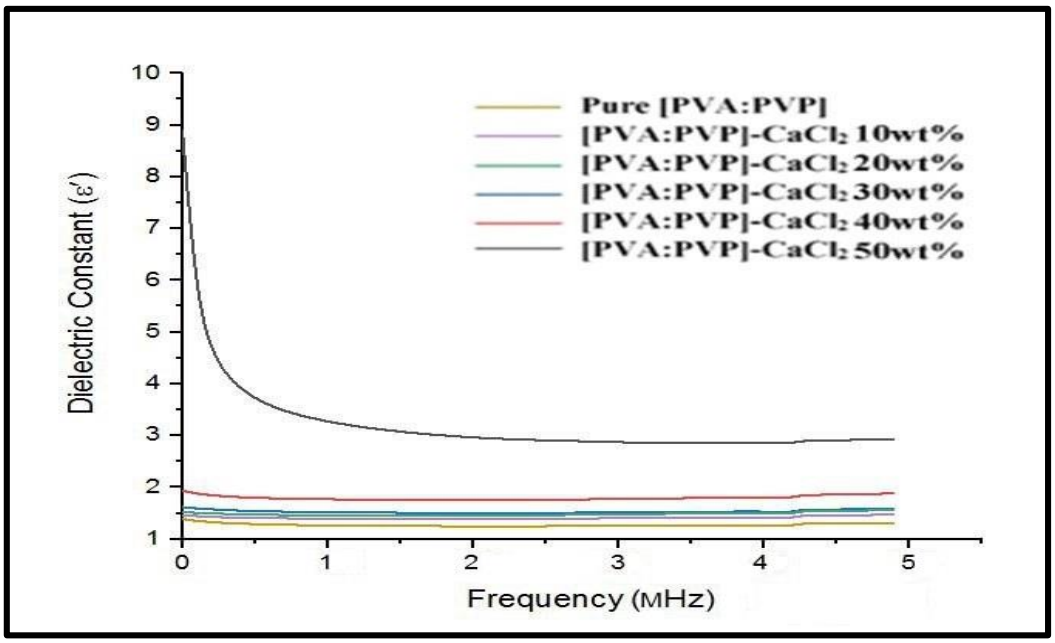
الشكل (4-3): مخطط (DSC) الحراري الوزني لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$.

(4-4) نتائج الخصائص الكهربائية (العزلية)

Electrical Propertie (Dielectric) Results

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

تم حساب ثابت العزل الكهربائي (ε') لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة عند درجة حرارة الغرفة وضمن مدى التردد (50Hz-5MHz) وبالاعتماد على العلاقة (2-19)، ونلاحظ من خلال الشكل (4-4) ان ثابت العزل الكهربائي يقل مع زيادة التردد ولأغشية الخلائط البوليمرية كافة، كما نلاحظ انه عند الترددات الواطئة قد امتلكت اغشية الخلائط البوليمرية كافة قيم عالية لثابت العزل الكهربائي وعند زيادة التردد يحصل نقصان في قيم ثابت العزل الكهربائي، ويمكن تفسير ذلك على انه في منطقة الترددات الواطئة تكون الفترة الزمنية كافية لثنائيات الاقطاب أن ترتب الجزيئات وترصفها باتجاه التيار الكهربائي الذي يسري بين القطبين وأما عند الترددات العالية فأن الفترة الزمنية تكون قصيرة واقل من الفترة الزمنية التي تحتاجها لها الجزيئات كي تستطيع ان تترتب مع اتجاه المجال الكهربائي الخارجي [137]. وكذلك إن السبب في أن قيم ثابت العزل الكهربائي تكون عالية عند الترددات الواطئة هو اختلاف اطوار مادة الاساس ومادة التدعيم التي ينتج عنها الاستقطاب البيني، فضلا" عن قطبية الأقطاب اذ ان الاستقطاب الناتج من الاقطاب الكهربائية له علاقة وثيقة في تكوين شحنة العينة الموجودة بين القطبين وهذا يعتمد على تركيب العينة والمسافات والشوائب الموجودة في العينة. ونلاحظ ايضا من خلال الشكل ان ثابت العزل الكهربائي عند التردد نفسه يزداد بزيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. وبصورة عامة فان هذه الزيادة في قيمة ثابت العزل الكهربائي تعزى الى زيادة الاستقطابية [138].

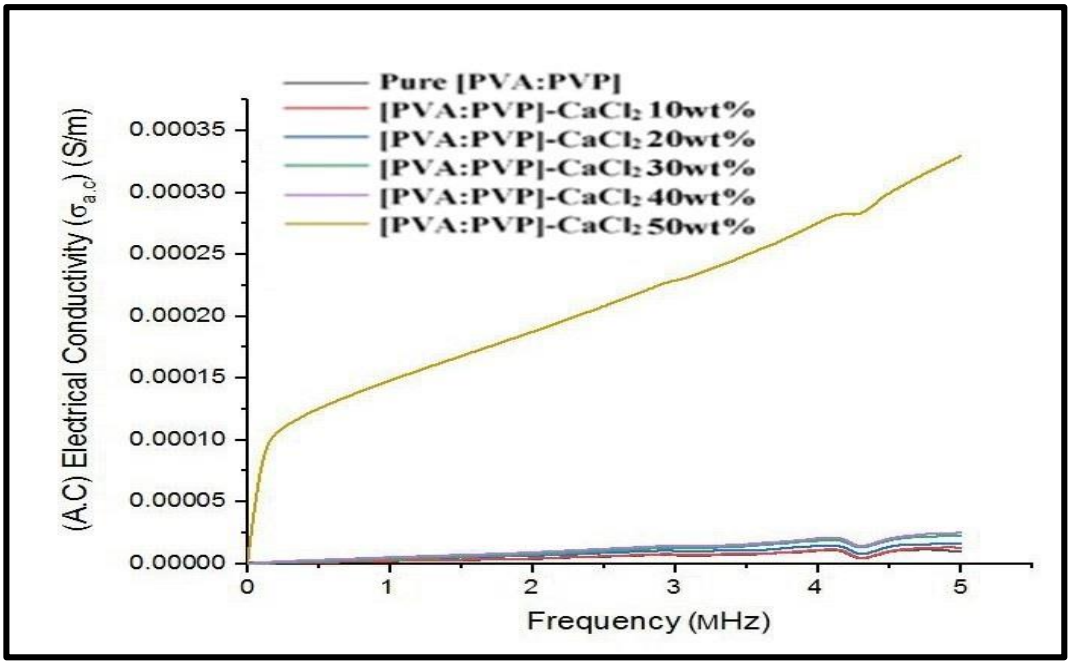


الشكل (4-4): ثابت العزل الكهربائي كدالة للتردد لاغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$.

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

إن التوصيلية الكهربائية المتناوبة ($\sigma_{a.c}$) هي دالة للتردد. إذ تم حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي و أغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة عند درجة حرارة الغرفة وضمن مدى التردد (50Hz-5MHz) وبالاعتماد على العلاقة (2-21)، ونلاحظ من خلال الشكل (4-5) أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد بشكل ملحوظ مع زيادة التردد ولجميع اغشية الخلائط البوليمرية، وان هذه الزيادة في التوصيلية الكهربائية المتناوبة هي بسبب ذبذبة المجال الكهربائي مع زيادة التردد والذي سوف يؤدي الى زيادة الاستقطاب في العينة وهذا يظهر في زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة، وان التوصيلية الكهربائية المتناوبة تنشأ من الانتقال السريع بين مواقع الانواع المختلفة كألالكترونات او ثنائيات الاقطاب (Dipoles) [139]. ومما يجدر الاشارة اليه بأن التوصيلية الكهربائية المتناوبة في العازل هي مقدار القدرة المفقودة عند تسليط مجال كهربائي متناوب والتي تظهر بشكل حرارة عند دوران ثنائيات الاقطاب في مواضعها واهتزاز الشحنات بتغير المجال الكهربائي المتناوب ولهذا تعتمد على التردد

[140]. ونلاحظ ايضاً من خلال الشكل إن التوصيلية الكهربائية المتناوبة عند التردد نفسه تزداد بزيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف، وهذه الزيادة تتأثر بشدة بالعديد من العوامل ومنها نقاء المادة والتشتيت، وبصورة عامة فأن هذه الزيادة في قيمة التوصيلية الكهربائية المتناوبة يعزى الى نقصان مقاومة العازل نتيجة زيادة الجزيئات الموصلة في غشاء الخليط البوليمري [141] وكذلك بسبب عدد حاملات الشحنة التي تمتلك زمن استرخاء كبير بسبب إرتفاع حاجز الطاقة [142].



الشكل (4-5): التوصيلية الكهربائية المتناوبة كدالة للتردد لاغشية المتراكب -[PVA:PVP] $CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$.

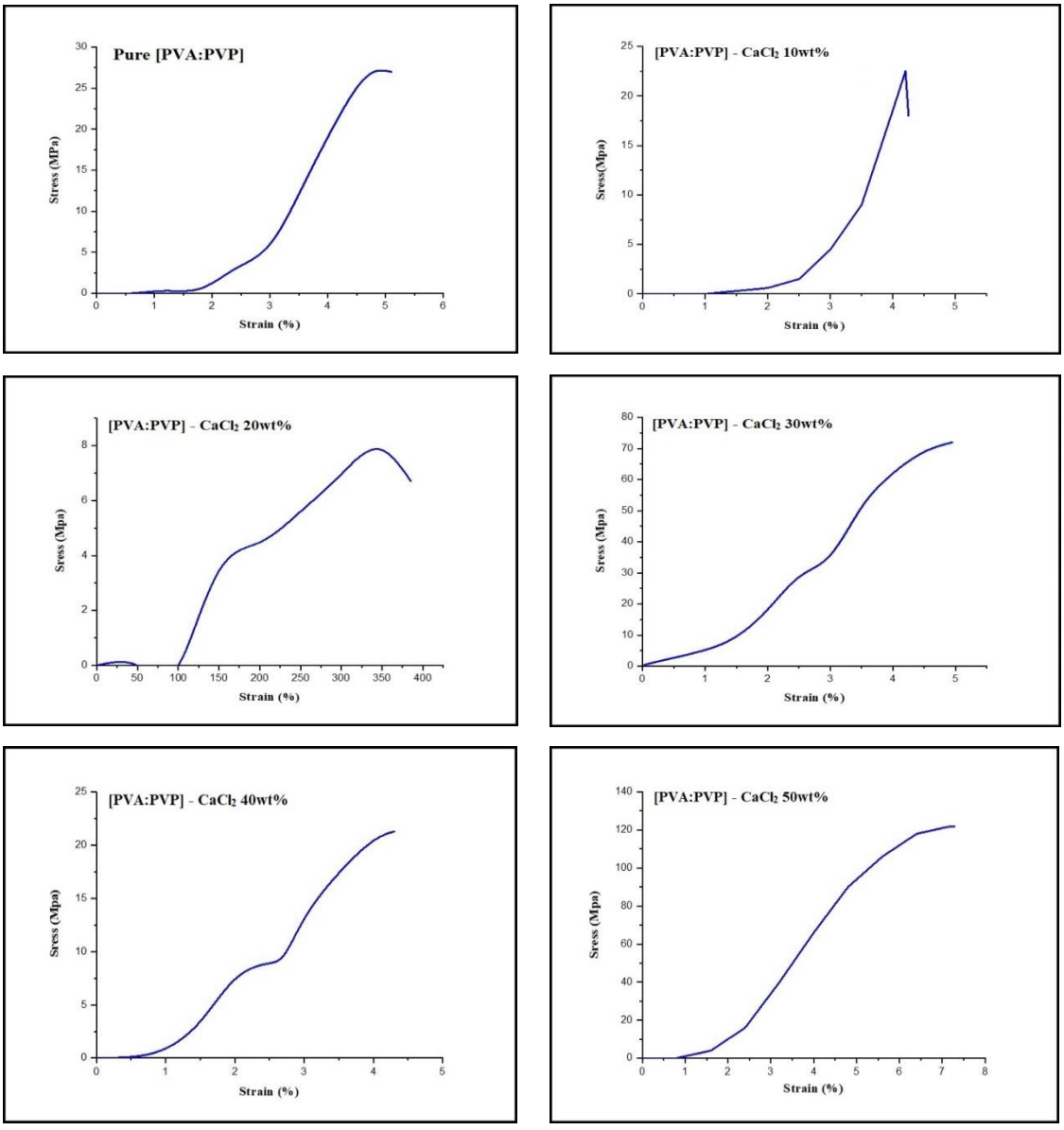
(5-4) نتائج الخصائص الميكانيكية Mechaincal Properties Results

(1-5-4) أختبـار الشـد Tensile Test

أجـري اختبـار الشـد وتـم الحصـول علـى منحنيـات (الإجهـاد - الانفعـال) لغشـاء الخلـيط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنيـة مختلفـة، يوضـح الشـكل (4-6) منحنـي (الإجهـاد-الانفعـال) لغشـاء الخلـيط البـوليمري [PVA:PVP] النقي، إذ نجد أنه يتكون من منطقة تشوه 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 شد واستطالة للسلاسل البوليمرية 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 [143]. وفي حالات أخرى يبدأ الكسر عند السطوح الخارجية في مواقع التشوهات أو العيوب كالخدوش أو الثلمات أو الشقوق الداخلية والتي تعمل بوصفها مناطق لتركيز الاجهادات والتي تؤدي إلى ارتفاع قيمة الإجهاد إلى حدود تتجاوز فيها قوة التآصر الداخلية وبالتالي يحدث الكسر. فعند أضافة مادة التدعيم (ملح $CaCl_2.2H_2O$) الى المادةالأساس (الخليط البوليمري [PVA:PVP]) فأن منحني (الاجهاد – الانفعال) يتغير ونحصل على منحنيات ذات خصائص مختلفة اعتمادا على نوع مادة التدعيم المضافة ونسبتها الوزنية وكما هو موضح بالشكل (4-6). الجدول (4-6) يوضح قيم معامل يونك (Y_m) وقيم متانة الشد القصوى لأغشية الخلائط البوليمرية كافة والتي حددت من منحنيات (الاجهاد - الانفعال)، حيث نلاحظ من خلال الجدول أن قيمة معامل يونك لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (132 Mpa)، ولكن عند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة فأن قيمة معامل يونك تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف لتبلغ أعلى قيمة له وهي (3300 MPa) عند النسبة الوزنية (40 wt%) من التدعيم ثم بعدها تقل قيمة معامل يونك مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. أن النقصان في قيمة معامل يونك لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] عند النسبة الوزنية (50 wt%) من التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$يعود الى ضعف التفاعل بين الجزيئات وقلة الالتصاق البيني بين مكونات المتراكب مما يؤدي الى التقليل من خصائص الشد (معامل يونك) وهشاشة المتراكب وهذه النتيجة تتفق مع دراسة الباحث (Saleh and Salman) عام (2021) [62] ، ونلاحظ أيضا من خلال الجدول أن قيمة متانة الشد القصوى لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (7.88Mpa)، ولكن عند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة فأن قيمة متانة الشد القصوى تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف لتبلغ أعلى قيمة لها وهي (123 Mpa) عند النسبة الوزنية (40 wt%) من التدعيم وبعدها تقل قيمة متانة الشد القصوى مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. أن الزيادة في قيم خصائص الشد المتمثلة بمعامل يونك ومتانة الشد القصوى لاغشية الخلائط البوليمرية كافة (عند كل النسب الوزنية للتدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$) بالمقارنة مع غشاء الخليط

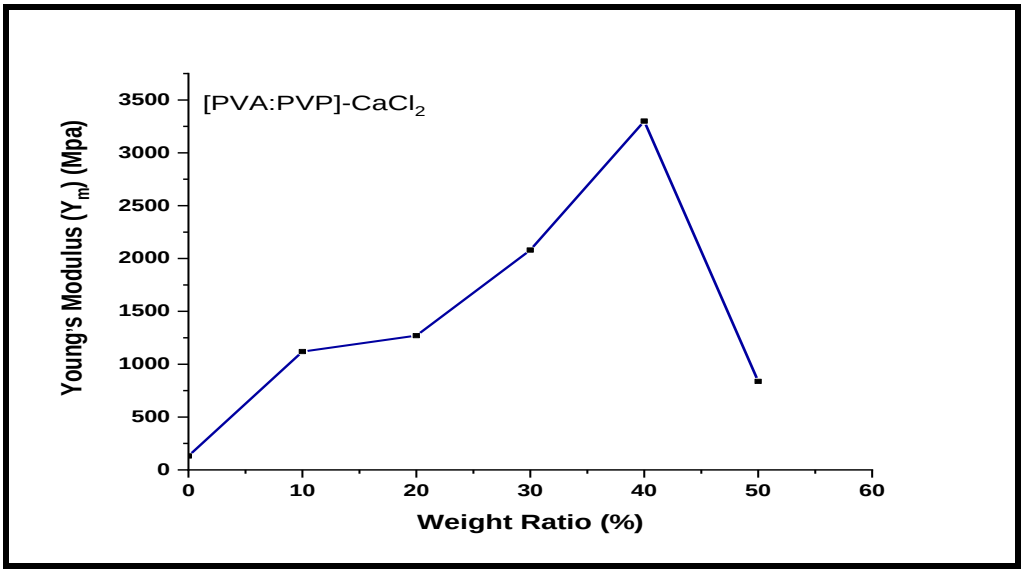
البوليمري [PVA:PVP] النقي تشير الى ان المادة المدعمة المضافة تتفاعل فيزيائيا مع الخليط البوليمري [PVA:PVP] وان سلسلة مادة التدعيم تتشتت في الخليط البوليمري [PVA:PVP] وان مادة التدعيم المضافة تتوافق مع بلمرة الاضافة المشتركة [144]، مما يؤثر على الخصائص الميكانيكية. الشكلان (4-7) و (4-8) يوضحان سلوك معامل يونك ومتانة الشد القصوى كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ على التوالي.



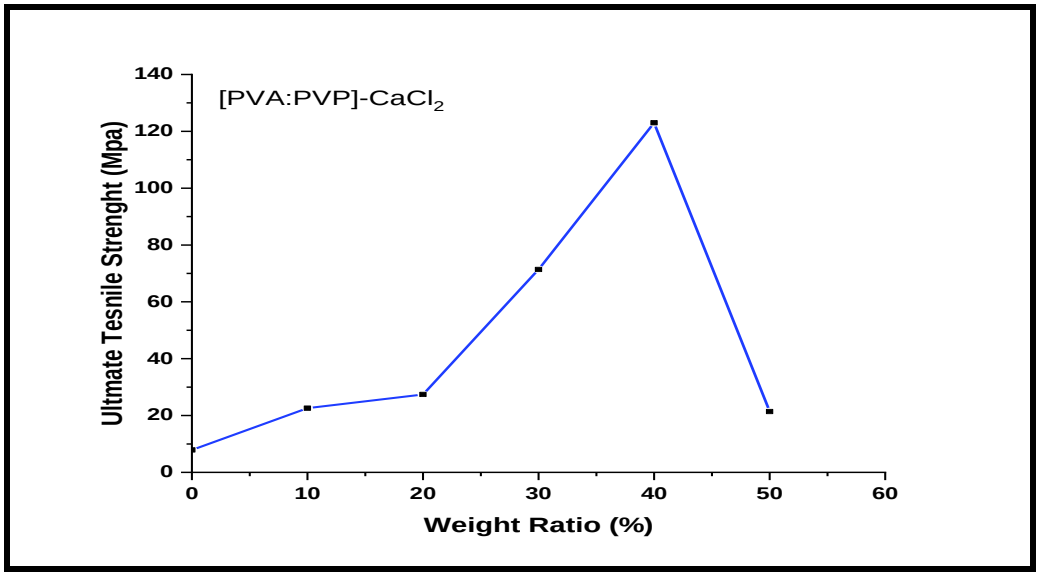
الشكل (4-6): منحني (الاجهاد-الانفعال) لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ بنسب وزنية مختلفة من ملح $CaCl_2.2H_2O$.

الجدول (4-6): قيمة معامل يونك ومتانة الشد القصوى لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio (wt%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Young's Modulus (Y_m) (Mpa)	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Ultmate Tensile Strength (U.T.S) (MPa)
Pure [PVA:PVP] Blend	132	7.88
10	1120	22.6
20	1270	27.4
30	2080	71.4
40	3300	123
50	837	21.4



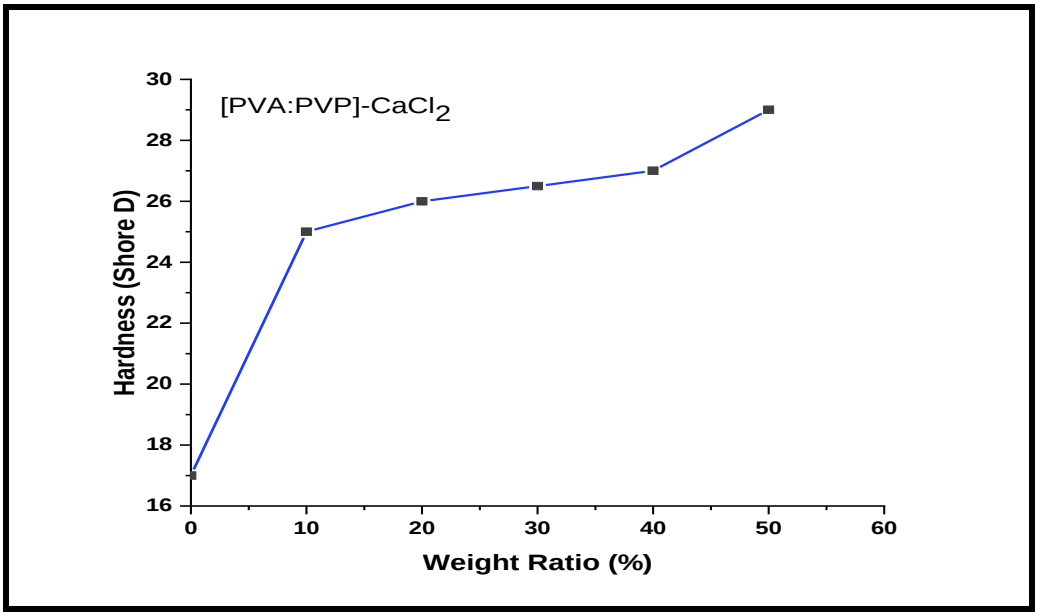
الشكل (4-7): معامل يونك لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.



الشكل (4-8): متانة الشد القصوى لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

(4-5-2) أختبار الصلادة Hardness Test

لقد أجري اختبار الصلادة نوع (Shore D) لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وكما هو موضح بالشكل (4-9)، إذ يتضح من خلال الشكل بأن الصلادة لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (17)، وبعد التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة نلاحظ ان الصلادة تزداد مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. ومن مفهوم الصلادة يمكن عدها مقياسًا للتشوه اللدن الذي يمكن أن تعاني فيه المادة تحت تأثير إجهاد خارجي وبذلك فأن أضافة مادة التدعيم الى المادة الاساس يزيد من صلادة المادة نتيجة لزيادة مقاومتها للتشوه اللدن [145]، وكذلك تغلغل مادة التدعيم الى داخل المادة الاساس والى داخل المسافات البينية والفراغات يؤدي الى زيادة مساحة التماس وبالتالي حصول أرتباط بين المادة الاساس ومادة التدعيم مما أدى الى تقوية المتراكب ومن ثم زيادة الصلادة [146]. الجدول (4-7) يوضح قيم الصلادة لأغشية الخلائط البوليمرية كافة.



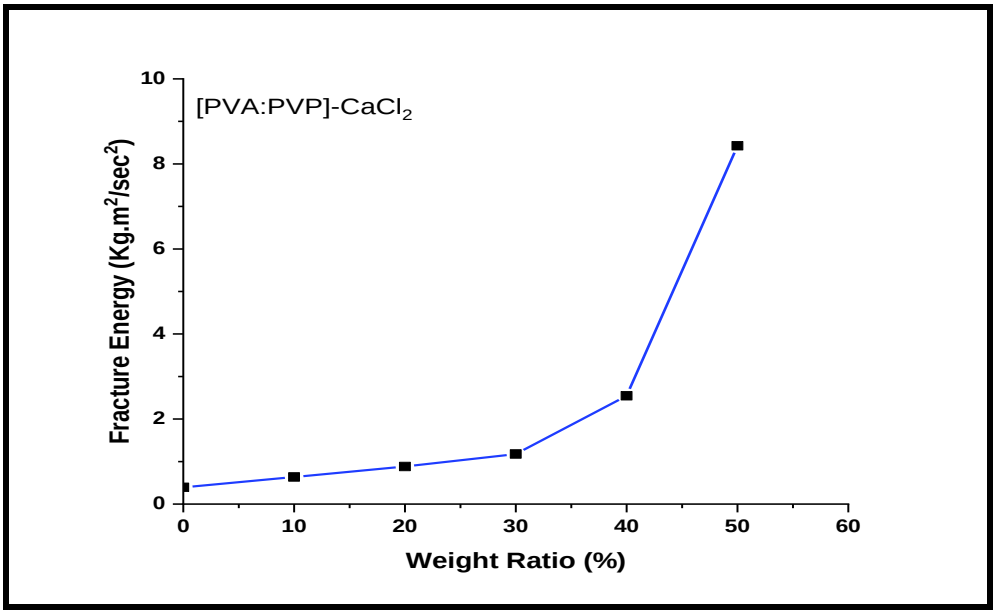
الشكل (4-9): الصلادة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

الجدول (4-7): قيمة الصلادة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

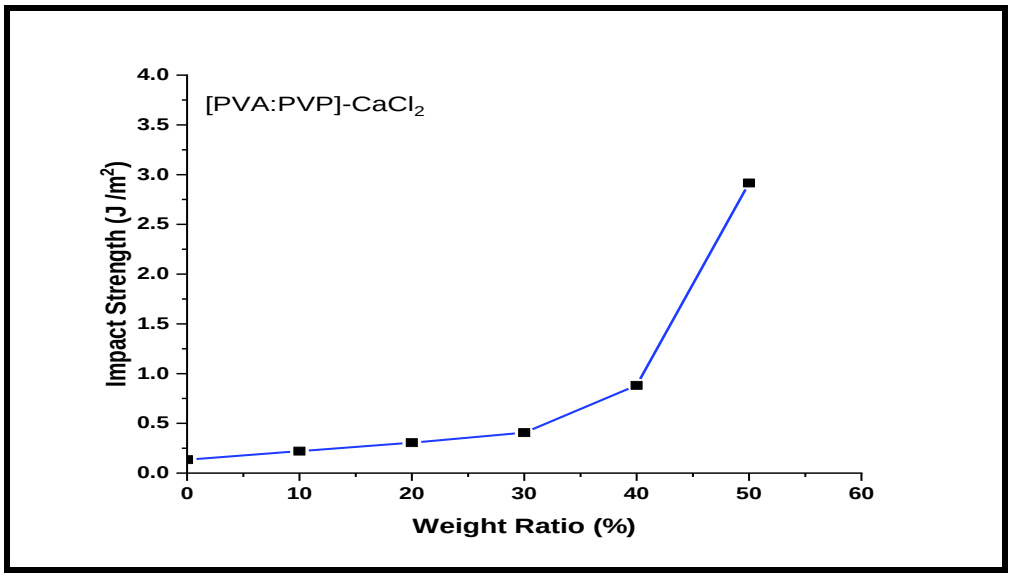
Weight Ratio wt (%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Hardness
Pure [PVA:PVP] Blend	17
10	25
20	26
30	26.5
40	27
50	29

(3-5-4) أختبار الصدمة Impact Test

يعد اختبار الصدمة من الاختبارات الميكانيكية المهمة، والذي يستعمل لبيان مقاومة المادة للانهيار بتأثير قوى الصدم تحت ظروف التشغيل، إذ يمثل قياس الطاقة الفعلية المطلوبة لكسر قطعة الاختبار [8]. تم حساب طاقة الكسر (Fracture Energy) ومتانة الصدمة (Impact Strength) لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة بأستخدام العلاقة (2-32) و (2-33) على التوالي، نلاحظ من خلال الشكلين (4-10) و (4-11) ان قيمة طاقة الكسر وقيمة متانة الصدمة لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (0.392 $Kg.m^2/sec^2$) و (0.135 J/m^2) على التوالي، وعند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة نلاحظ ان قيمة طاقة الكسروقيمة متانة الصدمة تزدادان مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. حيث يلاحظ من الشكلين ان الطاقة الممتصة اللازمة للكسرومتانة الصدمة تزدادان بزيادة الكسر الوزني بعلاقة خطية، اذ ان ملح $CaCl_2.2H_2O$ يعمل على اعاقة نمو الشق وهذا سوف يؤدي الى تغير الشق واتجاهه. ان هذا التغير في شكل الشق ادى الى زيادة المساحة السطحية للكسر والطاقة المصروفة وهذه كلها ادت الى زيادة مقاومة المادة. اي ان اضافة ملح $CaCl_2.2H_2O$ الى الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي ادى الى تحسن الخصائص الميكانيكية. وكذلك يعود السبب في زيادة طاقة الكسرومتانة الصدمة مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف الى ان جزءا كبيرا من طاقة الصدمة المسلطة على العينة يتم اختزالها من قبل ملح $CaCl_2.2H_2O$ مما يزيد من مقاومة المادة [147,148]. الجدول (4-8) يوضح قيم طاقة الكسرومتانة الصدمة لاغشية الخلائط البوليمرية كافة.



الشكل (4-10): طاقة الكسر لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.



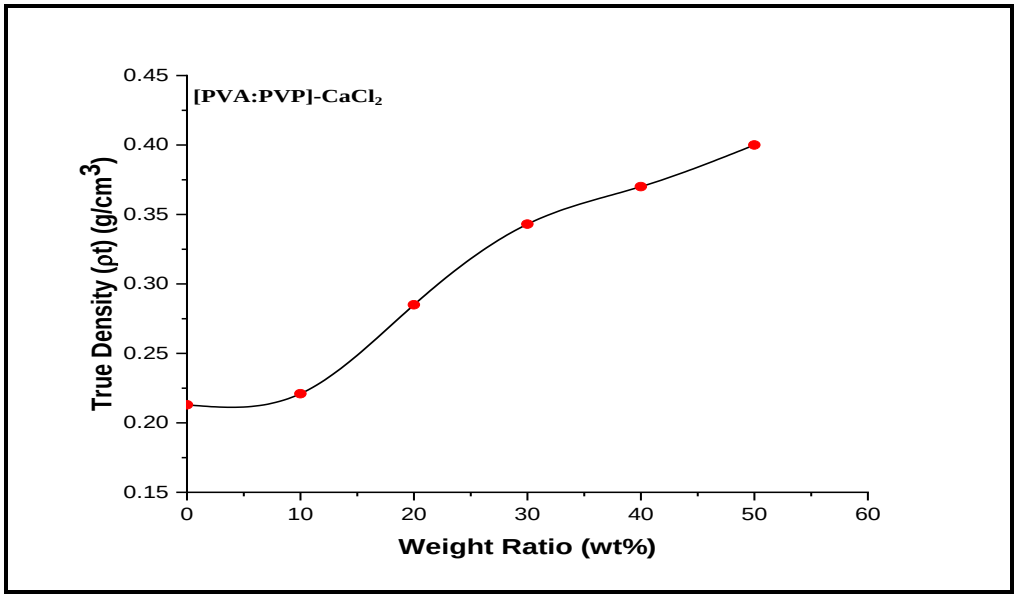
الشكل (4-11): متانة الصدمة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

الجدول (4-8): قيمة طاقة الكسر ومتانة الصدمة لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio wt (%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Fracture Energy ($Kg.m^2/sec^2$)	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Impact Strength (J/m^2)
Pure [PVA:PVP] Blend	0.392	0.135
10	0.637	0.2204
20	0.882	0.3051
30	1.176	0.4069
40	2.548	0.8816
50	8.428	2.9162

(6-4) نتائج فحص الكثافة الحقيقية True Density Test Results

تم حساب الكثافة الحقيقية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وبالاعتماد على العلاقة (2-35)، وكما هو موضح بالشكل (4-12)، أذ نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة الكثافة الحقيقية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون ($0.213\ g/cm^3$)، وعند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة نلاحظ أن الكثافة الحقيقية تزداد مع زيادة تركيز ملح $CaCl_2.2H_2O$ 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 الكثافة المتزايدة تؤدي إلى زيادة درجة الحرارة، لأن عدد مسام العينة يتناقص، وبالتالي تزداد الكثافة [149]. الجدول (4-9) يوضح قيم الكثافة الحقيقة لأغشية الخلائط البوليمرية كافة.



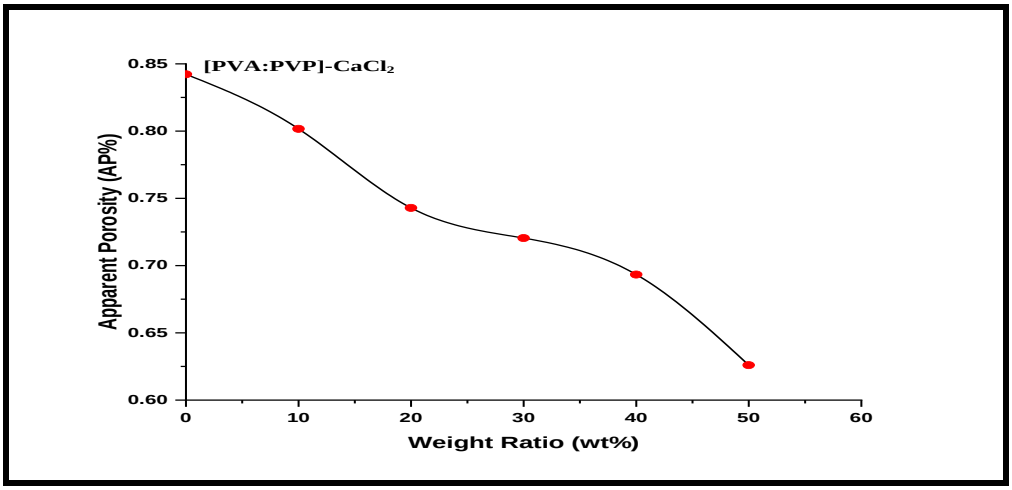
الشكل (4-12): الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

الجدول (4-9): قيمة الكثافة الحقيقية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio wt (%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ True Density (ρt) (g/cm^3)
Pure [PVA:PVP] Blend	0.213
10	0.221
20	0.285
30	0.343
40	0.370
50	0.400

(4-7) نتائج فحص المسامية الظاهرية Apparent Porosity Test Results

تم حساب المسامية الظاهرية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وبالاعتماد على العلاقة (2-37)، وكما هو موضح بالشكل (4-13)، أذ نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة المسامية الظاهرية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (0.8422%)، وعند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة نلاحظ أن المسامية الظاهرية تقل مع زيادة تركيز ملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. يرجع ذلك الى تقارب وتحبيب الجسيمات معاً وأغلاق المسامية، وبالتالي تقل قيمة المسامية الظاهرية لهذه الاغشية. حيث أن المسامية الظاهرية تعتمد على ثلاثة عوامل مهمة، هما درجة الحرارة وتكوين المسامية (المسامات المفتوحة) والفجوات داخل الاغشية بسبب اطلاق الغازات ويكون تأثير هذه العوامل معكوساً [150]. وتتأثر المسامية بالمواد الاولية المستخدمة بالتحضير، حيث تتأثر بحجم وتوزيع الجسيمات. وكذلك تتأثر بالضغط أثناء عملية غمر العينات في الماء [151]. الجدول (4-10) يوضح قيم المسامية الظاهرية لأغشية الخلائط البوليمرية كافة.



الشكل (4-13): المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

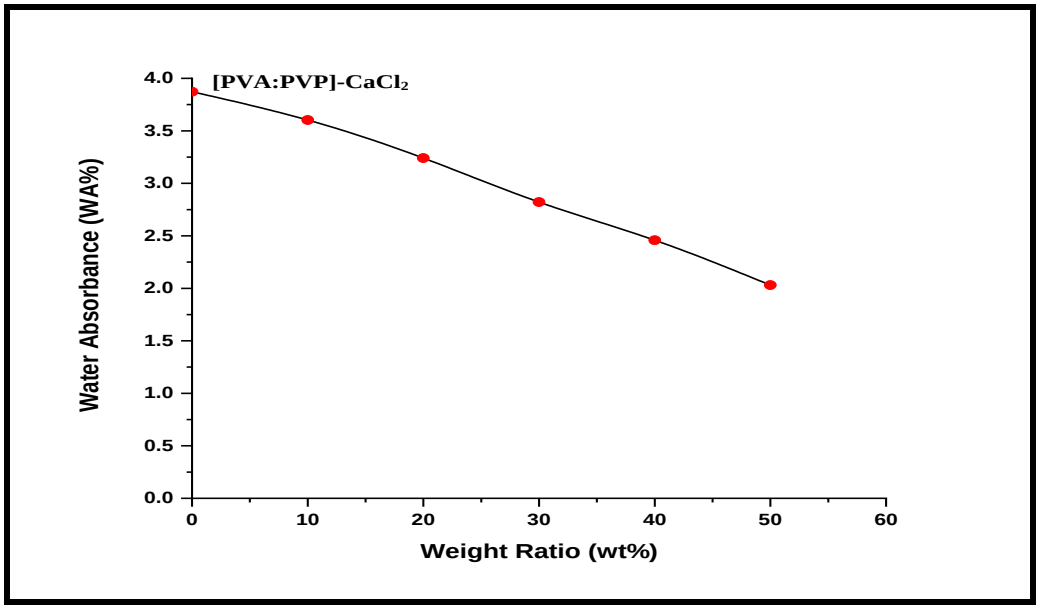
الجدول (4-10): قيمة المسامية الظاهرية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio wt (%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Apparent Porosity (AP%)
Pure [PVA:PVP] Blend	0.8422
10	0.8017
20	0.7429
30	0.7205
40	0.6933
50	0.6260

(4-8) نتائج فحص الامتصاصية المائية

Water Absorbance Test Results

تم حساب الامتصاصية المائية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة وبالاعتماد على العلاقة (2- 38)، وكما هو موضح بالشكل (4-14)، إذ نلاحظ من خلال الشكل أن قيمة الامتصاصية المائية لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي تكون (3.8721 %)، وعند التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة نلاحظ أن الامتصاصية المائية تقل مع زيادة تركيز ملح $CaCl_2.2H_2O$ المضاف. يرجع هذا السلوك إلى زيادة المرحلة السائلة الناتج عن تفاعل الطور الصلب مع مكونات الغشاء، حيث توجد علاقة طور بين أمتصاصية الماء والمسامية الظاهرية [151,152]. الجدول (4-11) يوضح قيم الامتصاصية المائية لأغشية الخلائط البوليمرية كافة.



الشكل (4-14): الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ كدالة للنسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

الجدول (4-11): قيمة الامتصاصية المائية لأغشية المتراكب [PVA:PVP]-$CaCl_2$ مع النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

Weight Ratio wt (%) of Salt	[PVA:PVP]-$CaCl_2$ Water Absorbance (WA%)
Pure [PVA:PVP] Blend	3.8721
10	3.6031
20	3.2404
30	2.8215
40	2.4575
50	2.0309

(9-4) الاستنتاجات Conclusions

بعد أجراء دراسة تأثير التدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة على الخصائص البصرية والحرارية والكهربائية (العزلية) والميكانيكية والكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية للخليط البوليمري [PVA:PVP]، تم التوصل الى أهم الاستنتاجات الخاصة بهذه الدراسة وهي:

الخصائص البصرية:

- فجوة الطاقة للانتقال الالكتروني غير المباشر المسموح لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ تقل بزيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ ، ولذلك يمكن ان تستخدم هذه الاغشية كغطاء واقٍ للخلايا الشمسية لما تتمتع به من خصائص بصرية جيدة.

الخصائص الحرارية:

- إنَ معامل التوصيل الحراري لاغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ يزداد بشكل طفيف مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$، مما يدل على تحسن بقيمة معامل التوصيل الحراري لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] بعد عملية التدعيم بالملح المضاف. ووجد أنَ معامل التوصيل الحراري يكون صغيرا جداً لأغشية الخلائط البوليمرية كافة، ولهذا يمكن ان تستخدم هذه الأغشية كدرع عازل للحرارة.
- أظهر الفحص بجهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC) لغشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي واغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة بأن:

- درجة الانتقال الزجاجي ودرجة الانصهار البلورية لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ تبدأ بالزيادة بشكل غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

الخصائص الكهربائية (العزلية):

- أظهرت النتائج لاغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ ان ثابت العزل الكهربائي والتوصيلية الكهربائية المتناوبة يزدادان مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$ عند التردد نفسه ولهذا يمكن ان تستخدم هذه الخلائط البوليمرية كافة في صناعة البطاريات الكهربائية وصناعة المتسعات.

الخصائص الميكانيكية:

- أظهرت نتائج اختبار الشد لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ زيادة في قيم خصائص الشد المتمثلة بمعامل يونك ومتانة الشد القصوى لأغشية الاخلائط البوليمرية كافة (عند كل النسب الوزنية للتدعيم بملح $CaCl_2.2H_2O$) بالمقارنة مع غشاء الخليط البوليمري [PVA:PVP] النقي. وأن كل من الصلادة وطاقة الكسر ومتانة الصدمة يزدادون مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$، وبذلك يستفاد من هذه الأغشية في الحصول على اصماغ ذات صلابة عالية ومرونة اقل.

- **أختبار الكثافة الحقيقية:**

أظهر أختبار الكثافة الحقيقية لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ تزايد قيمة الكثافة الحقيقية مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

- **أختبار المسامية الظاهرية:**

أظهر أختبار المسامية الظاهرية لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ تناقص قيمة المسامية الظاهرية مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

- **أختبار الامتصاصية المائية:**

أظهر أختبار الامتصاصية المائية لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ تناقص قيمة الامتصاصية المائية مع زيادة النسبة الوزنية لملح $CaCl_2.2H_2O$.

(10-4) المشاريع المستقبلية Future Recommendations

- دراسة بعض الخصائص الميكانيكية الاخرى المتمثلة بـ (الانضغاطية والانحناء) لاغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة.
- دراسة تأثير بعض الاشعاعات النووية على الخصائص الفيزيائية لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة.
- دراسة تحويلات فورير (FTIR) لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة.
- دراسة الخصائص التركيبية لأغشية الخلائط البوليمرية [PVA:PVP] المدعمة بملح $CaCl_2.2H_2O$ بنسب وزنية مختلفة.

المصادر

References

[1] Collins E. A., "Experiments in Polymers Science", John Wiley and Sons, New York, (1973).

[2] Billmer F. W., "Text book of polymers science", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, (1971).

[3] W. J. Work, K. Horie and R. F. T. Stepto, "Polymer Blends Definitions", International Union of Pure and Applied Chemistry, Koba, (2004).

[4] د.كوركيس عبد آل آدم، و د.حسين علي كاشف الغطاء، "تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، جامعة البصرة، (1983).

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

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

[7] عواطف عذاب محمد، "دراسة تأثير الحرارة والمحاليل الكيميائية على التوصيلية الحرارية(K) لراتنج البولي أستر غير المشبع"، مجلة النهرين- العلوم، المجلد 12 ،(ص1)(1) آذار، 2009 .

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

[9] مالكوم ب. ستيفنس، "كيمياء البلمرة"، جامعة الموصل - كلية العلوم، ترجمة قيس عبد الكريم وكاظم غياض، (1984).

[10] بريادي، ذنون محمد عزيز وال آدم ، كوركيس عبد، "كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث" ، جامعة بغداد - كلية العلوم، ص: ،24) ، (1989) .

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

[12] ثعبان كاظم خضير،" الكيمياء الصناعية "، الطبعة الاولى، دار المسيرة للنشر والتوزيع، عمان، (2007).

[13] F. W. Billmeyer, JR. Professor "Text Book of Polymer ", Third Ed. Wiley Interscience, New York. USA, 1985.

[14] بلمبير، فريد، "اساسيات علم البولمير"، الطبعة الثانية، جامعة الموصل - كلية العلوم، ترجمة صلاح محسن عليوي، (1971).

[15] حجازي، عبد هلال والذياب سالم بن سليم، " اسس الكيمياء الفراغية والبلمرات العضوية"، الطبعة الاولى، النشر العلمي والمطابع، جامعة الملك سعود، (2004).

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

[17] R. J. C. Ford, "Plastics Engineering", 2 nd Ed., Pergamon Press, U.K., (1987).

[18] S. Mohanty, S. K. Nayak, B.S. Kaith and S. Kalia, "Polymer nanocomposites based on inorganic and organic nanomaterials", John Wiley & Sons, (2015).

[19] A. Mohammad, A.M. Asiri, "Organic-Inorganic Composite Polymer - Electrolyte Membranes: Preparation, Properties, and Fuel Cell Applications", Springer, (2017).

[20] J. W. P. Schmelzer, I. S. Gutzow "Glasses and the Glass Transition", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2011).

[21] J. P Pascault, R.J.J Williams, "Epoxy polymers: new materials and-innovations", John Wiley \& Sons, (2009).

[22] عدنان رعد أحمد السامرائي، "دراسة الخواص الفيزيائية لراتنج البولي استر الغير مشبع المقوى بمواد طبيعية كبدائل صناعية"، رسالة ماجستير، علوم الفيزياء، جامعة تكريت ،(2004).

[23] الديري ، فواز ، " الجزيئات الضخمة والصناعات البلاستيكية " جامعة دمشق – كلية العلوم ، 1996.

[24] A. A. Mohammed, "Plastics Chemistry", Library Printing and Publishing, University of Mosul (1993).

[25] D. R. Paul & S. Newman, "Polymer Blends", Vol. 1, Acadimic Press, Inc., New York, (1978).

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

[27] A.K. Bajpai, S. K. Shukla, S. Bhanu and S. Kankane " Responsive polymers in controlled drug delivery", Progress in Polymer Science , Vol.33, pp. 1088–1118, (2008).

[28] J. Stepek & H. Daoust, "Additives For Plastics", Springer, New York, (1983).

[29] J. F. Rabek, "Experimental Methods in polymer Chemistry", John Wiley and Sons, (1980).

[30] H. S. Kaufman & J. J. Falcetta, "Introduction of Polymer Science and Technology An SPE Textbook", John Wiley and Sons, New York, (1977).

[31] M. Grayson, "Encyclopedia of Composite Material and Components", John Wiley and Sons, New York, (1983).

[32] J. W. S. Hearle, "Polymer and Their Properties", Vol. 1, John Wiley and Sons, Ellis Horwood Ltd, New York-USA, (1982).

[33] D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge University Press, First Published in (1981).

[34] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "Materials science and Engineering An Introduction", John wiley and sons, Inc., New York, (2014)

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

[36] R.P. Sheldon, "Composite Polymeric Materials", School Materials Science Publishing, London, (1982).

[37] M. J. Tan and X. J. Li, "Processing Metal-Matrix Composites for Super Plastic Properties", Materials Science Forum, Vol. 437- 438, pp. 165-168, (2003).

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

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

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

[41] S. K. Burhan, “Investigation Of Mechanical and Thermal Behavior Of Composite Material Filed Rice Husk ASH”, The Iraqi Journal Mechanical And Material Engineering, Vol.17, No.4, Dec. (2017).

[42] Q. A. H. AL-Jbouri , "Studying Mechanical and Physical Properties for Polymer Matrix Composite Material Reinforced by Fibers and Particles", M.Sc. Thesis, Material Engineering, University of technology, (2008).

[43] M. M. Schwartz, "Composite Materials Hand Book", McGraw Hill [8] D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge University Press, First Published, New York, (1981).Company, New York, (1984).

[44] R. Beura, "Synthesis and Characterization of Polymer-Ferroelectric Composite Department", Physics National Institute of Technology Rourkela -769008, May (2012).

[45] S. Panboon, "ElectroSpinning of Polyvinyl alcohol/Chitosan Fibers for Wound Dressing Application", M.Sc. Thesis, Graduate College/ Department of Industrial Chemistry, Graduate College, (2005) .

[46] J. Tao, "Effect of Molecular Weight and Solution Concentrationon Electrospinning of PVA", Worcester Polytechnic Institute Mechanical Engineering Department Head, (2003).

[47] عمر محمد عباس السامرائي، علي عبد الرحمن الزعاك و محمد الحجاج "البوليمرات المتعادله الشحنه غير المكثفه لـDNA" , Iraqi J. Biotech ، Vol.6 ،No.1 ،pp.1-18 (2007).

[48] عبد الرحيم محمود الاحمد، "تشكيل بنى نانوية من الفضه وتوصيفها" رسالة ماجستير، جامعة دمشق، كلية العلوم، قسم الكيمياء، (2014).

[49] F. Rodriguez, "Principle of Polymer System", 2nd Edition, Mc Graw-Hill, New York, (1985).

[50] E.M. Abdelrazek, I. S. Elashmawi, A. El-khodary and A. Yassin, "Structural, optical, thermal and electrical studies on PVA/PVP blends filled with lithium bromide",vol. 10, N. 2,pp. 607–613, (2010).

[51] N. Rajeswari, S. Selvasekarapandian, S. Karthikeyan, C. Sanjeeviraja, Y. Iwai, "Structural, vibrational, thermal, and electrical properties of PVA/PVP biodegradable polymer blend electrolyte with CH3COONH$_4$", Vol. 19, No. 8, pp. 1105–1113,(2013).

[52] Raya Ali Abed, Majeed Ali Habeeb، Effect of chromium chloride ($CrCl_2$) on the electrical properties for (PVA-PVP-$CrCl_2$) films, Journal of Information Engineering and Applications, Vol.3, No.8, pp.1-8, (2013).

[53] R. V. Patil, M. R. Ranganath and B. Lobo," Optical and electrical properties of Cobalt chloride doped polyvinyllalchol polyvinylpyrrolidone blend" , AIP conference proceedings, Vol.1591, pp.135, (2014).

[54] B. Baraker, P. B. Hammannavar and B. Lobo, " Optical, electrical, thermal, propertis of cadmium chloride doped PVA-PVP blend" IP conference proceedings, Karnatak University, India, Vol.1665 A pp.1-3, (2015).

[55] K. Hemalatha, H. Somashekarappa and R. Somashekar, "Micro-Structure, Ac Conductivity and Spectroscopic Studies of Cupric Sulphate Doped PVA/PVP Polymer Compoeite", Scientific Research Publishing, Vol.5, pp.408-418, (2015).

[56] B. M. Baraker & B. Lobo, " Experimental study of PVA-PVP blend films doped with cadmium chloride monohydrate" , Indian Journal of pure & Applied physics, Vol.54, pp.634-650, (2017).

[57] S. K. Shahenoor Basha, K. Vijay Kumar, G. Sunita Sundari, and M. C. Rao, "Structural and Electrical Properties of Graphene Oxide-Doped PVA/PVP Blend Nanocomposite Polymer Films", Advances in Materials Science and Engineering, Vol.18, p. 11, (2018).

[58] Vanitha, Bahadur, S. Asath, Nallamuthu, Nallaperumal, Shunmuganarayanan, Athimoolam, Manikandan, "Studies on Conducting Polymer Blends: Synthesis and Characterizations of PVA/PVP Doped with CaCl ", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 18, No.3, pp. 1723–1729, (2018).

[59] A. G. Veena and B. B. Lobo, "Vibrational, Structural and Thermal Properties of $KMnO_4$ Doped PVA-PVP Blend" Recent Advances I, Materials Science and Biophysics, Vol.20 , pp.362-365, (2018).

[60] E. M. Abdelrazek, A. M. Abdelghany, A. E. Tarabiah and H. M. Zidan," AC conductivity and dielectric characteristics of PVA/PVP Nanocomposite filled with MWCNTs", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, (2019).

[61] R.S. Mahmood, S.A. Salman, N.A. Bakr,"Optical, Thermal Properties of Cadmium Chloride Reinforced PVA:PVP Blend Films", Journal of Polymer & Composites, Vol. 8, pp.46, (2020).

[62] Nuha A. Mohammed Saleh, Sabah A. Salman, " The Mechanical Properties of Manganese Chloride Salt Reinforced [PVA: PVP] Blend Films"، Journal of Thin Films, Coating Science Technology and Application, Vol. 8, pp.16-23,(2021).

[63] V. Siva, D. Vanitha, A. Murugan, A. Shameem and S. A. Bahadur, "Studies on Structural and Dielectric Behaviour of PVA/PVP/SnO Nanocomposites. Composites Communications",Vol.23, (2021).

[64] S. Jha, V. Bhavsar, K. P. Sooraj, M. Ranjan and D. Tripathi," Optical and Electrical Properties of ZnO Dispersed Polymer Nanocomposites Films", Advances in Sustainability Science and Technology, pp 237–252, (2022).

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

[66] 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).

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

[68] يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).

[69] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd, McGraw- Hill, New York, (2002).

[70] I. H. Khdayer, "Fabrication and Studing the Photoconducting Characteristics of in Sb Junction with Silicon as A Single Crystal Semiconductor", Ph. D Thesis, Baghdad University, (2005).

[71] B. M. Baraker & B. Lobo, " Experimental study of PVA-PVP blend films doped with cadmium chloride monohydrate", Indian Journal of pure & Applied physics, Vol.54, pp.634-650, (2016).

[72] 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, pp. 192-199, (2012).

[73] C. M. wolfe, N. Holouyak and G. B. Stillman, "Physical Properties of Semiconductor", prentice Hall, New York, (1989).

[74] I. H. Khdayer, "Fabrication and Studing the Photoconducting Characteristics of in Sb Junction with Silicon as A Single Crystal Semiconductor", Ph. D Thesis, Baghdad University, (2005).

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

[76] N. F. Mott, E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press, (1979).

[77] مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، الجزء الثاني، (1989).

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

[79] S. Shanthi, C. Subramanian and P. Ramasmy, "Investigation on the Optical Properties Undoped Fluorine Doped and Antimony Doped tin Oxide Films", Cryst. Res. Technol. Vol. 34, pp. 1037- 1046, (1999).

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

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

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

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

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

[85] A. Al-khodary, "Vibrational, Thermal, Optical, and Magnetic Investigations of PVA Films Filled with $FeCl_3$ and $CoCl_2$" , Physica B 404, pp. 1287-1294, (2009).

[86] M. A. Omer, "Elementary Solid State Physics", Addiso-We sly Publishing, (1975).

[87] F. A. Mustafa, "Optical Properties of NaI Doped Polyvinyl Alcohol Films", Int. Phys. Sci. Research, Vol.1, No.1, pp.1-9, (2013).

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

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

[90] R. J. Crawford, "Plastic Engineering", 2nd Edition, Pergman Press, UK., (1987).

[91] I. S. Ibrahim, "Physics (1) Heat and Properties of the Material and Sound" ,Mnchoat House Salary for University Research, Beirut, Lebanon, (1983).

[92] J. Comyn, "Polymer Permeability" ,Elsevier Applied Science Publishers LTD, (1985).

[93] E. Grimsehl, "A Textbook of Physics" ,Vol. 11, Blackie & Sons, London, (1994).

[94] H. J. Ott, , "Thermal Conductivity of Composite Materials" ,Plastics & Rubber Processing Applications, Vol. 1, No. 1, (1981).

[95] 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).

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

[97] Y. Sheng, S. Jiang and H. Tsao, "Effects of Geometrical Characteristics of Surface Roughness on Droplet Wetting", The Journal of Chemical Physics, Vol.27, pp. 234704-1–234704-7, (2007).

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

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

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

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

[102] Z. Han and A. Fina, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites", Progress in Polymer Science, Vol. 36, No7. pp. 914-944, (2011).

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

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

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

[106] 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).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[117] D. C. J. William, "Fundamentals of Materials Science and Engineering," John Wiley & Sons, Inc., (2003).

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

[119] W. David, and et al, "Metal Structure and Thermal Properties and Transactions," translated by Jafar Al-Haidari and Adnan Nama, Baghdad University of Technology (1989).

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

[121] 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).

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

[123] 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).

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

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

[126] M. Beiyue Preparation and properties of Al2O3–MgAl2O4 ceramic foams, Ceramics International • January2005.

[127] Li. Rooi Ping and et al Magnesium aluminate (MgAl2O4) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, Materials Research Bulletin Vol.36, pp.1417–1430, (2001).

[128] S. Kamath M. K. , Harish Kumar H. G., Chandramanil R. and Radhakirshna M. C. , "PVP Infuence on PVA crystallinity and Optical Band Gap", Scholar Research Library, Vol.6, No.2, pp. 18-21, (2015).

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

[130] R. M. Ahmed, "Optical Properties and Structure of Cobalt Chloride Doped PVA and Its Blend with PVP", World Scientific, Vol.28, No.5,pp.13, (2014).

[131] H.W. AbdAllah, "Studying the Particle Size Effect on Thermal Conductivity for Hybrid Particulate Composite", Diyala journal for pure science , Vol. 13, No. 1,pp.56, (2016).

[132] H. M. Zidan, N. A. El-Ghamaz, A. M. Abdelghany and A. Lotfy, "Structure and Electrical Properties of PVA/PVP Blend Doped with Methylene Blue Dye" Electrochemical Science, Vol.11, pp.9041-9056, (2016).

[133] 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).

[134] 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).

[135] B. M. Baraker, B. Lobo, "Multistage thermal decomposition in films of Cadmium chloride-doped PVA-PVP polymeric blend", Journal of Thermal Analysis and Calrimetry, Vol.134, pp.865-878, (2018).

[136] 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).

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

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

[139] M. T. Ramesan, V. K. Athira, P. Jayakrishnan and C. Gopinathan, "Preparation, Characterization, Electrical and Antibacterial Oroperties of Sericin/Poly(vinyl alchohoi)/Poly(vinyl pyrrolidone) Composite" Applied Polymer, pp. 1-10, (2016).

[140] R. Popielarz, C. K. Chiang, R. Nozaki,and J. Obrzut, " Dielectrice Properties of Polymer/Ferroelectric Ceramic Composites from 100 Hz to 10 GHz", American Chemical Society, Vol. 13, No.17, pp.5910-5915, (2001).

[141] S. M. M. Stowe, "Studying the dielectric and piezoelectric properties of polymer-ceramic composites" PVC-PZT, PhD thesis, College of Education - Ibn Al-Haytham, University of Baghdad, (2005).

[142] M. B. Nandaprakash, A. Manjunath and S. Rudrappa, "Studies on AC Electrical Conductivity of $CdCl_2$ Doped PVA Polymer Electrolyte", Advances in Condensed Matter Physics, (2013).

[143] 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).

[144] Y. Luo, X. Jiang, W. Zhang and X. Li, "Effect of Aluminium Nitrate Hydrate on the Crystalline, Therrmal and Mechanical properties of poly(vinyl alcohol) Film", Polymers and Polymer Composites,Vol. 23, No.8, pp.555-562, (2015).

[145] I. W. Watan, "Studying Some of the Mechanical & Thermal Properties of Polyester Reinforced with Ceramic Particles", Diyala Journal for Human Science, Vol. 37, pp. 180-197, (2009).

[146] 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).

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

[148] M. Pandey, G. M. Joshi and A. R. Polu, " Electrical performance of soft polymer ionic membranes with mono and multi polymer systems" , Karbala International Journal of Modern Science, Vol.1, No.4, pp.194-199, (2015).

[149] 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).

[150] 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).

[151] 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).

[152] 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

In this study, films of pure [PVA: PVP] polymeric blends reinforced with $CaCl_2.2H_2O$ salt with different weight ratios (10, 20, 30, 40, and 50) wt%) were prepared using the solution casting method. All polymeric blend film's optical, thermal, electrical (dielectric), mechanical, true density, apparent porosity, and water absorbency properties were studied. The effects of weight ratio of salt upon optical characteristics of films of reinforced polymeric blends was studied, as the transmittance and absorption spectra were recorded within the range of wavelengths (190-1100) nm, and it was found that the energy gap decreases with an increase of the salt's weight ratio. Results showed that the indirect electronic transitions are allowed.

The effects of salt weight ratio upon thermal characteristics of the films of reinforced polymeric blends was studied, and the practical results showed that the coefficient of thermal conductivity is increased with the increases in salt weight ratio. And the values of both the glass transition temperature and the crystalline melting temperature of the films of the reinforced polymeric blends change with the increase of salt weight ratio.

Effects of salt's weight ratio on electrical (dielectric) characteristics of films of reinforced polymeric blends was studied, and the practical results showed a decrease in the dielectric constant with an increase in frequency for all polymeric blends films, while the practical results also showed an increase in the alternating electrical conductivity with increasing frequency for all polymeric blends films, as well as an increase in both the dielectric constant and A.C electrical conductivity with an increase in the salt's weight ratio at same frequency.

The effects of salt weight ratio on mechanical characteristics (i.e. tensile, hardness, and impact) of the films of reinforced polymeric blends was studied, where we note the increase in the values of the tensile characteristics that have been represented by young's modulus and the ultimate tensile strength (at all weight ratios) of the reinforcement with $CaCl_2.2H_2O$ salt in comparison with the polymeric blend films [PVA:PVP] pure. The experimental results showed that the hardness (Shore D) is increased with increasing salt's weight ratio. The value of fracture energy and the value of the impact strength increase with the increase in salt's weight ratio.

The effect of weight ratio of salt on true density, apparent porosity, and water absorption of the films of reinforced polymeric blends was studied. The practical results have shown an increase of true density with increasing salt's weight ratio, that the apparent porosity is decreased with increasing salt's weight ratio, and that the water absorbance is decreased with increasing salt's weight ratio.

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

Preparation and Study of Some Physical Properties of the Polymeric [PVA:PVP] Blends Reinforced by Metallic Salt Powder

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

By

Rafed mahmood Abdallah

(B.Sc. in physics 2002)

Supervised By

Prof. Dr. Sabah Anwer Salman

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