



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رئاسة جامعة بغداد

عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن السنيث

قسم الفيزياء

دراسة تأثير درجة الحرارة على بعض الخواص التركيبية والميكانيكية
والتوصيلية الحرارية للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) ومسحوق
بولي فينيل كلوريد النقي

رسالة مقدمة إلى

مجلس عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن السنيث / جامعة بغداد

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

علي سعد صالح

(بكالوريوس علوم فيزياء 2013)

بإشراف

م.د. مكي عبد الستار محمد نجيب

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ {1} خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ
خَلْقٍ {2} اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ {3} الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ {4}
عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ {5}

صدق الله العلي العظيم

سورة العلق

ص (597)

إقرار المشرف

أقر بأن أعداد هذه الرسالة قد جرى تحت إشرافي في قسم الفيزياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم جامعة بغداد/ وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.



التوقيع: الاسم: مي عبد الستار محمد نجيب

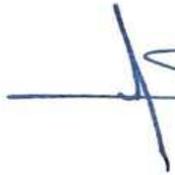
المرتبة العلمية: مدرس

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

التاريخ: 2017/ 9/18

توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات المتوافرة، أرشح هذه الرسالة للمناقشة



التوقيع

PDF Reducer Demo

الاسم: كريم علي جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ

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

التاريخ: 2017/9/18 م

اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه نشهد أننا قد اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة "دراسة تأثير درجة الحرارة على بعض الخواص التركيبية والميكانيكية والتوصيلية الحرارية للبوليمر المتراب (PVC/CaCO₃) ومسحوق بولي فينيل كلوريد النقي" المقدمة من قبل الطالب (علي سعد صالح عبد الله) وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء بتقدير () ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: كاظم جواد كاظم

الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية/كلية العلوم

التاريخ: 2018/ 2 / 17 م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: تغريد مسلم مريوش

الدرجة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم

الصفحة (ابن الهيثم)

التاريخ: 2018/ 2 / 17 م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: مي عبد الستار محمد نجيب

الدرجة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم الصفرة

(ابن الهيثم)

التاريخ: 2018/ 2 / 17 م

مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصفرة (ابن الهيثم) جامعة بغداد

التوقيع:

الاسم: خالد فهد علي

الدرجة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد / عميد كلية التربية للعلوم الصفرة (ابن الهيثم)

التاريخ: 2018 / / م

الإهداء

إلى من علمني العطاء من دون انتظار... إلى من أحمل أسمه بكل افتخار... ادعو الله أن
يمد في عمري لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طوال انتظار..... والدي العزيز .

إلى ملاكي في الحياة... إلى معنى العج والحنان والتفاني..... إلى من كان دعاؤها سر
نجاحي وحنانها بلسم جراحي.... أمي الحبيبة.

إلى توأم روحي ورفيقة دربي..... إلى صاحبة القلب الطيب والنوايا الصادقة..... إلى من
رافقتني منذ أن حملنا حقائبنا الصغيرة وما تزال ترافقني حتى الآن..... أخواتي .

إلى من توارثني وتقويني... إلى من عانك في سبيل راحتي ونجاحي..... زوجتي العزيزة
إلى شمعتي ونور عيني.... إلى من يدخل الفرحة إلى قلبي..... ابنتي مريم

أهدي لهم ثمرة هذا الجهد.

علي

شكر وتقدير

أشكر الله تعالى وأحمده، فهو المنعم ذو الفضل قبل كل شيء، أن حقق لي ما أصبو إليه في استكمال نيل شهادة الماجستير، وفي مثل هذه اللحظات يتوقف اليراع ليفكر قبل أن يخط الحروف ليجمعها في كلمات وسطور. ونحن نخطو خطوتنا الأخيرة في هذا البحث لا يسعنا الا ان اتوجه بالشكر والعرفان إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم على اتاحتها لي فرصة اكمال دراستي والى جميع اساتذتي إزاء كل ما أسدوه لي ووقوفهم بجانبني.

كما أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الى من أشعل شمعة في مجال عملنا، ووقف على المنابر وأعطى من حصيلة فكره المعطاء الدكتورة "مي عبد الستار محمد نجيب" التي تفضلت بالأشراف على هذا البحث فجزاها الله عني كل خير فلها مني كل الاحترام والتقدير.

كما يسرني ويشرفني أن أسطر كل معاني الثناء والذكر الى الدكتورة الفاضلة " مها عبد الستار محمد نجيب". التي أفادتني بعلمها القيم، التي منحتني كثير ا من وقتها وجهدها حفظها الله من كل سوء وجعل جهدها في ميزان حسناتها.

وكل معاني الحب والاحترام إلى رفيق دربي من سار معي نحو العلم خطوة بخطوة غرسناه معا وحصدناه معا وسنبقى معا بإذن الله جزاك الله خيرا " رضوان شوبان" كما ويسرني بأن أتوجه بالشكر والعرفان الى رمز التواضع والعطاء، مثال الأمل والتفاؤل " اصدقائي" الى كل بسام ثعبان، كرار امين، محمد عبدالله، والى الجار العزيز السيد صلاح على دعمهم المعنوي ومساعدتهم لي في إكمال دراستي حيث كانوا لي خير عون طوال مدة البحث الدراسية من تشجيع ودعاء وصبر وعطاء فجزاهم الله عني خير ا ..

كذلك كل الشكر والعرفان الى عائلتي الحبيبة التي وقفت بجانبني وساعدتني على إتمام هذا البحث، كما أتقدم بالشكر الى كل من قدم لي العون وزودني بالمعلومات ممن لم تسعفني الذاكرة بذكرهم فجزاهم الله عني خير الجزاء.

علي سعد

الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة الخواص التركيبية (Structural Properties) والتي تضمنت حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction) ومسعرية المسح التفاضلي (Differential Scanning Calorimeter) ، الخواص الميكانيكية (Mechanical Properties) والتي تضمنت كل من: اختبار الشد (Tensile Test)، اختبار الانحناء (Bending Test) واختبار الصلادة (Hardness Test)، والتوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) للبوليمر المدعم بمادة الكالسايت (PVC/CaCO₃) مصري المنشأ وكذلك مسحوق البولي فينيل كلوريد النقي (Pure powder of PVC) السعودي المنشأ كدالة لدرجة الحرارة. وكانت الدرجات الحرارية المستخدمة في هذا البحث هي:

$$(220,200,160,120,80,40,25) \text{ } ^\circ\text{C}$$

ان المعلمات التركيبية التي تم حسابها من حيود الاشعة السينية هي كل من درجة التبلور (Degree of crystallinity)، الحجم الحبيبي (Grain size) والمسافة البينية (d-spacing)، وقد وجد ان درجة التبلور (Xc) ولكلا النوعين من البوليمر تقل بارتفاع درجات الحرارة، ويعود السبب الى ان جزيئات البوليمر تكون حرة للانكماش اثناء المعاملة الحرارية وهذا يؤدي الى حرية الجزيئات في الحركة ضمن الشبكة البلورية.

تم حساب الحجم الحبيبي للبوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) بطريقة ديبياي - شرر وطريقة وليامسون - هول، بينت نتائج الاختبار ان معدل الحجم الحبيبي باستخدام معادلة (وليامسون-هول) كان متبايناً اعتماداً على الانفعال الداخلي (ε). تم حساب المسافة البينية للبوليمر المتراكب ووجد ان المسافة البينية بين الجزيئات تزداد بارتفاع درجات الحرارة.

اما بالنسبة الى اختبار مسعرية المسح التفاضلي (DSC)، فقد أظهرت النتائج ان درجة التبلور (Xc) ولكلا النوعين من البوليمر تقل بارتفاع درجات الحرارة.

أظهرت نتائج الخواص الميكانيكية بالنسبة الى البوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) والتي تم حسابها من اختبار الشد (معامل يونك، الاجهاد عند القطع، الانفعال عند القطع) ان جميع قيمها تقل بارتفاع درجات الحرارة باستثناء الفحص عند درجة حرارة (80) والذي يكون أعظم ما يمكن وذلك لان المادة عند هذه الدرجة الحرارية تتحول الى مادة مرنة مطاطية، وكذلك بسبب تأثير مادة الكالسايت (CaCO₃) على البوليمر وايضا لما تسببه الحرارة بشكل مباشر في زيادة الانفعال والذي يتناسب طردياً مع ارتفاع درجات الحرارة.

أظهرت نتائج متانة الانحناء (Flexure Strength) ان قيمها تقل بارتفاع درجات الحرارة، لأن زيادة درجة الحرارة في النماذج تؤدي الى ضعف قوى الترابط بين السلاسل الجزيئية لمادة الأساس، لذلك تصبح مرنة ويحدث فيها انفعال كبير مما يؤدي الى انخفاض متانة الانحناء (F.S).

اما بالنسبة الى اختبار الصلادة (Hardness Test) فقد أظهرت النتائج ان ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى انخفاض الصلادة، لأن زيادة درجة الحرارة أدت الى زيادة مرونة المادة بسبب حركة الجزيئات وكسر الاواصر بينهما وهذا يؤدي الى اضعاف مقاومتها للتخدش والغرز.

أظهرت نتائج اختبار التوصيلية الحرارية ان التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity) ولكلا النوعين من البولييمر تنخفض بارتفاع درجات الحرارة ويعزى ذلك الى طريقة تصنيع البولييمر المتركب من قبل الشركة المصنعة على شكل طبقات (Layers) وهذا يؤدي الى انخفاض التوصيلية الحرارية نتيجة لتقييد حركة الجسيمات في مادة الكالسايت (CaCO_3) خلال المواد البوليميرية العازلة.

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
المقدمة والدراسات السابقة		الفصل الأول
1	المقدمة	1-1
3	تاريخ بولي فينيل كلوريد (PVC)	2-1
4	تطبيقات بولي فينيل كلوريد (PVC)	3-1
5	الدراسات السابقة	4-1
10	الهدف من البحث	5-1
الجزء النظري		الفصل الثاني
11	البوليمرات	1-2
12	تصنيف البوليمرات	2-2
12	تصنيف البوليمرات اعتمادا على مصادر البوليمر	1-2-2
13	البوليمرات الطبيعية	1-1-2-2
13	البوليمرات الطبيعية المحورة	2-1-2-2
13	البوليمرات الصناعية	3-1-2-2
13	تصنيف البوليمرات اعتمادا على التركيب الكيميائي	2-2-2
13	البوليمرات العضوية	1-2-2-2
13	البوليمرات نصف العضوية	2-2-2-2
14	البوليمرات اللاعضوية	3-2-2-2
14	تصنيف البوليمرات اعتمادا على التركيب البنائي	3-2-2
14	البوليمرات الخطية	1-3-2-2
14	البوليمرات المتفرعة	2-3-2-2
14	البوليمرات التشابكية	3-3-2-2
14	البوليمرات السلمية	4-3-2-2
15	تصنيف البوليمرات اعتمادا على تركيب البوليمر	4-2-2
15	البوليمرات المتجانسة	1-4-2-2
15	البوليمرات غير متجانسة	2-4-2-2
15	البوليمرات المطعمة	3-4-2-2
15	البوليمرات المشتركة القولية	4-4-2-2
16	تصنيف البوليمرات اعتمادا على الخواص التقنية والتكنولوجية واستعمالاتها العلمية	5-2-2
16	البوليمرات المطاوعة للحرارة	1-5-2-2

17	البوليمرات المتصلدة حراريا	2-5-2-2
18	البوليمرات المطاطية	3-5-2-2
19	البلاستيك والبوليمر	3-2
19	تأثير درجة الحرارة على خواص البوليمر	4-2
20	المواد المترابطة	5-2
21	مكونات المادة المترابطة	6-2
21	مادة الأساس	1-6-2
22	مادة التدعيم	2-6-2
23	تصنيف المادة المترابطة	7-2
23	بولي فينيل كلوريد	8-2
25	الخواص التركيبية	9-2
25	حيود الأشعة السينية	1-9-2
26	درجة التبلورية	1-1-9-2
29	الحجم الحبيبي	2-1-9-2
30	المسافة البينية	3-1-9-2
30	المسح الحراري التفاضلي	2-9-2
31	الخواص الميكانيكية	10-2
32	اختبار الشد	1-10-2
34	اختبار الانحناء	2-10-2
35	اختبار الصلادة	3-10-2
37	التوصيلية الحرارية	11-2
الجزء العملي		الفصل الثالث
40	المقدمة	1-3
40	المعاملة الحرارية	2-3
40	تحضير العينات	3-3
41	مسحوق بولي فينيل كلوريد	4-3
41	تحضير عينات كل اختبار	5-3
45	الأجهزة المستخدمة	6-3
النتائج والمناقشة		الفصل الرابع
52	نتائج اختبار الخواص التركيبية	1-4
52	نتائج اختبار حيود الأشعة السينية	1-1-4
52	درجة التبلورية	1-1-1-4
61	الحجم الحبيبي	2-1-1-4
66	المسافة البينية	3-1-1-4
67	مسعرية المسح التفاضلي	2-1-4
76	نتائج اختبار الخواص الميكانيكية	2-4
76	نتائج اختبار الشد	1-2-4

85	نتائج اختبار الانحناء	2-2-4
93	نتائج اختبار الصلادة	3-2-4
93	نتائج اختبار التوصيلية الحرارية	3-4
95	الاستنتاجات	4-4
96	المشاريع المستقبلية	5-4
97	المصادر	

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	العنوان	الشكل
1	تصنيف عام للبوليمرات من ناحية النوع والاداء	1-1
3	أنواع المواد المترابكة	2-1
11	تركيب السلسلة البوليميرية	1-2
15	أشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر	2-2
16	أنواع السلاسل البوليميرية من حيث تجانسها	3-2
17	تركيب البوليمرات المطاوعة للحرارة	4-2
17	تركيب البوليمرات المتصلدة بالحرارة	5-2
18	تركيب البوليمرات المرنة المطاطية	6-2
21	تصنيف المواد المترابكة	7-2
22	الأشكال المختلفة لمواد التقوية الأحادية والهجينة	8-2
22	المواد المترابكة بحسب طبيعة مادة التقوية	9-2
23	عرض لتصنيف المواد المركبة على اساس النظام الهندسي لطور التدعيم	10-2
24	التركيب الكيميائي لـ PVC	11-2
25	حيود الاشعة السينية	12-2
28	يوضح المناطق البلورية وغير البلورية	13-2
30	رسم تخطيطي لكيفية حساب الحجم الحبيبي بطريقة (W-H)	14-2
34	منحنى الاجهاد – انفعال لمادة بوليميرية مطاوعة للحرارة	15-2
34	مخطط يوضح وضع عينة إختبار الشد داخل الجهاز وانموذج لعينة الشد القياسية بحسب مواصفة (ASTM)	16-2
35	عينة اختبار الانحناء ثلاثي النقط	17-2
37	يوضح اداة الغرز بجهاز الصلادة	18-2
38	يوضح مخططاً لجهاز قياس التوصيلية الحرارية	19-2
42	يوضح عينات اختبار (XRD) و (DSC)	1-3
43	عينة اختبار الشد	2-3
43	عينة اختبار متانة الانحناء	3-3
44	عينات اختبار الصلادة	4-3
45 – 44	عينات اختبار التوصيلية الحرارية	5-3
46	ميزان الكتروني	6-3
46	الفرن الكهربائي	7-3
47	مكبس هيدروليكي	8-3

48	جهاز (XRD).	9-3
48	جهاز (DSC)	10-3
49	جهاز اختبار الشد والانحناء الثلاثي النقاط.	11-3
50	جهاز اختبار الصلادة (Shore D)	12-3
51	جهاز اختبار التوصيلية الحرارية	13-3
56	حيود الاشعة السينية (XRD) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO ₃)	1-4
60	حيود الاشعة السينية (XRD) لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي	2-4
66	حساب الحجم الحبيبي والانفعال الداخلي من معادلة وليامسون هول	3-4
71	يوضح المحتوى الحراري (Enthalpy) دالة لدرجة الحرارة للبوليمر النقي (Pure PVC).	4-4
75	يوضح المحتوى الحراري (Enthalpy) دالة لدرجة الحرارة للبوليمر المترابك (PVC/CaCO ₃)	5-4
84	يوضح منحنى (الاجهاد - الانفعال) لاختبار الشد ولمختلف الدرجات الحرارية	6-4
92	يوضح منحنى (الاجهاد - الانفعال) لاختبار الانحناء ثلاثي النقاط ولمختلف الدرجات الحرارية	7-4

قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	الجدول
4	تاريخ تطور الـ PVC.	2-1
18	مقارنة بين البوليمرات المطاوعة للحرارة والبوليمرات المتصلدة حرارياً.	1-2
42	بعض المميزات الرئيسية لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي.	1-3
52	معاملات ميلر (hkl) في قمم الطيف في حيود الأشعة السينية للبوليمر المترابك (PVC/CaCO ₃).	1-4
61	درجة التبلور (X _C) المحسوبة من (XRD) لكلا النوعين من البوليمر باختلاف درجات الحرارة.	2-4
62	يوضح الحجم الحبيبي لكلا النوعين من البوليمر.	3-4
62	يوضح الحجم الحبيبي والانفعال الداخلي بحسب معادلة وليامسون - هول.	4-4
67	يوضح المسافة البينية (d-spacing) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO ₃).	5-4
76	يوضح درجة التبلور المحسوبة من (DSC) لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي.	6-4
76	يوضح درجة التبلور المحسوبة من (DSC) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO ₃).	7-4
77	يوضح نتائج التي تم الحصول عليها من منحنى (الاجهاد - الانفعال).	8-4
86	يوضح قيم متانة الانحناء دالة لدرجة الحرارة.	9-4
93	يوضح قيم صلادة شور (D) دالة لدرجة الحرارة.	10-4
94	يوضح انخفاض التوصيلية الحرارية بارتفاع درجات الحرارة.	11-4

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
PVC	بولي فينيل كلوريد
CaCO ₃	كربونات الكالسيوم (الكالسايت)
X _c	درجة التبلورية
DSC	مسعرية المسح التفاضلي
XRD	حيود الاشعة السينية
WAXRD	حيود الاشعة السينية للزاوية الواسعة
F.S	متانة الانحناء
N	عدد تكرار الجزيئة
PMC	مواد متراكبة ذات أساس بوليمري
MMC	مواد متراكبة ذات أساس معدني
CMC	مواد متراكبة ذات أساس سيراميكي
U-PVC	بولي فينيل كلوريد غير المرن
Pu	بولي يوريثان
T _g	درجة الانتقال الزجاجي
U.T.M	جهاز اختبار المواد العالمي
HDPE	بولي ايثيلين عالي الكثافة
LDPE	بولي ايثيلين واطى الكثافة
PMMA	بولي مثيل ميثا اكرليت
PS	بولي ستارين
PP	بولي بروبيلين
PE	بولي ايثيلين
VC	فينيل كلوريد

انكستروم	\AA
البعد بين مستويين بلورين متعاقبين	d_{hkl}
زاوية السقوط	θ
الطول الموجي للضوء الساقط	λ
رتبة الحيود	n
ثوابت شبكية	a, c
معاملات ميلر	hkl
ارتفاع القمة	A_t
الموقع الزاوي من اعلى قمة	P_t
عرض القمة	W_t
دالة غاوس	G_t
الاستطارة الكلية للقمم المفصولة في الطيف	$I_t(2\theta)$
الاستطارة الكلية للطيف	$I_{nor}(2\theta)$
الفرق بين الزوايا التي تم اختيارها	$2\theta_2 - 2\theta_1$
عدد القمم المنفصلة من الطيف	B
شدة المنطقة العشوائية	I_a
شدة المنطقة البلورية	I_c
الحجم الحبيبي	D
اقصى عرض عند منتصف الشدة	$FWHM$
عامل الهيئة او الشكل	K
الانفعال الداخلي	ε
درجة الانصهار	M_t
مقدار انثالبي الانصهار للانموذج تحت الدراسة	ΔH
مقدار أنثالبي الانصهار للمادة نفسها لانموذج ذي بلورية تامة	ΔH_0
الإجهاد المسلط	σ

القوة المسلطة	F
مساحة مقطع العينة	A
الطول النهائي	L
الطول الأصلي	L_0
مقدار التغير بالطول	ΔL
اجهاد الشني	δ_{max}
عرض العين	W
سمك العينة	H
معامل التوصيل الحراري	K
التيار المار في الملف المسخن	I
فرق الجهد على طرفي المسخن	V
درجة حرارة الأقراس A, B, C على التوالي	T_a, T_b, T_c
سمك القرص	d_s

الفصل الأول

المقدمة

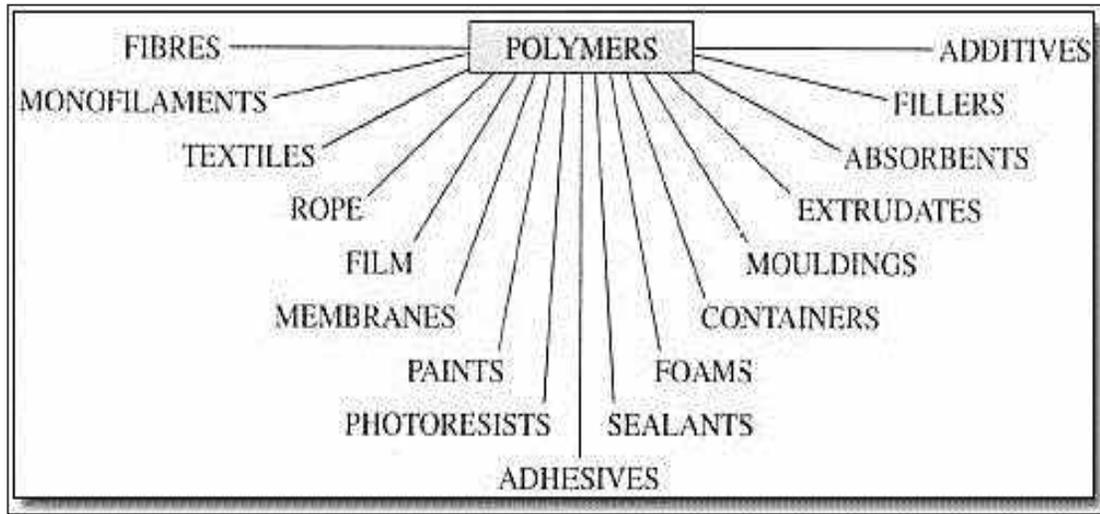
والدراسات السابقة

(1-1) المقدمة (Introduction):

يميل المهندسون والمصممون الى استخدام المواد البلاستيكية، لأنها تمتلك عددا من المزايا التي لا تتوفر في أي من المواد الأخرى وان ما يميز البلاستيك هو المقاومة للتآكل، خفة الوزن، ثبات اللون، الشفافية والمرونة وسهولة المعالجة وغيرها من الخصائص الأخرى. تمتلك البوليمرات خصائص مميزة لا يمتلكها غيرها من المواد، ومن أهم هذه الخصائص هي سهولة الإنتاج ومقاومتها للتآكسد والمحاليل الحامضية والقاعدية، فضلا عن سرعة تلونها حيث اكتسبت إمكانيات لا حدود لها في السلوك المادي المميز [12].

الجدير بالذكر ان علم البوليمرات ازدادت أهميته الصناعية والعلمية بشكل واسع في أواخر القرن الماضي حيث قدرت الاحصاءات العالمية بأن أكثر من 20% من المهندسين و40% من العلماء كانوا يعملون في مجال التكنولوجيا والصناعات البلاستيكية [3].

ان المواد البوليميرية هي جزيئات كبيرة تتكون من وحدات تكرر كيميائي (السائده خمس على الأقل) مرتبطة مع بعضها البعض على شكل سلسلة من الخرز، وتحتوي عادة ما على أكثر من خمسة مونمرات والبعض الآخر ربما يحتوي على مئات او الالاف من المونمرات في كل سلسلة [4]. الشكل (1-1) يوضح تصنيف البوليمرات من ناحية الوظيفة او الشكل [5]:

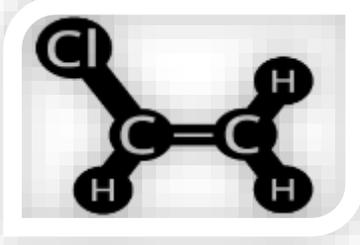


الشكل (1-1) تصنيف عام للبوليمرات من ناحية النوع والاداء [5]

واحد من البوليمرات الطبيعية المستخدمة بصورة شائعة في العالم يطلق عليه البولي فينيل كلوريد (polyvinyl chloride) (PVC) [7,6]. ان بولي فينيل كلوريد (PVC) هو من أهم البوليمرات التي تنتج من المشتقات النفطية. ويحتل انتاج (PVC) المرتبة الثانية من الانتاج العالمي بعد البولي أثيلين (PE) [8].

يكون البولي فينيل كلوريد (PVC) في درجة حرارة الغرفة من دون أي إضافات بشكل مادة صلبة ويستخدم عادة بدلاً من الزجاج في عدة مجالات، ولكن إذا سخن إلى درجة حرارة 87 °C سوف تحدث تغيرات كيميائية ويصبح مادة مرنة ومطاطية [9].

تتكون جزيئات الفينيل كلوريد من أصرة مزدوجة من ذرات الكربون وذرة كلوريد وثلاث ذرات من الهيدروجين $(C_2H_3Cl)_n$ حيث أن (n) هو عدد تكرار الجزيئة [9].



ان الميزة الأساسية غير المرغوب بها للبوليمرات والبوليمرات غير متجانسة لبولي فينيل كلوريد تكمن في انخفاض المقاومة لتأثيرات العمر الزمني حيث بعد فترة زمنية معينة فإن هذه التأثيرات تؤدي إلى تغيرات واسعة في الخواص الميكانيكية والكهربائية لبولي فينيل كلوريد (PVC) [10,11].

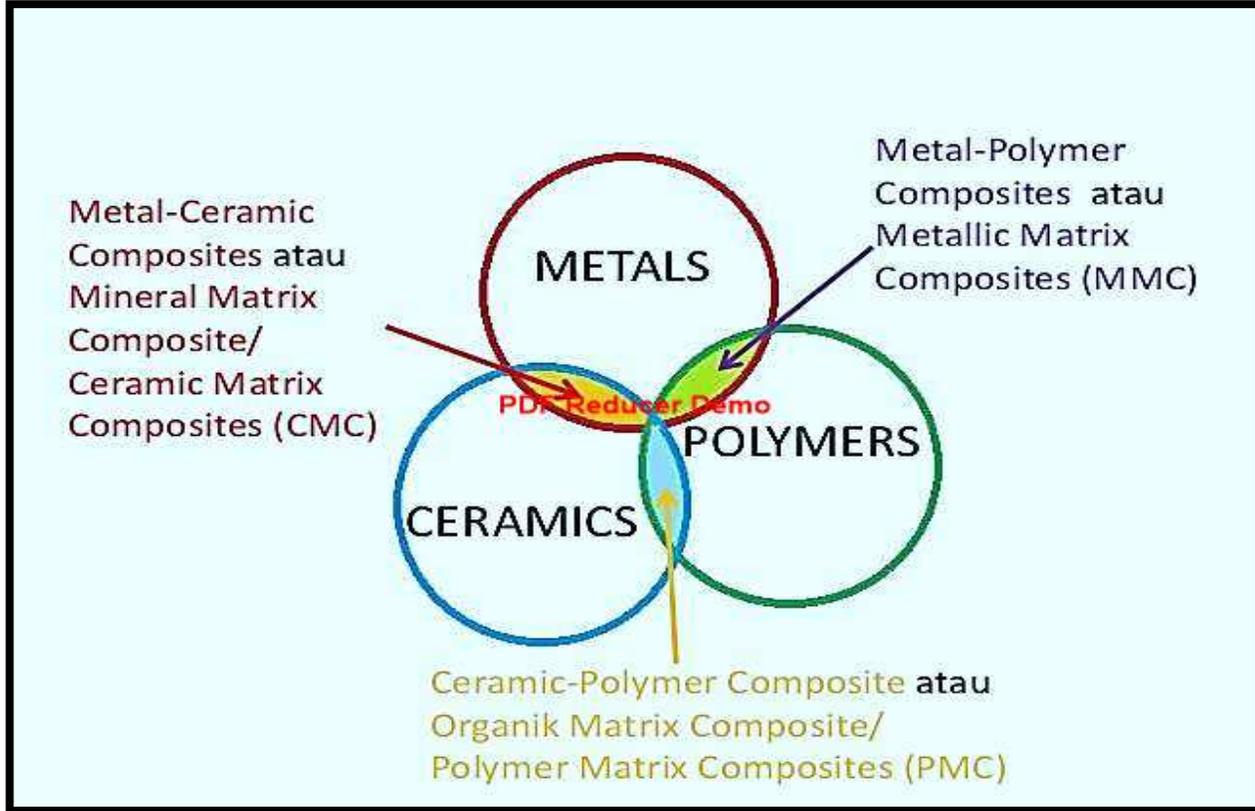
ان التطور الصناعي والتكنولوجي يعتمد بشكل واسع على التقدم في حقل المواد وبسبب التطور الصناعي الذي شهده العالم في المجالات كافة ظهرت الحاجة للبحث عن البدائل للمواد ذات الاستخدامات الصناعية المتعددة، وتمتاز هذه البدائل بمواصفات ونوعية عالية كونها خفيفة الوزن، لذلك استخدمت في تطبيقات صناعية متعددة مثال على ذلك: الطائرات، السفن، السيارات والرادارات وغيرها، لذلك تم إنتاج ما يعرف بالمواد المترابكة (composites material) [12].

حيث تعرف المواد المترابكة بأنها المادة الناتجة من دمج مادتين أو أكثر للحصول على مادة جديدة بحيث تمتاز هذه المادة بخصائص فيزيائية وميكانيكية متميزة وتختلف عن المواد التي انتجت منها، وتتكون المواد المترابكة من مادتين هما مادة الأساس (Matrix) ومادة التدعيم (Reinforcement) التي تعمل على زيادة مقاومة وصلادة المادة الأساس، وهاتان المادتان لا تؤديان وظيفتهما الأساسية ما لم تكن هنالك مادة رابطة بينهما [13].

المواد المترابكة تكون على عدة أنواع منها [14]:

❖ المواد المترابكة ذات الأساس البوليمري (Polymer Matrix Composite (PMC): تعد واحدة من أفضل الأنواع، لأنها تتمتع بصفات ميكانيكية عالية فضلا عن سهولة إنتاجها.

- ❖ المواد المترابطة ذات الأساس المعدني (Metal Matrix Composite (MMC): مثل الحديد والالمنيوم تمتاز بمتانتها العالية ولكونها ثقيلة الوزن جعلها محدودة الاستخدام.
- ❖ المواد المترابطة ذات الأساس السيراميكي (Ceramic Matrix Composite(CMC): يمتاز هذا النوع من المواد بتحملها لدرجات الحرارة العالية ولكن مقاومتها للصدمة ضعيفة.



الشكل (2-1) أنواع المواد المترابطة [15].

(2-1) تاريخ بولي فينيل كلوريد (History of PVC):

اكتشف بولي فينيل كلوريد (PVC) للمرة الأولى في عام 1835، وأن البوليمرات حققت انشراحاً واسعاً في الصناعات المحلية تقريبا بعد 80 عاما من اكتشافه [16].

في أوائل عام 1930 كان بولي فينيل كلوريد على شكل بوليمرات متجانسة لمختلف التطبيقات الصناعية، وفي عام 1969 قدم كوفان (Kaufman) شرحاً عن تاريخ بولي فينيل كلوريد (PVC) والتفاصيل التي تحتوي على طرائق اعداد المونمر وأساليب مختلفة في البلمرة وكذلك عمليات مختلفة تستخدم في تصنيع (PVC) [17]. والجدول (2-1) يوضح تاريخ تطور (PVC).

الجدول (2-1) تاريخ تطور pvc^[17].

1835	Liebig and Regnault discovered VC.
1878	Baumann observed the light-induced polymerization of VC.
1912	Zacharias and Klatt obtained VC by the addition of HCl to acetylene.
1913	Klatte polymerized VC with organic peroxides and described the processing of PVC as a substitute for horn and for films, fibers, and lacquers.
1926	Griesheim-Elektron allowed the PVC patents to lapse; this opened the door for other companies.
1928	Union Carbide and DuPont copolymerized VC and vinyl acetate.
1930	IG-Ludwigshafen copolymerized VC and vinyl ethers and acrylic esters. VC was emulsion-polymerized. PVC was stabilized with alkali salts. PVC was characterized by its K value (Fikentscher).
1932	PVC was chlorinated (IG-Bitterfeld).
1933	Semon used phthalates and phosphates as plasticizers for PVC.
1936	PVC was manufactured by Union Carbide and Goodrich Dialkyl tin soaps were used as stabilizers by Carbide & Carbon Chemicals.
1947	Barium, cadmium, calcium, and zinc soaps were synergistically combined

(3-1) تطبيقات البولي فينيل كلوريد (Application of PVC):

يعد البولي فينيل كلوريد واحدا من المواد البلاستيكية متعدد الاستخدامات ذات خصائص مختلفة، وفي الآونة الأخيرة تم إنتاج أكثر من 31 طنا سنويا من مادة بولي فينيل كلوريد، حيث تزايدت تطبيقاتها على نطاق واسع يوما بعد يوم وتستخدم في مختلف المجالات الآتية: مثل ستائر النوافذ، إطارات النوافذ، خراطيم، أنابيب، وورق الجدران، الأنابيب الطبية، والأرضيات، والكابلات، أكياس الدم، وبطاقات الائتمان، والطلاء والزجاجات والتعبئة والتغليف الخ^[18,19]. هنالك العديد من البحوث والدراسات إشارات الى تطور (PVC)،

وان السبب الذي يؤدي الى تقليل الاستقرار الحراري لبولي فينيل كلوريد (PVC) هي عملية الكلورة الجافة (dehydrochlorination)^[20].

لبولي فينيل كلوريد العديد من المميزات ومن هذه المميزات هي^[21]:

- ❖ انه غير موصل كهربائياً.
- ❖ يمتلك مقاومة عالية للتآكل.
- ❖ يمتاز بالانتشار المنخفض للرطوبة.
- ❖ يمتلك مرونة جيدة ضمن مدى من درجات الحرارة.
- ❖ مقاوم للماء والقواعد والاحماض والكحول والزيوت والمركبات الهيدروكربونية.

(4-1) الدراسات السابقة (Literature Review):

في العام (1995) درس الباحث (Hussain) وآخرون اضمحلال انابيب بولي فينيل كلوريد في منطقتين مختلفتين هما منطقة الظهران في المملكة العربية السعودية وفي ولاية فلوريدا في أمريكا. وقد أظهرت نتائج الاختبار ان الانابيب البلاستيكية فقدت 50% من استطالتها عند الكسر في مدة زمنية تتراوح بين 12 الى 16 شهرا في منطقة الظهران وأكثر من 24 شهرا في ولاية فلوريدا خلال تعرض هذه الانابيب للهواء الطلق.^[22]

درس الباحث (Raghi) وجماعته في سنة (2000) تأثير التجوية على الخصائص الميكانيكية (Mechanical properties) للخليط بولي فينيل كلوريد غير المرن (UPVC) ومادة (Indulin Lignin) والمحضر بطريقة القولبة. أظهرت النتائج بأن إضافة مادة اللجنين الى (PVC) تؤدي الى زيادة في متانة الشد (Tensile strength) ونقصان طفيف في الانفعال (Strain) عند نقطتي الخضوع والكسر.^[23]

درس الباحثان (Chakrabarti and Chakraborty) في سنة (2006) الخواص الميكانيكية (Mechanical properties) للخليط البوليمري (PVC/polyalkylacrylate). وقد أظهرت نتائج البحث ان معامل الشد (tensile modulus) ومتانة الشد (tensile strength) للبوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC) تزداد باضافة خليط بولي الكيل أكريليت (polyalkylacrylate).^[24]

في العام (2007) درس الباحث (Cailean1) وآخرون السلوك الحراري لأنابيب بولي فينيل كلوريد (Rigd PVC)، ووجد الباحثون أنه من التحليل الحراري يمكن التنبؤ بالعمر الحراري للمنتجات البلاستيكية.^[25]

في العام (2008) درس الباحث (Haddadi) وآخرون الخواص الميكانيكية (Mechanical properties) للخليط البوليمري (PVC/Pu). أظهرت النتائج التي توصل اليها الباحثون بأن الاستطالة عند الكسر (break elongation at) والمتانة (toughness) تزداد باضافة بوليمر بولي يوريثان (Pu) للبوليمر (PVC).^[26]

في العام (2010) درس الباحث (Unar) وآخرون تأثير بعض الإضافات على الخواص الميكانيكية (Mechanical properties) لبوليمر PVC. حيث لاحظ الباحثون بغياب عامل المرونة تزداد متانة الشد وكذلك الاستطالة عند الكسر تقل مع زيادة الحشوات (الإضافات).^[27]

درس الباحث (Mohamed) وجماعته في سنة (2011) تأثير إضافة الزجاج على الخواص الفيزيائية (Physical properties) لمادة PVC. تم اجراء فحص DSC للمادة المترابكة لتحديد درجة الانتقال الزجاجي. حيث لاحظ الباحثون بان زيادة درجة الانتقال الزجاجي تؤدي الى نقصان كبير في قيمة معامل يونك، وهذا بدوره يؤدي الى تحويل الخصائص الميكانيكية للمادة المترابكة من خواص لدنة الى مرنة.^[28]

في العام (2011) درس الباحث (Awham) وجماعته السلوك الميكانيكي لمادة ثرموبلاستيكية من نوع بولي فينيل كلوريد غير المرن (U-PVC) تحت تأثير بعض الاجهادات الميكانيكية. تم اجراء اختبار مقاومة الانحناء (Flexural strength) وذلك لأجل دراسة خصائص هذه المادة وتحديد مدى تحملها لهذا الاجهاد والتي غالبا ما يتعرض لها هذا النوع من الانابيب اثناء الخدمة. تم اجراء الفحص عند الظروف المختبرية حيث تم تحديد النتائج بان مقاومتها للانحناء ومدى قابليتها على تحمل الفشل تحت تأثير الحمل الانضغاطي تعد مناسبة إذا ما قورنت بمواد أخرى.^[29]

درست الباحثة بلقيس وآخرون في عام (2011) مادة (PVC) المدعمة بألياف الزجاج والياف النايلون 6- بطريقة الكبس الحراري. اذ قيست التوصيلية الحرارية عند درجة حرارة الغرفة باستخدام طريقة قرص لي، واستنتج الباحثون ان اختلاف قيم التوصيلية الحرارية يرجع الى التأثير الكبير للتدعيم بهذه الالياف، حيث ان التدعيم بهذه الألياف يؤدي الى زيادة التوصيلية بنسب متفاوتة اعتمادا على نوع المادة المدعمة وقابليتها على التوصيل الحراري.^[30]

في سنة (2012) أجري الباحث (Onyeaju) وآخرون مقارنة بالخصائص الحرارية (التوصيلية الحرارية) للألواح السقفية من مادة الأسبست (asbestos Material) وبولي فينيل كلوريد (PVC)، وأظهرت

نتائج البحث أن التوصيلية الحرارية المحددة من بولي فينيل كلوريد والألواح سقف مادة الأسبست تقع ضمن مجموعة من المواد العازلة غير الموصلة للحرارة. [31]

في العام (2013) درس الباحثان (S. Masti and R. Chougale) تأثير المدنات البوليمرية على رقائق بوليمر بولي فينيل كلوريد والتي تحتوي على اوزان مختلفة من خليط (PVC/PEG) والتي تم تحضيرها بواسطة خلط المحلول وتقنية تبخير المذيبات حيث تم تمييز الاختبار باستخدام آلة الاختبار العالمي (Universal Testing Machine). وأظهرت النتائج الاختبار أن قوة الشد (tensile strength) ومعامل يونك (Young`s modulus) من رقائق الخليط قد انخفضت، اما بالنسبة الى الاستطالة عند زيادة الكسر (elongation at break) فقد ازدادت بالمقارنة مع رقائق بولي فينيل كلوريد النقي. [32]

في العام (2014) درس الباحث (Kareem) تحضير خليط بوليمري ثنائي (binary polymer blend) المحضر بطريقة الخلط اليدوي بنسب وزنية مختلفة شملت (0, 5, 10, 15 and 20) % من الـ (PVC). وقد تمت دراسة تأثير اضافة الـ (PVC) على الخواص الميكانيكية (Mechanical properties) لرائحة الايبوكسي نوع (Quickmast 105). تمت دراسة المادة المحضرة باستخدام تقنيتي (Tg) و (DSC). أظهرت النتائج ان هذا المتراكب الهجين يمتلك اعلى قيمة لـ (Tg) مقارنة بالمواد الأخرى. بينت نتائج اختبار التوصيلية الحرارية بان المواد قيد الدراسة ذات عزل حراري جيد كما بينت ان المتراكب الهجين له اقل قيمة لمعامل التوصيل الحراري. اما بالنسبة للخواص الميكانيكية فقد لاحظت الباحثة بأن المتراكب الهجين يمتلك صلادة شور نوع (D) أعلى مقارنة بمتراكبات اخرى محضرة من الخليط نفسه. [33]

في عام (2015) درس الباحث (Hamdi) وآخرون الخواص الميكانيكية والحرارية لشركتين تركيتين مختلفتين لإنتاج أبواب (PVC). حيث تم اجراء بعض الاختبارات الميكانيكية والتي شملت اختبار الشد والانحناء والصلادة بالاضافة الى اختبار التوصيلية الحرارية. أظهرت نتائج الاختبار ان شركة الفرات تتغلب على شركة النوبا في جميع الخواص الميكانيكية والتوصيلية الحرارية. [34]

حضر الباحث (Ali) في عام (2015) متراكبات بوليمرية باستخدام تقنية صب الأفلام وبنسب وزنية مختلفة (1,3,5,10%). حيث تمت دراسة تأثير السليكا (SiO_2) وكربيد السليكون (SiC) كمالات دقائقية على الخواص التركيبية والحرارية والميكانيكية للبولي فينيل كلوريد (PVC). بينت الفحوصات الميكانيكية مثل (قوة الشد، الاستطالة عند الكسر، ومعامل يونك) أن هناك تحسنا في خواص الشد والمرونة، وان هناك تحسنا ممتازا في قوة الشد للمتراكبات (SiO_2/PVC) و (SiC/PVC) عند التركيز (3%). حيث ازدادت قوة

الشد من (8.39 MPa) لمادة ال PVC الى (16 MPa) عند التركيز (3% SiO₂/PVC) و(11.8 MPa) عند التركيز (3%SiC /PVC). أوضحت قياسات التوصيلية الحرارية بأن المواد المترابطة بأنها ذات عزل حراري جيد بالنسبة لكلا المترابكات عند الظروف المختبرية. حيث لوحظ ان هنالك انخفاضا في قيم التوصيلية الحرارية عند التركيز 10% لكلا النوعين. استنتجت الباحثة بان مترابكات المحضرة تمتلك امكانيات واعدة كونها تتميز بخواص تلائم تطبيقات التعبئة والتغليف البلاستيكية. [35]

في العام (2015) درس الباحث (Ahmed) الخواص الميكانيكية والتوصيلية الحرارية للبوليمر PVC ذي منشأين مختلفين (سعودي ومصري) ونماذج أبواب تركيبة المنشأ من شركتين مختلفتين (فرات ونوفا). بينت نتائج الفحوصات الميكانيكية والتي تضمنت أقصى متانة للشد، الاستطالة عند القطع، الانحناء، الصلادة، بأن الأنابيب السعودية تمتلك متانة شد أفضل من الأنابيب المصرية، في حين أن الأنابيب المصرية تمتلك استطالة عند القطع أفضل من الأنابيب السعودية، بينما كانت جميع خواص الشد لأبواب الفرات متغلبة على نوفا. بالنسبة لفحص متانة الانحناء وجد أن الأنابيب لها متانة إنحناء متساوية تقريباً، بينما أبواب الفرات لها متانة إنحناء أفضل مقارنة مع نوفا. ان قيمة صلادة شور (D) للنماذج المفحوصة كانت جميعها متساوية وهي بحدود (83.7)، وأظهرت نتائج التوصيلية الحرارية أن أبواب الفرات تمتلك توصيلية حرارية أعلى من أبواب النوفا. [36]

درس الباحث (Hammed) وآخرون في سنة (2016) تأثير كاربيد السيلكون (SiC) وبنسب مختلفة (4.5 wt%, 3.5, 2.5, 1.5) على التوصيلية الحرارية للبوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC). وأظهرت النتائج الاختبار وجود زيادة طفيفة في قيم التوصيلية الحرارية للبوليمر باضافة كاربيد السيلكون (SiC) من (0.17W/m.K) بالنسبة لـ (PVC) الى (0.19 W/m.K) بالنسبة لـ (4.5 % SiC/PVC). [37]

في العام (2016) درس الباحث (Rostam) وآخرون الخصائص الميكانيكية (Mechanical properties) لبوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC) تحت ظروف التسخين والتبريد. لهذا الغرض يتم إعداد العينات واختبارها في المختبر باستخدام آلة الاختبار العالمي (Universal Testing Machine) (U.T.M)، ويتم اختبار العينات تحت ظروف مختلفة بما في ذلك درجة حرارة الغرفة، تبريد العينات في الثلاجة والتسخين بدرجات حرارية مختلفة. حيث لوحظت ان متانة الشد (Tensile strength) للعينات المختبرة تتناقص مع زيادة درجة حرارة التسخين، لذا تصبح المادة أكثر نعومة وفي الوقت نفسه تبريد العينات يؤدي الى زيادة متانة الشد [38].

في العام (2017) حضر الباحث (Abdul majeed) وآخرون مواد متراكبة (PVC/Kaolinite) بطريقة اقحام الانصهار. دونت نتائج الفحوصات الميكانيكية والتي تضمنت اختبار الشد، الاستطالة عند الكسر والصلادة بأن اختبار الشد والاستطالة عند الكسر للمادة المتراكبة تقل بإضافة الكاولين (Kaolinite)، بينما تزداد الصلادة مع زيادة المادة المدعمة. تم وصف الخصائص الحرارية للمتراكب (PVC/Kaolinite) باستخدام تقنية المسح الحراري التفاضلي (DSC) والتوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity). بينت النتائج بأن درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) تميل الى الزحف وبشكل كبير مع ارتفاع الحرارة بالنسبة الى المتراكب (PVC/Kaolinite) مقارنة مع بولي فينيل كلوريد النقي (Pure PVC). اما بالنسبة الى التوصيلية الحرارية فتزداد بإضافة المادة المدعمة (الكاولين) [39].

(5-1) الهدف من البحث (The aim of research):

نتيجة للأهمية التي ظهرت في السنوات السابقة في استخدام البوليمرات في مختلف التطبيقات الصناعية المتقدمة بشكل عام والمواد البلاستيكية بشكل خاص فان الغرض من هذه الدراسة هي:

- ❖ معرفة مدى تأثير درجة الحرارة على درجة التبلورية (Degree of crystallinity)، الحجم الحبيبي (Grain Size) والمسافة البينية (d-spacing) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) ومسحوق بوليمر بولي فينيل كلوريد النقي (Pure Powder of PVC Polymer) من خلال دراسة بعض الخواص التركيبية والتي تضمنت حيود الاشعة السينية (XRD) ومسعرية المسح التفاضلي (DSC).
- ❖ دراسة تأثير درجة الحرارة على الاجهاد (Stress)، المطاوعة (Strain)، معامل يونغ (Young Modules)، الانحناء (Bending) والصلادة (Hardness) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) من خلال دراسة بعض الخواص الميكانيكية والتي تضمنت اختبار الشد (Tensile Test)، اختبار الانحناء (Bending Test) واختبار الصلادة (Hardness Test).
- ❖ لمعرفة تأثير درجة الحرارة على التوصيلية الحرارية للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) ومسحوق بولي فينيل كلوريد النقي.

الفصل الثاني

الجزء النظري

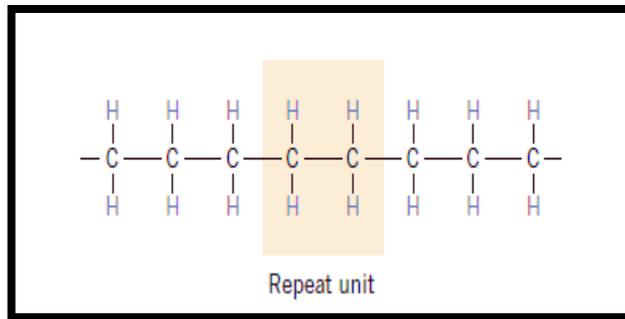
(1-2) البوليمرات (Polymers):

ان لفظة (polymers) هي إغريقية الأصل وتتكون من مقطعين هما: المقطع الأول (poly) بمعنى متعدد أو كثير، أما المقطع الثاني فهو (Mers) بمعنى أجزاء أو وحدات ثنائية، أي ان البوليمر متعدد الوحدات [40]. ان الوحدة المتكررة في السلسلة البوليميرية هي (Mer) [41].

ان البوليمرات عبارة عن مركبات كيميائية تتكون عادة من عدد كبير من المجاميع الذرية المرتبطة مع بعضها البعض بواسطة أو اصر كيميائية مكونة سلاسل طويلة، وتدعى عناصر هذه السلاسل بالوحدات المتكررة (Repeating Units) وهي تكافئ المونمر (Monomer) [42].

والمونمر هو مركب كيميائي بسيط ذو وزن جزيئي صغير ويتميز هذا المركب (المونمر) بتركيب خاص يمكنه من التفاعل مع جزيء آخر من النوع نفسه او جزيء لمركب آخر وتحت ظروف مناسبة لتكوين السلسلة البوليميرية [43].

والشكل الآتي يوضح تركيب السلسلة البوليميرية الناتجة من ارتباط المونمر بعضها ببعض بواسطة تفاعل كيميائي يسمى البلمرة (Polymerization) [44].



(1-2) تركيب السلسلة البوليميرية [45].

والبلمرة هي عملية تتحول بواسطتها العناصر ذات الوزن الجزيئي الواطئ الى عناصر ذات وزن جزيئي عال. ان تفاعلات البلمرة يمكن تصنيفها بعدة طرائق، ففي عام 1929 صنف العالم كارثوس تفاعلات البلمرة الى صنفين رئيسيين هما [46].

❖ بلمرة الاضافة (بلمرة التفاعل المتسلسل) (Addition Polymerization):

تحصل العملية الكيميائية بربط المونمرات مع بعضها البعض دون ان تفقد ذراتها الجزيئية ومن الأمثلة على البلمرة باضافة كل من البولي ستارين، البولي اثيلين والبولي بروبيلين.

❖ **بلمرة التكثيف (بلمرة التفاعل الخطوي) (Condensation Polymerization):**

ان المونمرات في هذا التفاعل مرتبطة مع بعضها البعض وفي الوقت نفسه تحذف ذرة او مجموعة من الذرات من الجزيئات مصحوبة بنواتج ثانوية، ومن الأمثلة على بلمرة التكثيف هي: البولي اميدات والبولي استر والايوكسي[46].

تستخدم البوليمرات في عديد من التطبيقات، وذلك لعدة أسباب [48,47]:

- ❖ رخيصة الثمن.
 - ❖ لها القابلية على التشكيل.
 - ❖ يمكن استخدام البوليمرات الشفافة بدل الزجاج في بعض التطبيقات.
 - ❖ قليلة الامتصاص للرطوبة.
 - ❖ من الناحية الكيميائية لا تتفاعل مع القلوية.
 - ❖ يمكن استخدام البوليمرات في التطبيقات التي لا تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية.
 - ❖ تمتاز البوليمرات بالعزل الكهربائي الجيد.
 - ❖ تحتاج الى طاقة تصنيع قليلة لانها يمكن ان تشكل في درجات حرارة منخفضة.
 - ❖ خفيفة الوزن.
 - ❖ غير صلدة ومقاومة للتآكل.
- على الرغم من المميزات السابقة، الا ان هنالك بعض المساوئ التي تحد من استخدام البوليمرات منها [16]:

- ❖ انها لا تمتلك مقاومة ميكانيكية عالية.
- ❖ ان معامل مرونتها ومطانتها منخفض.
- ❖ لها مقاومة زحف واطئة.
- ❖ لا يمكن ان تشكل في درجات حرارة مرتفعة.

(2-2) تصنيف البوليمرات (Classification of Polymers): [49-55]

يمكن تصنيف البوليمرات بالاعتماد على عدة عوامل هي:

(1-2-2) بالاعتماد على مصادر البوليمر

(Classification Depending on the Origin of Polymer)

(1-1-2-2) البوليمرات الطبيعية (Natural Polymer):

هي بوليمرات طبيعية توجد في النباتات والحيوانات كالمطاط والسيليلوز وغيرها، وهذا النوع من البوليمرات التي تكون غالبية الثمن ويصعب الحصول عليها، هنالك ثلاثة أنواع من البوليمرات الطبيعية هي (البولي سكريات، والبروتينات والبولي نيوكليونيدات).

(2-1-2-2) البوليمرات الطبيعية المحورة (Modified Natural Polymer):

يمثل هذا النوع من البوليمرات الطبيعية ولكن تجرى، عليه بعض التغييرات مثلا التغيير في تركيبها الكيميائي او تغيير تركيب بعض المجاميع الفعالة او تطيع بوليمر صناعي على طبيعي والعكس صحيح. ومن الأمثلة على هذا النوع من البوليمرات هو القطن المطعم بالألياف الاكريليك واسترات السيليلوز وخلات السيليلوز.

(3-1-2-2) البوليمرات الصناعية (synthetic polymer):

يعد هذا النوع من البوليمرات الاصطناعية متنوعة الاستخدام حيث يمكن تحضيرها من مركبات كيميائية بسيطة ومن الأمثلة على هذا النوع من البوليمرات هي الاليف الاصطناعية (nylon 6, 6) ، والمطاط الاصطناعي (Buna –S) والبلاستيك البولي اثيلين (polyethylene) الذي يعد من البوليمرات يدوية الصنع ذات استخدامات واسعة في حياتنا اليومية.

(2-2-2) بالاعتماد على التركيب الكيميائي**(Depending on Chemical Composition)**

ويمكن تصنيفها الى ثلاثة أصناف هي:

(1-2-2-2) البوليمرات العضوية (Organic Polymers):

هذا النوع من البوليمرات التي تحتوي على ذرات الهيدروجين والاكسجين والنتروجين والكبريت وذرات الهالوجينات فضلا عن ذرات الكربون وتعد هذه الذرات العمود الفقري في البوليمرات لمركبات كثيرة مثل الايبوكسي.

(2-2-2-2) البوليمرات نصف العضوية (Semi – Organic Polymers):

هذه البوليمرات تشمل مركبات سلسلتها الرئيسية تحتوي على ذرات عناصر أخرى فضلا عن ذرة الكربون وان السلسلة الرئيسية تكون من ذرات لا عضوية ولكن تحتوي تفرعاتها الجانبية على ذرات الكربون وان هذه الذرات تكون متصلة اتصالاً مباشراً بالسلسلة الرئيسية، الذرات المستبعدة في هذا النوع من البوليمرات هي: الاوكسجين والنتروجين والهالوجينات والكبريت.

(3-2-2-2) البوليمرات اللاعضوية (In Organic Polymers):

هذه البوليمرات لا تحتوي على ذرات الكربون وتمتاز بأن اواصرها التي تربط ذرات سلسلتها الرئيسية هي اقوى بكثير من الاواصر التي تربط السلاسل الجزئية، وهذه المركبات تمتلك تركيب شبكي ثلاثي الابعاد. وأوكسيد المغنيسيوم (MgO) مثال على هذا النوع من البوليمرات.

(3-2-2) بالاعتماد على التركيب البنائي (الشكل الهندسي للسلسلة البوليميرية)**Depending on the structural of the polymer**

تصنف هذه البوليمرات الى أربعة أنواع بالاعتماد على التركيب البنائي للبوليمر [56،42]:

(1-3-2-2) البوليمرات الخطية (Linear Polymer):

هذه البوليمرات تتألف من سلسلة طويلة من الذرات من امثلتها بولي اثلين عالي الكثافة (HDPE)، بولي فينيل كلوريد (PVC) وبولي مثيل ميثا اكرليت (PMMA)، هذه البوليمرات يمكن عدها من المواد التي لها القابلية على التشكيل بالانحناء واللي (Coiling & Bending).

(2-3-2-2) البوليمرات المتفرعة (Branched Polymer):

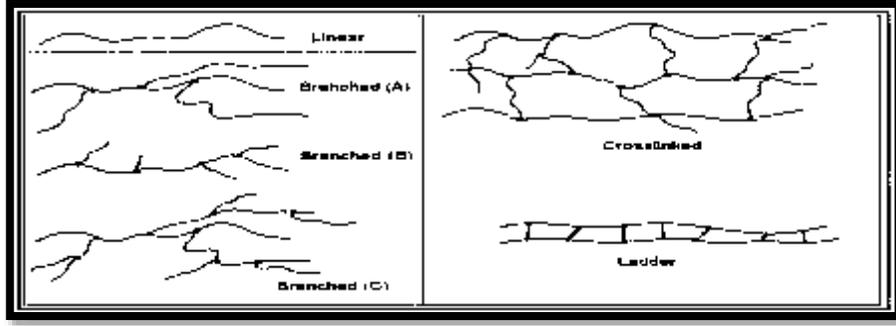
تتألف من سلاسل خطية ذات تفرعات قليلة مثل البولي اثلين واطى الكثافة (LDPE)، بولي ستارين (PS) والبولي بروبيلين (PP).

(3-3-2-2) البوليمرات التشابكية (Cross – Linked Polymers):

هي جزيئات ذات سلسلة واحدة ترتبط بأواصر كيميائية مع سلسلة أخرى، بسبب تشابك السلاسل الجزيئية مع بعضها البعض ينتج عن ذلك شبكة ثلاثية الابعاد. وان درجة تشابك البوليمر لها تأثير على الخواص الميكانيكية والفيزيائية، ومن امثلة البوليمرات المتشابكة هي البوليمرات المتصلدة حراريا (Thermoset polymer).

(4-3-2-2) البوليمرات السلمية (Ladder Polymers):

البوليمرات السلمية تتكون من سلسلتين من البوليمرات الخطية مرتبطة بشكل متابعي منتظم، وان هذه البوليمرات تمتاز بكونها أكثر صلابة من البوليمرات الخطية من حيث التركيب، وتعد هذه البوليمرات من المواد ذات مقاومة جيدة للحرارة.



الشكل (2-2) أشكال مختلفة من تراكيب السلسلة الجزيئية للبوليمر [57]

(4-2-2) بالاعتماد على تركيب البوليمر

(Depending on Polymers Structure)

(1-4-2-2) البوليمرات المتجانسة (Homogeneous – Polymer):

هي البوليمرات التي تكون جميع الوحدات المتكررة فيها (Repeating Unite) ذات نوع واحد في السلسلة البوليميرية [44].

(2-4-2-2) البوليمرات غير المتجانسة (Heterogeneous-Polymer):

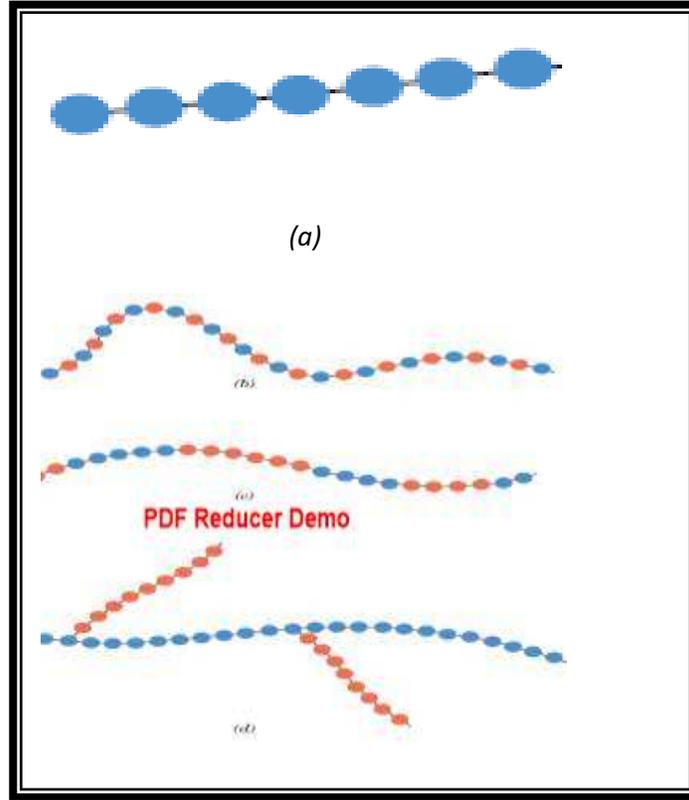
تكون البوليمرات غير متجانسة عندما تكون السلسلة البوليميرية تتألف من نوعين أو أكثر من الوحدات المتكررة [44].

(3-4-2-2) البوليمرات المطعمة (Graft-Copolymers):

يقصد بالبوليمر المطعم عندما تكون الوحدات المتكررة (Repeating Unite) للسلسلة البوليميرية متكونة من نوع واحد والفروع الجانبية من نوع ثان [40].

(4-4-2-2) البوليمرات المشتركة القولية (Blok Co-Polymers):

تكون البوليمرات منظمة (مرتبة) على شكل قوالب حيث ان قالب المونمر الأول مرتبط مع قالب المونمر الثاني، والبوليمر هنا يسمى بالبوليمر القولي [58].



الشكل (3-2) أنواع السلاسل البوليمرية من حيث تجانسها [55]

a- بوليمر متجانس

b - بوليمر غير متجانس

c - بوليمر مشترك مقلوب

d - بوليمر مطعم.

(5-2-2) بالاعتماد على الخواص التقنية والتكنولوجية واستعمالاتها العلمية

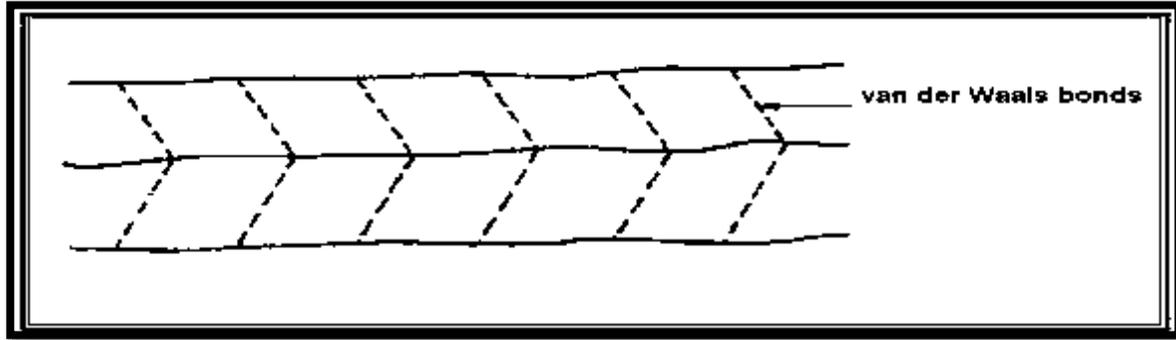
Depending on Technical & technological properties and their scientific

يمكن تصنيف هذا النوع من البوليمرات الى ثلاثة أنواع وكما يأتي:

(1-5-2-2) البوليمرات المطاوعة للحرارة (Thermoplastics polymers):

هذه البوليمرات تتغير صفاتها بتأثير درجة الحرارة حيث تتحول الى منصهرات بتأثير الحرارة، والبوليمرات المطاوعة للحرارة تصبح اكثر مرونة عندما تقترب درجة الحرارة من درجة الانتقال الزجاجي (T_g) حيث تزداد مرونتها عند تحولها الى منصهرات لزجة، وان هذه البوليمرات تسترجع حالتها الصلبة القوية بعد خفض درجة حرارة المنصهر [59].

وهذه البوليمرات تمتلك تركيب جزيئي احادي او ثنائي الابعاد (سلاسل أحادية او ثنائية الارتباط)، وان هذه السلاسل الطويلة تمتلك جزيئات متشابهة ترتبط مع بعضها البعض بواسطة قوى ثانوية ضعيفة تدعى قوى فاندر فالز (Van der Waals Forces)، كما موضح في الشكل (4-2) [60].



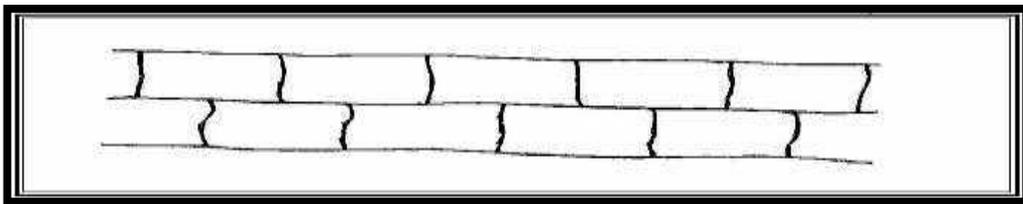
الشكل (4-2) تركيب البوليمرات المطاوعة للحرارة [61].

ومن الأمثلة على هذا النوع من البوليمرات هي: البولي اثلين (PE) والبولي ستارين (PS) والنايلون [40].

(2-5-2-2) البوليمرات المتصلدة حراريا (Thermoset Polymers):

عند تسخين هذه البوليمرات فإن السلاسل البوليميرية تتشابك بعضها مع بعض فتعاني من تغيرات كيميائية، وان هذه البوليمرات مرتبطة بعضها ببعض بواسطة الأواصر التساهمية حيث تصبح بعد معاملتها حراريا غير ذائبة وغير قابلة للانصهار وريئة التوصيل للحرارة والكهرباء، والبوليمرات المتصلدة حراريا أقوى من البوليمرات المطاوعة للحرارة ولا يمكن إعادة تدويرها مرة أخرى [62].

ومن المفيد الإشارة الى ان جزيئات هذه البوليمرات مرتبطة مع بعضها البعض في التركيب وذات درجة تشابك عالية، والخصائص الميكانيكية للبوليمرات المتصلدة حراريا تعتمد على طول الارتباط التشابكي، كثافة الارتباط التشابكي والوحدات الجزيئية التي تصنع الشبكة، ومن الأمثلة على البوليمرات المتصلدة حراريا هي: راتنج الأيبوكسي وراتنج الفينول فورمالديهايد وراتنج البولي أسترا [42].



الشكل (5-2) تركيب البوليمرات المتصلدة بالحرارة [61].

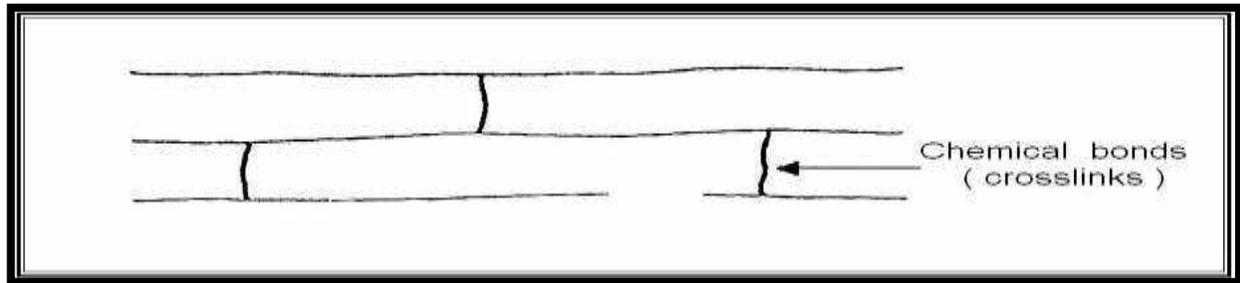
الجدول (1-2) مقارنة بين البوليمرات المطاوعة للحرارة والبوليمرات المتصلدة حراريا [37].

Thermoplastic	Thermoset
يصبح ليئا عند تسليط حرارة وضغط، وهذا يعني سهولة اصلاحه	ينفسخ عند تسخينه
الإجهادات العالية تؤدي الى الفشل	الإجهادات الواطئة تؤدي الى الفشل
ذات عمر افتراضي غير محدود	محدودة الصلاحية
يمكن إعادة معالجتها	لا يمكن إعادة معالجتها
ليست لزجة وسهلة للتعامل معها	لزجة
زمن استعادتها طويل	زمن استعادتها قصير
مقاومة ممتازة للمذيبات	مقاومة ضعيفة للمذيبات

(3-5-2-2) البوليمرات المطاطية (Elastomers Polymers):

البوليمرات المطاطية تظهر انفعالا كبيرا جدا عندما تتعرض الى قوة مؤثرة الا انها تسترجع شكلها الأصلي بعد زوال هذه القوة [59].

تمتاز هذه البوليمرات بانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (T_g)، كما ان لها القابلية على الاستطالة (Elongation) والتقلص والتمدد (Resilience)، ومن الأمثلة على البوليمرات المطاطية هي المطاط الطبيعي ومطاط النتريل والمطاط الرغوي والمطاط الحراري وهذه الأنواع المختلفة من المطاط تستخدم لأغراض مختلفة، كما في صناعة إطارات السيارات، الأشرطة، الأحذية والحقائب، الارضيات والاسفنج الصناعي [42].



الشكل (6-2) تركيب البوليمرات المرنة المطاطية [60].

(3-2) البلاستيك والبوليمر:

تعرف المواد البلاستيكية على انها المواد التي تحتوي على مادة عضوية ذات وزن جزيئي كبير وتكون صلبة في حالتها النهائية وفي المدة السابقة كان يتم تشكيلها بواسطة طريقة الصب [63].

البوليمرات والبلاستيك عادة ما تأخذ بنظر الاعتبار بانها كلمات مترادفة، ولكن في الحقيقة والواقع هنالك اختلافا بينهما. يعد البوليمر واحدا من المواد النقية التي تنتج من عملية البلمرة وتستخدم عادة كاسم لعائلة المواد.

ان البوليمرات النقية نادرا ما تستخدم وعندما تكون الإضافات موجودة فيتم تطبيق مصطلح البلاستيك، حيث ان البوليمرات تحتوي على عدد من المواد المضافة وتوضح القائمة الآتية الغرض من الإضافات الرئيسية والمستخدم في البلاستيك هي:

❖ **الحشوات (Fillers):** بعض الحشوات مثل الالياف القصيرة او رقائق المواد غير العضوية تحسن من الخواص الميكانيكية للبلاستيك.

❖ **زيوت التشحيم (Lubricants):** مواد التشحيم مثل الشمع او ستيرات الكالسيوم تقلل من لزوجة البلاستيك المنصهر وتحسن من خصائص التشكيل.

❖ **الاصباغ (Pigments):** حيث تستخدم الاصباغ لإنتاج الألوان في البلاستيك.

❖ **المثبتات (Stabilizers):** تستخدم المثبتات في البوليمر لمنع اتلافها بسبب العوامل البيئية، ومثبتات الحرارة التي تستخدم لمعالجة بولي فينيل كلوريد (PVC)، أيضا تستخدم المثبتات لمنع الاشعة فوق البنفسجية (ultra-violet radiation) من اتلاف المواد [64,36].

(4-2) تأثير درجة الحرارة في خواص البوليمر (Effect of Temperature on)**(Polymer Properties):**

عند تسخين البوليمرات فإنها تمر بتغيرات كيميائية وفيزيائية محررة غازات وسوائل مع التغير في ألوانها، وان قابلية مقاومة التغيرات الكيميائية عند الدرجات الحرارية المرتفعة تعرف بالثبات الحراري (Thermal Stability)، حيث يتم تعيين الثبات الحراري بالدرجة الحرارية التي يبدأ عندها البوليمر بالتحلل وكذلك بقياس حركة هذه العملية. ان البوليمر عندما يتعرض الى حرارة عالية فإن الطاقة المتولدة عن الحركة الحرارية عند بعض النقاط النظام تتعادل او تزيد على طاقة الأواصر الكيميائية التي تربط ذرات السلسلة، فمثلا أصرة الكربون – كربون (C-C) هي من الأواصر القوية المقاومة للحرارة وتكون اقوى ما يكون في الماس، ان ذرات الهيدروجين الموجودة في جزيئة البوليمر تمثل من العوامل المقللة من طاقة الاصرة، لذلك

تكون الهيدروكربونات ذات الوزن الجزيئي العالي ومشتقاتها قليلة الثبات حرارياً، وفي البوليمرات المتفرعة تكون قوة الاصرة (C-C) أضعف من مثيلاتها في السلسلة الرئيسية، وان البوليمرات متناظرة الترتيب تكون أثبت حرارياً من مثيلاتها عديمة الترتيب، فالبولي أثيلين يعد أثبت حرارياً من البولي بروبيلين والبولي ايزوبيوتلين، وذلك بسبب وجود مجاميع المثل في كلا البوليمرين الأخيرين، ولذلك تكون البوليمرات الأقل تفرعاً والأكثر انتظاماً في تشكيلها الفراغي وهي التي تكون أكثر ثباتاً حرارياً [46،43].

(5-2) المواد المترابطة (Composite materials):

نتيجة للتطور الصناعي الذي شهده العالم في شتى المجالات أدى الى إيجاد بدائل للمواد ذات الاستخدامات الصناعية بحيث تكون هذه البدائل ذات مواصفات هندسية لا يمكن ان تتوافر في أي مادة طبيعية أخرى، وذلك لاستخدامها في التطبيقات الصناعية كالسفن والسيارات والطائرات وغيرها من الاستخدامات، على الرغم من ان المواد المترابطة تعد من التطبيقات العلمية الحديثة الا انها استخدمت منذ أكثر من (5000) سنة، حيث قام سكان وادي الرافدين بتسليح طبقات البناء باللياف القصب لبناء الزقورات وصناعة الاقواس [65].

وتعرف المواد المترابطة بانها المواد التي تتكون من دمج مادتين او أكثر لتكوين مادة جديدة التي لها مميزاتهما، والتي لا يمكن الحصول عليها من المركبات الاصلية المكونة لها حيث يفصل بين هاتين المادتين سطح بيني مميز [66].

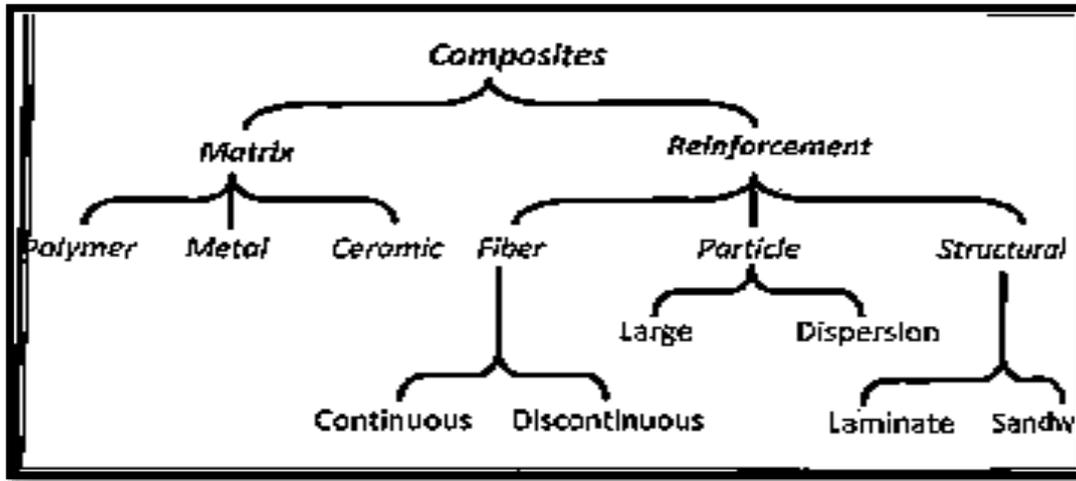
ومن العوامل التي جعلت المواد المترابطة تتفوق على المواد التقليدية (Traditional Materials) هي: الوزن (Weight)، الكلفة (Cost)، الابعاد (Dimension)، مقاومة تأثير فعل (المقاومة الميكانيكية) والمتانة (Stiffness & Strength)، الخاصية الكهربائية (electric property) والخصائص الحرارية (Thermal Properties) [67].

اما فوائد المواد المترابطة فهي [42]:

- ❖ ان الخصائص الميكانيكية للمادة المترابطة اعلى من الخصائص الميكانيكية لمكوناتها لو كانت مفردة.
- ❖ تكون نسبة المتانة الى الوزن عالية.
- ❖ ان نسبة المقاومة الى الوزن تكون عالية.
- ❖ احتمالية المرونة لمتطلبات التصميم النوعي تكون ممكنة.

(6-2) مكونات المادة المتراكبة (Components of Composite Material):

لتصنيع مادة متراكبة يجب ان تتوافر فيها مادتين الأولى مادة الأساس (Matrix Material) والآخرى مادة التدعيم (Reinforcement Material). كما مبين في الشكل (7-2).



الشكل (7-2) تصنيف المواد المتراكبة [68].

(1-6-2) مادة الأساس (Matrix Material):

تعد مادة الأساس واحدة من المكونات المهمة للمادة المتراكبة. قد تكون مواد سيراميكية (Ceramic material) حيث تمتاز بمقاومتها المرتفعة لدرجات الحرارة العالية وخفة وزنها، ولكنها ضعيفة المقاومة لقوة الصدمة، او قد تكون مواد معدنية (Metallic material) والتي تمتاز بثقل وزنها ومتانتها العالية، او تكون مواد بوليميرية وهي الأكثر استخداما لما تتميز به من خواص ميكانيكية وحرارية جيدة [69].

حيث تمثل مادة الأساس الوسط الذي يقوم بربط مادة التقوية (Reinforcement Material) وحمايتها من تلف السطح الناشئ من التأثير الميكانيكي او التفاعل الكيميائي مع المحيط الخارجي [70].

يتم اختيار مادة الأساس بالاعتماد على عدة عوامل منها [42]:

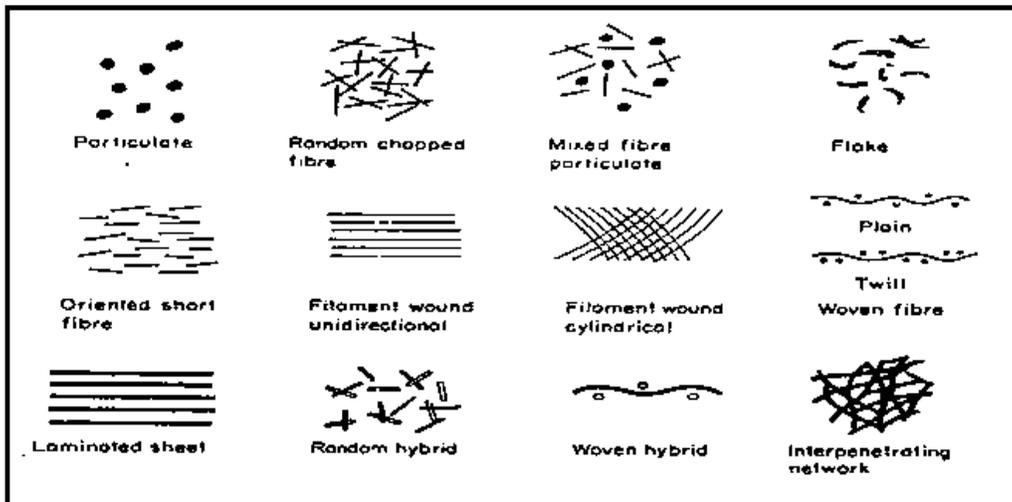
- ❖ كلفة المادة.
- ❖ توافرها او مدى ملاءمتها لمواد التدعيم.
- ❖ سهولة تصنيعها.
- ❖ تمتاز بخصائص فيزيائية جيدة مثل (الكثافة، التوصيلية الكهربائية، التوصيلية الحرارية، درجة الانصهار، التمدد الحراري، التلدين والشفافية).
- ❖ تمتلك مقاومة لنفاذية السائل كذلك قابليتها على ملاءمتها للظروف البيئية.

(2-6-2) مادة التدعيم (Reinforcement Material):

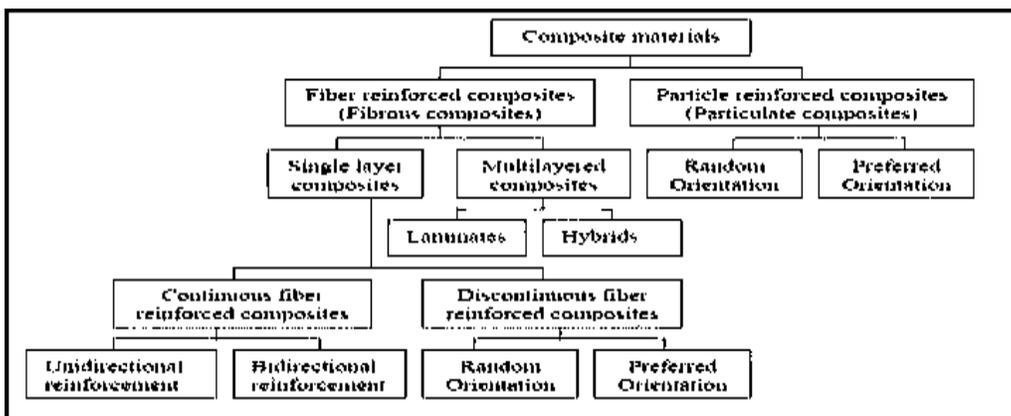
تعمل مادة التقوية على تقوية مادة الأساس (Matrix Material) وتمتاز مادة التدعيم: بمعامل مرونة عالي ومعامل قص عالي، اما بالنسبة الى مطيلتها فهي مختلفة وقد تكون عالية او منخفضة اعتمادا على نوع المادة والغرض المستخدم لأجله، ويمكن تصنيفها بحسب الشكل والابعاد الى ما يأتي:

- ❖ ألياف (Fibers)
- ❖ دقائق (Particles)
- ❖ قشور (Flakes) او بهيأة شبكة من المواد [71].

كما موضح في الشكل (8-2) وعلى أساس مواد التقوية تصنف المواد المترابكة كما موضح بالشكل (9-2).



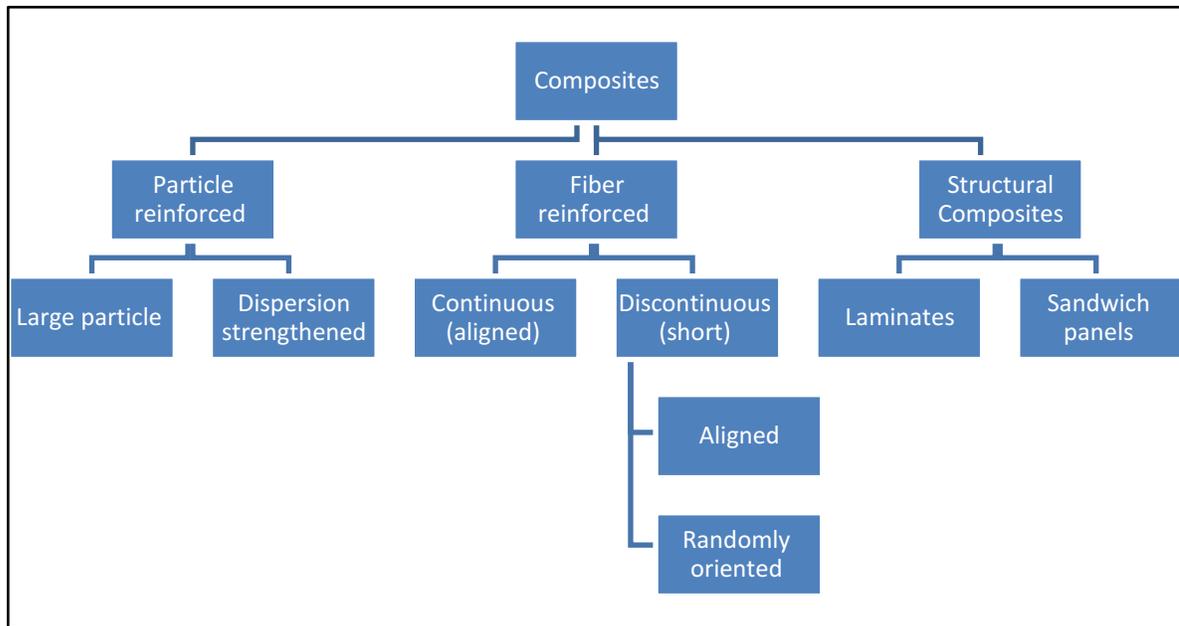
الشكل (8-2) الأشكال المختلفة لمواد التقوية الأحادية والهجينة [72].



الشكل (9-2) المواد المترابكة بحسب طبيعة مادة التقوية [71].

(7-2) تصنيف المادة المتراكبة (Classification of Composite Material):

تصنف المواد المتراكبة بحسب النظام الهندسي لطور مادة التدعيم وعلى طبيعة مادة الاساس الى صنفين هما، الصنف الأول اعتمادا الى مادة الأساس حيث تصنف الى: (مواد متراكبة ذات أساس بوليمري (PMC)، مواد متراكبة ذات أساس سيراميكي (CMC) ومواد متراكبة ذات أساس معدني (MMC)، اما الصنف الثاني فهو اعتمادا على مادة التدعيم حيث تصنف الى: (المواد المتراكبة المقواة بالدقائق (Particles Reinforced composites)، المواد المتراكبة المقواة بالتشتت (Dispersion Strength Composit)، المواد المتراكبة المقواة بالألياف (Fiber Reinforced Composite) والمواد المتراكبة المقواة بالقشور (Flacks - Strength Composite) كما موضحة بالشكل (10-2) [73].



الشكل (10-2) عرض لتصنيف للمواد المركبة على اساس النظام الهندسي لطور التدعيم [71].

(8-2) البولي فينيل كلوريد (Polyvinyl Chloride):

يعرف البولي فينيل كلوريد بالرمز (PVC)، ويعد من المواد البوليميرية واسعة الاستخدام في العديد من المنتجات الصناعية أهمها انه يستعمل في تغليف الاسلاك الكهربائية لمواصفاته الملائمة حيث يمتاز بعزله الكهربائي الجيد، كما يستخدم في صناعة الانابيب البلاستيكية وصناعة الرفوف المستعملة في البيوت الزجاجية وكذلك يستخدم في صناعة إطارات النوافذ وانابيب الصرف الصحي، وفي الأجهزة الطبية وأكياس تخزين الدم، وفي التعبئة والتغليف وفي الجلود الصناعية وغيرها من الاستخدامات مما يجعله جزءاً لا يتجزأ من حياتنا اليومية [64،74].



الشكل (11-2) التركيب الكيميائي لـ PVC^[35].

يصنف بولي فينيل كلوريد (PVC) على انه من البوليمرات القلقة نسبيا تجاه الضوء والحرارة، اذ يتفكك تحت تأثير الحرارة فاقتداً بذلك جزيئات كلوريد الهيدروجين حيث يكون مصحوبا بتغير ملحوظ في لون البوليمر، ويعود سبب التلون الى تكون اواصر مزدوجة متبادلة في سلسلة البوليمر^[35].

يعرف بولي فينيل كلوريد أيضا باسم كلوروأثيلين (chloroethylene) وهو أكثر قوة وصلابة من بولي أثيلين (PE) وبولي بروبلين (PP)، وغالبا ما يتم الحصول عليه عن طريق تفاعل الاثيلين مع الاوكسجين وكلوريد الهيدروجين، وفينيل كلوريد (VC) ينتج من الاثيلين بنسبة 43% والكلور بنسبة 57%^[64].

هنالك نوعان مهمان من بولي فينيل كلوريد (PVC) هما^[64]:

❖ بولي فينيل كلوريد الصلب (Rigid PVC):

يستخدم هذا النوع في صناعة الانابيب والالواح البلاستيكية، ويعرف أيضا باسم U-PVC ويستخدم في صناعة اطارات الأبواب والانابيب.

❖ بولي فينيل كلوريد المرن (Flexible PVC):

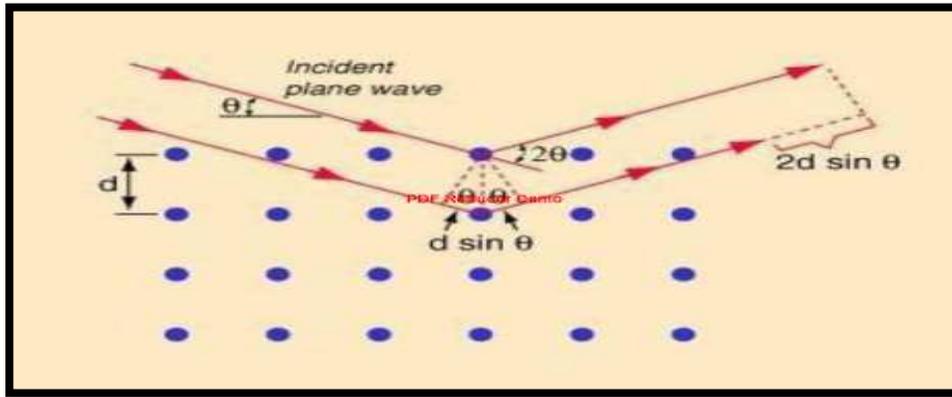
يتكون هذا النوع من PVC من البوليمر مع اضافة من مواد بلاستيكية، ويستخدم هذا النوع في صناعة الاغشية الرقيقة وكذلك لأغراض الطلاء وإنتاج الجلود الصناعية.

(9-2) الخواص التركيبية (Structure Properties):

(1-9-2) حيود الأشعة السينية (XRD):

يمكن تعريف الأشعة السينية على أنها موجات كهرومغناطيسية محددة الطول الموجي وتقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما حيث تتراوح أطوالها الموجية بين (0.1-100Å)، لذلك يفضل استخدامها في معظم تجارب الحيود البلوري. وبشكل عام فإن حيود الأشعة السينية يعتمد على: التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستخدمة، أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساويا أو مقاربا لثابت الشبكة [75].

تعد تقنية حيود الأشعة السينية واحدة من أهم التقنيات التحليلية غير الاتلافية (Non-destructive) والتي تعطي معلومات حول البنية البلورية لتراكيب المواد، فعند سقوط الأشعة السينية على سلسلة من الذرات والتي تكون متباعدة بمسافات منتظمة فإن فوتونات الأشعة السينية ستعاني انحرافا عن اتجاهها الأصلي، كما مبين في الشكل (12-2). فإذا فقدت فوتونات هذه الأشعة جزءا من طاقتها الحركية فأنها سوف تنتشر تشتت غير مرن، أما عند عدم حدوث تغير بطاقتها الحركية فسوف تنتشر تشتت مرنا. [76]



الشكل (12-2) حيود الأشعة السينية [76].

وتمكن العالم الإنكليزي براك من استنتاج قانونه والذي يعتمد على أساس فرق المسار بين الأشعة الساقطة والمنعكسة والذي يكون مساويا لطول موجة واحدة أو مضاعفات صحيحة للطول الموجي (nλ)، ويوصف قانون براك بالعلاقة الآتية [77]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \dots \dots \dots (1 - 2)$$

حيث أن:

n: رتبة الحيود (n = 1, 2, ...)

d_{hkl}: البعد بين مستويين بلورين متعاقبين

θ: زاوية السقوط أو زاوية براك (تساوي نصف زاوية الحيود).

λ : طول موجة الأشعة السينية الساقطة (nm).

لكي يتحقق انعكاس براك لا بد من تحقق هذا الشرط والذي يسمى شرط براك هو [77]:

$$\lambda \leq 2 d_{hkl} \quad \dots \dots \dots (2 - 2)$$

و بتطبيق معادلة النظام البلوري للشكل السداسي يمكننا إيجاد مساحة السطوح (d_{hkl}) كما هو موضح بالعلاقة الآتية [78]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right) \frac{l^2}{c^2} \quad \dots \dots \dots (3 - 2)$$

وان المعلمات التي يمكن الحصول عليها من خلال دراسة حيود الأشعة السينية هي:

(1-1-9-2) درجة التبلورية (Degree of Crystalline):

يطلق على درجة التركيب أو الهيكلية في نظام المواد الصلبة باسم التبلورية (crystallinity) حيث يتم ترتيب الذرات (atoms) أو الجزيئات (Molecules) بطريقة دورية موحدة. ان درجة التبلورية تؤثر بصورة رئيسة على صلابة المواد والكثافة والانتشار والشفافية والى آخره [79].
وتعتمد الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للبوليمرات اللدنة شبه البلورية على التوزيع النسبي لحجم البلورة وكذلك على درجة التبلورية، وعادة ما تتغير هذه الكميات وذلك عندما تتعرض العينة الى اجهادات ميكانيكية او حرارية، وهذا ما يدل على ان التوزيع النسبي ودرجة التبلورية هما من المميزات التي تعتمد على تاريخ هذه المواد [56].

ويتم حساب درجة التبلور بوساطة حيود الأشعة السينية بطريقتين هما:

- ❖ طريقة فصل القمم المتداخلة المطبقة بوساطة (Hineleh and Sh.M.Abdo 1989) للبوليمرات الصناعية وتعد هذه الطريقة من الطرائق الناجحة لتحديد درجة التبلورية خاصة في حالة امتلاك البوليمر توجيه تفضيلي (Preferred orientation) او ما يعرف بالنسج (Texture). في هذه الطريقة يتم فصل توزيع شدة القمم للمناطق البلورية والمناطق غير البلورية (العشوائية) والشدة الخلفية [56].

اعتمادا على دالة كاوس (*Gauss function*) لفصل القمم لحساب الشدة (I_{ca}) يمكن ذكرها من العلاقة

الآتية [80]:

$$I_{cal} = \sum_{t=1}^n G_t = \sum A_t \exp \left[-\ln 2 \left[\frac{(2(w_t - P_t))}{w_t} \right]^2 \right] \dots \dots \dots (4 - 2)$$

حيث ان:

G_t = دالة كاوس.

W_t = عرض القمة.

A_t = ارتفاع القمة.

P_t = الموقع الزاوي من اعلى قمة.

n = عدد القمم المحسوبة.

ان درجة التبلور (X_c) هي صيغة تركيبية تمثل النسبة بين الاستطارة الكلية للقمم المفصولة والاستطارة الكلية تحت الشكل الجانبي للطيف عند مدى زاوي محدد بعد طرح الشدة الخلفية (*background intensity*) ويعطى بالعلاقة الآتية [80]:

$$X_c = \frac{\sum_{t=1}^B \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_t (2\theta) d (2\theta)}{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_{nor} (2\theta) d (2\theta)} \dots \dots \dots (5 - 2)$$

حيث ان:

$I_t (2\theta)$ = الاستطارة الكلية للقمم المفصولة في الطيف.

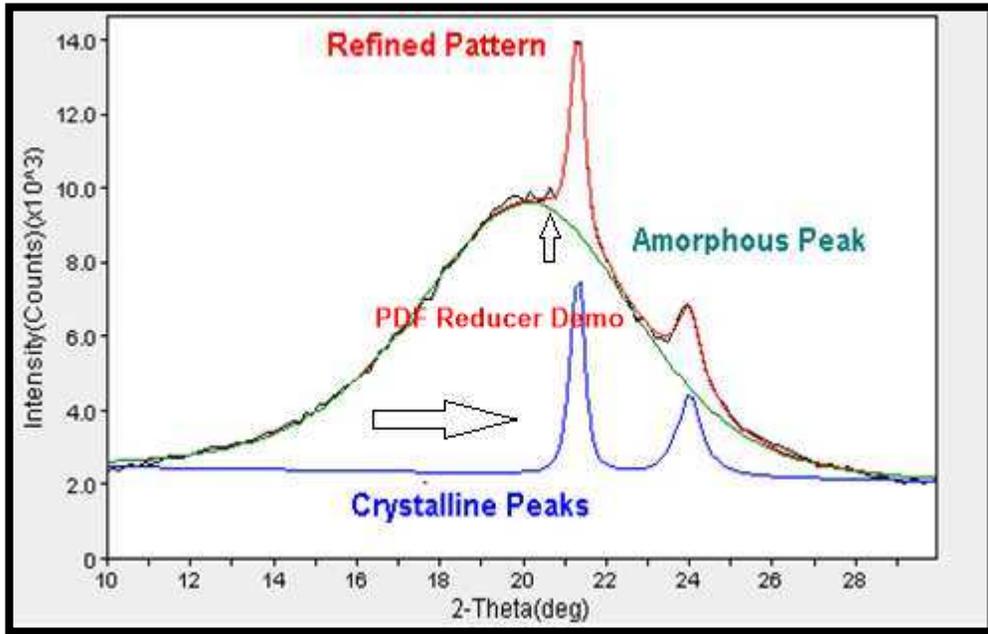
$I_{nor} (2\theta)$ = الاستطارة الكلية للطيف.

$2\theta_2 - 2\theta_1$ = الفرق بين الزوايا التي تم اختيارها

B = عدد القمم المنفصلة في الطيف.

❖ طريقة الزاوية العريضة (WAXD) في حيود الأشعة السينية هي من الطرائق الأكثر شيوعا، والتي غالبا ما تستخدم لتحديد البنية البلورية للأغشية البوليميرية العضوية وغير العضوية. تشير هذه التقنية على وجه التحديد إلى تحليل قمم براك المنكسرة ضمن زوايا واسعة ($2\theta > 10$). حيث ان شدة الأشعة السينية المنتشرة من العينة بأكملها تمثل كامل المساحة الواقعة ضمن نمط الحيود. هناك منطقتان تمتلكان

الشدة، وهما المنطقة البلورية وغير البلورية (عشوائية). شدة الشعاع المحاد من المنطقة غير البلورية (I_a) هي المساحة المتبقية تحت المنحنى الواقع فوق الخلفية. اما شدة الشعاع المحاد من المنطقة البلورية (I_c) هي المساحة الواقعة تحت القمم الحادة [56].



الشكل (13-2) المناطق البلورية وغير البلورية [56].

لذا فان درجة التبلور يتم حسابها من خلال العلاقة الآتية [56]:

$$X_c \% = \frac{I_c}{I_c + I_a} * 100\% \dots \dots \dots (6 - 2)$$

$$X_c \% = \left(\frac{I_c + I_a}{I_c}\right)^{-1} * 100\% \dots \dots \dots (7-2)$$

$$X_c \% = \left(1 + \frac{I_a}{I_c}\right)^{-1} * 100\% \dots \dots \dots (8-2)$$

حيث أن:

X_c = درجة التبلورية.

I_c = شدة المنطقة البلورية.

I_a = شدة المنطقة العشوائية.

(2-1-9-2) الحجم الحبيبي (Grain size):

يتم حساب معدل حجم الحبيبات (D) بطريقتين هما:

❖ معادلة ديبياي شيرر (Debye - Scherer):^[81]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \vartheta} \dots \dots \dots (9 - 2)$$

حيث ان:

D: الحجم الحبيبي (nm).

β : اقصى عرض عند منتصف الشدة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) ويحول

من درجة الى (Rad).

λ : الطول الموجي للاشعة السينية (nm).

ϑ : تمثل زاوية سقوط الاشعة السينية (deg).

K: ثابت يتراوح مقداره بين (0.9- 0.89).

❖ معادلة وليامسون – هول (Willimason -Hall):^[75]

$$\beta_{hkl} * \cos \vartheta = \left[\frac{K\lambda}{D} \right] + [4\varepsilon * \sin \vartheta] \dots \dots \dots (10 - 2)$$

حيث ان:

θ : زاوية سقوط الاشعة السينية (deg).

β_{hkl} : اقصى عرض عند منتصف الشدة (rad).

λ : طول موجة الاشعة السينية (nm).

ε : الانفعال الداخلي (Strain).

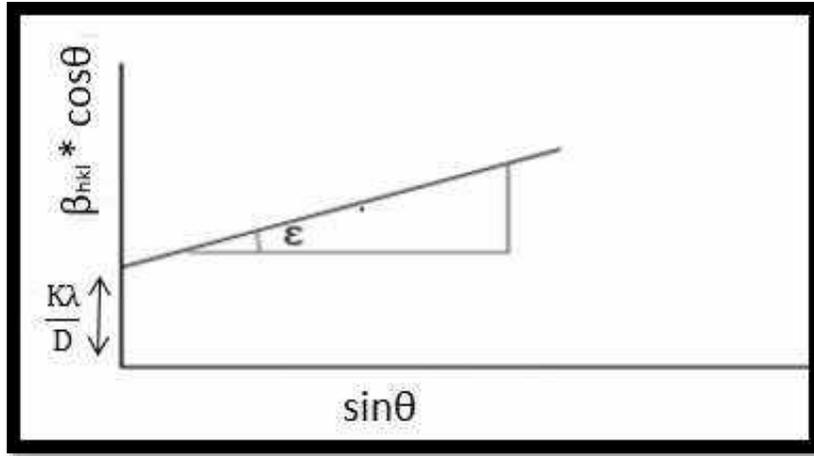
D : الحجم الحبيبي (nm).

K : عامل الهيئة او الشكل (Shape Factor) حيث استخدمت في البحث قيمة نحو (0.9 – 0.94).

ويمكن رسم مخطط بياني بين $(\sin \theta)$ على محور السينات و $(\beta_{hkl} \cos \theta)$ على محور الصادات

لحساب حجم الحبيبات، ومن ثم ملاحظة قيمة القطع الذي يساوي $(k\lambda/D)$ ومنه يتم حساب معدل الحجم

الحبيبي. اما الانفعال المجهري فيمكن حسابه من خلال الميل كما هو موضح في الشكل (2-14).



الشكل (14-2) رسم تخطيطي لكيفية حساب الحجم الحبيبي بطريقة (W-H) [177].

(3-1-9-2) المسافة البينية (d-spacing):

يتم حساب المسافة البينية للمواد البلورية المترابطة، وذلك بحسب قانون براك.

(2-9-2) المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimeter): [81-82]

تستخدم هذه الطريقة لقياس الفرق في كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة الحرارة للعينة المراد قياس خواصها الحرارية حيث يتم وصف ارتفاع درجة الحرارة بعلاقة خطية مع الزمن، وهذه التقنية توفر معلومات عن العينة مثل درجة التبلورية (X_C)، درجة الانصهار (M_t)، درجة الانتقال الزجاجي (T_g).

يتألف جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC) من وعائين: أحدهما مخصص للعينة التي يراد إجراء الاختبار عليها، والثاني: يترك فارغ وهو الوعاء المرجعي، حيث يتم وضع الوعائين في فرن يسخن عادة ما بمعدل معين مثل 10 درجات في الدقيقة، ويحتوي كل وعاء على لاقط حراري يربط مع الحاسبة ليسجل التغير في درجات الحرارة اللازمة لوصول العينة الى درجة حرارة المادة الموضوعه نفسها ثم بعد ذلك ينشأ الفرق في درجات الحرارة، وذلك لأن أحد الوعائين يحتوي على المادة والوعاء الاخر يكون فارغاً. وتسجل درجات الحرارة وترسم بيانياً، ومن خلال الرسوم البيانية يمكن معرفة درجة حرارة التغير في الحالة، درجة حرارة التفاعل الكيميائي، درجة حرارة التحول الزجاجي للمادة، درجة الانصهار بالإضافة الى درجة التبلورية.

استخدمت طريقة المسح التفاضلي لتحديد درجة التبلورية للمواد البوليميرية المترابطة حيث يعتمد على قياس المحتوى الحراري (Enthalpy) للانموذج تحت الدراسة. وقد اعطى الباحث دول (Dole) تعبيراً لتحديد درجة التبلورية من المادة البوليميرية وبحسب العلاقة الآتية [80]:

$$X_C\% = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \dots\dots\dots (12 - 2)$$

حيث ان:

ΔH : مقدار انثالبي الانصهار للانموذج تحت الدراسة.

ΔH_0 : مقدر أنثالبي الانصهار للمادة نفسها لانموذج ذي بلورية تامة.

(10-2) الخواص الميكانيكية (Mechanical Properties):

تعتمد الاستعمالات العامة والهندسية للبوليمرات الى حد كبير على خواصها الميكانيكية الجيدة وخاصة قوتها العالية وقابليتها للتشوه تحت تأثير القوى المختلفة، وتنشأ هذه الازدواجية في صفات البوليمر من طبيعة التركيبية، اذ ان وجود نوعين من القوى وهما الأواصر الكيميائية القوية والروابط الثانوية بين الجزيئات اللتان تؤثران بصورة أو بأخرى في صفاتها الميكانيكية [83].

تصف الخواص الميكانيكية سلوك المواد البوليميرية ومترابكاتها الواقعة تحت تأثير قوى مؤثرة اذ أن هناك الكثير من الطرائق التي يمكن بواسطتها فحص هذه الخواص والتي يمكن تصنيفها الى ثلاث مجاميع وكما يأتي [67].

- ❖ طرائق فحص الخواص الميكانيكية التي تصف سلوك المواد الواقعة تحت تأثير قوى ساكنة مثل الانحناء (Bending) وقوة الشد (Tension) والانضغاط (Compression) والقص (Shear).
- ❖ طرائق فحص الخواص الميكانيكية التي تصف سلوك المواد الواقعة تحت تأثير قوى متحركة مثل قوة التصادم (Impact) واللي (Torsion) والكلل (Fatigue).
- ❖ طرائق فحص الخواص الميكانيكية التي تصف سلوك المواد الواقعة تحت تأثير قوى ثابتة بمرور الزمن مثل الزحف (Creep).

(1-10-2) اختبار الشد (Tensile Test):

يمثل اختبار الشد أحد أهم الاختبارات الميكانيكية التي تجرى على المواد كخواص مهمة في المواصفات القياسية للمواد [48]. حيث يتم إجراء اختبار الشد وذلك للأسباب الآتية [40].

- ❖ تعتمد نتائج الاختبار للمفاضلة بين المواد المختلفة أو ظروف التصنيع المختلفة أثناء القيام بتطوير أساليب تصنيع جديدة أو مواد جديدة.
- ❖ تعتمد خواص الشد أحادي المحور للتنبؤ بسلوك المواد إذا وضعت تحت تأثيراحمال غيرأحادية المحور ومن ثم توفر القيام باختبارات أكثر تعقيدا.
- ❖ تعتمد خواص الشد لاختيار المواد المناسبة للتطبيقات الهندسية.
- ❖ تمثل خواص الشد من أهم الخواص الدائم إدراجها فى المواصفات القياسية للمواد ولذا تختبر المواد عند شرائها طبقا لهذه الخواص.

ان اختبار الشد لعينة ما يتم عن طريق تسليط قوة محورية مستمرة مع ملاحظة لحظة متعاقبة للاستطالة في العينة ومن ثم انشاء المنحني الهندسي بين الاجهاد والانفعال، وإن شكل وقيم منحني (الإجهاد – الانفعال) يعتمدُ على عدة عوامل مثل: معدل الانفعال ودرجة الحرارة ووضعية الإجهاد المسلط خلال الاختبار [58].

يعرف الاجهاد (Stress) بأنه القوى المسلطة على وحدة المساحة العمودية للعينة، ويمكن تعريفه أيضا على انه نسبة الحمل المسلط الى مساحة المقطع العرضي ويرمز له بالرمز (σ) وحدة قياسه هي (N/m^2) (ويعطى بالعلاقة الآتية [85]:

$$\sigma = \frac{F}{A} \dots\dots\dots (13-2)$$

حيث ان:

σ : الإجهاد المسلط بوحدة (N/mm²).

F : القوة بوحدة (N).

A: مساحة مقطع العينة بوحدة (mm²).

اما الانفعال (Strain) فهو الاستطالة الناتجة من تسليط قوة الشد او التقلص الناتج من تسليط قوة بطريقة الانضغاط ويرمز له بالرمز (ϵ) ويمثل نسبة التغير في الطول الى الطول الأصلي للعينة تحت الفحص ويكون خاليا من الوحدات ويعطى بالعلاقة الآتية [85].

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \dots \dots \dots (14.2)$$

حيث ان:

ϵ : الانفعال .

L : الطول النهائي.

L_0 : الطول الأصلي.

ΔL : مقدار التغير بالطول.

اما معامل يونك (Young's Modulus) فيعرف بانه نسبة الاجهاد الى المطاوعة في حالتي الاستطالة والانكماش الطولين ويرمز له بالرمز (Y) ويعطى بالعلاقة الآتية [86].

$$Y = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} \dots \dots \dots (15 - 2)$$

حيث ان:

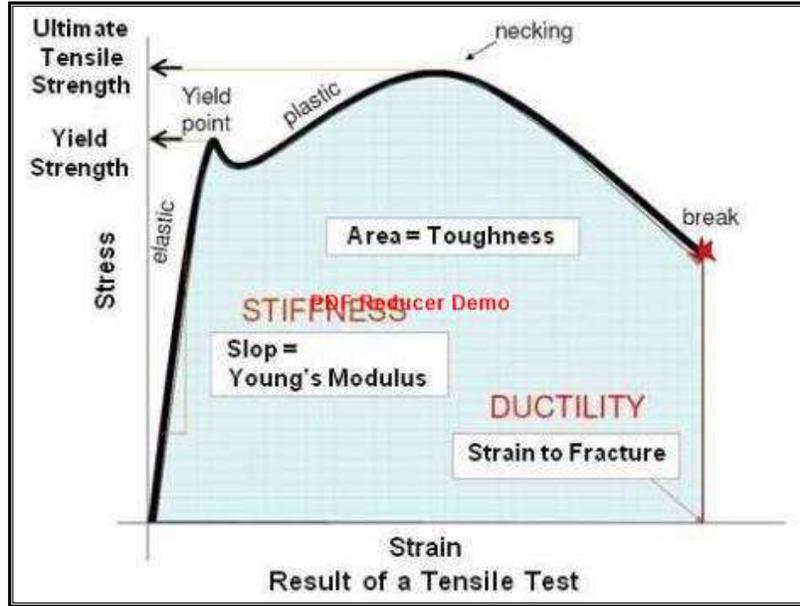
F: القوة

A: المساحة

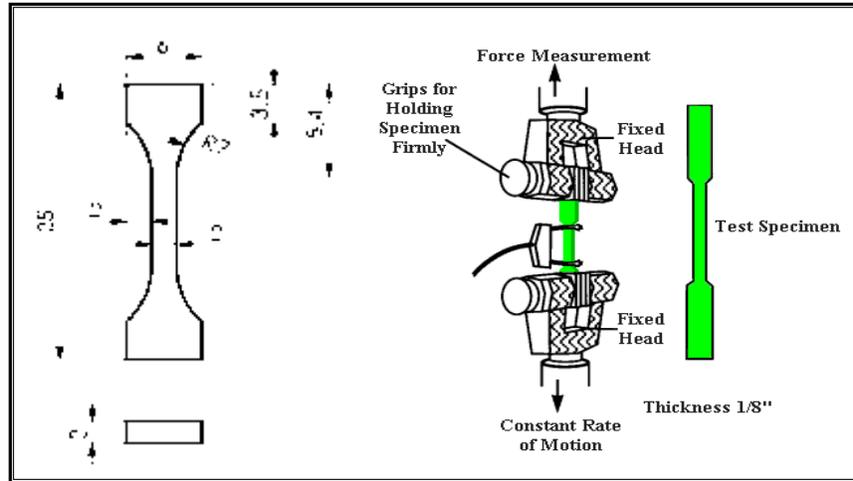
ΔL : التغير بالطول

L_0 : الطول الأصلي

وان وحدة معامل يونك (Young's Modulus) هي وحدة الاجهاد نفسها أي (N/m^2) وان معامل يونك يعتمد على نوع المادة وليس على ابعاد المادة.



الشكل (15-2) منحنى الاجهاد - انفعال لمادة بوليمرية مطاوعة للحرارة [87]



الشكل (16-2) مخطط يوضح وضع عينة اختبار الشد داخل الجهاز وانموذج لعينة الشد

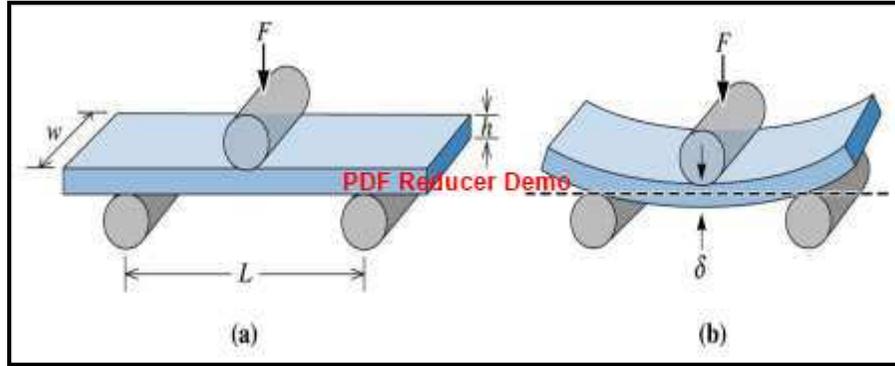
القياسية بحسب مواصفة (ASTM) [87]

(2-10-2) اختبار الانحاء (Bending Test):

يعد اختبار الانحاء من الاختبارات الأساسية للمواد المترابكة وذلك لتحديد خواص المرونة واللدانة حيث ان مقاومة الثني للمادة هي قابلية تحمل المادة لقوى الثني المسلطة بصورة عمودية على محورها الطولي

[71]

كما يعد اختبار الانحناء من الاختبارات المعقدة كونه يتضمن اكثر من نوع من الاجهادات مثل اجهاد الشد في طبقات المقطع السفلي واجهاد الانضغاط في طبقات المقطع العلوي واحيانا تتغلب احدهما على الأخرى، مما يؤدي الى فشل المادة ككل، وهناك بعض العوامل المهمة التي تؤثر في اختبار الانحناء وهي (نوع ومعدل التحميل، المسافة بين المسندين، ابعاد المقطع العرضي للنموذج) [67]. كما مبين في الشكل (17-2).



الشكل (17-2) عينة اختبار الانحناء ثلاثي النقاط [65].

اكثر اجهاد في فحص الانحناء ثلاثي النقاط والذي يحصل في منتصف المسافة بين المساند ويمكن ان يحسب على منحنى (الحمل – الانحناء) بوساطة العلاقة الآتية [73]:

$$\delta_{max} = \frac{3 f L}{2 w h^2} \dots\dots\dots(16-2)$$

حيث ان:

δ_{max} : إجهاد الشدني (MPa)

f : الحمل (N)

L : المسافة بين المساند (mm)

w : عرض العينة (mm)

h : سمك العينة (mm)

(3-10-2) اختبار الصلادة (Hardness Test):

تعد من الاختبارات الميكانيكية المهمة لدراسة سطح المادة ويمكن تعريف الصلادة بانها مقاومة سطح المادة للغرز (Indentation) [88].

وان خاصية الصلادة هي مقاومة سطح المادة للتشوه الدائمي (Plastic Deformation) والذي يحصل عن طريق القطع (Cut) او البلى (Wear) او الخدش (Scratching) او الاختراق (Penetration). وتعتمد صلادة المواد على (نوع السطح، درجة الحرارة العالية، نوع القوة الرابطة بين الجزيئات او الذرات، المعاملة الحرارية) [89].

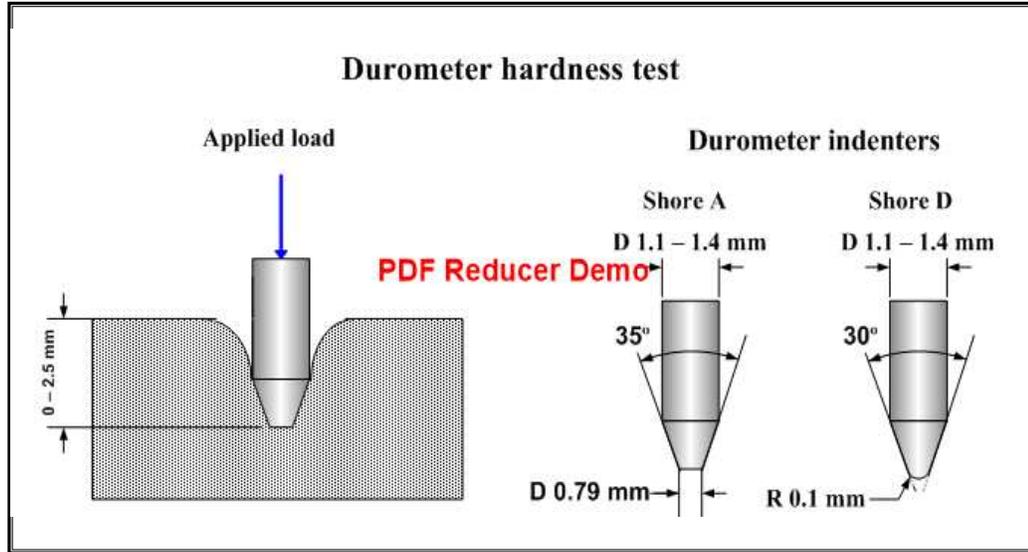
وفي هذه الدراسة تم اعتماد صلادة شور لأنها تعتمد على قياس صلادة المواد البوليميرية وهناك نوعان من صلادة شور هما:

❖ (Shore A): ويستعمل للبلاستيك اللين.

❖ (Shore D): ويستعمل للبلاستيك الصلب.

وان مقياس شور (A,D) يحتوي على اداة غرز نقطية وان هذه الأداة تتغلغل داخل سطح المادة تحت تأثير حمل معين ثم بعد ذلك سينحرف مؤشر العداد المثبت في الجهاز ويمثل هذا الانحراف مقدار الخدش لسطح المادة، ويختلف قياس شور (A) عن شور (D) في شكل أداة الغرز [90].

تم في هذا البحث قياس صلادة المواد المترابطة البوليميرية بطريقة شور (D) والتي تستعمل لقياس معظم المواد المطاوعة للحرارة والمتصلدة حرارياً، الشكل (2-18) يوضح أداة الغرز. وان اختبار الصلادة يعد من الاختبارات الميكانيكية السهلة، وذلك لأنه لا يحتاج الى أجهزة معقدة غالية الثمن ويعد من الاختبارات السريعة وغير اتلافية ذلك لأن العينات لا تتعرض الى التلف اذ لا تنكسر ولا تتعرض الى تشوهات عند اجراء الاختبار، ويمثل اختبار الصلادة مقياساً للخواص الميكانيكية التي تتأثر بالتركيب الكيميائي وكذلك بظروف التصنيع ومدى تجانس الانموذج المطلوب [84].



الشكل (18-2) أداة الغرز بجهاز الصلادة [91].

- ❖ اما نتائج الصلادة فتستخدم للعديد من الأغراض منها [82،92]:
- ❖ لدراسة تأثير المعاملة الحرارية والتأكد من صحة إجراءاتها.
- ❖ تستعمل للتحكم في مستوى الإنتاج ومراقبته في أثناء التصنيع.
- ❖ تستعمل لترتيب المواد بحسب صلادتها، لأن لكل صلادة استعمال في الصناعة والتشغيل.
- ❖ يمكن من خلالها معرفة الخواص الميكانيكية المتعلقة بخاصية الصلادة مثل مقاومة الشد ومقاومة الكلال.
- ❖ بيان مدى تأثير طريقة تشغيل المادة على صلادتها وذلك باختبار صلادتها قبل التشغيل وبعده.

(11-2) التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity):

تعد البوليمرات (polymers) من المواد رديئة التوصيل للحرارة وان هذا الواقع يدفع الى التعرف على احدى اهم الخصائص الحرارية التي تؤثر في اغلب التطبيقات الصناعية والتي تعرف بالتوصيلية الحرارية [40].

تعد التوصيلية الحرارية من ظواهر الانتقال الحراري والتي يتم فيها انتقال الطاقة من موقع الى آخر بسبب تذبذب الجزيئات مصحوبا بتغير درجة الحرارة حيث كلما حدثت التوصيلية الحرارية اختلفت درجة الحرارة المادة من موقع الى آخر حيث تحدث بالاتجاه الذي تتناقص فيه درجة الحرارة، لذا فان معامل توصيلية الحرارية (K) يمثل مقياسا لقدرة المادة على توصيل الحرارة. [83]

وتعتمد التوصيلية الحرارية في المواد الصلبة غير المدعمة على تركيب المادة بصورة أساسية، اما في المواد المترابطة فان الحرارة تنتقل بوساطة ثلاث طرائق وهي (التوصيل، الحمل، الاشعاع) وكل واحدة من هذه الطرائق تشارك في عملية نقل الطاقة الحرارية بحيث تكمل احداها للأخرى وذلك للحفاظ على المسار المستمر لانتقال الفيض الحراري. [93]

وتخضع التوصيلية الحرارية لقانون فورير (Fourier's Law) للتوصيل الحراري كما هو مبين في العلاقة الآتية: [94]

$$Q = -K_t \frac{dT}{dX} \dots \dots \dots (17 - 2)$$

حيث ان:

Q: تمثل الجريان الحراري عبر وحدة مساحة مقطع المادة في وحدة زمن (الحرارة المنتقلة) (J).

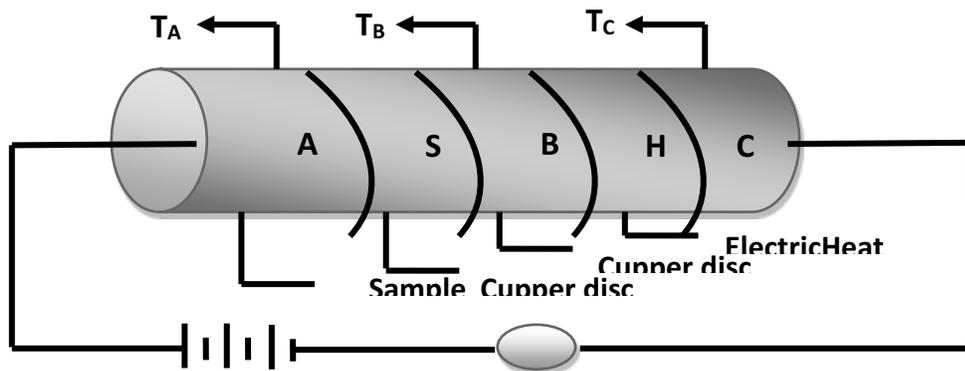
K_t : معامل التوصيل الحراري (W/m. K).

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

والإشارة السالبة تعني ان الحرارة تنتقل من المنطقة ذات الحرارة العالية الى المنطقة الأقل حرارة.

ويوجد نظامان اساسيان لحساب التوصيلية الحرارية (K) هما: [93]

- ❖ نظام سيروول (Searle's System) ويستخدم هذا النظام لقياس التوصيلية الحرارية (K) لمادة ذات توصيل حراري جيد وان مبدأ هذا النظام هو تطبيق قانون فورير الموضح في العلاقة (17-2).
- ❖ نظام قرص لي (Lee Disc System): يستخدم هذا النظام لقياس التوصيلية الحرارية (K) لمادة رديئة التوصيل الحراري كما هو موضح في الشكل (19-2).



الشكل (19-2) مخطط لجهاز قياس التوصيلية الحرارية [93].

ان العينة المراد فحصها (S) توضع بين لوحى النحاس (B,A) ويوضح المسخن الموصول الى مصدر تنظيم القدرة (Power Supply) بين القرصين (C,B) فعند تسليط فرق جهد ثابت على طرفي المسخن فان درجة حرارته سوف تزداد وتنتقل الطاقة الحرارية الى القرصين (C,B) بالتساوي او بكميات متقاربة جدا، وذلك بسبب التلامس التام للقرصين مع المسخن، وتنتقل الطاقة الحرارية من القرص (B) الى القرص (A) بوساطة عينة الفحص (S)، ويمكن استخراج القيمة التوصيلية الحرارية من المعادلة الآتية: [73]

$$k \left[\frac{T_B - T_A}{ds} \right] = E \left[T_A + \frac{2}{r} \left[d_A + \frac{1}{4} ds \right] T_A + \frac{1}{2r} ds T_B \right] \dots\dots\dots(18-2)$$

حيث ان:

E: كمية الحرارة المارة عبر وحدة المساحة بالثانية

ويمكن حساب قيمة (E) من خلال معرفة ان الطاقة الداخلة إلى المسخن تساوي الطاقة الخارجة منه، أي أن الطاقة الداخلة إلى المسخن تساوي الطاقة المتبددة إلى المحيط الخارجي عبر الأقراص (C,B,A) وعينة الفحص (S) وبذلك ينتج ان [73]:

$$IV = \pi r^2 E (T_A + T_C) + 2\pi r e \left[d_A T_A + ds \left(\frac{T_A + T_B}{2} \right) + d_B T_B + d_C T_C \right] \dots\dots(19-2)$$

حيث ان:

I: التيار المار في الملف المسخن (I=0.37 Amper).

V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن (V=6 Volt).

T_c , T_b , T_A: تمثل درجة حرارة الأقراص C, B, A على التوالي.

ds: سمك القرص (mm).

الفصل الثالث

الجزء العملي

(1-3) المقدمة (Introduction):

يتضمن هذا الفصل المواد الأولية والأجهزة التي استخدمت في عملية التحضير، كما يتضمن طريقة التحضير وأشكال العينات المحضرة، فضلا عن ذلك وصف عام للأجهزة المستخدمة في هذا البحث.

(2-3) المعاملة الحرارية (Heat Treatment):

عوملت عينات البوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) ومسحوق البوليمر بولي فينيل كلوريد النقي (Pure Powder of PVC Polymer) حراريا في فرن غير مفرغ من الهواء كلا على حدة ولمدة 40 دقيقة، حيث وضعت العينات داخل الفرن تحت ثقل معين، وذلك لمنع انحنائها اثناء المعاملة الحرارية، وان الدرجات الحرارية المستخدمة هي:

(25-40-80-120-160-200-220) °C

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

تم أخذ ثلاث مجاميع من البوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) مصري المنشأ (أمل الشريف)، والمجموعة الرابعة كانت على شكل مسحوق نقي من البولي فينيل كلوريد سعودي المنشأ، حيث تم تصنيف المجاميع الأربعة بحسب الخواص المستخدمة في البحث وكما يأتي:

❖ المجموعة الأولى:

استخدمت المجموعة الأولى من البوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) لاختبار الخواص التركيبية (Structure properties)، وهي (DSC،XRD)، حيث كانت ابعاد العينة الواحدة هي (3cm*2cm) وبعدها 7 عينات لكل اختبار.

❖ المجموعة الثانية:

استخدمت المجموعة الثانية من البوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) للخواص الميكانيكية (Mechanical properties)، وهي اختبار الشد (Tensile test)، اختبار الانحناء (Bending Test) واختبار الصلادة (Hardness Test)، حيث كان طول العينة الواحدة هي (11cm) وعرضها (2.5cm) وبعدها 7 عينات لكل اختبار.

❖ المجموعة الثالثة:

استخدمت المجموعة الثالثة من البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) للتوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity)، حيث تم استخدام 7 عينات دائرية الشكل وبحسب قطر ثابت.

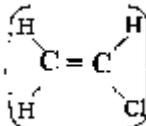
❖ المجموعة الرابعة:

كانت المجموعة الرابعة على شكل مسحوق نقي من بوليمر بولي فينيل كلوريد سعودي المنشأ، حيث استخدمت هذه المجموعة للخواص التركيبية (Structure Properties) والخواص الحرارية (Thermal Properties)، حيث تضمنت الخواص التركيبية كلاً من (DSC، XRD) وبعدها 7 عينات لكل اختبار.

(4-3) مسحوق بولي فينيل كلوريد النقي (Pure Powder of PVC):

تم في هذه الدراسة استخدام المسحوق بولي فينيل كلوريد النقي الخالي من الشوائب سعودي المنشأ في تحضير بعض الخصائص الفيزيائية المستخدمة في هذا البحث، ومن مميزات مسحوق بولي فينيل كلوريد النقي هي [33].

الجدول (3-1) بعض المميزات الرئيسية لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي.

chemical formula	(C ₂ H ₃ Cl) _n
Molecular Weight M _w	6000
T _g	81 °C
Density	1.45 g/cm ³
T _m	275 °C
Purity	99.99%
chemical formula of reparative unit	

(5-3) تحضير عينات كل اختبار (Preparation samples for each test):

بعد المعاملة الحرارية لكل من عينات البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) وعينات البوليمر بولي فينيل كلوريد النقي كلا على حدة وبحسب الدرجات الحرارية المذكورة أعلاه، وتم تقطيع العينات بواسطة منشار كهربائي (تردددي) وحسب كل اختبار وكما يأتي:

❖ عينات اختبار الخواص التركيبية (Test Sample of Structural Properties):

تم تحضير عينات حيود الاشعة السينية (XRD) وعينات مسعرية المسح التفاضلي (DSC) لكلا النوعين من البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) ومسحوق بولي فينيل كلوريد النقي وكما هو موضح بالشكل (1-3).



A



B

الشكل (1-3) عينات اختبار (XRD) و (DSC).

A- PVC/ CaCO₃

B- Pure PVC

❖ عينات اختبار الشد (Tensile Test Samples):

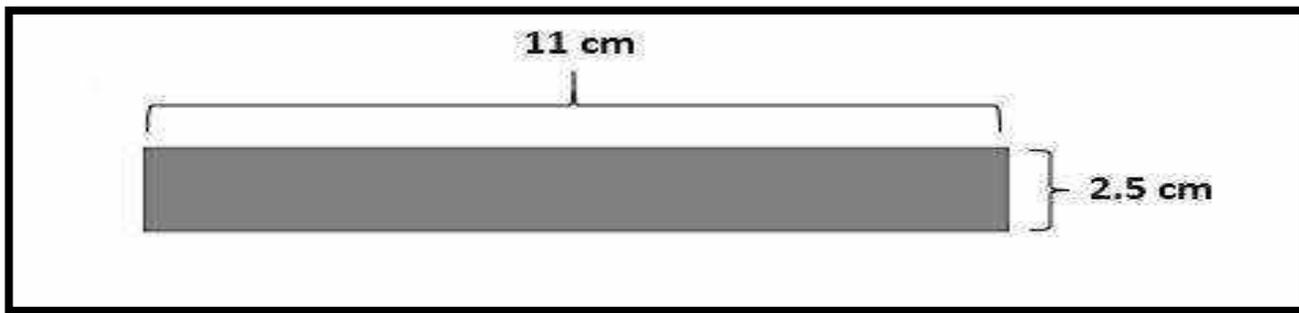
تم تحضير عينات الشد على شكل عظمة الكلب بطول وعرض ثابت لجميع العينات، حيث أن طول العينة الواحدة هو (11cm) وعرضها (2.5cm) وسمكها (1.5 cm) وكما هو موضح بالشكل (2-3).



الشكل (2-3) عينة اختبار الشد.

❖ عينات اختبار الانحناء (Bending Test Samples):

تم تحضير عينات اختبار الانحناء ثلاثي النقاط بطول ثابت لجميع العينات، حيث ان طول العينة الواحدة هو (11cm) وبعرض (2.5 cm) وسمكها (1.5 cm) كما هو موضح بالشكل (3-3).



الشكل (3-3) عينة اختبار انحناء ثلاثي النقاط.

❖ عينات اختبار الصلادة (Hardness test):

تم تحضير عينات اختبار الصلادة بأطوال مختلفة، وكما هو موضح بالشكل (3-4).



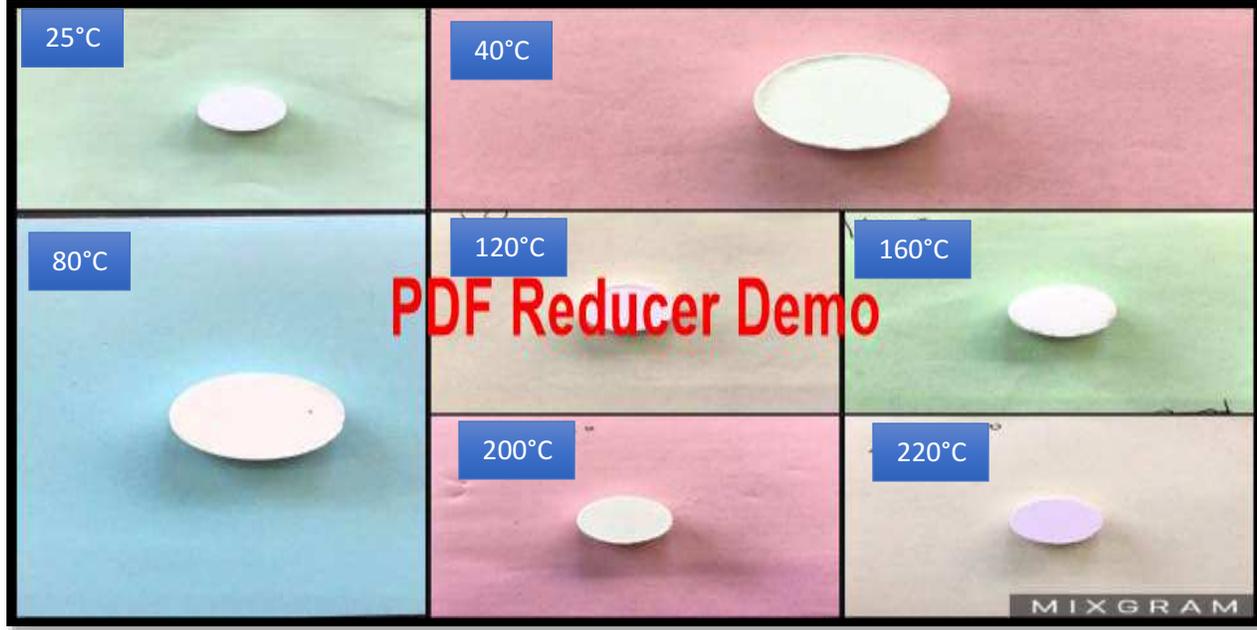
الشكل (3-4) عينات اختبار الصلادة.

❖ عينات اختبار التوصيلية الحرارية (Thermal conductivity):

تم تحضير عينات التوصيلية الحرارية (Thermal conductivity) حيث كان سمك العينة الواحدة هو (1.5 cm) وقطرها (3 cm) لكلا النوعين من البولييمر المترابك (PVC/CaCO₃) والبوليمر النقي، بعد ذلك تم كبس العينات مسحوق بولي فينيل كلوريد النقي بواسطة مكبس هيدروليكي وبضغط 5 (طن). وهذه العينات خاصة بجهاز قرص لي (Lee's Disc) وكما هو موضح بالشكل (3-5).



A



B

الشكل (5-3) عينات اختبار التوصيلية الحرارية

A- PVC/ CaCO₃

B- Pure PVC

(6-3) الأجهزة المستخدمة (Instruments used):

❖ ميزان الكتروني حساس (Sensitive electronic balance)

وهو من الأجهزة الضرورية التي تستخدم في المختبرات، وذلك لتحديد وزن الكميات المطلوبة، ويراعى عند استخدامه في المختبر ان يكون نظيفا من الداخل والخارج، كما يفضل استخدام الميزان نفسه طوال مدة اعداد التجارب لتجنب الخطأ، وهذا النوع من الموازين له القدرة على تحديد الاوزان بدقة عالية (10⁻⁴ g) كما هو موضح في الشكل (6-3).



الشكل (6-3) ميزان الكتروني.

❖ فرن مختبري (Laboratory Oven):

وهو عبارة عن جهاز كهربائي ذي عازل حراري تتم السيطرة على درجة حرارته بواسطة منظم حراري، ويستخدم لعملية التجفيف والتسخين والتليد والكلسنة، والجهاز المستخدم إنكليزي المنشأ ومدى درجات حرارته تتراوح $^{\circ}\text{C}$ (25-1100) كما هو موضح في الشكل (7-3).



الشكل (7-3) الفرن الكهربائي.

❖ مكبس هيدروليكي (Hydraulic piston):

هو جهاز إنكليزي المنشأ يستخدم لتشكيل العينات (كبس العينات) وان مدى الضغط المسلط فيه من 1 الى 10 (طن)، كما هو موضح في الشكل (8-3).



الشكل (8-3) مكبس هيدروليكي.

❖ جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) (X-Ray Diffraction Measurements):

هو جهاز يستخدم لتشخيص طبيعة العينة ونوعها وإعطاء معلومات ضمن جدول محدد يبين فيه بدقة عالية زاوية الحيود والمسافة بين المستويات البلورية. و هو جهاز من نوع (Shimadzu XRD-6000) مع مرشح نحاس والطول الموجي مقداره ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)، كما هو موضح بالشكل (9-3).



الشكل (9-3) جهاز (XRD).

❖ المسعر الحراري التفاضلي (DSC) (Differential Scanning Colarimeter):

هو جهاز يستخدم لقياس الفرق في كمية الحرارة عند رفع درجة حرارة العينة، والجهاز المستخدم من نوع (STA PT-1000 Linseis) الماني المنشأ، ومن تطبيقات هذا الجهاز هو مدى معرفة درجة انصهار المادة (T_m) ودرجة الانتقال الزجاجي (T_g) وكذلك درجة التبلور (X_C) وغيرها من التطبيقات. كما هو موضح بالشكل (10-3).



الشكل (10-3) جهاز DSC.

❖ جهاز اختبار الانحناء والشد (Instrument For Bending and Tensile Test):

تم اجراء اختبار الانحناء ثلاثي النقاط (Three Points Bending Test) باستخدام جهاز (Tinus Olsen) الموضح بالشكل (3-11) ذي المنشأ الانكليزي وبأقصى قدرة تشغيلية والتي تبلغ (50KN) وبفولتية تشغيل (220Volt/50Hz) مزود بشاشة رقمية وكذلك راسم لتسجيل قيم الحمل المسلط على العينة. إن طريقة جراء الفحص تتم بتثبيت العينة على نقطتي الارتكاز ويتم تسليط الحمل في منتصف العينة ومن خلال الرسم البياني للجهاز تم الحصول على النتائج مباشرةً بهيأة شكل بياني (الاجهاد – الانفعال)، ومن خلال الرسم البياني لراسم الجهاز تم حساب قيم كل من (معامل يونك الاجهاد عند الكسر والانفعال عند الكسر). وأيضا استخدم الجهاز نفسه لاجراء اختبار الشد (Tensile).



الشكل (3-11) جهاز اختبار الانحناء الثلاثي النقاط.

❖ جهاز اختبار الصلادة (Hardness Test Instrument):

من أجل حساب الصلادة لجميع العينات تم استخدام جهاز الصلادة نوع (Shore-D)، حيث يحتوي هذا الجهاز على أداة غرز نقطية وبتغلغل أداة الغرز النقطية داخل سطح المادة تحت تأثير حمل معين، لذا سوف يؤدي هذا إلى إعطاء قراءة وتكرر عملية أخذ القراءات لخمس مرات في مناطق مختلفة من سطح العينة ثم يأخذ المعدل والذي يمثل مقياساً لمقدار الخدش لسطح العينة، كما هو موضح بالشكل (12-3).



الشكل (12-3) جهاز اختبار الصلادة (Shore D)

❖ جهاز اختبار التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity Test Instrument):

تم استخدام جهاز قرص لي (Lee's Disc) المصنع من قبل شركة (Griffen and George) وفيه يمكننا حساب معامل التوصيل الحراري لجميع النماذج المستعملة في البحث وفيه يتم انتقال الحرارة من المسخن إلى القرص الذي يليه حتى يصل إلى القرص الاخير، وبالإمكان تحديد درجة الحرارة للأقرص الثلاثة T_A ، T_C ، T_B باستعمال المحارير الموضوعة داخلها على التوالي، كما هو موضح بالشكل (13-3).



الشكل (13-3) جهاز اختبار التوصيلية الحرارية.

الفصل الرابع

النتائج والحسابات

(1-4) نتائج اختبار الخصائص التركيبية (Structure Properties Result):

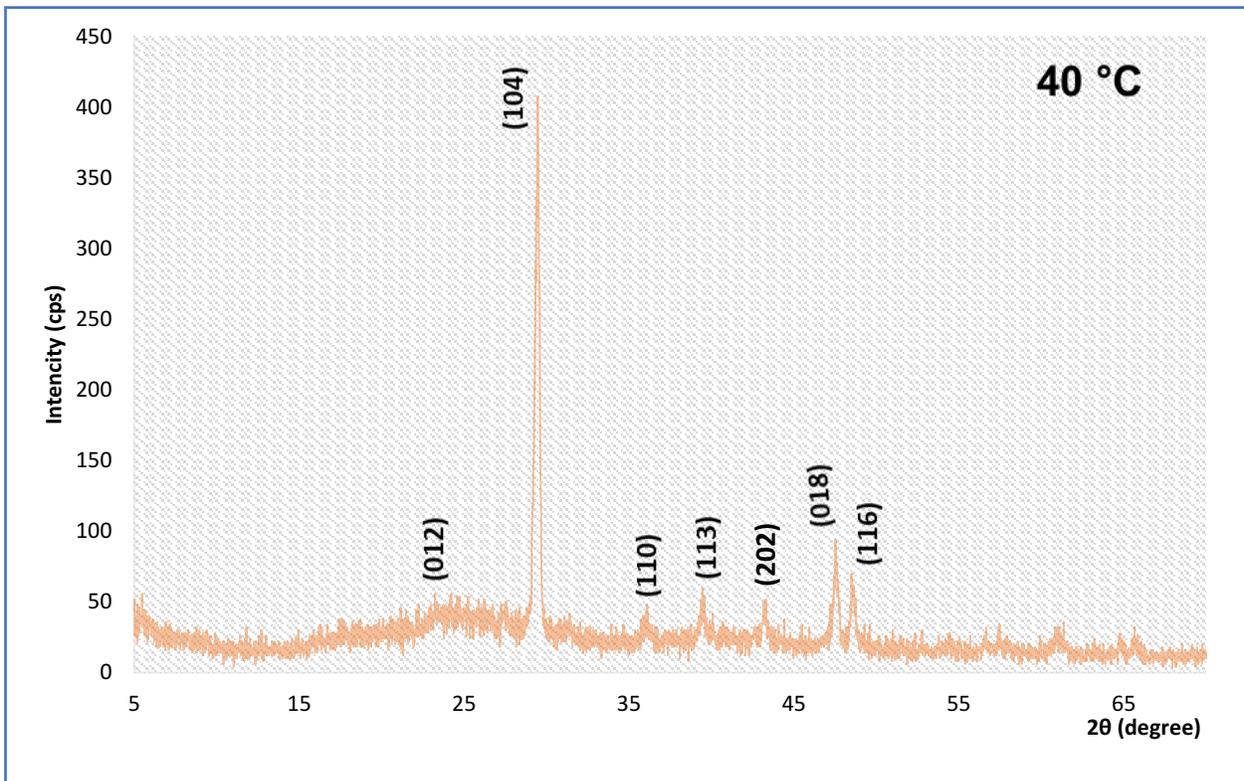
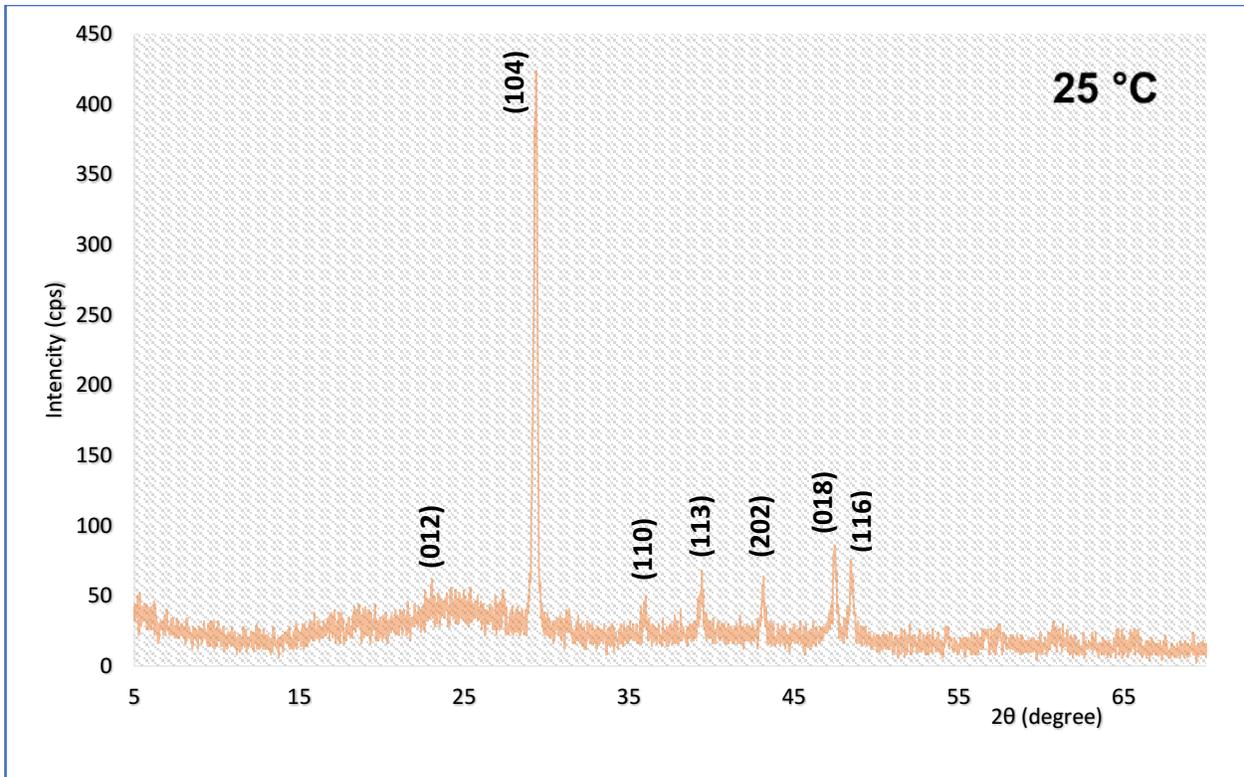
(1-1-4) حيود الاشعة السينية (XRD):

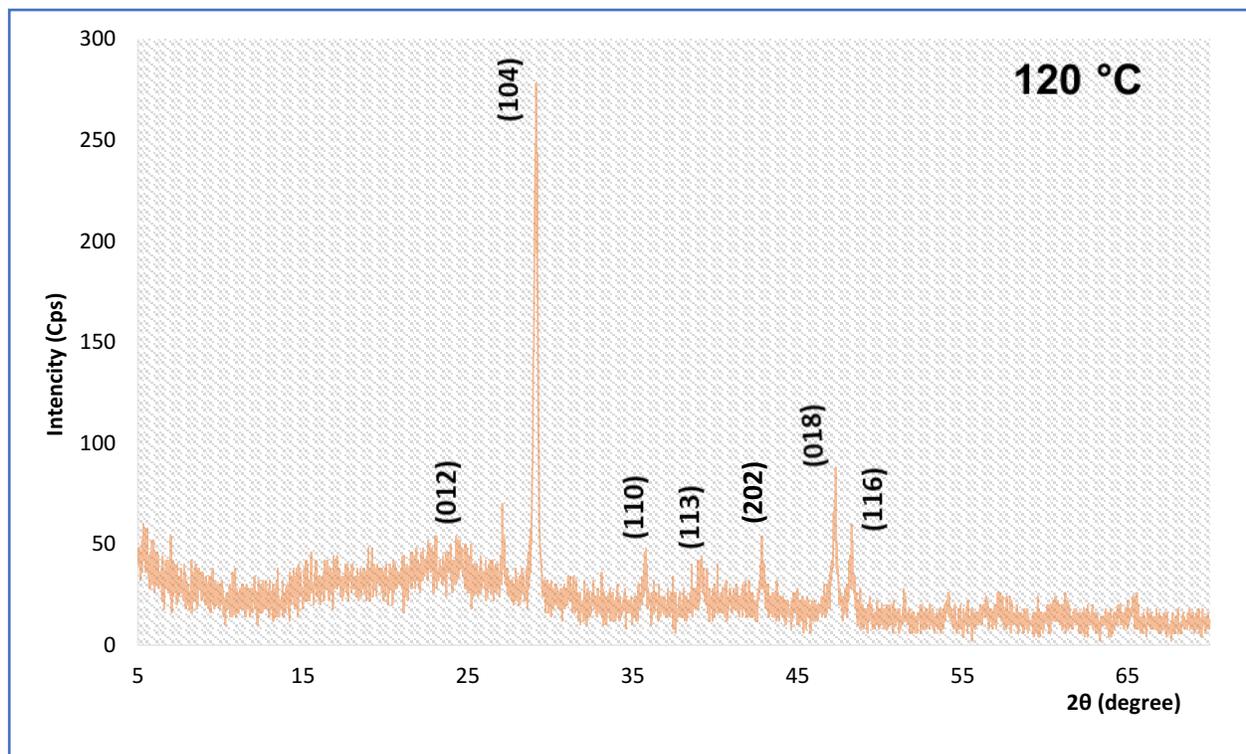
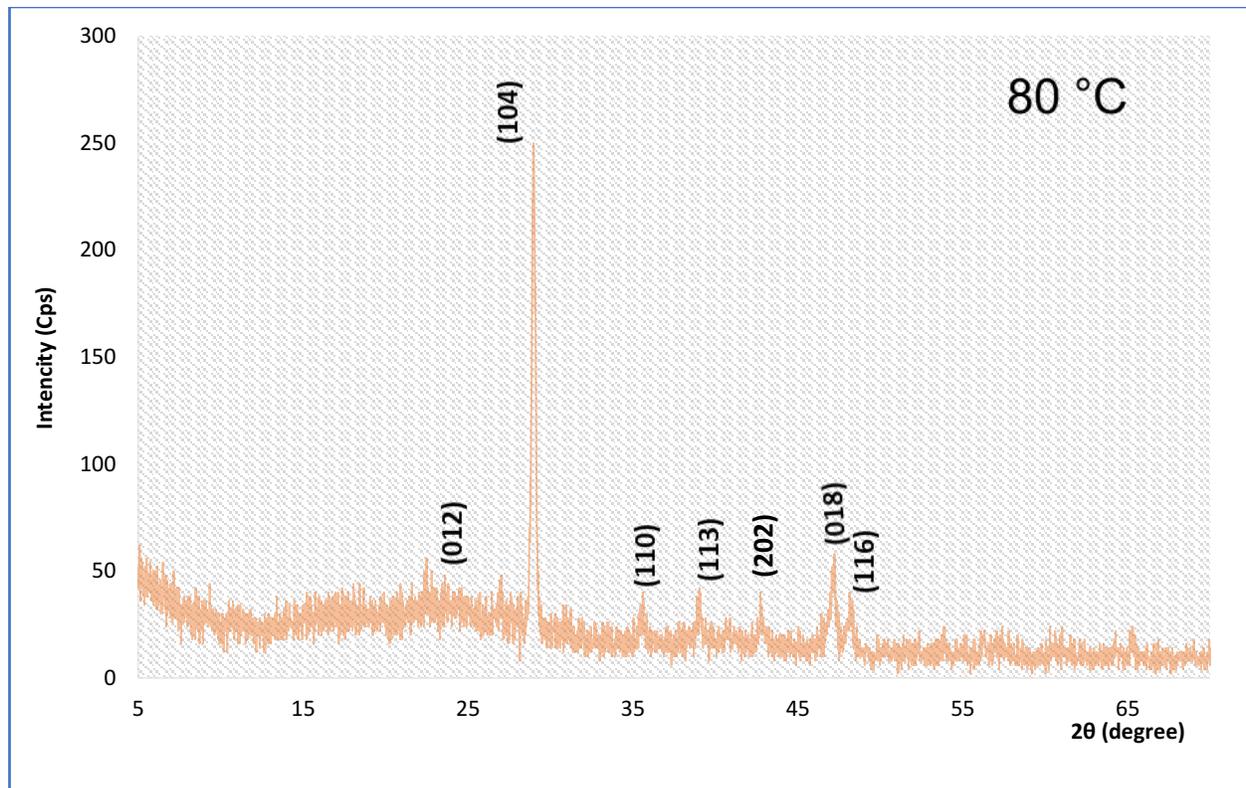
(1-1-1-4) درجة التبلورية (Degree of crystallinity):

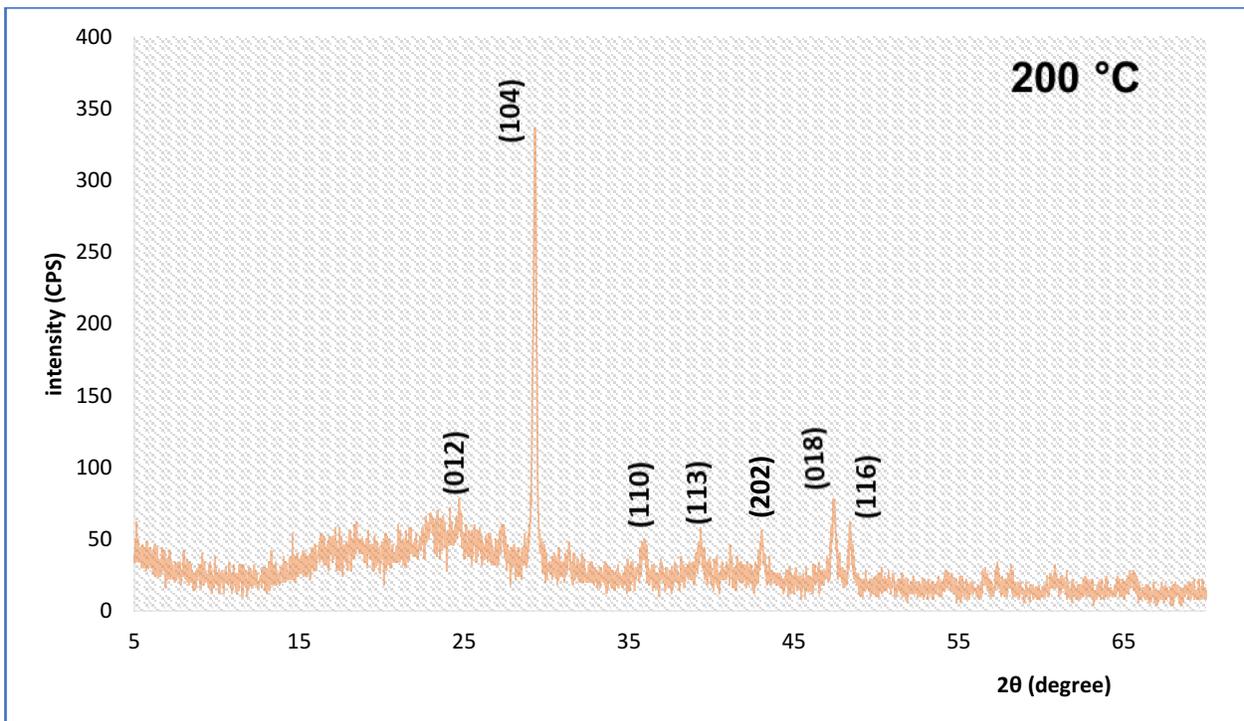
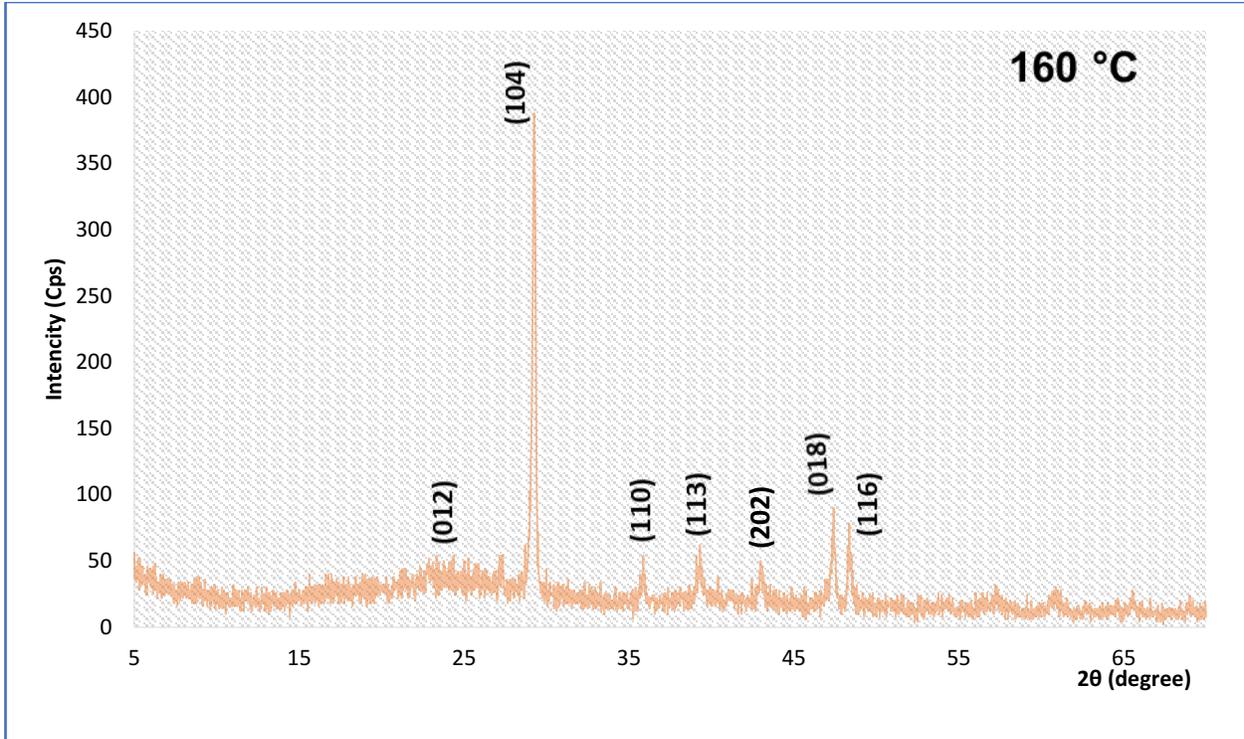
يوضح الشكل (1-4) حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) وهو مصري المنشأ، بينما يوضح الشكل (2-4) حيود الاشعة السينية للمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي وهو سعودي المنشأ، والواقعان ضمن المدى الزاوي $2\theta = (5-70)^\circ$ للنماذج غير المعاملة والمعاملة حراريا بدرجات حرارية مختلفة بين $25-220^\circ\text{C}$ ، وتم تطبيق حيود الاشعة السينية للزاوية الواسعة (WAXRD) في حساب التركيب البلوري للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃)، حيث يوضح الشكل (1-4) ولجميع العينات باختلاف درجات الحرارة ان هنالك قمما مميزة وهذا يتطابق مع البطاقة القياسية المرقمة (JCPDS card no. 86-2339) والتي تعود الى (CaCO₃) والقمة العريضة في الموقع $22-28^\circ$ تعود الى البوليمر (PVC). وبتطبيق معادلة النظام البلوري للشكل السداسي (2-3) يمكننا إيجاد فسحة السطوح (d_{hkl}) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) وبدرجة حرارة الغرفة كما هو موضح بالجدول (1-4).

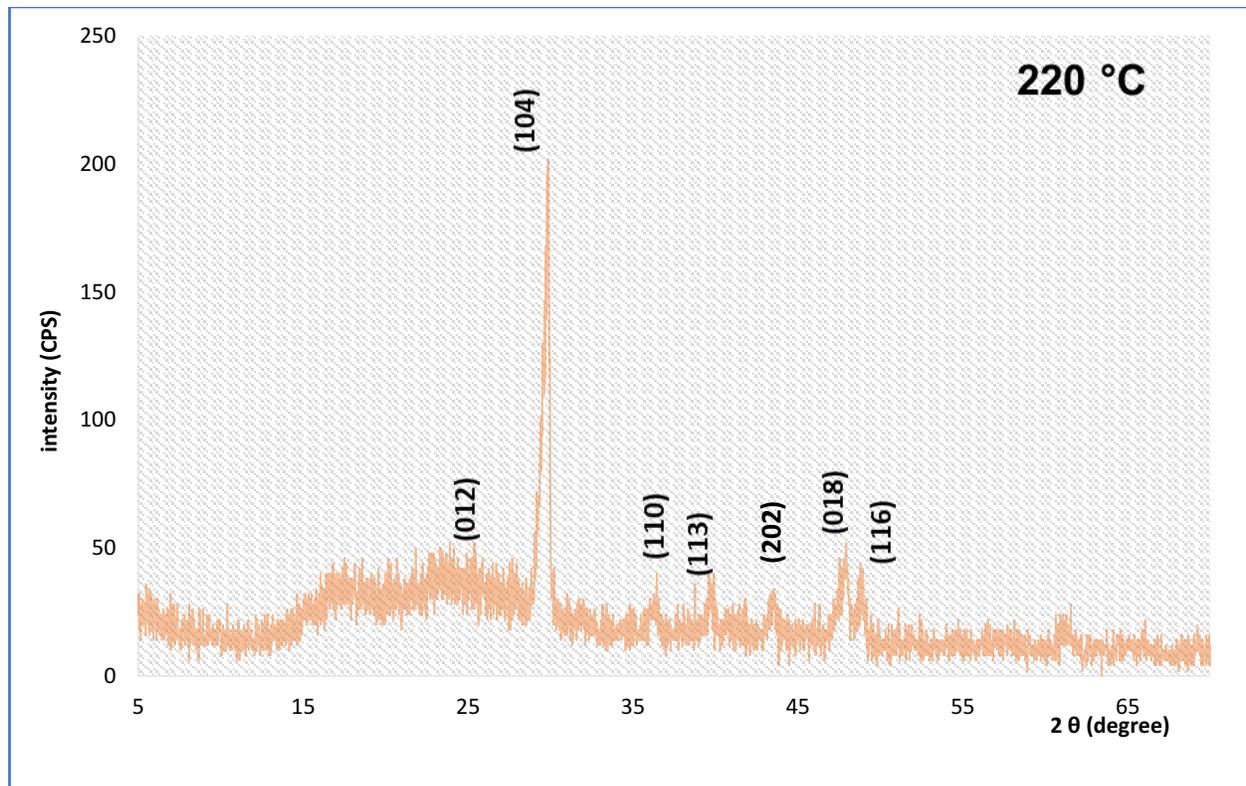
الجدول (1-4) معاملات ميلر (hkl) في قمم الطيف في حيود الاشعة السينية للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃).

2θ (deg)	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	(hkl)
23.3344	3.86	3.80909	(012)
29.753	3.035	3.02946	(104)
36.3167	2.495	2.47173	(110)
39.7490	2.285	2.26585	(113)
43.2218	2.095	2.09149	(202)
47.7543	1.913	1.91066	(018)
48.8088	1.875	1.87245	(116)

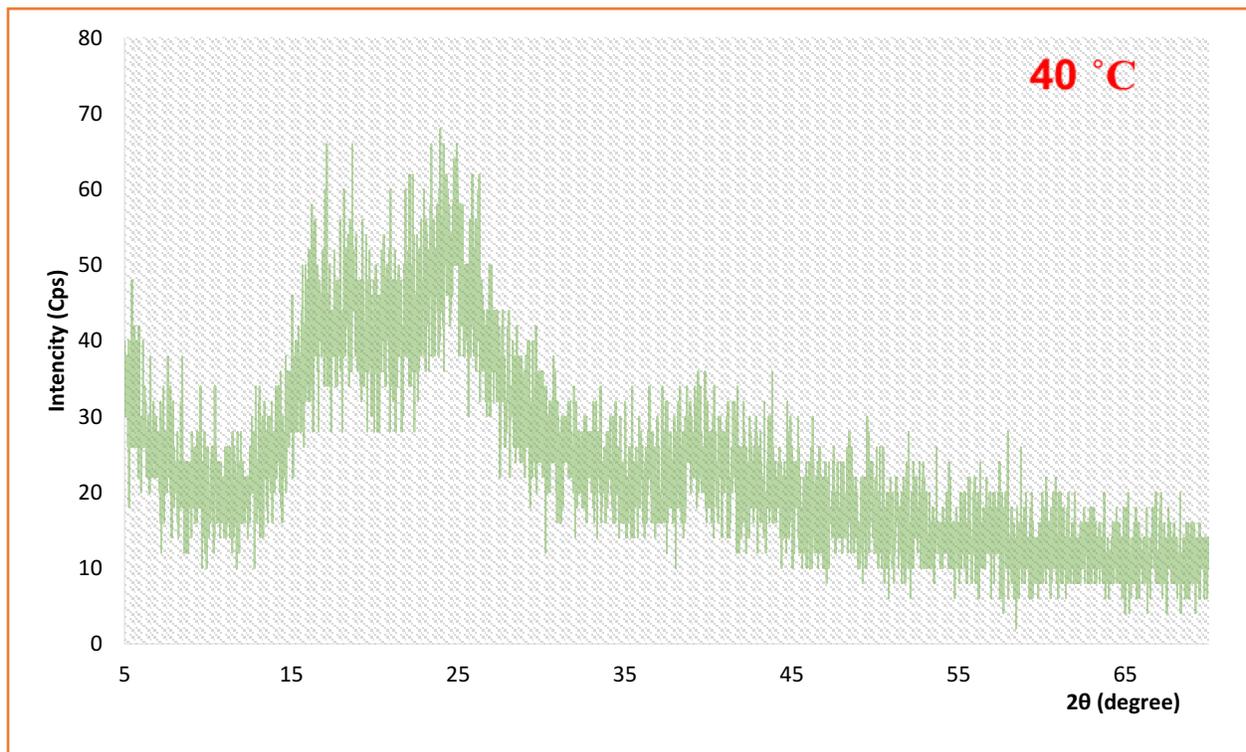
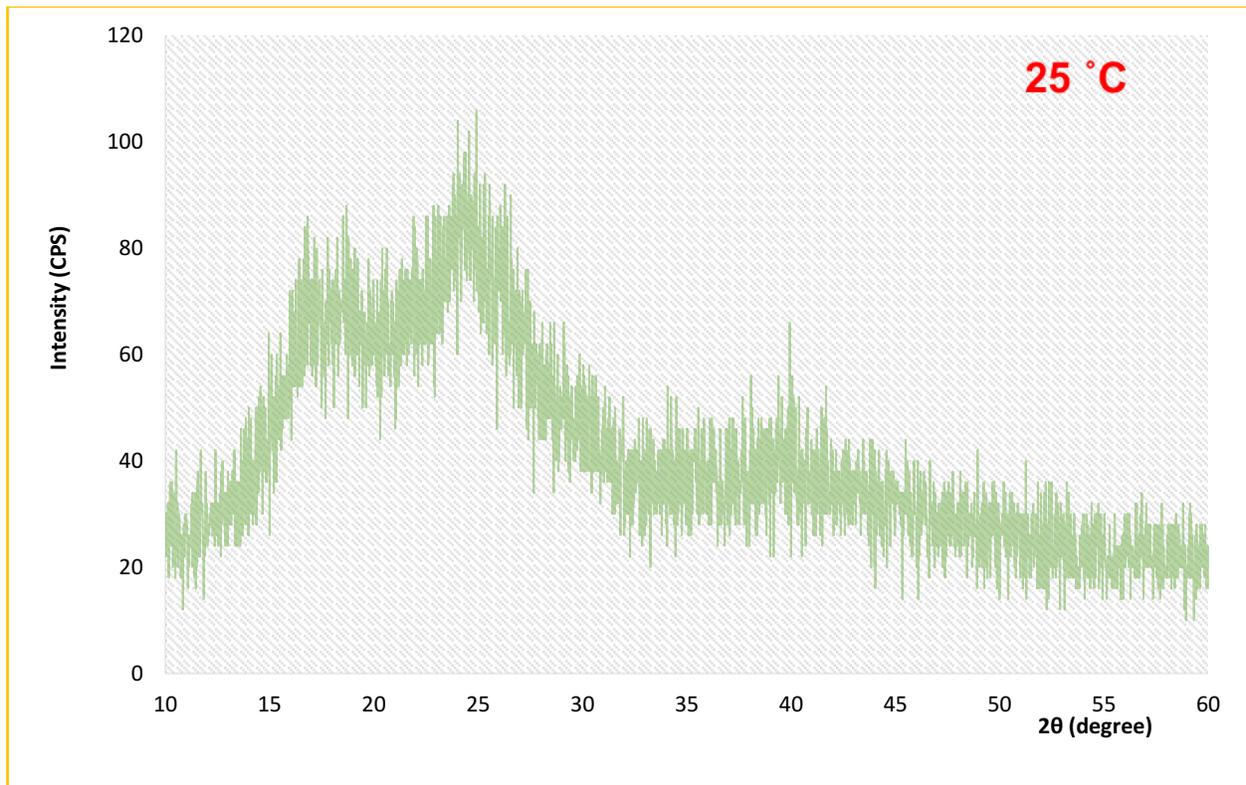


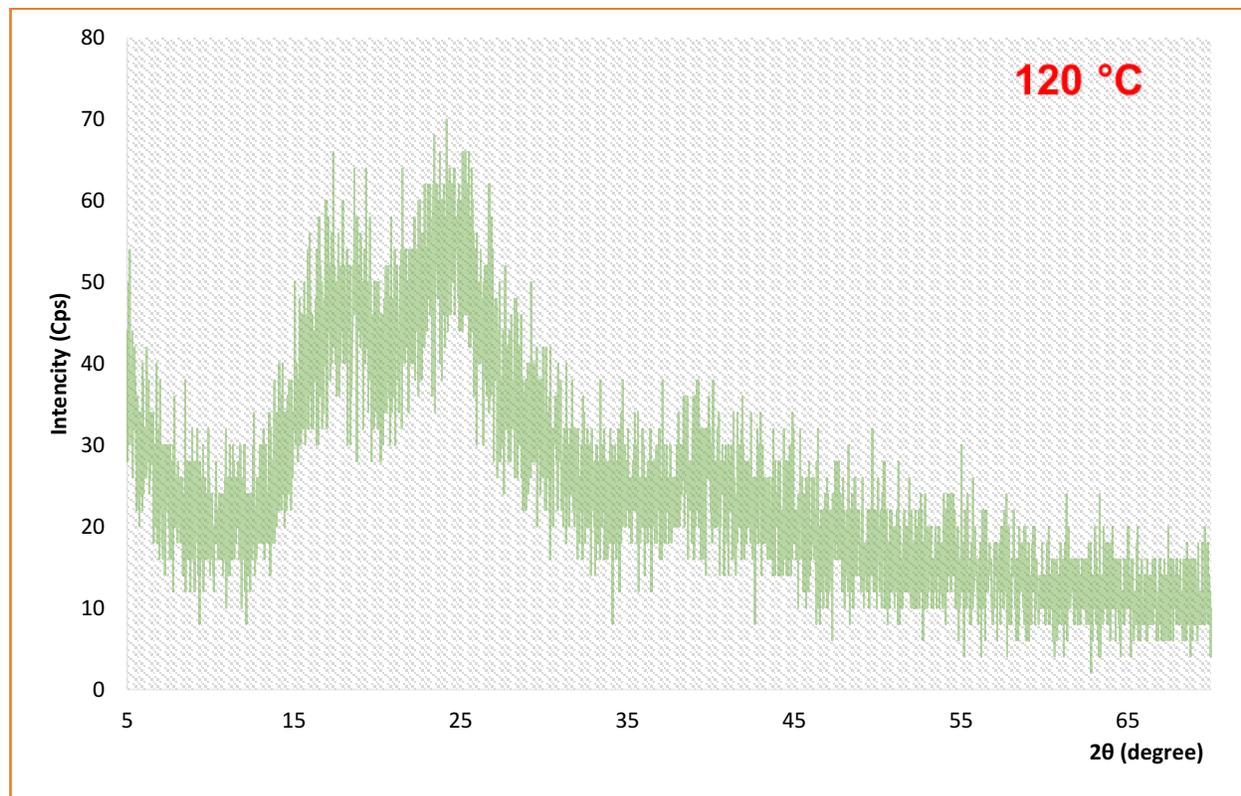
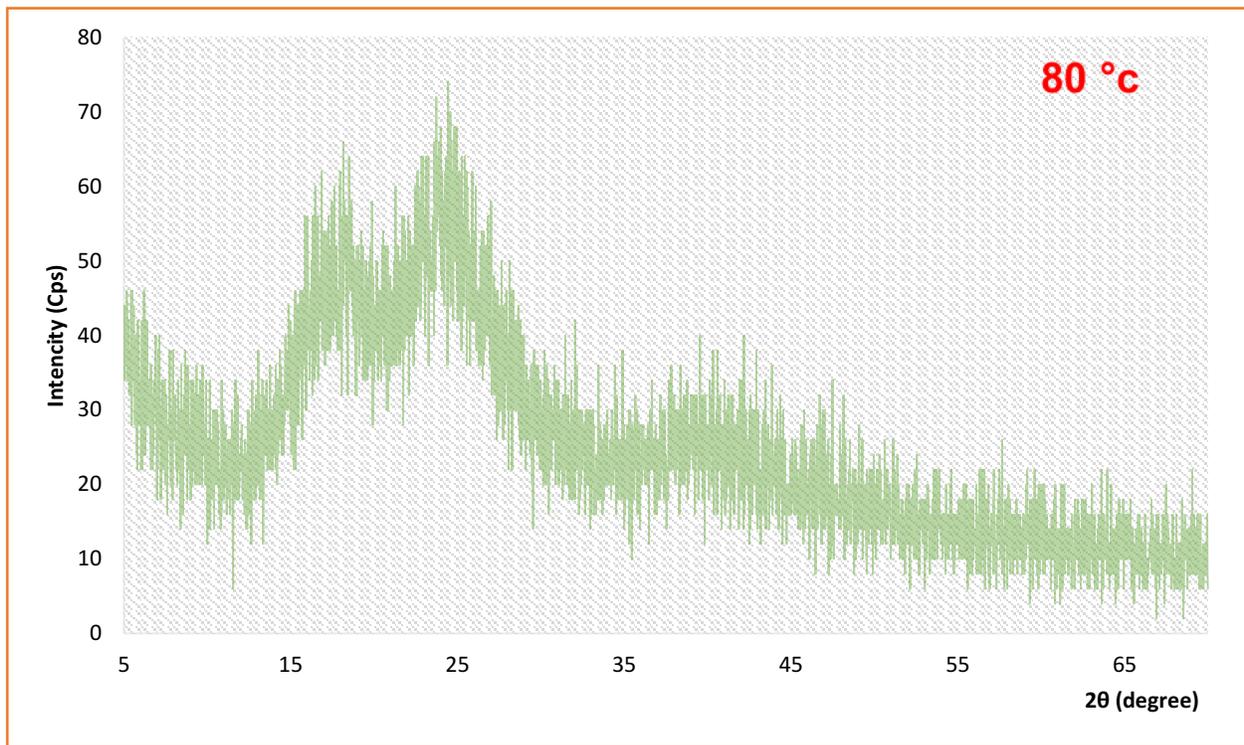


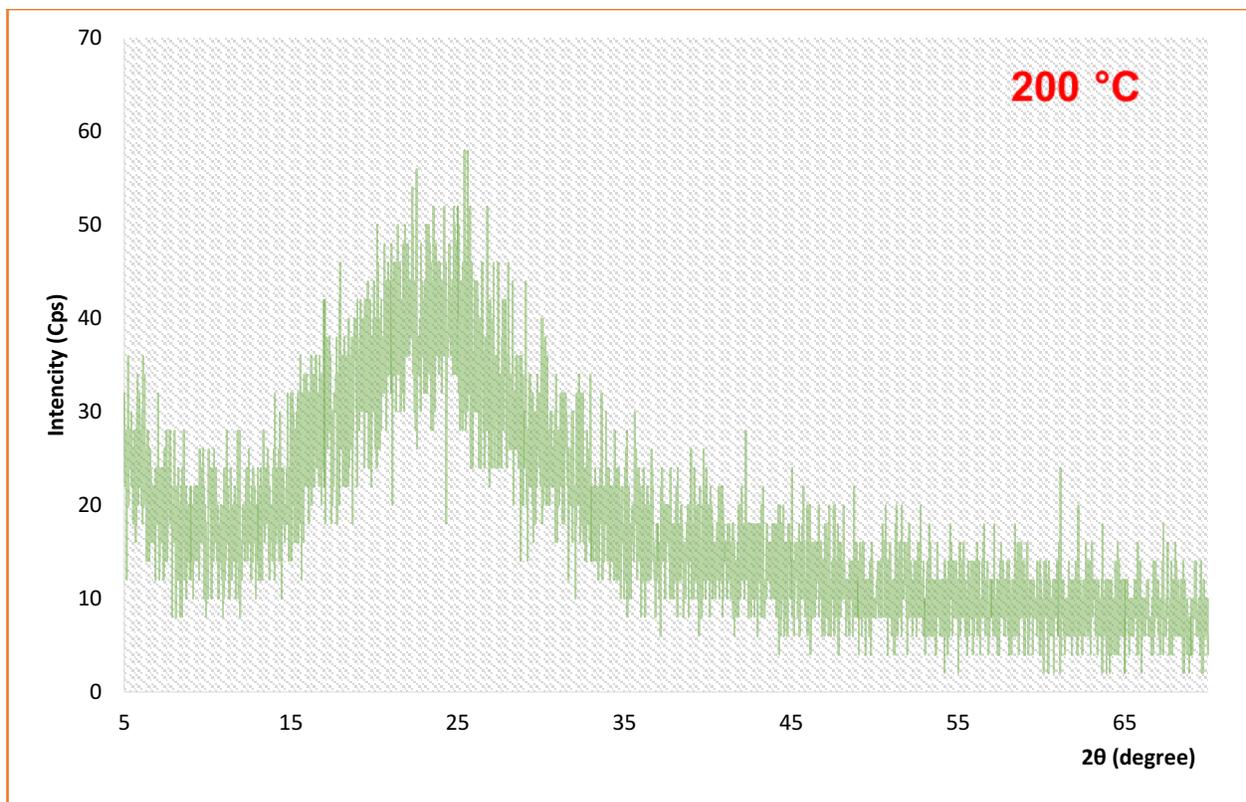
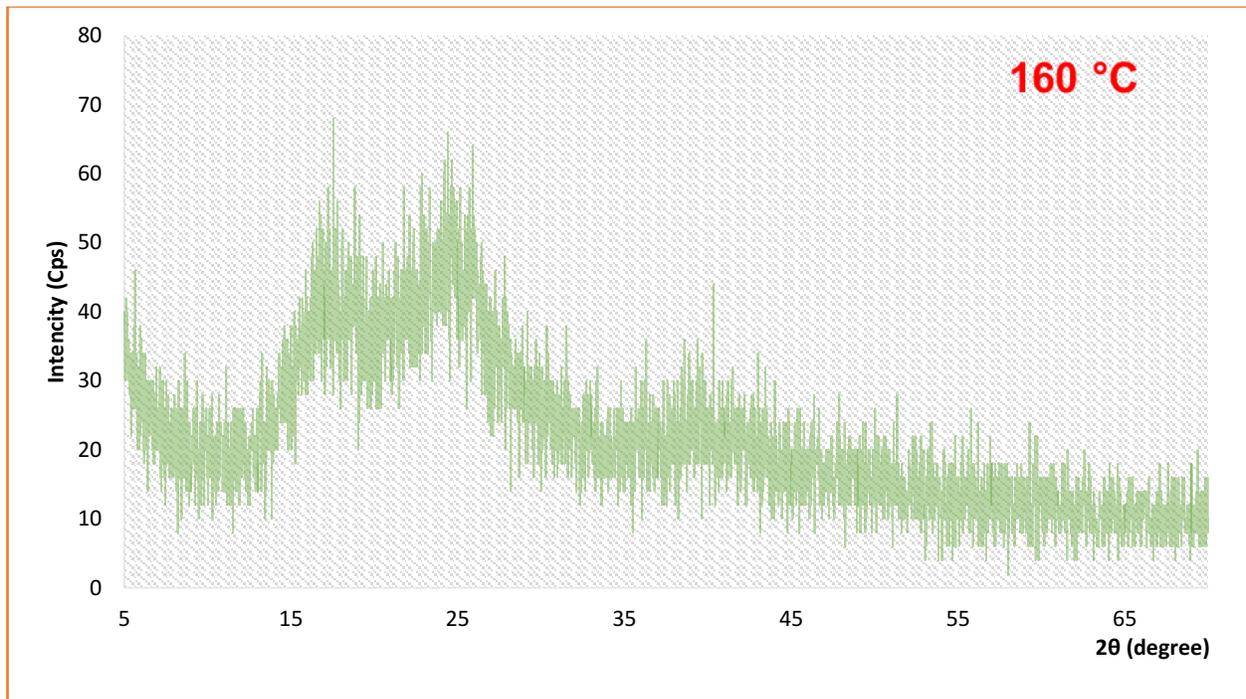


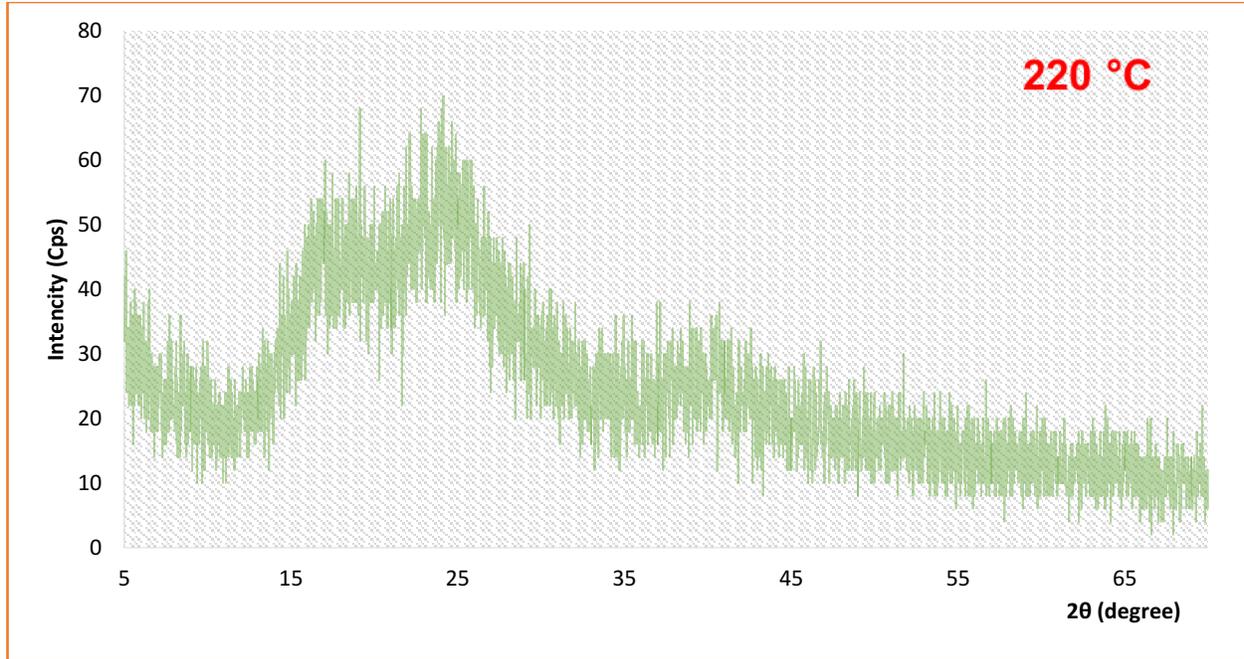


الشكل (1-4) حيود الاشعة السينية (XRD) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) وبدرجات حرارية مختلفة.









الشكل (2-4) حيود الاشعة السينية (XRD) لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي وبدرجات حرارية مختلفة.

تم اختيار القمة ذات النمط (104) من بين القمم المميزة للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃)، وذلك لامتلاكه اعلى قيمة في الشدة عن القمم الأخرى حيث يلاحظ ان الشدة عند النمط (104) تتناقص تدريجيا مع ارتفاع درجات الحرارة، ويعود السبب الى ذلك ان جزيئات البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) تكون حرة للانكماش اثناء المعاملة الحرارية وهذا يؤدي الى حرية الجزيئات في الحركة ضمن الشبكة البلورية، وهذا يدل على ان ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى إعادة توزيع بعض المناطق البلورية وهذا يؤدي بدوره الى ظهور مواقع أخرى للانعكاسات. [82]

تم حساب الدرجة التبلورية (Degree of crystallinity) من قياسات الشدة لأطياف الحيود عند الدرجات الحرارية المختلفة ولكلا النوعين من البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) والمسحوق البوليمر النقي لبولي فينيل كلوريد وباستخدام المعادلة (2-8) حيث دونت نتائج الدرجة التبلورية (X_C) في الجدول (2-4)

الجدول (2-4) درجة التبلور (X_C) لكلا النوعين من البوليمر باختلاف درجات الحرارة.

Type	T(°C)	X_C (%)
PVC/CaCO ₃	25	81.324
	40	81.235
	80	80.946
	120	80.274
	160	78.468
	200	77.817
	220	76.457
Pure PVC	25	56.2172
	40	49.0363
	80	48.7423
	120	47.7561
	160	47.59
	200	47.3733
	220	45.3792

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها نجد ان الدرجة التبلورية (X_C) تقل تدريجيا لكلا النوعين من البوليمر بارتفاع درجات الحرارة، كما أظهرت النتائج ان مسحوق بولي فينيل كلوريد النقي يمتلك درجة تبلورية اقل من البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃)، وذلك لان مادة الكالسايت (CaCO₃) تؤدي الى ارتفاع درجة التبلورية وكذلك تغير في المواقع البلورية للبوليمر المترابك عنها عن البوليمر النقي.

(2-1-1-4) الحجم الحبيبي (Grain Size):

❖ حساب الحجم الحبيبي بحسب معادلة ديبياي - شرر:

تم حساب الحجم الحبيبي للبوليمر المترابك بتعويض القيم التي تم الحصول عليها من نتائج حيود الاشعاع السيني (XRD) في معادلة ديبياي - شرر (2-9) والمعتمدة على (FWHM) وكما هو موضح بالجدول (3-4).

الجدول (3-4) يوضح الحجم الحبيبي للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃).

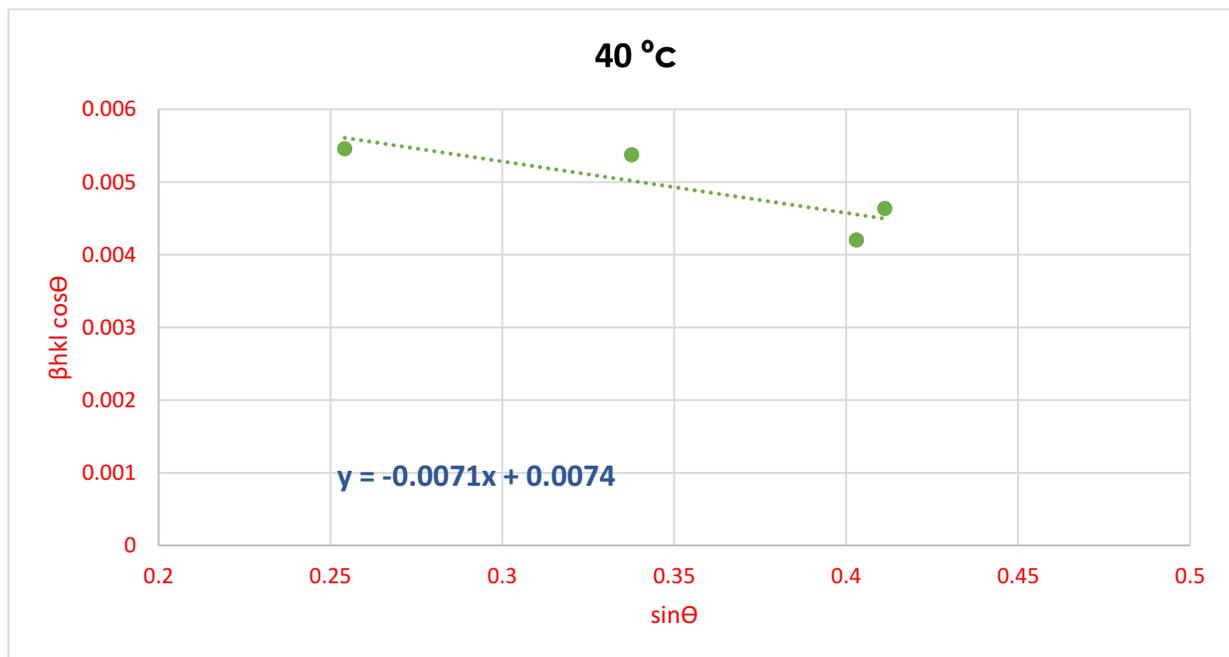
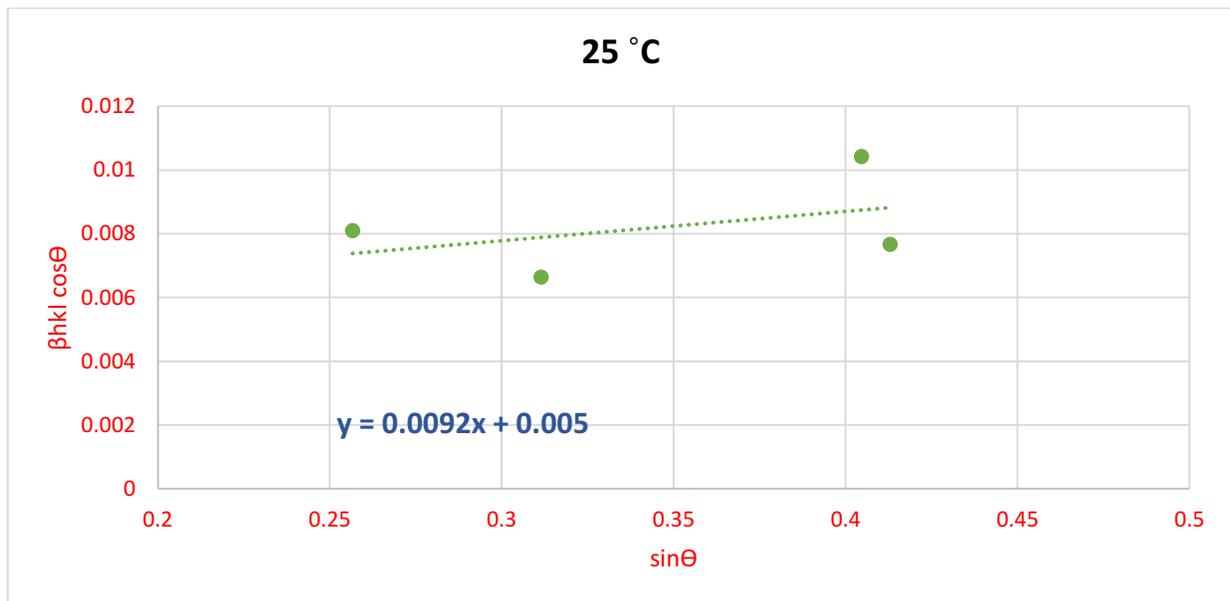
T(°C)	2θ (deg)	FWHM (deg)	D _{sh} (nm)
25	29.7536	0.48	16.951
40	29.4606	0.3233	25.14
80	29.3554	0.2682	30.306
120	29.3461	0.2324	34.9620
160	29.3135	0.248	32.775
200	29.2670	0.2223	36.564
220	29.1411	0.2846	33.37

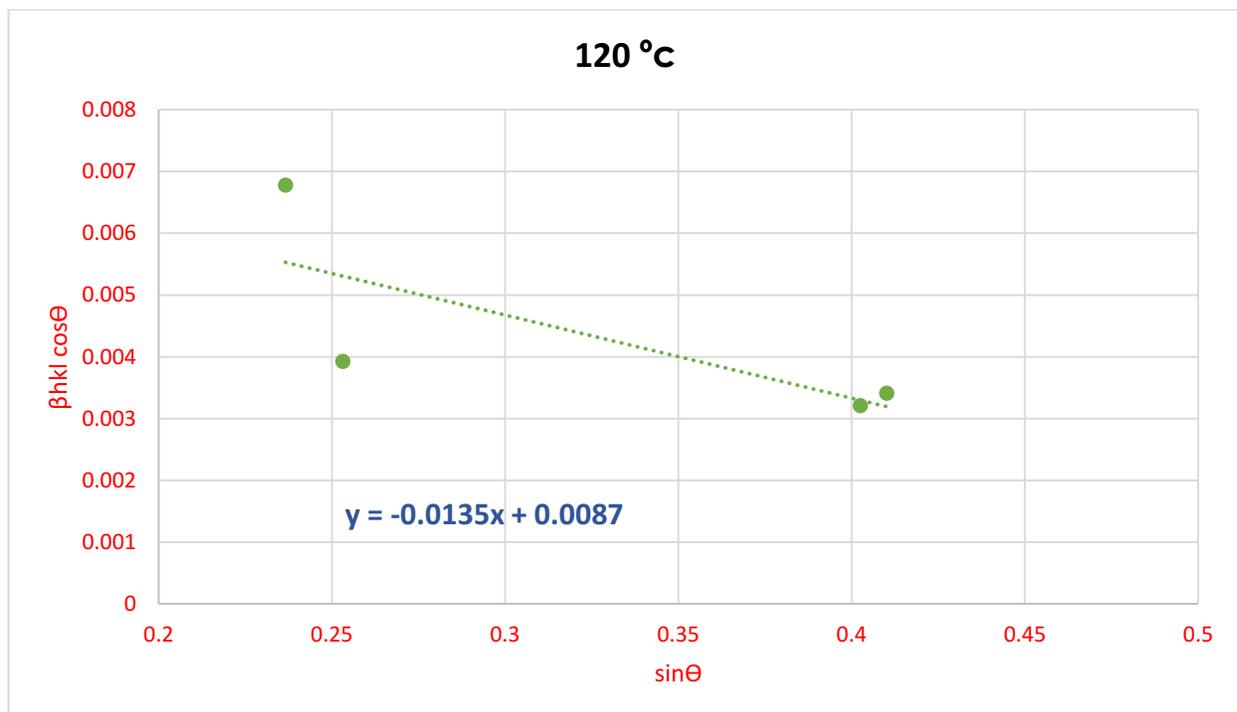
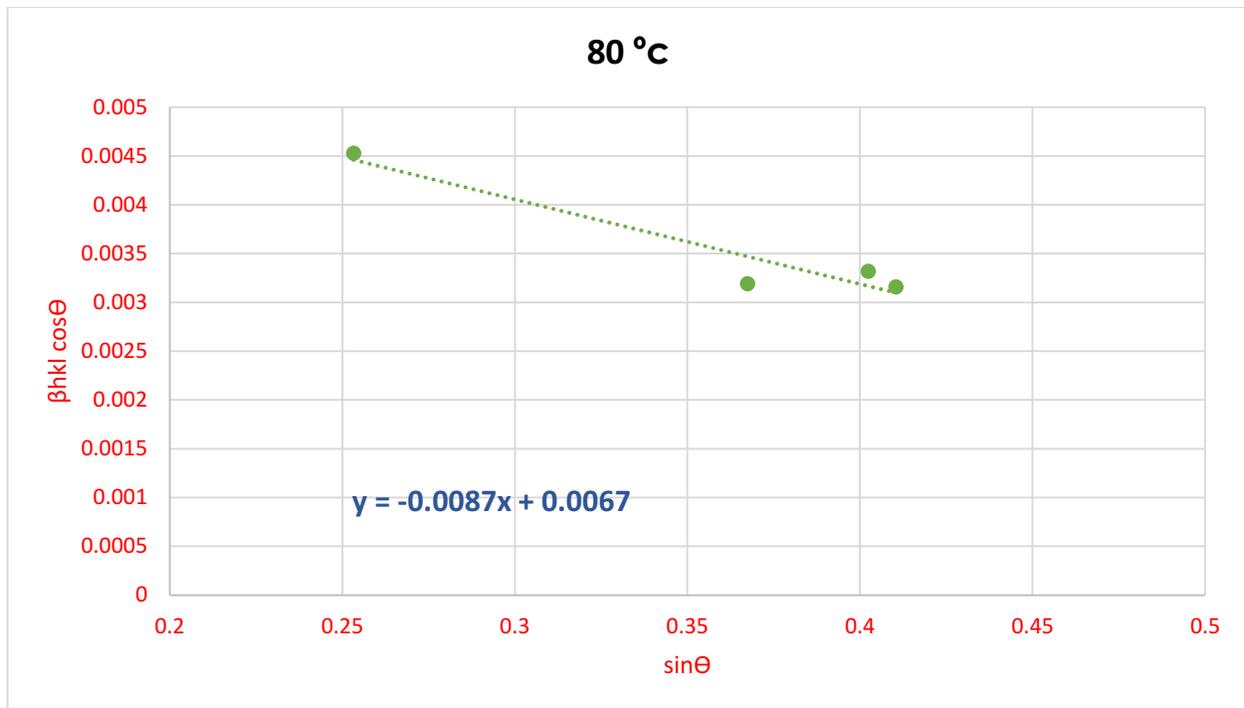
❖ حساب الحجم الحبيبي حسب معادلة وليامسون – هول:

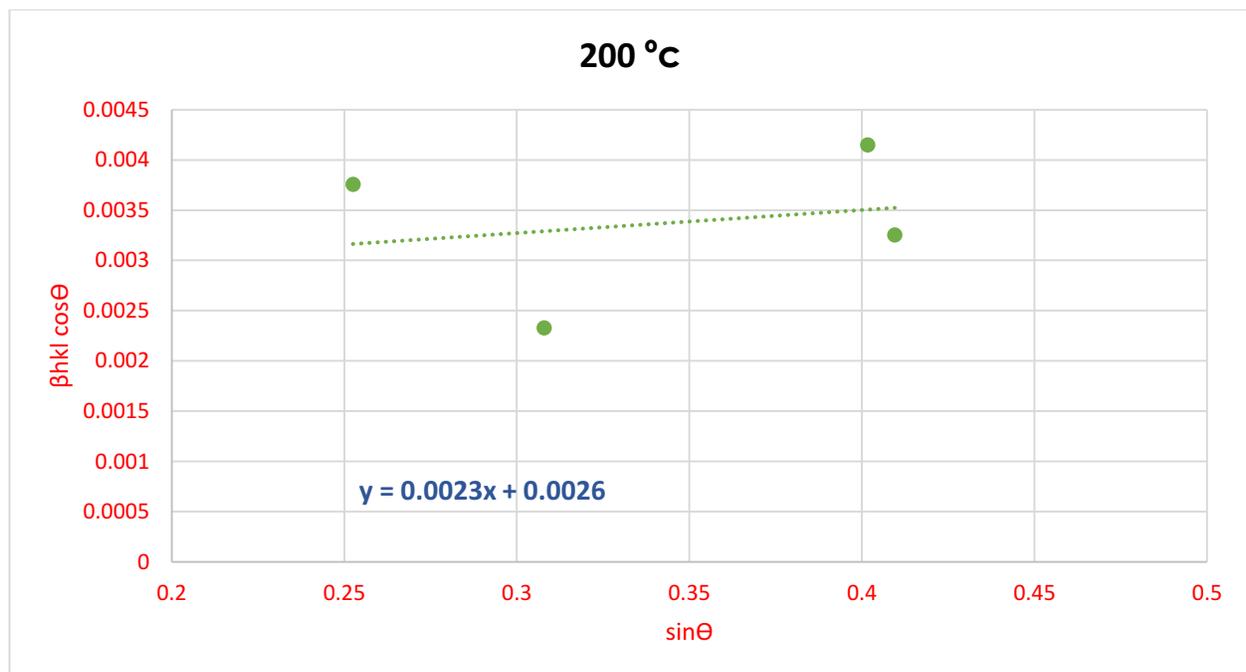
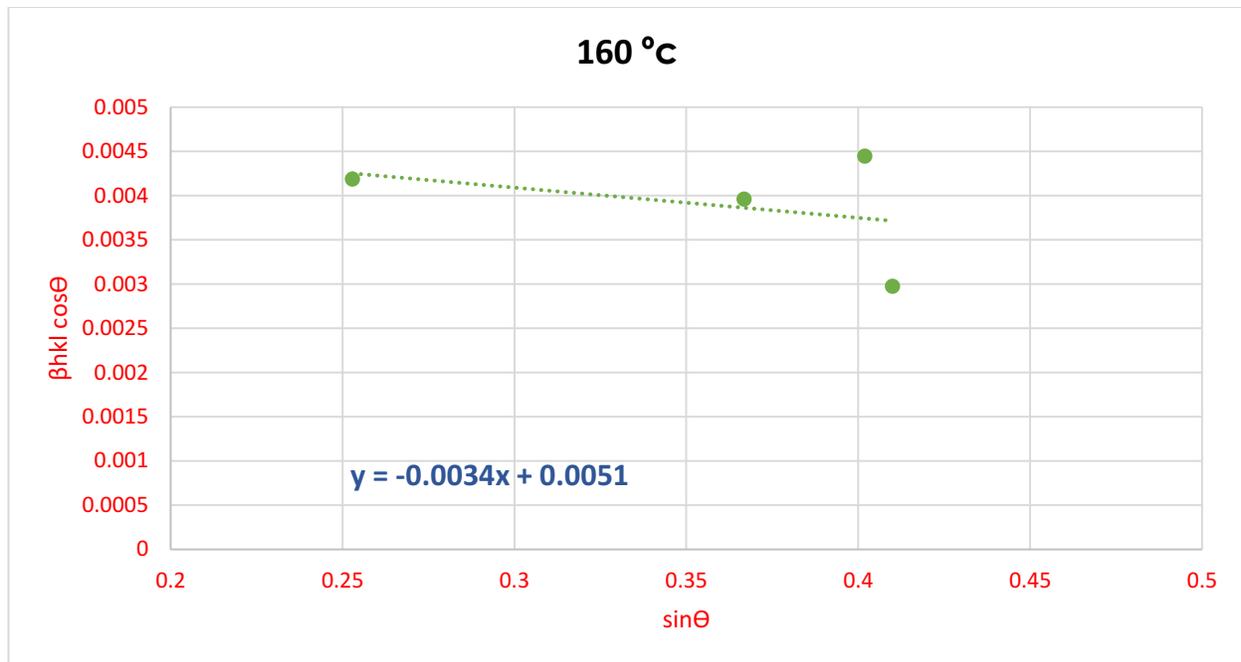
تم حساب الحجم الحبيبي للعينات على وفق العلاقة (2-10) والمتمثلة بمعادلة وليامسون – هول وذلك بمقارنة المعادلة بمعادلة الخط المستقيم من الرسم البياني والمتمثلة بين القيم ($\sin \Theta$) على المحور السيني والقيم ($\beta_{hkl} \cos \Theta$) على محور الصادي حيث يمكن استخراج الحجم الحبيبي من خلال مقدار القطع لمحور الصادات والمتمثل ($\frac{k\lambda}{D}$)، والجدول (4-4) يوضح قيم الحجم الحبيبي والانفعال الداخلي، اما الشكل (3-4) فيوضح قيم الحجم الحبيبي والانفعال الداخلي.

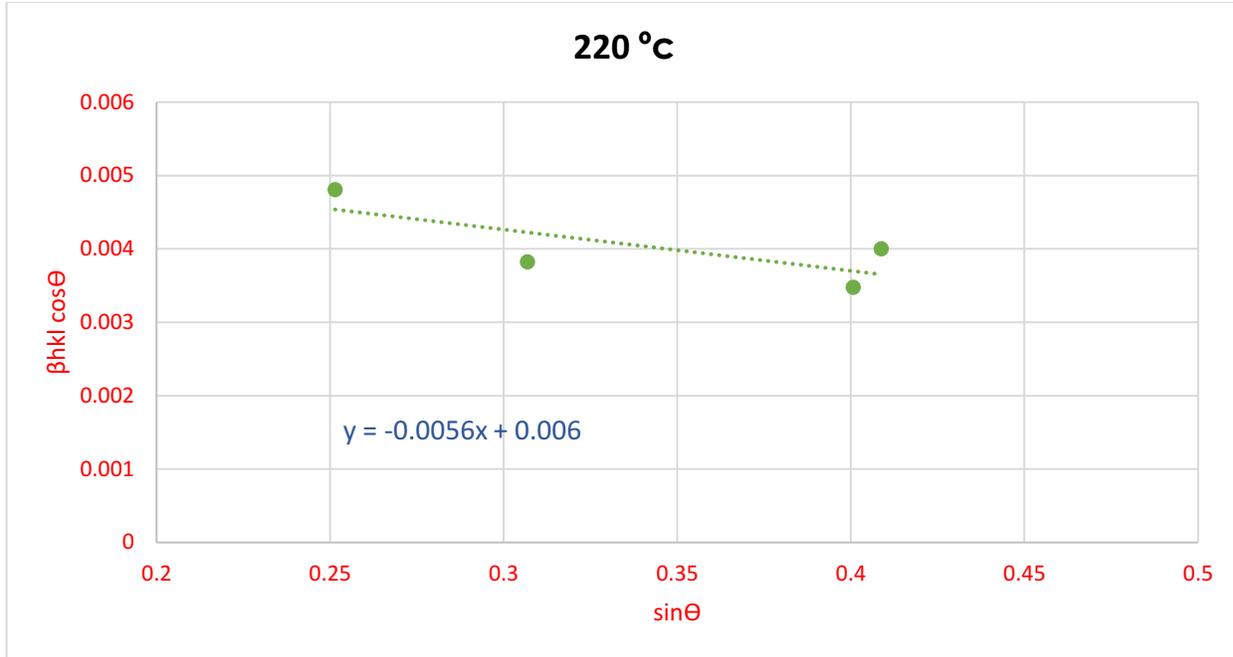
الجدول (4-4) الحجم الحبيبي والانفعال الداخلي بحسب معادلة وليامسون – هول.

T(°C)	D (nm)	ε
25	27.7308	0.0023
40	18.73702	-0.00178
80	20.6946	-0.00218
120	15.9372	-0.00338
160	27.18705	-0.0085
200	53.2384	0.000575
220	23.109	-0.0014









الشكل (3-4) حساب الحجم الحبيبي والانفعال الداخلي من معادلة وليامسون هول.

عند المقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها من خلال استخدام المعادلتين (9-2) و (10-2) نجد ان معدل الحجم الحبيبي باستخدام معادلة (وليامسون-هول) هو على العموم أصغر حجماً من معدل الحجم الحبيبي باستخدام معادلة (ديباي - شرر) حيث اخذت معادلة (وليامسون - هول) بنظر الاعتبار تأثير الانفعال الداخلي والحجم الحبيبي هنا يزداد او يقل تبعاً لإشارة الانفعال الداخلي في ان واحد، حيث تشير الإشارة السالبة في الانفعال الداخلي الى إزاحة القمة نحو الدرجات العليا لزاوية حيود براك [81].

(3-1-1-4) المسافة البينية (d-spacing):

تم استخدام معادلة براك (1-2) لإيجاد المسافة البينية بين الجزيئات للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) مع الاخذ بنظر الاعتبار ان الطول الموجي هو (1.5418) Å و (n=1)، فظهرت النتائج ان المسافة البينية بين الجزيئات قد ازدادت بارتفاع درجات الحرارة نتيجة المعاملة الحرارية التي تعرضت لها النماذج، فكلما ارتفعت درجات الحرارة أدى ذلك الى ازدياد المسافات البينية كما هو موضح بالجدول (5-4).

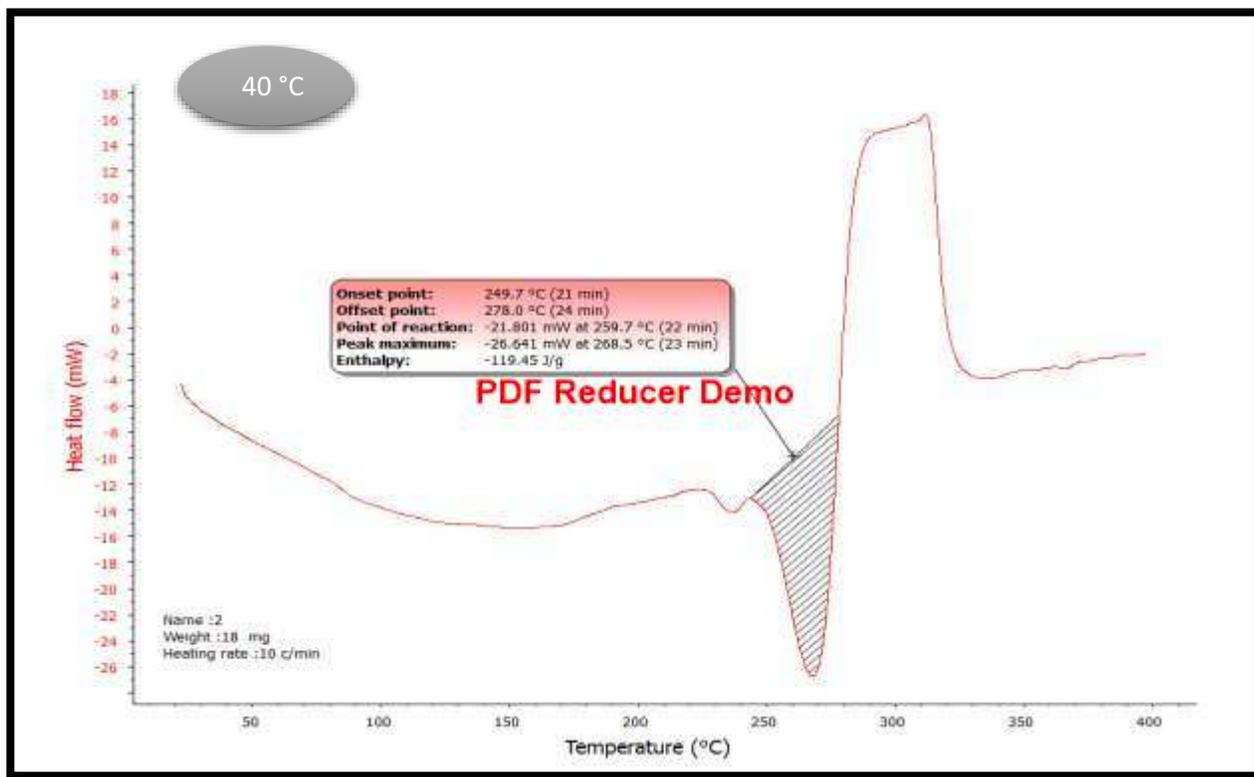
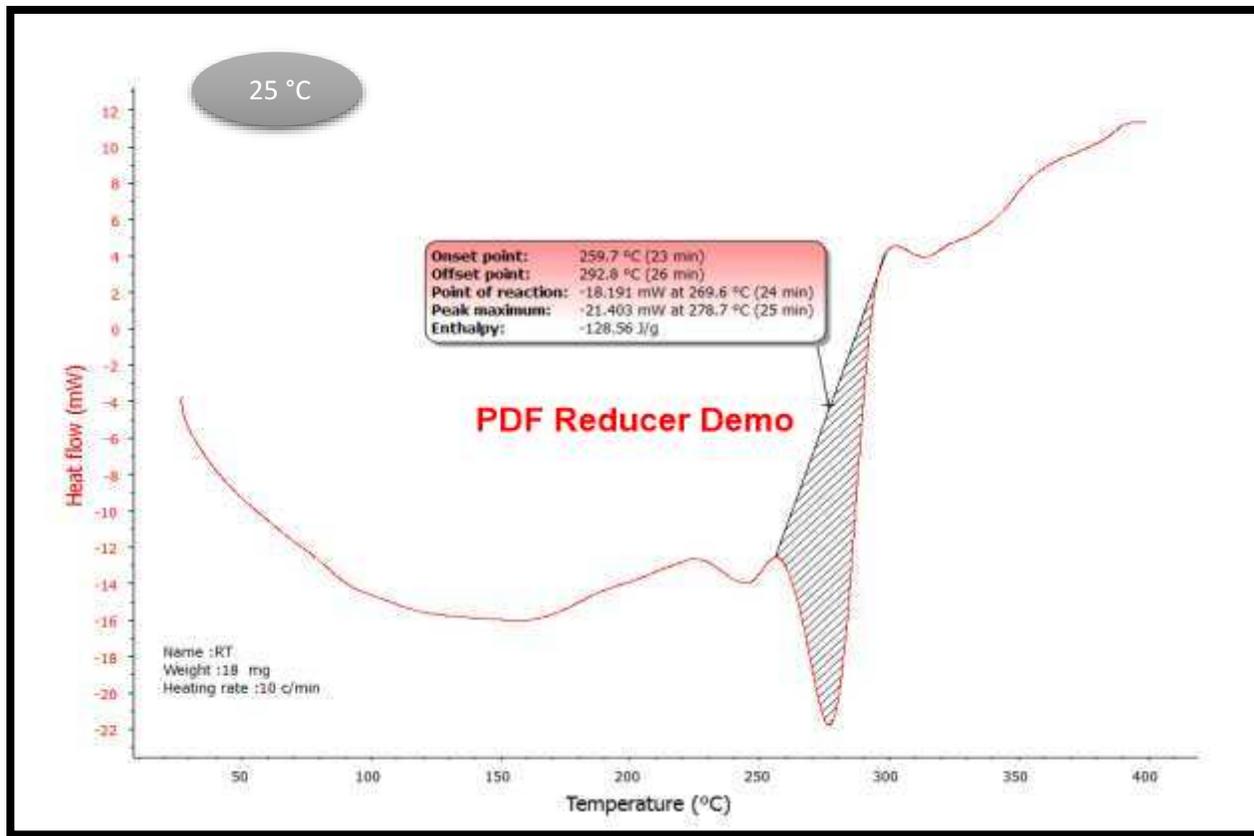
الجدول (5-4) يوضح المسافة البينية للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃).

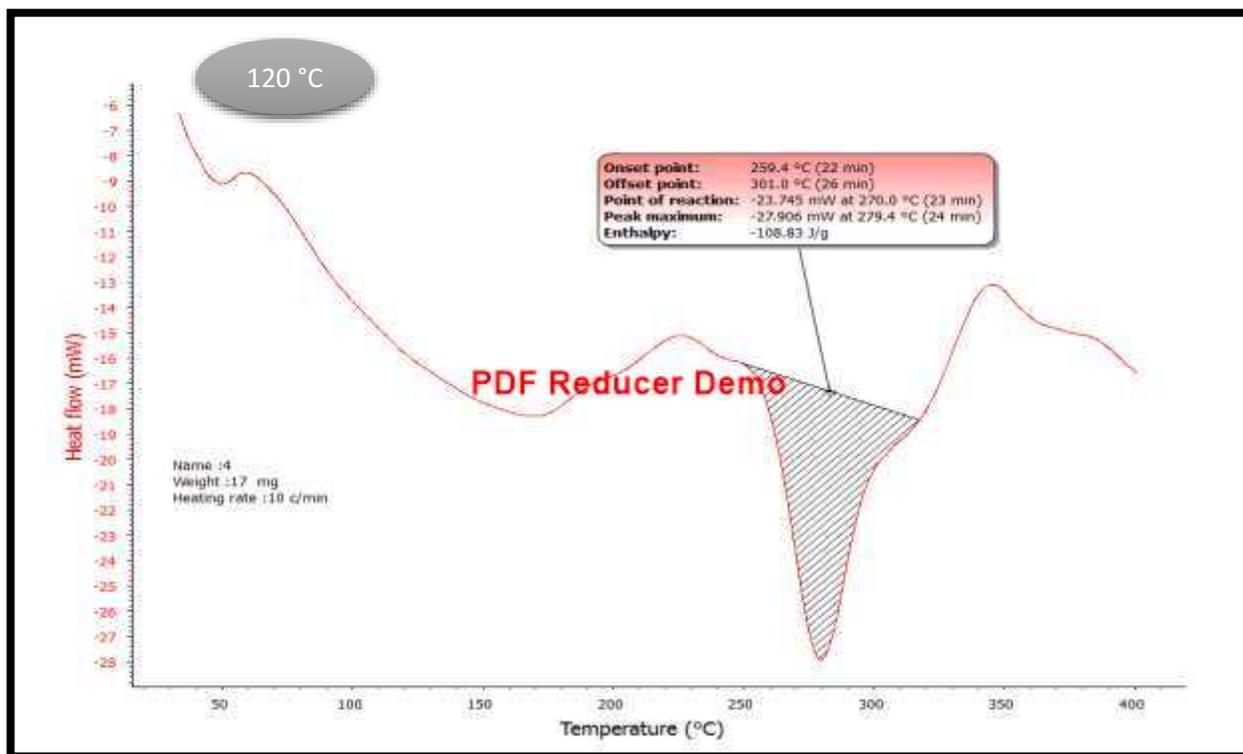
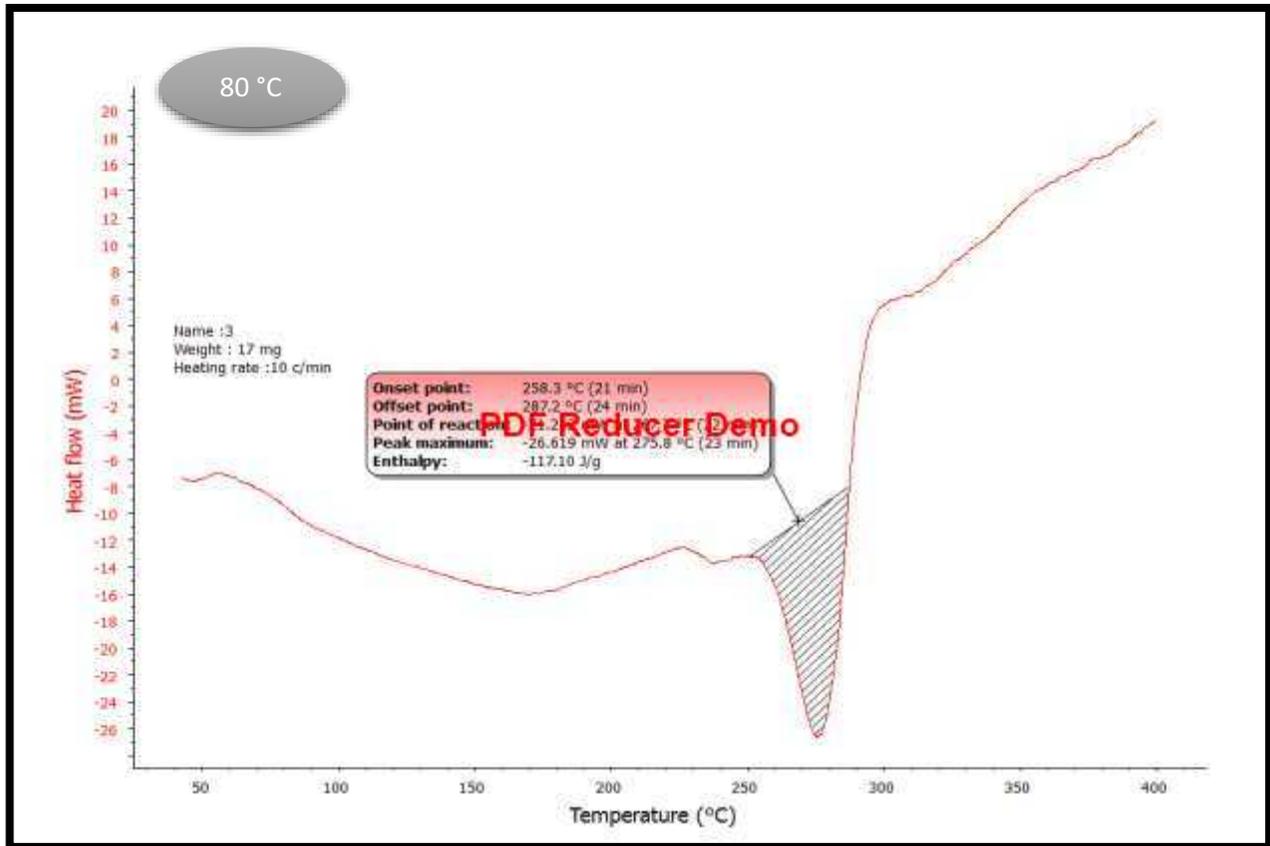
Type	T(°C)	2θ(deg)	d(nm)
PVC/CaCO ₃	25	29.7536	2.952
	40	29.46	3.035
	80	29.3554	3.042
	120	29.3461	3.043
	160	29.3135	3.047
	200	29.2670	3.05
	220	29.1411	3.06

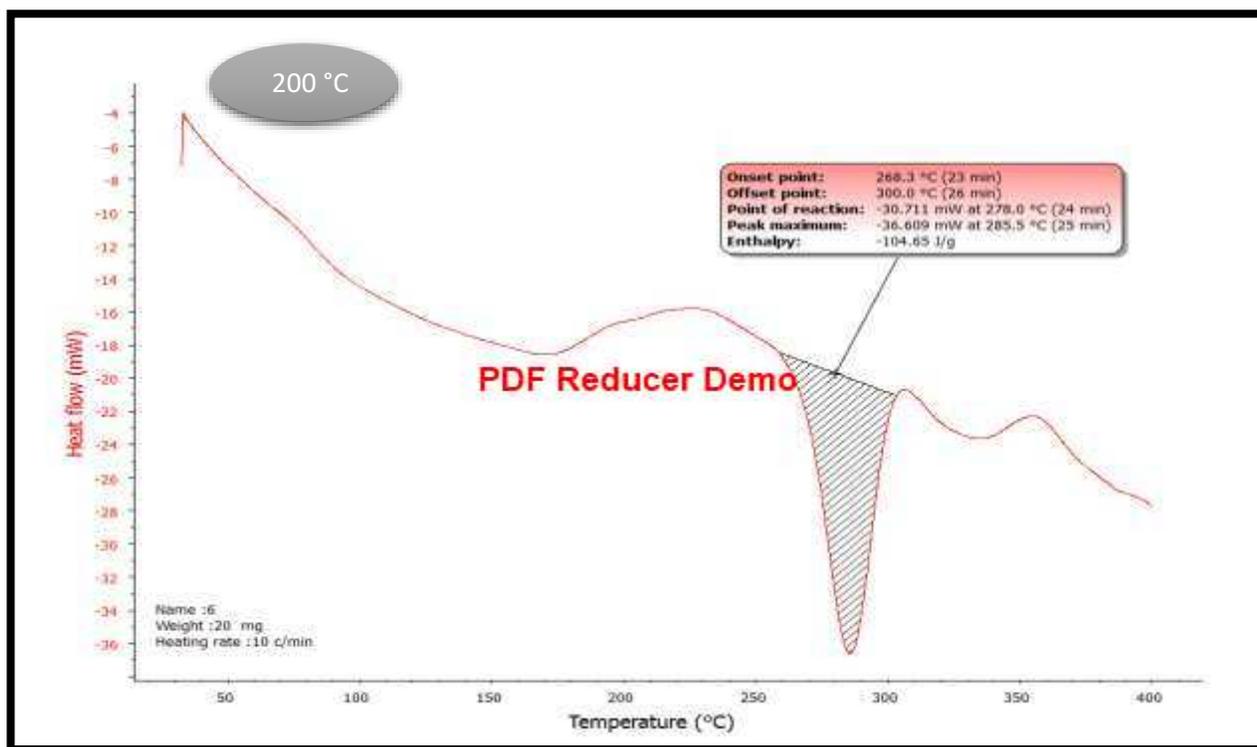
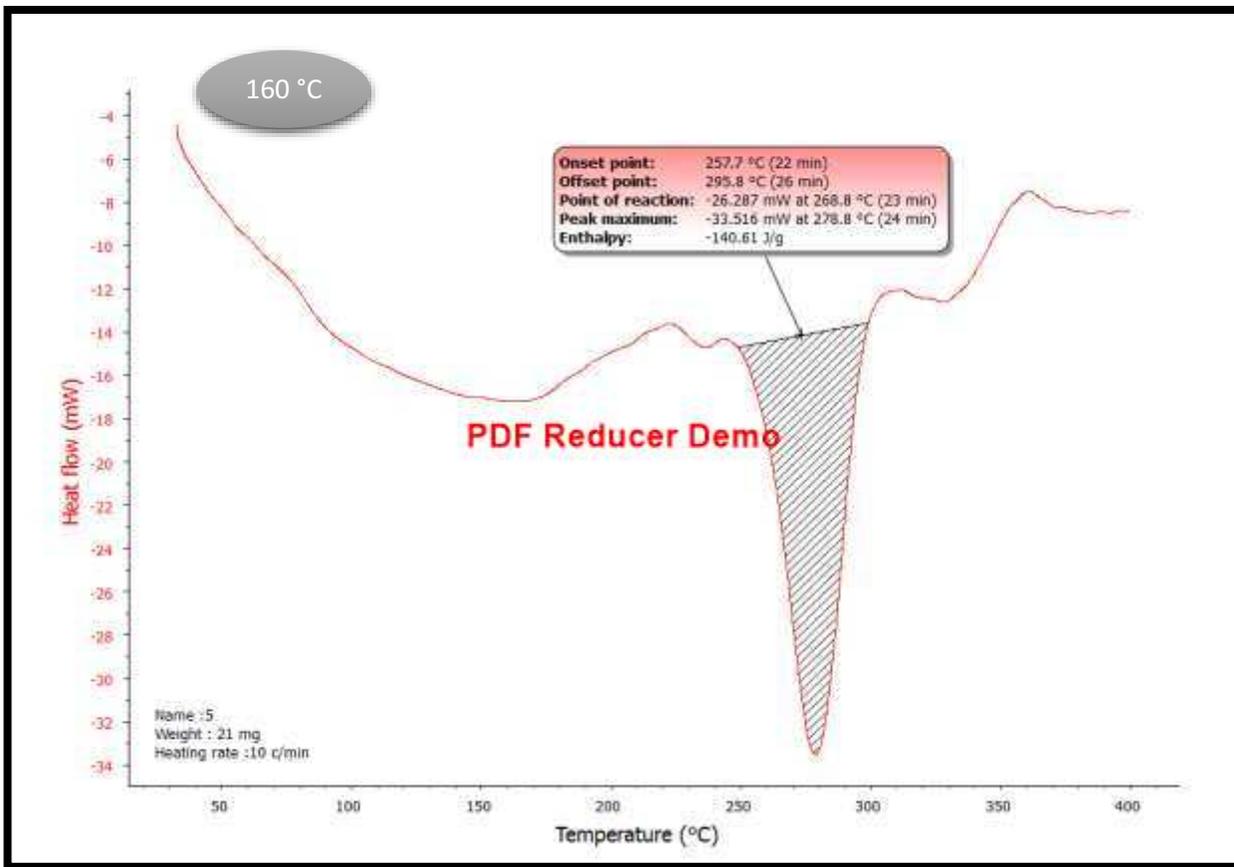
(2-1-4) مسعرية المسح التفاضلي (DSC):

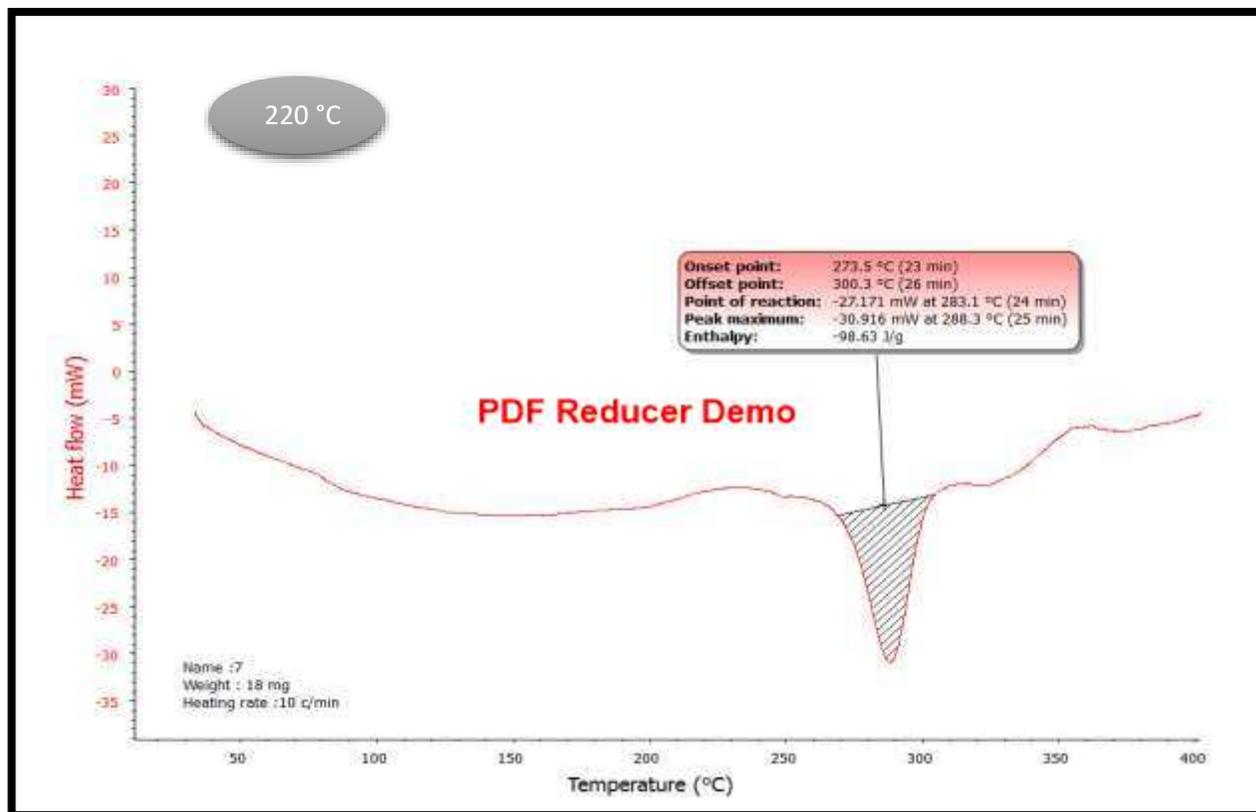
يبين الشكل (4-4) و(5-4) منحنى المحتوى الحراري (Enthalpy) كدالة لدرجة الحرارة لكلا النوعين من مسحوق البوليمر بولي فينيل كلوريد النقي والبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃)، بالنسبة الى المسحوق بولي فينيل كلوريد النقي حيث يلاحظ تغير ميل المنحني عند الدرجة (81 °C) والمتمثلة بدرجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) وكذلك وجود القمة الماصة للحرارة عند الدرجة (275 °C) المتمثلة بنقطة انصهار البوليمر النقي [95].

اما في البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) فنلاحظ ان درجة حرارة الانتقال الزجاجي (T_g) ونقطة الانصهار البوليمر (T_m) تميل الى الزحف نتيجة تأثير مادة الكالسايت (CaCO₃) على بوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC)، كما هو موضح بالشكل (5-4).

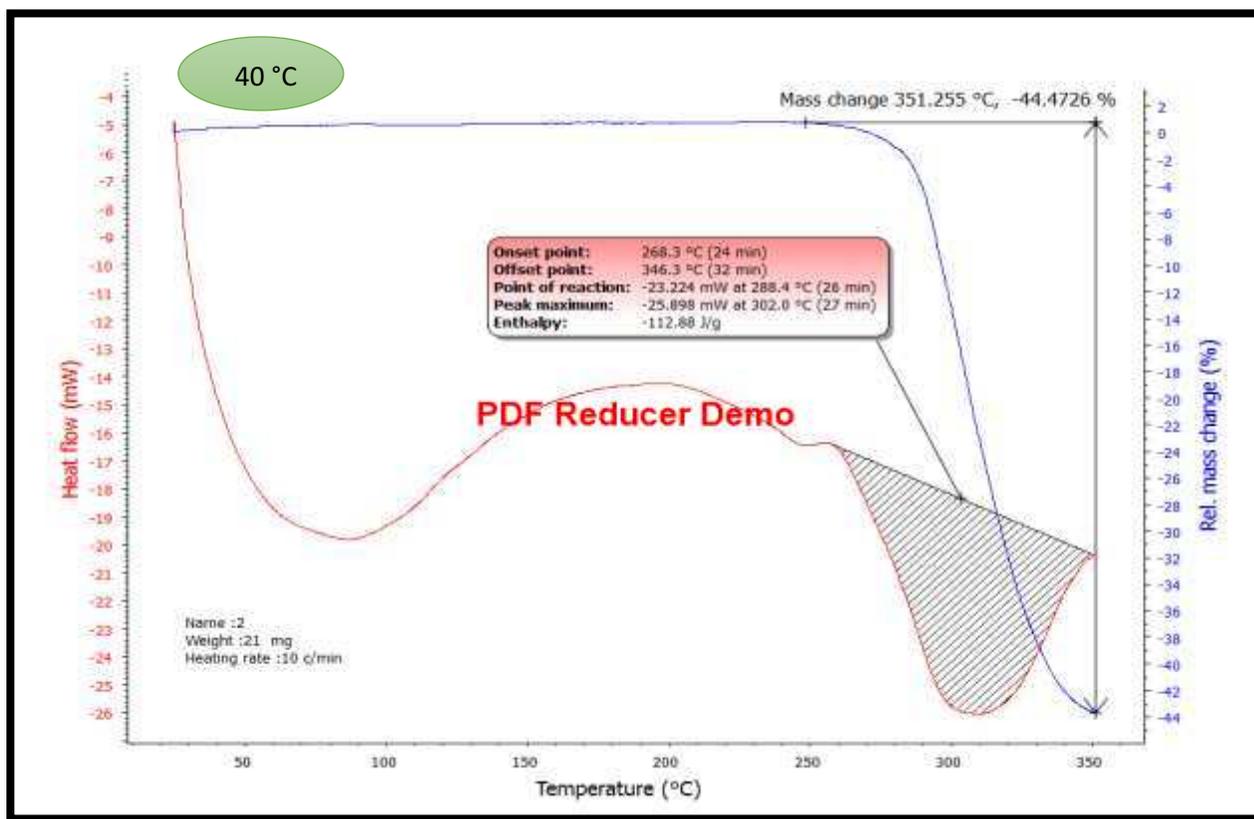
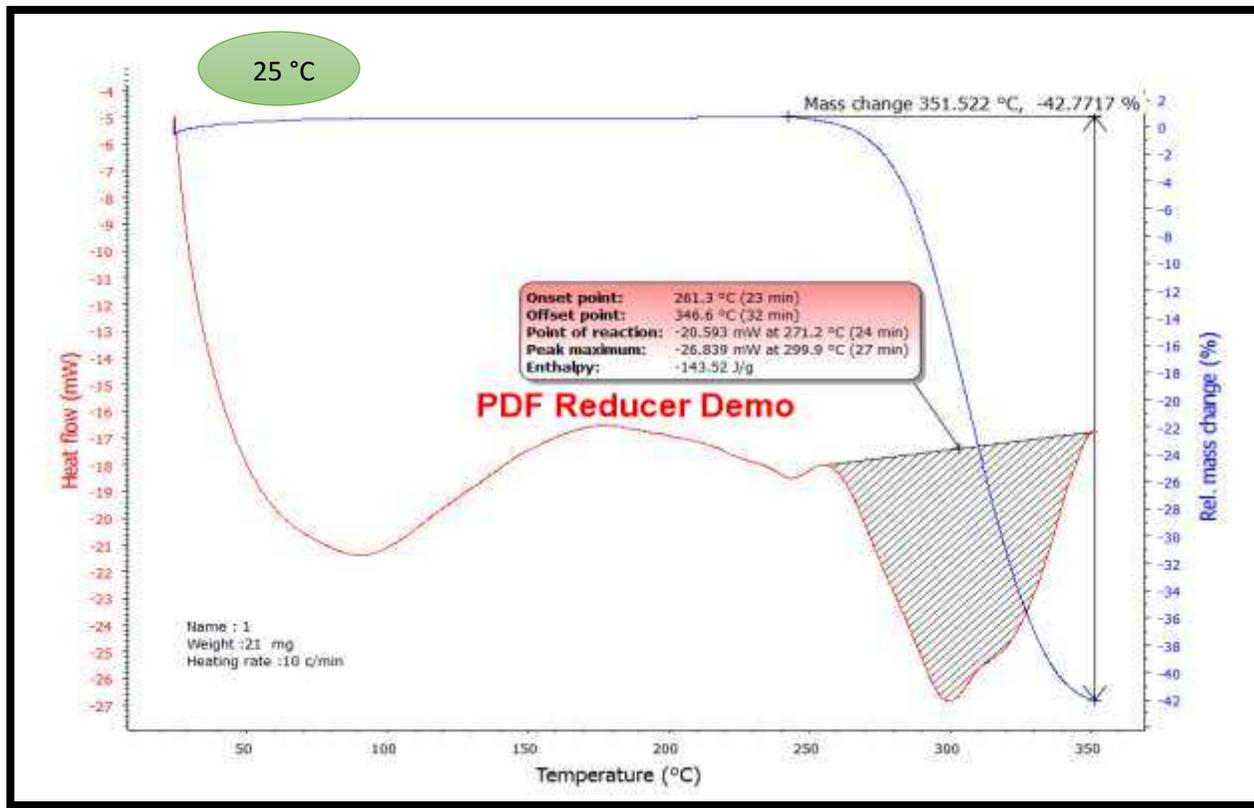


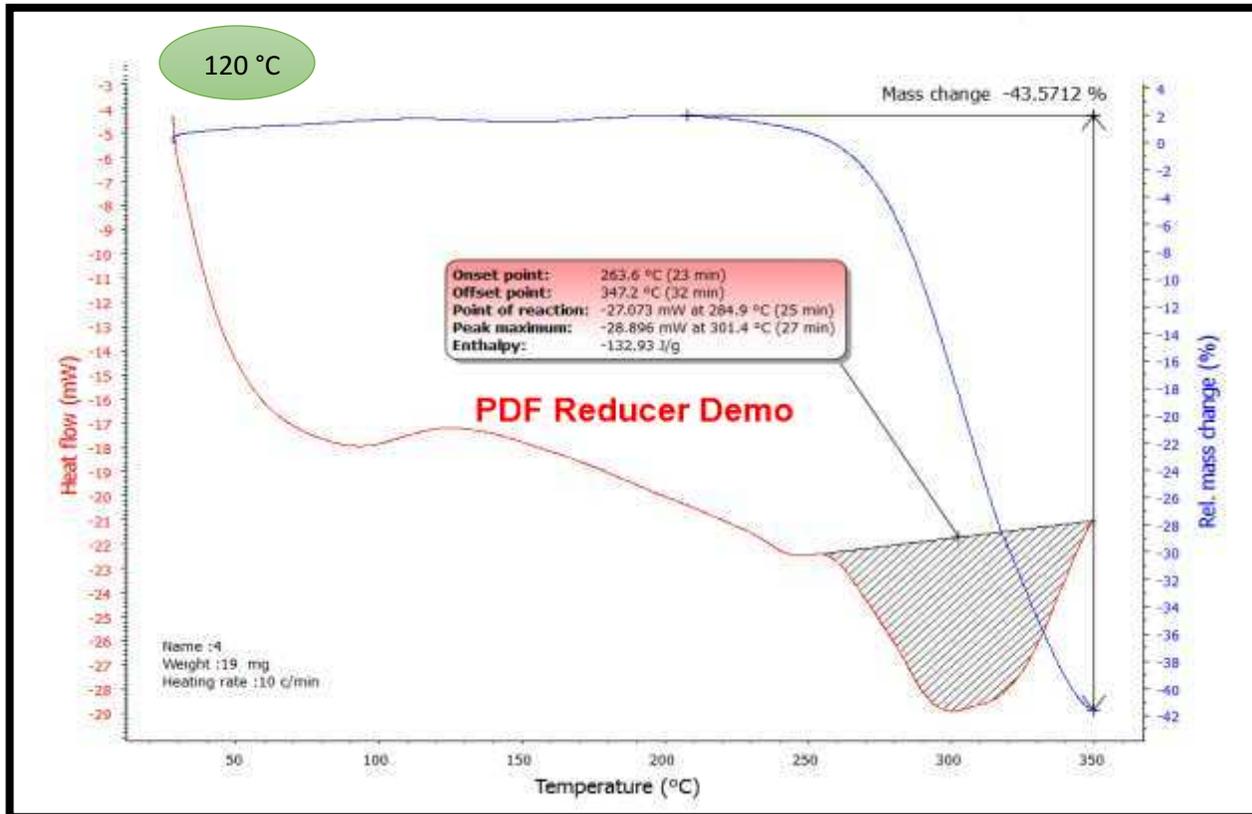
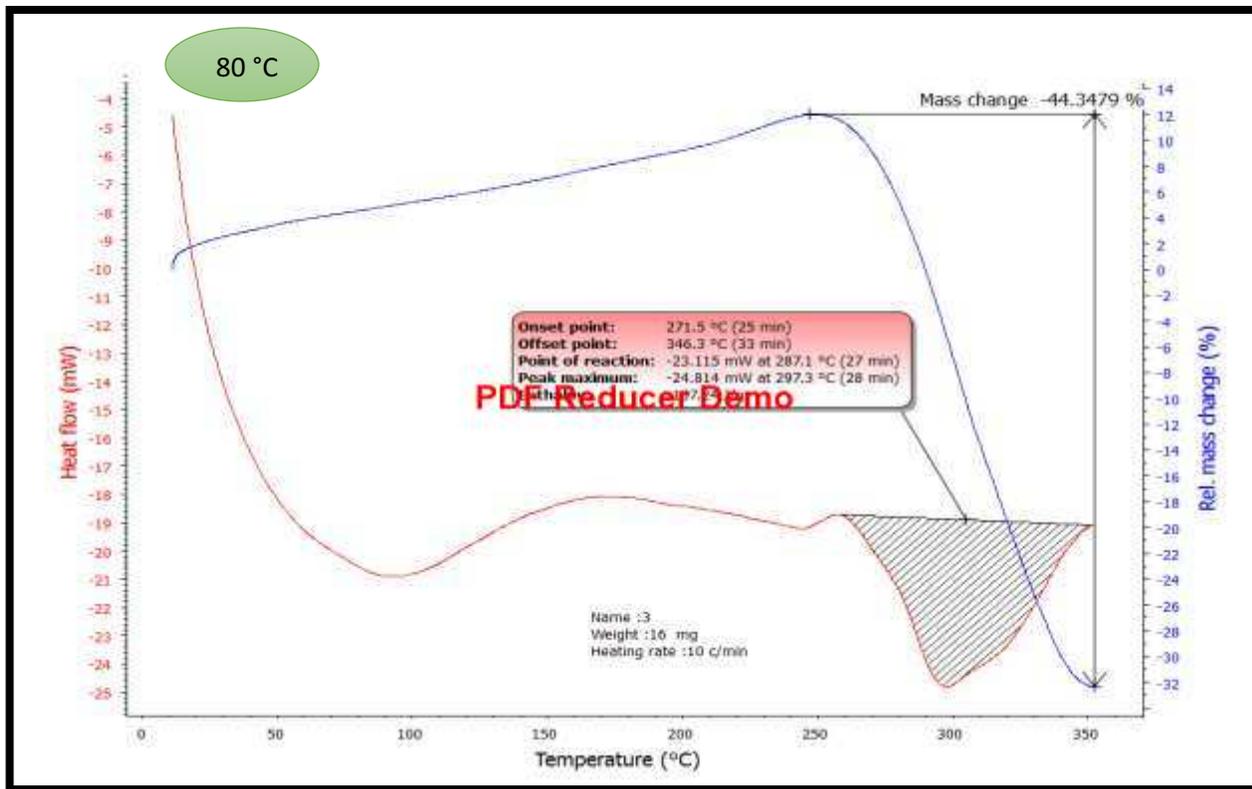


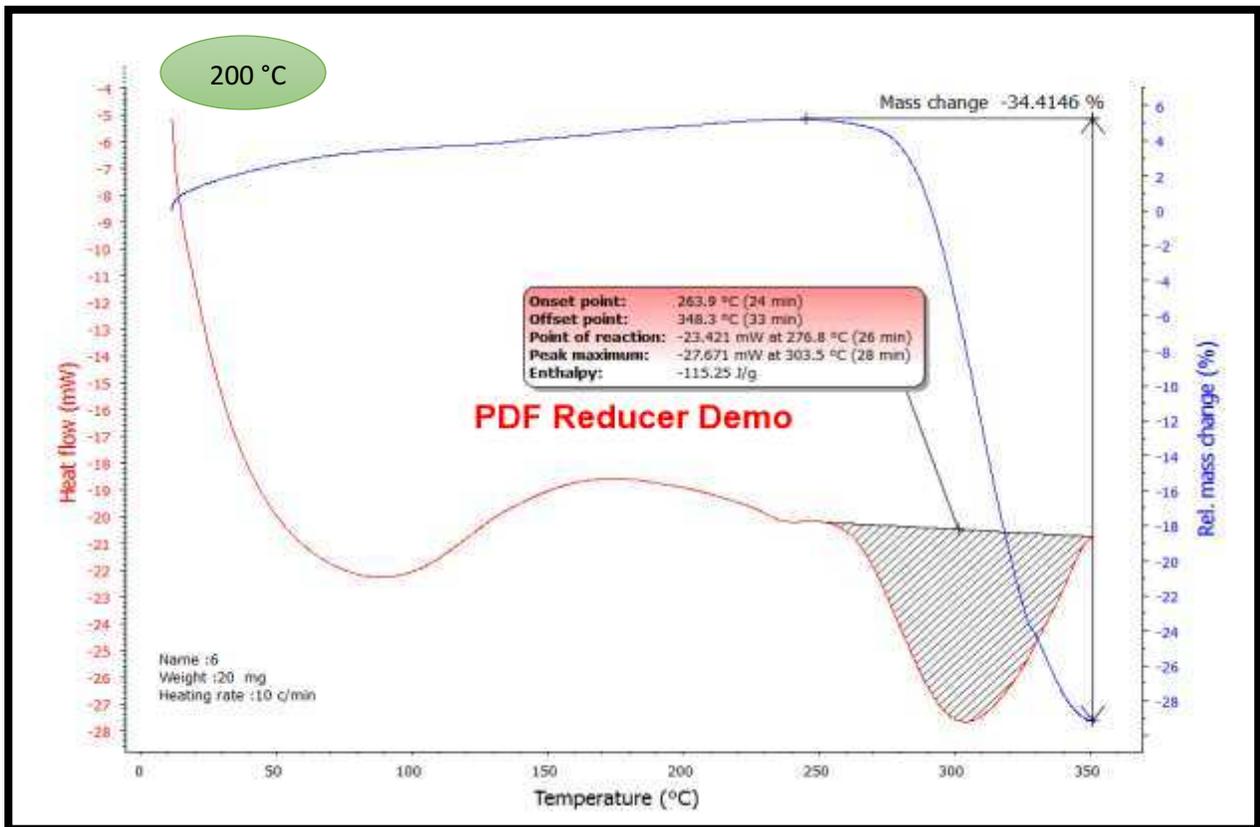
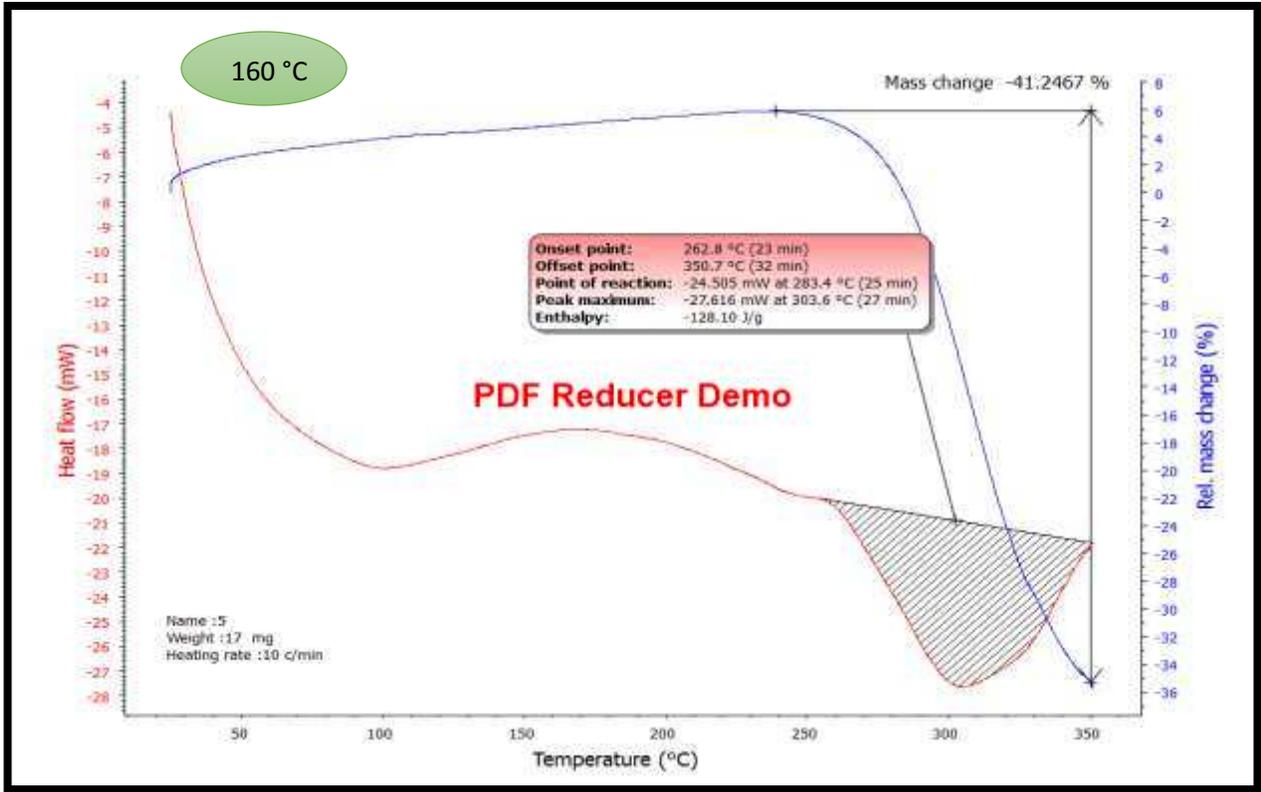


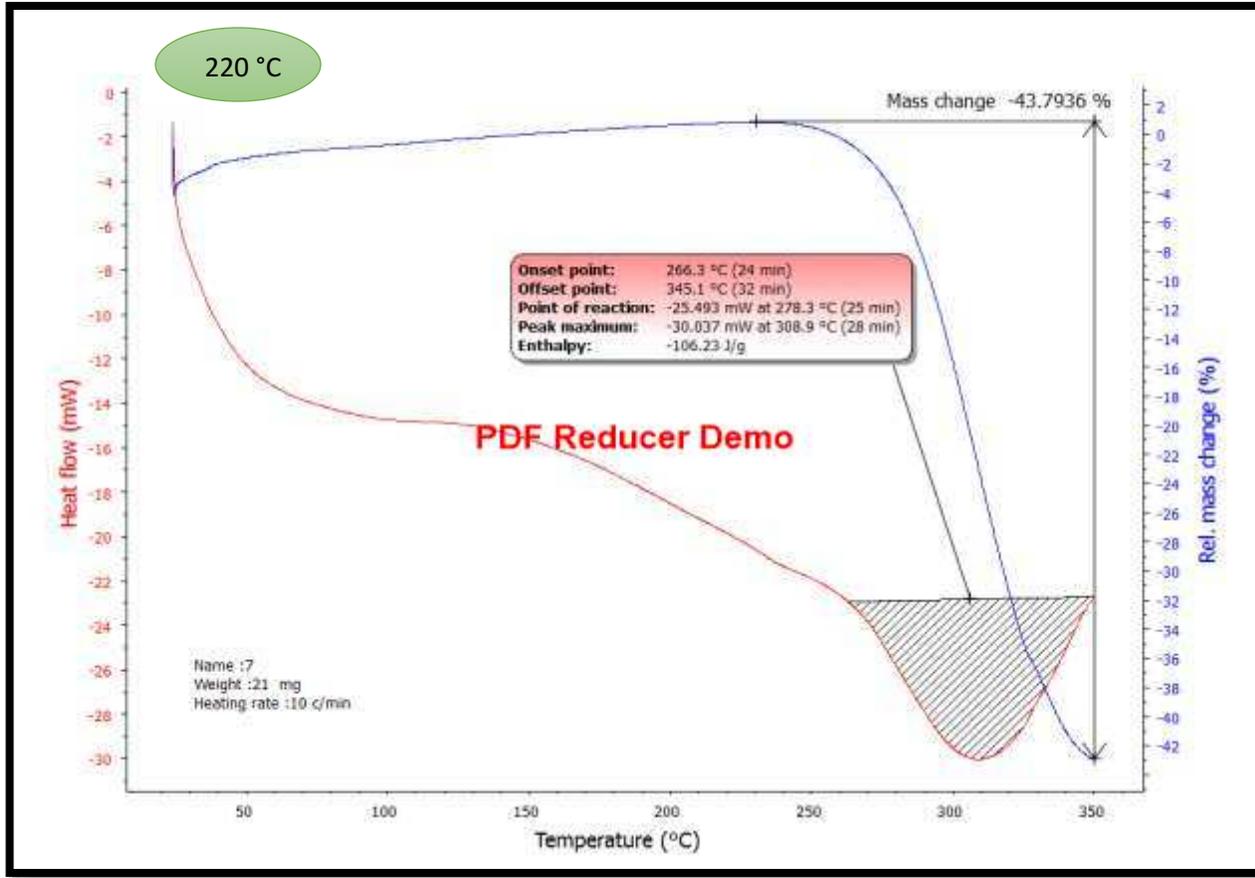


الشكل (4-4) المحتوى الحراري (Enthalpy) دالة لدرجة الحرارة للبوليمر النقي (Pure PVC).









الشكل (5-4) المحتوى الحراري (Enthalpy) الدالة لدرجة الحرارة للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃).

ان التقنية المسعرية للمسح التفاضلي (DSC) تفيد في إعطاء الباحث معلومات عن المحتوى الحراري (Enthalpy) اضافة الى درجة الانصهار (T_m) ودرجة الانتقال الزجاجي (T_g) فهي تتميز عن تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA) في إعطاء معلومات تخص الدرجة التبلورية (Degree of crystallinity)، وبتطبيق المعادلة (12-2) لإيجاد الدرجة التبلورية (X_C) لكلا النوعين من البوليمر مع الاخذ بنظر الاعتبار نرى ان معدل التسخين (Heating Rate) هو (10 °C/min) وقيمة المحتوى الحراري هي (176 J/g) ذات البلورية التامة (Totally Crystalline) ¹⁹⁶¹. كما هو موضح بالجدول (6-4) و(7-4) على التوالي.

الجدول (6-4) يوضح درجة التبلور المحسوبة من (DSC) لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي.

Type	T (°C)	T _m	T _g	ΔH (J/g)	ΔH _o (J/g)	X _c (%)
Pure PVC	25	280	81	128.26	176	72.875
	40	270	85	119.45	176	67.86932
	80	275	85	117.1	176	66.53409
	120	280	90	108.83	176	61.83523
	160	280	90	140.61	176	79.89205
	200	285	95	104.65	176	59.46023
	220	290	95	98.63	176	56.03977

الجدول (7-4) يوضح درجة التبلور المحسوبة من (DSC) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃).

Type	T (°C)	T _m	T _g	ΔH (J/g)	ΔH _o (J/g)	X _c (%)
PVC/CaCO ₃	25	300	88	143.52	176	81.54545
	40	305	85	112.88	176	64.13636
	80	298	90	107.24	176	60.93182
	120	305	89	132.93	176	75.52841
	160	305	95	128.1	176	72.78409
	200	305	87	115.25	176	65.48295
	220	308	99	106.3	176	60.35795

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها نلاحظ ان الدرجة التبلورية (X_c) تتغير بارتفاع درجات الحرارة، ويعود السبب الى طريقة او أسلوب تحضير العينات في تقنية (DSC) حيث يتطلب كبس العينات داخل الكفة وتغطيتها وبتماس جيد ذلك لضمان الانتقال الحراري بشكل منتظم، وعادة ما تعطي تقنية المسح التفاضلي (DSC) نتائج لتعيين الدرجة التبلورية اقل دقة من بقية التقنيات الأخرى مثل تقنية حيود الشعاع السيني (XRD) او الكثافة وهذا ماتؤيده [82].

(2-4) نتائج اختبار الخواص الميكانيكية (Mechanical Properties Result):

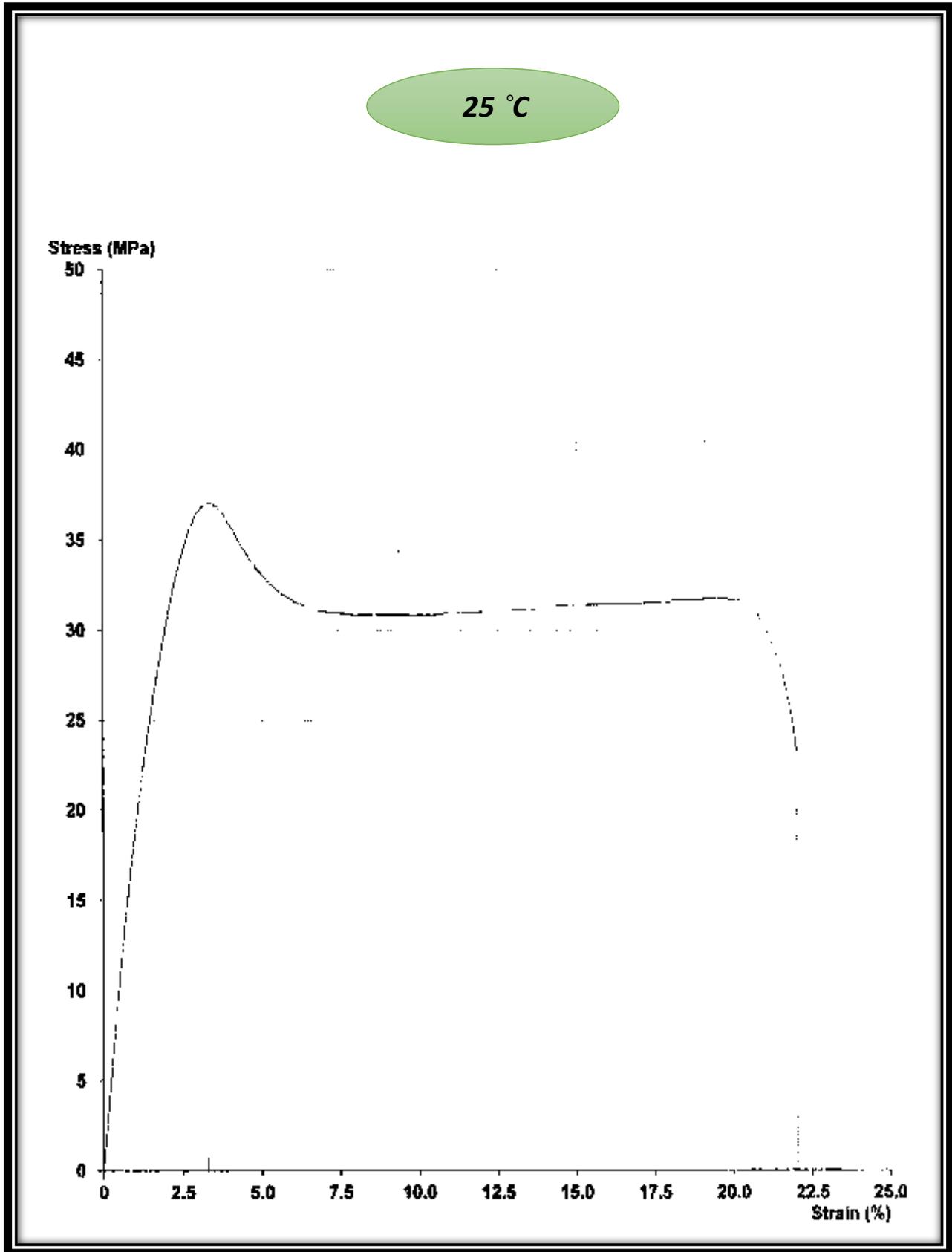
(1-2-4) نتائج اختبار الشد (Tensile Test Result):

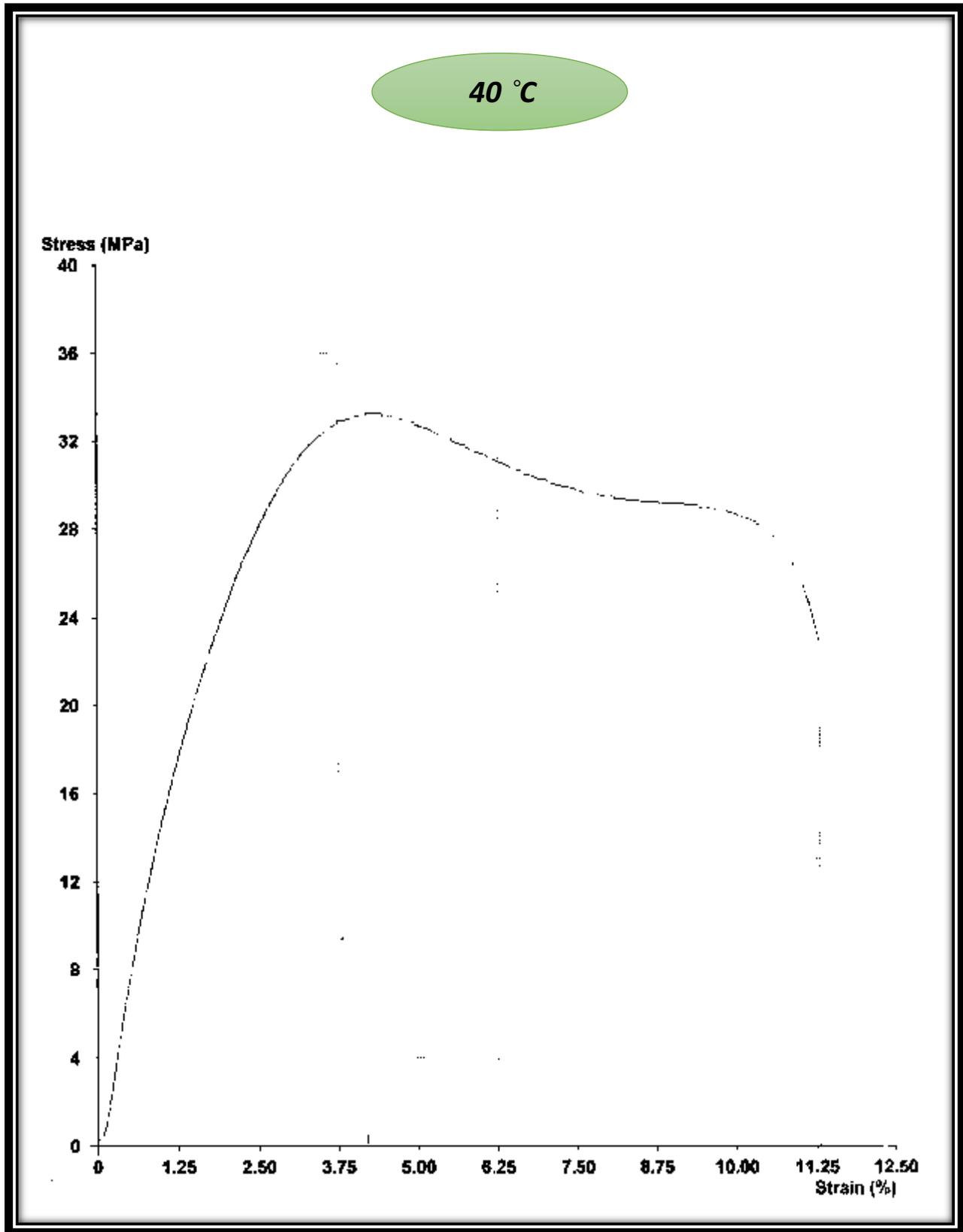
يعد اختبار الشد (Tensile Test) من ضمن الاختبارات الميكانيكية المهمة لقياس قابلية المادة على مقاومة القوى التي تحاول سحب المادة وكسرها، واجري اختبار الشد على البوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) وبالدرجات الحرارية المذكورة آنفاً، وذلك للحصول على منحنيات (الاجهاد - الانفعال) كما هو موضح بالشكل (6-4)، ومن هذا المنحني يمكننا الحصول على: معامل يونك (Young Modules)، قوة الشد (Tensile Strength)، الاجهاد عند نقطة الكسر (Stress at Break Point)، المطاوعة عند نقطة

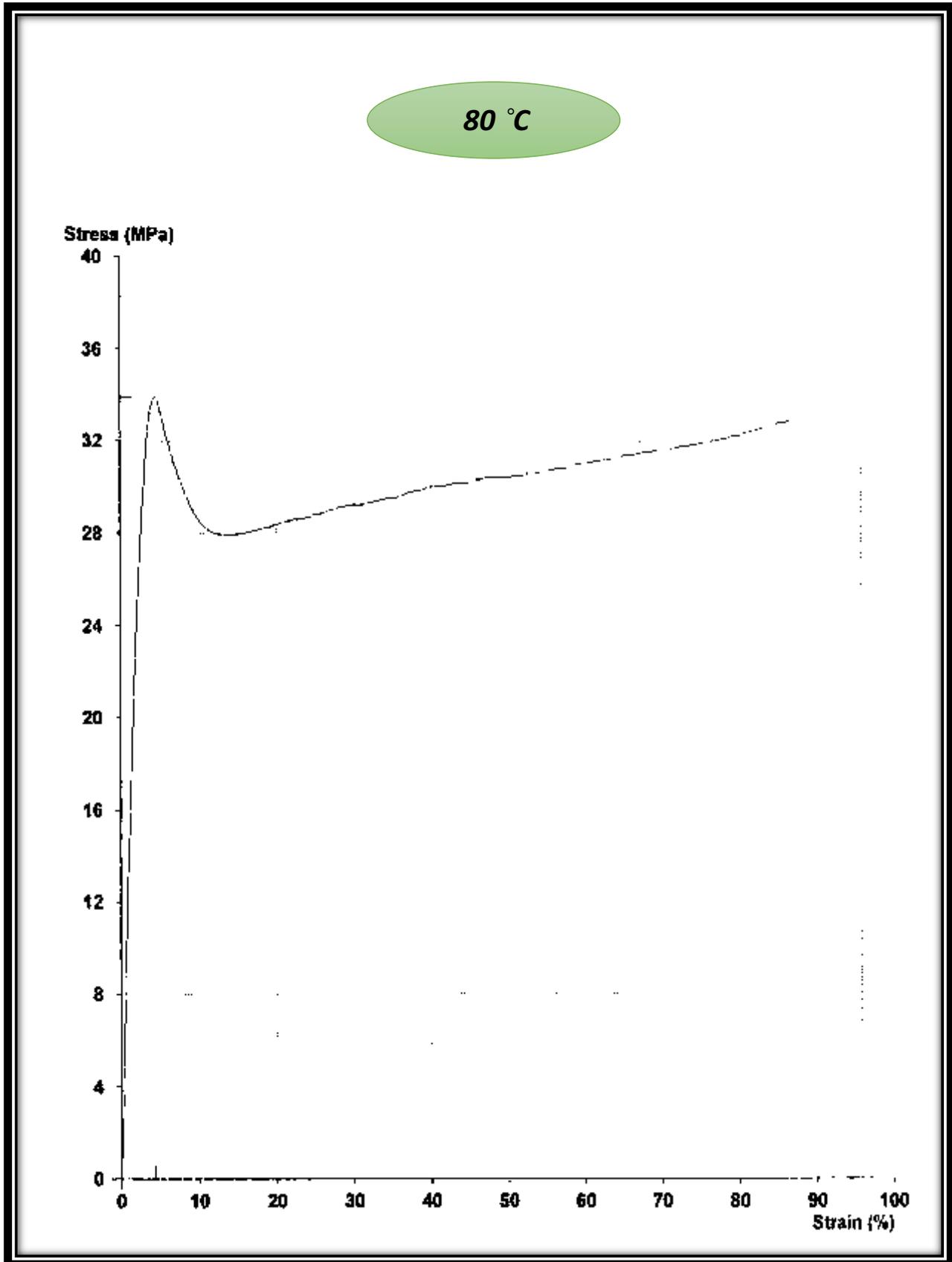
الكسر (Strain at Break point) وذلك باستخدام المعادلات (13-2) ، (14-2) و (15-2)، وكما هو موضح بالجدول (8-4).

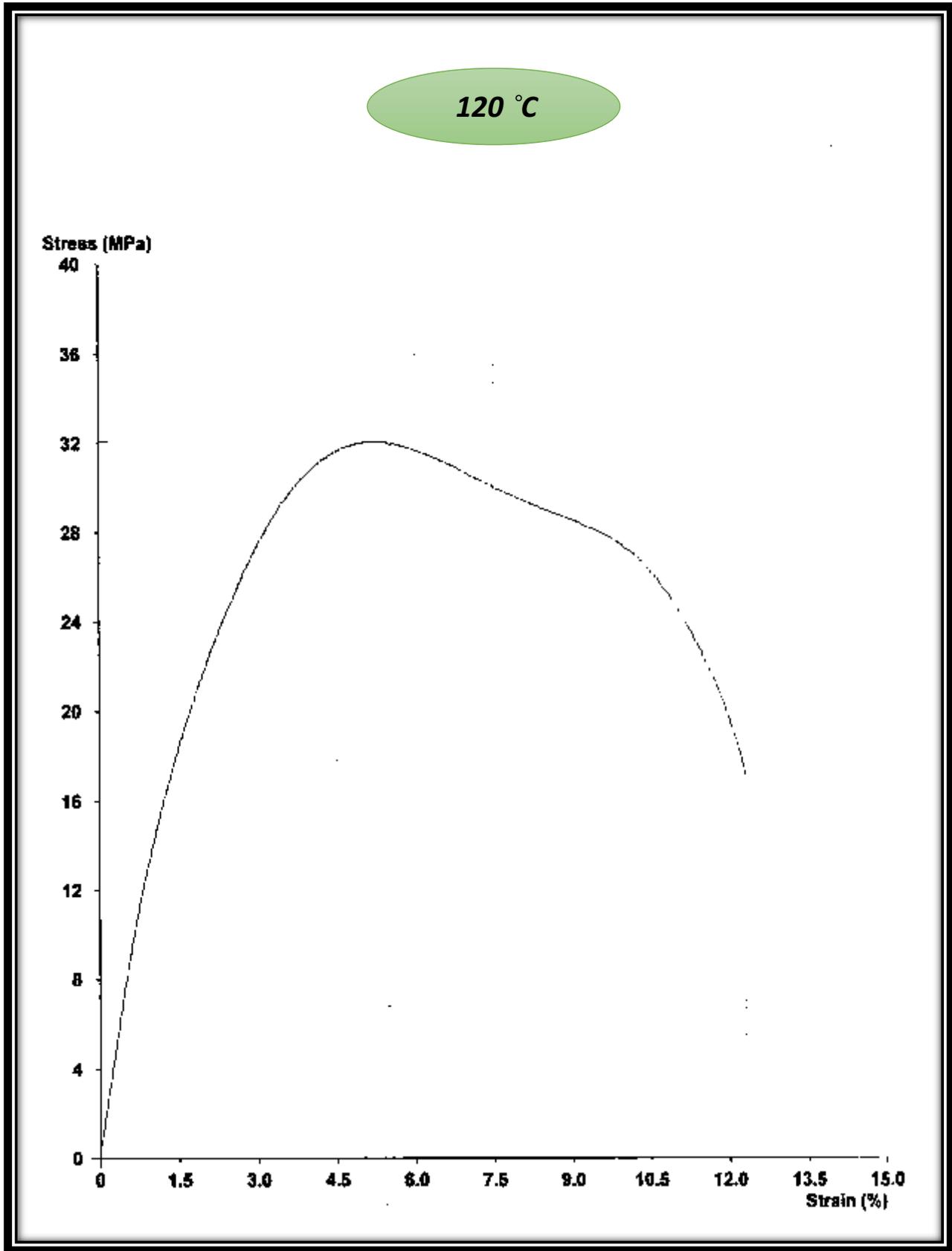
الجدول (8-4) النتائج التي تم الحصول عليها من منحنى (الاجهاد – الانفعال).

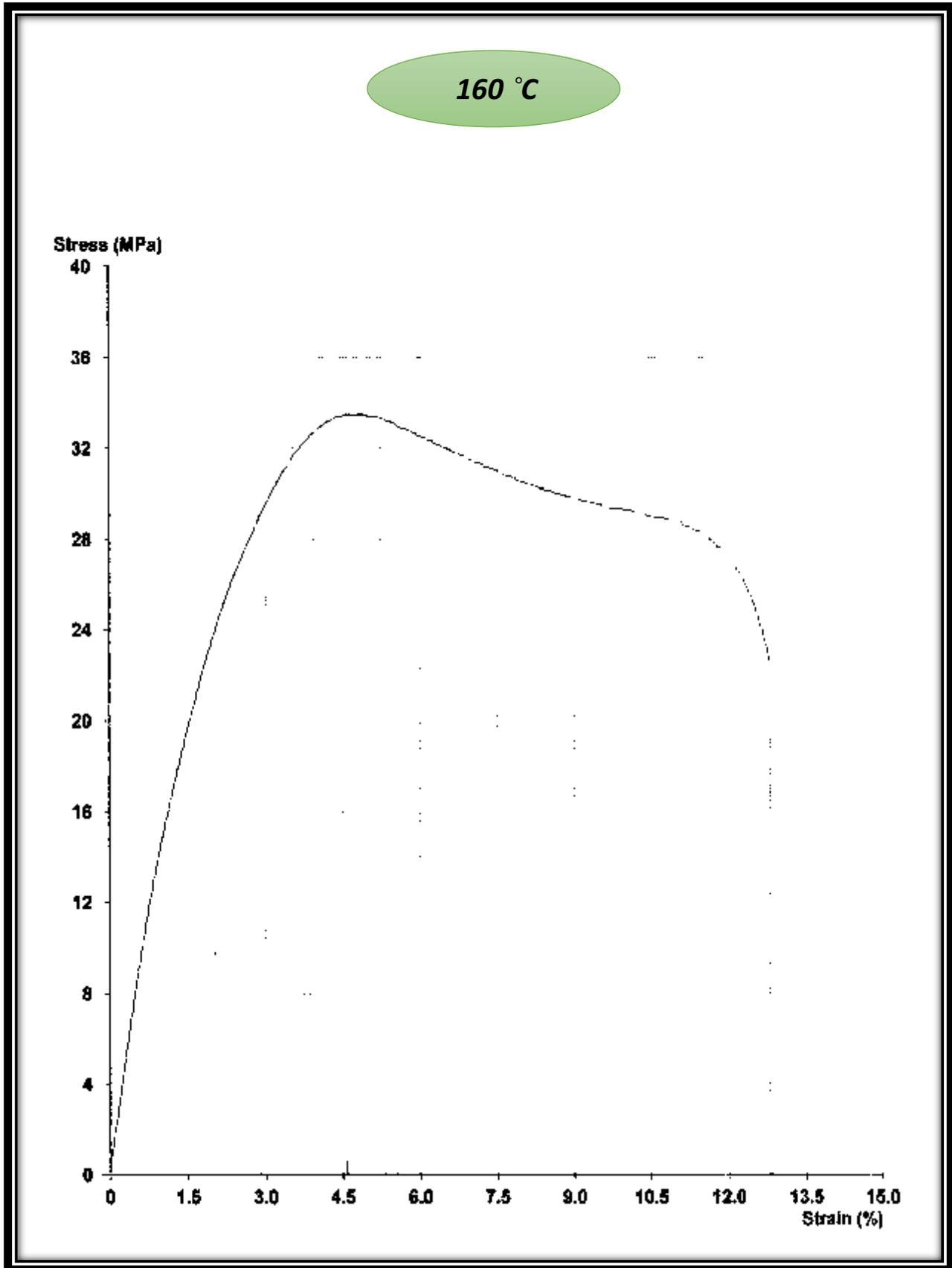
T(°C)	Young Modules (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Stress at Break point(Pa)	Strain at Break point(%)
25	20	37.08	550	9.15
40	17.78	33.75	530	8.8
80	70.5	33.7	850	38
120	17.02	32.1	470	5.2
160	16	33.48	460	4.9
200	14.54	33.36	440	4.7
220	12.9	32.92	376	4.55

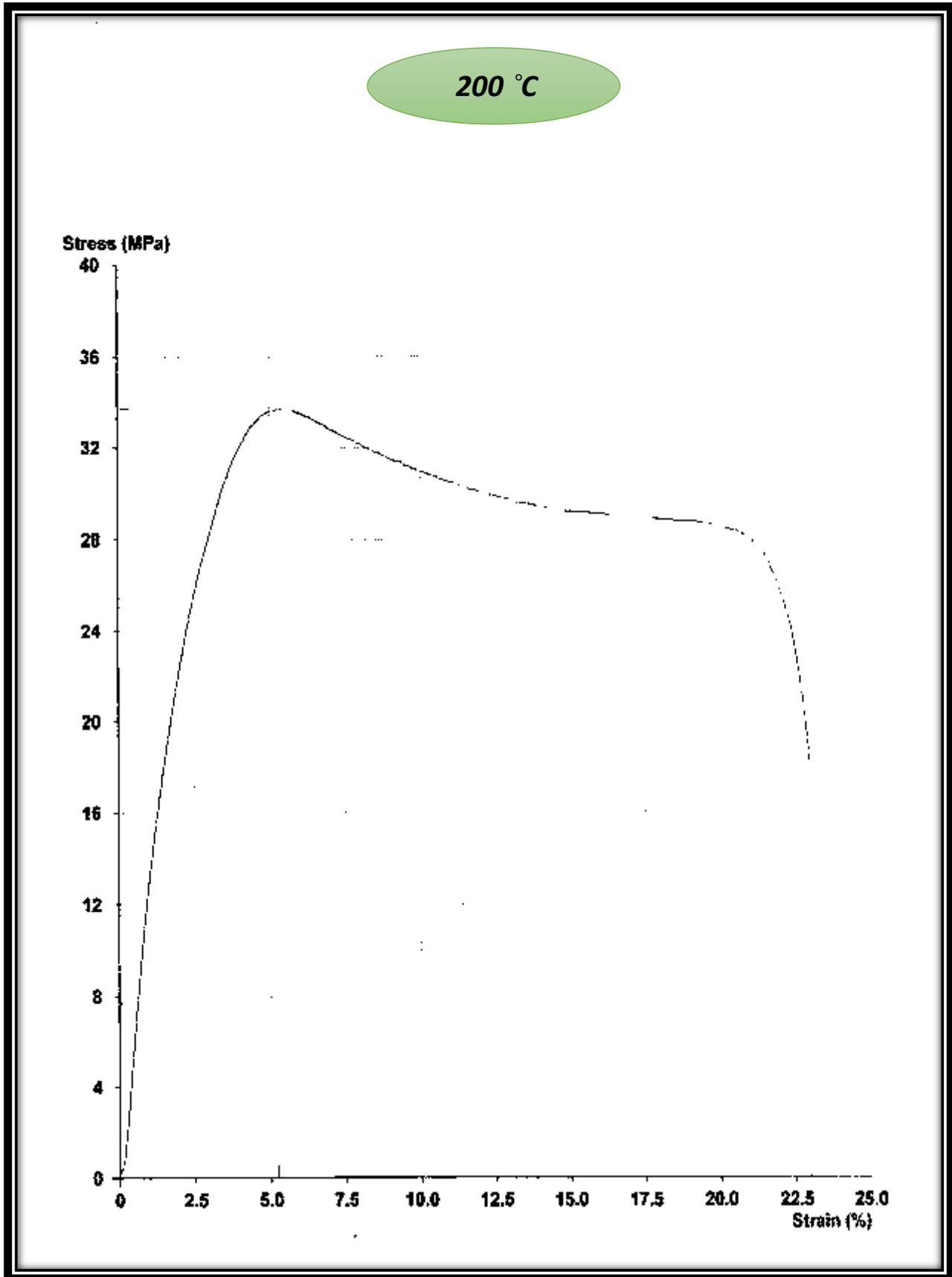


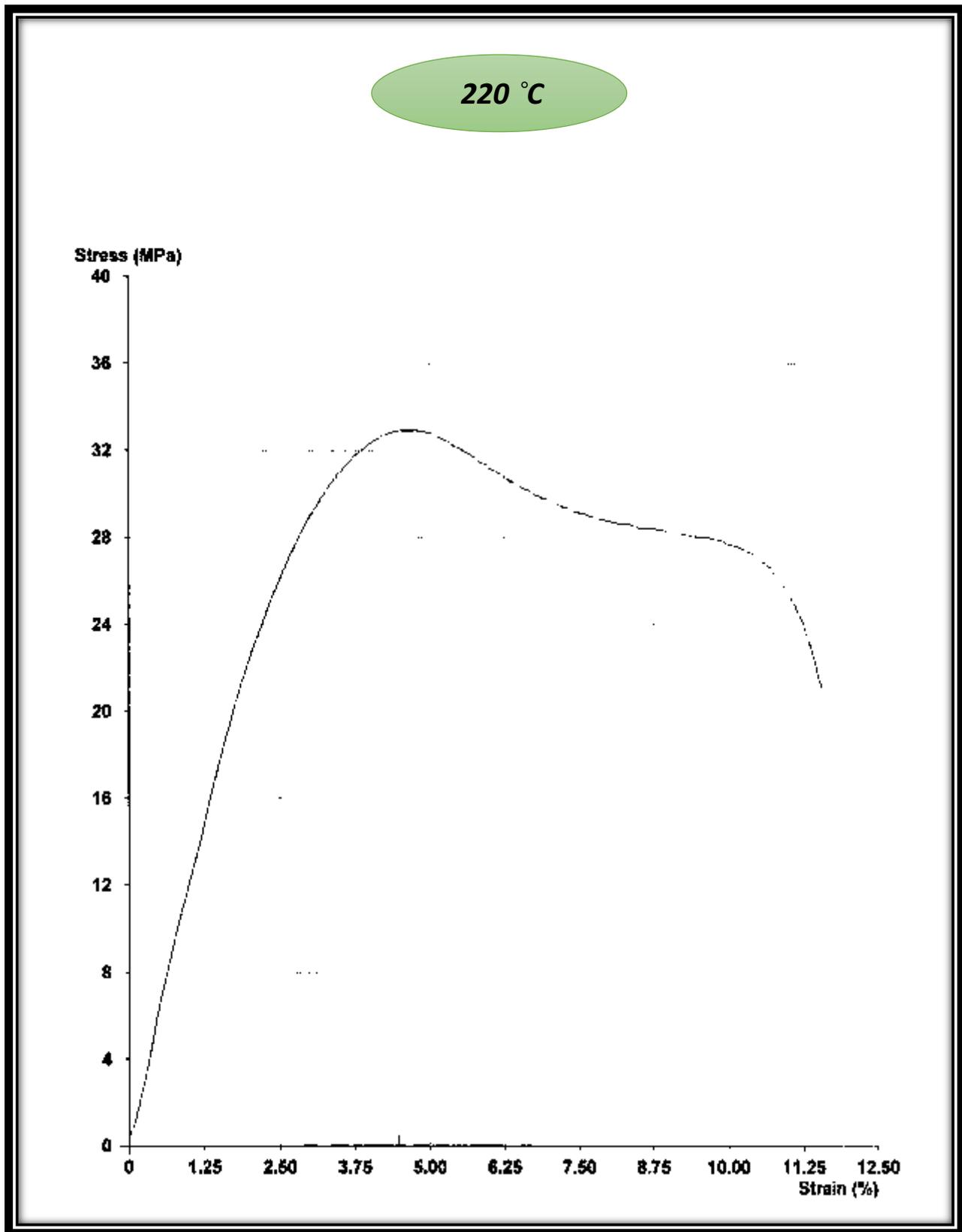












الشكل (6-4) منحنى (الاجهاد - الانفعال) لاختبار الشد ولمختلف الدرجات الحرارية.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من منحنى (الاجهاد-الانفعال) ان قيم منحنى (الاجهاد-الانفعال) تتناقص بارتفاع درجات الحرارة، وذلك لما تسببه الحرارة بشكل مباشر في زيادة الانفعال والذي يتناسب طردياً مع ارتفاع درجات الحرارة، ووجد انه عند زيادة مقاومة انضغاط العينات فإن الجزء المرن من منحنى (الاجهاد-الانفعال) يصبح أكبر إضافة الى ان الفشل يكون هش (Brittle) أكثر.

من خلال الجدول (4-8) نلاحظ ان قيم معامل يونك تتناقص بارتفاع درجات الحرارة، حيث ان زيادة درجات الحرارة تؤدي الى ضعف قوى الترابط بين السلاسل الجزيئية وحدث الانفعال الكبير الذي يسبب انخفاض قيم معامل يونك، وتطبق هذه الميزة لجميع البوليمرات الشبه البلورية [56].

كما نلاحظ ان أعلى قمة لمعامل يونك عند درجة حرارة (80°) والتي بلغت (70.5) وذلك لان عند هذه الدرجة الحرارية سوف تحدث تغيرات كيميائية مما يؤدي الى تحول هذه المادة الى مادة مرنة مطاطية [9].

يتبين من سلوك الاجهاد عند الكسر (Stress at Break) وكذلك الانفعال عند الكسر (Strain at Break) ان ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى انخفاض القيم، ويعود السبب في ذلك الى الفقدان الجزئي لتوجيه (Orientation) السلاسل الجزيئية للبوليمر [82].

(2-2-4) نتائج اختبار الانحاء (Bending Test Result):

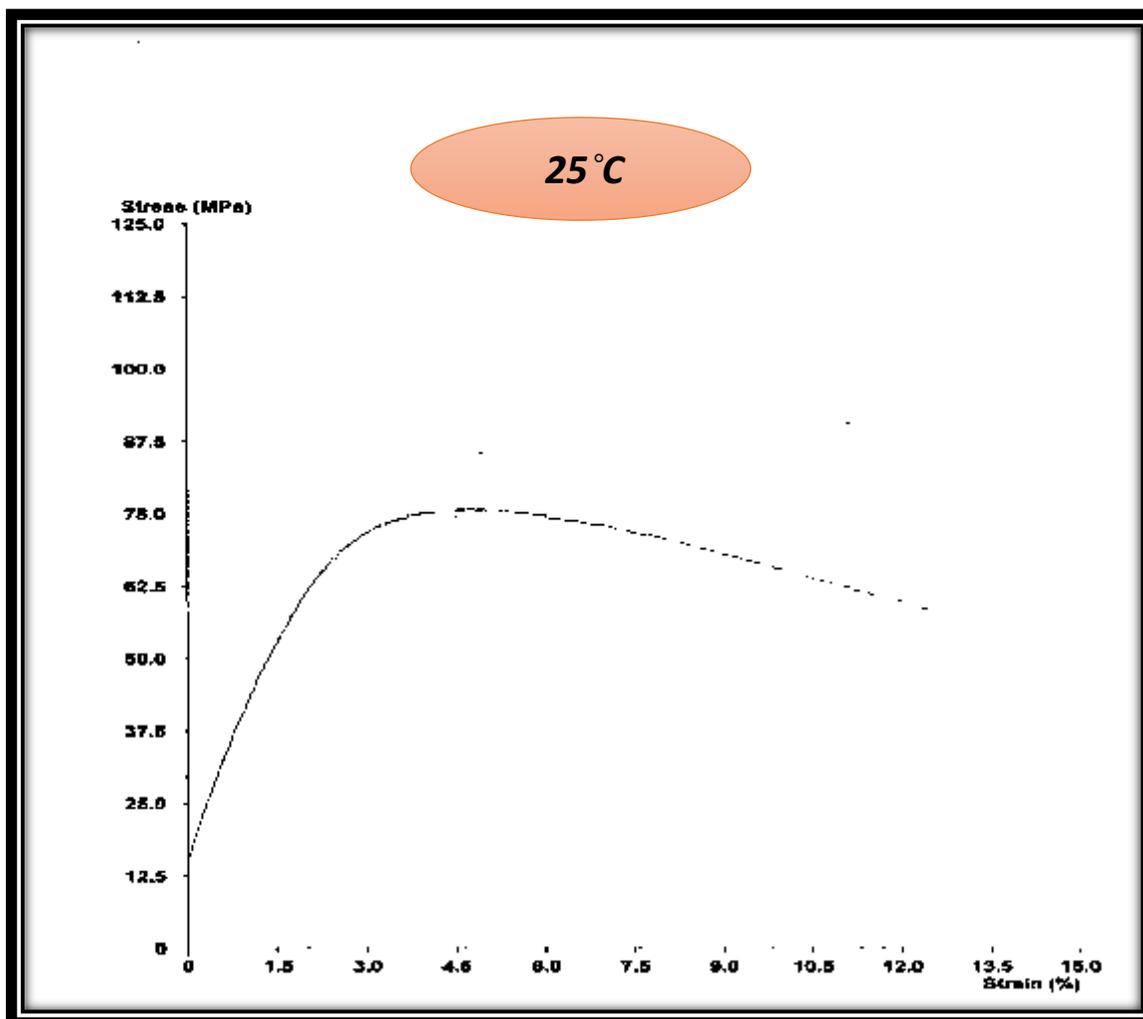
اختبار مقاومة الانحاء يختلف عن اختبار الشد بطبيعة القوى المؤثرة في العينة قيد الاختبار فهنا بدل من قوة الشد فقط ستكون قوة الشد والضغط معاً، ويظهر في الشكل (4-7) والجدول (4-9) وباستعمال المعادلة (2-16) متانة الانحاء (Flexure Strength) كدالة لدرجة الحرارة للبوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃).

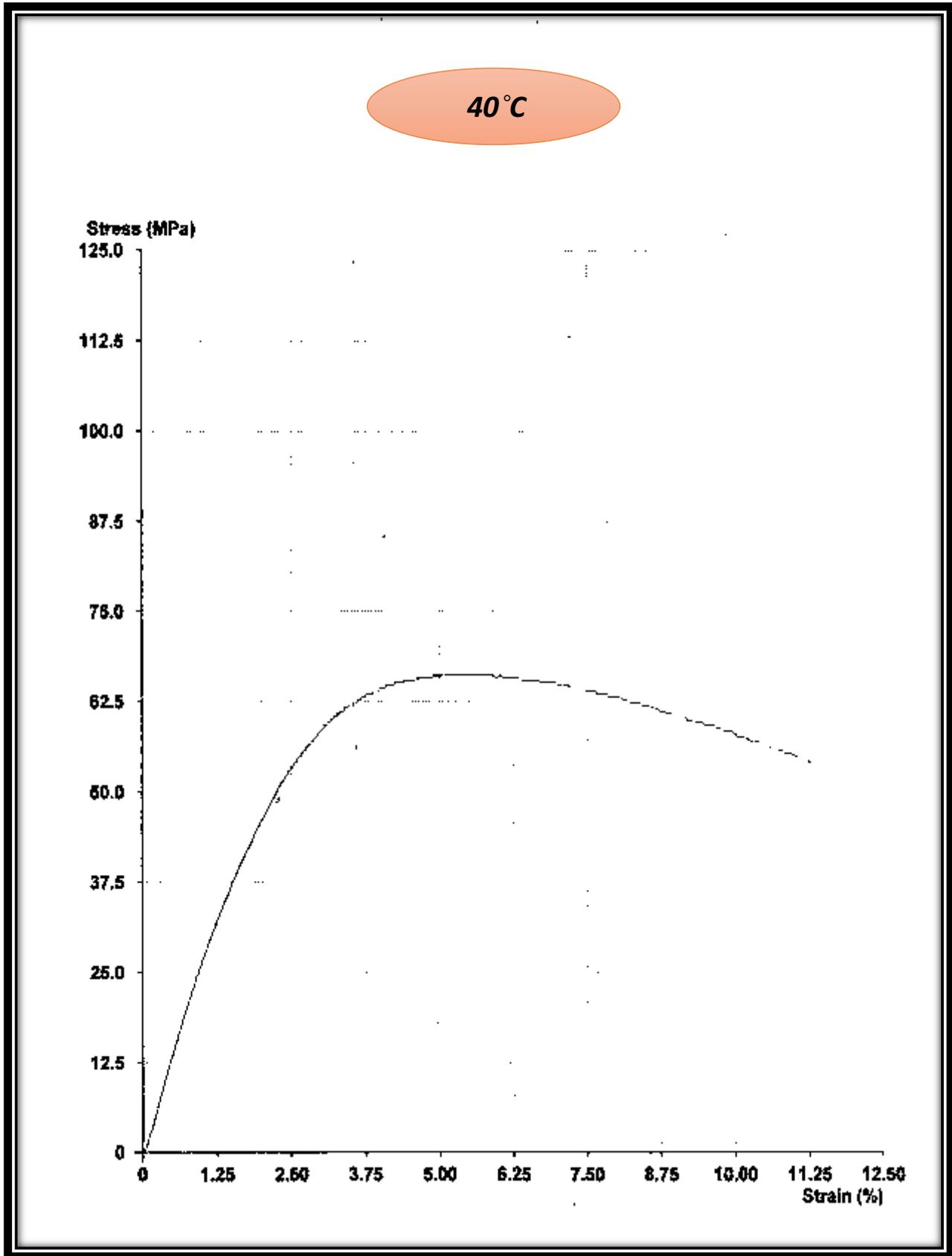
ويلاحظ من الشكل والجدول ان متانة الانحاء (F.S) تتغير تبعاً لظروف التسخين، وذلك بسبب تأثير مادة الكالسايت (CaCO₃) على البوليمر، حيث ان متانة الانحاء (F.S) تتغير بارتفاع درجات الحرارة، وقد يعزى سبب ذلك ان زيادة درجة الحرارة في النماذج تؤدي الى ضعف قوى الترابط بين السلاسل الجزيئية لمادة الأساس، لذا تصبح مرنة ويحدث فيها انفعال كبير مما يؤدي الى انخفاض متانة الانحاء [97]. ولكن عند درجة حرارة (80°) كانت قيمة متانة الانحاء أعظم ما يمكن حيث بلغت قيمتها (650) ولنفس السبب المذكور آنفاً.

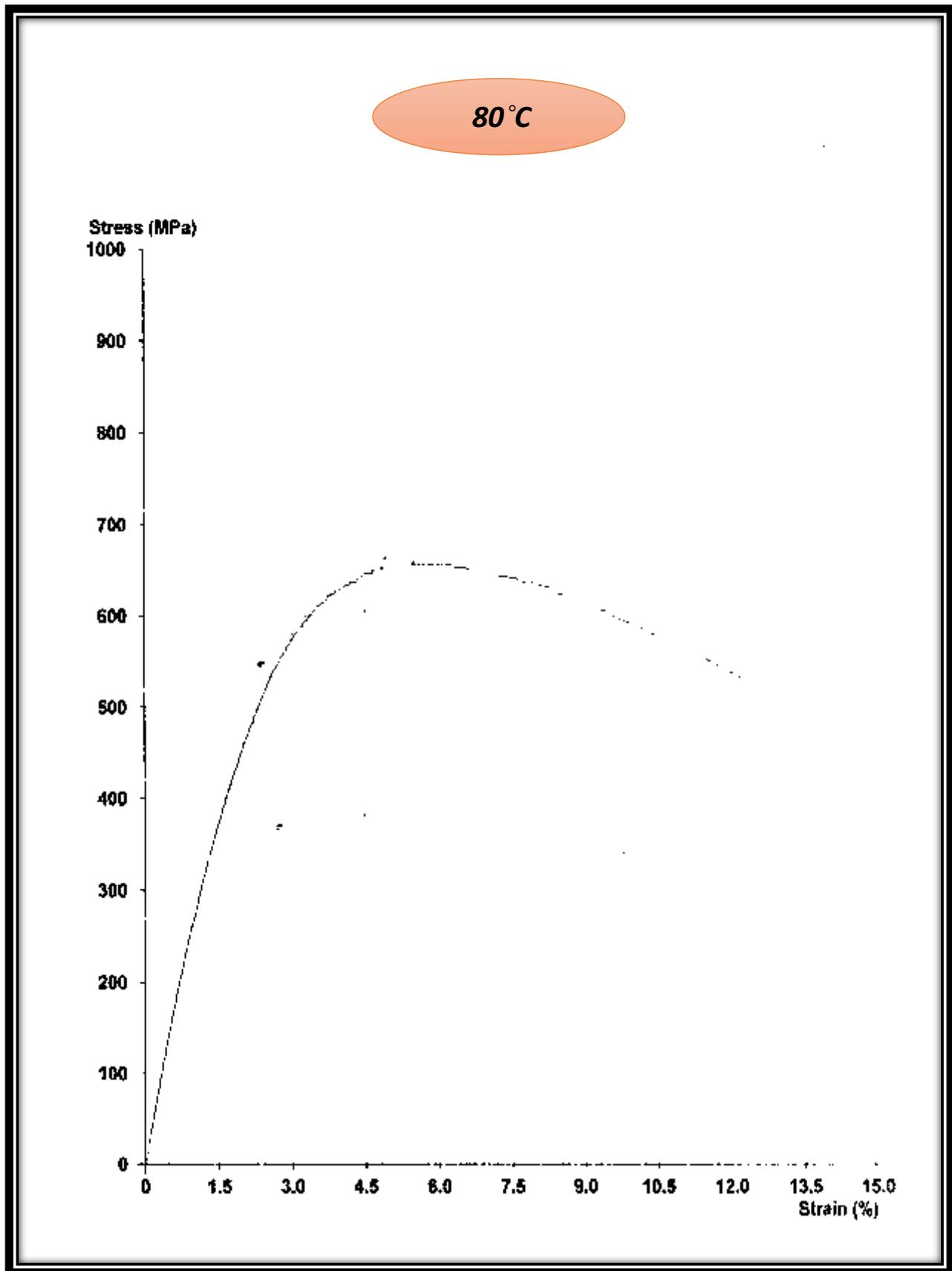
وكذلك يعزى سبب اختلاف قيم متانة الانحاء الى انه يوجد اختلاف في الاواصر التي تربط بين السلاسل الجزيئية وهذا هو سبب من أسباب تغير قيم متانة الانحاء بارتفاع درجات الحرارة. [34]

الجدول (9-4) يوضح قيم متانة الانحناء الدالة لدرجة الحرارة.

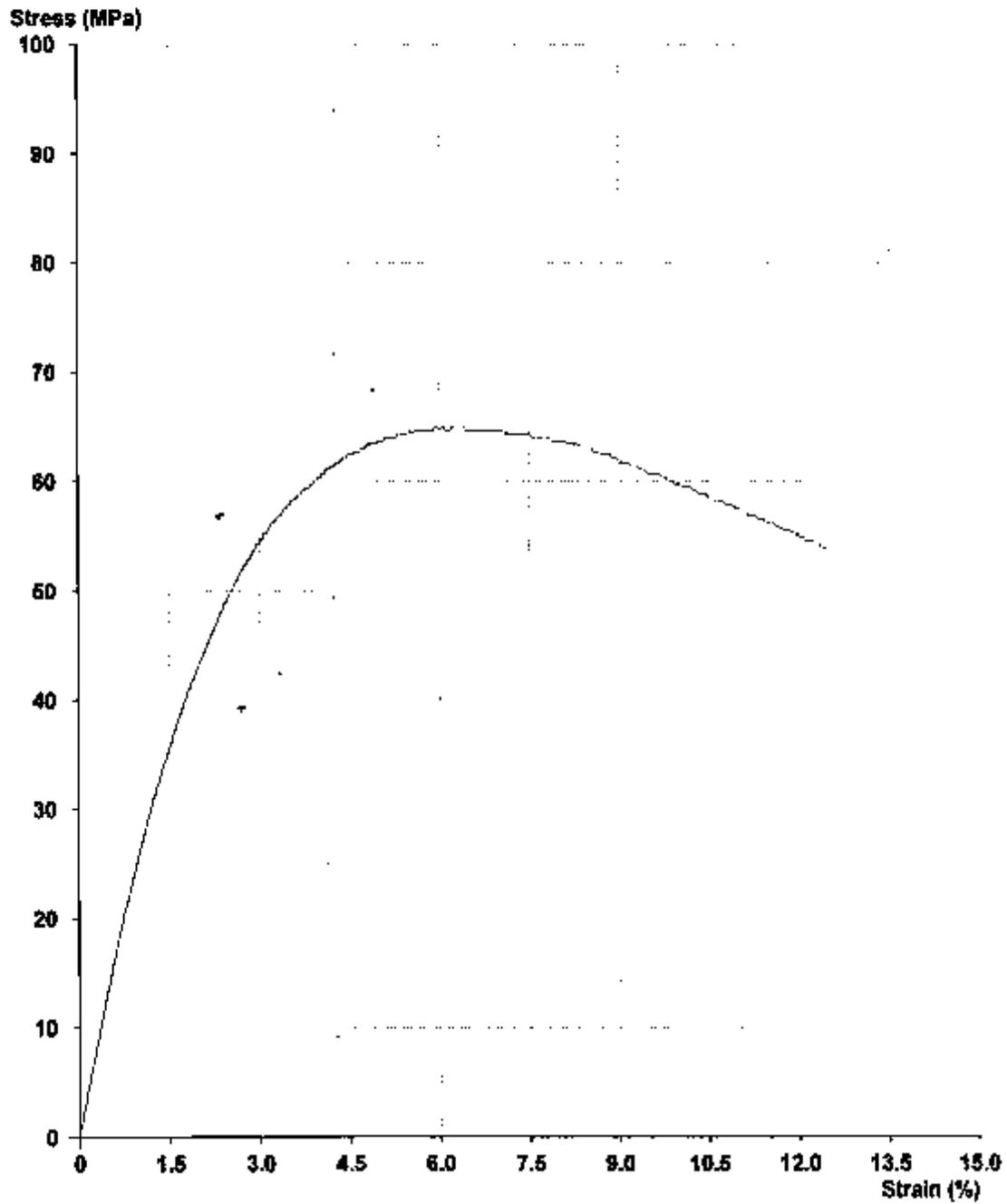
T(°C)	F.S (MPa)
25	76.1
40	66.3
80	650
120	65
160	73.5
200	62.2
220	63

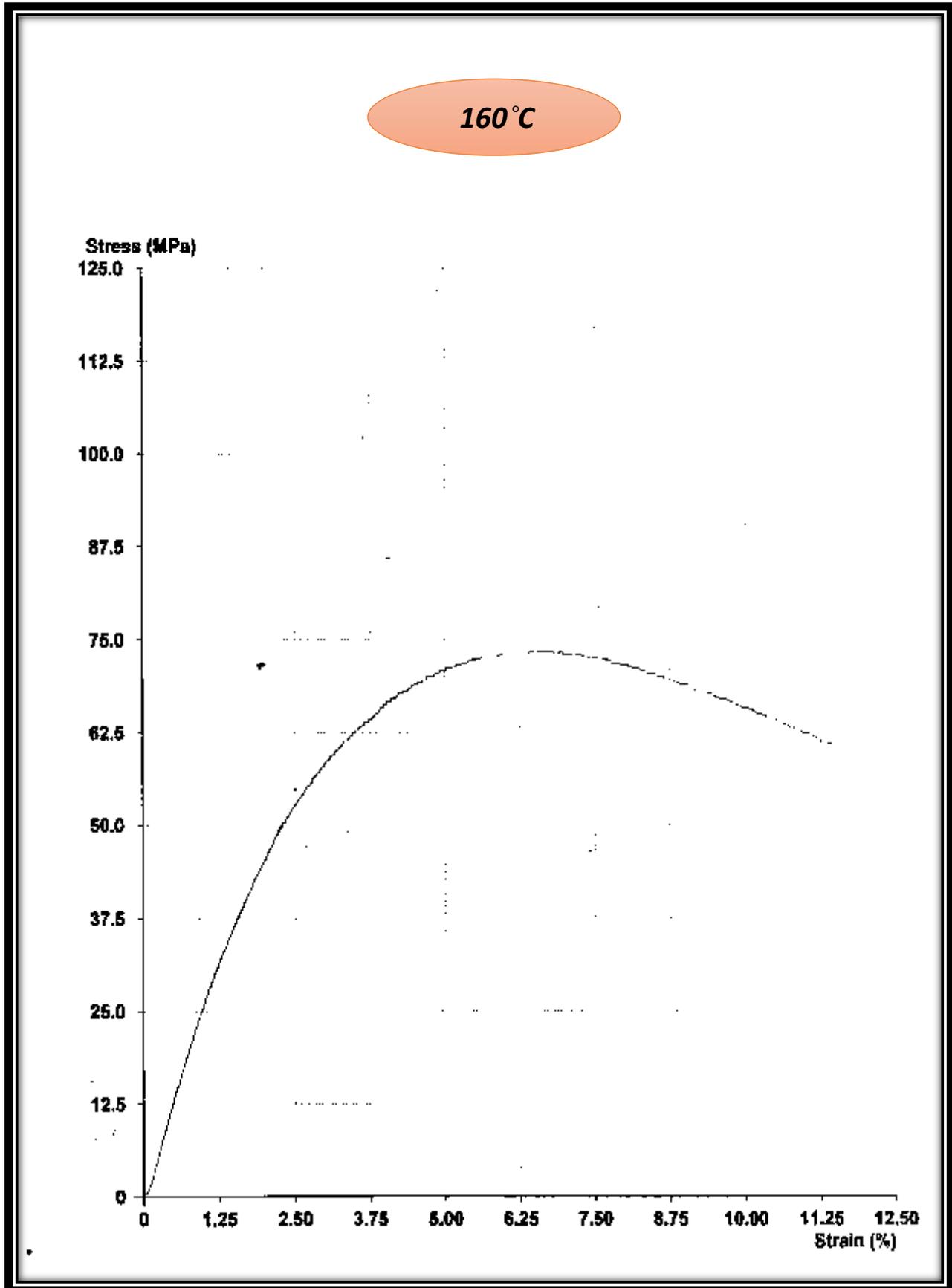


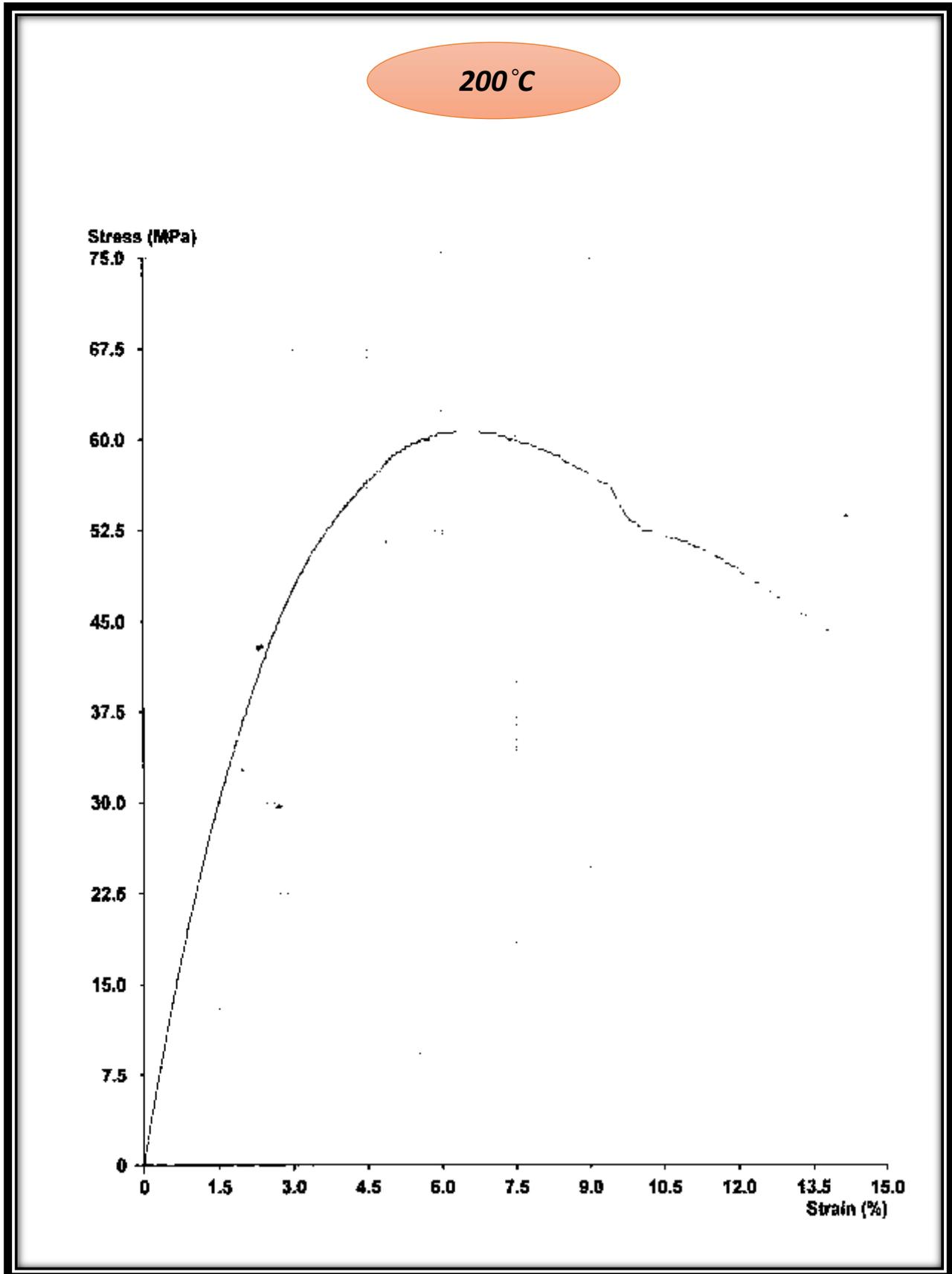


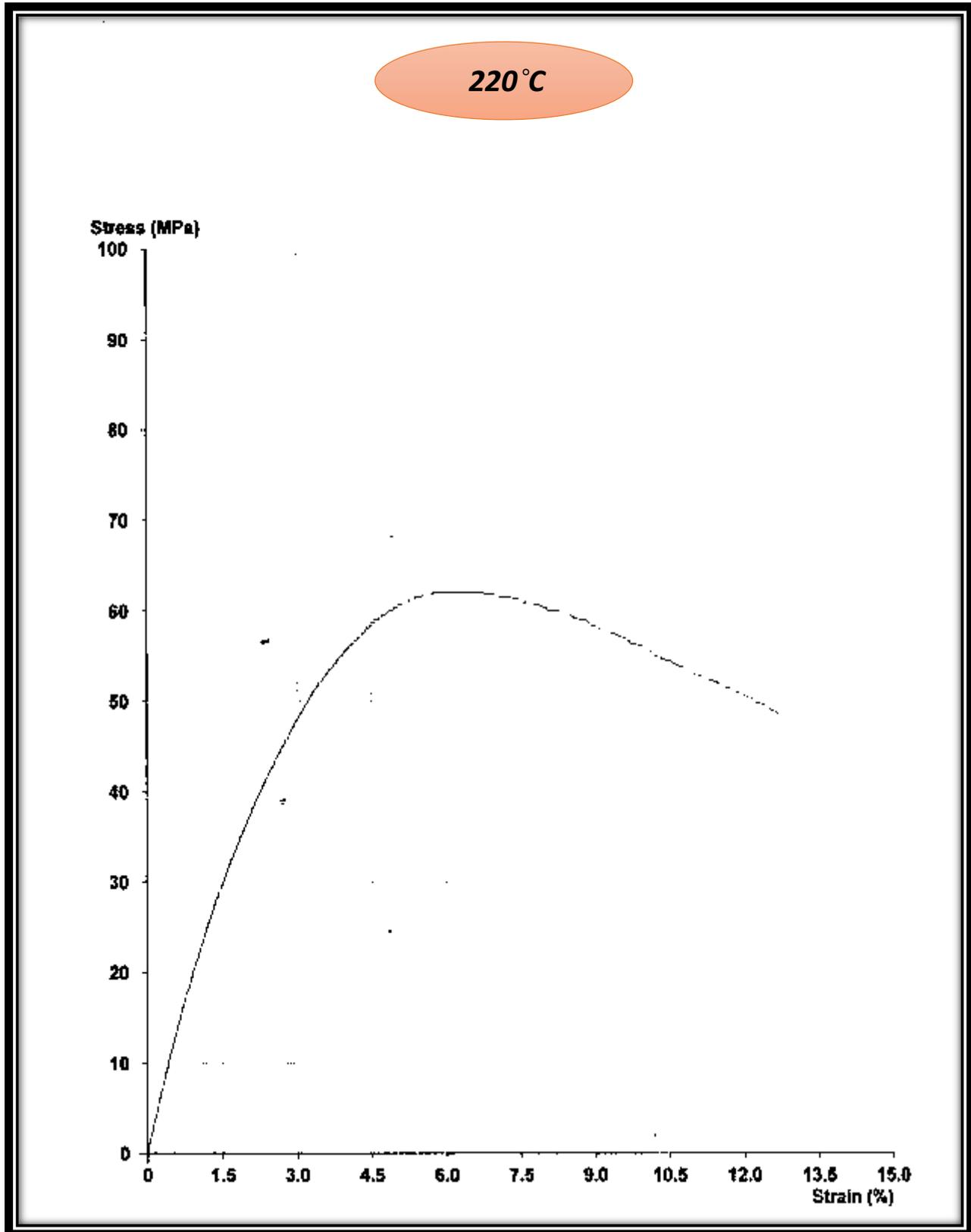


120 °C









الشكل (7-4) منحنى (الاجهاد - الانفعال) لاختبار الانحناء ثلاثي النقاط ولمختلف الدرجات الحرارية.

(3-2-4) نتائج اختبار الصلادة (Hardness Test Result):

ان اختبار الصلادة تعطينا فكرة جيدة عن متانة وتماسك المادة البوليميرية من خلال استخدام احمال صغيرة ويعد هذا الاختبار من الاختبارات الميكانيكية غير الاتلافية، حيث يستخدم جهاز يحتوي على راس صلد ودقيق وذلك لسهولة تغلغله في المادة البوليميرية المستخدمة. ويظهر في الجدول (4-10) تأثير درجة الحرارة على صلادة المادة المترابكة (PVC/CaCO₃)، حيث يلاحظ عند تعرض العينات للدرجات الحرارية المذكورة انفا ولمدة 40 دقيقة بأن قيم الصلادة قد انخفضت بارتفاع درجات الحرارة، ويعزى سبب ذلك الى الحقيقة ان الصلادة هي مقياس للتشوه اللدن (Plastic Deformation) الذي يمكن ان تعاني منه المادة تحت تأثير اجهاد خارجي مسلط عليها وكذلك ارتفاع درجات الحرارة أدت الى زيادة مرونة المادة بسبب حركة الوحدات الابتدائية وارتخاء الاواصر بينهما وهذا يؤدي الى اضعاف مقاومتها للتخدش والغرز [98]. ونلاحظ ان الخواص الميكانيكية التي تم اجراؤها في هذا البحث تنخفض جميعها بارتفاع درجات الحرارة وهذا يتوافق مع الباحث مصطفى زيد [42].

الجدول (4-10) يوضح قيم صلادة شور (D) للبوليمر المترابك (PVC/CaCO₃) دالة لدرجة الحرارة.

T(°C)	Hardness Shore (D)
25	22.5
40	21.3
80	19
120	19.2
160	18.9
200	18.7
220	16.6

(3-4) نتائج اختبار التوصيلية الحرارية (Thermal Conductivity Result):

ان التوصيلية الحرارية في المواد العازلة الصلبة تحدث بوساطة الفونونات حيث تعد الناقل الوحيد للطاقة الحرارية فعند الدرجات الحرارية العالية تؤدي الفونونات الدور الرئيسي في عملية التوصيلية الحراري لجميع أنواع المواد الصلبة [30].

تم حساب التوصيلية الحرارية لكلا النوعين من البوليمر المتراكب (PVC/CaCO₃) و مسحوق بوليمر بولي فينيل كلوريد النقي باستخدام المعادلتين (2-17) و(2-18) كما هو موضح بالشكلين (4-8) و (4-9) على التوالي، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها والمتمثلة بالجدول (4-11)، وجد أن التوصيلية الحرارية لكلا النوعين من البوليمر تقل بارتفاع درجات الحرارة نتيجة لصنع البوليمر المتراكب من قبل الشركة المصنعة على شكل طبقات (Layers) حيث يؤدي الى انخفاض التوصيلية الحرارية نتيجة لتقييد حركة الفونونات في مادة الكالسايت (CaCO₃) خلال المواد البوليميرية العازلة، ومن خلال الجدول (4-10) يمكن ملاحظة ان متوسط قيمة التوصيل الحراري لهذه العينات هو اقل من (0.45W/m.K) والتي تعكس مقاومة عالية من تلك المواد لنقل الحرارة، وهذا يعني انها ستستخدم كعوازل حرارية، وان الانخفاض في التوصيلية الحرارية يرجع الى انخفاض سرعة الفونون وعدم امتلاكها الالكترونات الحرة كما هو موضح بالشكلين المذكورين [36].

الجدول (4-11) يوضح انخفاض التوصيلية الحرارية بارتفاع درجات الحرارة.

Type	T(°C)	K (W/m.K)
PVC/CaCO ₃	25	0.0034254
	40	0.00240229
	80	0.00162698
	120	0.00135069
	160	0.00103062
	200	0.00085524
	220	0.00068789
Pure PVC	25	0.01600684
	40	0.01185931
	80	0.00377101
	120	0.00184148
	160	0.00102216
	200	0.00102216
	220	0.00043457

ان عدم الانتظام في البنية البلورية وكذلك وجود الفراغات بين السلاسل الجزيئية يؤدي الى جعل عملية انتقال الطاقة الحرارية من طرف الى آخر عبر المادة البوليميرية عملية صعبة. [99]

(4-4) الاستنتاجات (Conclusions):

- من خلال عمل بحثنا هذا يمكن ان نلخص اهم الاستنتاجات التي توصلنا اليها بالنقاط الاتية:
1. ان ارتفاع درجات الحرارة يؤدي الى تغير في المواقع البلورية للبوليمر المتركب.
 2. تبين من خلال النتائج الموجودة في هذا البحث بان درجة التبلورية (degree of crystallinity) للبوليمر المتركب (PVC/CaCO₃) تزداد عن مسحوق بولي فينيل كلوريد النقي بارتفاع درجات الحرارة وذلك بسبب تأثير مادة الكالساييت (CaCO₃) مما يؤدي الى تغير في مواقعها البلورية.
 3. يلاحظ من خلال نتائج مسعرية المسح التفاضلي (DSC) بأن قيمة المحتوى الحراري (ΔH) للبوليمر المتركب (PVC/CaCO₃) أعلى من قيمة المحتوى الحراري لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي مما أدى الى ان درجة التبلورية تقل عند مسحوق بولي فينيل كلوريد النقي عنها للبوليمر المتركب باختلاف درجات الحرارة.
 4. جميع الخواص الميكانيكية والتي تضمنت كل من: اختبار الشد (tensile test)، اختبار الانحناء (Bending Test) واختبار الصلادة (hardness test)، تقل بارتفاع درجات الحرارة.
 5. تزداد التوصيلية الحرارية لمسحوق بولي فينيل كلوريد النقي عنها للبوليمر المتركب وذلك بسبب طريقة تصنيع البوليمر المتركب من قبل الشركة المصنعة على شكل طبقات (Layers).

(5-4) الدراسات المستقبلية (Suggestions for future work):

1. دراسة تأثير الظروف المناخية على الخواص الميكانيكية والتركيبية لبوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC).
2. دراسة تأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) وكذلك الأشعة تحت الحمراء (IR) على خصائص المواد المتراكبة قيد البحث.
3. دراسة تأثير أوساط مائية مختلفة مثل ماء المطر والماء المالح على البوليمر النقي والمتراكب مع إجراء اختبارات مختلفة.
4. تدعيم بوليمر بولي فينيل كلوريد (PVC) بمواد نانوية ودراسة تأثير ذلك على الخصائص المختلفة له.

المصادر

REFERNECES

References

- 1- F.M. Ashby, R.W. Messler, R. Asthana, E.P. Furlani, R.E. Smallman, A.H. Ngan, J. Roy and N. Mills "**Engineering Materials and Processes Desk Reference**" 1st edition, Butterworth-Heinemann, USA, (2009).
- 2- M.C.Gupta and A.P.Gupta, "**Polymer Composite**", New Age International LTD. Publishers, (2005).
- 3- F. Belme, "**Basics of Polymers Science**", ed. University of Mousel. College of Science (1971).
- 4- V.Raphanvan "**Material Science & Engineering a first Course**", 2nd, Prentice -Hall of India Private Limited, New Delhi, (1979).
- 5- R. J. Young and P. A. Lovell, "**Introduction to Polymers**", CRC Press; 2nd edition, (1991).
- 6- C.Kiparissides, G.Daskalakis, DS.Achilias and E.Sidiropoulou, "**Dynamic simulation of industrial poly (vinyl chloride) batch suspension polymerization reactors**", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol(36), No(4), pp. 1253-1267, (1997).
- 7- J. Fauvarque , "**Pure and APPLIED Chemistry**", Journal chlorine industry vol(68), No(9), pp. 1713-1720, (1996).
- 8- G. Adam and H. A. Kashif Al-Ghita'a, "**Chemistry and Technology of Polymer**", Basra University, (1983).
- 9- W. Bolton, "**Engineering Material Technology**", 3rd edition, Great Britain, (1998).

- 10- P. Xu, D. Zhou and D. Zhao, “**Studies of the Thermal Stability of Poly(vinyl chloride) Influence of Light on the Thermal Stability of PVC**”, Journal of Polymer European, Vol(25), No(6), pp.575-579, (1989).
- 11- L. Jian, Z. Dafei and Z. Deren, “**The Photo-degradation of PVC: Part II-Structural Changes in PVC Chains**”, Polymer. Degradation & Stability, Vol (31), pp.1-7, (1991).
- 12- Department of Defense Hand Book, “ **Composite material Hand Book**”, Polymer Matrix Composite, Vol(1), U.S.A.,(2002).
- 13- J.Wright and L. Mathias , " **Physical Characterization of Wood & Wood - polymer composites** " , Journal of APPLIED Polymer Science , Vol(48), No(12), pp.2225 - 2239, (1992).
- 14- سلوان بهنام عبد الاحد الساعور "دراسة الخواص الميكانيكية لمواد مركبة باستخدام اليف الزجاج والكفلر" رسالة ماجستير، قسم المكائن والمعدات، الجامعة التكنولوجية (1998).
- 15- Bryan Harris “ **Eengineering composite Material**” Institute of Materials London, (1999).
- 16- A.L.Demain and S.Sanchez, “**Microbial drug discovery: 80 years of progress**” The Journal of Antibiotics, Vol(62), No(1), pp.5-16, (2009).
- 17- R.J.Ehrig, “**Plastics recycling: products and processes**”, Hanser Publishers, New York, (1992).
- 18- K .Endo, “**Synthesis and structure of poly (vinyl chloride)**”, Journal Progress in Polymer Science, Vol(27), No(10) ,pp. 2021-2054, (2002).
- 19- H. Bockhorn, A. Hornung and U. Hornung, “**New mechanistic aspects of the dehydrochlorination of PVC-aPplication of dehydrochlorination to plastic mixtures and electronic scrap**”, Journal

- Combustion Science and Technology, Vol (134), No (1-6), pp. 7-30, (1998).
- 20- Y.Saeki and T.Emura, “**Technical progresses for PVC production**”, Journal of Progress in Polymer Science, Vol(27), No(10), pp. 2055-2131, (2002).
- 21- Gaggione Sas, Matiere Plastique Nathan – September, (2007).
- 22- I.Hussain, S.Hamid and H.Khan, “**Polyvinyl Chloride Pipe Degradation Studies in Natural Enviroment**” Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol(1), No(3), pp. 137–141, (1995).
- 23- S. Raghi, R. Zahran and B. Gebril, “**Materials Letters Mater Lett**”, Vol(46), No(6), pp. 332342, (2000).
- 24- Chakrabarti and Chakraborty, Journal of APPLIED Polymer Science APPI Polymer Sci, Vol(102), No(4), pp. 3698-3703, (2006).
- 25- A. Căilean¹, D. Sutiman¹, I. Crepescu, C. Croitoru and D.Mareci, Materiale Plastice, Vol(44), No(4), pp.294-297, (2007).
- 26- H.Haddadi and M. Famili, “**A reactive Blending Method for Preparation of Polyvinyl Chloride/Thermosetting Polyurethane Blends**” Journal Polymer plastics Technology and Engineering, Vol(47), No(3), pp. 255-263, (2008).
- 27- I.Unar, S.Soomro and S. Aziz, “**Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinyl Chloride Resin**” Journal Pak.J. Anal. Environ. Chern. Vol (11), No (2), pp. 44-50, (2010).

- 28- H. S.Mohamed, M. Y.Hussein, S M.Abbas and S.A. Kassid, “**Studing the Effect of glass addition on the Physical Properties of PVC/PMMA Blends**” Kufa, journal of Engineering, Vol (3), No(1), pp. 26-36, (2011).
- 29- M. H. Awham and Z. M. Salih, “ **A Study of some Mechanical Behavior on a Thermoplastic Material**”, Journal of Al-Nahrain University, Vol.143, (2011).
- 30- بلقيس محمد ضياء، إبراهيم رمضان عاكول، يونس خلف جبر، " دراسة التوصيلية الحرارية لمواد بوليميرية متراكبة"، مجلة كلية التربية، المجلد 23، العدد 1، (2011)، ص(274-285).
- 31- M. C. Onyeaju¹, E. Osarolube¹, E.O.Chukwuocha¹, C.E.Ekuma¹ , G. A. J. Omasheye,” **Materials Sciences and Applications**”, Vol. 3, No.1 pp: 240-244, (2012).
- 32- S. Masti and R. Chougale, "**Influence of Polymeric Plasticizer on Mechanical Properties of Poly (Vinyl Chloride) Films**", Journal of Pure and Applied Physics, RRJPAP , Vol(1), No (2), pp. 1-4 , (2013).
- 33- N. R. Kareem, “**Study of Some Thermal And Mechanical Properties of (EP-PVC) Blends And Their Composites In Different Aqueous Mediums**” ,Master Thesis, The School of Applied Sciences, University Of Technology, (2014).
- 34- W. Hamdi, M. Abdul-Nebi and S. Sabah,” **Comparison study of The Mechanical, Thermal and Thermomechanical properties of PVC Turkey Doors**”, Journal Of College of Education, Vol(21), No(90), (2015).

- 35- Z. M. Ali," **Improvement of Some Physical Properties of (PVC/SiO₂, SiC) Composites**", Master Thesis, University of Technology, (2015).
- 36- S. S. Ahmed, "**Study of the Thermal, Mechanical Properties and Lifetime of PVC Polymer**", Master Thesis, University of Baghdad, College Of Education For Pure Science, Ibn- Al-Haitham, (2015).
- 37- J. N. Hammad and H. W. Qasim, "**Study of weathering effect on the thermal conductivity of polyvinyl chloride before and after silicon carbide addition as packaging materials** ", Iraqi Journal of Physics, Vol(14), No(29), pp. 82-89, (2016).
- 38- S. Rostam, A.K.Ali and F. H. AbdalMuhammad, "**Experimental Investigation of Mechanical Properties of PVC Polymer under Different Heating and Cooling Conditions**", Journal of Engineering, Volume 2016 Article ID 3791417, pp.(2016) .
- 39- B. A. Abdul majeed and Dhilal amer sabar, "**Effect of Kaolinite on the Mechanical Properties, Thermal Properties, Flammability and Water Absorption Percentage of Poly (Vinyl Chloride) Composite**", Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, Vol(18) No(2), pp. 27 – 39, (2017).
- 40- علاء محمد حمزة، " دراسة الخصائص الفيزيائية لخلائط بوليميرية مدعمة بصفائح معدنية والقطن المايكروي "، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية،(2012).
- 41- G.S.Misra, " **Introductory Polymer Chemistry** ", New Age International (p) Limited , publishers , New Delhi , (1993.)

- 42- مصطفى زيد عبدالله، " تحضير متراكبات هجينية ودراسة تأثير درجة الحرارة على بعض الخواص الميكانيكية والفيزيائية "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم (2009).
- 43- L.H Sperling،"Introduction to Physical Polymer Science"، John Wiley And Sons, Inc. (2006).
- 44- F.J. Shackelford, "Introduction Material Science for Engineers" University Of Califon By Person Enduction ,(2009).
- 45- W. D.Callister, Jr. "Material of Science & Engineering an Introduction" John Wiley & Son , Inc. (2007).
- 46- رافد حماد خلف، " دراسة الخواص الميكانيكية وبعض الخواص الفيزيائية والحرارية لبعض أنواع البولي اثيلين " ،رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، (2007).
- 47- R. Donald .Askeland & Pradeep p. Phule ,"The Science & Engineering of Material" 4th ed. PWC,(2006).
- 48- M.O.W. Richardson, "Polymer Engineering Composite" APPLIED Science Pub. Ltd. London , (1977)
- 49- أنا أناكر ترجمة د.اكرم عزيز محمد " الكيمياء الفيزيائية للبوليمرات " جامعة الموصل (1984).
- 50- A. Kumar and R.K. Gupta "Fundamentals of polymer engineering"، Second Edition, Marcel Dekker, Inc., USA.(2003) .
- 51- J.R. Fried "Polymer Science and Technology"، Third Edition, Pearson Education, USA, (2014).

- 52- J.V. Narlikar, "**Chemistry PartII**" National Council of Educational Research and Training .(2007) ,
- 53- S. Kalpakjian and S.R. Schmid, "**Manufacturing Processes for Engineering Materials**", fifth Edition, Pearson Education, Vol(12), (2008).
- 54- عمر عبد الله الهزازي، "كيمياء البوليمرات" السعودية، جامعة ام القرى.
- 55- S. Takeo, "**Organic-Inorganic Hybird**", Pure & APple, Vol(67), No(12), (1995).
- 56- R. B. Lutfi, "Study The Effect of Heat Treatment on The Structural and Mechanical Properties For Poly(Tetrofluoroethylene)", Master Thesis, University Of Baghdad, College of Education For Pure Scince, Ibn- Al-Haitham,(2015).
- 57- M.A.Meyers and K. Chawal , "**Mechanical Behavior of Materials** " , prentice Hall , Newjersy , (1999).
- 58- رفقة عامر سلمان، "دراسة الخواص الميكانيكية والحرارية لمتراكب بوليمر عضوي بوليمر لاعضوي"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية العلوم للبنات، (2012).
- 59- هناء محمد الجميلي، "دراسة الخواص الميكانيكية والحرارية للمواد المركبة باستخدام بعض الالياف"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، (2008).
- 60- M. C. Gupta and A. P. Gupta , "**Polymer Composite** " , Published by New Age International (P) Ltd , New Delhi.(2005).
- 61- W. Drivers , "**Plastic Chemistry & Technology** " , Litton Educational Publishing , Inc , Canada.(1979) .

- 62- R. J. Crawford, "**Plastic Engineering**," 2nd Ed., Pergamon Press, U.K .
(1987).
- 63- M. Mohammadzadeh, "**Characterization of Recycled thermoplastic polymers**", master thesis, University of Boras, School of Engineering, SE-501 90 BORAS,(2009).
- 64- K. Al- naimee ,"**The Optomechanical Properties of PMMA and its applications in pressure sensor by using optical fibers**", master Thesis , university of Baghdad , the college of science ,(1989).
- 65- خالد حمدي رزيح، بلقيس محمد ضياء، عدنان رعد احمد، " دراسة خاصيتي الصدمة والصلادة لمواد مركبة من راتنج البولي استر غير المشبع " ،مجلة سر من رأى، المجلد4، العدد10، (2008).
- 66- محمد غازي حمد، " تأثير الماء على مقاومة الصدمة لمتراكبات البولي استر غير المشبع المدعم بالألياف الزجاجية "، مجلة الانبار للعلوم الهندسية، المجلد 5، العدد 2، (2012) .
- 67- ساره خضير طه، " دراسة بعض الخصائص الميكانيكية والتوصيلية الحرارية لمتراكبات النانوية للايوكسي - ثنائي اوكسيد التيتانيوم والالومينا والمتراكبات الهجينة " ،رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية العلوم للبنات، (2014).
- 68- L. Tong, A.P. Mouritz and M.K.Bannis-ter, "**3D Fiber Reinforced Polymer Composite**" EISEVIER Science Ltd.(2000),
- 69- علي إبراهيم الموسوي، " دراسة بعض الخواص الميكانيكية لمادة مركبة بوليميرية مقواة بالألياف " ،مجلة القادسية للعلوم الهندسية، المجلد 2، العدد 1، (2009).
- 70- سيناء إبراهيم حسين الشمري، " قياس معامل يونك، متانة الصدمة والتوصيلية الحرارية لمتراكبات الايبوكسي والبولي استر غير المشبع المدعمة بطبقات هجينية بألياف الكفلر والكاربون " ، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، علوم الفيزياء، (2005).

- 71- مريم زهير عبد الواحد طعمة، " تأثير أكسيد المغنيسيوم وثنائي أكسيد السيليكون على بعض الخواص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات الايبوكسي"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية العلوم للبنات، (2015).
- 72- R. P. Sheldon, " **Composite Polymeric Material**" School of Materials Science Publishing, London, (1982).
- 73- Milton, W. G., "**The Theory of Composites**," Cambridge University Press, (2004).
- 74- سوزان مسعود موسى، " دراسة الخصائص العزلية والبيزو كهربائية لمتراكبات بوليمر- سيراميك (PVC-PZT)", رسالة دكتوراه، جامعة بغداد، كلية التربية ابن الهيثم، (2005).
- 75- كرار امين قدوري، " تحضير (SnO₂) النانوي ودراسة تأثير التشويب على الخواص التركيبية والبصرية"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، (2015).
- 76- احمد حامد "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأوكسيد المغنيسيوم (MgO) النانوي المطعم بأيوني السيريوم والحديد المحضر كيميائيا"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، كلية العلوم، (2016).
- 77- عمار عيسى عباس، " دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية والمغناطيسية للفرايت النانوي ذات التركيب المغزلي (Ni_xCu_{0.2}Zn_{0.8-x}Fe₂O₄) المحضر بطريقة السول – جل ذات الاحتراق الداخلي"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، (2015).
- 78- F. H. Qader, "Structure, Rietveld Refinement Study of BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O₁₉ ferrite using powder XRD analysis", Ibn Al-Haitham Jour. For pure, Vol(27), No(2), pp. 70-77, (2014).
- 79- T.R. Crompton "Polymer Reference Book" iSmithers Rapra PublishingUK, (2006).

- 80- M.A. Mohammed "Investigation of unit cell crystallinity and mechanical properties for polymer ", Ph.D Thesis, university of Baghdad College of pure science Ibn-Al haytham.(2006) .
- 81- مصطفى عبد الكريم جهاد، " تحضير ودراسة متراكبات بوليمرية مدعمة من نوع PMMA/Graphene و PMMA/ZnO النانوية "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، (2015).
- 82- مي عبد الستار محمد نجيب، " البحث في خلية الوحدة ودرجة التبلور بطرائق مختلفة للبوليمر PET و PBT وتأثيرها على منحنيات الاجهاد – الانفعال "، رسالة دكتوراه، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم، (2005).
- 83- سارة زاير عكار، " دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمتراكبات مبنية على أساس خليط بوليمري "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم، (2011).
- 84- مريم أسامة عبد الكريم، " دراسة الخواص الميكانيكية والسلوكيات الديناميكية لمتراكبات منفردة وهجينة "، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة – ابن الهيثم، (2015).
- 85- علي حسن رسن هذال العزاوي، بلقيس محمد ضياء الدباغ وسلام حسين علي الحداد، " تأثير درجة الحرارة والمحاليل الكيميائية على قيم معامل المرونة لمواد متراكبة وهجينية "، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 28، العدد 13، (2010).
- 86- وسن كامل حسن، " دراسة بعض الخواص الميكانيكية لمادة متراكبة ذات أساس بوليمري بمالنات سيراميكية "، مجلة جامعة كربلاء، المجلد 11، العدد 1، (2013).
- 87- W. C Young and R. G. Budynas, "Roark's Formulas for Stress and Strain," 7th Ed, McGraw-Hill, Companies, Inc., pp.851.(2002)
- 88- بلقيس محمد ضياء الدباغ وحسن طلال جعفر، " دراسة تأثير عوامل الربط (بولي فينيل الكحول) و(اللجنين) على الخصائص الميكانيكية لمواد بوليميرية متراكبة "، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 34، الجزء (B)، العدد 2، (2016).

- 89- خالد رشاد الراوي، رفقة عامر سلمان، "دراسة بعض الخواص الميكانيكية لمتراكب Epoxy (MgO) -"، مجلة جامعة النهرين، المجلد 17، العدد 1، (2014)، ص(10-14).
- 90- هدى جبار عبد الحسين، "مقاومة البلى لخلائط بوليمرية متصلة حرارياً"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية، (2008).
- 91- D. Kopeliovich, "**Shore (Durometer) Hardness Test**," Subs & Tech, last modified: 28 Apr, (2012).
- 92- D. Hull, "**An Introduction to Composite Materials**", 1st ed., Cambridge university Press, U.K., (1981).
- 93- حياة خلف حميد، "دراسة الاختبارات الميكانيكية والسلوكية لمادة راتنج البولي استر المدعم بالألياف"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم، (2008).
- 94- نور ظايف حايف، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمترابك النانوي"، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، كلية التربية -قسم الفيزياء، (2015).
- 95- X. Xie, Q. Lie, X.Zhou, Q. Zhang, Z. Yu and Y.Mai, "**Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization**" Polymerr, Vol.(45), No(19), (2004).
- 96- T. Hatakeyama and Z. Liu, "**Handbook of Thermal Analysis**", England, (1999).
- 97- مزهر علي صاحب، "دراسة اختلاف تأثير درجة الحرارة على بعض الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكب من بولي اثلين عالي الكثافة المدعم بألياف الزجاج"، مجلة جامعة النهرين، المجلد 15، العدد3، (2012).
- 98- رولا عبد الخضر عباس، "دراسة التأثير الحراري على الخواص الميكانيكية لمتراكب هجيني"، مجلة جامعة النهرين، المجلد 10، العدد 1، (2007)، ص(11-23).

- 99- انعام وادي وطن، " دراسة بعض الخواص الميكانيكية والحرارية لبولي استر غير المشبع والمدعم بدقائق سيراميكية"، مجلة ديالى، المجلد 37، (2009)، ص(180-197).

Abstract:

In this work, we reported the details of the structural properties which included the X-rays diffraction, and DSC, the mechanical properties which include tensile test, three-point bending test (Bending Test), hardness test and thermal conductivity of the polymers reinforced with calcite (PVC/CaCO₃) (Egyptian production), and pure powder of PVC polymer (K.S.A production) as a function of temperature. These properties were studied at selective temperature gradients, which are:

(25-40-80-120-160-200-220) °C

The structural parameters, which calculated from the xrd data, involving the degree of crystallization, grain size and d spacing. The obtained results showed that the crystallization degree for both types of polymer is decreases with high temperatures; this could be related to the polymer molecules, which are free to shrink during the thermal treatment, and this leads to the freeness of particles to move within the crystalline lattice.

The Grain size of the composite polymer was calculated using (Debye-Scherrer formula) and (Williamson-Hall) method. The results showed that the Grain size using the (Williamson-Hall) equation was smaller than the average Grain size using the (Debye-Scherrer) equation. As well as, the d-spacing of composite polymer (PVC / CaCO₃) was noticed to increase at high temperatures.

The DSC results showed that the degree of crystallinity (X_C) for both polymers decreases at high temperatures.

The results of the mechanical properties of the composite polymer, which was calculated from the tensile test (Young Modules, Stress at Break and Strain at Break), was indicate that all its values decrease with high temperatures, due to the

effect of calcite material (CaCO_3) on the polymer, and also because the heat which is directly causes an increase in the strain, which is directly proportional to the high temperature.

The flexure strength results showed that their values are decrease at higher temperatures, because the increasing in temperature leads to weak bonding between the molecular chains of the matrix material, so it becomes flexible and a great strain occurs, which leads to reduce flexure strength.

As for the hardness test, the results showed that high temperatures lead to decrease the hardness, because increasing the temperature has increased the elasticity of the material, this is because the movement of molecules and break the bonds between them, and this leads to weakening resistance to scratching and stitching.

The results of thermal conductivity test showed that thermal conductivity and for both types of polymer are reduced at higher temperatures, due to the manufacturing manner of polymer by the company in the form of layers, which leads to low conductivity of heat, this is because the restriction of the movement of particles in the calcite material (CaCO_3) within polymeric insulating materials.

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



Study the Effect of Temperature on Some Structural, Mechanical Properties and Thermal conductivity for (PVC/CaCO₃) Composite and Pure Powder of PVC

A thesis

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

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

Presented by

Ali Saad Saleh

(B.Sc. in Physics 2013)

Supervised by

Dr. May A.S Mohammed Najeeb

2017 A.D.

1439 A.H.