



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة بغداد

كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

قسم علوم الكيمياء

## دراسة حرارية لبعض البوليمرات ومتراباتها الجديدة الحاوية على الكبريت والنيتروجين

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم ، جامعة بغداد

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة ماجستير علوم في علوم الكيمياء

من قبل

**فاطمة عبد هاشم**

**(بكالوريوس علوم بنات ، بغداد 2009)**

بإشراف

**الأستاذ المساعد الدكتورة**

**مها طاهر سلطان**

حزيران 2019 م

شوال ١٤٤٠ هـ

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

{اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ \* خَلَقَ  
الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ \* اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ  
\* الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ \* عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ  
يَعْلَمُ }

صدق الله العلي العظيم

(سورة العلق / الآيات ١-٥)

## إقرار المشرف

أشهد ان اعداد هذه الرسالة الموسومة (دراسة حرارية لبعض البوليمرات ومترابكاتها الجديدة الحاوية على الكبريت والنيتروجين) والتي قدمتها طالبة الماجستير (فاطمة عبد هاشم) تم بإشرافي في قسم علوم الكيمياء كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم, جامعة بغداد وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء.

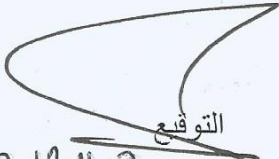
  
التوقيع

الاسم: أ.م.د.مها طاهر سلطان

التاريخ: 11/1/2019

## توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات اعلاه , اشرح هذه الرسالة للمناقشة .

  
التوقيع

2019/11/3  
الاسم: أ.د.مجد جابر ابراهيم

رئيس قسم علوم الكيمياء



الاهداء

إلى من بوجودهما أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها... أمي وأبي

إلى من كان نعم السند في مرحلتي العلمية والبحثية، ولم يدخل جهداً في

مُساعدتي... زوجي و صديقتي الغالي

إلى جميع أهلي وأصدقائي...

أقدم إليكم رسالتي المنواضعة...

فاطمة

## شكر و تقديري

الحمد لله الذي وفقنا لتقدير هذا البحث ويسر لنا امرنا ووهب لنا العلم النافع ويسر طريق العلم لنا . اللهم لك الحمد ولك الشكر كما اعنتني ووفقتني ...

واخص باسمي عبارات الشكر والتقدير الى الاساتذ المساعد الدكتورمة مها طاهر سلطان لاقتراحها مشرع البحث ولما قدمته لنا من جهد ونصح ومعرفة طيلة الجاز هذا البحث، فجزاها الله خير جزاء.

كما اتقدم بشكري وتقديري لعمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم لمنحني الفرصة لإكمال دراستي العليا .

وكذلك اشكر الدكتور ايمان حميد مرؤيل الاساتذ المساعد في كلية العلوم / الجامعة المستنصرية الذي قدم لنا العون ومد لنا العون في اتمام بعض التحاليل الخاصة بالبحث .

و اتقدم بشكري و امتثاني إلى من زرعوا الثاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والنسيلات والأفكار والمعلومات، ربما من دون أن يشعروا بدورهم بذلك ، وأخص منهم

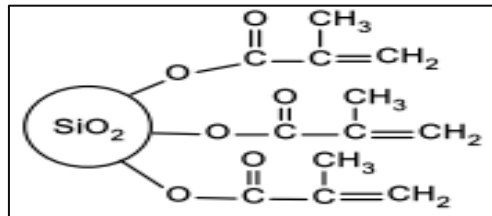
ست ضفاف هاشم ، ست نبراس عبدالعال ، ست سراب جاسم ، ست فائزة وست ايمان عبدالرسول .

## الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير ثلاثة مركبات (مونيمرات) مختلفة اثنان منها حاوية على حلقة الترايازول غير المتجانسة والتي تمتلك الصيغة التركيبية الآتية :

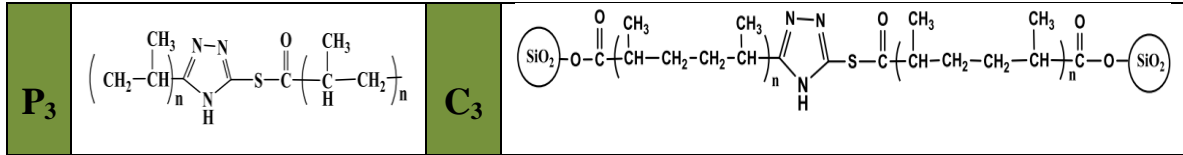
<b>I</b>	
<b>II</b>	
<b>III</b>	

وتم أيضاً تطعيم مادة السيليكا النانوية (20-30) نانومتر بمونيمر مثيل ميثاكريلات .



استعملت هذه المركبات (المونيمرات) المحضرة في تحضير ثلاثة بوليمرات ( $P_1, P_2, P_3$ ) ومتراباتها النانوية ( $C_1, C_2, C_3$ ) عن طريق إستعمال بلمرة الجذور الحرة .

<b>P<sub>1</sub></b>		<b>C<sub>1</sub></b>	
<b>P<sub>2</sub></b>		<b>C<sub>2</sub></b>	



شخصت كل المواد المحضرة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وشخصت بعض مواد هذه الدراسة بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون. كذلك درس السلوك الحراري للبوليمرات المحضرة ومتراباتها النانوية باستعمال التحليل الوزني الحراري والتحليل الحراري التفاضلي (TGA/DSC).

استعمل مجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة الحجم وتوزيع الحبيبي لكل من دقائق السيليكا النانوية ، دقائق السيليكا النانوية بعد التطعيم وكذلك المترابكات (C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>).

استعملت الأشعة السينية (X-ray) لدراسة التركيب البلوري لدقائق السيليكا النانوية ، دقائق السيليكا النانوية بعد التطعيم والمترابكات النانوية . إذ اظهرت النتائج اختلافاً متفاوتاً في شدة الحزمة بين دقائق السيليكا النانوية ومتراباتها.

أظهرت الدراسة الحرارية ثباتية عالية للمترابكات النانوية مقارنة مع بوليمراتها في درجات الحرارة العالية وذلك بسبب الخصائص الحرارية المميزة لدقائق السيليكا النانوية.

إذ اظهرت النتائج ان المترابكات النانوية تحلت بمرحلة واحدة او مرحلتين على عكس بوليمراتها التي اظهرت ثلاث مراحل من التحلل الحراري ويغود هذا الاستقرار الحراري في المترابكات النانوية (C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>) الى تأثير دقائق السيليكا النانوية في بنيتها.



## قائمة المحتويات

الصفحة	الفصل الاول :المقدمة	الرقم
2	مكونات المتراكبات	1.1
4	خواص المتراكبات	1.2
4	عيوب المتراكبات	1.3
5	تصنيف المتراكبات	1.4
6	متراكب المادة الاساس البوليمر	1.5
7	خواص المادة الاساس البوليمر	1.6
7	تكنولوجيا النانو	1.7
8	تصنيف المواد النانوية و تطبيقاتها	1.8
9	انواع الجسيمات النانوية	1.9
9	السيراميك النانوي	1.10
10	السيليكا النانوية	1.11
11	تطبيقات السيليكا النانوية	1.12
12	تعديل سطح جسيمات السيليكا النانوية	1.13
12	الطريقة الكيميائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية	1.13.1
14	تقنية التطعيم من	1.13.1.1
18	تقنية التطعيم الى	1.13.1.2
18	الطريقة الفيزيائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية	1.13.2
19	تطبيقات المتراكبات القائمة على البوليمر	1.14
21	المركبات الحلقية الغير متجانسة	1.15
22	مركب الترايازول	1.16
24	المتراكب النانوي القائم على بوليمر الترايازول	1.17
25	الاستقرارية الحرارية للمتراكب النانوي القائم على البوليمر	1.18
27	استعراض المراجع	1.19
29	الهدف من البحث	1.20

الصفحة	الفصل الثاني : الجزء العملي	الرقم
30	المواد الكيميائية والاجهزة المستخدمة	2
30	المواد الكيميائية	2.1
31	الاجهزة المستخدمة	2.2
32	تحضير المركبات	2.3
32	تحضير المركب (I)	2.3.1
32	تحضير المركب (II)	2.3.2
33	تحضير مركب (III)	2.3.3
33	تحضير مركب (IV)	2.3.4
34	تحضير البوليمرات عن طريق بلمرة الجذور الحرة	2.3.5
35	تحضير المتراكبات عن طريق بلمرة الجذور الحرة	2.3.6
	<b>الفصل الثالث : النتائج و المناقشة</b>	
37	التحضير و التشخيص	3
37	تحضير و تشخيص مركب (I)	3.1
38	تحضير و تشخيص مركب (II)	3.2
39	تحضير و تشخيص المركب (III)	3.3
40	تحضير و تشخيص السيليكا النانوية المطعمة بحامض الميثاكريليك	3.4
41	تحضير و تشخيص البوليمرات ( $P_1, P_2, P_3$ )	3.5
43	تحضير و تشخيص المتراكبات النانوية ( $C_1, C_2, C_3$ )	3.6
48	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني	3.7
50	مجهر القوة الذرية	3.8
56	حيود الاشعة السينية للمتراكبات النانوية	3.9
59	التحليل الحراري الوزني (TGA)	3.10
60	المسح المسعري التفاضلي (DSC)	3.11
68	الاستنتاجات والتوصيات	
69	المصادر	

## قائمة الاشكال و الصور

رقم الصفحة	العنوان	رقم الشكل
5	انواع المتراكبات النانوية اعتمادا على قوة التفاعلات البينية بين المادة الاساس البوليمر والجسيمات النانوية	1-1
9	تصنيف المواد النانوية	1-2
18	الطريقة الكيميائية والفيزيائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية	1-3
21	بعض المركبات خماسية الاسطح الغير متجانسة الشائعة	1-4
22	توتومرية مركب الترايازول	1-5
23	استخدامات مركب 1,2,4-Triazole في التطبيقات الدوائية	1-6
38	طيف (FT-IR) لمركب (I)	3-1
40	طيف (FT-IR) لمركب (II)	3-2
42	طيف (FT-IR) لمركب (III)	3-3
43	طيف (FT-IR) لمركب (IV)	3-4
44	طيف (FT-IR) للبوليمر P <sub>1</sub>	3-5
45	طيف (FT-IR) للبوليمر P <sub>2</sub>	3-6
45	طيف (FT-IR) للبوليمر P <sub>3</sub>	3-7
46	طيف (FT-IR) للمترابك النانوي C <sub>1</sub>	3-8
47	طيف (FT-IR) للمترابك النانوي C <sub>2</sub>	3-9
47	طيف (FT-IR) للمترابك النانوي C <sub>3</sub>	3-10
48	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (I)	3-11
49	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (II)	3-12
51	صورة ثلاثية الابعاد لسطح السيليكا النانوية	3-13
51	توزيع الحجم الحبيبي لسطح السيليكا النانوية قبل التطعيم	3-14
52	صورة ثلاثية الابعاد لسطح السيليكا النانوية المطعمة بحامض ميثاكريليك	3-15
52	توزيع الحجم الحبيبي لسطح السيليكا النانوية بعد التطعيم بحامض الميثاكريليك	3-16

53	صورة ثلاثية الابعاد لسطح المتراكب النانوي $C_1$	3-17
53	توزيع الحجم الحبيبي لسطح المتراكب النانوي $C_1$	3-18
54	صورة ثلاثية الابعاد لسطح المتراكب النانوي $C_2$	3-19
54	توزيع الحجم الحبيبي لسطح المتراكب النانوي $C_2$	3-20
55	صورة ثلاثية الابعاد لسطح المتراكب النانوي $C_3$	3-21
55	توزيع الحجم الحبيبي لسطح المتراكب النانوي $C_3$	3-22
57	حيود الاشعة السينية للسيليكا النانوية قبل التطعيم	3-23
57	حيود الاشعة السينية للسيليكا النانوية بعد التطعيم	3-24
57	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $C_1$	3-25
58	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $C_2$	3-26
58	حيود الاشعة السينية للمتراكب النانوي $C_3$	3-27
62	التحليل الحراري TGA/DSC للبوليمر $P_1$	3-28
63	التحليل الحراري TGA/DSC للبوليمر $C_1$	3-29
64	التحليل الحراري TGA/DSC للبوليمر $P_2$	3-30
65	التحليل الحراري TGA/DSC للبوليمر $C_2$	3-31
66	التحليل الحراري TGA/DSC للبوليمر $P_3$	3-32
67	التحليل الحراري TGA/DSC للبوليمر $C_3$	3-33

#### قائمة المخططات

رقم الصفحة	العنوان	رقم المخطط
3	مكونات المتراكبات	1-1
37	الميكانيكية المقترحة للمركب (I)	3-1
39	الميكانيكية المقترحة للمركب (II)	3-2
41	الميكانيكية المقترحة للمركب (III)	3-3

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	التسلسل
13	عوامل التعديل (Silane coupling agent) الاكثر شيوعاً و استخداماً لتعديل سطح السيليكا النانوية	1-1
19	مقارنة الطريقة الكيميائية والفيزيائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية	1-2
30	المواد الكيميائية و المذيبات المستخدمة	2-1
41	حزم الامتطاط للبوليمرات المحضرة	3-1
43	حزم الامتطاط للمتراكبات النانوية المحضرة	3-2
45	متوسط قطر توزيع الحجم الحبيبي و الارتفاع باستخدام مجهر القوة الذرية	3-3
51	زاوية الحيود وشدة الاشعة السينية للسيليكا النانوية قبل وبعد التطعيم و المتراكبات $C_1$ ، $C_2$ و $C_3$ .	3-4
56	قيم التحليل الحراري الوزني (TGA) وكذلك قيم المسح المسعري التفاضلي (DSC) لكل من البوليمرات المحضرة و متراكباتها	3-5

قائمة الرموز

الرمز	التعريف العلمي
I	2-methacryloyl hydrazine-1-carbothioamide
II	5-(prop-1-en-2-yl)-4H-1,2,4-Triazole-3-Thio
III	S-(5-prop-1-en-2-yl)-4H-1,2,4-Triazole-3-yl)2-methylprop-2- enethioate
IV	Nanosilica grafted with Methacrylic acid
P <sub>1</sub>	Polymer 1
P <sub>2</sub>	Polymer 2
P <sub>3</sub>	Polymer 3
C <sub>1</sub>	Composite 1
C <sub>2</sub>	Composite 2
C <sub>3</sub>	Composite 3
T <sub>i</sub>	Initial Temperature درجة الحرارة الاولى
T <sub>f</sub>	Final Temperature درجة الحرارة النهائية
δ	الازاحة الكيميائية

قائمة المختصرات

الرمز	التعريف العلمي
TGA	Thermogravimetric Analysis التحليل الحراري الوزني
DSC	Differential Scanning Calorimetry المسح المسعري التفاضلي
XRD	X-Ray Diffraction حيود الأشعة السينية
AFM	Atomic Force Microscope مجهر الطاقة الذرية
FT-IR	Fourier Transfer Infra-Red مطياف الأشعة تحت الحمراء Spectroscopy
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nuclear magnetic مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني resonance spectroscopy
DMSO	Dimethyl sulfoxide

الفصل الاول

**Chapter one**

المقدمة و استعراض المراجع

**Introduction & Literature Survey**



## 1-المقدمة Introduction

المواد المتراكبة Composites : هي عبارة عن المادة الناتجة من خليط مادتين او اكثر وتكون متجانسة نسبياً و بأسس معينة للحصول على مواد جديدة بخصائص فيزيائية وميكانيكية متميزة تختلف عن خصائص المواد المكونة لها علماً ان خواصها تعتمد على خواص مكوناتها<sup>(1)</sup>.

يعتمد التطور التكنولوجي بدرجة اساسية على التقدم في مجال المواد إذ تمثل المواد المتراكبة خطوة عملاقة في السعي لتحسين المواد من حيث الخواص الميكانيكية،الكيميائية والفيزيائية إذ اصبحت المتراكبات جزءاً اساسياً من المواد المستعملة في السنوات الاخيرة نظراً لاحتوائها على مزايا عديدة مثل خفة الوزن،مقاومة التآكل،ارتفاع قوة الجهد وغير ذلك<sup>(2)</sup>.

تتواجد المتراكبات بنوعها الطبيعي والصناعي وبمعنى ادق ان فكرة المواد المتراكبة ليست حديثة نظراً لتوفر هذه المواد في الطبيعة على سبيل المثال الخشب متراكب ليفي إذ يتكون من اليف السيليلوز واللكتين .

تتمتع اليف السيليلوز بقوة شد عالية لكنها مرنة للغاية ومنخفضة الصلابة في حين ان الليكتين تحيط بالالياف و توفر الصلابة .

استعمل السومريون والمصريون القدماء المواد المتراكبة في البناء عن طريق خلط الطين بالتبن ويعد هذا من ابرز الامثلة عن المتراكبات الصناعية.

بدأت جهود البحث والتطوير لانتاج المتراكبات الصناعية في عام (1995 م) وذلك بسبب الطلب المتزايد على المواد الأكثر صلابة واخف وزناً في مجالات عديدة مثل الفضاء،الطاقة والبناء المدني .هذه الاحتياجات ادت الى تجميع بين مختلف المواد في مادة متكاملة لتلبية متطلبات المستخدم .من اهم ميزات المواد المتراكبة مرونة تصميمها إذ يمكن تصميم المواد وفقاً للمواصفات المطلوبة بمعنى يمكن النظر الى التصميم الاكثر كفاءة وفقاً للتطبيق المعني،الذي جعل من المواد المتراكبة تلبي الحاجة<sup>(3)</sup>.

تستعمل المادة المتراكبة بنطاق واسع في مجموعة كبيرة من المنتجات، على سبيل المثال في صناعة الطائرات المتطورة،هياكل السفن والقوارب ، الاجهزة الرياضية والبطاريات كونها تحتوي على خصائص (ميكانيكية،كيميائية، فيزيائية وكهروكيميائية) مناسبة<sup>(4)</sup>.

## 1.1- مكونات المتراكبات The Composition of Composites

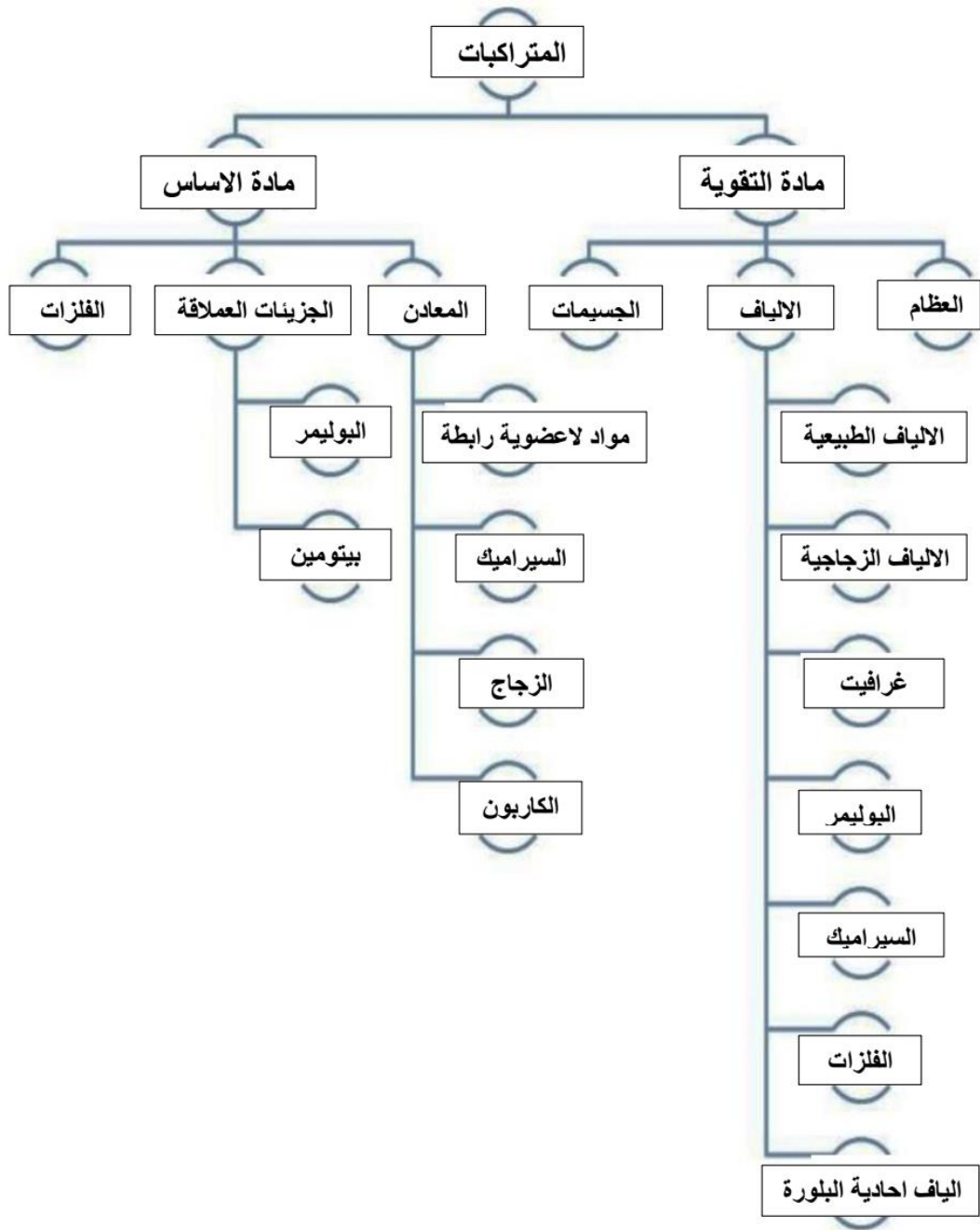
تتألف المادة المتراكبة في المقام الاول من المادة الاساس (Matrix) وهي عبارة عن طور مستمر والتي تُدعم بواسطة مادة التقوية (Reinforcement) وهي عبارة عن طور ثاني وعادةً تكون طور غير مستمر. المخطط (1-1) يوضح مكونات المتراكبات .

### 1- المادة الاساس The Matrix

المادة الاساس تجمع جُسيمات مادة التقوية المنفردة مع بعضها وتعمل على حماية هذه الجسيمات من العوامل والتأثيرات الخارجية. وظيفة المادة الاساس نقل الحمولة الخارجية على طور المعزز او مادة التقوية . ومن المتطلبات الضرورية للمادة الاساس تكوين تآصر جيد مع مادة التقوية وخفة الوزن . عند مقارنة مادة الاساس مع مادة التقوية فإن مادة الاساس اقل قوة واكثر لدانة<sup>(5)</sup> .

### 2 - مادة التقوية The Reinforcement

هي عبارة عن جسيمات لها عدة اشكال (صفائح - كروية الشكل او ابعاد اخرى منتظمة او غير منتظمة) . وقد تكون الياف مستمرة او غير مستمرة . طور مادة التقوية (المعزز) يوفر القوة والصلابة للمتراكب الناتج. المتراكبات الحاوية على الجسيمات تكون اضعف ، اقل صلابة واقل تكلفة من المتراكبات الحاوية على الاليف المستمرة<sup>(6)</sup> .

المخطط (1-1) يوضح مكونات المتراكبات<sup>(5)</sup>

## 1.2- خواص المتراكبات Composite Poroperties

- خفيفة الوزن - المتراكبات خفيفة الوزن ، مقارنة بمعظم المعادن تُعد خفة وزنها أمراً مهماً في الطائرات ، إذ يعني انخفاض الوزن كفاءة أفضل في استهلاك الوقود .
- القوة المتعلقة بالوزن - نسبة القوة إلى الوزن هي قوة المادة بالنسبة إلى مقدار وزنها. بعض المواد قوية جداً وثقيلة ، يمكن تصميم المواد المتراكبة لتكون قوية وخفيفة. هذه الخاصية هي السبب في استعمال المتراكبات لصناعة الطائرات - التي تحتاج إلى مواد ذات متانة عالية وبأقل وزن ممكن.
- مقاومة التآكل - المواد المتراكبة تقاوم الطقس والمواد الكيميائية الأخرى. في الهواء الطلق ، إذ تقاوم الطقس القاسي والتغيرات الكبيرة في درجات الحرارة.
- مرونة التصميم - يمكن تشكيل المتراكبات في أشكال معقدة بسهولة أكبر من معظم المواد الأخرى. مما يمنح المصمم حرية إنشاء أي شكل .
- قطعة واحدة مصنوعة من مواد متراكبة يمكن أن تحل محل مجموعة كاملة من الأجزاء المعدنية، إذ يؤدي تقليل عدد الأجزاء في الماكينة أو الهيكل إلى توفير الوقت وتقليل الصيانة اللازمة طوال عمر العنصر.
- ثبات الأبعاد - تحتفظ المتراكبات بالشكل والحجم عندما تكون ساخنة أو باردة ، رطبة أو جافة. إذ يتم استعمالها في أجنحة الطائرات ، على سبيل المثال ، بحيث لا يتغير شكل الجناح وحجمه مع ارتفاع الطائرة أو انخفاضها.
- طويلة العمر - الهياكل المصنوعة من المواد المتراكبة لها عمر طويل وتحتاج إلى القليل من الصيانة<sup>(7)</sup>.

## 1.3- عيوب المتراكبات (8)

- التكلفة العالية - إنها مادة جديدة نسبياً ، لذا فهي ذات تكلفة عالية.
- معقدة التصنيع - عملية التصنيع عادة ما تكون كثيفة العمالة ومعقدة ، مما يزيد من التكلفة.
- فحص الأضرار - تكون عملية إزالة الأعطال والتشققات في المتراكبات داخلية في الغالب لذا فهي تتطلب تقنيات فحص معقدة للكشف.

## 1.4- تصنيف المتراكبات Classification of Composites

1.4.1- تُصنف المتراكبات على اساس المسافة ما بين طبقات الجسيمات النانوية<sup>(9)</sup>:

تكون المسافة بين طبقات الجسيمات النانوية بشكل عام (1) نانومتر لذلك النسبة الوزنية القليلة ما بين طبقات الجسيمات النانوية التي تفرق بشكل صحيح بوساطة المادة الاساس (البوليمر) تنتج مساحة سطحية كبيرة لتفاعل البوليمر مع مادة التقوية اعلى بكثير من المساحة السطحية المتوفرة في المتراكبات التقليدية.

بصورة عامة واعتماداً على قوة التفاعلات البينية بين المادة الاساس (البوليمر) والجسيمات النانوية (المعدلة وغير المعدلة) توجد هناك ثلاثة انواع من المتراكبات النانوية :

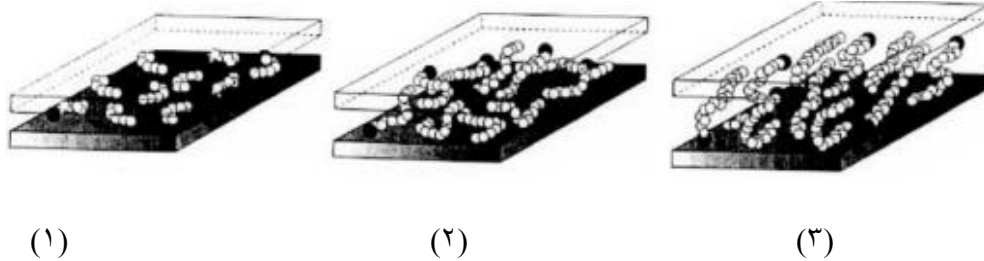
1- المتراكبات النانوية المقحمة Intercalated Nanocomposites: في هذا النوع من المتراكب النانوي يتم إدخال المادة الاساس (البوليمر) في بنية الجسيمات النانوية الطبقيّة بغض النظر عن نسبة الجسيمات النانوية إلى البوليمر. في المتراكبات النانوية المقحمة يوجد عدد قليل من الجزئيات العملاقة بين الطبقات النانوية وان خصائص المتراكب الناتج تشبه تلك الخصائص الموجودة في الجسيمات النانوية .

2- المتراكبات النانوية المفلسة Flocculated nanocomposites:

من الناحية النظرية ، تشبه المتراكبات النانوية المقحمة. هذا النوع من المتراكبات النانوية تتكون نتيجة تفاعل المجاميع الهيدروكسيلية في طبقات السيليكا النانوية.

3- المتراكبات النانوية المقشرة Exfoliated nanocomposites:

في هذا النوع من المتراكبات ، طبقات الطين الفردية (الطور غير المستمر) مفصولة بوساطة المادة الاساس (الطور المستمر).



الشكل 1-1 يبين انواع المتراكبات النانوية اعتمادا على قوة التفاعلات البينية بين المادة الاساس البوليمر و الجسيمات النانوية<sup>(9)</sup>.

1.4.2- تصنف المتراكبات اعتماداً على المادة الاساس الى<sup>(10)</sup> :

- المتراكب ذات اساس البوليمري (Polymer Matrix Composite(PMC)
- المتراكب ذات اساس المعدني (Metal Matrix Composite(MMC)
- المتراكب ذات اساس السيراميكي (Ceramic Matrix Composite(CMC)

سيتم تناول النوع الاول من المتراكبات والمعتمد على المادة الاساس (البوليمر) لكونه موضوع البحث لهذه الرسالة.

### 1.5- متراكب الاساسي البوليمري (Polymer Matrix Composite(PMC)

احتلت البوليمرات منذ منتصف القرن الماضي موقعاً مميزاً في قائمة المواد الهندسية حتى اصبحت في اواخر القرن نفسه اكثر المواد المنتجة على مستوى العالم، متفوقة في ذلك على الصلب الذي يبلغ انتاج العالم منه اليوم ما يقارب مليار و نصف مليار طن سنوياً.

وغني عن الذكر ان البوليمرات متفوقة على جميع انواع المواد الهندسية الاخرى في اتساع رقعة تطبيقاتها بالمجالات المتنوعة إذ لا يكاد يخلو منتج منها، فهي تستعمل في صناعة الاقمشة ولعب الاطفال وانايبب نقل السوائل مثل المياه والمواد الكيميائية وبطانات الثلجات وصناعة عبوات حفظ الاطعمة . كذلك فهي تدخل في صناعة العديد من المنتجات الاخرى مثل المتراكبات بكل انواعها وهياكل اجهزة الهواتف والعدسات اللاصقة<sup>(11)</sup>.

يتم استعمال البوليمرات ذات الخواص الميكانيكية المحدودة كالقوة ومقاومة الانضغاط كمواد هيكلية في صناعة المتراكبات . عندما يتم إدخال الجسيمات النانوية في المادة الاساس العضوية (البوليمر) ، فإنها تتسبب بشكل بلوري متعدد الأشكال ، وتمنح المتراكب النانوي القائم على البوليمر العديد من الخصائص الممتازة.

يتميز المتراكب النانوي القائم على البوليمر بما يأتي:

١- تحسين خواص البوليمرات ، مثل ارتفاع درجة الانصهار ، التبلور السريع ، تحسين الخواص الميكانيكية (القوة ، الصلادة، مقاومة الكسر )

٢- تكلفة التصنيع منخفضة ، وذلك باستعمال المواد الخام الشائعة وليس غيرها من المواد الجديدة.

٣-الوزن النوعي منخفض .

هذه الميزات تجعل الإنتاج الصناعي للمتراكبات النانوية أسهل . تُظهر المتراكبات النانوية البوليمرية قابلية تصنيع مواد عضوية بخصائص وصفات المواد غير العضوية ، لتصبح نقطة مهمة للعلوم والتكنولوجيا<sup>(10)</sup>.

## 1.6- خواص المادة الاساس البوليمرية Properties of Polymer Matrix

تُعد البوليمرات من الناحية الهيكلية اكثر تعقيداً من المعادن والسيراميك وتحتوي على الخصائص المثالية مثل خفة الوزن، رخيصة الثمن، سهولة التصنيع والمعالجة مقارنةً مع المعادن والسيراميك ولكن اقل قوة، ذات خاصية كهربائية وحرارية ضعيفة وتستخدم في درجات حرارية اقل. ومن الواضح ان تعرض البوليمر الى الاشعة فوق البنفسجية لمدة طويلة يؤدي الى انخفاض خصائص البوليمر وعلى الرغم من ذلك تعد اكثر مقاومة ضد المواد الكيميائية مقارنةً مع المعادن والسيراميك<sup>(3)</sup>.

البوليمرات التي تستعمل في صناعة المتراكبات تصنف الى :

### 1- البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymers

يمكن السيطرة على شكل هذه البوليمرات عند التسخين بدرجات حرارية معينة و ثم تعود الى هياؤها الاصلية عند التبريد بسبب احتوائها على سلاسل خطية او قليلة التفرع. هذه البوليمرات ذات هيكل شبه بلوري او عشوائي مثل البولي اثيلين و البولي بروبيلين<sup>(12)</sup>.

### 2- البوليمرات غير المطاوعة للحرارة Thermosetting Polymers

تتميز هذه البوليمرات باحتوائها على نظام متشابك بواسطة اواصر تساهمية مع جميع الجزيئات. هذا النوع من البوليمرات لا تلين بل تتصلب بالحرارة و لا يمكن اعادة تشكيلها.

تقدم البوليمرات غير المطاوعة للحرارة مقاومة كبيرة للحرارة والتمدد وتعاني مقاومة منخفضة للصدمات. مثال على هذا النوع من البوليمرات البولي استر و البولي يوريثان<sup>(13)</sup>.

### 3- المطاط Elastomers

المطاط عبارة عن بوليمر مع خاصية المرونة الفائقة وغير متبلور مثل المطاط الطبيعي<sup>(10)</sup>.

## 1.7- تكنولوجيا النانو Nanotechnology

تشمل تكنولوجيا النانو دراسة المواد التي تكون احجامها تتراوح بين (1-100) نانومتر<sup>(14)</sup>. تجهيز، تشكيل و دراسة المواد ذات الحجم الواحد الى المئة في نطاق النانوميتر اخذ اهتماماً كبيراً على مدى السنوات الماضية إذ يهتم علم النانو بدراسة وتوصيف مواد النانو وتعيين خواصها وخصائصها الكيميائية، الضوئية والميكانيكية مع دراسة الظواهر الناشئة والمرتبطة من دقة احجامها. ان علم النانو فلسفة علمية راقية وانقلاب نوعي وعلمي على

كلاسيكيات و ثوابت النظريات الفيزيائية والكيميائية ، يهدف الى انتاج فئة جديدة من المواد تعرف باسم المواد النانوية لتتناسب خواصها المتميزة مع متطلبات التكنولوجيا الحديثة للغرض التطبيقي المراد<sup>(11)</sup>.

وجد الباحثون طرائق كثيرة لتمييز وتوظيف الجسيمات النانوية لانتاج المواد والمركبات الجديدة مع خصائص مختلفة مثل الضوئية، الميكانيكية، الكهربائية، والمغناطيسية الجيدة .

سرعان ما تطورت هذه التكنولوجيا لغرض اعتمادها في مجال تكنولوجيا المعلومات، الهندسة الحيوية، الطاقة و التطبيقات البيئية<sup>(15)</sup>. منذ ظهور التكنولوجيا النانوية ادرك الباحثون ان بعض المواد يمكن ان تظهر خصائص مختلفة استناداً الى حجمها وشكلها. فللمواد النانوية خصائص معينة تجعلها مختلفة عن الجزيئات الكبيرة مثل الطاقة السطحية العالية ومعدل انخفاض الشوائب او العيوب<sup>(16)</sup>.

## 1.8- تصنيف المواد النانوية و تطبيقاتها<sup>(11)</sup> Classification of Nanomaterials and their Applications

### 1- المواد النانوية احادية الابعاد One- dimensional Nanomaterials

تقع تحت هذه الفئة جميع المواد التي يقل احد مقاييس ابعادها عن 100 نانومتر وسميت هذه الفئة بالمواد النانوية احادية الابعاد (اي التي لها بعد نانوي واحد فقط) ومن امثلة هذه المواد الاغشية Thin Layers مثل المواد النانوية الموظفة في اعمال طلاء الاسطح Surface Nanocoating كمثل الذي تستخدم في طلاء اسطح المنتجات الفلزية لغرض حمايتها من التآكل و الصدأ.

### 2-المواد النانوية ثنائية الابعاد Two- dimensional Nanomaterials

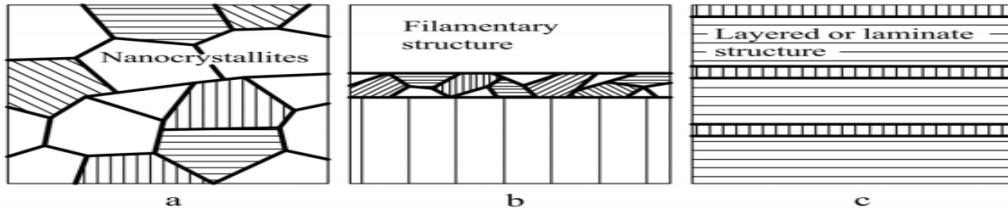
يشترط في مجموعة هذه الفئة من المواد النانوية ان يقل مقياس بعدين من ابعادها عن 100 نانومتر، و تعد الانابيب او الاسطوانات النانوية (Nanotube) ومنها انابيب الكربون النانوية التي تستعمل كمواد داعمة ومقوية لقوالب الفلزات لرفع قيم صلابتها وتحسين خواصها الميكانيكية، ولاسيما رفع مقاومتها للانحناء، كما انها تجمع خواص فريدة اخرى مثل القدرة الفائقة على التوصيل الحراري والكهربي.

### 3-المواد النانوية ثلاثية الابعاد Three- dimensional Nanomaterials

تمثل الكريات (Spheres) نانوية الابعاد مثل الحبيبات النانوية وكذلك مساحيق الفلزات والمواد السيراميكية فانقة النعومة. امثلة لهذه الفئة من المواد التكنولوجية المهمة التي نعتت بانها ثلاثية نظراً الى مقاييس ابعادها على المحاور (X,Y,Z) تقل عن 100 نانومتر. من الجدير بالذكر ان هذه الفئة من المواد النانوية ثلاثية الابعاد سواء كانت على هيئة حبيبات ام مساحيق فانقة النعومة تنصدر قائمة الانتاج العالمي من المواد النانوية بشكل عام وذلك نظراً لتعدد استعمالاتها في المجالات والتطبيقات التكنولوجية الحديثة . فعلى سبيل المثال تتوفر الان في الاسواق مساحيق



حبيبات نانوية لأكاسيد الفلزات مثل اوكسيد السيليكون  $\text{SiO}_2$  واوكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  في قطاع صناعة الالكترونيات ومواد البناء وصناعة الطلاء، وكذلك في صناعة الادوية والاجهزة الطبية الحديثة.



الشكل (1-2) تصنيف المواد النانوية: (a) المواد النانوية ثلاثية الابعاد (b) المواد النانوية ثنائية الابعاد

(c) المواد النانوية احادية الابعاد (15).

### 1.9-انواع الجسيمات النانوية (17) Types of Nanoparticles

يمكن ان تصنف الجسيمات النانوية على انواع مختلفة اعتماداً على الحجم، الشكل، الخواص الفيزيائية والكيميائية الى:

- Carbon-based Nanoparticles
- Ceramic-based Nanoparticles
- Metal Nanoparticles
- Semiconductor Nanoparticles
- Polymeric Nanoparticles
- Lipid Nanoparticles

وسيتم التطرق الى السيراميك النانوي وتحديداً عن السيليكا النانوية لكونها موضوع بحث هذه الرسالة.

### 1.10- السيراميك النانوي Ceramic-based Nanoparticles

السيراميك النانوي عبارة عن نظام لاعضوي ذي خصائص مسامية يمكن التحكم بحجم وقياس مسامات هذه الجسيمات بسهولة كما لهذه التقنية من اهمية كبيرة في الاونة الاخيرة وعلى الصعيدين الصناعي والطبي.

إذ نتيجة للابحاث الكثيرة التي أجريت في مجال الجسيمات النانوية تم اكتشاف انماط مختلفة من هذه الجسيمات مثل

السيليكا Silica، التيتانيا Titania، الالومينا Alumina و غيرها ... (18)

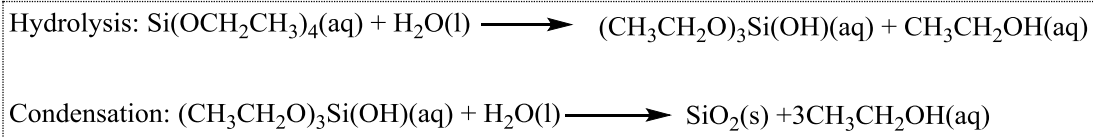
تصبح الجسيمات السيراميكية جزءاً لا يتجزأ في متراكبات الاساس البوليمري وذلك بسبب الاستقرار الكيميائية العالية لهذه الجسيمات (19). تحدد خصائص السيراميك النانوي بوساطة التركيب، نوع الترابط و وجود الشوائب (20).

على النقيض من المواد الفلزية ، فإن المواد السيراميكية مثل الأكاسيد والكربيدات والنيتريدات مواد هشة Brittle Materials لا تبدي اي استعداد للطرق او السحب والتشكيل وذلك على الرغم من امتلاكها لعدد وافر من الخواص الميكانيكية المتميزة مثل ارتفاع قيم الصلادة Hardness وقدرتها على مقاومة الاحمال واجهادات تشكيل و تشويه اسطحها الخارجية ،كذلك فهي تبدي مقاومة فائقة اتجاه احمال واجهادات الضغط فلا تنهار بسهولة الا عند قيم عالية جداً تفوق بكثير قيم الاجهادات التي تتعرض لها اثناء التشغيل. ولهذا تتمتع المواد السيراميكية بمقاومتها العالية لعوامل التآكل بالصدأ Corrosion و التآكل بالتربة Erosion.

بيد ان هذه الفئة من المواد رديئة التوصيل الحراري والكهربي. وان هذا الفقر بالتوصيل لا يعد عيباً في كل المجالات بل قد يعد ميزة في احيان كثيرة. إذ تستغل تلك الصفة لتوظيف المواد السيراميكية في صناعة العوازل وغيرها من المواد التي تحجب انتقال الحرارة والكهرباء من وسط الى اخر ملاصق له. وهناك العديد من الامثلة لتلك المواد مثل انواع مختلفة من الزجاج و الفايبركلاس والمواد الداخلة في صناعة الطوب المستعمل في المباني وكذلك الطوب الحراري (11).

## 1.11- السيليكا النانوية Nanosilica

هي عبارة عن جسيمات مسامية وغير متبلورة، تتألف من سيليكا مرتبطة تساهمياً بشكل رباعي السطوح في شبكة صلبة. هذه الجسيمات تصنع بحجم النانو تحت ظروف مسيطر عليها (21). تستعمل السيليكا النانوية بشكل كبير في مجال التطبيقات البايولوجية، البيئية والمحفزات (22). يمكن تحضير السيليكا النانوية من التحلل المائي Tetra ethyl ortho silicate (TEOS) والذي يعد مصدر السيليكون ومن ثم يكثف لتكوين السيليكا بحجم النانو. تفاعل التحلل المائي لتحضير السيليكا النانوية يحفز بوساطة الحامض او القاعدة كما موضح في المعادلة (1-1).



معادلة (1-1) تحضير السيليكا النانوية

يعتمد حجم و ترتيب مسامات جسيمات السيليكا النانوية على :

اولاً- ظروف التخليق.

ثانياً- تركيز المواد ذات الصلة .

إذ تعطي المسامات الموجودة في جسيمات السيليكا النانوية خصائص فريدة من نوعها ومفيدة مثل المساحة السطحية الكبيرة . هذه المساحة السطحية الكبيرة تسهل عملية الامتزاز بسبب التركيب الحوي على  $SiO_4$  المرتبط تساهمياً بشكل رباعي السطوح في ما بينها (23) .

ان تشتت جسيمات السيليكا النانوية كمعزز في البوليمر لتكوين مترابك البوليمر النانوي يؤدي الى زيادة الخواص الميكانيكية ومن ثم زيادة الاداء لتلك المترابكات(24) . فالخواص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات تتغير اعتماداً على حجم الجسيمات إذ ان انخفاض حجم الجسيمات يعطي خصائص فيزوكيميائية وضوئية رائعة (25) . فضلاً عن الصفات المذكورة فان سطح السيليكا النانوية يوفر استقرارية جيدة و يمكن بسهولة اضافة مجاميع فعالة على السطح عن طريق ارتباط تساهمي او عن طريق امتزاز فيزيائي (26) .

يتم تصنيع السيليكا النانوية في الاونة الاخيرة عن طريق التحلل المائي لمركب Chloro Silanes( $SiCl_4$ ) تحت درجة حرارية عالية و يتبخر في لهب الاوكسجين-هيدروجين كما موضح في المعادلة (1-2)(27) .



معادلة (1-2) تحضير السيليكا النانوية

## 1.12- تطبيقات السيليكا النانوية Application of nanosilica

- تمتلك جسيمات السيليكا النانوية توافق حيوي جيد وبناءً الى هذه الصفات تم استعمالها في التطبيقات الحيوية وانظمة توصيل الدواء (Drug delivery System) (28) .
- تضاف السيليكا النانوية الى المطاط وبشكل خاص مطاط السيليكون لتحسين خواصه الميكانيكية والحرارية اي تزيد من تحمله الحراري (29) .
- تضاف السيليكا النانوية الى بعض الراتنجات مثل راتنج الايبوكسي وهو احد اقوى انواع اللواصق المستعملة في الطائرات . تتم اضافة السيليكا الى الايبوكسي كونها تزيد من درجة مقاومته للتشوه وتحسن خواص العزل الكهربائي له (30) .

- تضاف السيليكا النانوية الى خلطة الاسمنت لتحسين خواصها الميكانيكية ولتعبئة المسامات الموجودة إذ يُلاحظ ازدياد مقاومة الانضغاط للخرسانات التي تحتوي سيليكا عن الخرسانات العادية بنسبة تتعلق بكمية السيليكا المضافة وحجم حبيباتها، كما يلاحظ ازدياد عمر الخرسانة التي تحوي سيليكا (31).

### 1.13- تعديل سطح جسيمات السيليكا النانوية Surface Modification of Silica Nanoparticles

يكون سطح السيليكا النانوية ذا شحنة سالبة ويتكون من مجاميع الهيدروكسيل إذ ترتبط بذرات السيليكون (32). لذا فإنّ سطح السيليكا عادةً ينتهي بمجاميع Silanol (33). هذه المجاميع لديها القدرة على تكوين اواصر هيدروجينية مما تؤدي الى تماسك الجسيمات مع بعضها وتكوين تكتلات (Agglomeration) (34). لتحسين التشتت وتعزيز النشاط السطحي للجسيمات النانوية والحصول على الخواص الفيزيائية، الكيميائية والميكانيكية الجديدة ولتحسين التوافقية ما بين الجسيمات النانوية والمواد الاخرى نحتاج الى طريقة فيزيائية او كيميائية لتغيير هيكل وحالة سطح الجسيمات النانوية. إذ من أجل السيطرة على سطح الجسيمات النانوية وإستعمال تلك الجسيمات في التطبيقات الطبية، الصناعية والزراعية . وفقاً لمبادئ تعديل الاسطح توجد هناك طريقتين لتعديل اسطح الجسيمات النانوية ، الطريقة الكيميائية و الطريقة الفيزيائية. التفاعلات الكيميائية ما بين سطح الجسيمات النانوية والمادة المعدلة تؤدي الى تغيير الهيكل وحالة سطح الجسيمات النانوية. التعديل الكيميائي لسطح الجسيمات النانوية يؤدي دوراً مهماً في انخفاض تكتل الجسيمات النانوية. التآصر الكيميائي او الامتزاز الفيزيائي للمادة المعدلة على سطح الجسيمات النانوية يؤدي الى انخفاض القوى السطحية لمجاميع الهيدروكسيل ومن ثم انخفاض تكوين الاواصر الهيدروجينية ما بين الجسيمات النانوية مما يتسبب الى منع تكتل تلك الجسيمات (10).

يتم تعديل سطح جسيمات السيليكا النانوية لتحسين التوافق ما بين السيليكا والبوليمر بطريقتين هما:

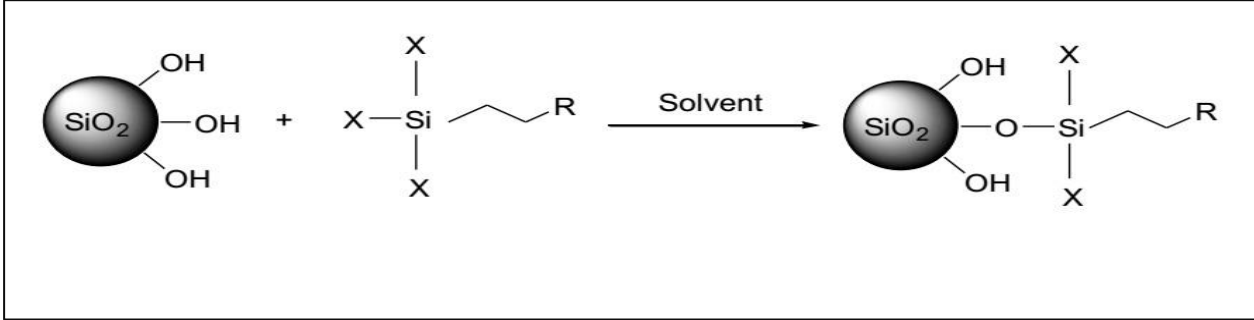
- الطريقة الكيميائية
- الطريقة الفيزيائية

#### 1.13.1- الطريقة الكيميائية لتعديل سطح السيليكا النانوية Surface Modification of Silica Nanoparticle by Chemical Method

يفضل تعديل سطح جسيمات السيليكا النانوية بالطريقة الكيميائية وذلك بسبب التفاعل الاقوى ما بين الجسيمات النانوية والمادة المعدلة. هذه الطريقة تشمل التعديل باستعمال عوامل التعديل (Silane coupling agent) او باستعمال تطعيم السلاسل البوليمرية على سطح السيليكا النانوية .

الطريقة الأكثر شيوعاً لتعديل سطح جسيمات السيليكا النانوية هو تفاعل مجاميع السيلانول (Silanol groups) مع عامل يسمى (Silane agent) في مذيب مناسب مثل التولوين .

التركيب العام لعوامل التعديل (Coupling agent) هو  $RSiX_3$  إذ  $X$  تمثل المجاميع القابلة للتحلل المائي و  $R$  المجموعة التنظيمية النهائية<sup>(35)</sup>. إن مجاميع الهيدروكسيل الموجودة على سطح السيليكا تستطيع ان تتفاعل مع المجاميع الوظيفية  $X$  في حين ان السلسلة الالكيلية تتفاعل مع البوليمر<sup>(36)</sup> كما موضح في المعادلة (1-3).



معادلة (1-3) تعديل سطح السيليكا النانوية

الجدول (1-1) يبين عوامل التعديل (Silane coupling agent) الأكثر شيوعاً و استعمالاً لتعديل سطح السيليكا النانوية<sup>(36)</sup>.

Name and abbreviation
Aminopropyl methyldiethoxysilane (APMDES)
3-Aminopropyltriethoxysilane (APTEOS)
3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMO)
(3-Acryloxypropyl)methyldimethoxysilane(APMDMOS)
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS)

توجد هناك طريقتين للارتباط الكيميائي للسلاسل البوليمرية على سطح جسيمات السيليكا النانوية هما:

- التطعيم من Grafting from
- التطعيم الى Grafting to

انشئت هذه الطرائق لالتصاق قوي ما بين السلاسل البوليمرية والسطح من خلال أصرة تساهمية. في حال عدم تعديل سطح السيليكا النانوية، تتجمع الجسيمات وتكون تكتلات بسبب القوى القطبية العالية في ما بينهما فترتبط السلاسل البوليمرية بالسيليكا المعدلة لتقليل التفاعل ما بين الجسيمات وتكوين التكتلات<sup>(37)</sup>.

### 1.13.1.1- تقنية التطعيم من Grafting from Technique

في هذه التقنية يرتبط البادئ مع سطح السيليكا النانوية ويكون طبقة البادئ (I) على سطح السيليكا النانوية ويتبع ذلك بلمرة المونيمر مما يؤدي الى تكوين ما يسمى (Polymer brushes). من اهم ميزات هذه التقنية كثافة التطعيم للبوليمر المتكون على سطح الجسيمات النانوية عالية جداً<sup>(39,38)</sup>. وذلك بسبب سهولة انتشار المونيمر الى المواقع الفعالة الموجودة في السلسلة النامية. الحاجز الفراغي المتكون بوساطة السلاسل البوليمرية لا يتسبب باعاقبة وصول المونيمرات الى موقع البدء. اعداد فرشاة البوليمر بتقنية التطعيم من "Grafting from" على سطح جسيمات السيليكا النانوية يمكن ان يتحقق بوساطة بلمرة الجذور الحرة، البلمرة الكاتيونية، البلمرة الانيونية او بلمرة فتح الحلقة. منذ فترة طويلة تستخدم طريقة بلمرة الجذور الحرة لتكوين ارتباط تساهمي لتعديل سطح الجسيمات النانوية بوساطة تقنية التطعيم من "Grafting from". إذ من خلال هذه التقنية يمكن تكوين فرش البوليمر ذات الوزن الجزيئي العالي مع كثافة تطعيم عالية<sup>(40)</sup> كما موضح في الشكل (1-3).

### 1.13.1.1.1- تعديل السطح باستعمال بلمرة الجذور الحرة Surface modification using free radical polymerization

تعد بلمرة الجذور الحرة هي الاساس في صناعة العديد من المواد البوليمرية مثل البولي ستايرين، بولي بيوتادايين و غير ذلك من اهم ميزات المونيمر الذي يخضع الى بلمرة الاضافة احتواؤه على الاصرة المزدوجة في تركيبه الكيميائي. بلمرة الاضافة تبدأ بمركز نشط مسؤول عن نمو السلسلة البوليمرية من خلال اضافة العديد من الوحدات البنائية<sup>(41)</sup>. و تعد هذه التقنية طريقة صناعية رائدة لانتاج البوليمرات واعتمدت طريقة التطعيم بشكل كبير على هذه التقنية لاعداد فرشاة البوليمر ذات الكثافة العالية على اسطح الجسيمات النانوية.

### الالية الاساسية لعملية البلمرة Basic Mechanism of Polymerization<sup>(42)</sup>

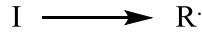
1-مرحلة البدء Initiation Step

2-مرحلة النمو Propagation Step

3-مرحلة الانتهاء Termination Step

## 1- مرحلة البدء Initiation Step

تبدأ عملية البلمرة بالجذور الحرة باستعمال البادئ ووظيفته الاساسية توليد الجذور الحرة ذات الفعالية الكيميائية العالية من خلال كسر الاصرة التساهمية المتجانسة .

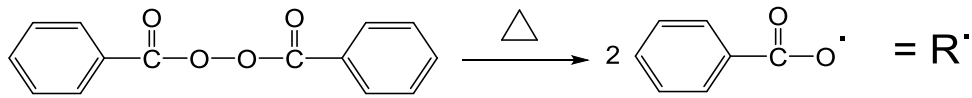


تقسم البادئات من حيث طريقة كسر الاصرة التساهمية و انتاج الجذور الحرة على (43) :

- بادئات حرارية Thermal Initiators
- بادئات الاكسدة والاختزال Redox Initiators
- بادئات ضوئية Photo Initiators
- بادئات كهروكيميائية Electrochemical Initiators

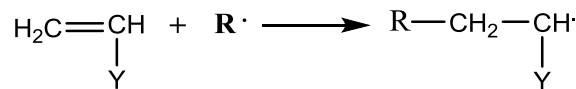
## البادئات الحرارية Thermal Initiators

يتأثر هذا النوع من المركبات بالحرارة ، فعند تعرضها الى درجات حرارية معينة ، الاصرة التساهمية تنشطر انشطاراً متجانساً مما يؤدي الى تكوين الجذور الحرة .تستعمل البيروكسيدات على نطاق واسع كبادئات لعملية بلمرة الجذور الحرة مثل بيروكسيد البنزويل الذي يخضع للتحلل الحراري لتكوين جذر الحر البنزويلوكسي Benzoyloxy Radicals . قد تخضع جذور البنزويلوكس لمجموعة متنوعة من التفاعلات فضلاً عن إضافة مونومر ، بما في ذلك إعادة التركيب ، والتحلل إلى جذور الفنيل وثاني أوكسيد الكربون (43).



معادلة (1-4) التحلل الحراري لمركب بيروكسيد البنزويل

تكتمل خطوة البدء باضافة الجذر الحر الاولي المتكون من انشطار متجانس للاصرة التساهمية في البادئ الى اول مونومر و تكوين مركز فعال جديد (44).

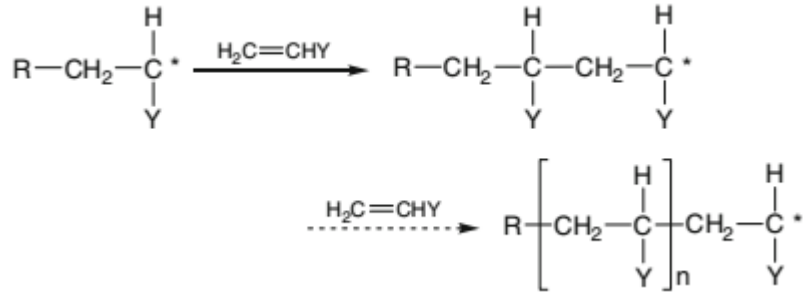


معادلة (1-5)

## 2- مرحلة النمو Propagation Step

هي عبارة عن تفاعل اضافة الوحدات البنائية لتكوين سلسلة بوليمرية بوساطة سلسلة من الخطوات السريعة والمتعاقبة. خلال هذه المرحلة يتكون الهيكل المجهري للبوليمر الذي يحدد خصائصه الفيزيائية والكيميائية. اضافة مونيمر واحد الى الجذر الحر المتكون في مرحلة البدء يولد جذر حر اخر مشابه الى الجذر الحر الاولي قبل الاضافة ولايوجد هناك اى تغير في استقرارية الجذر الحر نتيجة الاضافة المتناوبة . توجد طرائق مختلفة لارتباط المونيمر بالسلسلة النامية ونسبة هذا الارتباط تعتمد على طبيعة المونيمر لتكوين جذر حر مستقر في نهاية السلسلة النامية<sup>(45)</sup>.

اضافة الرأس الى الذيل " Head to Tail " هي الترتيب الاساسي خلال عملية نمو السلسلة البوليمرية نسبةً الى اضافة الرأس الى الرأس "Head to Head" و اضافة الذيل الى الذيل "Tail to Tail"<sup>(43)</sup>.

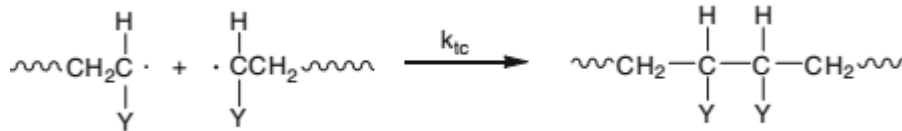


معادله (1-6) توضح مرحلة النمو واطافة الرأس الى الذيل

3- مرحلة الانتهاء Termination Step<sup>(43)</sup>

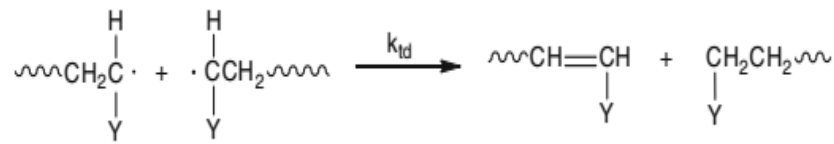
المرحلة التي يتم فيها اغلاق المركز الفعال ومنع اضافة اي مونيمر اخر الى السلسلة البوليمرية . إذ يوجد هناك ثلاث طرائق لاغلاق المركز الفعال و تكوين البوليمر الميت Dead Polymer.

## • تفاعل الإزدواج او الاقتران Combination (Coupling) Reaction

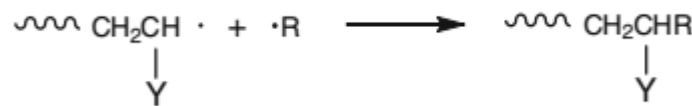




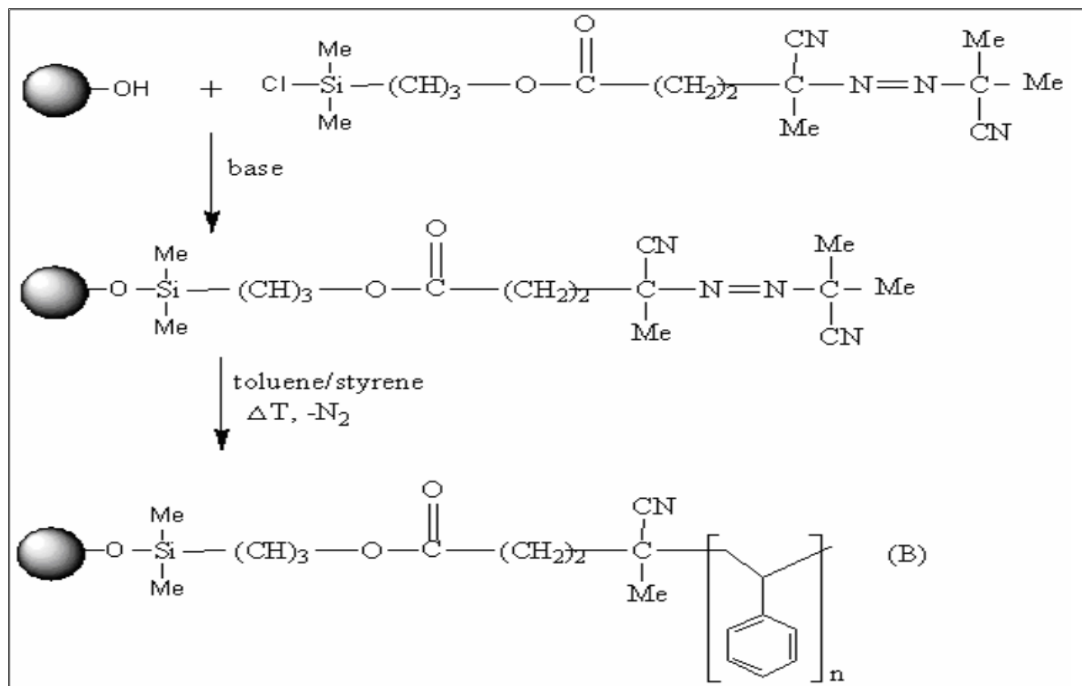
## Disproportionation Reaction •



## • اتحاد البادئ الاولي مع الجذر الحر Combination of Initiator Radicals



يعد العالمان Prucker وRühe اول من استعمل نهج التطعيم من "Grafting from" باعتماد تقنية بلمرة الجذور الحرة لتعديل سطح السيليكا النانوية. تم استعمال مركبات الازو كبادئ لتكون طبقة احادية على سطح السيليكا النانوية و الاستايرين كمونيمر<sup>(46)</sup> كما موضح في المعادلة (1-7).



المعادلة (1-7)

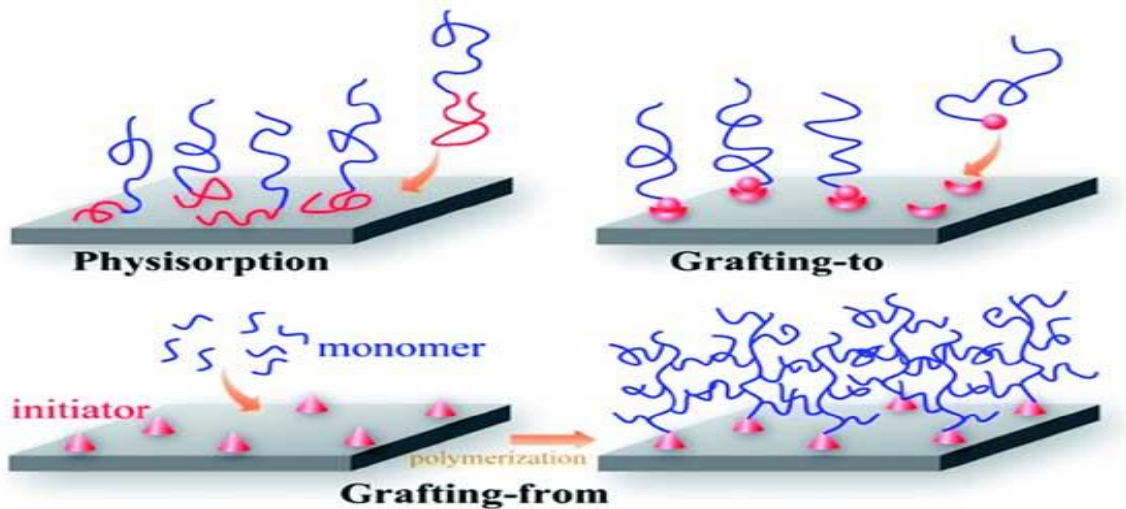
## 1.13.1.2- تقنية التطعيم الى Grafting to technique

في هذه التقنية يتم تكوين البوليمر اولاً ، ثم يرتبط على سطح الجسيمات النانوية بواسطة اصرة تساهمية ما بين المجموعة الفعالة في نهاية السلسلة البوليمرية والموقع النشط على سطح الجسيمات النانوية . من مساوئ هذه التقنية كثافة التطعيم على سطح الجسيمات النانوية قليلة جداً بسبب الإعاقة الفراغية التي تسببها الجهات الفعالة للسلاسل البوليمرية المرتبطة على سطح السيليكا وبدورها تعيق انتشار سلاسل اضافية من البوليمرات. من ميزات هذه التقنية اولاً طريقة بسيطة وثانياً ان السلاسل البوليمرية تتكون قبل اضافتها على سطح الجسيمات النانوية (37) كما موضح في الشكل (1-3).

1.13.2- الطريقة الفيزيائية لتعديل سطح السيليكا النانوية  
Surface Modification of Silica Nanoparticle by Physical Method

الطريقة الفيزيائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية تسمى Physisorption وهي عبارة عن عملية عكسية تتحقق بواسطة التجمع الذاتي للسلاسل البوليمرية او النهاية البوليمرية الحاوية على المجاميع الفعالة على سطح الجسيمات النانوية .عملية امتزاز السلاسل البوليمرية على سطح الجسيمات النانوية تحدث بوجود مذيب و سطح انتقائي مما يؤدي الى امتزاز انتقائي .ان تركيب المتراكب الناتج يعتمد على انتقائية هذه الوسائط وعلى طبيعة البوليمر المستعمل (47).

افضل المذيبات للامتزاز هي المذيبات التي تعمل كمرسب لاحد نهايات السلسلة البوليمرية (النهاية الكارهة للماء) وتتيح لها الامكانية للثبات على سطح الجسيمات ، في حين يعمل كمذيب للنهاية الاخرى من السلسلة البوليمرية (النهاية المحبة للماء) لغرض تشكيل الفرشة داخل المحلول (48) كما موضح في الشكل (1-3).



الشكل (1-3) يبين الطريقة الكيميائية و الفيزيائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية (49)

عند مقارنة الطريقة الكيميائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية مع الطريقة الفيزيائية فإن التأصر التساهمي يستطيع تجنب الامتزاز و تكوين تأصر قوي بين السلاسل البوليمرية المتداخلة واسطح الجسيمات النانوية .

في الامتزاز الفيزيائي لا يتركز جزيء كثيف في موقع معين على سطح الجسيمات النانوية ويستطيع التحرك فوق السطح والسبب يعود الى القوى الضعيفة المتشكلة بين البوليمر و سطح الجسيمات النانوية . هذه القوى الضعيفة قد تكون قوى فاندرفال او تاصر هايدروجيني اعتماداً على القوى الكهربائية الساكنة.

جدول (1-2) يلخص الاختلاف الواضح بين الطريقة الكيميائية والفيزيائية لتعديل سطح الجسيمات النانوية (50) .

	Physical Method	Chemical Method
Force	Van De Waal	Chemical Bond
Number Of Layer	Multi	Only One Layer
Selectivity	Low	High
Temperature To Occur	Low	High

## 1.14- تطبيقات المتراكبات القائمة على البوليمر Application of Polymer Nanocomposite

اظهرت التحسينات في الخواص الميكانيكية للمتراكبات النانوية اهتماماً كبيراً في صناعة السيارات والتطبيقات الصناعية العامة مثل مقابض الابواب ، غطاء المحرك ، التعبئة والتغليف ، خلايا الوقود ، الخلايا الشمسية ، خزان الوقود ، الحاويات البلاستيكية واغطية المعدات الالكترونية مثل الهواتف المحمولة (51) .

يظهر تطبيق المواد المتراكبة التي تعتمد على البوليمر ان صناعة المواد المتراكبة تؤدي دوراً هاماً ، ان لم يكن أهم دور في تطوير أحدث تقنيات المواد . فالعديد من التطبيقات للمتراكبات تُظهر انها العامل الرئيسي لتطوير الصناعات (البرية والجوية والبحرية) ، والرياضة والترفيه ، والصناعة العسكرية . وتعد متراكبات البوليمر مناسبة بشكل مثالي لاحتياجات عالم اليوم ، وتوفر المدخرات والراحة للمستخدمين النهائيين . يمكن تكييف المواد المتراكبة بسهولة مع المتطلبات الحالية والمعايير الأكثر تطلباً . ولأن متراكبات البوليمر تتميز بانخفاض الوزن والمتانة و

الأداء العالي أمست قادرة على المنافسة بنجاح مع السبائك المعدنية من حيث الخواص الميكانيكية والسعر. ويمكن ذكر بعض مجالات تطبيق المتراكبات النانوية وغير النانوية القائمة على اساس البوليمر كما يأتي (52) :

### 1-التطبيقات الكيميائية Chemical applications

تحتاج الصناعات الكيميائية وبنسبة 80% منها الى التحفيز الكيميائي . في الوقت الحاضر يتم استعمال المتراكبات بشكل كبير كمحفزات خلال التفاعلات الكيميائية وذلك بسبب الاداء العالي ، الانتقائية العالية والاستقرارية الجيدة . مثال على ذلك اضافة متراكب راتنج/انابيب الكربون النانوية (Resin/CNT Composite) كمحفز خلال تفاعل التحلل المائي لأكسيد الايثيلين يؤدي الى تعزيز الثبات الحراري وزيادة المقاومة ضد الانتفاخ anti-swelling<sup>(53)</sup>.

### 2-الطب Medicine

للمتراكبات القائمة على البوليمر استعمالات عديدة في المجال الطبي على سبيل المثال متراكب البوليمر/ فايبركلاس يستعمل في صناعة الاطراف والمفاصل الصناعية وذلك بسبب التوافقية الحيوية العالية ، خفة الوزن والصلابة العالية . وقد حلت المتراكبات محل بولي ميثاكريلات (PMMA) المستعمل في حشوة الاسنان . ويستعمل متراكب بوليمر/السيراميك كاجهزة لتثبيت العظام المكسورة خلال مرحلة العلاج<sup>(54)</sup>.

### 3-صناعة الطائرات Aerospace Industry

تحسين اقتصاد الوقود ، زيادة القدرة على تحمل الطائرات وقدرتها على المناورة يحفز البحث نحو تطبيق مواد جديدة تتميز بانخفاض الوزن والقوة الميكانيكية الجيدة . افضل مرشح لهذا تطبيق متراكب البوليمر لاحتوائه على الصفات المطلوبة في هذا المجال<sup>(55)</sup>.

### 4-صناعة السيارات Automotive Industry

اول من استعمل متراكب البوليمر في صناعة السيارات هما شركتتا Smart و BASF الالمانيتين إذ طورا مفهوم السيارات التي تجمع بين "تصميم استثنائي مع تكنولوجيا مبتكرة " في مجالات كفاءة الطاقة و بناء هيكل ذات وزن خفيف والسيطرة على درجة الحرارة<sup>(52)</sup>.

### 5-الصناعات البحرية Marine Industry

الابتكارات في مجال المتراكبات لها تأثير كبير في تطور السفن الحديثة . من اهم خصائص المتراكبات المستعملة في هذا المجال خفة وزن الانشاءات البحرية وهو عامل مهم لانخفاض استهلاك الوقود والقدرة على المناورة الجيدة إذ المتراكبات القائمة على البوليمر تظهر خصائص هامة مثل مقاومة الماء والتآكل<sup>(56)</sup>.

## 6-الصناعات العسكرية Military Industry

تتطلب الصناعات العسكرية مواد جديرة بالثقة، امانة وقوية. وقد استعمل متراكب البوليمر كمادة مضادة للقذائف و المقاومة ضد الأشعة فوق البنفسجية والتآكل<sup>(57)</sup>.

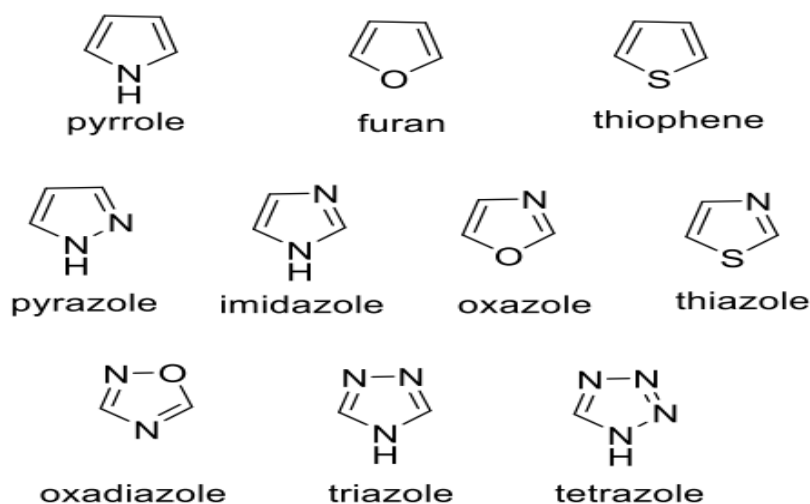
## 7-الرياضة والترفيه Sport and Leisure

تستعمل المتراكبات القائمة على البوليمر في قطاع صناعة الفورمولا وهياكل الدراجات<sup>(58)</sup>.

## 1.15- المركبات الحلقية غير المتجانسة Heterocyclic Compound

المركبات الحلقية غير المتجانسة هي المركبات التي تحتوي في تركيبها الحلقي فضلاً عن الكربون واحد او اكثر من الذرات المختلفة مثل النيتروجين، الاوكسجين،الكبريت،الفوسفور،السيليكون او البورون<sup>(59)</sup>.

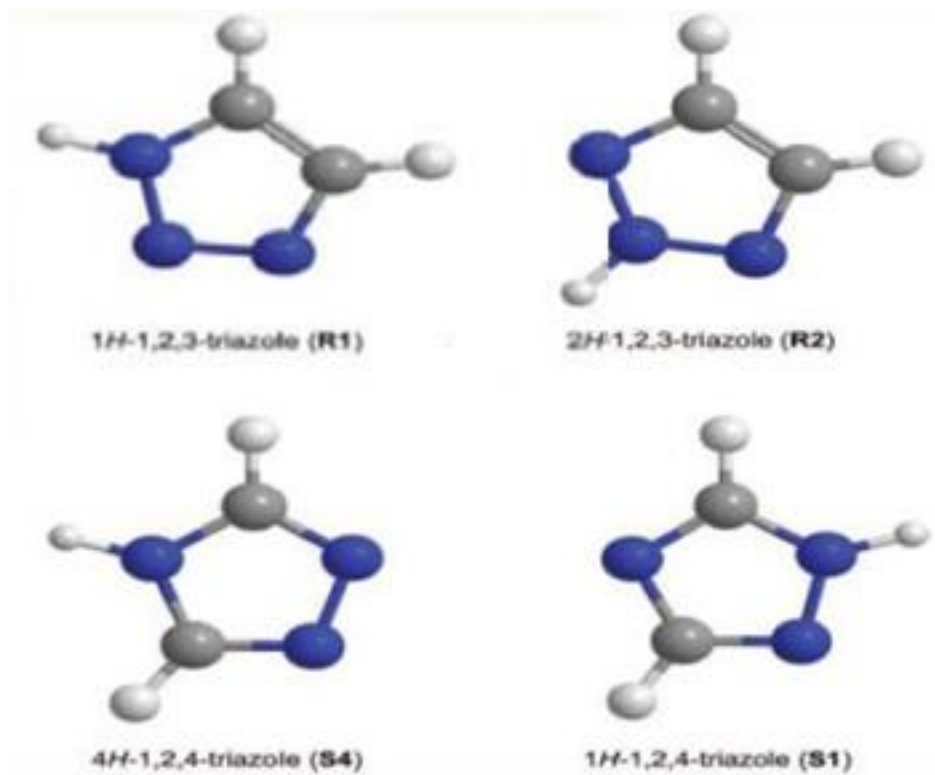
عادةً المركبات الحلقية غير المتجانسة تتواجد بشكل حلقة ثلاثية الى ثمانية على الرغم من كثرة تواجد المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية والسداسية في الطبيعة. يوجد هناك مركبات خماسية ذات الذرة غير المتجانسة مثل (Thiophene,Furan,Pyrrole) ومركبات خماسية ذات الذرتين غير المتجانستين مثل(Imidazole,Oxazole,Thiazole) وكذلك مركبات خماسية الحاوية على ثلاث ذرات غير متجانسة مثل (Oxadiazole,Triazole,Tetrazole)<sup>(60)</sup>. في هذه الدراسة تم الاهتمام بمركب الترايازول Triazole.



الشكل(1-4) بعض المركبات خماسية الاسطح غير المتجانسة الشائعة<sup>(60)</sup>

## 1.16- مركب الترايازول Triazole Compound

نالت مركبات الترايازول اهتمام كبير وذلك بسبب وجود ثلاث ذرات نيتروجين في تركيبها الخماسي الاسطح الحلقي غير المتجانس<sup>(61)</sup>. يوجد مركب الترايازول بشكل ايزومرين 1,2,3-Triazole و 1,2,4-triazole كما موضح في الشكل الاتي<sup>(62)</sup>



شكل (1-5) توتومرية مركب الترايازول (R1, R2, S1 and S4)<sup>(62)</sup>

ان مركب 1,2,4-Triazole يحتوي على توتومرين<sup>(1)</sup> 1H-1,2,4-Triazole و 4H-1,2,4-(2). الكثير من الدراسات اثبتت ان التوتومر (1) اكثر استقراراً من التوتومر<sup>(2)</sup><sup>(64,63)</sup>.

بسبب الهيكل الفريد من نوعه لمركب الترايازول وسهولة ربطه مع مجموعة متنوعة من الانزيمات والمستقبلات في النظام البيولوجي تم استعماله في المجالات الطبية<sup>(61)</sup> والتطبيقات الدوائية<sup>(65)</sup> كما موضح في الشكل (1-6).



الشكل (1-6) استعمالات مركب 1,2,4-Triazole في التطبيقات الدوائية<sup>(65)</sup>

وايضاً تم استعمال مشتقات الترايازول في مجال الزراعة مثل مبيدات الفطريات ومنظمات نمو النبات وغير ذلك. ومن الجانب الكيميائي ان مشتقات الترايازول لها استعمالات كثيرة فعلى سبيل المثال مثبتات التآكل وذلك عن طريق تكوين اصرة تناسقية مع ايونات الفلز إذ تمنع تآكل المعادن. يستعمل مركب 1,2,4-triazole في تخزين البيانات ، الخلايا الشمسية وفي الاغشية الالكترونية لخلايا الوقود<sup>(66)</sup>.

من اهم خواص مشتقات الترايازول الاستقرارية الحرارية العالية وتعد هذه المركبات منخفضة التطاير لذلك تستخدم بشكل واسع في الدهانات واغلفة الاطعمة فضلاً عن استعماله كواقٍ من الشمس<sup>(61)</sup>.

## 1.17- المتراكب النانوي القائم على بوليمر التريازول 1,2,4-Triazole Polymer Nanocomposite

تحضير بوليمرات متعددة الوظائف اخذت حيزاً كبيراً في الابحاث العلمية بسبب الطلب المتزايد على تطوير التكنولوجيا الحديثة. البوليمر الحاوي على وحدات حلقيه غير متجانسة والذي يمتلك ذرة نيتروجين في تركيبها ، يحتوي على خصائص مهمة وكثيرة ويعد من اهم البوليمرات . لا سيما البوليمرات الحاوية على وحدات 1,2,4-Triazole ذات الخصائص الكثيرة مثل<sup>(67)</sup> :

- محبة للماء بشكل كبير
- ذوبانية في المذيبات العضوية ثنائية القطب
- السعة العالية لتكوين المعقدات
- المقاومة للمواد الكيميائية
- التوافقية الحيوية
- الاستقرار الحراري

وجد ان البوليمرات الحاوية على وحدات 1,2,4-Triazole تعد اوساط فعالة وتعطي استقرارية عالية للجسيمات النانوية والمتراكب النانوي الناتج يحصل على خصائص البوليمر والجسيمات النانوية مثل الاستقرار الحراري، نظراً للابحاث الحديثة لقابلية استعمال المتراكبات الحاوية على 1,2,4-Triazole في الاغشية الكهربائية (electrolyte membrane) للاستعمال بدرجات حرارية عالية بمدى (100-200) درجة مئوية. الأستقرارية الكيميائية والفعالية البيولوجية إذ اثبتت الدراسات البيولوجية نشاط مشتقات 1,2,4-Triazole بشكل جيد ولازال هناك اكتشافات مهمة في هذا المجال<sup>(68)</sup>. وجود حلقة التريازول Triazole ضمن السلسلة البوليمرية تؤدي الى تقليل التداخل الحاصل ما بين السلاسل مما تؤدي الى تفاعل افضل للجسيمات النانوية و البوليمر القائم على 1,2,4-Triazole. إذ تشتت الجسيمات النانوية بشكل افضل في المادة الاساس القائمة على 1,2,4-Triazole. المتراكبات الحاوية على مجموعة 1,2,4-Triazole تجد استعمالاً كثيراً ضمن مجموعة واسعة من التطبيقات والاستعاضة عن 1,2,4-Triazole اصبحت كثيرة الانتشار في التكنولوجيا الحديثة<sup>(69)</sup>.



## 1.18- الاستقرارية الحرارية للمترابك النانوي القائم على البوليمر Thermal Stability of Polymer Nanocomposite

يعد تشتيت جسيمات السيليكا النانوية داخل المادة الاساس البوليمرية من الطرائق الفعالة لتحسين الخصائص الحرارية و الميكانيكية فضلاً عن قابلية اشتعال المترابك النانوي الناتج مقارنةً مع البوليمر الاصلي<sup>(70)</sup> .

تبدأ معظم العناصر بالتحلل عند درجات حرارة تزيد قليلاً عن 200 درجة مئوية<sup>(71)</sup> . إن المركب الحاوي على النيتروجين Nitrogen-rich cation ينتج بوليمراً ذا حساسية قليلة ، حرارة تكوينها عالية ، اداء عالٍ والاستقرارية الحرارية عالية ، كل هذه الصفات بسبب قدرتها على تكوين اواصر هيدروجينية<sup>(72)</sup> . إن مركب الترايازول ابرز مثال على هكذا مركبات .

ويمكن شرح الآلية المسؤولة عن تحسين الاستقرارية الحرارية للمترابك النانوي القائم على البوليمر ، عن طريق تكوين الحاجز المتكون من الجسيمات النانوية للبوليمر المنصهر ومنع نقل المنتجات المتطايرة من داخل البوليمر وفي الوقت نفسه يقلل من عملية نقل الحرارة<sup>(73)</sup> . ادراج الجسيمات النانوية ذات التوصيلية الحرارية العالية في البوليمر يمكن ان يسهل توزيع الحرارة في المترابك الناتج مما يحسن مقاومتها الحرارية .

تظهر معظم بنية الجسيمات النانوية روابط الكترونية قادرة على التحلل لتكوين جذور فعالة في تفاعلات السلسلة الجذرية الحرة ، مما يؤدي الى تقليل الاكسدة الحرارية للبوليمرات لذا يمكن ان تعزز الاستقرارية الحرارية للمترابك النانوية<sup>(74,75)</sup> .

تؤثر جسيمات السيليكا النانوية في الاستقرارية الحرارية ويعتمد هذا التأثير على نوع البوليمر، نوع السيليكا النانوية وظروف التفاعل . إن من اهم العوامل المؤثرة في الاستقرارية الحرارية الناتجة بواسطة جسيمات السيليكا النانوية ، تكوين طبقة فحم غير محترقة والتي تكون ذات مساحة سطحية جيدة وتغطية مناسبة مما يؤدي الى زيادة الاستقرارية الحرارية للمترابك<sup>(76)</sup> . علاوة على ما ذكر ان زيادة الثبات الحراري قد يكون نتيجة زيادة التفاعل ما بين البوليمر وجسيمات السيليكا النانوية<sup>(77)</sup> .

يبدأ الانحلال الحراري مع تكوين الجذور الحرة وهذه الجذور الحرة تحفز عملية انشطار السلسلة البوليمرية . مستوى انشطار السلسلة البوليمرية يؤدي الى انخفاض حركة الجذور الحرة من سلسلة الى اخرى وهذا الانخفاض في حركة السلسلة البوليمرية يؤدي الى زيادة الاستقرارية الحرارية . نتيجة وجود جسيمات السيليكا النانوية ان عملية انشطار السلسلة البوليمرية تحدث في درجات حرارية عالية<sup>(78)</sup> .

فضلاً عن تكوين الهيكل المحمي ضد الحرارة بسبب وجود جسيمات السيليكا النانوية، وهناك اليات اخرى لتفسير انخفاض قابلية الاشتعال وزيادة الاستقرارية الحرارية في المترابك النانوية . وفق ما ذكر العالم Gilman و

مساعدوه هناك الية تعتمد على الانحلال الحراري للبوليمر وانهيار الهيكل النانوي لخلق حاجز Carbonaceous silica. هذا الحاجز البوليمري يحمي نفسه ضد الحرارة (79).

ان جسيمات السيليكا النانوية تعمل كحاجز لمنع تغلغل وحركة الاوكسجين الى هيكل المتراكب النانوي (80). معظم المتراكبات تحوي على مسامات وهذه المسامات لها علاقة ببعضها البعض . يمر الاوكسجين عادةً من خلال هذه المسامات ويزيد من عملية اشتعال المتراكب ولكن وجود جسيمات السيليكا النانوية تعيق هذه العملية عن طريق ملء هذه المسامات وانخفاض قابلية الاشتعال مما تزيد من الاستقرارية الحرارية للمتراكب (76). يعتقد العلماء بأن الحاجز المتكون من قبل السيليكا النانوية والذي يبطن من تغلغل الاوكسجين داخل المتراكب يتكون في درجات حرارية عالية (81) فضلاً عما تم ذكره ،ان نسبة المسامات الموجودة في المتراكب النانوي ايضاً تؤثر في الاستقرارية الحرارية . زيادة المسامات عن طريق تراكم الجسيمات النانوية داخل المتراكب أدت الى زيادة المساحة المطلوبة لدخول الاوكسجين الى المتراكب مما يؤدي الى انخفاض الاستقرارية الحرارية (82).

## 1.19-استعراض المراجع Literature Survey

يُعد الباحث Blumstein اول من ابلغ عن تحسن في الاستقرار الحرارية في المتراكب Poly layred-Silicate(PLS) والذي جمع بين بولي مثيل ميثا كريلات و الطين (MMT) Montmorillonite<sup>(83)</sup>.

واستعمل الباحث Wang و جماعته البنية النانوية القائمة على السيليكون والسيليكا للأجهزة الإلكترونية النانوية. و ذلك عن طريق التحلل الحراري لتوليف سلسلة من حزم أسلاك النانو السيليكا ثنائية الأبعاد وصفائح شبيهة بالفرشاة، ذات بنية فريدة من نوعها<sup>(84)</sup>.

وتم دراسة الخواص البيولوجية لمتراكب Poly(dimethyl Siloxane) المقواة بوساطة جسيمات السيليكا من قبل الباحث Kim وجماعته إذ توصل الى ان اضافة جسيمات السيليكا الى PDMS تؤدي الى زيادة حساسية المتراكب الناتج اتجاه الامواج فوق الصوتية ويمكن استخدام هذه المتراكب في الاجهزة التي تعتمد على نظام الافراج النبضي للدواء عند التعرض الى الامواج فوق الصوتية<sup>(85)</sup>.

وقام الباحث Qing وجماعته بمقارنة تأثير اضافة السيليكا النانوية مع السيليكا الدخانية (Fumed Silica) أذ وجد ان السيليكا النانوية تحسن الخواص الميكانيكية افضل بكثير من السيليكا الدخانية و ذلك بسبب زيادة نسبة تفاعل السيليكا النانوية مقارنةً مع السيليكا الدخانية<sup>(86)</sup>.

واظهرت نتائج استعمال جسيمات السيليكا النانوية ومواد عضوية لتحضير متراكب الالياف الطبيعية التي قام بها الباحث Han وجماعته إن استعمال جسيمات السيليكا النانوية أدى الى تحسين بعض الصفات مثل مقاومته ضد البكتريا و الفطريات ، الخواص التوصيلية ، النفاذية الحرارية ،الخواص الحرارية والميكانيكية<sup>(87)</sup>.

تم تحضير السيليكا النانوية باحجام مختلفة من قبل الباحث Rahman وجماعته وتم دراسة الخواص الفيزيائية ،الكيميائية والضوئية للسيليكا النانوية ذات الاحجام المختلفة إذ توصلوا الى ان السيليكا النانوية ذات الحجم الاصغر تمتلك خواص فيزيائية،الكيميائية والبصرية فريدة من نوعها<sup>(25)</sup>.

وحضر الباحث Benezra وجماعته السيليكا النانوية المطلية بواسطة طبقة من بولي اثيلين كليكول (PEG) وتم دراسة الفعالية البيولوجية للمتراكب الناتج لمعالجة الاورام الخبيثة على الفئران حيث اظهرت نتائج ممتازة<sup>(88)</sup>.

أستعملت الطريقة الكيميائية لربط الـ Polymers(n-isopropylacrylamide,polyethyleneglycol diacrylate and 3- aminopropylacrylamide)

بجسيمات السيليكا النانوية من قبل الباحث Neetu وجماعته لغرض خلق انظمة الأستجابة الى تغيرات درجة الحرارة و درجة الحموضة<sup>(89)</sup>.

ووجد الباحث Jeziorska وجماعته ان اضافة السيليكا قادرة على تحسين التأصر بين ال- بولي اثيلين الثقيل Heavy Polyethylene والالياف الخشبية Wood fibers. كما ان جسيمات السيليكا النانوية تعمل على زيادة البلورية والاستقرارية الحرارية للمترابك الناتج<sup>(90)</sup>.

تم تحضير ودراسة الفعالية البيولوجية لمشتقات مركب 1,2,4-triazole من قبل الباحث D. Rao وجماعته، إذ أظهرت جميع المركبات انشطة جيدة ضد البكتيريا والفطريات<sup>(65)</sup>.

درس تأثير جسيمات السيليكا النانوية في المترابك النانوي Poly propylene/wood flour من قبل الباحث Ismaeilimoghadam وجماعته إذ اشارت النتائج الى ان زيادة جسيمات السيليكا النانوية بمقدار 3% تزداد الميزات الميكانيكية للمترابك وان زيادة الجسيمات النانوية بمقدار 5% تؤدي الى انخفاض هذه الميزات<sup>(91)</sup>.

تم دراسة تأثير السيليكا النانوية على الخواص الميكانيكية عند اضافته كمادة تقوية الى مطاط بولي ستايرين/بيوتاديين من قبل الباحث Ahmed وجماعته واطهرت النتائج ان باضافة كميات صغيرة من السيليكا النانوية تحدث زيادة في الخواص الميكانيكية في حين ان استعمال نسبة عالية من السيليكا النانوية ادت الى تقليل تلك الخواص<sup>(29)</sup>.

قامت الباحثة Harb وجماعتها بدراسة المترابك النانوي PMMA-silica ووجدوا ان الاستقرارية الحرارية ، الصلادة (Hardness)، الالتصاق ومقاومة الخدش للمترابك المعزز بوساطة Carbon nano tube (CNT) اكثر من المترابك لوحده<sup>(92)</sup>.

تم تحضير بوليمر لمركب حلقي غير متجانس (1,2,4-Triazole) عن طريق تعديل بولي مثيل ميثاكريلات من قبل الباحث Alkaissi وجماعته وتم تشخيص المركبات باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR وكذلك طيف الرنين النووي المغناطيسي البرتوني HNMR<sup>(59)</sup>.

بحث العالمان Maji و Deka تأثير الطين النانوي والسيليكا النانوية في الاستقرارية الحرارية، قابلية الاشتعال ومورفولوجية مترابك الخشب البلاستيكي (WPC) و ذكرا ان زيادة نسبة الجسيمات النانوية بمقدار 3% تحسن من التوافقية ما بين الخشب ومادة الاساس مما أدى الى ارتباط افضل بالاضافة الى تحسين الخصائص الحرارية للمترابك<sup>(93)</sup>.

## 1.20-الهدف من البحث

تطعيم سطح السيليكا النانوية بحامض الاكريليك المثيلي لانتاج سيليكا نانوية مطعمة وبلمرتها مع ثلاثة مونيمرات مختلفة، اثنان منها حاوية على حلقة الترايازول غيرالمتجانسة لانتاج ثلاثة متراكبات نانوية جديدة مع بوليمراتها. ثم اجراء مقارنة للاستقرارية الحرارية لكل من المتراكبات الجديدة وبوليمراتها مع دراسة مورفولوجية السطح لمعرفة مدى تأثير الارتباط الحاصل بين السيليكا النانوية المطعمة والمونيمرات المختلفة .

الفصل الثاني

## Chapter Two

الجانب العملي

## Experimental Part

## Exprimental part الجانب العملي

## 2- المواد الكيميائية و الاجهزة المستعملة Chemicals and Instruments

## 2.1- المواد الكيميائية Chemicals

جميع المواد الكيميائية و المذيبات المستعملة في البحث موضحة في جدول (2-1) و قد استعملت بدون اي تنقية.

الجدول (2-1) المواد الكيميائية و المذيبات المستعملة

التسلسل No.	المواد الكيميائية chemical materials	الحالة State	درجة النقاوه Degree of purity	الشركة المنتجة company
1	Aceton	سائلة		تجاري
2	Benzoyl peroxide	صلبة	98%	Merck
3	Calcium chlorid anhydrous	صلبة	94%	Romil
4	Chloroform	سائلة	99%	Riedel-Dehaen
5	Hydro chloric acid	سائلة	37%	CDH
6	Methacrylic acid	سائلة	99%	BHD
7	Methacryloyl chloride	سائلة	99%	Aldrich
8	Pyridin	سائلة	99.5%	Ferak
9	Silicon oxide nano particals SiO <sub>2</sub>	صلبة	99%	Sky spiring nano materials
10	Sodium hydroxide	صلبة	98%	Romil
11	Sulphoric acid	سائلة	98%	Romil
12	Thiosemicarbazid	صلبة	98%	TCI
13	Toluene	سائلة	98%	Romil

## 2.2- الاجهزه المستعملة Instruments

**1- مطياف الاشعة تحت الحمراء Fourier Transfer Infra-Red Spectroscopy**

تم تسجيل اطياف المركبات المحضرة على شكل قرص بروميد البوتاسيوم و ضمن مدى (400-4000) سم<sup>-1</sup> باستعمال جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء المجهزة من شركة Shimadzo اليابانية. جامعة بغداد / كلية العلوم بنات / شركة ابن سينا .

**2- جهاز الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H-NMR) Neuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**

استعمل طيف الرنين النووي المغناطيسي لمعرفة البنية التركيبية لبعض من المونيمرات المحضرة باستعمال المذيب (DMSO).

الجهاز من شركة Bruker الامريكية ذو التردد 500 MHz. طهران /مختبرات الرازي

**3-جهاز التحليل الوزني الحراري Thermal gravimetric Analysis (TGA/DSC)**

استعمل هذا الجهاز لقياس الاستقرار الحرارية للبوليمرات والمتراكبات المحضرة من خلال التغير في كتلة العينه بدلالة درجة الحرارة.

المختبر الخدمي المركزي،جامعة بغداد ،كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم.

**4-جهاز حيود الاشعة السينية X-Ray Diffraction**

نوع الجهاز XRD 6000 مجهز من شركة Shimadzu استعمل لمعرفة التركيب البلوري للمتراكبات المحضرة من خلال اسقاط طيف الاشعة السينية.

المختبر الخدمي المركزي،جامعة بغداد ،كلية التربية للعلوم الصرفة /ابن الهيثم.

**5-مجهر الطاقة الذرية Atomic Force Microscope(AFM)**

Atomic Force MicroscopeSPM AA 3000 USA-2008 جامعة بغداد/كلية العلوم / قسم الكيمياء.

**6-هيتير مزود بمحرك مغناطيسي Hot Plate Magnetic Stirrer**

استعمل هيتير مزود بمحرك مغناطيسي المصنع من قبل شركة Dihanlabtech Co.LTD.

**7-جهاز قياس درجة الانصهار Melting Point Instrument**

الموديل SMP10 مصنع بوساطة شركة Bio Cote

**8-الحمام المائي الالكتروني Digital water bath**

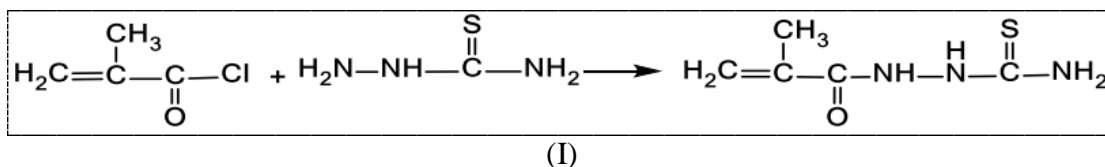
مصنع بوساطة شركة Dihanlabtech Co.LTD.



## 2.3- تحضير المركبات Synthesis of Compounds

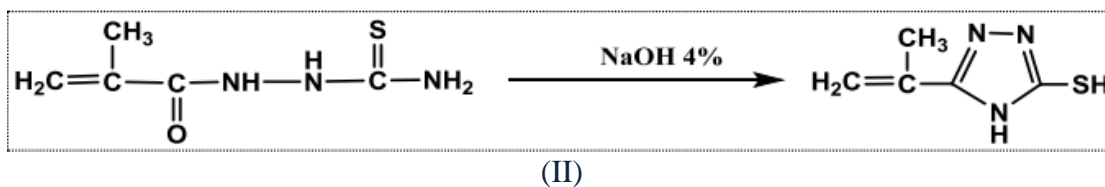
تم تحضير المركبات (I,II,III) استناداً الى طريقة العمل المذكورة في المصدر<sup>(94)</sup>.

## 2.3.1- تحضير المركب (I) 2-methacryloyl hydrazine-1-carbothioamide



-اضيف (0.01M, 0.91g) من ثايو سيمي كاربازايد الى دورق دائري واضيف اليها (15) مل من البيريدين. وضع الدورق للتحريك في الحمام الثلجي بدرجة حرارة تتراوح بين (0,-5) درجة مئوية ثم اضيف (0.01M,1.05g) من كلوريد الاكريلويل المثيلي تدريجياً على شكل قطرات الى محتويات الدورق ثم ترك للتحريك لمدة 24 ساعة بعد ذلك سكب محتويات الدورق في بيكر يحتوي على (30) مل من حامض الهايدروكلوريك المخفف البارد، ظهر راسب ابيض جمع بالترشيح ثم غسل بالماء عدة مرات بعدها بمحلول بيكربونات الصوديوم وترك الراسب للتجفيف بدرجة حرارة الغرفة .  
الراسب المتكون ابيض اللون يمتلك الصيغة الجزيئية (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>OS) ذا وزن جزيئي 155غم/مول، انصهر بدرجة (105-107) مئوية، كمية الناتج 71.5%.

## 2.3.2- تحضير المركب (II) 5-(prop-1-en-2-yl)-4H-1,2,4-Triazole-3-Thio

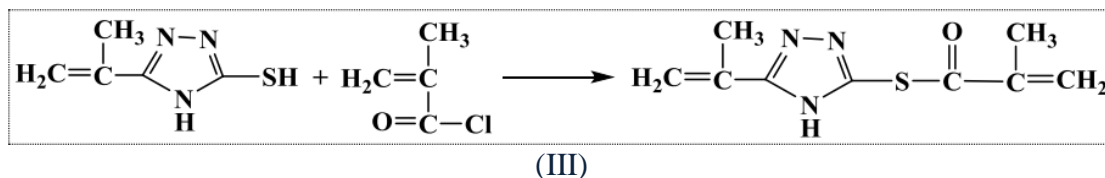


-اضيف (0.01M,1.59g) من المركب (I) الى دورق دائري بعدها اضيف (10) مل من NaOH 4% الى الدورق وترك للتصعيد مدة 12 ساعة بعد ذلك رشح المزيج واضيف (10) مل من حامض الهايدروكلوريك المخفف الى الرائق تكون راسب ابيض اللون. رشح وغسل بالماء عدة مرات وترك ليجم بدرجة حرارة الغرفة .

الراسب المتكون ابيض اللون يمتلك الصيغة الجزيئية (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S)، ذا وزن جزيئي 141.19 غم/مول، انصهر بدرجة حرارة (176-179) مئوية، كمية الناتج %72.01 .

### 2.3.3- تحضير مركب (III)

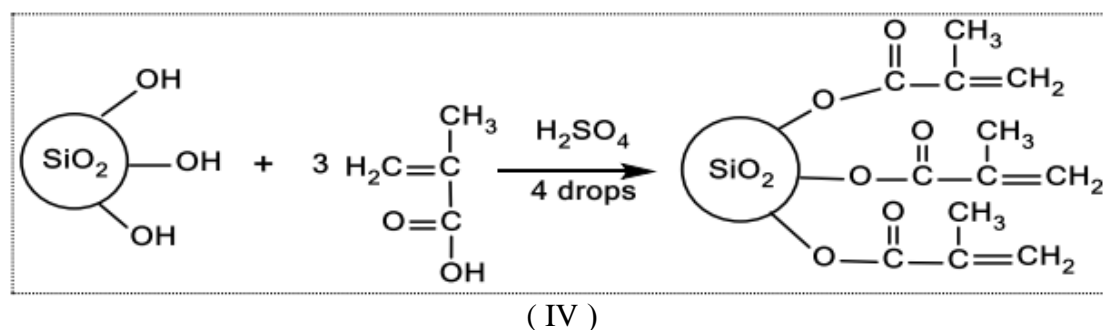
S-(5-prop-1-en-2-yl)-4H-1,2,4-Triazole-3-yl)2-methylprop-2- enethioate



-اضيف (0.01M,1.41g) من المركب (II) الى دورق دائري و اضيف اليه (15) مل من البيريدين ثم وضع الدورق في حمام ثلجي (0,-5) درجة مئوية مع التحريك ثم اضيف (0.01M,1.05g) من كلوريد الاكريلويل الميثيلي بشكل تدريجياً على شكل قطرات الى محتويات الدورق وترك للتحريك لمدة 24 ساعة ثم سكب محتويات الدورق في بيكر يحتوي على (30) مل من حامض الهيدروكلوريك المخفف البارد ظهر راسب ابيض. جمع بالترشيح وغسل بالماء عدة مرات ثم بمحلول بيكربونات الصوديوم وترك الراسب ليجف بدرجة حرارة الغرفة.

الراسب المتكون ابيض اللون يمتلك الصيغة الجزيئية (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>OS) ذا وزن جزيئي 209.27 غم/مول، انصهر بدرجة (116-117) مئوية، كمية الناتج %75.3.

### 2.3.4- تحضير مركب (IV) Nanosilica grafted methacrylic acid monomer<sup>(95)</sup>

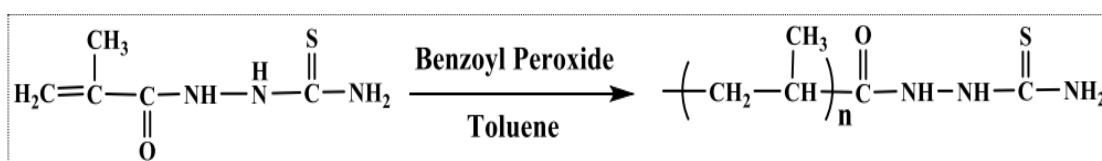


-اضيف (1) غرام من ثنائي اوكسيد السيليكا الى دورق دائري و اضيف اليه (30) مل من التولوين و(4) قطرات من حامض الكبريتيك المركز مع التحريك ثم اضيف الى المزيج (3) غرام من حامض

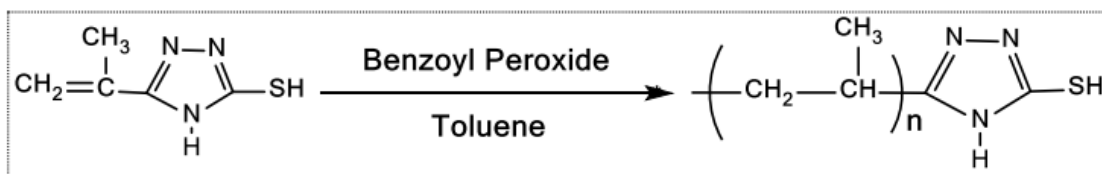
الاكريليك المثيلي تدريجياً على شكل قطرات لمدة نصف ساعة وترك المزيج للتحريك لمدة 24 ساعة ثم رشح محتويات الدورق و غسل الراسب بـ (20) مل ماء مقطر ثم (20) مل من الاسيتون وترك الراسب ليجف بدرجة حرارة الغرفة.

### 2.3.5- تحضير البوليمرات عن طريق بلمرة الجذور الحرة<sup>(96)</sup>

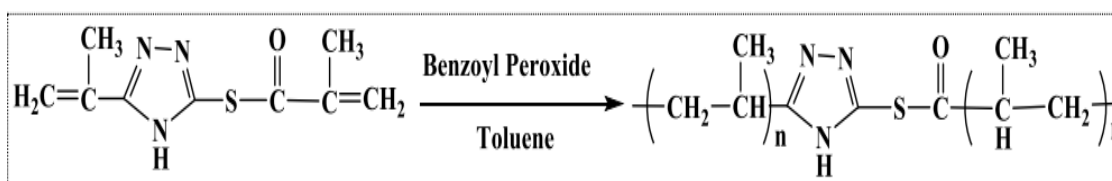
Preparation of polymers by free radical polymerization



Polymer(I)



Polymer(II)



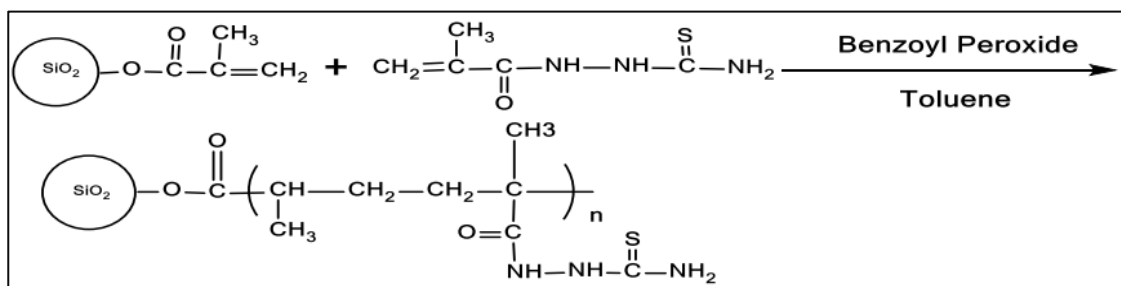
Polymer(III)

تم اذابة (0.1) غرام من البادئ بيروكسيد البنزويل في (10) مل من التولوين تحت غاز النيتروجين وفي ثلاث دوارق مختلفة ثم وضعت الدوارق الثلاث في الحمام المائي بدرجة حرارة (80) مئوية ثم اضيف (0.5) غرام من المونيمرات ( I,II,III ) الى كل دورق على حدة وترك في الحمام المائي لمدة

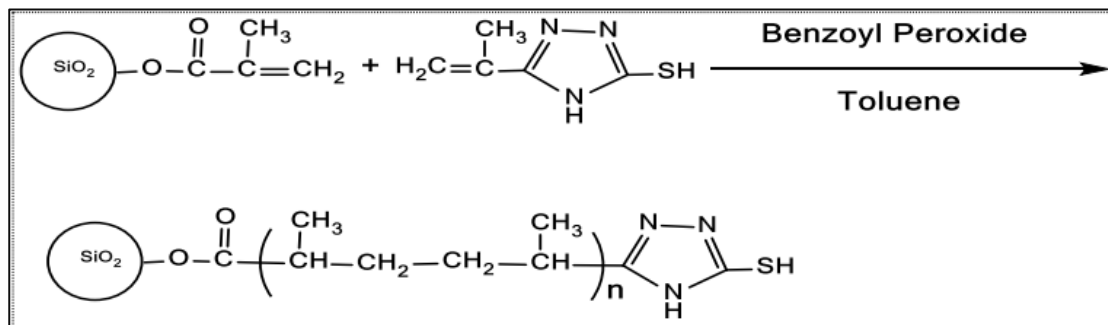
4 ساعات بعد ذلك رشحت محتويات كل دورق بعد التبريد، غسل الراسب بـ (5) مل من التولوين وبـ (5) من الاسيتون التجاري، تركت الرواسب الثلاث للبوليمرات لتجف بدرجة حرارة الغرفة .

2.3.6- تحضير المترابكات النانوية عن طريق بلمرة الجذور الحرة<sup>(96)</sup>

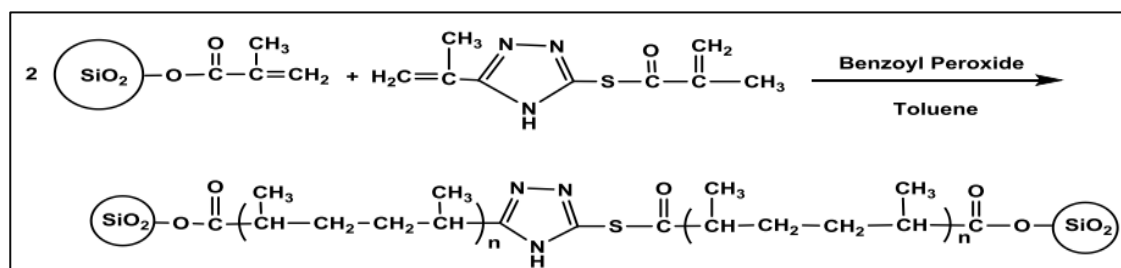
Preparation of composite by free radical polymerization



Composite(I)



Composite (II)



Composite(III)

تم اذابة (0.1) غرام من البادئ بيروكسيد البنزويل في (10) مل من التولوين في ثلاثة دوارق دائرية تحت غاز النيتروجين ثم وضعت الدوارق الثلاث في حمام مائي بدرجة حرارة (80) مئوية ثم اضيف (0.25) غرام من السيلكا النانوية المطعمة بحامض الاكريليك المثلي الى كل دورق واضيف (0.5) غرام من المونيمرات (I,II,II) كلاً على حدة الى الدوارق الثلاثة، اي يصبح لدينا ثلاثة تفاعلات مختلفة. تركت التفاعلات في الحمام المائي لمدة 4 ساعات بعد ذلك ، بردت التفاعلات إذ تم الحصول على ثلاثة رواسب مختلفة جمعت بالترشيح ثم غسلت كل واحدة من هذه الرواسب بـ (5) مل من التولوين ثم (5) مل من الاستون ، ثم تركت لتجف بدرجة حرارة الغرفة.

الفصل الثالث

## Chapter Three

النتائج و المناقشة

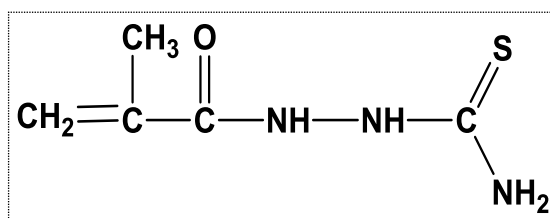
## Results and Discussion

## النتائج والمناقشة Results and Discussion

## 3- التحضير والتشخيص Preparation and Characterization

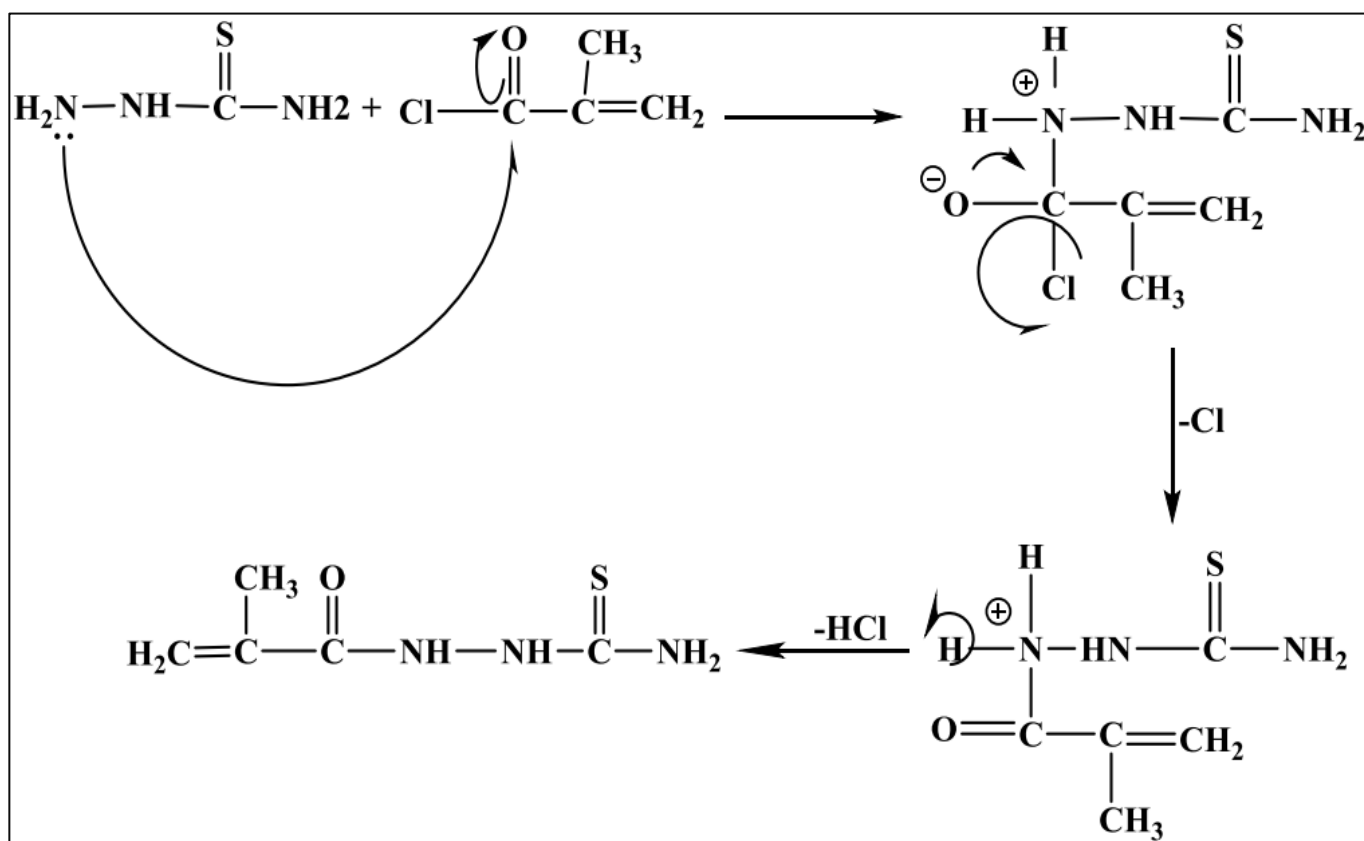
## 3.1- تحضير وتشخيص مركب 2-methacryloyl hydrazine-1-carbothioamide (I)

حُضر مركب (I) عن طريق تفاعل مركب ثايو سيمي كاربازيد مع كلوريد الاكريلويل الميثيلي وباستعمال البيريدين كمذيب .



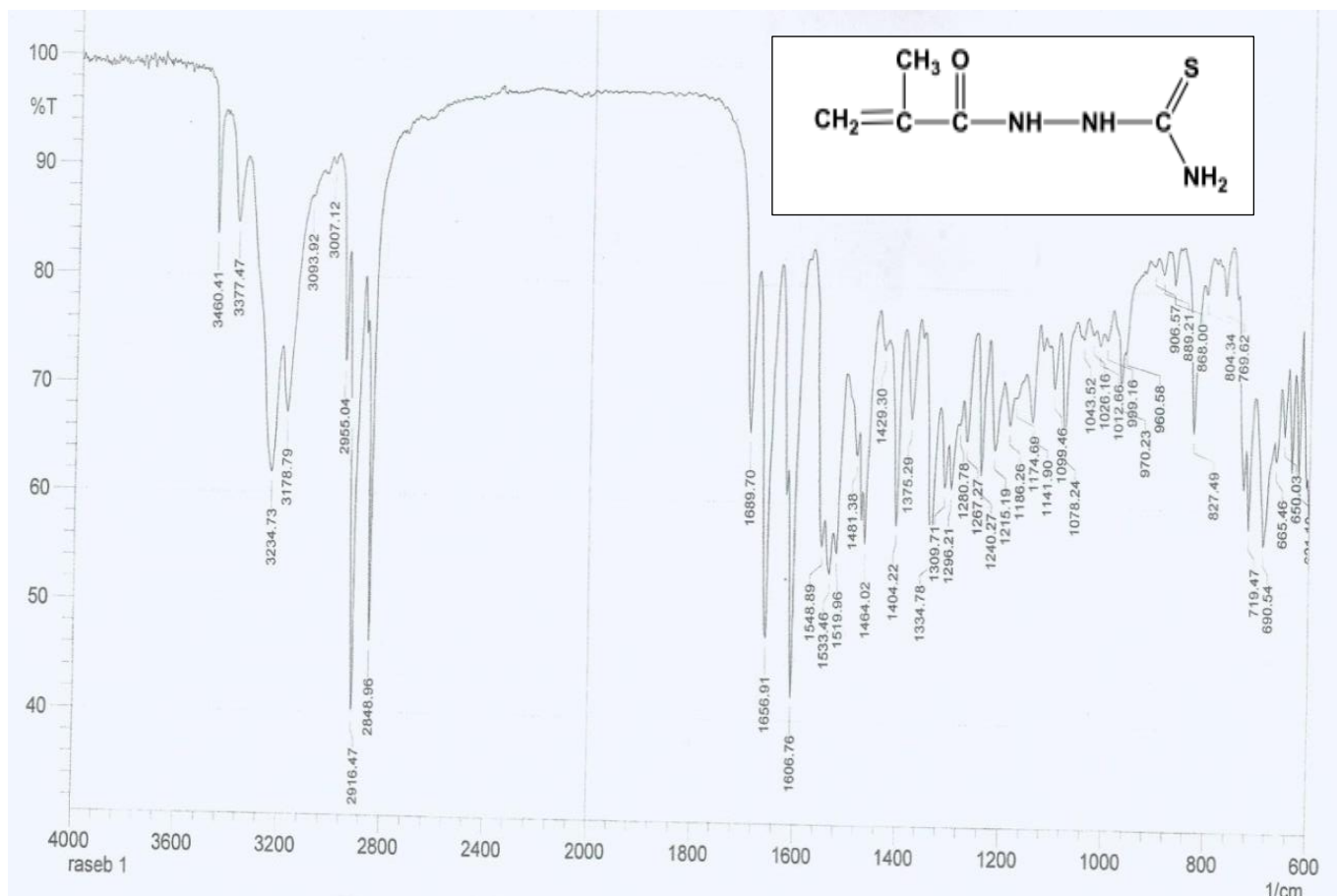
(I)

والمخطط (3-1) يوضح الميكانيكية المقترحة للمركب (I)<sup>(97)</sup>:



المخطط (3-1)

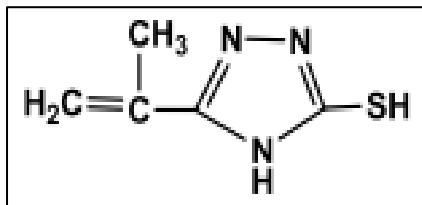
تم تشخيص المركب المحضر باستعمال مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، إذ لوحظ ظهور حزم امتطاط عند (3460-3178) سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور مجاميع (NH,NH<sub>2</sub>) ، (2916-2894) سم<sup>-1</sup> دلالة على وجود مجموعة C-H الاليفاتية ، 1689 سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور مجموعة C=O ، 1656 سم<sup>-1</sup> دلالة على وجود مجموعة C=C وظهور حزمة عند 1099 سم<sup>-1</sup> دليل على مجموعة C=S ، كما موضح في الشكل الآتي:



الشكل (3-1) طيف (FT-IR) لمركب (I)

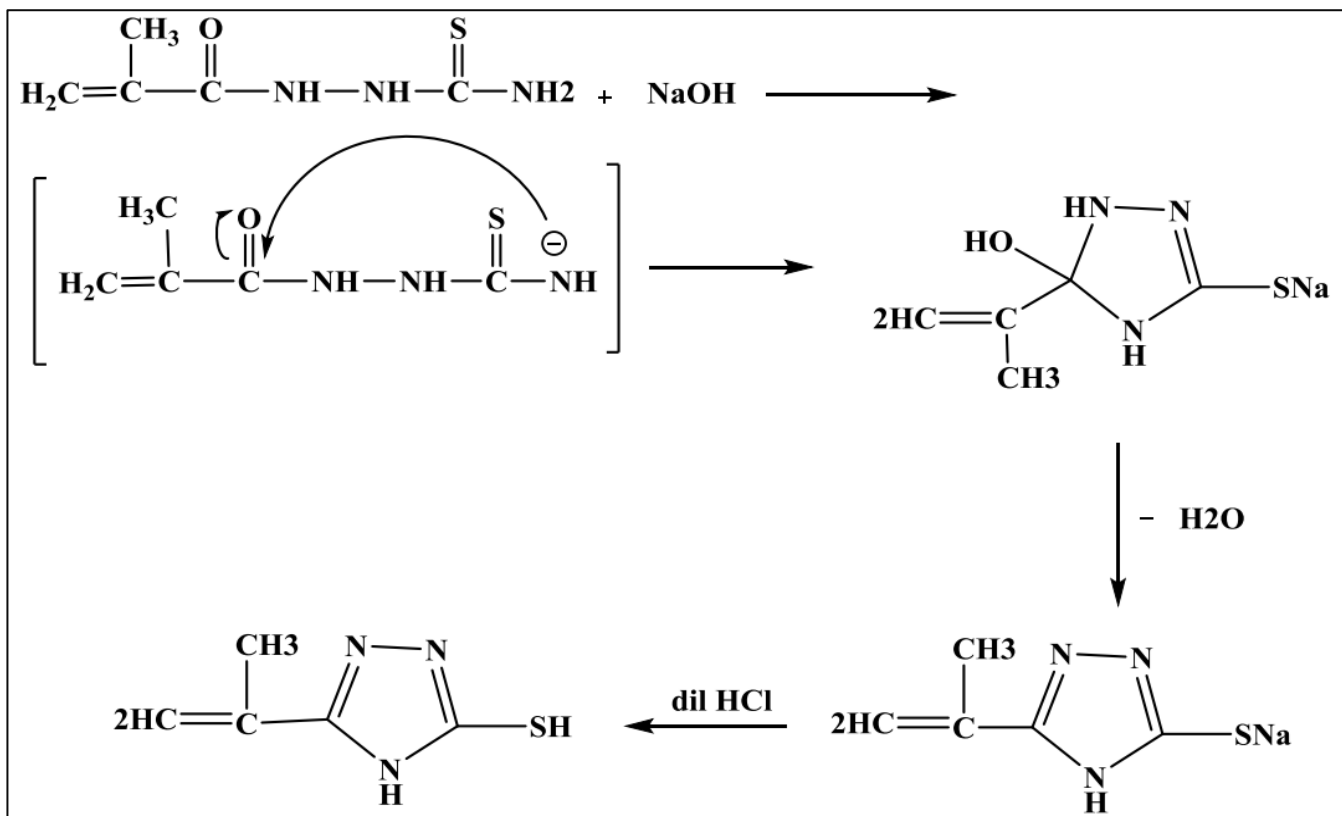


3.2- تحضير وتشخيص مركب 5-(prop-1-en-2-yl)-4H-1,2,4-Triazole-3-Thio (II) حُضِرَ المركب (II) وهو مركب الغلق عن طريق مفاعلة المركب (I) مع هيدروكسيد الصوديوم 4% من خلال عملية التصعيد .



(II)

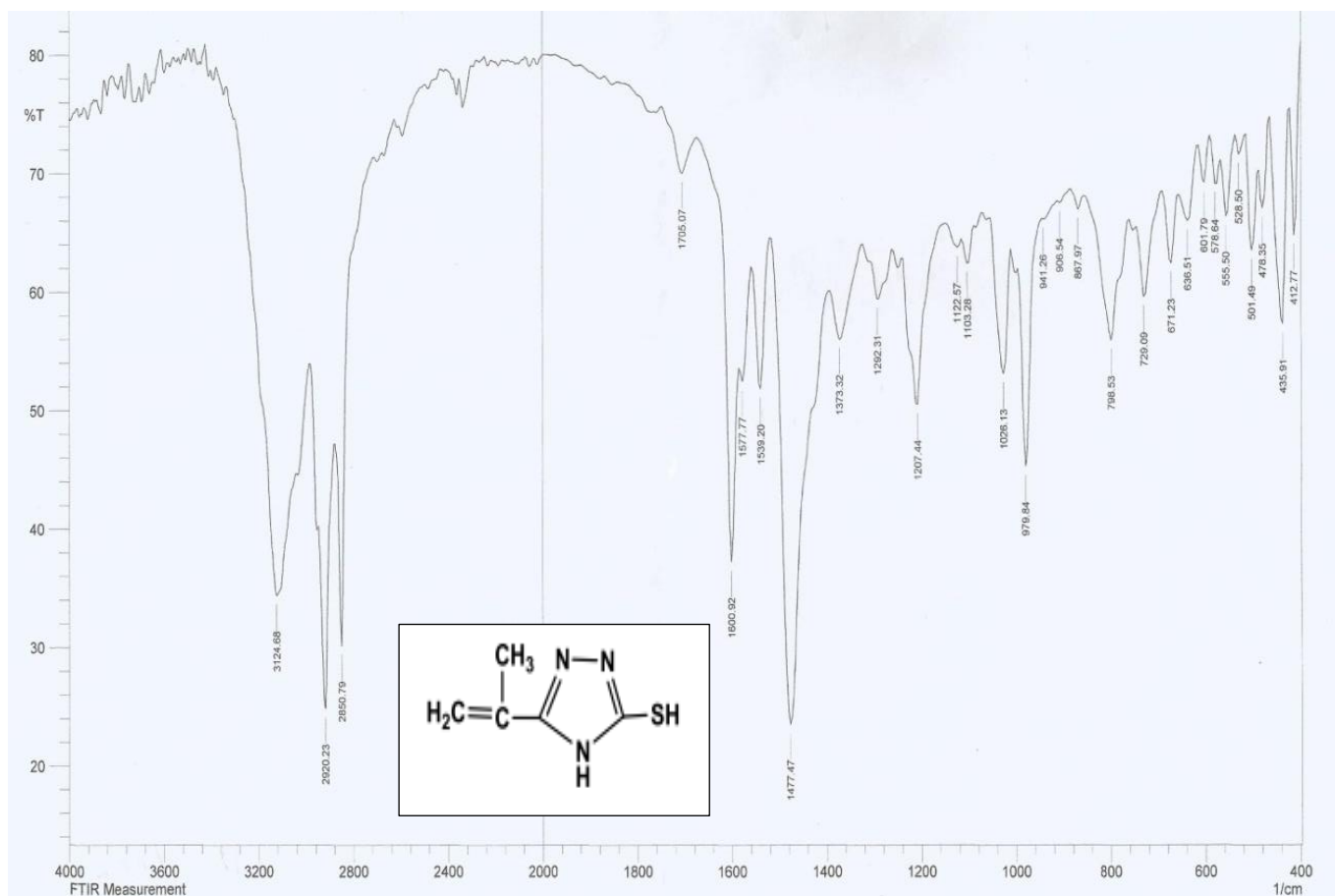
والمخطط (3-2) يوضح الميكانيكية المحتملة للمركب (II)<sup>(98)</sup>:



المخطط (3-2)

حزم الامتطاط الظاهرة من خلال مطيافية الاشعة تحت الحمراء لتشخيص المركب (II) تدل على :

3124 سم<sup>-1</sup> مجموعة N-H ، (2920-2850) سم<sup>-1</sup> مجموعة C-H ، 2525 سم<sup>-1</sup> مجموعة S-H ، 1600 سم<sup>-1</sup> مجموعة C=N ، 1539 سم<sup>-1</sup> مجموعة C=C ، 1477 سم<sup>-1</sup> مجموعة C-S و اختفاء حزم امتطاط مجموعة الكربونيل C=O عند 1689 سم<sup>-1</sup> و كذلك حزم امتطاط مجموعة C=S عند 1099 سم<sup>-1</sup> ، كما موضح في الشكل الآتي:

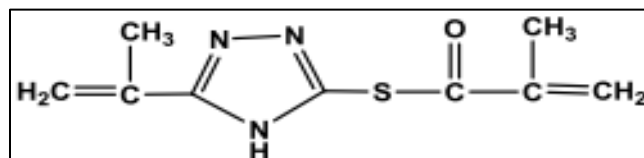


الشكل (3-2) طيف (FT-IR) لمركب (II)

## 3.3 - تحضير وتشخيص المركب (III)

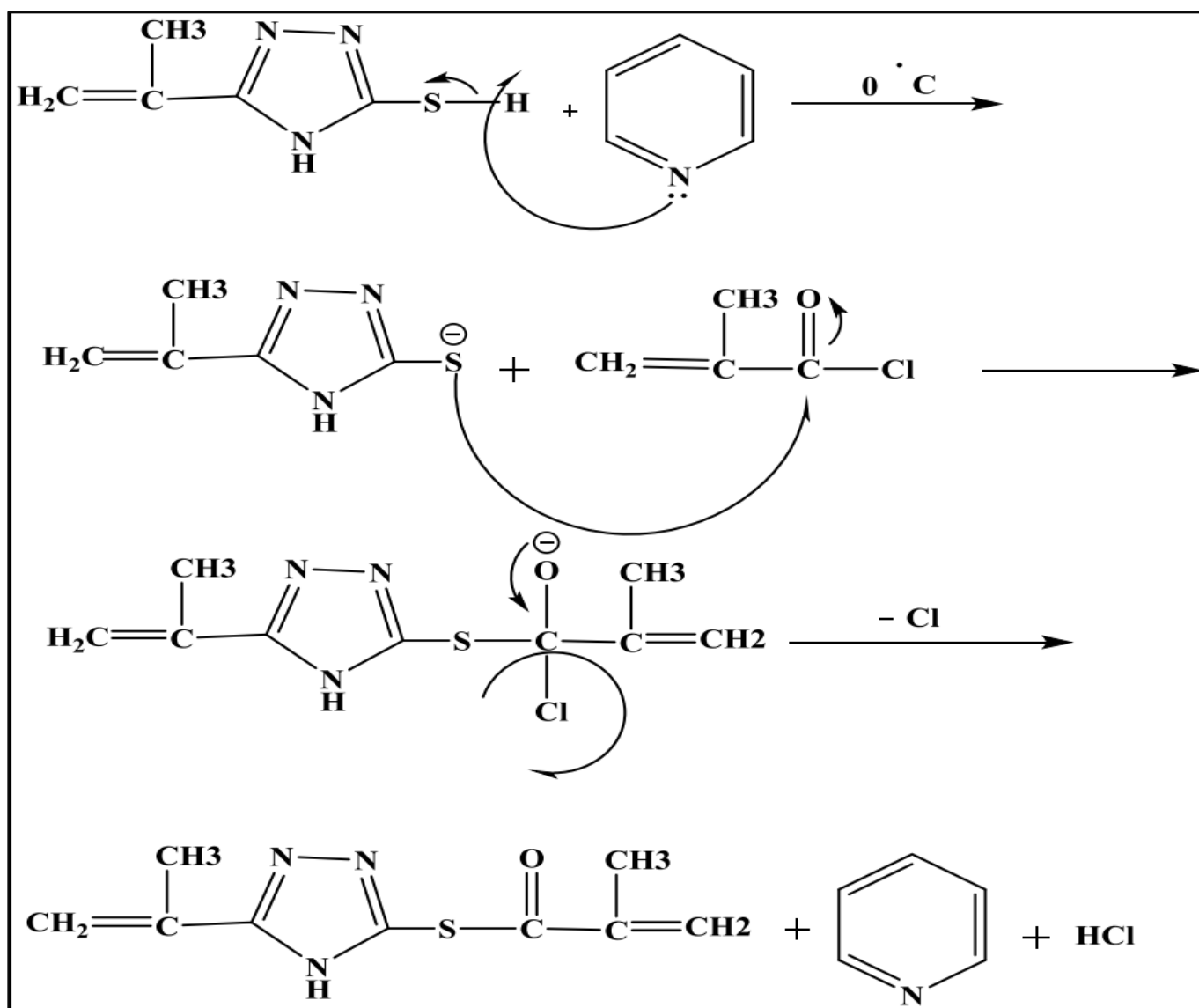
## S-(5-prop-1-en-2-yl)-4H-1,2,4-Triazole-3-yl)2-methylprop-2- enethioate

حُضِرَ المركب (III) عن طريق تفاعل المركب (II) مع كوريد الاكريلويل المثيلي وباستعمال البيريدين كمذيب .



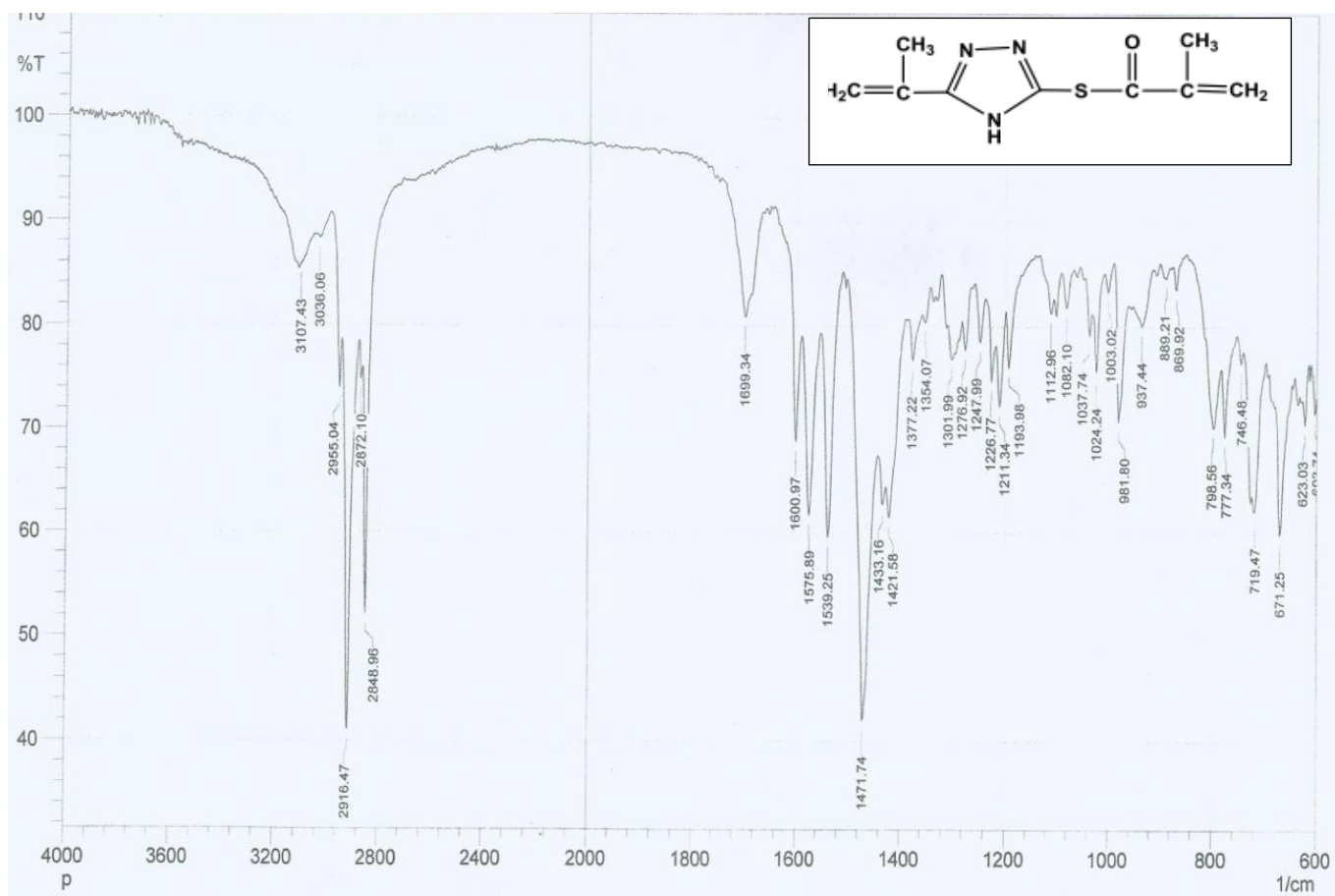
(III)

والمخطط (3-3) يوضح الميكانيكية المحتملة للمركب (III)<sup>(99)</sup>:



المخطط (3-3)

إذ الحزم المسجلة باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء اشارت الى وجود المجاميع الآتية:  
 3107 سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور N-H ، (2916-2848) سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور C-H ، 1699 سم<sup>-1</sup> دلالة على  
 ظهور مجموعة الكاربونيل C=O ، 1600 سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور C=N ، (1575-1539) سم<sup>-1</sup> دلالة على وجود  
 مجموعة C=C ، 1471 سم<sup>-1</sup> دلالة على وجود مجموعة C-S و أيضاً لوحظ اختفاء حزمة S-H عند 2525  
 سم<sup>-1</sup>، كما موضح في الشكل الآتي:



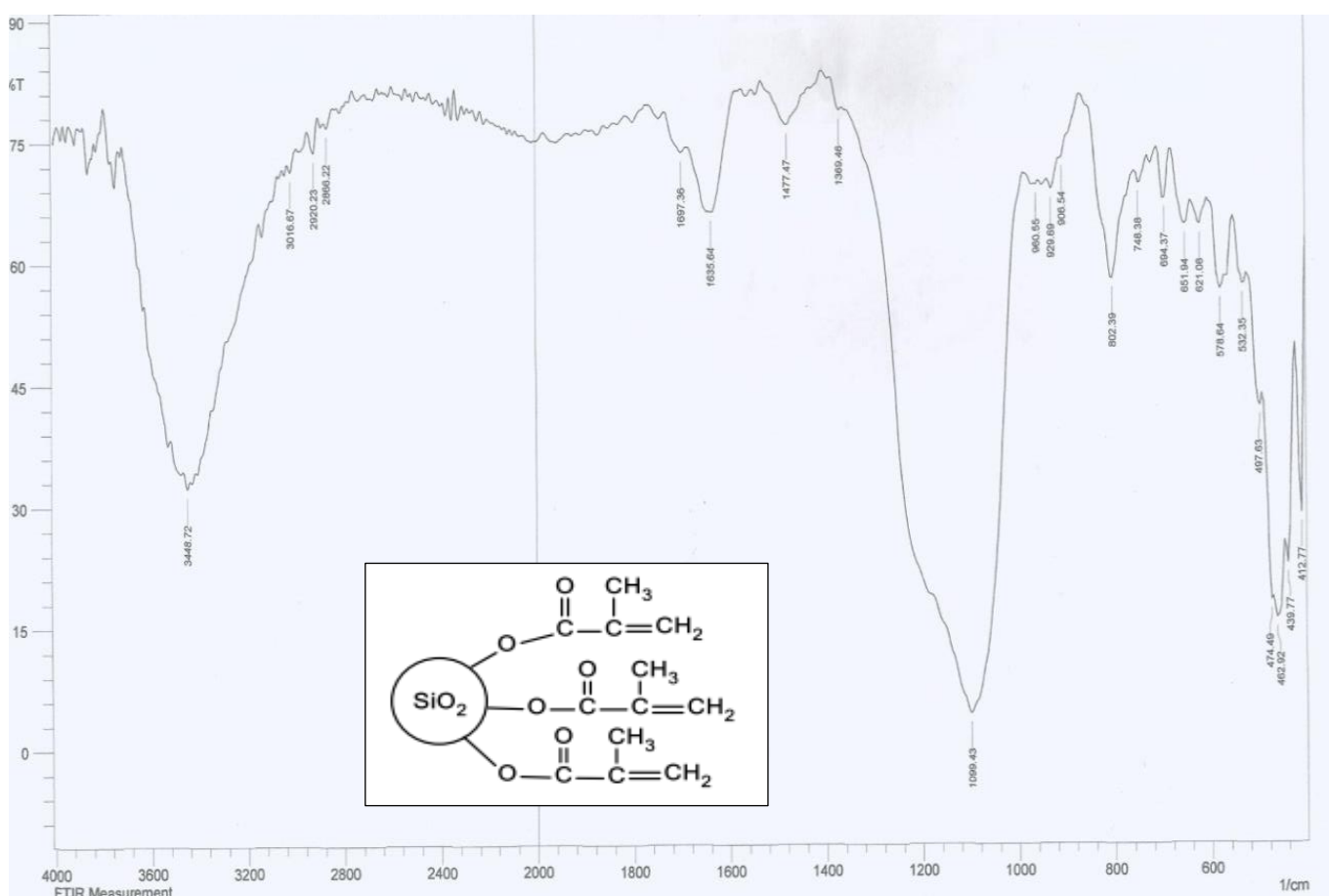
الشكل (3-3) طيف (FT-IR) لمركب (III)

### 3.4- تحضير وتشخيص السيليكا النانوية المطعمة بحامض الميثاكريليك Characterization of Nanosilica grafted with Methacrylic acid

تم التحضير من خلال تفاعل السيليكا النانوية مع حامض الميثاكريليك وباستعمال التولوين كمذيب وحامض الكبريتيك المركز كمحفز.

إذ اشارت الحزم الظاهرة في طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب المذكور اعلاه ما يأتي:

ظهور مجموعة O-H عند 3448 سم<sup>-1</sup>، (2920-2986) سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور مجموعة C-H ، 1697 سم<sup>-1</sup> دلالة على وجود مجموعة C=O ، 1635 سم<sup>-1</sup> دلالة على وجود مجموعة C=C ، 1099 سم<sup>-1</sup> دلالة على ظهور مجموعة Si-O-C ، كما موضح في الشكل الآتي:



الشكل (3-4) طيف (FT-IR) لمركب (IV)

### 3.5- تحضير وتشخيص البوليمرات ( $P_1, P_2, P_3$ ) Polymers

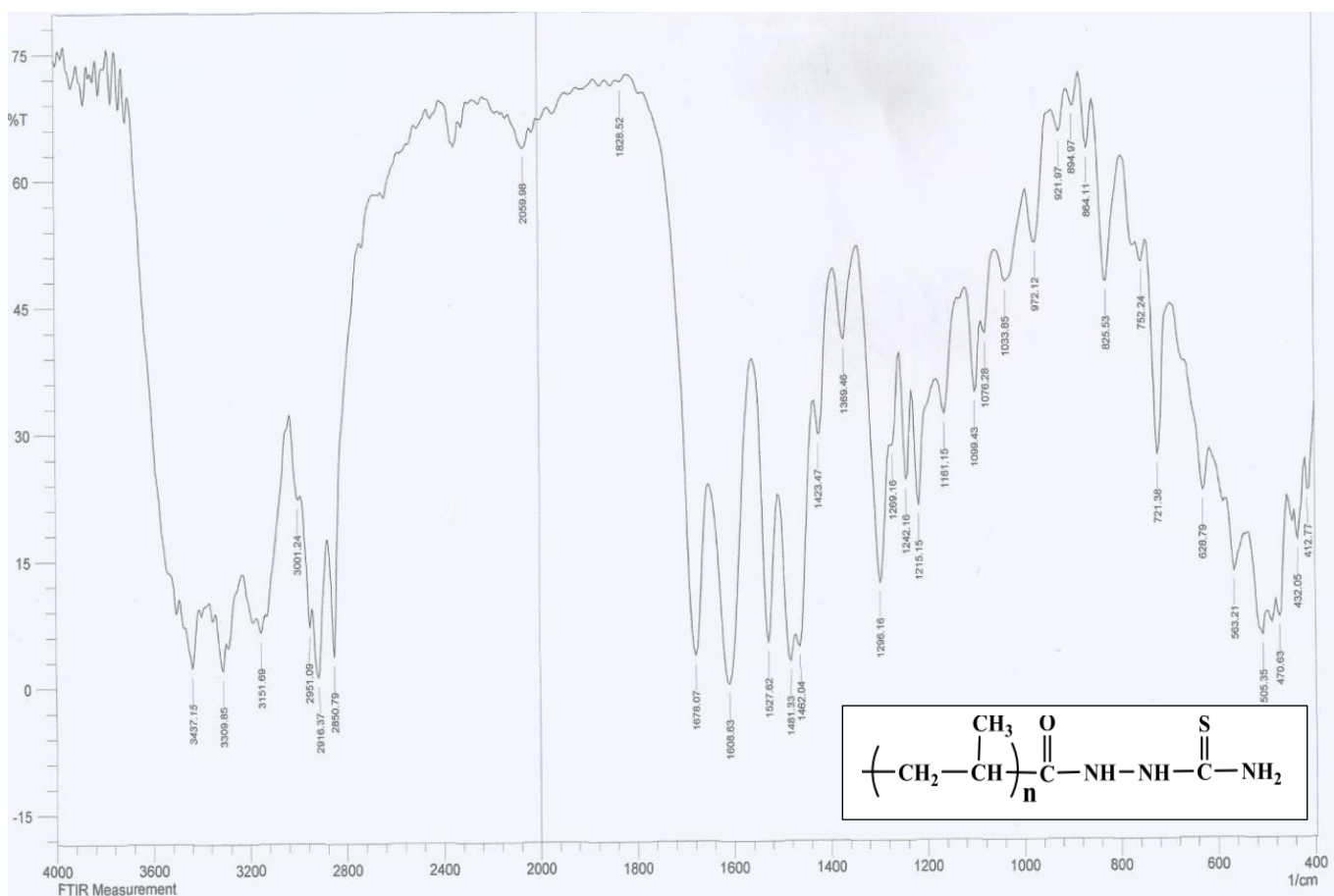
حضرت البوليمرات الثلاث عن طريق بلمرة الاضافة (بلمرة الجذور الحرة) وذلك عن طريق مفاعلة كل من المركبات (I, II, III) بوجود البادئ بيروكسيد البنزويل. إذ تم التفاعل تحت غاز النيتروجين وفي حمام مائي 80 درجة مئوية.

إذ اشارت الحزم الظاهرة في طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرات المذكورة اعلاه ما يأتي:

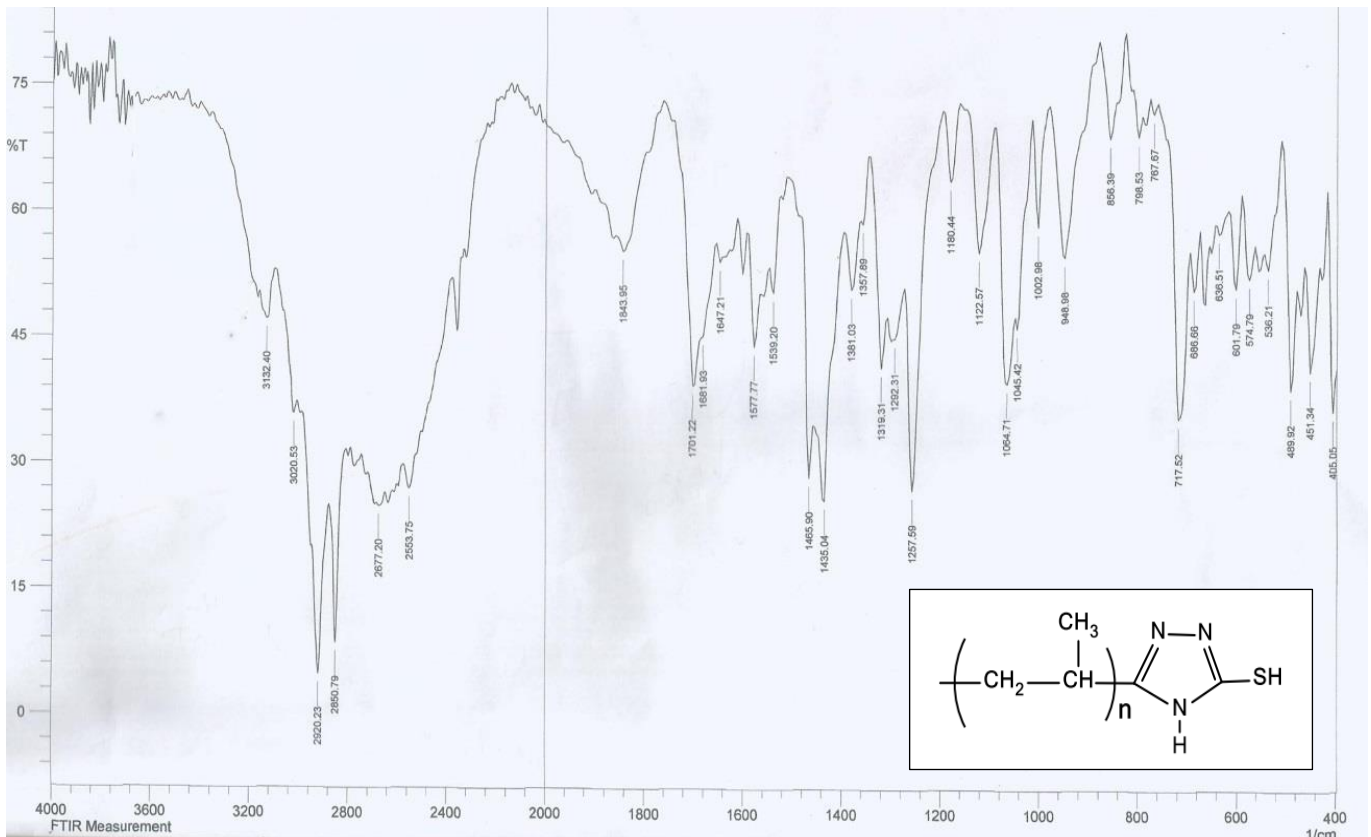
الجدول (3-1) حزم الامتصاص للبوليمرات المحضرة

Polymer	الامين الاولي $\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$	الامين الثانوي $\nu(\text{N-H}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=N})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-S})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=S})$ $\text{cm}^{-1}$
$P_1$	3437-3309	3151	2916-2850	1678	-	-	1033
$P_2$	-	3132	2920-2850	-	1577	1435	
$P_3$	-	3224	2916-2848	1707	1573-1537	1463	-

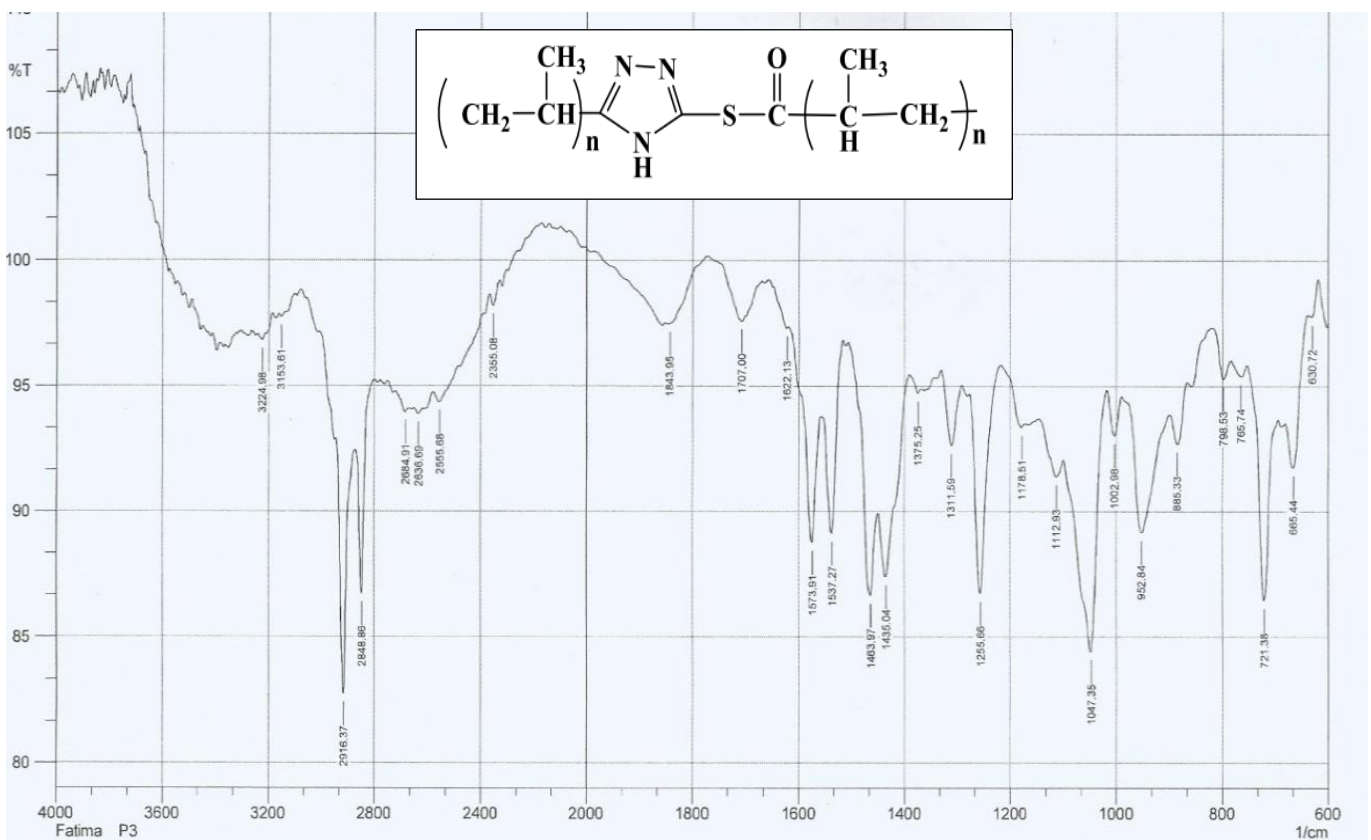
كما موضح في الاشكال الآتية :



الشكل (3-5) طيف (FT-IR) للبوليمر  $P_1$



الشكل (3-6) طيف (FT-IR) للبوليمر P<sub>2</sub>



الشكل (3-7) طيف (FT-IR) للبوليمر P<sub>3</sub>



3.6- تحضير وتشخيص المتراكبات النانوية ( $C_1, C_2, C_3$ )

## Characterization of Nanocomposite

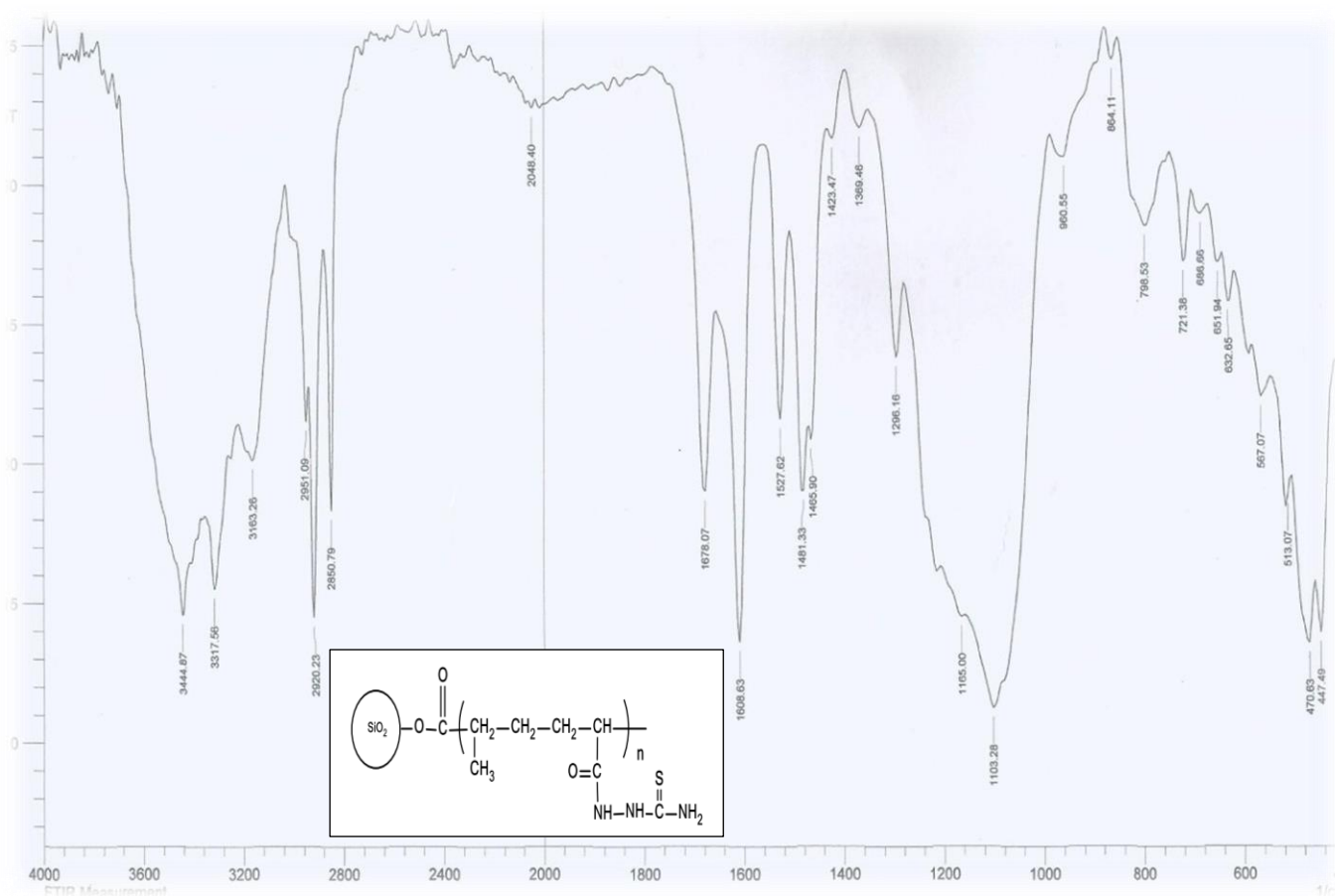
حضرت المتراكبات عن طريق تفاعل كل من المركبات (I, II, III) مع السيليكا النانوية المطعمة بحامض الميثاكريليك، إذ استخدم بيروكسيد البنزويل كبادئ لعملية بلمرة الاضافة (بلمرة الجذور الحرة) والتولوين كمذيب. تم التفاعل تحت غاز النيتروجين و في حمام مائي 80 درجة مئوية .

إذ اشارت الحزم الظاهرة في طيف الاشعة تحت الحمراء للمتراكبات النانوية ( $C_1, C_2, C_3$ ) ما يأتي:

الجدول (3-2) حزم الامتصاص للمتراكبات النانوية المحضرة

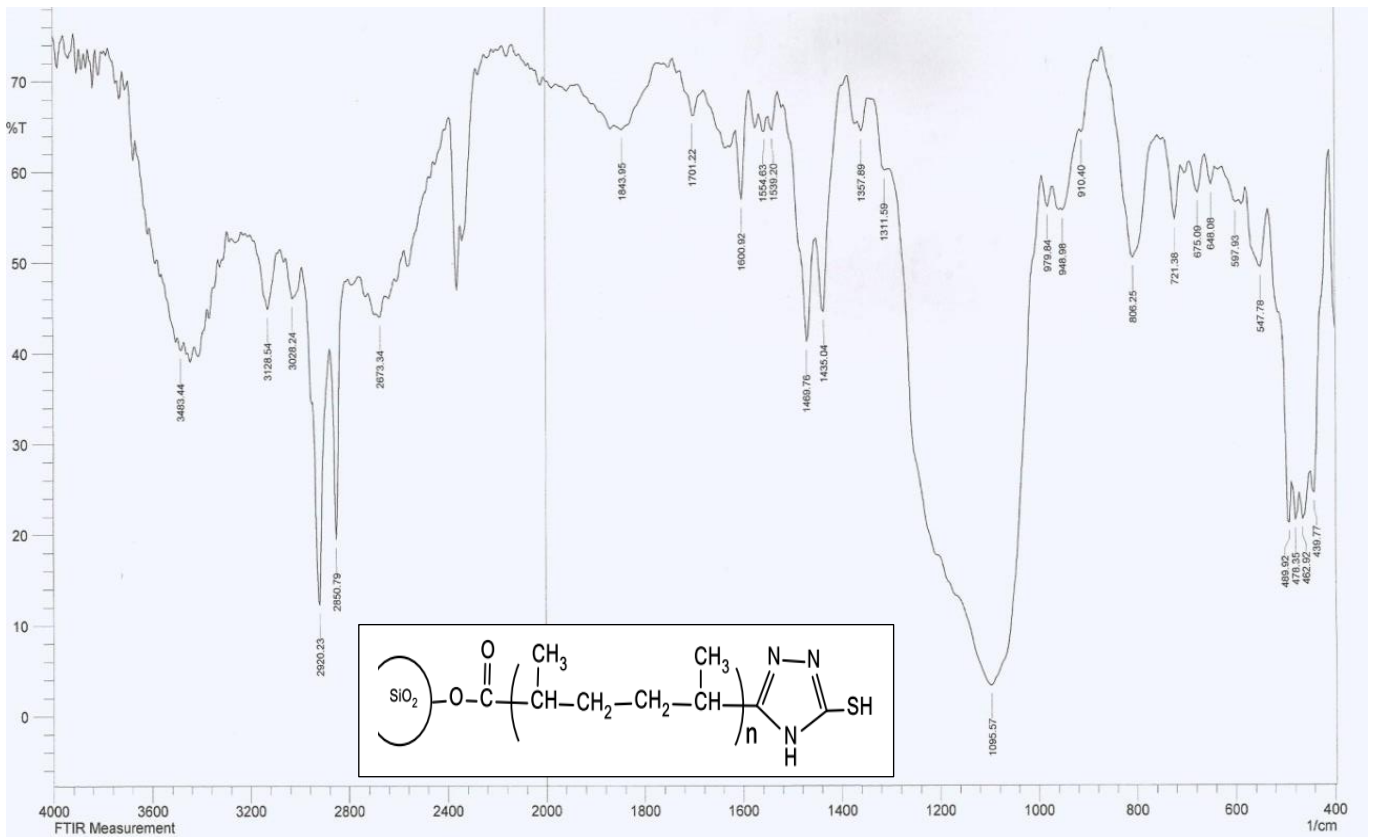
Nanocomposite	$\nu(\text{N-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Si-O-C})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=N})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-S})$ $\text{cm}^{-1}$
$C_1$	3444-3317	3163	2920-2850	1676	1103	-	-
$C_2$	-	3120	2920-2850	1600	1095	1469-1435	-
$C_3$	-	3188	2926-2854	1720	1062	1651	1465

كما موضح في الاشكال الآتية :

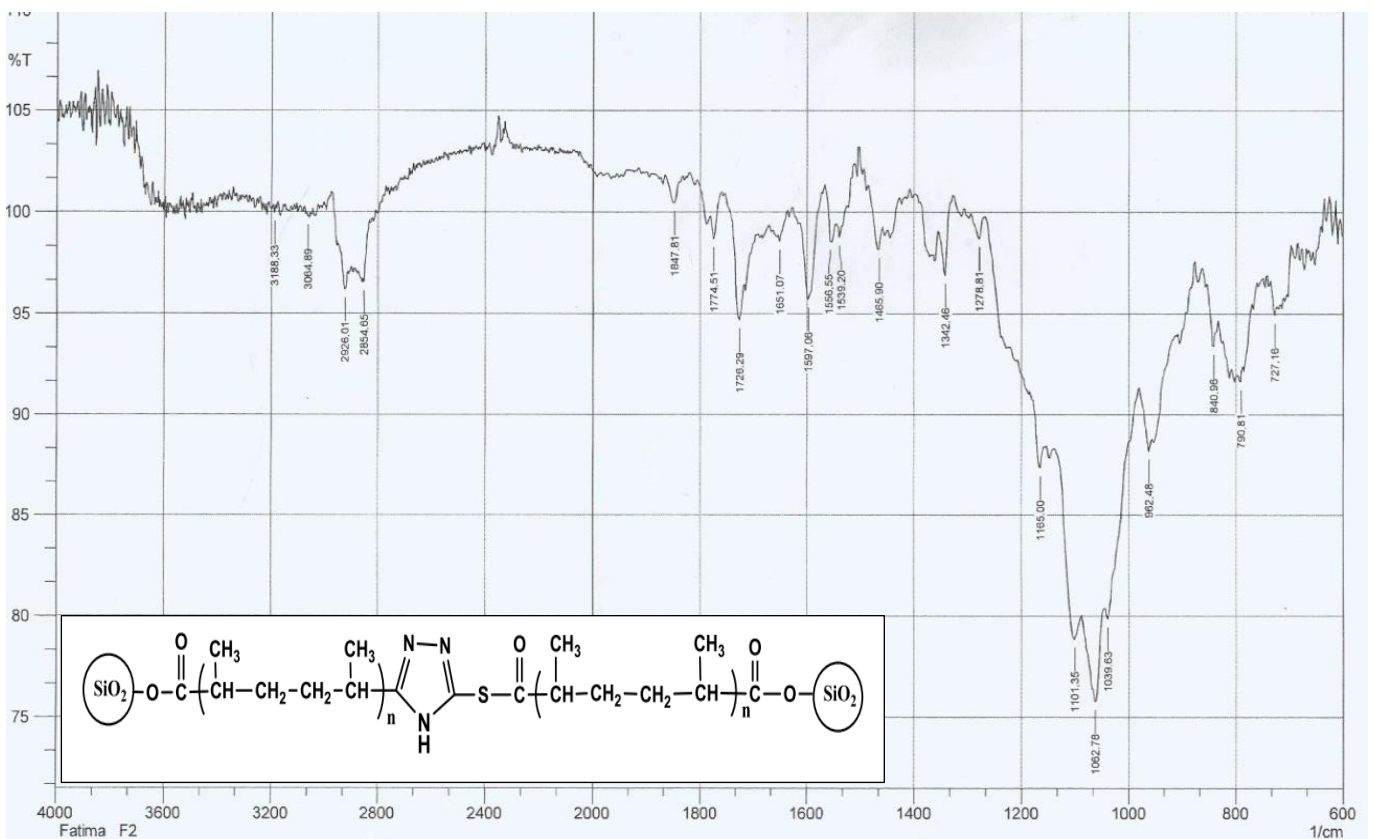


الشكل (3-8) طيف (FT-IR) للمتراكب النانوي  $C_1$





الشكل (3-9) طيف (FT-IR) للمترابك النانوي C<sub>2</sub>



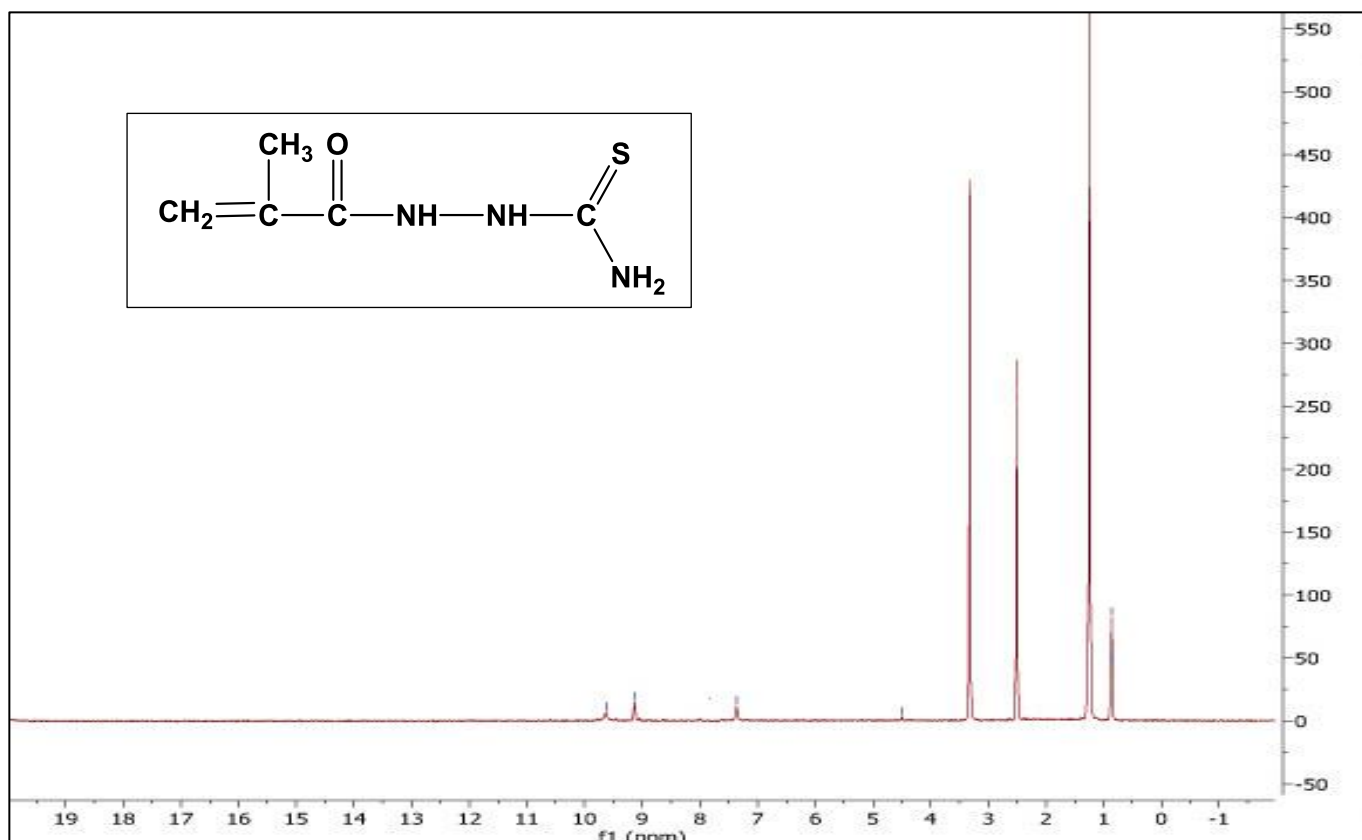
الشكل (3-10) طيف (FT-IR) للمترابك النانوي C<sub>3</sub>

### 3.7- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ( $^{100}\text{H-NMR}$ ) Proton Nuclear magnetic resonance spectroscopy

#### 3.7.1- تشخيص المركب (I)

تم تشخيص المركب (I) بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H-NMR}$ ) باستعمال المذيب DMSO كما مبين في الشكل (3-11).

لوحظ ظهور اشارة منفردة عند  $\delta = 0.98$  ppm تعود الى 3H في مجموعة ( $\text{CH}_3$ ) ، كما ظهرت اشارة منفردة عند  $\delta = 4.5$  ppm تعود الى 2H في مجموعة ( $\text{NH}_2$ ) ، ظهرت اشارة منفردة عند  $\delta = 7.4$  ppm تعود الى 2H في مجموعة ( $\text{CH}_2$ ) ، كذلك اظهر الطيف اشارتين منفردتين عند  $\delta = 9.2$  ppm و  $\delta = 9.7$  ppm تعودان الى 1H في مجموعة ( $\text{NH}$ ) ، واخيراً ظهرت اشارة المذيب عند  $\delta = 2.50$  ppm.

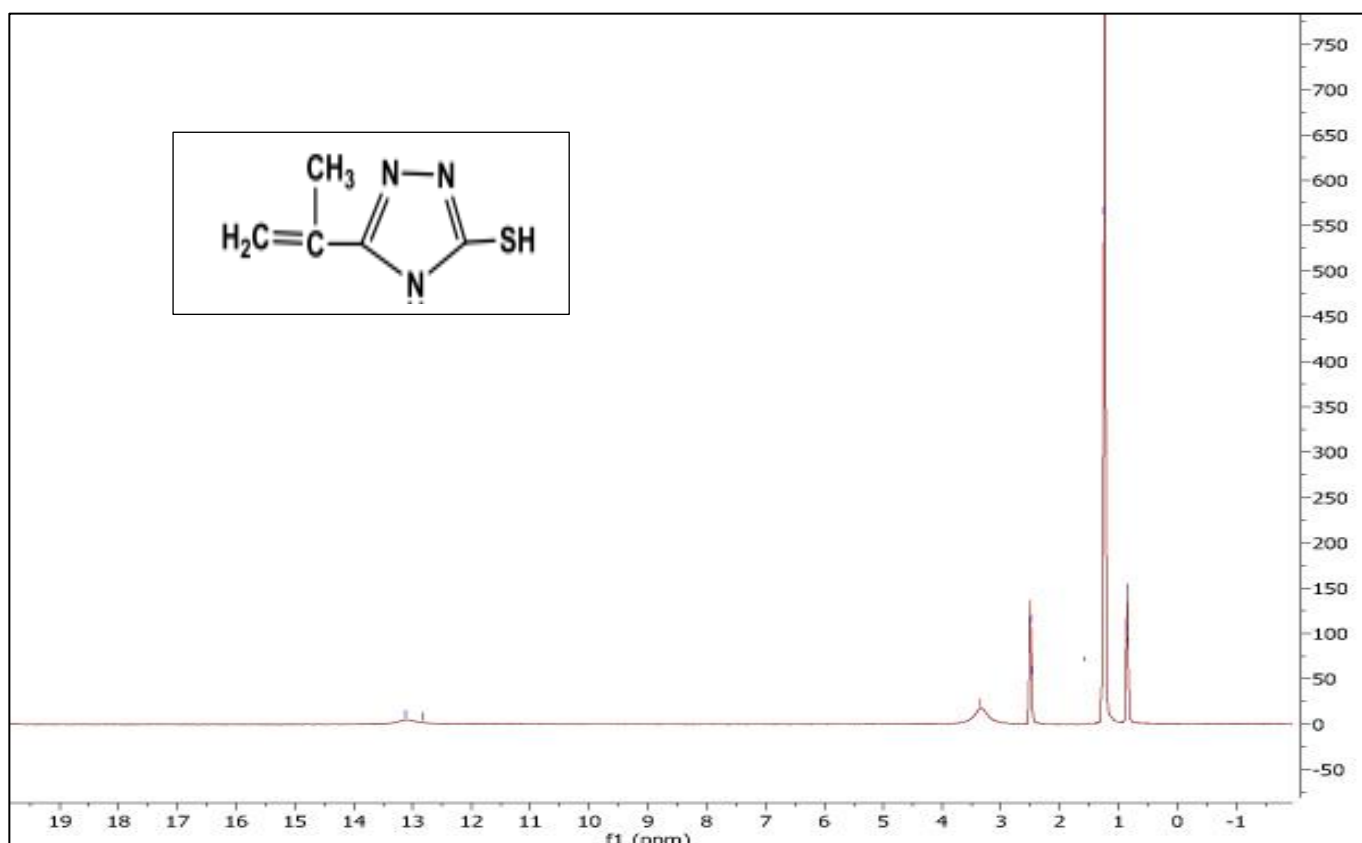


الشكل (3-11) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (I)

## 3.7.2 - تشخيص المركب (II)

تم تشخيص المركب (II) بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H-NMR}$ ) باستعمال المذيب DMSO كما مبين في الشكل (3-12).

لوحظ ظهور اشارة منفردة عند  $\delta = 0.98$  ppm تعود الى 3H في مجموعة ( $\text{CH}_3$ ) ، كما ظهرت اشارة منفردة عند  $\delta = 13.2$  ppm تعود الى 1H في حلقة الترايازول ، كذلك ظهرت اشارة المذيب عند  $\delta = 2.50$  ppm.



الشكل (3-12) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (II)

## 3.8- مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope

استعمل مجهر القوة الذرية في مجال تقنية النانو لمعرفة ورسم تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكرونية إذ يمكن الحصول على صورة طوبوغرافية لسطح العينة بناءً على قوة التنافر والتجاذب بين المجس وسطح العينة<sup>(101)</sup>. في هذه الدراسة استخدمت السيليكا النانوية المطعمة بحامض الميثاكريليك، إذ يمكن ملاحظة صور ثلاثية الأبعاد للسيليكا النانوية قبل التطعيم، السيليكا النانوية بعد التطعيم،  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  كما مبين في الأشكال (3-13)، (3-15)، (3-17)، (3-19) و (3-21) على التوالي.

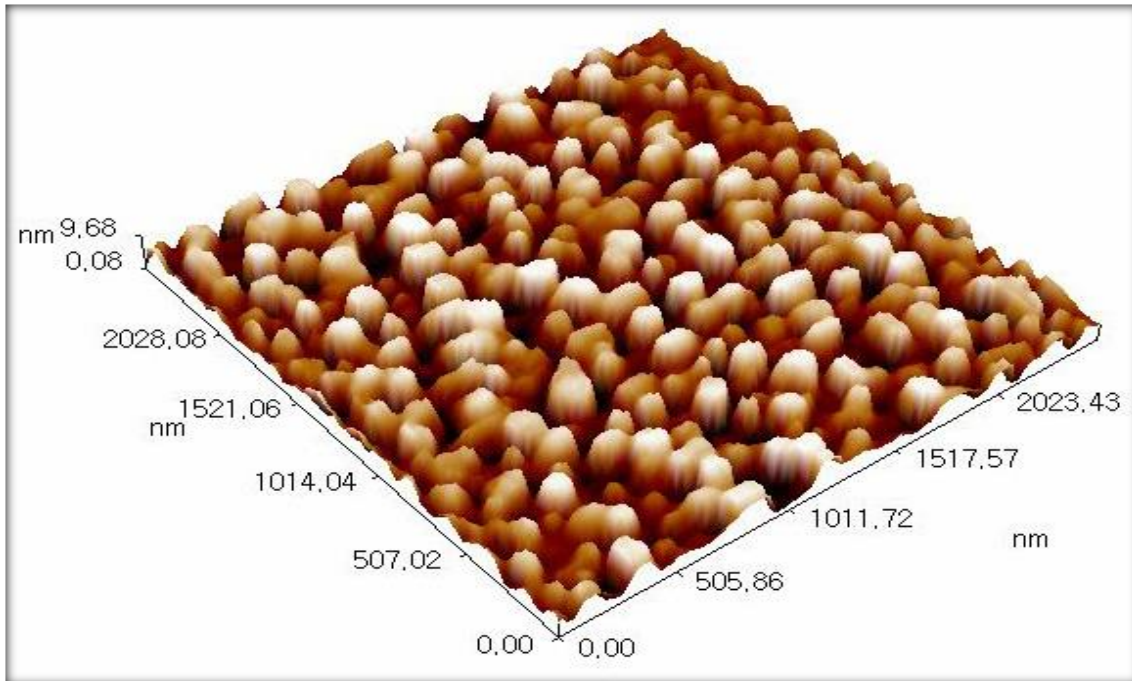
وكذلك يمكن ملاحظة توزيع الحجم الحبيبي لسطح السيليكا النانوية قبل التطعيم، السيليكا النانوية بعد التطعيم،  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  كما مبين في الأشكال (3-14)، (3-16)، (3-18)، (3-20) و (3-22) على التوالي.

الجدول (3-3) متوسط قطر توزيع الحجم الحبيبي والارتفاع باستخدام مجهر القوة الذرية

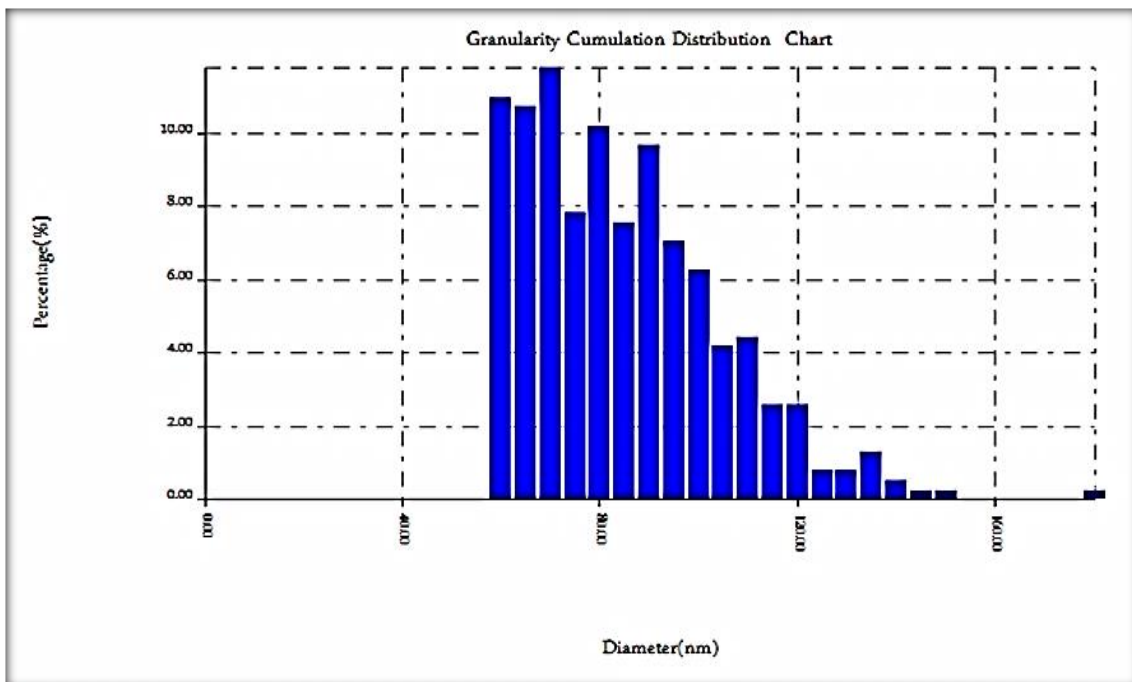
Compound	Avg.Diameter	Height
Nanosilica before grafting	27.5nm	9.68nm
Nanosilica grafted with methacrylic acid	42.5nm	22.90nm
$C_1$	75.71nm	20.90nm
$C_2$	79.26nm	8.68nm
$C_3$	66.30nm	25.86nm

- تكون قيمة متوسط قطر توزيع الحجم الحبيبي منخفضة في حالة كون السيليكا النانوية بمفردها فقط إذ نلاحظ من الجدول اعلاه أن قيمة متوسط قطر توزيع الحجم الحبيبي يكون اعلى بكثير في حالة التطعيم بحامض الميثاكريليك وفي حالة المترابكات الثلاثة ( $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$ ) مما يعتبر كدليل على حدوث عملية الارتباط الكيميائي ما بين سطح السيليكا النانوية وحامض الميثاكريليك في حالة التطعيم ثم حصول الارتباط مع السلاسل البوليمرية الثلاثة المختلفة لانتاج المترابكات  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$ .
- الاختلاف في الارتفاع ما بين السيليكا النانوية والسيليكا النانوية المطعمة بحامض الميثاكريليك وما بين المترابكات الثلاثة ( $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$ ) دليل على حدوث التداخل ويمكن ان يفسر الاختلاف في قيم الارتفاع اعتماداً على التركيب الكيميائي للسلاسل البوليمرية ومدى ملائمتها من حيث الارتباط مع السيليكا النانوية مرة والسيليكا النانوية المطعمة مرة اخرى.
- من جهة اخرى عند مقارنة متوسط قطر توزيع الحجم الحبيبي والارتفاع لمترابك النانوي  $C_2$  مع السيليكا النانوية المطعمة والمترابك النانوي  $C_1$  نلاحظ زيادة متوسط قطر توزيع الحجم الحبيبي وانخفاض الارتفاع بشكل كبير و هذا بسبب وجود حلقة الترايزول ضمن السلسلة البوليمرية مما تؤدي الى تباعد المسافة ما بين السلاسل البوليمرية وتقليل التداخل ما بين هذه السلاسل مما تؤدي الى تفاعل افضل ما بين

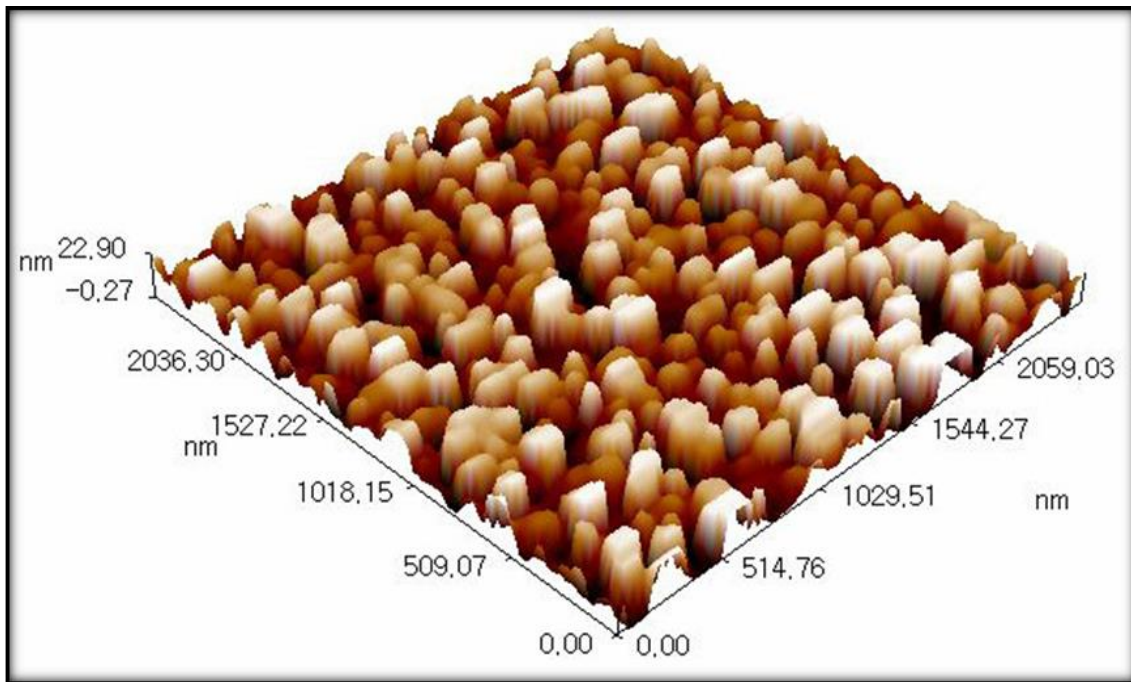
السيليكا النانوية والبوليمر القائم على 1,2,4-Triazole. بمعنى تشتت الجسيمات النانوية بشكل افضل في المادة الاساس القائمة على 1,2,4-Triazole<sup>(69)</sup>.



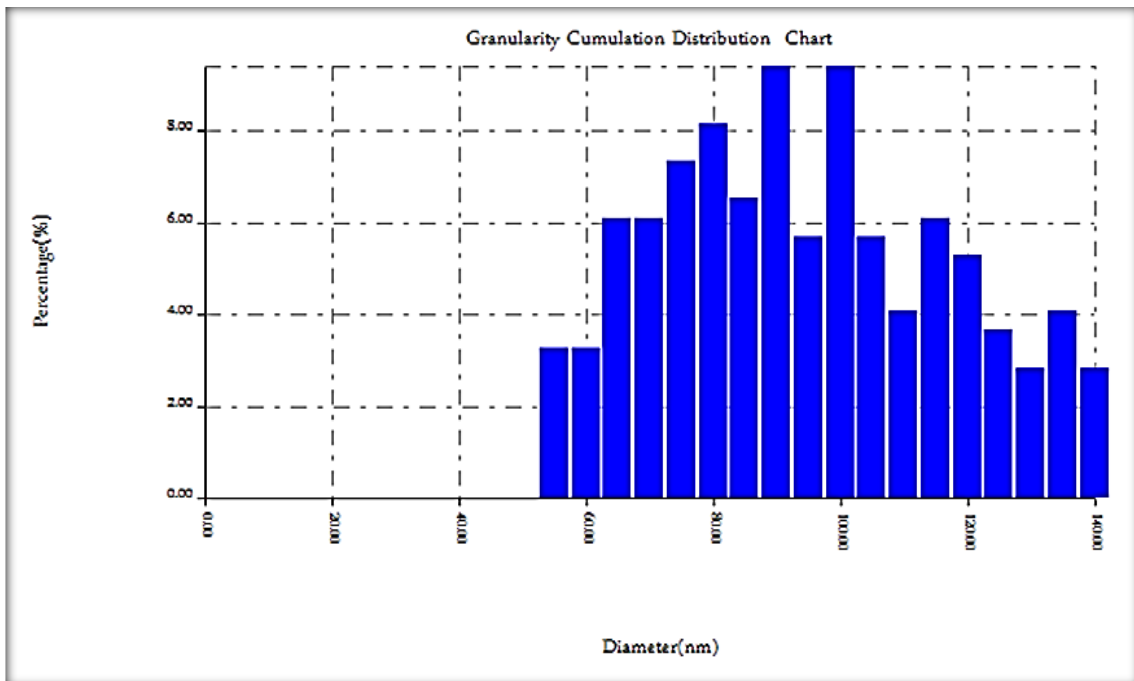
الشكل (3-13) صورة ثلاثية الابعاد لسطح السيليكا النانوية



الشكل (3-14) توزيع الحجم الحبيبي لسطح السيليكا النانوية قبل التطعيم

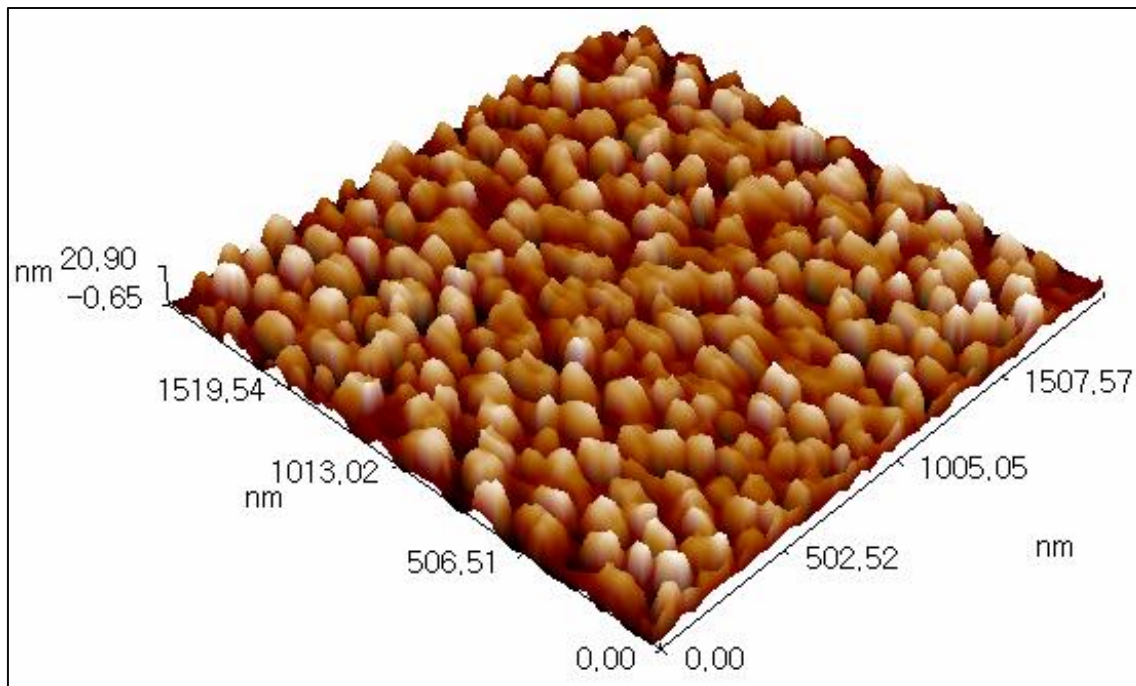


الشكل (3-15) صورة ثلاثية الابعاد لسطح السيليكا النانوية المطعمة بحامض ميثاكريليك

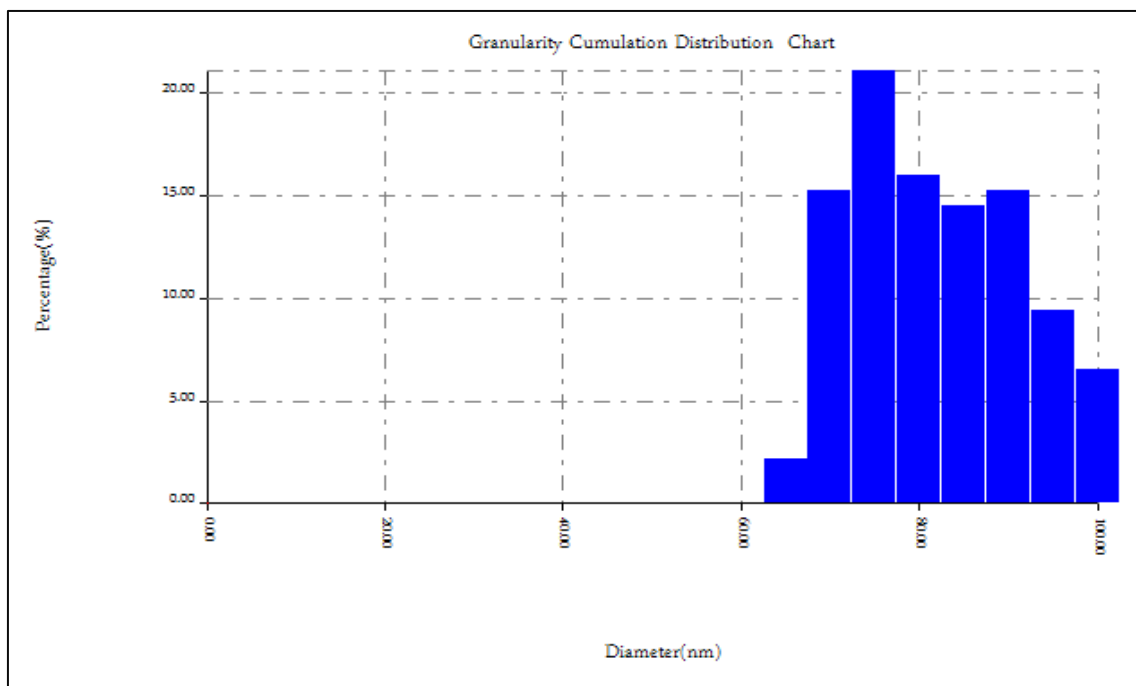


الشكل (3-16) توزيع الحجم الحبيبي لسطح السيليكا النانوية بعد التطعيم بحامض الميثاكريليك

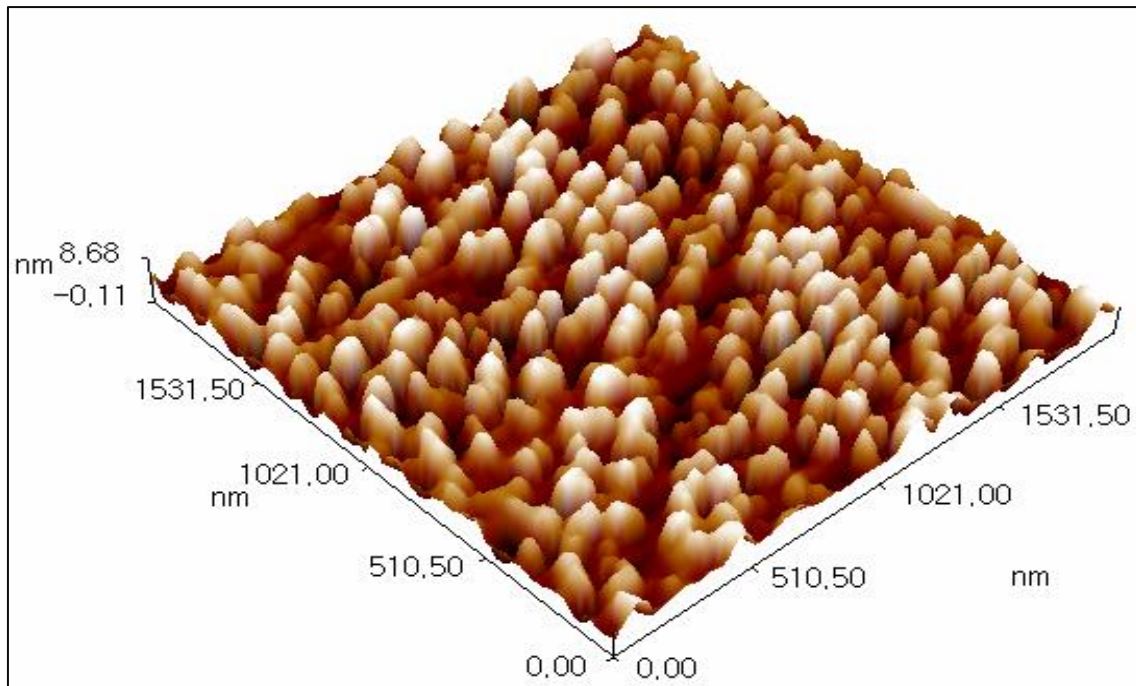




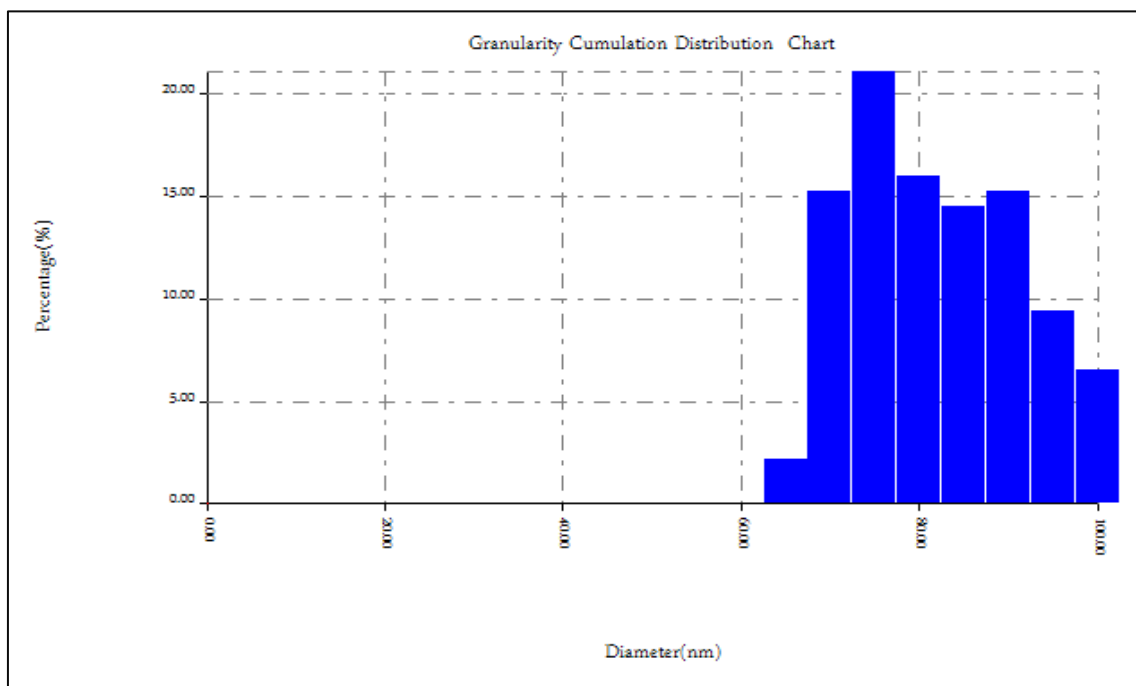
الشكل (3-17) صورة ثلاثية الابعاد لسطح المترابك النانوي C<sub>1</sub>



الشكل (3-18) توزيع الحجم الحبيبي لسطح المترابك النانوي C<sub>1</sub>

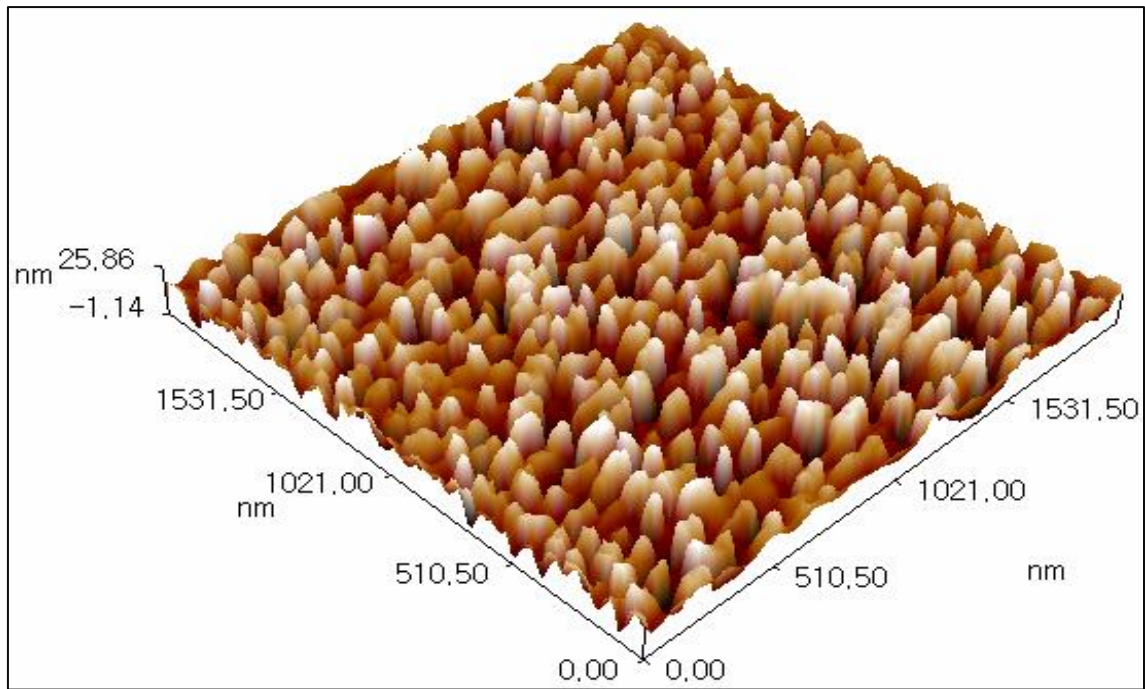


الشكل (3-19) صورة ثلاثية الابعاد لسطح المترابك النانوي C<sub>2</sub>

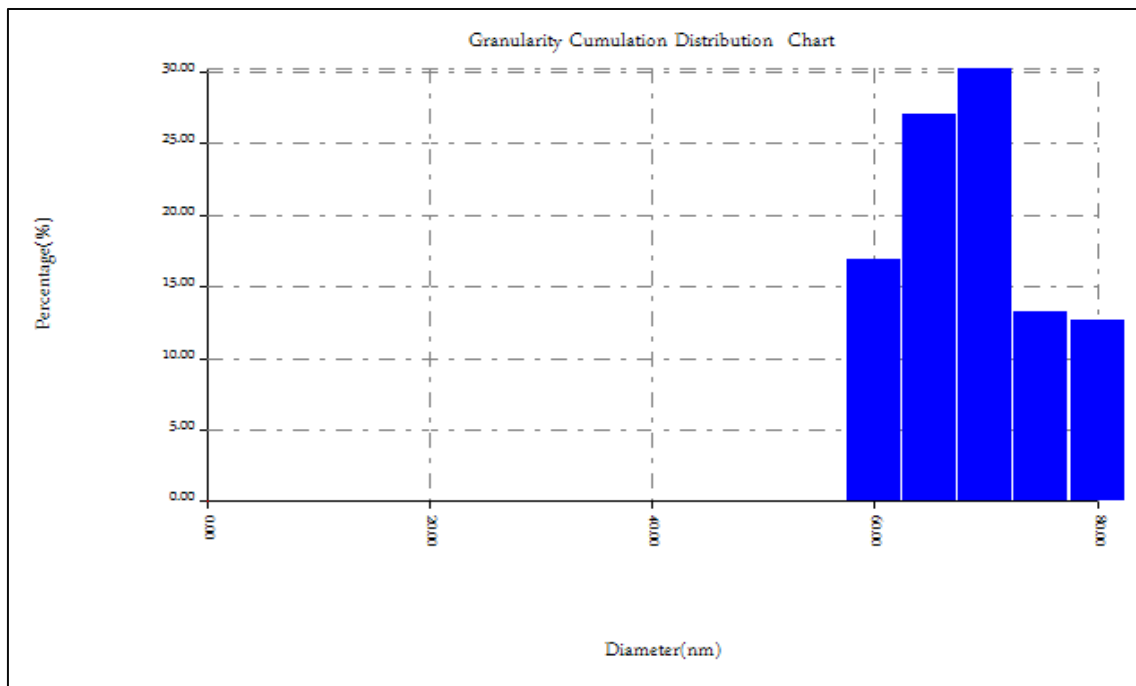


الشكل (3-20) توزيع الحجم الحبيبي لسطح المترابك النانوي C<sub>2</sub>





الشكل (3-21) صورة ثلاثية الابعاد لسطح المترابك النانوي C<sub>3</sub>



الشكل (3-22) توزيع الحجم الحبيبي لسطح المترابك النانوي C<sub>3</sub>

### 3.9- حيود الأشعة السينية للمترابكات النانوية X-Ray Diffraction of Nanocomposite

حيود الأشعة السينية (XRD) هي تقنية قوية لتوصيف المواد البلورية. أنه يوفر معلومات عن الهياكل والتوجهات البلورية المفضلة (الملمس) والمعلومات الهيكلية الأخرى ، مثل متوسط حجم الحبيبات ، البلورية وعيوب الكريستال<sup>(102)</sup>.

تم في هذه الدراسة استعمال تقنية حيود الأشعة السينية لوصف تشتت السيليكا النانوية في البوليمر.

الاشكال (3-21) الى (3-25) تبين حيود الأشعة السينية لكل من السيليكا النانوية قبل وبعد التطعيم وكذلك المترابكات النانوية  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  على التوالي.

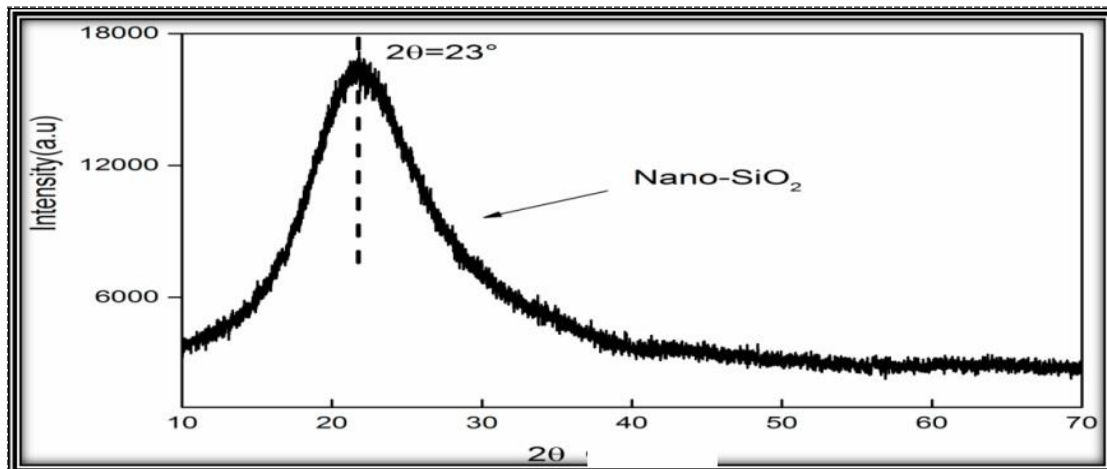
عند مقارنة حيود الأشعة السينية قبل وبعد التطعيم نلاحظ وجود مدى واسع من الحزم ذات شدة اقل. زاوية حيود الأشعة السينية للسيليكا النانوية  $2\theta = 23^\circ$  ذات الشدة 170. اما السيليكا النانوية المطعمة فتظهر في الزاوية نفسها بشدة 150.

وعند ملاحظة قيم زوايا حيود الأشعة السينية وشدها لكل من المترابكات النانوية  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  نتوصل الى :

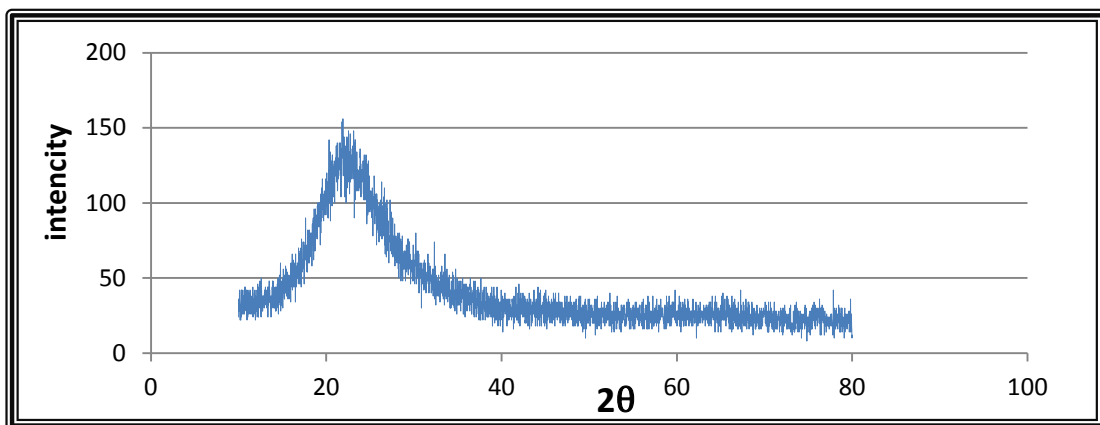
تشبه القمم تلك الموجودة في جسيمات السيليكا النانوية القياسية بمعنى لا توجد تغييرات في مواقع قمم الحيود وقد ظهر الفرق في شدة القمم التي تشير إلى أن البنية البلورية لجسيمات السيليكا النانوية ظلت سليمة ولم يتم تدميرها بعد التطعيم بالسلاسل البوليمرية ، ويمكن أن يعود التغيير في الكثافة النسبية للقمم إلى اولاً: الاصرة الكيميائية الناتجة من التعديل الكيميائي بين سطح السيليكا النانوية والسلاسل البوليمرية والثانية هي قوة جذب فان درفال بين السلاسل البوليمرية في التركيب النانوي. الجدول (3-4) يبين زاوية الحيود وشدة الأشعة السينية لكل من السيليكا النانوية قبل وبعد التطعيم وكذلك المترابكات  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$ <sup>(103)</sup>.

الجدول (3-4) زاوية الحيود وشدة الأشعة السينية

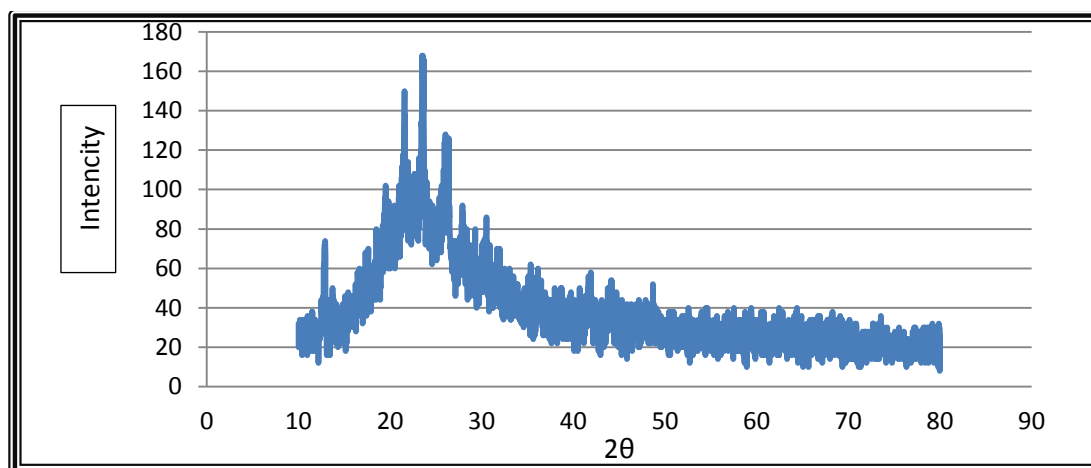
Compound	$2\theta$	Intensity
Silica nanoparticles	$23^\circ$	170
Grafted nanosilica	$23^\circ$	150
$C_1$	$23.56^\circ$	170
	$21.58^\circ$	150
	$25.98^\circ$	130
$C_2$	$22.33^\circ$	178
	$26^\circ$	168
$C_3$	$44^\circ$	108
	$22.98^\circ$	128

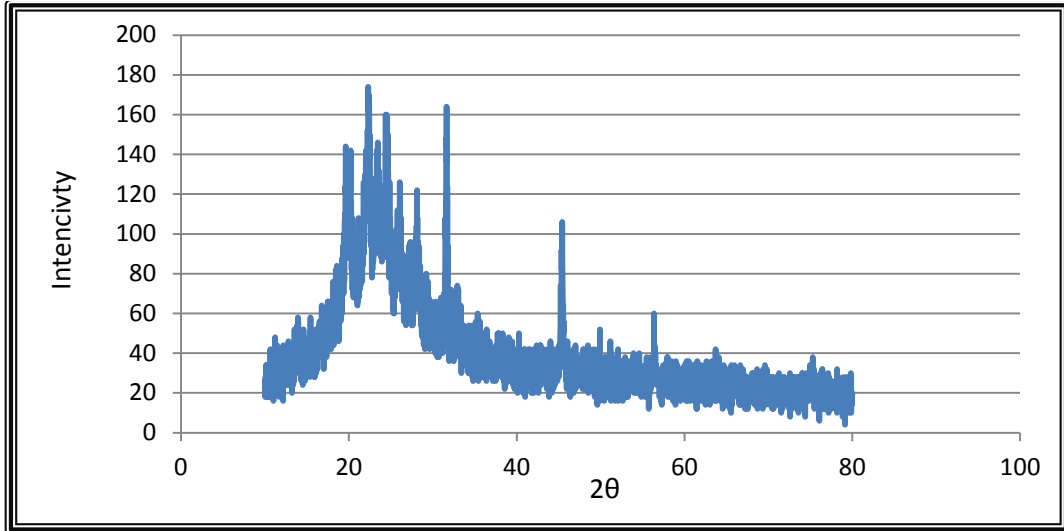


الشكل (3-23) حيود الاشعة السينية للسيليكا النانوية قبل التطعيم

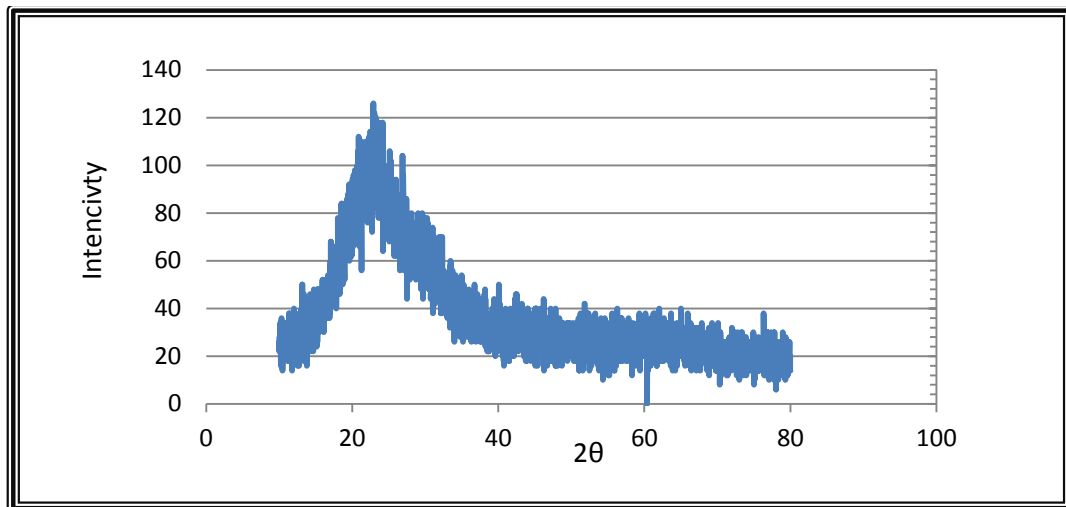


الشكل (3-24) حيود الاشعة السينية للسيليكا النانوية بعد التطعيم

الشكل (3-25) حيود الاشعة السينية للمترابك النانوي C<sub>1</sub>



الشكل (3-26) حيود الاشعة السينية للمترابك النانوي C<sub>2</sub>



الشكل (3-27) حيود الاشعة السينية للمترابك النانوي C<sub>3</sub>

## 3.10- التحليل الحراري الوزني (TGA) Thermogravimetric Analysis

يعتمد هذا التحليل على قياس مقدار النقص في وزن المادة نتيجة التسخين ويسجل التغيير في كتلة العينة بدلالة درجة الحرارة او الزمن .يستعمل هذا التحليل في المقام الاول لتحديد مكونات المواد والاستقرارية الحرارية للعينة. إذ يعتبر تحليل TGA اداة مفيدة لتحليل كمية المواد النانوية المحملة في المصفوفة والاستقرار الحراري للمركبات النانوية<sup>(104)</sup>.

تم في هذه الدراسة قياس العينات تحت غاز الاركون بمعدل ارتفاع في درجة حرارة بمقدار ١٠ درجات مئوية .

جدول (3-5) يبين الخصائص الحرارية لكل من البوليمرات ومتراباتها.

وبملاحظة الجدول (3-5) ومقارنة  $P_1$  مع  $P_2$  نجد ان  $P_2$  يمتلك استقرارية حرارية اكثر من  $P_1$  وذلك بسبب امتلاك هذا البوليمر على حلقة الترايازول غير المتجانسة ضمن تركيبه الكيميائي وكما هو مبين ان وجود المركبات الحلقية الغير متجانسة ضمن تركيب البوليمر تؤدي الى الاستقرارية العالية بسبب الرنين كما تؤدي الى تقيد حركة السلاسل البوليمرية وتكوين سلاسل بوليمرية قاسية<sup>(72)</sup>.

وعند مقارنة البوليمر  $P_2$  مع  $P_3$  من حيث ( $T_f$ ،  $T_i$  و  $\text{Mass chang\%}$ ) نتوصل الى ان  $P_3$  تمتلك استقرارية حرارية اعلى من  $P_2$  وذلك بسبب وجود حلقة 1,2,4-Triazole و كذلك وجود الكبريت كمادة لعضوية ضمن العمود الفقري للسلسلة البوليمرية يؤدي الى تكوين اواصر ذات طاقة عالية<sup>(105)</sup>.

بمقارنة قيم ( $T_f$ ،  $T_i$  و  $\text{Mass chang\%}$ ) لكل من البوليمرات المحضرة ومتراباتها نجد ارتفاع ملحوظ لهذه القيم في المترابكات  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  نتيجة وجود السيليكا النانوية .

وبمقارنة قيم ( $T_f$ ،  $T_i$  و  $\text{Mass chang\%}$ ) لكل من المترابكات المحضرة  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  مع بعضها نلاحظ ان المترابك  $C_3$  يمتلك استقرارية حرارية عالية وذلك من خلال كمية قليلة من المادة المفقودة في درجة حرارة عالية مقارنةً مع  $C_1$  و  $C_2$  ويمكن ان يعزى ذلك الى تركيبه الكيميائي حيث يمتلك ( $C_3$ ) صلادة تؤدي الى تقيد السلاسل البوليمرية.

## 3.11-المسح المسعري التفاضلي (DSC) Differential Scanning Calorimetry

وفّر تحليل المسح المسعري التفاضلي معلومات حول الاستقرار الحراري للبوليمرات ومترابكاتها. إذ يعتمد هذا النوع من التحليل الحراري على جريان الحرارة من أو إلى العينة كدالة لدرجة الحرارة في نظام مسيطر عليه حرارياً وفي ظروف قياسية مسيطر عليها أيضاً.

إذ عرضت العينة والمادة القياسية إلى برنامج من درجات الحرارة بمعدل ارتفاع 10 درجات مئوية وفي جو غاز الأركون.

من خلال دراسة منحنيات المسح المسعري التفاضلي لكل من البوليمرات ( $P_1, P_2, P_3$ ) ومترابكاتها ( $C_1, C_2, C_3$ ) نتوصل إلى:

بيّن المنحني في شكل (3-26) للبوليمر  $P_1$  قيمة درجتين حرارة التحول الزجاجي عند ( $93.3^\circ\text{C}$ ) و ( $200.1^\circ\text{C}$ ) ثم زيادة امتصاص العينة للحرارة وصولاً إلى درجة الانصهار عند ( $480^\circ\text{C}$ )، إذ تتفكك جميع المادة في درجة حرارة ( $595^\circ\text{C}$ ). بالمقابل يظهر منحنى (3-27) لمترابك النانوي  $C_1$  عتبة ماصة للحرارة تدل على درجة التحول الزجاجي عند ( $93^\circ\text{C}$ ) كما ظهرت عتبة ماصة للحرارة عند ( $197.9^\circ\text{C}$ ) وكذلك قمة ماصة للحرارة تدل على درجة الانصهار عند ( $510^\circ\text{C}$ )، إذ تفقد المادة ما يقارب أكثر من نصف وزنها الجزيئي أي 60% من مكوناتها عند ( $595^\circ\text{C}$ ).

لوحظ من خلال الشكل (3-28) للبوليمر  $P_2$  عتبة ماصة للحرارة عند درجة ( $70^\circ\text{C}$ ) دلالة على درجة التحول الزجاجي كما تظهر قمة ماصة للحرارة دلالة على درجة الانصهار في ( $313.8^\circ\text{C}$ )، إذ يتفكك المركب حرارياً خلال مرحلتين الأولى أدت إلى فقدان حلقة الترايازول والثانية أدت إلى فقدان المركب مجموعة أثيل الموجودة ضمن العمود الفقري للسلسلة البوليمرية. في المقابل يظهر منحنى المسح المسعري التفاضلي للمترابك  $C_2$  (3-29) درجتين حرارة التحول الزجاجي عند ( $75^\circ\text{C}$ ) و ( $115.3^\circ\text{C}$ ). استمر المركب في امتصاص الحرارة وصولاً إلى درجة الانصهار عند ( $461^\circ\text{C}$ )، إذ تظهر درجة التفكك الحراري للمترابك النانوي عند ( $550^\circ\text{C}$ ) فاقداً حلقة الترايازول أي ما يقارب 40.57% من وزن الجزيئي الكلي للمترابك.

وبالنظر إلى شكل (3-30) للبوليمر  $P_3$  نجد هناك عتبة ماصة للحرارة عند ( $75^\circ\text{C}$ ) كما ظهرت عتبة أخرى عند ( $118.7^\circ\text{C}$ ) وكذلك ظهور درجة الانصهار عند ( $312^\circ\text{C}$ ) كما نلاحظ أن البوليمر يتفكك كلياً خلال مرحلتين عند ( $550^\circ\text{C}$ ). من جهة أخرى يظهر منحنى (3-31) للمترابك النانوي  $C_3$  درجة تحول الزجاجي عند ( $112.4^\circ\text{C}$ ) كما تظهر درجة الانصهار عند ( $336.9^\circ\text{C}$ ) ويتفكك فقط 4% من المركب ما يعادل فقدان جزيئات المثل عند ( $443^\circ\text{C}$ ). الجدول (3-5)

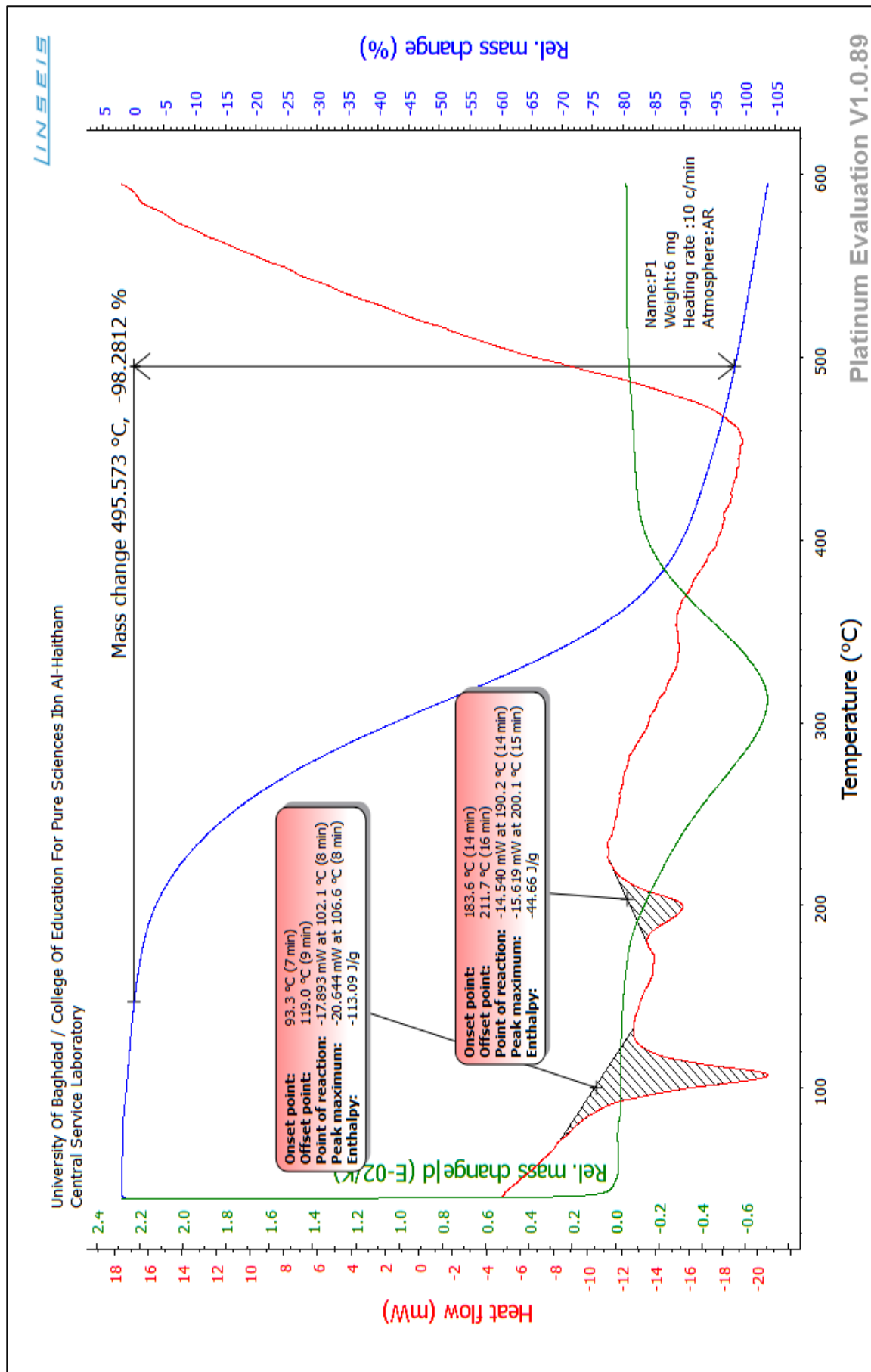
بمقارنة درجة التحلل الحراري وكمية المادة المفقودة لكل من البوليمرات المحضرة مع مترابكاتها وجد أن كمية المادة المفقودة في المترابكات أقل من البوليمرات، الأمر الذي يثبت تأثير السيليكا النانوية في تحسين الاستقرار

الحرارية من خلال تكوين حاجز وتقليل عملية نقل الحرارة وكما ذكرنا سابقاً في مقدمة هذه الدراسة، ان جسيمات السيليكا النانوية تكون طبقة فحم غير محترقة والتي تكون ذات مساحة سطحية جيدة وتغطية مناسبة مما تؤدي الى زيادة الاستقرارية الحرارية للمترابك الناتج<sup>(76)</sup>.

كما لوحظ المترابك النانوي C<sub>3</sub> اكثر استقرارية حرارية مقارنةً باقرانه C<sub>1</sub> و C<sub>2</sub>. وذلك بسبب التركيب الكيميائي للمونيمر، إذ ان المونيمر يرتبط من جهتين على سطح السيليكا النانوية مما يؤدي الى ترابط قوي ما بين المونيمر والسيليكا النانوية الامر الذي ادى الى زيادة الاستقرارية الحرارية في المترابك النانوي C<sub>3</sub>.

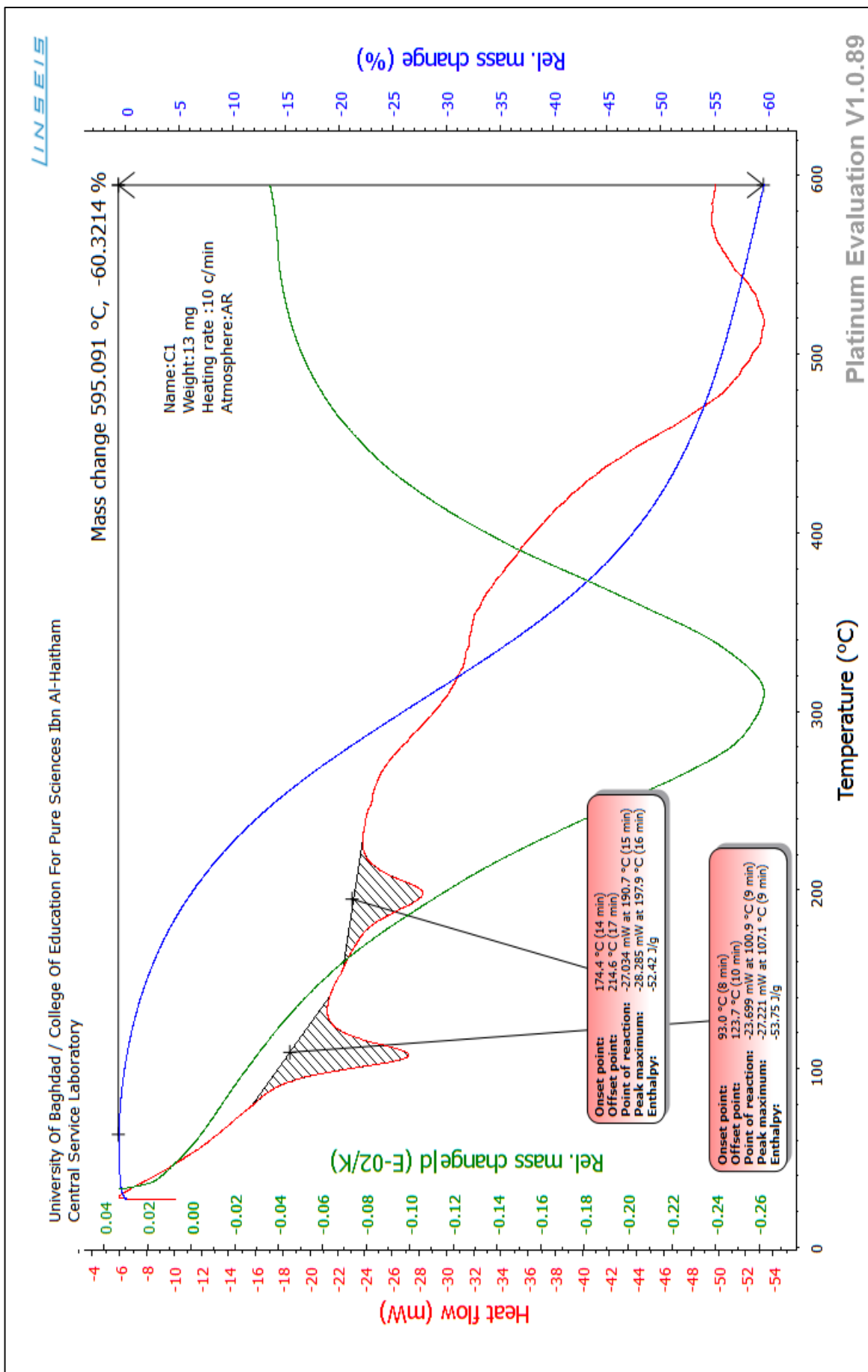
الجدول (3-5) يبين قيم التحليل الحراري الوزني (TGA) وكذلك قيم المسح المسعري التفاضلي (DSC) لكل من البوليمرات المحضرة ومترابكاتها

Polymer and Composite	DSC					TGA			
	Tg <sub>1</sub> /°c	Tg <sub>2</sub> /°c	Tc/°c	Tm/°c	Td/°c	Step	Ti/°c	Tf/°c	Mass change%
P <sub>1</sub>	93.3	200.1	-	480	595	1	150	495.57	98.28
C <sub>1</sub>	93	197.9	-	510	595	1	70	595.091	60.32
P <sub>2</sub>	70.9	-	238	313.8	559.1	1	130	380.06	70.437
						2	380.06	595.37	16.8819
C <sub>2</sub>	75	115.3	-	461	550	1	110	594.006	40.57
P <sub>3</sub>	75	118.7	-	312	550	1	170	395	60.83
						2	395	594	29.40
C <sub>3</sub>	112.4	-	-	336.9	443	1	39	371.49	4.620
						2	371.49	595.43	4.721

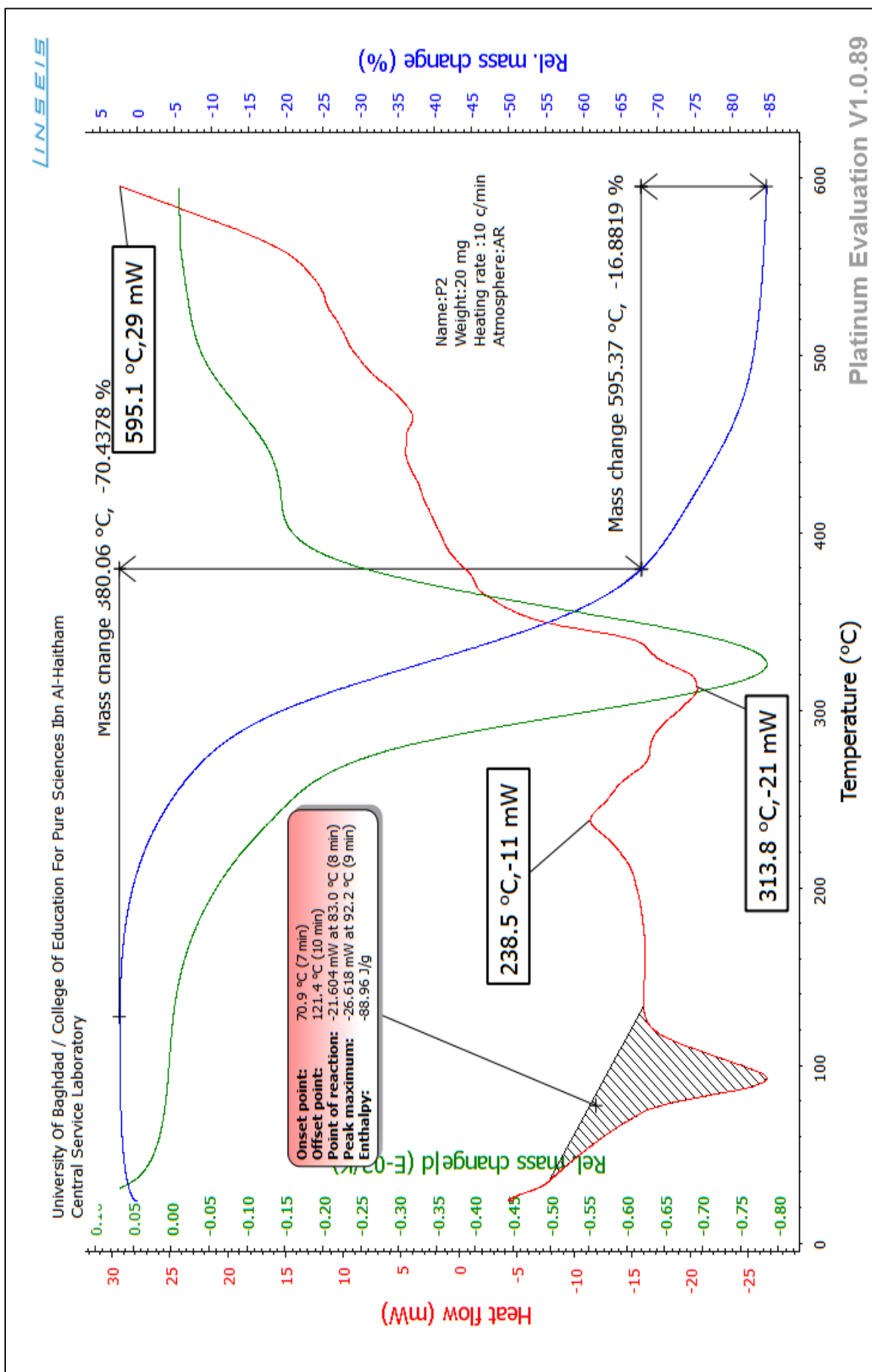


الشكل (3-28) التحليل الحراري للبوليمر P<sub>1</sub>

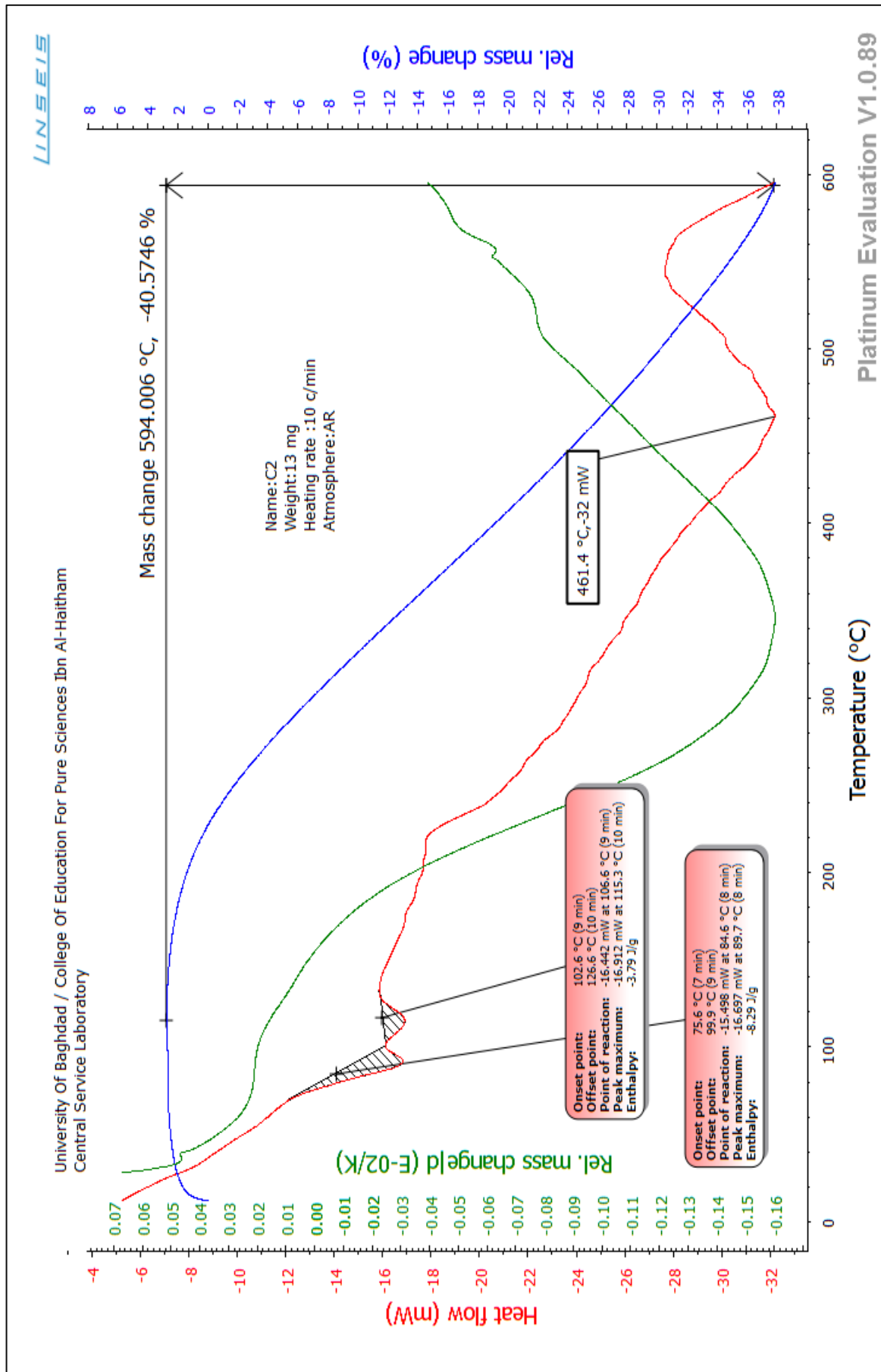




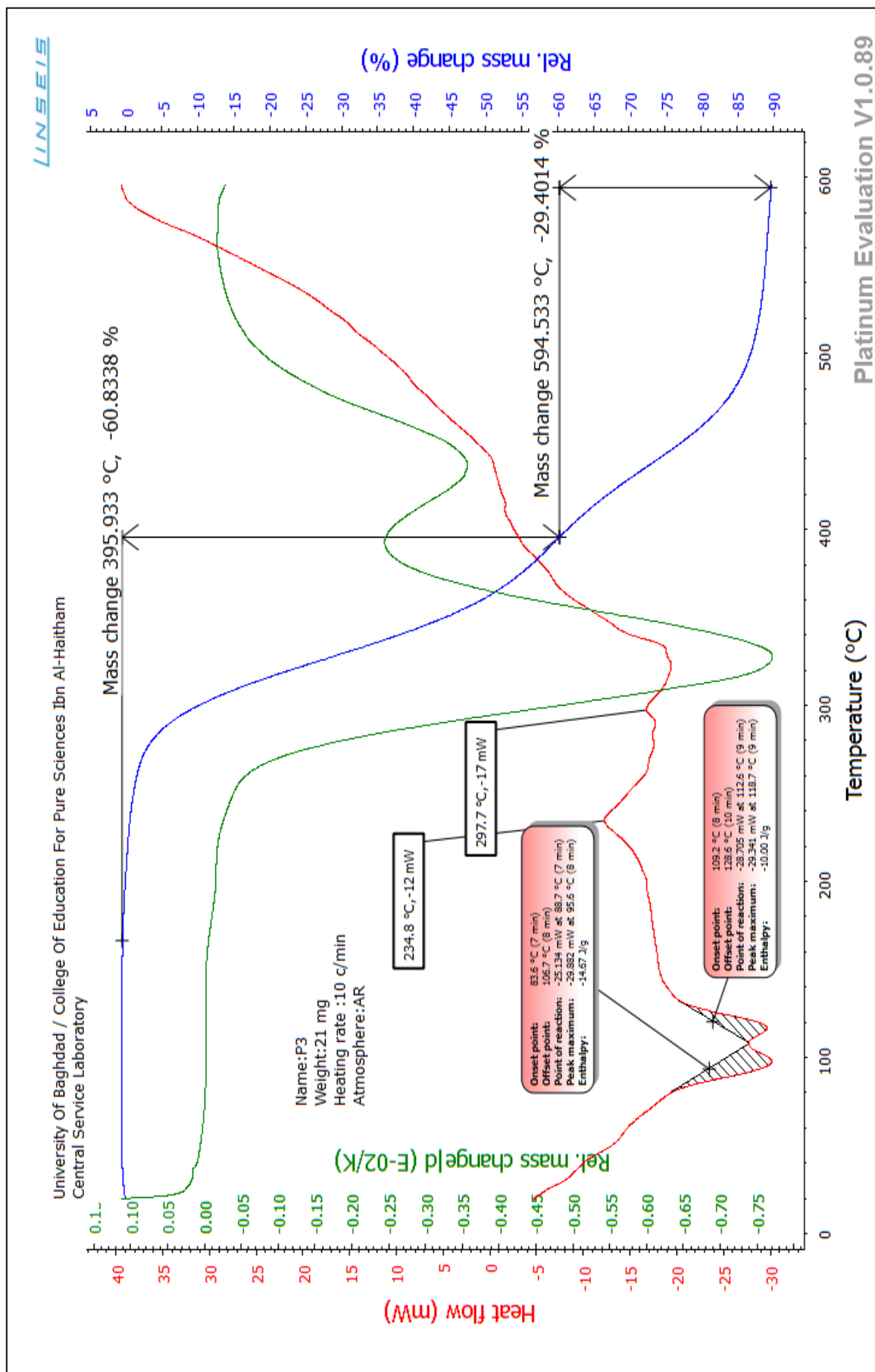
الشكل (3-29) التحليل الحراري للمتراب C<sub>1</sub> TGA/DSC



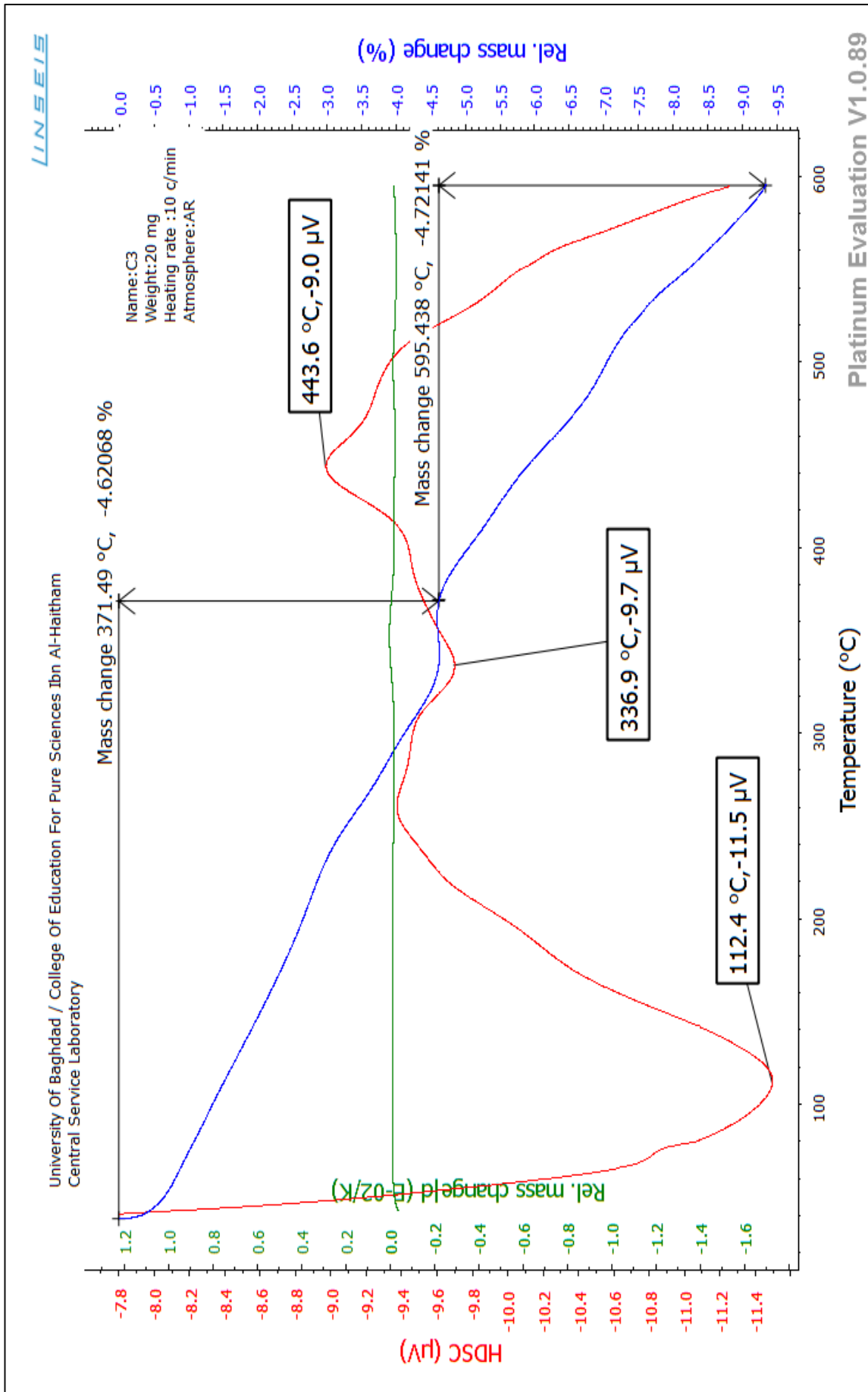
الشكل (3-30) التحليل الحراري للبوليمر P<sub>2</sub> TGA/DSC



الشكل (3-31) التحليل الحراري للمركب C<sub>2</sub>



الشكل (3-32) التحليل الحراري للبوليمر P<sub>3</sub>



الشكل (3-33) التحليل الحراري TGA/DSC للمركب C<sub>3</sub>

الاستنتاجات والتوصيات

**Conclusions and Recommendations**

## الاستنتاجات والتوصيات

## Conclusions and Recommendations

## الاستنتاجات

تم من خلال هذه الدراسة التوصل الى الاستنتاجات الآتية:

- وجود الحلقات غير المتجانسة في التركيب الكيميائي للسلاسل البوليمرية تؤدي الى تقوية تلك السلاسل نتيجة الصلابة التي يمكن ان تمتلكها تلك الحلقات واستقراريتها بسبب الرنين مما تعطي استقرارية حرارية للبوليمر.
- ان استعمال المواد السيراميكية ذات الاستقرارية الحرارية العالية كمادة تقوية لمادة الاساس في البوليمر يؤدي الى استقرارية حرارية للمترابك الناتج.
- حصول تداخل عن طريق تكوين اصرة على سطح السيليكا النانوية المطعمة مع المونيمرات (III,II,I) وهذا ما اثبت عن طريق مجهر القوة الذرية AFM.
- أثبتت نتائج حيود الاشعة السينية ان عملية التداخل التي تمت بين السيليكا النانوية المطعمة والمونيمرات كانت على السطح فقط حيث ان البنية البلورية لجسيمات السيليكا النانوية ظلت سليمة.
- بصورة عامة تمتلك كل من البوليمرات ( $P_3, P_2, P_1$ ) وكذلك مترابكاتها ( $C_3, C_2, C_1$ ) استقرارية حرارية متفاوتة يمكن أن تعزى الى مدى ملائمة التركيب الكيميائي للمونيمرات المحضرة (III,II,I) مع سطح السيليكا النانوية المطعمة إذ اظهرت النتائج ان المترابكات تمتلك استقرارية حرارية اعلى من البوليمرات وان المترابك  $C_3$  يكون اعلى استقرارية حرارية.

## التوصيات

- إستعمال جسيمات سيراميكية نانوية اخرى غير السيليكا النانوية مثل الالومينا واوكسيد التيتانيوم .
- دراسة الخصائص البايولوجية والميكانيكية للمترابكات المحضرة في الدراسة الحالية.
- دراسة امكانية استعمال المترابكات النانوية المحضرة في التطبيقات التي تحتاج الى مواد ذات مقاومة حرارية عالية كالعوازل الحرارية .

المصادر

**References**



المصادر

References

- 1-N. Hu ,2012," *Composites and Their Applications* " ,Fist Eddition, InTech Design Team , P(438).
- 2-K.Kaw , 2006,"*Mechanics Of Composite Materials*" Second Edition , CRC Press , P(6-7).
- 3-K.Chawla , 2012,"*Composite Materials Science and Engineering* " ,Third Edition , Springer Science+Business Media , P(137-195).
- 4- W. Li, (2011)," *Effect of silica nanoparticles on the morphology of polymer blends*", Ph.D Thesis, Eindhoven Technical University.
- 5- M. Klárová , 2015 ,"*Composite Materials*" VSB - Technical University of Ostrava, coursebook / textbook , P(7-13).
- 6- H. Zou, S. Wu and J. Shen, 2008, " *Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications*" Journal of Chemical Reviews,Vol.108,P( 3893-3957).
- 7-R. Nagavally, 2017," *Composite Materials History, Types, Fabrication Techniques, Advantages, And Applications*",International Journal of Mechanical And Production Engineering , Vol.5 , P(82-87).
- 8-H. Pourang,2018,"Introduction to composite materials",MS.C Thesis , University of Science and Technology, Iran.
- 9-M. Akay,2015,"*An Introduction to Polymer-Matrix Composite*",first eddition,P(19-25).
- 10- S.Thomas, K. Joseph, S. Malhotra, K. Goda, and M. Sreekal,2012," *Polymer Composites*", First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA,P(4-5).
- 11-M. Eskandarany,2010,"*Nano Technology*" Journal of Nanoparticles, Vol.2 P(14-22).
- 12- M.Subramanian ,2014,"*Introduction to Polymer Compounding:Raw Materials*", First Edition, A Smithers Group Company,UK. P(6-7).

13-M. Akay,2012," *Introduction to Polymer Science and Technology*", Ventus publishing APS ,P(24-26).

14- R. Leonard , 2017, "*The National Nano technology Initiative*", Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology Committee on Technology National Science and Technology Council, P(1).

15- V. Pokropivny,R.Lohmus, A. Pokropivny and S.Vlassov, 2007 ," *Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology*" , University of Tartu, P(7-8).

16-Khan , Ibrahim , K. Saeed and I. Kha,2017,"*Nanoparticles:Properties,Applications and Toxices*" , Arabian journal of chemistry.Vol.10 , P(2-5).

17-S.Razavi , A.Salah , 2017,"*Applications of Nanoparticles Systems in Drug Delivery Technology*",Saudi Pharmaceutical Journal ,Vol.26 , P(64-70).

18-S.Thomas, Harshita, P.Mishra and S.Talegaonkar , 2015 , "*Ceramic Nanoparticles: Fabrication Methods and Applications in Drug Delivery*" , Current Pharmaceutical Design, Vol.21, P( 6165-6188).

19-T. Moore, V. Hirsch and S. Balog , (2015) , "*Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions*" , Chemical Society Reviews, Vol.44,P ( 1-15).

20-H.Bagaria , Z .Xue , B. Neilson , A.Worthen , K.Yoon, S .Nayak, C. Bielawski and K. Johnston, 2013, "*Iron oxide nanoparticles grafted with sulfonated copolymers are stable in concentrated brine at elevated temperatures and weakly adsorb on silica*", ACS Applied. Material. Interface , Vol.5 , P (3329-3339) .

21-S.Lehman ,2016, "*Spectroscopic studies of silica nanoparticles:magnetic resonance and nanomaterial-biological interactions*" , Ph.D Thesis ,University of Iowa, Iowa.

22- Lehman and S. Larsen, 2014 ,"*Zeolite and Mesoporous Silica Nanomaterials Greener ,Syntheses, Environmental Applications and Biological Toxicity*", Journal Environ. Sci. Nano , Vol.1, P( 200-213).

23- D. Ibrahim , A. Mostafa and S. Korowash, 2011 ," *Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites*", Chemistry Central Journal, Vol.5 , P(1-13).

- 24- D. Cangialosi, V. Bouche, A. Alegria and J. Colmenero, 2011, " *Free volume holes diffusion to describe physical aging in poly(methyl methacrylate)/silica nanocomposites*", The Journal of Chemical Physics, Vol.135, P(10-12).
- 25- Rahman, Vejayakumaran, P. Sipaut, C. Ismail and J. Chee, 2009, " *Size-Dependent Physicochemical and Optical Properties of Silica Nanoparticles*", The Journal of Chemical Physics, Vol. 114, P(328–332).
- 26- Babu, E. Mareeswaran, P. Rajagopal, 2013, " *Highly Sensitive Optical Biosensor for Thrombin Based on Structure Switching Aptamer-Luminescent Silica Nanoparticles*", Journal Fluoresc, Vol.23, P(137–146).
- 27- A. Vassiliou, G. Papageorgiou, D. Achilias and D. Bikiaris, 2007, " *Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of In Situ Prepared Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Surface-Treated  $\text{SiO}_2$  Nanocomposites*" Journal of Macromol. Chem. Phys, Vol.208, P( 364-376).
- 28- X. Sun, 2012, " *Mesoporous silica nanoparticles for applications in drug delivery and catalysis*", Ph.D Thesis, Iowa State University.
- 29- J. Ahmed, M. Al-maamori and H. Ali, 2015, " *Effect of Nano Silica on the Mechanical Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR) Composite*", International Journal of Materials Science and Applications, Special Issue: Steel and Direct Reduced Iron (sponge Iron) Industry. Vol. 4, P(15-20).
- 30- P. Ditanet, 2008, " *The use of nanosilica in epoxy resins*", MS.C Thesis, Lehigh University.
- 31- Q. Bianchi, (2014), " *Application of nano-silica in concrete*", Ph.D Thesis, Eindhoven University of Technology.
- 32- V. Bouça, 2016, " *Synthesis and precipitation of silica and titania nanostructures on cellulose fibers by biomineralization processes*", MS.C Thesis, Lisboa University of Technology.
- 33- H. Zou, S. Wu and J. Shen, 2008, " *Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications*", Journal of Chemical Reviews, Vol.108, P (3893-3957).

- 34- S. Jana and S. Jain, 2001," *Dispersion of nanofillers in high performance polymers using reactive solvent as processing aid*", Polymer Journal ,Vol.42, P(6897-6905).
- 35- C. Chan, J. Wu, J. Li and Y. Cheung," 2002, "*Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites* ", Polymer Journal, Vol.43, P( 2981-2992).
- 36- M.Khlifa ,2013, "*Synthesis of Polymer Grafted Silica Nanoparticles, Effect of Grafting on Mechanical Reinforcement*" , Ph.D Thesis , Heriot-Watt University.
- 37- I.Barrantes, J. Valentìn, A. Rodrìguez, I. Garrido and R. Paris ,2012," *Poly(styrene)/silica hybrid nanoparticles prepared via ATRP as high-quality fillers in elastomeric composites*" Journal of Materials Chemistry , Vol.22 , P(1403).
- 38- Barbey, R. Lavanant , L. Paripovic , D. Schüwer , N. Sugnaux , C. Tugulu and S. Klok ,2009," *Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: Synthesis, characterization, properties, and applications*"Journal of Chemical Reviews ,Vol. 109, P(5437–5527).
39. J. Ueda , H. Yamaguchi , T. Yamauchi and N. Tsubokawa,2007," *Radical graft polymerization of vinyl monomers onto nanoparticles in ionic liquid initiated by azo groups introduced onto the surface*", Journal of . Polymers Chemistry,Vol. 45, P(1143-1149)..
- 40-R. Ranjan , 2008, " *Surface modification of silica nanoparticles*" Ph.D Thesis , University of Akron ,USA.
- 41- G.Odian , 2004 , " *Principles of Polymerization*", Fourth edition, John Wiley & Sons. Inc. , P(1).
- 42- F. Puoci , (2015)," *Advanced Polymers in Medicine* " , First edition, Springer , P(1-31).
- 43-W. Su , (2013) ," *Radical Chain Polymerization* " Springer,Vol.82, P(137).
- 44- D. Braun , (2009) , " *Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes* " International Journal of Polymer Science, Vol.2009 , P(1-10).
- 45- R.Santos, E.Guerra, and J.Cruz,2013, " *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*", First Edition, John Wiley & Sons. Inc, P(65-83).

- 46- J. RÜHE , O. Prucker ,1998, " *Synthesis of Poly(styrene) Monolayers Attached to High Surface Area Silica Gels through Self-Assembled Monolayers of Azo Initiators*", *Macromolecules Journal* , Vol.31, P(592-601).
- 47-K.Popat ,2010, "*Nanotechnology in tissue engineering and regenerative medicine*", First edition , CRC Press Taylor and Francis, P(13-14).
- 48-W. Knoll and R.Advincula , 2011 , "*Functional Polymer films*", John Wiley & Sons. Inc, P(151-217).
- 49- R. Bhosale , H. Gangadharappa , A. Moin, D. Gowda and R. Osmani ,2015," *Grafting Technique with Special Emphasis on Natural Gums: Applications and Perspectives in Drug Delivery*", *The Natural Products Journal* , Vol.5 , P(124-139).
- 50- Mu. Naushad and Z.ALOthman ,2013, " *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment*", *Nova Science* , P(145-182).
- 51- S. Anandhan and S. Bandyopadhyay ,2011, "*Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications*" In *Tech* , P(3-7).
- 52- A. Koniuszewska and J. Kaczmar ,2016, " *Application of Polymer Based Composite Materials in Transportation*", *Saga Journal* , Vol. 32, P(1-24).
- 53- Z. Xie , Z. Liu , Y.Wang , Q.Yang , L. Xu and W. Ding ,2010, " *An Overview of Recent Development in Composite Catalysts from Porous Materials for Various Reactions and Processes* ", *International Journal of Molecular Sciences* ,Vol.11 ,P(2152-2187).
- 54- E. Salernitano and C. Migliaresi , 2003," *Composite materials for biomedical applications: A review*" *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics* , Vol.1 , P(3-18).
- 55-M.Moniruzzaman, 2012, " *PEI/carbon as metal substitute in aircraft food tray arms*", *JEC Composites Magazine*, Vol.49, P(48-53).
- 56- S. Bell and M. Arcuri ,2012, " *A speedboat with a vacuum-infused and bonded foam sandwich design*", *JEC Composites Magazine*,Vol. 75, P(30-31).
- 57- L.Bosser , E.Poisson and P.Davies ,2012,"*Composite laminate for boat structures*", *JEC Composites Magazine*, Vol.75, P(25-38).
- 58- J. Zeilon , 2013, "*Cost-effective manufacturing systems for composite parts*", *JEC Composites magazine*, Vol.82, P(28-29).

- 59- E. Al-Tamimi , S. AlKaissi and A.Dagher, 2017," *Synthesis of Poly Azo Heterocyclic from Modification of Poly Methyl Acrylate*", IOSR Journal of Pharmacy and Biological Sciences (IOSR-JPBS) , Vol.12, P(6-12).
- 60- S. Bhat ,2017," *Synthesis of 1,2,4 oxadiazol-5-imine, 1,2,4-triazol-3-imine and derivatives: A Substituted Cyanamide-based Strategy for Heterocycle Synthesis*", Ph.D Thesis, University of Lincoln.
- 61-J.Ueda , H.Yamaguchi, T.Yamauchi and N. Tsubokawa ,2007,"*Polymer science*" Journal of Polymer Science, Vol. 45 ,P(981-1184).
- 62-R. Balabin ,2009, "*Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts in Tetrazole and Triazoles: Focal-Point Analysis*", Journal of Chemical Physics ,Vol. 131 , P(1-8).
- 63-A. Chawla and P. Kaur, 2013,"*Review: Microwave Synthesis as A Part of Green Chemistry for the Synthesis of Novel 1,2,4-Triazole Derivatives*", International Research Journal of Pharmacy, Vol.4 , P(49-72).
- 64- D. Pinto , C. Santos and A. Silva , 2007, "*Advanced NMR Techniques for Structural Characterization of Heterocyclic Structures*", Journal of Hetero Chemistry, Vol.37, P(397-475).
- 65-D. Rao, A. Prasad, Y. Spoorthy, D. Rao and L. Ravindranath ,2014," *Synthesis, Characterization and Pharmacological Studies of Sulphur Containing 1,2,4- Triazole Derivatives* " Journal of Taibah University Medical Sciences , Vol. 9, P(293-300).
- 66- T. Vaijayanthi , T. Bando, G. Pandian and H. Sugiyama, 2012," *Progress and prospects of pyrrole-imidazole polyamide–fluorophore conjugates as sequence-selective DNA probes*", ChemBioChem Journal, Vol.13 , P( 2170-2185).
- 67- A. Pozdnyakov, A. Emel'yanov, T. Ermakova and G. Prozorova ,2014," *Functional Polymer Nanocomposites Containing Triazole and Carboxyl Groups*", Polymer Science Journal, Vol. 56 , P(238-246).
- 68- A.Pozdnyakov , A. Emel'yanov, N. Kuznetsova, T. Ermakova, S. Korzhova, S. Khutsishvili , Tamara I.skaya, and G. Prozorova ,2019," *Synthesis and Characterization of Silver-Containing Nanocomposites Based on 1-Vinyl-1,2,4-triazole and Acrylonitrile Copolyme*", Hindawi Journal of Nanomaterials Vol. 2019,P(1-7).
- 69- M.Takassi, A. Zadehnazari, A. Farhadi and S. Mallakpour, 2015," *Highly stable polyimide composite films based on 1,2,4-triazole ring*



*reinforced with multi-walled carbon nanotubes: Study on thermal, mechanical, and morphological properties*", Progress in Organic Coatings Journal, Vol. 80 ,P(142–149).

70- F. Benhacine, F. Yahiaoui, and A.Hadj-Hamou , 2014," *Thermal Stability and Kinetic Study of Isotactic Polypropylene/Algerian Bentonite Nanocomposites Prepared via Melt Blending*" , Journal of Polymers , Vol. 2014, P(9).

71- C. Marvel ,1972, " *Thermally Stable Polymers*", Journal Polymer Science, Vol. 10 , P(1243-1261).

72- T. Klapotke, Philipp. Schmid , S. Schnell and J. Stierstorfer ,2015," *Thermal stabilization of energetic materials by the, aromatic nitrogen-rich 4,40,5,50-tetraamino-3,30-bi-1,2,4-triazolium cation*", Journal Materials Chemistry Vol.3 , P( 2658–2668).

73- P. Jiménez, L.Maqueda, A. Perejón, and J. Criado , 2012, " *Nanoclay Nucleation Effect in the Thermal Stabilization of a Polymer Nanocomposite: A Kinetic Mechanism Change*", Journal of Physical Chemistry, Vol.116 ,P(11797–11807).

74- S.Paszkwicz, 2014," *Polymer hybrid nanocomposites containing carbon nanoparticles. In situ synthesis and physical properties*" Ph.D Thesis , West Pomeranian University of Technology, Poland.

75- E. Zeynalov and J. Friedrich ,2008," *Antioxidative activity of carbon nanotube and nanofiber*",The Open Materials Science Journal , Vol. 2,P(28-34).

76-B. Khosravian , 2010," *Studying mechanical, physical, thermal and morphological characteristics of hybrid composites of polypropylene/wood flour/wollastonite*" ,MS.C Thesis, University of Tehran, Tehran, Iran.

77- Katsikis , N. Zahradnik , F. Helmschrott, A. Münstedt and H. Vital, 2007,"*Thermal stability of poly (methyl methacrylate)/silica nano-and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments*",Journal of Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, P(1966-1976).

78- Luyt , A. Dramićanin, M. Antić and Ž. Djoković ,2009," *Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler*"Journal of Polymer Testing , Vol. 3, P(348-356).

79- Gilman, J. Jackson, C. Morgan, A. Harris, R. Manias, E. Giannelis, E. Phillips and S. H , 2000," *Flammability properties of polymer- layered-silicate nanocomposites.*

*Polypropylene and polystyrene nanocomposites*", Chemistry of Materials Journal , Vol. 12, P(1866-1873).

80- Nemati, M. Eslam, H. Talaeipour, M. Bazyar and B.Samariha ,2016, " *Effect of nanoclay on flammability behavior and morphology of nanocomposites from wood flour and polystyrene materials*", BioResources Journal ,Vol.11, P(748-758).

81- Gilman, J. W. Harris, R. Shields, J. Kashiwagi and T. Morgan ,2006," *A study of the flammability reduction mechanism of polystyrene-layered silicate nanocomposite: Layered silicate reinforced carbonaceous char*" ,Polymers for Advanced Technologies Journal , Vol.17, P(263-271).

82- Klyosov and A. A ,2007, " *Wood Plastic Composites*", First edition , John Wiley & Sons. Inc, P(461-492).

83- Blumstein ,1965," *Polymerization of adsorbed monolayers: II.Thermal degradation of the inserted polymers*", Journal of Polymer Science,Vol. 3, P(2665–2673).

84-Z. Wang , R. Gao, J. Gole and J. Stout , 2001 ," *Silica Nanotubes and Nanofiber Arrays*", Advanced materials Journal , Vol.12, P(1938-1940).

85- Kim , H.Matsuda , H. Zhou and H. Honma , 2006 ," *Ultrasound-triggered smart drug release from a poly(dimethylsiloxane)–mesoporous silica composite*" Advanced Materials Journal,Vol.18 , P(3083-3088).

86- Qing , Y. Zenan , Z. Deyu and Rongshen, 2007," *Influence of Nano-SiO<sub>2</sub> Addition on Properties of Hardened Cement Paste as Compared with Silica Fume*", Journal of Construction and Building Materials, Vol. 21, P(539-545).

87- Han , G. Lei, Y. Wu , Q. Kojima, Y. Suzuki and S. Bamboo , 2008 ," *fiber filled high density polyethylene composites: Effect of coupling treatment and nanoclay*", Journal of Polymers and the Environment, Vol. 16, P(123-130).

88- M .Benezra, O .Medina and P. Zanzonico, 2011," *Multimodal silica nanoparticles are effective cancer-targeted probes in a model of human melanoma*", Journal of Clinical Investigation.Vol.121, P(2768).

89- N.Singh and A.Karambelkar , 2011, " *Bioresponsive mesoporous silica nanoparticles for triggered drug release*", Journal of the American Chemical Society,Vol.133 ,P(19582-19585).



- 90- Jeziorska , R. Zielecka, M. Szadkowska , A.Wenda and M. Tokarz ,2012," *Wood-filled high density polyethylene composites with nanosilica containing immobilized nanosilver*", Polimery Journal, Vol.57, P(192-203).
- 91- Ismaeilimoghadam , S. Shamsian , M. Bayat and A. Kord , 2015, " *Evaluation of effect of nano  $\text{SiO}_2$  on the physical, mechanical and morphological properties of hybrid nanocomposite from polypropylene-wood flour*", Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, Vol. 30 , P( 266-277).
- 92- S. Harb, F. Santos, S. Pulcinelli, C. Santilli, K. Knowles and P. Hammer, 2016," *Protective Coatings Based on PMMA–Silica Nanocomposites Reinforced with Carbon Nanotubes*", Carbon nanotube current progress of their polymer composites book ,Edited by Mohamed Berber, In-tech, P(195-225).
- 93- Kiaei, M. Amiri, H. Samariha and A. Amani ,2018, " *Effect of nanosilica on thermal, flammability, and morphological properties of WF/rPS-based nanocomposites*", CERNE Journal, Vol. 24, P( 59-66).
- 94- A.Vogal ,1989," *Text book of practical organic chemistry* ",Longman group Ltd, London,P(1235-1286).
- 95- A.Zuh ,A.Cai ,Z. Yu and W.Zhou ,(2008) , " *Film characterization of poly (styrene - butylacrylate - acrylic acid ) Silica nanocomposite*", Journal of Colloid and Interface Science ,Vol 322 ,P (51–58).
- 96- H.Salih ,(1997), " *synthesis , characterization and properties of liquid crystalline models and side chain polymers containing heterocyclic units* ", ph.D Thesis,University of Baghdad , Collage of Education / Ibn- Al – Haytham .
- 97- K . Elumalai, M. Ali, S .Srinivasan, M. Elumalai and K. Eluri,2017," *Antimicrobial and in vitro cytotoxicity of novel sulphanilamide condensed 1,2,3,4-tetrahydropyrimidines*" Jorna of Taibah Univ Sci, Vol 11 ,P{46–56).
- 98-I.Coruh , S.Turan and J.Akbuga , 2012," *Synthesis and evaluation of cytotoxic activities of some 1,4-disubstituted thiosemicarbazides, 2,5-disubstituted-1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazole-5-thiones derived from benzilic acid hydrazide* ", Pharmaceutical Journal , Vol.16, P(56-63).
- 99-J.Joule and M.Mills, 2009, "Heterocyclic Chemistry", Fifth Edition , Wiely and sons, P(55-77).

100- R. Silverstein, F. Webster and D. Kiemle, 2005, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Seventh Edition, Wiley and Sons, P(128-155).

101- B. Kyeyune, (2017), "Atomic Force Microscopy", MS.c Thesis, Lappeenranta University of Technology, Finland.

102- A. Morgan and J. Gilman, 2002, "Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 87, P(1329–1338).

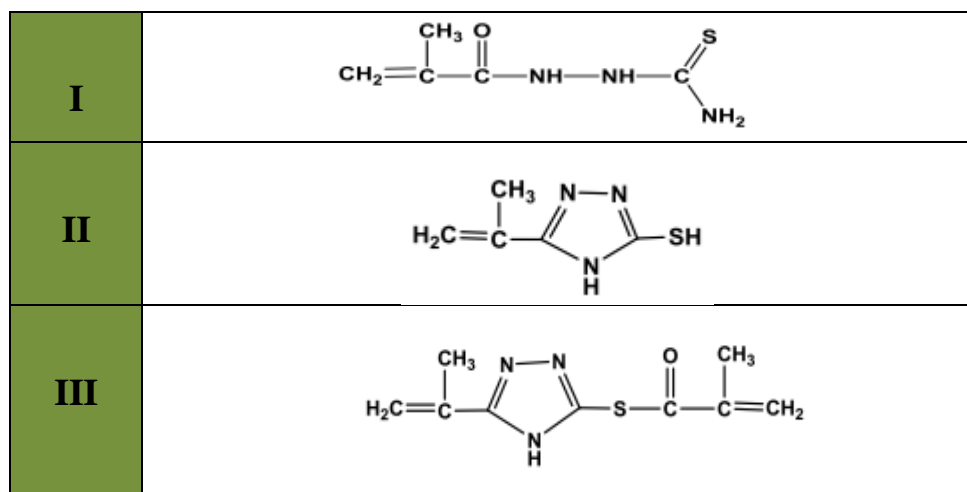
103- B. Zhao, W. Xiao, Y. Shang, H. Zhu and R. Han, (2017), "Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode", Arabian Journal of Chemistry, Vol 10, P (3595–3602).

104- S. Haider, Y. Khan, W. Almasry and A. Haider, (2012), "Thermoplastic Nanocomposites and Their Processing Techniques, Thermoplastic - Composite Materials", First Edition, InTech Design Team, P(124).

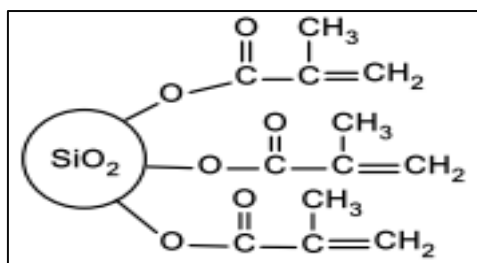
105- A. Kultys, (2001), "Sulfur-Containing Polymers", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.4, P(336-392).

## Abstract

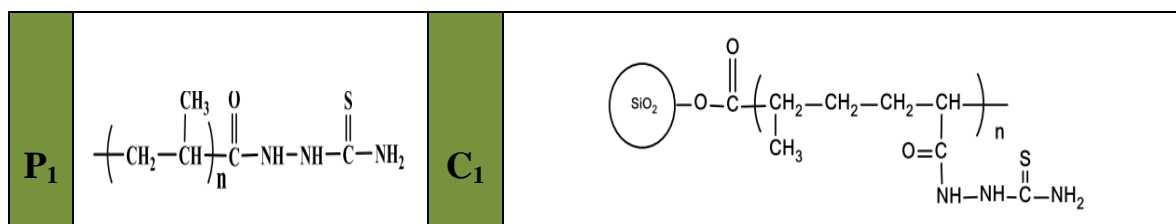
In this work three compounds were prepared ( two hetrocyclic containing triazole ring) having the following structural formula:

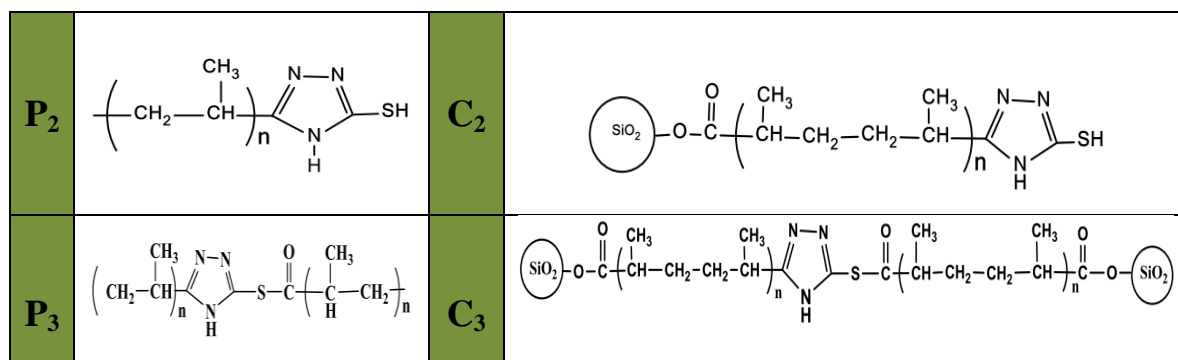


Commerical ceramic material Nano silica (20-30)nm was grafted by methacrylic acid monomer .



free-radical polymerization was used to polymerize compounds (I,II,III) one with itself to produce three polymers (P1, P2, P3) and the second with nano silica grafted methacrylic acid to produce three nanocomposite (C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>).





All the prepared materials were characterized by FT-IR Spectroscopy and some of those pure materials were characterized by <sup>1</sup>H-NMR.

The thermal behavior of polymers and their nanocomposites were examined by Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimeter (DSC). The structures of standard nanosilica and nanocomposite were studied by Atomic Forces Microscopy (AFM).

The X-ray diffraction offer information on molecular structure configuration of the nanocomposite after modification which showed different in intensity between nanosilica and their nanocomposite.

Thermal analysis (TGA/DSC) showed high stability of nanocomposite in comparison to their polymers. The thermal analysis results of nanocomposite have one or two decomposition stages, while polymers showed three stages of decomposition. These few stages are due to the presence of nanosilica in structure of nanocomposite (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>).

Repubile of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Baghdad

College of Education for pure Science Ibn Al-Haitham

Department of Chemistry



# **Thermal Study of some new Polymers and their Composites Which Containing Sulfur and Nitrogen**

Thesis

Submitted to the College of Education for pure Science Ibn Al-Haitham the University of Baghdad in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry

By

**Fatemah Abed Hashem**

**(B. SC. Baghdad 2009)**

Supervised By

**Assist. Prof. Dr. Maha Taher Sultan**

2019 A.C.

1440 A.H.