



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ميسان | كلية العلوم
قسم الكيمياء

تخضير ودراسة التوصيلية الكهربائية لبعض بوليمرات البولي يوريثان

الجالكونية المشوبة بالفضة النانوية

رسالة مقدمة الى

كلية العلوم _ جامعة ميسان

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير

في علوم الكيمياء

من قبل الطالبة

مرند سمير حنون

بكالوريوس علوم الكيمياء _ كلية العلوم _ جامعة ميسان (2013)

بإشراف

الأستاذ الدكتور

علي كريم عبد الحسن

الأستاذ المساعد الدكتور

أحمد مجيد عباس



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا إِذَا قِيلَ لَكُمْ تَفَسَّحُوا فِي الْمَجَالِسِ فَافْسَحُوا
يَفْسَحِ اللَّهُ لَكُمْ وَإِذَا قِيلَ انشُرُوا فَانشُرُوا يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا
مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ
وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة المجادلة- الآية (11)

توصية الاستاذين المشرفين

تقر أن اعداد هذه الرسالة جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ميسان
كجزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

التوقيع :

المشرف : د. علي كرم عبدالحسن

المشرف : د. أحمد مجيد عباس

المرتبة العلمية : أستاذ

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التاريخ : 2023 / 10 / 9

التاريخ : 2023 / 10 / 9

توصية رئيس القسم

إشارةً الى التوصية المقدمة من قبل الأستاذين المشرفين أُحيلت هذه الدراسة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع :

الأسم : د. أسامة علي محسن

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التاريخ : 2023 / 10 / 9

بسم الله الرحمن الرحيم

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة بعد اطلاعنا على الرسالة المقدمة من قبل الطالبة (رند سمير حنون) والموسومة ب (تحضير ودراسة التوصيلية الكهربائية لبعض بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المشوبة بالفضة النانوية) ومناقشتها في محتوياتها وفيما يتعلق بها وما حولها ، نرى بانها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبتقدير (أمتياز) .

رئيساً :

التوقيع :

الاسم : د. هادي زيارة محمد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة البصرة – كلية العلوم

التاريخ : / / 2023

عضواً

عضواً ومشرفاً :

التوقيع :

التوقيع :

الاسم : د. منذر عبد الحسن خضير

الاسم : د. أحمد مجيد عباس

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ميسان – كلية العلوم

العنوان : جامعة ميسان – كلية العلوم

التاريخ : / / 2023

التاريخ : / / 2023

عضواً

عضواً ومشرفاً

التوقيع :

التوقيع :

الاسم : د. هند مهدي صالح

الاسم : د. علي كريم عبد الحسن

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة ميسان – كلية العلوم

العنوان : جامعة ميسان – كلية العلوم

التاريخ : / / 2023

التاريخ : / / 2023

مصادقة عميد كلية العلوم / جامعة ميسان

التوقيع :

الاسم :

المرتبة العلمية :

التاريخ :



إلى من يس الامور وصاحب الفضل (الله عز وجل)

إلى من علمنا السعي لطلب العلم (رسولنا الكريم محمد ص)

إلى امل الوجود والحاضر الاتي (صاحب العص والزمان عج)

إلى من علمني العطاء دون الانتظار واجعل اسمه بعز وافخار اسأل الله ان يطيل بعمره

(والدي العزيز)

إلى من قد علمني بدعائها ونذرت عمرها في اداء هذه الرسالة (امي الحنونة)

إلى رفيق دربي وسندي في حياتي (زوجي الحنون)

إلى من ارى الثائل في اعينهم ولجبتكم تنورت ايامي (اخواني و اخواتي واطفالي)

إلى من انساني في دراستي و شاركتني همومي تذكراً و تقديراً (صديقاتي المقربات)

رند

شكر وتقدير

وأنا أختر كتابة رسالتي ، أجد الله الذي وقفتي في إتمامه ، يسرني أن أقدم جزيل الشكر إلى مشرفي الفاضلين الأستاذ الدكتور (علي كريم عبد الحسن) و الأستاذ المساعد الدكتور (أحمد مجيد عباس) لاقتراحهما موضوع البحث ونصائحهم القيمة وملاحظتهما السديدة ومنابعهم المستمرة في سبيل اجاز هذا البحث ، كذلك اوجه شكري وامثاني الى عمادة كلية العلوم الممثلة بعميد الكلية السابق الأستاذ الدكتور الفاضل (صبيح جاسر) والى عميد الكلية الجديد الأستاذ المساعد الدكتور (لحسين صدام فندي) وإلى رئاسة قسم الكيمياء لتسهيلهم جميع العتبات امامي .

كذلك أشكر جميع أعضاء الهيئة التدريسية في كلية العلوم عامة وقسم الكيمياء خاصة في جامعة ميسان على دعمهم المسنم ، واقدم بخالص الشكر والتقدير لجميع موظفي الكلية قسم الكيمياء لما ابدوه من مساعدة طول مدة البحث ، كما أقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ المساعد الدكتور الفاضل (منذر عبد الحسن خضير) رئيس قسم الفيزياء و الأستاذ الخلق الطيب الدكتور (علي طه) لما قدموه من مساعدة في إتمام هذا البحث ومن الوفاء تقدير الشكر لأفراد عائلتي لما عانوه معي طيلة الدراسة واعداد الرسالة ووقوفهم معي فجزاهم الله خير الجزاء ، وأقدم بفائق الشكر والتقدير والاحترام إلى زميلاتي طالبات الدراسات العليا الذين ساندوني في دراستي وفي الجانب العملي وكل شخص اعطاني من وقته الثمين



قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
V	المحتويات	
VII	قائمة الأشكال	
IX	قائمة المخططات	
IX	قائمة الجداول	
X	قائمة المختصرات	
XI	قائمة مختصرات المركبات الكيميائية المحضرة	
XIII	الخلاصة	
الفصل الأول : المقدمة		
1	مقدمة تاريخية عن البوليمرات	1.1
2	المفاهيم اساسية للبوليمرات	2.1
6	العوامل المؤثرة في خصائص البوليمر	3.1
6	الإواصر الكيميائية والقوى الرابطة	1.3.1
8	الوزن الجزيئي	2.3.1
8	تركيب البوليمر وحالته	3.3.1
9	البوليمرات والمذيبات	4.1
10	البولي يوريثان	5.1
12	تخليق البولي يوريثان	6.1
13	تطبيقات البولي يوريثان	7.1
14	صناعة الطلاءات والمواد اللاصقة ومانعات التسرب واللدائن	1.7.1
14	تطبيقات العزل الحراري	2.7.1
14	تطبيقات البناء والتشييد	3.7.1
14	تطبيقات البحرية	4.7.1
15	تطبيقات الطلاء	5.7.1
15	تطبيقات الطبية	6.7.1
16	الخواص الكهربائية للبوليمرات	8.1
17	البوليمرات الموصلة كهربائياً	9.1

20	البوليمرات كعوازل	10.1
21	تصنيف البوليمرات الموصلة للكهربائية	11.1
22	تقنيات التشويب	12.1
23	تشويب البوليمرات المتعاقبة	13.1
24	ألية التوصيل الكهربائي في البوليمرات	14.1
26	الخصائص الحرارية	15.1
26	الانحلال الحراري	1.15.1
26	التحليل الحراري الوزنية	2.15.1
27	جسيمات الفضة النانوية	16.1
29	البحوث والدراسات السابقة	17.1
31	الهدف من الدراسة	18.1
الفصل الثاني : الجزء العملي		
32	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
33	الاجهزة المستخدمة	2.2
35	تحضير المونيمرات	3.2
35	تحضير المونيمر CH-A	1.3.2
36	تحضير المونيمر CH-B	2.3.2
37	تحضير المونيمر CH-V	3.3.2
38	تحضير بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية الجديدة	4.2
38	تحضير بولي يوريثان A-M	1.4.2
39	تحضير بولي يوريثان A-T	2.4.2
39	تحضير بولي يوريثان A-H	3.4.2
40	تحضير بولي يوريثان B-M	4.4.2
41	تحضير بولي يوريثان B-T	5.4.2
42	تحضير بولي يوريثان B-H	6.4.2
43	تحضير بولي يوريثان V-M	7.4.2
44	تحضير بولي يوريثان V-T	8.4.2
44	تحضير بولي يوريثان V-H	9.4.2
45	تحضير جسيمات الفضة النانوية بطريقة Sol-gel	5.2

46	تشويب بعض بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة	6.2
الفصل الثالث : النتائج والمناقشة		
47	تشخيص المركبات المونيمرية والبوليمرية	1.3
47	أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR	1.1.3
60	أطياف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$	2.1.3
66	التحليل الحراري الوزني TGA	2.3
75	الشخيص باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية XRD	3.3
77	المجهر الالكتروني النافذ TEM	4.3
78	قياس التوصيلية الكهربائية	5.3
الفصل الرابع : الاستنتاجات والتوصيات		
81	الاستنتاجات	
82	التوصيات	
83	المصادر	
الخلاصة باللغة الانكليزية		

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	التسلسل
4	البوليمرات الخطية	1.1
4	البوليمرات المتشابكة	2.1
5	البوليمرات المتفرعة	3.1
5	البوليمرات السلمية	4.1
6	البوليمرات الشبكية	5.1
11	الأجزاء اللينة والصلبة في البولي يوريثان	6.1
11	رغوة متعدد البولي يوريثان موضوع في طبقة متساوي على سطح نسيج	7.1

18	مقارنة لمديات التوصيلية الكهربائية لبعض البوليمرات الموصلة المشوبة ب (ASF ₅) مع بعض المعادن ، اشباه الموصلات والبوليمرات الغير موصلة	8.1
20	الصيغ التركيبية لبعض البوليمرات المتعاقبة المهمة	9.1
24	تكوين سلسلة الترانس بولي استيلين	10.1
53	طيف FT-IR للمونيمر CH-A	1.3
54	طيف FT-IR للمونيمر CH-B	2.3
54	طيف FT-IR للمونيمر CH-V	3.3
55	طيف FT-IR للبوليمر A-M	4.3
55	طيف FT-IR للبوليمر A-T	5.3
56	طيف FT-IR للبوليمر A-H	6.3
56	طيف FT-IR للبوليمر B-M	7.3
57	طيف FT-IR للبوليمر B-T	8.3
57	طيف FT-IR للبوليمر B-H	9.3
58	طيف FT-IR للبوليمر V-M	10.3
58	طيف FT-IR للبوليمر V-T	11.3
59	طيف FT-IR للبوليمر V-H	12.3
60	يوضح الروابط الامايدية N-H في الحلقة الاروماتية للمركب TDI	13.3
63	طيف ¹ H-NMR للمونيمر CH-A	14.3
63	طيف ¹ H-NMR للمونيمر CH-B	15.3
64	طيف ¹ H-NMR للمونيمر CH-V	16.3
64	طيف ¹ H-NMR للبوليمر A-T	17.3
65	طيف ¹ H-NMR للبوليمر B-T	18.3
65	طيف ¹ H-NMR للبوليمر V-T	19.3
66	التحلل الحراري الوزني للبوليمر A-M	20.3
67	التحلل الحراري الوزني للبوليمر A-T	21.3
68	التحلل الحراري الوزني للبوليمر A-H	22.3
68	التحلل الحراري الوزني للبوليمر B-M	23.3
69	التحلل الحراري الوزني للبوليمر B-T	24.3
70	التحلل الحراري الوزني للبوليمر B-H	25.3
70	التحلل الحراري الوزني للبوليمر V-M	26.3
71	التحلل الحراري الوزني للبوليمر V-T	27.3
72	التحلل الحراري الوزني للبوليمر V-H	28.3
76	طيف حيود الاشعة السينية XRD لجسيمات الفضة النانوية AgNPs	29.3
77	صور TEM لجسيمات الفضة النانوية AgNPs المحضرة	30.3
77	صور TEM للمركب B-M-AgNPs	31.3

قائمة المخططات

الصفحة	العنوان	التسلسل
13	تكوين البولي يوريثان	1.1
22	تصنيف البوليمرات الموصلة للكهربائية	2.1
25	مستويات الطاقة لثلاث انواع من السوليتون	3.1
35	خطوات تحضير المونيمر CH-A	1.2
36	خطوات تحضير المونيمر CH-B	2.2
37	خطوات تحضير المونيمر CH-V	3.2
38	خطوات تحضير البولي يوريثان A-M	4.2
39	خطوات تحضير البولي يوريثان A-T	5.2
40	خطوات تحضير البولي يوريثان A-H	6.2
41	خطوات تحضير البولي يوريثان B-M	7.2
42	خطوات تحضير البولي يوريثان B-T	8.2
43	خطوات تحضير البولي يوريثان B-H	9.2
43	خطوات تحضير البولي يوريثان V-M	10.2
44	خطوات تحضير البولي يوريثان V-T	11.2
45	خطوات تحضير البولي يوريثان V-H	12.2
46	خطوات التفاعل المتعلقة بتوليد جسيمات الفضة في خليط من مادة البولي يوريثان	13.2

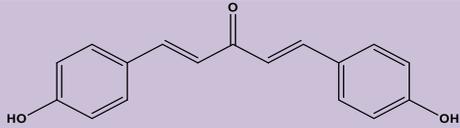
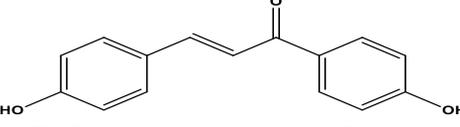
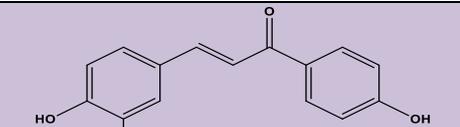
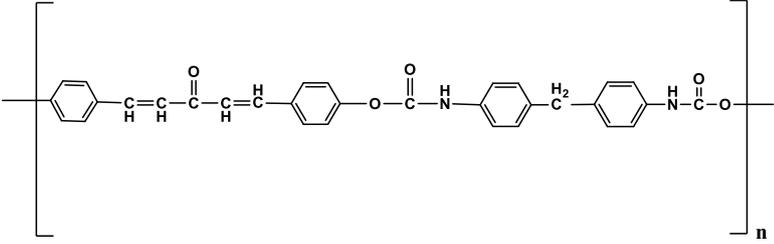
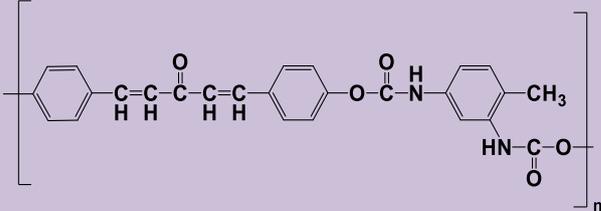
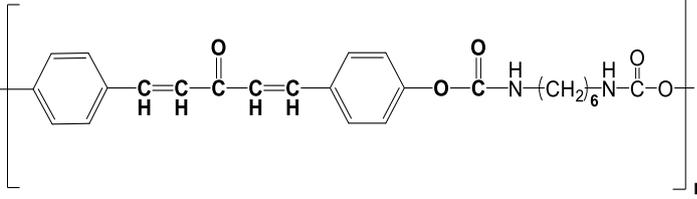
قائمة الجداول

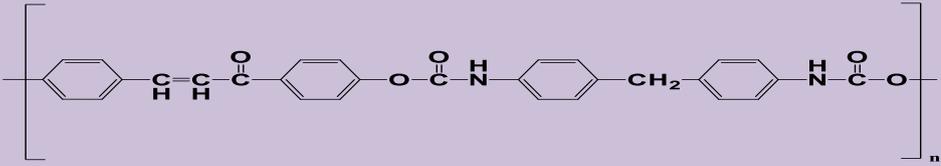
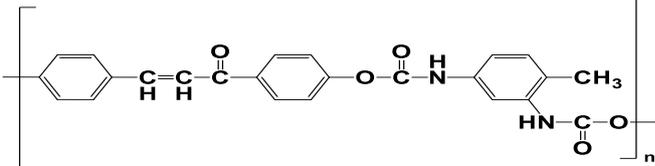
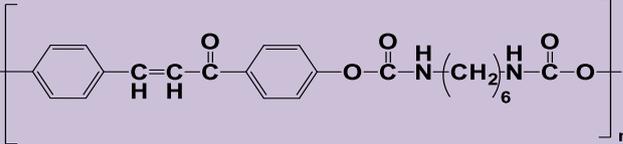
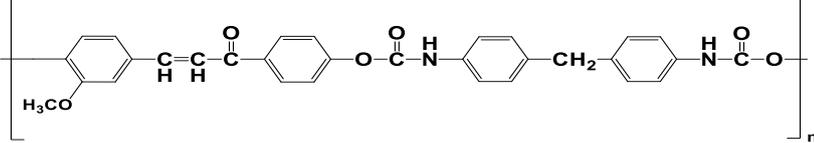
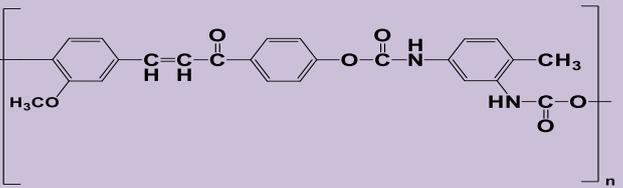
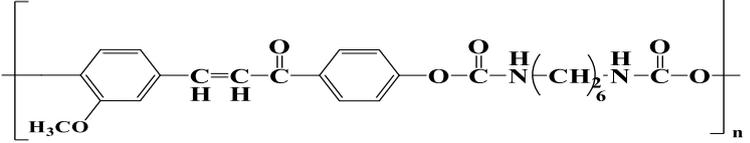
الصفحة	العنوان	التسلسل
12	قيم الكثافة والايصالية الحرارية لبعض مواد العزل الحراري	1.1
33	المواد الكيميائية المستخدمة	1.2
52	أهم حزم الامتصاص الظاهرة في أطيف الأشعة تحت الحمراء للمونيمرات المحضرة	1.3
52	أهم حزم الامتصاص الظاهرة في أطيف الأشعة تحت الحمراء لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة	2.3
62	قيم الازاحات الكيميائية $^1\text{H-NMR}$ لبروتونات المونيمرات المحضرة	3.3
62	قيم الازاحات الكيميائية $^1\text{H-NMR}$ لبروتونات بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة	4.3
72	مراحل الانحلال الحراري لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة	5.3
76	قيم معادلة Debye-Scherrer للمركب النانوي AgNPs المحضر	6.3
79	قيم التوصيلية الكهربائية لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة	7.3

قائمة المختصرات

المختصرات	المفتاح
AgNPs	جسيمات الفضة النانوية
D	الحجم البلوري
DMF	داي مثيل فوراميد
Dp	درجة البلمرة
FT-IR	مطيافية الاشعة تحت الحمراء
HMDI	هكسامثيلين داي ايزوسيانات
¹ H-NMR	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي Resonance
HOMO	أعلى مدار جزيئي مشغول
LUMO	أدنى مدار جزيئي غير مشغول
MDI	مثيلين داي فنيل داي ايزوسيانات
M	الوزن الجزيئي للمونيمر
M _n	المعدل العددي للوزن الجزيئي
PU	بولي يوريثان
TDI	تلوين-4,2- داي ايزوسيانات
TGA	التحليل الحراري الوزني
TEM	المجهر الالكتروني النافذ
TLC	كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

قائمة مختصات المركبات الكيميائية المحضرة

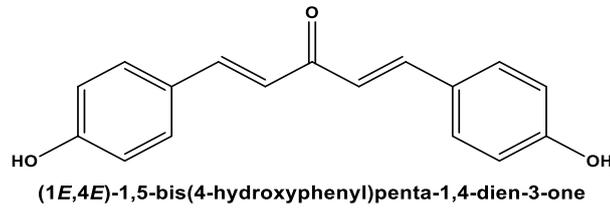
التركيب الكيميائي	الاختصار
 <p>(1E,4E)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one</p>	CH-A
 <p>(E)-1,3-bis(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one</p>	CH-B
 <p>(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one</p>	CH-V
 <p>4-(3-oxo-5-(p-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate</p>	A-M
 <p>methyl (4-(3-oxo-5-(p-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate</p>	A-T
 <p>4-(3-oxo-5-(p-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl hexa-1,6 methylenedicarbamate</p>	A-H

 <p style="text-align: center;">4-(3-(<i>p</i>-tolyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate</p>	B-M
 <p style="text-align: center;">methyl (4-(3-(<i>p</i>-tolyl)acryloyl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate</p>	B-T
 <p style="text-align: center;">methyl (4-(3-(<i>p</i>-tolyl)acryloyl)phenyl) hexamethylene-1,6-dicarbamate</p>	B-H
 <p style="text-align: center;">4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate</p>	V-M
 <p style="text-align: center;">4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl methyl (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate</p>	V-T
 <p style="text-align: center;">4-(3-(3-methoxyphenyl)acryloyl)phenyl hexanemethy-1,6-diyldicarbamate</p>	V-H

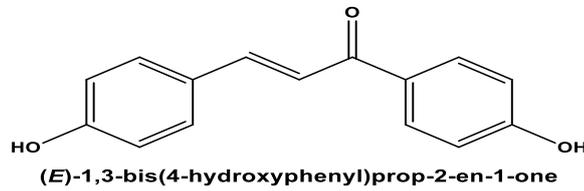
الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير ثلاث مونيمرات جالكونية التي تحتوي على مجاميع هيدروكسيلية في الموقع الباربا , ومنها تم تحضير تسع أنواع جديدة من بوليمرات البولي يوريثان بنجاح عن طريق تفاعلات التكاثف بين المونيمرات الجالكونية المحضرة مع مركبات الداى ايزوسيانات , MDI , TDI , (HDI) . وتم تشخيص جميع المركبات المحضرة من خلال بعض الطرق الطيفية مثل تقنية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والتحليل الطيفي بالرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ وأثبتت نتائج التشخيص صحة التراكيب المتوقعة لهذه البوليمرات.

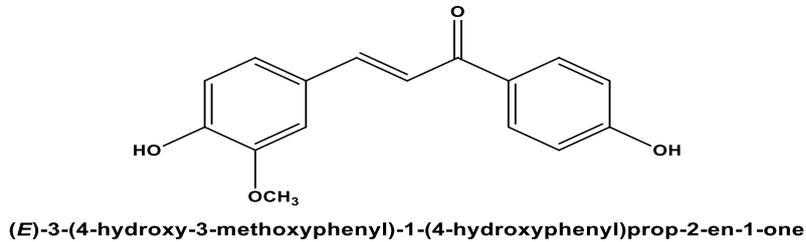
تم تحضير المونيمر (CH-A) من تفاعل 4-هيدروكسي بنزالديهيد مع الاسيتون المذاب في الميثانول كما في الصيغة التركيبية الآتية :



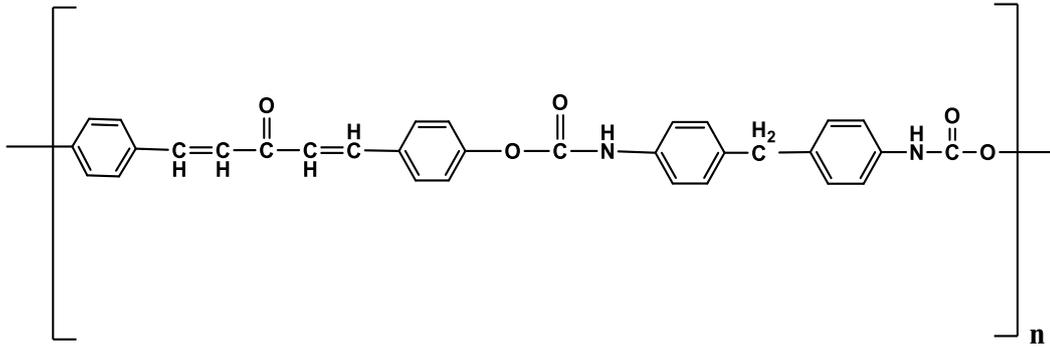
وحضر المونيمر (CH-B) من تفاعل 4-هيدروكسي بنزالديهيد مع 4-هيدروكسي أسيتوفينون المذاب في الميثانول كما في الصيغة التركيبية الآتية :



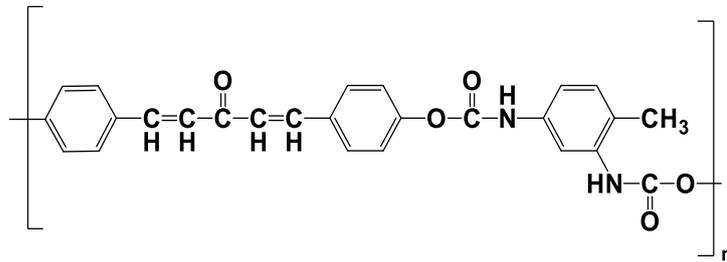
كما حضر المونيمر (CH-V) من تفاعل الفانيلين مع 4-هيدروكسي أسيتوفينون المذاب في الميثانول كما في الصيغة التركيبية الآتية :



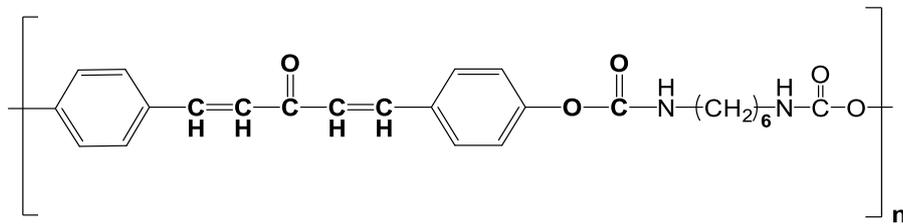
كذلك تم تحضير بوليمرات بولي يوريثان الجالكونية (A-M),(A-T),(A-H) على التوالي وذلك من تفاعل المونيمر المحضر CH-A مع مركبات الداى ايزوسيانات (MDI),(TDI),(HDI) المذابة في (DMF) كما في الصيغ التركيبية الآتية :



4-(3-oxo-5-(*p*-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate

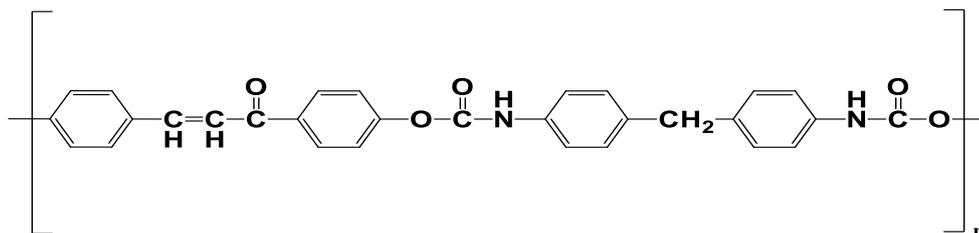


methyl (4-(3-oxo-5-(*p*-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate

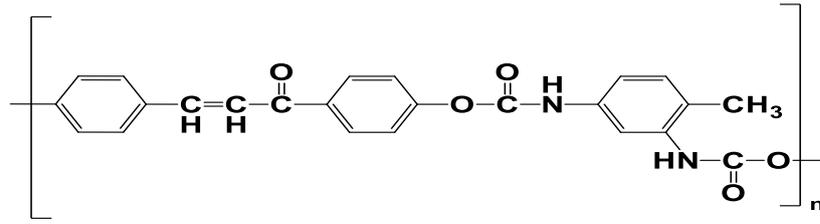


4-(3-oxo-5-(*p*-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenylhexa1,6 methylenedicarbamate

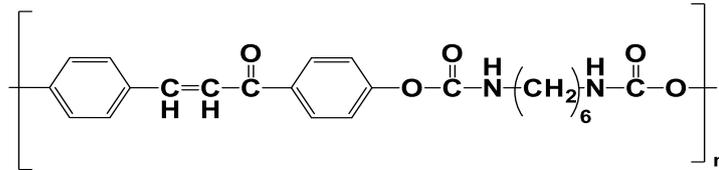
وتم تحضير بوليمرات بولي يوريثان الجالكونية (B-M),(B-T),(B-H) على التوالي وذلك من تفاعل المونيمر المحضر CH-B مع مركبات الداى ايزوسيانات (MDI),(TDI),(HDI) المذابة في (DMF) كما في الصيغ التركيبية الاتية :



4-(3-(*p*-tolyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate

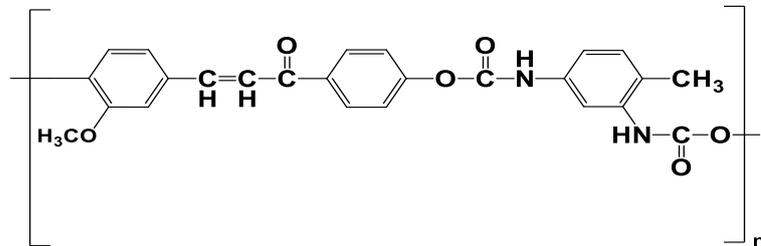


methyl (4-(3-(*p*-tolyl)acryloyl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate

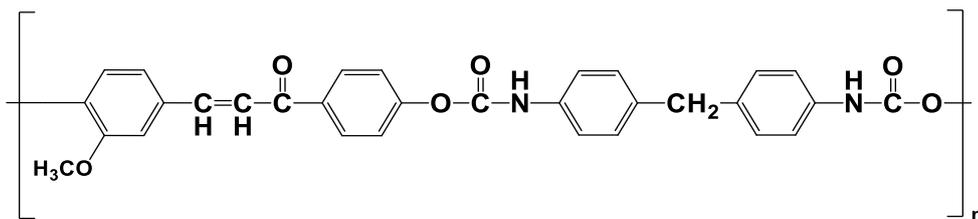


methyl (4-(3-(*p*-tolyl)acryloyl)phenyl) hexamethylene-1,6-dicarbamate

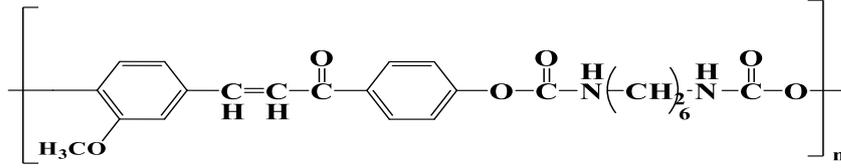
كذلك تم تحضير بوليمرات بولي يوريثان الجالكونية (V-M),(V-T),(V-H) على التوالي وذلك من تفاعل المونيمر المحضر CH-V مع مركبات الداى ايزوسيانات (MDI),(TDI),(HDI) المذابة في (DMF) كما في الصيغ التركيبية الاتية :



4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl methyl (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate



4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl (4-(4-(methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate



4-(3-(3-methoxyphenyl)acryloyl)phenyl hexanemethy-1,6-diyldicarbamate

كذلك تم دراسة الخواص الحرارية للبوليمرات المحضرة باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني (TGA) لمعرفة مدى الثبات الحراري للبوليمرات في الدرجات الحرارية المختلفة حيث لوحظ أن تفكك البوليمرات على مراحل حيث تشمل المراحل الأولى فقدان جزيئات ماء وبقيّة المراحل فقدان أجزاء من البوليمر.

فضلاً عن ذلك تم تحضير جسيمات الفضة النانوية بطريقة Sol-gel ودمجه مع البوليمر B-M بواسطة جهاز الموجات فوق الصوتية ليعطي مركب هجين (B-M-AgNPs) والذي تم تشخيصه بواسطة طيف حيود الأشعة السينية (XRD) لتتبع تكوين الطور والتركيب البلوري لجسيمات الفضة النانوية المحضرة، ومجهر الالكتروني النافذ (TEM) لتحليل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية إذا تكشف صور (TEM) تكوين جسيمات الفضة النانوية Ag مع بنية الطور الكروي وحيث أكد أن هذه الجسيمات أصبحت غير منتظمة الشكل ومكتلة بشكل كبير على الفضة، حيث بينت الصور TEM للمركب (B-M-AgNPs) المحضر قد تتشكل كروياً وبحجم نانوي حوالي 79 nm. كذلك تم دراسة الخواص الكهربائية لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة حيث وجد أنها عديمة التوصيل الكهربائي لذلك في الغالب تستخدم كعوازل لكن عند تشويبها بواسطة جسيمات الفضة النانوية حيث وجد أن لها القابلية على التوصيل الكهربائي وعند إضافة ملح كلوريد الصوديوم NaCl إلى المزيج يلاحظ أن التوصيلية تزداد بزيادة كمية المشوب من جسيمات الفضة النانوية وملح كلوريد الصوديوم. وأظهرت قياسات التوصيلية الكهربائية بأن البوليمر (B-T) كان الأعلى توصيلية عند 199.77 S/cm ويليه البوليمر (B-M) عند 198.16 S/cm ثم البوليمر (V-M) عند 180.02 S/cm .



الفصل الأول

المقدمة

Chapter one *Introduction*



Historical introduction to polymers

1.1 مقدمة تاريخية عن البوليمرات

استخدم الانسان البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون في صناعة ملابسه، وفي طعامه وكذلك استخدامه لها كأصماغ ولواصق واستخدم الاسفلت في طلاء القوارب لذا ارتبط تطور استعمال الانسان لهذه المواد بتطوره التكنولوجي الذي لم تبرز الصفات المميزة للبوليمرات الا قبل قرن وذلك عندما شهد العالم بدايات الففترات التكنولوجية حيث يعد العالم الالماني (Staudinger) أول من وضع اللبنة الاساسية لعلم البوليمر (1920) باقتراحه فرضية الجزيئات الكبيرة ، وأقترض وجود الاصرة التساهمية (Covalent Band) في جزيئات البوليمر كما في المركبات ذات الوزن الجزيئي الواطئ [1].

استمرت البحوث والدراسات على هذه المواد ولا سيما خلال الحرب العالمية الثانية حيث كانت الدراسات والبحوث تجرى بشكل مكثف وسريع. إذ بدأت الدول تتسابق في إنتاج العديد من أنواع البوليمرات الصناعية والمتراكبات المحضرة منها .

تطورت تكنولوجيا البوليمرات سريعاً بسبب الخصائص الفيزيائية والميكانيكية المتميزة لهذه المواد وبسبب الامكانية العالية للتحوير والتحكم بهذه الخصائص والحاجة الماسة الى بدائل ذات خواص تكنولوجية مختلفة أفضل من بعض المواد التقليدية، لذا فإنها استخدمت في مجالات واسعة جداً. حيث استخدمت البوليمرات في العديد من الصناعات بدءاً بلعب الاطفال حتى هياكل السيارات والطائرات [2].

واستخدمت هذه المواد في التطبيقات الكهربائية مما جعل دراسة خواصها الكهربائية من اكثر المجالات استقطاباً وحيوية، إذ استعملت قابلية عزلها الكهربائية العالية، في حماية التيارات الكهربائية في الموصلات من التسرب وحماية المجالات الكهربائية العالية من الانهيار [3] ودخلت هذه المواد ضمن المواد شبه الموصلة والموصلة. وكانت خطوط الهاتف من اوائل التطبيقات العلمية المهمة للبوليمرات، وعلى سبيل المثال يمتاز البولي ستايرين PS بالعزل الكهربائي العالي وسهولة القولبة، كما يمتاز البولي يوريثان PU بالعزل الكهربائي الجيد والمتانة والصمود ضد تغيرات الطقس، ويمتاز البولي اثيلين PE بالعزل الكهربائي الجيد والمرونة وهي صفة مرغوبة في العوازل التي تستخدم في صناعة الكابلات المحورية المستخدمة في اجهزة الرادار والتلفزيون.

واستخدمت الأغشية البوليمرية الرقيقة بعد ان طورت ونوعت في صناعة المتسعات الكهربائية، ودخلت هذه المواد ضمن المواد شبه الموصلة حيث يتم تحويل بعض البوليمرات العازلة الى موصلة بالتطعيم بالشوائب لتسمى أحياناً بـ (المعادن البلاستيكية) . كما يمكن ان يصبح البوليمر من المواد الفائقة التوصيل الكهربائي في درجات حرارة ليست واطئة كثيراً كما جاء في دراسات عدد من الباحثين اقدمهم الباحث (Little) [4] .



واستخدمت البوليمرات في البصريات (optics) لصنع العدسات التي استخدمت في احدث الاجهزة البصرية لخفة وزنها، حيث ان وزن البوليمرات يعادل نصف وزن الزجاج فضلاً عن قابلية التحمل الكبيرة للمواد ضد الكسر ، كما استعملت لتقليل تأثير اشعة الشمس في أجهزة الطائرات و عيون الطيارين ولتقليل عملية الانعكاس المتضاعف داخل المادة (Multiple) Reflection [5], [6]. وكذلك في تغطية الصفائح المعدنية للتوهين في تكنولوجيا التخفي، ومنع التآكل والتأكسد [7].

واستمرت الدراسات والبحوث على هذه المواد والغرض منها زيادة مقاومتها للظروف الخارجية مثل الحرارة أو الضوء وزيادة قابليتها للصدمات والاجهادات ولتحقيق أهداف أخرى منها تحسين الصفات الضوئية أو الكهربائية أو الحرارية أو الميكانيكية أو الصلابة أو غيرها. ومن الامور المهمة في البوليمرات هو الحصول على خواص جديدة ومرغوب فيها صناعياً منها بطريقة اضافة بعض المواد الى البوليمرات او مزج بوليمرين او اكثر معاً وهذه الطريقة تسمى بـ (التوليف) والتي اخذت حيزاً في الآونة الاخيرة في كثير من الصناعات والتطبيقات العديدة بدءاً من الطباعة التصويرية الضوئية متعددة الألوان الى الطلاء واللاصق وفي صنع الأغشية الواقية [8].

The Basic Concepts of Polymer

2.1 المفاهيم الأساسية للبوليمرات

البوليمرات عبارة عن جزيئات كبيرة تم تكوينها عن طريق ربط اعداد كبيرة من جزيئات صغيرة تسمى المونومرات (Monomers) الذي يمثل الوحدة الاساسية لبناء البوليمر . والبوليمر كلمة لاتينية الأصل تتركب من مقطعين (poly) متعدد والمقطع (mer) يعني الوحدة أو الجزء لذلك فإن كلمة بوليمر (Polymer) يقصد بها متعدد الأجزاء أو متعدد الوحدات. ومن الامثلة على تسمية البوليمر ، بولي أثيلين وبولي حامض الاكريليك وغيرها . والبوليمرات اما طبيعية مثل المطاط الطبيعي والحريير أو تكون مصنعة مثل المطاط الصناعي والبولي أثيلين . ويتم الحصول على البوليمرات المصنعة بتفاعلات كيميائية تدعى بالبلمرة (polymerization) . وتعرف البلمرة بانها عملية الربط بين وحدات كيميائية صغيرة تسمى المونومرات (monomers) لتكوين جزيئات كبيرة تدعى البوليمر (Polymer) ، فالبوليمرات هي مركبات كيميائية عملاقة تتكون من عدد كبير من المجاميع الجزيئات المرتبطة ببعضها بأواصر كيميائية مكونة سلاسل طويلة [10], [9] ان الأواصر التساهمية تربط الجزيئات البوليميرية مع بعضها بالإضافة الى وجود قوى جزيئية داخلية تسمى قوى فاندر فالز ، تكون هذه القوى بين السلاسل البوليميرية او بين أجزاء السلسلة الواحدة ، ولها تأثير على معظم خصائص البوليمرات الميكانيكية والفيزيائية.

ويكون التعبير عن الوزن الجزيئي للبوليمر بأخذ معدل الاوزان الجزيئية لجميع السلاسل والوزن الجزيئي للبوليمر (M) يعتمد على درجة البلمرة (Dp) حسب المعادلة الآتية [11] :



$M_n = D_p \cdot M$

.....(1-1)



حيث M_n : المعدل العددي للوزن الجزيئي

ان M : هو الوزن الجزيئي للمونيمر

أن جزيئة البوليمر هي ذات وحدات متشابهة أو مختلفة التركيب فالبوليمر ذو الوحدات المتشابهة يدعى بالبوليمر المتجانس (Homo polymer) ، أما البوليمر ذو الوحدات المختلفة فيدعى بالبوليمر المشترك (Copolymer). وتتميز البوليمرات عن المعادن بكونها أقل كلفة ومتانة وذات توصيلية حرارية قليلة ومعامل التمدد الحراري لها أقل بكثير من المعادن وايضا تمتلك القدرة على العزل الحراري وهي مقاومة لأغلب القواعد والحوامض [12].

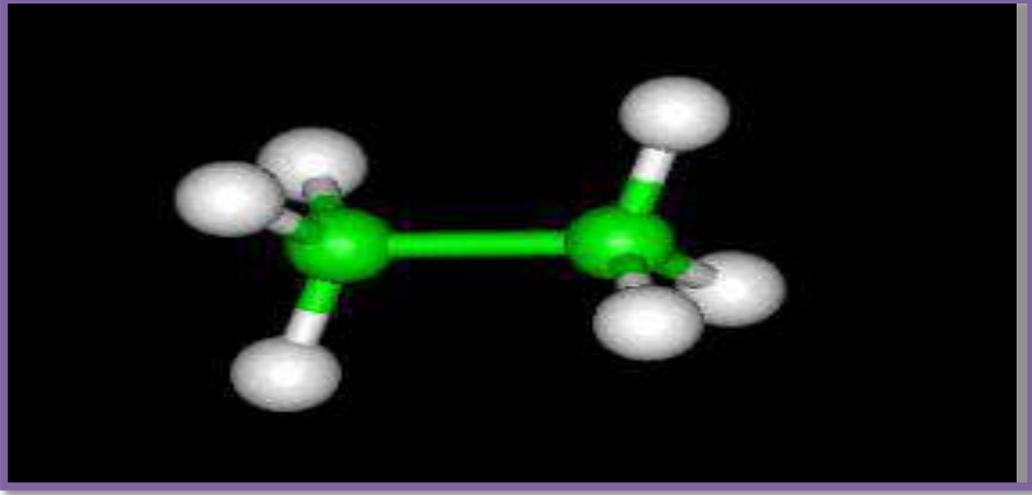
وقد تكون البوليمرات طبيعية أو اصطناعية وأن جزءاً كبيراً من البوليمرات عبارة عن مواد زجاجية الهيئة وغير بلورية، ونظراً لأن خصائص البوليمرات الطبيعية محدودة الجودة، تستعمل في الصناعات الكهربائية اساساً مواد عازلة اصطناعية عالية البلورة ، ومن الممكن تحويل وتحسين معظم الخصائص للبوليمرات الطبيعية والاصطناعية بإضافة بعض المواد الصلبة أو السائلة إلى هذه البوليمرات أو مزج أكثر من بوليمر مع بعضها أو تعريض البوليمرات أو توليفاتها لأشعة مؤينة وحسب الحاجة والغاية المطلوبة. وان البوليمرات تتميز عن المواد ذات الأوزان الجزيئية الواطنة بامتلاكها الحالة المرنة أي بين الحالتين الصلبة و السائلة وتسمى درجة حرارة التحول من الحالة الصلبة إلى المرنة بدرجة الانتقال الزجاجي (Glass transition temperature) [13], [14].

يمكن أن تنقسم البوليمرات بالاعتماد على شكل السلاسل إلى [15], [16] :-

Linear Polymers

1 . البوليمرات الخطية

تكون فيها الوحدات التركيبية مرتبطة ببعضها بشكل خطي مستمر وتكون القوى بين الأواصر هي قوى فاندرفالز وهذه البوليمرات لها القابلية على التبلور أكثر من باقي الأنواع الأخرى وتمتلك خواص ميكانيكية مرغوبة مثل النايلون وبولي أثيلين وبولي كحول الفايثيل .

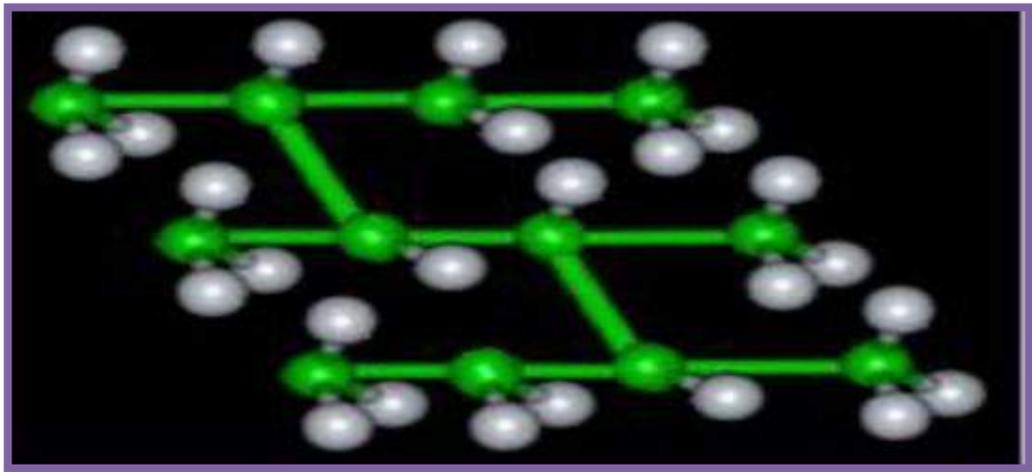


شكل (1.1): البوليمرات الخطية [15]

Cross-linked Polymer

2 . البوليمرات المتشابكة

البوليمرات التي تكون فيها قوى الربط هي القوى التساهمية بين السلاسل والكثير من انواع المطاط له هذا التركيب ودرجة التشابك لها تأثير على خصائص البوليمر الميكانيكية والفيزيائية كلما زادت درجة التشابك قلت الصفات المطاطية. في حين اذا لم تكن درجة التشابك كبيرة فتكون من خلال ربط السلاسل مع بعضها بواسطة سلاسل جانبية لتكون شبكة ثنائية الابعاد .



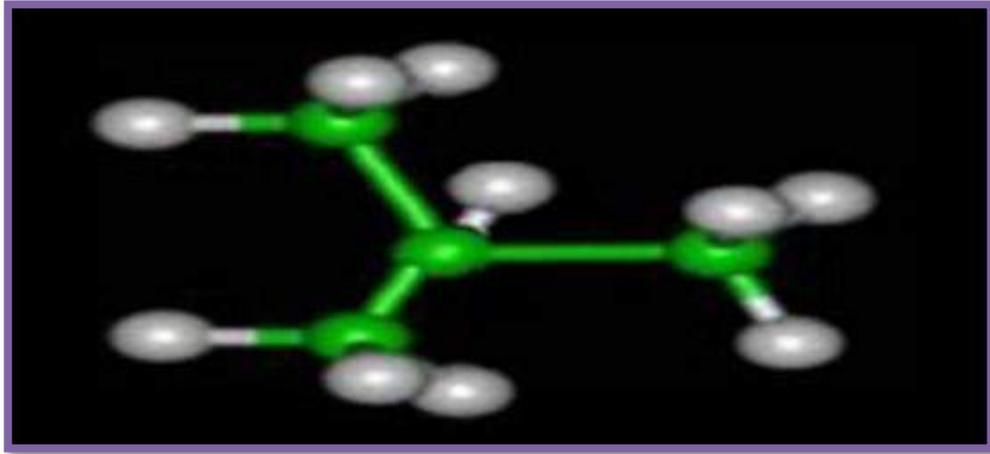
شكل (2.1): البوليمرات المتشابكة [15]

Branched polymers

3. البوليمرات المتفرعة

تتكون من تفرعات جانبية تتشابه في تركيبها وترتبط بالسلسلة الرئيسية ان هذه التفرعات يمكن ان تحصل في البوليمرات الخطية ومنها البولي بروبيلين والبولي ستايرين . وتنتج البوليمرات المتفرعة من

استخدام مونيمرات متعددة المجاميع الفعالة أو بسبب حدوث التفاعلات الجانبية ، وتمتاز بكون كفاءة التعبئة منخفضة بالمقارنة مع السلاسل الخطية ، أي أن كثافتها واطئة.

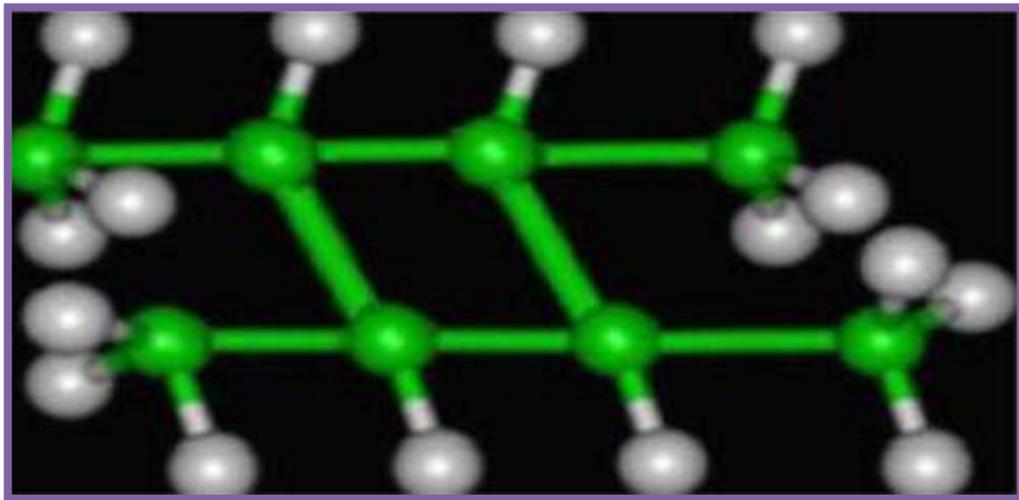


شكل (3.1): البوليمرات المتفرعة [15]

Ladder Polymers

4. البوليمرات السلمية

تتكون من سلسلتين من البوليمرات الخطية المربوطة بشكل منتظم وتكون هذه البوليمرات أقل صلادة من البوليمرات الخطية .

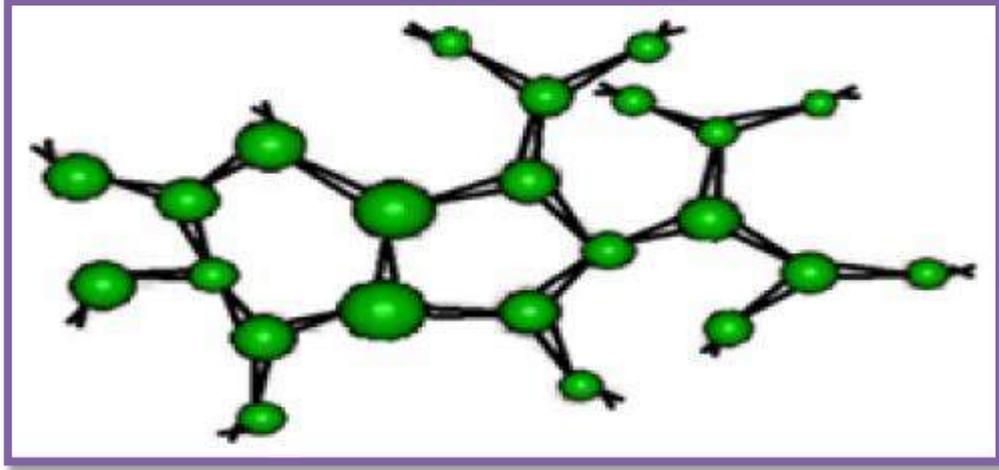


شكل (4.1): البوليمرات السلمية [15]

Network Polymers

5. البوليمرات الشبكية

تكون هذه الشبكة ثلاثية الابعاد تحتوي على درجة تشابك كبيرة لتكسب البوليمرات صلادة وقوة والتي تحترق بدلا من ان تنصهر مثل الايبوكسي .



شكل (5.1): البوليمرات الشبكية [15]

3.1 العوامل المؤثرة في خصائص البوليمر

Factors Affecting in polymer properties

ان معظم الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للبوليمرات تتحدد بثلاثة عوامل مهمة [17] هي:

Chemical Bonds and Binding Forces

1.3.1 الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة

يوجد نوعان من الارتباطات أو القوى في البوليمرات، النوع الأول هي الأواصر الأساسية وتعدّ المسؤولة عن ربط الذرات المكونة للسلاسل البوليمرية مع بعضها وتمثل الأواصر التساهمية (Covalent Bonds) الغالبة المطلقة من الأواصر في معظم البوليمرات. وهي التي تربط الوحدات التركيبية مع بعضها. اما النوع الآخر من القوى الجزيئية فهي القوى الثانوية (Secondary Forces) التي تكون بين السلاسل البوليمرية او بين اجزاء السلسلة الواحدة ولهذه القوى تأثير شديد في معظم خصائص البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية. هناك نوع آخر من الارتباطات في البوليمرات ناتجة عن التشابك الفيزيائي (Entanglement) للسلاسل البوليمرية الطويلة.

وتوجد أنواع مختلفة من القوى الثانوية (Secondary Forces) بين جزيئات البوليمرات التي تعرف احياناً بقوى فاندر فالز (Vander Waals) وتدعى احياناً بالقوى بين الجزيئات (Intermolecular Forces) من اهم أنواع هذه القوى الثانوية هي:



Dipole Forces

تنجم هذه القوى عن وجود جزيئات مستقطبة أو مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر ويكون لمثل هذه الجزيئات عزم ثنائي القطب (Dipole Moment) أي يكون لديها قطبان يختلفان في الشحنة وهذا يؤدي الى حدوث تجاذب بين الاقطاب المختلفة وهذا النوع من القوى يعتمد على درجة الحرارة [17].

Induction Forces

ويرجع مصدر هذه القوى الى وجود مجاميع مستقطبة في سلسلة البوليمر، حيث تؤثر هذه المجاميع في ما يحيط بها من الجزيئات أو المجاميع غير المستقطبة فتؤدي الى حدوث استقطاب جزئي في هذه الجزيئات أو المجاميع وهذا النوع من القوى لا يعتمد على درجة الحرارة [17].

Dispersion Forces

يرجع مصدر هذا النوع من القوى الى تغير العزم القطبي للجزيئات أو المجاميع الموجودة في الجزيئات مع الزمن الا ان محصلة العزم القطبي تكون مساوية للصفر ويرجع سبب هذا التغير في العزم القطبي الى الاوضاع الالكترونية المختلفة التي تتخذها الالكترونات حول نواة كل ذرة لان ذلك يؤثر في توزيع الغيمة الالكترونية للذرات المجاورة، والذي يؤثر في حصول قوى تجاذب تسمى بقوى التجاذب التشتتية وهذا النوع من القوى موجود في معظم الجزيئات الا انها تختفي في حالة وجود مجاميع او جزيئات مستقطبة قوية وهو لا يعتمد على درجة الحرارة [17].

Hydrogen Bonds

هذه الأواصر تكون موجودة بين الذرات المرتبطة بذرة الهيدروجين وذرة حاوية على مزدوج الكتروني ويكون الارتباط من خلال ذرات الهيدروجين وقد تنشأ الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين في نفس الجزيئة وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية ضمن الجزيئة (Bonding Intramolecular Hydrogen) او تكون الأواصر الهيدروجينية بين مجموعتين فعاليتين موجودتين على جزيئتين مختلفتين وتدعى عندئذ بالأواصر الهيدروجينية بين الجزيئات (Hydrogen bonding Intermolecular) [17].

وإن من أهم المجاميع القادرة على تكوين الأواصر الهيدروجينية هي مجاميع الكاربوكسيل -COOH ومجاميع الاميدات -CONH_2 والامينات -NH والهيدروكسيل -OH وغيرها . إن لوجود هذه المجاميع المستقطبة المكونة للأواصر الهيدروجينية تأثير كبير في صفات البوليمرات الفيزيائية والميكانيكية وإن



طاقة الاصرة الهيدروجينية تتراوح بين (12.6 - 29.4) KJ /mole و يتراوح المدى الذي تعمل ضمنه بين $(3.2-2.4) \times 10^{-8}$ cm .

Molecular Weight

2.3.1 الوزن الجزيئي

تعتمد معظم خصائص المواد البوليمرية على أوزانها الجزيئية حيث أن البوليمرات ذات الاوزان الجزيئية العالية تتصف بالقوة والمتانة فضلاً عن مقاومتها للمذيبات الكيميائية ومثل هذه البوليمرات تكون اكثر ملائمة للاستخدامات المطاطية بينما البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة أي الأقل من 10,000 فتستخدم غالباً في اللواصق وهي لا تتسم بالمتانة والقوة [18] وتعد عمليات السيطرة على الوزن الجزيئي للبوليمرات اثناء انتاجها مهمة جداً.

إن مفهوم الوزن الجزيئي للبوليمرات يختلف اختلافاً كبيراً عن الوزن الجزيئي للمركبات العضوية واللاعضوية بعدم امتلاكه درجة البلمرة نفسها وذلك لعدم تجانس سلسله من حيث الوزن والطول فلذلك يعبر عن الوزن الجزيئي عادة بمعدل الاوزان الجزيئية (Weight Average Molecular) توجد طرائق متعددة لتعيين الوزن الجزيئي وهذا يعود لتعدد الاسس التي تعتمد عليها الطرائق ومنها طريقة المعدل العددي للوزن الجزيئي M_n ، المعدل الوزني للوزن الجزيئي M_w ، المعدل اللزوجة للوزن الجزيئي M_v .

3.3.1 تركيب البوليمر وحالته Construction of polymer and its situation

يقصد بتركيب البوليمر أي تركيب الوحدة المتكررة فيه وهندستها ونوعية المجاميع المعوضة والأواصر الكيميائية التي تؤثر بشكل كبير في الصفات الفيزيائية كقابلية على المرونة، أو درجة الانصهار. والبوليمرات تكون منتظمة فراغياً اذا كانت وحداته الاساسية منتظمة بشكل ما في حيز فراغي ثابت والبوليمر الذي لا ينتظم بهذا الشكل يكون غير منتظم فراغياً . وفي البوليمرات المنتظمة فراغياً توجد تراكييب معينة في سلسلها هي السز (Cis) والترانس (Trans) فاذا كانت ذرات الكربون واقعة جميعها في جهة واحدة من المستوى الذي تقع فيه الاصرة مزدوجة فانه نظير السز (Cis-Isomer) واذا كانت ذرات الكربون متبادلة في مواقعها بالنسبة للمستوى الذي تقع فيه الاصرة مزدوجة مرة إلى الاعلى واخرى إلى الاسفل فيدعى نظير الترانس (Trans-Isomer) [19] .



تعد عملية ذوبان البوليمر في السوائل ذات الأوزان الجزيئية الواطئة من القضايا ذات الأهمية الكبيرة في تصنيع هذه المواد وفي تطبيقاتها الصناعية، مثال ذلك الألياف الصناعية والرقائق تنتج من المحاليل وكذلك عملية التلوين المستعملة في تصنيع العديد من النماذج والطلاءات والمواد اللاصقة هي عبارة عن محاليل بوليمرية وكما هو الحال في المواد ذات الأوزان الواطئة فان البوليمرات لا تذوب في جميع السوائل بل ان بعض البوليمرات تذوب تلقائياً في بعض المذيبات بينما لا يبدي أي استعداد للذوبان في المذيبات الأخرى فعلمية الذوبان (الذوبان التلقائي) تشتمل على ظواهر مهمة، فقبل الذوبان يبدأ البوليمر بالانتفاخ أي زيادة حجم البوليمر ووزنه نتيجة لامتصاصه جزيئات المذيب، ويحدث هذا اذا كانت القوى ما بين الجزيئات في المادة عالية بسبب الارتباطات التشابكية البلورية أو لوجود أوامر هيدروجينية قوية، ويتم التغلب على هذه القوى بإدخال روابط قوية بين البوليمر والمذيب [20] ، فنلاحظ تداخل الجزيئات مع بعضها ببعض لتكوين مزيج متجانس من البوليمر والسائل الممتص فيه وأن النظام في هذه المرحلة يعد محلولاً حقيقياً. وهناك عوامل تؤثر في عملية الذوبان هي:

Nature of polymer and Solvent

1 . طبيعة البوليمر والمذيب

ويعتمد انتفاخ وتحلل البوليمرات الخطية غير المتبلورة على التركيب الكيميائي لسلسلها وكذلك على جزيئات المذيبات فالبوليمرات القطبية لا تذوب إلا في المذيبات القطبية و بالعكس [20] .

Flexibility of polymer chain

2 . مرونة سلسلة البوليمر

تتكون الية تحلل البوليمر من عمليتين اولهما انفصال سلسله الطويلة عن بعضها البعض والأخرى نفاذ هذه السلاسل بين جزيئات المذيب وتعتمد هاتان العمليتان على مرونة هذه السلاسل فاذا كانت هذه السلاسل مرنة فانها تستطيع التحرك بالازاحة المتتالية للمجاميع فتكون قابلية ذوبانها أكبر [20].

Molecular Weight of Polymer

3. الوزن الجزيئي للبوليمر

تقل قابلية ذوبان البوليمرات ذات الأوزان الجزيئية العالية في المذيب نفسه مع البوليمرات المناظرة لها ذات الأوزان الجزيئية الواطئة، وذلك لأن طاقة الترابط بين سلاسل البوليمر تزداد طردياً مع زيادة الوزن الجزيئي للبوليمر أي مع زيادة طول السلاسل البوليمرية [20].



Chemical Composition of Polymer

4. التركيب الكيميائي للبوليمر

تختلف قابلية ذوبان البوليمرات نتيجة لاختلاف كمية المجاميع الفعالة مثل: $-OCOCH_3$ ، OH ، أو ONO - في سلسلتها [20] .

Crystal Structure of Polymer

5. التركيب البلوري للبوليمر

تقل قابلية ذوبان البوليمرات المتبلورة عن البوليمرات غير المتبلورة نتيجة التداخل القوي بين الجزيئات أو السلاسل، وبصورة عامة لا تذوب البوليمرات المتبلورة في درجة حرارة الغرفة حتى اذا تساوت قطبيتها مع قطبية المذيب. ومثال على ذلك ينتفخ البولي اثيلين PE في الهكسان الاعتيادي انتفاخاً محدوداً عند 20 C^0 ولكنه يذوب اذابة تامة عند رفع درجة الحرارة، ولا يذوب البولي ستايرين PS المتبلور الايزوتكتيكي في درجة حرارة الغرفة في المذيبات التي يذوب فيها PS الاتكتيكي اذ يجب تسخينه الى درجة كافية ليتم ذوبانه [20].

Chemical Crosslinks

6 . التشابك الكيميائي

إن التشابك الكيميائي بين السلاسل حتى عندما يكون بنسبة قليلة يؤدي الى منعها من الانفصال عن بعضها والانتشار في المحلول ويكفي لجعل البوليمر عديم الذوبان لوجود أصرة بين كل سلسلتين متجاورتين [20].

Temperature

7. درجة الحرارة

إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى رفع أو خفض درجة ذوبان البوليمر وحسب نوعيته [20] .

polyurethanes

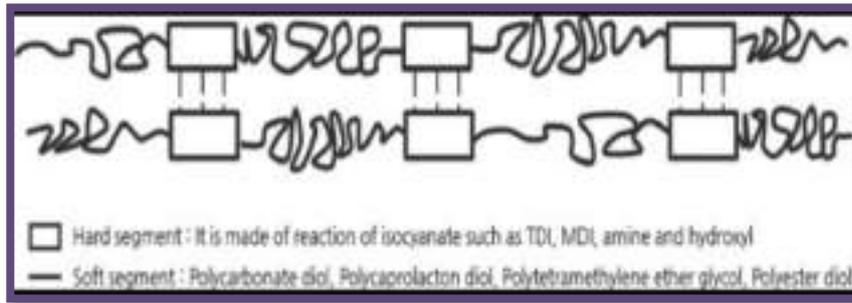
5.1 البولي يوريثان

قام أوتو باير وزملاؤه في ليفركوزن بألمانيا بتصنيع البولي يوريثان لأول مرة في عام 1937م . تم التركيز في الأعمال المبكرة على إنتاج الألياف والرغوة المرنة ويستخدم البولي يوريثان على نطاق محدود كطلاء للطائرات خلال الحرب العالمية الثانية. بدأ إنتاج لدائن البولي يوريثان المرنة في عام 1954م باستخدام التولوين ثنائي ايزوسيانات والبوليستر.

البولي يوريثان له اختصار شائع هو (PU) يستخدم كعازل لإعطاء متانة وحماية للأجسام التي يغطيها من الحرارة، البرودة والتآكل جراء الاستخدامات المكثفة [21]. استخدمت في أوائل الثمانينات رغوة مرنة متناهية الصغر في الماء لتغليف ألواح السيارات وأختام فلتر الهواء، واستبدال كلوريد الفايثيل PVC . اكتسبت رغوة البولي يوريثان شعبية في عالم السيارات، وتستخدم الآن في تطبيقات تصفية الزيت ذات

درجة الحرارة العالية تصنع رغوة البولي يوريثان في بعض الأحيان باستخدام كميات صغيرة من عوامل النفخ لإعطاء رغوة أقل كثافة، وعزل حراري أفضل [22].

تتأثر خصائص البولي يوريثان بشكل كبير بأنواع الإيزوسيانات مثل ثلوثين ثنائي ايزو سيانات (TDI) ومثليين ثنائي فنلين ثنائي ايزو سيانات (MDI) وهكسا مثلين ثنائي ايزو سيانات (HDI) [23] وغيرها من الانواع والبولي يولات المستخدمة في صنعه. تعطي المقاطع الطويلة والمرنة، التي يساهم بها البولي ول، بوليمرات ناعمة ومرنة، بينما تعطي الكميات العالية من عملية التشابك الكيميائية بوليمرات قاسية أو صلدة [24] كما في الشكل (2.2) .



الشكل (6.1): يوضح الاجزاء اللينة والصلبة في البولي يوريثان [24]

بلغ متوسط معدل النمو السنوي للإستهلاك للمواد الخام من مادة البولي يوريثان في عام 2007م حوالي 5% [25]–[28]. حيث ارتفعت الإيرادات الناتجة من البولي يوريثان في الاسواق العالمية إلى حوالي 80 مليار دولار بحلول عام 2020م [29] وهو خامس اكثر البوليمرات انتشارا في اوربا بترتيب ما يقارب من 4 مليون طن في عام 2017 و 2018 خارج اوربا من اجمالي الطلب على البوليمرات 51.2 مليون طن [30] .

تتمتع مادة البولي يوريثان بالمميزات التالية:

- (1) مقاومة عالية للعوامل الجوية المختلفة.
- (2) ينتج بكثافات وأشكال مختلفة تناسب التصميم المطلوب.
- (3) يتفوق على الأنواع الأخرى بطول فترة صلاحيته ومقاومته للظروف المختلفة.
- (4) خفيفة الوزن وقوية تتحمل الإجهادات الميكانيكية المطبقة عليها.
- (5) ثابتة الأبعاد.

(6) لها قابلية الانطفاء الذاتي.

(7) متوفرة بسماكات مختلفة.

تشغل منتجات البولي يوريثان الرغوية مكانة هامة في الحياة الصناعية ولاسيما في حقل العزل الحراري والصوتي، ويعود السبب في هذا إلى البنية الفراغية الخلوية التي تكسبها مواصفات تميزها عن الكثير من المواد البولييميرية الأخرى والقيمة منخفضة للإيصالية الحرارية مقارنة مع مواد العزل الأخرى المستخدمة والمبينة في الجدول (1.1)[31]:

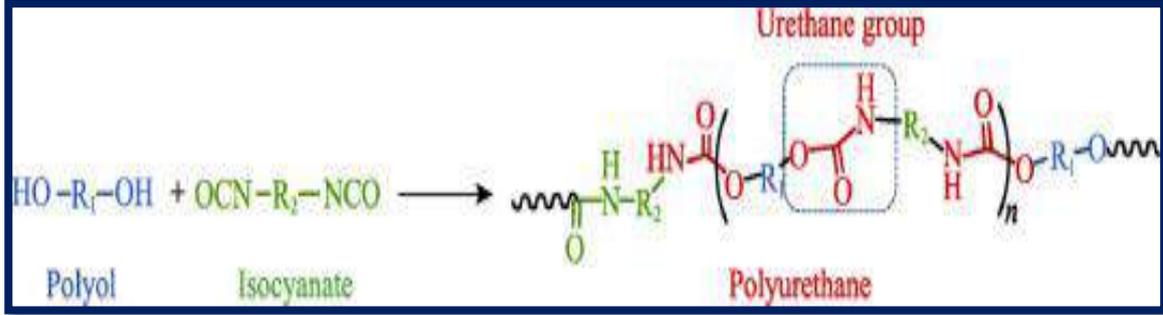
الجدول (1.1) يبين قيم الكثافة والإيصالية الحرارية لبعض مواد العزل الحراري [31]

المادة العازلة	الإيصالية الحرارية (W/m.k)	الكثافة Kg/m ³
الهواء	0.02	1.17
الستيروبور	0.03	.34
البوليسترين	0.032	36
الصوف الزجاجي	0.035	120-29
الصوف الصخري	0.035	120-17
ألواح الفينول الرغوي	0.038	30
ألواح البولي إيتلين الرغوي	0.036	50
ألواح البولي يوريثان	0.024	40

Synthesis of polyurethanes

6.1 تخليق البولي يوريثان

يوجد البولي يوريثان في فئة المركبات التي تسمى بولييمرات التفاعل ، والتي تشمل الإيبوكسي والبوليستر غير المشبع والفينوليكس [32]-[35] ويحضر البولي يوريثان من تفاعل بلمرة التكثيف بين مجاميع الكحول (OH) وايزو سيانات (NCO) في وجود محفز ومواد مضافة أخرى ينتج اليوريثان [36] ، -RNHCOOR- . ، تتفاعل أيزوسيانات مع الامين لتشكيل ارتباط اليوريا Polyureas . المخطط (1.1) يوضح تكوين البولي يوريثان [34].



المخطط (1.1): يوضح تكوين البولي يوريثان [34]



الشكل (7.1): رغوة متعدد البولي يوريثان موضوع في طبقة متساوية على سطح نسيج [35]

Application of polyurethane

7.1 تطبيقات البولي يوريثان

تعتمد الخواص الفيزيائية والكيميائية لـ PU بشكل كبير على البولي ول والإيزوسيانات المستخدمة [37]. يتم تحديد 60-70% من خواص البولي يوريثان حسب نوع البولي يوريثان المستخدم. يمكن تغيير خواص البوليمر بشكل كبير عن طريق تغيير طول السلسلة [38]، والوزن الجزيئي، والمجموعة الفعالة لسلسلة البولي ول بعناصر مثل الفلور أو الأكريليك أو المطاط. أعطت هذه الدرجة من التخصيص مادة البولي يوريثان اليد العليا في العديد من التطبيقات الصناعية. من أهم تطبيقات البولي يوريثان [39]:



1.7.1 صناعة الطلاءات والمواد اللاصقة ومانعات التسرب واللدائن

Manufacture of coatings, adhesives, sealants and plastics

البولي يوريثان هو المادة الوحيدة التي تعرض تنوعاً ممتازاً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي يمكن معالجتها وتكييفها وفقاً لحاجة التطبيق النهائي أو المنتج [40]. توفر المواد اللاصقة التي تعتمد على البولي يوريثان قوة ربط جيدة جداً وفي نفس الوقت توفر المواد المانعة للتسرب القائمة على البولي يوريثان اختتاماً محكمة بشكل ملحوظ. لاستخدام البولي يوريثان في تطبيقات الطلاء المناسبة [41]، يجب أن يكون لديه التصاق جيد ، ومقاومة كيميائية عالية، وتجفيف ممتاز، ومرونة في درجات الحرارة المنخفضة [42] ومقاومة جيدة للتآكل [43].

Thermal insulation application

2.7.1 تطبيقات العزل الحراري

العزل الحراري رغوة البولي يوريثان الصلبة توفر مزايا تقنية لا مثيل لها في العزل الحراري [44] مثل عزل المباني والثلاجات والأجهزة المنزلية الأخرى والتي تنافس المواد الأخرى كالفلين والألياف الزجاجية والمعادن و الصوف وغيرها [45].

Building and construction application

3.7.1 تطبيقات البناء والتشييد

تحتاج المباني الحالية إلى تلبية متطلبات معينة من حيث استخدام مواد البناء ، بما في ذلك المواد القوية عالية الأداء ، والوزن الخفيف ، وسهولة التركيب ، والمتانة وتعدد الاستخدامات. يمكن تحقيق ذلك من خلال دمج PUs في مواد البناء والتشييد. في الواقع ، يمكن أن يوفر استخدام PUs الحفاظ على الموارد الطبيعية بشكل كبير ويساعد البيئة من خلال تقليل استهلاك الطاقة. يزداد استخدام البولي يوريثان لتطبيقات البناء والتشييد بسبب خصائصها المحددة ، مثل قدرة العزل الحراري الممتازة ، ونسبة القوة إلى الوزن المرغوبة للغاية ، والتنوع والمتانة [46].

Marine application

4.7.1 التطبيقات البحرية

أعطت مواد PU اليد العليا للتطور الأخير في ابتكار كبير في تكنولوجيا القوارب. تساعد راتنجات الايبوكسي القائمة على البولي يوريثان على حماية أجسام القوارب من عوامل الطقس والتآكل والماء بالإضافة إلى المواد الأخرى التي قد تزيد من مقاومة السحب. بالإضافة إلى ذلك ، تساعد الرغوة الصلبة القائمة على البولي يوريثان في عزل القوارب عن درجات الحرارة والضوضاء الشديدة. إنه يساعد على توفير مقاومة أكبر للتمزق والتآكل ، ويوفر خصائص تحمل جيدة حتى في الوزن الأدنى. بناءً على ذلك ،



غالبًا ما تدمج الصناعات البحرية العديد من البولي يوريثان الحراري في منتجات مختلفة من أجل المزايا المحددة التي توفرها ، بما في ذلك المرونة والمتانة وسهولة المعالجة مع ملائمة جيدة لطلاء الكابلات والأسلاك وأحزمة القيادة والأختام الهيدروليكية و الخراطيم وأنابيب المحرك وكذلك بناء السفن. يمكن أيضًا استخدام بعض PUs للتعرف على بعض المواد النشطة ، وإزالة بعض المواد العضوية من المسطحات المائية على سبيل المثال Cyclodextrin PU ، أنه فعال في إزالة بعض المواد العضوية ، مثل البارابين من الماء [47] في الآونة الأخيرة ، تم استخدام تقنية بمساعدة الميكروويف لإنتاج سايكلو دكسترين PU . تم تشخيص المادة بشكل كامل باستخدام طرق التحليل الطيفي [48] "H-NMR¹ و C-NMR¹³ و وجد أنها قابلة للذوبان في المواد العضوية .

Coating applications

5.7.1 تطبيقات الطلاء

على مر السنين ، كان هناك بحث مستمر حول المواد المناسبة لتطبيقات الطلاء. حيث وجد أن البولي يوريثان يمتلك إمكانات كبيرة كمواد طلاء وطلاء السطح. [49] شهد البحث في هذا المجال تطوير بعض البوليمرات غير الخطية، والتي تحولت إلى جزيئات PU أخرى التي تمتاز بقابلية عالية للذوبان وخصائص طلاء مرنة ولمعان جيد. ومع ذلك ، كشفت التقارير في بعض المصادر أن معظم البوليمرات شديدة التشعب المركبة لا يمكنها تحمل اندلاع الحرائق لأنها غير مثبتة للهب. لتعديل هذه المواد الى مواد مثبطة للهب المستخدمة في تطبيقات الطلاء ، يمكن دمج المركبات التي تحتوي على النيتروجين أو الهالوجين أو الفوسفور فيها. في الآونة الأخيرة ، تم تفاعل التريول ، أحادي الفوسفات تريول (بيسفينول-أ) ، الذي يحتوي على الفوسفور ، مع البولي إيثيلين جلايكول وزيت الخروع باستخدام ثنائي أيزوسيانات مختلفة ، مثل ثنائي أيزوسيانات التولوين (TDI) ، وهكساميثيلين ثنائي أيزوسيانات (HDI) وثنائي أيزوسيانات الأيزوفورون. . تم إنتاج بولي يوريثان عالي الامتصاص مثبت للهب بدرجة عالية ، والذي كان مناسبًا للتطبيق في المركبات النانوية والطلاءات النانوية. في بحث آخر ، تم استخدام عملية البلمرة [50] بوعاء واحد من خطوتين لتصنيع البولي يوريثان المبني على زيت الخروع ، والذي لوحظ أن له إمكانات مرغوبة للغاية لاستخدامها كمواد متقدمة لطلاء السطح [51] .

Medical application

6.7.1 التطبيقات الطبية

تُستخدم في العديد من التطبيقات المتعلقة بالطب ، بما في ذلك ، على سبيل المثال ، أنابيب الأغراض العامة ، والستائر الجراحية ، والقسطرة ، وأسرة المستشفيات ، وتضميد الجروح والعديد من المعدات الأخرى المصنوعة بالحقن. يتم استخدامها لهذه التطبيقات نظرًا لتوافرها [60] وميكانيكية جيدة وخصائص فيزيائية وتوافق حيوي. ومع ذلك ، فإن الاستخدام الأكثر شيوعًا هو في عمليات الزرع قصيرة



المدة. يساعد دمج البولي يوريثان في التطبيقات المتعلقة بالطب على توفير فعالية التكلفة ويوفر مساحة كافية لمتانة المواد وطول عمرها [55]. سمحت هذه الميزة للمواد البوليمرية باستبدال المواد التقليدية ، مثل المعادن والسيراميك والسبائك المعدنية. بلغ سوق البولي يوريثان العالمي الحيوي 1534 طنًا في عام 2012. ومن ثم فإن البولي يوريثان الذي تم الحصول عليه يحتوي على محتوى حيوي يتراوح من 30٪ إلى 70٪ ، اعتمادًا إلى حد كبير على نوع المواد الأولية الحيوية المستخدمة في تصنيع البوليولات [56]. بلغ سوق البوليولات العالمي في عام 2015 ما يقرب من 19.5 مليار دولار أمريكي [57]، بنمو سنوي قدره 8.5٪. تبلغ قيمة سوق البولي يوريثان الحيوي حاليًا 5.03 مليار دولار أمريكي. [58] من المتوقع أن يصل سوق البولي يوريثان الحيوي العالمي إلى 37.5 مليون دولار أمريكي بحلول عام 2020 ، أو أقل من 0.07٪ من إجمالي سوق البولي يوريثان وفقًا لدراسة جديدة أجرتها شركة Grand View Research.

8.1 الخواص الكهربائية للبوليمرات Electrical properties of polymers

تعتبر الخواص الكهربائية من أكثر الخواص أهمية في البوليمرات، سواء قديما عندما كان التركيز عليها باعتبارها عوازل فقط او بعد اكتشاف التوصيلية العالية في البوليمرات مؤخرا [59]، والاهتمام الشديد بهذه الميزة وما تضيفه من اثار لخدمة الانسان. تصنف البوليمرات بالاعتماد على التوصيلية الكهربائية الى عوازل موصلات واشباه موصلات. حيث تتراوح التوصيلية ضمن منطقة اشباه الموصلات بحدود ($10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$)، والتوصيلية للموصلات هي اكبر من (1 S cm^{-1})، وتوصيلية العوازل اقل من ($10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$) [60]. ان مما لا شك فيه هو أهمية العوازل في الكون من ناحية العزل الكهربائي والحراري وحتى الصوتي، ولا يوجد تطبيق تستخدم فيه المواد الموصلة الا وتستخدم معها جنباً الى جنب المواد العازلة انطلاقاً من الأجهزة الكهربائية وصلاً الى الأجهزة الالكترونية ان وصول البوليمرات الى منطقة الموصلات مؤخراً يعتبر حدثاً علمياً مهماً، وقد حاز على اهتمام الكثيرين من الباحثين والمؤسسات التجارية، فلماذا هذا الاهتمام بالرغم من وجود مواد موصلة اصلاً وهي المعادن؟ يعود السبب في ذلك الى امتلاك البوليمرات بالإضافة الى خاصية التوصيل الكهربائي التي تقترب من توصيل المعادن في بعض البوليمرات الى صفات تجعلها مرغوبة بشدة كالخصائص الميكانيكية الممتازة، خفة الوزن، قلة الكلفة القابلية والسهولة في التشكيل بمختلف الاشكال، مقاومة التآكل كذلك تتيح القابلية للتعديل على تركيبها فيمكن ربطها بجزئيات بيولوجية بالتالي تحسين توافقيتها مع الانسجة الحية في التطبيقات الطبية [61]، [62].

كما إن البوليمرات من الأنظمة التي تحيد عن قانون أوم ويطبق عليها قوانين أشباه الموصلات غير العضوية تعرف عملية التوصيل الكهربائي بانها انتقال حاملات الشحنة في وسط ما تحت تأثير مجال



كهربائي مسلط تعتمد التوصيلية الكهربائية في البوليمرات على عدد حاملات الشحنة وحركية هذه الحاملات ونوعها فقد تكون حاملات الشحنة الكترولونات او فجوات او ايونات تتولد ذاتياً أو بالتشويب . وتعطى التوصيلية الكهربائية في البوليمرات بالعلاقة [63] :

$$\sigma = n \mu q \quad \dots\dots\dots(2-1)$$

σ : التوصيلية الكهربائية تقاس بوحدة (S / m) [64].

n : تركيز حاملات الشحنة Carriers Concentration تقاس بوحدة (1/ m³).

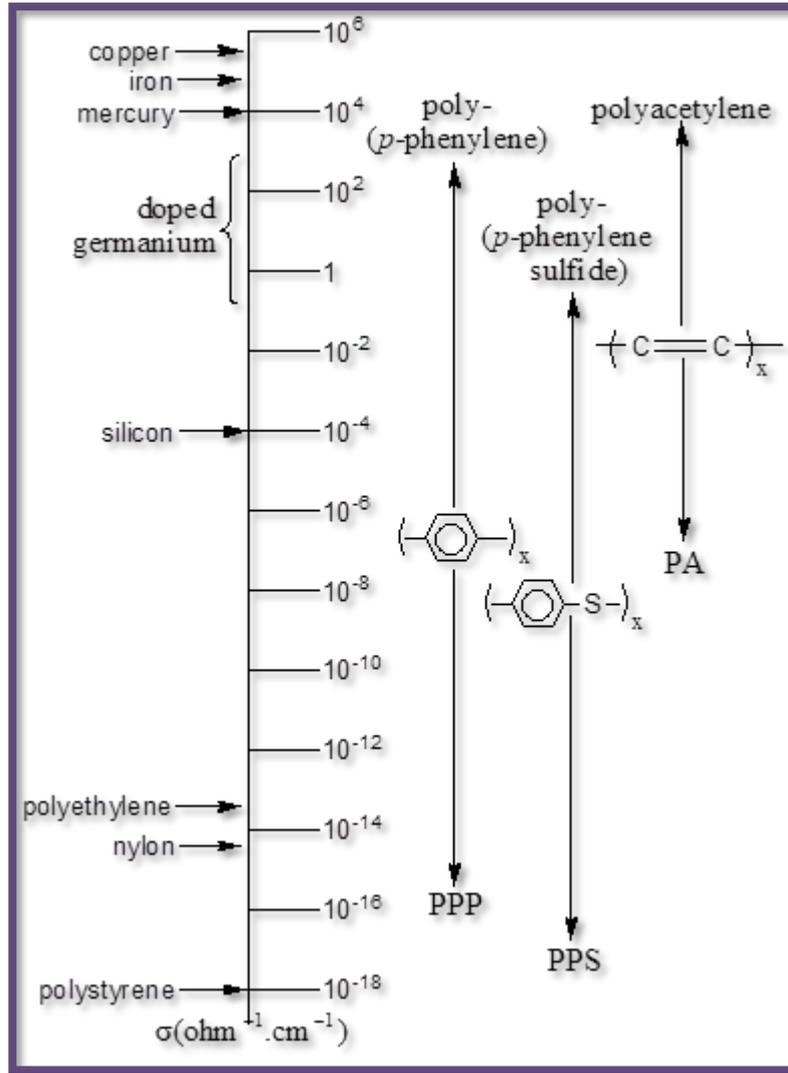
μ : التحركية لهذه الحاملات Carriers Mobility تقاس بوحدة (m²/V. Sec).

q : الشحنة الكهربائية Electrical charger تقاس بالكولوم (Coulomb).

ان التوصيلية الجيدة تتطلب وجود عدد كبير من حاملات الشحنة وبتركية عالية، ويجب الإشارة الى انه يوجد تشابه في مقدار التوصيلية بين حالتين تكون في الأولى عدد حاملات الشحنة كبير ولكن بتركية واطئة وفي الثاني عدد الحاملات واطئ ولكن لها تحركية عالية.

9.1 البوليمرات الموصلة كهربائياً Electrically Conducting Polymers

لاقت البوليمرات المتعاقبة اهتمام العديد من الباحثين في الخمسين سنة الاخيرة [65]. اذ انها تكون اشباه موصلات ذاتية بسبب عدم تمركز الكترولونات π ، ونشأ عنها ما يعرف بالبوليمرات الموصلة كهربائياً (Electrically Conducting Polymers) ، والتي هي عبارة عن بوليمرات عضوية تمتلك خواص غير اعتيادية في التوصيلية الكهربائية ، ويمكن ان تظهر مدى من التوصيلية من أشباه الموصلات الى سلوك قريب من المعادن [66] ، وكما في الشكل (8.1) :



شكل (8.1) مقارنة لمديات التوصيلية الكهربائية لبعض البوليمرات الموصلة المشوبة بـ (ASF₅) مع بعض المعادن ،
اشباه الموصلات والبوليمرات غير الموصلة [66]

عندما يفكر شخص ما بالبوليمرات ربما يتصور أحد البلاستيكيات الشائعة كالبولي اثيلين مثلا المستخدم بشكل كبير في الحياة اليومية، وعندما يفكر بالبوليمرات الموصلة قد يتصور ان هذه المواد البلاستيكية تُملئ بموصلات مثل جزيئات المعادن او الكربون. لكن بالحقيقة ان هناك بوليمرات موصلة تعمل بشكل جوهري ولا تحتوي على أي حشو موصل. هذا التوصيل الذاتي الفريد لهذه المواد العضوية التي تتكون بشكل عام من ذرات غير متجانسة بسيطة مثل S، N ناتجة من تعاقب الأواصر المزدوجة (π-π conjugation) هذا يعني ان التعاقب المستمر على طول السلسلة ينتج عنه لا موقعيه وتداخل لإلكترونات π وحركتها على طول السلسلة [67].

عرفت بعض البوليمرات الموصلة قبل وقت كبير من اكتشاف توصيليتها وباقي خصائصها المهمة ولكن لم تشخص بشكل جيد ولم تعطى تلك الأهمية فقد درست الأكسدة الكهروكيميائية لبعض المونيمرات



الأروماتية في سنة 1957 والان هي احدى الطرق الشائعة لتصنيع البوليمرات الموصلة. في عام 1967 بوليمرات البايورول، الثايوفين والفيوران الموصلة للكهرباء كما لوحظت التوصيلية الكهربائية للبولي أنيلين ان الذي ركز الاهتمام على البوليمرات الموصلة وسلط الأضواء على خاصية التوصيل الواعدة للغاية والخصائص الأخرى كان اكتشاف بمحض الصدفة عندما أضاف بالخطأ احد الطلبة لدى العالم الياباني (Shirakawa) عند تحضير البولي أستيلين كعامل مساعد اكثر بالف ضعف من المقدار المطلوب عندها تكونت طبقة لامعة في المحلول تشبه المعدن في شكلها، وعن طريق جهد مشترك بين العلماء الثلاثة (Shirakawa, Heeger, MacDiarmid) في عام 1977 اعطى البولي استيلين توصيلية واضحة وعالية جدا لمادة عضوية حيث زادت توصيلته الكهربائية أكثر من عشرة ملايين ضعف بعد تعرضه لبخار اليود. وقد حازوا على جائزة نوبل في الكيمياء لسنة 2000 بمقابل اكتشافهم وتطويرهم التوصيلية الكهربائية العالية في البوليمرات.

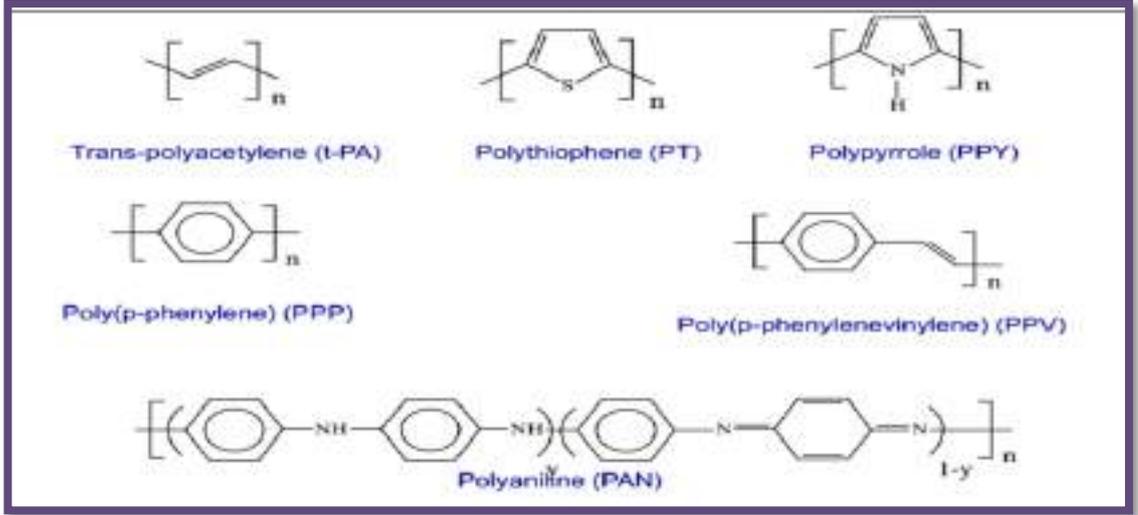
من الواضح بأن الأنظمة البوليمرية ذات التوصيلية العالية يمكن ان تجمع بين الصفات الكهربائية المهمة مع الصفات الميكانيكية والحرارية النافعة مثل القوة ، الصلابة ، والمقاومة الجيدة للتآكل [68]. ان اغلب البوليمرات المتعاقبة المدروسة اليوم ، شكل (9.1) ، تمتلك تناوبا منتظما بين الاواصر المنفردة والمزدوجة ، وان الصفات الاساسية التي تميز البوليمرات المتعاقبة الاعتيادية عن البوليمرات التقليدية التي تمتلك اواصر سكما (σ) فقط ، هي كما ياتي [69]:

(i) قيمة فجوة الطاقة ΔE تكون صغيرة نسبيا ($\sim 1-4$ eV) ، وهذا يؤدي الى إثارات الكترونية واطئة الطاقة وسلوك شبه موصل .

(ii) سلاسل البوليمر يمكن ان تتأكسد او تختزل بسهولة ، وعادة من خلال انتقال الشحنة مع جزيئات المادة المشوبة .

(iii) انتقاليات نواقل الشحنة تكون كبيرة بشكل كافي بحيث تحقق توصيليات كهربائية عالية في الحالة المشوبة (الاكسدة او الاختزال الكيميائي) .

(iv) نواقل الشحنة ليست فجوات او الكترونات حرة ، ولكن شبيهة بالجسيمات (Quasi-particles) ، والتي تتحرك بشكل حر نسبيا خلال المادة او على الاقل على طول سلاسل البوليمر غير المقطوعة .



شكل (9.1) : الصيغ التركيبية لبعض البوليمرات المتعاقبة المهمة [70]

Polymers as insulators

10.1 البوليمرات كعوازل

إن كون معظم البوليمرات هي مواد عازلة للكهربائية صار بديهياً [71]، ويأتي هذا من استخدامها بشكل واسع وبأنواعها المختلفة في مجال تغليف الاسلاك الكهربائية من اجل العزل، يرجع سبب العزل الى احتوائها فقط على أوامر سكما تساهمية والتي تمتاز بعدم قابليتها على التوصيل الكهربائي، وحتى في الكثير من تطبيقات مجال العزل الحراري استخدمت في الدرجات حرارية مرتفعة جداً، وأيضاً تستخدم بعض أنواع البوليمرات على شكل رغوات (Foams) اسفنجية في مجال العزل الصوتي . يستثنى من ذلك جزء من البوليمرات ذات صفات كيميائية خاصة يمكن ان تتحول بسهولة الى اجسام مشحونة بشحنات مستقرة. والتي تتصرف كأشباه موصلات او حتى موصلات. يكتسب استخدام البوليمرات كعوازل اهمية متزايدة يوماً بعد يوم ويعتمد اختيار العازل البوليمري لكل حالة من الحالات على شدة عزله، وبعض صفاته الفيزيائية، ومقدار تأثيرها بدرجات الحرارة، وشدة المجالات الكهربائية . من الصفات المهمة التي يعتمد عليها اختيار العوازل الكهربائية ما يأتي [72] :

1. التوصيلية: **conductivity** : ومعكوسها المقاومة **resistivity** وتعتمد هذه الصفة على (عدد، تحركية ونوع الشحنات الحرة (الكترونات او ايونات). ويحتوي العازل الكهربائي عادة على عدد قليل من هذه الشحنات الحرة ، وأيضاً بتحركية تكاد تكون معدومة، لذا يكون توصيله الكهربائي ضعيفاً. وتزداد التوصيلية مع زيادة الحرارة نتيجة لزيادة حركة الشحنات الحرة. ولغرض تحسين نوعية العزل يتطلب هذا عادة تنقية البوليمر لتخليصه من الشوائب الأيونية الناتجة من الاكسدة او الاختزال [72].



2. انهيار العزل الكهربائي : تزداد موصلية العازل الكهربائي مع زيادة شدة المجال الكهربائي، وبعد تجاوز فرق جهد معين بين الاقطاب تؤدي اي زيادة في التوصيلية الى زيادة حادة في التيار المار مما يسبب انهيار العزل، حيث يفقد العازل صفاته المميزة ويتحول الى موصل. وتعد شدة المجال الكهربائي الذي يؤدي الى انهيار العزل كمقياس للقوة الكهربائية له. لقد وجد بالتجربة ان البوليمرات التي لا تحتوي على شوائب قطبية تمتلك قوة عزل كهربائية عالية. وفي درجة حرارة الغرفة فان الفولتية التي تسبب انهيار العزل الكهربائي تكون بحدود $(10^6 - 10^7) \text{ V/cm}$. وتقل قيمة فولتية انهيار العزل الى حد كبير إذا وجدت بعض الرطوبة او فقاعات الهواء التي تتأين عند وقوعها في حقل كهربائي قوي [72].

3. السماحية **permittivity** : هي قدرة المادة على استقبال الشحنات الكهربائية داخلها وتخزينها فيها. يتم قياس السماحية الكهربائية بوحدة فاراد (F/m) أو يتم تحويلها إلى وحدات مشابهة. يعتمد مدى السماحية الكهربائية للمادة على خصائص الطبيعية الكهربائية للمادة وعلى درجة حرارة المادة والضغط الجوي المحيط بها [72].

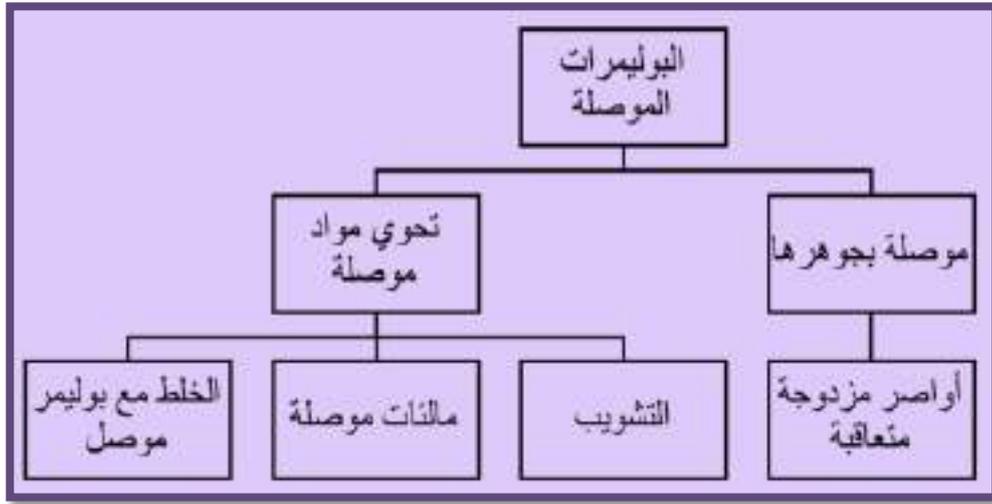
4. **الفقدان في العازل الكهربائي dielectric loss** : هو ذلك الجزء من طاقة المجال الكهربائي التي تتبدد كحرارة خلال العازل الكهربائي، يعتمد فقد العزل على التركيب الكيميائي من حيث قوة الأواصر الجزيئية وحركة الوحدات والمجاميع، وكلما كبرت قيمة القوى الجزيئية البينية قلت تباعا حركة الوحدات المتكررة وازدادت معها درجة الحرارة التي يظهر عندها فقد العزل الكهربائي، ويؤدي ابدال المجاميع غير القطبية بأخرى قطبية الى زيادة القوى الجزيئية. كما يؤدي ادخال مجاميع هيدروكربونية كفروع جانبية في البوليمر الى الاقلال من قيمة هذه القوى [72].

11.1 تصنيف البوليمرات الموصلة للكهربائية

Classification of conducting polymers

تصنف البوليمرات الموصلة الى صنفين رئيسيين، الأول يضم البوليمرات الموصلة بجوهرها، حيث ان غالبية بوليمرات هذا الصنف له قيمة توصيلية تقع ضمن منطقة اشباه الموصلات، بينما تتميز جميع بوليمراته بامتلاكها أواصر مزدوجة متعاقبة مستمرة على طول السلسلة البوليمرية وكما هو معروف فان الكترونات لهذه الانظمة لا تكون مرتبطة بذرة كاربون معينة ولكنها تتحرك كمظلة فوق الجزيء ككل ومنها يكتسب قيمة التوصيلية العالية، والشكل (5.1) اعلاه يوضح وجود التعاقب بجميع البوليمرات موضع اهتمام الباحثين. اما الصنف الثاني فيضم البوليمرات التي تظهر قيمة توصيلية عالية ولكن بإضافة مواد لها

القابلية على تحسين توصيلية البوليمر ويقسم حسب نوع المادة المضافة الى ثلاثة اقسام [73]. كما موضح بالمخطط (2.1) :



المخطط (2.1) يوضح تصنيف البوليمرات الموصلة للكهربائية [73]

Techniques of Doping

12.1 تقنيات التشويب

توجد انواع مختلفة من تقنيات التشويب اذ ان عملية التشويب يمكن ان تتم بواسطة أكسدة أو اختزال البوليمر بطرائق كيميائية (Chemical Doping) [74]، بواسطة تعريض البوليمر لبخار المادة المشوبة تحت الضغط المخلخل ، او بواسطة غمس قرص البوليمر في محلول المادة المشوبة كذلك يمكن ان تتم العملية بواسطة التفاعل الكيميائي الضوئي (Photochemical doping) [75]، والذي يتم من خلال معاملة البوليمر مع الاشعة فوق البنفسجية ، اذ تزداد التوصيلية الكهربائية عند تعريض المادة للضوء. ويمكن ان تتم العملية بواسطة التشويب الكهروكيميائي (Electrochemical Doping) [76]، وذلك بواسطة غمس البوليمر الذي يكون على شكل قطب في محلول الألكتروليت العضوي او الالكتروليتات المائية ، اذ تكون ايونات المشوب من الالكتروليت ، وهذه الطريقة هي المفضلة غالبا اذ يتم السيطرة على عملية التشويب (درجة الأكسدة والاختزال) بواسطة التحكم بجهد القطب ، كما ان انتقال الشحنة يمكن تنظيمه ومراقبته بإحكام .



Doping of Conjugated Polymers

13.1 تشويب البوليمرات المتعاقبة

كان الاستخدام الرئيسي للمواد البوليمرية هو كعوازل ، وذلك بسبب امتلاكها مقاومة كهربائية عالية جدا. وفي حدود الخمسينات من القرن الماضي كانت فكرة البوليمرات الموصلة للكهرباء تعد غير مقبولة [77]. وفي السنوات الاخيرة تم اكتشاف عدد من البوليمرات المتعاقبة العضوية والتي يمكن ان تصبح موصلة للكهرباء من خلال التشويب مع كل من مستقبلات او مانحات الالكترونات القوية. ان نشوء هذا المجال يعود اثره الى منتصف السبعينات من القرن الماضي عندما تمكن البولي استيلين من توصيل الكهرباء ، والذي تم تحضيره من قبل العالم شيراكاوا Shirakawa [78] .

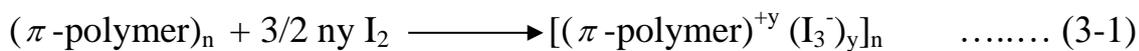
بعد ذلك لاحظ العالمان هيك Heeger وماك دايرمد MacDiarmid ولأول مرة بأن توصيلية البولي استيلين تزداد بشكل ملحوظ عند معاملة البوليمر مع مادة مؤكسدة او مختزلة قوية [79]. فعند معاملة البوليمر مع اليود او البروم او خماسي فلوريد الزرنيخ او نفتاليد الصوديوم ، ستزداد توصيلته الكهربائية عن قيمتها الاولية ($10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) تقريبا ، الى ما يقارب ($5 \times 10^2 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). ولقد تبع ذلك اجراء العديد من البحوث تركزت حول البوليمرات الموصلة الاخرى مثل البولي بارافنيلين ، البولي بايرون ، البولي اثيلين وغيره [80]–[82] ان التشويب Doping هو تعبير يطلق على عملية تغيير حالة الاكسدة او الاختزال للبوليمرات المتعاقبة مع تغيير في الخواص الالكترونية للمواد [83] , [84].

ينتج التوصيل الكهربائي عن وجود نواقل الشحنة (من خلال التشويب) التي تتحرك على طول الأصرة π . وتعد البوليمرات المتعاقبة موصلات جيدة لسببين [85]:

أ. التشويب يدخل نواقل الشحنة داخل التركيب الالكتروني للبوليمرات المتعاقبة .

ب. ان جذب الالكترونات الموجود في الوحدة المتكررة من قبل النواة في الوحدات المجاورة يؤدي الى انتشار النواقل على طول سلسلة البوليمر وإلى انتقال الشحنة ، والذي يمتد في ثلاثة ابعاد من خلال انتقال الالكترونات بين السلاسل .

يمكن تشويب البوليمرات المتعاقبة بواسطة الاكسدة أو الاختزال ، اذ تؤدي الاكسدة إلى انتقال الالكترونات من البوليمر إلى المشوب وتفرغ جزئي للحزم المملوءة سابقا ، بينما يؤدي الاختزال الى انتقال الالكترونات من المشوب إلى البوليمر وملء جزئي للحزم الفارغة سابقا ، مما يؤدي إلى ارتفاع في التوصيلية وينتج نوعين من أشباه الموصلات (P-type) و (n-type) على التوالي [86]. ويكون تفاعل الأكسدة مع الهالوجين (P-type) كما يأتي :-



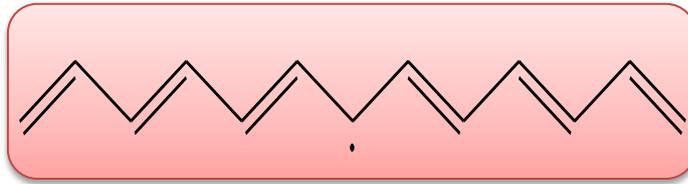
بينما تفاعل الاختزال مع المعدن القلوي (n-type) :



14.1 آلية التوصيل الكهربائي في البوليمرات

Mechanism of Electrical Conductance in Polymers

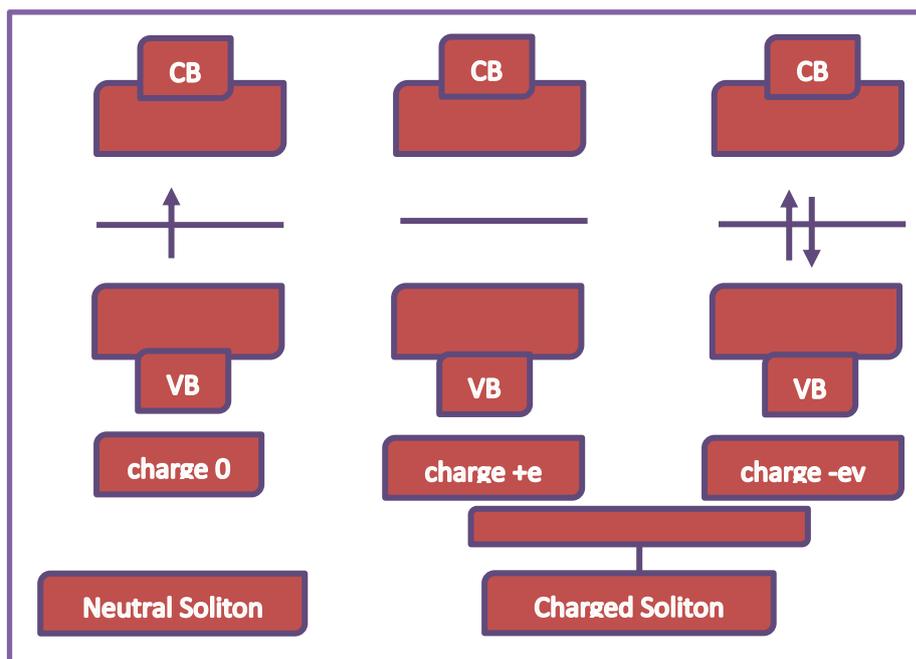
فسر ارتفاع قيمة التوصيل الكهربائي للبوليمرات المتعاقبة بعد تشويبها بأراء ونظريات عدة، اذ ان عملية التشويب تؤدي الى تكوين الاجسام المشحونة (Charged Species) داخل جسم البوليمر والتي تكون هي المسؤولة عن سريان التيار الكهربائي خلال المادة عند تسليط فرق الجهد عليها . ان التوصيل الكهربائي في البوليمرات يمكن تفسيره بواسطة نظرية الحزم (Band Theory) ، فمن المعروف أن سحب او اضافة الالكترونات الى البوليمرات المتعاقبة ينشأ عنه خلل الكتروني (Charged Defect) ، ففي سلسلة الترانس بولي استيلين يكون هذا الخلل على شكل الكترون غير متآصر نتيجة لوجود تعاقبين في اتجاهين متعاكسين ضمن السلسلة الواحدة وكما موضح في الشكل الاتي (10.1) :-



الشكل (10.1): يوضح تكوين سلسلة الترانس بولي استيلين [87]

وهذا ما يسمى بالسوليتون (Soliton) [88].

ان تكوين السوليتون يؤدي الى استحداث مستوى طاقة جديد في السلسلة البوليمرية ، اذ يمكن ان يحتوي هذا المستوي على الكترون واحد ويكون متعادل ، او يحتوي على الكترونين ويكون سالب الشحنة ، او يكون خال من الالكترونات ويكون موجب الشحنة ، وكما مبين في المخطط (3.1) .



مخطط (3.1) : يوضح مستويات الطاقة لثلاثة أنواع من السوليتون [89]

وعند التقاء سوليتون متعادل مع اخر متعادل ايضا في نفس السلسلة فانهما سوف يتحدان ويكونان اصرة مزدوجة ، في حين عند التقاء سوليتون متعادل مع اخر مشحون فسوف يتكون البولارون (Polaron) [90] ، أما عند التقاء سوليتون مشحون مع اخر مشحون ايضا فسوف يتكون البايبولارون (Bipolaron) [91]. إن عملية التوصيل الكهربائي تتضمن انتقال الالكترونات من اعلى مستوى اوربيتال جزيئي مشغول HOMO في حزمة التكافؤ الى اوطأ مستوى أوربيتال جزيئي غير مشغول LUMO في حزمة التوصيل ، وبذلك كلما قلت قيمة الفرق بالطاقة بين الـ HOMO والـ LUMO (فجوة الطاقة) زادت التوصيلية ، وقد اوضحت دراسات سابقة ان زيادة التعاقب في سلسلة البوليمر تقلل قيمة فجوة الطاقة وتزداد التوصيلية [92]. إن عملية التشويب تؤدي الى تكوين مستوى ثالث للطاقة يكون وسط بين الـ HOMO والـ LUMO ، أي تقل فيه فجوة الطاقة مما يسهل من انتشار الالكترونات الى حزمة التوصيل ومن ثم تزداد التوصيلية الكهربائية ، وقد اثبتت دراسات حديثة ان عملية التوصيل الكهربائي في البوليمرات المتعاقبة هي عبارة عن مغادرة الالكترون من الـ LUMO ومن ثم رجوعه الى الـ HOMO ، وبذلك كلما ارتفعت طاقة الـ LUMO وانخفضت طاقة الـ HOMO تزداد التوصيلية [93].

هناك رأي اخر في عملية نقل التيار الكهربائي داخل البوليمر [94] وهو تكوين المعقدات الناقلة للشحنة (C.T.C) (Charge Transfer Complexes) [95] نتيجة انتقال جزئي للشحنة بين البوليمر والمادة



المشوبة ، ان هذا المعقد الناقل للشحنة يعد الجسم المشحون المسؤول عن نقل التيار الكهربائي ، اذ يمكنه الانتقال على طول سلسلة البوليمر كما في البولي استيلين ، او بين السلاسل كما في البولي ايزوبرين [96].

Thermal Properties

15.1 الخصائص الحرارية

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

Thermal Degradation

1.15.1 الانحلال الحراري

الانحلال الحراري للبوليمرات هو الانحلال الجزيئي نتيجة الانهك الذي يظهر في درجات الحرارة العالية لمكونات السلسلة البوليميرية حيث يمكن أن تبدأ في الانفصال (الانقسام الجزيئي) وتتفاعل مع بعضها البعض لتغيير خصائص البوليمر من المعلوم ان الانقسام الجزيئي هو جزء من مجموعة أكبر من آليات انحلال البوليمرات التي يمكن ان تحدث نتيجة مجموعة متنوعة من الأسباب هي [97]–[101] .

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

بشكل عام، ان قدرة البلاستيك على مقاومة أسباب الانحلال هو ما يسمى "الاستقرار" أي (مقاومة للتغيرات الدائمة في الخاصية الناتجة فقط بالحرارة من البلاستيك).

Thermogravimetric analysis (TGA)

2.15.1 التحليل الحراري الوزني

يقصد بالتحليل أو القياس الحراري بأنه التقنية التي يقاس بها تغير كتلة المادة أو المنظومة بدلالة درجة الحرارة بثبوت الزمن أو العكس [102]، وذلك عند اخضاع تلك المادة الى سيطرة برنامج التسخين . وينتج عن ذلك منحنى نحصل عليه من رسم تغير الكتلة (A) تنازليا على الاحداثي العمودي ضد درجات



الحرارة ($t^{\circ}\text{C}$) أو الوقت (t) تصاعديا من اليسار إلى اليمين على الاحداثي الافقي، ويدعى البياني الناتج بالمنحنى الوزني الحراري (TG) [103] ويمثل العلاقة (T أو t ضد Δm) ان هذا المنحنى يبين معلومات تخص التركيب الكيميائي والاستقرار الحراري لكل من العينة والنموذج المسخن والنواتج العرضية اضافة الى الاستقرار الحراري للنواتج النهائية ان وجدت [104].

لغرض الحصول على معلومات مفيدة من تقنية القياسات الوزنية الحرارية يجب ان يحرق النموذج المسخن نواتج متطايرة . وفيما عدا تغير كتلة النموذج فان معظم المعلومات المستخلصة من المنحنى الوزني الحراري بدائية في طبيعتها حيث ان للتحويلات المصاحبة لتغير درجات الحرارة تعتمد على طبيعة النموذج أو كيفية تصنيع جهاز التحليل الحراري ، لذلك يصعب القيام بمقارنة ذات قيمة علمية بين معطيات القياسات وزنية حرارية لمركب أو نموذج قد تم الحصول عليها باستخدام موازين حرارية مختلفة التصنيع ان درجات الحرارة للتحويلات التي تبينها المنحنيات المذكورة لا تعتبر أساسية للكشف النوعي عن المركب كتلك التي يمكن الحصول عليها من قياس الفسحة (d) بتحليل الاشعة السينية أو قمع الامتصاص لأطياف الاشعة تحت الحمراء [105], [106].

Silver Nanoparticles

1.1 جسيمات الفضة النانوية

المواد النانوية هي جسيمات متناهية الصغر، يتراوح حجمها ما بين (1- 100 نانومتر). تحتل تقنية النانو مكانة بارزة بين الطرق المبتكرة لتطوير المعاملات الزراعية والإنتاج الغذائي. لكثرة تنوع طرق تحضير جسيمات المواد النانوية في أبحاث مجال علم المواد والطاقة والطب وعلوم الحياة، أعطت تسهلاً واضحاً لاستخدام تقنية النانو، وتوسيع مجالاتها وتطبيقاتها في المحاصيل المعدلة وراثياً وفي تقنيات إنتاج المواد الكيميائية الزراعية الدقيقة [107] ، وفي الوقت الراهن تسارعت وتيرة تقدم تكنولوجيا النانو بشكل كبير، إذ سجلت عدة طرق لتحضير جسيمات الفضة النانوية، منها طرق فيزيائية وكيميائية، وطريقة الاختزال الكهروكيميائي والاختزال الصوتي ، والتحضير بالتبخير الحراري [108].

يهتم علم النانو Nanoscience بدراسة المبادئ الأساسية للجزيئات والمركبات التي لا يتجاوز قياسها ال 100 نانومتر، كما يهتم بتوظيف هذه المواد المتناهية في الصغر من خلال تعيين خواصها وخصائصها الكيميائية والفيزيائية مع دراسة الظواهر المرتبطة والناشئة عن حجمها المصغر، ويهتم أيضاً بالتحكم التام والدقيق في إنتاج المادة، وذلك من خلال التحكم في عدد الذرات التي يتكون منها جسيم المادة، فكلما تغير عدد الذرات تجسيم المادة تغيرت خصائص المادة الناتجة إلى حد كبير [109], [110]. ويتطلع الباحثون الوصول إلى أكثر الطرق أمناً لتحضير جسيمات الفضة النانوية من هذه الطرق الأكثر أمناً



والأسرع استخدام مستخلصات أوراق النباتات وبذورها وغيرها في تحضير جسيمات الفضة النانوية. وقد استخدم عدد من العلماء المواد النباتية في تحضير جسيمات الفضة النانوية منها المريمرة (النيم) الصبار [111], [112].

وقد أوضح (kantha and Arunachalam) [113] من دراستهما أن تحضير جسيمات الفضة والذهب من المستخلص المائي لأوراق نباتيه قد تكون صديقة للبيئة، كما يمكن استخدام طريقة المستخلص المائي للأوراق للإنتاج السريع الجسيمات الفضة والذهب النانوية [114]، وبين أنه يمكن تعديل حجم الجسيمات النانوية باستخدام كميات مختلفة من المستخلص، كما بين (Chen and ,Schluesener) أن جسيمات الفضة النانوية هي واحدة من المواد النانوية الأكثر استخداما تجاريا، والمستخدمة حديثا في نمو النباتات ومقاومة الأمراض [115], [116].

Research and previous studies

17.1 البحوث والدراسات السابقة

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

• في عام (2019) أهتم الباحثان (Sung .N) , (Seung .W) بتحضير الياف البولي يوريثان المركبة من الفضة \ الكرافين القابلة للتمدد والموصلة للكهرباء والتي تم تحضيرها بعملية الغزل-الربط . وظهرت النتائج هنالك توصيلية عالية وقابلية للتمدد في مركبات PU-AgNPs، والتي تعتمد على جزء حجم AgNPs في المركبات. بالإضافة إلى ذلك، تم تحسين التوصيلية عن طريق المعالجة وإضافة كمية صغيرة من الناتج الكلي، وتم تحقيق توصيلية عالية تبلغ 82,874 ميكرو متر. وأظهرت الخيوط الموصلة التقليدية الشبيهة بالغزل والتي تتكون من ستة خيوط من الألياف المركبة PU- AgNPs/GNPs تغيرًا منخفضًا نسبيًا في المقاومة يصل إلى 30٪ من الإجهاد وتعمل كموصل قابل للتمدد حتى 100٪. وبالتالي من المتوقع أن تكون الألياف المركبة PU-AgNPs/GNPs قابلة للتطبيق على الأزياء البشرية، والروبوتات الصناعية، والإلكترونيات القابلة للارتداء مثل أجهزة الاستشعار التكميلية لقياس حركة الجسم أو المراقبة الطبية، وأنظمة التكامل البيولوجي لإعادة التأهيل أو الوقاية من الاصابات [117].

• في عام (2021) أهتم الباحثان (Ismet. K) , (Hatice. K) تخليق وتشخيص بولي يوريثان/الفضة بواسطة البلمرة وظهرت النتائج تكوين مركبات PU/ Ag بواسطة (FT-IR) ، (XRD) ، (SEM-EDX) ، (TGA-DTA) وكذلك تم قياس التوصيلية الكهربائية للبولي يوريثان والمواد المركبة باستخدام تقنية المسبار رباعي النقاط باستخدام مقياس كهربائي Keithley 2400 وكانت قيم التوصيلة للبوليمرات الغير مشوية (PU ، PU5 ، PU10 ، PU20) ، (1.25×10^{-7} ، 2.3×10^{-7} S cm⁻¹) ، (2.2×10^{-6} ، 1.18×10^{-7}) على التوالي ، اما قياس TGA لوحظ ان المواد المركبة تمتع بثبات حراري اعلى من مادة البولي يوريثان [119].

• في عام (2022) أهتم الباحث (Khalil. F) , (Farinaz .k) بدراسة النشاط العالي المضاد للبكتيريا لمركبات النانوية من مادة البولي يوريثان الجديدة الصديقة للبيئة المتوافقة حيويًا والمعتمدة على Ag\Fe₃O₄ النانوية بينت النتائج أن للمركبات النانوية تأثير تآزري على الفعالية المضادة للبكتيريا، والتي تنخفض مع زيادة محتوى Ag . قد تكون هذه النتائج مرتبطة بتكامل AgNPs في المركب النانوي [120].



• في عام (2022) أهتم الباحث (Habib. U) , (Manzar .Z) واخرون تخليق وتشخيص مركبات البولوي يوريثان \ واكسيد الزنك النانوية مع تحسين الخواص الحرارية والميكانيكية تم التأكيد من صحة التراكيب المقترحة وحجم الجسيمات لأكسيد الزنك من خلال التحليل الطيفي SEM، FTIR وXRD. قد اظهرت الرؤية الهيكلية من خلال XRD بلورات سداسية يبلغ متوسط قطرها 33.8 نانومتر. بينما تم التحقق من الثبات الحراري من خلال التحليل الحراري الوزني (TGA). تم تحضير أفلام PU/ZnO nanocomposite في طبق بيتري تفلون باستخدام نسب مختلفة من ZnO 2% ، 4% ، 6% ، 8% ، 10% بكميات متكافئة. تم إجراء تحليل المجموعات الفعالة باستخدام جهاز FT-IR ، وأظهرت نتائج إضافة ZnO داخل مصفوفة البوليمر من خلال تحليل SEM أن الجسيمات النانوية كانت منتشرة بشكل متجانس في جميع أنحاء سطح البوليمر، وهي المسؤولة عن تحسين الخصائص الكامنة. وأكدت دراسة TGA أن الجسيمات النانوية المشتتة بشكل متجانس تعمل على تحسين الثبات الحراري للبولوي يوريثان. وأظهرت نتائج الرسوم البيانية TGA أن الثبات الحراري للمركبات النانوية PU/ZnO قد زاد مع زيادة تركيز جزيئات ZnO النانوية المدمجة مقارنة بالبولوي يوريثان النقي. ثم أيضاً تم تحسين الخواص الميكانيكية للمركبات النانوية من حيث الحد الأقصى للإجهاد والإجهاد عند الكسر، ومعامل يونغ والمتانة بسبب التشتت المتجانس وخواص المواد الأفضل. [121].



The Aims of study



1- 18 الهدف من الدراسة

- 1- تحضير المونيمرات التي تحتوي على الرابطة الجالكونية لتحسين الخواص الحرارية والكهربائية للبوليمرات المحضرة .
- 2- تحضير تسع بوليمرات بولي يوريثان الجالكونية مع روابط اليقاتية واروماتية .
- 3- تشخيص المركبات المونيمرية والبوليمرية بالطرق الطيفية .
- 4- تحضير جسيمات الفضة النانوية بطريقة سول جل .
- 5- قياس التوصيلية الكهربائية للمركبات المحضرة .
- 6- تحسين الخواص الكهربائية للمركبات البوليمرية الجالكونية عن طريق تشويبها بواسطة جسيمات الفضة النانوية .
- 7- دراسة الخواص الحرارية للبوليمرات المحضرة .

gh

الفصل الثاني

الجزء العملي

Chapter two

METHODOLOGY



Chemicals

1.2 المواد الكيميائية المستخدمة :

يبين الجدول (1.2) المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المركبات والصيغة الكيميائية والنسبة المئوية للنقاوة والشركات المجهزة لها.

Ser.	Chemicals	Chemical Formula	Purity %	Company
1	4-Hydroxy benzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	97	Fluro chem
2	4-Hydroxy acetophenone	C ₈ H ₈ O ₂	99	OMA
3	Petroleum Ether (60-80 C ⁰)	C ₆ H ₁₄ O	98	Fluka
4	Methanol	CH ₃ OH	99.8	Fluka
5	Ethanol Absolute	C ₂ H ₅ OH	99.9	Fluka
6	Acetone	C ₃ H ₆ O	99.9	Sigma Aldrich
7	Di methylformamide	C ₃ H ₇ NO	99.8	Fisher Scientific
8	Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	99	Sigma Aldrich
9	Boron trifluoride diethyl etherate	C ₄ H ₁₀ BF ₃ O	97	Fluka
10	Silver nitrate	AgNO ₃	99	Hunan Sincere chemicals
11	Sodium Citrate	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	98	Fluka
12	Calcium Chloride	CaCl ₂	97	Fluka
14	Tolyene-2,4-diisocyanate	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	80	Sigma Aldrich
15	Methylenediphenyl diisocyanate	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	99.5	Industry Engineering Co.Ltd
16	Hexamethylene diisocyanate	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	97	Sigma Aldrich
17	Sodium chloride	NaCl	99	Sigma Aldrich
18	Dimethyl Sulfoxide	C ₂ H ₆ OS	99	Sigma Aldrich
19	Sodium hydroxide	NaOH	98	THOMAS BAKER
20	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	99	THOMAS BAKER

Instruments Used

2.2 الأجهزة المستخدمة

1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) Fourier Transform Infrared Spectroscopy

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام جهاز Shimadzu, Transformer- infrared spectrophotometer Fourier موديل Affinity على هيئة قرص بروميد البوتاسيوم في المنطقة ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) وبدرجة حرارة الغرفة في مركز BPC / بغداد .

2. مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer

تم قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) للمركبات المحضرة باستخدام جهاز (Bruker DMX-500 NMR spectrophotometer) (بتردد 500 MHz) باستخدام (DMSO.d_6) كمذيب ورباعي مثيل السليكون (TMS) كمرجع في مختبرات جامعه البصرة / كلية التربية للعلوم الصرفة.

3. قياس التحليل الحراري (TGA) Thermogravimetric Analysis

تم قياس (TGA) لبعض البوليمرات المحضرة نوع الجهاز المستخدم في هذه الدراسة (20.9 Build 20 SDT- Q600) المنشأة America بمدى حراري $^{\circ}\text{C}$ (25-800) وبمعدل تسخين $^{\circ}\text{C}$ 10 في الدقيقة في جو من النتروجين تمت القياسات في جامعة كاشان الدولية / جمهورية ايران.

4. قياس حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction Measurement

جهاز حيود الأشعة السينية المستخدم في هذه الدراسة من نوع (Philips , PW1730) المنشأة (Netherlands) وتستهمل حزمة اشعاع من طيف Cu-K α بطول موجي (0.15406nm) وجهد مقداره (30 KV) بتيار (20 mA)، وبمدى زاوي من ($2\theta=10^{\circ}-80^{\circ}$)، الموجود في جامعة كاشان الدولية/ جمهورية ايران .



Electrical conductivity meter

5. جهاز قياس التوصيلية الكهربائية

تم قياس التوصيلية الكهربائية لبعض البوليمرات المحضرة باستخدام جهاز **Four-Point Probe** (Ossila BV Postal) بالمنشأة **The Netherlands** الموجود في مختبرات جامعة ميسان / قسم الفيزياء .

Transmission electron microscopy (TEM)

6. جهاز المجهر الإلكتروني النافذ

تم قياس **TEM** لبعض المركبات المحضرة مواصفات الجهاز **FEI Techai TM G2F20** المنشأة **UK** , الموجود في جامعة كاشان الدولية/جمهورية إيران .

Ultrasonic Bath Sonicator

7 – جهاز الموجات فوق الصوتية

نوع الجهاز (**WHC-A10H, Daihan Scientific**) المنشأة **China** الموجود في مختبرات جامعة ميسان – كلية العلوم/قسم الكيمياء .

Melting points apparatus

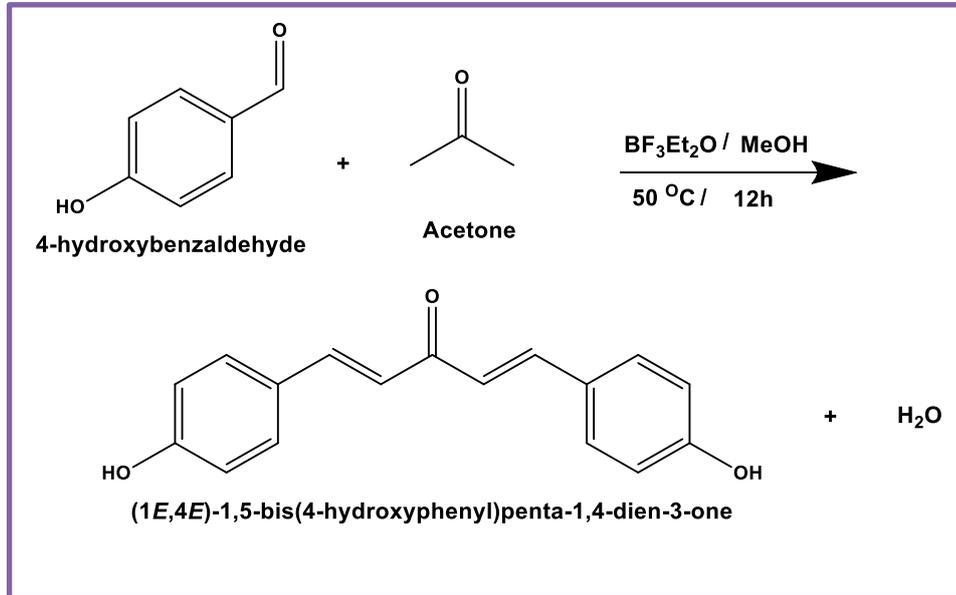
8. جهاز قياس درجة الانصهار

تم قياس درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال أنابيب شعيرية وباستخدام جهاز (**SMP30-Melting Point apparatus**) في مختبرات جامعة ميسان \ كلية العلوم .

1.3.2 تحضير المونيمر CH-A

(E,4E)-1,5-bis(4-hydroxyphenyl)penta-1,4-dien-3-one 1

وضع في دورق دائري (20 mmol) 2.44g من 4-هيدروكسي بنزالديهايد المذاب في 20 mL من الميثانول و اضيف اليه (36 mmol) 4 g من كلوريد الكالسيوم وسخن مزيج التفاعل عند 50 °C مع التحريك المستمر ثم اضيف (20 mmol) 1.5 mL من الاسيتون و (1.6mmol) 0.2mL من بورون ثلاثي فلورو ثنائي اثيل اثير [122]. يصعد مزيج التفاعل لمدة 12 h ويتابع سير التفاعل بواسطة TLC. بعد انتهاء التفاعل يترك ليبرد لمدة ساعة ثم يوضع الثلج والماء المقطر على المزيج مع التحريك المستمر لحين ظهور راسب بعد ذلك يرشح ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويعاد بلورته (بالميثانول \ الماء) ثم يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 50 °C لمدة 12 h فيتكون راسب لونه بني غامق كما في المخطط (2.1). قيست درجه أنصهاره وكانت 168 -170 °C وبحصيلة (97% , g (2.59).

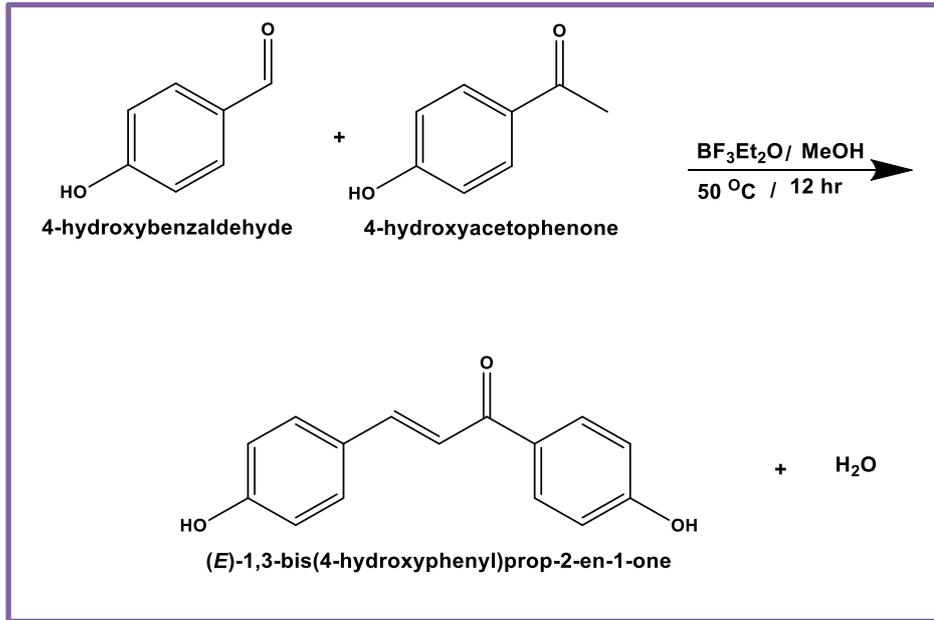


مخطط (2.1) : يوضح خطوات تحضير المونيمر CH- A

2.3.2 طريقة تحضير المونيمر (CH-B)

(E)-1,3-bis(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one

وضع في دورق دائري (11mmol) 1.34g من 4-هيدروكسي بنزالديهايد و (10 mmol) , 1.36g من 4-هيدروكسي أسيتوفينون المذاب في 20 mL من الميثانول و اضيف اليه (27 mmol) , 3g من كلوريد الكالسيوم وسخن مزيج التفاعل عند 50°C مع التحريك المستمر ثم اضيف (0.05 mmol) , 0.4mL من بورون ثلاثي فلورو ثنائي أثيل اثير [122] . يصعد مزيج التفاعل لمدة 12 h ويتابع سير التفاعل بواسطة TLC . بعد انتهاء التفاعل يترك ليبرد لمدة ساعة ثم يوضع الثلج والماء المقطر على المزيج مع التحريك المستمر لحين ظهور راسب بعد ذلك يرشح ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويعاد بلورته (بالميثانول \ الماء) ثم يترك ليحفظ في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 50°C لمدة 12 h فيتكون راسب لونه اصفر كما في المخطط (2.2) قيست درجة انصهاره فكانت ($188-190^{\circ}\text{C}$) وبخصيلة (2.28 g , 95%) .

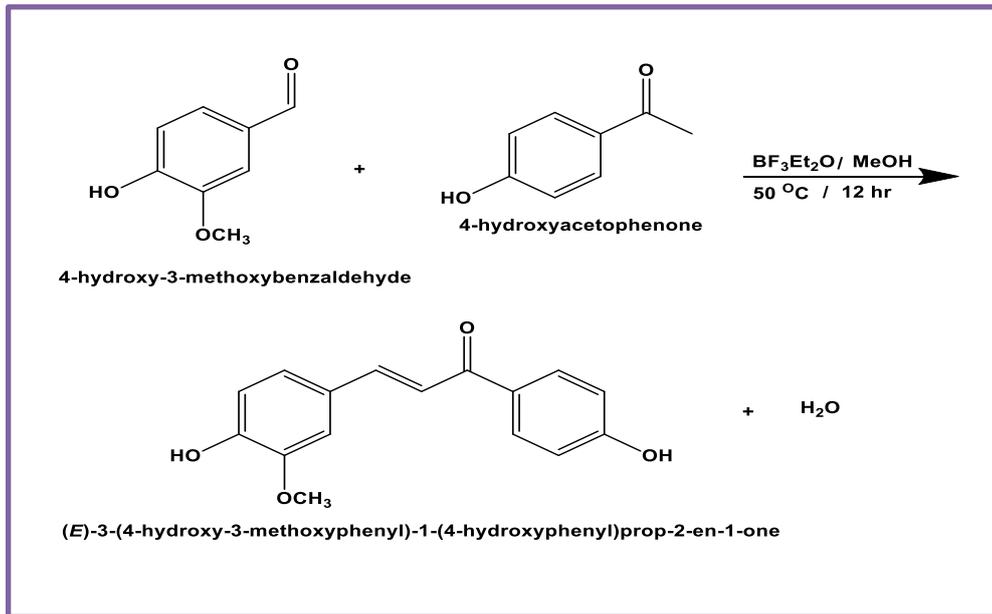


مخطط (2.2) : يوضح خطوات تحضير المونيمر CH-B

3.3.2 طريقة تحضير (CH-V)

(E)-3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1-(4-hydroxyphenyl)prop-2-en-1-one

وضع في دورق دائري 1.67g , 11mmol من الفانيلين المذاب في 20 mL من الميثانول اضيف اليه 10 mmol , 1.36 g من 4-هيدروكسي أسيتوفينون و 27mmol , 3g من كلوريد الكالسيوم وسخن مزيج التفاعل عند 50 °C مع التحريك المستمر ثم أضيف 0.4 , 0.05 mL من بورون ثلاثي فلورو ثنائي أثيل اثير [122]. يصعد مزيج التفاعل لمدة 12 h . ويتابع سير التفاعل بواسطة TLC . بعد انتهاء التفاعل يترك ليبرد لمدة ساعة ثم يوضع الثلج والماء المقطر على المزيج مع التحريك المستمر لحين ظهور راسب بعد ذلك يرشح ويغسل بالماء المقطر لعدة مرات ويعاد بلورته (بالميثانول \ الماء) ثم يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 50 °C لمدة 12 h فيتكون راسب لونه أصفر فاتح كما في المخطط (2-3) قيست درجه أنصهاره فكانت (216-218 °C) وبحصيله (2.28 g , 95%).



مخطط (2.3) : يوضح خطوات تحضير المونيمر CH-V

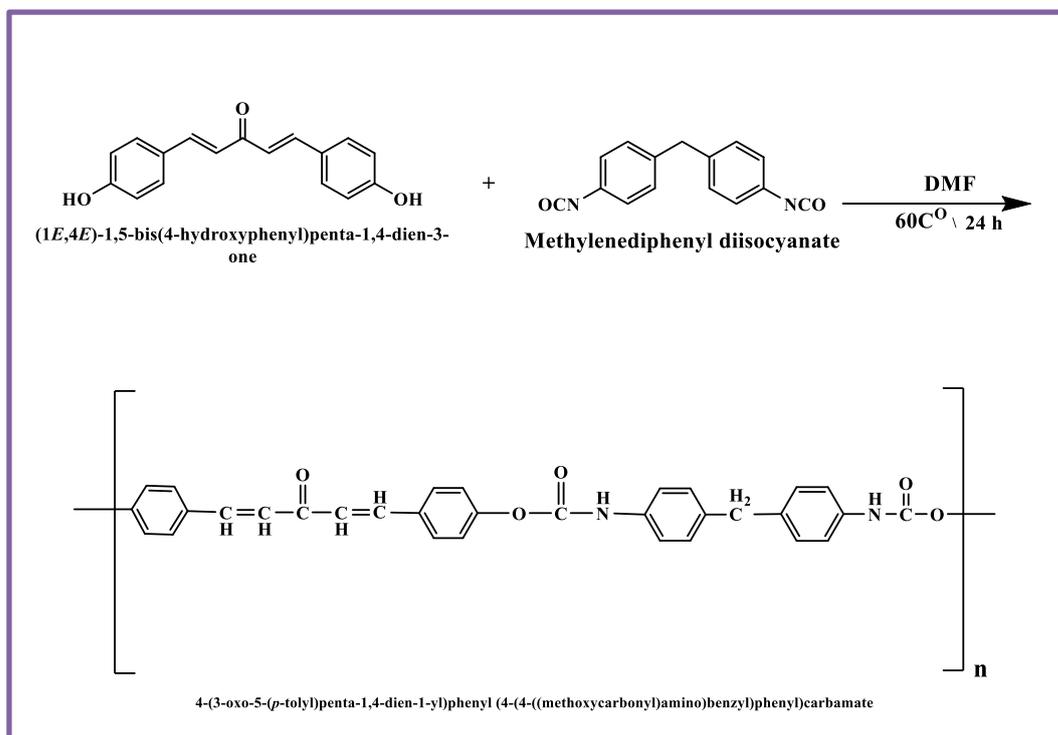
2.4 تحضير بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية الجديدة

Preparation of new chalcone polyurethane copolymers

1.4.2 تحضير البولي يوريثان A-M

oxo-5-(p-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate

وضع (1.67 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-A المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.42 g , 5.7 mmol) من المركب MDI و 10 mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعياً عند 60°C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليحجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40°C لمدة 4 h فيتكون راسب لونه بني غامق كما في المخطط (2-4) قيسست درجه أنصهاره فكانت فوق (240°C) يحصل تفكك للبوليمر [123].

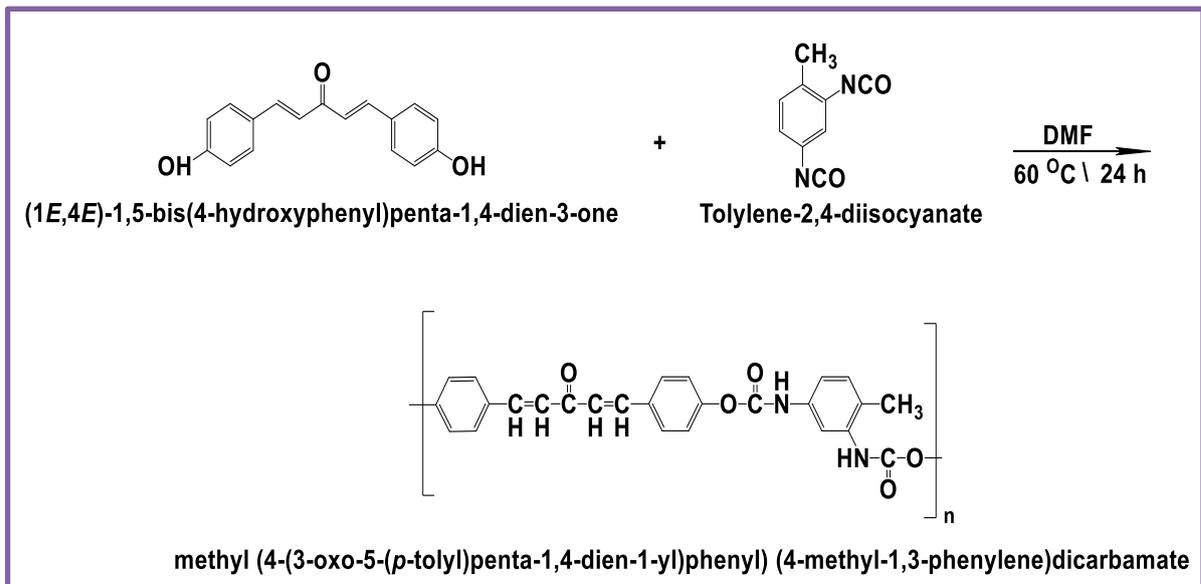


مخطط (2.4) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان A-M

2.4.2 تحضير البولي يوريثان A-T

methyl (4-(3-oxo-5-(p-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate

وضع (1.67 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-A المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (0.992 g , 5.7 mmol) من المركب TDI و 10 mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 °C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد انتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40 °C لمدة 4 h فيتكون راسب لونه بهاري. كما في المخطط (5.2) قيست درجه انصهاره فكانت (230 -232 °C) [123].



مخطط (5.2) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان A-T

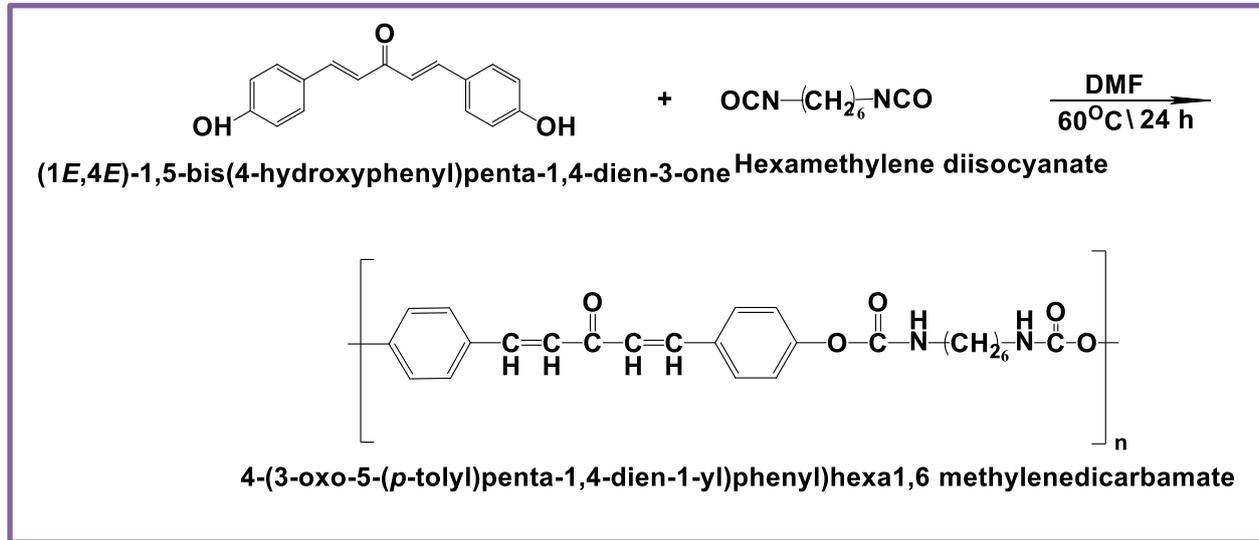
3.4. 2 تحضير البولي يوريثان A-H

4-(3-oxo-5-(p-tolyl)penta-1,4-dien-1-yl)phenyl)hexa1,6 methylenedicarbamate

وضع (1.67 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-A المحضر سابقا في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (0.992 g , 5.7 mmol) من المركب HDI و 10 mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 °C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد



ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40°C لمدة 4 h فيتكون راسب لونه بيجي غامق كما في المخطط (6.2) قيست درجه أنصهاره فكانت (-212°C). [123] (210).

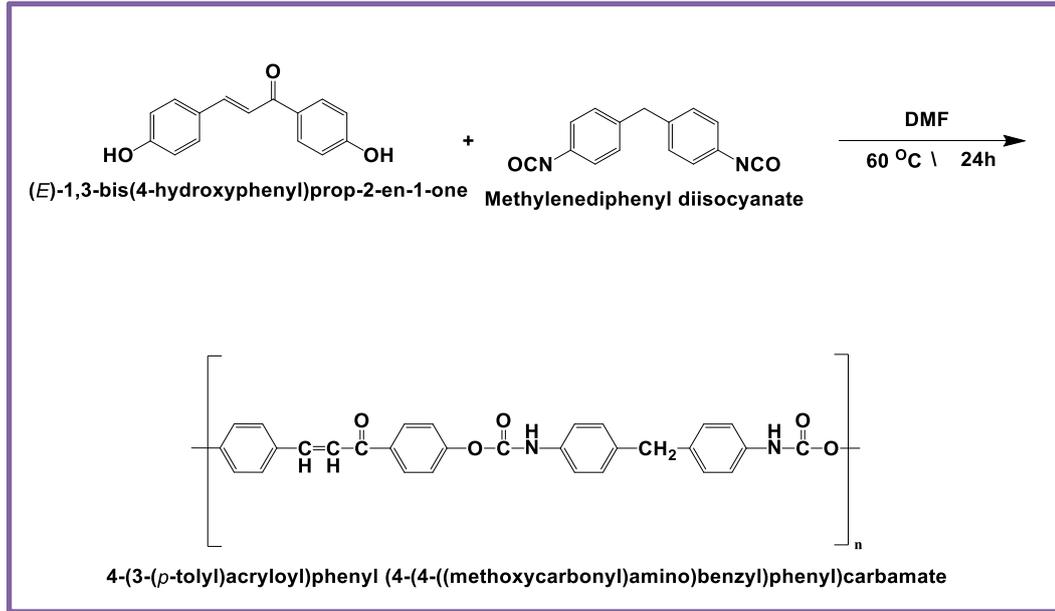


مخطط (6.2) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان A-H

4.4.2 تحضير البولي يوريثان B-M

4-(3-(p-tolyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate

وضع (1.51 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-B المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.42 g , 5.7 mmol) من المركب MDI و 10 mL من DMF , صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60°C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات . يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40°C لمدة 4 h يتكون راسب لونه اصفر فاتح , كما في المخطط (7.2) قيست درجه أنصهاره فكانت (-223°C) (225) يحصل تفكك للبوليمر [123].

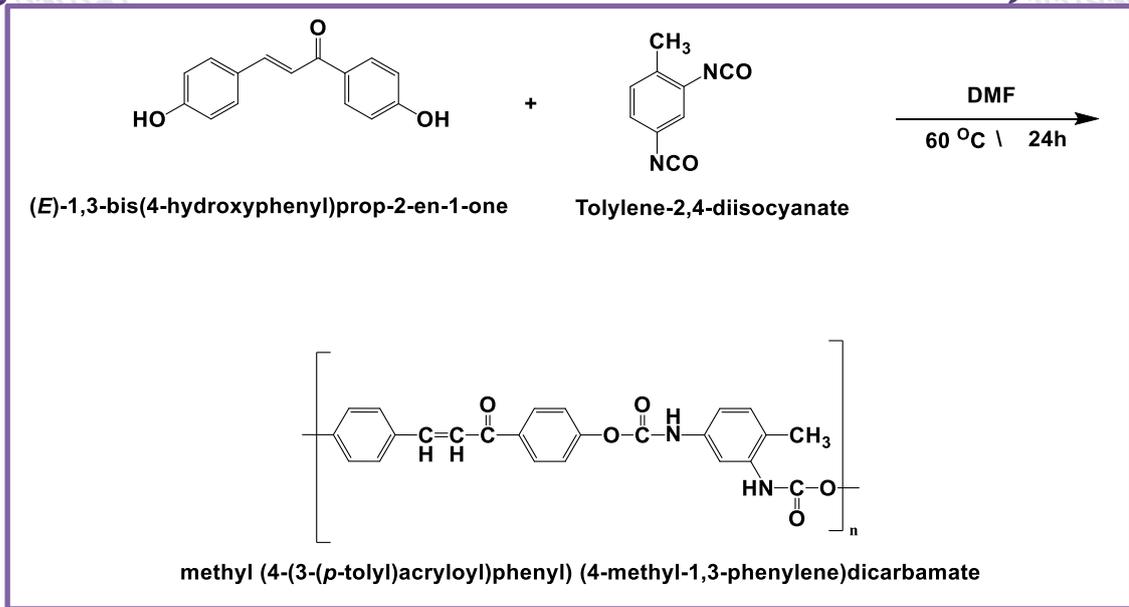
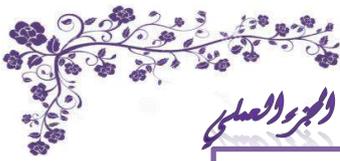


مخطط (2.7) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان B-M

5.4.2 تحضير بولي يوريثان B-T

methyl (4-(3-(p-tolyl)acryloyl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate

وضع (1.51 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-B المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (0.992 g , 5.7 mmol) من المركب TDI و 10 mL من DMF, صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليحفظ في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة 4 h فيتكون راسب لونة أصفر فاتح كما في المخطط (8.2) قيسه درجه أنصهاره فكانت ($212\text{ }^{\circ}\text{C}$ - [123] (200

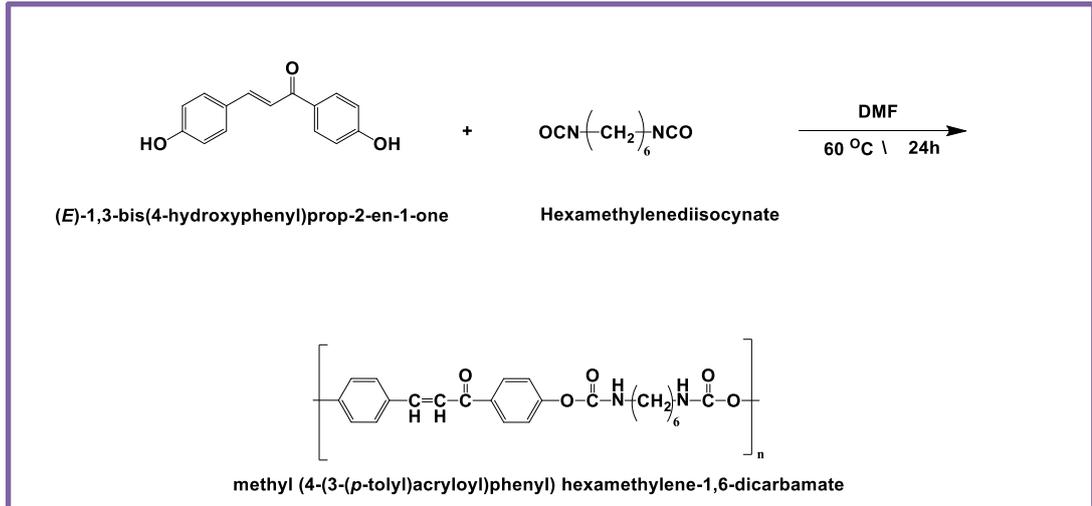


مخطط (8.2): يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان B-T

6.4.2 تحضير البولي يوريثان B-H

methyl (4-(3-(p-tolyl)acryloyl)phenyl) hexamethylene-1,6-dicarbamate

وضع (1.67 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-B المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف إليه (1.05 g , 5.7 mmol) من المركب HDI و 10 mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 °C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد انتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40 °C لمدة 4 h فيتكون راسب لونه بيجي غامق كما في المخطط (9.2) قيست درجه أنصهاره فكانت [123] (213 - 215 °C).

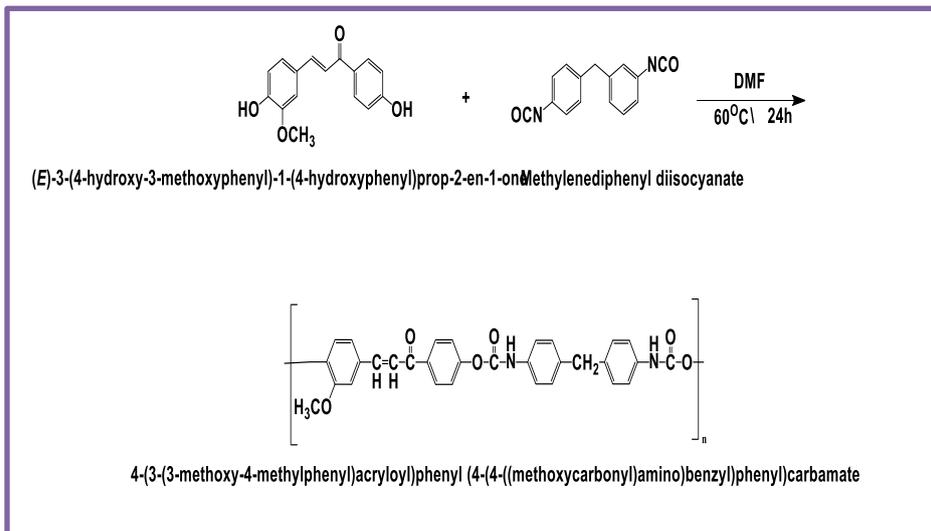


مخطط (9.2) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان B-H

7.4.2 تحضير البولي يوريثان V-M

4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate

وضع (1.7 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-V المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.42 g , 5.7 mmol) من المركب MDI و 10 mL من DMF , صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60 °C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليحجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40 °C لمدة 4 h فيتكون راسب لونه بهاري. كما في المخطط (10.2) وقيست درجة انصهاره وكانت [123] (210 °C).

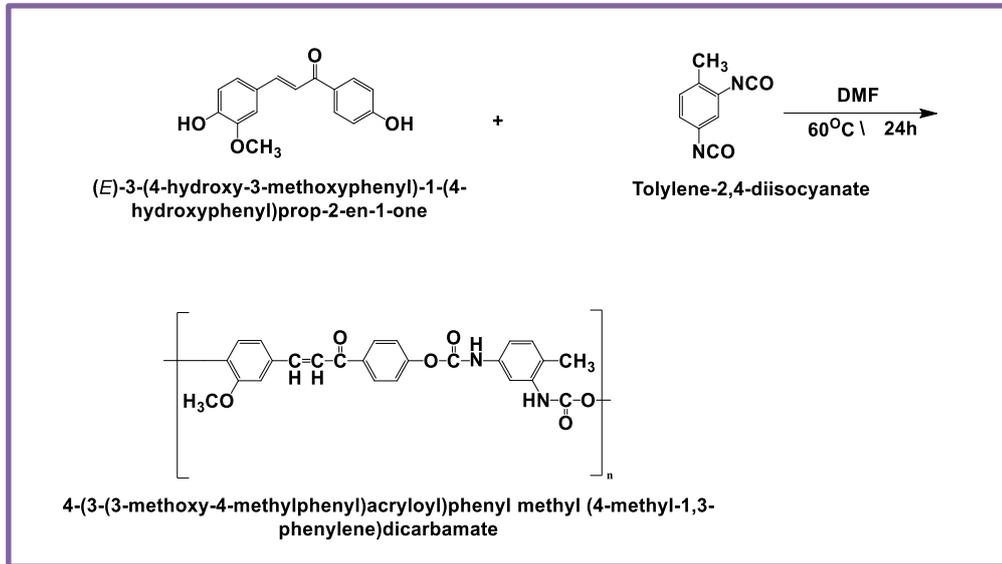


مخطط (10.2) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان V-M

8.4.2 تحضير بولي يوريثان V-T

4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl methyl (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate

وضع (1.7 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-V المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (0.992 , 5.7 mmol) من المركب TDI و 10 mL من DMF صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60°C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليحجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40°C لمدة 4 h فيتكون راسب لونه أصفر مخضر كما في المخطط (11.2) قيست درجه أنصهاره وكانت $(230-232^{\circ}\text{C})$ [123].



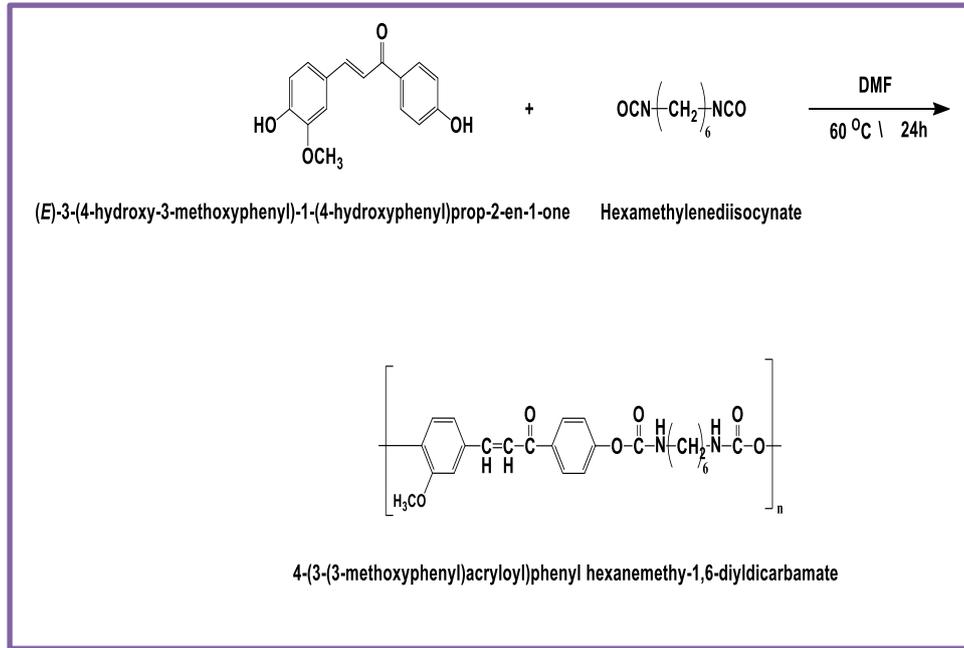
مخطط (11.2) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان V-T

9.4.2 تحضير بولي يوريثان V-H

4-(3-(4-methoxyphenyl)acryloyl)phenyl hexanemethy-1,6-diyldicarbamate

وضع (1.7 g , 6.3 mmol) من المونيمر CH-V المحضر سابقاً في دورق دائري وتحت جو من النيتروجين وأضيف اليه (1.059 g , 5.7 mmol) من المركب HDI و 10 mL من DMF , صعد مزيج التفاعل ارجاعيا عند 60°C مع التحريك المستمر يلاحظ تكون مادة جيلاتينية يضاف بعد ذلك 10 mL من DMF ويترك مزيج التفاعل لمدة 24 h بعد أنتهاء التفاعل , يترك لحين ظهور راسب ثم يرشح ويغسل بالميثانول لعدة مرات. يترك ليحجف في الفرن المفرغ من الهواء بدرجة حرارة 40°C لمدة

4h فيتكون راسب لونه بني فاتح كما في المخطط (12.2) وقيست درجه أنصهاره وكانت (240 °C) يحصل تفكك للبوليمر [123].



المخطط (12.2) : يوضح خطوات تحضير البولي يوريثان V-H

5.2 تحضير جسيمات الفضة النانوية بطريقة Sol-gel

Preparation of silver nanoparticles by sol-gel method

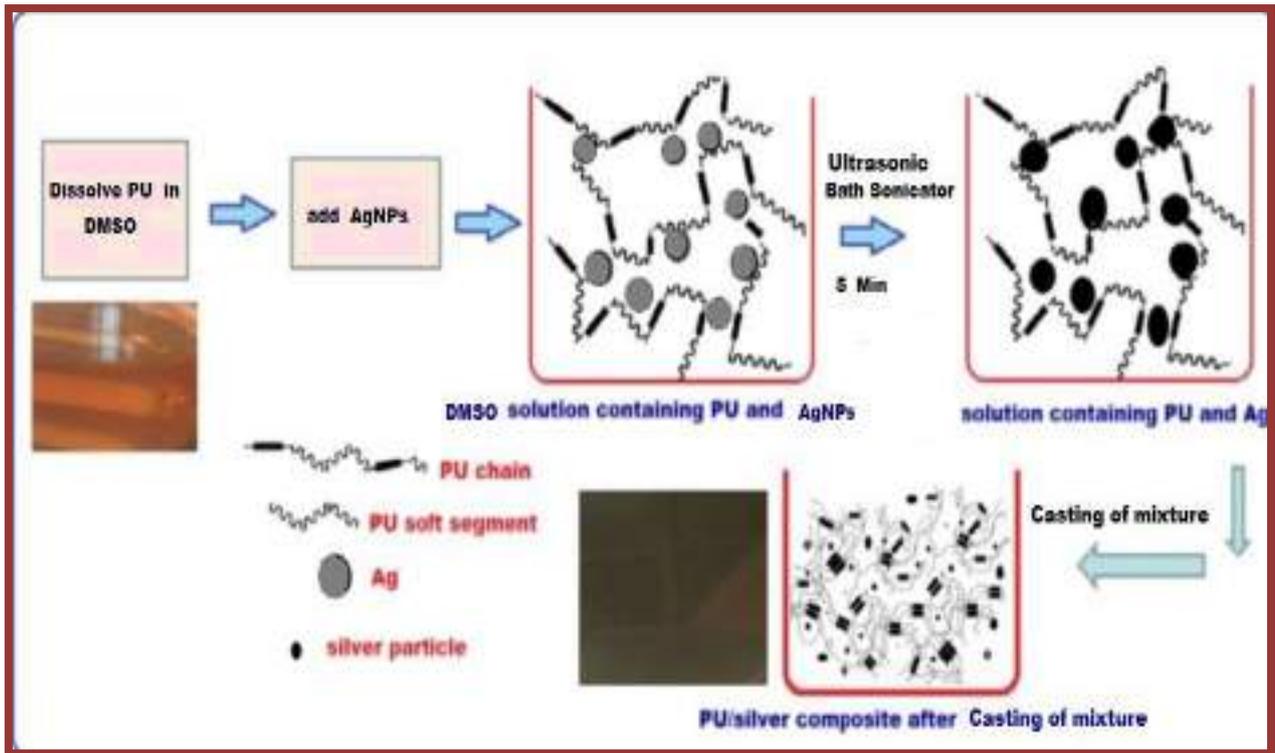
وضع (0.001 M , 0.17 g) من نترات الفضة $AgNO_3$ في ورق مخروطي وأضيف اليه (100 mL) ماء مقطر لا أيوني . وسخن المحلول بدرجة حرارة (90-95 °C) مع التحريك المستمر. عندما يصل المحلول الى حد الغليان يتم إضافة (100 mL) من سترات الصوديوم Tri Sodium Citrate المحضر من إضافة (0.01 M , 0.26 g) الى 100 ml من الماء المقطر اللايوني ببطيء تستغرق عملية الإضافة عشر دقائق نلاحظ تغير المحلول من عديم اللون الى الأصفر الشاحب بعد الانتهاء من عملية الإضافة نضع المحلول في حمام مائي بارد لتبريد المحلول بعد ذلك يضاف قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH 10%) مع التحريك المستمر الى ان تصل الدالة الحامضية الى (11 – 10). ثم يرشح المحلول بجهاز الطرد المركزي Centrifuge machine بسرعة (5000 rpm) مدة عشر دقائق لكل دورة باستخدام عبوات بلاستيكية ذات سعة (1 mL) ثم جمعت المادة وأضيف لها ماء لا أيوني ووضعت مرة أخرى في جهاز الطرد المركزي وكررت عملية الفصل مرتين لغسل الناتج للتخلص

من الأيونات الذائبة غير المتفاعلة وبعدها وضع الناتج بدرجة حرارة الغرفة لمدة يومين حتى يجف وبعيدا عن الضوء بعد ذلك جمعت المادة وكانت بشكل مسحوق أسود اللون [124].

6.2 تشويب بعض بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة

Doping of some prepared chalcone polyurethane polymers

تم اعتماد طريقة إضافة البوليمر الى محلول المادة المشوبة [72] وذلك من خلال أذابه (0.05 g) من بعض البوليمرات بولي يوريثان (B-T , V-T , V-M) المحضرة اعلاه في (1 mL) من DMSO . بعد ذلك يذاب (0.1 g) من كلوريد الصوديوم في ماء مقطر ويضاف الى محلول البوليمر المحضر . ويضاف بعد ذلك (0.1 g) من الفضة النانوية المحضرة. ثم يوضع المزيج في جهاز الموجات فوق الصوتية (Bath Sonicator) لمدة خمس دقائق الى ان يصبح المزيج متجانسا ، يوضع قطرات من المزيج على سلايد زجاجي ويترك الى ان يتطاير المذيب وبذلك يكون جاهز للقياسات الكهربائية كما في المخطط (13.2) [125] .



المخطط (13.2): خطوات التفاعل المتعلقة بتوليد جسيمات الفضة في خليط من مادة البولي يوريثان [119]



الفصل الثالث

Chapter three

النتائج والمناقشة

RESULTS AND

DISCUSSION

1.3 تشخيص المركبات المونيمرية والبوليمرية

Characterization of monomeric and polymeric compounds

1.1.3 اطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectrum (FT-IR)

سجلت أطياف تحت الحمراء للمركبات المونيمرية المحضرة حيث وجد طيف FT-IR للمونيمر (CH-A) يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد الاتساعي (3325 cm^{-1}) يدل على وجود مجموعة (OH) الظاهرة في تركيب المركب الناتج. في حين ان ظهور حزمة ضعيفة عند تردد (3030 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-H) الاروماتية وكذلك حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد (1639 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=O) الكيتونية. وظهر حزمة اخرى ضعيفة عند التردد (1512 cm^{-1}) تعود لتذبذب الاتساعي لمجموعة (C=C) الاروماتية وكذلك ظهور حزمة قوية اخرى عند التردد (1593 cm^{-1}) تعود للتردد الاتساعي لمجموعة (C=C) الاليفاتية. وظهر حزمة عند التردد الانحنائي (829 cm^{-1}) تعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية. [126] كما في الشكل (1.3) والجدول (1.3).

طيف FT-IR للمونيمر (CH-B) يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد (3344 cm^{-1}) تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة (OH) الظاهرة في تركيب المركب الناتج. في حين ان ظهور حزمة ضعيفة عند تردد (3024 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-H) الاروماتية و حزمة امتصاص عند تردد (1647 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=O) الكيتونية و ظهور حزمة امتصاص حادة عند تردد (1446 cm^{-1}) لتذبذب الاتساعي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الأروماتية و (1604 cm^{-1}) تعود لمجموعة (C=C) الاليفاتية و ظهور حزمة عند التردد ($751 - 829 \text{ cm}^{-1}$) لتذبذب الانحنائي الذي يعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية. [127] كما في الشكل (2.3) والجدول (1.3).

طيف FT-IR للمونيمر (CH-V) يظهر حزمة امتصاص قوية وعريضة عند تردد (3332 cm^{-1}) تعود لتذبذب الاتساعي لمجموعة (OH) الظاهرة في تركيب المركب الناتج. في حين ظهور حزمة ضعيفة جدا عند تردد (3030 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-H) الاروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص تعود إلى (C-H) الأليفاتية عند تردد ($2835 - 2962 \text{ cm}^{-1}$) وكذلك حزمة امتصاص عند (1641 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=O) الكيتونية و ظهور حزمة امتصاص حادة عند تردد ($1465 - 1591 \text{ cm}^{-1}$) تعود لتذبذب الاتساعي لمجموعة (C=C) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة عند التردد (1604 cm^{-1}) تعود لتذبذب الاتساعي لمجموعة (C=C) الاليفاتية و ظهور حزمة جديدة عند التذبذب الانحنائي لأصرة

(C-H) العائدة لمجموعة (OCH₃) عند التردد (866 , 798 cm⁻¹) وظهور حزمة عند التردد الانحنائي (751- 829 cm⁻¹) الذي يعزى لمجموعة (C=C) الاروماتية . [128] الشكل (3-3) والجدول (1-3)

كذلك سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة ،حيث وجد طيف FT-IR للبوليمر (A-M) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3367cm⁻¹) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) مع أختفاء حزمة (OH) عند التردد (3400 cm⁻¹) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3028 cm⁻¹) تعود الى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الأنحنائي (813 cm⁻¹) تعود الى الاصرة (C=C) هذا يدل ان المركب اروماتي، كما أظهر الطيف حزمتان امتصاص متوسطة وضعيفة عند تردد (2900 cm⁻¹) الغير المتماثلة وكذلك (cm⁻¹) (2839) المتماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH₂) ،كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1307 cm⁻¹) . كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية عند التردد الاتساعي , (cm⁻¹) (1720 ,1674) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي تكون عريضة بسبب التاصر الهيدروجيني .كذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الانحنائي (1597cm⁻¹) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاليفاتية .كذلك ظهور حزمة متداخلة عند التردد (1508 cm⁻¹) تعزى الى مجموعة (C=C) الاروماتية ، وظهور حزمة متوسطة عند التردد (1230 cm⁻¹) تعود الى مجموعة (C-N) وظهور حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (756 cm⁻¹) العائدة ل (C-H) في CH₂ [129]. كما في الشكل (4-3) والجدول (2-3).

طيف FTIR للبوليمر (A-T) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3282cm⁻¹) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3032 cm⁻¹) تعود الى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الأنحنائي (813 cm⁻¹) تعود الى الاصرة (C=C) كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (2920 cm⁻¹) المتماثلة وكذلك (2858 cm⁻¹) الغير متماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH₃) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1296 cm⁻¹) . كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية متداخلة عند تردد (1647 cm⁻¹) , (1710 cm⁻¹) على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي. وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الاتساعي (1543cm⁻¹) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية كذلك ظهور حزمة عند التردد (1600 cm⁻¹) تعزى الى مجموعة (C=C) الاليفاتية ، وظهور حزمة عند التردد (1269 cm⁻¹) تعود الى مجموعة (C-N) [130] . وظهور حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (756 cm⁻¹) العائدة ل (C-H) في CH₃ [131] . كما في الشكل (5-3) والجدول (2-3).

طيف FTIR للبوليمر (A-H) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3414 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3070 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الانحنائي (829 cm^{-1}) تعود إلى الاصرة (C=C) كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (2924 cm^{-1}) , (2854 cm^{-1}) المتماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_2) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1253 cm^{-1}). كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية وعريضة بسبب التاصر الهيدروجيني متداخلة عند تردد (1651 cm^{-1}) , (1720 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي. وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الاتساعي (1573 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية . كذلك ظهور حزمة عند التردد (1616 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الالفاتية ، وظهر حزمة عند التردد (1215 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (C-N) . وظهر حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (705 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_2 [132]. كما في الشكل (3-6) والجدول (3-2).

طيف FT-IR للبوليمر (B-M) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3352 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) مع أختفاء حزمة (OH) عند التردد (3400 cm^{-1}) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3026 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الانحنائي (812 cm^{-1}) تعود إلى الاصرة (C=C) كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد (2900 cm^{-1}) المتماثلة وكذلك (2837 cm^{-1}) غير المتماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_2) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1307 cm^{-1}) . كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية عند (1678 cm^{-1}) , (1720 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي تكون عريضة بسبب التاصر الهيدروجيني، وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الانحنائي (1597 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الالفاتية. كذلك ظهور حزمة متداخلة عند التردد (1508 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية ، وظهر حزمة عند التردد (1230 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (C-N) وظهر حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (704 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_2 [132] . كما في الشكل (3.7) والجدول (3.2).

طيف FTIR للبوليمر (B-T) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3387 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3275 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الانحنائي (825 cm^{-1}) تعود إلى الاصرة (C=C) ، كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (2920 cm^{-1}) المتماثلة وكذلك

(2858 cm^{-1}) الغير متماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_3) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1280 cm^{-1}) . كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية متداخلة عند تردد (1654 cm^{-1}) (1735 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي. وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الاتساعي (1504 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية . كذلك ظهور حزمة عند التردد (1597 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=C) الاليفاتية ، وظهور حزمة عند التردد (1215 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-N) . وظهور حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (756 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_3 . كما في الشكل (8.3) والجدول (2.3).

طيف FTIR للبوليمر (B-H) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3317 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3026 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الأنحنائي (829 cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C=C) ، كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (2927 cm^{-1}) ، (2854 cm^{-1}) المتماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_2) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1257 cm^{-1}) . كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية وعريضة بسبب التاصر الهيدروجيني متداخلة عند تردد (1662 cm^{-1}) (1705 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي . وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الاتساعي (1573 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية . كذلك ظهور حزمة عند التردد (1620 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=C) الاليفاتية ، وظهور حزمة عند التردد (1215 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-N) . وظهور حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (705 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_2 [133] . كما في الشكل (9.3) والجدول (2.3).

طيف FT-IR للبوليمر (V-M) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3352 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) مع أختفاء حزمة (OH) عند التردد (3400 cm^{-1}) (أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3024 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الأنحنائي (813 cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C=C) ، كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد (2897 cm^{-1}) المتماثلة وكذلك (2835 cm^{-1}) غير المتماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_3) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1307 cm^{-1}) . كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية عند (1670 cm^{-1}) , (1750 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والامايدية على التوالي تكون عريضة بسبب التاصر الهيدروجيني وكذلك ظهور حزمة امتصاص ضعيفة عند تردد الانحنائي (1597 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاليفاتية . كذلك ظهور حزمة حادة

وقوية متداخلة عند التردد (1508 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=C) الاروماتية ، وظهر حزمة عند التردد (1230 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-N) وظهر حزمة ضعيفة عند التردد الانحنائي (756 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_3O [134]. كما في الشكل (10.3) والجدول (2.3).

طيف FTIR للبوليمر (V-T) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3292 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3076 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الأنحنائي (813 cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C=C) كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (2920 cm^{-1}) المتماثلة وكذلك (2856 cm^{-1}) الغير متماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_3) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1296 cm^{-1}). كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية متداخلة عند تردد (1696 cm^{-1}), (1705 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والاميدية على التوالي. وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الاتساعي ($1504-1597 \text{ cm}^{-1}$) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية. كذلك ظهور حزمة عند التردد (1649 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=C) الالفاتية ، وظهر حزمة عند التردد (1219 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-N). وظهر حزم اخرى ضعيفة عند التردد الانحنائي (756 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_3O , CH_3 . كما في الشكل (11.3) والجدول (2.3).

طيف FTIR للبوليمر (V-H) يظهر حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (3363 cm^{-1}) تعود إلى مجموعة (NH) التابعة لبولي يوريثان (NHCOO) أيضا ظهرت حزمة عند تردد (3066 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (CH) الأروماتية وكذلك ظهور حزمة امتصاص عند تردد الأنحنائي (837 cm^{-1}) تعود الى الاصرة (C=C) ، كما أظهر الطيف حزمة امتصاص عند تردد الاتساعي (2931 cm^{-1}) , (2854 cm^{-1}) المتماثلة تعود إلى مجموعة (C-H) الأليفاتية (CH_2) ، كما ظهرت حزمة لمجموعة (C-H) عند تردد الانحنائي (1257 cm^{-1}). كما اظهر وجود حزمة امتصاص قوية وعريضة بسبب التاصر الهيدروجيني متداخلة عند تردد (1662 cm^{-1}), (1739 cm^{-1}) تدل على مجموعة (C=O) الكيتونية والاميدية على التوالي. كما ظهرت حزمة امتصاص عند تردد (1161 cm^{-1}) الدالة على مجموعة (C-O)، وكذلك ظهور حزمة امتصاص حادة وقوية عند تردد الاتساعي (1504 cm^{-1}) تعزى إلى مجموعة (C=C) الاروماتية . كذلك ظهور حزمة عند التردد (1604 cm^{-1}) تعزى الى مجموعة (C=C) الالفاتية ، وظهر حزمة عند التردد (1203 cm^{-1}) تعود الى مجموعة (C-N). وظهر حزم اخرى ضعيفة عند التردد الانحنائي (729 cm^{-1}) , (975 cm^{-1}) العائدة ل (C-H) في CH_2 , CH_3O على التوالي [135]. كما في الشكل (12.3) والجدول (2.3).

جدول (1.3) : أهم حزم الامتصاص الظاهرة في اطياف الاشعة تحت الحمراء للمونيمرات المحضرة

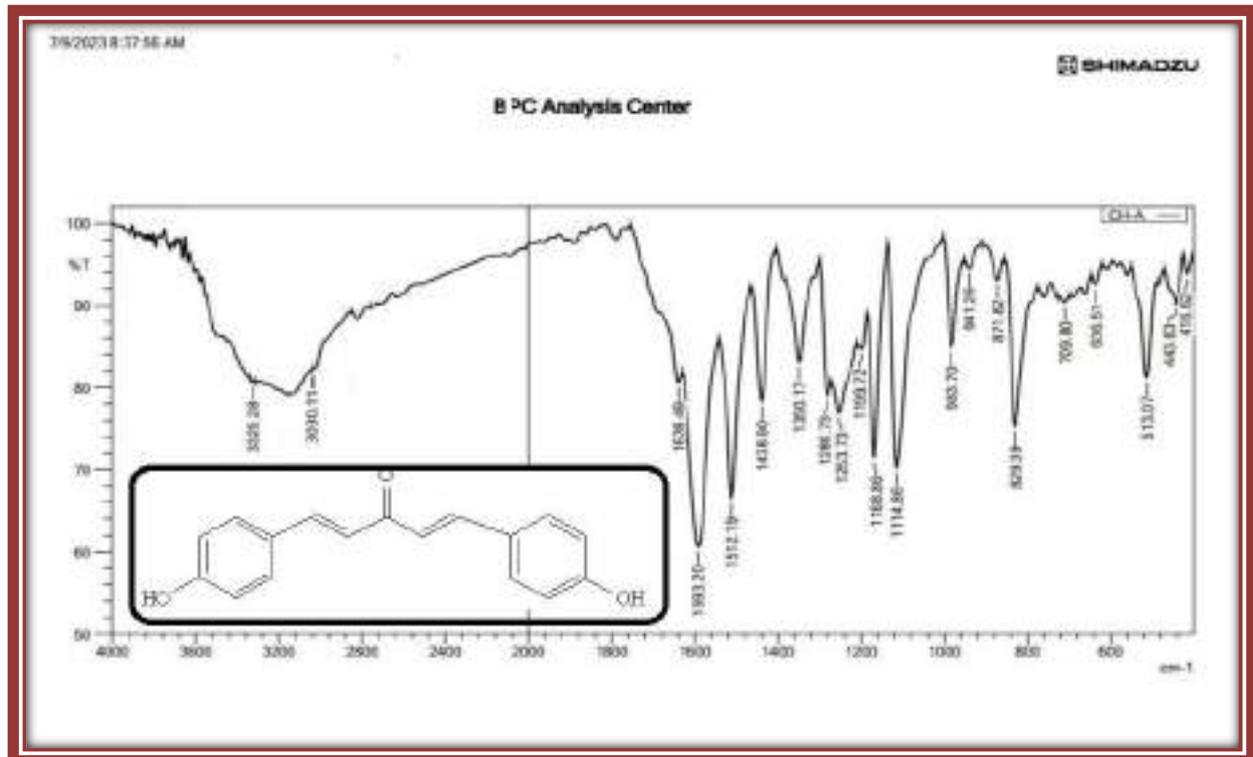
Monomers	OH str. cm^{-1}	C-H Arom Str cm^{-1}	C-H Aliph str. cm^{-1}	C=O str. cm^{-1}	C=C Arom str. cm^{-1}	C=C Aliph str. cm^{-1}	Other cm^{-1}
CH-A	3325	3030	-	1639	1512	1593	829 C=C Aromatic
CH-B	3344	3024	-	1647	1446-1562	1604	751-829 C=C Aromatic
CH-V	3332	3030	2835– 2962	1641	1591	1604	798-866 CH ₃ O

جدول (2.3) : أهم حزم الامتصاص الظاهرة في اطياف الاشعة تحت الحمراء لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة

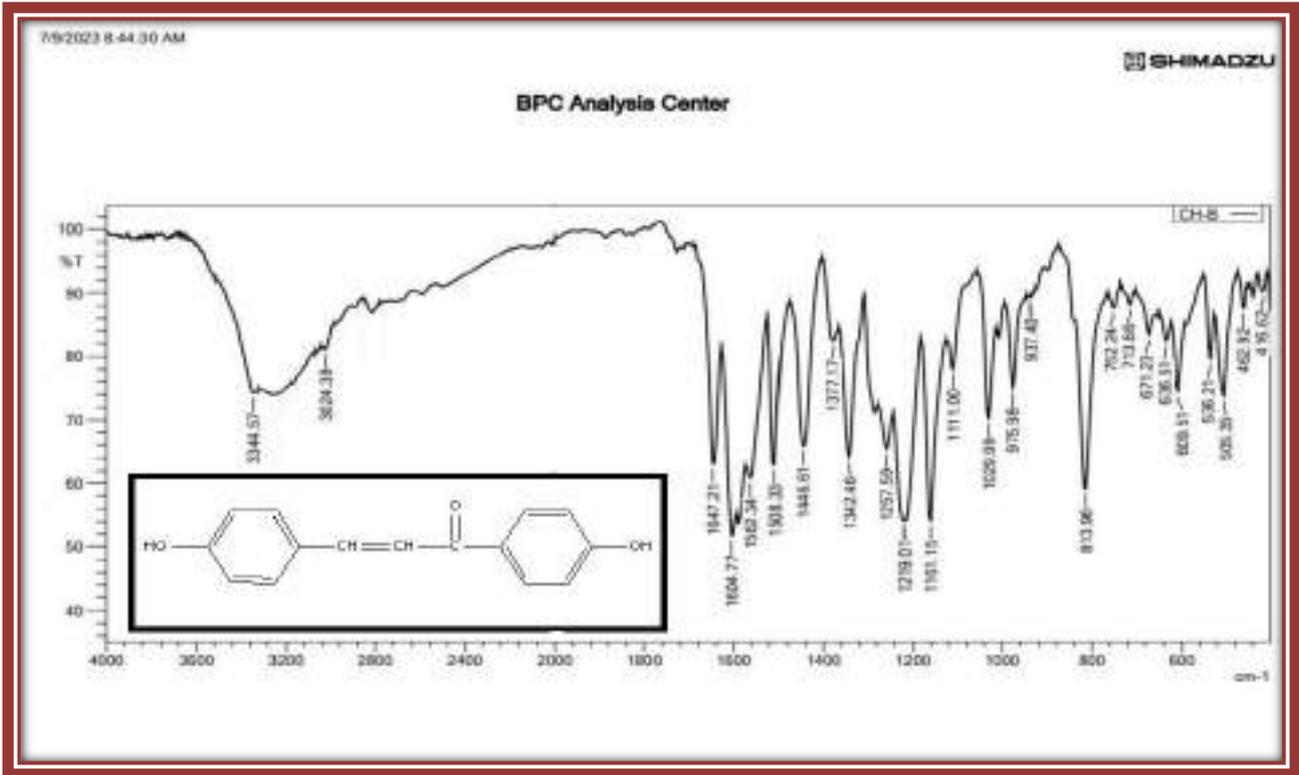
Polym ers	N-H str.	Ar-H str.	C-H str.	C=O str.	C=C arom str.	C=C aliph str.	C-N	C-H Bending	Other
A-M	3367	3028	2900 2829,	1720 1639 ,	1508	1597	1230	1307	813 C=C(bending) Aromatic 756(C-H) bending (CH ₂)
A-T	3282	3032	2920 2858,	1710 1647,	1543	1600	1219	1296	81 C=C(bending) Aromatic 756 (C-H) bending (CH ₃)
A-H	3348	3026	2924 2854,	1720 1651 ,	1543	1573	1215	1253	829 C=C(bending) Aromatic 705 (C-H) bending (CH ₂)
B-M	3352	3026	2902 2816 ,	1720 1647 ,	1508	1597	1230	1207	812 C=C(bending) Aromatic 752 (C-H) bending (CH ₂)
B-T	3387	3275	2920 2858 ,	1735 1654 ,	1504	1597	1215	1280	825 C=C(bending) Aromatic 756 (C-H) bending (CH ₃)
B-H	3317	3026	2927 2854 ,	1705 1662 ,	1573	1620	1215	1257	829 C=C(bending) Aromatic 775 (C-H) bending (CH ₃)

V-M	3352	3024	2897 ,2835	1750 1670 ,	1508	1597	1230	1250	813 C=C(bending) Aromatic 756 (C-H) bending (CH ₃ O)
V-T	3292	3076	2920 2856 ,	1705 1695 ,	1597	1649	1219	1298	813 C=C(bending) Aromatic 752 (C-H) bending (CH ₃ O)
V-H	3363	3066	2931 2854 ,	1739 1662 ,	1504	1604	1203	1257	837 C=C(bending) Aromatic 729 (C-H) bending (CH ₃)

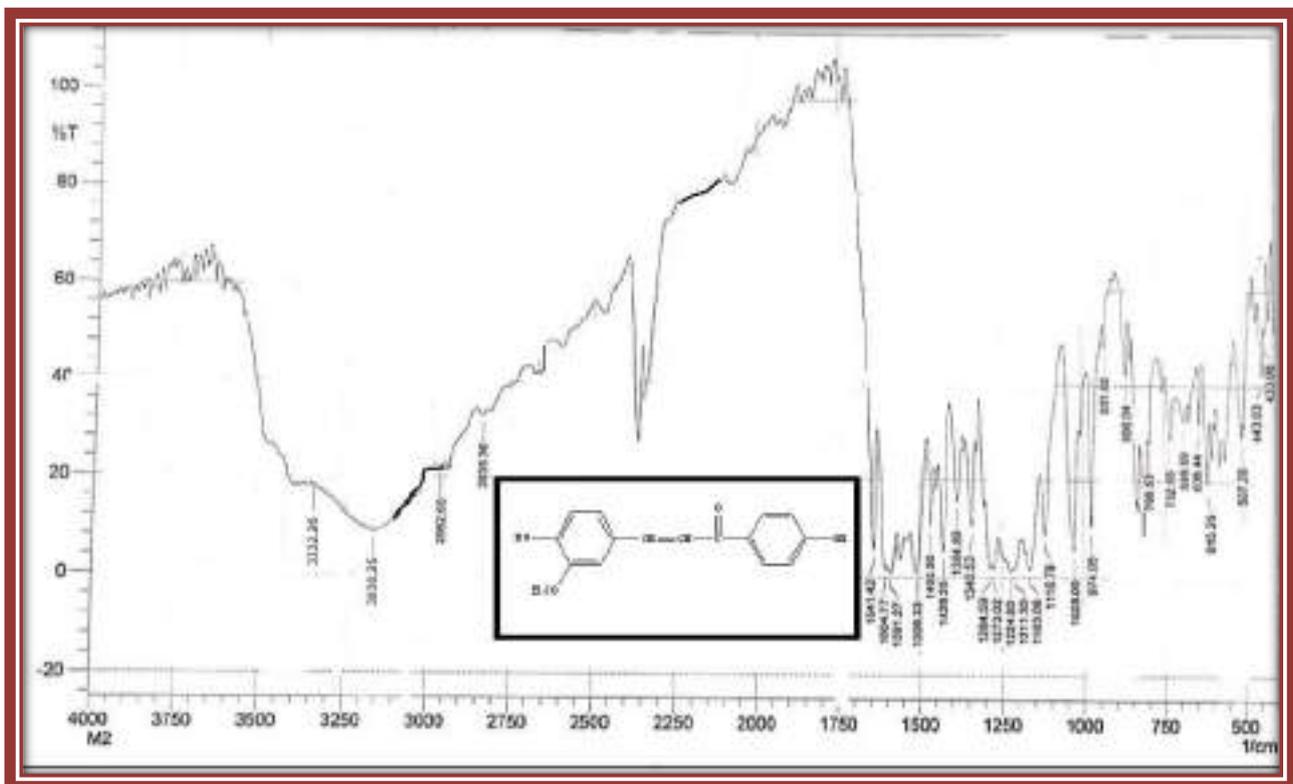
str =stretching , aliph= aliphatic arom= aromatic



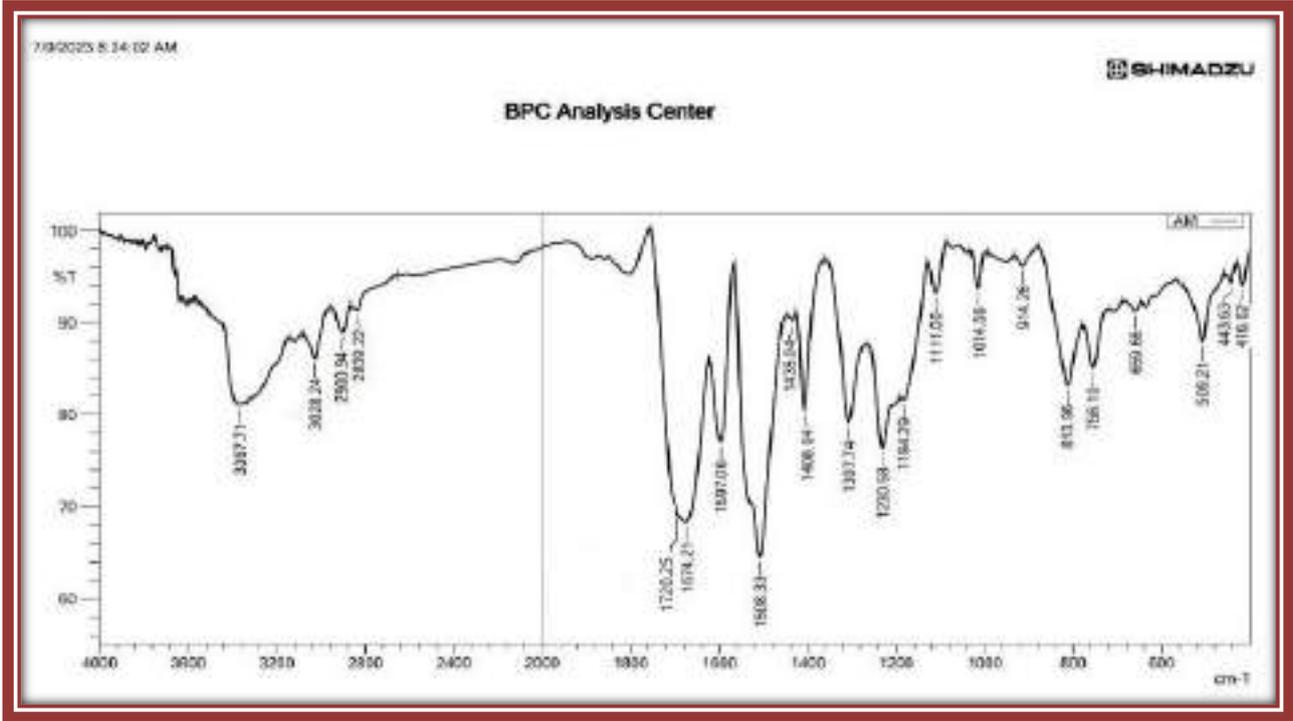
شكل (1.3) : طيف FT-IR للمونيمر CH-A



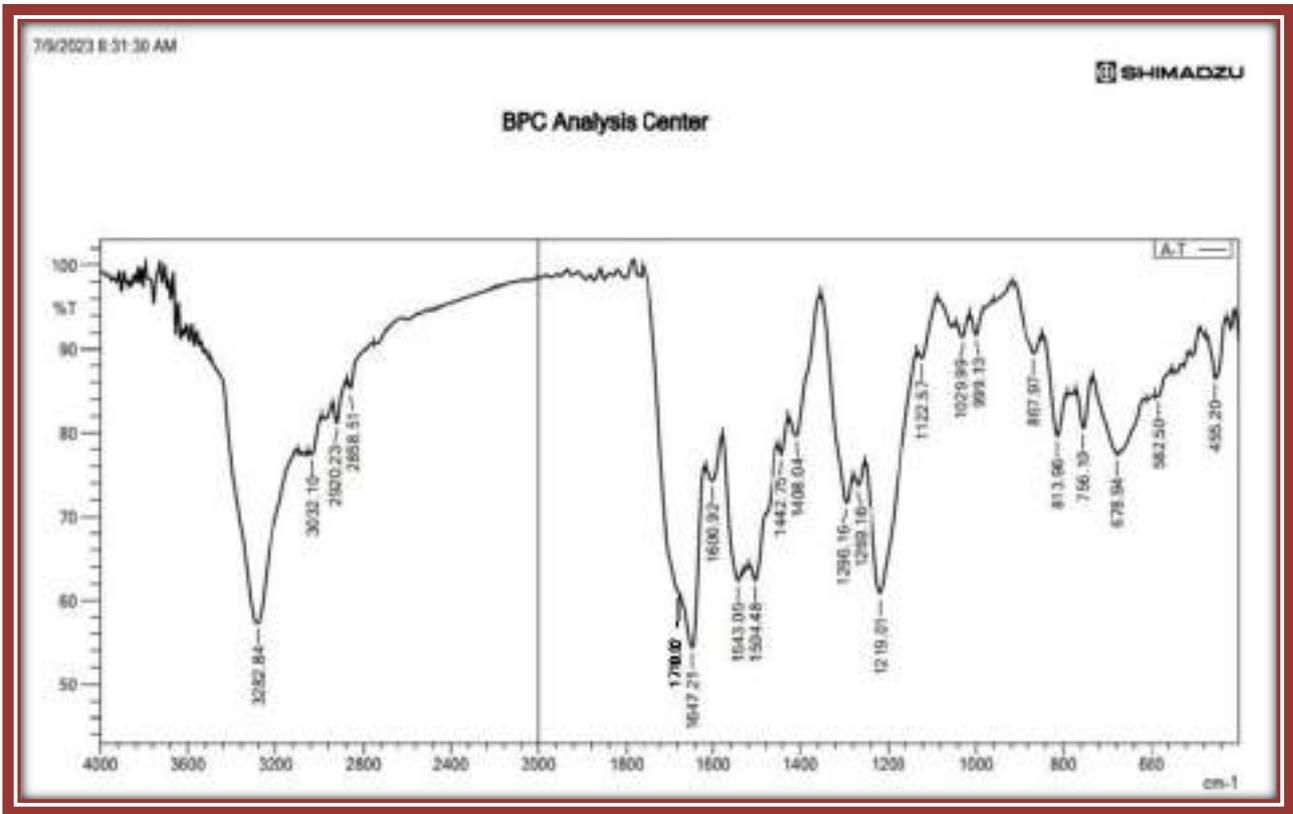
شكل (2.3) : طيف FT-IR للمونيمر CH-B



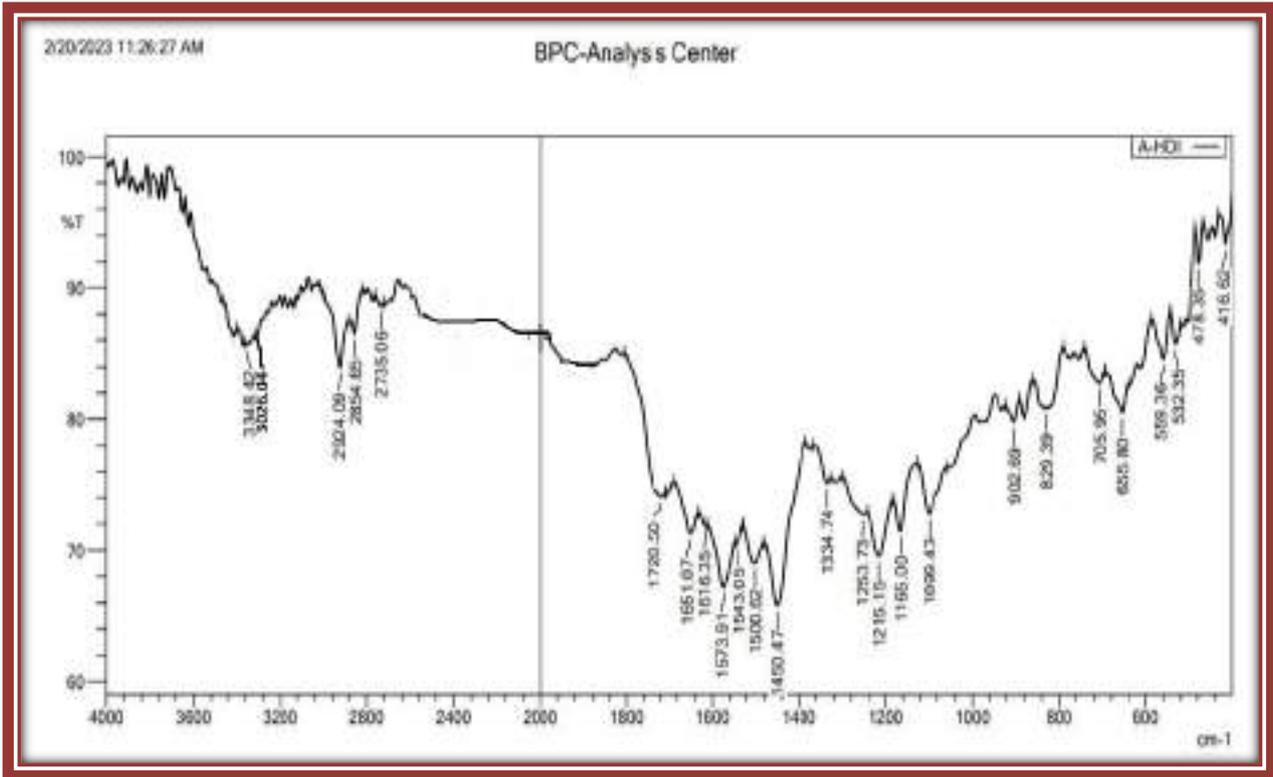
شكل (3.3) : طيف FT-IR للمونيمر CH-V



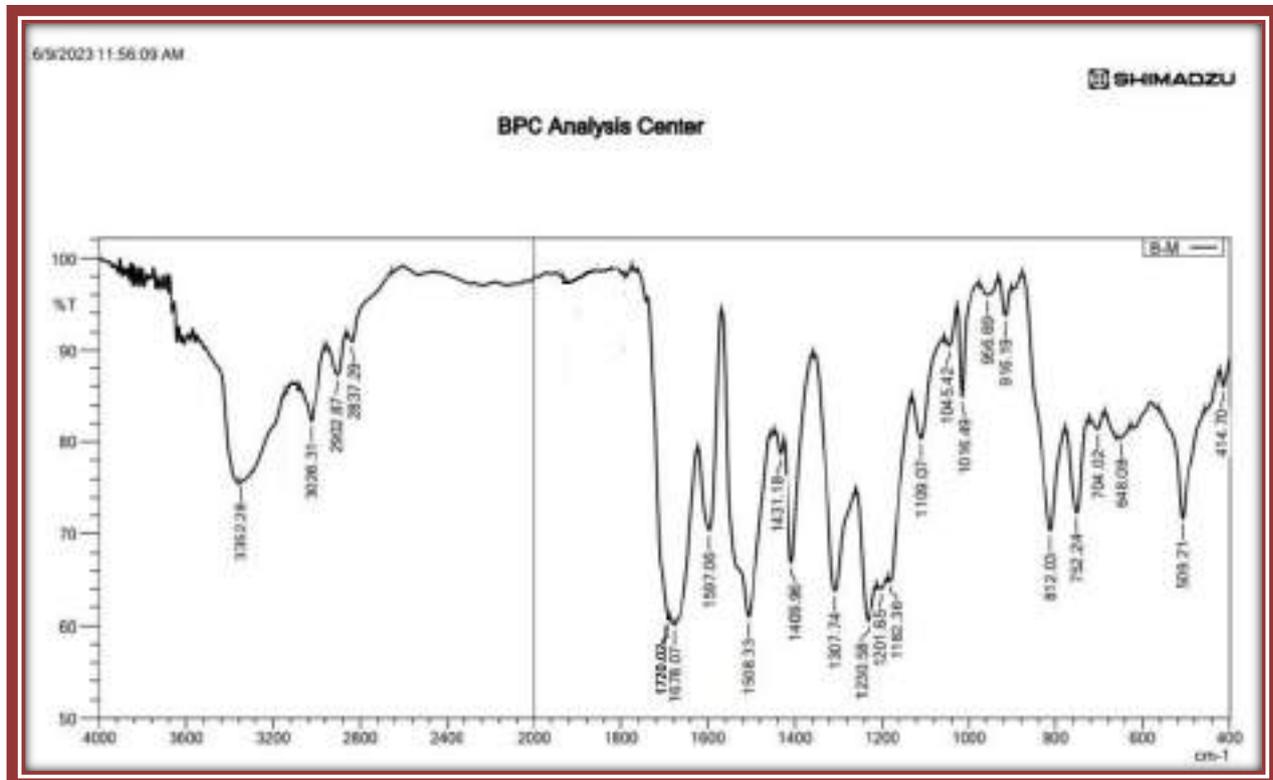
شكل (4.3) : طيف FT-IR للبوليمر A-M



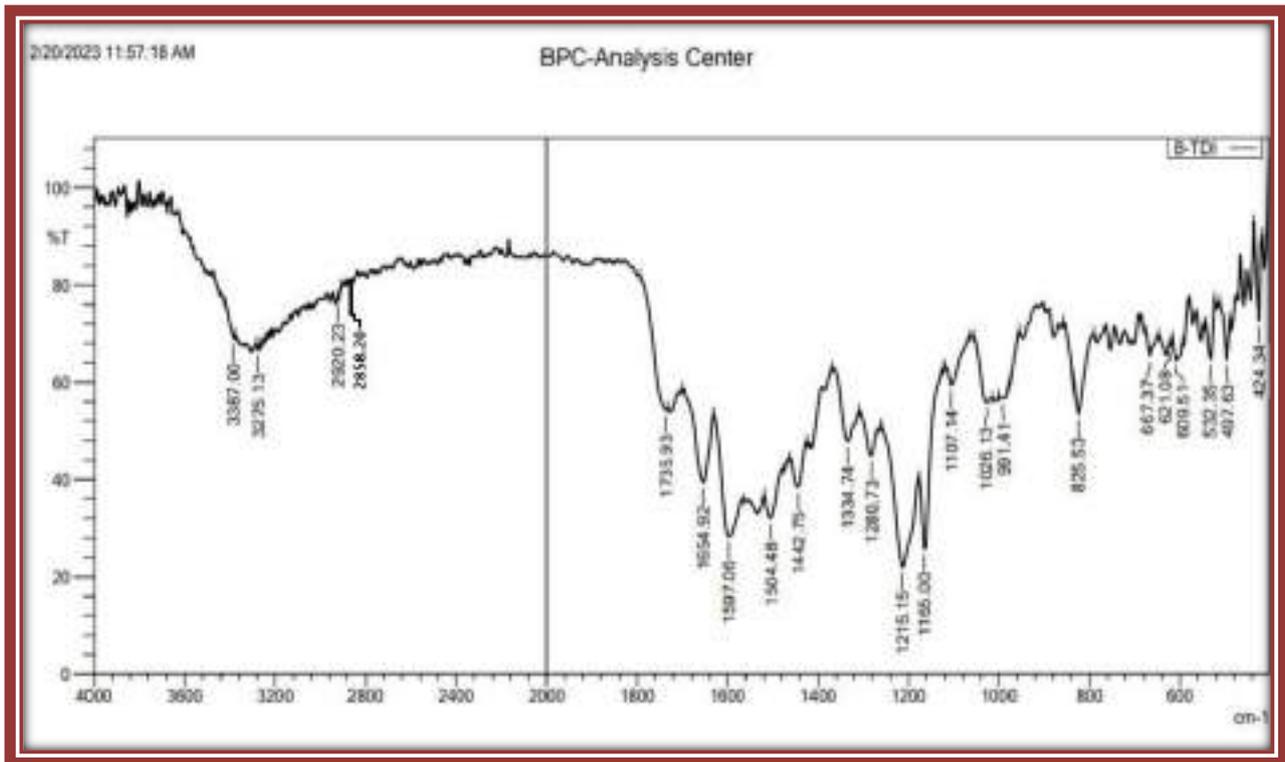
شكل (5.3) : طيف FT-IR للبوليمر A-T



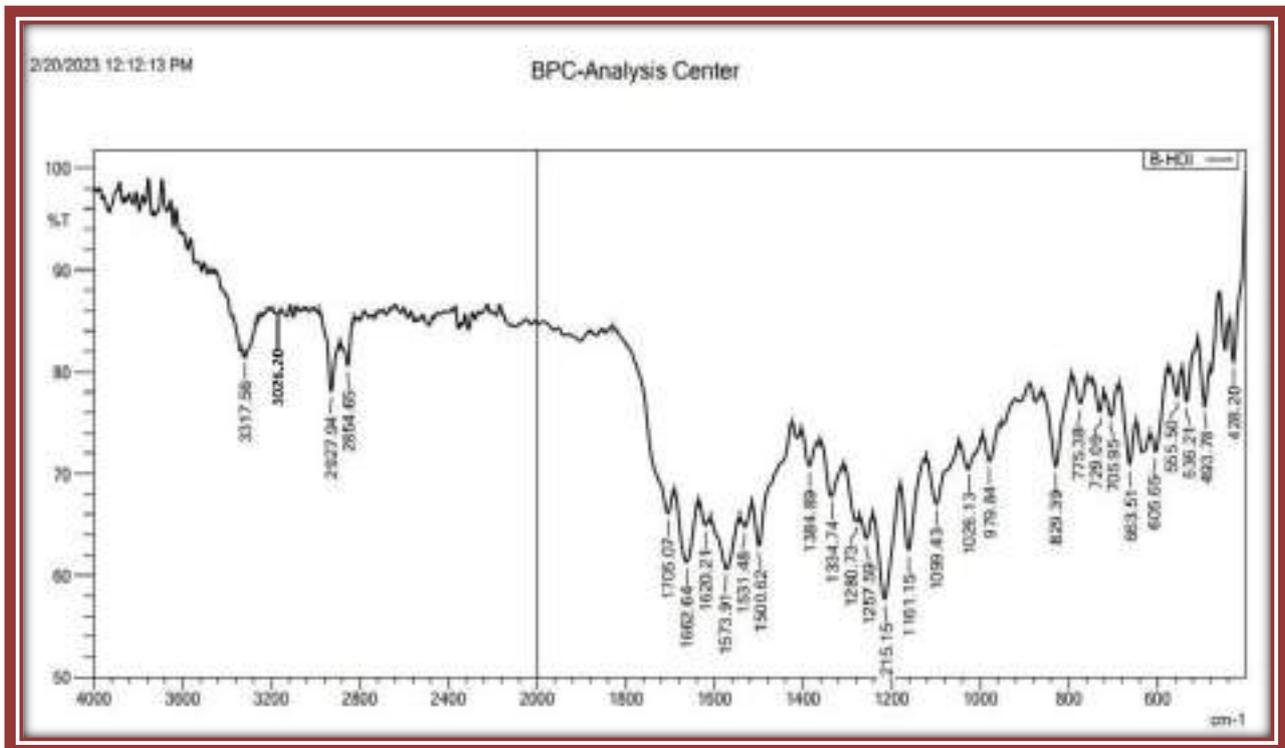
شكل (6.3) : طيف FT-IR للبوليمر A-H



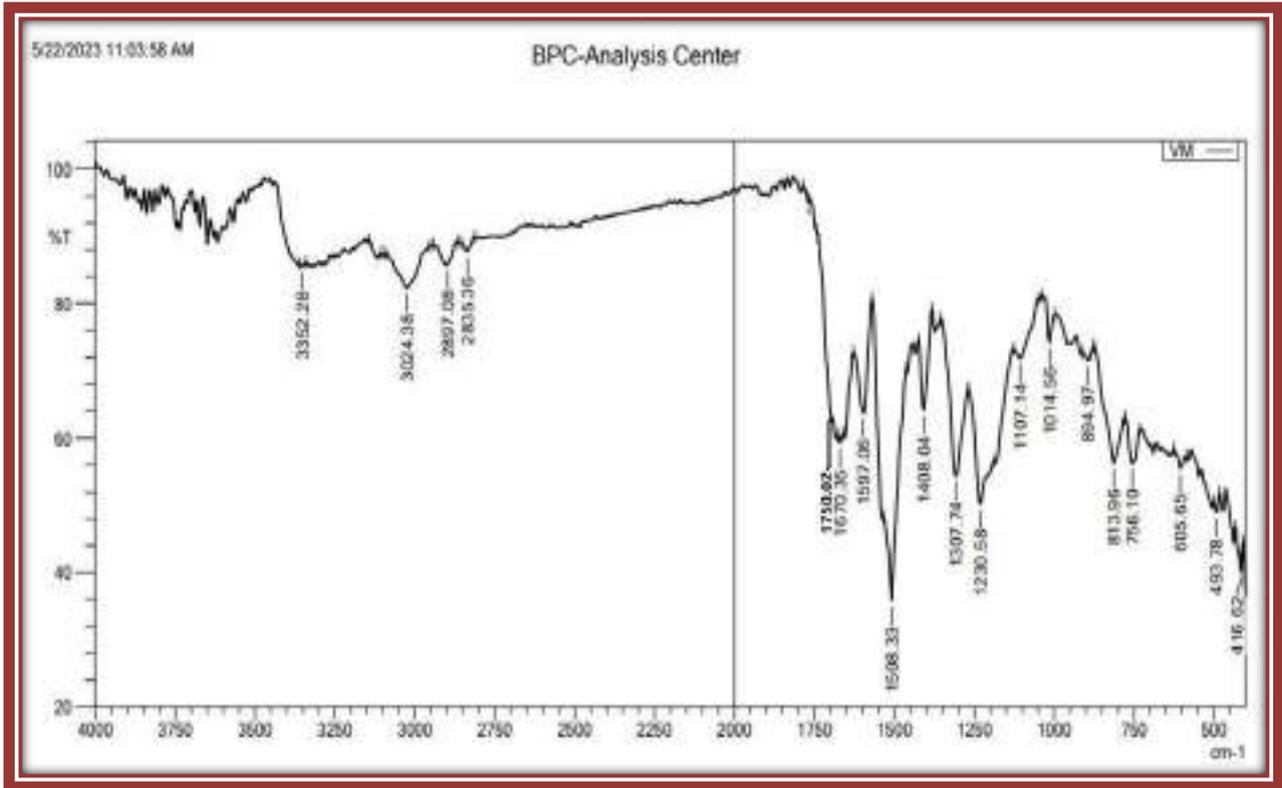
شكل (7.3) : طيف FT-IR للبوليمر B-M



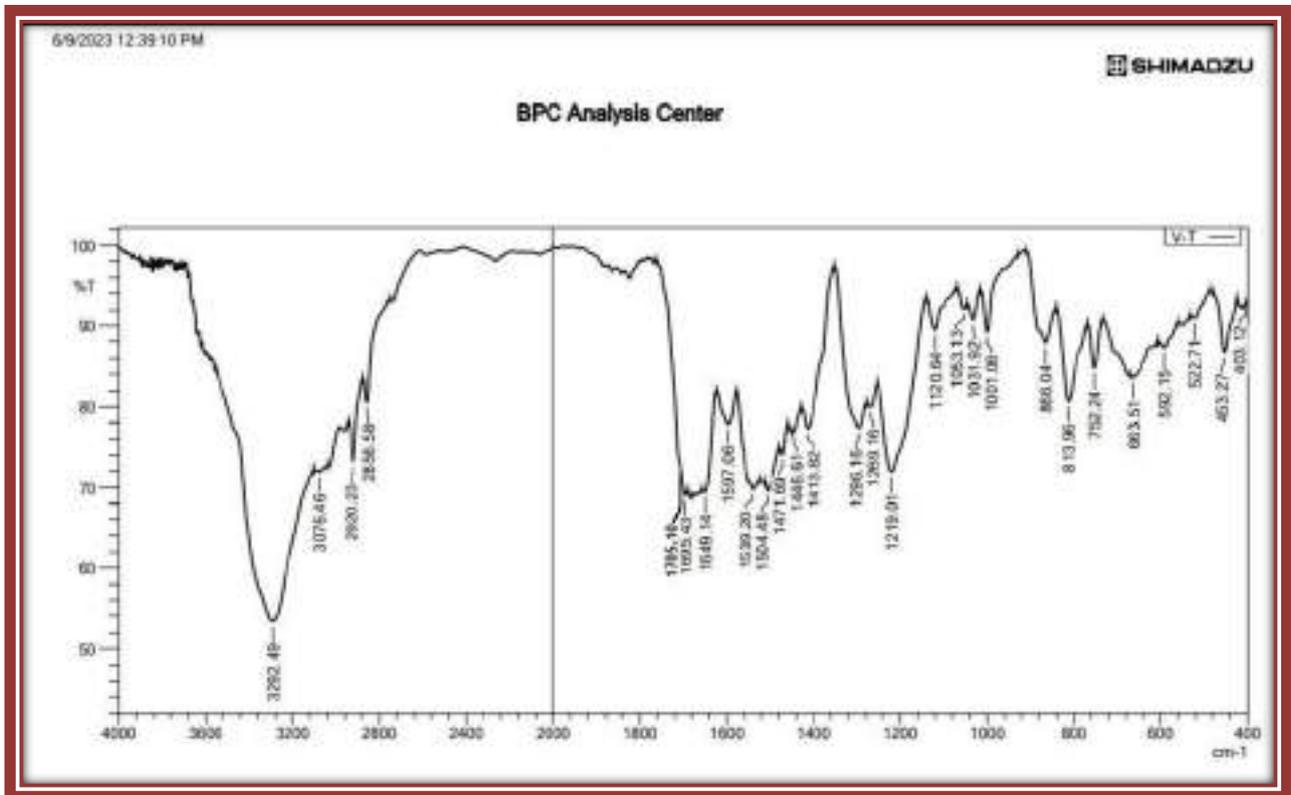
شكل (8.3) : طيف FT-IR للبوليمر B-T



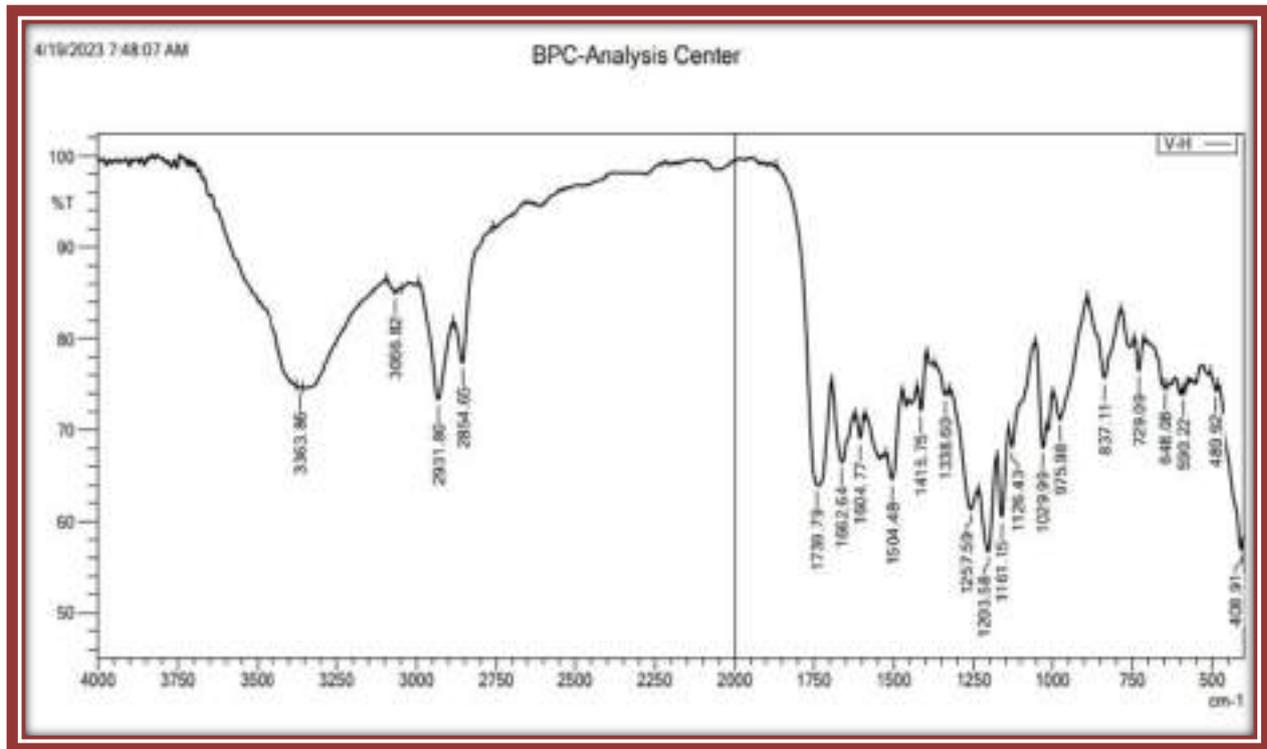
شكل (9.3) : طيف FT-IR للبوليمر B-H



شكل (10.3) : طيف FT-IR للبوليمر V-M



شكل (11.3) : طيف FT-IR للبوليمر V-T



شكل (12.3) : طيف FT-IR للبوليمر V-H

2.1.3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$

تشير جميع أطياف $^1\text{H-NMR}$ للمونيمرات والبوليمرات المحضرة الى وجود اشارتين للمذيب DMSO- d_6 الاشارة الأولى عند δ 2.5 ppm تعود لرنين بروتونات المذيب والثانية تعود للماء الموجود في المذيب عند δ 3.3 ppm.

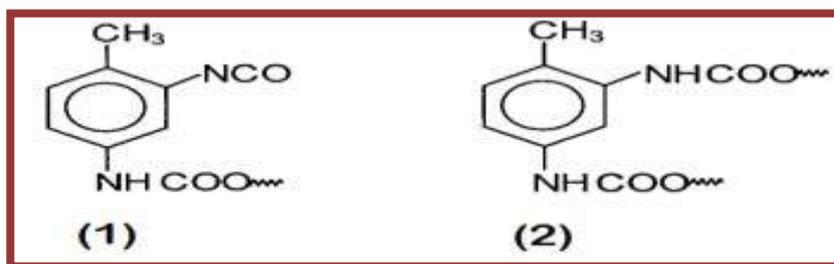
أظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ للمونيمر CH-A اشارة احادية تعود لبروتونات مجموعة (s,2H,OH) المتصلة بحلقة البنزين وبإزاحة كيميائية δ 10.09 ppm ، أما البروتونات الاروماتية الثمانية فضلاً عن التي تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة الاليفاتية (-HC=CH-, Ar-H, (m,12H)) تظهر كعدد من الاشارات المزدوجة وبإزاحات كيميائية δ 7.62 -7.68 ppm (m,4H) , δ 7.06 -7.16 ppm (m,4H) , δ 6.55 -6.88 ppm (m,4H) [136] [137] كما في الشكل (14.3) والجدول (3.3).

وأظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ للمونيمر CH-B اشارتين احادية تعود الى بروتونات مجموعة الهيدروكسيل (s,2H,OH) وبإزاحتين كيميائية δ 10.05 , 10.37 ppm المتصلة بحلقة البنزين ، أما البروتونات الاروماتية الثمانية فضلاً عن التي تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة الاليفاتية (m,10 H) , (-HC=CH-, Ar-H) تظهر كعدد من الاشارات المزدوجة وبإزاحات كيميائية δ 8.05-8.03 ppm

الشكل (15.3) والجدول (3.3) .
 (d,2H) ppm , 7.59 -7.72 (m,4H) δ 6.82-6.89 ppm , (m,4H) [138] [139] كما في

وأظهر طيف ¹H-NMR للمونيمر CH-V أشارتين احادية تعود لبروتونات مجموعة الهيدروكسيل (s,2H,OH) وبإزاحة كيميائية 10.38 , 9.77 ppm δ المتصلة بحلقة البنزين ، وكذلك أعطى إشارة احادية تعود لثلاث بروتونات مجموعة (s,3H,OCH₃) وبإزاحة كيميائية 3.87 ppm δ أما البروتونات الاروماتية السبعة فضلا عن تلك التي تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة الاليفاتية ((m,9H) , Ar-H , -HC=CH-) تظهر كعدد من الاشارات المزدوجة وبإزاحات كيميائية ppm 8.05 -8.08 (d,2H) ppm , 7.39 -7.84 (m,4H) ppm , 7.25 -7.26 (d,1H) ppm , 6.81-6.97 (m,2H) [140] كما في الشكل (16.3) والجدول (3.3) .

كذلك تم توضيح أطياف ¹H-NMR لبعض بوليمرات البولي يوريثان (A-T , B-T , V-T) المحضرة من التلوين داي ايزوسيانات مع المونيمرات الجالكونية ثنائية الهيدروكسيل في DMSO-d₆ كما في الاشكال (17.3) ، (18.3) ، (19.3) بشكل عام قد لوحظ وجود اشارتين عند (δ= 2.199 , 1.98 ppm) تعزى الى مجموعة المثلث الموجودة على الحلقة الاروماتية ، هناك اثنان من التراكيب الاروماتية نتوقع عدم ظهور تفاعلات جانبية [141]–[143] . كذلك لوحظ ظهور اشارتين في منطقة down filed عند الازاحة الكيميائية 9.94 ppm ، 8.89 δ= وهذا دليل واضح على وجود مجموعتين من الروابط الاميدية N-H في الحلقة الاروماتية لمركب TDI . كذلك لوحظ ظهور بروتونات الحلقة الاروماتية وبروتونات الرابطة الاولفينية عند الازاحة الكيميائية التي تتراوح بين 8.43 – 6.32 ppm δ= وكذلك لوحظ الاشارة المفردة تعود لبروتونات مجموعة الميثوكسي CH₃O عند الازاحة الكيميائية 4.47 ppm δ= التي ترتبط مباشرة بالحلقة الاروماتية من الفانيلين في الجالكون المحضر. وهذا يثبت ان تفاعلات البلمرة قد حدثت بنجاح وان مجموعة الامايد NHCOO قد تكونت بالفعل في سلسلة البوليمرات كما في الشكل (13.3) :



الشكل (13.3) :بوضح الروابط الاميدية N-H في الحلقة الاروماتية للمركب TDI

كذلك تم اختبار قابلية ذوبان البوليمرات الناتجة في المذيبات العضوية شائعة الاستخدام مثل Acetone , Methanol , DMF , DMSO , أظهرت النتائج أن بوليمرات (A-H ، B-H ، V-H) غير قابلة للذوبان في المذيبات القطبية وبوليمرات (A-T ، B-T ، V-T) لها القابلية على الذوبان بشكل جيد في بعض المذيبات القطبية مثل (DMSO ، DMF) . ان ذوبان البوليمر V-T المحتوي على مركب TDI أعلى من ذوبان البوليمر المحتوية على مركب HDI بسبب وجود مجموعة الميثوكسي المرتبطة بالحلقة الاروماتية مما يؤدي إلى زيادة استقطاب هذا البوليمر . وبسبب عدم ذوبان البوليمرات التي تحتوي على HDI في المذيب DMSO ، فإن لا يمكن قياس اطياف الرنين المغناطيسي النووي الخاص بها .

أظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر A-T اشارتين احادية احدهما تعود لبروتونات مجموعة (s,1H,N-Ha) وبإزاحة كيميائية δ 9.2 ppm والاشارة الثانية تعود لمجموعة (s,1H,N-Hb) وبإزاحة كيميائية δ 8.89 ppm التابعة للبولي يوريثان NHCOO ، مع اختفاء مجموعة OH عند ازاحة δ 10.38 ppm وكذلك أعطى اشارتين متعددة تعود لثلاث بروتونات (m,3H,CH₃) عند ازاحة كيميائية δ 2.14 ppm والاخرى (m,3H,CH₃) عند ازاحة كيميائية δ 1.98 ppm أما البروتونات الاروماتية فضلا عن التي تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة الاليفاتية (m,15H,Ar-H,-HC=CH-) تظهر كعدد من الاشارات المزدوجة وبإزاحات كيميائية ما بين δ 6.32-8.43 ppm كما في الشكل (17.3) والجدول (4.3).

وأظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر B-T اشارتين احادية احدهما تعود لبروتونات مجموعة (s,1H,N-Ha) وبإزاحة كيميائية δ 9.41 ppm والاشارة الثانية تعود لمجموعة (s,1H,N-Hb) وبإزاحة كيميائية δ 9.12 ppm التابعة للبولي يوريثان NHCOO ، مع اختفاء مجموعة OH عند ازاحة δ 10.38 ppm وكذلك اعطى اشارتين متعددة تعود لثلاث بروتونات (m,3H,CH₃) عند ازاحة كيميائية δ 2.21 ppm والاخرى (m,3H,CH₃) عند ازاحة كيميائية δ 2.61 ppm أما البروتونات الاروماتية فضلا عن التي تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة الاليفاتية (m,13H,Ar-H,-HC=CH-) تظهر كعدد من الاشارات المزدوجة وبإزاحات كيميائية ما بين δ 6.82-8.61 ppm كما في الشكل (18.3) والجدول (4.3).

وأظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر V-T اشارتين احادية احدهما تعود لبروتونات مجموعة (s,1H,N-Ha) وبإزاحة كيميائية δ 9.02 ppm والاشارة الثانية تعود لمجموعة (s,1H,N-Hb) وبإزاحة كيميائية δ 8.99 ppm التابعة للبولي يوريثان NHCOO ، مع اختفاء مجموعة OH عند ازاحة δ 10.38 ppm وكذلك اعطى اشارتين متعددة تعود لثلاث بروتونات (m,3H,CH₃) عند ازاحة كيميائية δ 2.14 ppm والاخرى (m,3H,CH₃) عند ازاحة كيميائية δ 1.88 ppm كذلك أعطى اشارة احادية تعود لبروتونات مجموعة (s,3H,OCH₃) عند ازاحة كيميائية δ 4.74 ppm أما البروتونات الاروماتية فضلاً عن التي

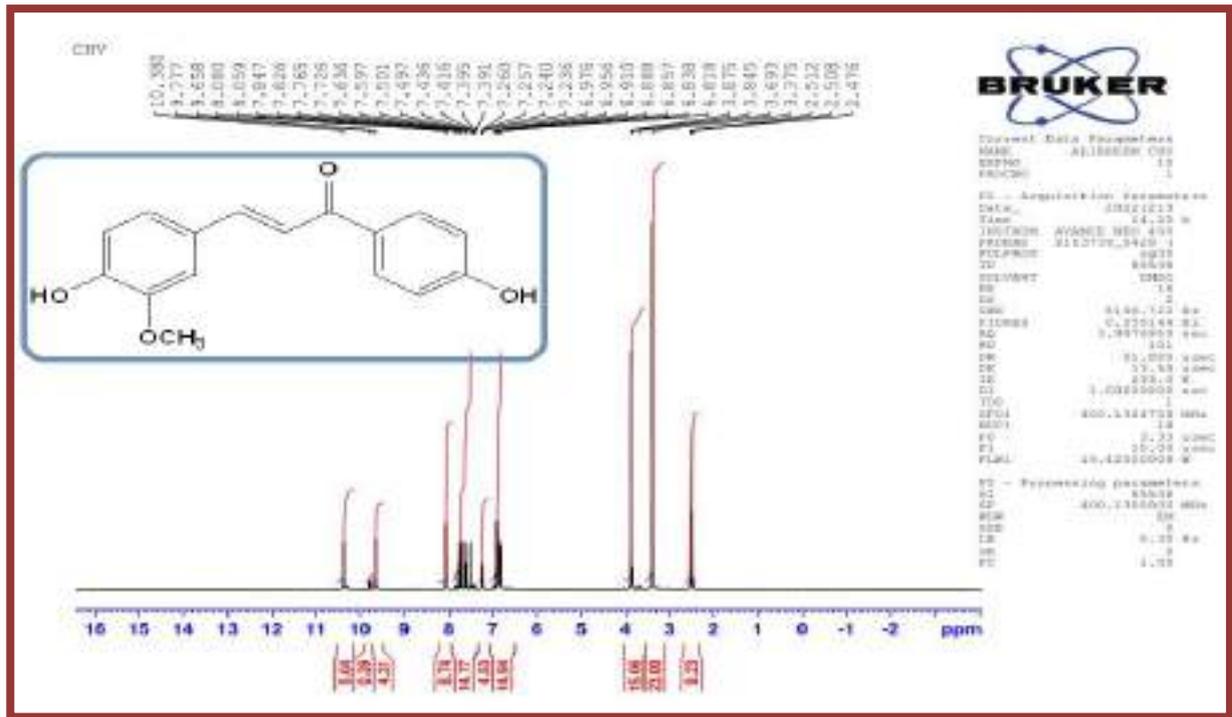
تعود إلى بروتونات الاصرة المزدوجة الالفاتية (m,12H,Ar-H,-HC=CH-) تظهر كعدد من الاشارات المزدوجة وبإزاحات كيميائية ما بين 6.32-8.43 ppm δ كما في الشكل (19.3) والجدول (4.3).

الجدول(3.3) : يوضح قيم الازاحات الكيميائية $^1\text{H-NMR}$ لبروتونات المونيمرات المحضرة

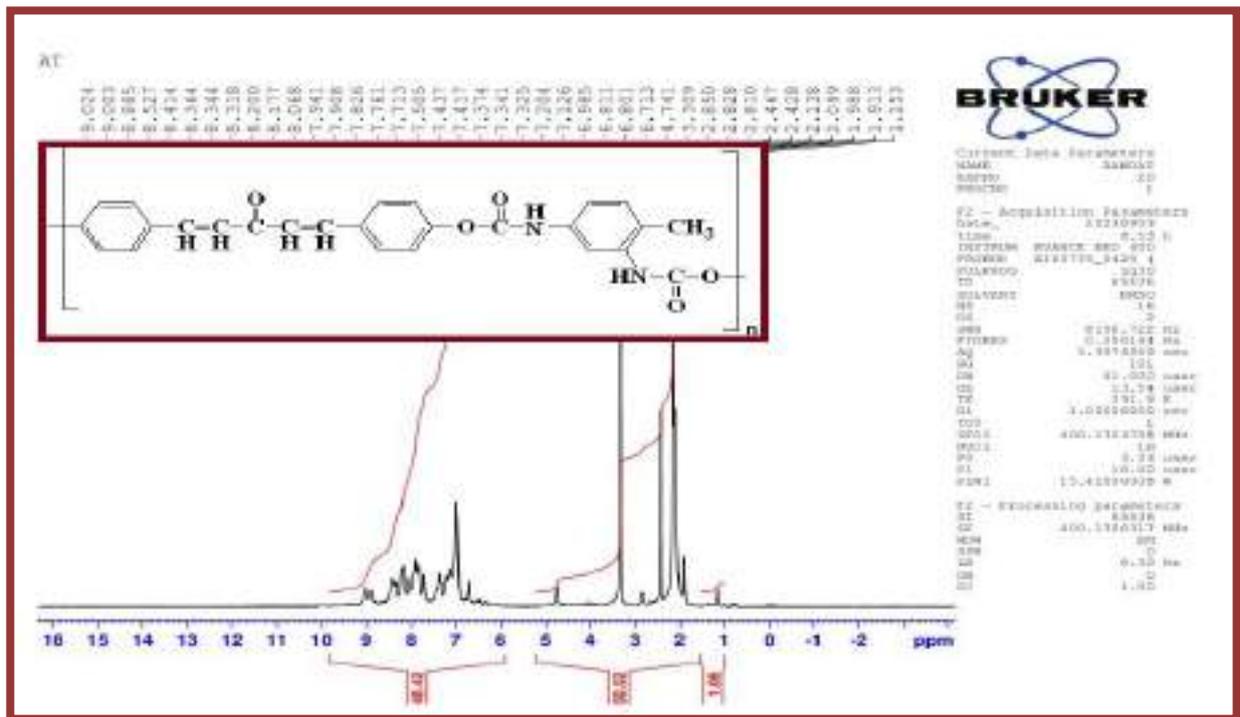
Monomers	Chemical shifts δ (ppm)
CH – A	10.09 (s,2H,OH) 6.55-7.68 (m,12H,Ar-H,-CH=CH-)
CH – B	10.05 , 10.37 (s,2H,OH) 6.89-8.05 (m,10H,Ar-H,-CH=CH-)
CH – V	9.77 , 10.38 (s, 2H,OH) 6.81-8.08 (m,9H,Ar-H,CH=CH) 3.87 (s, 3H ,OCH ₃)

الجدول (4.3) : يوضح قيم الازاحات الكيميائية $^1\text{H-NMR}$ لبروتونات بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة

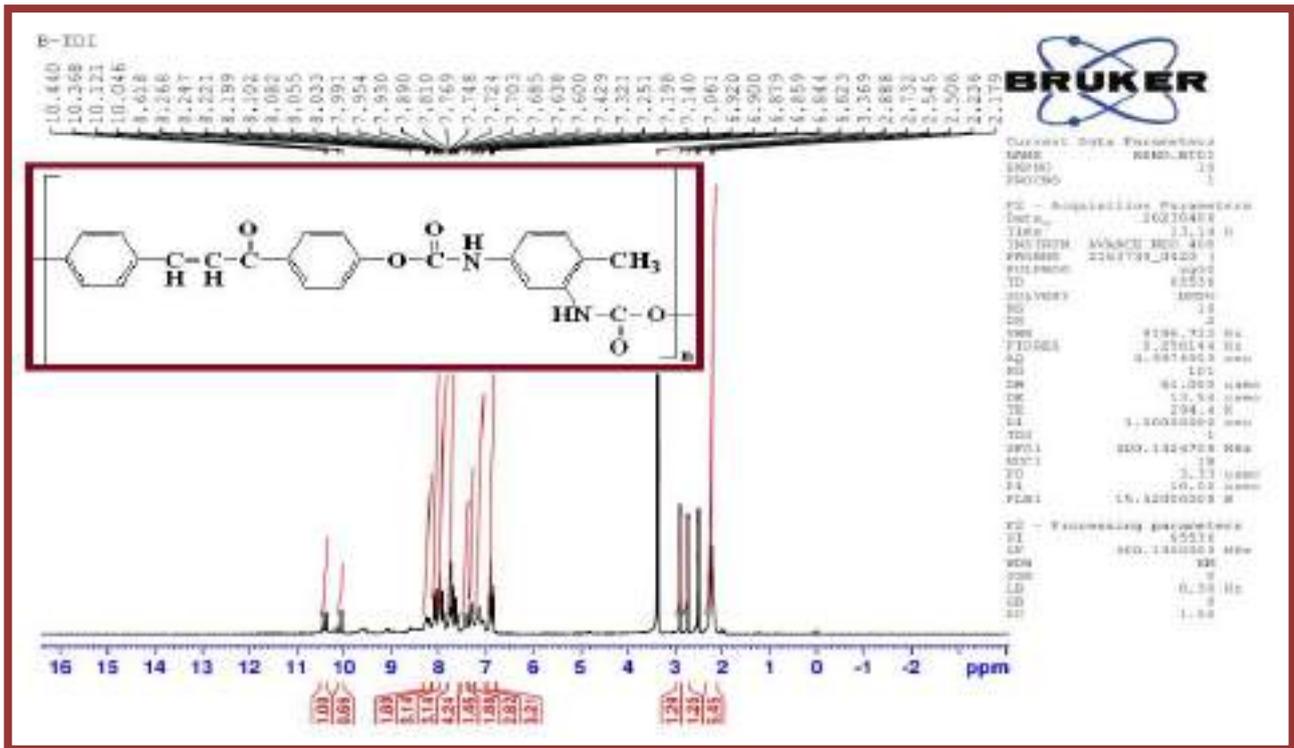
Polymers	Chemical shifts δ (ppm)
A-T	9.02, 8.89 (s,2H,N-H) , 1.98, 2.14 (m,3H,CH ₃) 6.32-8.43 (m,15H,Ar-H,CH=CH)
B-T	9.41 ,9.12 (s,2H,NH) , 2.21 , 2.61 (m,3H,CH ₃) 6.82-8. 61 (m,13H,Ar-H,CH=CH)
V-T	8.9 ,9.02 (s,2H,NH) , 1.88 , 2.14 (m,2H,CH ₃) 4.74 (s,3H,OCH ₃) 6.82-8.61 (m,12H,Ar-H,CH=CH)



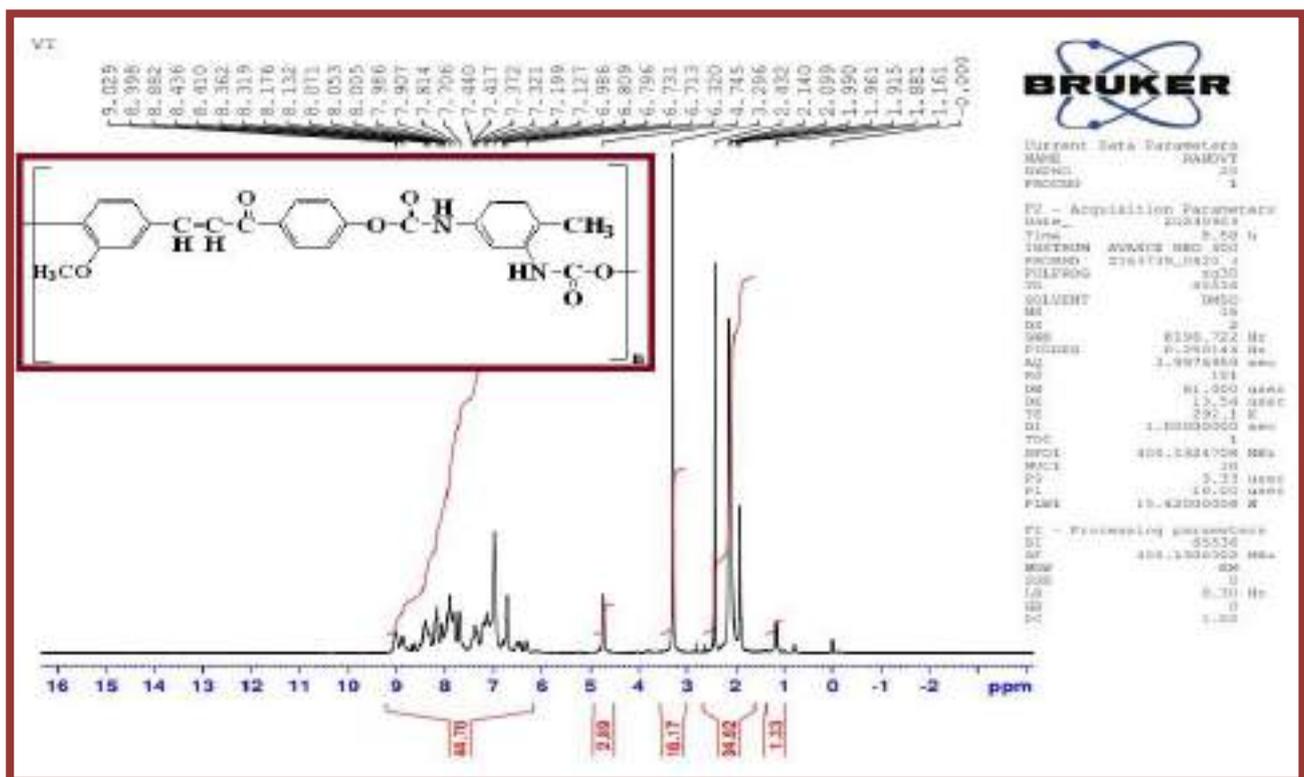
الشكل (16.3) : طيف $^1\text{H-NMR}$ للمونيمر CH-V



الشكل (17.3) : طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر A-T



الشكل (18.3) : طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر B-T



الشكل (19.3) : طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر V-T

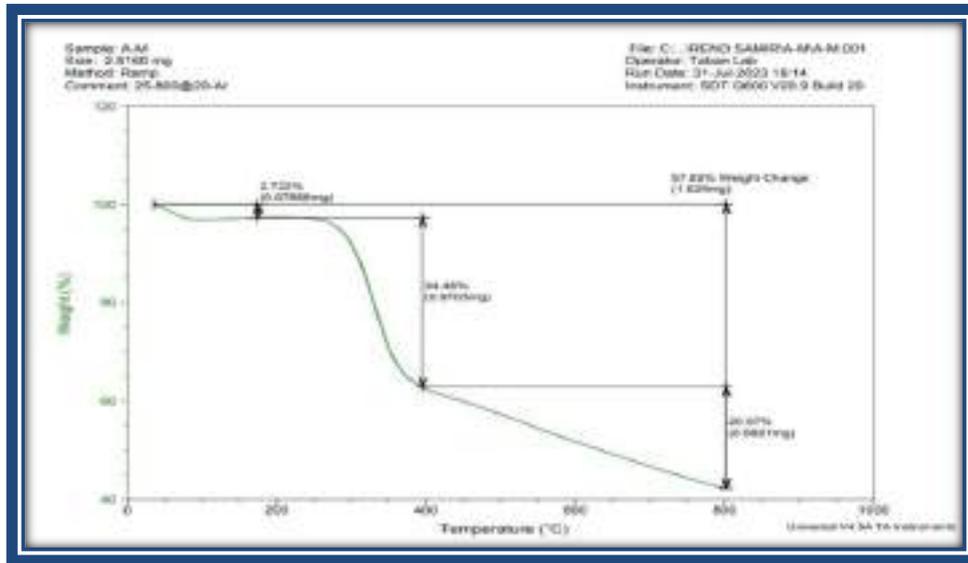
Thermogravimetric analysis (TGA)

3.3 التحليل الحراري الوزني

يستخدم جهاز التحليل الحراري الوزني للبوليمرات لمعرفة مدى الثبات الحراري للبوليمرات في الدرجات الحرارية المختلفة ، حيث يتم ذلك بأخذ كمية مناسبة من البوليمر وتعرضه الى درجات حرارية بمدى حراري $^{\circ}\text{C}$ (25 - 800) وبمعدل تسخين 10°C في الدقيقة في جو من النتروجين حيث تعرض النتائج على شكل خط منحنى يمثل العلاقة بين الوزن المفقود ودرجة الحرارة في كل مرحلة و الدرجة الحرارية الابتدائية والنهائية لكل جزئ متفكك، الى ان يتفكك البوليمر كليا في درجات الحرارة العالية لكي يتبقى اجزاء من البوليمر وفقدان جزيئات ماء فقط [144] وكما مبين :

1.3.3 البوليمر A-M

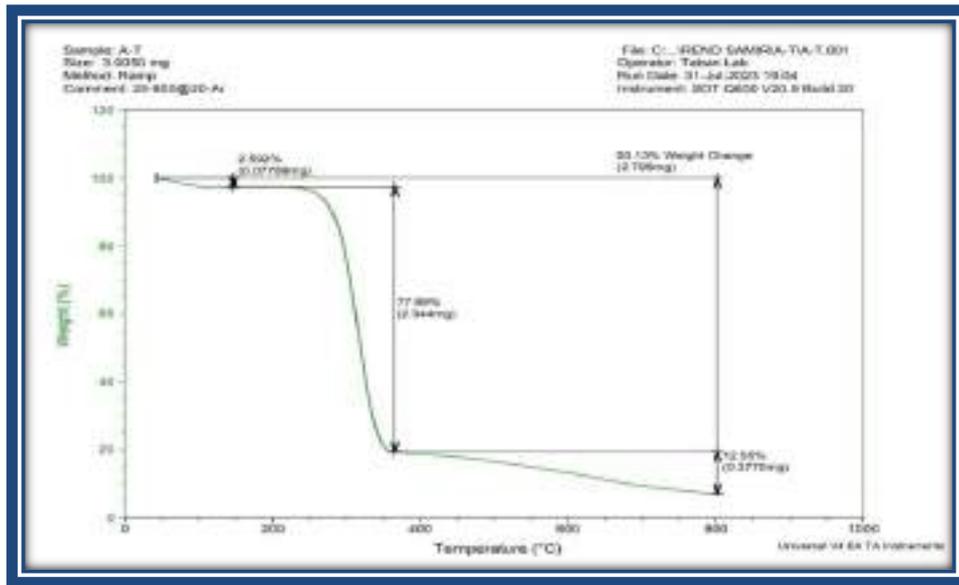
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (20.3) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري $(40- 90^{\circ}\text{C})$ بنسبة فقدان % 2.722 ناتجة عن فقدان جزيئات الماء، والمرحلة الثانية حدودها $(240-360^{\circ}\text{C})$ وبنسبة فقدان % 34.46 ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر، والمرحلة الثالثة حدودها $(380-800^{\circ}\text{C})$ وبنسبة فقدان % 20.67 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر. وكما في الجدول (5.3) :



الشكل (20.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر A-M

2.3.3 البوليمر A-T

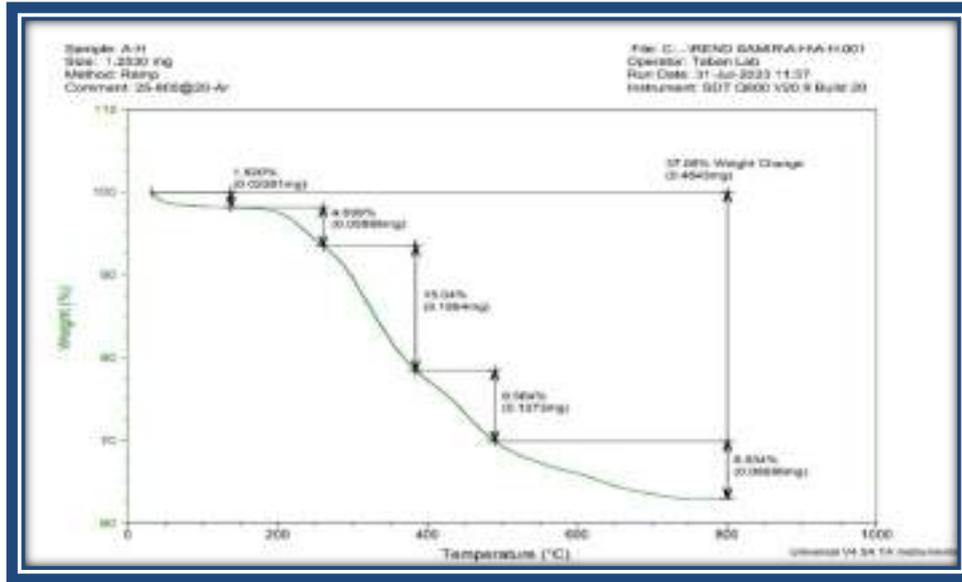
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (21.3) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (40-90 °C) بنسبة فقدان 2.592 % ناتجة عن فقدان جزيئات الماء، والمرحلة الثانية حدودها (220 – 340 °C) وبنسبة فقدان 77.99% ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر ، والمرحلة الثالثة حدودها (380- 800 °C) وبنسبة فقدان 12.55 % ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر . وكما في الجدول (5.3):



الشكل (21.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر A-T

3.3.3 البوليمر A-H

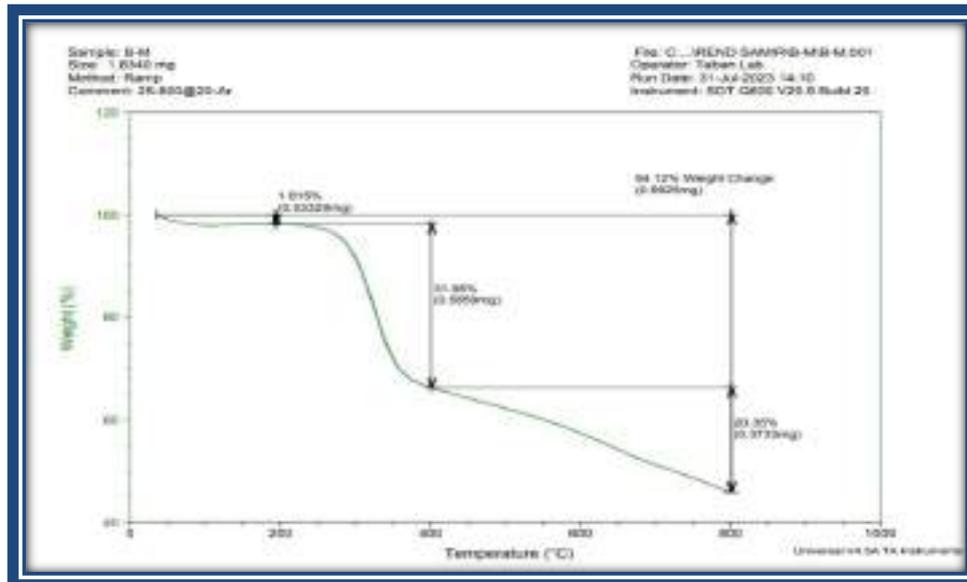
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (22.3) خمسة مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (40-85°C) بنسبة فقدان 1.820 % ناتجة عن فقدان جزيئات الماء، والمرحلة الثانية حدودها (145-225 °C) وبنسبة فقدان 4.699 % ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر، والمرحلة الثالثة حدودها (260-345 °C) وبنسبة فقدان 15.04 % ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر والمرحلة الرابعة بحدود (365-445 C°) وبنسبة فقدان 8.564% اما المرحلة الخامسة حدودها (490- 800 °C) بنسبة فقدان 6.934 % ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر. وكما في الجدول (5.3):



الشكل (22.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر A – H

4.3.3 البوليمر B-M

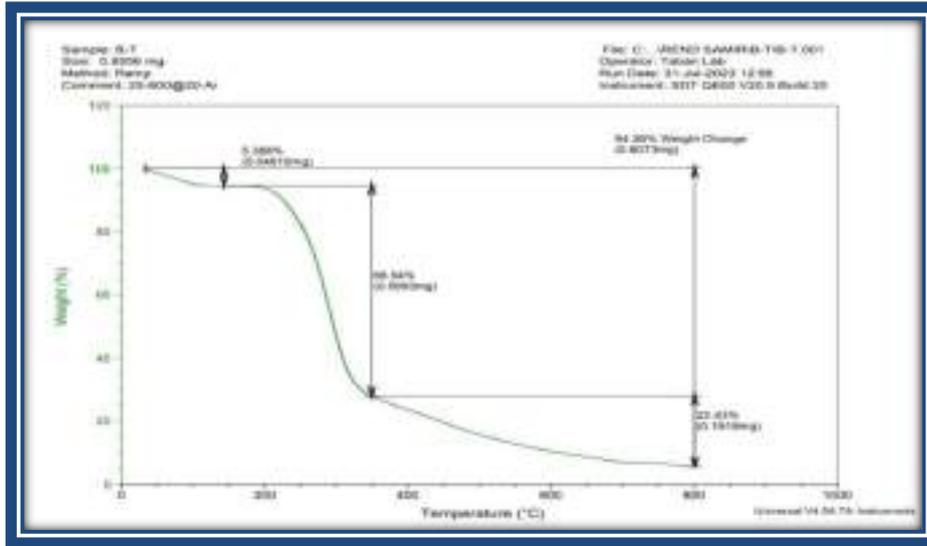
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (3. 23) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (40-90°C) بنسبة فقدان 1.815% ناتجة عن فقدان جزيئات الماء، والمرحلة الثانية حدودها (230- 340 °C) وبنسبة فقدان % 31.95 ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر، والمرحلة الثالثة حدودها (400- 800 °C) وبنسبة فقدان% 20.35 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر . وكما في الجدول (5.3):



الشكل (23.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر B – M

5.3.3 البوليمر B-T

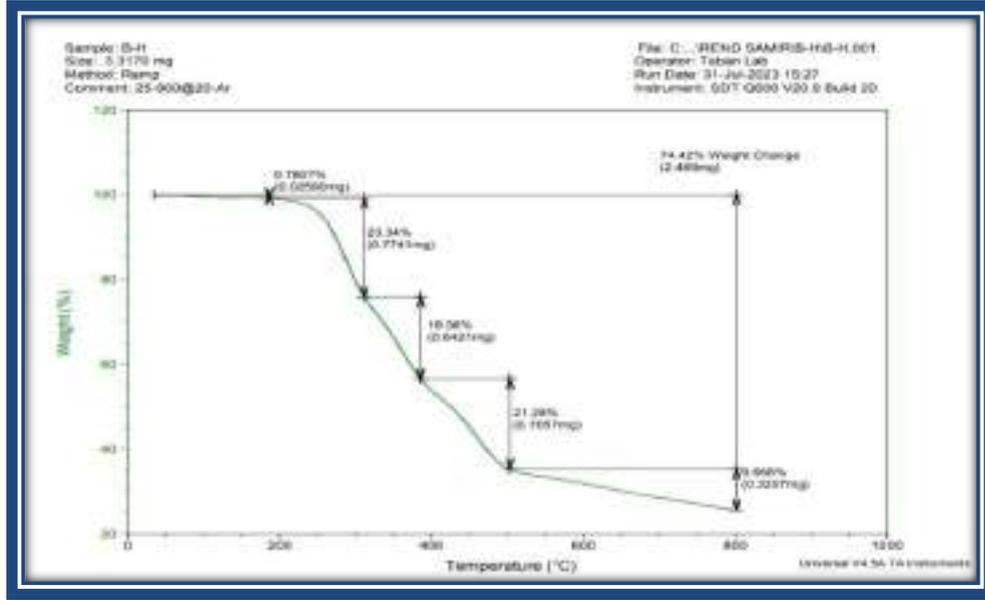
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (24.3) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (40- 80°C) بنسبة فقدان % 5.388 ناتجة عن فقدان جزيئات الماء، والمرحلة الثانية حدودها (190 -310°C) وبنسبة فقدان % 66.45 ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر ، والمرحلة الثالثة حدودها (330-800 °C) وبنسبة فقدان % 22.43 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر . وكما في الجدول (5.3) :



الشكل (24.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر B - T

6.3.3 البوليمر B-H

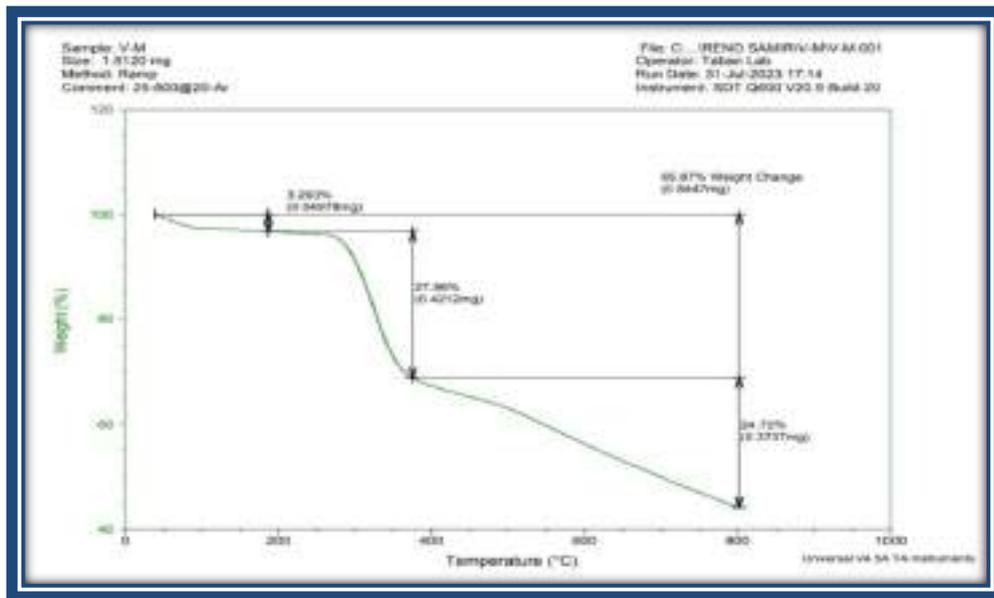
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (25.3) خمسة مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (90-140 °C) بنسبة فقدان % 0.7807 ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر والمرحلة الثانية حدودها (200-290 C°) وبنسبة فقدان % 23.34 ، والمرحلة الثالثة حدودها (310-350°C) وبنسبة فقدان % 19.36 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر والمرحلة الرابعة حدودها (375 - 500 °C) وبنسبة فقدان % 21.28 والمرحلة الخامسة حدودها (500- 800 °C) وبنسبة فقدان % 9.668 . وكما في الجدول (5.3) :



الشكل (25.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر B - H

7.3.3 البوليمر V-M

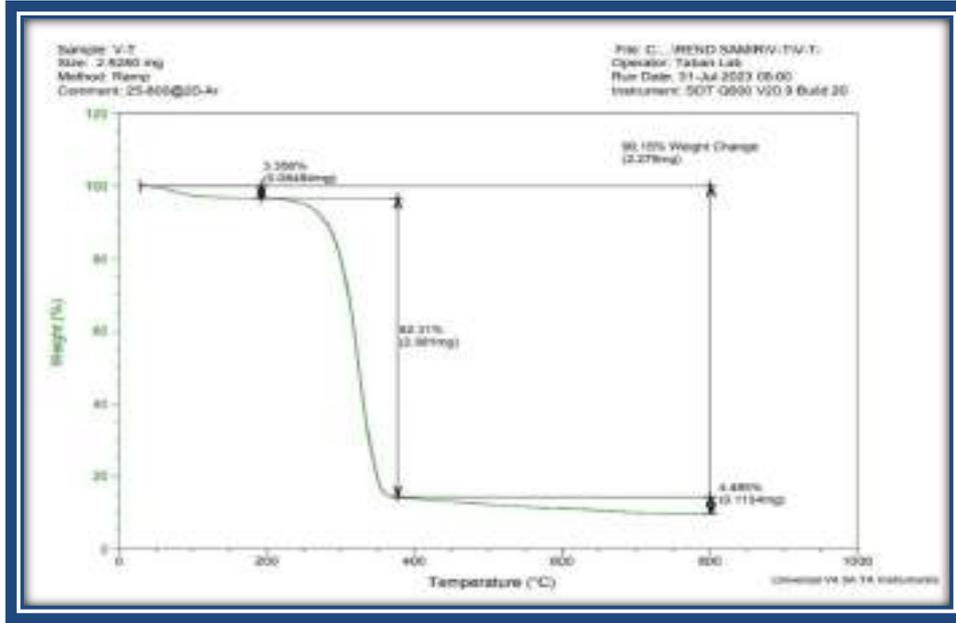
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (26.3) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (40-90 °C) بنسبة فقدان % 2.293 ناتجة عن فقدان جزيئات الماء والمرحلة الثانية حدودها (240-310 °C) ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر وبنسبة فقدان % 27.86 ، والمرحلة الثالثة حدودها (350-800 °C) وبنسبة فقدان % 24.12 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر. وكما في الجدول (5.3) :



الشكل (26.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر V - M

8.3.3 البوليمر V-T

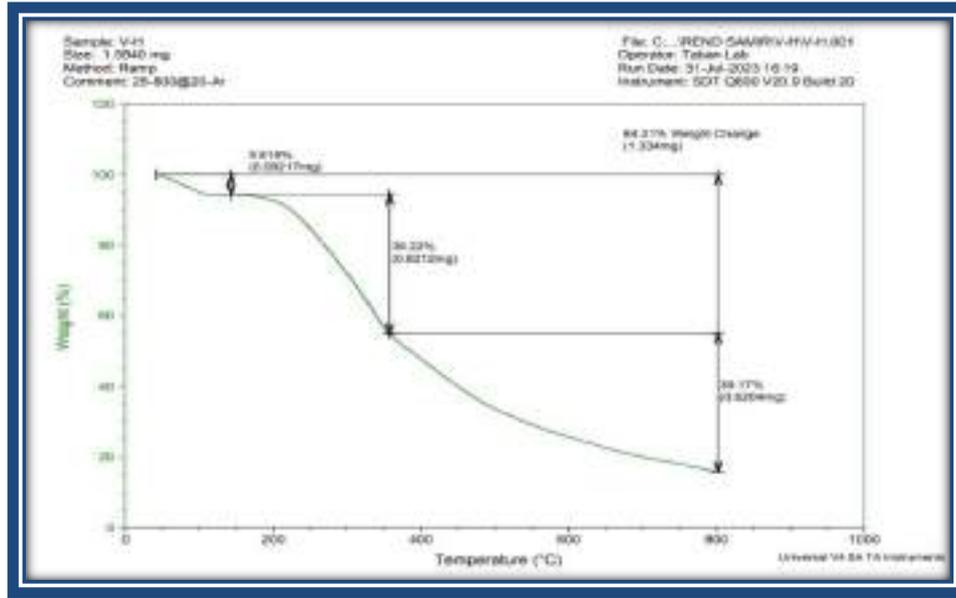
أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (27.3) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (55-100°C) بنسبة فقدان % 3.356 ناتجة عن فقدان عن جزيئات الماء والمرحلة الثانية حدودها (220 -360 °C) وبنسبة فقدان % 82.31 ناتجة عن فقدان جزيئات الماء ، والمرحلة الثالثة حدودها (375 - 800) وبنسبة فقدان % 4.485 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر . وكما في الجدول (5.3):



الشكل (27.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر V – T

9.3.3 البوليمر V-H

أظهر منحنى الانحلال الحراري في الشكل (28.3) ثلاث مراحل للتفكك الأولى بمدى حراري (45- 100 °C) بنسبة فقدان % 5.819 ناتجة عن فقدان جزيئات الماء والمرحلة الثانية حدودها (180-320 °C) ناتجة عن فقدان اجزاء من البوليمر وبنسبة فقدان % 39.22 ، والمرحلة الثالثة حدودها (350-800) وبنسبة فقدان % 39.19 ناتجة ايضا عن فقدان اجزاء من البوليمر. وكما في الجدول (5.3):



الشكل (28.3) : التحلل الحراري الوزني للبوليمر H – V

جدول (5.3) : مراحل الانحلال الحراري لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة

البوليمر	TGA			النسبة المئوية (%) للتفكك (الكتلة) (mg)	النسبة المئوية الكلية للتفكك % (الكتلة) (mg)
	المرحلة	درجة الحرارة الابتدائية °C	درجة الحرارة النهائية °C		
A-M	الاولى	40	90	2.722% (0.07666 mg)	57.85% 1.629mg
	الثانية	240	360	34.46% (0.9703 mg)	
	الثالثة	380	800	20.67% (0.5821 mg)	
A-T	الاولى	40	90	2.592% (0.07789 mg)	93.13% 2.799mg
	الثانية	220	340	77.99 % (2.3444 mg)	
	الثالثة	380	800	12.55%	

				(0.3770 mg)	
A-H	الاولى	40	85	1.820% (0.02281 mg)	37.06% 0.4643mg
	الثانية	145	225	4.699% (0.05888 mg)	
	الثالثة	260	345	15.04% (0.1884 mg)	
	الرابعة	365	455	8.564% (0.1073 mg)	
	الخامسة	490	800	6.934% (0.08688 mg)	
B-M	الاولى	40	90	1.815 % (0.03329 mg)	54.12% 0.9925 mg
	الثانية	230	340	31.95% (0.5859 mg)	
	الثالثة	400	800	20.67% (0.3733 mg)	
B-T	الاولى	40	80	5.388% (0.04610 mg)	94.36 % 0.8073mg
	الثانية	190	310	66.54% (0.5693 mg)	
	الثالثة	330	800	22.43% (0.1919 mg)	
B-H	الاولى	90	140	0.7807% (0.02590 mg)	74.42 % 2.469mg
	الثانية	200	290	23.34 % (0.7741 mg)	
	الثالثة	310	350	19.36% (0. 6421 mg)	
	الرابعة	375	500	21.28% (0. 7057 mg)	
	الخامسة	500	800	9.668%	

				(0.3207mg)	
V-M	الاولى	40	90	3.293% (0.04978 mg)	55.87% 0.8447mg
	الثانية	240	310	27.86% (0.4212 mg)	
	الثالثة	350	800	24.12% (0.3737 mg)	
V-T	الاولى	55	100	3.356% (0.08484 mg)	90.15% 2.279 mg
	الثانية	220	360	82.31% (2.081 mg)	
	الثالثة	375	800	4.485% (0.1134 mg)	
V-H	الاولى	45	100	5.819% (0.09217 mg)	84.21 % 1.334 mg
	الثانية	180	320	39.22% (0.6212 mg)	
	الثالثة	350	800	39.17% (0.6204 mg)	

من الجدول اعلاه يظهر أن البوليمرات V-M ,B-M , A-M ثلاث مراحل للتفكك وهي اقل نسبة وزنية للفقان من بقية المركبات البوليمرية (57.85, 54.14, 55.87) , بينما تكون المركبات البوليمرية A-H أعلى المركبات درجات التفكك عند 260-445 °C بنسبة فقان 23.604% واكثر المركبات تفكك هي A-T , B-T , V-T حيث ان نسبة التفكك الكلية هي (90.15 , 94.36 , 93.13).

4.3 التشخيص باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD)

تعد تقنية XRD من أهم التقنيات في تحديد الطور والتركيب البلوري لجسيمات الفضة النانوية المحضرة. فالشكل (29.3) حيث يمثل طيف حيود الاشعة السينية للنموذج المدروس وهي جسيمات الفضة النانوية Ag NPs، اذ نلاحظ من الشكل ان المركب أعطى ستة قمم تشخيصية في المواقع $(77.45^\circ, 64.42^\circ, 44.3^\circ, 38.12^\circ, 32.16^\circ, 27.81^\circ=2\theta)$ ومفهرسة كالتالي $(210, 122, 111, 200, 220, 311)$ ، ضمن المدى الزاوي $(2\theta=10-80)$ وان نمط الحيود الاشعة في الشكل (29-3) يبين التركيب البلوري للنموذج هو (Face-Centered Cubic) ، حيث تتوافق المعلومات أعلاه مع الكارت القياسي (JCPDS File card) No 04-0783 [145], [146].

تم حساب حجم البلوري للجسيمات (crystal size) باستخدام معادلة Debye-Scherrer وتعطى بالعلاقة التالية:

$$D = (K * \lambda) / (\beta * \text{Cos}(\theta)) \dots\dots\dots(5-3)$$

D: الحجم البلوري ، **K** : ثابت شيرر ويساوي (0.9)

λ: الطول الموجي (nm) لمصدر اشعاع حيود الاشعة السينية

β: عرض القمة عند متوسط الارتفاع (FWHM) بوحدة Radians

θ: زاوية اشعاع حيود الاشعة السينية بوحدة Radians

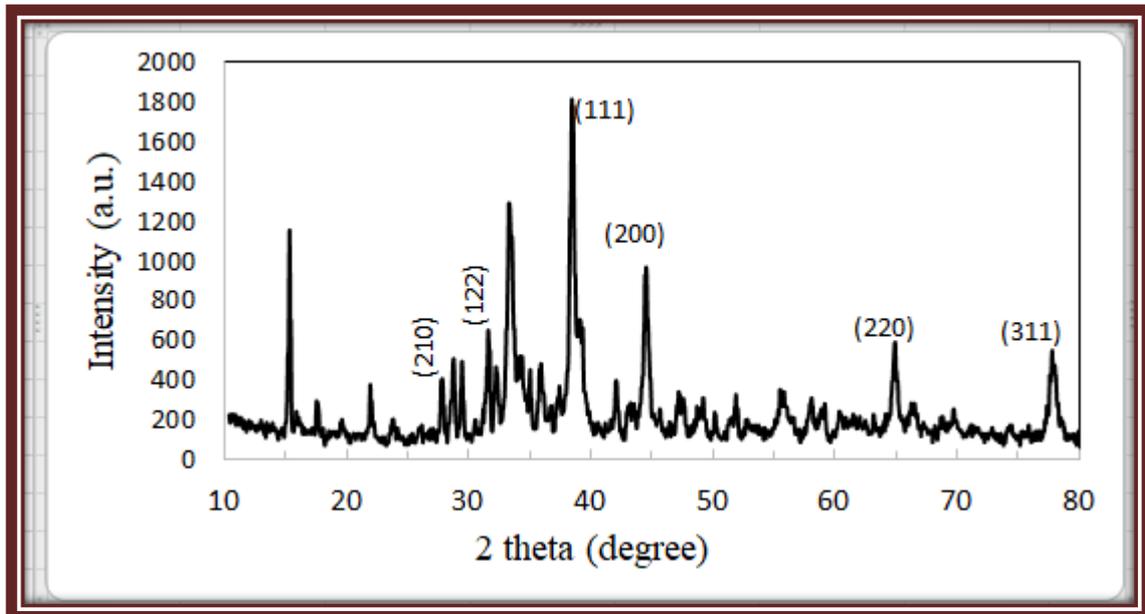
القيم الناتجة عند تطبيق هذه المعادلة في الجدول (6.3) ، وتم حساب معدل حجم الحبيبات لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) وكان بحدود (22.00 nm) .

جدول (6.3) : قيم معادلة Debye-Scherrer للمركب النانوي (AgNPs) المحضر

2 theta	Theta (deg)	(Theta rad)	Cos theta	FWHM (β) (deg)	FWHM (rad)	D (nm)
15.315	7.6575	0.133580833	0.991091339	0.202	0.003523778	39.68
33.407	16.7035	0.291383278	0.957847408	0.53	0.009245556	15.65
38.486	19.243	0.335683444	0.944185394	0.48	0.008373333	17.53
44.494	22.247	0.388086556	0.925634836	0.38	0.006628889	22.58
64.847	32.4235	0.565609944	0.844261869	0.42	0.007326667	22.40
77.792	38.896	0.678519111	0.778503038	0.72	0.01256	14.17
						22.00

λ of copper = $1.54 \text{ \AA} = 0.154 \text{ nm}$

note : $\text{rad} = (\pi / 180) * \text{degree}$

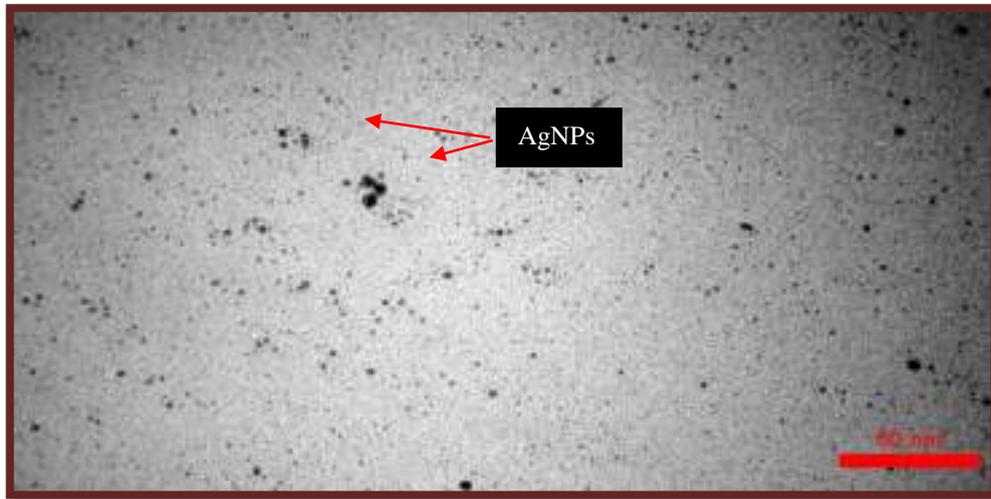


الشكل (29.3) : طيف حيود الأشعة السينية لجسيمات الفضة النانوية AgNPs المحضرة

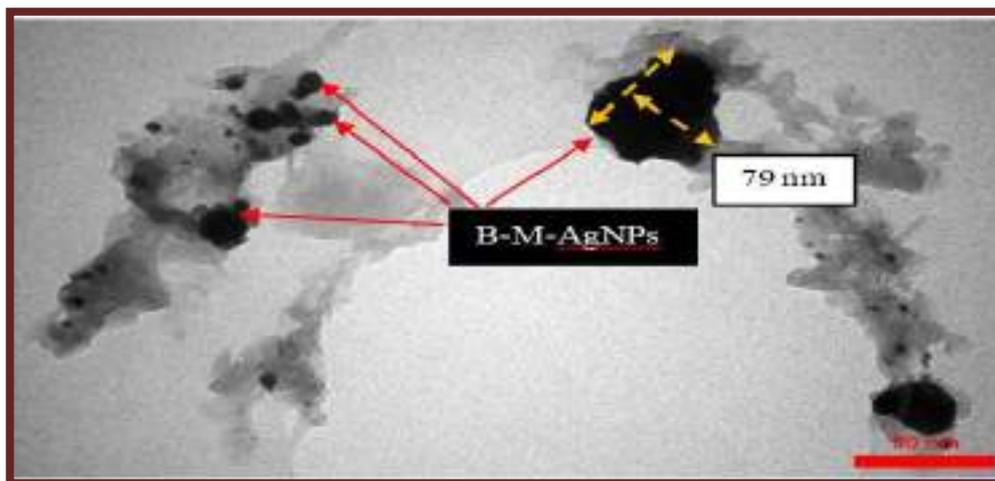
4.3 المجهر الالكتروني النافذ (TEM) Transmission electron microscopy

استخدم قياس (TEM) وذلك لمعرفة الحجم الدقيق للمركب وهي تعتبر خاصية البنية النانوية لجسيمات الفضة النانوية مثل حجم توزيع الجسيمات ، التشكل ، كذلك يتم التحقيق من الطبيعة النانوية البلورية وعامل الشبكية بواسطة (TEM) ، حيث اظهرت الصور المجهرية TEM للمركب AgNPs تكوين الفضة النانوية مع بنية الطور الكروي كما في الشكل (30.3) واكد ايضا ان الجسيمات اصبحت غير منتظمة الشكل ومكتلة بشكل كبير على الفضة [147].

أما الصورة المجهرية TEM بعد اضافة المادة المشوبة من جسيمات الفضة النانوية الى بوليمرات البولي يوريثان اثبت الدراسة ان الهجين النانوي B-M-AgNPs قد تشكل بهندسة كروية كما في الشكل (31.3) وان حجم النانوي كان بحدود 79 nm .



الشكل(30.3) : صور TEM للمركب AgNPs



الشكل(31.3) : صور TEM للمركب B-M-AgNPs

5.3 قياس التوصيلية الكهربائية

Electrical Conductivity Measurement

عند قياس التوصيلية الكهربائية لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة قبل اضافة المشوب تكون جميعها غير موصلة للكهربائية ويزاد بذلك ثابت عزلها الكهربائي . يلاحظ بعد ذلك تحسن في قيم التوصيلية الكهربائية لجميع البوليمرات بأضافة كمية المشوب أي عند اضافة كمية من جسيمات الفضة النانوية المحضرة . وذلك للاستفادة من الفضة على اعتبارها موصل جيد, حيث تبلغ توصيلية الفضة ($6.3 \times 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) نلاحظ ان الزيادة التدريجية في قيم التوصيلية الكهربائية للبوليمرات مع زيادة نسبة المشوب هي نتيجة لتحشد جزيئات المشوب الصغيرة خلال الشبكة البلورية للبوليمر، وعند وجود نسبة صغيرة من المشوب فإنها تتداخل مع قسم من الشبكة البلورية الفعالة للبوليمر وتحولها الى قسم موصل للكهرباء ، وهكذا كلما ازدادت نسبة المشوب تزداد نسبة البوليمر الموصل حتى نحصل على زيادة مفاجئة في التوصيلية عند تركيز معين من المشوب ، وهذه النقطة تسمى بنقطة التدوير (Percolation Point) ، ثم تزداد بعدها التوصيلية الكهربائية بشكل مطرد مع زيادة المشوب حتى تصبح الشبكة البلورية للبوليمر كلها موصلة وتثبت قيمة التوصيلية بعدها مهما قمنا بزيادة كمية المشوب [72]، [148] من خلال النتائج يمكن استنتاج عاملين رئيسيين يؤثران على زيادة التوصيلية مع زيادة نسبة المشوب ، وهما :

1. الترتيب الفراغي للشبكة البلورية للبوليمر .

2. كمية التعاقب في السلسلة البوليمرية او تركيز المراكز الفعالة .

نلاحظ في الجدول (7.3) أن مقدار الارتفاع في توصيلية البوليمرات تزداد بمقدار واحد بعد كل اضافة مقدار قليل (0.1g) كلاً من الفضة النانوية وملح كلوريد الصوديوم NaCl فمثلا ففي البوليمر (B-T) تكون التوصيلية قبل اضافة الملح تساوي (188.64 S . cm) بينما بعد اضافة الملح والفضة تساوي (199.77 S . cm) يعني كلما تزداد كمية المشوب تزداد التوصيلية الكهربائية .

ويعود هذا الى تاثير عامل التعاقب فأن البوليمرين (V-M , B-M) لهما تعاقب اعلى نسبة الى (B-T) . و نلاحظ ان البوليمر (B-M) الذي يكون اكثر انتظاما من بقية البوليمرات وسلسلته تكون تقريبا مستوية فان الارتفاع في قيمة التوصيلية يكون بصورة منتظمة حتى الوصول الى نقطة التدوير، بينما البوليمر (B-T) الذي تكون جزيئته حسب القياسات النظرية غير منتظمة فهناك اكثر من نقطة تدوير يمكن الحصول عليها .

فتكون قيمة التوصيلية الكهربائية للبوليمرات (B-T , V-M , B-M) النقية في درجة حرارة الغرفة حسب الجدول الانى :

الجدول (7.3): يوضح قيم التوصيلية الكهربائية لبوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة B-T , V-M , B-M النقية.

البوليمر	التوصيلية الكهربائية (S. cm)
B –M	0.00
V –M	0.00
B –T	0.00
B-T + Ag	188.64
B-T + Ag + NaCl	199.77
B-M + Ag + NaCl	198.16
V-M + Ag + NaCl	180.02

(Standard deviation = 10.2)

ومن أجل فهم دور الترتيب الفراغي للحلقة الاروماتية على التوصيل الكهربائي لبوليمرات البولي يوريثان المحضرة (PU) تم دراسة التوصيلية الكهربائية لبعض بوليمرات البولي يوريثان الجالكونية المحضرة (B-T, B-M, V-M) حيث وجد ان البوليمرين (B-T) , (B-M) التعويض في الحلقات الاروماتية للمونيمرين يكون جميعها في الموقع بارا بينما في البوليمر (V-M) يكون التعويض في الحلقة الاروماتية للمونيمر في الموقع اورثو .

هذا يعني ان هنالك اسباب عدة تؤثر على قيمة التوصيلية الكهربائية لبوليمرات بالاضافة الى الخواص الالكترونية والتعاقب العالي في سلسلة البوليمر [149] ، فالترتيب الفراغي والاعاقة الفراغية في سلسلة البوليمر يلعب دوراً مهماً . فعلى الرغم من تشابه حالة الرنين في حالة الاورثو والبارا واختلافها عن الميتا لاحظنا ان التوصيل الكهربائي لبوليمرات الحاوية على حلقة اروماتية معوضة اورثو لها توصيلية اعلى مما للبارا او الميتا المتشابهة تقريبا في توصيليتها .

من هذه الملاحظات يمكن استنتاج ان التماثل في الصفات الإلكترونية لبوليمران (B- M) و (V-M) على طول سلسلة البوليمر، والرنين ووجود الحلقات الاروماتية بمستوى واحد مع مجاميع الالكين يكون اعلى مما في بوليمر (B-T) ، ومع ذلك نلاحظ ان قيمة التوصيلية الكهربائية لبوليمر (B-T) اعلى مما في البوليمرين (V-M) و (B-M) .

ويمكن تفسير ذلك على أساس وجود التعاقب العالي الذي يكون سبب في تواجد الالكترونات على طول سلسلة البوليمر [93]، اذ يلاحظ في البوليمر (B-T) ونتيجة لانحراف الحلقات عن المستوي فان السلاسل

تأخذ وضعا غير منتظما مما يزيد من العشوائية التي ينتج عنها تقارب المراكز الفعالة ،اذ من الممكن ان تتواجد الكترونات حزمة التكافؤ لأحدى الذرات قريبا من الكترونات حزمة التوصيل لذرة اخرى قد تكون بعيدة وغير متجاورة ، أي تلعب الصدفة هنا دورا مهما في تقارب المراكز الفعالة . بينما في البوليمرات (B-M و V-M) فإن انتقال الالكترونات يجب ان يكون بين الذرات المتجاورة بسبب التماثل العالي للجزئية . كذلك يمكن اعتبار عدم انتظام سلاسل البوليمر (B-T) تعمل على تقليل من درجة التبلور مما يؤدي الى زيادة التوصيلية مقارنة مع بوليمر (B-V) , (B-M) اللذان يمتلكان سلاسل مستوية ذات ترتب وانتظام عاليين ودرجة عالية من التبلور .

[150] ومن ثم π Delocalization فان التعاقب العالي في البوليمر يؤدي الى عدم تمركز الكترونات يوفر تركيزا عاليا من المراكز الفعالة المسؤولة عن نقل التيار الكهربائي خلال السلسلة ، ومن ثم زيادة التوصيل الكهربائي . ولكن هذه الفكرة واجهت العديد من التحديات [151]. فلوحظ هناك العديد من الدراسات تساند فكرة بان التعاقب على طول السلسلة ليس ضروريا لكي يصبح البوليمر موصلا للكهرباء [152] .



الفصل الرابع

الاستنتاجات والتوصيات

Conclusions

and

Recommendation

Conclusion

من خلال مناقشتنا للنتائج التي حصلنا عليها في هذه الدراسة يمكننا وضع عدد من الاستنتاجات كالتالي :

1. حضرت المركبات المونيمرية الجالكونية بطريقة التكاثر بوجود حامض لويس ($\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$) كعامل مساعد و CaCl_2 كعامل مجفف وبحصيلة تصل الى 95% .
2. حضرت البوليمرات من خلال تفاعلات التكاثر بين المونيمرات الجالكونية ومركبات الداى أيزوسيانات بدون عامل مساعد وبحصيلة عالية .
3. اثبتت الخواص الفيزيائية للمركبات البوليمرية والطرق الطيفية FT-IR , $^1\text{H-NMR}$ نجاح عملية البلورة وصحة التراكيب الكيميائية المقترحة.
4. حضرت جسيمات الفضة النانوية بطريق سول جل وتم تشخيصها بواسطة طيف حيود الاشعة السينية (XRD) و مجهر الالكتروني النافذ (TEM) حيث بينت النتائج ان هذه جسيمات ضمن حدود النانوية من خلال تطبيق معادلة Debye - Scherrer حيث تم حساب معدل حجم الحبيبات لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) وكان بحدود (22.00 nm) وحجم النانوي للمركب الهجين B-M-AgNPs من خلال TEM حوالي (79 nm) .
5. إن جميع بوليمرات البولي يوريثان المحضرة عديمة التوصيل الكهربائي لكن لوحظ هناك تحسن واضح في الخواص الكهربائية من خلال تشويبها بواسطة جسيمات الفضة النانوية المحضرة. حيث بينت النتائج هناك زيادة في التوصيلية الكهربائية كلما ازدادت كمية المشوب هي نتيجة لتحشد جزيئات المشوب الصغيرة خلال الشبكة البلورية للبوليمر. وكذلك بينت النتائج هناك سبب اخر لزيادة التوصيلية وهي كلما كان البوليمر اكثر عشوائية كلما اقتربت المراكز الفعالة من بعضها وبالتالي تزداد التوصيلية . حيث أظهرت نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية بأن البوليمر (B-T) كان الاعلى توصيلية كهربائية عند 199.77S/cm و يليه البوليمر (B-M) عند 198.16S/cm ثم البوليمر (V-M) عند 180.02S/cm .
6. تم دراسة خواص الحرارية للبوليمرات البولي يوريثان المحضرة باستخدام التحليل الحراري الوزني (TGA) حيث بينت النتائج ان البولي يوريثان (A-H) يتمتع بأعلى ثبات حراري بين البوليمرات المحضرة والخطوة الاولى للتحلل عند $260-445\text{ }^\circ\text{C}$ مما يؤدي الى فقدان كتلة بنسبة 23% من اجمالي الكتلة المتبقية حوالي 73% بينما لوحظ ان منحنيات TGA لبوليمرات (A-T, B-T, V-T) تكون اقل استقراريه حرارية وتظهر ثلاث مراحل من التفكك فالخطوة الاولى من التفكك عند $190\text{ }^\circ\text{C}$,



220°C , 220°C مقابل خسارة مفاجئة في الكتلة الكلية (90.15% , 93.13% , 94.36%) على التوالي .

Recommendation

التوصيات

- 1- دراسة الخواص البصرية للمركبات البوليمرية المحضرة لأحتوائها على تعاقب الكتروني .
- 2- دراسة الخواص الميكانيكية للبوليمرات المحضرة .
- 3- إضافة عناصر نانوية أخرى مثل أكسيد الحديد النانوي (Fe_3O_4) و أكسيد الكرافين النانوي (NGO) لأجراء المقارنة بالتوصيلية الكهربائية .
- 4- دراسة خواص العزل الحراري للبوليمرات المحضرة .
- 5- دراسة وتقييم الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لخليط البولي يوريثان والبوليستر وتطبيقها في العزل الحراري .
- 6 - دراسة إمكانية استعمال المتراكبات النانوية المحضرة مع البولي يوريثان لإزالة الملوثات الطبية والبايولوجية .
- 7 - تحضير مواد مركبة من البولي يوريثان (PU) ومواد مالئة وتوصيفها ميكانيكيا وحراريا .



المصادر

References

- [1] T. P. Lodge and P. C. Hiemenz, *Polymer chemistry*. CRC press, 2020.
- [2] Z. Ni *et al.*, “Evolution of defects during the degradation of metal halide perovskite solar cells under reverse bias and illumination,” *Nat. Energy*, vol. 7, no. 1, pp. 65–73, 2022.
- [3] H. Li, Y. Zhou, Y. Liu, L. Li, Y. Liu, and Q. Wang, “Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, no. 11, pp. 6369–6400, 2021.
- [4] Y. Wu, D. Li, C.-L. Wu, H. Y. Hwang, and Y. Cui, “Electrostatic gating and intercalation in 2D materials,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 41–53, 2023.
- [5] J. Yin, W. Zhang, N. A. Alhebshi, N. Salah, and H. N. Alshareef, “Synthesis strategies of porous carbon for supercapacitor applications,” *Small Methods*, vol. 4, no. 3, p. 1900853, 2020.
- [6] M. Yu, E. Budiyo, and H. Tüysüz, “Principles of water electrolysis and recent progress in cobalt-, nickel-, and iron-based oxides for the oxygen evolution reaction,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 61, no. 1, p. e202103824, 2022.
- [7] T. Blackburn, S. M. Tyler, and J. E. Pemberton, “Optical spectroscopy of surfaces, interfaces, and thin films,” *Anal. Chem.*, vol. 94, no. 2, pp. 515–558, 2022.
- [8] A. Luraghi, F. Peri, and L. Moroni, “Electrospinning for drug delivery applications: A review,” *J. Control. release*, vol. 334, pp. 463–484, 2021.
- [9] A. Sharma, R. Bhandari, C. Sharma, S. K. Dhakad, and C. Pinca-Bretotean, “Polymer matrix composites: A state of art review,” *Mater. Today Proc.*,

- vol. 57, pp. 2330–2333, 2022.
- [10] Y. Ikeda *et al.*, “Basic science of rubber,” *Rubber Sci. A Mod. Approach*, pp. 19–53, 2018.
- [11] A. F. Kadhim and A. Hashim, “Recent review on metal oxides nanostructures doped polystyrene for biological and industrial applications,” *World J. Adv. Res. Rev.*, vol. 17, no. 3, pp. 412–423, 2023.
- [12] M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science: An introductory text*. Routledge, 2019.
- [13] Z. Yuan, R. Nag, and E. Cummins, “Ranking of potential hazards from microplastics polymers in the marine environment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 429, p. 128399, 2022.
- [14] A. Aziz, “Establishing a near-surface geophysical testing laboratory For Visualizing Subsoil Structure Using Geo-electrical methods,” 2022.
- [15] أ. د. أ. الفلاح, “تحضير ودراسة بعض الخواص الفيزيائية لمتراكبات (بولي فينيل البيريليدون and ح. جاسم أ. د. أ. الفلاح),” *سلسلة العلوم الأساسية/PVP*, vol. 45, no. 4, 2023.
- [16] J. K. Oleiwi, Q. A. Hamad, and S. A. Abdulrahman, “Flexural, impact and max. shear stress properties of fibers composite for prosthetic socket,” *Mater. Today Proc.*, vol. 56, pp. 3121–3128, 2022.
- [17] I. Perepechko, *Low-temperature properties of polymers*. Elsevier, 2013.
- [18] Y. Jia, Z. Mao, W. Huang, and J. Zhang, “Effect of temperature and crystallinity on the thermal conductivity of semi-crystalline polymers: A case study of polyethylene,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 287, p. 126325, 2022.
- [19] K. Dubey, “Lattice Thermal Conductivity of Noncrystalline Material at Low

- Temperatures,” *Phys. status solidi*, vol. 69, no. 1, pp. 121–126, 1982.
- [20] S. Pispas, S. H. Anastasiadis, and H. Iatrou, “Special Issue ‘State-of-the-Art Polymer Science and Technology in Greece,’” *Polymers*, vol. 15, no. 5. MDPI, p. 1264, 2023.
- [21] A. Das and P. Mahanwar, “A brief discussion on advances in polyurethane applications,” *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 93–101, 2020.
- [22] H. Pandya and P. Mahanwar, “Fundamental insight into anionic aqueous polyurethane dispersions,” *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 102–110, 2020.
- [23] M. Lucherelli, A. Duval, and L. Avérous, “Biobased vitrimers: Towards sustainable and adaptable performing polymer materials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 127, p. 101515, 2022.
- [24] W. Stawiński and K. Wal, “Microbial Degradation of Polymers,” *Recent Adv. Microb. Degrad.*, pp. 19–46, 2021.
- [25] Y. Ecochard and S. Caillol, “Hybrid polyhydroxyurethanes: How to overcome limitations and reach cutting edge properties?,” *Eur. Polym. J.*, vol. 137, p. 109915, 2020.
- [26] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, and F. Ganachaud, “On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 1, pp. 80–118, 2013.
- [27] D. Schlosser, “Sind konventionelle Kunststoffe mikrobiell abbaubar?,” *BIOspektrum*, vol. 24, pp. 375–378, 2018.
- [28] B. Eling, Ž. Tomović, and V. Schädler, “Current and future trends in

- polyurethanes: An industrial perspective,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 221, no. 14, p. 2000114, 2020.
- [29] L. Dessbesell, M. Paleologou, M. Leitch, R. Pulkki, and C. C. Xu, “Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 123, p. 109768, 2020.
- [30] J. Pan, X. Ai, C. Ma, and G. Zhang, “Degradable vinyl polymers for combating marine biofouling,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 55, no. 11, pp. 1586–1598, 2022.
- [31] T. Phung Hai *et al.*, “Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors,” *Biomacromolecules*, vol. 22, no. 5, pp. 1770–1794, 2021.
- [32] J. Paciorek-Sadowska, M. Borowicz, E. Chmiel, and J. Lubczak, “Use of a mixture of polyols based on metasilicic acid and recycled pla for synthesis of rigid polyurethane foams susceptible to biodegradation,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 22, no. 1, p. 69, 2020.
- [33] G. Huang, T. Yang, Z. He, L. Yu, and H. Xiao, “Polyurethane as a modifier for road asphalt: A literature review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 356, p. 129058, 2022.
- [34] J. Peyrton and L. Avérous, “Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 145, p. 100608, 2021.
- [35] L. Cong, F. Yang, G. Guo, M. Ren, J. Shi, and L. Tan, “The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: A state-of-the-art review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 225, pp. 1012–1025, 2019.

- [36] M. Aristri *et al.*, “Recent developments in lignin-and tannin-based non-isocyanate polyurethane resins for wood adhesives—A review,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 9, p. 4242, 2021.
- [37] S. Okoye, H. M. Kefas, M. A. Abubakar, and E. A. Idama, “Development of Bio-Based Foam from *Ximenia americana* Seed Oil Polyol: Studies on the Effect of Water Level on Some Properties of the Foam,” *FUW Trends Sci. Technol. J.*, vol. 6, no. 3, pp. 849–852, 2021.
- [38] X. Ma, J. Chen, J. Zhu, and N. Yan, “Lignin-based polyurethane: recent advances and future perspectives,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 3, p. 2000492, 2021.
- [39] S. Sarkar, S. Mestry, and S. T. Mhaske, “Developments in phase change material (PCM) doped energy efficient polyurethane (PU) foam for perishable food cold-storage applications: A review,” *J. Energy Storage*, vol. 50, p. 104620, 2022.
- [40] T. Oh, S. Cho, C. Yoo, W. Yeo, J. Oh, and M. Seo, “Polymerization-Induced Microphase Separation of a Polymerization Mixture into Nanostructured Block Polymer Materials,” *Prog. Polym. Sci.*, p. 101738, 2023.
- [41] M. Zemła, A. Prociak, S. Michałowski, U. Cabulis, M. Kirpluks, and K. Simakovs, “Thermal insulating rigid polyurethane foams with bio-polyol from rapeseed oil modified by phosphorus additive and reactive flame retardants,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 20, p. 12386, 2022.
- [42] C. Ikutegbe and M. M. Farid, “Application of phase change material foam composites in the built environment: A critical review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 131, p. 110008, 2020.

- [43] X. Zhang *et al.*, “Mechanochemical synthesis of reticular β -cyclodextrin polyurethanes for the decontamination of phenolic micropollutants,” *Chem. Eng. J.*, vol. 453, p. 139987, 2023.
- [44] A. Amobonye, P. Bhagwat, S. Singh, and S. Pillai, “Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes,” *Sci. Total Environ.*, vol. 759, p. 143536, 2021.
- [45] A. Fazli and D. Rodrigue, “Waste rubber recycling: A review on the evolution and properties of thermoplastic elastomers,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 3, p. 782, 2020.
- [46] H. Liao, Y. Liu, R. Chen, and Q. Wang, “Preparation and characterization of polyurethane foams containing microencapsulated phase change materials for thermal energy storage and thermal regulation,” *Polym. Int.*, vol. 70, no. 5, pp. 619–627, 2021.
- [47] J. Cai, P. Zhang, S. Kang, W. Xu, and K. Tang, “Fast and efficient adsorption of bisphenols pollutants from water by using Hydroxypropyl- β -cyclodextrin polymer,” *React. Funct. Polym.*, vol. 154, p. 104678, 2020.
- [48] A. Biswas, M. Appell, Z. Liu, and H. N. Cheng, “Microwave-assisted synthesis of cyclodextrin polyurethanes,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 133, pp. 74–79, 2015.
- [49] X. Zhang *et al.*, “Rigid polyurethane foams containing lignin oxyalkylated with ethylene carbonate and polyethylene glycol,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 141, p. 111797, 2019.
- [50] R. Patel and K. S. Patel, “Synthesis and characterization of flame retardant hyperbranched polyurethanes for nano-composite and nano-coating applications,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 88, pp. 283–292, 2015.

- [51] V. Mishra and R. H. Patel, "Synthesis and characterization of branched polyether ester urethanes/organo-clay nanocomposites," *Prog. Org. Coatings*, vol. 139, p. 105431, 2020.
- [52] B. Zhou, Y. Hu, J. Li, and B. Li, "Chitosan/phosvitin antibacterial films fabricated via layer-by-layer deposition," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 64, pp. 402–408, 2014.
- [53] Y. Wang, Q. Hong, Y. Chen, X. Lian, and Y. Xiong, "Surface properties of polyurethanes modified by bioactive polysaccharide-based polyelectrolyte multilayers," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 100, pp. 77–83, 2012.
- [54] X. Zhou, T. Zhang, D. Guo, and N. Gu, "A facile preparation of poly (ethylene oxide)-modified medical polyurethane to improve hemocompatibility," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 441, pp. 34–42, 2014.
- [55] H. Vakili *et al.*, "Enhanced hemocompatibility of a PEGilated polycarbonate based segmented polyurethane," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 71, no. 7, pp. 531–539, 2022.
- [56] S. Sharma, P. Sudhakara, J. Singh, R. A. Ilyas, M. R. M. Asyraf, and M. R. Razman, "Critical review of biodegradable and bioactive polymer composites for bone tissue engineering and drug delivery applications," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 16, p. 2623, 2021.
- [57] X. Liang, F. Tan, and Y. Zhu, "Recent developments in ring-opening copolymerization of epoxides with CO₂ and cyclic anhydrides for biomedical applications," *Front. Chem.*, vol. 9, p. 647245, 2021.
- [58] J. Akindoyo, M. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications—a review," *Rsc*

- Adv.*, vol. 6, no. 115, pp. 114453–114482, 2016.
- [59] J. Cai *et al.*, “Waterborne polyurethane and its nanocomposites: a mini-review for anti-corrosion coating, flame retardancy, and biomedical applications,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 641–650, 2022.
- [60] S. Seiffert and J. Sprakel, “Physical chemistry of supramolecular polymer networks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 909–930, 2012.
- [61] N. Zheng, Y. Xu, Q. Zhao, and T. Xie, “Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing,” *Chem. Rev.*, vol. 121, no. 3, pp. 1716–1745, 2021.
- [62] S. Holgate, *Understanding solid state physics*. cRc Press, 2021.
- [63] L. Huang *et al.*, “Advances in multicolor electrochromic devices based on inorganic materials,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 11, no. 30, pp. 10107–10120, 2023.
- [64] Y. Gnanou and M. Fontanille, *Organic and physical chemistry of polymers*. John Wiley & Sons, 2008.
- [65] U. Gedde, M. S. Hedenqvist, M. Hakkarainen, F. Nilsson, and O. Das, *Applied polymer science*. Springer, 2021.
- [66] A. Murad, A. Iraqi, S. B. Aziz, S. N. Abdullah, and M. A. Brza, “Conducting polymers for optoelectronic devices and organic solar cells: A review,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 11, p. 2627, 2020.
- [67] M. Arslan, G. Acik, and M. A. Tasdelen, “The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers,” *Polym.*

- Chem.*, vol. 10, no. 28, pp. 3806–3821, 2019.
- [68] W. Barford, *Electronic and optical properties of conjugated polymers*. International Monographs on Ph, 2013.
- [69] T. Plisko *et al.*, “Effect of the Addition of Polyacrylic Acid of Different Molecular Weights to Coagulation Bath on the Structure and Performance of Polysulfone Ultrafiltration Membranes,” *Polymers (Basel)*., vol. 15, no. 7, p. 1664, 2023.
- [70] Z. Ren, F. Fang, N. Yan, and Y. Wu, “State of the art in defect detection based on machine vision,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 661–691, 2022.
- [71] A. Scaccabarozzi *et al.*, “Doping approaches for organic semiconductors,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 4, pp. 4420–4492, 2021.
- [72] N. Kukhta, A. Marks, and C. K. Luscombe, “Molecular design strategies toward improvement of charge injection and ionic conduction in organic mixed ionic–electronic conductors for organic electrochemical transistors,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 4, pp. 4325–4355, 2021.
- [73] N. Nandihalli, C.-J. Liu, and T. Mori, “Polymer based thermoelectric nanocomposite materials and devices: Fabrication and characteristics,” *Nano Energy*, vol. 78, p. 105186, 2020.
- [74] G. Vinogradov, “Subsonic and supersonic polaron dynamics in polyacetylene,” *Synth. Met.*, vol. 299, p. 117477, 2023.
- [75] P. Roy, G. T. Anandan, N. Nayak, A. Kumar, and J. Dasgupta, “Raman Snapshots of Side-Chain Dependent Polaron Dynamics in PolyThiophene Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 127, no. 2, pp. 567–576, 2023.

- [76] E. McKenzie *et al.*, “Versatile tools for understanding electrosynthetic mechanisms,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 3, pp. 3292–3335, 2021.
- [77] V. de Oliveira, “Fabricação e caracterização de plataformas sensoriais baseadas em polímeros conjugados e nanotubos de carbono para detecção de gases,” 2023.
- [78] H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda, “Electrical properties of polyacetylene with various cis-trans compositions,” *Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.*, vol. 179, no. 6, pp. 1565–1573, 1978.
- [79] B. Marwa Abdalla Atiyah and O. Abiad Nief Jassim Abdulkadir Mohammed noori Jassim, “Synthesis Characterization and Biological Evaluation of pyrazole derivatives Supervised by.”
- [80] Y. Lu and J. Chen, “Prospects of organic electrode materials for practical lithium batteries,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 4, no. 3, pp. 127–142, 2020.
- [81] G. Coppola, S. Pillitteri, E. V Van der Eycken, S.-L. You, and U. K. Sharma, “Multicomponent reactions and photo/electrochemistry join forces: atom economy meets energy efficiency,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 51, no. 6, pp. 2313–2382, 2022.
- [82] M. Zhang, A. Nautiyal, H. Du, Z. Wei, X. Zhang, and R. Wang, “Electropolymerization of polyaniline as high-performance binder free electrodes for flexible supercapacitor,” *Electrochim. Acta*, vol. 376, p. 138037, 2021.
- [83] B. Dai *et al.*, “Overview of MXene and conducting polymer matrix composites for electromagnetic wave absorption,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 704–754, 2022.

- [84] P. Das, S. Manna, A. K. Behera, M. Shee, P. Basak, and A. K. Sharma, “Current synthesis and characterization techniques for clay-based polymer nano-composites and its biomedical applications: A review,” *Environ. Res.*, vol. 212, p. 113534, 2022.
- [85] S. Chen *et al.*, “Conjugated polymers based on metalla-aromatic building blocks,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 119, no. 29, p. e2203701119, 2022.
- [86] X.- Song, C.-X. Zhang, C.-X. Zhao, and C. He, “Inverse CO₂/C₂H₂ separation in a pillared-layer framework featuring a chlorine-modified channel by quadrupole-moment sieving,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 279, p. 119608, 2021.
- [87] B. Xie *et al.*, “Higher-order band topology,” *Nat. Rev. Phys.*, vol. 3, no. 7, pp. 520–532, 2021.
- [88] W.-P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, “Solitons in polyacetylene,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 25, p. 1698, 1979.
- [89] L. Li *et al.*, “Highly conducting single-molecule topological insulators based on mono-and di-radical cations,” *Nat. Chem.*, vol. 14, no. 9, pp. 1061–1067, 2022.
- [90] J. Bredas, R. R. Chance, and R. Silbey, “Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 10, p. 5843, 1982.
- [91] J. Meng *et al.*, “Durable flexible direct current generation through the tribovoltaic effect in contact-separation mode,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 15, no. 12, pp. 5159–5167, 2022.
- [92] G. Albano, G. Pescitelli, and L. Di Bari, “Chiroptical properties in thin films

- of π -conjugated systems,” *Chem. Rev.*, vol. 120, no. 18, pp. 10145–10243, 2020.
- [93] T. Alani and H. M. Nejres, “A Novel Synthesis, Characterization and Studying of Alkynes dimers,” *African J. Adv. Pure Appl. Sci.*, pp. 67–75, 2022.
- [94] Y. Liu *et al.*, “Recent progress in organic solar cells (Part II device engineering),” *Sci. China Chem.*, vol. 65, no. 8, pp. 1457–1497, 2022.
- [95] H. Abdullah, M. S. Faysal, and H. S. M. Al-Rashedy, “Role of ascorbic acid in reducing the harmful effects of sodium chloride in *Triticum aestivum* L. and *Trigonella foenum-graecum* L. plants,” *Egypt. J. Bot.*, vol. 61, no. 3, pp. 901–910, 2021.
- [96] D. Qi, K. Zhang, G. Tian, B. Jiang, and Y. Huang, “Stretchable electronics based on PDMS substrates,” *Adv. Mater.*, vol. 33, no. 6, p. 2003155, 2021.
- [97] S. Pflugmacher *et al.*, “Case study comparing effects of microplastic derived from bottle caps collected in two cities on *Triticum aestivum* (Wheat),” *Environments*, vol. 8, no. 7, p. 64, 2021.
- [98] D. Jones and M. F. Ashby, *Engineering materials 1: An introduction to properties, applications and design*. Butterworth-Heinemann, 2018.
- [99] R. Jessy and M. H. Ibrahim, “Biodegradability and Biocompatibility of Polymers with Emphasis on Bone Scaffolding: A Brief Review,” *Int. J. Sci. Res. Publ*, vol. 4, pp. 7–9, 2014.
- [100] J. Singh, S. Singh, and R. Gill, “Applications of biopolymer coatings in biomedical engineering,” *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 1, pp. 63–81, 2023.

- [101] W. Xia *et al.*, “Antiperovskite electrolytes for solid-state batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 122, no. 3, pp. 3763–3819, 2022.
- [102] B. Celse, D. Guillaume, I. Guibard, and J. W. Thybaut, “Stabilization time modeling for hydroprocessing: Identification of the dominant factors,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 213, p. 115392, 2020.
- [103] N. Saadatkah *et al.*, “Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 98, no. 1, pp. 34–43, 2020.
- [104] W. Zhang *et al.*, “Lignin derived carbon materials: Current status and future trends,” *Carbon Res.*, vol. 1, no. 1, p. 14, 2022.
- [105] F. Xie, T. Zhang, P. Bryant, V. Kurusingal, J. M. Colwell, and B. Laycock, “Degradation and stabilization of polyurethane elastomers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 90, pp. 211–268, 2019.
- [106] A. Benhammada and D. Trache, “Thermal decomposition of energetic materials using TG-FTIR and TG-MS: a state-of-the-art review,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 55, no. 8, pp. 724–777, 2020.
- [107] P. Dikshit *et al.*, “Green synthesis of metallic nanoparticles: Applications and limitations,” *Catalysts*, vol. 11, no. 8, p. 902, 2021.
- [108] J. Zhang *et al.*, “Silver nanoparticles for conductive inks: From synthesis and ink formulation to their use in printing technologies,” *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 2, p. 234, 2022.
- [109] M. Heif and S. A. Helo, “Civil Liability Arising from the Use of Nanotechnology in the Medical Field. A Comparative Study between Jordanian, Emirati and Egyptian Legislation,” *J. Leg. Ethical Regul. Isses*,

- vol. 25, p. 1, 2022.
- [110] S. Raghav, P. K. Yadav, and D. Kumar, “Nanotechnology for a sustainable future,” in *Handbook of nanomaterials for manufacturing applications*, Elsevier, 2020, pp. 465–492.
- [111] S. Jadoun, R. Arif, N. K. Jangid, and R. K. Meena, “Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, pp. 355–374, 2021.
- [112] D. Garibo *et al.*, “Green synthesis of silver nanoparticles using *Lysiloma acapulcensis* exhibit high-antimicrobial activity,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 12805, 2020.
- [113] S. Ahmad *et al.*, “Green nanotechnology: A review on green synthesis of silver nanoparticles—An ecofriendly approach,” *Int. J. Nanomedicine*, pp. 5087–5107, 2019.
- [114] K. Bharadwaj *et al.*, “Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as beneficial prospect for cancer theranostics,” *Molecules*, vol. 26, no. 21, p. 6389, 2021.
- [115] L. Xu, Y.-Y. Wang, J. Huang, C.-Y. Chen, Z.-X. Wang, and H. Xie, “Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety,” *Theranostics*, vol. 10, no. 20, p. 8996, 2020.
- [116] D. Zhang, X. Ma, Y. Gu, H. Huang, and G. Zhang, “Green synthesis of metallic nanoparticles and their potential applications to treat cancer,” *Front. Chem.*, vol. 8, 2020.
- [117] S. Kim, S.-N. Kwon, and S.-I. Na, “Stretchable and electrically conductive polyurethane-silver/graphene composite fibers prepared by wet-spinning

- process,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 167, pp. 573–581, 2019.
- [118] C. Miranda *et al.*, “Copper-polyurethane composite materials: particle size effect on the physical-chemical and antibacterial properties,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 9, p. 1934, 2020.
- [119] H. Yağmur and İ. Kaya, “Synthesis and characterization of poly (urethane)/silver composites via in situ polymerization,” *Polym. Compos.*, vol. 42, no. 6, pp. 2704–2716, 2021.
- [120] F. Kamali, K. Faghihi, and F. Mirhoseini, “High antibacterial activity of new eco-friendly and biocompatible polyurethane nanocomposites based on Fe₃O₄/Ag and starch moieties,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 5, pp. 1444–1462, 2022.
- [121] M. Zahra *et al.*, “Synthesis and characterization of polyurethane/zinc oxide nanocomposites with improved thermal and mechanical properties,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 144, p. 109916, 2022.
- [122] R. Zong and T. Wang, “Significant Efficacy of Desiccants in the Synthesis of Distyryl Ketones/Chalcones Bearing Phenolic Hydroxyl Groups,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 61, no. 3, pp. 1294–1300, 2022.
- [123] I. C. Cetinkaya, G. Yuksel, C. Macit, M. E. Ureyen, and T. Eren, “Synthesis and characterization of polyphosphonates and polyurethanes using chalcone and DOPO-chalcone as a flame retardant,” *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 3, no. 10, pp. 5277–5290, 2021.
- [124] M. Shahjahan, M. H. Rahman, M. S. Hossain, M. A. Khatun, A. Islam, and M. H. A. Begum, “Synthesis and characterization of silver nanoparticles by sol-gel technique,” *Nanosci. Nanometrol*, vol. 3, no. 1, pp. 34–39, 2017.

- [125] M. Chatenet *et al.*, “Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 51, no. 11, pp. 4583–4762, 2022.
- [126] H. Mart, H. Yürük, M. Şaçak, V. Muradoğlu, and A. R. Vilayetoğlu, “The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 3, pp. 395–398, 2004.
- [127] H. Flakus and B. Hachuła, “Effects of dynamical couplings in hydrogen bond systems in the polarized IR spectra of 3-hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxybenzaldehyde crystals,” *Chem. Phys.*, vol. 368, no. 3, pp. 133–145, 2010.
- [128] E. Velcheva and B. A. Stamboliyska, “IR spectral and structural changes caused by the conversion of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vanillin) into the oxyanion,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, No. 8–9, pp. 2013–2019, 2004.
- [129] S. Durand, A. D’Orlando, L. Mougard, A. Bourmaud, and J. Beaugrand, “Combining infrared and Raman spectra to assess MDI localization in novel flax-reinforced automotive composites,” *Compos. Part C Open Access*, vol. 12, p. 100382, 2023.
- [130] A. Asefnejad, M. T. Khorasani, A. Behnamghader, B. Farsadzadeh, and S. Bonakdar, “Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay,” *Int. J. Nanomedicine*, pp. 2375–2384, 2011.
- [131] A. V Raghu, G. Anita, Y. M. Barigaddi, G. S. Gadaginamath, and T. M. Aminabhavi, “Synthesis and characterization of novel polyurethanes based

- on 2, 6-bis (4-hydroxybenzylidene) cyclohexanone hard segments,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, no. 1, pp. 81–88, 2007.
- [132] A. V Raghu, H. M. Jeong, J. H. Kim, Y. R. Lee, Y. B. Cho, and K. Sirsalmath, “Synthesis and characterization of novel polyurethanes based on 4-{(4-hydroxyphenyl) iminomethyl} phenol,” *Macromol. Res.*, vol. 16, pp. 194–199, 2008.
- [133] K. Mahmood *et al.*, “Morphological and thermal studies of chitin-curcumin blends derived polyurethanes,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 105, pp. 1180–1191, 2017.
- [134] E. Cocinero, A. Lesarri, P. Ecija, J.-U. Grabow, J. A. Fernández, and F. Castaño, “Conformational equilibria in vanillin and ethylvanillin,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 39, pp. 12486–12493, 2010.
- [135] N. P. S. Chauhan, “Preparation and characterization of bio-based terpolymer derived from vanillin oxime, formaldehyde, and p-hydroxyacetophenone,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 17, no. 2, pp. 176–185, 2014.
- [136] T. Ogoshi, K. Kitajima, T. Aoki, S. Fujinami, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, “Synthesis and conformational characteristics of alkyl-substituted pillar [5] arenes,” *J. Org. Chem.*, vol. 75, no. 10, pp. 3268–3273, 2010.
- [137] L. Smith, “Rheosmin (‘Raspberry Ketone’) and Zingerone, and Their Preparation by Crossed Aldol-Catalytic Hydrogenation Sequences,” *Chem. Educ.*, vol. 1, no. 3, pp. 1–18, 1996, doi: 10.1007/s00897960034a.
- [138] T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, “para-Bridged symmetrical pillar [5] arenes: their Lewis acid catalyzed synthesis and host–guest property,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 15, pp. 5022–

5023, 2008.

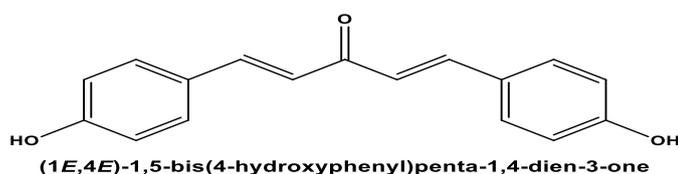
- [139] N. Kamerbeek, A. J. J. Olsthoorn, M. W. Fraaije, and D. B. Janssen, "Substrate specificity and enantioselectivity of 4-hydroxyacetophenone monooxygenase," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 69, no. 1, pp. 419–426, 2003.
- [140] W. Lu and Z. Jin, "Synthesis of phosphorus/nitrogen containing intumescent flame retardants from p-hydroxybenzaldehyde, vanillin and syringaldehyde for rigid polyurethane foams," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 195, p. 109768, 2022.
- [141] M. Pegoraro, A. Galbiati, and G. Ricca, "1H nuclear magnetic resonance study of polyurethane prepolymers from toluene diisocyanate and polypropylene glycol," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 3, pp. 347–357, 2003.
- [142] M. Polo, M. E. Spontón, F. Jaramillo, D. A. Estenoz, and G. R. Meira, "Linear segmented polyurethanes: I. A kinetics study," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 4, p. 45747, 2018.
- [143] E. Cognet-Georjon, F. Méchin, and J. Pascault, "New polyurethanes based on diphenylmethane diisocyanate and 1, 4: 3, 6-dianhydrosorbitol, 1. Model kinetic studies and characterization of the hard segment," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, no. 11, pp. 3733–3751, 1995.
- [144] A. S. M. Ghumman, M. M. Nasef, M. R. Shamsuddin, and A. Abbasi, "Evaluation of properties of sulfur-based polymers obtained by inverse vulcanization: Techniques and challenges," *Polym. Polym. Compos.*, vol. 29, no. 8, pp. 1333–1352, 2021.
- [145] K. Roy, C. K. Sarkar, and C. K. Ghosh, "Green synthesis of silver

- nanoparticles using fruit extract of *Malus domestica* and study of its antimicrobial activity,” *Dig. J. Nanomater. Biostruct*, vol. 9, no. 3, pp. 1137–1147, 2014.
- [146] R. Priyadarshini, G. Prasannaraj, N. Geetha, and P. Venkatachalam, “Microwave-mediated extracellular synthesis of metallic silver and zinc oxide nanoparticles using macro-algae (*Gracilaria edulis*) extracts and its anticancer activity against human PC3 cell lines,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 174, pp. 2777–2790, 2014.
- [147] L. Zhang and J. I. N. Huang, “Effects of nitrolignin on mechanical properties of polyurethane–nitrolignin films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 8, pp. 1213–1219, 2001.
- [148] K. Dong, X. Peng, and Z. L. Wang, “Fiber/fabric-based piezoelectric and triboelectric nanogenerators for flexible/stretchable and wearable electronics and artificial intelligence,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 5, p. 1902549, 2020.
- [149] N. Savjani *et al.*, “Tribology of Copper Metal Matrix Composites Reinforced with Fluorinated Graphene Oxide Nanosheets: Implications for Solid Lubricants in Mechanical Switches,” *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023.
- [150] H. Chen and J. Fraser Stoddart, “From molecular to supramolecular electronics,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 804–828, 2021.
- [151] A. Khattab, H. A. Ayoob, and L. M. Altaan, “Preparation of Some Benzothiazole Polymers and Study Their Electrical Conductivity Properties,” *J. Educ. Sci.*, vol. 29, no. 4, pp. 140–153, 2020.
- [152] A. Agrahari *et al.*, “Cu (I)-catalyzed click chemistry in glycoscience and their diverse applications,” *Chem. Rev.*, 121, no. 13, pp. 7638–7956, 2021.

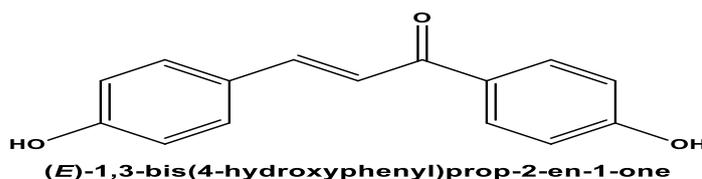
SUMMARY

This study included the preparation of three chalcone monomers that contain hydroxyl groups in the para position, from which nine new types of polyurethane polymers were successfully prepared through condensation reactions between the chalcone monomers by prepared with diisocyanate compounds (MDI, TDI, and HDI). All compounds were identified. Prepared through some spectroscopic methods such as infrared technology (FT-IR), ¹H-NMR spectroscopy. The diagnostic results confirmed the accuracy of the expected structures of these polymers.

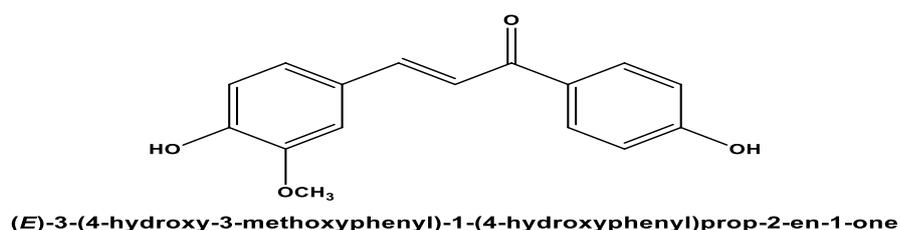
The monomer (CH-A) was prepared by reacting 4-hydroxybenzaldehyde with acetone dissolved in methanol, as follows:



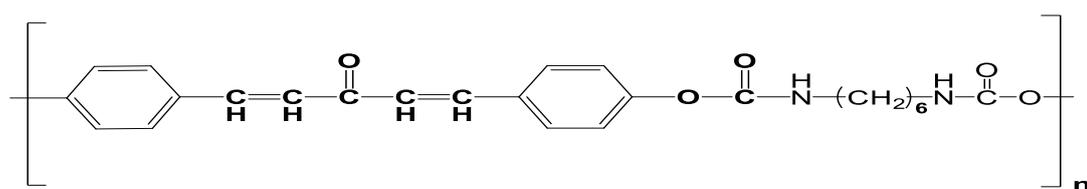
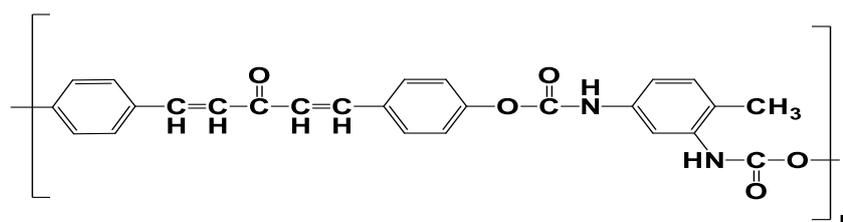
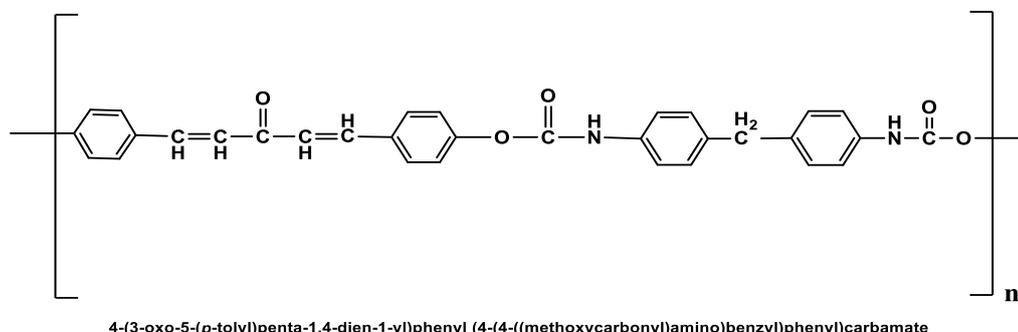
The monomer (CH-B) was prepared by reacting 4-hydroxybenzaldehyde with 4-hydroxyacetophenone dissolved in methanol as in the following structural formula:



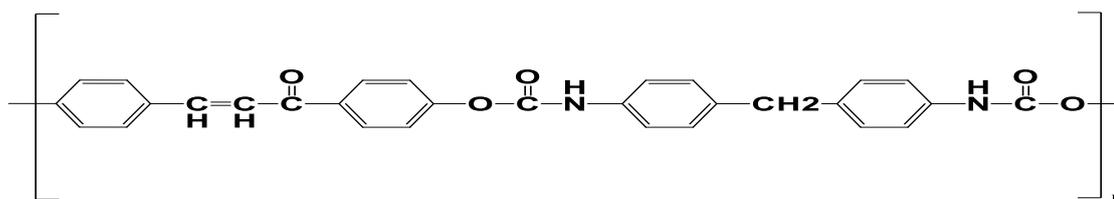
And The monomer (CH-V) was also prepared from the reaction of vanillin with 4-hydroxyacetophenone dissolved in methanol, as in the following structural formula:



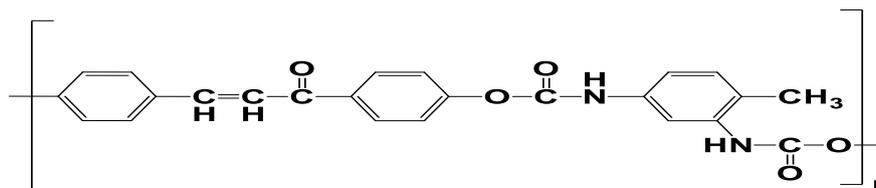
Chalcone polyurethane polymers A-M, A-T, and A-H were also prepared, respectively, by reacting the prepared monomer (CH-A) with di isocyanate compounds MDI, TDI, and HDI. Each one of them dissolved in DMF as in the formulas. The following :



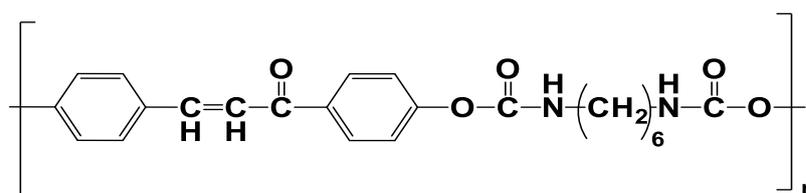
Chalcone polyurethane polymers B-M, B-T, and B-H were also prepared, respectively, by reacting the prepared monomer(CH-B) with di isocyanate compounds MDI, TDI, and HDI. Each one of them dissolved in DMF as in the formulas. The following composition:



4-(3-(*p*-tolyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate

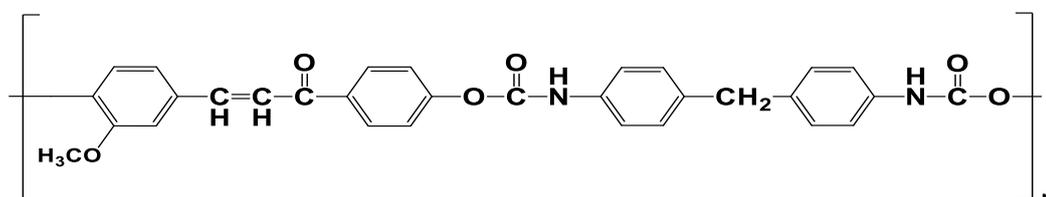


methyl (4-(3-(*p*-tolyl)acryloyl)phenyl) (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate

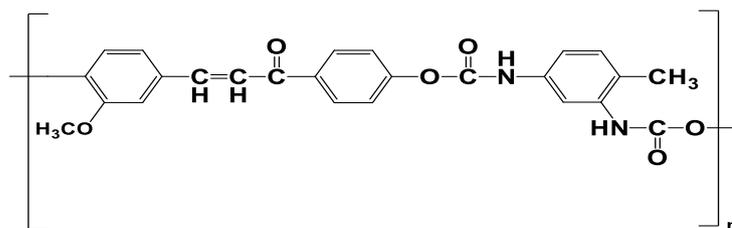


methyl (4-(3-(*p*-tolyl)acryloyl)phenyl) hexamethylene-1,6-dicarbamate

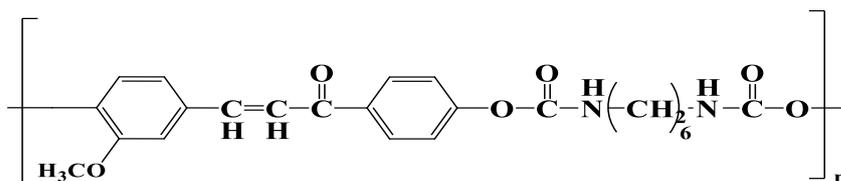
Chalcone polyurethane polymers V-M, V-T, V-H were also prepared, respectively, by reacting the prepared monomer (CH-V) with diisocyanate compounds MDI, TDI, and HDI. Each one of them dissolved in DMF, as in the formulas. The following composition:



4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl (4-(4-((methoxycarbonyl)amino)benzyl)phenyl)carbamate



4-(3-(3-methoxy-4-methylphenyl)acryloyl)phenyl methyl (4-methyl-1,3-phenylene)dicarbamate



4-(3-(3-methoxyphenyl)acryloyl)phenyl hexanemethy-1,6-diyl dicarbamate

The thermal properties of the prepared polymers were also studied by using a thermogravimetric analysis (TGA) device to determine the extent of the which Thermal stability of polymers at different temperatures, As it was observed that the disintegration of polymers occurs in stages, where the first stages include the loss of water molecules and the rest of the stages include the loss of parts of the polymer .

In addition, silver nanoparticles were prepared by a sol-gel method and combined with the B-M polymer using an Ultrasono device to give a hybrid compound (B-M-AgNPs), which was also characterized by X-ray diffraction (XRD) spectroscopy to track the phase formation and crystal structure of the prepared silver nanoparticles. And the transmission electron microscope (TEM) to analyze the structural and morphological characteristics. TEM images reveal the formation of silver Ag nanoparticles with a spherical phase structure, and it was confirmed that these particles became irregular in shape and greatly agglomerated on the silver. The TEM images of the prepared compound (B-M-AgNPs) showed that it was formed with a spherical geometry and a nanometer size of about 79 nm.

The electrical properties of the prepared chalcone polyurethane polymers were also studied, as it was found that they do not conduct electrically, so they are mostly used as insulators, but when impregnated with silver nanoparticles, they It was found that it has the ability to conduct electricity, and when sodium chloride salt (NaCl) is added to the mixture, it is observed that the conductivity increases with the increase in the amount of impurities from silver nanoparticles and sodium chloride salt. Electrical conductivity measurements showed that polymer (B-T) had the highest conductivity at 199.77 S/cm, followed by polymer (B-M) at 198.16 S/cm, then polymer (V-M) at 180.02 S/cm .

The Republic of Iraq

Ministry of Higher Education

And Scientific Research

University of Misan

College of Science

Department of Chemistry



***Synthesis, characterization and Electrical
conductivity of chalconic poly urethane
composite with nano silver particles***

Thesis Submitted to A

***The College of Science/ University Of Misan as Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master Degree of
Science in Chemistry***

By

Rand Sameer Hanoon

B . Sc. Chemistry/ Misan University (2013)

Supervisors

Assist . Prof . Dr . Ahmed Majid Abbas

Prof . Dr . Ali Kareem A . Hassan

1445 A.H

2023 .D