جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

قسم الفيزياء

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

رسالة مقدمة الى

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

تقدمها

إكرام مهدي صبار الكرخي

بكالوريوس علوم فيزياء (٢٠١٥م)

بأشراف

أ. د.صباح انور سلمان

٢٠٢٢م ١٤٤٤هـ

بسم الله الرحمن الرحيم

(قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا

عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ)

(صدق اللّٰهُ العظيم)

سورة البقرة آية (32)

الأهداء

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

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

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

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

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

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

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

إكرام

شكر وتقدير

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

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

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

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

إكرام

الخلاصـــة

حضـرت أغشـية بـوليمر (PVA) النقيـة والمدعمـة بملـح $CdCl_2.H_2O$ بنسـب وزنيـة مختلفـة (1,3,5,7,9,11,13,15) wt%)) بأستعمال طريقة الصب. حيث تمت دراسة الخصـائص الحرارية والميكانيكية والكهربائية (العزلية) والبصرية والكثافة الحقيقية والمسامية الظاهرية والامتصاصية المائية لأغشية المتراكبات كافة.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الخصائص الحرارية لأغشية المتراكب (PVA-$CdCl_2.H_2O$)، واظهرت النتائج العملية أن معامل التوصيل الحراري يسلك سلوكاً غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف، وأن أغشية المتراكبات كافة تمتلك معامل توصيل حراري صغير جداً لذلك يمكن أن تكون بمثابة درع عازل للحرارة. وأظهر الفحص بجهاز المسعر الحراري التفاضلي (DSC) لأغشية المتراكب (PVA-$CdCl_2.H_2O$) بأن درجة الانتقال الزجاجي (T_g) تبدأ بالزيادة بشكل غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف. وأن درجة الانصهار البلورية (T_m) تسلك سلوكاً غير منتظم مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الخصائص الميكانيكية لأغشية المتراكب (PVA-$CdCl_2.H_2O$)، وأظهرت النتائج العملية بأن الصلادة (Shore D) تزداد مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف لتصل الى أعلى قيمة لها عند النسبة الوزنية (7wt%) ثم تقل مع زيادة النسبة الوزنية للملح المضاف. ووجد أن قيمة طاقة الكسر وقيمة مقاومة الصدمة تزدادان بزيادة النسبة الوزنية للملح المضاف. وكذلك تناقص قيم خصائص الشدّ المتمثلة بمتانة الشد القصوى ومعامل يونك لأغشية المتراكبات كافة (عند اغلب النسب الوزنية للتدعيم بملح $CdCl_2.H_2O$) بالمقارنة مع غشاء بوليمر (PVA) النقي.

تم دراسة تأثير النسبة الوزنية لملح $CdCl_2.H_2O$ المضاف على الخصائص الكهربائية (العزلية) لأغشية المتراكب (PVA-$CdCl_2.H_2O$)، واظهرت النتائج العملية تناقص ثابت العزل الكهربائي بزيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة، بينما أظهرت النتائج العملية ايضاً زيادة التوصيلية الكهربائية المتناوبة مع زيادة التردد ولأغشية المتراكبات كافة، وكذلك زيادة كلاً من ثابت العزل

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

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

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

قائمة المحتويات

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

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

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

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
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	متجة الموجة	cm^{-1}
Q	كمية الحرارة المنتقلة	J
k	معامل التوصيل الحراري	W.m/K
T_A, T_B, T_C	تمثل درجة حرارة القرص (A, B and C)	°C
e	كمية الطاقة (قرص لي)	$W.m^2/K$
d	سمك القرص (قرص لي)	m
r	نصف قطر القرص (قرص لي)	m
V	فرق الجهد على طرفي ملف المسخن	V
I	التيار الكهربائي المار في ملف المسخن	A
T_g	درجة الانتقال الزجاجي	°C
T_m	درجة الانصهار البلورية	°C
ε	سماحية المادة العازلة	Farad/m
q	الشحنه المخزونة	Coulmbs
ε_o	سماحية الفراغ	Farad/m
d_{dis}	المسافة الفاصلة بين اللوحين	m
C_o	السعه بوجود الفراغ	Farad
C'	السعة بوجود مادة عازلة	Farad
ε_r'	ثابت العزل الكهربائي	-

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

قائمة المختصرات

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

قائمة الجداول

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

قائمة الاشكال

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

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

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

الفصل الأول

المقدمة والدراسات السابقة

(1-1) المقدمة Introduction

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

(2-1) المواد المتراكبة Composite Materials

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

1- المادة الأساس (Matrix Material).
2- مواد التدعيم (Reinforcement Materials).
3- السطح البيني وقوة التلاصق (Interface and Bonding).

(1-2-1) المادة الاساس Matrix Material

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

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

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

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

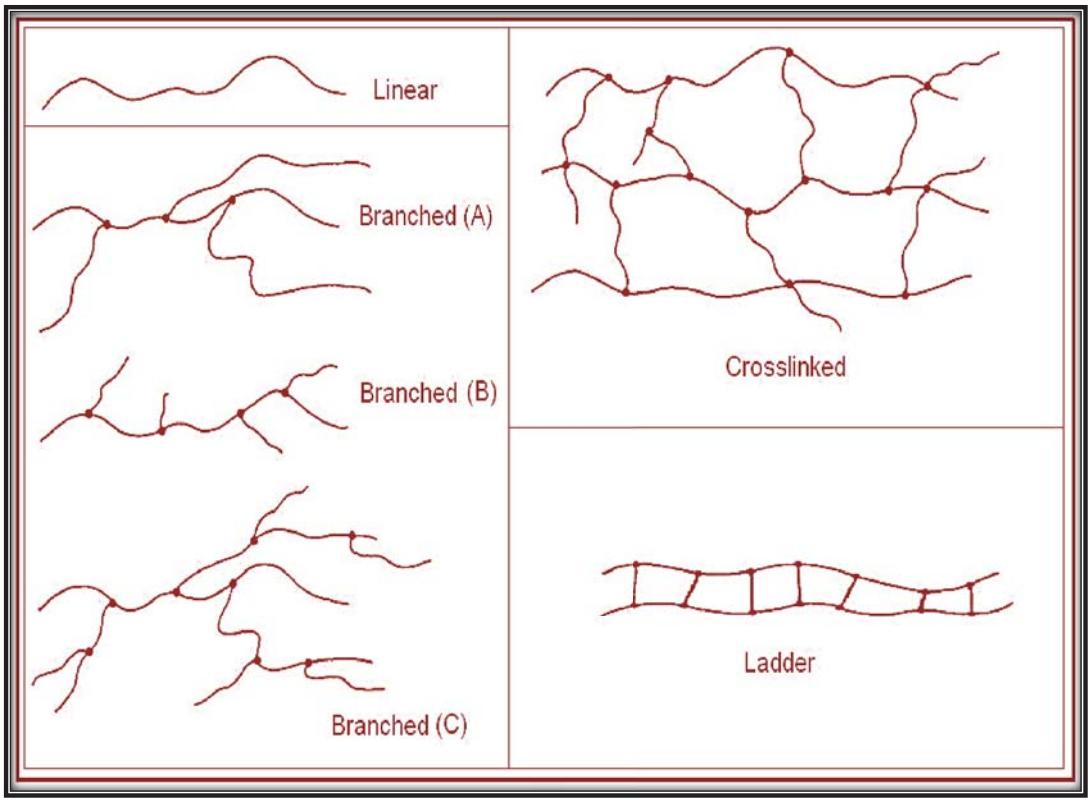
في هذا الصنف من المواد المتراكبة تكون المادة الأساس عبارة عن مادة سيراميكية عادة يتم التدعيم فيها بإستعمال الحبيبات اوالألياف القصيرة أو مايسمى (Whiskers) مثل الألياف المصنعة من نتريد البورون وكاربيد السيلكون. تمتاز هذه المتراكبات السيراميكية أن لها القابلية على تحمل درجات حرارة عالية، وإن هذا الامرهو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

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

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

(1-1-2-1) البوليمرات Polymers

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



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

تظهر للبوليمرات مميزات كثيرة أهمها [14]:

1- تكون ذات كلفة قليلة وسهلة الإعداد او التصنيع.

2- تعد البوليمرات من المواد المرنة.

3- تمتاز البوليمرات بأنها خفيفة الوزن.

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

5- تكون ذات تراكيب أكثر تعقيداً من المعادن والسيراميك.

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

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

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

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

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

تصنف البوليمرات الى تصنيفات عديدة وهي:

أولاً: التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات

Classification Depend on the Origins of Polymers

وتشمل [15]:

1- البوليمرات الطبيعية Natural Polymers

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

2- البوليمرات المصنعة (المحضرة) Synthetic Polymers

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

3- البوليمرات الطبيعية المحورة Modified Natural Polymers

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

ثانياً: التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمرات

Classification Depend on the Chemical Nature of the Polymers

وتشمل [15]:

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

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

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

ثالثاً: التصنيف المعتمد على تكنولوجيا البوليمرات

Classification Depend on the Polymers Technology

وتشمل [15]:

1- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

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

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

2- البوليمرات المتصلدة حراريا Thermoset Polymers

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

3- البوليمرات المرنة مطاطيا Elastomer polymers

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

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

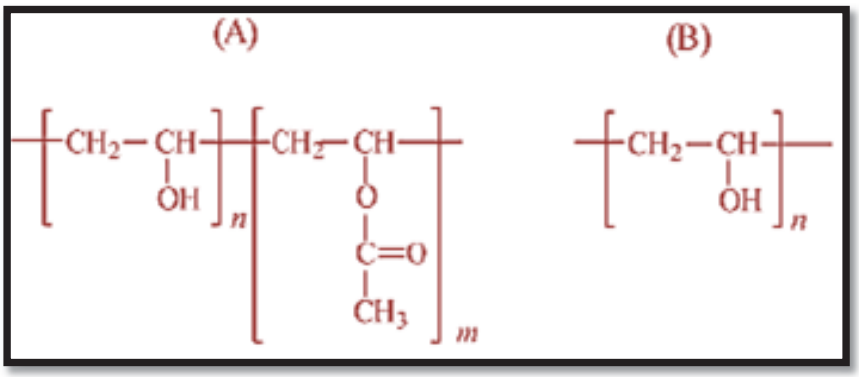
2- تكون جزيئات موادها ذات التواء عال جداً.

4- الألياف Fibers

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

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

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



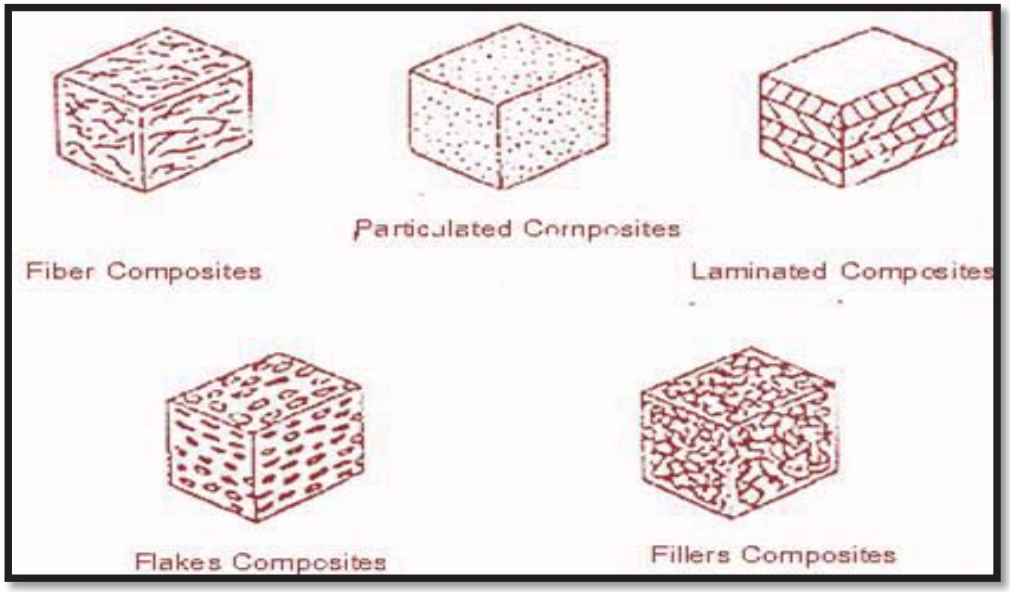
الشكل (2-1): الصيغة التركيبية لبولي فينيل الكحول [21]:

(A) تحلل مائي جزئي

(B) تحلل مائي كلي

(2-2-1) مواد التدعيم Reinforcement Materials

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



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

1-المواد المتراكبة المدعمة بالالياف

Fibers Reinforced Composite Materials

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

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

2- المواد المتراكبة المدعمة بالطبقات

Laminates Reinforced Composite Materials

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

3- المواد المتراكبة المدعمة بالتشتيت

Dispersion Reinforced Composite Materials

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

4- المواد المتراكبة المدعمة بالدقائق

Particulate Reinforced Composite Materials

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

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

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

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

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

مواد التقوية بوصفها فجوات داخل المادة الأساس فضلاً عن أن سلوك السطح البيني يؤثر على كيفية فشل المادة والشغل اللازم لتشققها وتمزقها. إن خصائص السطح البيني والكيفية التي يتصرف بها تعتمد بالدرجة الأساسية على إمكانية وقابلية المادة الأساس على تبليل مواد التقوية في حالة كون المادة الأساس سائلة في أثناء تصنيع المواد المتراكبة، وتسمى هذه الخاصية قابلية التبليل (Wett Ability) ويمكن أن تعرف على أنها المدى الذي يمكن للسائل عنده أن ينتشر على سطح صلب [28]. وأن السطح البيني يعتمد على نوع الربط (Bond) بين المادتين، ومن أهم أنواع الربط:

1- الربط الميكانيكي Mechanical Bonding

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

2- الربط الكيميائي Chemical Bonding

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

(3-1) الدراسات السابقة Previous Studies

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

تهدف الدراسة الحالية الى:

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

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