



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعه بغداد

كلية التربية للعلوم الصرفة-ابن الهيثم

قسم الفيزياء

تأثير المضافات على التحلل الحراري وعمر بقاء البوليمر

رسالة

مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم في جامعة بغداد

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علم المواد

من قبل الطالبة

ايمان نصر فاضل

بكالوريوس في علوم الفيزياء (كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم، 2015-2016م)

بإشراف

أ.م.د محمد عبد النبي ثجيل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(رَفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نَّشَأٍ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ ۙ)

صدق الله العظيم

آية 76 سورة يوسف

اقرار المشرف على الرسالة

اقر بأن اعداد هذه الرسالة الموسومة (تأثير المضافات على التحلل الحراري وعمر بقاء البوليمر) التي قدمتها الطالبة (ايمان نصر فاضل) تم بإشرافي في قسم الفيزياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم، وهي جزء من متطلبات نيل شهادته الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع

الاسم: د. محمد عبد النبي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2019 / 6 / 10

توصية رئيس القسم الفيزياء

بناء على التوصية المقدمة من الأستاذ المشرف احيل هذه الرسالة على لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع

الاسم: أ.د. سمير عطا مكي

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2019/ /

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة أننا اطلعنا على الرسالة الموسومة (تأثير المضافات على التحلل الحراري وعمر بقاء البوليمر) المقدمة من قبل الطالبة (ايمان نصر فاضل) وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها فوجدناها جديرة بالقبول ومستوفية لمتطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء وبتقدير (امتياز).

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. عبد الحميد رحيم مهدي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التاريخ: ٢٠١٩ / ٩ / ٢٥

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ.م. انعام وادي وطن

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التاريخ: ٢٠١٩ / ٩ / ٢٣

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. أوها م محمد حميد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة التكنولوجية / قسم العلوم التطبيقية

لتاريخ: ٢٠١٩ / ٩ / ٢٥

عضو اللجنة ومشرفا

التوقيع:

الاسم: د. محمد عبد النبي ثجيل

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التاريخ: ٢٠١٩ / ٩ / ٢٣

قت من قبل مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم - جامعة بغداد

توقيع:

عبد كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

اسم: د. حسن احمد حسن

رتبة العلمية: أستاذ

وان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

اريخ: ٢٠١٩ / ٧ / ٧

الاهداء

الى الغالين, أبي سندي... وأمي قرة عيني

الى إخواني وأخواتي الأعزاء...

الى رفقاء الدراسة...

والى كل من يرجو لي الخير...

اهديكم ثمرة جهدي المتواضع

ايمان

شكر وتقدير

وانا اختتم بحثي هذا، أحمد واشكر الله الذي وفقني في اتمامه، واود ان اتقدم بوافر الشكر والامتنان الى كادر مختبر (المواد للدراسات العليا)، ومختبر(فائق التوصيل للدراسات العليا) في قسم الفيزياء في كلية التربية للعلوم الصرفة(ابن الهيثم) لأتاحتهم لي الفرصة لإكمال العمل. كذلك لا يفوتني إلا ان أتقدم بالشكر الى الاستاذ (محمد عبد النبي) الذي افادني بملاحظات السديدة خلال مدة الدراسة.

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير متراكبات البوليمر المطاوع للحرارة المسمى بولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) والمشوب بالجسيمات النحاس المايكروية (Cu), أو أكسيد النحاس (CuO) وبنسبة وزنية 10% وذلك باستخدام الكلوروفورم كمذيب بطريقة الصب.

تمت دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للعينات المحضرة المتمثلة بالخصائص التركيبية (XRD, Optical Microscopy), الخصائص الحرارية (التوصيلية الحرارية, و الاستقرار الحراري, حساب طاقة التنشيط عند معدلات التسخين مختلفة, و تحديد عمر البقاء البوليمر), والخصائص البصرية (الامتصاصية, معامل الامتصاص, وفجوة الطاقة البصرية). وقد اشارت نتائج الخصائص التركيبية الى ان معدل حجم الدقائق للنحاس كان بحدود (360nm) و لأوكسيد النحاس كان بحدود (100nm), ولاحظنا من خلال صور المجهر الضوئي توزيع المادة المايكروية داخل المادة الأساس (البوليمر PMMA) بشكل متجانس.

بينما أظهرت نتائج الخصائص الحرارية ان اعظم توصيلية حرارية (0.25w/mk) للمترابك (PMMA/Cu) مقارنة مع (PMMA/CuO) و (PMMA) النقي, اما بالنسبة الى دراسة الاستقرار الحراري فقد استعين بمنحنيات قياس الوزني الحراري (TGA) للعينات المحضرة وبمعدلات تسخين مختلفة $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (4, 6, 10) حيث تبين ان (PMMA/CuO) يمتلك افضل استقرار حراري مقارنة مع (PMMA/Cu) و (PMMA) النقي. لحساب طاقة التنشيط عند مستويات تحول محددة وجد ان طاقة التنشيط تكون افضل قيمة للمترابك (PMMA/CuO) وكانت قيمتها (175kJ/mole) ويلي المترابك (PMMA/Cu) وقيمته (155kJ/mole), اما طاقة التنشيط ل (PMMA) فكانت (131kJ/mole), عند مستوى التحول 15% وهذا يبين تأثير اضافة (Cu, CuO), وكذلك تم حساب عمر البقاء للعينات عند مستوى التحول 15% وبالاعتماد على نتائج الفحص TGA حيث تبين ان اعلى زمن البقاء للمترابك (PMMA/CuO) ويلي (PMMA/Cu) ثم (PMMA) عند جميع درجات الحرارة. اضافة الى ذلك فان ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى تقليل عمر البقاء.

اما بالنسبة للخصائص البصرية فقد أظهرت النتائج ان اعلى قيمة للامتصاصية ومعامل الامتصاص كانت للمترابك (PMMA/Cu) مقارنة مع (PMMA/CuO), (PMMA) على التوالي. كما أظهرت النتائج ان قيمة فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المسموحة والممنوعة للبوليمر نقل عند التشويب ب (Cu, CuO), وان اقل قيمة لفجوة الطاقة كانت (0.7ev) للمترابك (PMMA/Cu).

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
المقدمة و الدراسات السابقة		الفصل الأول
1	المقدمة	1-1
3	البحوث و الدراسات السابقة	1-2
7	الهدف من الدراسة	1-3
الاعتبارات النظرية		الفصل الثاني
8	المقدمة	2-1
8	المفاهيم الأساسية	2-2
8	تركيب البوليمر	2-3
9	تصنيف البوليمر	2-4
9	التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات	2-4-1
10	التصنيف بناءً على الطبيعة الكيميائية للبوليمر	2-4-2
10	التصنيف المعتمد على سلوك البوليمرات مع ارتفاع درجة الحرارة	2-4-3
11	التصنيف بناءً على هيكل البوليمر	2-4-4
12	التصنيف يعتمد على تجانس البوليمرات	2-4-5
13	تصنيف البوليمرات بناءً على تفاعل البلمرة	2-4-6
14	عملية البلمرة	2-5
14	درجة البلمرة	2-6
14	المواد المترابطة	2-7
14	أنواع المترابكات	2-8
15	مترابكات الأساس البوليمري	2-9
16	البوليمرات والبلاستيك	2-10
16	الخصائص العامة للبولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA)	2-11
17	الخصائص التركيبية	2-12
17	حيود الأشعة السينية	2-12-1
17	معادله شيرر	2-12-2
18	الخصائص الحرارية	2-13
18	التوصيلية الحرارية	2-13-1
21	الانحلال الحراري	2-13-2
23	قياس التحليل الوزني الحراري (TGA)	2-13-3
24	عمر البقاء	2-14
24	الخصائص البصرية	2-15

25	مناطق الامتصاص	2-15-1
26	معامل الامتصاص (α)	2-15-2
27	الانتقالات الإلكترونية	2-15-3
الاجراء العملي		الفصل الثالث
30	المقدمة	3-1
31	المواد المستخدمة	3-2
31	راتنج البولى ميثيل ميثاكريلات (PMMA)	3-2-1
31	مسحوق النحاس	3-2-2
31	أوكسيد النحاس	3-2-3
31	تحضير العينات	3-3
32	الادوات و المعدات	3-4
33	القياسات التركيبية	3-5
33	قياسات حيود الأشعة السينية	3-5-1
34	المجهر الضوئي	3-6
34	الاختبارات الحرارية	3-7
34	اختبار التوصيلية الحرارية	3-7-1
35	قياس التحليل الوزني الحراري (TGA)	3-7-2
37	الاختبارات البصرية	3-8
37	التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية	3-8-1
النتائج والمناقشة		الفصل الرابع
39	المقدمة	4-1
39	الحيود الأشعة السينية	4-2
45	معادلة شيرر	4-2-1
45	الفحص بالمجهر الضوئي	4-3
47	التوصيلية الحرارية	4-4
47	الاستقرار والانحلال الحراري	4-5
52	طاقة التنشيط	4-5-1
57	التنبؤ بزمان البقاء (العمر)	4-5-2
62	الخصائص البصرية	4-6
62	الامتصاصية	4-6-1
63	معامل الامتصاص	4-6-2
64	فجوة الطاقة البصرية	4-6-3
الاستنتاجات والدراسات المستقبلية		الفصل الخامس
66	الاستنتاجات	5-1
67	الدراسات المستقبلية	5-2
68	المصادر	

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	العنوان	الشكل
2	التركيب الكيميائي للبولي (ميثيل ميثاكريلات) (PMMA)	1-1
12	تمثيلات تخطيطية لـ (a) الخطية (b) المنقرعة و (c) المتقاطعة و (d) تحدد الدوائر وحدات مكررة فردية.	1-2
15	مخطط التصنيف لمختلف الأنواع المترابكات	2-2
19	انتقال الحرارة بوساطة حركة الفونونات	2-3
20	رسم تخطيطي جهاز القرص لي	2-4
29	الانتقالات الإلكترونية: (a) المسموح بها مباشرة، (b) الممنوع مباشرة، (c) غير مباشر وغير مسموح به.	2-5
30	مخطط طريقة العمل والاختبارات المنجزة	3-1
33	جهاز (Shimadzu XRD - 6000)	3-2
34	الميكروسكوب الضوئي	3-3
35	الجهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي)	3-4
35	ابعاد العينات الاختبار التوصيل الحراري	3-5
36	جهاز قياس التحلل الحراري	3-6
37	تسجيل التوازن الحراري (recording thermobalance)	3-7
38	مطياف مرئي للأشعة فوق البنفسجية (UV)	3-8
40	نمط حيود الأشعة السينية ل PMMA	4-1
41	نمط حيود الأشعة السينية للنحاس (Cu)	4-2
42	نمط حيود الأشعة السينية لأوكسيد النحاس (CuO)	4-3
43	نمط حيود الأشعة السينية للمترابك (PMMA /Cu)	4-4
44	نمط حيود الأشعة السينية للمترابك (PMMA /CuO)	4-5
46	توزيع جزيئات النحاس في PMMA	4-6
46	توزيع جزيئات أوكسيد النحاس في PMMA	4-7
47	التوصيلية الحرارية (k_{th}) للمواد	4-8
49	منحنيات TGA لمترابك (PMMA) بثلاث معدلات تسخين	4-9
49	منحنيات TGA لمترابك (PMMA/Cu) بثلاث معدلات تسخين	4-10
50	منحنيات TGA لمترابك (PMMA/CuO) بثلاث معدلات تسخين	4-11
50	منحنيات TGA لمترابكات PMMA عند معدل تسخين $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$	4-12
51	منحنيات TGA لمترابكات PMMA عند معدل تسخين $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$	4-13

51	منحنيات TGA لمتراكبات PMMA عند معدل تسخين $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$	4-14
54	العلاقة بين لوغارتم معدلات التسخين ضد مقلوب درجات حرارة التحول الثابت لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA)	4-15
54	العلاقة بين لوغارتم معدلات التسخين ضد مقلوب درجات حرارة التحول الثابت لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/Cu)	4-16
55	العلاقة بين لوغارتم معدلات التسخين ضد مقلوب درجات حرارة التحول الثابت لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/CuO)	4-17
58	العلاقة الاستكمال $\text{Log}(t)$ و $10^3/T_c(K)$ ل (PMMA)	4-18
59	العلاقة الاستكمال $\text{Log}(t)$ و $10^3/T_c(K)$ ل (PMMA/Cu)	4-19
59	العلاقة الاستكمال $\text{Log}(t)$ و $10^3/T_c(K)$ ل (PMMA/CuO)	4-20
61	العلاقة بين عمر البقاء ودرجات الحرارة ل (PMMA)	4-21
61	العلاقة بين عمر البقاء ودرجات الحرارة ل (PMMA/Cu)	4-22
62	العلاقة بين عمر البقاء ودرجات الحرارة ل (PMMA/CuO)	4-23
63	تغير الامتصاصية لمتراكبات PMMA كدالة للطول الموجي	4-24
64	تغير معامل الامتصاص لمتراكبات PMMA كدالة للطول الموجي	4-25
65	فجوة الطاقة المسموحة للانتقال غير المباشر ل PMMA كدالة لطاقة الفوتون	4-26
65	فجوة الطاقة المسموحة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/Cu كدالة لطاقة الفوتون	4-27
66	فجوة الطاقة المسموحة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/CuO كدالة لطاقة الفوتون	4-28
66	فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA كدالة لطاقة الفوتون	4-29
67	فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/Cu كدالة لطاقة الفوتون	4-30
67	فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/CuO كدالة لطاقة الفوتون	4-31

قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	الجدول
2	الخصائص الفيزيائية للبولي مثيل ميثاكريلات	1-1
45	يبين الحجم الدقائق حسب معادلة ديبيي -شيرر	4-1
52	العلاقة بين قيم معدلات التسخين المختارة مع القيم المقابلة لدرجات الحرارة التحول لمستويات تحول مختلفة ل (PMMA)	4-2
53	العلاقة بين قيم معدلات التسخين المختارة مع القيم المقابلة لدرجات الحرارة التحول لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/Cu)	4-3
53	العلاقة بين قيم معدلات التسخين المختارة مع القيم المقابلة لدرجات حرارة التحول لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/CuO)	4-4
56	قيم طاقة التنشيط لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA)	4-5
56	قيم طاقة التنشيط لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/Cu)	4-6
56	قيم طاقة التنشيط لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/CuO)	4-7
57	قيم زمن التحلل عند مستوي التحول (5%) لمعدلات تسخين مختلفة ل (PMMA)	4-8
57	قيم زمن التحلل عند مستوي التحول (5%) لمعدلات تسخين مختلفة ل (PMMA/Cu)	4-9
58	قيم زمن التحلل عند مستوي التحول (5%) لمعدلات تسخين مختلفة ل (PMMA/CuO)	4-10
60	العمر المتوقع ل PMMA النقي	4-11
60	العمر المتوقع ل (PMMA/Cu)	4-12
60	العمر المتوقع ل (PMMA/CuO)	4-13

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
PMMA	البولي مثيل ميثاكريلات
Cu	النحاس
CuO	أكسيد النحاس
λ	الطول الموجي
θ	زاوية براك
β_{hkl}	تمثل FWHM وهو أقصى عرض عند منتصف الشدة
D	مقاس البلورات حسب معادلة ديبيي شيرر
K	ثابت شيرر (وهو عدد دون وحدات ومقداره بحدود (0.9))
dT / dx	معدل انتقال الحرارة لوحده المسافة
k_{th}	التوصيلية الحرارية
q	التدفق الحراري
γ	الوزن المادة الفعالة
M_0	الكتلة الأولية
M_f	الكتلة النهائية
E_a	الطاقة التنشيط
β	معدل التسخين
TGA	قياس الوزني الحراري
T_0	درجة الحرارة الابتدائية
T_c	نقطة الشروع بالفقدان عند معدل التسخين معين
UV	الأشعة فوق البنفسجية
α	معامل الامتصاص
E_g	فجوة الطاقة البصرية



الفصل الاول



المقدمة

والدراسات السابقة



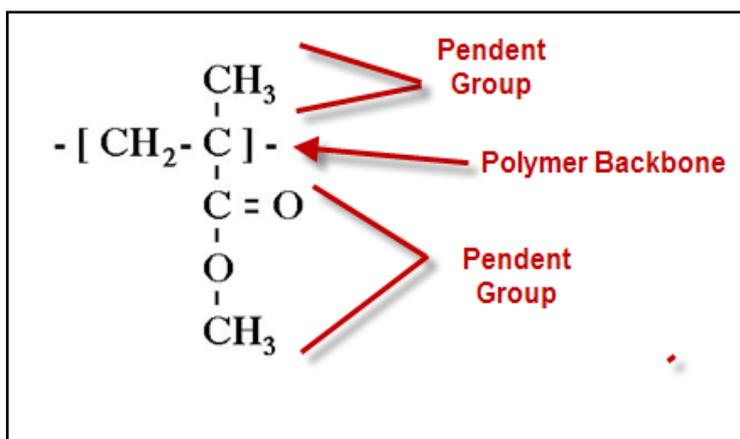
1-1 المقدمة (Introduction):-

تتطلب التقنيات الحديثة العديد من الخصائص غير المتوفرة في المواد الأخرى [1]، وقد عملت البوليمرات دورًا مهمًا جدًا في العديد من مجالات الحياة اليومية نظرًا لمزاياها مقارنة بالمواد التقليدية [2-3]، يحول المهندسون والمصممون اليوم خواص البوليمرات بسهولة، لأنها تمتلك عددًا من الميزات التي لا تتوفر في أي من مواد أخرى. تتميز البوليمرات بمقاومتها للتآكل، المرونة، ثبات اللون، سهولة المعالجة، الخفة، إلخ [4-5].

ازداد تطور علم البوليمرات في السنوات الأخيرة و يسعى العلماء إلى إنتاج بوليمرات غير مكلفة ومرنة ومتعددة الاستخدامات. وهي تستخدم في السكن والمعدات الكهربائية والسيارات والتطبيقات الصناعية المختلفة [6-7].

لقد حلت البوليمرات محل المعادن في العديد من التطبيقات في كونها مستقرة كيميائياً ومقاومة للتآكل حيث يتم تصنيع معظم البوليمرات حاليًا كمواد خفيفة الوزن صلبة ورغوة وتستخدم كعوازل بسبب انخفاض الموصلية الحرارية والكهربائية. ولا تمتلك البوليمرات تقريبًا أي إلكترونات حرة، إلا أن الاختراقات العلمية والتقنية الحديثة نجحت في إنتاج بعض التعديلات العادية عليها وجلبت إلى جيل جديد من البوليمرات التي تجمع بين الخصائص الكهربائية للمواد الموصلة وشبه الموصلة والميكانيكية والكيميائية للبوليمر [7-8].

يعد البولي ميثاكريلات (PMMA) Poly (methyl methacrylate) من البوليمرات الزجاجية المهمة صناعياً حيث بدأ إنتاجه منذ أكثر من نصف قرن وهو احد أنواع المواد البلاستيكية الشائعة غير المتبلورة [9]. هو عبارة عن راتنج أكريليكي صناعي معد من حمض الاكريليك أو مشتق من حمض الاكريليك. هو بوليمر غير قابل للتحلل مع شفافية جيدة، وقوة ميكانيكية، مقاومة كيميائية، عديم اللون، مقاوم للتآكل بالإضافة الى خصائص العزل الكهربائي والحراري الجيد. البلاستيك الاكريليك لديها مقاومة قوية للطقس ويستخدم في العدسات، قمره قيادة الطائرات، أطقم الأسنان والزجاج الأمامي لتصنيعها بسهولة وغير مكلفة [10]. وهو يستخدم ايضا في تطبيقات هائلة في السيارات و الأجهزة المنزلية [11-12]. وهو يوجد على شكل مسحوق ليس له القابلية على الذوبان بالماء وإنما يذوب في الكلوروفورم، وان الصيغة الكيميائية للبوليمر هي: $CH_2=C(CH_3)COOH_3$ كما في الشكل رقم (1-1)، ومن أهم خصائصه الفيزيائية هي: كما في الجدول رقم (1-1) [13].



الشكل (1-1): التركيب الكيميائي للبولي (ميثيل ميثاكريلات) (PMMA).

الجدول (1-1): الخصائص الفيزيائية للبولي ميثيل ميثاكريلات.

PMMA	الخاصية
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}_3$	الصيغة الكيميائية
$(1.15-1.19) \text{ g/cm}^3$	الكثافة
$(0.3-2) \%$	امتصاص الماء
$(213) ^\circ\text{C}$	نقطة الانصهار
$(105) ^\circ\text{C}$	درجة الحرارة الانتقال الزجاجية
$(1.49-1.498)$	معامل الانكسار

تعد المواد المترابطة ذات الأساس البوليمري واحدة من أكثر أنواع المواد المترابطة شيوعاً، وهي من المواد الحديثة التي تؤدي دوراً أساسياً في معظم التطبيقات الهندسية والتكنولوجية، لما تمتاز به من خفة الوزن، المتانة العالية، ويمكن تشكيلها بأشكال واحجام مختلفة فهي لا تصدأ ولا تتآكل وتقاوم الرطوبة والمواد الكيميائية، عازلة جيدة وكلفتها واطئة ولذلك ازداد توجه العلماء والباحثين المختصين لتحضير هذه الأنواع من المواد ودراستها والتعرف على خصائصها المتغيرة تبعاً لخصائص المواد الداخلة في تحضيرها والظروف البيئية المحيطة بها وغيرها من

العوامل المؤثرة عليها [14]. ويمكن ان تكون المادة الأساس في المتراكبات البوليمرية اما مطاوعة للحرارة (Thermoplastic) مثل البولي ميثيل ميثاكريلات, البولي اثلين, البولي بروبيلين او متصلدة بالحرارة (Thermosetting) مثل راتنج البولي استر والايوكسي فتستعمل هذه المواد في مجالات صناعية عديدة [15].

1-2 البحوث و الدراسات السابقة (Research and previous studies):

تم الاهتمام في السنوات الأخيرة للبحث على البوليمرات والمتراكبات البوليميرية التي تستخدم في التطبيقات الحرارية والكهربائية والميكانيكية والبصرية, ويمكن ان نذكر نظرة موجزة عن الأبحاث الحديثة المتعلقة بهذا العمل على النحو الآتي:-

في عام (2000) اهتم الباحث (Duncan M.) واخرون بنشر مقالة استعرضوا فيها تطبيقات القياس الوزني الحراري في البوليمرات, وكيفية الاستفادة من هذه التقنية والأجهزة المستخدمة لتقدير الاستقرار الحرارية (Thermal Stability) للبوليمرات والتنبؤ بعمرها الزمني [16].

في عام (2004) درست الباحثة (Widad) التحلل الحراري لبعض أصناف البولي اثلين عالي الكثافة باستخدام (TGA) بمعدلات تسخين مختلفة وحساب طاقة التنشيط عند مستويات تحول محددة حيث اظهرت النتائج ان طاقة التنشيط تقل عند الانتقال الى مستويات تحول كبيرة دلالة على حدوث التحلل الشامل وكذلك تم حساب عمر البقاء من خلال استقراء العلاقة بين الزمن ودرجة الحرارة [17].

في عام (2005) اهتم الباحث (Laachachi A.) بدراسة تأثير اضافة TiO_2 و Fe_2O_3 النانوية على الخصائص الحرارية PMMA المحضرة بطريقة الصب باستخدام القياسات (TGA,DSC) تحت الظروف الجوية وأظهرت النتائج بدا الاستقرار الحراري للبوليمر قد تحسن بشكل كبير [18].

في عام (2010) اهتم الباحث (فراس) واخرون بدراسة تأثير اضافة اوكسيد التيتانيوم على التوصيلية الحرارية لكل من البولي ميثيل ميثاكريلات والبولي كاربونيت و البولي ستايرين وبنسب وزنية % (0.1,0.2,1.8,1.9) من ثنائي أوكسيد التيتانيوم, واظهرت النتائج الى ان التوصيلية الحرارية تزداد بزيادة نسبة تركيز ثاني اوكسيد التيتانيوم [19].

في عام (2011) اهتم الباحث (Abdul-Muhsien M.) وآخرون بتحضير المترابكات (PMMA/TiO₂) بنسب وزنية مختلفة (0,40,60) Wt% من TiO₂ حيث تمت دراسة الخصائص البصرية للمترابكات المحضرة لمدى من الأطوال الموجية (300-850)nm وظهرت النتائج حدوث زيادة في معامل الامتصاص مع زيادة النسب الوزنية من TiO₂ ونقصان في فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع [20].

في عام (2013) اهتم الباحث (Aldosari M.) وآخرون بتحضير مترابك PMMA/Graphene بطريقة البلمرة (Polymerization) حيث تمت دراسة المترابك من خلال (XRD, TGA) ولوحظ من (XRD) ظهور قمة عريضة عند المسافة البينية $d=3.4\text{\AA}$ بالنسبة لرفائق الكرافين وقمة حادة عند المسافة البينية $d=7.1\text{\AA}$ بالنسبة لأوكسيد الكرافين، أما بالنسبة للمترابك فإن القمة ستزاح درجة أو درجتين. أما نتائج (TGA) التي أجريت تحت جو النيتروجين فقد أظهرت تحسناً في الخصائص الحرارية [21].

في عام (2013) اهتم الباحث (AL-Ammar K.) وآخرون بتحضير المترابكات (PMMA/CrCl₂) بطريقة صب المحلول وبنسب وزنية مختلفة (0,1,2 and 3) Wt% حيث تمت دراسة الخصائص البصرية للمترابكات المحضرة وظهرت النتائج حدوث زيادة في الامتصاصية، معامل الامتصاص مع زيادة النسب الوزنية من CrCl₂ ونقصان في فجوة الطاقة البصرية [22].

في عام (2014) اهتم الباحث (Nabawia A. El-Zaher) وآخرون بدراسة التحليلات الحرارية والتركيبية PMMA/TiO₂ النانوية باستخدام (DSC, TGA, XRD)، وظهرت النتائج تغيرات في انتقال درجة الحرارة الزجاج (Tg) وشكل ومساحة القمم الحرارية التي نسبت إليها إلى درجات مختلفة من التبلور وأظهرت نماذج XRD شحداً للقمم بتركيزات مختلفة من مسحوق nano-TiO₂ مع PMMA. وأن مسحوق نانو TiO₂ مع PMMA تحسين الاستقرار الحراري للبوليمر، مما يؤدي لتطبيقات تكنولوجية مثيرة للاهتمام [23].

في عام (2014) اهتم الباحثان (Hamed and Rahen) بدراسة الخصائص البصرية لمترابكات PMMA/Ag المحضرة بطريقة صب المحلول وبنسب وزنية (5, 9, 13)Wt%. وأوضحت النتائج حدوث زيادة في معامل الامتصاص مع زيادة نسبة Ag المضافة [24].

في عام (2014) اهتم الباحثان (Jasem and Isured) بدراسة التوصيلية الحرارية لمتراكبات PMMA/Al₂O₃ وبنسب وزنية (1,2,3) Wt% وظهرت النتائج زيادة التوصيلية الحرارية [25].

في عام (2015) اهتم الباحث (Wei Yu) واخرون بدراسة الخصائص الحرارية للبولي مثيل ميثا كريلات PMMA المشوب بجسيمات النحاس النانوية باستخدام (XRD, TGA) بمعدل تسخين (10°C/min) في مدى من الدرجات الحرارة (30-600)°C تحت جو النيتروجين وظهرت النتائج ان أنماط حيود الأشعة السينية للجسيمات النحاس النانوية تحتوي ثلاث قمم الحيود قوية. اما نتائج (TGA) أظهرت ان فقدان الوزن الكلي ومراحل الانحلال انخفضت تدريجيا مع الزيادة الجسيمات النانوية وكذلك ارتفاع التوصيلية الحرارية ل PMMA/CU مقارنة مع PMMA النقي وان النحاس النانوي لديه إمكانيات كبيرة في تعزيز خصائص النقل الحراري للبوليمر في تطبيقات المستقبل [26].

في عام (2015) اهتم الباحث (Sohaib) بدراسة الصفات الحرارية والميكانيكية وعمر الأداء لبوليمر PVC باستخدام (TGA, TMA) بمعدلات تسخين مختلفة (2, 5, 10, 20, 40) °C/min لنماذج جاهزة حيث أظهرت النتائج بواسطة منحنيات TGA وحساب طاقة التنشيط لمستويات تحلل مختلفة عند مستوى التحلل 30 % عندها اصبحت ميكانيكية التحلل مستقرة كانت طاقة التنشيط للأنايبب المصرية وأبواب الفرات لها القيمة نفسها (108 KJ/mole) بينما كانت (101.39 KJ/mole) للأنايبب السعودية (98.35KJ/mole) لأبواب النوفال, وكذلك أظهرت نتائج الاختبار ان العمر الافتراضي يقل بزيادة درجة الحرارة. اما نتائج الفحص الميكانيكي الحراري TMA فقد اظهرت أن الأنايبب السعودية تمتلك قيمة تحول زجاجي (T_g) ودرجة لدونة (T_s) أعلى من الأنايبب المصرية بينما الأبواب كانت قيمها متقاربة [27].

في عام (2016) اهتم الباحث (Japc D.) واخرون بدراسة تأثير اضافة ZnO على السلوك الحراري للبوليمر PMMA باستخدام (TGA) وظهرت النتائج ان اضافة ZnO الى PMMA هنالك تأثيران معاكسان أي اضافة ZnO في PMMA يجعل المترابك مستقرا حراريا, وقد فسر ذلك على ان ZnO يعمل كعائق الاستاتيكي الذي تسببه ZnO لحركة سلسلة البوليمر وامتصاص الحرارة من قبل ZnO [28].

في عام (2016) اهتمت الباحثتان (نور ونجيبه) بدراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات نانوية ل PMMA/ZrO₂ بطريقة صب المحلول وتم تحضير المتراببات النانوية

بكسور وزنية مختلفة (1,1.5,2.5,3.5)wt% وظهرت النتائج زيادة في قيمة الصلادة وكذلك أظهرت نتائج الخصائص الحرارية زيادة التوصيلية الحرارية بزيادة نسبة ZrO_2 [29].

في عام (2018) اهتم الباحث (Janković Z.) وآخرون بدراسة الخصائص الحرارية لبوليمر PMMA المشوب بمسحوق النحاس باستخدام (TGA) وأظهرت النتائج أن الثبات الحراري لمترابك PMMA/Cu قد تحسن مقارنة بالبوليمر النقي بسبب وجود حشو مسحوق النحاس [30].

1-3 الهدف من الدراسة (The Aim of the Study):-

تهدف الدراسة الى :-

- تحضير ودراسة مادة متراكبة مكونة من راتنج البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) والمشوب بمسحوق النحاس واكسيد النحاس كلا على حدة وبنسبة وزنية وهي (10%)Wt.
- دراسة الخصائص التركيبية: (XRD ، Optical Microscopy).
- دراسة الخصائص الحرارية: وتشمل (التوصيلية الحرارية، الاستقرار الحراري, حساب طاقه التنشيط عند معدلات تسخين مختلفة).
- تحديد عمر بقاء الافتراضي لهذه المواد.
- اجراء مقارنة بين الخصائص أعلاه بالاستناد الى نوع مادة الإضافة وحسب النسبة الوزنية المضافة.
- دراسة بعض الخصائص البصرية: (الامتصاصية, معامل الامتصاص, فجوة الطاقة البصرية).



الفصل الثاني



الاعتبارات النظرية



2-1 المقدمة (Introduction) :-

نتناول في هذا الفصل الجانب النظري لموضوع البحث الذي يتضمن القوانين والمعادلات التي استخدمت في البحث الحالي وكذلك يتضمن دراسة بعض الخصائص الفيزيائية .

2-2 المفاهيم الأساسية:-

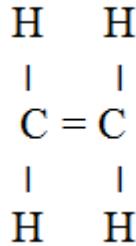
البوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة تم تكوينها عن طريق ربط أعداد كبيرة من جزيئات صغيرة. إن الجزيئات الصغيرة التي تتحد مع بعضها البعض لتشكيل جزيئات مكررة تسمى مونومرات (monomers)، وتسمى التفاعلات التي تجمع بينها بالتبلمر (polymerizations). قد يكون هناك مئات أو آلاف أو عشرات الآلاف أو أكثر من جزيئات المونومر (monomer) المرتبطة معاً في جزيء بوليمر [31].

تستخدم البوليمرات في مجموعة واسعة من التطبيقات مثل الطلاء ، والمواد اللاصقة، والمواد الهندسية والهيكلية ، للتعبئة ، وبعض الملابس. هناك الآن طلبات متزايدة للمواد عالية التخصص لاستخدامها في التطبيقات البصرية والإلكترونية وتم تحديدها على أنها تتمتع بإمكانيات خاصة في هذا الصدد [32].

2-3 تركيب البوليمر:-

بما أن معظم البوليمرات عضوية في الأصل فيجب مراجعة بعض المفاهيم الأساسية المتعلقة ببنية جزيئاتها، أولاً العديد من المواد العضوية هي هيدروكربونات، أي أنها تتكون من الهيدروجين والكربون. علاوة على ذلك، فإن الروابط بين الجزيئات تساهمية. تحتوي كل ذرة كربون على أربعة إلكترونات يمكن أن تشارك في الرابطة التساهمية، في حين أن كل ذرة هيدروجين تحتوي على إلكترون واحد فقط [33].

توجد رابطة تساهمية واحدة عندما تسهم كل من ذرات الترابط في إلكترون واحد، تتضمن الروابط الثنائية والثلاثية بين ذرتين C مشاركة اثنين وثلاثة أزواج من الإلكترونات مثل، C_2H_4 ، كما هو الحال في الشكل الآتي [34].



الروابط الثنائية والثلاثية بين الجزيئات تشير إلى حالة غير مشبعة [35].

2-4 تصنيف البوليمرات:-

هناك عدة طرائق لتصنيف البوليمرات بناء على بعض الاعتبارات الخاصة ؛ فيما يأتي هناك بعض التصنيفات الشائعة للبوليمرات هي:

2-4-1 التصنيف المعتمد على مصادر البوليمرات :-

يتضمن هذا النوع ثلاث فئات فرعية هي:

أ - البوليمرات الطبيعية:

هذه البوليمرات هي مركبات، والتي تأتي من الحيوانات أو النباتات. مثل النشا والبروتينات والسليولوز والصوف وبعض الراتنجات والمطاط.

ب - بوليمرات شبه اصطناعية:

والأمثلة المعتادة لهذه الفئة الفرعية هي مشتقات السليولوز مثل أسيتات السليولوز ونترات السليولوز، إلخ.

ج - البوليمرات الاصطناعية:

يتم تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة وتمثل البوليمرات الصناعية الأكثر أهمية، وتشمل البلاستيك، والجلود الاصطناعية، وأقمشة النايلون، والمطاط الصناعي (Buna - S)، وبعض الأصباغ الأخرى [36].

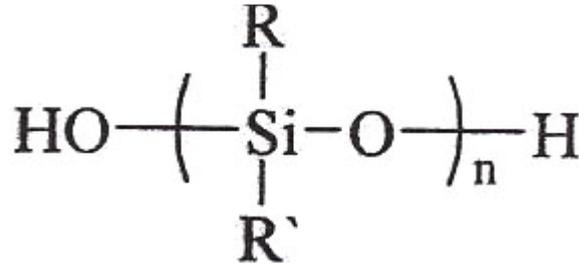
2-4-2 التصنيف بناءً على الطبيعة الكيميائية للبوليمر:-

يتضمن هذا النوع ثلاث فئات فرعية هي [33].

أ - البوليمرات العضوية: تمثل ذرة الكربون العنصر الأساسي في تركيب هذا النوع من البوليمرات.

ب - البوليمرات غير عضوية: تتكون سلسلة البوليمر الرئيسية في هذا النوع من عناصر غير عضوية مثل (Si، N، P-N، B-N)، مثل بوليمرات السليكون.

ج - العضوية - البوليمرات غير العضوية , مطاط السيليكون.



2-4-3 التصنيف المعتمد على سلوك البوليمرات مع ارتفاع درجة الحرارة:-

1- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastics

يتضمن هذا التصنيف البوليمرات التي تتغير صفاتها بتأثير الحرارة , فبتأثير الحرارة تتحول إلى منصهرات, عندما تقترب درجة الحرارة من درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Glass Transition (Tg) تصبح مرنة ولينة ثم تزداد مرونتها بتحولها إلى منصهرات ذات لزوجة؛ وسبب ذلك يعود لكون السلاسل البوليمرية في المنصهر تصبح حركتها حرة, وعند انخفاض درجة حرارة المنصهر تمر المادة بجميع المراحل السابقة فتسترجع حالتها الصلبة القوية؛ بسبب تقييد حرية الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية, وتصبح مقتصرة على الحركة الموضوعية فقط [37]. بصورة عامة ان خواص البوليمرات المطاوعة للحرارة يمكن ان تتغير بتغير طول السلاسل المنفردة, أي بمعنى تغيير هيئة وشكل هذه السلاسل, المجاميع الجانبية على السلاسل, والحلقات الجزئية للعمود الفقري للسلسلة وقوى فاندرفالز (Vander Waals Forces) القوية ما بين السلاسل جميعها تزيد من درجة حرارة الانصهار, ومن الامثلة على بوليمرات هذا الصنف البولي مثيل ميثا اكرليت (PMMA) والبولي اثيلين (Polyethylene) والبولي بروبيلين (Polypropylene) والبولي ستايرين (polystyrene) [38] .

2- البوليميرات المتصلدة حراريا (غير المطاوعة للحرارة) Thermosetting polymers

هي البوليميرات التي في حالة تعرضها للحرارة فانها تواجه تفاعلات غير معكوسة, ولذلك فان تعرضها الى الحرارة او الضغط لا يتسبب في تلينها لان الحرارة تؤدي الى التشابك الكيميائي للراتنج البوليمري والحصول على التصلد الحراري وبذلك لا يمكن اعادة الراتنج الى وضعة الأصلي بصوره معكوسة سواء اكانت بالحرارة او التبريد [39]. وترتبط الجزيئات في هذا النوع من البوليميرات باواصر تساهمية قوية ضمن خاصية الربط التقاطعي (-Cross Linking), مما يؤدي الى تكون سلاسل بوليمرية ذات تركيب شبكي ثلاثي الابعاد وتكون هذه السلاسل مرتبطة ومتشابكة مع بعض بأكثر من موقع وتنتج من هذه العملية أي التقاطع هذه بعض الجزيئات المتفرعة وهي لا تزال قابلة للذوبان, ولكن باستمرار التفاعل لمدة زمنية أطول يبدأ البوليمر بالتصلد تدريجيا [40]. ومن الامثلة على بوليمرات هذا النوع واهمها هي راتنجات البولي استر غير المشبع (Unsaturated Polyester Resins), وراتنجات الفينول فورمالديهايد (PF) بنوعها (النوفولاك) (Novolac) والريسول (Resol), وراتنج الايبوكسي (Epoxy Resin) [36].

3- البوليميرات المرنة المطاطية Elastomers

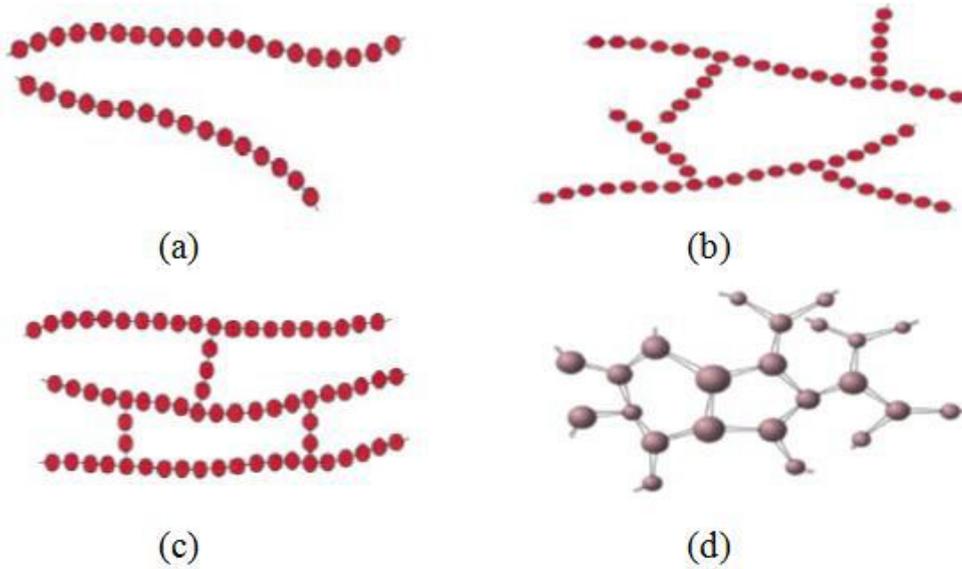
هي واحدة من المواد المطاطية التي يمكن أن تمتد إلى ضعف طولها الأصلي والعودة إلى طولها (الأصلي) ومن امثلتها المطاط الطبيعي والبولي يوريثان (polyurethane) [41-42].

4-4-2 التصنيف بناء على هيكل البوليمر:-

- 1- البوليميرات الخطية: في هذه البوليميرات تكون الوحدات التركيبية مرتبطة مع بعضها بشكل خطي متواصل وتحتوي على قوة ربط فان در فالز بين السلاسل كما هو موضح في الشكل (1-2) (a). أمثلة: البوليسترين والبولي (كلوريد الفينيل) والنايلون والبولي إيثيلين.
- 2 - البوليميرات المتفرعة: تتكون البوليميرات المتفرعة اما بسبب استخدام مونومرات متعددة المجاميع الفعالة او بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية, تكون جزيئة البوليمر بشكل متفرع ويختلف التفرع من حيث طول الفرع الجانبي وموقعة على السلسلة البوليمر فقد تكون هذه الفروع مرتبة بشكل صليبي على السلسلة الرئيسية او بشكل مشطي او سلمي كما هو موضح في الشكل (2-1b). مثل (LDPE) و (HDPE).

3 - البوليمرات المتشابكة: السلاسل متصلة بوساطة روابط تساهمية, غالباً ما يتحقق بإضافة جزيئات أو ذرات تشكل روابط تساهمية بين السلاسل، كما في الشكل (c 2-1) فهناك العديد من أنواع المطاط يمتلك هذا التركيب.

4- البوليمرات الشبكية: كما هي موضحة بالشكل (2-1d) [44-45].



الشكل (2-1): تمثيلات تخطيطية لـ (a) الخطية (b) المتفرعة و (c) المتقاطعة و (d) تحدد الدوائر وحدات مكررة فردية [43].

2-4-5 التصنيف المعتمد على تجانس البوليمرات:-

1. البوليمرات المتجانسة (Homo Polymers):

إذا كان البوليمر يحتوي على نفس النوع من المونومرات (monomers) فإنه يقال أنه هو بوليمر متجانس، كما هو الحال في poly(therphethals)ethylene.



2 - البوليمرات المشتركة (Copolymers):

عندما تكون لبنات بناء البوليمر أكثر من نوع واحد، كما هو الحال في البوليمرات.

أ) المنتظمة:

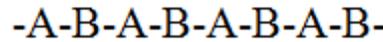


ب) بوليمر عشوائي (مطاط) يحتوي على توزيع عشوائي لوحدات المونومر (monomer) مثل،



3- المتناوبة (Alternate):

تصنع بعض البوليمرات مثل النايلون (6,6) من اثنين من المونومرات (monomers)، ولكن يجب أن يتناوب هذان النوعان من المونومرات (monomers) إذا كانا سينتجان بوليمراً واحداً بحيث يتم تعريف هذه الأنواع من البوليمرات أيضاً على أنها بوليمرات متجانسة.



4 – الخلائط البوليمرية (Polymer Blends): تحتوي على اثنين أو أكثر من أنواع البوليمرات [45-46].

2-4-6 تصنيف البوليمرات بناء على تفاعل البلمرة:-

1. بوليمرات التكتيف.
2. بوليمرات الإضافة مثل البوليسترين.
3. التصنيف القائم على آلية نمو السلسلة .

تتضمن نوعين هما:

أ. بلمرة النمو المتسلسل.

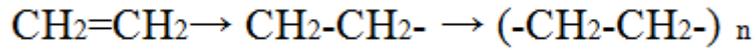
ب. بلمرة النمو الخطوي [46].

2-5 عملية البلمرة (Polymerization Process):-

إن عملية تحويل المونومرات (monomers) دون إجراء أي تغيير في البنية الأصلية للجزيئات، حيث تتضمن عملية نقل الجزيئات منخفضة الوزن (المونومرات) إلى المواد ذات الوزن الجزيئي العالي. تتضمن هذه العمليات مجموعتين:

1 - بلمرة إضافة.

وتسمى أيضا بلمرة نمو السلسلة. حيث يتكون البوليمر في المراحل الأولى. كما في بلمرة الإيثيلين إلى البولي إيثيلين [45].

**2- بلمرة تكاثف .**

على النقيض من البلمرة الإضافة، حيث تسمى بلمرة النمو الخطوي، ويتشكل البوليمر في المراحل الأخيرة من عملية البلمرة، مثل البوليستريرات [47].

2-6 درجة البلمرة (Degree of Polymerization):-

(n) = تسمى درجة البلمرة [48].

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

2-7 المواد المترابطة (Composites Material s):-

المواد المترابطة هي عبارة عن خليط يتكون من مادتين أو أكثر دون حصول تفاعل كيميائي فيما بينها. تختلف خصائص المترابك عن خصائص مادته [49]. وتتكون من طورين أساسيين أحدهم يسمى مرحلة الأساس والأخرى يسمى طور التقوية [43].

2-8 أنواع المترابكات (Types of Composites):-

يمكن تقسيم أنواع المترابكات بحسب نوع مادة الأساس إلى: [43-50].

1. المترابك ذو الأساس المعدني (MMCs).

2. المتراكب ذو الأساس السيراميكي (CMCs).

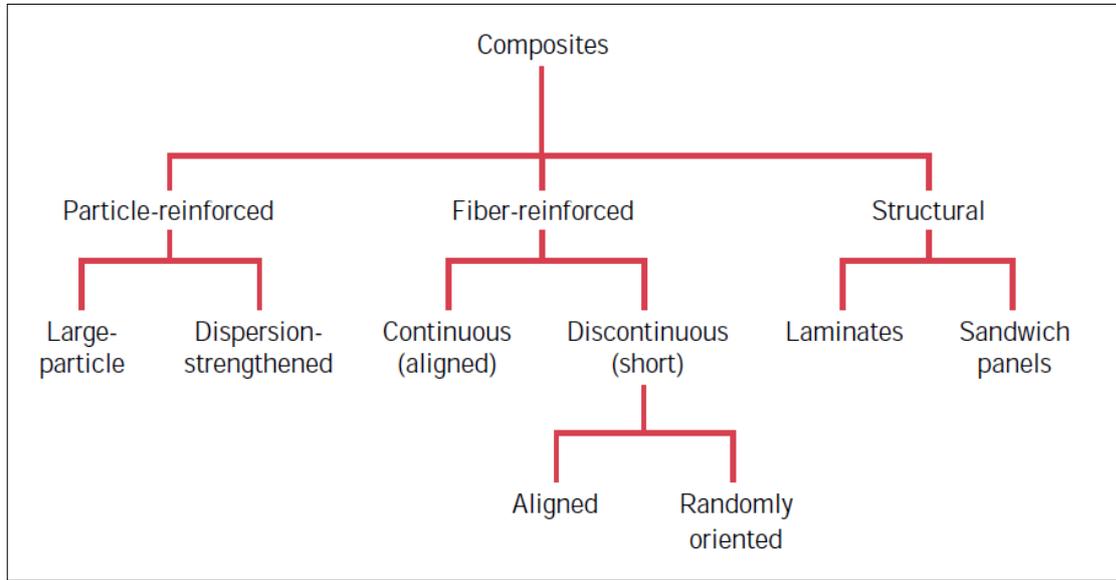
3. المتراكب ذو الأساس البوليمري (PMCs).

يمكن تصنيف المتراكبات أيضاً بحسب نوع التقوية كما هو موضح في الشكل (2-2): [51].

1. المواد المتراكبة المقواة بالألياف.... (Fiber Reinforced composites).

2. المواد المتراكبة المقواة بالدقائق.... (Particle reinforced composites).

3. المواد المتراكبة المقواة بالطبقات (Laminate reinforced composites).



الشكل (2-2): مخطط التصنيف لمختلف انواع المتراكبات [32].

2-9 متراكبات الأساس البوليمري (Polymer Matrix Composite) :-

هي واحدة من اكثر أنواع المواد المتراكبة شيوعا وتستخدم متراكبات الأساس البوليمري على نطاق واسع في تشييد المباني ، والسلع الرياضية ، والنقل ، وفي الفضاء الجوي. ان مميزات القبول الواسع لهذه المتراكبات هي [52].

1. خفيفة الوزن.

2. يمكن تشكيلها بأشكال واحجام مختلفة.
3. نسبة التكلفة/الأداء ممتازة.
4. التحكم بالعزل والتوصيل.
5. لها نسبة القوة إلى الوزن عالية (قوة محددة).
6. لها عمر خدمة طويل.

2-10 البوليمرات والبلاستيك (Polymers and Plastics) :-

غالبا ما تؤخذ عبارة البوليمرات كمرادف للبلاستيك ولكن في الواقع هناك تمييز، البوليمر هو المادة النقية، والتي ينتج عن عملية البلمرة وعادة ما يؤخذ باسم العائلة للمواد التي تحتوي على جزيئات تشبه سلسلة طويلة (وهذا يشمل المطاط)، نادرا ما تستخدم البوليمرات النقية بمفردها وهي عندما تكون المواد المضافة موجودة، يتم تطبيق مصطلح البلاستيك على البوليمرات التي تحتوي على إضافات لعدد من الأسباب وتتمثل القائمة الآتية من المواد المضافة الرئيسية المستخدمة في البلاستيك وهي:

الحشو: بعض الحشوات، مثل الألياف القصيرة أو رقائق المواد غير العضوية لتحسين الخواص الميكانيكية للبلاستيك وتسمح الاضافات لإنتاج كمية كبيرة من البلاستيك مع القليل نسبيا من الراتنج وكثيرا ما تستخدم تمديدات كربونات الكالسيوم والسليكا والطين.

مواد التشحيم: مواد التشحيم مثل الشمع أو ستيرات الكالسيوم تقلل من اللزوجة من البلاستيك المنصهر وتحسين الخصائص.

الأصباغ: تستخدم الأصباغ لإنتاج الألوان في البلاستيك.

المتبئات: المتبئات تمنع انحلال البوليمر بسبب العوامل البيئية و مثبتات الحرارة لها أهمية و حاجتها تكمن في معالجة البولي فينيل كلوريد. المتبئات أيضا تمنع الانحلال بسبب اشعاع الأشعة فوق البنفسجية [53].

2-11 الخصائص العامة للبولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA) :-

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) عبارة عن راتنج أكريليك صناعي معد من حمض الاكريليك أو مشتق من حمض الاكريليك. PMMA هو من المواد المهمة صناعيا و يسمى أيضاً بالزجاج العضوي (Organic Glass) او البرسبكس (Perspex) والذي يستخدم

بشكل واسع في الهندسة والديكورات وفي التطبيقات الهائلة في السيارات, الأجهزة المنزلية, العدسات, قمر قيادة الطائرات, اطقم الاسنان, تصنيع الأقراص الليزرية وتصنيع مرشحات الأشعة فوق البنفسجية وكذلك يدخل في تركيب المواد شبه الموصلية التي تستخدم في تصنيع الأجهزة الإلكترونية. يمتاز PMMA بالشفافية العالية والمتانة ومقاوم للتآكل والأشعة فوق البنفسجية وخصائص العزل الجيد, خفيف الوزن له كثافة $1.15-1.19 \text{ g/cm}^3$ وهي اقل من نصف كثافة الزجاج وكذلك لديه مقاومة قوية للطقس [10,54-56]. الخصائص البصرية لل PMMA مهمة بشكل خاص يسمح بدقة التصاميم البصرية المعقدة لتصنيعها بسهولة وغير مكلفة [57]. PMMA له مقاومة للعديد من المواد الكيميائية, الكلورة, قابل للذوبان في المذيبات العضوية مثل ketnoes, الكلورة, الهيدروكربونية واسترات [58]. الأكريليك مقاوم جيد حتى في البيئات الرطبة, مع مواصفات عزل عالية وغالبا ما يستخدم PMMA كبديل للزجاج لمقاومته للكسر [57].

2-12 الخصائص التركيبية (Structural Properties) :-

حيود الأشعة السينية هو الأسلوب الأكثر استخداما لدراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة وأقل طريقة غامضة للتحديد الدقيق لمواقع الذرات في جميع أنواع المواد, لأنها تقنية غير اتلافية, والتي توفر معلومات مفصلة حول المواد التي يجري فحصها.

2-12-1 حيود الأشعة السينية (XRD) X-ray Diffraction :-

الأشعة السينية هي الإشعاع الكهرومغناطيسية لها طبيعة الضوء نفسه, ولكن مع طول موجة أقصر بكثير, تقريبا تكون في المدى $(0.5 - 2.5) \text{ \AA}$ هذا الطول الموجي للأشعة السينية هو مماثل إلى التباعد بين الذرات في المواد الصلبة. يقدم حيود الأشعة السينية معلومات عن توصيف المواد البلورية مثل هيكل البلورة, افضل اتجاه للبلورة وغيرها من معالم الهيكلية مثل حجم الدقائق, والعيوب البلورية. لتحديد هيكل البلورة, فإنه يتطلب حساب الحجم الدقائق, ثابته الشبيكة وكثافة الأشعة السينية [59].

2-12-2 معادلة شيرر (Scherrer Equation) :-

إذا كانت الدقائق التي تعمل عينه المسحوق صغيره بما فيه الكفاية, فان الذروة لطيف الحيود تكون متوسعة بكمية تتناسب عكسيا مع مقاس حجم الدقائق ولذلك بعطي الاتساع الإضافي وسيلة لتخمين المقاس خلال المعادلة الآتية :- [60]

$$D = K\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta \dots\dots\dots (2-1)$$

حيث ان :-

β : تمثل (FWHM) وهو اقصى عرض عند منتصف الشدة.

D : مقياس حجم الدقائق حسب معادلة ديبياي شيرر.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة (1.504 Å).

θ : زاوية براك.

K : ثابت شيرر (وهو عدد دون وحدات ومقداره بحدود (0.9)).

والقيمة الحقيقية للثابت تعتمد على ثلاثة عوامل :

- تعريف العرض
- شكل دقائق
- توزيع مقياس دقائق

2-13 الخصائص الحرارية (Thermal Properties):-

الهدف من دراسة الخصائص الحرارية هو التعرف على السلوك الحراري للمواد لكي يحدد لها أدوار مناسبة في المجالات العملية.

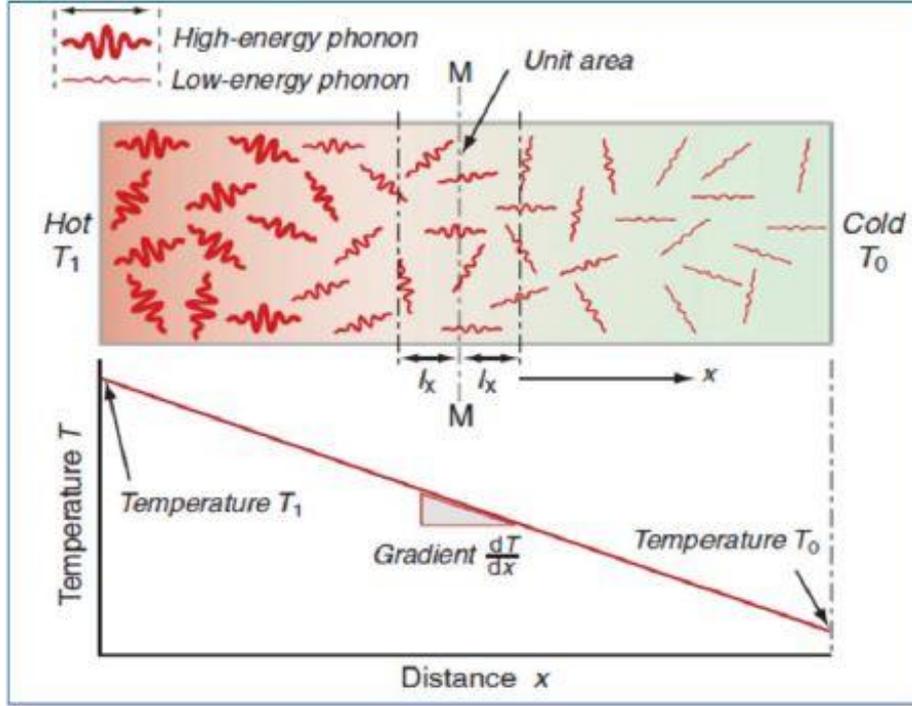
2-13-1 التوصيلية الحرارية (Thermal conductivity):-

التوصيلية الحرارية (k_{th}) هي مقياس لمعدل نقل الحرارة خلال المواد. يتم نقل الطاقة الحرارية عبر المادة من قبل آليات مختلفة: فان انتقال الطاقة الحرارية ينتج عن تأثيرين اثنين الأول: هجرة الإلكترونات الحرة والموجات الاهتزازية للشبيكة (أوالفونونات). الآخر تكتسب إلكترونات التكافؤ الطاقة وتنتج نحو المناطق الأكثر برودة من المواد وتنقل طاقتها إلى ذرات أخرى. كمية الطاقة يعتمد على عدد الإلكترونات وهذه بدورها تعتمد على نوع المادة، والعيوب الشبيكة، ودرجة الحرارة بالإضافة إلى ذلك، الاهتزازات الحرارية الناتجة من الذرات تنقل الطاقة من خلال المادة انظر الشكل (2-3) [61] .

$$q = - k \frac{dT}{dx} \dots\dots\dots (2-2)$$

حيث تشير الى ان:

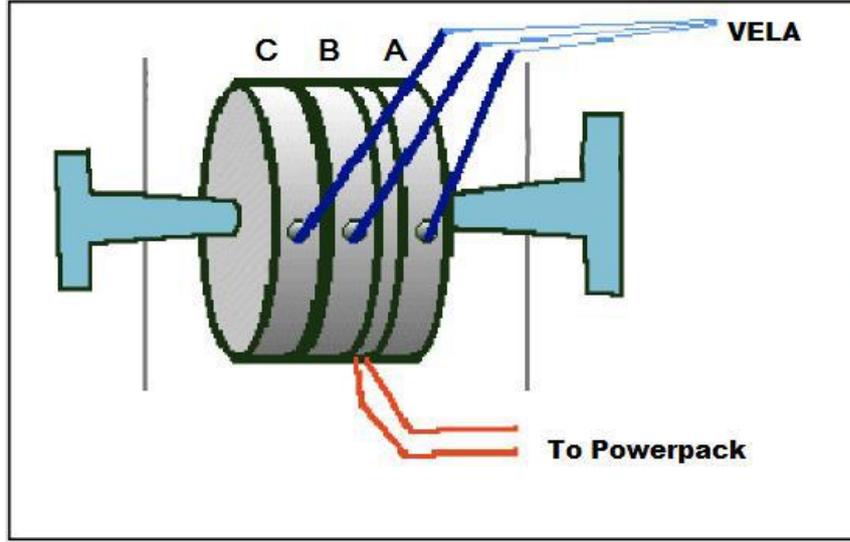
- q: الجريان الحراري أو تدفق الحرارة عبر وحده مساحه مقطع المادة لكل وحدة زمنية (J/sec).
- k: معامل التوصيل الحراري (W/M.°C).
- dT / dx : معدل انتقال الحرارة لوحدة المسافة (°C/M).



الشكل (2-3): انتقال الحرارة بواسطة حركة الفونونات [61].

وبصورة عامة تختلف طرائق قياس التوصيلية الحرارية تبعاً لنوع المادة:

- 1- طريقه سيرل (Searl's Method): تقاس التوصيلية الحرارية لمادة جيدة التوصيل الحراري مثل النحاس .
- 2 - طريقه قرص لي (Lee's Method): تقاس التوصيلية الحرارية لمادة رديئة التوصيل على شكل قرص مثل المواد اللدائنية وبالاعتماد على حساب كمية الحرارة المارة خلال العينة من المادة المتمثلة بالقرص وكما موضح بالشكل (2-4) [62].



الشكل (2-4): رسم تخطيطي لجهاز القرص لي [63].

ويحتوي الجهاز على ثلاثة أقراص (A, B, C) ومسخن كهربائي (Heater) يربط إلى دائرة الكهربائية بحيث توضع العينة بين القرصين (A,B) ويوضع المسخن الكهربائي بين القرصين (B,C) وعند تشغيل جهاز القدرة الكهربائي تسخن الأقراص ويبدأ انتقال الحرارة من المسخن إلى القرص الذي يليه حتى تصل إلى القرص الأخير وعند الوصول إلى حالة الاتزان الحراري تسجل قراءة المحارير الموجودة في كل قرص وهي (T_a, T_b, T_c) , بالاعتماد على حساب كمية الحرارة المارة خلال العينة من المادة قيد الاختبار يتم حساب قيمة (K_{th}) من المعادلة الآتية:

$$K_{th} ((T_B - T_A)/ds) = e [T_A + 2/r (d_A + ds/4)T_A + dsT_B/2r] \quad (2-3)$$

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

$$I.V = \pi r^2 e (T_A + T_B) + 2\pi r e [d_A T_A + ds/2 (T_A + T_B + d_B T_B) + d_C T_C] \quad (2-4)$$

حيث ان T_A, T_B, T_C : درجة حرارة الأقراص A, B, C على التوالي, d: سمك القرص (m), I: التيار المار (Ampere), V: الفولتية المجهزة (Volt), r: نصف قطر القرص (m).

2-13-2 الانحلال الحراري (Thermal Degradation):-

الانحلال الحراري للبوليمرات هو الانحلال الجزيئي نتيجة الانهالك. تظهر في درجات الحرارة العالية مكونات السلسلة البوليميرية حيث يمكن أن تبدأ في الانفصال (الانقسام الجزيئي) وتتفاعل مع بعضها البعض لتغيير خصائص البوليمر. من المعلوم ان الانقسام الجزيئي هو جزء من مجموعة أكبر من آليات انحلال البوليمرات التي يمكن ان تحدث نتيجة مجموعة متنوعة من الأسباب هي [64-66]:

- الحرارة (الانحلال الحراري والانحلال الأوكسدة الحرارية عندما يكون في وجود الأوكسجين).
- الضوء (التحلل الضوئي).
- الأوكسجين (التحلل التأكسدي).
- الطقس (الأشعة فوق البنفسجية).

بشكل عام، ان قدرة البلاستيك على مقاومة أسباب الانحلال هو ما يسمى "الاستقرار" أي (مقاومة للتغيرات الدائمة في الخاصية الناتجة فقط بالحرارة) من البلاستيك. وفي هذا العمل سوف نركز على عملية الانحلال الحراري مع التركيز بشكل خاص على حرارية الانحلال و عمر البقاء في مقابل الانحلال الحراري أثناء المعالجة [67].
والممكن التعبير عن اعتماد درجة الحرارة التي تؤدي الى العمليات الكيميائية (التجزؤ الحراري) بدلالة معادلة أرينيوس [64 ، 68].

$$k = A \exp (-E_a/RT) \dots\dots\dots(2-5) [66]$$

حيث ان:

K:- ثابت المعدل الزمني

A:- عامل التردد

E_a:- طاقة التنشيط

R:- ثابت الغاز (8.3J/M.K)

T:- درجة الحرارة الترموديناميكية

في تحليل قياس الوزني الحراري قد يكون معدل تحويل التفاعل يعرف بأنه نسبة خسارة الكتلة الفعلية إلى إجمالي خسارة الكتلة المقابلة لعملية الانحلال [69].

$$\gamma = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \dots\dots (2-6)$$

حيث γ : وزن المادة الفعالة

M و M_0 و M_f هي الكتل الفعلية أو الأولية والنهائية أو أوزان عينة على التوالي. يحدث الانحلال الحراري في معدل التفاعل بواسطة العلاقة الآتية:

$$R_T = -\frac{dy}{dt} \dots\dots\dots(2-7)$$

T : وقت رد الفعل.

يكون معدل التفاعل ذا صلة بمعدل ثابت (k) بالمعادلة الآتية:

$$-\frac{dy}{dt} = k \gamma^n \dots\dots\dots(2-8)$$

حيث n : هو رتبة التفاعل.

إذا أخذنا في الاعتبار تفاعلات التقريب الانحلال البوليمر كترتيب أول ($n=1$) من المعادلات (2-7) و(2-8) :

$$-\frac{dy}{dt} = A \exp(-Ea/RT) \dots\dots\dots(2-9)$$

منذ

$$\beta = \frac{dT}{dt} \dots\dots\dots (2-10)$$

حيث β : هو معدل التسخين.

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{A}{B} \exp(-Ea/RT) \gamma \dots\dots\dots(2-11)$$

بدمج طرفي المعادلة فتكون على النحو الآتي: [70]

$$-\frac{d\text{Log}(\beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \approx 0.457 \frac{Ea}{R} \dots\dots\dots(2-12)$$

3-13-2- قياس التحليل الحراري (TGA) Thermogravimetric Analysis:-

يستعمل مصطلح الاستقرار الحرارية (Thermal Stability) غالبا ما للإشارة الى التغيرات التي تحدث في احدى الصفات الفيزيائية او اكثر والتي تعتمد على درجة الحرارة والزمن وبصورة عامة ان الاستقرار الحرارية يمكن ان توصف بوصف اكثر شمولية على انها الاستقرارية المشتقة من قدرة البوليمر على مقاومة التفكك او الانحلال (Degradation) [71]. ومن المعروف ان هناك نوعين من (TGA) وهما التحلل ذو درجة الحرارة الثابتة (Isothermal) والتحلل بتغير درجة الحرارة (Non Isothermal), ففي النوع الأول يسجل الوزن المفقود مع الزمن بثبوت درجة الحرارة, اما في النوع الثاني فان درجة حرارة العينة تزداد بسرعة ثابتة, أي ان الوزن يسجل مع ارتفاع درجة الحرارة وهذا يعطي معلومات اكثر فائدة, لأنه يبين اعلى حد للثبوت الحراري [72].

يمكن استخدام منحنى انقاص الوزن المشتق لمعرفة نقطة فقدان الوزن الأكثر وضوحا. وتقوم هذه الطريقة على القياس المستمر لكتلة العينة التي يجري تحليلها اثناء تعرضها لتغيير منتظم في درجة حرارتها و يسجل ذلك على المنحنيات (x-y) حيث تعطي منحنيات لتغير الكتلة مع درجة الحرارة و تسمى بالمنحنيات الوزنية الحرارية TGA curves [73]. (TGA) يقيس التغيرات في الوزن بالنسبة للتغيرات في درجة الحرارة و يعطي منحنى فقدان الوزن المقاس معلومات حول ماياتي:

- التغيرات في تكوين العينة .
- الاستقرار الحراري.
- المعلمات الحركية للتفاعلات الكيميائية في العينة .
- تحديد درجة الحرارة التي تبدأ عندها المادة بالتجزؤ الحراري (Decomposition Thermal).
- تحديد الوزن المفقود من المادة عند درجات حرارة محددة.

العوامل المؤثرة في المنحني TGA:-

1 – معدل التسخين.

2 – حرارة التفاعل.

3 – الجو المحيط بالعينة.

4 – تركيب بودقة العينة.

2-14 عمر البقاء (life Time):-

قد تتعرض البوليمرات الى التدهور (Deterioration) أو الفشل (Failure) بعد مضي مدة من الاستخدام، مما قد يسبب خسائر اقتصادية. لذلك سيكون المعرفة المسبقة بالعمر الزمني الذي يتوقع ان يعيشه البوليمر امرا مهما ليس فقط من ناحية اقتصادية فحسب بل من حيث تطوير نوعية البوليمر. تؤدي دراسة التحلل الحراري للبوليمر من خلال استخدام تقنية تحليل القياس الوزني الحراري (TGA) الى التنبؤ بالعمر الزمني عند نقطة تحول معينة وباستخدام المعادلة الآتية: [74]

$$t = \frac{T_c - T_o}{\beta} \dots \dots \dots (2-13)$$

حيث ان:

t: تمثل زمن التحلل عند T_c .

T_c : نقطة الشروع بالفقدان عند معدل التسخين معين.

T_o : درجة الحرارة الابتدائية.

β : معدل التسخين.

2-15 الخصائص البصرية (Optical Properties):-

دراسة الخصائص البصرية للبوليمرات ومتراكباتها تعطينا فكرة عن مجالات استخدامها من خلال معرفة الامتصاصية والنفذية وانعكاسية المادة.

2-15-1 مناطق الامتصاص (Absorption Regions):-

1 - حافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge):

يمكن وصف حافة الامتصاص بالزيادة السريعة الحاصلة في معدل الامتصاص، عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة تقريباً تساوي فجوة الطاقة ؛ وبالتالي تحدث حافة الامتصاص الأساسية حيث تمثل أصغر فرق في الطاقة بين النقطة العليا في الحزمة التكافؤ والنقطة السفلى من الحزمة التوصيل [75] .

2- منطقة الامتصاص العالي (High Absorption Region):

يكون معامل الامتصاص في هذه المنطقة ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، وتحدث الانتقالات لتنتج هذه المنطقة بين المستويات الممتدة في حزمه التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل ومن خلال هذه المنطقة يمكن التعرف على فجوة الطاقة (E_g)، ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص في هذه المنطقة من خلال العلاقة الآتية : [76]

$$\alpha hu = P(hu - E_g)^r \dots\dots\dots(2-14)$$

حيث ان:

P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة .

hu: طاقة الفوتون بوحدات (ev) .

E_g : فجوة الطاقة.

r: معامل أسي يعتمد على طبيعة الانتقال.

3- منطقة الامتصاص الأسي (Exponential Absorption Region):

في هذه المنطقة تتراوح قيمة معامل الامتصاص cm^{-1} ($1 < \alpha < 10^4$)، وتحدث الانتقالات فيها بين المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [77]. تزداد حافة الامتصاص في هذه المنطقة اسيا وذلك بسبب حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة الكيلو فولت، ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص بالعلاقة الآتية التي تسمى (Urbach) [78].

$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu/E_u) \dots \dots \dots (2-15)$$

حيث ان :

α_0 : ثابت التناسب.

E_u : تمثل عرض الذبول للمستويات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذبول أورباخ) وهي مساوية الى مقلوب ميل المستقيم ($\ln\alpha$) مقابل طاقة الفوتون ($h\nu$).

4 - منطقة الامتصاص الواطئ (Low Absorption Region):

يكون معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة صغيرا جدا ($\alpha < 1\text{cm}^{-1}$) اذ يكون الامتصاص ضعيفا, وتمثل هذه المنطقة الانتقالات بين الذبول داخل فجوة الطاقة [79].

2-15-2 معامل الامتصاص (α) (Absorption Coefficient) :-

يعرف معامل الامتصاص (α) بانه مقياس لنسبة الخسارة الحاصلة في شدة الضوء من الحزمة الضوئية الساقطة مباشرة خلال سمك معين من المادة. اذ ان الامتصاص يمثل النقصان الحاصل في طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي عند دخوله وسط معين [80-81]. وان معامل الامتصاص يعتمد على نوع الانتقالات الإلكترونية وعلى طاقة الفوتون الساقط وأيضا يعتمد على خصائص المادة بالنسبة لفجوة الطاقة فعندما تسقط حزمة ضوئية شدتها (I_0) على غشاء فان شدة الشعاع النافذ تكون (I) بحسب قانون لامبرت (Lambert Law) [82]:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \dots \dots \dots (2-16)$$

وان العلاقة (2-16) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha t \dots \dots \dots (2-17)$$

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I_0}{I} \dots \dots \dots (2-18)$$

بما ان المقدار $\log (I_0 / I)$ يمثل امتصاصية مادة الغشاء فان العلاقة (2-17) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية :

$$\alpha = 2.303 \left(\frac{A}{t} \right) \dots\dots\dots(2-19)$$

حيث ان:-

α : هو معامل الامتصاص.

A: الامتصاصية.

t : سمك العينة.

ان تحديد قيمة معامل الامتصاص (α) يساعد في معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين الحزم فاذا كانت قيمة معامل الامتصاص (α) عالية أي ان ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فان ذلك يعني احتمالية حدوث انتقال الإلكتروني مباشر, اما اذا كانت قيمة معامل الامتصاص (α) قليلة أي ان ($\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$) فان ذلك يدل على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [83].

3-15-2 الانتقالات الإلكترونية (Electronic Transitions):-

يوجد نوعان من الانتقالات الإلكترونية اعتمادا على موقع اعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ واوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [84].

1 - الانتقالات المباشرة (Direct Transitions):

تحدث عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في الفضاء (k-space) ولها القيمة نفسها متجه الموجة ($\Delta k = 0$)، حيث يحدث هذا الانتقال نتيجة تفاعل الفوتون الساقط والإلكترون حزمة التكافؤ اذ يكون كل من الزخم والطاقة محفوظين كما في العلاقة الآتية: [84]

$$E_f - E_i = hu \dots\dots\dots(2-20)$$

$$K_f - K_i = q \dots\dots\dots(2-21)$$

حيث ان:

E_i : الطاقة الابتدائية للإلكترون في حزمة التكافؤ.

E_f : الطاقة النهائية للإلكترون في حزمة التوصيل.

K_i : متجه الموجه الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ.

K_f : متجه الموجه النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل.

hu : طاقة الفوتون الممتص.

q : تمثل متجه الموجة للفوتون الساقط.

وبما ان قيمة (q) صغيرة جدا بالمقارنة مع قيمة الإلكترون لذلك فانه يهمل وتصبح العلاقة اعلاه كالاتي :

$$K_i = K_f \dots \dots \dots (2-22)$$

وهذا ما يسمى بالانتقال (المسموح به الانتقال مباشرة)، حيث ان قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال الإلكتروني فاذا كانت قيمتها ($r = 1/2$) فان الانتقال مباشر يكون مسموحاً، كما في الشكل (2-5). في حالة الانتقالات من المواقع المجاورة إلى أعلى نقطة في الحزمة التكافؤ إلى المواقع المجاورة بالقرب من أدنى نقطة في الحزمة التوصيل، مع ثابت قيمة متجه الموجة (Δk) ($= 0$)، قبل الانتقال وبعده، هذا ما يسمى الانتقال (الانتقال المباشر الممنوع)، اما اذا كانت قيمتها ($r = 3/2$) فان الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [85].

2- الانتقالات غير المباشرة (Indirect Transitions):

الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة تحدث عندما يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ واي نقطة في حزمة التوصيل ويكون هذا النوع من الانتقال غير عمودي وبذلك فان قيمة متجه الموجة للإلكترون تكون غير متساوية قبل الانتقال وبعده ($\Delta k \neq 0$) [86]. ويصاحب هذا النوع من الانتقال تغير في زخم البلورة وان هذا التغير في الزخم يعوض من قبل الشبكة، وهذا الانتقال يحدث بمساعدة الفونون من اجل تحقيق قانوني حفظ الطاقة والزخم، ويطلق على المواد التي تمتلك هذا النوع من الانتقال بالمواد ذات فجوة الطاقة غير المباشرة، وان معامل الامتصاص في هذه الحالة يمكن الحصول عليه من خلال العلاقة الآتية: [87]

$$\alpha hu = p \cdot (hu - E_g^{opt} \pm E_p) \dots \dots \dots (2-23)$$

حيث ان:

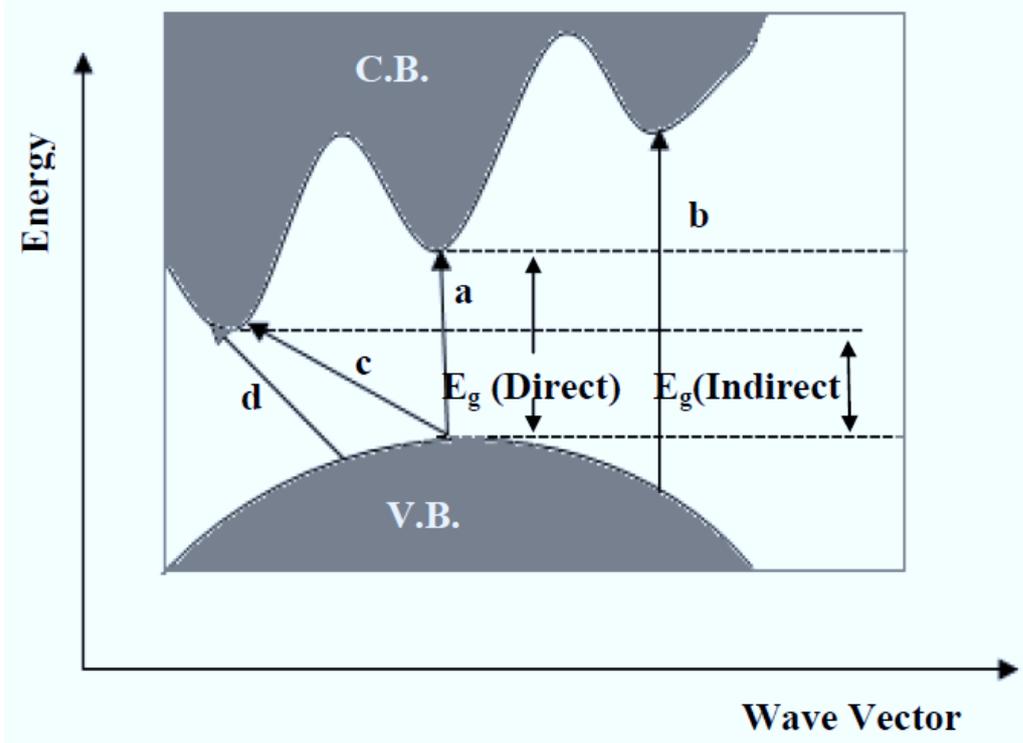
p : ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_g^{opt} : طاقة الفونون المساعد بوحدة (ev).

الإشارة (+): تعني امتصاص فونون.

الإشارة (-): تعني انبعاث فونون.

الانتقالات غير المباشرة تكون على نوعين هما, 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 (c) وتكون قيمة فيه ($r=2$), أما النوع الثاني فيحدث عندما تكون الانتقالات بين نقاط مجاورة لأعلى نقطه وأوطأها في حزمه التكافؤ والتوصيل على التوالي ويسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر الممنوع وكما مبين بالشكل (d) وفيه تكون قيمه (r) مساوية الى (3). ان عمليتي الامتصاص والانبعاث في هذه الانتقالات تكون كل منها معتمدة على درجة الحرارة على خلاف ما هو عليه في الانتقالات المباشرة.



الشكل (5-2): الانتقالات الإلكترونية: (a) المسموح بها مباشرة، (b) الممنوع المباشرة، (c) غير مباشر وغير مسموح به [88].



الفصل الثالث

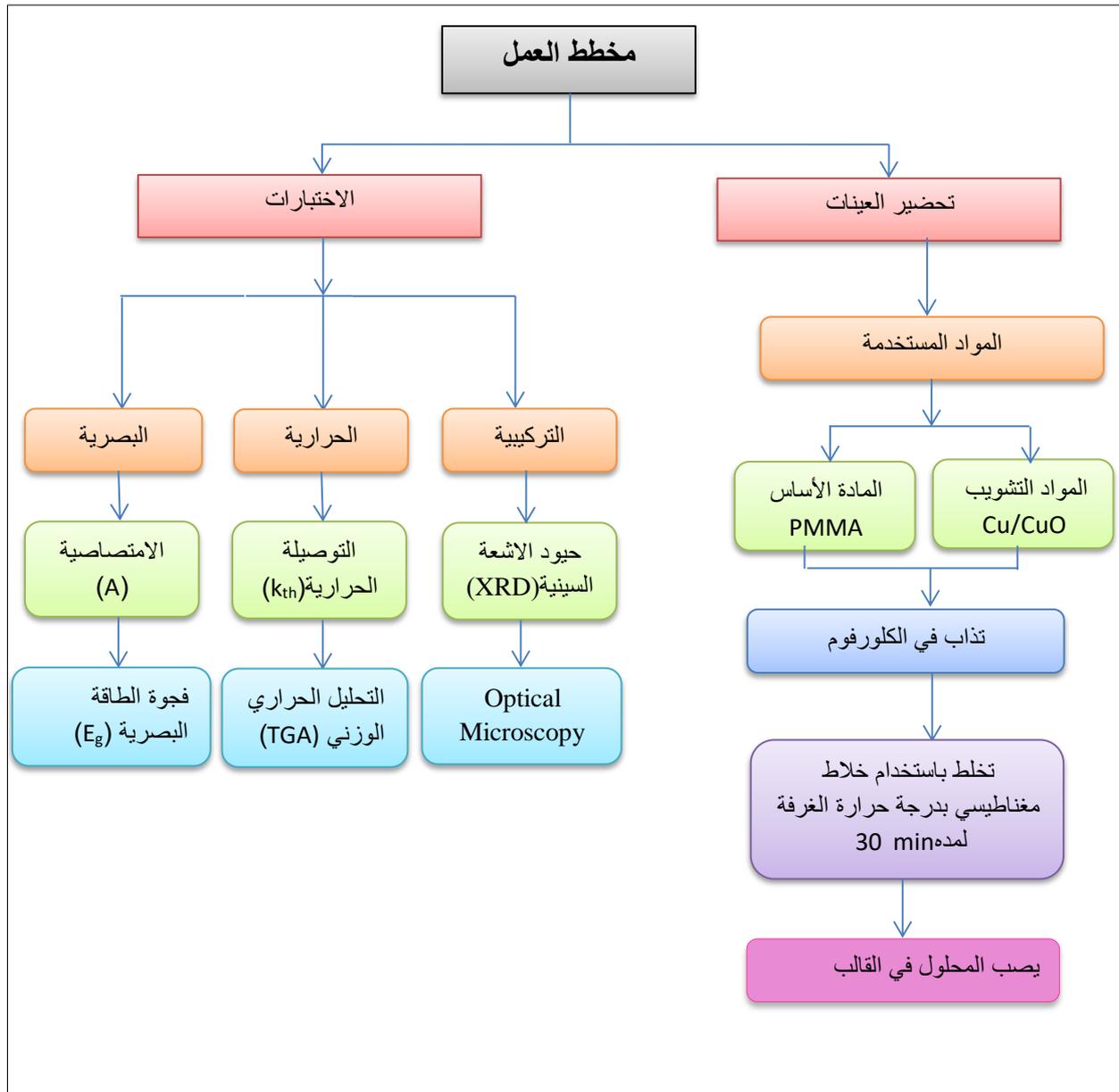


الاجراء العملي



3-1 المقدمة:-

يتناول هذا الفصل التغطية العملية للعمل من حيث المواد المستخدمة والخطوات العملية في اعداد العينات مع تعريف الأجهزة المستخدمة لإجراء الاختبارات والشكل (3-1) يوضح مخطط مراحل هذه الخطوات.



الشكل (3-1): مخطط طريقة العمل والاختبارات المنجزة.

3-2 المواد المستخدمة :- Materials Used

ان المواد المستخدمة في اعداد العينات للعمل الحالي تتكون من راتنج البولي ميثيل ميثاكريلات كمادة أساس ومواد الإضافة التي تشمل كل من النحاس واوكسيد النحاس كلا على حدة.

3-2-1 راتنج البولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA) :-

راتنج البولي ميثيل ميثاكريلات تم استخدامه كمادة الأساس. وهو مسحوق صلب يتم تحويله الى الحالة السائلة عن طريق اضافة المذيب الكلورفورم (Chloroform) بنسبة (1:3). PMMA, علما ان الوزن الجزيئي المستخدم هو (800000 g/mol) من المنشأ الألماني.

3-2-2 مسحوق النحاس (Copper powder) :-

تم في هذا البحث استخدام مسحوق النحاس (Cu) المايكروي (الكثافة 8.94 g/Cm^3 والنقاء 99.5%)، من المنشأ الهند. حيث تم اضافة المسحوق الى PMMA بنسبة 10%. وان التركيب البلوري للنحاس هو (FCC), يمتاز النحاس بلونه الأصفر المائل إلى الحمرة.

3-2-3 أوكسيد النحاس (Copper Oxide) :-

تم في هذا البحث استخدام مسحوق أوكسيد النحاس (CuO) المايكروي (الكثافة 6.31 g/Cm^3 والنقاء 99%) من المنشأ الألماني حيث تم اضافة المسحوق الى PMMA بنسبة 10%, ويكون على شكل مسحوق أسود اللون.

3-3 تحضير العينات (Preparation of samples) :-

تم تحضير العينات النقية من البوليمر (PMMA) وكذلك تم تحضير العينات المترابكات (PMMA/Cu) و (PMMA/CuO) باستخدام طريقة الصب (Casting Method) وذلك باستعمال قوالب مصنوعة من الزجاج والبلاستيك وأجريت لهذه القوالب عملية التنظيف للتخلص من الأتربة والاوساخ ووضعها على سطح معتدل.

تم تحضير العينة عن طريق اضافة المذيب الكلورفورم الى البوليمر بنسبه (1:3) باستعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدته (30 min) بدرجة حرارة الغرفة ثم صب

المحلول في قالب الزجاجي الموضوع على سطح معتدل الى ان يتبخر المذيب والحصول على البوليمر (PMMA) النقي.

وبالطريقة نفسها تم تحضير المتراكبات (PMMA/Cu) و (PMMA/CuO) وبخلط نسبه Wt (10%) من Cu و CuO الى البوليمر كلا على حدة, وذلك بإضافة مسحوق المادة المضافة الى محلول البوليمر.

تم صب عينات التوصيل الحراري بقالب بلاستيك على شكل قرص قطره (30mm) وسمكه (2mm) بينما تصب عينات (TGA) في قالب زجاجي, وكذلك بالنسبة لعينات (UV) التي كانت ذات سمك رقيق (0.35mm) PMMA و (0.46mm) Cu و (0.47mm) CuO.

3-4 الأدوات و المعدات (Tools and Equipment) :-

1- الميزان الالكتروني الحساس (Sensitive electronic balance) :-

هو واحد من الأجهزة الأساسية المستخدمة في المختبر لقياس كتلة المادة المستخدمة في عملية التحضير، ولها عداد رقمي يعطي النتيجة مباشرة ولديه دقة عالية الى حد اربعة مراتب بعد الفارزة والتي استخدمت للحد من أخطاء القياسات. من المعلوم ان العلامة التجارية للجهاز المستخدم هي (KERN).

2- الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) :-

جهاز يستخدم لخلط المحاليل الكيميائية ويتكون أساسا من المغناطيس الدوار بوساطة المغناطيس أو مجال مغناطيسي آخر غير متصل به، وغالبًا ما يتم تزويده بلوحات حرارية لتسخين الخليط. عادة، يتم توصيل أحد المغناطيسين الدائمين بمحرك كهربائي، في حين أن الشريط المغناطيسي الآخر منغمس في المزيج السائل. عندما يدور المغناطيس السفلي، فسيؤثر الشريط المغناطيسي المغمور بهذا الدوران ويحاول الدوران فيه بالاتجاه نفسه من مدار المغناطيس دون أي اتصال ميكانيكي . العلامة التجارية للجهاز المستخدم هي (SH – 4C).

3-5 القياسات التركيبية (Structural Measurements) :-

3-1-5 قياسات حيود الأشعة السينية (X-ray Diffraction Measurements) :-

نوع الجهاز المستخدم في حيود الأشعة السينية هو (Shimadzu XRD-6000)، الموجود في المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)، بالمواسفات الآتية الطول الموجي = (0.15405 nm) لهدف النحاس Cu - K α 1، خطوة المسح (5°/min)، التيار = (30 mA) والجهد (40 kv). الشكل (3-4) يوضح الجهاز المستخدم.



الشكل (3-2): الجهاز (Shimadzu XRD - 6000).

تم تشخيص نمط حيود الأشعة السينية ضمن المدى الزاوي ($2\theta = 20^\circ - 80^\circ$) وأشار إلى طبيعة هياكل البلورية للمساحيق المعدة وهذا الاختبار يعطي معلومات داخل جدول محدد يوضح زاوية الحيود واقصى عرض عند منتصف الشدة (FWHM) من الذروة والكثافة النسبية من كل الذروة. من خلال هذا القياس فإنه أصبح من الممكن القيام بحساب مقياس حجم الدقائق (D) في دراستنا.

3-6 المجهر الضوئي (Optical Microscopy):-

هو نوع من المجاهر الذي يستخدم الضوء المرئي ونظام العدسات، لتكبير الصور للعينات الصغيرة، ويستخدم أيضاً لمعرفة مدى تجانس العينات المحضرة وتوزيع المضافات داخل المادة الاساس في هذا البحث وبقوة تكبير 10 X. الموجود في مختبر النووية للدراسات العليا في كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم), كما في الشكل (3-5).



الشكل (3-3) الميكروسكوب الضوئي.

3-7 الاختبارات الحرارية (Thermal Tests):-

3-7-1 اختبار التوصيلية الحرارية

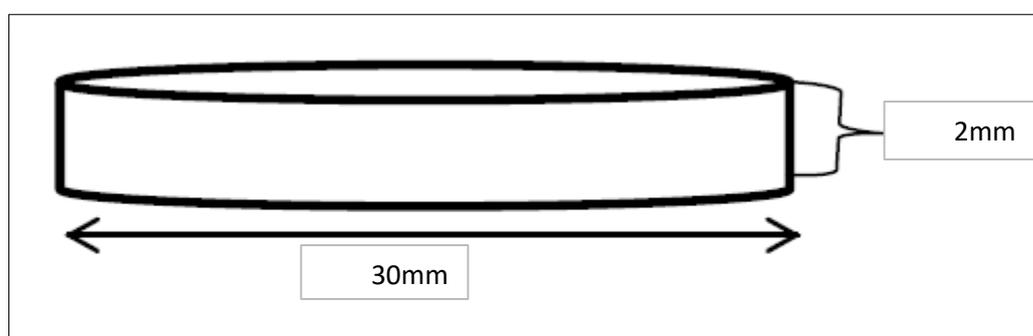
Thermal Conductivity Test

تم استخدام جهاز التوصيلة الحرارية الموجود في المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم), والمبين في الشكل (3-6) حيث تم حساب معامل التوصيل الحراري للعينات (PMMA) النقية والمشوبة ب Cu/CuO وذلك باستخدام طريقة قرص لي (Disc

(Lee's) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة وكان سمك العينة (2mm) والقطر (30mm) كما في الشكل (3-7).



الشكل (3-4): الجهاز قياس التوصيلية الحرارية (قرص لي).



الشكل (3-5): ابعاد عينات اختبار التوصيل الحراري.

3-7-2 قياس التحليل الحراري (TGA) Thermogravimetric Analysis :-

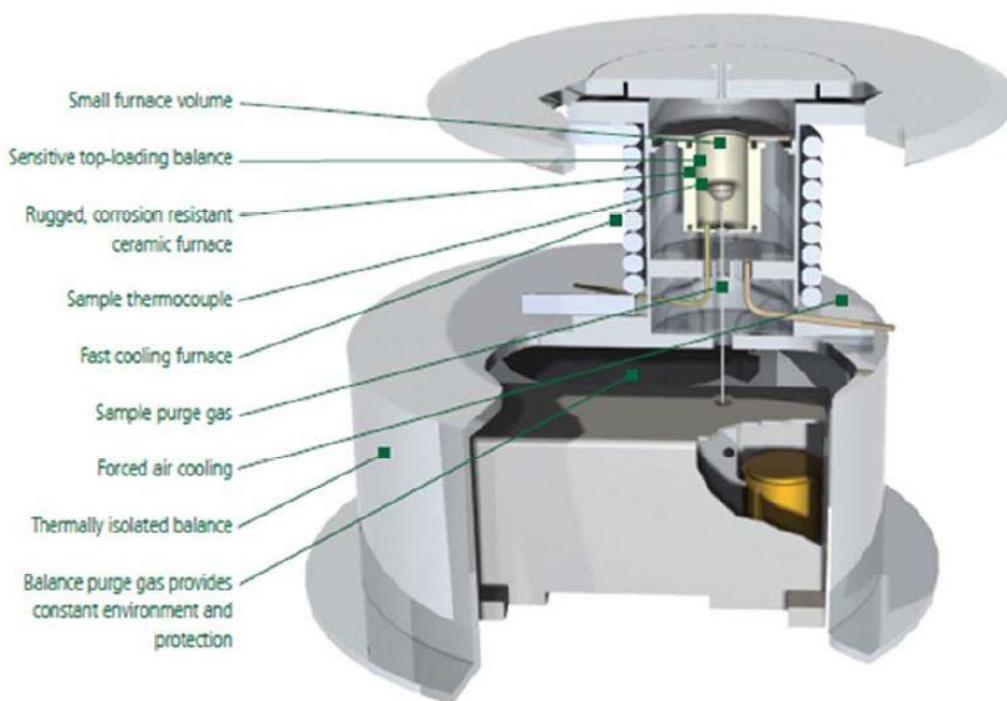
وهو من اهم الوسائل المستعملة لتعيين الثبات الحراري للبوليمر وتحديد الدرجة الحرارية التي يتفكك عندها . وهو تقنية قياس الفقدان في الوزن كدالة لدرجة الحرارة والتي يطلق عليها التحلل الحراري الوزني وبصورة عامة يزداد الفقدان في الوزن في حالة تفكك البوليمر ولذلك

فان (TGA) تعطي معلومات مباشرة عن الثبات الحراري وانها مفيدة في تشخيص البوليمر وخاصة في حالة حصول التفكك وإعطاء نواتج معروفة التركيب.

الموديل الجهاز (STA PT-1000 Inseis) المصنعة من قبل (Inseis Company- Germany) الموجود في المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم), كما هو مبين في الشكل (3-8) ويحتوي الجهاز على بودقتين توضع في احدهما العينة القياسية وتوضع في الأخرى العينة المراد فحصها وان الغاز المستعمل في هذا العمل خاملاً وهو غاز (الاركون) يتدفق على العينة ويخرج من خلال العادم. وقد أجريت عملية القياس بشكل منفصل ضمن مراحل من درجات الحرارة الغرفة وصولاً الى (600°C) ويسجل الجهاز منحنيات درجات الحرارة والفقدان بالكتلة كما في الشكل (3-9). وقد تم إجراء قياسات منفصلة في مختلف معدلات التسخين (4, 6,10)°C/m لجميع العينات علماً ان وزن العينة كان نحو (17-22 mg).



الشكل (3-6): جهاز قياس التحلل الحراري.



الشكل (3-7): تسجيل التوازن الحراري (recording thermobalance).

3-8 الاختبارات البصرية (Optical Test):-

3-8-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية

UV- visible spectroscopy

تم تسجيل طيف الامتصاصية وذلك باستخدام مطياف (UV-Visible 1800 double beam Spectrophotometer) المصنع في شركة (Shimadzu) والموجود في المختبر الخدمي المركزي في كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم), المبين في الشكل (3-10) اذ تم تسجيل الطيفين لاغشية بوليمر (PMMA) النقية و المشوبة بـ (Cu/CuO) بنسبة (10% Wt) ضمن مدى الاطوال الموجية (300-1100) نانومتر, وتم استخدام برنامج حاسوب خاص في حساب قيم الامتصاصية.



الشكل (3-8): مطياف مرئي للأشعة فوق البنفسجية (UV).



الفصل الرابع



النتائج والمناقشة



4-1 المقدمة (Introduction) :-

يتضمن هذا الفصل عرض النتائج كافة التي تم الحصول عليها من خلال الاختبارات التي أجريت على المواد المترابطة المحضرة والمتمثلة بالاختبارات التركيبية (XRD, Optical Microscopy) والاختبارات الحرارية (التوصيلية الحرارية, TGA) والاختبارات البصرية (الامتصاصية, معامل الامتصاص, فجوة الطاقة) حيث تم تحليل ومناقشة النتائج ومقارنتها مع نتائج الدراسات السابقة والبحوث المنشورة.

4-2 الحيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) :-

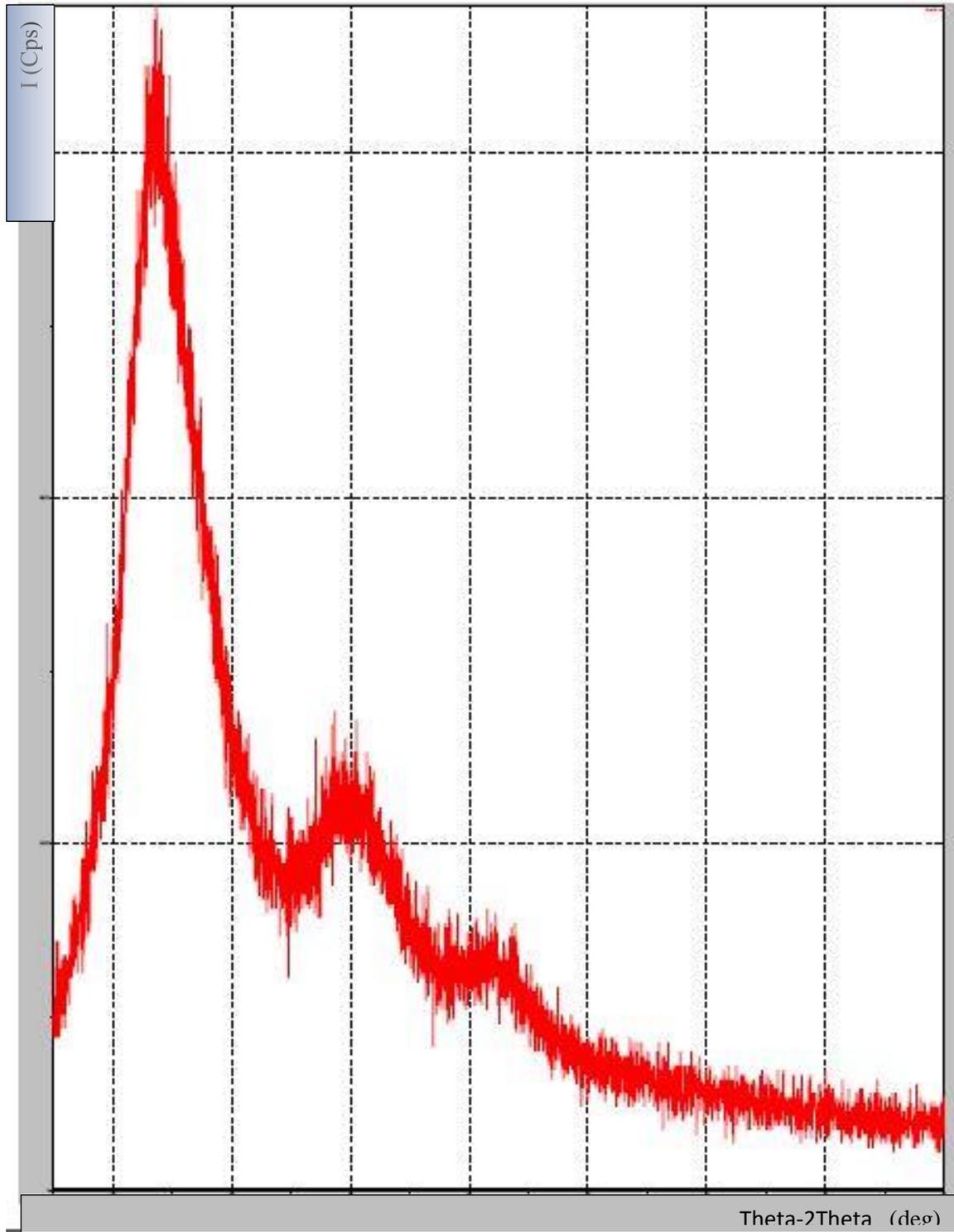
تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري لمسحوق PMMA, النحاس, وأكسيد النحاس, المترابك (PMMA/Cu) و المترابك (PMMA/CuO) ضمن المدى الزاوي ($2\theta = 20^\circ - 80^\circ$), ومن تطبيق فحص (XRD) لمسحوق PMMA كما في الشكل (4-1) وفي درجة حرارة الغرفة تظهر ثلاث قمم عريضة عند الزوايا تقريبا $2\theta = 14.9^\circ$, $2\theta = 30.5^\circ$, $2\theta = 42^\circ$, والتي تعكس الطبيعة العشوائية (غير المتبلورة).

و عند تطبيق فحص (XRD) للنحاس (Cu) كما في الشكل (4-2) حيث تظهر ثلاث قمم بارزة عند ($2\theta = 43.34^\circ, 50.47^\circ, 74.14^\circ$), اشارت قمم النحاس الحادة الى الطبيعة البلورية للمنتج وهذا يتفق مع (Icdd).

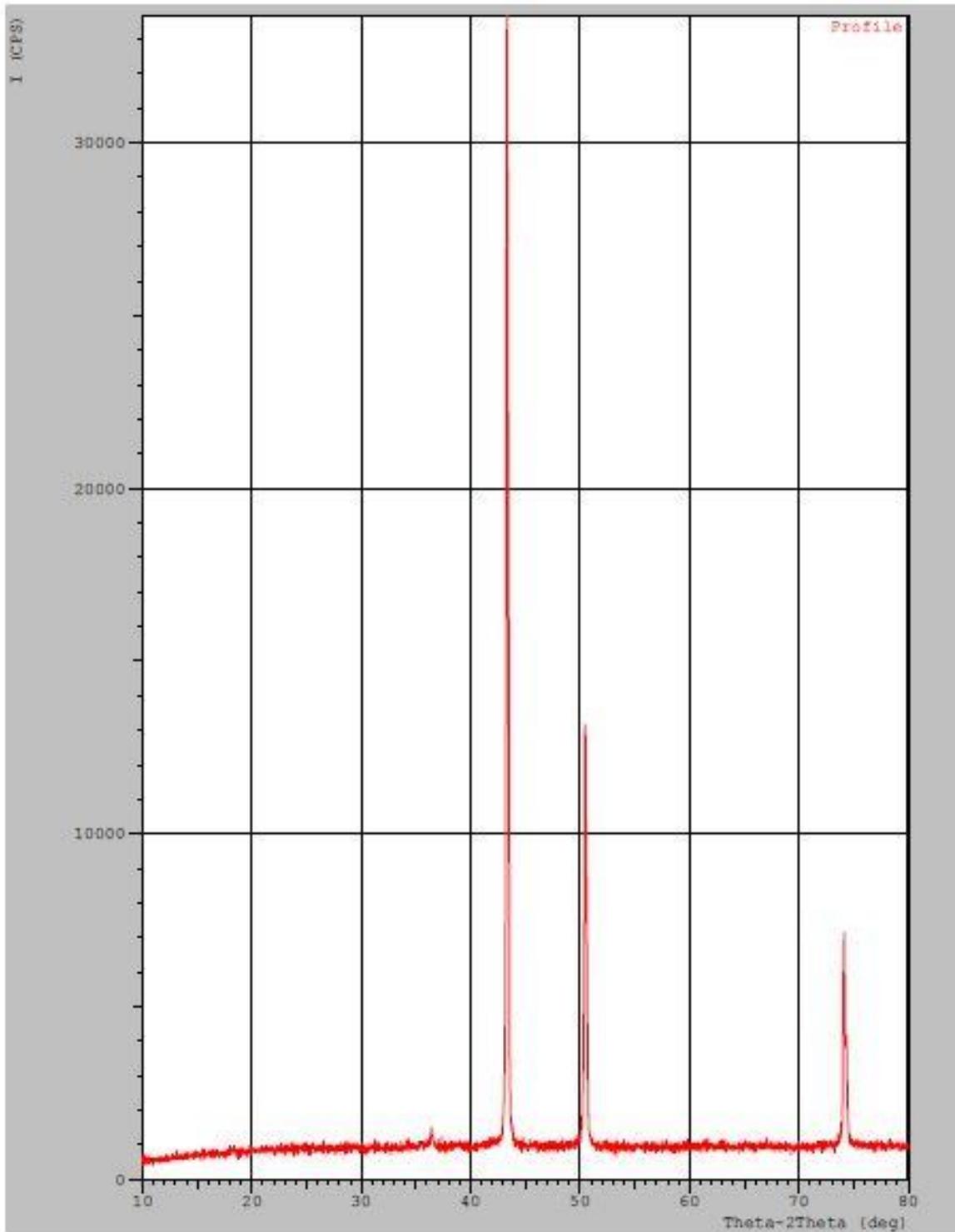
و عند تطبيق الفحص (XRD) لمسحوق أكسيد النحاس (CuO) كما في الشكل (4-3) حيث تظهر ثلاث قمم بارزة عند ($2\theta = 38.72^\circ, 35.50^\circ, 48.69^\circ$), وتشير قمم أكسيد النحاس الى انه متعدد التبلور وهذا يتفق مع (Icdd).

و عند تطبيق فحص (XRD) للمترابك (PMMA /Cu) كما في الشكل (4-4) حيث تظهر ثلاث قمم بارزة والتي تعود الى النحاس (Cu) بشكل متغلب نتيجة تبلور (Cu) هي المتغلبة مع ظهور ارتفاع طفيف في زاوية PMMA وهذا يعكس طبيعة المادة المترابكة (PMMA/Cu).

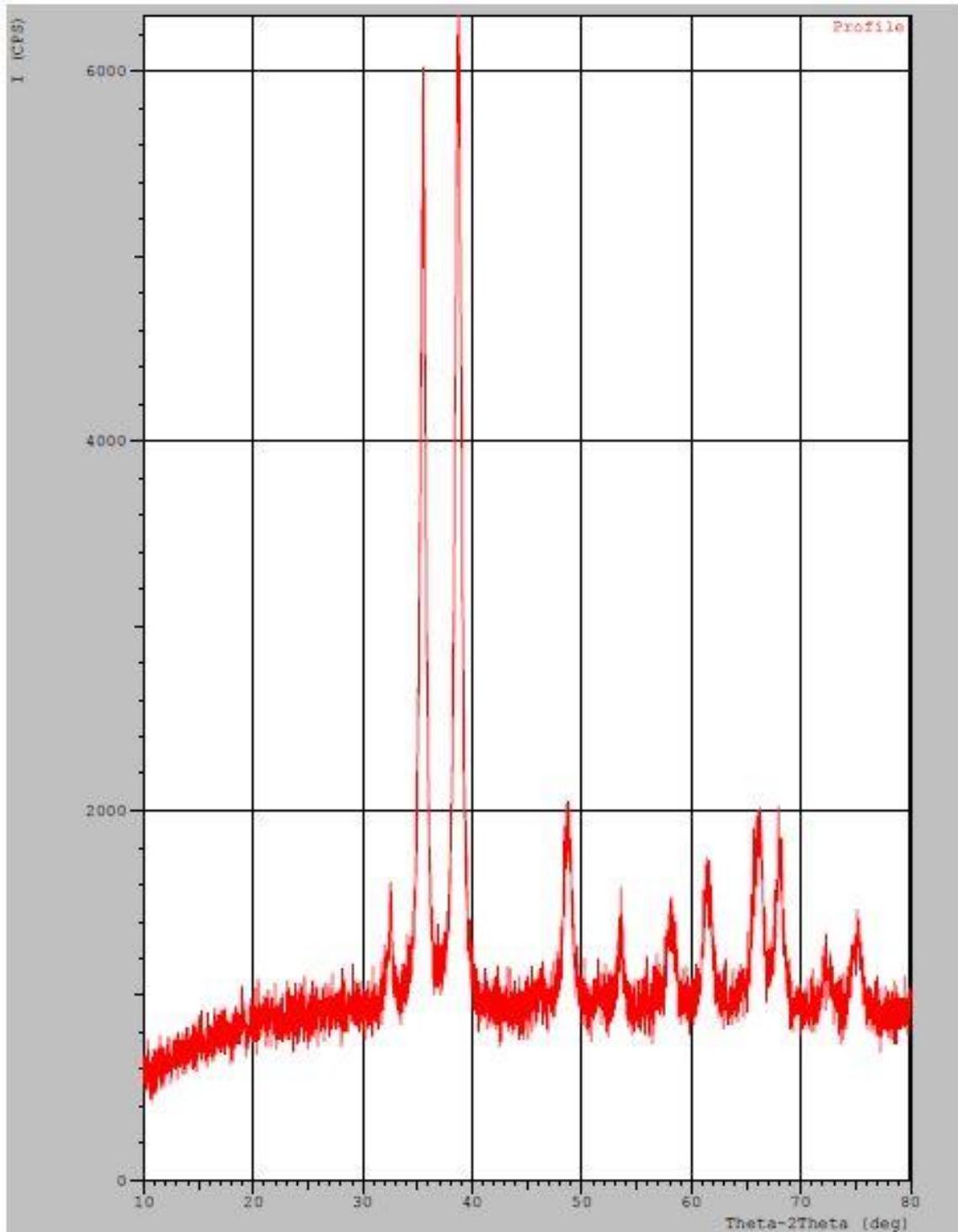
و عند تطبيق فحص (XRD) للمترابك (PMMA /CuO) كما في الشكل (4-5) حيث تظهر ثلاث قمم بارزة مع ظهور قمة عريضة واحدة تخص PMMA وهذا يعكس طبيعة المادة المترابكة وهذا يتفق مع (Icdd). وان تلك النتائج تتوافق مع الدراسات السابقة [23, 26].



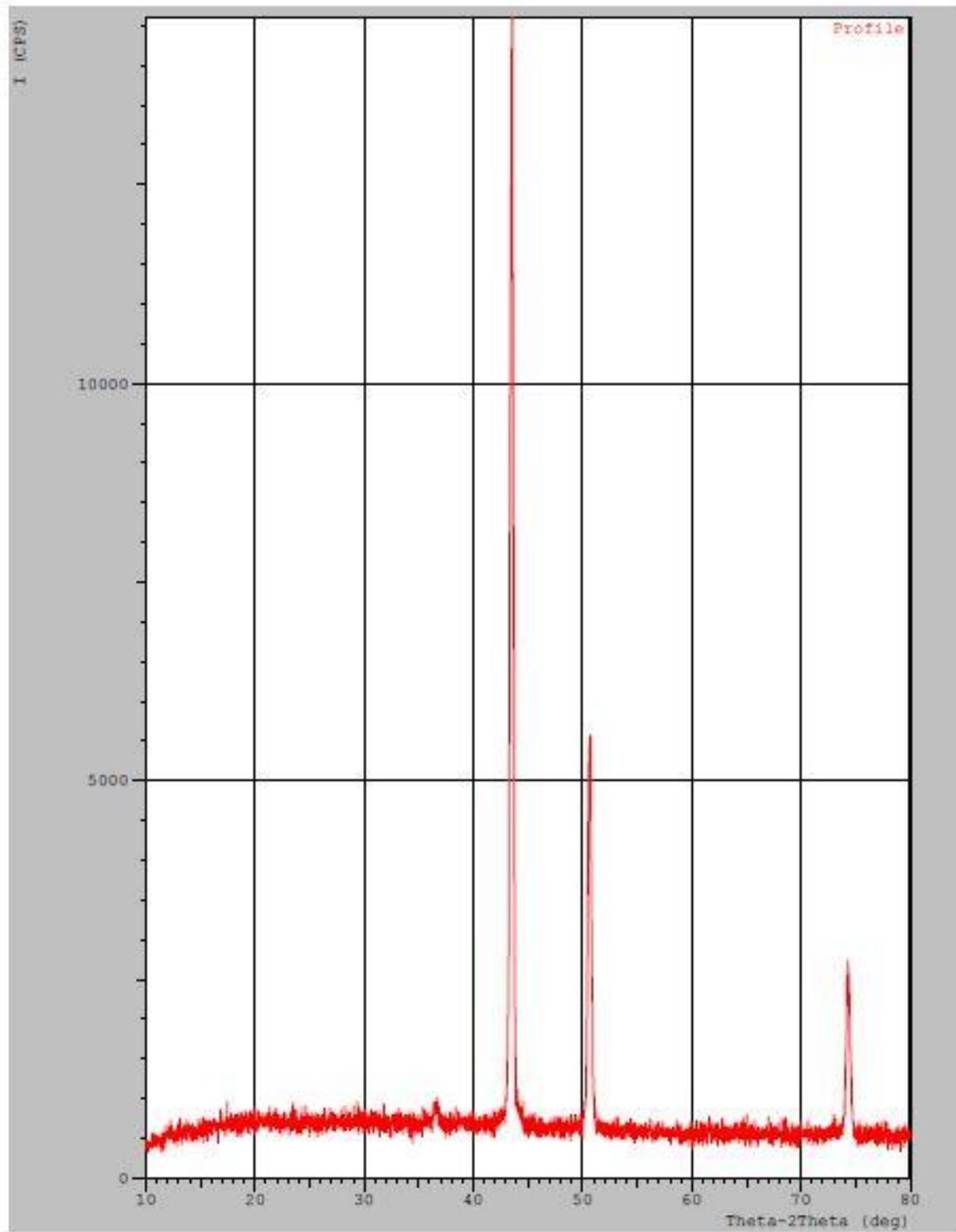
الشكل (4-1): نمط حيود الأشعة السينية لـ PMMA.



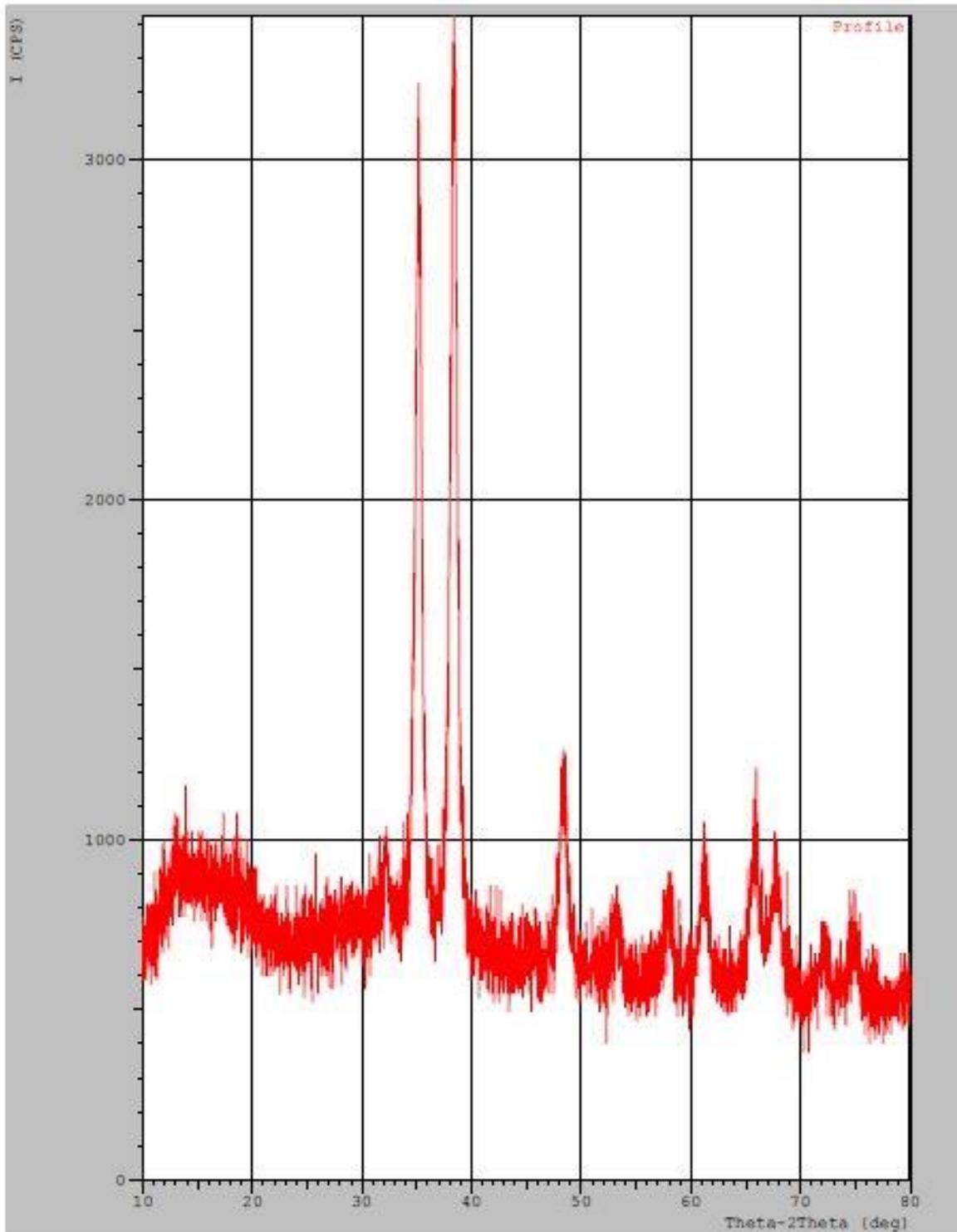
الشكل (4-2): نمط حيود الأشعة السينية للنحاس (Cu).



الشكل (4-3): نمط حيود الأشعة السينية لأوكسيد النحاس (CuO).



الشكل (4-4): نمط حيود الأشعة السينية للمترابك (PMMA /Cu) .



الشكل (4-5): نمط حيود الأشعة السينية للمترابك (PMMA /CuO) .

4-2-1 معادلة شيرر (Scherrer Equation):-

تم حساب حجم الدقائق (D) على وفق العلاقة (2-1) التي تمثل معادلة (ديباي - شيرر),

$$D = K\lambda / \beta_{hkl} \cos\theta \dots \dots \dots (2-1)$$

وكذلك تم حساب المعدل لحجم الدقائق وذلك بحساب الحجم لكل السطوح البلورية والنتائج المبينة في الجدول (4-1).

الجدول (4-1): يبين الحجم الدقائق حسب معادلة ديبيي - شيرر.

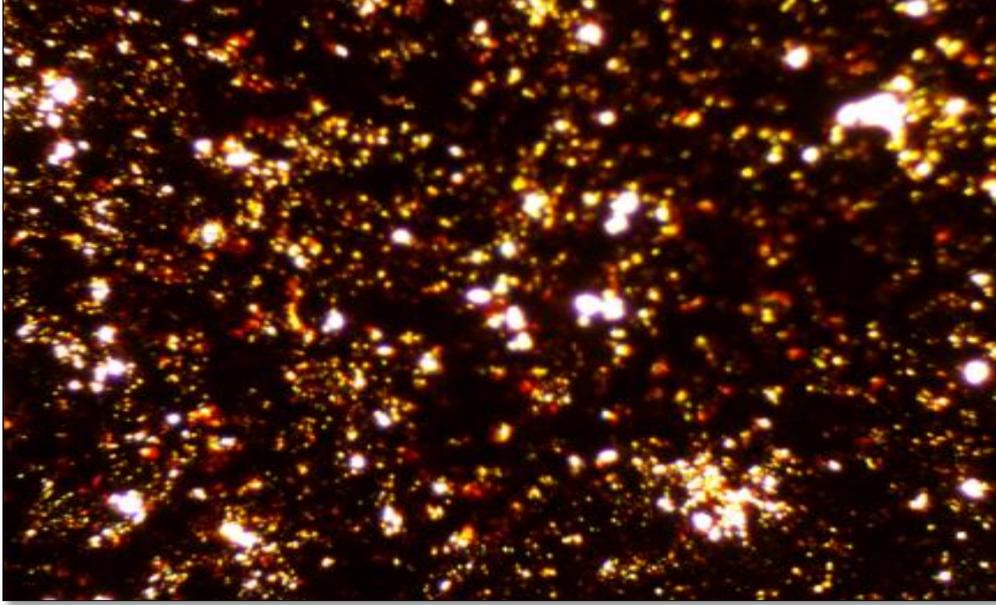
FWHM (β)	RAD	K	λ	2θ	θ	θ(RAD)	COS (θ)	D(nm)	D _{ave} (nm)
0.1888	0.003294	0.9	1.54	43.3482	21.6741	0.378093	0.92937	391.1046	360.0103 Cu
0.1966	0.00343	0.9	1.54	50.4791	25.23955	0.44029	0.904628	365.5886	
0.1961	0.003421	0.9	1.54	74.1497	37.07485	0.64675	0.798046	323.3379	
0.7295	0.012726	0.9	1.54	38.7206	19.3603	0.33773	0.943509	102.7607	100.3242 CuO
0.6706	0.011698	0.9	1.54	35.508	17.754	0.309709	0.952422	112.8424	
0.848	0.014793	0.9	1.54	48.6928	24.3464	0.424709	0.911159	85.36978	

من خلال النتائج المبينة في الجدول (4-1) نلاحظ أن معدل حجم الدقائق هو ضمن الحدود المايكروية وهذه المعلومات اعتماداً على فحص X-ray بتوظيف FWHM في المعادلة, حيث يتناسب حجم الدقائق عكسياً مع عرض منتصف الشدة [89].

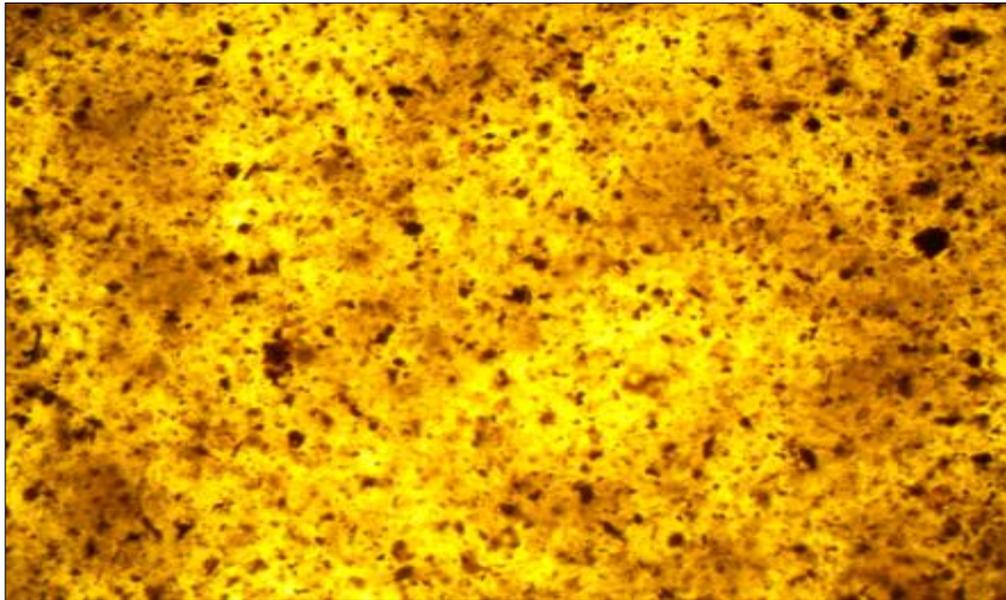
4-3 الفحص بالمجهر الضوئي (Investigating by optical microscope):-

استخدم المجهر الضوئي (Optical Microscope) المبينة معلوماته مسبقاً في دراسة طبيعة التركيب السطحي للأغشية المحضرة، إذ تم بوساطته أخذ صور لنماذج أغشية راتنج البولي (ميثيل ميثاكرليت) (PMMA) المشوبة بمسحوق النحاس و أكسيد النحاس بقوة تكبير 10 X، وقد لوحظ أن ظروف التحضير كان لها الأثر الأكبر في تكوين ملامح التركيب السطحي للأغشية

المحضرة، ويبين الشكلان (4-6) و (4-7) التركيب السطحي للأغشية، حيث يلاحظ من الشكل توزيع المادة المايكروية داخل المادة الاساس حيث تم توزيع المادة المايكروية بطريقة الخلط (التشتيت).



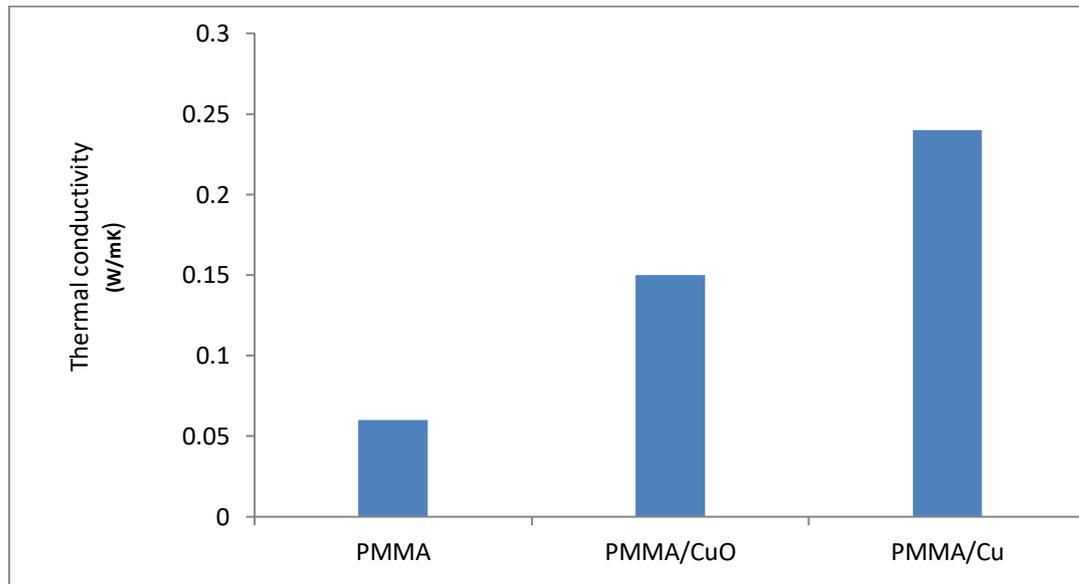
الشكل (4-6): توزيع دقائق النحاس في PMMA.



الشكل (4-7): توزيع دقائق أوكسيد النحاس في PMMA.

4-4 التوصيلية الحرارية (Thermal conductivity):-

تم حساب التوصيلية الحرارية باستخدام طريقة (Lee's disk) وبالاعتماد على معادلة (3-2). حيث بين الشكل (4-8) حدوث زيادة في التوصيلية الحرارية بشكل ملحوظ بعد اضافة مواد التشويب من (Cu, CuO), ويعود السبب في ذلك الى ان مواد التشويب تمتلك توصيلية حرارية اعلى من التوصيلة الحرارية لمادة الأساس (البوليمر) وكانت الزيادة لـ (PMMA/Cu), (PMMA/ CuO) و (PMMA) بالتسلسل. هناك عدة أسباب منها، تحتوي المعادن على إلكترونات متحركة لها التوصيلية الحرارية عالية بالإضافة إلى اهتزاز الشبكة (ما يسمى بالفونونات). يحتوي السيراميك والبوليمر على إلكترونات موضعية بحيث يمكن توصيل الحرارة فيها فقط عن طريق اهتزاز الشبكة, وهذا يتفق مع السلوك نفسه في الدراسات [19, 25, 29].

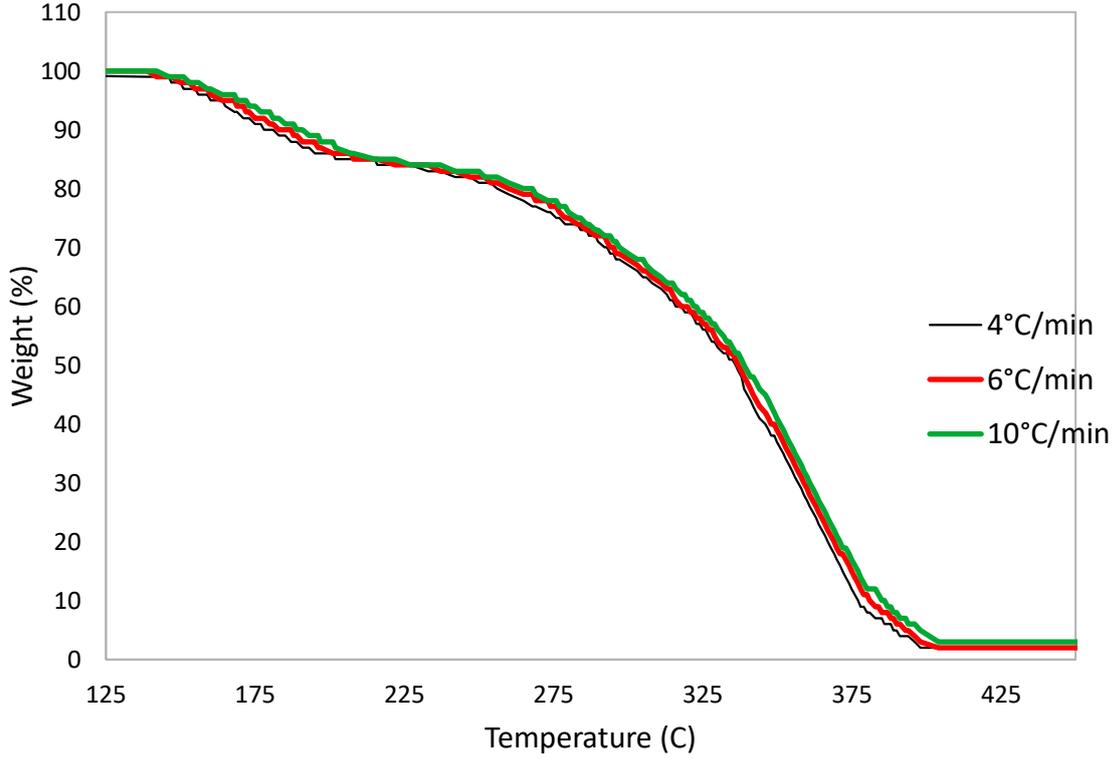


الشكل (4-8): التوصيلية الحرارية (k_{th}) للمادة PMMA ومتراباتها.

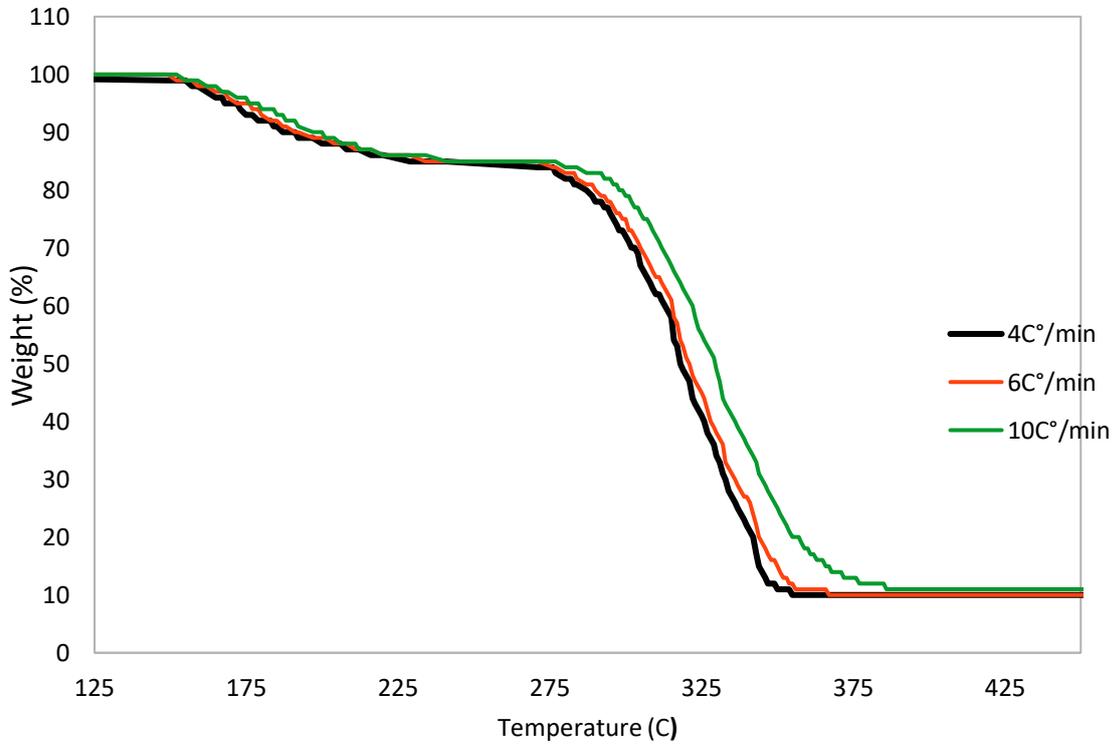
4-5 الاستقرار والانحلال الحراري (Thermal stability and Degradation):-

باستخدام تقنية TGA يمكننا الحصول على التغير في العينة او النسبة المئوية لفقدان في وزن العينة كدالة لدرجة الحرارة المتزايدة وعند معدل تسخين معين [16]. ومنها يمكن معرفة الانحلال الحراري لكل مادة وعند درجة حرارة معينة كما في الاشكال (4-9)، (4-10)، (4-11) التي تمثل منحنيات TGA لعينات (PMMA), (PMMA/Cu), (PMMA/CuO) على

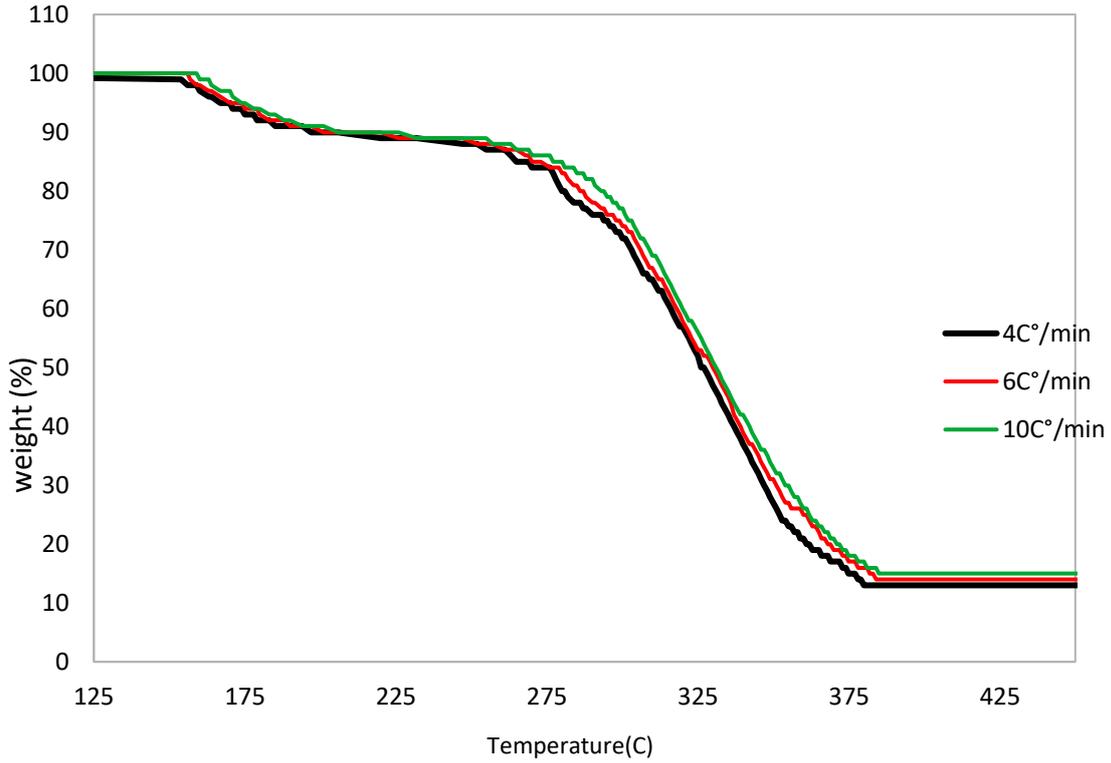
التوالي وعند معدلات تسخين مختلفة $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, يلاحظ بشكل عام التناقص المستمر في وزن العينة بارتفاع درجة الحرارة ولكن نقطة الشروع بالفقدان تختلف للمواد الثلاث حيث كانت 146°C ل (PMMA), 155°C للمترابك (PMMA/Cu), 160°C للمترابك (PMMA/CuO) عند معدل التسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. والسلوك نفسه لمعدلات التسخين الأخرى. وكذلك توضح هذه الاشكال استقرارية اكثر في كل من المترابكات (PMMA/Cu), (PMMA/CuO) من خلال ازاحه درجة الحرارة خسارة الوزن بصورة تزايدية عند كل مستوى خسارة وللمعدلات كافة. كما ان الفقدان في الوزن يكون بطيئا في البداية الى ان تصل درجة الحرارة نحو 250°C وعندها تبدأ عملية الفقدان بالتسارع في المترابكات وقد يحل ذلك لوجود (CuO, Cu) في البوليمر حيث تعمل هذه المضافات كعائق حراري عند درجات الحرارة القليلة لامتلاكها سعة حرارية تضاف الى السعة الحرارية للبوليمر ولكن عند درجة حرارة فوق 250°C حيث تعمل دقائق (Cu) كمصدر حراري داخلي وكذلك الحال (CuO) ولكن المترابك (PMMA/Cu) يكون اسرع فقدان بالوزن عند درجة الحرارة المذكورة اعلاه ويمكن ملاحظة ذلك بشكل افضل من خلال مقارنة المواد الثلاث عند معدل تسخين معين كما في الاشكال (4-12), (4-13), (4-14), وهذا يتفق مع الدراسات السابقة [18, 21, 23, 26, 28, 30]. كما نلاحظ وجود منطقتين لفقدان الوزن يمكن أن يكون الأول متعلقاً بمذيبات التبخر، الغازات، الرطوبة او وجود مونومر غير متفاعل والثاني يتعلق بالانحلال الكيميائي كما لاحظها الباحث [91].



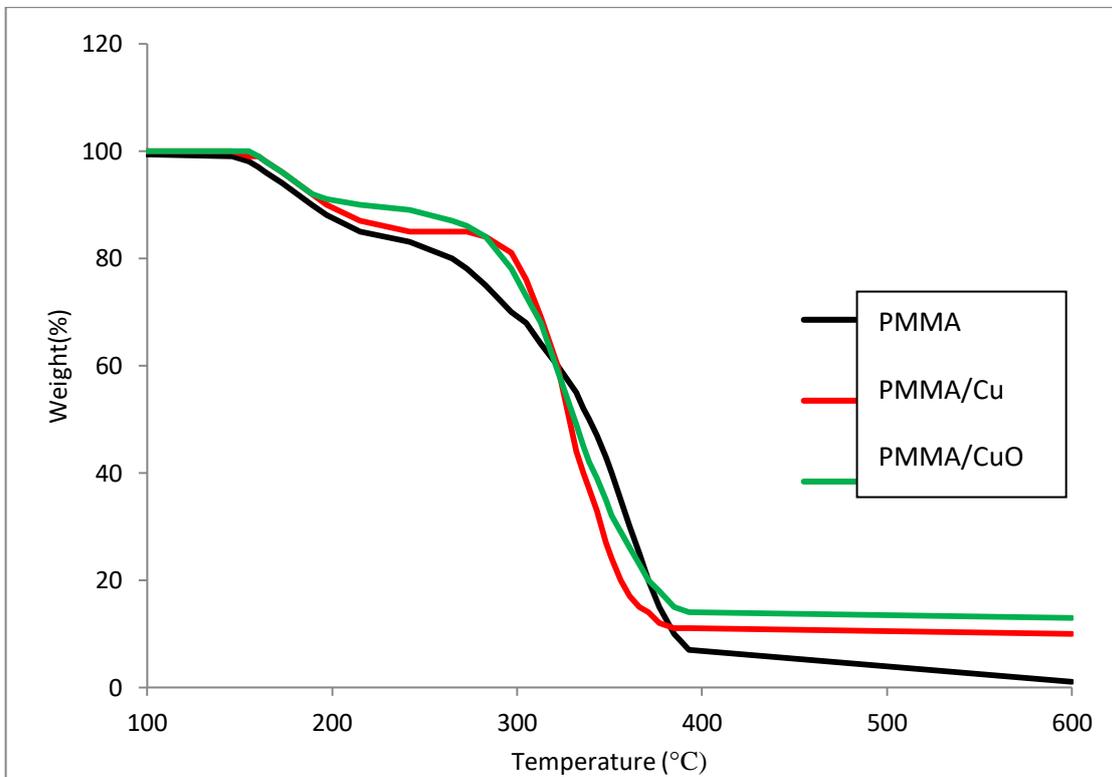
الشكل (4-9): منحنيات TGA لمترابك (PMMA) بثلاثة معدلات التسخين.



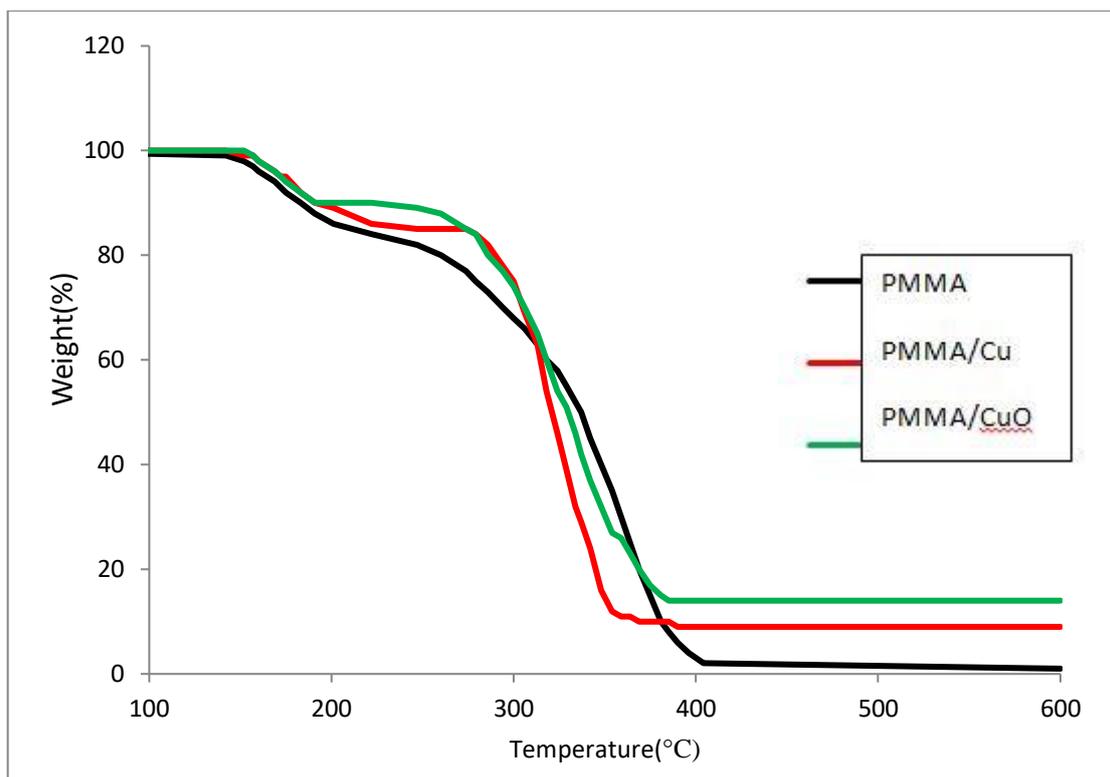
الشكل (4-10): منحنيات TGA لمترابك (PMMA/Cu) بثلاثة معدلات التسخين.



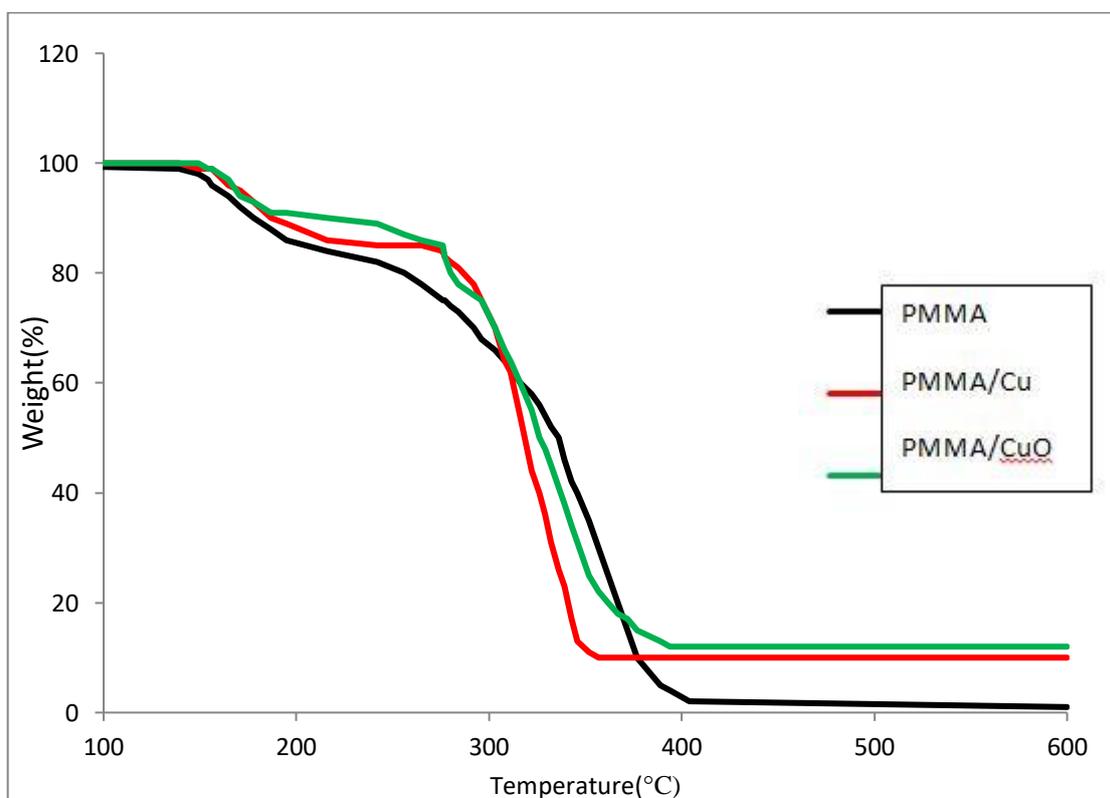
الشكل (4-11): منحنيات TGA لمترابك (PMMA/CuO) بثلاثة معدلات التسخين.



الشكل (4-12): منحنيات TGA لمترابكات PMMA عند معدل تسخين 10°C/min.



الشكل (4-13): منحنيات TGA لمترابكات PMMA عند معدل تسخين 6°C/min.



الشكل (4-14): منحنيات TGA لمترابكات PMMA عند معدل تسخين 4°C/min.

4-5-1 طاقة التنشيط (Activation Energy) :-

تستخدم منحنيات TGA لتحديد السلوك الحراري لتحلل البوليمر وحساب طاقة التنشيط والتي تعد اقل طاقة مطلوبة لتحلل المادة حرارياً. تم اخذ مستويات التحول او الفقد (Conversion) عند (15% ، 10% ، 5% ، 1%)، والتي تقابل الوزن المتبقي للعينة بالنسب (85% ، 90% ، 95% ، 99%) على الترتيب. عند معدلات تسخين مختلفة وبتحديد درجة حرارة التحول عند هذه النسب واخذ لوغارتم معدل التسخين وكما موضح في الجداول (4-2)، (4-3)، (4-4) يتم رسم الاشكال (4-15)، (4-16)، (4-17) من لوغارتم معدل التسخين ومقلوب درجة الحرارة التحول وعند مستويات التحول المذكورة. ومن ثم حساب قيمة الميل لكل مستويات التحول وبتطبيق المعادلة (2-12) لذا يتم حساب طاقة التنشيط للعينات عند كل مستوي.

الجدول (4-2): العلاقة بين قيم معدلات التسخين المختارة مع القيم المقابلة لدرجات حرارة التحول لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA).

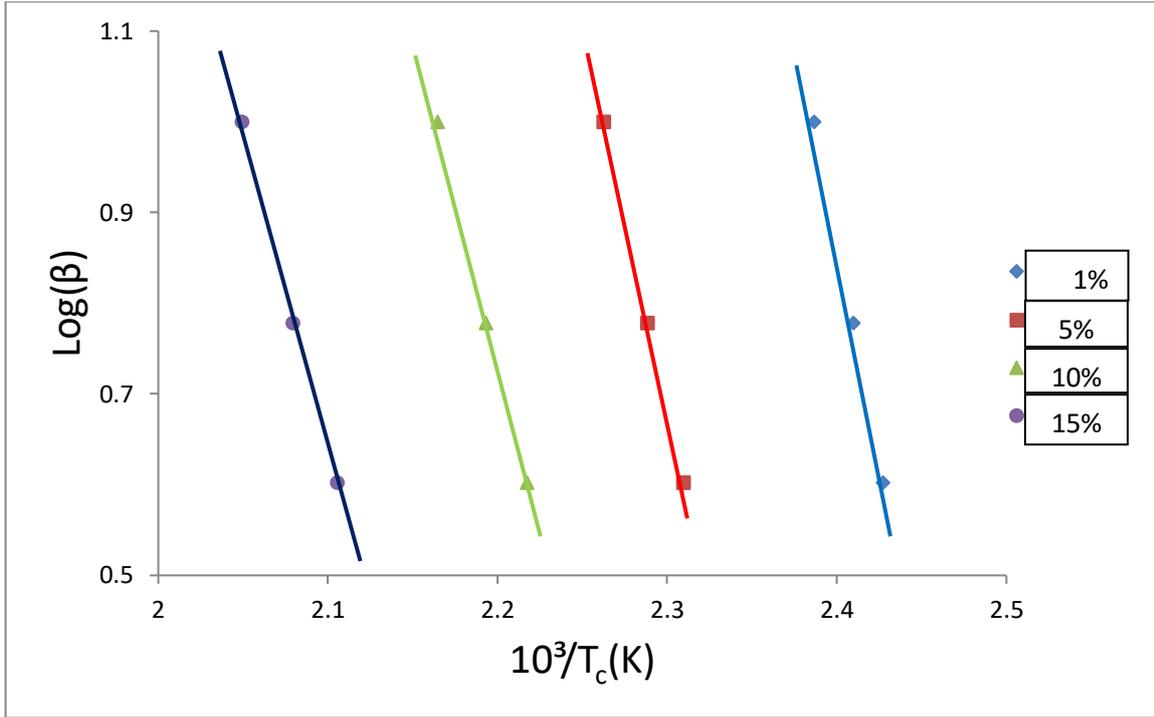
(Conversion) مستوى التحول	β	T(°C)	T(K)	$10^3 / T(K)$	Log β
1%	4	139	412	2.4272	0.602
	6	142	415	2.4096	0.778
	10	146	419	2.3866	1
5%	4	160	433	2.3095	0.602
	6	164	437	2.2883	0.778
	10	169	442	2.2624	1
10%	4	178	451	2.2173	0.602
	6	183	456	2.1930	0.778
	10	189	462	2.1645	1
15%	4	202	475	2.1053	0.602
	6	208	481	2.0790	0.778
	10	215	488	2.0492	1

الجدول (4-3): العلاقة بين قيم معدلات التسخين المختارة مع القيم المقابلة لدرجات حرارة التحول لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/Cu).

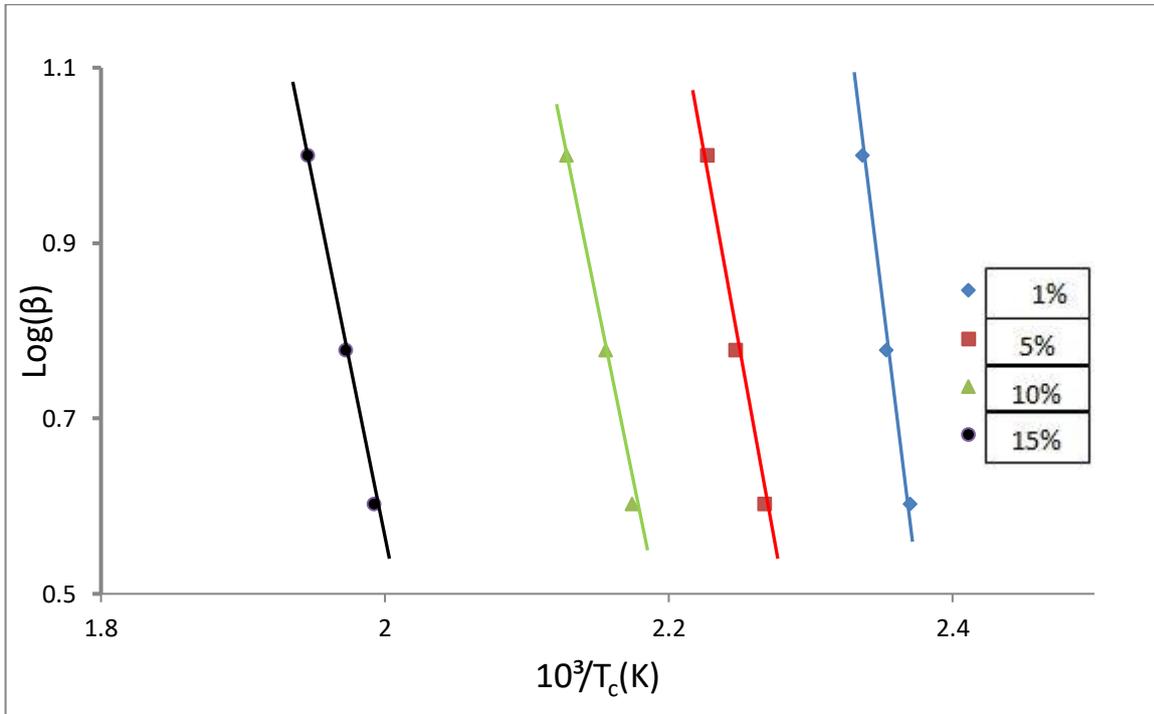
(Conversion) مستوى التحول	β	T(°C)	T(K)	$10^3 / T(K)$	Log β
1%	4	149	422	2.3697	0.602
	6	152	425	2.3529	0.778
	10	155	428	2.3364	1
5%	4	168	441	2.2676	0.602
	6	172	445	2.2472	0.778
	10	176	449	2.2272	1
10%	4	187	460	2.1739	0.602
	6	191	464	2.1552	0.778
	10	197	470	2.1276	1
15%	4	229	502	1.9920	0.602
	6	234	507	1.9724	0.778
	10	241	514	1.9455	1

الجدول (4-4): العلاقة بين قيم معدلات التسخين المختارة مع القيم المقابلة لدرجات حرارة التحول لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/CuO).

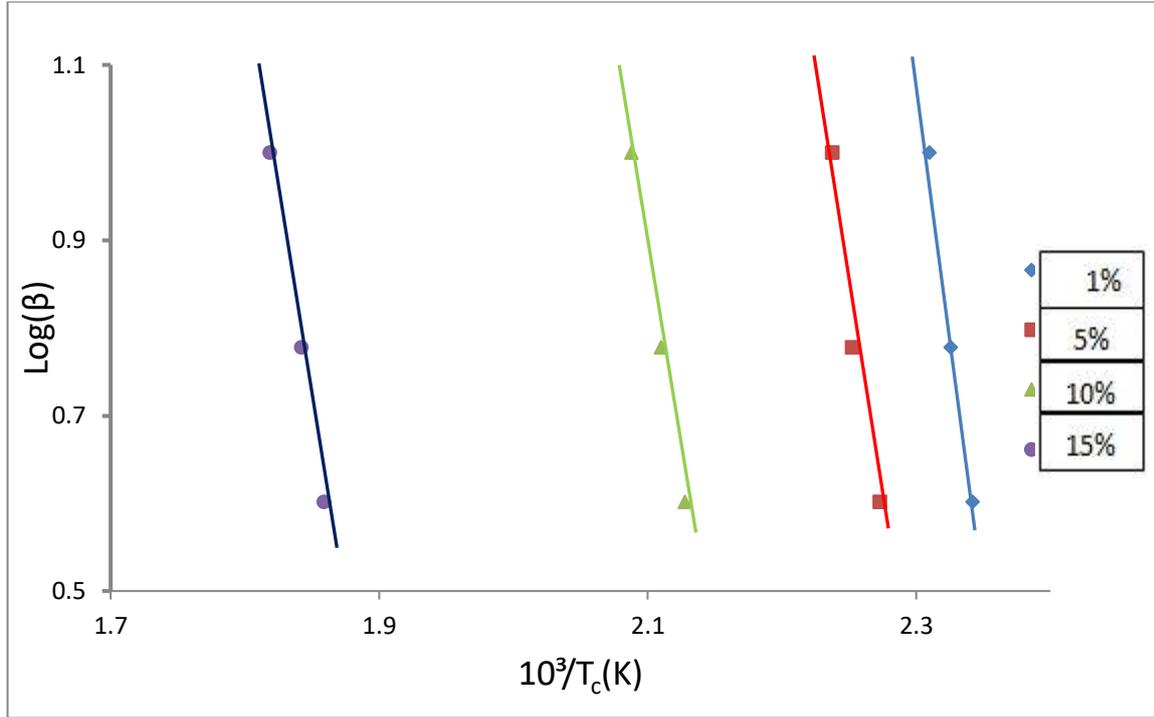
(Conversion) مستوى التحول	β	T(°C)	T(K)	$10^3 / T(K)$	Log β
1%	4	154	427	2.3419	0.602
	6	157	430	2.3256	0.778
	10	160	433	2.3095	1
5%	4	167	440	2.2717	0.602
	6	171	444	2.2523	0.778
	10	174	447	2.2371	1
10%	4	197	470	2.1277	0.602
	6	201	474	2.1097	0.778
	10	206	479	2.0877	1
15%	4	265	538	1.8587	0.602
	6	270	543	1.8416	0.778
	10	277	550	1.8182	1



الشكل (4-15): العلاقة بين لو غار تم معدلات التسخين ضد مقلوب درجات حرارة التحول الثابت لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA).



الشكل (4-16): العلاقة بين لو غار تم معدلات التسخين ضد مقلوب درجات حرارة التحول الثابت لمستويات تحول مختلفة ل (PMMA/Cu).



الشكل (4-17): العلاقة بين لو غارتم معدلات التسخين ضد مقلوب درجات حرارة التحول الثابت لمستويات التحول المختلفة ل (PMMA/CuO).

اما الجداول (4-5), (4-6), (4-7) فتبين قيم الميل وطاقة التنشيط عند مستويات التحول المختلفة ولكل العينات حيث نلاحظ ان اعلى قيمه لطاقه التنشيط تكون عند المستوي 1% وتهبط بالتدريج كون المادة تبدأ بالتحلل وفقدان أجزاء من مكوناتها. ولأن قيمة الميل عند المستوي 15% تكون مستقرة ومتقاربة تقريبا الى قيمة الميل عند 10% فأنا يمكن ان نعتمدها كقيمة لطاقة التنشيط وقيمتها (PMMA) ($E_a=131\text{kJ/mole}$) وبالنسبة لطاقة التنشيط للمترابك (PMMA/Cu) كانت ($E_a=155\text{kJ/mole}$) وبالنسبة للمترابك (PMMA/CuO) كانت ($E_a=175\text{kJ/mole}$) [17, 27].

وهنا يمكن القول ان اضافة (CuO, Cu) الى البوليمر يحسن كل من الاستقرار الحراري وقيمة طاقة التنشيط وعلاوة على ذلك فان اضافة (CuO) يمتلك التأثير الأكبر [92].

الجدول (4-5): قيم طاقة التنشيط لمستويات التحول المختلفة ل(PMMA).

(Conversion) مستوى التحول	Slope	E _a (kJ/mole)
1%	-9.8	178
5%	-8.5	155
10%	-7.5	137
15%	-7.2	131

الجدول (4-6): قيم طاقة التنشيط لمستويات التحول المختلفة ل(PMMA/Cu).

(Conversion) مستوى التحول	Slope	E _a (kJ/mole)
1%	-11.95	217
5%	-9.85	179
10%	-8.60	157
15%	-8.5	155

الجدول (4-7): قيم طاقة التنشيط لمستويات التحول المختلفة ل(PMMA/CuO).

(Conversion) مستوى التحول	Slope	E _a (kJ/mole)
1%	-12.3	224
5%	-11.2	204
10%	-9.8	178
15%	-9.6	175

4-5-2 التنبؤ بزمن البقاء (العمر) (Lifetime Prediction):-

تم التنبؤ بزمن البقاء (العمر) للعينات (PMMA), (PMMA/Cu) و (PMMA/CuO) وذلك بعد تثبيت قيم درجات الحرارة (T_c) عند مستوي التحول الثابت (15%) لكل معدل من معدلات التسخين, ثم حساب زمن التحلل الذي يصله البوليمر عند تلك الدرجات الحرارية وباستخدام المعادلة (2-13).

تم ادراج درجات حرارة التحول وزمن التحلل للعينات (PMMA/Cu), (PMMA) و (PMMA/CuO) عند معدلات التسخين المختلفة لمستوي التحول (15%) في الجداول (8-4), (9-4), (10-4) حيث يتناقص زمن التحلل بارتفاع درجات الحرارة التحول وزيادة معدل التسخين [92, 27, 17].

الجدول (8-4): قيم زمن التحلل عند مستوي التحول (15%) لمعدلات التسخين المختلفة ل (PMMA).

β	$T_o(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	t(min)	t (hr)	Log(t)
4	20	202	45.50	0.7583	-0.1202
6	20	208	31.33	0.5222	-0.2822
10	20	215	19.5	0.325	-0.4881

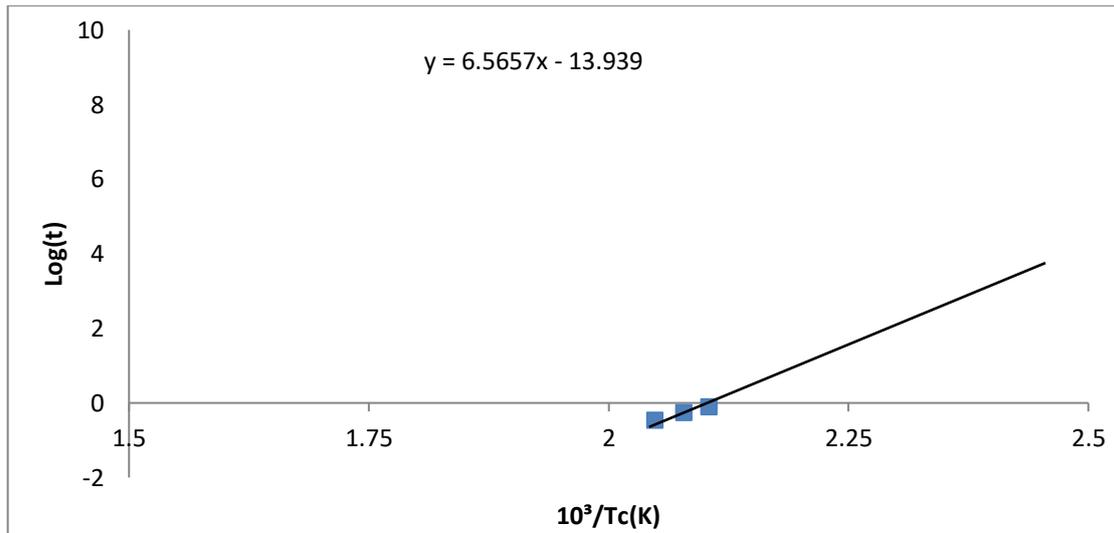
الجدول (9-4): قيم زمن التحلل عند مستوي التحول (15%) لمعدلات التسخين المختلفة ل (PMMA/Cu).

β	$T_o (^{\circ}C)$	$T_c (^{\circ}C)$	t(min)	t (hr)	Log(t)
4	20	229	52.25	0.8708	-0.0601
6	20	234	35.67	0.5945	-0.2258
10	20	241	22.10	0.3683	-0.4338

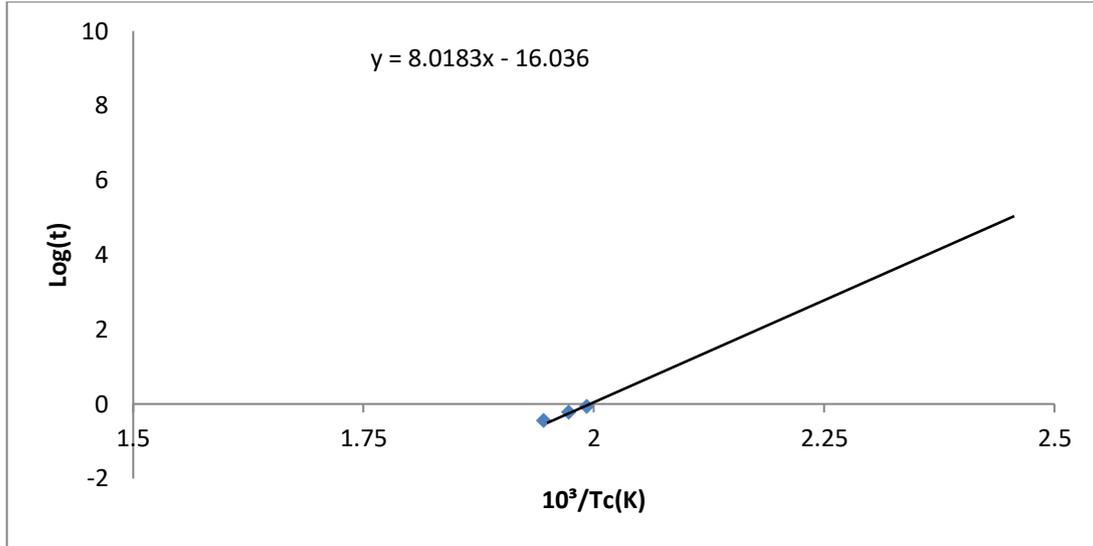
الجدول (4-10): قيم زمن التحلل عند مستوي التحول (15%) لمعدلات التسخين المختلفة لـ (PMMA/CuO).

β	T_0 (°C)	T_c (°C)	t(min)	t (hr)	Log(t)
4	20	265	61.25	1.0208	0.0089
6	20	270	41.67	0.6945	-0.1583
10	20	277	25.70	0.4283	-0.3682

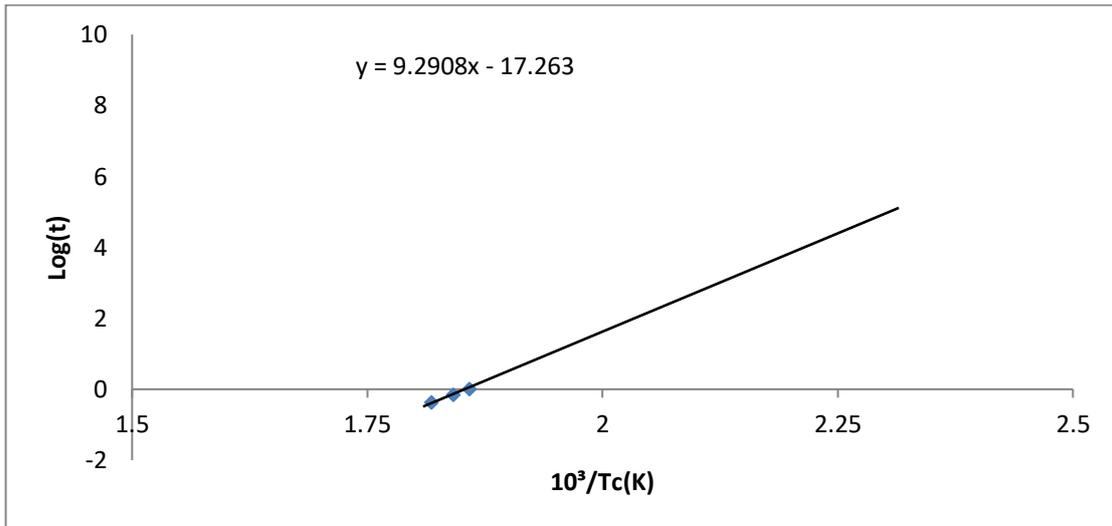
ولإيجاد العمر المتوقع للبوليمر عند درجات الحرارة الاعتيادية, والتي تعرف بدرجات الخدمة (Service Temperatures) حيث يتم رسم العلاقة بين لو غارتم الزمن ودرجات حرارة التحول, كما في الاشكال (4-18), (4-19), (4-20).



الشكل (4-18): علاقة الاستكمال $\text{Log}(t)$ و $10^3/T_c(K)$ لـ (PMMA).



الشكل (4-19): علاقة الاستكمال $\text{Log}(t)$ و $10^3/T_c(K)$ ل (PMMA/Cu).



الشكل (4-20): علاقة الاستكمال $\text{Log}(t)$ و $10^3/T_c(K)$ ل (PMMA/CuO).

وباستخدام دوال الاستكمال يمكن تعيين عمر بقاء العينات عند اي درجة حرارية وكما موضح في الجداول (4-11), (4-12), (4-13).

الجدول (4-11): العمر المتوقع ل PMMA النقي.

T(°C)	t (year)
50	280
60	69
70	18
80	5

الجدول (4-12): العمر المتوقع ل (PMMA/Cu).

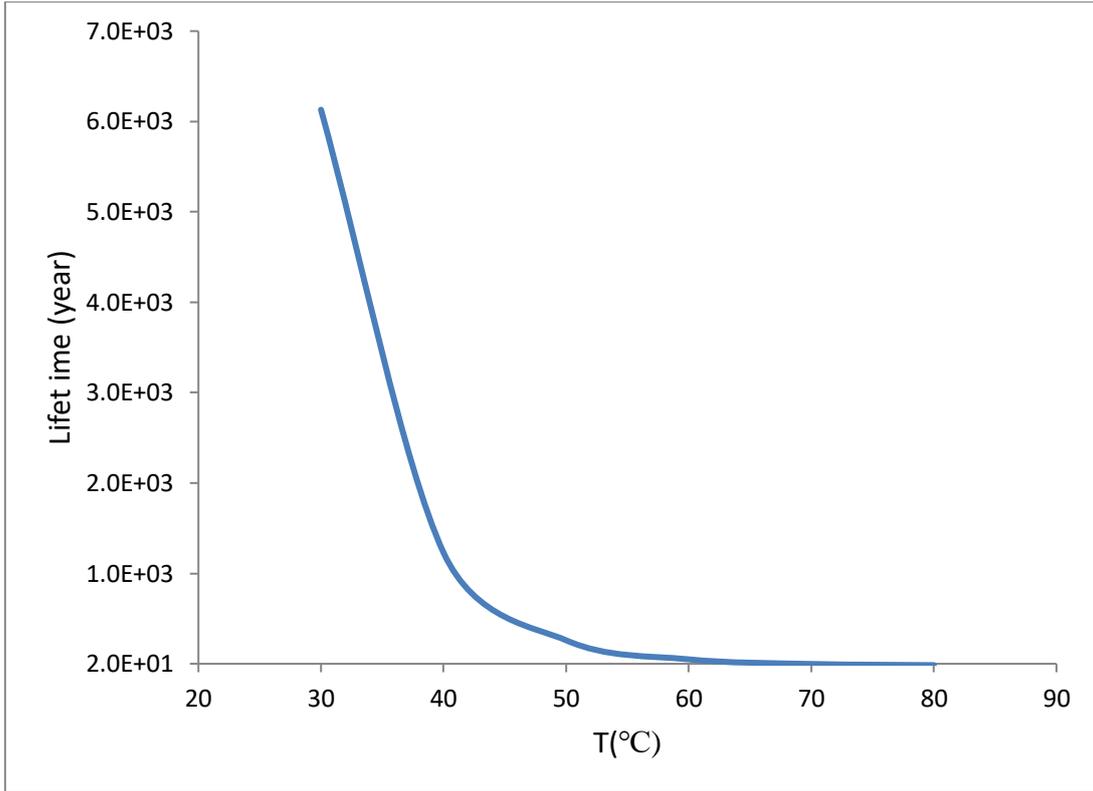
T(°C)	t (year)
50	70320
60	12646
70	2487
80	547

الجدول (4-13): العمر المتوقع ل (PMMA/CuO).

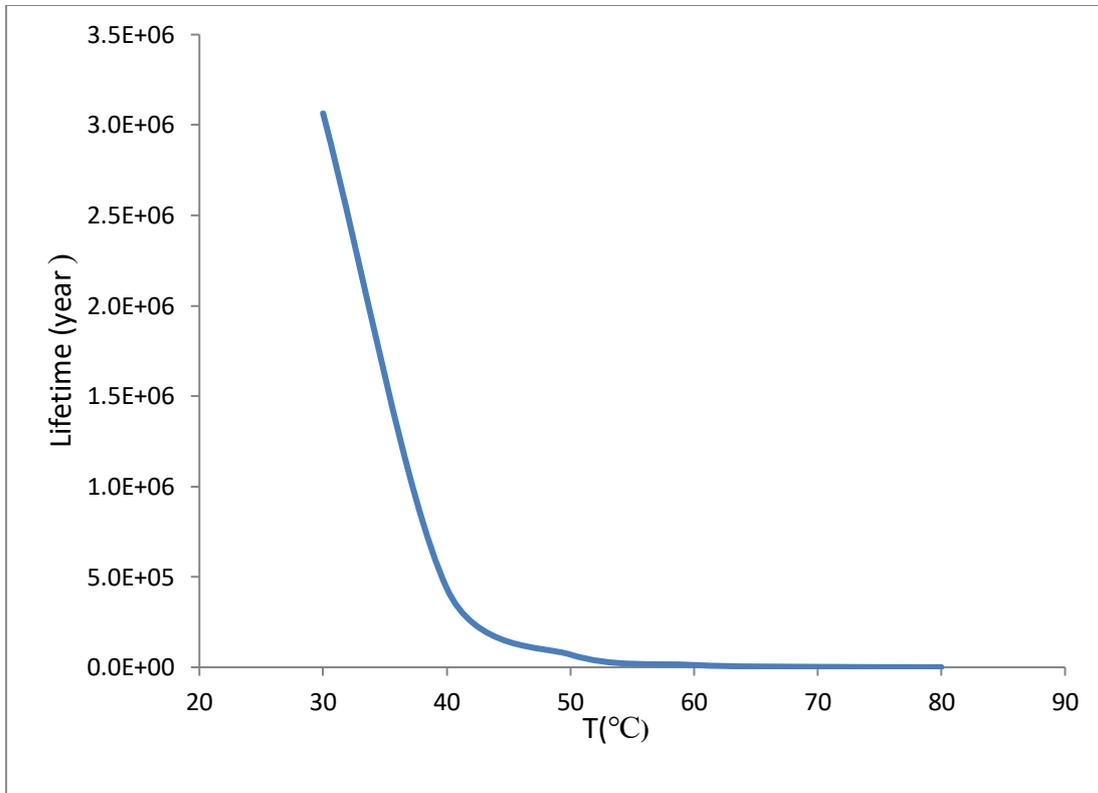
T(°C)	t (year)
50	36355345
60	4970643
70	764304
80	130355

يبين الجداول أعلاه تأثير إضافة (CuO, Cu) الى PMMA على عمر البقاء حيث نلاحظ تحسناً كبيراً جداً عند المتراكب (PMMA/CuO) و (PMMA/Cu) عند اي درجة حرارية. وان إضافة (CuO) يكون مؤثراً أكثر وهذا يتفق مع الباحث [91].

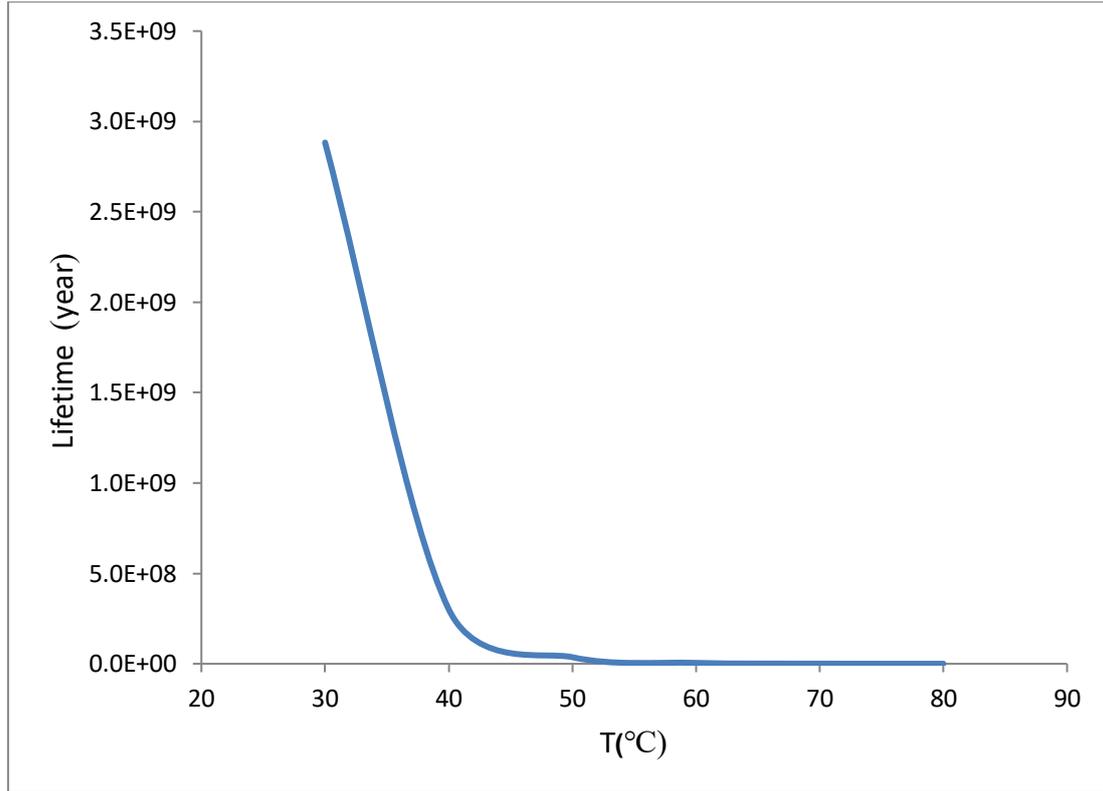
الاشكال (4-21), (4-22), (4-23) توضح كيفية تغير عمر البقاء للعينة مع زيادة درجة حرارة المحيط المعتمدة على دالة الاستكمال.



الشكل (4-21): العلاقة بين عمر البقاء ودرجات الحرارة ل(PMMA).



الشكل (4-22): العلاقة بين عمر البقاء ودرجات الحرارة ل(PMMA/Cu).



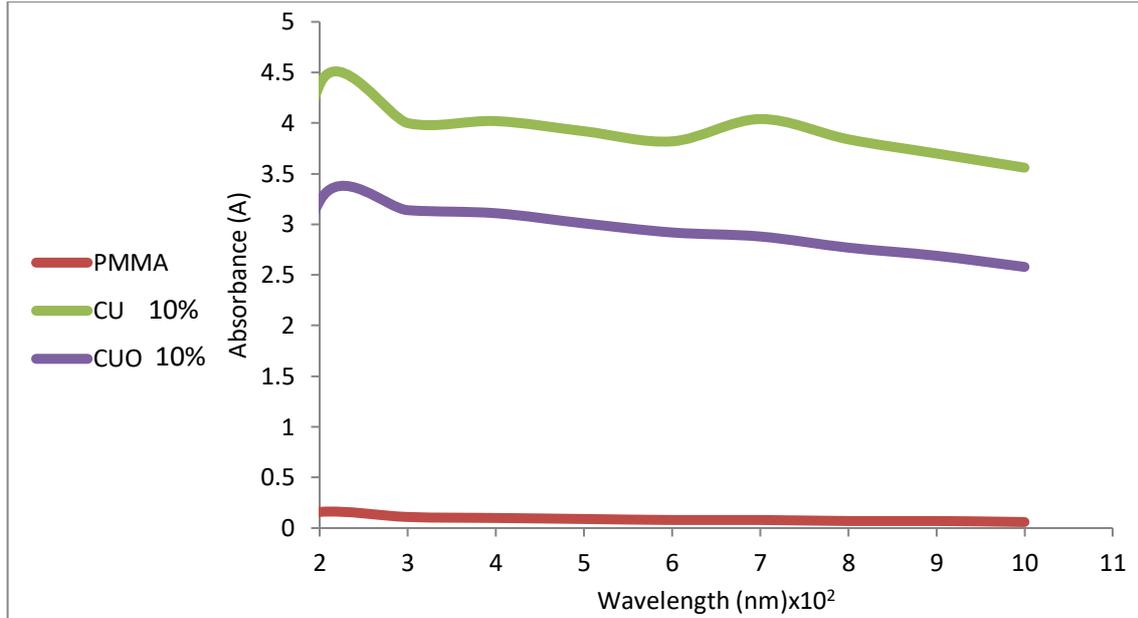
الشكل (4-23): العلاقة بين عمر البقاء ودرجات الحرارة لـ (PMMA/CuO).

ومن المناسب ان نذكر ان هذه القيم الكبيرة لعمر البقاء هذه العينات هي نتيجة عدم تعرضها للمؤثرات الخارجية الأخرى كالتفاوت في درجات الحرارة والجهد الميكانيكي وظروف الجو الأخرى [93].

4-6 الخصائص البصرية (Optical properties):

4-6-1 الامتصاصية (Absorbance):

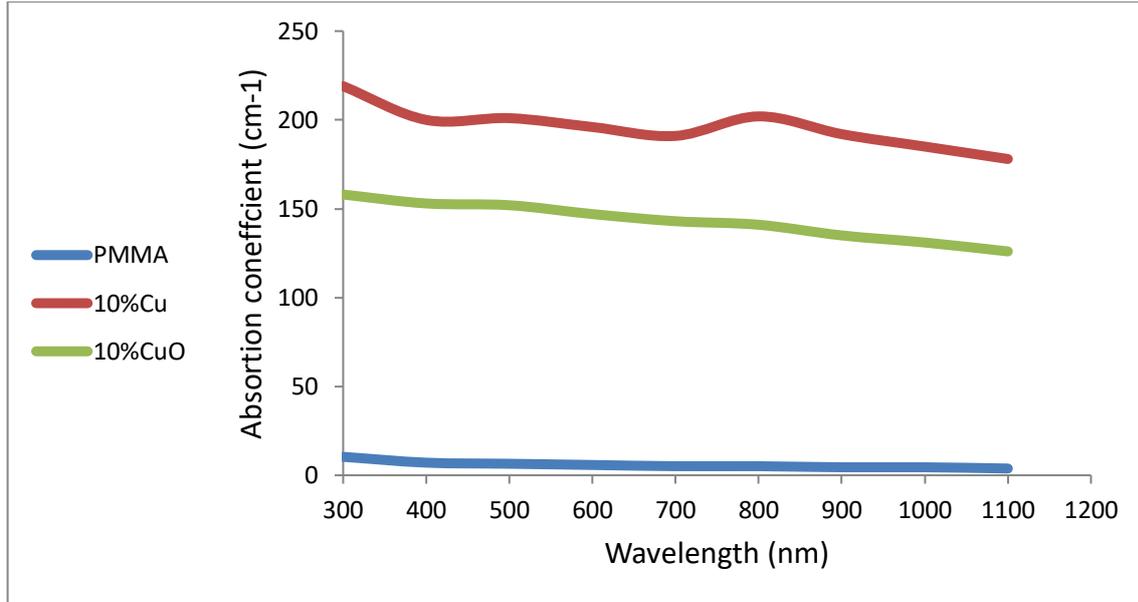
الشكل (4-24) يوضح طيف الامتصاص لأغشية PMMA و متراكباتها كدالة لطول موجة الفوتون الساقط حيث نلاحظ من الشكل ان الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي لجميع النتائج, وان هناك تحدياً بسيطاً يحدث ضمن مدى الأشعة فوق البنفسجية لأغشية PMMA ويعزى ذلك الى حصول انتقالات الكترونية من نوع $n-\pi^*$ نتيجة وجود مجاميع الكربونيل في سلسلة PMMA [94], وهذه النتيجة تتفق مع الدراسات السابقة [20,22,24]. كما نلاحظ من الشكل زحف منطقة الامتصاصية العالي باتجاه الاطوال الموجية الطويلة, ويعزى ذلك الى دخول مادة التشويب ضمن السلسلة البوليمرية.



الشكل (4-24): تغير الامتصاصية لمتراكبات PMMA كدالة للطول الموجي.

4-6-2 معامل الامتصاص (Absorption Coefficient):-

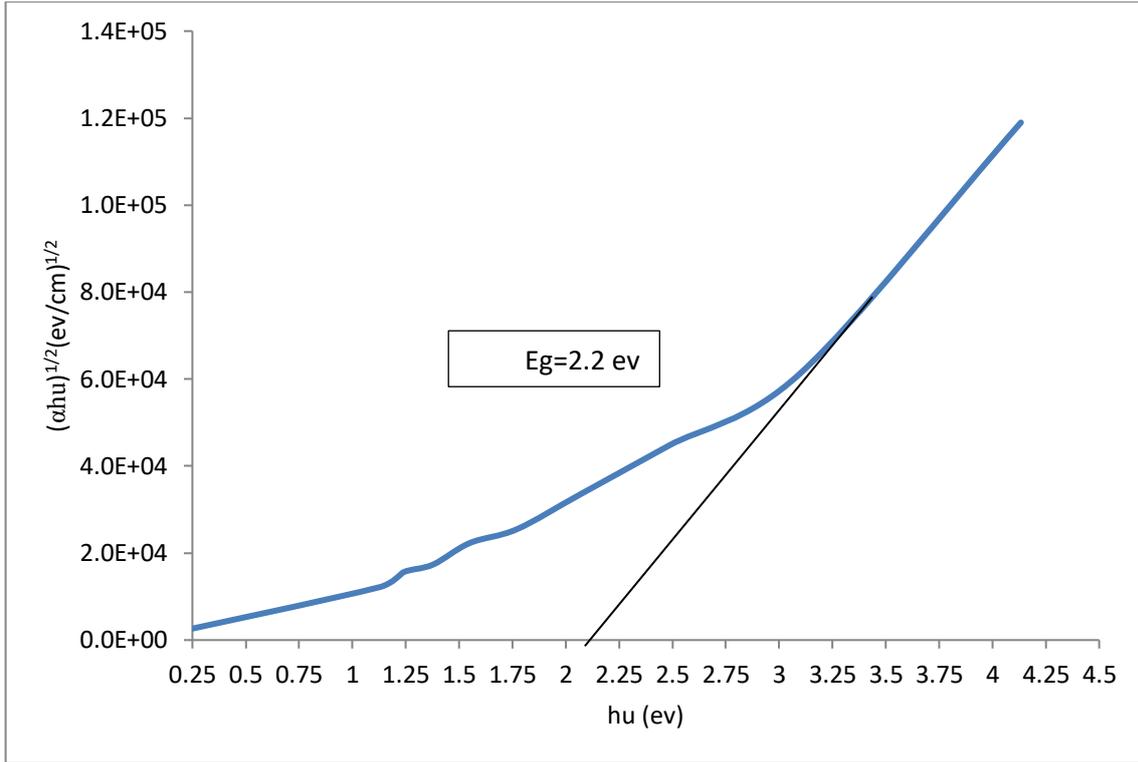
تم حساب معامل الامتصاص لجميع العينات باستخدام المعادلة (2-19), اذ تلاحظ ان معامل الامتصاص يقل مع زيادة الطول الموجي كما في الشكل (4-25) وهذا السلوك نفسه الذي حصل عليه لمتراكبات (PMMA/TiO₂) ولمتراكبات (PMMA/CrCl₂), [20,22] ولمتراكبات PMMA/Ag [24]. كما نلاحظ ان قيم $\alpha < 10^4$ وهذا يعني احتمالية حدوث انتقالات الكترونية غير مباشرة مع حفظ الزخم بمساعدة الفوتونات.



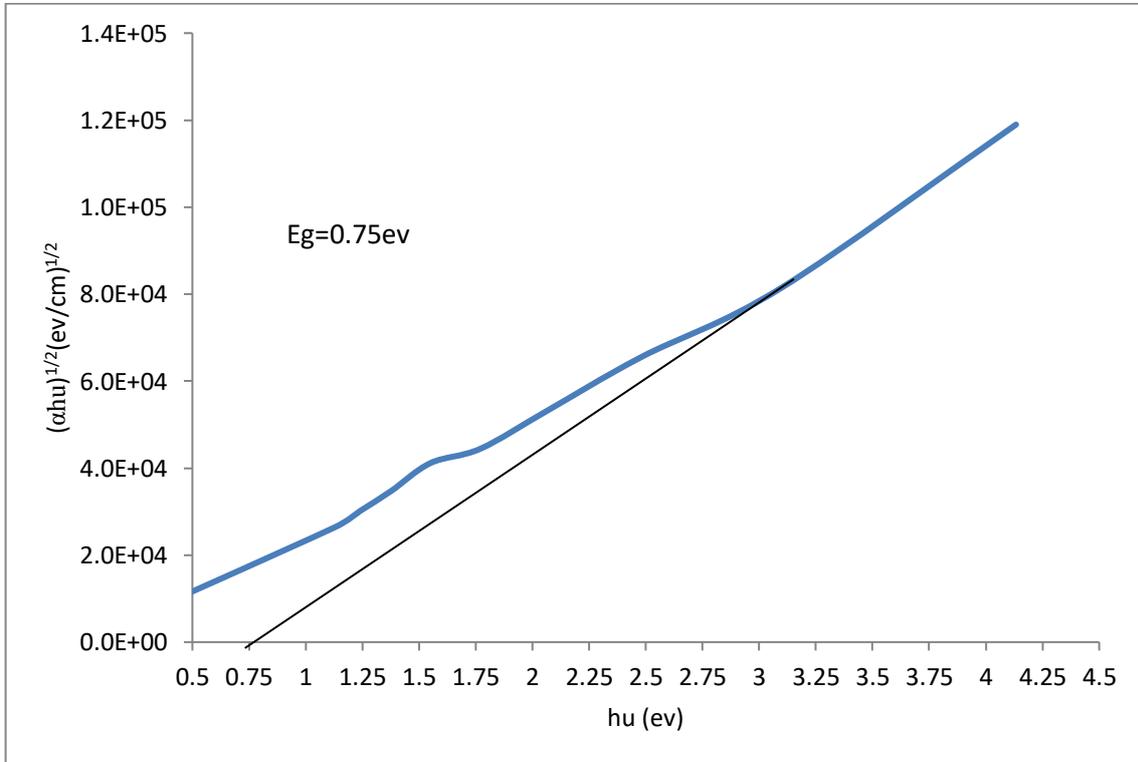
الشكل (4-25): تغير معامل الامتصاص لمترابكات PMMA كدالة للطول الموجي.

4-6-3 فجوة الطاقة البصرية (Optical Energy Gap):-

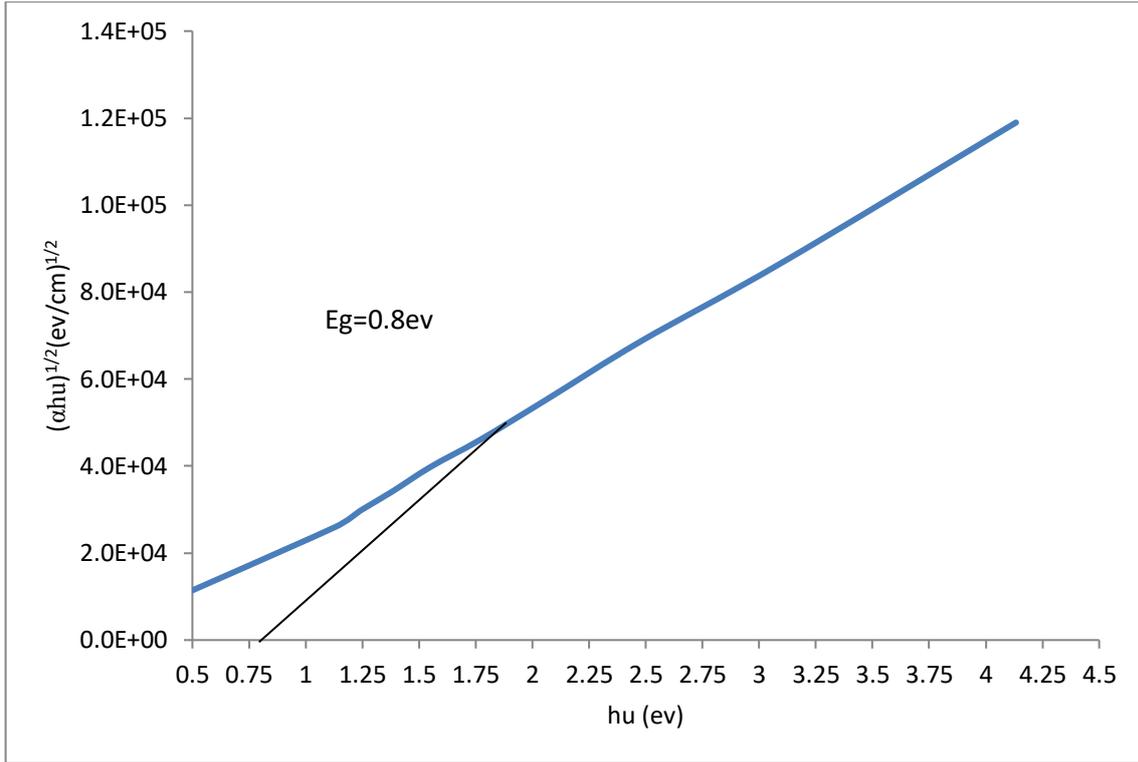
باستخدام المعادلة (2-23) ولقيم r (2, 3) تم حساب فجوة الطاقة غير المباشرة المسموحة والممنوعة على التوالي و برسم العلاقة بين $(\alpha hu)^{1/2}$ و $(\alpha hu)^{1/3}$ بدلالة طاقة الفوتون الساقط كما في الاشكال (4-26), (4-27), (4-28), (4-29), (4-30), (4-31) على التوالي. ونلاحظ من خلال هذه الاشكال ان قيم فجوة الطاقة البصرية غير المباشرة بنوعها المسموحة والممنوعة تقل بعد اضافة كل من (Cu, CuO), وربما يعود السبب في ذلك الى حدوث تراكب بين مادة التشويب وماده الأساس, يمكن ان يعزى على أساس حقيقة ان دمج كميات صغيرة من مادة التشويب تشكل شحنات نقل في المادة الأساس (بوليمر PMMA), وناقلات الشحنة هذه قد تزيد التوصيلية الكهربائية من خلال توفير شحنات اضافية, لأن المادة المشوبة سوف تبدأ بسد الفجوة الفاصلة بين المستويين الموضعيين وخفض حاجز الجهد بينهما مما يسهل انتقال ناقل الشحنة بين المستويين الموضعيين وهذه النتيجة تتفق مع سلوك مترابكات PMMA/CrCl₂ [22] وسلوك مترابكات PMMA/TiO₂ [20].



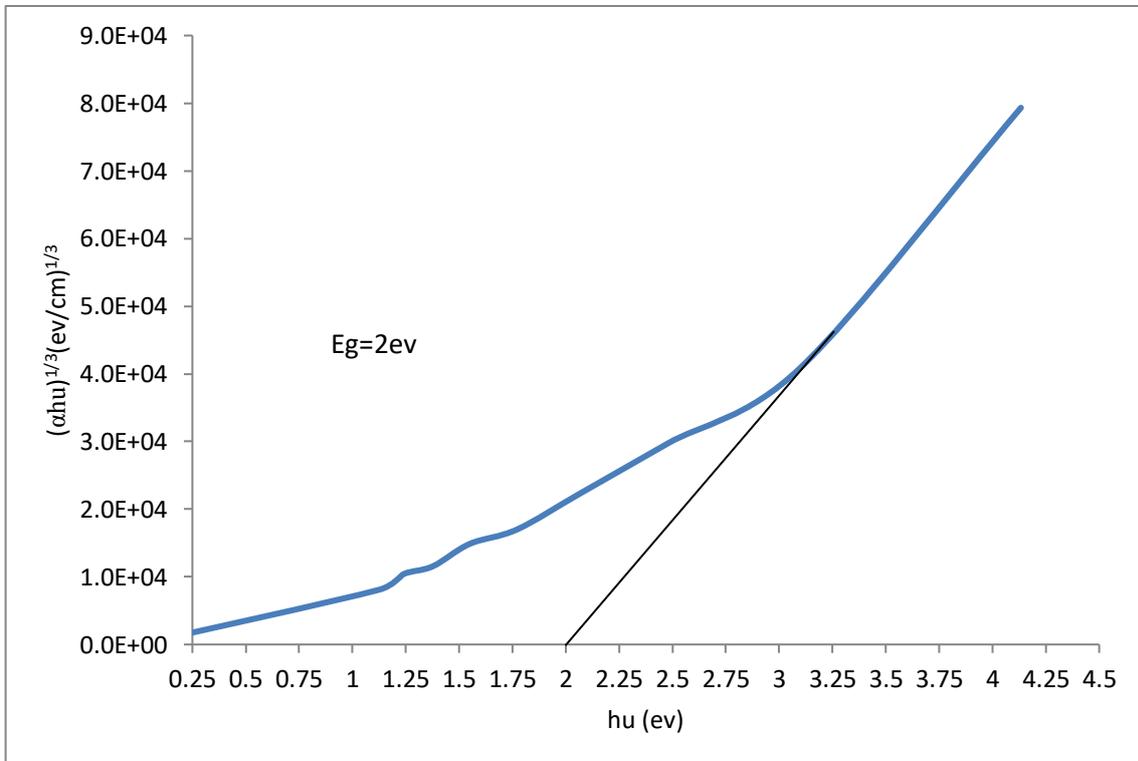
الشكل (4-26): فجوة الطاقة المسموحة للانتقال غير المباشر ل PMMA كدالة لطاقيه الفوتون.



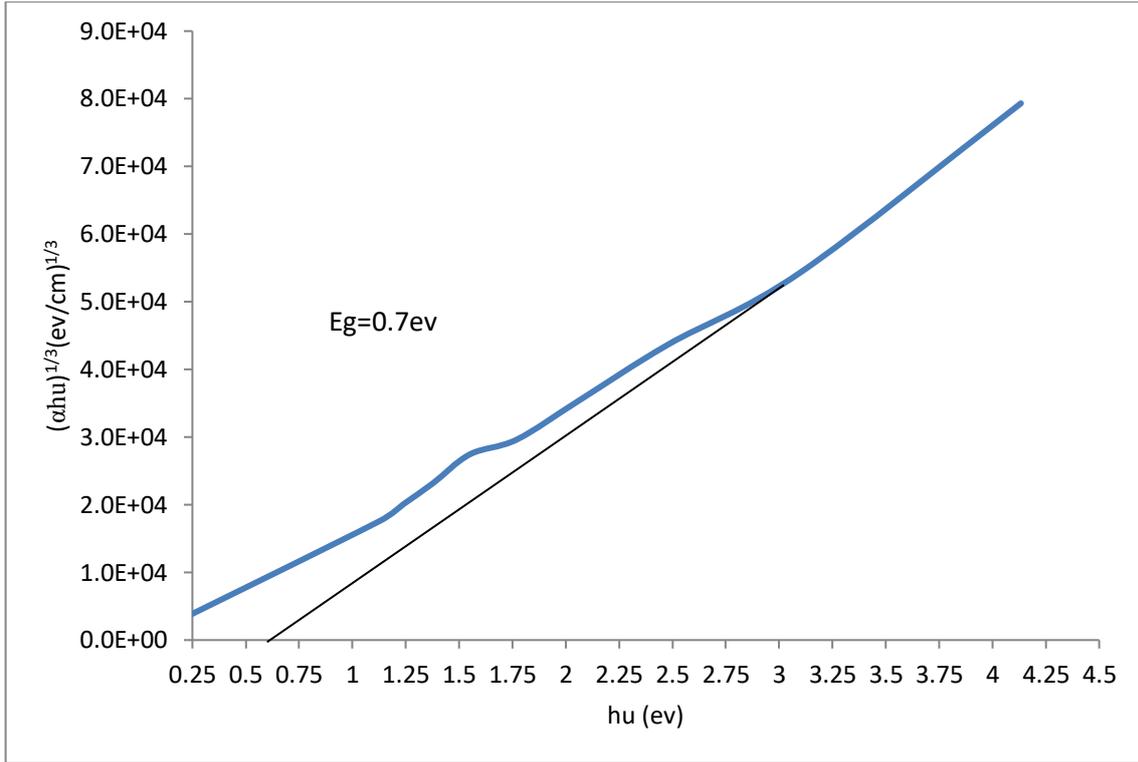
الشكل (4-27): فجوة الطاقة المسموحة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/Cu كدالة لطاقيه الفوتون.



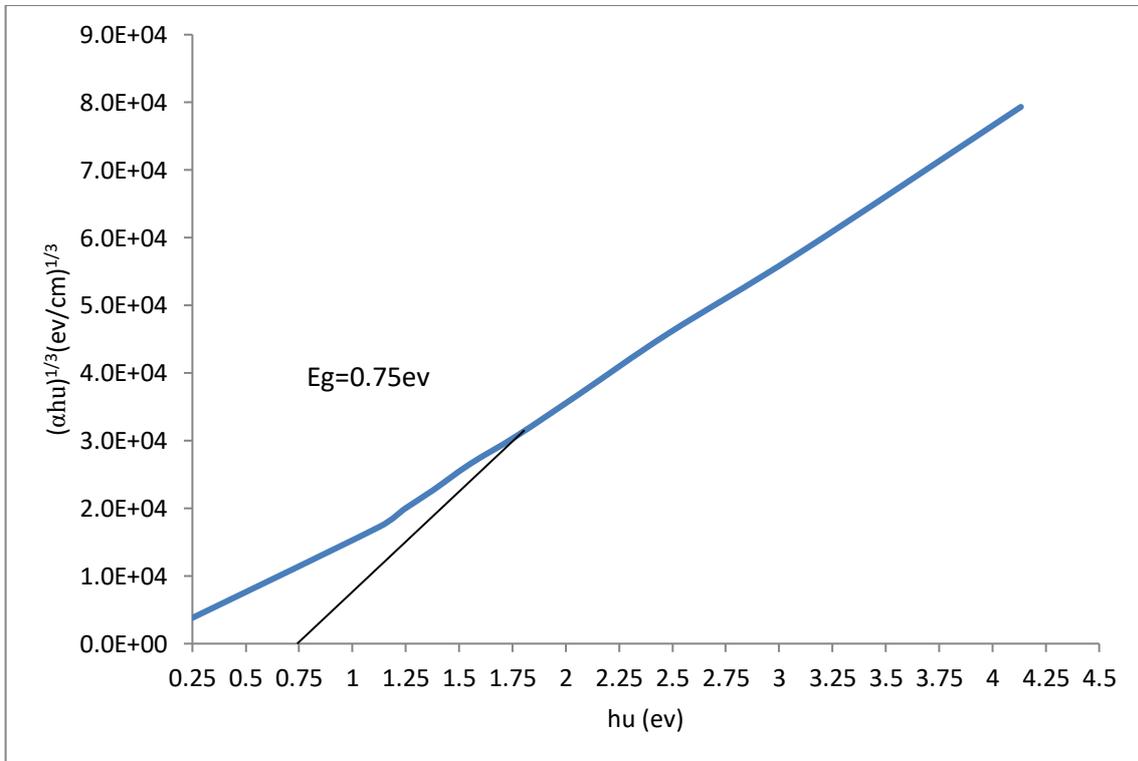
الشكل (4-28): فجوة الطاقة المسموحة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/CuO كدالة لطاقة الفوتون.



الشكل (4-29): فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA كدالة لطاقة الفوتون.



شكل (4-30): فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/Cu كدالة لطاقة الفوتون.



الشكل (4-31): فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر لمتراكب PMMA/CuO كدالة لطاقة الفوتون.



الفصل الخامس



الاستنتاجات والدراسات المستقبلية



5-1 الاستنتاجات (Conclusion):-

- 1- تبين من خلال المجهر الضوئي انتشار المادة المايكروية بصورة متجانسة في المادة الأساس .
- 2- تبين من خلال تقنية الاشعة السينية ان دخول كل من (Cu, CuO) على المادة البوليمرية عمل عمل فيزيائي وليس كيميائي والدليل هو صعود قمم احدهما فوق الاخر ضمن زاوية حيود 2θ معينة.
- 3- يمتلك المترابك (PMMA/Cu) اعلى قيمة للتوصيلية الحرارية مقارنة مع (PMMA/ CuO) و (PMMA) النقي.
- 4- ان قيمة طاقة التنشيط تكون عالية عند مستوي تحول 1% ولكنها تتدهور وبشكل سريع عند الانتقال الى مستويات تحول اعلى نتيجة لتغير ميكانيكية التحلل الحراري للبوليمر.
- 5- ان إضافة كل من (Cu, CuO) تؤثر على التحلل الحراري ل PMMA بصورة ايجابية عند درجات الحرارة معينة ثم تؤثر سلبا عند درجات الحرارة العالية كونها تفقد حرارتها المخزونة وتعمل كموصل حراريا داخل البوليمر.
- 6- يمتلك المترابك (PMMA/CuO) ثبات حراري أفضل من (PMMA/Cu) و PMMA، لذلك كان مترابك (PMMA/CuO) يمتلك أعلى طاقة تنشيط حيث بلغت قيمتها (175ks/mole) بينما قيمة المترابك (PMMA/Cu) كانت (155ks/mole), اما PMMA (131ks/mole) عند مستوي 15%.
- 7- يمتلك المترابك (PMMA/CuO) افضل عمر بقاء و يليه المترابك (PMMA/Cu) حيث تؤثر درجات الحرارة على العمر المتوقع حيث يقل العمر بزيادة درجة الحرارة.
- 8- تناقص قيمة فجوة الطاقة البصرية لأغشية PMMA وهذا يشير إلى اتساع منطقة الامتصاص البصري لأغشية الراتنج عند إضافة كل من (Cu, CuO) لتمتص بذلك معظم الطاقات الواقعة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية و القريبة منها, وسجلت اقل قيم لفجوة الطاقة (0.7ev) لأغشية (PMMA/Cu), (0.75ev) لأغشية (PMMA/CuO).

9- وجد ان الأغشية الحاوية على دقائق النحاس تمتلك أعلى امتصاصية مقارنة مع (PMMA/CuO) و (PMMA) النقي ويمكن الاستفادة منها في تصنيع مرشحات الأشعة فوق البنفسجية.

10- من خلال الدراسة اثبت ان البوليمر الذي يتحمل مئات السنوات يمكن ان يزداد عمر بقاءه اكثر بعد إضافة هذين نوعين من الدقائق (CuO,Cu) وهذا يعني ان المواد المضافة تعرقل من عملية تحلل البوليمر مما قد يسبب مشاكل البيئية والصحية بسبب تراكمه مدة طويلة.

5-2 الدراسات المستقبلية (Future studies):-

- دراسة تأثير اضافة (Cu/CuO) على الخصائص الميكانيكية PMMA.
- دراسة الخصائص العزلية والتوصيلية الكهربائية للمتراكبات PMMA.
- دراسة تأثير طريقة التحضير على الخصائص الفيزيائية لأغشية المتراكبات PMMA.
- حساب معامل التمدد الحراري للمتراكبات وتحديد درجة حرارة الانتقال الزجاجي لها.
- دراسة الثوابت البصرية للمتراكبات PMMA.
- دراسة تأثير اضافة نسب وزنية مختلفة على الخصائص الفيزيائية لمتراكبات PMMA.



المصادر



- [1] S. L. Kakani, A. Kakani , "Material Science" Published by New Age International (P) Ltd., Publishers (2004),ch.18, p.(593).
- [2] Glushanin, S. V., Topolov, V. Y., & Krivoruchko, A. V. (2006). Features of piezoelectric properties of 0–3 PbTiO₃-type ceramic/polymer composites. *Materials Chemistry and Physics*, 97(2-3), 357-364.
- [3] Pelaiz-Barranco, A., & Marin-Franch, P. (2005). Piezo-, pyro-, ferro-, and dielectric properties of ceramic/polymer composites obtained from two modifications of lead titanate. *Journal of applied physics*, 97(3), 034104.
- [4] Ashby, M. F., Messler, R. W., Asthana, R., Furlani, E. P., Smallman, R. E., Ngan, A. H. W., ... & Mills, N. (2009). *Engineering materials and processes desk reference*. Butterworth-Heinemann.
- [5] R.J. Crawford, "Plastics Engineering", Third Edition, UK, St Edmundsbury press Ltd, (2002).
- [6] G. Kontos, A. Soulintzis and P. K. Karahaliou, " J. Express polymer Letters", Vol. 1, No. 12, (2007), p. (781-789).
- [7] S. Mustafa, "Engineering Chemistry", Library of Arab society for publication and distribution, Jordan, (2008).
- [8] M. Dahshan, "Introduction to Material Science and Engineering", 2nd Ed. (2002).
- [9] ال ادم، كوركيس عبد وكاشف الغطاء، حسين علي " (1983) تكنولوجيا وكيمياء البوليمرات"، جامعة البصرة.
- [10] Michel Biron " Thermoplastics and Thermoplastic composites" Published by Elsevier Ltd. (2007).
- [11] Denthaje Krishna Bhat^{1*}, H.S. Sreekantha Jois¹ "Miscibility, Conductivity and Dielectric Studies of Poly (methyl methacrylate) and Cellulose acetate propionate Blends" *International Journal of Chemical Studies* Vol. 1 ,No. 4, p.12, (2013).
- [12] Fink, J. (2005). "Reactive Polymers Fundamentals and applications", William Andrev, Inc. U.S.A.

- [13] Abbas Y. M.; Study of Dielectrical and Thermal Properties of PMMA / PVA Blends doped with some fillers; A Thesis; College of Science, University of Baghdad,2015.
- [14] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 7, pp. 665-715). New York: John wiley & sons.
- [15] R. F. Gibson , "Principles of Composites Material Mechanics " , Mc. Graw Hill, Inc, New York , 1994.
- [16] Duncan M. Price, Douglas J. Hourston and Fabrice Dumont, (Thermogravimetry of Polymers) Encyclopedia of Analytical Chemistry, Ed. R.A Meyers, John Wiley and Sons Ltd., Chichester(2000) 8094.
- [17] Al-Ethawi w., study of Some of the effective factors on Mechanical prpperties, stress whitening and Degradation. Kinetics of HDPE in irrigation pipes , Baghdad university,2004.
- [18]Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J. M., & Leroy, E. (2005). Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly (methyl methacrylate)(PMMA). *Materials Letters*, 59(1), 36-39.
- [19] Abdulah, A. K., Al-Shammary, Z. R., & Al-Maliki, F. J. (2010). The effect of TiO₂ addition on the thermal conductivity of Polymethylmetha acrylate, Polycarbonate and Polystyrene Polymers. *Iraqi Journal of Physics*, 8(11), 29-32.
- [20] Abdul-Muhsien, M., Hashim, A., Mahdy, K., & Faaz, L. (2011). Study of Some Physical Properties For (poly methyl methacrylate-TiO₂) composites. *journal of kerbala university*, 9(2), 272-278.
- [21] Aldosari, M., Othman, A., & Alsharaeh, E. (2013). Synthesis and characterization of the in situ bulk polymerization of PMMA containing graphene sheets using microwave irradiation. *Molecules*, 18(3), 3152-3167.
- [22]Al-Ammar, K., Hashim, A., & Husaien, M. (2013). Synthesis and study of optical properties of (PMMA-CrCl₂) composites. *Chemical and Materials Engineering*, 1(3), 85-87.
- [23]El-Zaher, N. A., Melegy, M. S., & Guirguis, O. W. (2014). Thermal and structural analyses of PMMA/TiO₂ nanoparticles composites. *Natural Science*, 6(11), 859.

- [24] Hamed, N. G., & Rahem, M. (2014). To Study the Silver Concentration Effect on the Optical and Electrical Properties of the Ag/PMMA Composites. *Engineering and Technology Journal*, 32(1 Part (B) Scientific), 72-85.
- [25] Jasim, B. S., & Ismail, I. J. (2014). The effect of silanized alumina nano-fillers addition on some physical and mechanical properties of heat cured polymethyl methacrylate denture base material. *Journal of Baghdad College of Dentistry*, 325(2214), 1-6.
- [26] Yu, W., Xie, H., Xin, S., Yin, J., Jiang, Y., & Wang, M. (2015). Thermal properties of polymethyl methacrylate composite containing copper nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(4), 3121-3125.
- [27] Sohaib A. s., study of the thermal, mechanical properties and lifetime of PVC Polymer, [MSC.Thesis]. Baghdad University, 2015.
- [28] Japić, D., Marinšek, M., & Orel, Z. C. (2016). Effect of ZnO on the thermal degradation behavior of poly (methyl methacrylate) nanocomposites. *Acta Chimica Slovenica*, 63(3), 535-543.
- [29] نور ظايف الشواك, & نجيبه عبد الله الحمداني. (2016). دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات نانوية لـ ZrO₂/PMMA. مجلة ديالى للعلوم الصرفة, 12(2), 1-10.
- [30] Jankovic, Z., Pavlovich, M. M., Pavlovic, M. P., Pavlovic, M. G., Nikolic, N. D., Stevanovic, J. S., & Prsic, S. (2018). Electrical and thermal properties of poly (methylmetacrylate) composites filled with electrolytic copper powder. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(1), 45-57.
- [31] Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
- [32] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2007). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 7, pp. 665-715). New York: John wiley & sons.
- [33] A. Calhoun, A. Peacock, "Polymer Chemistry", Universit Politehnica of Bucharest, Hanser Gardner Pub, (2006).
- [34] Charles A. Harper, Technology Seminars, Inc, Edward M. Petrie Industry Consultan, "Plastics Materials and Processes", A Concise Encyclopedia, A John Wiley & SONS, INC., Publication, (2003).

- [35] Barbara H. Stuart, "Polymer Analysis ", John Wiley & Sons, (2002), p.(135), LTD.
- [36] A. Kumar and R. K. Gupta, "Fundamentals of polymer engineering", Second Edition, Marcel Dekker, Inc., USA, (2003).
- [37] سلمان خليفه "اللدائن المقساة بالحرارة" سلسلة شذى لعلم البلاستيك, سوريا (1996).
- [38] Murphy, J. (Ed.). (2001). *Additives for plastics handbook*. Elsevier.
- [39] Khalid Rashad AL-Rawi, "Compatibility of polymer Blend System and It's Effect on some physical/ and Mechanical Properties ", PhD.Thesis College of Science/ Physics, University of Baghdad, (1998).
- [40] Zelner, M., Minti, H., Reisfeld, R., Cohen, H., & Tenne, R. (1997). Preparation and Characterization of CdS Films Synthesized in Situ in Zirconia Sol– Gel Matrix. *Chemistry of materials*, 9(11), 2541-2543.
- [41] D. Chondhury and A. Thompson, "Introduction to Materials Science" University Tennessee, USA (2006).
- [42] Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2003). *Polymer physics* (Vol. 23). New York: Oxford university press.
- [43] D. William, Callister. JR, "Materials Science and Engineering An Introduction", John Wiley and Sons, in C.U.S.A (2007).
- [44] J. P. Pascault and R. J. J. Williams, "Epoxy Polymers", WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany (2010).
- [45] G. Al - Adam and H. A, "Technology and Polymer Chemistry", University of Basrah, College of Science, (1983).
- [46] O. George, "Principle of Polymerization", 4th Ed. University of New York, (2004).
- [47] N. Alian, "Study the Effect of Environmental Conditions in the High-Density Polyethylene Composite Supported with Black Carbon ", M.Sc.Thesis, Babylon University, Collage of Science, (2004).
- [48] C. Sanches, J. Livage, M. Henry, F. Babboeau, "J.Non-Cryst.Solids", Vol.95, (1988), pp. (100-109).

- [49] S. Mussa and F. Basheer, "Materials Technologies", Tripoli, (2003).
- [50] A. S. F. Khalaf, "Development of Al-Al₂O₃ Composite by Atomization and Stir Casting Processes", Ph. D. Thesis, University of technology, Iraq (2008).
- [51] M. A. Meyers and K. K. Chawla, "Mechanical Behavior of Materials", 2nd ed. Cambridge University Press, (2009).
- [52] H.I.Jaffer "Ph. D Thesis "Physics Dep. College of Science, University of Baghdad, (2000).
- [53] R.J. Crawford, "Plastics Engineering", Third Edition, UK, St Edmundsbury Press Ltd, 2002.
- [54] Barbara H. Stuart " Polymer Analysis "John Wiley & Sons,p135 ,LTD, (2002).
- [55] C.U.Hall," polymer material" , Macmillan Education Ltd, London, (1989).
- [56] Lee, D. C., & Jang, L. W. (1996). Preparation and characterization of PMMA–clay hybrid composite by emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(7), 1117-1122.
- [57] Biron, M. (2007). *Thermoplastics and thermoplastic composites: technical information for plastics users*. Elsevier.
- [58] L.R Troloar; "Introduction to polymer Science" ; Wykehum Publications Ltd, London,(1970).
- [59] Aram K. Majeed, "Structural and Dielectric Properties of (Bi_{1-x}Sr_xFeO₃) Ferrites Prepared Using (Sol-Gel) Auto Combustion Method" M.Sc. Thesis, College of Science- University of Diyala, (2014).
- [60] Kulkarni, S. S., & Shirsat, M. D. (2015). Optical and structural properties of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Advanced Research in Physical Science*, 2(1), 14-18.
- [61] Donald R. Askeland, "The Science and Engineering of Materials", sixth edition, Cengage Learning, USA, 2011.
- [62] B.B. Kadhim, "mechanical and thermal properties and ablation simulation of resole resin composites", Ph.D. Thesis, College of Science, University of Baghdad, (2005).

- [63] E. Grimsehi, "A Text Book of Physics", Vol.2, Blackie and Sons, London,(1944).
- [64] Zeus Industrial Products, Inc., Thermal Degradation of Plastics, USA, 2005.
- [65] Martin, J. (2006). *Materials for engineering*. Woodhead Publishing.
- [66] ASTM, D 883, Standard Terminology, "Relating to Plastics", 2003.
- [67] ASTM, E 1142, Standard Terminology, "Relating to Thermophysical Properties", 2003.
- [68] Kemp, R. B. (Ed.). (1999). *Handbook of thermal analysis and calorimetry: from macromolecules to man* (Vol. 4). Elsevier.
- [69] Huimin Wang, Xiaoming Tao and Edward Newton, polymer international, Vol. 53, No. 1,pp. 20-25, 2004.
- [70] Herman F. Mark and Chairman, encyclopedia of polymer science and technology, Vol. 14, 1971.
- [71] Knop, A., & Scheib, W. (1979). *Chemistry and application of phenolic resins* (Vol. 3). Springer.
- [72] د. كوركيس عبد ال ادم و د. ذنون محمد عزيز " كيمياء الجزيئات الكبيره", مطبعة جامعه البصرة, البصرة (1985).
- [73] M. P. Stevens, "**Polymer Chemistry An Introduction**", Addition-Wesley Publishing Company, Inc., London, (1975).
- [74] Koerner, R. M., & Hsuan, Y. G. (2003, June). Lifetime prediction of polymeric geomembranes used in new dam construction and dam rehabilitation. In *Proceedings of State Dam Safety, Officials Conference, Lake Harmony, Pa* (pp. 4-6).
- [75] Harada, D. R. (2010). The synthesis, optical, and transport properties of SnZrS₃.
- [76] Al-Jabiry, A. J. (2007). *Studying the Effect of Molarity on the Physical and Sensing Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique* (Doctoral dissertation, Ph. D thesis, Applied Sciences Dept, The University of Technology).

[77] G. S. Y. Kumar, H. S. B. Naik, A. S. Roy, K. N. Harish and R. Viswanath, "Synthesis Optical and Electrical Properties of ZnFe₂O₄ Nanocomposites", *Nonomater Nanotechnol*, Vol.2, pp. 192-199, Nanocomposites" (2012).

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

[79] Khdayer, I. H. (2005). *Fabrication and studying the photoconducting characteristics of in sb junction with silicon as A single crystal semiconductor* (Doctoral dissertation, Ph. D. Thesis. Baghdad University).

[80] Harada, D. R. (2010). The synthesis, optical, and transport properties of SnZrS₃.

[81] عبد المجيد عيادة إبراهيم و نيران فاضل عبدالجبار و قاسم حمادي محمود، "دراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما على الخواص البصرية للأغشية الرقيقة"، مجلة جامعة كركوك - الدراسات العلمية المجلد (5) -، العدد (1)، (2010).

[82] R. H. Jabbar, "Physical Properties of Aluminum and Boron co-doped Zinc Oxide Thin Films", Ph.D. diss., College of Science, Al-Mustansiriyah University, (2015).

[83] مصطفى خالد كامل، "الخواص البصرية والكهربائية لأغشية (CdO) (Se) النقية والمطعمة رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة-ابن الهيثم، جامعة بغداد، (2012).

[84] Dr. S. A. A. Taha, Dr. A. A. Abdul-Hamead, Ass. Lec. Marwa S. Mehsin, Eng. Roaa S. Mahmood, "Study Some Structural and Optical Properties of Copper Nano Film", *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management (IJAIEEM)*, Vol. 4, Issue 1, (2015).

[85] فاطمة شهيد عيسى و خالد ابراهيم عجيل، "تحضير ود دراسة الخواص الضوئية للبوليمر الموصل بولي (أنسدين-أورثو) النقي والمشوب بحامض الهيدروكلوريك (HCl)، "مجلة أبحاث البصرة (العلميات)، العدد 18 الجزء B.3, (2012).

[86] R. T. Hussain, "Study the Optical and Electrical Properties of PMMA/Metal Oxide Composites", M.Sc. Thesis, College of Education for Pure Science Ibn-ALHaitham, University of Baghdad, (2016).

[87] علياء حسين علي، محمد سامي عبد علي، محمد حميد عبد الله، "دراسة تأثير أشعة كاما على فجوة الطاقة البصرية لأغشية البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA)" مجلة ديالى للعلوم الصرفة، المجلد 6، العدد 4، (2010).

[88] M. S. Dresselhaus , "Optical Properties of Solids" Part II , (1998).

- [89] Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*, 2(3), 154-160.
- [90] Abdelrazak E.M,Hezma A.M,El-khodary A, *Egyptian Jou.of basic and appli. Sci.,ELSEVER*,2015.
- [91] Guo, Z., Liang, X., Pereira, T., Scaffaro, R., & Hahn, H. T. (2007). CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: Fabrication, characterization and property analysis. *Composites Science and Technology*, 67(10), 2036-2044.
- [92] Robert M. Koerner and Y. Grace Hsuan, "lifetime prediction of polymeric geomembranes used in new dam construction and dam rehabilitation", Geosynthetic Research Institute and Drexel University, 2003.
- [93] Batista, N. L., Costa, M. L., Iha, K., & Botelho, E. C. (2015). Thermal degradation and lifetime estimation of poly (ether imide)/carbon fiber composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(2), 265-274.
- [94] Kurt, A. (2010). Influence of AlCl₃ on the optical properties of new synthesized 3-armed poly (methyl methacrylate) films. *Turkish Journal of Chemistry*, 34(1), 67-80.

Abstract

In this study, composites of thermoplastic polymer poly(methyl methacrylate) (PMMA) and reinforcement copper particles (Cu), copper oxide (CuO) and weight fraction 10% were prepared using chloroform as a solvent by casting method. Some physical properties have been studied, such as: Structural properties (XRD, and optical microscopy), thermal properties (thermal conductivity, thermal stability, calculation of activation energy at different heating rates, and determination of polymer lifetime), and optical properties (absorbance, absorption coefficient, and energy gap). The results of the structural properties were indicated that the average size of the crystals of the copper was about 360 nm and the copper oxide was about 100 nm. The researcher observed from the photos of the optical microscope the distribution of the micron material inside the polymer material PMMA uniformly, while the results of the thermal properties showed that the greatest thermal conductivity (0.25 W/mK) of the composite (PMMA/Cu) compared with the (PMMA/CuO) and pure PMMA. As for the thermal stability study it used the curves of thermal weight measurement (TGA) samples prepared with different heating rates (4, 6, 10) °C/min. It turns out that (PMMA/CuO) had the best thermal stability compared with pure PMMA and (PMMA/Cu). To calculate energy activation at specific transformation levels, it was found that the activation energy was the best value for the composite (PMMA/CuO) at (175 kJ/mole) followed by (PMMA/Cu) at (155 kJ/mole) followed by (PMMA) at (131 kJ/mole). The level of conversion 15% shows the added effect (Cu, CuO). The survival time of the samples was calculated at 15% conversion rate and based on TGA information. The (PMMA/CuO) time was better followed

by (PMMA/Cu) and PMMA at all heat bikes. In addition, high temperatures lead to reduced survival.

While, for the optical properties, the highest absorption and absorption parameters were (PMMA/Cu), (PMMA/CuO) and PMMA respectively. The results showed that the values of the energy gap of the allowed and prohibited polymer transitions were less than (Cu, CuO) and the lowest value of the energy gap was (0.7eV) of the composite (PMMA/Cu).

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Baghdad
College of Education for pure sciences
Ibn Al-Haitham



Effect of additives on the thermal degradation and lifetime of polymer

A thesis

Submitted to the College of Education Pure Science- Ibn- Haitham

**University of Baghdad as Partial Fulfillment of Requirements for
the Degree Master's of science in Physics**

Presented by

Iman Nasr Fadhil

(B.Sc. in Physics 2015-2016)

Supervised by

Dr. Mohmmmed Abdul-Nebi

2019A.D.

1440A.H.